

研 究 報 告 書

「固液界面酸化還元反応の理論的反応設計技術の構築」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：館山 佳尚

1. 研究のねらい：

固液（電極－電解質溶液）界面における酸化還元（電子・プロトン移動）反応は、エネルギー・環境問題のソリューションとして注目される光触媒・色素増感太陽電池・燃料電池などの技術に共通する基本プロセスです。これら技術の実用化は既に進んでいますが、一方その電子・原子スケールでの反応メカニズムはまだ理解されたとはいえない状況です。真空表面系と比べ、固液界面系の実験的観察はまだ困難な点が多いことがその主要因です。

この状況を打破する一つの方向として定量的予言が可能な理論計算シミュレーションの利用が考えられます。しかし固体・溶液両者の電子・原子スケールから取扱いが可能で、さらに電子・プロトン移動プロセスを考慮でき、かつ定量的計算が可能な手法はまだ存在しません。第一原理計算はその有力な候補ですが、そのままでは電子移動の取扱いや自由エネルギーで記述される電気化学の諸物理量の計算においてまだ不十分です。

そこで本研究課題ではまず(1)密度汎関数理論(DFT)と Marcus 電子移動理論を組み合わせた酸化還元反応に対する一般的な第一原理分子動力学(MD)計算手法の開発・確立とその固液界面系への拡張を行います。続いて(2)光触媒・色素増感太陽電池で用いられている半導体・遷移金属酸化物電極－電解質溶液界面系に焦点を絞り、固液界面の酸化還元反応の電子・原子スケールでのメカニズム解析を実行します。さらに(3)界面ナノ構造変化、電解質変化、電極電圧変化などによる反応性変化を調べ、固液界面酸化還元反応の理論的設計の実践に取り組みます。これらの成果は、界面電気化学理論の基礎的進展と固液界面酸化還元反応の定量的計算手法の確立に大きく寄与する同時に、触媒・電池の効率改善・耐久性向上に向けた理論反応設計の実証例としてエネルギー・環境問題解決の前進に貢献すると考えられます。

2. 研究成果：

(A) 固液界面における電極の酸化還元反応性の第一原理計算解析技術の開発

まず固液界面の酸化還元反応性を見積もるための定式の作成を行いました。Marcus電子移動理論と密度汎関数理論(DFT)の組み合わせにより、溶液中の物質の酸化還元電位を求める一般的な定式、 $E = -\Delta A$; $\Delta A = (\langle \Delta E \rangle_R + \langle \Delta E \rangle_P) / 2$, を導出しました。これは電子移動反応の反応系(R)と生成系(P)におけるエネルギーギャップ ΔE （酸化還元半反応の場合はイオン化エネルギーに相当）の統計平均から酸化還元自由エネルギー(ΔA)または酸化還元電位(E)が求められるというものです。この一般的定式を固液界面系に当てはめるため、電極を一つの溶質とみなしてその酸化還

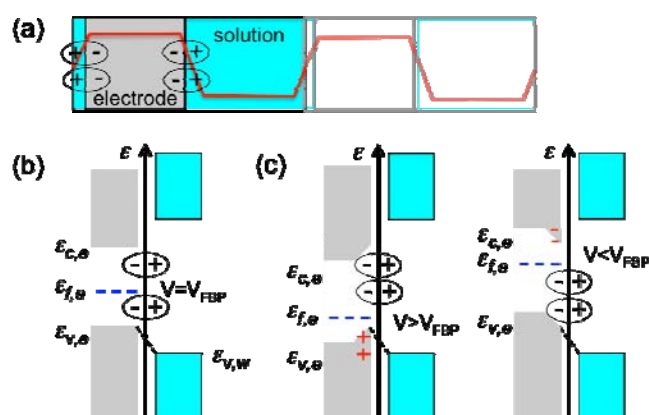


Fig.1 (a)両面スラブモデルの概念図。赤線はポテンシャル変化。(b)フラットバンドポテンシャル(FBP)状態における電極および水のバンドの模式図。オフセットは表面分極のみによって決まる。(c)FBP を基準にしたバイアス印可時の電子状態模式図。

