

令和 3 年 4 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14179

研究課題名(和文) 電極 電解液界面における電子移動を解析するための新規理論手法開発

研究課題名(英文) Development of theoretical methods to investigate an electron transfer at electrode-electrolyte interface

研究代表者

中農 浩史(Nakano, Hiroshi)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：20711790

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)：本研究は、今後の科学技術においてますます重要性を増すと考えられる電極電解液界面の原子・電子レベルでの理解を目指し、電子状態理論と分子動力学法を組み合わせた理論的方法の開発を目指した。特に、電極電解液界面で起こる化学反応やコンデンサの理解に必須の、電圧を一定にして電極電解液系をモデル化する方法と、電子移動(酸化還元反応)の起こり易さを評価する方法の開発に取り組んだ。主な研究成果として、従来の定電位古典分子動力学法を一般化した方法などを開発し、電極の電子分極効果を正しく取り入れ、電極電解液間電子移動のエネルギー変化を曖昧さなく評価することを可能にした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、電気エネルギーを生み出す舞台となる電極電解液界面を、原子・電子レベルで解析することの出来る理論的方法を開発することが出来た。開発した方法には、従来の方法の一般化に対応するもの、従来の電極電解液界面電子移動エネルギー変化の計算に内在する曖昧さを除くもの、一定電圧に保たれた二つの電極の電子状態を如何にして決定するかの新たな定式化、が含まれる。これらは電気化学系に対する理論を前進させたという学術的意義は勿論のこと、これらを基にした方法で電極電解液界面の解析をして得られる正確で新たな知見が、より適切に電気エネルギーを利用するデバイスの開発の基礎となる、という社会的意義を持つ。

研究成果の概要(英文)： This research aimed to understand the effects of electrode-electrolyte interfaces on various reactions and properties in atomistic and electronic detail by developing new theoretical methods combining electronic structure theories and the molecular dynamics method. In particular, I developed methods to model electrochemical systems under a constant voltage condition, and to evaluate the energetics and kinetics of electron transfer (redox reactions). The new methods, which includes a generalization of a conventional method widely used in theoretical studies on electrochemical systems, enable us to properly model the electronic response of electrode surfaces and evaluate the energy change in electron transfer between the electrode and electrolyte without ambiguity.

研究分野：理論化学

キーワード：電気化学 電子移動 電極 電解液 界面 分子動力学 電子状態

### 1. 研究開始当初の背景

電極電解液界面で起こる電子移動は、AFM や分子デバイス等、多くの最先端技術で利用されているにも拘わらず、その電子・原子レベルの理解は十分ではない。関係する理論的アプローチには、原子を顕わに考えない誘電体モデルに基づくもの、或いは全原子とその電子状態を顕わに扱い原子の熱運動を分子動力学法により記述する第一原理分子動力学法が代表的なものとして挙げられる。しかし前者は原子レベルの定量的な解析が出来ず、後者は莫大な計算コストにより原子の熱揺らぎを正しく考慮することがほぼ不可能である。また、電極電解液界面で起こる反応をコントロールすることの出来る印加電圧も考慮しなければならないが、そのような外場下での系の理論的記述は、単純な量子化学や古典分子動力学法の適用では実現出来ない。このような問題を解決出来る新たな理論の開発が望まれている。

### 2. 研究の目的

電極電解液界面という特異な環境下で起こる電子移動に対する電子・原子レベルの理解を得るための新規理論的手法を開発し、実在系のモデルに対して適用・計算することで新たな知見を得る。またこの分野の理論の更なる発展につなげる。

### 3. 研究の方法

まず古典分子動力学法レベルで、一定の電圧下にある電極電解液系を記述する新たな方法を開発し、電圧をコントロールパラメタとした界面電解液構造の記述、電気化学セル内の電位変化、電極電解液界面で起こる電子移動反応のランダウ自由エネルギー変化の評価を可能にする。更に、一定電圧下で電極電子状態を決定出来る方法を開発し、電極の電子的応答の正確な記述と界面電解液構造に対する影響について新たな知見を得る。また、長距離電子移動における有効電子カップリングを効率よく定量的に評価する第一原理量子化学計算法を開発し、上記のランダウ自由エネルギー曲線の計算と合わせて電子移動速度の評価を可能にする。

