

令和 6 年 5 月 6 日現在

機関番号：82626

研究種目：学術変革領域研究(B)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H05101

研究課題名（和文）表面水素工学：スピルオーバー水素の第一原理計算と量子トンネル効果の検証

研究課題名（英文）Surface hydrogen engineering: First-principles calculations of spillover hydrogen and demonstration of quantum tunneling effect

研究代表者

日沼 洋陽 (Hinuma, Yoyo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：80648238

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 8,400,000円

研究成果の概要（和文）：「うまく水素を動かす」ことは水素社会にとって重要な問題である。物質表面上を水素が動く例として、グラフェン上の水素を検討した。グラフェンを金担体上に吸着し、グラフェンの電子の一部を金担体に移動させることで、グラフェン上の水素が動きやすくなることが判明した。原子レベルのモデルが第一原理計算などで必要となるが、表面拡散を含む表面特性モデル作成に関する手法を新たに開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質表面で「うまく水素を動かす」ための方法論として、物質間の電子準位の違いをうまく活用し、水素を正に帯電させることを、グラフェン状の水素拡散で発見した。学理が見つかったことで、他の系での活用が期待できる。表面特性モデル作成に関する手法は系を問わない汎用的なものであり、様々な分野で活躍できるため、学術的意義が高い。

研究成果の概要（英文）："Moving hydrogen efficiently" is an important issue toward a hydrogen society. The hydrogen-on-graphene system was considered as an example of hydrogen moving on a surface. Hydrogen can be diffused more easily by adsorbing graphene on a gold support and transferring some of the graphene's electrons to the gold support. Atomic-level models are required for first-principles calculations, and new methods for modeling surface properties, including surface diffusion, were developed.

研究分野：無機材料および物性関連の計算科学

キーワード：表面水素工学 計算科学

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

「本来は不活性な表面をいかに活性化させ、望む反応が起きるようにできるか」は触媒の重要なテーマである。例えば担体表面にナノ粒子を吸着させて担体/粒子/気相の三相界面で反応を起こす、あるいは担体表面にステップ等の構造的欠陥を作り、ステップエッジのような結合が少なく活性が高いサイトで反応を起こす手法が知られている。しかし、これらの手法は表面自体の構造を試行錯誤して調整する必要があり、容易ではない。

水素は最も軽い元素である。水素分子は、燃料電池等で酸素と反応させエネルギーを取り出すことができる。また、系によっては、「H原子を陽子(H⁺イオン)と電子(e⁻)に分離し、H⁺を物質表面上で拡散させ、対になる電子を物質表面直下を移動させることで、物質を電子過剰にすることが可能である。

本研究は水素を流すだけで表面を活性化させるアプローチを検討する。既存の手法と組み合わせることで上述のような新たな表面反応機構、すなわち新機能を生み出すことができる。しかし、現状で系統的にしっかりと解決されていない「Hは固体表面・界面でどう動くか？」の問いに、まず向き合う必要がある。

2. 研究の目的

(1)本申請課題の主目的は「Hは固体表面・界面でどう動くか」の解明であり、このために原子レベルで表面・界面をモデル化し、水素を動かす際の拡散(スピルオーバー)パスや活性化障壁を調査する。一般的な古典的拡散と異なり、H原子にはほぼ固有の量子トンネル効果による拡散も考えられるため、通常と異なるアプローチも必要である。Hが容易に固体表面・界面でスピルオーバーできるための条件を割り出すために、Hスピルオーバーメカニズムの理論的・系統的理解を行い、高速に固体表面を移動する高密度かつ高活性なスピルオーバーHを自在に操ることで新材料合成および新機能発現への道筋をつける。この一環として、原子が表面拡散するパスの自動判定手法の構築を行う。

(2)5元素以上を等比率で混合したハイエントロピー合金には、通常の合金には存在しない特性が考えられる。本領域代表の森らは、Hスピルオーバーを利活用した、ハイエントロピー合金ナノ粒子の新たな作成方法が発見した。[1]より高活性なハイエントロピー合金を判定するための方向を開発する。

(3)そのほか、表面特性の計算に関する手法を開発する。

3. 研究の方法

(1) 表面拡散パスの自動判定手法の構築

固体表面・界面をスピルオーバーするHは、安定点から安定点を移動する、特定のパスを通ると考えられる。安定点および移動中の遷移状態が発生する位置をアルゴリズムにより機械的に判定することで、Hの移動パスを効率よく探索し、よりの確なモデルで移動時の性質を調査することができる。研究代表者は等電荷密度面の凹凸をもとに画像判断を行い吸着サイト(top, hollow, bridge等)を特定することで、上記課題を克服できる手法を開発した[2]。この研究を発展させ、拡散パスを導出する手法を開発する。

