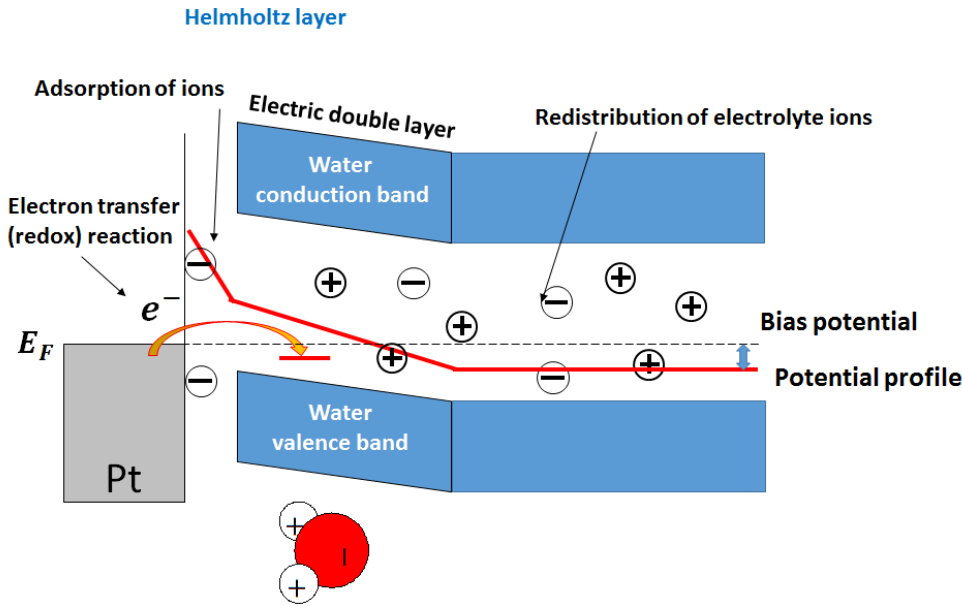


Electrochemical interface



電気化学界面の微視的理論の構築

Toward a microscopic theory of the electrochemical interface

2016.11.11

ポスト「京」コンピュータを利用したエネルギー変換機構の解明

水溶液の入ったビーカーに電極を入れて電気を流すと、水が分解して水素と酸素ができます。水素ガスに火をつけると激しく燃焼して水ができますが、水の電気分解の逆反応を起こして発電することもできます。中学の理科で教わる実験ですが、この現象を究極まで突き詰めるのが微視的電気化学理論です。そのために物理的手法を駆使するのが本研究プロジェクトの目的です。

Water splitting is a subject of study in junior high school. When this familiar chemical reaction proceeds in opposite direction, we can get electricity from hydrogen and oxygen. Explanation of those well-known phenomena is the target of modern electrochemistry. Here we use the most sophisticated computational tools to attack this problem.

電極界面 Electrochemical Interface

発電は、電極と電解質（酸性またはアルカリ性水溶液）の界面で起こります。アノードでは水素が分解してプロトンと電子、カソードではプロトンと電子が酸素を還元して水が生じます。一方の界面を抽象化して上記のようなモデルで考えることができます。界面では化学平衡が成り立っている時の電位（平衡電位）からずれ（電位差）が生じ、電極表面が帯電するとともに電解質の分布が変化します。そこで生じた電気二重層において電子移動を伴う化学反応が起こります。これが電極反応です。この界面状態を正確にとらえることが研究の目標です。

The electricity is generated at the interface of the electrode and the electrolyte. Hydrogen is dissociated into proton and electron at the anode, and the proton and the electron reduce the oxygen at the cathode to produce water, as shown in Fig.1. This phenomenon can be abstractly modeled using one side of the electrode as shown in the above figure. There is unbalance in the forward and back ward reactions at the interface, causing electrified surface and redistribution of the electrolyte from the equilibrium. At the electric double layer

thereby generated, the electrode reaction occurs. True understanding of the interface state is the target of our study.

第一原理計算のためのモデリング How to model the interface from first-principles?

電極表面と反応物間の電子移動や結合の変化をとらえるには、精密な電子状態計算が必要です。水和水の配向による分極と電子的な分極も重要で、これら電極・反応物・水が作る電気二重層を正しく表現することが第一歩であることは間違いありません。問題は、水をどこまでまじめに扱うかです。

We need to capture the electron transfer between the electrode and the reactants and the chemical bond formed between them. This requires accurate electronic structure calculation. In addition, water molecules play important role in the formation of the electric double layer. The problem of the modeling is how accurately we need to go.

