

電極界面での酸化還元反応を扱うための理論的研究

¹京大院工, ²京大ESICB

○松三勇介¹, 中農浩史^{1,2}, 佐藤啓文^{1,2}

A theoretical study on redox reactions at an electrode-electrolyte interface

○Yusuke Matsumi¹, Hiroshi Nakano^{1,2}, Hirofumi Sato^{1,2}

¹ Department of Molecular Engineering, Kyoto University, Japan

² ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】

The solvent structure close to an electrode is significantly different from that in bulk solution due to the interactions between the electrode and electrolytes. A theoretical method was developed to study the solvent structure and the electronic structure of a redox species at the interface by combining the mean-field QM/MM method was combined with a polarizable metal electrode model. We investigated the electronic structure of a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ in the system composed of two Pt electrodes immersed in 1 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ solution. The SOMO energy profile has the maximum at 7.5 Å from the electrode and decreases as the ion approaches the electrode more closely.

【序】

電池内で起こる酸化還元反応は酸化還元体が電極に近づき、バルクの溶液とは異なる溶媒和を受けながら電極と電子をやり取りする。電極界面とバルクでは溶媒構造の違い^[1]から酸化還元体の電子状態は異なるが、その変化を詳細に調べた例は少ない。本研究では、電極界面の特異的な溶媒和による酸化還元分子の電子状態変化を調べるために、量子化学計算と鏡像分子動力学法を組み合わせた新たな理論を開発した。またそれを用いて電子移動に関する自由エネルギー曲線を求めた。

【理論】

Siepmannらの電極モデル^[2]とQM/MM法を組み合わせ、電極界面における酸化還元体の電子状態を決定する手法を開発した。鏡像法は仮想の鏡像電荷を用いることで電解液との相互作用により金属電極が誘電分極する効果を取り入れる手法であり、定電位も実現することができる。またQM/MM法としては溶媒構造に対して十分な統計量をとることのできる平均場QM/MM法^{[3],[4]}を用いた。平均場QM/MM法は通常のQM/MM-MD法のように1ステップ毎にQM計算を行うのではなく、MM計算で得られた静電ポテンシャルのトラジェクトリー平均をQM計算に取り入れる手法である。酸化還元体の電子状態を決定する式は、次の自由エネルギー汎関数 A を波動関数 Ψ について最小化することによって得る。

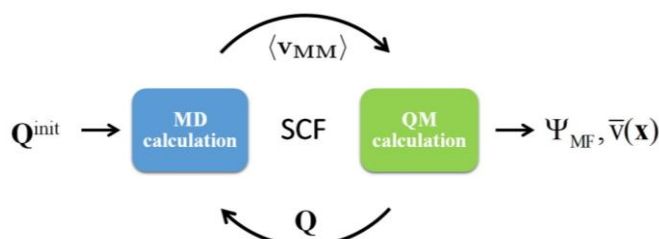
$$A[\mathbf{R}, \Psi] = -\frac{1}{\beta} \ln \int d\mathbf{R}' e^{-\beta[(\Psi|\hat{H}_{QM} + \hat{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{v}_{MM}|\Psi) + \varepsilon_{MM}]} \\ \left[\hat{H}_{QM} + \hat{\mathbf{Q}} \cdot \langle \mathbf{v}_{MM} \rangle \right] |\Psi\rangle = \varepsilon_{QM} |\Psi\rangle$$

\mathbf{R}, \mathbf{R}' はそれぞれ溶質, 溶媒原子の座標,

$\langle \mathbf{v}_{MM} \rangle$ は溶質にかかる静電ポテンシャルのトラジェクトリー平均

ε_{MM} は溶質, 溶媒, 電極から成る系全体のエネルギー, \mathbf{Q} は溶質の電荷分布

\mathbf{v}_{MM} には鏡像電荷が作り出す静電ポテンシャルも含まれ, 電極の分極による酸化還元体の電子状態変化が記述できる。本手法では, 電気化学セル中の酸化還元体の電子状態およびそれと相互作用する溶媒構造と電極の状態が自己無撞着に決定される。



【結果・考察】

1 Mの $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 水溶液に2枚の白金電極を浸した系に2 Vの電位をかけ, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の溶媒構造および電子状態を調べた。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 1分子をQM領域とし計算を行った。図1に $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ が負極から7 Åの位置での負極界面のスナップショットを示した。負極界面に近接した水分子は層を形成

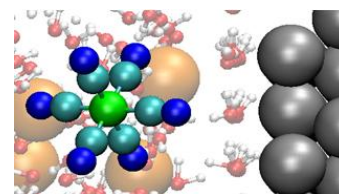


Fig. 1. Snapshot near the negative electrode

しており, 電場を遮蔽している。図2に負極における $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) エネルギーを電極との距離に対して示した。SOMO エネルギーは負極から7 Å付近で極大をとっている。このときバルクの値と比較すると SOMO エネルギーは約 $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ 高い。これは負極上の負電荷の影響を強く受け, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ にかかる静電ポテンシャルが低下することで軌道

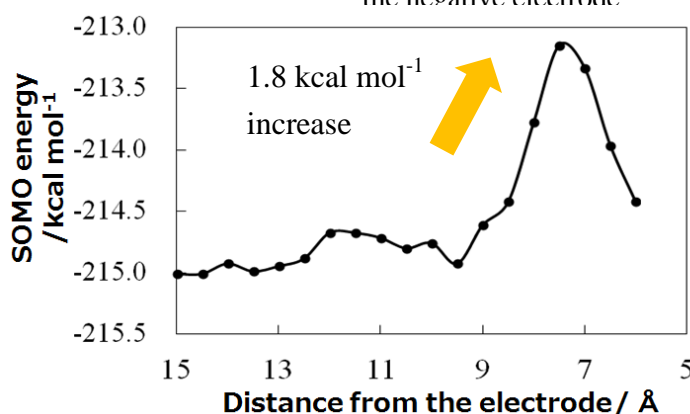


Fig. 2. SOMO energy of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

エネルギーが上昇するからである。その後さらに電極に近づき $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の CN 基の1つが水分子の層へと侵入すると鏡像効果が大きくなり, 正電荷をもつ鏡像電荷により静電ポテンシャルが上昇するため, 軌道エネルギーは再び減少する。

【参考文献】

- [1] Y. Matsumi, H. Nakano, H. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **681**, 80-85 (2017)
- [2] J. I. Siepmann, M. Sprik, *J. Chem. Phys.* **102**, 511 (1995).
- [3] T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **129**, 244104 (2008).
- [4] H. Nakano, T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **136**, 134107 (2012).