

平成23年 5月19日現在

機関番号：11301  
 研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2009～2010  
 課題番号：21740228  
 研究課題名 (和文) 電極表面における水素発生ダイナミクスの第一原理シミュレーション  
 研究課題名 (英文) First-principles simulations of hydrogen-evolution reaction on electrode surfaces  
 研究代表者  
 濱田 幾太郎 (Hamada Ikutaro)  
 東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教  
 研究者番号：80419465

## 研究成果の概要 (和文)：

白金電極上で起こる水素発生反応の微視的機構を解明する目的で、水/白金(111)界面における水素会合反応の第一原理分子動力学シミュレーションを実行した。計算により得られた活性化エネルギーからは、白金(111)上では Heyrovsky 反応に比べて Tafel 反応が支配的である可能性が示唆された。しかしながら、反応機構をより詳細に理解するためには、さらに効率的な手法を用い、反応障壁の電極電圧、並びに水素被覆率依存性についてより現実的なシミュレーションを数多く行う必要がある。

## 研究成果の概要 (英文)：

Ab initio molecular dynamics simulations on hydrogen association reactions at water/Pt(111) interface have been performed to elucidate the microscopic mechanism of the hydrogen evolution reaction (HER) on the platinum electrode. Calculated activation barriers for Heyrovsky and Tafel steps in HER suggest that the latter is favored on Pt(111). However, further development of efficient methods and their application to the simulations on potential and hydrogen coverage dependences are required for a complete understanding of the reaction mechanism of HER.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
21年度	2,000,000	600,000	2,600,000
22年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

研究費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：表面・界面

## 1. 研究開始当初の背景

水素発生反応は電気化学において最も基礎的な反応として知られている。またこの反応は近年エネルギー問題に関連して注目を集めている水素燃料電池とも密接に関連しており工業的応用の観点からも重要な反応である。しかしながら、その反応の見た目の単純さに関わらず、反応の微視的機構はいまだ明らかにされていない。今後、より高効率の水素燃料電池触媒を開発するためには、水素発生に

おける触媒金属や溶媒分子である水の役割を明らかにし、反応の微視的機構を解明することが重要である。

## 2. 研究の目的

本研究では最も基礎的な触媒である白金表面上での水素発生反応の素過程を第一原理分子動力学シミュレーションで明らかにすることを目的とする。さらに活性化障壁を求めることにより、反応ダイナミクスを反応速度論

へ展開させることも本研究の重要な課題である。

### 3. 研究の方法

水素発生反応のダイナミクスを議論するためには反応経路の決定が必要不可欠である。本研究期間を通じて白金 (111) 電極上の水素発生反応における Heyrovsky、並びに Tafel 過程について、ブルームーンアンサンブル法を用いた第一原理分子動力学シミュレーションを実行し、これらの反応経路の探索を行い、さらに化学反応の活性化障壁の見積もりを行った。

#### ブルームーンアンサンブル法

活性化障壁を含む化学反応は稀に起こる現象 (rare event) である。そのような化学反応は、仮に反応経路が分かっていたとしても、現在の計算機資源を用いて実行可能な時間の範囲内 (数十 ps ~ 数百 ps) での分子動力学シミュレーションで起こすことは、ほぼ不可能である。そのような現象のシミュレーションを可能にし、自由エネルギーの計算を可能にするために開発された方法の一つが、以下に示すブルームーン・アンサンブル法である。ブルームーン・アンサンブル法では反応座標、例えば、原子座標や原子結合間の角度など、反応経路に対応した原子座標拘束条件を Lagrange の未定常数  $\lambda$  を導入することによって課し、分子動力学シミュレーションを実行し、反応の自由エネルギープロファイルを求める法である。

