

研究終了報告書

「スピン角運動量の能動的制御による革新的電気化学反応の創出」

研究期間：2019年11月～2023年3月

研究者：須田 理行

1. 研究のねらい

既存の電気化学反応とは電子の持つ「電荷」自由度を利用した化学反応である。一方で、電子はもう一つの自由度として「スピン角運動量」を持っている。物性物理学・電子工学の分野においては、このスピン角運動量の制御による新奇エレクトロニクス技術、すなわち「スピントロニクス」が盛んに研究され、巨大磁気抵抗効果(GMR)、トンネル磁気抵抗効果(TMR)といった工業的応用から近年のトポロジカル絶縁体の発見などの学術的進展に至るまで、様々なブレイクスルーを産み出し続けていることは言うまでもない。

一方で、スピン角運動量の制御による電気化学反応に関する研究はほぼ未開拓である。しかしながら申請者は、スピン角運動量の制御は電気化学反応においても重要な意味を持ち、スピン角運動量を能動的に制御した電子、すなわち「スピン偏極電流」を利用することで、革新的な電気化学反応が実現できるものと考え。そこで本研究では、「スピン角運動量の能動的制御による革新的電気化学反応の創出」を提案する。具体的には、①「“多重 Chiral-induced spin-selectivity (CISS)効果”という新概念に基づき、100%に限りなく近い高スピン偏極電流を生成可能な電極材料を創製する」ことで、②「反応過程におけるスピン多重度(1重項または3重項)選択的新奇電気化学反応」、および③「スピン偏極電流がキラリティを有することを利用したエナンチオ選択的電気化学反応」の実現を目指す。

スピン角運動量の能動的な制御による革新的な電気化学反応技術、すなわちスピン(エレクト)トロケミストリーとも言うべき新分野を開拓し、これをもって持続可能な社会の実現に資する反応制御技術を確立する。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、上記の研究目的を達成するため、1) “多重 CISS 効果”による高スピン偏極電流の生成が可能な電極材料の創製、2) スピン偏極電流によるスピン多重度選択的新奇電気化学反応の開拓、3) スピン偏極電流のキラリティによるエナンチオ選択的電気化学反応の開拓、という3つの研究課題を設定した。

研究課題1においては、キラリティ誘起スピン選択性(CISS 効果)を増幅させる手法として、キラル分子による複数回のスピン偏極効果、すなわち“多重 CISS 効果”という新概念を提案し、キラル遷移金属ダイカルコゲナイドを創製した。この材料において、金属伝導性と高いスピン選択性の両立を実現し、既存の強磁性金属材料(20~40%程度)を凌駕するスピン偏極率：~75%を実現した。更に、この材料を電極として用いることで、研究課題2に示すスピン偏極電流による電気化学に取り組んだ。

研究課題2においては、スピン角運動量が一方向に揃ったスピン偏極電流を用いることで、スピン多重度選択的電気化学反応が実現できるとの仮説の元、キラル MoS_2 を用いた効率的

水電解反応の実現に取り組んだ。実際に、スピン偏極電流を用いることで、酸素発生反応過程におけるスピン一重項酸素および過酸化水素の生成が抑制され、スピン三重項状態を基底状態とするスピン三重項酸素の生成が促進され、酸素発生反応の効率化を実現した。

(2) 詳細

研究課題 1: “多重 CISS 効果”による高スピン偏極電流の生成が可能な電極材料の創製

多重 CISS 効果を実現するためのキラル分子/金属の積層構造として、キラル配位子が挿入された遷移金属ダイカルコゲナイド(MoS_2)の層状ナノ構造体(chiral- MoS_2)の作製を試みた(図 1)。ワンステップ水熱法により、 MoS_2 の層間に *R/S*-*rac*-methylbenzylamine(MBA)がインターカレートされた *R/S*-*rac*- MoS_2 を得た。ラマン分光法および X 線光電子分光法による評価から、bulk MoS_2 の 2H 相(半導体相)に対して、インターカレーション後は金属相である 1T'相の生成が確認され、高い導電性とキラリティを両立する材料であることが確かめられた。

