

層間水素相互作用を考慮した Pd 表面での水素吸着形態

H layer-layer repulsion induced H adsorbed structures on Pd surfaces

○加藤 弘一, 福谷克之 (東京大学、生産研)

○K. Kato, K. Fukutani (Univ. Tokyo, Institute of Industrial Science)

E-mail: k-kato@iis.u-tokyo.co.jp

水素は金属結晶構造に沿って規則的に配置されることから、気体に比して極めて高い水素充填密度を実現することができる。そこで、エネルギー蓄蔵のためには、空隙の大きい octahedral、tetrahedral site を持つ Ni、Pd、Pt などの fcc 構造金属中に水素原子を吸蔵することが考えられる。特に、Pd 中では水素原子の化学ポテンシャルは、水素分子中の水素原子のそれに近く、水素の出し入れに好都合であり、多々金属材料の中においても水素吸蔵金属として適していると考えられる。他方で、水素原子の 1s 電子状態は真空中で極めて低い -13.6eV にあり、一般的に固体金属の価電子帯よりも低い位置にあり、水素原子は金属固体中に入ると、金属の価電子帯より電子を受け取り、負に帯電して真空中よりもエネルギー的に安定化する。水素原子はバルク固体中よりも表面近傍でより安定であることが知られているが、水素が負に帯電するため、水素原子同士がクーロン力により大きく反発する。このため、前回の計算では、図 1 に示すように、水素原子は表面で最も安定なものの、水素原子同士の反発により化学ポテンシャルも上昇する。Pd (111) 表面での水素原子密度は高々 67% 程度になることを前回の発表においては示してきた。

今回の計算でも前回同様に Phase コードを使用した。水素においてはより汎用性の高い paw ポテンシャルを用いて計算した。実際には、表面の水素原子同士だけでなく、より下層の水素原子との相互作用も効いてくると予想される。そこで、sub-surface 層には最も安定と考えられる octahedral site に 9 個の水素原子を配置し、sub-surface 層の水素原子とのクーロン反発を考慮して、表面層には octahedral、tetrahedral site の双方に水素原子を初期構造として配置した。最表面上の水素原子数を変えながら、表面上の全体の水素原子を移動させて、全エネルギーが最小になるように構造最適化した。典型的な例として、図 2 に Pd (111) 表面上の水素が 8 個の場合の最適化構造を示す。表面上の水素原子は適度な間隔を保ちつつ構造最適化しているのが分かる。

最表面の水素原子数を変えながら、これらの計算を行ってきたが、各系における全吸着エネルギーの差が水素分子中の水素原子化学ポテンシャルに相当する場合は、平衡状態における水素原子吸着量の断熱的な限界に対応する。図 3 は、この結果をまとめて示しているが、表面だけに水素原子が存在すると考えた場合に比べて、50%と、2/3 近くまで減少し、物理的限界も同様に減少した。明らかに sub-surface 水素原子の影響が大きいことが分かる。金属中では有効電荷の評価が難しいが、負のクーロン相互作用が働いていると考えられ、実際にはさらに表面水素濃度が下がると予想される。

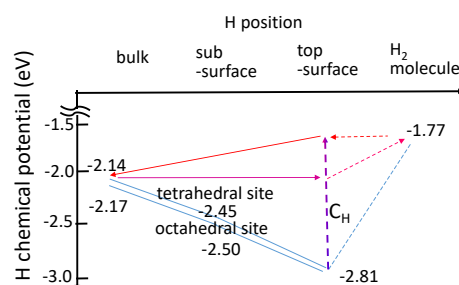


Fig.1 Adsorption energy of H atom on Pd(111) surface

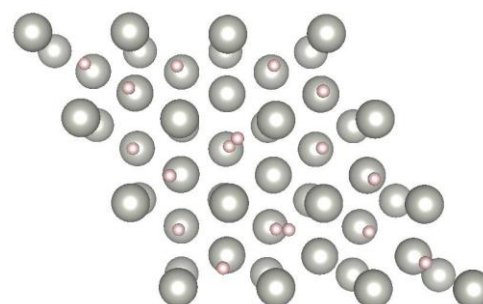


Fig.2 H atom equilibrium structure at surface and sub-surface on Pd(111) surface

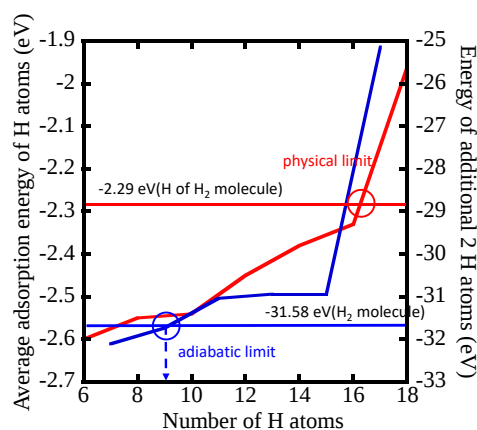


Fig.3 H atom coverage on Pd(111) surface at equilibrium state