反応座標を原子位置  $\{\mathbf{r}_i\}$  の関数  $\xi(\{\mathbf{r}_i\})$  とすると、反応座標  $\xi_0$  と  $\xi_1$  の間の自由エネルギー  $F$  の差は以下で与えられる。

$$F(\xi_1) - F(\xi_0) = - \int_{\xi_0}^{\xi_1} d\xi f_{\xi}$$

$f_{\xi}$  は以下で示す平均の力 (mean force) である。

$$f_{\xi} = \frac{\langle Z^{-1/2} [\lambda - kTG] \rangle}{\langle Z^{-1/2} \rangle}$$

$$Z = \sum_i \frac{1}{m_i} \left( \frac{\partial \xi}{\partial \mathbf{r}_i} \right)^2$$

$$G = \frac{1}{Z^2} \sum_{ij} \frac{1}{m_i m_j} \frac{\partial \xi}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial^2 \xi}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \frac{\partial \xi}{\partial \mathbf{r}_j}$$

ここで  $k$  はボルツマン定数、 $T$  は系の温度、 $m_i$  は粒子  $i$  の質量であり、ブラケットは時間平均を示す。拘束条件が原子  $i$  と  $j$  の間の距離の場合 ( $\xi = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ )、上式は

$$Z = \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j}$$

$$G = 0$$

$$f_{\xi} = \langle \lambda \rangle_{\xi}$$

となる。また拘束条件が原子  $i$  と  $j$  の距離と  $j$  と  $k$  の距離の差の場合

$$(\xi = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| - |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|)$$

$$Z = \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_k} + \frac{2}{m_j} \left[ 1 - \frac{(r_i - r_j)(r_k - r_j)}{|r_i - r_j| |r_k - r_j|} \right]$$

$$G = 0$$

$$f_{\xi} = \frac{\langle Z^{-1/2} \lambda \rangle}{\langle Z^{-1/2} \rangle}$$

となることを簡単に示せる。

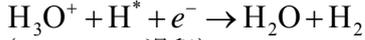
実際の計算においては、反応座標  $\xi$  を仮定し、反応座標を構成する原子座標について rattle 法あるいは shake 法を用いて、原子間距離、原子間距離の差、あるいは原子間の角度について拘束条件を課して分子動力学シミュレーションを実行する。系を平衡化した後に原子座標と Lagrange の未定乗数のサンプリングを長時間に渡って行い、ブラケットで示される時間平均を行う。これをいくつもの  $\xi$  に値について行い、求めた平均力  $f_{\xi}$  を  $\xi$  について積分することで自由エネルギープロファイルが求まる。求めたエネルギーのプロファイルから反応の活性化障壁を求めることが可能になる。

この方法では対象となる反応座標について拘束条件を課す必要があるため、反応経路を仮定する必要がある。そのため、あらかじめ反応経路が明らかになっていない化学反応については、現実的な活性化障壁の見積もりを行うために、異なる幾つかの反応経路についてシミュレーションを行い反応機構の考察を注意深く行うべきである。しかしながら、今考えているような固液界面における複雑な反応のシミュレーションは極めて複雑で、しかもシミュレーションの実行には非常に時間がかかるため、本研究では極めて少数の反応座標しか考慮することができなかった注目するプロトンと吸着水素との距離、プロトン-酸素間距離とプロトン-吸着水素距離の差)。今後、メタダイナミクス法やマルチカノニカル法などといったより効率的な自由エネルギーサンプリング手法の開発を行っていく必要があると考えられる。

#### 4. 研究成果

Herovsky、Tafel 過程による水素発生反応の反応経路を同定するために、様々な反応経路を調べ、その中で最もらしいもの（シミュレーションが比較的容易なもの）を探し出しブルームーンアンサンブル法により反応経路の詳細を調べた。

本研究では水/白金界面における水素発生反応における、プロトン吸着反応 (Volmer 過程) に続いて起こる水素分子の会合脱離過程



(Heyrovsky 過程)



(Tafel 過程)

