

# “スピン”の制御による革新的水電解触媒の開発

所属：京都大学大学院工学研究科分子工学専攻

助成対象者：須田 理行

共同研究者：なし

## 概要

本研究では、水電解触媒への応用を志向し、遷移金属ダイカルコゲナイドの一種である  $\text{TiS}_2$  層間にキラル分子を挿入することで、CISS 効果に基づくスピン偏極電流の生成が可能なキラルファンデルワールス超格子電極を開発した。生成されたスピン偏極電流のスピン偏極率は 95%に達し、スピン偏極電流を用いた水電解反応において、副生成物である過酸化水素の生成を抑制することで、酸素発生反応の効率を向上させることが確認された。この成果は、スピン依存電気化学という新たな電気化学反応の可能性を示すものであり、持続可能な社会の実現に貢献することが期待される。

## abstract

Aiming for application in water electrolysis catalysts, we developed chiral van der Waals superlattice electrodes capable of generating spin-polarized currents based on the CISS effect by inserting chiral molecules into the interlayers of  $\text{TiS}_2$ . The spin polarization reached 95%, and it was confirmed that in water electrolysis reactions using the spin-polarized current, the generation of hydrogen peroxide, a byproduct, was suppressed, thereby improving the efficiency of the oxygen evolution reaction. This work demonstrates the potential of spin-dependent electrochemistry and is expected to contribute to the realization of a sustainable society.

## 研究内容

### 1. はじめに

本研究では、「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を開拓することを目的とした。スピン偏極電流は一方向に揃ったスピン角運動量を有するため、電気化学反応過程において、スピン 1 重項反応過程とスピン 3 重項反応過程が競合する場合、スピン 3 重項状態を優先的に生成しうる。一例として、水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) の電気分解においてはスピン 3 重項を基底状態とする酸素 ( $\text{O}_2$ ) とスピン 1 重項を基底状態とする過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) の生成反応が競合するが、スピン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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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。<sup>1,2)</sup> 本研究では、遷移金属ダイカルコゲナイドの一種である  $\text{TiS}_2$  の層間にキラル分子を挿入することで、Chiral-induced Spin-selectivity (CISS) 効果<sup>3)</sup> に基づき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するとともに、酸素発生反応の効率化を実証した。<sup>4)</sup>

