

令和 6 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2023

課題番号：19K15397

研究課題名（和文）Quantum paradigms in hydrogen storage in nanostructures

研究課題名（英文）Quantum paradigms in hydrogen storage in nanostructures

研究代表者

ARGUELLES ELVIS (ARGUELLES, ELVIS)

東京大学・物性研究所・特任研究員

研究者番号：50816072

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：水素貯蔵の高容量・低エネルギーシステムの開発は困難で、ナノ材料設計の進歩にもかかわらず、水素のダイナミクスの理解は不完全で、特に量子効果の重要性が見落とされています。本研究では、量子効果がナノ構造内の水素貯蔵容量に与える影響を調査し、Pd機能化グラフェンやg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などの材料を開発し、水素貯蔵材料の設計と最適化に貢献する知見を提供します。

研究成果の学術的意義や社会的意義

この研究の重要性は、高容量で低エネルギーの水素貯蔵システムの開発における喫緊の課題に対処する点にあります。ナノ材料の設計に関する進展がある一方で、水素のダイナミクスに関する理解が不完全であり、特に量子効果に関しては未解決の問題が残っています。量子効果がナノ構造内の水素貯蔵に与える影響を探究し、Pd機能化グラフェンやg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などの材料を開発することで、本研究は水素貯蔵材料の設計と最適化に重要な示唆を提供し、持続可能なエネルギー貯蔵や触媒応用に向けた潜在的な解決策を提供している。

研究成果の概要（英文）：Developing high-capacity, low-energy hydrogen storage remains challenging, hindering its widespread adoption as a green energy solution. Despite recent advancements in nanomaterials design, fundamental hurdles persist due to an incomplete understanding of hydrogen dynamics, notably the overlooked role of quantum effects. This study investigates quantum effects on hydrogen storage within nanostructures, aiming to design effective hydrogen storage nanomaterials by optimizing adsorption and desorption dynamics. Pd-functionalized graphene and graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) emerge as promising candidates for hydrogen storage. Furthermore, we uncover the significant influence of hydrogen's vibrational and rotational states on its adsorption and desorption kinetics. These findings deepen our understanding of hydrogen molecule dynamics and offer insights for enhancing nanostructured materials design, extending beyond hydrogen storage to applications like catalysis.

研究分野：Surface and Interface Physics

キーワード：hydrogen quantum effects surface first principles rotational states adsorption chemisorption potential energy surface

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。

## 1. 研究開始当初の背景

水素は、宇宙で最も豊富な元素であり、高いエネルギー密度と燃料電池使用時の無公害排出により、未来のエネルギーとして広く認識されている。化石燃料に代わるクリーンなエネルギーとしての採用を妨げる主要な課題の一つは、高容量の水素貯蔵を実現する難しさである。現在、水素を貯蔵する最も効果的な方法は、極低温での液体形態での貯蔵であるが、このプロセスには液体状態を維持するために多大なエネルギーが必要である。したがって、過剰なエネルギー消費なしに大量の水素を効率的に貯蔵する新たな方法を発見することが重要である。最近の研究では、分子が結合できる大きな表面積を持つように材料を設計することにより、気体形態で水素を貯蔵する新しい有望な方法が特定された。この方法は、金属有機構造体 (MOF)、二層グラフェン、金属ナノ空洞などのナノ構造の開発につながる。ただし、これらのナノ構造の材料特性の設計を妨げるいくつかの要因があり、効率的な水素貯蔵だけでなく、燃料電池運転中の水素の放出にも影響を及ぼす。その一つが、現実的な状況で表面に吸着し、離脱する分子の動態の基礎理解の不足である。一般に、水素の表面動態には、電子移動やフォノンなどの他の自由度との相互作用が関与し、これにより非断熱効果が生じ、吸着および脱着に影響を与える。さらに、水素が宇宙で最も軽い元素であることから、その動態には量子効果が重要であると予想される。これらの量子効果には、量子トンネル効果、分子振動、回転が含まれる。例えば、異なる回転状態の水素分子は表面との相互作用が異なる。これらの考慮事項は、ナノ構造を含む低エネルギー・高容量の水素貯蔵装置の設計において不可欠である。