(2) HEA 活性評価

FCC構造の、Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Ptから5元素を含むハイエントロピー合金を検討する。これらの元素は8-11族の元素からOsを除き、さらにZnを加えたものである。原子半径や融点、混合エンタルピーなどに関する、慣習的に知られている特定の条件を満たす、 $12C_5=792$ 組み合わせの内528組み合わせを考慮対象とする。5層の計125原子のスーパーセルを作成し、CO₂原子を吸着させる。第一原理計算による吸着エネルギーを活性の指標とする。

(3) グラフェン上のH拡散制御

グラフェンの面上におけるH拡散を検討する。グラフェンの電子的特性を変えるため、「グラフェン+H」系の総電子数を変化させる。第一原理計算を用い、電子数を変えた際の活性化障壁および量子トンネル効果のクロスオーバー温度の評価を行う。

(4) 表面特性の計算に関する手法の開発

(4-1)スーパーセルの作成

スーパーセルを用いた第一原理計算などに便利な、「できるだけ長方格子、正方格子、六方格子に近い二次元スーパーセルを作成する手法」を開発する。

(4-2)表面安定性の記述子の開発

ある結晶における様々な終端について、表面を顕に検討した全エネルギー計算を行わず、安定と思われる終端を得るための記述子を開発する。

4. 研究成果

(1) 表面拡散パスの自動判定手法の構築 [3]

不均一系触媒反応におけるスピルオーバーのような表面現象の動力学を解析するには、表面原子の拡散経路とその活性化エネルギーを同定することが重要である。本研究では、既に同定された妥当な吸着サイトを結び拡散経路を導出するために、ポロノイテッセレーションを用いた幾何学的アルゴリズムを開発した。2つの吸着サイトを結ぶ線分がポロノイセル境界を1つまたぐ場合、その線分は拡散経路の候補とみなされる。このアルゴリズムをルチル型TiO₂(110)表面と再構成CeO₂(001)表面に適用した。得られた経路に対してNudged elastic band計算を行った結果、水素のスピルオーバーに必要な活性化エネルギーはTiO₂で1.2eV、CeO₂で0.6eVであった。このアルゴリズムは、原理的にはどのようなタイプの表面や吸着原子種にも適用可能である。また、単純な表面から複雑な表面まで、水素スピルオーバーやその他の状況における表面拡散の妥当性を研究する際に、目視や推測に頼ることなく、合理的な表面拡散経路を系統的に求めることができる。

(2) HEA 活性評価 [4]

Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au の5元素からなるfcc構造のHEAのCO₂吸着能を、CO₂吸着エネルギーの第一原理計算により評価した。HEAは、「高活性」、「低活性」、「判断できない」HEAに分類され、無作為に選ばれた60のHEAのうち、それぞれ27、23、10個のHEAがあった。「高活性」HEAは、-0.08eV未満の低いCO₂吸着エネルギーサイトを持つものとして定義され、これは単元素金属や二元合金では達成困難である。最もCO₂吸着エネルギーが小さくなった系を図2に示す。このような低吸着エネルギーサイト、つまりより活性の高いサイトは、HEA表面の頂上(topサイト)付近に存在することが多い。一方「低活性」HEAではCO₂はtopサイト近くに好んで吸着しない。CO₂吸着エネルギーの計算は、大規模な実験を行う前に、特定のHEAが「高活性」か「低活性」かをチェックするための有用なツールとなりうる。

(3) グラフェン上のH拡散制御

図3にグラフェン上のH拡散に関する、スーパーセルサイズと系の総電子数を変えた(系に追加電子を Δn_e 与えた)第一原理計算の結果を示す。グラフェン上でのH拡散の活性化エネルギー(図3(a)のactivation energy, E_a)はおよそ0.9eVであるが(図3(a)の $\Delta n_e=0$ の黒塗り記号)Hは遷移状態(TS)でCとの結合距離がとても長く、非常に弱く結合していることがわかる(図3(b)の $\Delta n_e=0$ の黒塗り記号)TS状態でHがより結合した状態を通り抜けて移動することは可能であるが(図3(b)の $\Delta n_e=0$ の白塗り記号) E_a は1.0~1.2eVに増加する(図3(a)の $\Delta n_e=0$ の白塗り塗り記号)。H-on-グラフェン系を酸化して電子数を減らす(Δn_e を減らす)と E_a を下げるができる。仕事関数がグラフェンより大きいAuスラブ上にグラフェンを吸着させると、グラフェ