### 4. 研究成果

#### (1) 電極電解液系に対する定電位古典動力学法の開発と電子移動自由エネルギー計算法の確立

一定電圧下の電極電解液界面を古典動力学法の枠組みで記述する方法として、1995 年に開発された定電位分子動力学法[Siepmann and Sprik, *The Journal of Chemical Physics*, **102**, 511 (1995)]が今でも広く使われているが、電極電解液間の電子移動反応を考えるにあたり欠かせない電極電子の電気化学ポテンシャル  $\mu$  が表せないという問題がある。

そこで、化学ポテンシャル均等化原理に基づき、電解液と相互作用して電子分極する電極を記述出来る新たな定電位分子動力学法を開発した。この方法は Siepmann らの定電位分子動力学法の一般化であることが示され、更に電極電子の電気化学ポテンシャルを決定出来るため、電極と酸化還元体間の電子移動を扱うことも出来る。電極のエネルギーは電極原子上の電荷揺らぎ  $q_i$  について二次までテイラー展開した次式で表す：

$$E^{\text{etrd}} \simeq E_0^{\text{etrd}} + \sum_i^{L,R} \chi^\circ q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{L,R} q_i J_{ij}^\circ q_j$$

ここで右辺第一項は電荷揺らぎのない状態での電極の内部エネルギー、 $\chi^\circ$  は電極原子の電子陰性度、 $J_{ij}^\circ$  は有効静電相互作用関数、この対角成分  $J_{ii}^\circ = U^\circ$  は化学的硬度 (Hubbard  $U$  パラメタ) である。二枚の電極間に電位差のかかった電極電解液系の全ポテンシャル関数を最小化することによって、左右の電極電子の電気化学ポテンシャルがそれぞれ次のように定まる：

$$\mu_L = -\chi^\circ - \bar{v} + U^\circ \frac{Q^{\text{elyt}}}{N_L + N_R} - \frac{1}{2} \Delta V, \quad \mu_R = -\chi^\circ - \bar{v} + U^\circ \frac{Q^{\text{elyt}}}{N_L + N_R} + \frac{1}{2} \Delta V$$

ここで  $\bar{v}$  は電極にかかる平均有効静電ポテンシャル、 $Q^{\text{elyt}}$  は電解液全体が持つ電荷量、 $N_L$ 、 $N_R$  は左・右電極の原子の数、 $\Delta V$  は電極間電位差である。また電極原子電荷は定電位分子動力学計算の毎ステップで

$$q_i = -\frac{v_i - \bar{v} \mp \Delta V/2}{U^\circ} - \frac{Q^{\text{elyt}}}{N_L + N_R}$$

のように決定される。マイナス・プラスの符号はそれぞれ左・右電極原子の場合である。

図 1 は向かい合った二枚の Pt(111)電極と水からなる電気化学セルに対し、開発した定電位分子動力学法を適用して得られた印加電圧 0V と 2V 下での原子密度分布 (上パネル) とポアソン電位プロファイル (下パネル) である。横軸は電極平面に垂直な方向で、電極間距離は 50 Å である。ポアソン電位プロファイルの両端の値から電極間電位差が正しく定まっていることがわかる。上パネルより電極表面から約 10 Å の範囲で特徴的な溶媒構造が出来ており、下パネルか

らその領域において電位が大きく変化していることがわかる。また拡大図の比較から、2 V の印加電圧により表面に吸着している水分子の水素原子の配向が変化することがわかる。

Pt(111)電極と電解質水溶液の界面で起こる単原子イオンのモデル電子移動反応に対して、本手法を適用して得られたランダウ自由エネルギー曲線が図2である。印加電圧を0 V, 2 Vとした結果をそれぞれ破線、実線で表す。計算には線形応答近似を用いていない。得られた曲線は酸化・還元状態のどちらも同じ曲率を持つ放物線によく表され、このモデル電子移動反応であれば界面であっても線形応答がよく成立することがわかる。また印加電圧により一方の酸化還元状態が安定化されることもわかる。この計算により、還元電位と再配列エネルギーが得られる。

