

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月23日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2012

課題番号：21244045

研究課題名（和文） ナノ空間における溶液物性と電気化学過程の理論的解明

研究課題名（英文） Theoretical study on property of aqueous solution and electrochemical process at nano-space

研究代表者

塚田 捷 (TSUKADA MASARU)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・特任教授

研究者番号：90011650

研究成果の概要（和文）：

種々の分子シミュレーションの手法を用いて、固液界面での電解質水溶液の構造とダイナミクスを調べ、特徴的な空間スケールと時間スケール、水素結合ネットワーク中での各イオン種のふるまい、電気二重層構造の起源にミクロな視点からの理解を与えた。電極電位の効果を考慮して酸性溶液と白金電極との界面における水素発生機構を定量的に評価した。また、界面系への適用を視野に光励起や電場の印加に始まる電子移動を扱うための理論的枠組みを構築した。

研究成果の概要（英文）：

Structure and dynamics of aqueous electrolyte solution at the solid-liquid interface was investigated based on various molecular simulation methods. Microscopic understanding on typical space and time scale of interfacial systems, behavior of ionic species in a hydrogen-bond network and the origin of electric double layer structure were given. Hydrogen evolution processes at an “acid solution / Pt electrode” interface were quantitatively evaluated taking account of the effect of electrode potential. Theoretical frameworks to treat the electron transfer process across the interface induced by photo excitation or applied electric field were developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	14,400,000	4,320,000	18,720,000
2010年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2011年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2012年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
年度			
総計	36,100,000	10,830,000	46,930,000

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：表面・界面、固液界面

1. 研究開始当初の背景

我々の身の回りに普遍的に存在する水溶液と固体表面との界面（固液界面）は、電池

やキャパシタなどのエネルギー変換、摩擦や潤滑などの機械的性質の制御、さらには生命反応の場として古くから幅広い興味の対象

であり、これまでも膨大な研究の蓄積がなされてきた。しかし、その精密な議論を行うためにはコンピュータの性能および実験手法の飛躍的な発達を待つ必要があり、第一原理計算によって妥当なコストである程度の統計性を意識しながら調べることができる目処が立ったのが2009年当時であった。

(1) 電解質を含む水溶液の界面近傍での構造とダイナミクスについては古典分子動力学法を代表とするモデル計算によって精力的に調べられており、本課題の発想の基礎となる有用な知見も数多く得られていた。一方、界面での電荷移動、電解質の水和に伴う分極、これらを反映した水素結合の変性などを取り扱うためには密度汎関数法のような非経験的手法（第一原理計算）が必須であるが、これは世界的に見てもまだ緒に就いたばかりであった。

(2) 電気化学反応は、電極電位・溶媒和・電子移動など様々な要素を含む極めて複雑な触媒反応であり、原子レベルでのメカニズム解明は極めて挑戦的なテーマである。また、二酸化炭素の排出に伴う地球温暖化が深刻に受け止められ、燃料電池を始めとするエネルギー変換デバイスの性能向上への要求は強くなる一方であった。これに対して、固液界面系の電極電位を第一原理計算の枠内で行う方法の一つである ESM 法が2006年に開発されるなど、計算機シミュレーションによる取り扱いのための環境が揃ってきていた。

(3) 太陽電池・人工光合成・光触媒など光励起に始まる界面プロセスの解明への期待も高まり、界面での電子の授受に伴う構造や電子状態変化を統合的に取り扱うための新しい方法論の開発が求められていた。特に、マーカス理論やフェルスター理論が対象とする従来のホッピング描像に当てはまらない現象の解析法が求められており、空間的に非局在した電荷やエキシトンを考慮してホッピング描像とバンド描像の中間領域の電子・エネルギー移動を記述することが不可欠と考えられた。

2. 研究の目的

本課題では、分子シミュレーションの手法を駆使して固液界面での溶液の構造やダイナミクスを微視的かつ定量的に調べ、電気化学反応や光励起プロセスの基礎的な理解を得ることを目的とし、そのための各種方法論の開発も行う。

(1) 固液界面での電解質水溶液の構造は、電極表面から電気二重層領域を経てバルク溶液相へとつながる階層横断的特徴を持つ。そ

こで第一原理計算法と古典分子動力学法（あるいは古典モンテカルロ法）を組み合わせ、計算機シミュレーションによって「リアルな固液界面」を取り扱うための時間スケールや空間スケールといった条件を見出す必要がある。それに基づいて電気二重層の構造とダイナミクスを解析して電解質イオンの役割を明らかにする。さらに電極の形状変化や化学修飾の影響を調べる。これにより、熱・統計力学を基礎に置いて巨視的な系を精密に議論する電気化学に微視的な情報を持ち込み、個性豊かな現実系の理解の一助とすることを目指す。

