

電流中の“スピン”の制御により水電解の効率化を実現

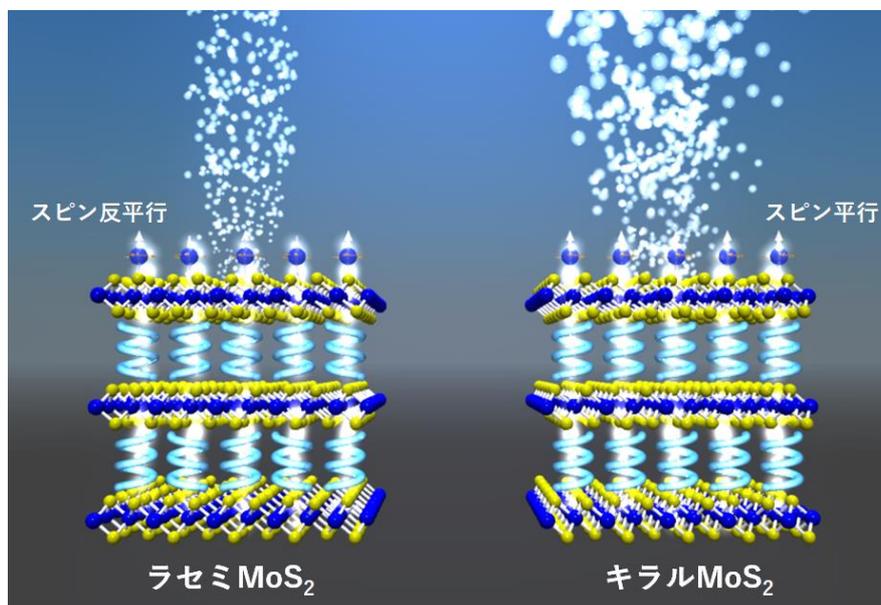
—水素エネルギーによる持続可能な社会へ大きく貢献—

概要

京都大学大学院工学研究科の須田理行 准教授、辺智芸 同博士課程学生、筒井祐介 同助教、関修平 同教授、加藤研一 同助教、生越友樹 同教授らの研究グループは、二硫化モリブデン (MoS_2) と呼ばれる層状化合物の層間にキラル分子を挿入した新奇な化合物である「キラル MoS_2 」が、電流中のスピン⁽¹⁾の向きを同方向に揃える性質を持つことを明らかにしました。また、同化合物を水の電気分解(水電解)における電極材料として用いると、スピンの向きが揃った電流の効果によって、酸素発生効率が大きく向上することを見出しました。

電流を担う電子の一つ一つは、スピンと呼ばれるミクロな磁石としての性質を持っていますが、通常はそれぞれのスピンの向きがバラバラなために磁石としての性質は全体として打ち消しあってしまい、電流中のこのミクロな性質が電気化学反応に利用されることはありませんでした。これまでは、電流中のスピンの向きを揃えるには、主としてレアメタルから構成される強力な磁石や電磁石といった大掛かりな装置が必要とされてきました。一方、本研究では同化合物を電極上に塗布するだけで、電流中の約 75%ものスピンの向きが同方向に揃い、酸素発生反応を効率化させることが出来ることを明らかにしました。本成果は、水電解による水素生成技術を効率化する一助となり、持続可能な社会の実現に資する革新的反応制御技術となることが期待されます。

本成果は、2022年4月28日(現地時刻)にドイツの国際学術誌「Advanced Science」にオンライン掲載されました。



図：キラル MoS_2 による酸素発生反応の効率向上。キラル MoS_2 を用いることで電流中のスピンの向きが平行に揃った場合、ラセミ(キラルではない) MoS_2 の場合に比べて、スピン三重項状態の酸素が選択的に生成する一方で、副生成物であるスピン一重項状態の過酸化水素(H_2O_2)の生成が抑制される。