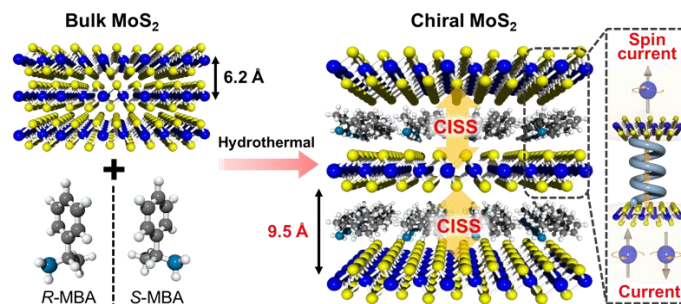


図 1. キラル MoS_2 におけるスピン選択性の模式図

R/S-*rac* - MoS_2 におけるキラリティ誘起スピン選択性に基づくスピン偏極率の評価をスピン偏極コンダクティブ AFM 法によって行った。本手法では、金属基板上に製膜した *R/S*-*rac* - MoS_2 をサンプルとして用い、強磁性 CoCr をコートした短針を用いて、の *I-V* カーブを取得した(図 2a)。CoCr 短針の磁化方向は予め強力磁石によって上方向(up)または下方向(down)方向に磁化させ、短針の磁化方向の依存も同時に測定した(図 2b~d)。

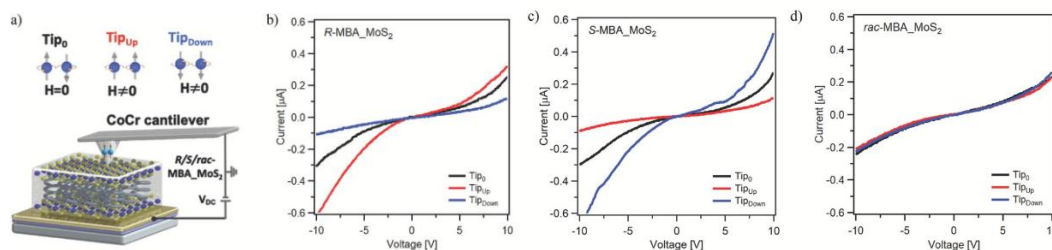


図 2. (a)スピン偏極コンダクティブ AFM 法の模式図。(b,c,d) *R/S*-*rac* - MoS_2 から得られた *I-V* 曲線と CoCr 短針の磁化方向依存性。

rac - MoS_2 では電流値に短針の磁化方向依存性が見られなかったのに対し、*R/S*- MoS_2 では明確な短針の磁化方向依存性が観測され、その傾向はキラリティの反転によって反転することが明らかとなった。この結果は、*R/S* - MoS_2 において、そのキラリティに依存したキラリティ誘起スピン選択性が実証されたことを意味する。このとき、スピン偏極率(*SP*)は以下の式で定義され

る。

$$SP(\%) = \frac{I_{up} - I_{down}}{I_{up} + I_{down}} \times 100$$

ここから計算した R/S - MoS_2 におけるスピンの偏極率はおよそ 75% に達した。この値は、典型的な強磁性金属中のスピンの偏極率(鉄:45%、コバルト:42%、ニッケル:~33%)を大きく上回っており、スピンの偏極電流の生成効率は既存の材料を大きく凌駕することが明らかとなった。

研究課題 2: スピンの偏極電流によるスピンの多重度選択的新奇電気化学反応の開拓

スピンの多重度選択的電気化学反応の一例として、水(H_2O)の電気分解反応においてはスピンの 3 重項を基底状態とする酸素(O_2)とスピンの 1 重項を基底状態とする過酸化水素(H_2O_2)の生成反応が競合するが、スピンの偏極電流を用いることで、酸素発生反応の副生成物であるスピンの 1 重項 H_2O_2 の生成を抑制し、水電解反応を効率化することが可能であると考えられる。本課題では、課題 1 にて作成したキラル MoS_2 化合物を用いて、水電解下における酸素発生反応効率の効率化を試みた。

$R/S/rac$ - MoS_2 を Nafion と混合してグラッシーカーボン電極上に塗布して作用電極として用い、 Ag/AgCl を参照電極、 Pt を対電極として、0.1 M KOH 水溶液中で LSV 測定を行った結果を図 3b に、対応する Tafel プロットを図 3c に示す。 R/S - MoS_2 における電流密度は rac - MoS_2 と比較して約 1.5 倍の増加が観測された一方で、Tafel 勾配も低下しており、スピンの偏極電流による酸素発生反応の効率化が確かめられた。