## (2) 定電圧条件下の電極電子状態を決定する方法の開発

電極電解液界面における液体構造や電気二重層キャパシタンスなどの性質は、電極材料の種類と電極表面の電子分極のしやすさに大きく左右される。金属的な材質間で比べても分極のしやすさは様々であり、界面を理論的に調べるにあたり電極表面の電子的応答を正確に記述することが極めて重要である。電極表面の電子応答を正しく理解するためには、十分なサイズの電極を定電圧条件下で量子化学的に記述できる方法が求められる。そこで、向かい合う  $x$ ,  $y$  方向に周期的な二枚の電極からなる電気化学セルに対し、電位差（電気化学ポテンシャル差）を一定に保ちながら電極電子状態を電荷自己無撞着密度汎関数強束縛(SCC-DFTB)法により決定する方法（定電位 SCC-DFTB 法）を開発した。二枚の電極の電子総数  $N_{\text{tot}}$  と電子数差  $\Delta N$  の関数であるエネルギー  $E(N_{\text{tot}}, \Delta N)$  を、 $\Delta N$  についてルジャンドル変換した次のポテンシャル関数

$$\omega(N_{\text{tot}}, \Delta\mu) = E(N_{\text{tot}}, \Delta N) - \frac{1}{2} \Delta\mu \Delta N - TS_s$$

を規格直交条件と  $N_{\text{tot}}$  一定条件下でプロット Kohn-Sham 軌道を最小化することで、一定電圧  $\Delta V = -\Delta\mu$  下で電極電子状態を決定できる。 $T, S_s$  はそれぞれ電子温度、自由電子のエントロピーである。このとき左・右電極でエネルギー  $\epsilon_j$  を持つ波数  $\mathbf{k}$  の軌道の占有数はそれぞれ

$$f_j^L(\mathbf{k}) = 1 / \left[ 1 + e^{\beta \{ \epsilon_j^L(\mathbf{k}) - (\mu_c + \Delta\mu/2) \}} \right], \quad f_j^R(\mathbf{k}) = 1 / \left[ 1 + e^{\beta \{ \epsilon_j^R(\mathbf{k}) - (\mu_c - \Delta\mu/2) \}} \right]$$

となり、左右電極の電気化学ポテンシャルがそれぞれ  $\mu_L = \mu_c + \Delta\mu/2, \mu_R = \mu_c - \Delta\mu/2$  となることが示せる。左右の電極は静電相互作用を通じて互いの電子状態に影響を与える。

定電位 SCC-DFTB 法を向かい合う二枚の Pt(111)電極に適用した。左右の Pt(111)電極は9層からなるスラブモデルで表現している。図3はセル内のポアソンポテンシャルで、電極間電位差が設定した値と等しくなるように電極電子状態が得られていることを表わしている。図4は2 V の電圧印加により左電極表面に誘起される電荷量である。黒実線が本手法で得られた結果で、表面3~4層程度に Friedel 振動が見られる。比較として古典分子動力学計算で用いられる分極電極モデルによる結果も示す。赤実線がほぼ全ての先行研究で用いられているモデル(完全導体モデル)による結果であり両者は一致しない。このことは、古典完全導体モデルは実際の Pt(111)電極を正しく記述出来ておらず、電極の分極を過小評価してしまうことを示唆している。

## (3) 超交換電子移動の有効電子カップリングを評価する第一原理量子化学計算法の開発

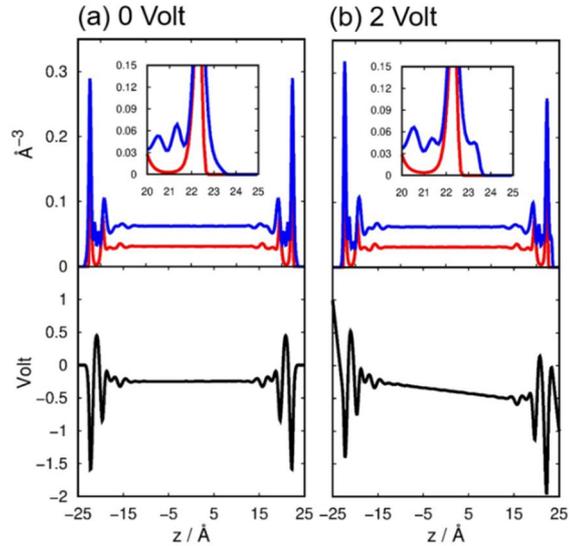


図1. 定電位分子動力学計算による、Pt(111)-water 電気化学セルの電極平面に垂直な方向 ( $z$  軸) に沿った原子密度(上パネル)。酸素/水素原子はそれぞれ赤/青実線で、挿入図は右電極近傍の拡大図。下パネルはポアソン電位プロファイル。左右の電極表面はそれぞれ  $z = -25, 25 \text{ \AA}$  に位置する。

