

平成 22 年 6 月 25 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19340077
 研究課題名（和文） 電子移動を伴う化学反応を追う：電極／水溶液界面での第一原理シミュレーション
 研究課題名（英文） First principles simulation of electrochemical reaction at metal/water interface
 研究代表者
 大谷 実（OTANI MINORU）
 独立行政法人産業技術総合研究所・計算科学研究部門・研究員
 研究者番号：50334040

研究成果の概要（和文）：第一原理分子動力学シミュレーション手法を用いて、電気化学反応のシミュレーションを行った。固液界面における電子移動反応・界面構造の変化・吸着状態の変化など、電圧を印加した界面に特有な物理が多数明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Based on the first-principles molecular dynamics simulations, we have elucidated many physical phenomena under applied bias potential to the electrode/electrolyte interface. Especially, we have studied electrochemical reactions on the interface, structure of electric bilayer and variation of the vibration frequency adsorbed atoms and molecules.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2008 年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2009 年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
年度			
年度			
総計	13,400,000	4,020,000	17,420,000

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：固液界面、電気化学反応、燃料電池、分子動力学、シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

エネルギー・環境問題への関心の高まりから、再生可能エネルギーの有効利用を目指した取り組みが盛んに行われている。特に、燃料電池は排出物が水だけであることから究極のクリーンエネルギーとして注目を集めている。

燃料電池の実用化へ向けては、性能・耐久性の向上が必要である。特に資源の偏在が著しいプラチナ(Pt)などの希少金属を用いた電極

触媒の量を如何に減らすことができるかが重要な課題である。

電極触媒の開発では微粒子化、コアシェル化や合金化などが行われるが、試行錯誤的な実験的方法が主であり、理論シミュレーションによって電気化学反応の背後にある物理を抽出して、課題を解決する事が強く求められている。

しかし、理論的に電気化学反応の詳細を明らかにする事は簡単ではなかった。電極反応が

起こっている固液界面では電気二重層が形成されている。表面から離れた領域では溶質イオンが分布し、電極が生み出す電場によって二重層を形成しようとする力と、熱運動による拡散で溶質イオンが均一にバルク相に広がろうとする力がつりあっている領域である。この領域で電場は完全に遮蔽されてポテンシャルの勾配はなくなる。この電気二重層の定性的なモデル(Gouy-Chapman モデル)が提案されてから約 100 年が経過するが、いまだに電気二重層の微視的な理解および電気化学反応の反応機構は明らかにされておらず、電気化学における 100 年来の未解決問題である。

電気二重層の微視的な理解の為に電極表面における水の構造を明らかにする必要がある。近年、実験技術の進歩により固液界面での水の構造がようやく明らかになってきた。そこでは電極表面と弱く相互作用する水分子が氷のような規則構造を持つことが明らかになり、さらに電圧を印加することにより、バルク相における密度よりも高い密度の水が電極表面付近に存在し、層状構造をとる事が明らかになった。つまり、電極表面の水は従来のバルク相の水とは異なる環境に置かれている。この事は電極表面上の水を扱う場合には、経験的なモデル計算では不十分であり、金属電極と水分子を量子力学的に扱う必要があることを示している。

現在、この系を扱う現実的な計算手法は密度汎関数法を元にした第一原理分子力学シミュレーションであるが、電圧が印加された電極表面のシミュレーションは行われていなかった。その理由は、従来の計算手法では固液界面に存在する大きな電位勾配および静電ポテンシャルの原点(V)を計算モデルに取り込む方法が確立されていなかったという点が挙げられる。

本研究開始の 1 年前にこれらの問題点を解決する新たな手法が開発された。これにより、実験のみならず理論的な計算手法も合わせて発展し、第一原理シミュレーションを用いて電極反応の微視的機構を解明する土台が整ったといえる。

2. 研究の目的

従来、計算が不可能であった電圧を印加した固液界面における電気化学反応を、第一原理シミュレーション法を用いて明らかにする。固液界面における吸着原子の振動状態や界面構造の電圧依存性を明らかに、動作電極中の界面で起こっている現象を微視的に理解する。