## 2. 研究の目的

上述の重要な概念に基づき、本研究は表面物理学における確立された概念とナノ材料における水素貯蔵の知識のギャップを埋めることを目的としている。具体的には、以下の目標を設定している。

- (1) 量子効果が水素貯蔵容量の向上に果たす役割を解明すること。
- (2) 有機および金属ナノ構造を通じて吸着および脱着の動力学を最適化し、新たに開発された量子ベースのパラダイムを利用して新規水素貯蔵材料を設計すること。

特に、本研究では表面物理学に基づく簡略化モデルを用いて、ナノ構造における水素の吸着および脱着に関する分子の振動および回転の役割を調査する。さらに、非断熱性の影響や、局所および表面フォノンなど他の自由度との結合が水素分子の動力学に与える影響についても検討する。

## 3. 研究の方法

ナノ構造における分子および原子の吸着と脱着を支配する基礎物理の多くは、水素が金属表面と相互作用する簡略化モデルを用いることで効果的に捉えることができる。上述の研究目標を達成するために、この効果的なモデルを採用する。本研究の主な手法は、密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算である。DFT の主な目的は、水素と固体表面の相互作用における断熱ポテンシャルエネルギー面 (PES) を構築することである。この PES から、変分定理に基づく数値シミュレーションを通じて、分子の回転および振動状態を決定する。これらの結果は、DFT から得られる吸着・脱着エネルギーの補正として扱われる。

多次元 PES の構築には多大な計算時間が必要となるが、計算の高速化のために機械学習の最新技術を利用することでこれを軽減できる。水素の動力学における非断熱効果を調査するために、上述の手法に加えて、非平衡グリーン関数 (NEGF) 運動方程式、数値評価などの方法を用いたモデルハミルトニアン計算を補完的に使用する。NEGF は、水素と表面との間の非断熱電子移動を探るために使用され、この方法では水素の運動やフォノンとの結合の影響を自然に形式に組み込むことができる。

## 4. 研究成果

研究は、遷移金属 (TM) 機能化グラフェンとグラフィット炭窒化物 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) を対象とした潜在的な水素貯蔵材料の構造的安定性についての徹底的な調査から始まる。TM 原子がグラフェンに

組み込まれると、特定の TM 種に対して異なる結合配置が観察され、TM 原子は安定であることが判明した。同様に、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> は低形成エネルギーを示し、異なる TM 種に対してそのバルク相と比較して低い形成エネルギーを示し、これは水素貯蔵材料としての適性を示唆している。

さらに、研究は、最初に金属表面向けに開発された ortho-para H<sub>2</sub> 変換理論を、TM 機能化ナノ構造に拡張する。この拡張には、密度汎関数理論 (DFT) 計算からの関連するパラメータの特定や、DFT 形式に基づく電子移動の取り扱いの解明が含まれる。