(2) 電気化学反応において最も基礎的な反応であり、燃料電池の観点からも重要な水の電気分解における水素発生反応について第一原理分子動力学シミュレーションを実行し、その微視的機構の解明に取り組む。そこで確立した手法を、さらに重要かつ難しい化学反応、たとえば酸素極側での酸化・還元反応に取り組む礎とする。具体的には、負の電圧を印加することにより液中のヒドロニウムイオンから表面に水素が吸着する Volmer 過程に続いてどのように水素分子が発生するのか詳細に調べる。また、疎水表面と水溶液との相互作用を適切に取り扱うために、ファンデルワールス力を記述できる密度汎関数を開発する。

(3) 光触媒のような固液界面、有機太陽電池のドナー-アクセプター分子、および高分子界面等で起こる光誘起電気化学、電子移動・エネルギー移動の理論的取り扱いを可能にするため、非断熱動力学のための第一原理計算手法、および大規模系・散逸系のための量子動力学法を開発する。ホッピング描像とバンド描像の中間領域を理論解析し、ドナー-アクセプター界面での電子・エネルギー移動に関する新しい知見を得る。

3. 研究の方法

(1) 水分子自体は小さくて軽い、水溶液系の緩和時間は水素結合ネットワークによって大きくなっている。また、溶質イオンや界面の存在がネットワークの構造やダイナミクスを局所的に変化させるため、対象とする系に特徴的な空間スケールと時間スケールを踏まえて計算条件を設定する。水素結合ネットワークの高次構造に着目した解析を行い、バルク領域と界面領域の区別などに役立つ。

当初計画では、平坦かつ清浄な電極以外にナノ形状や分子修飾を有する電極との固液界面についても議論を展開する予定であったが、①イオン対の生成消滅など電解質溶液の性質自体にデリケートで未解明な課題が

存在していたこと、②これらの性質を再現しつつ固液界面のシミュレーションに使用可能な古典分子動力学計算用のパラメータの生成が困難であること、③平坦電極系の典型的な時間スケールと空間スケールが密度汎関数法による第一原理計算で取り扱える上限に近いことなどが分かってきた。そこで、 Na^+ や Cl^- 、 SO_4^{2-} といった水との区別が自明なイオン種、および H^+ や OH^- のように水素結合ネットワーク中では特定の原子に対応付けできないイオン種を含む水溶液と数種の平坦電極表面からなる固液界面に対象を絞り、その構造とダイナミクスを詳細に調べた。

(2) 化学反応において反応物と生成物は反応障壁で隔てられている。化学反応は全体の時間経過から見ると稀なイベントであり、第一原理分子動力学シミュレーションで取り扱うためには何らかの人工的な拘束条件、あるいはバイアスを導入して反応を強制する必要がある。本研究では「ブルームーンアンサンブル法」を導入した。この方法では反応座標 x_0 と x_1 の間の自由エネルギー F の差は

$$F(x_1) - F(x_0) = -\int_{x_0}^{x_1} dx f_x$$

のように、平均の力 f_x を反応座標に沿って積分することで得られる。

本研究では水中のプロトンと吸着水素の距離 (Heyrovsky 過程)、ならびに吸着水素間の距離 (Tafel 過程) を反応座標に選び、約 1ps 程度の緩和の後に 1ps の分子動力学シミュレーションを実行し、平均の力の算出を行った。

(3) 電子移動・励起子移動の解析のため、時間依存密度汎関数法で求められる断熱電子状態を透熱状態へ変換する方法を開発し、移動積分や界面のポテンシャル交差を求め、光吸収で生じるエキシトンの界面での電荷分離等を理論解析した。非断熱的な量子動力学計算と大規模波束動力学法を用いることにより、マーカス理論のようなホッピング描像を超えた非局在電荷、エキシトン、ポーラロンのダイナミクスを解析できる。量子動力学計算には多配置時間依存 Hartree 法 (MCTDH 法) を用いた。電子格子相互作用を含んだ透熱表現のハミルトニアンを考慮し、そのパラメータは第一原理計算で決定した。大規模系の粗視化モデルのため、半古典的なエーレンフェスト波束動力学法を用いた。