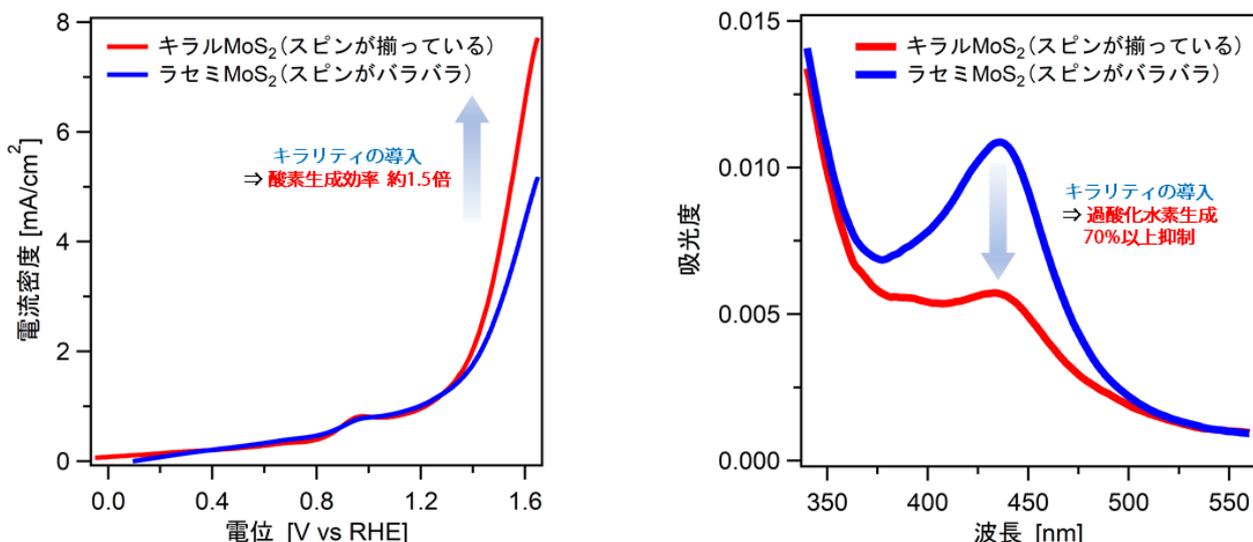
1. 背景

近年、持続可能な社会の実現が期待される中、水の電気分解(水電解)による水素製造技術が注目されています。水電解によって水素を製造するには、負極での水素発生反応に加えて、正極での酸素発生反応が起こることが必要になります。従来の水電解では、この効率が水電解効率のボトルネックとなっており、新たな酸素発生触媒や反応原理の実現が望まれていました。酸素発生反応を非効率化している原因の一つとして、過酸化水素(H_2O_2)の生成によるエネルギーロスが挙げられます。しかしながら、これまでに過酸化水素の生成を抑制し、酸素の効率的な反応を実現する明確な指針はありませんでした。そこで、本研究グループは、電流中の”スピン”の制御という新しい手法に注目し、効率的な水電解を実現することを目指しました。

2. 研究手法・成果

酸素発生反応の主生成物である酸素はスピンの向きが平行に揃った三重項⁽²⁾、副生成物である過酸化水素はスピンの向きが反平行に揃った一重項⁽³⁾と呼ばれるスピン状態を持っていることから、電流中のスピンの向きを平行に揃えて水電解することが出来れば三重項状態である酸素を選択的に発生させることが出来ると考えられます。そこで本研究グループは、右手と左手のように、鏡に映した構造が元の構造と重ならないという特殊な構造を持つ”キラル分子”と呼ばれる分子が持つ”キラリティ誘起スピン選択性⁽⁴⁾”という現象に注目しました。これは、電流がキラルな構造を持つ分子中を流れることで、電流中のスピンの向きが平行に揃うという性質です。本研究グループは酸素発生触媒として注目されている二硫化モリブデン(MoS_2)と呼ばれる層状化合物の層間にキラル分子を挿入することで、電流中のスピンの向きを平行に揃える性質と酸素発生反応への触媒能を併せ持つ、新たな化合物「キラル MoS_2 」の合成に成功しました。この化合物は、挿入したキラル分子と同様に、化合物全体としてもキラルな構造を持っています。