続いて、0.1M Na_2SO_4 溶液中、1.4 V でクロノクーロメトリー測定を行った。総電気量 0.08 C の電気分解後、*o*-tolidine を酸化還元指示薬として、紫外可視吸収スペクトルにより、反応水溶液中における生成した過酸化水素量の定量を行った(図 4a)。 rac - MoS_2 では、 $\lambda=440$ nm 付近に *o*-tolidine の過酸化水素による酸化に起因する強い吸収帯が得られたのに対し、 R/S - MoS_2 では、いずれにおいても吸光度は rac - MoS_2 に比べて小さく、過酸化水素の生成がスピンの偏極電流によって 70% 程度抑制されていることが明らかとなった。

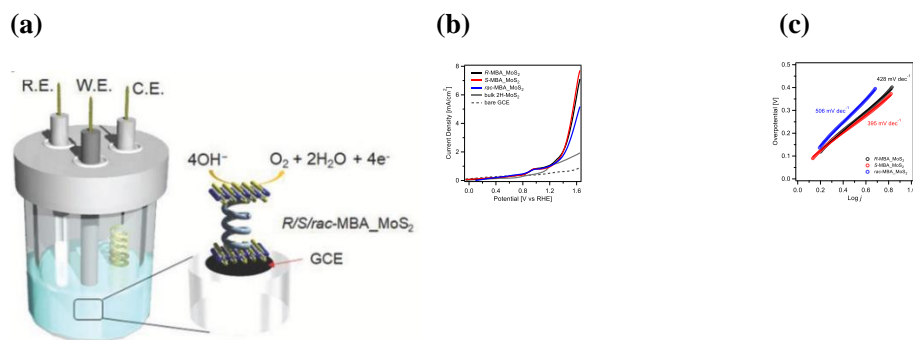


図 3. a) 三電極セルの模式図。 b) 0.1 M KOH 水溶液中における LSV 測定。 c) Tafel プロット。

以上の結果は、スピンの偏極電流によってスピンの 1 重項を基底状態とする 1 重項酸素および過酸化水素の生成が抑制され、スピンの 3 重項状態を基底状態とするスピンの 3 重項酸素の生成が促進されたことを示唆する結果である(図 6b)。

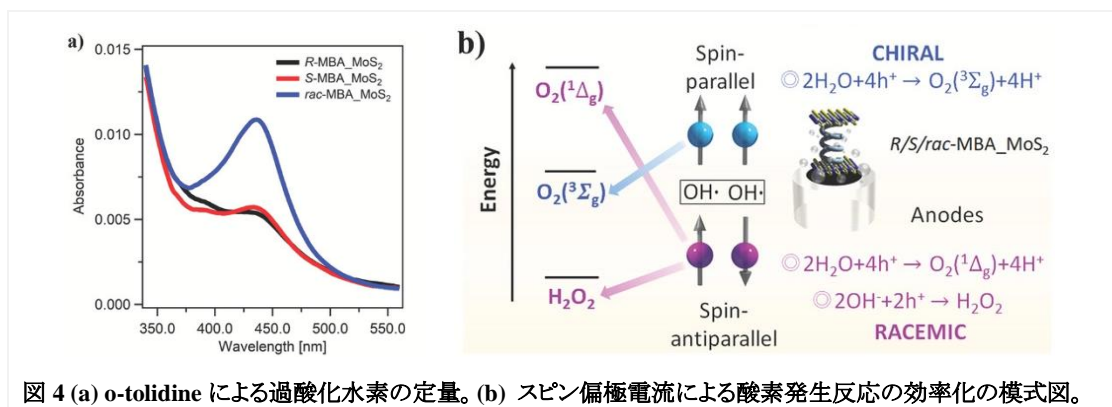


図 4 (a) o-tolidine による過酸化水素の定量。(b) スピン偏極電流による酸素発生反応の効率化の模式図。

3. 今後の展開

本研究課題では、“多重 CISS 効果”という新概念の下、既存の強磁性材料を凌駕するスピン偏極率を有するキラルナノ構造体を実現し、これらを電極として用いることで、スピン偏極電流によるスピン依存電気化学反応、具体的には「反応過程におけるスピン多重度 (1 重項または 3 重項) 選択的新奇電気化学反応」が可能であることを実証した。今後は、様々な金属材料、触媒材料に本手法を適用することで、様々な反応系へとスピン依存電気化学反応の概念を展開していく。

