

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23340089

研究課題名(和文)ドナー・アクセプター型界面電子移動過程のコンストレイントDFT第一原理解析

研究課題名(英文)Constraint DFT analysis of interfacial electron transfer between donor and acceptor

研究代表者

館山 佳尚 (Tateyama, Yoshitaka)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・グループリーダー

研究者番号：70354149

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,900,000円、(間接経費) 3,270,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は触媒・電池系の重要基本過程であるドナー・アクセプター間電子移動過程の電子・原子スケールでの定量的解析を実現するために、始状態と終状態を区別可能な「拘束スキーム」を導入したDFT計算手法の開発・確立に取り組み、さらに触媒・電池系内の固液界面の電解質-吸着子-基板系への適用を実行しました。本研究で開発された計算手法により界面電子移動過程に関する微視的理論が大きく進歩し、また触媒・電池系内の化学反応の微視的描像が確立し、高効率化に向けた指針がより明確になることが期待されます。

研究成果の概要(英文)：Interfacial electron transfer (ET) process plays a key role in a variety of catalysis, batteries and cells in the energy issues. To deal with such interfacial ET, a most crucial question is when and where the donor (acceptor) releases (accepts) electrons to (from) the electrode under the outer sphere ET regime. For the theoretical treatment, we addressed to develop novel density-functional-theory (DFT) based computational methods with introducing various types of constraint schemes in this project. For instance, we succeeded in development of a double-QM/MM (d-QM/MM) method, for donor-acceptor ET in condensed matter. We have also investigated the equilibrium states and chemical reactions around the solid-liquid interfaces in the dye-sensitized solar cells, lithium ion batteries, and photocatalysts for the applications, and found many new aspects. The outputs in this project will give many insights into science and technology of electron transfer reactions.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：物性基礎論 表面・界面物性 触媒・化学プロセス 化学物理 計算物理

1. 研究開始当初の背景

エネルギー・環境問題の解決に向けて、光触媒の反応効率や太陽電池の光電変換効率の向上を目指した研究が盛んに行われていました。それらに共通する重要基本過程が固体-液体界面における電解液、吸着子及び基板の間の酸化還元・電子移動過程です(図1)。この電子移動過程を理解しその制御指針を得ることは、これらの触媒・電池の効率向上の進展に必要不可欠です。しかしながら固液界面状態の実験観測はいまだに難しく、電子・原子スケールで何が起きているのかよくわかっていない状況でした。

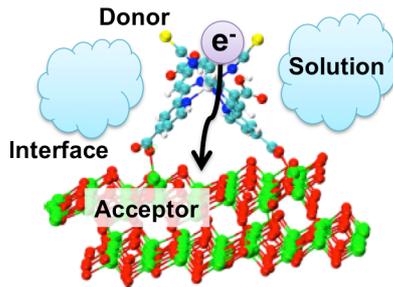


図1: 界面電子移動過程の概念図

このような問題に対し実験パラメータを必要としない密度汎関数理論(DFT)をもとにした第一原理計算アプローチは大きく期待されていましたが、電子移動に関する物理量を高精度に求める所までは至っていませんでした。ドナー(D)とアクセプター(A)の間の電子移動過程の反応速度  $k_{DA} = (2\pi/h) |V_{DA}|^2 F$  ( $V_{DA}$ は電子移動遷移行列、 $F$ はフランクコンドン因子)の計算では、有限温度における構造サンプリングが必要なこと、そして原則的に基底状態の理論である DFT では始状態または終状態のどちらかしか記述できないことなどがその大きな要因でした。

2. 研究の目的

本研究課題ではドナー(D)-アクセプター(A)間電子移動過程の電子・原子スケールでの定量的解析を実現するために、始状態と終状態を区別可能な「拘束スキーム」を導入した DFT 計算手法の開発・確立に取り組み、さらに触媒・電池系内の固液界面の電解質-吸着子-基板系へ適用して行くことを最終目標としました。これにより、界面電子移動過程に関する微視的理論が大きく進歩し、また触媒・電池系内の化学反応の微視的描像が確立し、高効率化に向けた指針がより明確になることが期待されます。