を考えている。ここで  $\text{H}^*$  は吸着水素を示す。

真空中での水素分子の解離吸着のポテンシャルエネルギー面の類推から、自由エネルギーのエネルギーランドスケープは図1に示すようなものになっていると考えられる。これらの反応を起こすために、以下の拘束条件を考慮した。Heyrovsky 過程については、(i) プロトン中にヒドロニウムイオン ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) として存在するプロトンと酸素の間の距離 ( $d_{\text{OH}}$ ) と、注目するプロトンと吸着水素 ( $\text{H}^*$ ) の間の距離 ( $d_{\text{HH}}$ ) の差 ( $d_{\text{HH}} - d_{\text{OH}}$ ) と、(ii)  $d_{\text{HH}}$  にのみ拘束条件を考慮した。拘束条件 (i) を考慮した理由は以下である。 $d_{\text{HH}}$  にのみ拘束条件を課すと、反応経路に沿った正確な自由エネルギーを求めるために非常に細かく反応座標を刻む必要があるためである (図2(a))。一方、 $d_{\text{HH}} - d_{\text{OH}}$  に拘束条件を課せば反応経路に沿った細かいメッシュを刻む必要はなく、等間隔に拘束条件を課して効率的にシミュレーションが実行できると期待されるからである (図2(b))。一方 Tafel 過程では溶液中のプロトンは反応に関与しないため、 $r_{\text{HH}}$  についての拘束条件を課してシミュレーションのみ実行した。

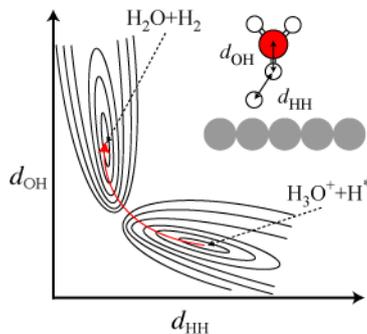


図1：水素分子発生/解離の自由エネルギーランドスケープの模式図と最低エネルギー経路 (赤線)。インセットに白金原子上の水素とヒドロニウムイオンを示す。グレー、赤、白の球はそれぞれ白金、酸素、水素原子を示す。

す。

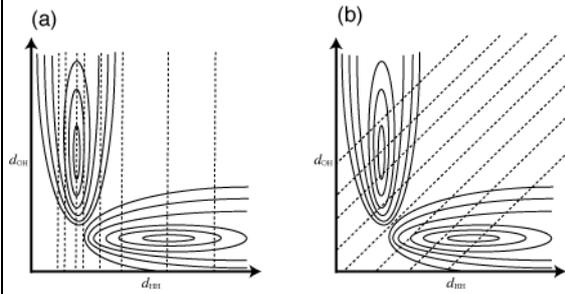


図2：エネルギーランドスケープの模式図と (a) 水素-水素距離、(b) 水素-水素距離と水素-酸素距離の差に沿った反応経路 (点線)

#### 計算結果

(1) Heyrovsky 過程

①  $d_{\text{HH}} - d_{\text{OH}}$  に拘束条件をかけた場合のシミュレーション

$d_{\text{HH}} - d_{\text{OH}}$  について  $0.500 \text{ \AA}$  から  $-0.375 \text{ \AA}$  の範囲で9つの値を考慮した。大きい値が反応物 ( $\text{H}^* + \text{H}^+$ ) に、小さい値が生成物 ( $\text{H}_2$ ) に対応する。これらの拘束条件のセットについて分子動力学シミュレーションを実行した。図3に Lagrange 未定乗数  $\lambda$  の時間変化を示す。 $r_{\text{HH}} - r_{\text{OH}} \leq -0.0937 \text{ \AA}$  において、シミュレーションの途中から  $\lambda$  が急激に減少していることが分かる。これは水素分子の生成ではなくプロトンの吸着反応に対応する  $\lambda$  の変化であることが分かった。図4にプロトン吸着過程のスナップショットを示す。この拘束条件について、いくつかの初期構造を用意してシミュレーションを行ったが、いずれも水素分子発生ではなくプロトン吸着が起こっており、水素-水素距離と酸素-水素距離の差は水素分子を発生させるための適切な反応座標ではないことが分かった。また、この結果から、プロトン吸着は活性化障壁が低く容易に起こる反応であり、水素発生反応の律速段階は Volmer 過程でなく、それに続いて起こる Heyrovsky あるいは Tafel 過程であることが示唆される。