元反応性を見積もるという考え方を導入しました。DFTのJanak定理などを用いて、最終的にこの電極の電子化学ポテンシャル的な物理量を水(参照系)と電極の価電子帯バンドオフセットから見積もる近似式を導出しました。

この電極の電子化学ポテンシャルとして、電極固有の量である開放回路系におけるフラットバンドポテンシャル(FBP, V_{FBP}) (金属の場合はゼロ電荷ポテンシャル)を用いて精度実証しました。FBP状態は両面スラブモデルで電極層と溶液層を十分厚く取った場合に対応します(Fig.1(a))。ここでは界面でのポテンシャル変化は界面分極(Fig.1(b)の \rightarrow pair)によって決まり、外部流入電荷(Fig.1(c)の \rightarrow と \leftarrow)の影響を一切受けないという意味で開放回路系に相当します。この条件でのバンドオフセットから、 V_{FBP} を原理的に求めることができます(Fig.1(b))。一旦 V_{FBP} が分かれば、バイアス印加時のポテンシャル変化及び電極の酸化還元電位変化がFig.1(c)のように定性的に見積もり可能となり、従って固液界面における酸化還元反応性の解析と予測が可能になります。

本計算手法の実証ために実験データが存在するダイヤモンド C(111)/水界面について調べました。C(111)/水界面を水素 H 完全終端(完全還元状態)から徐々に OH 終端に置き換え、最後は OH 完全終端(完全酸化状態)まで変化させた所、H 完全終端から OH10%終端まで変化させるだけで FBP が 1.1V も変化するという結果となりました(Fig.2)。これは実験と一致する内容でした。

(B) ダイヤモンド/水界面の酸化還元反応性の界面依存性および H 終端界面の表面伝導性メカニズムの第一原理計算解析

ダイヤモンド C(111)/水界面の FBPの界面H/OH被覆率依存性をより定量的に解析するために、水溶液にテスター溶質としてプロトン(H^+)や酸素(O_2)を入れて第一原理MDを実行し、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (0V vs NHE)や、 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ (0.41V vs NHE)が起こるかどうかを確認することにより、H完全終端表面でのFBPの絶対位置が 0 と 0.41Vの間、平均として約 0.2Vあたりという見積もりを得ました。これも実験値と良く一致しています(Fig.2)。この計算手続きにより、界面ごとのFBPの絶対値も近似的に求められることが示されました。これらの結果から逆に水のFBPとして

+3.6V vs NHEという値が得られました。これを参照値として用いることにより様々な電極界面状態の酸化還元反応性を見積もりが可能となると考えられます。

この H 終端 C(111)/水界面は負電子親和力や表面伝導性を示すことも大きな特徴となっています。しかし後者についてはそのメカニズムについてまだ議論されている状況です。今回のテスター物質計算は丁度ダイヤモンドへの水溶液中のプロトン・酸素の影響を示すものとなっています。それによると H 終端 C(111)/水界面の FBP は NHE より若干正の位置にあると考えられ、従ってプロトンによるダイヤモンド酸化は熱力学的に否定される結果となりました。一方酸素分子はダイヤモンド表面を酸化するという結果が得られ、従って表面伝導性の主要メカニズムは水溶液中の酸素分子によるダイヤモンドへのホールドープという結論を得ました。