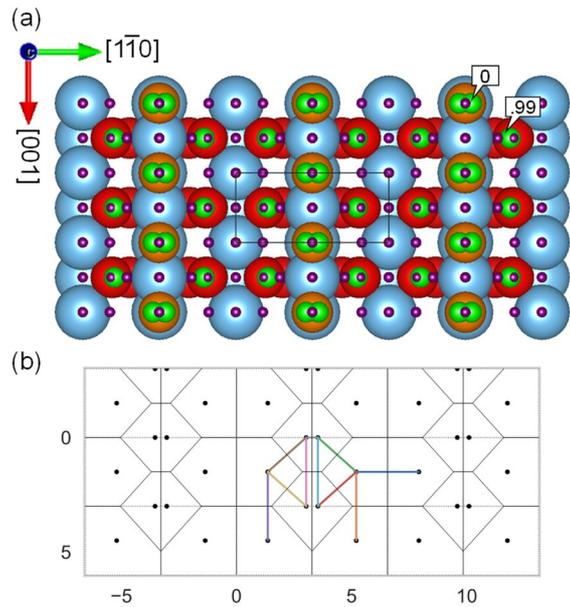


図1. (a)TiO₂(110)上の同定されたH吸着サイト(緑)。水色と赤い球はそれぞれTi原子とO原子を示す。最表面O原子は識別しやすいように橙色で示されている。小さな紫色の点は文献[1]で示唆された吸着位置を示す。数字は相対的なH吸着エネルギー(単位:eV/原子)。 (b) 同定された表面移動経路。点線は単位格子の境界、円は妥当なH吸着サイト、細い実線はH吸着サイトを中心とするポロノイセル、太い着色線は提案アルゴリズムによって示唆された移動経路。数字の単位はÅ。

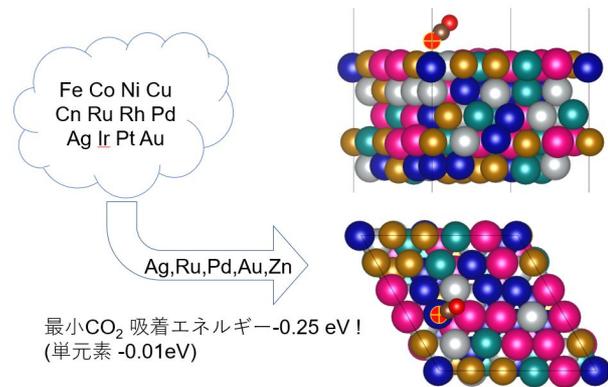


図2.作成したHEAモデルと最もCO₂吸着エネルギーが小さくなった系。

ンから Au に電子を移動することができ、結果として結合状態を経由する E_a が 0.8eV に減少する。H がグラフェンに近い TS 状態では系の電子数に関わらず H はプロトン(H^+)になる。系の電子数があらかじめ少ない場合はと H が始終状態でも正に帯電し、TS 状態で H からグラフェンに全ての電荷を移すエネルギーコストが低くなる。なお、 $\Delta n_e=0$ における量子トンネル効果のクロスオーバー温度は室温であるが、 Δn_e を減らすとはクロスオーバー温度は低くなる(図 3(c))。この系では、室温近くでは、量子トンネル効果を用いて H 拡散を顕著に加速することができない。

(4-1) できるだけ長方格子、正方格子、六方格子に近い二次元スーパーセルを作成する手法[5]

基底ベクトルに依存する「長方格子(もしくは正方格子、六方格子)らしさ」のスカラー指標を定義した。スーパーセルサイズを指定すると短い基底ベクトルの長さに幾何学的制限がつくことを活用して、基底ベクトル候補をうまく風つぶ的に列挙する。この方法により、例えばグラフェンのスーパーセルで正方形に近いものを特定することができる(図 4)

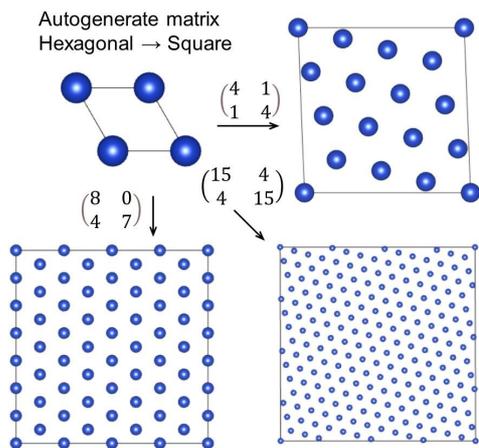


図 4. 六方格子の二次元スーパーセルで、特に正方格子に近くなるものへの変換例。

(4-2) 表面安定性の記述子の開発 [6,7]

