

半導体電極／水溶液界面における酸化還元電位及び電子移動反応の第一原理解析

(物材機構・WPI-MANA¹、JST・さきがけ²、慶応大・理工³)

○館山 佳尚^{1,2}、渡辺 剛志³、栄長 泰明³

[序] 触媒、燃料電池、太陽電池などの効率向上を目指した研究は数多く行われているものの、その最もキーとなる電極/電解質溶液界面における酸化還元・電子移動反応の詳細については、まだ不明な点が数多く残されている。真空表面に比べ固液界面における電子・原子スケールでの観測が難しいことがその大きな要因で、その困難を乗り越えるべく様々な実験手法開発が行われてきているが、それに加えて元来電子・原子を取り扱ってきた第一原理計算からの理論的アプローチもまた待望されている。ただ第一原理計算を固液界面酸化還元反応に適用する場合、実在系をどのようにモデル化すべきか、そしてどのような物理量を求めるかという問題がまだ確立していない状況にある。また電気二重層を考慮するために計算サイズが巨大になるという困難も存在する。本研究ではその一つの方向性を実証することを目的とする。

現象としては触媒や電池における単電極界面現象に焦点を当てる。これらは外部バイアス印加による電解反応とは異なり、電極溶液界面の熱平衡状態から電子の化学ポテンシャル(μ_e)が定義され、それが界面酸化還元反応の支配要因となる。2つの電極を接続した場合に生じる電圧も原理的には各々の電極の μ_e の差から求められる。このような観点から本研究では開放回路系(ゼロバイアス)における各電極の熱平衡系をターゲットとする。各電極溶液界面に固有な物理量としてフラットバンド電位(ゼロ電荷ポテンシャル)を考える。これらは外部電荷キャリアが界面に流入しないことが条件となっており、第一原理計算との compatibility が良いと考えられる。一旦フラットバンド電位(ゼロ電荷ポテンシャル)が得られれば、外部バイアス印加時または光励起時にどのようなキャリア移動が起き、どうバンドベンディングするか予測可能となり、電極反応設計に向けて大きく前進すると予想される。

モデル系としては実験データが比較的そろっているダイヤモンド半導体電極/水溶液界面に焦点をあてる。水素終端表面と電氣的酸化表面という二種類の表面に対して、様々な水溶液条件を適用することにより、各電極水溶液界面のフラットバンド電位の計算を試みた。その結果まだ定量的には厳しい部分もあるが実験とコンシステントな結果が得られた。講演ではその詳細について議論する。

[理論・計算手法] ゼロバイアス下の単電極の熱平衡系をターゲットとしているため、最近よく提案されているバイアス印加系向けの計算手法ではなく表面計算で通常用いられるスラブモデルを採用し、スラブの両面とも界面という設定にした(両面スラブモデル: Fig. 1)。周期的境界条件により溶液部分の体積を一定に保つことが容易なことから、MDサンプリング中の溶液密度を常圧状態に制御しやすいという利点がある。一方、両面の電気二重層効果を取り込む必要が出てくるため、より大きなユニットセルを取らなければならないという問題も出てくる。この検証のために本研究では大きさの異なるユニットセルを使ったサイズ効果の解析も行った。(後述)

本スラブモデルでは外部電荷キャリアの流出入を原理的に許さないで、熱平衡で得られる電位の関係が直接フラットバンド電位（ゼロ電荷ポテンシャル）に関連づけられると考えられる。また通常分子に定義されている酸化還元電位の概念を電極に対して拡張することにより、真空準位または標準水素電極電位と電極の価電子帯頂上との関係も計算できることを提案した。我々が以前導出した酸化還元自由エネルギー式 $\Delta A = (\langle IP_N \rangle - \langle EA_{N-1} \rangle) / 2$ [1] と狭義の Janak 定理から与えられる $\varepsilon_{max} = E_{vac} - IP_N$ を組み合わせ、固液界面のバンドオフセットの統計平均が近似的に電極と溶液の間の相対的 ΔA に対応することを示した。実際の計算では同じ溶液に対して界面条件を変化させることにより、参照電位に対する各界面のフラットバンド電位を求めることができるようになる。

ダイヤモンド／水溶液系としては、128C+48W, 192C+72W, 256C+96W (C=炭素,W=水分子) の3つのユニットセルを用いた。電子状態は平面波基底 (cutoff=70Ry) 擬ポテンシャル法及び BLYP 汎関数を用いて計算した。分子動力学はカーパリネロ法を用い、電子部分の仮想質量は 500 a.u.、原子部分の温度制御は Nose thermostat (298K) を用いた。

[結果と考察] Fig. 2 にダイヤモンド／水溶液系の水素終端表面および酸化表面のフラットバンド電位の概略図を示す。水素終端表面に比して完全酸化表面ではフラットバンド電位が 1.6V 程度増加するという結果が得られた。これは適度に酸化された表面に対する実験値 1.1V とコンシステントな結果となっている。さらに水素終端表面では水素生成や酸素還元が起こる一方完全酸化表面では起こらないという結果も得られた。これらも実験的に提案されているメカニズムと矛盾がない結果となっている。これらの水素生成および酸素還元の酸化還元電位との関係から我々は標準水素電極電位に対するダイヤモンドのバンド位置を近似的に求めることができた (Fig.2)。幾つかの近似のために定量性はまだ完全ではないものの、本手法を用いれば電極の酸化還元反応能力の界面構造依存性を理論的に予測可能となることが期待される。

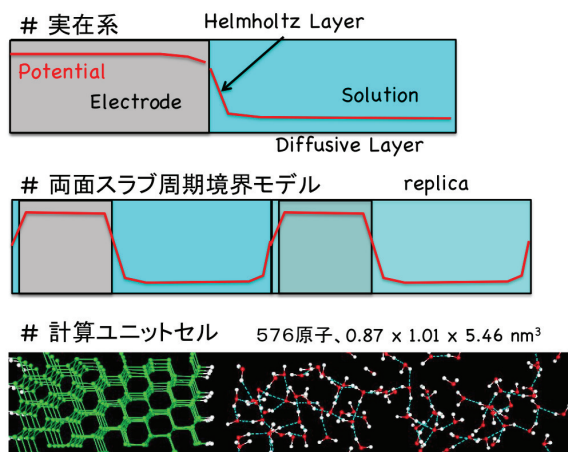


Fig.1 Unit cell model for solid / solution interface.

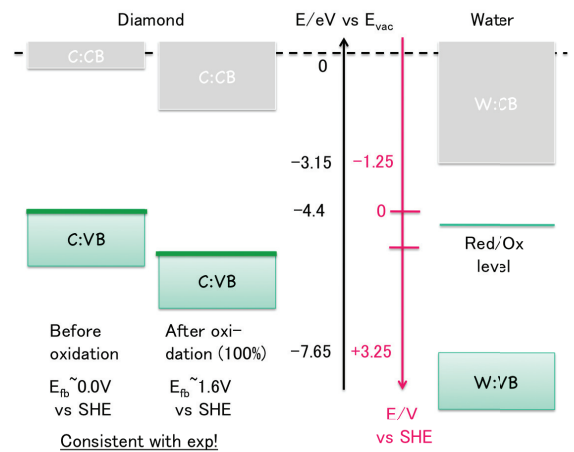


Fig.2 Flatband potentials of diamond / water interfaces

[1] A. Washel, JPC **86**, 2218 ('82); M. Tachiya, JPC **93**, 7050 ('89); Y. Tateyama *et al.*, JCP **122**, 4505 ('05). The calculations were done on the supercomputers at NIMS, ISSP, Univ. of Tokyo and Tohoku Univ.