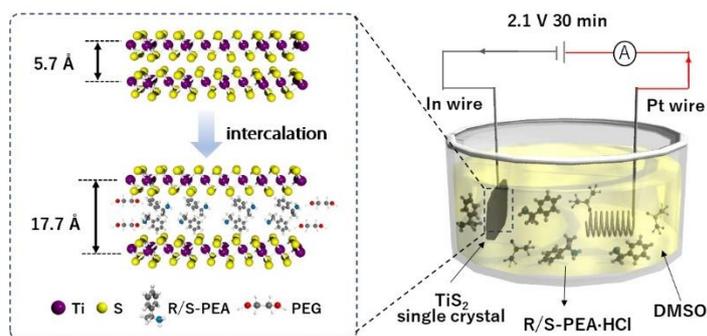
### 2. 実験と結果

#### 2.1 電気化学的インターカレーション

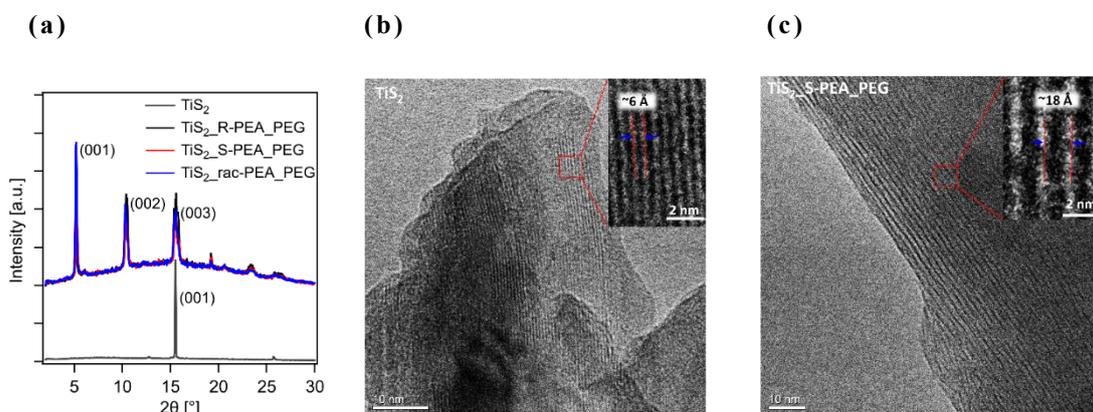
キラルファンデルワールス超格子の創製は、 $\text{TiS}_2$  単結晶を母体とし、キラルカチオンの電気化学的インターカレーション反応によって行った。インターカレーターとなるキラルカチオンとしては、R 体として R-PEA ((R)-(+)-1-Phenylethylamine hydrochloride)、S 体として S-PEA ((S)-(-)-1-Phenylethylamine hydrochloride) をそれぞれ用いた。1T 相 (半金属相) の  $\text{TiS}_2$  単結晶および Pt 電極をそれぞれカソード、アノードとし、キラルカチオンの 0.5 M DMSO 溶液中、2.1 V の電圧を 30 分印加することで、インターカレーション反応を進行させた (Fig. 1)。また、キラルカチオンと共に共挿入された DMSO 分子が試料の乾燥と共に脱離し、超格子構造が壊れることを防ぐため、電気化学反応後の試料を polyethylene glycol (PEG) 溶液に浸漬し、溶媒交換反応を進行させた。以下、R-PEA、S-PEA および PEA のラセミ体 (rac-PEA) を用いて創製した超格子を、 $\text{TiS}_2$ \_R-PEA\_PEG、 $\text{TiS}_2$ \_S-PEA\_PEG、 $\text{TiS}_2$ \_rac-PEA\_PEG とそれぞれ表記する。

反応前後における X 線回折 (XRD) ピークのシフトから、層間距離が 5.7 Å から 17.7 Å へと増加したことが示され、キラルカチオンが  $\text{TiS}_2$  層間へと挿入された  $\text{TiS}_2$ \_R/S/rac-PEA\_PEG の生成が確認された (Fig. 2a)。透過型電子顕微鏡 (TEM) 像による観察からも XRD による結果と矛盾しない層間距離の増大が観測されたことから (Fig.

2b,c),  $\text{TiS}_2$ \_R/S/rac-PEA\_PEG 超格子の生成が確認された。

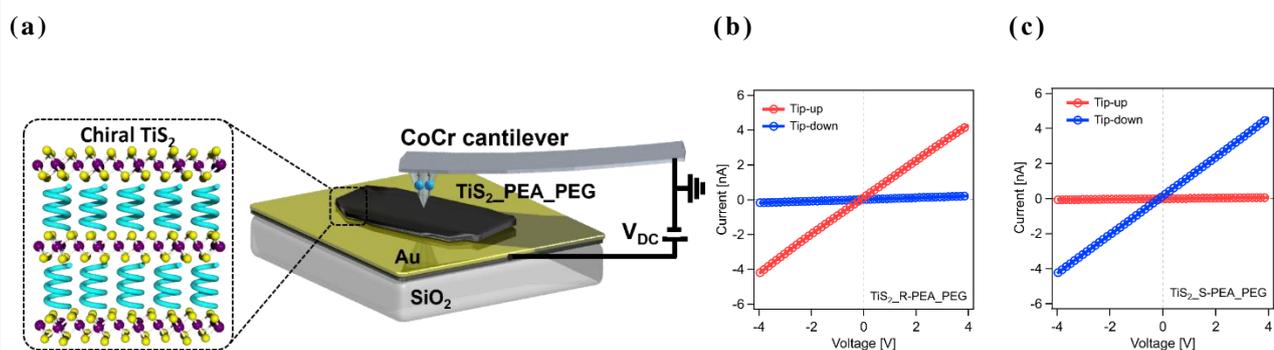


**Fig. 1** Schematic illustration for the chiral  $\text{TiS}_2$  superlattice fabrication method using electrochemical intercalation.