このような目標に向けて、以下の項目に取り組みました。

(1) 空間分割を用いた DFT 計算手法(例えば QM/MM 法など)について、その空間分割を利用して電子移動の始状態(D + A)と終状態(D+A)を区別することにより(図2)、電子移動に関する物理量を求める計算手法を開発または確立を行うこと。

(2) 従来の DFT 計算の単位胞の中にドナ

ー(D)領域とアクセプター(A)領域を設定し、各閉空間(領域)電子数に関する「拘束スキーム」を用いるタイプの DFT 電子移動計算技術の検討、吟味

(3) 上記の計算手法の実証計算を行うための、触媒・電池系の固液界面(電極-電解液界面)の平衡状態、化学反応探索。特に電子移動サイトになりやすい遷移金属錯体系を中心とした基礎的知見の獲得。

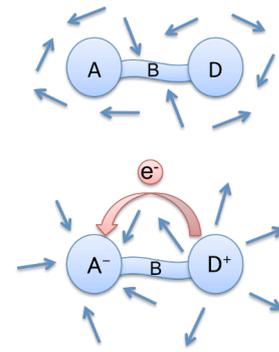


図2: donor-acceptor型電子移動過程の概念図

3. 研究の方法

下記の三項目に具体的に取り組み、実験結果または他手法の結果と比較しながら精度検証や物理的メカニズム解析を行いました。

(1) 空間分割第一原理計算手法については、量子的取り扱い(QM)領域と古典的取り扱い(MM)領域を分けた QM/MM 法の前者の領域を複数設定しドナーとアクセプターを記述するという新手法の開発と実証に取り組みました。また全体系を小さなフラグメントに分割して全て QM 計算を行う、フラグメント分子軌道(FMO)法の拡張版である FMO-LCMO 法を用いて、ドナーフラグメントとアクセプターフラグメント間の電子移動過程の記述も試みました。上記の計算手法では汎用的な DFT 計算において存在する自己相互作用エラーを回避するため、ハイブリッド汎関数の融合にも取り組みました。

電子移動過程に関する物理量として酸化還元自由エネルギー(酸化還元電位)( $\Delta\Delta$ )、再配置自由エネルギー( $\lambda$ )、電子移動活性化自由エネルギー( $\Delta\Delta^\ddagger$ )などの計算については、研究代表者らがこれまで開発してきたマカス電子移動理論と DFT 計算手法を融合したエネルギーギャップ法を用いました。また得られたフロンティア軌道の重なりから電子移動遷移行列  $V_{DA}$  を求めました。

(2) 閉空間電子数に関する拘束スキームを用いた第一原理計算手法は既に提案がされており、私たちはそれをドナー側に電子が局在した始状態とアクセプター側に電子が局在した終状態に区別して比較することにより、(1)と同様な方法で酸化還元電位などを計算することに取り組みました。

(3) 触媒・電池系の界面電子移動過程の解析に向けて、まず実際の光触媒、色素増感太陽電池、リチウムイオン二次電池中の固液界面近傍の平衡状態を DFT 計算と分子動力学サンプリングを組み合わせて求めました。さらに簡単な化学反応については、ブルームーン法などを用いて反応の自由エネルギー曲線まで求めました。

以上の計算は研究室計算機で開発をしつつ、最終的にはスーパーコンピュータを用いてシミュレーションしました。

#### 4. 研究成果

空間分割第一原理計算手法を利用した拘束スキームの開発については、マルチ QM/MM 法・ダブル QM/MM 法を完成させ、本研究課題の主要目的を達成しました（論文投稿済、現在審査中）。

ドナー・アクセプター間の外圏型電子移動を対象に、ドナーと第一溶媒和圏およびアクセプターと第一溶媒和圏をそれぞれ独立な QM 領域として設定し、それぞれの領域に明示的な電子数（酸化状態、還元状態）およびスピン多重度（singlet, triplet など）を指定して量子力学(QM) 計算を実行できるようにしました。それ以外の部分は古典力場 MM として扱うことにしました。QM 領域と MM 領域の静電相互作用はより精度の高い electrostatic embedding を用いています。また本研究では簡便な subtractive スキームを用いしましたが、頻用されている additive スキームも適用可能となっています。酸化還元・電子移動過程については、Marcus 電子移動理論および近年研究代表者らが開発した DFT エネルギーギャップ法を用いて酸化還元電位（反応自由エネルギー）、再配置自由エネルギーなどを求めるよう設計されています。

