

Pd系水素透過膜に関する理論的研究

(材料設計) 伊藤 淳

1. 緒言

近年、クリーンなエネルギーである水素エネルギーが注目され、自動車用の動力源として燃料電池の利用が検討されている。燃料電池の使用寿命は水素の純度に影響を受けるため、COやSなどの不純物を可能な限り減らし、高純度の水素を得る必要がある。

水素の精製法としてPd薄膜に水素を透過させる方法が実用化されている。水素透過の過程は膜表面での水素分子から水素原子への解離、膜中への水素原子の溶解、拡散、水素原子から水素分子の再生、膜からの水素分子の放出の過程から成る。理想的な水素透過膜とは水素の拡散の速い膜であるが、水素原子の吸収の際、格子拡大により膜が変形し使用寿命が短命になることが報告されている。

またPdは希少で高価であることから、これに代わる水素分離・精製膜の開発が期待されており、Pdに他の元素を添加した合金膜の研究が実験、理論、両面から報告されている。理論計算による研究において、Pd骨格は低温で安定なfcc構造を基盤とし他の元素の添加による材料設計を行っており、水素吸蔵や元素添加による構造変化は考慮していない。しかし実際にはPdは高温になるとbcc構造に変化する。また、一般に水素原子の吸収による格子の変化はfcc構造、bcc構造で異なり、水素原子の拡散は構造によって大きく影響を受けると考えられる。したがって、分子設計においてはfcc構造のみならず、bcc構造における水素透過性の詳細を知る必要がある。そこで本研究ではpure Pdに関して水素吸収による格子の変化、水素原子の拡散のメカニズムを解明し、fcc、bcc構造について比較する。

2. 計算方法とモデル

すべての計算にはVienna Ab-initio Simulation Package(VASP)を、交換相関関数にPW91、基底関数は平面波で近似し、energy cutoffは300 eV、 $3 \times 3 \times 3$ のk-point、条件として周期境界条件を用いた。Pd格子における水素原子の吸収サイトはFig.1に示すようにfcc、bcc構造ともにOctahedralサイトとTetrahedralサイトの二種類あり、本研究ではそれぞれOサイト、Tサイトとする。

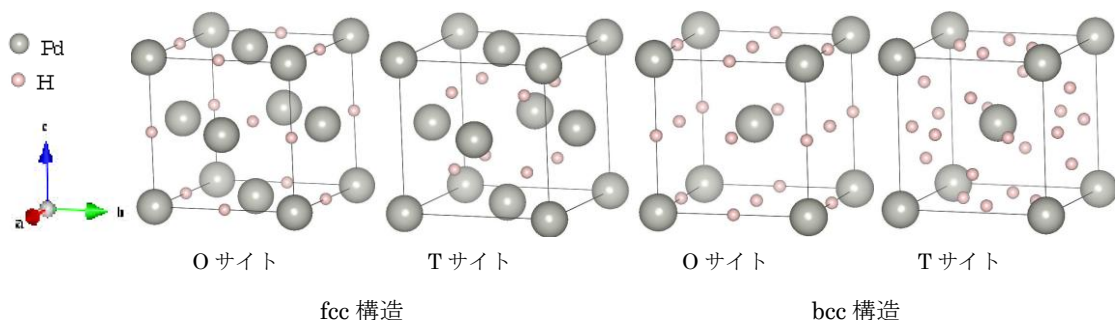


Figure1.計算に用いたモデル

3. 結果と考察

3-1. 水素吸収に伴う格子定数の変化

一般に水素原子の吸収はOサイトから占有される。そこでまず、Oサイトから水素を添加していき、Oサイトの飽和後Tサイトを占めていくとし構造最適化を行った。水素添加に伴う格子定数の変化を Fig. 2 に示す。また Table 1 に Fig. 2 の近似線の傾き、格子の拡大率、格子中の Pd 充填率を示す。