キラル MoS_2 中におけるスピンの向きを同方向に揃える性質(スピン偏極率)を調べたところ、同化合物を流れた電流の中ではおよそ 75%ものスピンの向きが同方向に揃っていることが明らかになりました。この値は、典型的な磁石である金属中の値(鉄：45%、コバルト：42%、ニッケル：~33%)を大きく上回る値であり、スピンの向きを揃える性質としては既存の材料を大きく凌駕する値であることが分かりました。



図：キラル MoS_2 を電極上に塗布した場合、酸素生成効率が約 1.5 倍に向上した(左図)。一方で、オルトトリジン滴定実験により定量した過酸化水素(副生成物)の生成量は 70%以上抑制された(右図)。

この化合物を、水電解における正極(酸素発生反応が起こる電極)上に塗布したところ、酸素発生反応効率が大きく向上し、その効率はスピンを制御していない場合(キラルではない構造を持ったラセミ MoS₂ の場合)と比べ、約 1.5 倍向上しました。実際に、副生成物である過酸化水素の生成量はスピンを制御していない場合に比べて 70%以上抑制されており、電流中のスピンの同方向に揃っているという性質が過酸化水素の生成を抑制し、酸素発生反応効率を大きく向上させていることを明らかにしました。

3. 波及効果、今後の予定

本研究では、電流中のスピンの制御という新たな着眼点により、酸素発生反応を効率化させる基本原理を見出しました。スピンの制御は既存の電極や触媒中にキラルな化合物を組み込むというシンプルな手法によって実現可能です。従って、本研究で使用した二硫化モリブデンに限らず、様々な電極や触媒にも同原理が適用可能であり、酸素発生反応効率向上の汎用的な指針となる可能性が期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業さきがけ「電子やイオン等の能動的制御と反応」(研究総括：関根泰、研究代表者：須田 理行、研究期間：平成 31 年 10 月～令和 5 年 3 月、JPMJPR19T5)、一部は日本学術振興会科学研究費補助金 学術変革領域研究(A) 20H05870、挑戦的研究(萌芽) 21K18894、日立財団倉田奨励金、旭硝子財団研究助成、村田学術振興財団研究助成(研究代表者：須田 理行)の支援を受けて行われました。

<用語解説>

- (1) スピン：電子は右回りまたは左回りに自転運動しており、この回転によって電子は磁気モーメントと呼ばれる磁石としての性質を持つ。
- (2) 三重項：電子の持つスピンには上向きと下向きの二状態があり、エネルギーの低い軌道に二電子を詰めるとき、平行で同じ向きの状態を三重項と呼ぶ。
- (3) 一重項：三重項とは逆に、反平行で異なる向きの状態を一重項と呼ぶ。
- (4) キラリティ誘起スピン選択性：キラル分子の薄膜に電子を通過させた際に、元はバラバラであったスピンの向きに選択性が現れる現象である。また、キラリティを入れ替えることで、スピンの向きも入れ替わることが知られている。

<研究者のコメント>

持続可能な社会を実現するためには循環型の水素製造技術である水電解反応が不可欠です。本研究での発見は、従来の水電解反応を根本的に効率化できる可能性を持っていると考えています。今後は、本原理を使用して更に効率的な水電解システムを開発し、持続可能な社会の実現に貢献したいと考えています。(須田理行)

<論文タイトルと著者>

タイトル：Hybrid Chiral MoS₂ Layers for Spin-polarized Charge Transport and Spin-dependent Electrocatalytic Applications (スピントロニクスとスピン依存電気化学への応用を可能にするキラル MoS₂ 化合物)

著 者： Zhiyun Bian, Kenichi Kato, Tomoki Ogoshi, Zhou Cui, Baisheng Sa, Yusuke Tsutsui, Shu Seki,
Masayuki Suda

掲 載 誌： Advanced Science

DOI : <https://doi.org/10.1002/adv.202201063>