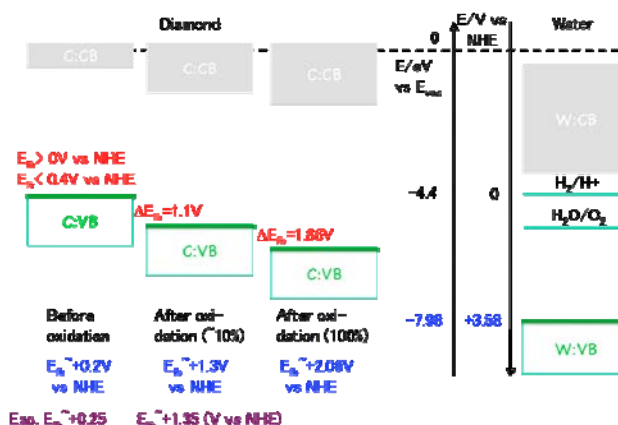


Fig.2 ダイヤモンド C(111)/水界面における FBP の界面状態依存性。

(C) 光触媒(TiO_2 /水溶液)の界面構造・電子状態および酸化還元反応メカニズムの解析

固液界面系に対する第一原理MDサンプリング解析自体まだ実行例が少なく、解析技術の確立が必要となっています。そこで光触媒の代表的システムであるTiO₂アナターゼ(101)および(001)面と水の界面系について界面構造、水素結合ネットワーク(疎・親水性)、及び電子状態の第一原理MDを行い、その解析技術の検証を行いました。特にこの研究ではTiO₂アナターゼ表面上にバルク的な水を乗せた計算であること、室温状態MDの統計平均により物理量を求めていることが特徴として挙げられます。前者はほぼ世界初の試みとなっています。さらに水の密度を常温常圧状態に保持する工夫を施しました。これにより光触媒稼働条件の固液界面状態を精度よく議論できるようになりました。

結果としては(1)TiO₂アナターゼ界面の方位によって吸着様式が代わり、(101)面では水H₂Oが分子性を保持した状態が主流なのに対し、(001)面ではH⁺とOH⁻への解離が支配的であること(Fig.3)、(2)その上の水分子とのネットワークにおいて通常の水とは異なる強い水素結合と弱い水素結合が存在すること(Fig.3)、(3)方位・吸着様式によっては吸着効率が大きく変化すること、(4)純水で覆われた界面は元々親水的と考えられること、などTiO₂アナターゼ／水界面における電子・原子レベルの振舞いが明らかになりました。

これらの結果は、最も反応性が高いと考えられるTiO₂アナターゼ(101)面の反応活性がそれほど高くないことを示唆するなど、従来の考え方と異なる傾向を示していることも多く、今後の光触媒界面酸化還元反応の電子・原子レベルでの理解に一石を投じるものとなっています。

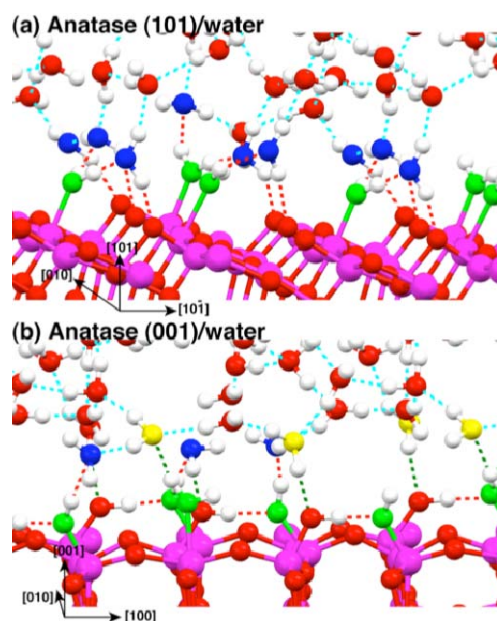


Fig.3 TiO₂アナターゼ(a) (101) 及び(b) (001) 面と水の界面における界面水分子構造(吸着水の酸素=黄緑、界面第二層水の酸素=青、黄)及び界面水素結合ネットワーク(強い水素結合=赤破線、弱い水素結合=緑破線、バルク水水素結合=青破線)

