

電気化学界面における化学反応路探索

Exploration of chemical reaction pathways at the electrochemical interface

大谷 実 (筑波大学計算科学研究センター)

otani@ccs.tsukuba.ac.jp

電極と電解質の界面は、電気化学的界面と呼ばれ、電気化学的触媒反応において最も基本的な反応場である。そこで起こる電気化学反応の反応メカニズムをミクロな視点で理解することは、学術的にも産業的にも重要である。我々は、電極・電解質界面での電気化学反応に関する一連のシミュレーション技術(ESM-RISM)[1]を開発し、それらの技術をさまざまな電気化学界面に適用[2]してきた。ESM-RISM では、電子移動反応に関わる部分を量子力学に立脚した密度汎関数法(DFT)と有効遮蔽媒質(effective screening medium: ESM)法で扱い、電気二重層を形成する電解液部分は参照相互作用点モデル(reference interaction site model: RISM)[3]で古典溶液論の範囲内で効率良く扱っている。ESM-RISM では、扱う問題により計算負荷を調整することが可能であり、固液界面における複雑な化学反応経路探索に比較的計算負荷の軽い手法となり得る。図 1(a)に示すように、最も精度良く固液界面を扱いたい場合には、全ての原子・分子を DFT で扱うことが可能であるが、計算負荷は高い。図 1(b)から(c)に行くに従い、電解液を RISM で置き換えることにより界面反応を DFT で高精度に扱いながら、溶液部分を RISM で扱うことにより、計算負荷を抑えることが可能である。また、ESM-RISM では系にポテンショスタットを接続することが可能であり、実験と同様に電位一定の環境下でシミュレーションを実施することが可能である。講演では、方法論の詳細を紹介し最近の適用事例を紹介する。

【参考文献】

- [1] M. Otani and O. Sugino, *Phys. Rev. B*, **73**, 115407 (2006); N. Bonnet, T. Morishita, O. Sugino, and M. Otani, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 266101, (2012); S. Nishihara and M. Otani, *Phys. Rev. B*, **96**, 115429 (2017); J. Haruyama, T. Ikeshoji, and M. Otani, *Phys. Rev. Mater.*, **2**, 095801 (2018).
- [2] M. Otani, I. Hamada, O. Sugino, Y. Morikawa, Y. Okamoto, and T. Ikeshoji, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 024802 (2008); K. Kano, S. Hagiwara, T. Igarashi, and M. Otani, *Electrochim. Acta*, **377**, 138121 (2021). S. Hagiwara, Y. Ando, Y. Goto, S. Shinoki, and M. Otani, *Phys. Rev. Mater.*, **6**, 025001 (2022).
- [3] A. Kovalenko and F. Hirata, *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 237 (1998).

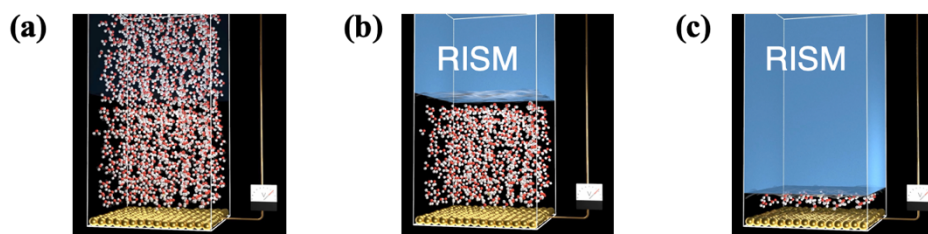


図 1. 扱う固液界面のモデリングイメージ。下部の原子列が電極の金属原子を表し、それ以外の上部の分子は溶液分子を表す。電極の右側にある四角のパネルはポテンショスタットを表し、電極電位を一定に保つことができるモデルを採用していることを表す。(a) 電極および全ての溶液分子を第一原理計算で扱うモデル。(b) 上部の溶液分子を RISM で置き換えたモデル。(c) 界面の溶液分子のみを第一原理計算で扱い、それ以外の溶液分子を RISM で置き換えたモデル。