

Pd および AgRh 合金ナノクラスター中の水素吸収と拡散に関する理論的研究

(東女大院理¹) ○木村 愛花¹・安藤 耕司¹

Theoretical study of hydrogen absorption and diffusion into Pd and AgRh alloy nanoclusters (¹Graduate School, Tokyo Woman's Christian University)

○Manaka Kimura,¹ Koji Ando¹

Pd has the property of absorbing hydrogen. Although Rh and Ag, which are next to Pd on the periodic table, do not absorb hydrogen in bulk, they have been experimentally found to absorb hydrogen when they become alloy nanoparticles, suggesting that AgRh alloy nanoparticles have an electronic structure similar to that of Pd nanoparticles¹⁾. The purpose of this study is to perform molecular dynamics (MD) simulation analysis of hydrogen diffusion in Pd clusters and AgRh alloy clusters. In order to obtain the interaction potential parameters, we performed relativistic quantum chemical calculations. The effective Ag-H and Rh-H interactions obtained by quantum chemical calculations were about 40% and 80% of that of Pd-H, respectively. From these results, we speculated that the reason bulk Rh does not absorb hydrogen is that the nearest neighbor interatomic distance is as small as 2.627 Å, and that the widening of the interatomic distance by alloying with Ag, which has a larger atomic radius, is one of the reasons for the hydrogen absorption ability of AgRh alloy nanoparticles. To see the effect of hydrogen on the interatomic distance, MD simulations were first performed with metal atoms only. The results show that the interatomic distance increased with increasing Ag content in all Ag-Ag, Rh-Rh, and Ag-Rh. Simulation results including hydrogen will be reported at the meeting.

Keywords : Molecular Dynamics Simulation; Hydrogen Diffusion; Metal Nanocluster

Pd は水素を吸収する性質を持っている。周期表で Pd の次に位置する Rh と Ag はバルクでは水素を吸収しないが、合金ナノ粒子になると水素を吸収することが実験的に見つかっており、AgRh 合金ナノ粒子が Pd ナノ粒子と類似した電子構造を持つことが示唆されている¹⁾。本研究の目的は、Pd クラスターと AgRh 合金クラスターにおける水素拡散の分子動力学(MD)シミュレーション解析を実行することである。相互作用ポテンシャルパラメータを求めるために、相対論的量子化学計算を行った。量子化学計算によって得られた Ag-H 間および Rh-H 間の有効相互作用はそれぞれ Pd-H の約 4 割および約 8 割であった。この結果からバルクの Rh が水素を吸蔵しないのは、最近接原子間距離が 2.627 Å と小さいためであり、原子半径の大きい Ag と合金化することによって原子間距離が広がることが AgRh 合金ナノ粒子の水素吸蔵能の一因であると推測した。水素による原子間距離の影響を見るため、はじめに金属原子のみで MD シミュレーションを行った。結果は Ag-Ag, Rh-Rh, Ag-Rh 全てにおいて Ag の割合が多いほど原子間距離は長くなった。水素を含めたシミュレーション結果については当日報告する。

- 1) K. Kusada, M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, and Y. Kubota, Hydrogen-Storage Properties of Solid-Solution Alloys of Immiscible Neighboring Elements with Pd, J. Am. Chem. Soc. 132, 15896–15898 (2010).