バルク結晶は様々な終端で切断される可能性があり、高いミラー指数を持つ安定な終端を見つけることは自明なことではない。バルクから劈開された金属酸化物表面の安定性の潜在的な記述子として、不飽和配位指数 (unsaturated coordination index, σ) を特定した。単位面積あたり欠損している結合の数 σ は、結晶学的データ、すなわちバルクの結晶構造のみを用いて非常に迅速に求めることができる。さまざまな二元酸化物(酸化物 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、ルチル構造 TiO_2 、 SnO_2 、 GeO_2 、アナターゼ構造 TiO_2 、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、単斜晶 ZrO_2)の複数の終端の表面エネルギーを、原子位置緩和がある場合とない場合の両方を計算した。表面エネルギーと σ の相関は、特に高対称性

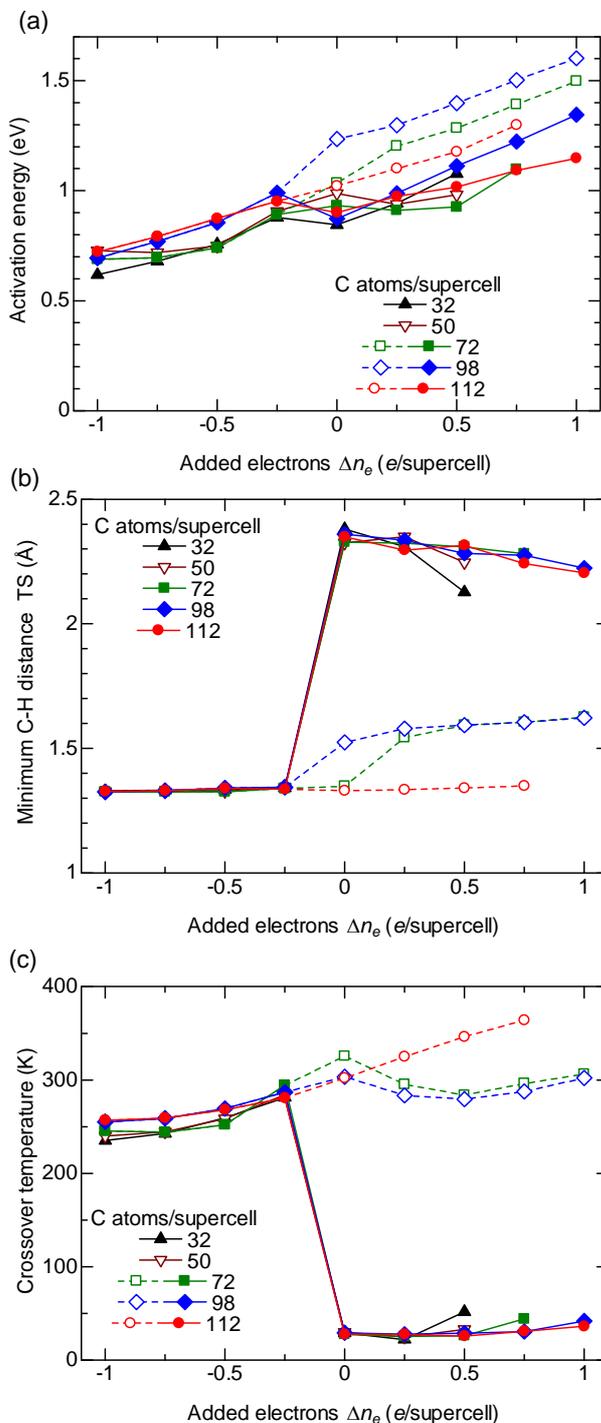


図 3. グラフェン上の隣接 H サイト(隣接 C の直上)間の拡散の(a) 活性化エネルギー、(b) 遷移状態(TS)での C-H 最小距離、(c) 量子トンネル効果のクロスオーバー温度を、追加電子数 n_e (単位は素電荷/スーパーセル)とスーパーセル内の C 原子数の関数として示す。実線は、活性化エネルギーが最も低い場合(黒塗り記号)の結果を結ぶ、破線は、TS 状態でも H がグラフェンに吸着している場合(白塗り記号)を繋げている。線は参考として示している。