水をまじめに取り扱うことで、電位効果や pH 効果などを知らることができます。しかし無限個の水分子を扱うことは不可能です。ある距離よりも遠くの水を連続体で置き換えて扱う方法が implicit solvent 法であり、どうしたら精度が劣化せずに置き換えられるのかの研究をこれまで行ってきました。

The effect of bias potential and pH, crucial for the electrochemical research, can be captured in principle, but we cannot incorporate infinite water molecules into the computational cell. It is practical to approximate the water in the off-shore region by a continuum. To establish a corresponding implicit solvent mode, we have spent many years.

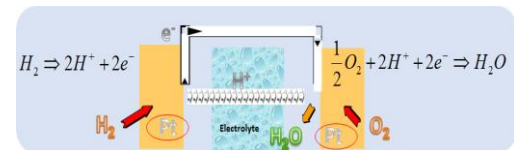


図1:電極反応

アノード反応(左)とカソード反応(右)。

Fig.1: Electrode reaction

Anode reaction (left) and cathode reaction (right).

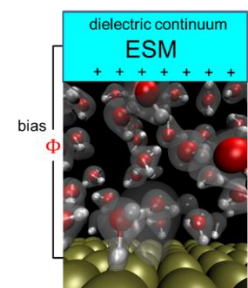


図2:ESM Fig.2: ESM

ESM modeling of the platinum acid-solution interface.

以前は図2にあるように、遠くの水を誘電体で置き換えるESM (Effective Screening Medium)法を用いて計算を行いました。これを用いることにより、白金電極と誘電体の間に電位差を与えながら時間発展を追うことが可能になりました。水の中にプロトンを一つ導入して負の電位をかけてシミュレーションを行うと、 $H^+ + e^- \rightarrow H^*$ で表される電気分解の一段階が起こることを初めて示すことに成功しました。これは水素発生反応とよばれるものですが、酸素還元反応にも成功しています。(詳細は <http://sugino.issp.u-tokyo.ac.jp/public/> をご覧ください。)

Previously we have developed the effective screening medium (ESM) method to describe the off-shore water using a dielectric continuum. This enabled to apply bias potential to the interface and follow the electrode dynamics for the first time. Indeed, by applying negative bias to the electrode acid solution interface, we reproduced an electrochemical reaction $H^+ + e^- \rightarrow H^*$, which is a part of water splitting reaction. The simulation was done not only for the hydrogen evolution, but also for the oxygen reduction reaction. See <http://sugino.issp.u-tokyo.ac.jp/public/> for further detail.

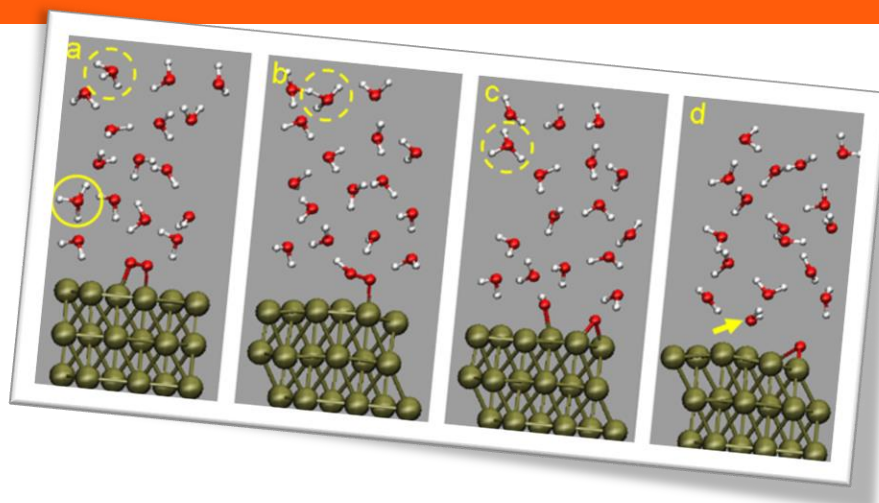
ポスト「京」で目指すもの Target of out post-K computer simulation

このような計算を行い、電極反応の様子が少しずつわかってきました。しかし、定量性に関してはまだまだ不満足です。そこで計算のアルゴリズムやプログラムに関する改良を行ってきました。その準備がようやく一段落して再びシミュレーションを行えるフェーズにたどり着きました。

Owing to the simulations, we have gradually advanced understanding of the electrode, but the knowledge is not sufficient. We need to further advance the theory to achieve real contribution to electrochemistry. For this purpose, we have been modifying the algorithms and the computer codes for years, and have now reached the phase to performing product run.