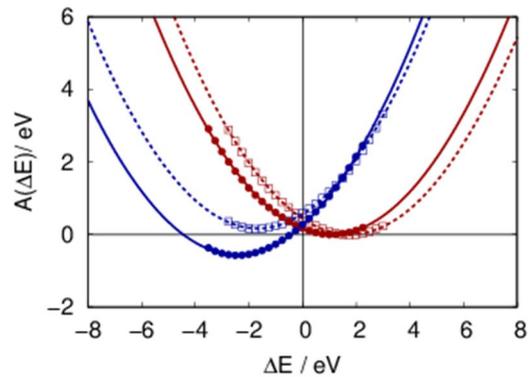


図2. 二枚 Pt(111)電極 | 電解質水溶液界面で起こるモデル電子移動反応のランダウ自由エネルギー曲線。破線は印加電圧が0 V、実線は2 Vでの結果。

電子ドナーとアクセプターが空間的に離れている場合、それらとある媒質（架橋部位や溶媒分子）の電子励起状態を利用した超交換機構により電子移動が起こる。このとき、電子移動速度を決定する因子であるドナー・アクセプター間の電子カップリングは、媒質の励起電子状態の情報が繰り込まれた有効電子カップリングとなる。有効電子カップリングの値は、電子移動前後の二つの透熱電子状態のエネルギーと、媒質の励起電子状態のエネルギーの差に依存する。特に重要なのは、二つの透熱電子状態のエネルギーが等しいとき（エネルギーマッチングが達成されるとき）の有効電子カップリングである。エネルギーマッチングは、極性溶媒中であれば、溶媒和による各透熱電子状態の安定化・不安定化で達成される。

開発した方法は、(a)溶媒和をドナー部位とアクセプター部位に対して作用する一様な静電ポテンシャル差でモデル化し、エネルギーマッチングを実現することと、(b)二状態一般化 Mulliken-Hush (GMH)法を用いることから構成される。(b)を用いることで、媒質の励起電子状態の効果も含む有効電子カップリングが自然に計算出来ること、また(a)のエネルギーマッチング条件は、(b)と組み合わせると計算する場合はラフに達成されていればよいことを理論的に示した。

実際の計算プロセスは次のようになる：(i)ドナー部位とアクセプター部位に一様な静電ポテンシャル差 $\pm\Delta V$ をかけながら、電子移動に直接関係する二つの（断熱）電子状態を求める。(ii)二状態 GMH 法を適用し、二つの透熱電子状態とそのエネルギー差、 $\Delta V$ の関数として有効電子カップリングを求める。(i)と(ii)をポテンシャル差の値を変えて実行し、透熱電子状態のエネルギー差が小さくなる時の有効電子カップリングが求める値となる。この方法のポイントは、通常の（断熱）電子状態計算を二状態に対してだけ行えばよいこと、またかなりラフに一様な静電ポテンシャルを設定してもよいので、その分計算回数を大幅に減らせることにある。

電子ドナーとアクセプターが架橋された、dimethoxynaphthalene-[polynorbornyl-( $N,\sigma$ -bonds)]-dicyanovinyl (DMN- $N$ -DCV)分子（図5）に本手法を適用し、有効電子カップリングを評価した。電子基底状態と電荷移動励起電子状態の二つの断熱電子状態は state-average CASSCF(6e,5o)/6-31G(d)で求めた。一様な静電ポテンシャル差の値に対する有効電子カップリングの計算値を図6に示す。求めるべき有効電子カップリングは、透熱電子状態のエネルギー差がゼロとなる $\Delta V \sim 4.7$  Voltにおける値である。図6より、一様な静電ポテンシャル差の広い範囲で有効電子カップリングの値は大きく変化しないため、エネルギーマッチング条件を厳密に成立させなくても定量的な値が得られることがわかる。架橋部位の長さが  $N=4, 6, 8, 10$  の場合に計算で得られる有効電子カップリングを表1にまとめる。 $N=4$  での計算