反応の自由エネルギーや活性化エネルギーを求める計算手法の適用を行い、計算手法の整備を進める。

3. 研究の方法

本研究遂行にあたっては以下の計算手法を用いる。

(1)第一原理分子力学シミュレーション
第一原理計算法とは原子に働く力を古典的な力場から求めるのではなく、量子力学的な方程式を解くことによって求める方法である。得られた力を基に原子の運動方程式を解き系を時間発展させる手法を第一原理分子力学シミュレーション法という。原理的には原子番号、初期の原子配置と温度を与えれば、正確に原子の運動をシミュレートできる方法である。

(2)有効遮蔽媒質 (Effective screening medium: ESM)法

電極反応とは、電極と溶液の界面で起こる電気化学反応である。外部から電位を制御して反応を起こす点が普通の化学反応と大きく異なる点である。外部から印加された電場は溶液やイオンに遮蔽されて、電極と溶液の界面に集中する。界面付近の電場が急峻に変化する領域をヘルムホルツ層といい、この電場が電極反応を駆動する。また、溶液内部に向けて緩やかに電場が遮蔽される領域を拡散層という(図 1(a)(b)参照)。このように反応が起こる舞台は外場と溶液やイオンの動きが絡み合った複雑な固液界面であるが、電極反応を理解するためには、これらを正確に表現する必要がある。また、電極反応は電子移動を伴う酸化還元反応であるために、量子力学に基づいて電子状態を記述する必要がある。現時点でこのような複雑な系を扱うことのできる手法は前述の第一原理分子力学シミュレーション法であるが、最近まで電極反応を直接シミュレートすることは困難であった。

我々は、これらの問題点を解決し、第一原理計算手法の枠内で、固液界面に電圧を印加する計算手法(有効遮蔽媒質(Effective Screening medium: ESM 法))を開発した。従来の計算手法では図 1(b)のように右と左のポテンシャルの高さが違う系を扱う事が難しかったが、ESM 法では右と左にそれぞれ別の境界条件を課す事が可能なため、補正や近似をする事なしに計算を行う事が可能である。

(3)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ブルームーン・アンサンブル法である。

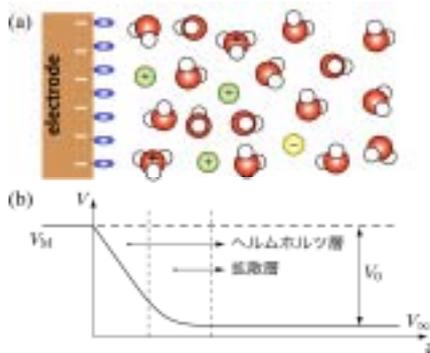


図1 電気二重層の概念図．電圧が印加された電極-溶液界面の、(a)水、電解質イオン、の分布、(b)静電ポテンシャルプロファイル． V_{st} 、 V 、 V_{sc} はそれぞれ電極の静電ポテンシャル、溶液バルク領域の静電ポテンシャルおよび印加電圧を示す．

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 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法である。

4. 研究成果

(1)電気化学の第一原理シミュレーション

本研究では Pt 電極上における水素発生反応のシミュレーションを行った．

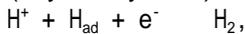
水素発生反応は、水溶液中のプロトンが電極表面で電子を受け取って水素原子として吸着する過程(Volmer 過程)



および、二つの吸着水素が会合脱離する過程(Tafel 過程)



あるいは吸着水素と水溶液中のプロトンが直接結合して水素分子として脱離する過程(Heyrovsky 過程)



によって起こっていると考えられている．

本研究では Volmer 過程のシミュレーションを行った．図2に計算セルとESM法のセッティングを示す．シミュレーションの温度は80度である．

電圧を印可しながらシミュレーションを行うと、約5.3psで図3の様にヒドロニウムイオンから水素原子が白金の表面に吸着するフォルマー反応が観測された．詳しい解析を行うと確かに電子移動反応が起きていることも示された．このように直接電圧を印可しながら分子動力学シミュレーションを行ったのは世界で初めてである．現在では、実際に水素が発生する所までシミュレーションが可能であり、活性化エネルギーなどの実験と対応付けられる物理量の計算も可能にな