**Fig. 2** (a) XRD patterns of  $\text{TiS}_2$  single crystal and hybrid chiral  $\text{TiS}_2$  superlattice crystals. TEM images for (b) pristine  $\text{TiS}_2$  and (c)  $\text{TiS}_2$ \_S-PEA\_PEG superlattice crystals.

## 2.2 スピン偏極率の評価



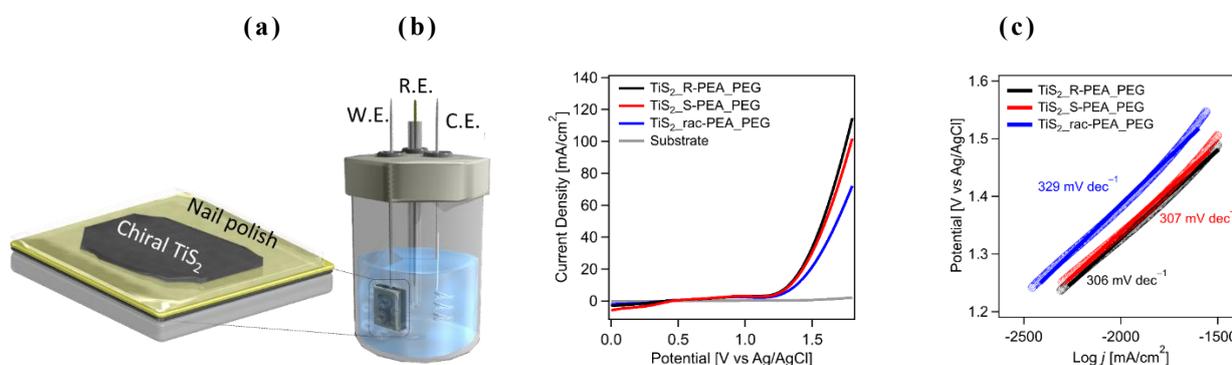
**Fig. 3** (a) Schematic of c-AFM setup used to perform the spin polarization. The averaged  $I$ - $V$  curves of (b)  $\text{TiS}_2$ \_R-PEA\_PEG and (c)  $\text{TiS}_2$ \_S-PEA\_PEG superlattice crystals from -4 to +4 V using CoCr tip magnetized in the north (Tip-up) and south (Tip-down).

$\text{TiS}_2$ \_R/S/rac-PEA\_PEG 超格子のスピンの選択性を評価するため、スピン偏極コンダクティブ atomic force microscopy (AFM) 測定を行った。Au 基板の上に  $\text{TiS}_2$ \_R/S/rac-PEA\_PEG 超格子の結晶を Ag ペーストによって固定化し、上方向 (Tip-up)、下方向 (Tip-down) にそれぞれ磁化させた強磁性 CoCr カンチレバーを用いてコンタクトモードによる  $I$ - $V$  測定を行っ

た (Fig. 3).  $\text{TiS}_2\text{-R-PEA\_PEG}$  の電流値は, Tip-up において大きく, Tip-down において小さく観測されたことから, 明確なスピン選択性が確認された. 一方で,  $\text{TiS}_2\text{-S-PEA\_PEG}$  の電流値は逆方向の傾向を示し, 挿入した PEA のキラリティによって異なるスピンが選択されていることが実証された.