結晶において良好な決定係数(R2)値を示した。

「結合」は恣意的な概念のため、「結合」の定義に依存せず、結晶の原子位置のみに基づく、2つの独立した相補的な記述子を特定した。1つは「面の原子近接関数」(atom proximity function of a plane) p で、面からの距離のガウシアンを表面近傍の原子について合計し、正規化したものである。もう1つは「表面粗さ指数」(surface roughness index) v で、表面原子の密度と結合環境、ここでは原子の周りの「何もない空間」の立体角に基づいている。これらの記述子にはパラメータが含まれるが、事前に設定された推奨値を使用することで実質的にパラメータフリーとなる。

これら3つの記述子は、表面モデル計算を行うことなく、安定な金属酸化物表面を予想するのに非常に有用である。

参考文献

- [1] Mori et al., Nat. Commun. 2021, 12, 3884.
- [2] Hinuma et al., J. Phys. Chem. C 2020, 124, 27621.
- [3] Hinuma, Mori. Materials Transactions, 2022, 63, 72
- [4] Hinuma, Mori. STAM Methods, 2023, 3, 2161807
- [5] Hinuma. STAM Methods, 2024, 4, 2300254.
- [6] Yasumura et al., ACS Omega, 2023, 8, 29779
- [7] Hinuma. STAM Methods, 2023, 3, 2278323

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Hinuma Yoyo	4. 巻 4
2. 論文標題 Generation of almost rectangular, square, and hexagonal two-dimensional supercells	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials: Methods	6. 最初と最後の頁 2300254
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/27660400.2023.2300254	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hinuma Yoyo, Mori Kohsuke	4. 巻 3
2. 論文標題 CO2 adsorption on the (111) surface of fcc-structure high entropy alloys	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials: Methods	6. 最初と最後の頁 2161807
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/27660400.2022.2161807	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yasumura Shunsaku, Kamachi Takashi, Toyao Takashi, Shimizu Ken-ichi, Hinuma Yoyo	4. 巻 8
2. 論文標題 Prediction of Stable Surfaces of Metal Oxides through the Unsaturated Coordination Index	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 29779 ~ 29788
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.3c04253	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hinuma Yoyo	4. 巻 2
2. 論文標題 Modeling interfaces of fluorite-structure compounds using slab charge distribution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials: Methods	6. 最初と最後の頁 392 ~ 401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/27660400.2022.2126739	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hinuma Yoyo	4. 巻 2
2. 論文標題 Systematic derivation of maximally orthogonalized supercells	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials: Methods	6. 最初と最後の頁 266 ~ 279
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/27660400.2022.2093094	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hinuma Yoyo, Mori Kohsuke	4. 巻 3
2. 論文標題 CO2 adsorption on the (111) surface of fcc-structure high entropy alloys	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials: Methods	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/27660400.2022.2161807	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hinuma Yoyo, Mori Kohsuke	4. 巻 63
2. 論文標題 Geometrical Determination of Surface Atom Diffusion Paths	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 720 ~ 725
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2021225	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 日沼 洋陽
2. 発表標題 そっくりなスーパーセルの作成
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2023年秋期年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 日沼 洋陽、安村 駿作、鳥屋尾 隆、蒲池 高志、清水 研一
2. 発表標題 バルク結晶構造のみを用いた表面終端安定性の記述子
3. 学会等名 第132回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 日沼 洋陽、森 浩亮
2. 発表標題 グラフェンをスピルオーバーする水素の量子トンネル効果の電子数依存性
3. 学会等名 第61回オーロラセミナー
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 日沼 洋陽、森 浩亮
2. 発表標題 グラフェンをスピルオーバーする水素の量子トンネル効果の電子数依存性
3. 学会等名 第 14 回触媒科学研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yoyo Hinuma, Kohsuke Mori
2. 発表標題 Computation estimation of the quantum tunneling effect crossover temperature of hydrogen at graphene
3. 学会等名 9th International Fuel Cell Workshop 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 日沼 洋陽, 森 浩亮
2. 発表標題 グラフェンにおける水素の量子トンネル効果に関する水素原子の電荷依存性
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 日沼 洋陽
2. 発表標題 直方体に近い1N倍のスーパーセルの作成方法
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2022年秋季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 日沼 洋陽
2. 発表標題 Finding maximally orthogonalized supercells with given size
3. 学会等名 第32回日本MRS-J年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoyo Hinuma
2. 発表標題 Deriving Maximally Orthogonalized Supercells with Given Size
3. 学会等名 6th International Symposium on Frontiers in Materials Science (FMS2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 日沼 洋陽
2. 発表標題 直方体に近いIN倍のスーパーセルの作成
3. 学会等名 日本物理学会 2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関