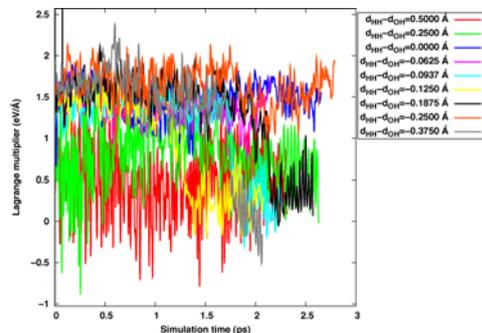


図3： $d_{\text{HH}} - d_{\text{OH}}$  に拘束条件をかけた Heyrovsky 過程の分子動力学シミュレーションにおける Lagrange 未定乗数  $\lambda$  の時間変化。

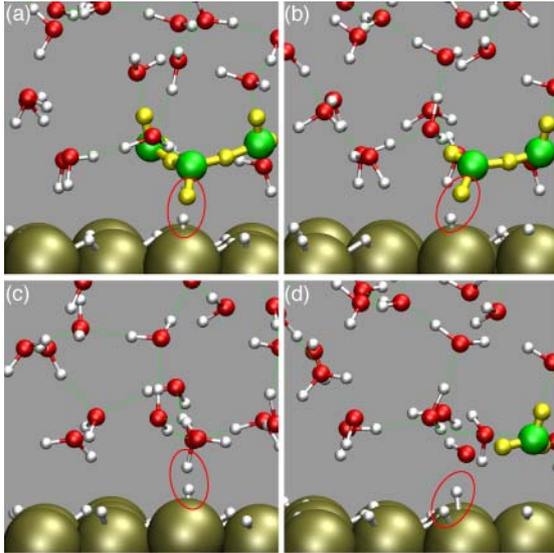


図4:  $d_{\text{HH}} - d_{\text{OH}}$  に拘束条件をかけた分子動力学シミュレーション中のプロトン吸着反応過程のスナップショット。

②  $d_{\text{HH}}$  に拘束条件をかけた場合のシミュレーション

次に  $d_{\text{HH}}$  を 2.00 Å から 0.75 Å まで徐々に変えながら、先と同様のブルームーン分子動力学シミュレーションを実行した。Lagrange 未定乗数の時間変化を図5に示す。 $d_{\text{HH}}$  が大きい場合、 $\lambda$  はシミュレーションの間一定の値の周辺で揺らいでいる。ところが

$d_{\text{HH}} = 0.775, 0.750 \text{ \AA}$  において、シミュレーション開始後 0.5ps 付近で  $\lambda$  が大きく減少していることが分かる。この大きな  $\lambda$  の変化は水素分子の発生に対応している。水素発生反応のスナップショットを図6に示す。各原子間距離でのシミュレーションにおける Lagrange 未定乗数を最後の 1ps で平均し求めた mean force とその積分によって得られる自由エネルギーのプロファイルを求めると

(図6)、遷移状態は  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}^*$  となっていることが分かった。また得られた反応の活性化障壁は約 2eV と極めて高いものとなった。現在のシミュレーションでは電圧を印可しておらず、この状況ではヒドロニウムイオンが電極と接した水の層ではなく第二層目に存在する確率が高い。そして、実際に起こっている反応は  $\text{H}_3\text{O} + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$  というよりは  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^* + \text{e}^-$  (あるいは  $\text{H}_5\text{O}_2^+ + \text{H}^* + \text{e}^-$ )  $\rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$  という逐次反応が起こっていると考えられる。つまり、約 2eV という非常に大きな活性化障壁は水分子中の OH ボンドの解離に要したエネルギーと捉えるべきであろう。