### 2.3. キラル $\text{TiS}_2$ 超格子電極の水電解への応用

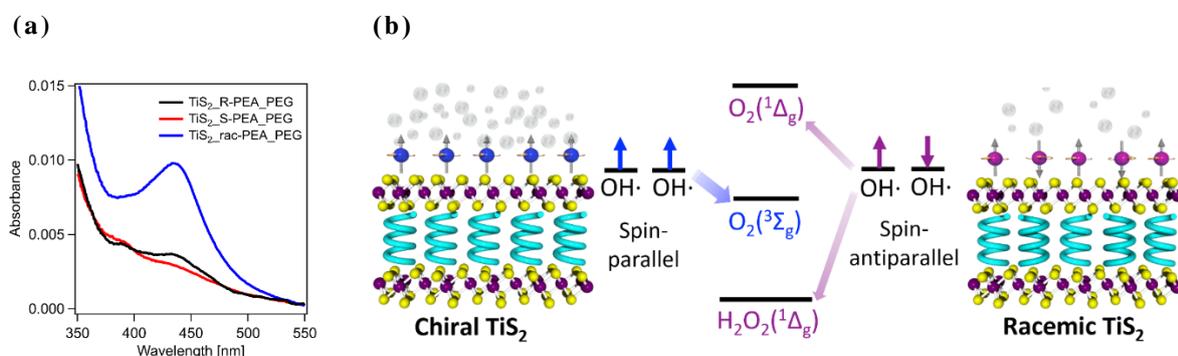
$\text{TiS}_2\text{-R/S/rac-PEA\_PEG}$  を電極として酸素発生反応 (OER) における電極としての応用を試みた. Fig.4a に示した 3 電極セルを用い, 参照電極に  $\text{Ag/AgCl}$ , カウンター電極を  $\text{Pt}$  として  $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中での水電解反応を行った. 作用電極には,  $\text{Au}$  基板の上に  $\text{TiS}_2\text{-R/S/rac-PEA\_PEG}$  超格子結晶を担持した電極を用いた. OER 活性評価は, LSV (Linear Sweep Voltammetry) 測定によって行った. Fig.4b に  $\text{TiS}_2\text{-R/S/rac-PEA\_PEG}$  超格子電極の LSV 曲線を示した. キラルカチオンを挿入した  $\text{TiS}_2\text{-R/S-PEA\_PEG}$  超格子電極は, ラセミ体を挿入した  $\text{TiS}_2\text{-rac-PEA\_PEG}$  超格子電極と比較して高い OER 活性を示し, およそ 1.5 倍の電流値が得られた. LSV に対応する Tafel プロット (Fig.4c) からも,  $\text{TiS}_2\text{-R/S-PEA\_PEG}$  超格子電極において  $\text{TiS}_2\text{-rac-PEA\_PEG}$  超格子電極と比較して低い Tafel 勾配が得られた. 以上の結果は, キラルカチオンを導入した超格子が生成したスピン偏極電流が, 通常の電流に比べて OER を活性化させていることを実証している.



**Fig. 5** Spin-dependent electrochemical performance based on the pristine  $\text{TiS}_2$  and  $\text{TiS}_2\text{-R/S/rac-PEA\_PEG}$  samples. (a) Schematic of the three-electrode cell step. (b) LSV curves in  $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  electrolyte at a scan rate of  $20\text{ mV s}^{-1}$  and (c) the corresponding Tafel plots of the  $\text{TiS}_2\text{-R/S/rac-PEA\_PEG}$  superlattice crystals.

冒頭に記したスピン偏極電流によるスピン 3 重項選択的反応による OER 活性の向上という仮説を検証するため, 酸素発生反応の副生成物である  $\text{H}_2\text{O}_2$  の定量を行った.  $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中,  $\text{TiS}_2\text{-R/S/rac-PEA\_PEG}$  超格子電極を用いて電位  $1.4\text{ V}$  にて総電気量  $0.08\text{ C}$  のバルク電解後, *o*-tolidine を酸化還元指示薬とした滴定を行った. 酸化還元反応によって生じる *o*-tolidine ジカチオンは波長  $437\text{ nm}$  に強い吸収を示し, 吸光度より  $\text{H}_2\text{O}_2$  の定量が可能