新しいプログラムでは、単に誘電体を置くのではなく、溶液理論に従って電荷分布を決定することができます。そのことにより、第一原理で扱う領域と連続体の領域との接続が改善されています。また、pHの効果や電解質イオンの効果をより系統的にシミュレーションに取り入れることが可能になっています。界面に印加されている電位の表現も改善され、電位一定の下での計算が可能になっています。これを用いて、白金と水溶液でのアノードとカソードの計算を一通り行って、その結果に基づいて微視的な電気化学理論を構築するのが狙いです。様々な表面構造や表面吸着状態に対して計算を系統的に行わなければならないので、非常に大型のスーパーコンピュータが必要になります。シミュレーションはチームプレーになります。

The improved simulation code is able to determine the charge distribution using the liquid theory instead of simply describe the solvent using the dielectric continuum as did previously. With this, we can now more realistically describe the pH effect and the effect by electrolyte ions. The bias potential can be more legitimately determined, so that the constant bias simulation can be done meaningfully. We will simulate the anode and the cathode sides of the platinum solution interface systematically taking various surface structures into account. We believe we will be able to significantly advance the microscopic theory of electrochemistry. Because of large number of simulations required, we will



intensively use K-computer and post K-computer.

研究の意義 Significance of the study

例えば白金カソードでの酸素還元反応がどのように進むかに関しては、右図のようないくつかの機構がありよくわかっていません。それを決定する手法の確立を目指します。もしそれが確立できれば、白金の問題だけではなく、次世代電極材料に対する理論予測も可能になるはずです。もちろんそれだけでなく、二次電池の充放電や生体電気など電気化学過程一般に対する研究への展開も現実的なものになってきます。微視的電気化学理論のバイオニアを目指します。

It is not well known yet how the oxygen reduction reaction will occur; there are various candidates as shown in the right-figure. We will challenge this problem in this project. If our method turns out to be successful and can be applied to other electrochemical processes as well, it is indeed a significant achievement. It will not be so far that we can advance our understanding on the battery and the bioelectricity.

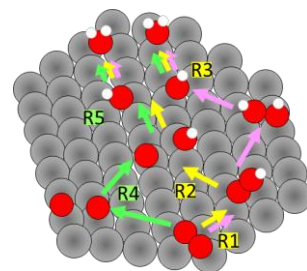
ポスト「京」プロジェクトでは、シミュレーションから反応抵抗と電気二重層容量を求めて、電池の内部抵抗を予測する試みも行います。その際、電極反応の反応速度論の式を、物質輸送の方程式とカップルさせて解くことを考えています。物質輸送方程式のパラメータとして、分子動力学シミュレーションから決定されたものを用いることによって、電池の構造を考慮しながら電流電圧曲線を求めることが可能になると考えています。

We will try to predict the internal resistance of the fuel cell by calculating the reaction resistance and the electric double layer capacitance. For this purpose, the electrode kinetic equation will be solved together with the mass transport equation, whose parameters will be determined by other groups performing a molecular dynamics simulation. Then, it will be possible to determine the current voltage curve taking the structure of the fuel cell.

研究員の役割 Role of the PD

雇用する研究員には「京」などの大型スーパーコンピュータを用いたシミュレーションの遂行が期待されます。第一原理シミュレーションの経験があることが必要であり、また大型計算機を使いこなすための計算機の基礎知識を有することが条件です。統計物理学あるいは化学反応論を習得していることも求められます。

We are looking for a researcher who will perform the simulation using the large supercomputers like K-computer. It is necessary to have an experience with first-principles simulation and have learned basics of computer hardwares and softwares sufficient for handling K-computer. Background of statistical physics or chemical kinetics is also required.



■ Dissociative mechanism

■ Associative mechanism

■ 2nd associative mechanism