4. 研究成果

(1) まず水の性質について、古典分子動力学法と第一原理分子動力学法との対応付けを詳細に調べ、水素結合の高次構造まで考慮すると少なくとも $15\text{\AA} \times 15\text{\AA} \times 15\text{\AA}$ のセルサイズ

と 100ps 程度の時間発展を要すること、PBE 汎関数を用いた 400K でのシミュレーションが現実系の室温程度に相当することなどを確認した。

これを踏まえてイオン種を含む水溶液の性質を調べたところ、かねて指摘されていたように、強電解質とされる NaCl 系であっても Na^+ と Cl^- は溶液中でイオン対の生成と組み替えを繰り返していること、多くの古典力場パラメータは PBE 汎関数と比べてイオン対の安定性を強く評価しすぎる傾向があること、室温で 0.5mol/l 程度の溶液でのイオン対の組み替えに要する時間は PBE 汎関数を用いた場合で 200ps に達することなどが分かった。このように不均一でゆらぎの大きな状況ではあるが、1.6mol/l の溶液で 100ps 程度サンプリングした系の平均力ポテンシャル (PMF) は一定程度収束したものが得られた。

水/電極の固液界面の空間スケールについて古典分子動力学法を用いた評価を行ったところ、10ns 程度の時間スケールで見た場合、多くの系で 5Å 程度の界面領域を有していた。気液界面側の界面の厚さも 5Å 程度であり、12Å 程度以上の厚さの液相を用意しないとバルク溶液の性質を持つ領域が確保できない、つまり固液界面を扱っていると主張できないことが分かった。イオン種を含む場合は、さらに数 Å の厚さを加えることが求められる。

固液界面系の例として、1.6mol/l の NaCl 溶液と $\text{Al}(111)$ 表面もしくは $\text{Au}(111)$ 表面とからなる系を比較したところ、 Au 表面では Cl^- が溶液中から最界面へと移動して脱水和した。両表面は格子定数がほぼ同じだが Au の方が水との相互作用が弱く、界面での Cl^- の脱水和を阻害する吸着水が存在しないことが差異の理由である。これは電極表面におけるアニオンの「特異吸着」の起源のひとつと考えられる。界面領域に閉じ込められた Cl^- はイオン性を保ったまま Au 表面を活発に動き回り、 Cl^- 同士が隣接する様子も見られた。これは溶液相の水素結合ネットワークの運

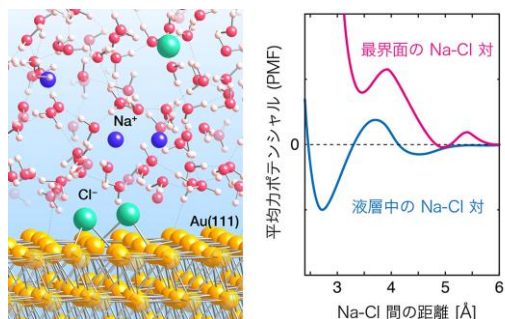


図1 NaCl 水溶液/ $\text{Au}(111)$ 界面についての第一原理分子動力学計算のスナップショット (左) と界面近傍および溶液中での Na-Cl イオン対について得られた平均力ポテンシャル (右)

動から作用を受けた結果であると解釈された。PMF を調べると、バルク溶液中で見られたイオン対を作る傾向が界面領域では認められなかった。その結果として、Au(111)との界面では、Cl⁻のシャープな分布と Na⁺のブロードな分布からなる二重層構造が生じていた。

希硫酸と Pt(111) 表面からなる固液界面の様子は Pt 上での水素の吸着量に依存して大きく異なっていた。水素の被覆率が小さい Pt(111) 表面では酸性環境ながら分子状吸着水に混じって水酸基(-OH)が現れる一方、水素の被覆率が大きくなると界面近傍で溶液中の水素イオン濃度が増すなど、燃料電池系の電気化学の視点からも興味深い結果が得られており、水素結合ネットワークの観点からも解析を進めている。