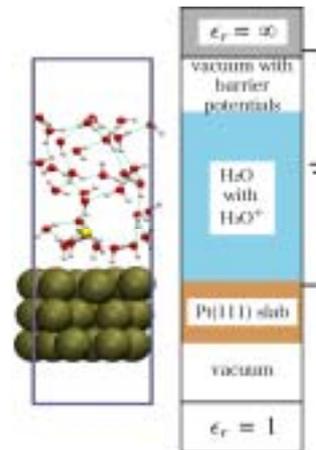


図2.水/Pt(111)界面モデル．それぞれの球の色は、金：Pt，赤：酸素，白：水素，黄：ヒドロニウムイオンの酸素の各原子を表す．緑の点線は水素結合を示す．右図は計算セルとESMの概略図．

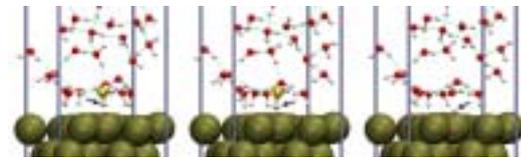


図3.水素吸着反応の様子(左 右)．矢印の先の水素原子が白金表面に吸着している．

っている．

(2)電圧を印加した固液界面の構造

まず、中性のPt-水界面の構造を調べるためにヒドロニウムイオンのない界面を計算した．この界面構造をw/oH⁺(pzc)と呼ぶ．pzcはpotential of zero chargeの略であり、Pt表面に注入電荷も誘起電荷がないことを表す．図4(a)にw/oH⁺(pzc)界面の接触層(Pt表面から約5Å以内)に存在する水分子の角度分布関数g(cosθ,)を示す．図4(e)に角度θの定義が示してある．θ₃は水分子のダイポールモーメントの方向である．θとθ₃はそれぞれ、Pt表面の法線nとダイポールのなす角、θ₃軸に対するHOH面の回転角である．分布関数を見ると(cosθ,)=(0.6, 90°)の所に顕著なピークG1があることが分かる．図4(d)から分かるようにG1は酸素のローンペアがPt表面に向けた配置であり、中性のw/oH⁺(pzc)界面ではG1配置の水分子が最安定構造である．G1ピーク以外に顕著なピークはなく、すべての角度領域においてブロードな広がりを見せている．このことは、接触層のG1配置以外の水分子はランダムに配向していることを示している．

次に電圧印加による界面構造の変化を見るために、系にヒドロニウムイオンを導入して、電圧を印加するシミュレーションを行う．図4(b), (c)にそれぞれ0.04Vと0.81Vの時の分布関数を示す．ここで、電圧はw/oH⁺(pzc)界面からの電位差で定義してある．これらの

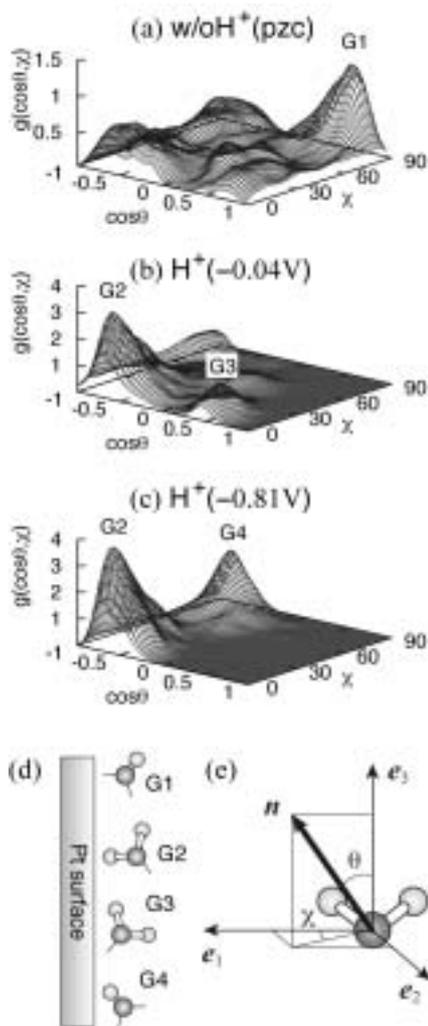


図 4. 接触層の水分子の角度分布関数 $g(\cos\theta, \chi)$. (a) $w/oH^+(pzc)$ 界面, (b) $H^+(-0.04V)$ 界面及び(c) $H^+(-0.81V)$ 界面. (d) 典型的な (θ, χ) のPt上の水分子配置. (e) 角度 θ, χ の定義. n はPt表面の法線ベクトルを表す. 約1psの平衡化の後に4psのシミュレーションを行い統計平均を取った.