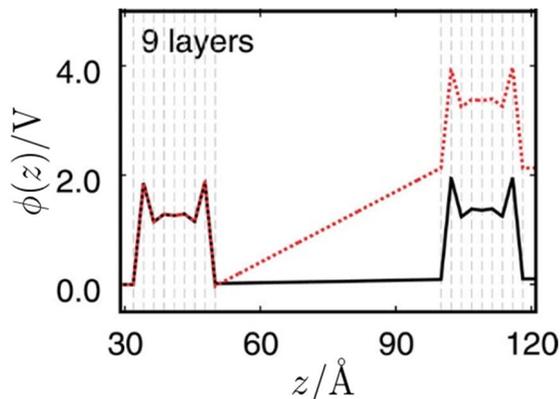


図3. 定電位 SCC-DFTB 計算による、Pt(111)電極間のポアソンポテンシャル。電極表面は  $z=50, 100$  に位置し、左右の電極は9層からなり各層の位置を灰色破線で示す。黒実線と赤破線はそれぞれ印加電圧が0V, 2Vでの結果。

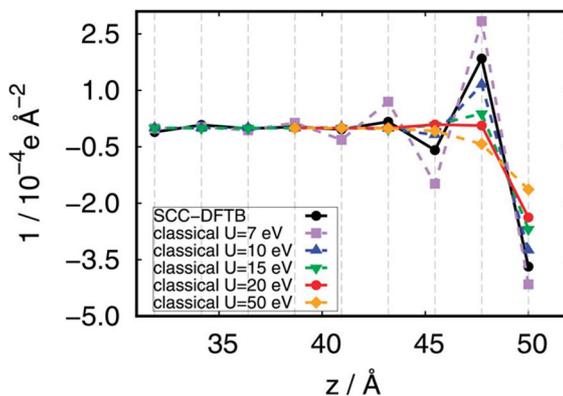


図4. 印加電圧2VによりPt(111)左電極に誘起される表面電荷。Pt(111)面の各層の位置を破線で示す。黒実線が定電位 SCC-DFTB 計算の結果。その他は古典定電位計算で分極に関するパラメータを変化させて得た結果。

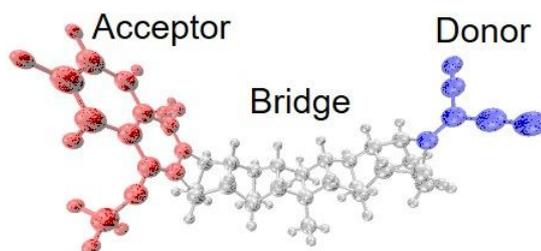


図5. DMN-10-DCV 分子。電子ドナー・アクセプター部位をそれぞれ青色、赤色で示す。それらを灰色の架橋部位がつなく。ドナー・アクセプター部分にそれぞれ  $-\Delta V, +\Delta V$  の一様な静電ポテンシャルをかけることで、エネルギーマッチング条件をラフに成立させる。

図 6. DMN-*N*-DCV 分子の有効電子カップリング(kcal/mol 単位)。実験値は  $N=4,6$  のときのみ参照可能。

$N$	4	6	8	10
Calculation	8.5	2.0	0.66	0.21
Experiment	5.2	1.9	...	...

は実験値と比較し有効電子カップリングを多少過大評価するが、 $N=6$  では実験値と定量的に一致する。図 7 は横軸を架橋部分の長さ、縦軸は有効電子カップリングの対数表示であり、直線的に減衰する。これは超交換機構電子移動の有効電子カップリングは架橋長に対し指数関数的に減衰することと矛盾しない。またこの直線の傾きの大きさ 0.61 は、実験から得られる推定値 0.46~0.63 と一致する。このように、実験的に直接決定することが難しい有効電子カップリングを、第一原理量子化学計算により正確かつ効率的に求められるようになった。

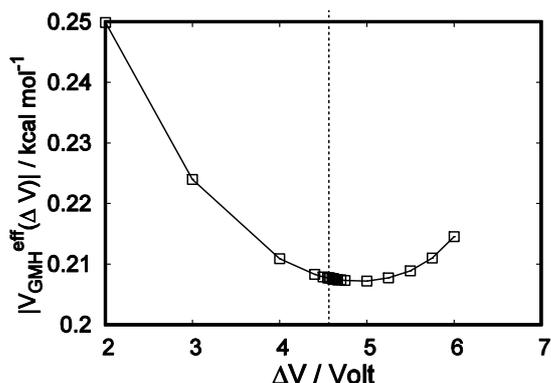


図 6. DMN-10-DCV 分子の有効電子カップリングの計算値。横軸は一様静電ポテンシャル差。縦点線は、エネルギーマッチングが達成され電子移動に直接関係する透熱電子状態のエネルギー差がゼロになる点を表す。

