



Title	Theoretical Study of Hydrogen Atom Absorption in Pd(110)Surface and the Related Surface Processes
Author(s)	Padama, Allan Abraham Bustria
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/50534">https://hdl.handle.net/11094/50534</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

## Abstract of Thesis

Name (PADAMA ALLAN ABRAHAM BUSTRIA )	
Title	Theoretical Study of Hydrogen Atom Absorption in Pd(110) Surface and the Related Surface Processes (Pd(110)面への水素原子の吸収及び吸収に伴う表面過程に関する理論的研究)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>The interaction of hydrogen with metal surfaces is important in both fundamental and technological applications. In this dissertation, the absorption of hydrogen atom in Pd(110) surface is studied by employing first principles calculations based on density functional theory. It is mainly aimed to theoretically elucidate the different <i>surface processes related to H absorption in Pd(110)</i> that are interestingly observed in this simple yet significant metal surface. The findings gathered from examining the absorption of H atom in unreconstructed Pd(110) are utilized in the following investigations:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1.) H-induced missing-row reconstruction of Pd(110) surface;</li> <li>2.) Subsurface H population of Pd(110) in the presence of large amount of H; and</li> <li>3.) Absorption of H atom and induced reverse surface segregation in Pd<sub>3</sub>Ag(110) surface.</li> </ol> <p>Hydrogen atom absorption in Pd(110) is studied for the case where H absorbs from the surface to the 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> subsurface layers. Frozen lattice and calculation that considers the movement of the substrate atoms are conducted to determine the effect of the relaxation of Pd atoms upon H absorption. Binding energies are larger and activation barriers are lower when relaxation of substrate atoms are involved due to the optimization of H–Pd bond lengths that establishes efficient interaction between them. The lower coordination of surface Pd atoms results to the stronger binding energy of the H atom on the surface than in subsurface region. Moreover, the strong surface binding energy and the energetically increasing reaction path for H absorption signify the tendency of low H coverage to stay on the surface region. The evident relaxation of the Pd atoms when H absorbs hinted the possibility that such process can induce the <i>missing-row reconstruction</i> of Pd(110). Being the least stable and having the most open structure among the low index surfaces of Pd, reconstruction of Pd(110) in the presence of H has been experimentally observed. The result of this study revealed that the diffusion of H from long bridge to tetrahedral site while Pd atom migrates to other surface site is energetically favored for the formation of missing-row structure. The existence of activation barrier for such process is significantly contributed by the migration of Pd; nonetheless, the reconstruction process is dictated by the capability of H to establish strong interaction with the Pd atoms along its diffusion path.</p> <p>Since Pd(110) undergoes reconstruction in the presence of large amount of H, absorption of H atom is studied in H-covered Pd(110) (1 × 2) missing-row surface. Direct interaction among the adsorbed H atoms at 1.5</p>	

ML coverage is not that significant and was verified by analyzing the electronic structure of the system and by comparing the calculated binding energies with low H coverage case. *Assisted absorption of H atom* takes place with the involvement of incoming H from vacuum. Moreover, the monoatomic absorption of H and the assistance from the initially adsorbed H atom do not explain the experimentally observed presence of subsurface H in Pd(110) at high H coverage. The initially adsorbed H atoms modify the behavior of H<sub>2</sub> in general in comparison with its characteristic on clean Pd surfaces. The absorption of H in the H-covered surface is non-activated while the dissociation of H<sub>2</sub> is the rate-limiting process.

The importance of Pd based materials in H technology is clearly seen from the attempts to improve its mechanical properties and performance. Alloying it with other metals such as Ag is one way to achieve this goal. In order to determine the effect of Ag in the absorption of H atom in PdAg alloy, H atom absorption from surface to 2<sup>nd</sup> subsurface layer of ordered and substitutionally disordered Pd<sub>3</sub>Ag(110) was examined. Ag segregation to topmost layer is energetically favored for clean surface structure. The absorption of H in the alloy surface is generally characterized by lower activation barrier in comparison to pure Pd surface. The preference of H to interact with Pd over Ag stimulates it to penetrate the subsurface region in a Ag-rich surface. Likewise, *H-induced reverse segregation of Pd atoms* is predicted when H is present in the surface or subsurface regions. Hydrogen atom adsorbed (0.25 ML) on a totally Ag-covered Pd<sub>3</sub>Ag(110) surface can induce the reverse segregation of subsurface Pd atom to topmost layer. This phenomenon suggests that Pd atoms facilitate the absorption of H in PdAg surface. Together with the large lattice constant and the modified electronic structure of Pd atoms in Pd<sub>3</sub>Ag alloy, the H-induced reverse segregation phenomenon can aid in understanding the experimentally determined high hydrogen permeability of PdAg membranes.