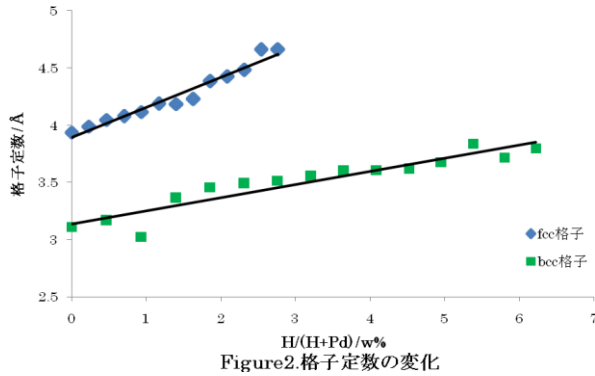


Table 1. 水素添加に伴う格子変化の傾きと Pd 充填率

| 構造 | fcc | bcc |
|-----------|------|------|
| 近似線の傾き | 0.26 | 0.12 |
| 拡大率 /% | 18.4 | 12.9 |
| Pd 充填率 /% | 74.0 | 68.0 |

データにばらつきがあるが、これは格子の下方から水素を添加したため、水素濃度に偏りが生じ、格子が歪んだ結果であると考えられる。さらに近似線の傾き

と比較したところ、fcc 格子の方が約 2.2 倍、格子の拡大が速い。また格子の拡大率は fcc 構造の方が大きい。この理由としては両格子中の Pd の充填率が fcc : 74 %、bcc : 68 %であり、bcc 構造の空隙が多く吸収サイトが多いことがあげられる。格子ユニット当たりの水素吸収量が大きく、格子の拡大が起こりにくいからである。水素吸収に伴う自由エネルギー変化を Fig. 3, 4 に示す。近似直線の傾きはほぼ同じであり、両構造ともにばらつきが見られる。これは近接するサイトに水素が吸収されたときに現れていることから、水素間の反発が原因であると考えられる。

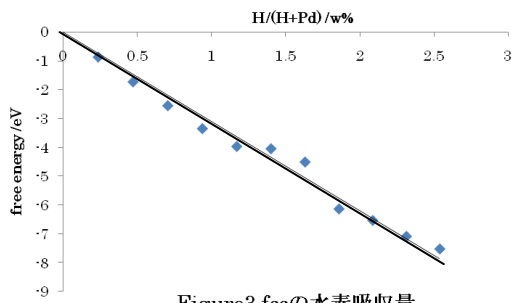


Figure3.fccの水素吸収量

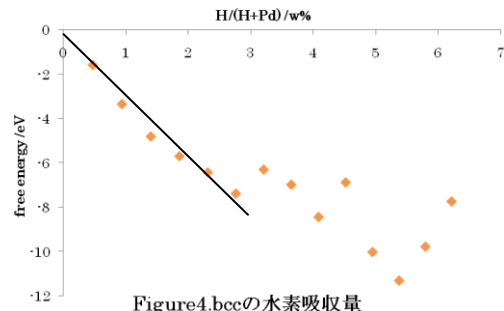


Figure4.bccの水素吸収量

3-2. 水素拡散における活性化障壁

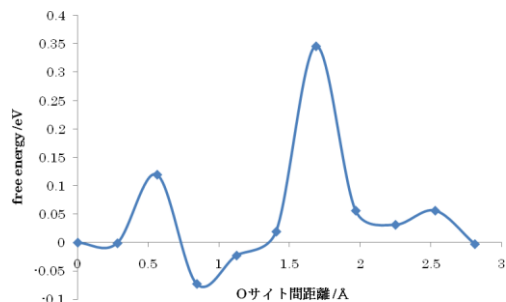


Figure5.Oサイト間の移動にともなう活性化障壁

水素拡散における水素ホッピングのメカニズムについて検討した。水素は隣接するサイト間を直線的に移動すると仮定した。fcc 構造の O サイトから隣接する O サイトに水素を移動させた時の活性化障壁を Fig.5 に示す。活性化障壁は 0.35 eV であった。他の経路や bcc 構造における移動について検討中である。