また、このシミュレーションで興味深いのは、水素分子が発生した後、即ち、プロトンが溶液中から無くなった直後に吸着水素が

脱離してヒドロニウムイオンが生成することである。現実の系でこのようなことが起きているのかどうか、現段階ではまだ分からないが、今後ますます詳細な解析を進めることにより界面での現象の深い理解が得られるものと期待される。

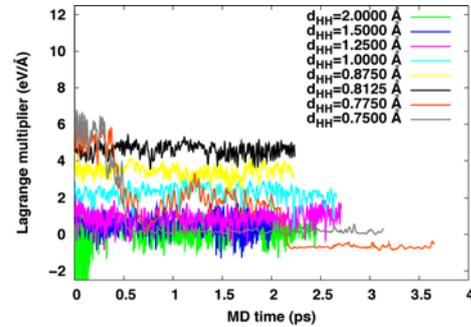


図5:  $d_{\text{HH}}$  に拘束条件をかけた Heyrovsky 過程の分子動力学シミュレーションにおける Lagrange 未定乗数  $\lambda$  の時間変化。

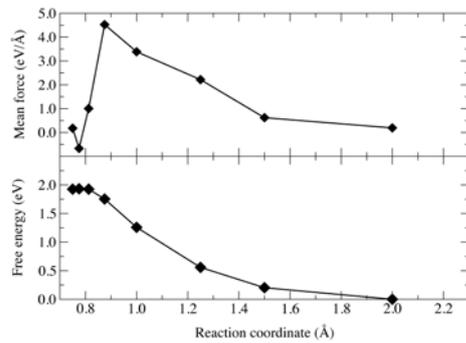


図6:  $d_{\text{HH}}$  に拘束条件をかけた Heyrovsky 過程の分子動力学シミュレーションにおける平均力と自由エネルギーの  $d_{\text{HH}}$  依存性。平均力の算出にはシミュレーションの最後の 1ps のデータを用いた。

(2) Tafel 過程

次に、電子移動を含まない Tafel 過程を考える。この反応にはプロトンが関与しないため、反応座標としては近接の吸着水素間の距離のみを考慮した。図7には  $r_{\text{HH}} = 0.8125 \text{ \AA}$  のブルームーン分子動力学シミュレーションのスナップショットを示す。シミュレーションを開始してまもなく、同一白金原子の上に二つの水素が吸着し、その後に水素分子として脱離する様子が見てとれる。わずかに大きい値である  $r_{\text{HH}} = 0.875 \text{ \AA}$  において、反応種である水素原子が脱離することなく同一白金原子上を揺らいでいることも分かったため、Tafel 反応の中間状態としては白金トップサイト上の  $\text{H}^* + \text{H}^*$  であることが示唆される。Heyrovsky 過程と同様に各  $r_{\text{HH}}$  で拘束条件付

き分子動力学シミュレーションを実行し、最後の 1ps でデータを平均し、平均力および自由エネルギーを求めたところ (図 8)、シミュレーションから示唆されたように白金トップサイト上の  $H^*+H^*$  が水素発生反応の中間体であることが分かり、活性化障壁は約 0.8eV となった。これは Skullasson らが nudged elastic band method を用いて求めた値に近いものであることも分かった。

