

# ホウ素ドーパダイヤモンド電極表面への ヒドロニウムイオンの吸着についての理論計算

(慶應義塾大学大学院理工学研究科) ○揖斐諒太、稲垣泰一、畑中美穂

## 【序論】

水を環境負荷の小さいクリーンな溶媒として用いる有機化合物の電解合成では、水に比べて対象化合物の電気分解が優先的に起こることが求められている。そのため、一般に水の電気分解が起こりにくいとされるホウ素ドーパダイヤモンド(BDD)電極が注目されている。これまで BDD 電極における水の電気分解のうち、陰極での水素発生反応が主に調べられてきた。例えば、先行研究[1]では、表面近くにドーパされたホウ素(図 1 の B(s))によって生じた弱いC-H結合(図 1 の C-H(a))が切れ、溶液中のヒドロニウムイオンのプロトンと結合することで水素が発生する、という機構がクラスターモデルの計算で提案された。しかしながら、ホウ素の位置依存性や計算モデルの妥当性など、未だ検討の余地が大きく、反応機構の十分な理解は得られていない。本研究では、その理解への第一段階として、BDD 電極の電子状態のホウ素位置依存性と電極表面へのヒドロニウムイオンの吸着による BDD 電極-溶媒界面の電子状態の変化をスラブモデルによって理論的に解析した。

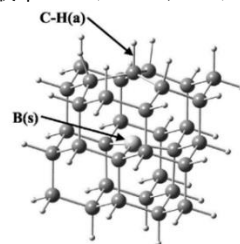


図1 先行研究[1]で示された構造

## 【計算方法】

計算は全て Quantum ESPRESSO で行った。16原子からなるダイヤモンド(111)面の層を16層重ね、その上下を水素終端してスラブ構造を作成した。まず3~8層目の炭素原子1つをホウ素に置換した6通りの構造最適化を行った。このとき、バルク領域を想定し、下から2層は固定した。次に、Reference interaction site model 法[1]を用いて溶媒を考慮することで、ヒドロニウムイオンの吸着による界面電子状態変化について解析した。これらの計算では、ノルム保存擬ポテンシャルおよび Perdew-Burke-Ernzerhof 汎関数を用いて電子状態を記述した。k 点は  $\Gamma$  点のみ、カットオフエネルギーは 100 Ry とした。また、x,y 軸(表面平行)方向には周期境界条件をかけ、z 軸(表面垂直)方向には、Effective Screening Medium 法[2]を用いて隣り合ったセルとの相互作用を考慮しないようにした。

## 【結果と考察】

まず、BDD電極の構造最適化を行った。得られた状態密度は、ホウ素原子のドーパ位置によらず、フェルミ準位の $\approx 0.045\text{eV}$ 上に空状態が見られたことから、p型半導体としての性質が確認できた。構造やフェルミエネルギーを調べると、それらはホウ素の位置に伴って変化していた(図2)。そこで、6通りのBDD電極構造のうち、離れた2つの構造の結果から全体の傾向を予測できると考え、ホウ素原子が3層目と7層目にある構造へヒドロニウムが吸着する系の構造最適化を行った。また、先行研究[1]で示された構造(図1)も同様にヒドロニウム吸着系の構造最適化を行った。当日はこれら3つの構造についてヒドロニウムイオンの吸着による界面電子状態変化について示す。

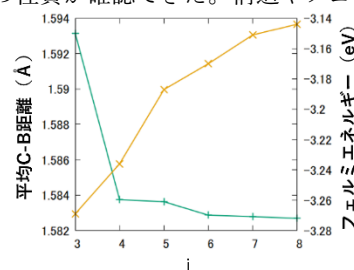


図2 ホウ素がi層目にある場合の平均C-B距離およびフェルミエネルギー

## 【参考文献】

- [1] Y. Cai, A. B. Anderson, J. C. Angus and L. N. Kostadinov, *J. Electrochem*, **154**, F36 (2007).
- [2] S. Nishihara and M. Otani, *Phys. Rev. B*, **96**, 115429 (2017).
- [3] M. Otani and O. Sugino, *Phys. Rev. B*, **73**, 115407 (2006).