(2) 水素極での電気化学プロセスを追跡するにあたり、水素分子の被覆率は 1 (白金原子あたり 1 水素原子) と仮定した。水素発生反応が起こる電位での水素被覆率は実験的には議論があるが、反応を比較的容易に実現するためには十分な量の水素が必要であると考へたからである。表面電荷を $0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ とした Tafel 過程 (表面吸着水素同士が会合して脱離する過程) の遷移状態では二つの水素が一つの白金原子上に吸着しており、水素分子の白金上における解離吸着反応の逆過程と理解できる。活性化エネルギーは約 1.0 eV と実験値 (0.19 eV) に比べて大きく見積もられた。この反応は表面過程であり電位には依存しないと考へられるため、電位を印加したシミュレーションは行っていない。

一方、液中のプロトンと表面吸着水素とが

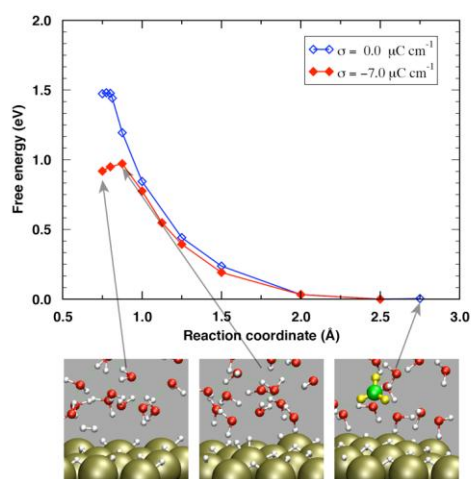


図2 Heyrovsky 反応の自由エネルギープロファイル。反応物(右)、遷移状態(中)、生成物(左)に対応する分子動力学シミュレーションのスナップショットを下に示す。

会合して脱離する Heyrovsky 過程の場合、表面電荷が $0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ では、活性化障壁は約 1.5 eV と Tafel 過程よりも大きいことが分かった。図2は、ブルームーンアンサンブル法によって得られた自由エネルギープロファイルと、初期状態、遷移状態、終状態における分子動力学シミュレーションのスナップショットである。分子動力学シミュレーションのトラジェクトリー解析からは、二つの水素原子が一つの白金原子上に吸着する Heyrovsky 過程と遷移状態が同じであることが分かった。負に電位を印加して表面電荷を $-7.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ にしたところ活性化障壁は約 1.0 eV にまで下がったが、反応の素過程は電位を印加しないものと同様であった。これは水素発生反応の障壁が下がったというよりプロトン吸着の活性化障壁が下がったと考へる方が自然であろう。

これらの結果をまとめると、現在までに得た活性化障壁は Heyrovsky 過程と Tafel 過程のいずれであっても実験値に比べて大きく、まだ現実の水素発生反応に対応したシミュレーションができていない可能性が高いようである。Heyrovsky 過程を仮定した反応のシミュレーションが Tafel 過程と区別がつかなくなってしまう点に関しては、Heyrovsky 過程が実際に起こりにくい反応であることを示しているのかどうか現時点では結論できない。ただ、少なくとも被覆率が 1 の状態では吸着水素は fcc hollow 位置に吸着しており、反応の中間体であると考へられている atop 位置の水素 (OPD 水素) は希にしか観測されなかった。この OPD 水素の存在により活性化障壁がどのように変わるのかは興味深い問題であるが、そのためには与えられた電位における平衡状態での水素の被覆率の決定を行う必要があるかもしれないが、水素被覆率を 16/12 まで増やしたシミュレーションでも、これまでに水素発生反応は起きていない。また、反応座標を水素原子間距離と仮定するのではなく、より自由度を高めた拘束条件付きで分子動力学シミュレーションを行うのが望ましいと考へている。マルチカノニカルアンサンブルなどの使用も有用だろう。また、現在は電子数一定でのシミュレーションであるが、電位一定でのシミュレーションを行うことも今後の課題の一つである。

(3) 電子移動・励起子移動の解析のため、第一原理計算の断熱電子状態を透熱状態へ変換する方法を開発した。また、大規模系の電子・励起子動力学を解析するための粗視化半古典動力学法を開発した。これらの方法論の妥当性を検証するため、電子授受の起こるドナー-アクセプター界面のモデル系について理論解析を行った。特にエネルギー変換の基礎学理を理解する上で重要と考へられる有

機太陽電池のドナー-アクセプター界面に着目した。

有機薄膜太陽電池の光電変換過程は、光吸収による励起子生成、励起子のドナー-アクセプター界面への拡散、励起子の電荷分離、電子・正孔の電極への輸送からなり、ドナーとしては π 共役高分子が、アクセプターとしてはフラレン誘導体が一般的に用いられている。バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池で比較的高い変換効率が得られているが(図1)、光電変換のメカニズムや効率向上を阻むボトルネックは良く理解されていない。