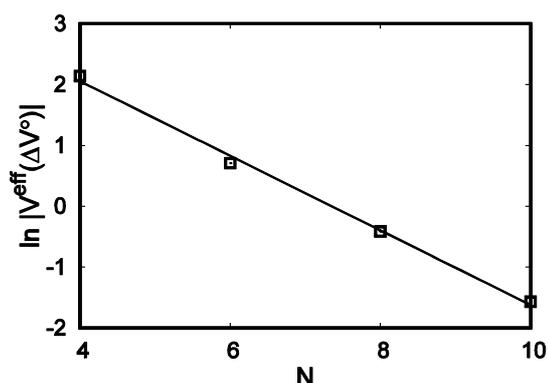


図 7. DMN-*N*-DCV 分子の有効電子カップリングの計算値を対数表示したもの。横軸は架橋長に対応。直線的な減衰は、有効電子カップリングが架橋長に対し指数関数的に減衰することを意味する。傾きの大きさは 0.61 で実験推定値 0.46~0.63 と矛盾しない。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nakano Hiroshi, Higashi Masahiro, Sato Hirofumi	4. 巻 152
2. 論文標題 Uniform potential difference scheme to evaluate effective electronic couplings for superexchange electron transfer in donor-bridge-acceptor systems	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 224103 ~ 224103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0010943	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 -
1. 著者名 Takahashi Ken, Nakano Hiroshi, Sato Hirofumi	4. 巻 153
2. 論文標題 A polarizable molecular dynamics method for electrode-electrolyte interfacial electron transfer under the constant chemical-potential-difference condition on the electrode electrons	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 054126 ~ 054126
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0020619	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 -
1. 著者名 Oshiki Jun, Nakano Hiroshi, Sato Hirofumi	4. 巻 154
2. 論文標題 Controlling potential difference between electrodes based on self-consistent-charge density functional tight binding	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 144107 ~ 144107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0047992	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 -
1. 著者名 Kosugi Kento, Nakano Hiroshi, Sato Hirofumi	4. 巻 15
2. 論文標題 SCC-DFTB-PIMD Method To Evaluate a Multidimensional Quantum Free-Energy Surface for a Proton-Transfer Reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Theory and Computation	6. 最初と最後の頁 4965 ~ 4973
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jctc.9b00355	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 -

1. 著者名 Nakano Hiroshi、Sato Hirofumi	4. 巻 151
2. 論文標題 A chemical potential equalization approach to constant potential polarizable electrodes for electrochemical-cell simulations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 164123 ~ 164123
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5123365	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 -

1. 著者名 NAKANOA Hiroshi、SATO Hirofumi	4. 巻 18
2. 論文標題 Classical Molecular Dynamics Simulation of Metal Electrodes-Electrolyte Interface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 9 ~ 17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2477/jccj.2018-0040	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 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 高橋健、中農浩史、佐藤啓文
2. 発表標題 電極-電解液界面電子移動に対する電解液の電子分極効果
3. 学会等名 第22回理論化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋健、中農浩史、佐藤啓文
2. 発表標題 電子分極可能MDシミュレーションによる 電極電解液界面電子移動における非線形性再考
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋健、中農浩史、佐藤啓文
2. 発表標題 電極界面電子移動反応における電子分極効果と電解液の線形応答性
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋健、中農浩史、佐藤啓文
2. 発表標題 電極電解液間電子移動における電子分極と界面の影響に関する理論的研究
3. 学会等名 第17回福井謙一記念研究センターシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋健、中農浩史、佐藤啓文
2. 発表標題 電子分極可能MD法による電極電解液界面電子移動の自由エネルギー計算
3. 学会等名 凝縮系の理論化学
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋健、中農浩史、佐藤啓文
2. 発表標題 電子分極可能 MD による電極電解液界面電子移動の理論的研究
3. 学会等名 電気化学会第87回大会・Web討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中農 浩史
2. 発表標題 金属電極 電解液界面電子移動に対する QM/MM 自由エネルギー計算
3. 学会等名 第 2 1 回理論化学討論会
4. 発表年 2018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