

## 固液界面および金属表面における水の第一原理的研究

### First-principles study on water molecules on metal surfaces and solid/liquid interfaces

大谷 実

筑波大学 計算化学研究センター

#### 1. 研究目的

現在、我が国および諸外国は、温室効果ガスの一つである二酸化炭素の排出量と吸収量が均衡するカーボンニュートラル社会の実現を目指す取り組みを行なっている。このためには、「化石燃料に代替する脱炭素燃料である水素を水から高効率かつ低コストで生成・運用する技術基盤の開発」が重要なテーマとなる。水素の生成から消費において、水の電気分解や燃料電池反応は特に重要であり、これまで多くの微視的な立場からの研究がある。しかし、金属表面や固液界面における水分子の相互作用は複雑であり、完全に理解されたとは言い難い状況である。例えば、金属表面に吸着した水分子の表面拡散において、単分子の水よりも 2 分子ダイマーの拡散が早いなど直感と反する実験結果も報告されている。また、固液界面においても、金属表面に特異吸着した水分子が非常に大きい電気二重層キャパシタンスを発現する可能性があるなど興味深い実験が報告されているが、まだ理論的・実験的にもその原因は明らかになっていない。

本研究では、燃料電池における金属と電解液の界面を念頭に置いて、第一原理計算手法による 1) 金属表面における水分子の吸着・拡散、および、2) 金属/電解液界面における界面水の外場応答に関する研究を申請者らが開発した、有効遮蔽媒質 (ESM) 法と古典溶液理論 (RISM) を組み合わせた ESM-RISM 法を用いて実施した。3) また、界面で起こる反応を理解する上で、第一原理計算により界面構造を予測することも必要不可欠である。そのために、クラスター展開法 (CE) とベイズ最適化 (BO) を組み合わせた手法開発 (CE+BO) し、その検証を行った。

#### 2. 研究成果の内容

第一原理計算コードである Quantum ESPRESSO を計算エンジンとした CE+BO 法を開発した。この CE+BO 法の検証として、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_{2-y}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1/2$ ) の安定構造の探索を行い、充放電による劣化メカニズムの解明を試みた。さらに、形成エネルギー Convex hull からの距離である Hull distance を目的変数として設定することで、広い組成域での安定構造を効率的に探索することができるようになった。また、得られた構造と形成エネ

ルギーを解析した結果、高充電領域で酸素脱離による構造変化が生じることを見出した。さらに、これらの構造に対して Li イオン拡散の活性化障壁を Nudged elastic band 法により計算した。その結果、酸素脱離による構造は、高い Li イオン拡散の活性化障壁をもつことがわかった。これらの解析から、高充電領域の酸素脱離による構造変化が、Li イオン電池の充放電による劣化の原因であることを示唆した。

### 3. 学際共同利用プログラムが果たした役割と意義

Cygnus 始めとする最新のスーパーコンピュータを利用することにより、充放電時に起こる酸化還元反応の微視的メカニズムの解明につながるシミュレーション法の開発を進めることができた。

### 4. 今後の展望

CE+BO 法を界面構造に適用できるように改良を行なっていく。さらに、第一原理計算手法による燃料電池および二次電池の固液界面で起こる酸化還元反応の微視的機構を明らかにすることを目的とした、新奇シミュレーション法の開発を行なっていく。

### 5. 成果発表

#### (1) 学術論文

“*Structural changes in the lithium cobalt dioxide electrode: A combined approach with cluster expansion and Bayesian optimization*”, [Fumiaki Kuroda](#), Satoshi Hagiwara, and [Minoru Otani](#), Phys. Rev. Materials **7**, 115402 (2023).

#### (2) 学会発表

「クラスター展開とベイズ最適化の複合的アプローチを用いた LiCoO<sub>2</sub> の充放電過程における構造変化の研究」 [黒田 文彬](#)、[萩原 聡](#)、[大谷 実](#)、第 49 回固体イオニクス討論会 北海道大学、北海道

“A combined approach with cluster expansion and Bayesian optimization: Structural changes in LiCoO<sub>2</sub> electrode”, [Fumiaki Kuroda](#), Satoshi Hagiwara, [Minoru Otani](#), MRM 2023 (Advanced Materials Research Grand Meeting), Kyoto

#### (3) その他

使用計算機	使用計算機に ○	配分リソース※	
		当初配分	追加配分
Cygnus	○	11,000	
Wisteria/BDEC-01	○	121,000	
※配分リソースについてはノード時間積をご記入ください。			