本研究では、このような光電変換のメカニズムを理論解析した。時間依存密度汎関数法(TDDFT)と量子ダイナミクスによる理論計算により、ドナー-アクセプター界面での電荷分離は通常の有機半導体で仮定されるホッピング過程ではなく、コヒーレントな超高速過程であることを明らかにした。これは時間分解分光の実験結果とも一致する。また、ドナー分子とフラレンがどのようなスタッキング構造を取ったときに電荷分離効率が上がるのか、ドナー-アクセプター界面で電子と正孔がどのように分離してフリーキャリアが生成するのかについても解析した。さらに、界面での電子・正孔ポテンシャルを第一原理計算で決定し、キャリア生成の活性化障壁を推算した(図3)。

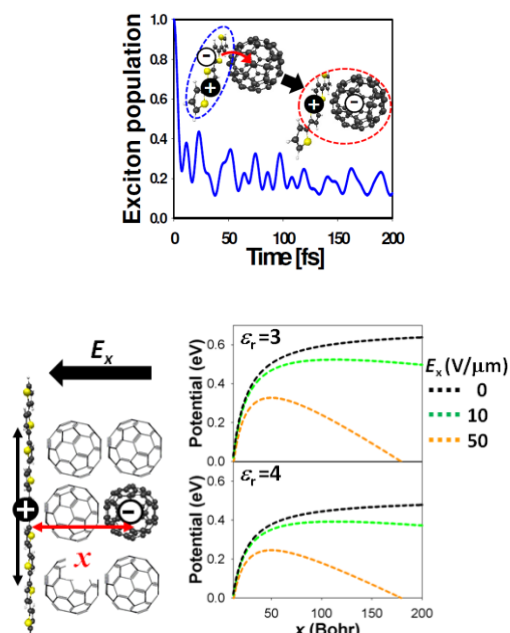


図3 励起子の電荷分離の量子力学計算(上)および、電子・正孔分離のポテンシャルの第一原理計算(下)

今後の課題として、効率的なキャリア生成に対して、電荷の非局在化や励起子電荷分離の余剰エネルギーが果たす役割を解明する予定である。研究実施期間中には取り組めな

かったが、本研究で開発した方法論や解明された学理はエネルギー変換系に一般的に適用可能であり、光触媒や色素増感太陽電池のような固液界面系や各種の人工光合成にも同様に応用可能である。

一方、固液界面における電子移動を取り扱うために、走査トンネル顕微鏡(STM)の理論を拡張した枠組みも構築した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 18 件)

- ① “Nature of hydrogen bonding in hydroxyl groups on a metal surface”, I. Hamada, T. Kumagai, A. Shiotari, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, Phys. Rev. B **86**, 075432 (2012) 査読有. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.075432
- ② “Exciton Dissociation at Thiophene / Fullerene Interfaces: The Electronic Structures and Quantum Dynamics” H. Tamura, I. Burghardt, M. Tsukada, J. Phys. Chem. C **115**, 10205-10210 (2011) 査読有. DOI: 10.1021/jp203174e

[学会発表] (計 51 件)

- ① I. Hamada, “Density functional theory study of hydrogen evolution reaction at a platinum(111)/water interface”, the 11th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, Georgetown University, Washington, DC, USA (2012.05.23-25) 招待講演
- ② K. Akagi, “Structure and dynamics of hydrogen bond network at water / semiconductor interfaces”, the 6th International Symposium on Surface Science, Tokyo (2011.12.13) 招待講演
- ③ M. Tsukada, “Theoretical Approaches and Simulators for the Scanning Probe Microscopy”, the 29th International Brand Ritchie Workshop, Shimane (2011.11.3) 招待講演

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塚田 捷 (TSUKADA MASARU)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・特任教授
研究者番号：90011650

(2) 研究分担者

赤木 和人 (AKAGI KAZUTO)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授
研究者番号：50313119

田村 宏之 (TAMURA HIROYUKI)
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：60390655

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

真砂 啓 (MASAGO AKIRA)
大阪大学・基礎工学研究科・特任研究員
研究者番号：70510551

(3) 連携研究者

洗平 昌晃 (ARAI DAI MASA AKI)
筑波大学・計算科学研究センター・研究員
研究者番号：20537427