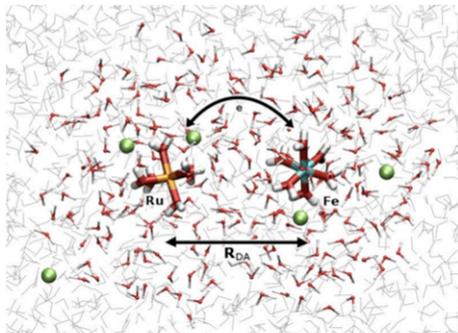


図3: ダブルQM/MMの模式図。水中の Ru<sup>2+/3+</sup> と Fe<sup>3+/2+</sup> の間の電子移動(距離 R<sub>DA</sub>)を示している。各陽イオンと対応する第一水和圏をQM領域として定義している。

本計算手法はドナー・アクセプター間の距離に依存した酸化還元反応物理量を計算できる特徴を有しています。また QM 領域には様々な (DFT の様々な汎関数は勿論 MP2 や CASSCF などの高精度計算技術も含めた) QM 計算手法と古典力場(MM) 計算手法 (Amber, Charm など) の組み合わせを可能にし、遷移金属錯体が関連する幅広い酸化還元反応に対する高精度計算が可能になっています。この計算手法は研究室プログラム QMS に導入し、公開準備を行っている所です。

ダブル QM/MM 法の実証として遷移金属イオン (Ru<sup>2+/3+</sup>, Fe<sup>2+/3+</sup> など) の酸化還元・電子移動反応に関する物理量-酸化還元電位・再配

置自由エネルギー・電子移動遷移行列・電子移動反応定数-を希薄極限、領域接触極限および中間領域に対して計算しました。それらのドナー・アクセプター間距離依存性を図4に示します。酸化還元電位は外圏型の範囲では距離依存性がほとんどないことが明らかになりました。一方再配置自由エネルギーはマーカス理論が予測する 1/r の距離依存性があることが示されました。これらは前者が第一水和圏を中心に、後者はより広い範囲の溶媒緩和によって支配されることを明示しています。これらの計算値から、領域接触極限において電子移動反応定数は  $5 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$  程度になることが求められ、実験値  $7.9 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  とまずまず一致することが示されました。

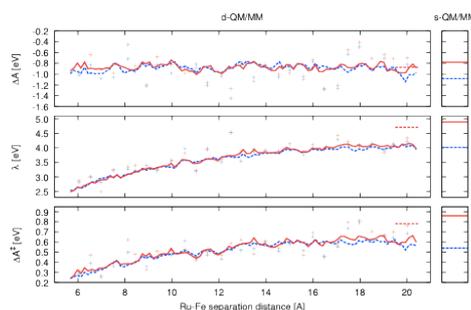


図4: ダブルQM/MM方による水中の Ru<sup>2+/3+</sup> と Fe<sup>3+/2+</sup> の間の電子移動の酸化還元電位（自由エネルギー）、再配置自由エネルギー、活性化自由エネルギーの距離 R<sub>DA</sub> 依存性。

本計算手法は原理的に界面スラブと溶質分子をドナー・アクセプターに指定した固液界面の電子移動反応の自由エネルギーの観点からの取り扱いを可能にするものとなっており、今後固液界面で起こる酸化還元反応機構の解明へと展開していく予定です。

