

## 鏡像電荷 MD 法による電極界面の溶媒構造についての研究

○松三勇介<sup>1</sup>, 中農浩史<sup>1,2</sup>, 佐藤啓文<sup>1,2</sup><sup>1</sup>京大院工,<sup>2</sup>京大 ESICB

matsumi.yusuke.44m@st.kyoto-u.ac.jp

## 【緒言】

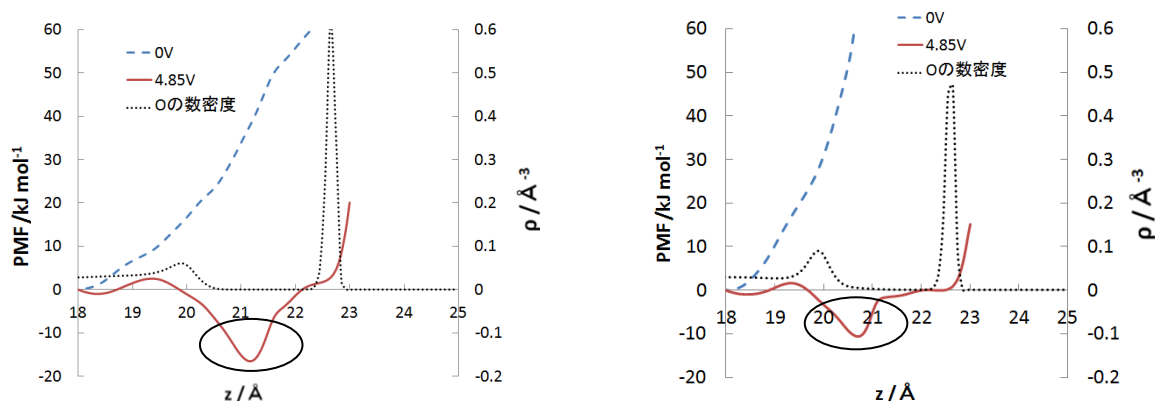
電池において酸化還元反応が起こる電極界面の環境は非常に重要であるが、その溶媒構造は電極との相互作用によりバルクの構造と大きく異なる。特に電解質と金属電極に誘起される電荷との静電相互作用、及び電極表面の金属原子と水分子との特異的相互作用が重要と考えられている。そこで本研究では、これらの相互作用を取り込んだ全原子分子動力学(MD)プログラムを開発し、Pt 電極と NaCl 水溶液から成る系について、印加電圧などが異なる様々な条件下での電極界面の微視的な溶媒構造を調べた。

## 【手法】

金属電極表面の誘電分極の効果を取り入れるため、先行研究[1]を参考にした鏡像法を汎用分子動力学計算プログラム *dlpoly* に実装した。鏡像法では、電極表面に対して溶液中の原子と面対称な位置に逆符号の鏡像電荷を置き、それらと電解質との静電相互作用を考える。さらに電位差一定条件を実現するため、MD 計算の 1 ステップ毎にガウスの法則を元に計算される電荷を電極の 1 層目に与えた。また電極表面の金属原子と水分子間の電子軌道の重なり由来する相互作用を記述するため、Shiepmann ら[2]が考案した経験ポテンシャルも実装した。

## 【結果】

電極界面の水分子は電極表面の金属原子の幾何構造の影響を受けるため、金属電極の露出している面によってイオンの近づきやすさが異なった。Na<sup>+</sup>の PMF 及び水分子中の酸素の数密度を図 1 に示す。PMF とは Potential of mean force であり各位置での自由エネルギーに対応し、値が低いほどその位置が安定であることを表す。電極間の電位差が 0V の場合は PMF が単調に増加しており Na<sup>+</sup>は電極に近づかない。一方、電位差が 4.85V の場合は 21 Å 付近に PMF が小さく Na<sup>+</sup>が安定に存在できる空間が存在した。また(100)面と(111)面で比較すると(100)面の方が電極に近づきやすいことが分かった。

図 1 Na<sup>+</sup>の PMF [左 (100)面, 右 (111)面]

電極は 25 Å の位置にあり電位差が 4.85V のときは負に帯電している

また O の数密度は縦軸の第二軸で表されている

[1] M. K. Petersen, R. Kumar, H. S. White, and G. A. Voth, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4903-4912.[2] J. I. Siepmann, M. Sprick, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 511-524