構造を $H^+(-0.04V)$, $H^+(-0.81V)$ 界面と呼ぶ. $-0.04V$ の時の $g(\cos\theta, \chi)$ を見ると G1 ピークが消失していることが分かる[図 4(b)]. これは電圧印加により Pt 表面が負に帯電したために, 弱く負に帯電している酸素原子が反発し G1 構造が不安定になったからである. また, 電圧印加により G2 ピークが大きく成長していることが分かる. これは, 水分子が水素原子を Pt 表面側に向けて安定化するからである. 負電圧がそれほど大きくないために, 反対向きの G3 構造もわずかに残っている. 電圧を $-0.81V$ でシミュレーションを行うと, 図 4(c)を見ると明らかなように G3 構造も消失する. つまり, 負電圧を大きくしていくに従って $\cos\theta > 0$ の領域の分布は減少して消失する. これは, 電圧印加による外部電場を水

分子が回転して遮蔽するためであり, 接触層の水分子は $-0.81V$ では完全に水素原子を Pt 表面に向けた構造 ($\cos\theta < 0$)を取る. ピーク構造を見ると G2 と G4 構造のみが顕著なピークを持っている. 表面垂直方向の分布を計算すると, バイレイヤー構造になっており, Pt 表面に近い層は G2 構造で形成され, 遠い層は G4 構造で形成されていることが分かった. 表面平行方向の構造を見ると, G2 構造が G4 構造を介して水素結合でつながっており, きれいな水素結合ネットワークができていることが明らかになった. つまり, 負電圧を印加すると接触層の水は外場を遮蔽しながら, 表面平行方向に二次的な水素結合ネットワークを形成する. このように接触層の構造は電圧印加にともない大きく変化するが, 密度も同時に変化する. 水分子の数から密度を見積もると, 電圧が低い場合は 1.3 g/cm^3 , 高い場合には 1.7 g/cm^3 となり, 電圧を印加することにより接触層の水の密度が増大することが分かった. このような現象は, 電気化学的に電位制御した金属電極と水溶液との界面に対する表面 X 線回折の実験でも実際に観測されており, Ag 電極上で 1.4 g/cm^3 , Cu 電極上で 1.7 g/cm^3 と報告されている.

(3)Pt 電極界面での水素吸着状態

電気化学反応において Pt 電極表面上での水素発生反応は最も基本的な反応としてこれまで良く研究がなされてきている. またこの反応は燃料電池の水素極における水素分子の酸化反応の逆反応でもあり, 応用上も重要である. その微視的の反応機構, 特に電極界面での原子レベルでのダイナミクスは, 最近の高速計算機を用いた第一原理シミュレーションにより最近になって急速に解明が進んでいる.

水素は二つの吸着状態が有ると考えられてきた. 一つは, 水素発生反応の可逆電極電位よりも高い電位で表面に比較的強く吸着する UPD(under-potential deposited) 水素 (H_{UPD})で, もう一つは, より可逆電極電位よりも低い電位でより弱く吸着する OPD(over-potential deposited)水素 (H_{OPD})であり, H_{OPD} は水素発生反応の中間体であると考えられている. この H_{OPD} について, 振動分光を用いて観測されてきた.

本研究では, Pt(111)表面上の水素の吸着状態について, 電場効果, 溶媒効果, および, 水素の被覆率の影響について調べた.

