



Title	銅-金系合金表面における酸化反応と表面偏析の相関に関する理論的研究
Author(s)	岡, 耕平
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/52119">https://hdl.handle.net/11094/52119</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏 名 (岡 耕 平)

論文題名	銅-金系合金表面における酸化反応と表面偏析の相関に関する理論的研究
------	-----------------------------------

## 論文内容の要旨

第 1 章では序論として、腐食に関する研究の現状および合金の表面偏析に関して、特に表面の酸化反応に関する研究を紹介し、本研究の目的および概要を説明した。

第 2 章では、本論文で用いた第一原理計算を援用する熱力学的手法について述べた。

第 3 章では、 $\text{Cu}_3\text{Au}$  の (110) 面、(100) 面、(111) 面に関する計算結果を記述した。

$\text{Cu}_3\text{Au}$  (110) 表面については、清浄表面では面心部分に Cu が配位し、頂点部分に Au が配位する  $\text{L1}_2$  構造が発現し、Au が豊富な表面が実現した。また (111) 表面と同様に酸素の吸着量の増加に伴い、表面の Cu の比率が増加していった。反応性に関しては、清浄な Cu 表面と比べて解離吸着に関する活性化障壁変化しなかった。また、酸化反応の抑制可能性について清浄な Cu 表面と比較した結果、バルク内への拡散に関する活性化障壁の変化は小さく、内部への進行が抑制され難いことが分かった。これは、酸素吸着による (110) 表面構造の変化と第 2 層目の原子組成に起因していた。

$\text{Cu}_3\text{Au}$  (100) 表面については、前述した (110) 表面と同様であり、清浄表面では Au が豊富になる  $\text{L1}_2$  構造が実現し、酸素吸着量の増加に伴い、表面の Cu の比率が増加する表面偏析が起こった。表面の反応性に関しても (110) 表面と比較すると、合金化により、活性化障壁が大きくなることが分かった。酸化反応の抑制可能性については、酸化の内部への進行が抑制されることが分かった。これは、第 2 層目に金が存在し、酸素との吸着を阻害する為であることが明らかになった。

$\text{Cu}_3\text{Au}$  (111) 表面については、清浄表面では Au が豊富な表面が実現することが明らかになった。表面原子数と吸着酸素の数の比を monolayer (ML) とすると、酸素を吸着させると吸着量の増加に伴い、Cu の表面偏析比率が増加し、0.25ML 吸着した状態では Cu と Au の比は 3:1、0.50ML 吸着した状態ではほぼ Cu のみとなる構造が最も安定であることが示された。なお、0.50ML 以上吸着した表面は不安定となり存在しえない。0.50ML 吸着した場合は、Cu の表面偏析に伴い 2、3 層目の Au の比率が大きくなっていることが分かった。

次に、酸素分子の解離吸着に対する活性化障壁を、清浄な Cu 表面の場合と比較した。その結果、清浄  $\text{Cu}_2\text{Au}_2$  表面の活性化障壁と清浄な Cu 表面との差は 0.1eV 以下であり、表面の反応性が合金化により変化しないことが分かった。また、酸素原子のバルク内への拡散に関する活性化障壁を計算し、酸化の内部への進行の可能性について探査した。その結果、 $\text{Cu}_3\text{Au}$  の場合の活性化障壁は純粋な Cu よりも 1eV 程度高くなり、酸化が強く抑制されることが示された。これは、2、3 層目に存在する Au が Cu と酸素原子との結合を阻害することに起因していた。

3 種類の表面をまとめると、表面偏析の傾向はすべての表面に共通であり、反応性に関しては (100) 表面および (111) 表面の場合に変化がみられず、酸化反応の抑制に関しては (111) 表面が最も望ましいことが分かった。

第 4 章では、本論文を総括し、今後の展望を述べた。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 岡 耕 平 )			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	笠井 秀明
	副 査	教授	菅原 康弘
	副 査	教授	小林 慶裕
	副 査	教授	小口 多美夫
	副 査		
	副 査		
	副 査		

論文審査の結果の要旨

金属材料において表面で起こる酸化反応は、構造及び電子状態を変化させる。この変化は腐食や耐久性の低下の原因となり、材料の寿命を短くしている。また、表面酸化は材料の反応性を低下させ、触媒などの失活を起こす。そのため、表面の酸化反応性を制御することは現在の産業において重要な課題である。近年、反応性の制御の観点から、材料に金を含有させた金系合金が注目を集めている。金は、酸化しない唯一の元素であり、金系合金は酸化反応を抑制する可能性が実験的に示唆されている。合金表面での酸化反応や酸化反応の進行に関する知見は、合金化による材料の高機能化・長寿命化技術などの開発にも資する。

金系合金材料は表面構造がバルクと異なる表面偏析を起こす。反応性は表面構造に依存し、また表面偏析は大気環境にも依存するため、実際の環境中での反応性を解析することは重要である。そこで、本論文では、大気中の酸素ガスの状態と表面偏析の相関を第一原理計算と熱力学を援用し、調査している。具体的には、銅と金の合金である  $\text{Cu}_3\text{Au}$  の (110)、(100)、(111) 表面での表面偏析と酸化反応の相関について解析している。 $\text{Cu}_3\text{Au}$  は表面偏析を起こし、酸素原子の吸着に伴い表面偏析が変化することが実験的に確認されている。本論文ではシミュレーションの結果とその実験結果を比較し、実験結果の傾向をよく説明できることを示している。