(D) 色素増感太陽電池(TiO₂/色素分子/電解質溶液)の界面構造・電子状態及び光吸収

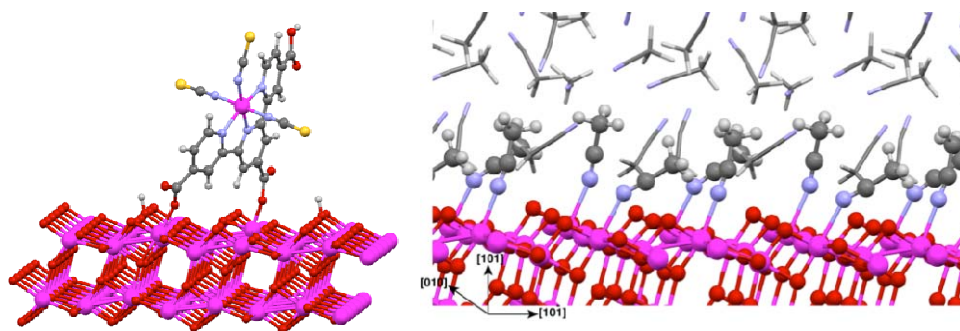


Fig.4 色素増感太陽電池系の界面構造。(左)Ru色素のTiO₂アナターゼ(101)面への吸着構造。(右)TiO₂アナターゼ(101)/アセトニトリル溶液界面構造。

より複雑な固液界面系として色素増感太陽電池の微視的メカニズム解明にも取り組みました。エネルギー変換効率向上に向けた応用的観点からの材料・システム探索に加えて、この電池系には吸着分子が絡んだ界面光励起・電子移動過程やアセトニトリルなどの非水溶液効果などの解析といった基礎的な課題も数多く含まれています。その第一歩として最高エネルギー変換効率

を示すTiO₂アナターゼ(101)表面に対するRu色素分子吸着構造及びその光吸収スペクトルへの効果について解析を行い(Fig.4)、分子と表面の間の水素結合が構造安定性や電子状態に大きく影響することを明らかにしました。また分子の光吸収に関してもこれまでと異なるメカニズムを提案しました。またTiO₂アナターゼ(101)/アセトニトリル溶液界面の探索からは、界面Tiの被覆率が100%にはならずHや反応分子の吸着可能性がまだ残っている一方、前もって吸着した水分子はアセトニトリル溶液下ではその吸着力が弱められるという結果が得られました。これらの結果は色素増感太陽電池のメカニズム解明の第一歩となっています。

(E) 界面電荷移動・光励起反応に向けた第一原理計算技術の検証

界面電荷移動・光励起反応の第一原理計算解析を今後行う上で、関連してくるであろう計算技術を用いた実証研究にも取り組みました。まず光励起電子移動プロセスを追跡する上で重要となる非断熱遷移を正しく取り扱うための時間依存 DFT をベースにした計算技術の構築を行いました。また電荷移動型光励起を取り扱うための時間依存 DFT 線形応答スキームについて検証を行いました。また実験家との共同研究として様々な表面・界面現象の第一原理計算解析を実行しました。これらは今後固液界面反応の理論解析技術を構築して行く上で有用なものとなっています。

3. 今後の展開

固液界面の酸化還元反応性を見積もるための自由エネルギー計算手法の開発を行い、単純界面系を用いて FBP 計算の精度実証を行いました。実際の固液界面は様々な要因-電極ドーピング、界面欠陥、電解質、吸着子など-が存在し、これらの効果も含めた検証が今後必要になると考えられます。また熱力学に加えて電子移動の kinetics を記述するための計算技術の開発も必要です。バイアス依存性の計算技術も組み合わせる必要があると考えています。

応用面に関連して、まず光触媒については電極欠陥の役割についてより高精度な DFT を用いた検証が必要です。色素増感太陽電池に関しては電極、色素、電解質、溶液の間の酸化還元・光励起プロセスを一つ一つ検証していく予定です。これらをもとに最終的には効率向上のための設計指針を理論計算サイドから提案し、本プロジェクトの最終目標を実現したいと考えています。

4. 自己評価

固液界面系に対して電極スラブとバルク溶液を用いた第一原理 MD サンプリング技術は世界的にも前例が少なく、また計算量も膨大だったため、その解析手法確立および精度検証に思ったより時間がかかり、論文化が遅れてしまったことが反省点です。一方で、基礎理論に立脚した計算手法開発や、光触媒や色素増感太陽電池の本質的な問題に対する正面からの取り組みは、今後の理論計算科学・材料科学の進展に大いに貢献するものになり得たと考えています。このような正統的なテーマにじっくりかつ果敢に挑戦できたのは、本さきがけにおける総括・アドバイザーの先生方の encouragement とさきがけ研究者からの stimulation による所が大きいと心底感じています。

