

Pd 系合金における水素吸蔵特性の固溶元素依存性

Dependence of the H absorption property of Pd-based alloys on alloying elements

九大稲盛セ¹, CREST², 九大 I2CNER³ °屋山 巴^{†1,2}, 石元 孝佳^{1,2}, 古山 通久^{1,2,3}INAMORI Frontier Research Center, Kyushu Univ.¹, CREST², I2CNER, Kyushu Univ.³°Tomoe Yayama^{†1,2}, Takayoshi Ishimoto^{1,2}, Michihisa Koyama^{1,2,3}

E-mail: YAYAMA.Tomoe@nims.go.jp

†現所属: 物材機構

【緒言】

近年、熱力学的に非混和な系における固溶合金の作製が報告され、材料機能を向上したり、新たに発現させたりする手段として注目を集めている。例えば、水素貯蔵金属として知られている Pd に Rh や Pt を固溶させた場合に、水素吸蔵量が増加することが報告されている^{1,2)}。本研究では Pd 合金の水素吸蔵特性に対する異種元素の寄与を解明するため、第一原理計算を用いた解析を行った。

【計算方法】

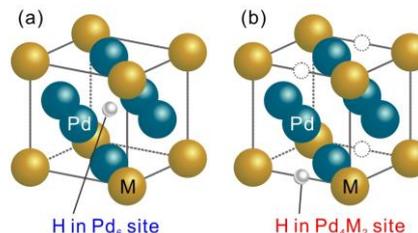
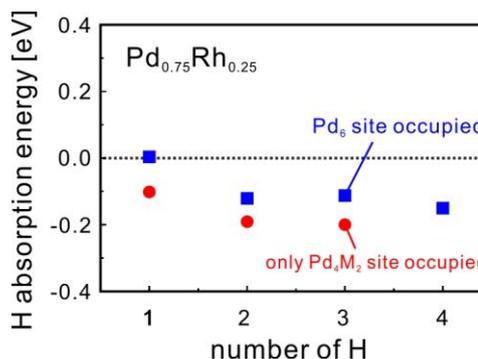
図 1 に示す fcc 構造 Pd_{0.75}M_{0.25} (M = Rh, Ag, Ir, Pt, Au) 固溶体バルクモデルを用いて水素吸蔵エネルギー、電子状態密度の計算を行った。水素 1~4 原子を Pd 3 原子、M 1 原子の計 4 原子からなる合金中の八面体サイトに配置した。モデル中の 4 つの八面体サイトのうち、1 つは Pd₆ 原子で構成されており(図 1(a): Pd₆ サイト)、3 つは Pd₄ 原子と M₂ 原子で構成されている(図 1(b): Pd₄M₂ サイト)。これらのサイトの違いを考慮して水素を配置した。本研究では密度汎関数法パッケージソフトウェア VASP を用いた。一般化勾配近似の下で Perdew-Burke-Ernzerhof による交換相関汎関数を用い、平面波基底のカットオフエネルギーは 600eV とした。水素吸蔵エネルギーを算出する際、固有振動数計算に基づく零点振動エネルギーを考慮した。

【結果と考察】

図 2 に Pd_{0.75}Rh_{0.25} 合金について計算した水素吸蔵エネルギーを示す。●, ■ はそれぞれ水素が Pd₄Rh₂ サイトのみを占める場合および、Pd₆ サイトと Pd₄Rh₂ サイトの両方に配置している場合(水素 1 原子のとき Pd₆ サイト)の結果を示す。まず水素 1 原子の結果から、Pd₆ サイトに比べて Pd₄Rh₂ サイトにおける水素吸蔵が安定であることがわかる。さらに、水素が Pd₄Rh₂ サイトに吸蔵されるごとに安定性が向上していることから、多くの水素を吸蔵することが示唆される。これらの結果は水素吸蔵特性が合金中において一様ではなく、水素近傍の局所的な組成に依存することを示している。この場合、サイト数の多い Pd₄Rh₂ サイトにおける水素吸蔵が安定であるために合金全体の水素吸蔵量が高くなると考えられる。本研究ではさらに、水素-金属間の局所的な相互作用の様子を電子状態の観点からも明らかにした。講演では、検討したすべての Pd-M 合金における計算結果を示し、固溶異種元素に依存する Pd 系合金の水素吸蔵の安定性について電子状態密度に基づく議論を行う。

- 謝辞 -

九州大学 稲盛フロンティア研究センターにおける研究活動は京セラ(株)の支援により行われたものである。

1) H. Kobayashi, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 12390 (2012).2) H. Kobayashi, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 5576 (2010).図 1: Pd_{0.75}M_{0.25} バルク計算モデル。図 2: Pd_{0.75}Rh_{0.25} 合金における水素吸蔵エネルギー。