本論文の主要な成果を以下に要約する。

1) (110) 表面の表面偏析と酸化反応の相関を解析している。清浄表面では最表面層は Cu と Au の原子組成比は 1:1、第 2 層が Cu のみとなる構造が最安定となることを示している。そして、酸素原子の吸着量の増加に伴い、表面の Au の比率が減少し 0.25 モノレイヤー (ML) 吸着した状態では Cu と Au の原子組成比は 1:1、0.50ML 吸着した状態では Cu のみとなることを明らかにしている。反応性に関しては、酸素分子の直接解離吸着に関する活性化障壁を清浄な Cu の場合と比較し、合金化による反応性の変化を解析している。清浄な Cu と合金の場合とも活性化障壁は存在せず、合金化による影響が小さいことを指摘している。酸化反応のバルク内の進行に関して 0.50ML 吸着した酸素原子がバルク内に拡散する際の活性化障壁を Cu の場合と比較している。表面および第 2 層目の原子組成が清浄な Cu と  $\text{Cu}_3\text{Au}$  の場合とで一致することを反映して、活性化障壁が変化しないことを明らかにしている。これは、酸素と Cu が結合を作り拡散状態を安定化させているため、サブサーフェスの原子組成が酸化反応を抑制するためには重要であることを示唆している。

2) (100) 表面の表面偏析と酸化反応の相関を解析している。また、(110) 表面の場合と同様に、反応性とバルク内に拡散する際の活性化障壁を算出し、清浄な Cu の場合と比較している。表面偏析と酸化反応の相関に関しては、清浄表面では Cu と Au の原子組成比は 1:1、第 2 層が Cu のみとなり、酸素原子が 0.25ML 吸着した状態では最表面の原子組成が Cu のみ、第 2 層が表面から Au が減少することに伴い Cu と Au の原子組成比は 3:1 となり、0.50ML 吸着した状態では

最表面の原子組成が Cu のみ、第 2 層が Cu と Au の原子組成比は 3:1 となることを明らかにしている。反応性に関しては清浄な Cu の場合と比較すると高くなることを明らかにしている。これは表面上での Au 偏析により、Au 近傍に飛来した酸素が Au と結合しないために不安定になることに起因している。拡散に関する活性化障壁は、合金化により高くなることを明らかにしている。これは(110)表面と比較するとサブサーフェスに Au が含有しているため、酸素と金属原子間の結合を Au が阻害し、酸素の拡散状態が安定化しないためであることを指摘している。

3) (111) 表面の表面偏析と酸化反応の相関を解析している。また、(110) 表面の場合と同様に、反応性とバルク内に拡散する際の活性化障壁を算出し、清浄な Cu の場合と比較している。表面偏析と酸化反応の相関に関しては、清浄表面では Cu と Au の原子組成比は 1:1 となり、バルクと比較すると Au が豊富な表面が実現している。酸素原子が 0.25ML 吸着した状態では表面構造が Cu と Au の原子組成比は 3:1、0.50ML 吸着した状態では表面構造が Cu のみとなることを明らかにしている。加えて(111)表面は他の表面と比較すると表面偏析の効果が第 3 層目まで到達しており、0.50ML 吸着した状態では第 2 層目及び第 3 層目の Cu と Au の原子組成比が 1:1 となることを明らかにしている。反応性に関しては合金化により、活性化障壁及び反応性が大きくは変化しないことを明らかにしている。(100) 表面と同様に(111) 表面ではサブサーフェスに存在する Au によって酸素の拡散状態が安定化しないために、バルク内に拡散する活性化障壁は合金化により大きくなることを明らかにしている。これは Au を含有した材料の酸化に対する耐久性が向上することを示唆している。

4) 表面偏析と酸化反応の相関に関して分子線ビームと X 線光電子分光 (XPS) による実験結果と比較している。表面偏析と酸素の吸着量の関係が定量的に一致することを指摘している。また、反応性に関しては分子状吸着状態の安定性により、分子線ビームと大気中の反応性の差異が説明できることを明らかにしている。

これらの研究成果は、表面偏析と酸化反応の相関を解析するうえで重要な知見を提供している。本研究の結果は、酸化反応を抑制する高耐久合金材料を開発するうえで重要な知見を提供している。これらの知見は高耐久材料の開発だけでなく、触媒などの反応性が求められる材料の知的設計に貢献する優れた研究成果である。以上から本論文は、次世代科学技術・材料開発に重要な知見を与えることができ、応用物理学、特に物性物理学に寄与するところが大い。よって本論文を博士論文として価値あるものとして認める。

## 最終試験の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 岡 耕平 )			
最終試験担当者	職 名 氏 名		
	主 査	教授	笠井 秀明
	副 査	教授	菅原 康弘
	副 査	教授	小林 慶裕
	副 査	教授	小口 多美夫
	副 査		
	副 査		
	副 査		
<b>最終試験の結果の要旨</b> <p>           本学学位規程第 10 条の規定により、学位申請者に対して学位論文を中心とし、            論文内容及びこれに関連のある科目について試問を行い、審査委員全員の協議の結果、            平成27年1月29日合格と判定した。         </p>			