5. 研究総括の見解

固液界面での酸化還元反応を第一原理計算で理解するための基本的な定式と実際の系への展開を行った。電極表面の平均的な構造での議論で主として展開した計算科学結果から、実験で得られている反応活性の傾向を説明できない事象も現れ、電極微結晶のマイナーな表面、欠陥、その他の因子をも加味して総合的な判断が必要な場面があることが論理的に示めされるなど、本研究の成果が後年の理論研究の発展に寄与するところは大きい。本研究の成果を元に、更に研究を発展いただき、理論的な解釈の世界を確かなものにしていただくことに大いに期待するところである。元来、実験系の複雑な因子が絡み合った実験結果の全てを、数年の理論解析で明らかにすることは不可能であり、その意味で館山氏のしっかりとした理論検証は大きな軌跡を作ったものと高く評価できる。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1.	M. Sumita, C. Hu, <u>Y. Tateyama</u> , "Interface Water on TiO ₂ Anatase (101) and (001) Surfaces: First-Principles Study with TiO ₂ Slabs Dipped in Bulk Water", J. Phys. Chem. C, 114, 18529–18537 (2010).
2.	C. Hu, O. Sugino, H. Hirai, <u>Y. Tateyama</u> , "Nonadiabatic couplings from the Kohn–Sham derivative matrix: Formulation by time-dependent density-functional theory and evaluation in the pseudopotential framework", Phys. Rev. A82, 062508 (2010).
3.	T. Watanabe, T. K. Shimizu, <u>Y. Tateyama</u> , Y. Kim, M. Kawai, Y. Einaga, "Giant electric double-layer capacitance of heavily boron-doped diamond electrode", Diamond & Related Materials 19, 772–777 (2010).
4.	T. Wakahara, M. Sathish, K. Miyazawa, C. Hu, <u>Y. Tateyama</u> , Y. Nemoto, T. Sasaki and O. Ito : "Preparation and Optical Properties of Fullerene/Ferrocene Hybrid Hexagonal Nanosheets and Large-Scale Production of Fullerene Hexagonal Nanosheets" J. Am. Chem. Soc. 131[29] (2009) 9940–9944
5.	L. Wang, C. Hu, Y. Nemoto, <u>Y. Tateyama</u> , Y. Yamauchi, "On the Role of Ascorbic Acid in the Synthesis of Single-Crystal Hyperbranched Platinum Nanostructures", Cryst. Growth Des. 10, 3454–3460 (2010).

(2)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

- [Invited talk] "Ab initio free energy approach to redox reaction in solution and on solid/solution interface / Ab initio free energy approach", Y. Tateyama, 2009 WPI-AIMR annual workshop, Zaou Royal Hotel, 2008, 3/2–6.
- [依頼講演] "第一原理MDサンプリングによる固液界面酸化還元反応の解析", 館山佳尚、次世代ナノ・連続研究会：燃料電池(No.3)、東京大学、2008, 11/16–17.
- [招待講演] "第一原理計算による固液界面での酸化還元反応解析", 館山佳尚、日本化学会第90春季年会特別企画「固液界面の溶液構造」 2010, 3/26–29.
- [Invited talk] "Ab Initio Free Energy Calculation Methods for Redox Reactions", Y. Tateyama, International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials, Osaka University, 2010, 5/30–6/4
- [依頼講演] "TiO₂/H₂O界面における吸着構造、水素結合および酸化還元能", 館山佳尚、隅田真人、胡春平、分子研研究会「グリーンイノベーションのための表面・界面化学」、分子科学研究所、2010, 10/5–6.
- [招待講演] "TiO₂/H₂O界面における吸着構造、水素結合および酸化還元能", 館山佳尚、第8回水素量子アトミクス研究会・招待講演、愛媛大学、10/27–28.
- [総説] "酸化還元反応シミュレーション", 館山佳尚：金属 80[2] (2010) 121–126