ダブル QM/MM 法は全ての原子を露に取り扱う方法ですが、溶媒緩和の部分については分極連続媒体 (PCM) 近似が適用可能な場合もあります。特に内圏型の電子移動反応の場合、あるいは化学結合変化が伴うような電子移動反応の場合、計算コストの観点から PCM 利用による見積もりが可能であれば非常に役に立ちます。そこで、熱力学サイクルと PCM 近似を組み合わせた有機溶媒中の酸化還元反応自由エネルギーの計算法についても検証を行いました。色素増感太陽電池への展開を考えて、典型的なアセトニトリル電解液中のヨウ素メドイエーターの様々な酸化還元反応について調べました (図5)。また最近提案された Co 錯体についても解析しています。その結果、この手法が非プロトン性の溶媒における酸化還元反応自由エネルギーを十分な精度で記述できることを実証しました。本研究は J. Phys. Chem. Lett. に掲載されました。

FMO-LCMO 法は各フラグメントの電子状態から全系のフロンティア軌道を簡便に求める計算手法で、それらの軌道を用いることでドナー・アクセプター間の電子移動を記述す

るというのがターゲットとなっています。これについては、まずドナー領域およびアクセプター領域が複数フラグメントにしみ出した場合でも精度よく取り扱えるよう、高次のフラグメント間相互作用（3体項）を考慮した計算プログラムの開発に取り組みました。これを中規模の分子に適用し、全系を1つの単位胞として計算した場合と比較した結果、この3体項を取り込んだ計算が特に広がった電子軌道についてより精度よく記述することが示されました。この研究内容は *J. Chem. Phys.* に掲載されました。現在はダブル QM/MM 法同様、ドナー・アクセプターフラグメントの取り扱いに取り組んでいる所です。

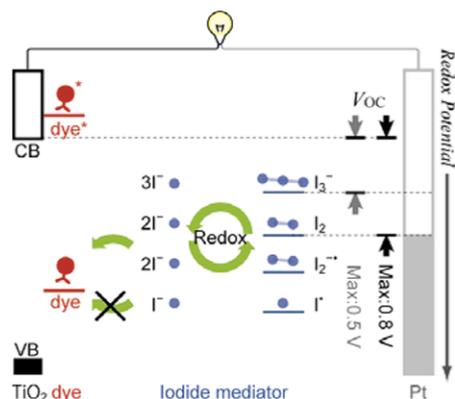


図5: 熱力学サイクル法と分極連続媒(PCM)近似を用いたDFT計算による色素増感太陽電池で典型的に用いられるアセトニトリル電解液中のヨウ素分子の酸化還元電位。

閉空間電子数に対する拘束スキームを用いた電子移動反応のDFT-MD解析については、研究協力者である J. Blumberger 博士らが開発しているプログラムについてまず精度検証を行いました。その結果、移動する電子波動関数の広がりによって計算の収束性が悪くなる問題が発生し、その解決に現在も取り組んでいます。この方向性については今後さらなる検証が必要な状況となっています。

以上はドナー・アクセプター間の電子移動反応をDFTレベルで取り扱うための計算手法開発に関する結果でしたが、その一方で応用先として考えている色素増感太陽電池系、光触媒系、リチウムイオン電池系の固液界面状態あるいは電解液の還元反応などの微視的描像を得ておくことも実証計算の観点から重要となります。色素増感太陽電池については  $\text{TiO}_2$  電極上の Ru 色素吸着、アセトニトリル電解液との界面、そして  $\text{TiO}_2/\text{Ru}$  色素/電解液界面すべての組み合わせについて構造、電子状態および光吸収に関する解析を世界に先駆けて行いました。それらの研究は *J. Phys. Chem. Lett.* や *J. Phys. Chem. C* に掲載されました。

また最終年度にはリチウムイオン電池の安全性に深く関わる負極近辺の電解液の還元分解について、DFT-MD サンプリングおよび自由エネルギー計算を用いた解析も世界に先駆けて実行しました。本研究では電子移動

終状態後の化学反応に着目した訳ですが電解液分解に関する様々な新しい知見を見出すことに成功しました。それらの研究内容は *J. Am. Chem. Soc.* に掲載されました。

色素増感太陽電池およびリチウムイオン電池は勿論光触媒系についても、界面におけるドナー・アクセプター間電子移動反応を取り扱える準備ができたと考えられます。今後は本研究課題で開発した理論計算手法をもとにして、実在する電池・触媒系の微視的メカニズムの探索へと研究を進めて行く予定です。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 22 件)