1ML 以下では fcc-hollow サイトが安定で H_{UPD} に対応し, atop サイトの水素は H_{OPD} に対応する. atop サイトの水素の Pt-H 伸縮振動モードは計算では $2200 \sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ であり, 実験的に観測される 2090 cm^{-1} のモードと良く対応している. この振動モードの大きな電位依存性については, 電場効果, 溶媒効果ともに実験を説明し得るものではなく, 水素の被

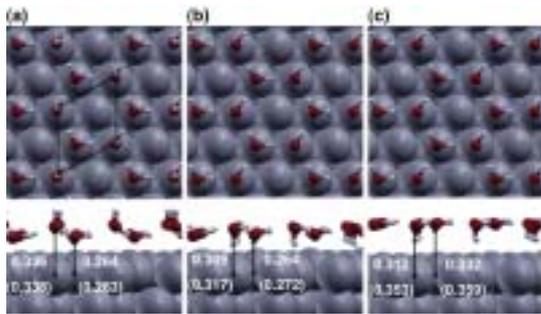


図 5 . 水パイレイヤーの構造.(a)H-up、(b)buckled H-down、(c)flat H-down.図中の数字はPBE汎関数を用いて最適化した構造でのO-Rh垂直距離.

覆率依存性が大きな要因となっていることが明らかとなった.

(4)電極 / 水界面におけるファン・デアワールス力の影響

金属表面と水の相互作用は腐食、不均一触媒、電気化学などで重要な役割を果たすため、その相互作用の微視的理解は水/金属電極界面における化学過程を理解する上で本質的に重要である。そのため、表面科学、あるいは電気化学的アプローチにより界面における水の構造と電子状態の研究が精力的に行われている。

本研究では Dion らによって開発されたファン・デル・ワールス密度汎関数 (vdW-DF) を Rh(111) 表面に吸着した水パイレイヤーに適用し、水・金属相互作用におけるファン・デル・ワールス力の役割と水の構造に対する影響を詳細に調べた。

まず、(3x3)構造を持つ、Rh(111)表面に吸着した水パイレイヤーの計算を行った(図5)。水パイレイヤー構造では表面に平行に寝たものと表面垂直方向をOHボンドが向いたものの二種類の水分子があり、それらの高さが一般的には異なるが、H-down構造の中にはそれらの二種類の水の高さがほぼ同じものもGGA計算で準安定構造として見つかった。次に、水・金属相互作用におけるファン・デル・ワールス力の役割を明らかにするために、水モノマーを水パイレイヤーから抜き出し、水・基板相互作用エネルギーを水の真下にあるRh原子と水分子中の酸素原子の間の距離の関数として計算を行った。相互作用エネルギーへの非局所相関項の寄与を ΔE_c^{nl} 、それ以外の項を ΔE^{vdW0} と表した。即ち ΔE^{vdW0} は非局所相関の寄与を含まない相互作用エネルギーである。図6(a)から明らかなように、非局所相関、即ち、ファン・デル・ワールス力がなければ水は表面に吸着しないことが分かる。

本研究により、水分子の吸着において、Pauli反発が孤立電子対の軌道混成によるエネルギー利得を大きく上回り、斥力的相互作用が

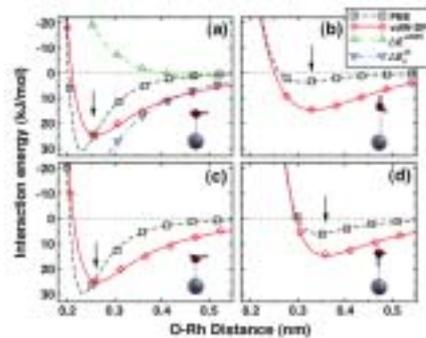


図 6 . 水モノマーと Rh(111)基板との相互作用エネルギー.

支配的となり、水分子の吸着は非局所相関に由来するファン・デル・ワールス力が担っていることが分かった。さらに図2(b)、(d)で示した水分子は本質的に基板との軌道混成の無いものであるが、これらの分子と基板との間にファン・デル・ワールス力による引力的相互作用があることが分かった。このような引力的相互作用はGGA計算には入っていないため、GGAとvdW-DFで異なる安定構造を予言したと考えられる。従って、正しい水のパイレイヤー構造を予言するためには、ファン・デル・ワールス力を正確に記述することが本質的に重要である。

(5)ブルームーンアンサンブル(BM)法の固液界面への適用

電気化学反応の反応障壁を計算する事は実験との比較を行う上でも非常に重要である。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ある。本研究では、BM法の適用可能性も含めてノウハウの蓄積を行うために、Heyrovsky反応にBM法を適用してシミュレーションを行った。