また、実験及び理論化学計算を含めたアプローチによって、スピン依存電気化学反応における詳細な反応機構の解明を目指す。

4. 自己評価

本研究課題では、①“多重 CISS 効果”という新概念に基づき、100%に限りなく近い高スピン偏極電流を生成可能な電極材料の創製、②反応過程におけるスピン多重度 (1 重項または 3 重項) 選択的新奇電気化学反応の実現、③スピン偏極電流がキラリティを有することを利用したエナンチオ選択的電気化学反応の実現、という研究開始当初の 3 つの目的に対し、一定の原理実証を実現できたものと考えている。

特に、②のスピン多重度選択的電気化学反応に関しては、水電解における酸素発生反応の効率化という明確なアプリケーションを見出し、持続可能な社会の実現に資する革新的反応制御技術へと繋がるシーズを創出できたものと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文 (原著論文) 発表

研究期間累積件数: 1 件

1. Z. Bian, K. Kato, T. Ogoshi, Z. Cui, B. Sa, Y. Tsutsui, S. Seki, M. Suda, “Hybrid Chiral MoS₂ Layers for Spi-Polarized Charge Transport and Spin-Dependent Electrocatalytic Applications”, *Adv. Sci.* **2022**, 9(17), 2201063.

本研究では、水電解触媒としても知られる遷移金属ダイカルコゲナイド:MoS₂ の層間にキラル分子を挿入することで、効率的にスピン偏極電流を生成することが可能な電極材料を創製した。また、本材料を水電解触媒として用いることで、酸素発生反応過程におけるスピン 1

重項酸素および過酸化水素の生成を抑制し、酸素発生効率の向上を実証した。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 1 件 (特許公開前のもも含む)

1	発 明 者	須田 理行, 山本 浩史
	発 明 の 名 称	スピン偏極電流を生成する導電性構造体、それを用いた電極及び方法
	出 願 人	京都大学
	出 願 日	2021/05/20
	出 願 番 号	特願 2021-083466
	概 要	キラル分子と導電性ナノ構造体の繰り返し構造に電流を流すことで、スピン偏極率を増幅する技術を開発した。また、これを電気化学反応における電極として用いる手法を開発した。

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

・主要な学会発表

- ① 「キラル物質によるスピン偏極電流の生成と効率的な水電解への応用」
須田 理行, 応用物理学会応用電子物性分科会研究例会「カーボンニュートラルを実現する資源・材料技術」 (2022年11月・オンライン)
- ② "Novel Hybrid Chiral Materials for Spin-polarized Charge Transport and Spin-dependent Electrocatalytic Applications"
M. Suda, CEMS Topical Meeting Online: Interplay between Chirality and Magnetism (Mar. 2022, Online)
- ③ 「キラリティ誘起スピン選択制を利用した新奇スピン偏極材料の創出と電気化学応用」
- ④ **須田 理行**, 日本学術振興会 181 委員会第 37 回研究会「先端電子材料」(2021年7月・オンライン)

・受賞

- ① 野口遵賞 「分子キラリティによる新奇スピントロニクス材料の開発とスピン依存電気化学の開拓」 公益財団法人野口研究所

・著作物

- ① 辺智芸、**須田 理行**
「スピン偏極電流を生成可能なキラル電極の創製とスピン依存電気化学反応への応用」, 化学工業, 印刷中.
- ② 辺智芸、**須田 理行**
「キラル遷移金属ダイカルコゲナイドによるスピン偏極電流の生成と効率的酸素発生反応への応用」, クリーンエネルギー, **31(9)**, 20 (2022).

・プレスリリース

- ① 「電流中の“スピン”の制御により水電解の効率化を実現 ～水素エネルギーによる持続可能な社会へ大きく貢献～」, 2022年5月6日 (京都大学・JST).