(1) Y. Tateyama, M. Sumita, Y. Ootani, K. Aikawa, R. Jono, L. Han, and K. Sodeyama, Acetonitrile solution effect on Ru N749 dye adsorption and excitation at  $\text{TiO}_2$  anatase interface, *J. Phys. Chem. C*, in press (2014). 査読有

DOI: 10.1021/jp5004006

(2) Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, and A. Yamada, Unusual Stability of Acetonitrile-Based Superconcentrated Electrolytes for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 2112-2118 (2014). 査読有

DOI: 10.1021/ja4124175

(3) K. Ushirogata, K. Sodeyama, Y. Okuno, and Y. Tateyama, Additive Effect on Reductive Decomposition and Binding of Carbonate-Based Solvent toward Solid Electrolyte Interphase Formation in Lithium-Ion Battery, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 11967-11974 (2013). 査読有

DOI: 10.1021/ja405079s

(4) T. Kobori, K. Sodeyama, T. Otsuka, Y. Tateyama, and S. Tsuneyuki, Trimer effects in fragment molecular orbital-linear combination of molecular orbital calculation of one-electron orbitals for biomolecules, *J. Chem. Phys.* **139**, 094113 (2013). 査読有

DOI: 10.1063/1.4818599

(5) F. Geng, R. Ma, A. Nakamura, K. Akatsuka, Y. Ebina, Y. Yamauchi, N. Miyamoto, Y. Tateyama, and T. Sasaki, Unusually Stable ~100-Fold Reversible and Instant Swelling of Inorganic Layered Materials, *Nat. Comm.* **4**, 1632 (2013). 査読有

DOI: 10.1038/ncomms2641

(6) R. Jono, M. Sumita, Y. Tateyama, K. Yamashita, Redox Reaction Mechanisms with Non-triiodide Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells by Redox Potential Calculations, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**,

3581-3584 (2012). 査読有

DOI: 10.1021/jz301589a

(7) M. Fronzi, S. Cereda, Y. Tateyama, A. De Vita, E. Traversa, Ab initio investigation of defect formation at ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> interfaces, Phys. Rev. **B86**, 085407 (2012). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.86.085407

(8) K. Sodeyama, M. Sumita, C. O' Rourke, U. Terranova, A. Islam, L. Han, D. R. Bowler, and Y. Tateyama, Protonated Carboxyl Anchor for Stable Adsorption of Ru N749 Dye (Black Dye) on a TiO<sub>2</sub> Anatase (101) Surface, J. Phys. Chem. Lett. **3**, 472-477 (2012). 査読有

DOI: 10.1021/jz201853n

(9) M. Sumita, K. Sodeyama, L. Han, and Y. Tateyama, Water contamination effect on liquid acetonitrile / TiO<sub>2</sub> anatase (101) interface for durable dye-sensitized solar cell, J. Phys. Chem. C **115**, 19849-19855 (2011). 査読有

DOI: 10.1021/jp206901f

[学会発表] (計 2 4 件)

(国際会議招待講演)

(1) Yoshitaka Tateyama, "Theoretical study on structures and electronic states of boron-doped diamond (BDD) electrode/water interfaces", International Symposium on Diamond Electrochemistry, 18-19 March 2014, Keio University Japan.

(2) Yoshitaka Tateyama, "Novel mechanism of reductive decomposition of electrolyte in LIB: A DFT free energy analysis on K(京) computer", MANA International Symposium 2014, 5-7 March 2014, Epochal Tsukuba, Tsukuba, Japan

(3) Yoshitaka Tateyama, "Additive effect on reductive decomposition and binding of carbonate-based electrolyte in Lithium ion battery: A DFT free energy analysis" TNT Japan 2014, 29-31 January 2014, Tokyo Big Sight, Japan

(4) Yoshitaka Tateyama, "DFT-MD Studies on Redox Reactions on Solid-Solution Interfaces in Battery and Solar Cell", 5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, 2 - 6 Dec. 2013, Todai-ji Culture Center, Nara, Japan.