さらに、研究は、モデルハミルトニアン計算を用いて、非平衡グリーン関数 (NEGF) 形式による補完を受けたナノジャンクション内の H<sub>2</sub> 分子の回転効果を探究する。この包括的なアプローチにより、ナノジャンクション内の方向依存性スペクトル関数や異方性電流の調査が可能となる。具体的には、計算は電子-フォノン結合や、表面-H<sub>2</sub> 電子相互作用から生じる摂動を考慮し、ナノジャンクション環境内での H<sub>2</sub> 分子のダイナミクスに関する洞察を提供する。これらの結果は、金属ジャンクションと H<sub>2</sub> 分子間の電子的相互作用のより深い理解に貢献し、水素貯蔵や触媒など、様々な応用におけるナノ構造材料の設計と最適化に影響を与える。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Arguelles Elvis F., Sugino Osamu	4. 巻 160
2. 論文標題 Time-dependent electron transfer and energy dissipation in condensed media	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 144102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0196143	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Shimizu Koji, Dou Ying, Arguelles Elvis F., Moriya Takumi, Minamitani Emi, Watanabe Satoshi	4. 巻 106
2. 論文標題 Using neural network potentials to study defect formation and phonon properties of nitrogen vacancies with multiple charge states in GaN	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 54108
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.106.054108	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Aspera Susan Menez, Arguelles Elvis Flaviano, Arevalo Ryan Lacdao, Chantaramolee Bhume, Nakanishi Hiroshi, Kasai Hideaki	4. 巻 724
2. 論文標題 Surface facet dependence of Ru and Ru-based alloy oxidation resistance using ab initio thermodynamics calculation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Surface Science	6. 最初と最後の頁 122129
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.susc.2022.122129	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kobayashi Shigeru, Arguelles Elvis F., Shirasawa Tetsuroh, Kasamatsu Shusuke, Shimizu Koji, Nishio Kazunori, Watanabe Yuki, Kubota Yusuke, Shimizu Ryota, Watanabe Satoshi, Hitosugi Taro	4. 巻 14
2. 論文標題 Drastic Reduction of the Solid Electrolyte?Electrode Interface Resistance via Annealing in Battery Form	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 2703 ~ 2710
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmi.1c17945	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 該当する

1. 著者名 Shimizu Koji, Arguelles Elvis F., Li Wenwen, Ando Yasunobu, Minamitani Emi, Watanabe Satoshi	4. 巻 103
2. 論文標題 Phase stability of Au-Li binary systems studied using neural network potential	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 94112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.094112	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 該当する

[学会発表] 計8件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 E. F. Arguelles, O. Sugino
2. 発表標題 Time-dependent electron transfer and energy dissipation in condensed media
3. 学会等名 12th Asia CMD Workshop, Manila, Philippines (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 E. F. Arguelles, K. Shimizu, K. Fukutani, W. A. Dino, H. Kasai
2. 発表標題 Nuclear Spin Conversion of Molecularly Chemisorbed H <sub>2</sub> on Pd(210)
3. 学会等名 International Vacuum Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 E. F. Arguelles, K. Shimizu
2. 発表標題 Anisotropic Transport through a Diatomic Molecule Trapped in a Nanjunction
3. 学会等名 Psi-k Conference 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 E. F. Arguelles, K. Shimizu
2. 発表標題 Anisotropic Transport through a Diatomic Molecule Trapped in a Nanjunction
3. 学会等名 American Physical Society March Meeting (APS 2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Elvis F. Arguelles, Koji Shimizu, Katsuyuki Fukutani, Hideaki Kasai, and Wilson Dino
2. 発表標題 Nuclear Spin Conversion of Molecularly Chemisorbed H <sub>2</sub> on Pd(210)
3. 学会等名 American Physical Society March Meeting (APS 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 E. F. Arguelles, K. Shimizu, W. A. Dino, H. Nakanishi and H. Kasai
2. 発表標題 H <sub>2</sub> Nuclear Spin Conversion in Metals: Physisorption Vs. Chemisorption
3. 学会等名 The 22nd Asian Workshop on First Principles Electronic Structure Calculations
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 E. F. Arguelles, K. Shimizu, W. A. Dino, H. Nakanishi and H. Kasai
2. 発表標題 H <sub>2</sub> Nuclear Spin Conversion in Metals: Physisorption Vs. Chemisorption
3. 学会等名 International Symposium on Hydrogenomics Combined with International Symposium on Hydrogen and Energy
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 E. F. Arguelles
2. 発表標題 First principles simulations as tools in understanding and predicting material properties: case studies
3. 学会等名 11th Asia CMD Workshop Philippines (招待講演)
4. 発表年 2020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
---------	---------