本研究では、プロトン中にヒドロニウムイオン(H_3O^+)として存在するプロトン(H^+)と酸素の間の距離(d_{OH})と、注目するプロトンと吸着水素(H^+)の間の距離(d_{HH})の差($d_{OH} - d_{HH}$)に拘束条件を課してシミュレーションを行った。

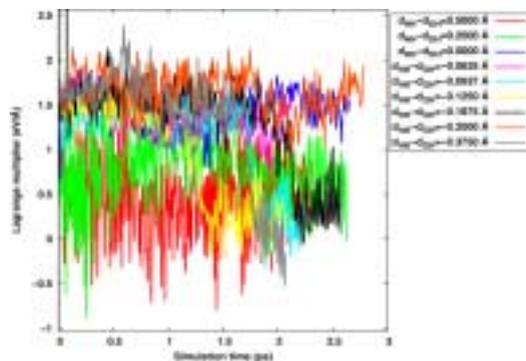


図 7 . $d_{OH} - d_{HH}$ に拘束条件をかけた Heyrovsky 過程の分子動力学シミュレーションにおける Lagrange 未定乗数 の時間変化。

$d_{OH}-d_{HH}$ について 0.5 から -0.375 の範囲で 9 つの値を考慮した。大きい値が反応物 ($H^+ + H^+$) に、小さい値が生成物 (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 7 に Lagrange 未定乗数 の時間変化を示す。 $r_{HH}-r_{OH} < -0.0937A$ において、シミュレーションの途中から 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 の変化であることが分かった。図 8 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。

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 13 件)

- (1) I. Hamada, K. Lee, and Y. Morikawa, Interaction of water with a metal surface: Importance of van der Waals forces, *Physical Review B*, 査読有, Vol. 81, 2010, 115452-1-6
- (2) I. Hamada and Y. Morikawa, Density Functional analysis of hydrogen on Pt(111): electric field, solvent, and coverage effects, *Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, Vol. 112, 2010, 10889-10838
- (3) M. Otani, I. Hamada, O. Sugino, Y. Morikawa, Y. Okamoto, and T. Ikeshoji, Structure of the water platinum interface a first principles simulation under bias potential, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, Vol. 10, 2008, 3609-3612
- (4) M. Otani, I. Hamada, O. Sugino, Y. Morikawa, Y. Okamoto, and T. Ikeshoji, Electrode dynamics from first principles, *Journal of Physical Society of Japan*, 査読有, Vol. 77, 2008, 024802-1-5

[学会発表](計 34 件)

- (1) M. Otani, T. Ikeshoji, and O. Sugino,

First principles molecular dynamics simulation of water-Platinum interface under a positive potential, Horiba-ISSP International Symposium, Hydrogen and water in condensed matter physics, 2009 年 10 月 15 日, 千葉県, 日本

- (2) I. Hamada and Y. Morikawa, First principles study of clean and hydrogen preadsorbed Rh(111) surfaces, Horiba-ISSP International Symposium, Hydrogen and water in condensed matter physics, 2009 年 10 月 15 日, 千葉県, 日本
- (3) I. Hadam and Y. Morikawa, Theoretical analysis of hydrogen on Pt(111): effect of coverage and an electric field, International Conference of Electrified Interfaces 2007, 2007 年 6 月 25 日, 北海道, 日本
- (4) M. Otani, I. Hamada, O. Sugino, Y. Morikawa, Y. Okamoto, and T. Ikeshoji, First-Principles simulation of biased metal/water interface with a hydrated proton, 58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry 2007 年 9 月 11 日 Banff, Canada

[その他]

ホームページ等

<http://staff.aist.go.jp/minoru.otani/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大谷 実 (OTANI MINORU)

独立行政法人産業技術総合研究所・計算科学研究部門・研究員

研究者番号: 50334040

(2) 研究分担者

杉野 修 (SUGINO OSAMU)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号: 90361659

(H20 H21: 連携研究者)

森川 良忠 (MORIKAWA YOSHITADA)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号: 80358184

(H20 H21: 連携研究者)

館山 佳尚 (TATEYAMA YOSHIHISA)

物質材料研究機構・その他・研究員

研究者番号: 70354149

(H20 H21: 連携研究者)

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

(H20 H21: 連携研究者)