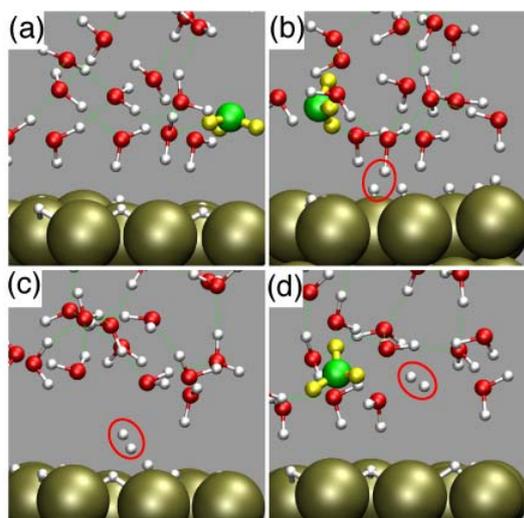


図 7:  $d_{HH}$  に拘束条件をかけた分子動力学シミュレーションにおける Heyrovsky 過程による水素発生反応のスナップショット。(a)  $d_{HH}=2.0 \text{ \AA}$  (b)  $d_{HH}=0.8125 \text{ \AA}$  (c)  $d_{HH}=0.775 \text{ \AA}$  (d)  $d_{HH}=0.750 \text{ \AA}$  反応の中間体は (b) である。

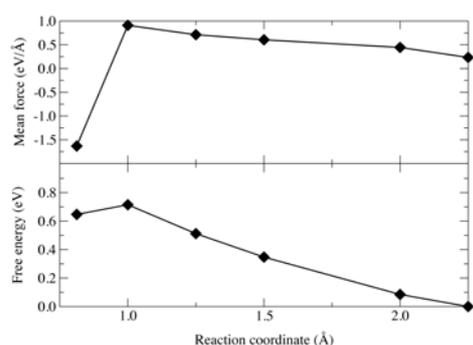


図 8:  $d_{HH}$  に拘束条件をかけた Tafel 過程の分子動力学シミュレーションにおける平均力と自由エネルギーの  $d_{HH}$  依存性。平均力の算出にはシミュレーションの最後の 1ps のデータを用いた。

#### 今後の課題

本研究で初めて固液界面における水素分子発生反応とその活性化障壁を見積もることに成功した。残念ながら、求めた活性化障

壁は実験値に比べて非常に大きいものとなってしまった。しかしながら、現在のシミュレーションにはまだ電圧印可の効果が含まれていない。特に Heyrovsky 過程については、電圧印可によりヒドロニウムイオンが界面に近づき、その結果、反応の活性化障壁が著しく現象することが期待される。また Tafel 反応については電圧印可 (電場) の効果は小さいことが期待されるが、吸着水素の安定性は被覆率に大きく依存するため、反応の水素被覆率依存性を検証することが重要であろう。上述のシミュレーションを継続していくことで水素発生反応機構の解明が大きく進展すると期待される。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. I. Hamada and Y. Morikawa, “A density-functional theory study of water on clean and hydrogen preadsorbed Rh(111) surfaces”, J. Chem. Phys. **134**, 154701-1-154701-8 (2011). (査読有)
2. Hamada, K. Lee, and Y. Morikawa, “Interaction of water with a metal surface: Importance of van der Waals forces”, Phys. Rev. B **81**, 115452-1-115452-6 (2010). (査読有)
3. I. Hamada, “A van der Waals density functional study of ice”, J. Chem. Phys. **133**, 214503-1-214503-4 (2010). (査読有)

[学会発表] (計 4 件)

1. 濱田幾太郎、 “ファン・デル・ワールス密度汎関数を用いた氷 Ih の研究”、日本物理学会 2010 年秋季大会 (2010 年 9 月 24 日) 大阪府立大学
2. 濱田幾太郎、Kyuhoo Lee、森川良忠、 “Interaction of water with a metal surface: Importance of van der Waals forces”, Psi-k 2010 Conference (2010 年 9 月 13 日, Berlin)
3. 濱田幾太郎、 “Interaction of water with a metal surface: Importance of van der Waals forces”, International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials (2010 年 6 月 4 日、大阪)
4. 濱田幾太郎、森川良忠、 “First-principles Study of Clean and Hydrogen Preadsorbed Rh(111) Surfaces”, ISSP11 (2009 年 10 月 13 日、千葉県生命の森リゾート)

5. 濱田幾太郎、森川良忠、“金属上への水吸着に対するファン・デル・ワールス力の影響”、日本物理学会 2009 年秋季大会（2009 年 9 月 25 日、熊本大学）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

濱田 幾太郎 (Hamada Ikutaro)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機

構・助教

研究者番号：80419465