It is shown in this dissertation how the different surface processes related to the absorption of H in Pd(110) are theoretically elucidated in relation with experimental observations. This work generally suggests that careful investigation of the H absorption in metals will further elucidate interesting and significant related surface processes which could be beneficial in tackling the bigger role of absorption not only in hydrogen storage but also in separation membranes and hydrogenation / dehydrogenation of compounds.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (PADAMA ALLAN ABRAHAM BUSTRIA)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	(教授)	笠井 秀明
	副 査	(教授)	澁谷 陽二
	副 査	(教授)	岡田美智雄
	副 査	(准教授)	君塚 肇

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、金属表面への水素の吸収反応過程について、密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算を援用し、原子・分子スケールで解析を行ったものである。ここでみられる様々な現象は、水素貯蔵や水素精製、水素原子を付加する水素化といった水素関連技術との関わりが深く、水素吸収反応に対する理解は学術的な興味はもとより応用面における重要性も非常に高い。本論文では様々な表面反応の微視的な理解を得ることを目的とし、Pd(110)表面ならびに関連する金属表面への水素原子の吸収反応過程を調査している。

本論文第一章では、水素被覆率が低く表面再構成されていないPd(110)表面での水素原子の吸収過程について調査を行っている。面心立方格子の(110)面は表面原子密度が低いため、表面原子密度の高い(111)面や(100)面と比較して、水素原子の吸収に対する活性化障壁が小さいことを示している。また一方、水素原子は表面に吸着した状態で安定化され、サブサーフェスへの浸透は起こりにくいことを示している。さらに、水素原子のサブサーフェスへの吸収反応過程において、最表面のPd原子の移動が誘起されることを見出している。この水素-Pd原子間の相互作用が、ミッシングロウ構造形成の駆動力になっていることを明らかにした。また、本論文での計算結果から、表面再構成過程における詳細な反応経路が示されている。以上のように、初期段階における水素吸収反応過程ならびに、水素によって誘起されるPd(110)の表面再構成に関する反応機構の詳細を明らかにしている。

本論文第二章では、水素被覆率が高い場合におけるPd(110)のサブサーフェスへの水素原子の吸収反応過程について調査している。複数の反応モデルを考案し検証を行った結果、水素原子の直接吸収過程ならびに、初期吸着水素原子が補助する吸収過程のどちらの反応モデルにおいても、サブサーフェスへの水素原子の浸透は説明できないことを示している。サブサーフェスへの水素原子の浸透過程は、飛来した水素原子・分子が表面に初期吸着した水素原子を押し込む場合に起こりうることを示した。このようにPd(110)における水素の振る舞いは、初期吸着水素の有無により、質的に異なる様相を呈することを示し、その微視的な機構を明らかにすることができた。

本論文第三章では、PdAg合金での水素原子が誘起する逆表面偏析についての調査を行っている。ここでは、表面もしくはサブサーフェスでの水素原子の存在によって、通常Agが偏析する合金表面において、表面第2層のPd原子が最表層へと偏析する傾向があることを明らかにした。水素による表面格子定数と電子状態の変調により誘起されるこの現象は、水素分子の解離吸着に有利なPdが表面へ露出するため、水素の吸収の促進に寄与することを示している。

本論文は、これまで実験により現象は知られていたが、その機構が明らかになっていなかった水素の表面反応過程に対して、理論的解析を行ったものである。ここで示されている結果や解析のアプローチ方法は、水素原子のPd

表面での反応過程に関する微視的な反応機構を明確にするとともに、今後の表面反応過程の理論的研究に有用な示唆を与える。本論文は、水素利用に関する工学における有用な知見を得たもので、応用物理学、特に物性物理学に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。