(5) Yoshitaka Tateyama, "DFT-MD Analysis of Redox Reaction at Solid-Electrolyte Interface in Battery and Solar Cell", The 16th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (Asian-16), 28-30 October 2013, Jiuhua Resort & Convention Center VIP building, Beijing, China.

(6) Yoshitaka Tateyama, "DFT-MD Analysis of Redox Reactions at TiO<sub>2</sub>/Solution

Interfaces in Photocatalysis and Dye Sensitized Solar Cell", German-Japanese International Workshop, "structure and control of interfaces", 08-10 January 2013, Magnus House (DPG), Berlin, Germany.

(7) Yoshitaka Tateyama, "DFT approaches to semiconductor/oxide-solution interfaces for catalysts and solar cells", MASP 2012 23 June-13 July 2012, ISSP, The University of Tokyo, Japan.

(8) Yoshitaka Tateyama, "First-Principles Study on Semiconductor Electrode/Liquid Interfaces for Photocatalysis and Dye-Sensitized Solar Cell", Fourth International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, 31 Oct. - 2 Nov., 2011, Osaka University Nakanoshima Centre, Japan.

(国内会議招待講演)

(9) 館山佳尚, 酸化物-溶液界面の酸化還元反応の理論解析、日本物理学会第69回年次大会・領域7・9合同シンポジウム、2014年3月27-30日、東海大学

(10) 館山佳尚, 京で行う充電池材料開発～スマホから電気自動車まで～スーパーコンピュータ「京」を知る集い in 熊本、2014年2月15日、熊本テルサ

(11) 館山佳尚, 京コンピュータ上での第一原理分子動力学計算を用いたリチウムイオン二次電池の電解液化学反応とSEI形成過程の微視的解析、日本化学会電気化学ディビジョン化学電池材料研究会第33回講演会 2013年12月18日、東京理科大学

(12) 館山佳尚, 「京」を用いたLIB電解液の還元分解から膜形成にいたる過程の反応解析、第7回CMSI産官学連続研究会、2013年11月21日、秋葉原ダイビル

(13) 館山佳尚, 固液界面の酸化還元過程に関する第一原理計算解析、表面科学学術講演会、2012年11月20-22日、東北大学片平キャンパス

(14) 館山佳尚, 第一原理計算によるTiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O界面の原子スケール解析、第110回触媒討論会、2012年9月24-26日、九州大学伊都キャンパス

(15) 館山佳尚, TiO<sub>2</sub>/水界面の電子・正孔状態に関する第一原理計算解析、ISSPワークショップ「表面・界面における輸送と変換」2012年7月13, 14日、東京大学物性研究所

(16) 館山佳尚, TiO<sub>2</sub>/溶液界面の界面構造・電子状態: 光触媒・色素増感太陽電池の微視的機構解明に向けて次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発連続研究会: 燃料電池No.5、2011年12月27日、兵庫県立大学ポートアイランドキャンパス

(17) Yoshitaka Tateyama, Equilibrium Structures and Electronic States of TiO<sub>2</sub>/Solution Interfaces for Dye-Sensitized Solar Cell and Photocatalysis: DFT-MD Sampling Analysis

第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム、2011 年  
12 月 21 日、横浜市情報文化センター  
(18) 館山佳尚、固液界面反応に向けた第一  
原理計算解析：色素増感太陽電池を中心に  
東京大学物性研究所短期研究会「エネルギー  
変換の物性科学」、2011 年 11 月 15 日、東京  
大学物性研究所

[その他]

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/group/nscs/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

館山 佳尚 (TATEYAMA, Yoshitaka)

物質・材料研究機構・国際ナノアーキテク  
トニクス研究拠点・グループリーダー

研究者番号：70354149

### (2) 研究分担者

袖山 慶太郎 (SODEYAMA, Keitaro)

京都大学・触媒・電池元素戦略ユニット・  
特定研究員

研究者番号：40386610

### (3) 研究分担者

隅田 真人 (SUMITA, Masato)

物質・材料研究機構・NIMS ポスドク研究員

研究者番号：30512587

(平成23年度まで)