である．滴定後の吸収スペクトル測定の結果を Fig.5a に示した． $\text{TiS}_2\text{-rac-PEA\_PEG}$  超格子電極では，437 nm に強い吸収が現れ，高濃度の  $\text{H}_2\text{O}_2$  の生成が確認されたのに対し， $\text{TiS}_2\text{-R/S-PEA\_PEG}$  超格子電極では，いずれも 437 nm の吸収がほぼ見られず， $\text{H}_2\text{O}_2$  の生成が大きく抑制されていることが明らかとなった．



**Fig. 6** Detection of the generated  $\text{H}_2\text{O}_2$  during OER process. (a) UV-vis absorption spectra after BE measurement with *o*-tolidine as a redox indicator using chiral and racemic  $\text{TiS}_2$  electrodes. (b) The mechanism of CISS effect during OER and generated  $\text{H}_2\text{O}_2$  processes in chiral and racemic  $\text{TiS}_2$  catalyts.

ここで，改めてスピン偏極電流による酸素発生効率化のメカニズムをまとめる．互いに平行なスピン角運動量を持ったスピン偏極電流による酸化反応によって生成された OH ラジカルはよりエネルギーの低いスピン三重項酸素を優先的に生成し，エネルギーの高いスピナー重項酸素の生成を抑制する．これに加えて，酸素発生反応の副生成物である  $\text{H}_2\text{O}_2$  はスピナー重項を基底状態とするため，これらの生成は抑制され酸素発生反応を更に効率化する．以上のメカニズムを Fig.5b にまとめた．

### 3. おわりに

本研究では，キラルフアンデルワールス超格子電極を創製することで，スピン偏極電流の生成と効率的酸素発生反応の効率化を実証した．スピン偏極電流による酸素発生の効率化自体は，原理的には強磁性電極と外部磁場を使って実現することも可能であるが，本研究ではキラルな超格子構造における多重 CISS 効果という新概念を用いることによって，外部磁場や磁性体を一切用いることなく実現したことを改めて強調したい．すなわち，大掛かりな装置や複雑な製造プロセスは必要なく，既存の水電解システムへの組み込みも可能になるのではないかと期待している．スピン偏極電流によるスピン依存電気化学に関する研究は，ようやくその基本原理が実証された段階である．今後，このスピン依存電気化学という新たな研究分野が大きく広がり，本概念が持続可能な社会を実現に資する基盤技術となることを期待したい．

引用文献

- 1) S. Ghosh, B. P. Bloom, Y. Lu, D. Lamont, D. H. Waldeck, *J. Phys. Chem.*, **124**, 22610 (2020).
- 2) Z. Bian, K. Kato, T. Ogoshi, Z. Cui, B. Sa, Y. Tsutsui, S. Seki, M. Suda, *Adv. Sci.* **9**, 2201063 (2022).
- 3) B. Göhler, V. Hamelbeck, T. Z. Markus, M. Kettner, G. F. Hannel, Z. Vager, R. Naaman, H. Zacharias, *Science*, **18**, 894 (2011).
- 4) Z. Bain, Y. Nakano, K. Miyata, I. Oya, M. Nobuoka, Y. Tsutsui, S. Seki, M. Suda, *Adv. Mater.* **35**, 2306061 (2023).

本助成に関わる成果物

[論文発表]

- 1) Z. Bain, Y. Nakano, K. Miyata, I. Oya, M. Nobuoka, Y. Tsutsui, S. Seki, M. Suda, *Adv. Mater.* **35**, 2306061 (2023).

[口頭発表]

- 2) 須田 理行, 「キラルファンデルワールス超格子によるキラル物性の開拓」, ISSP ワークショップ (2024年3月・柏)
- 3) 須田 理行, 「キラルファンデルワールス超格子によるキラル物性の創出」, 第2回未来物質領域セミナー (2023年12月・豊中)
- 4) M. Suda, “Perfect Spin-selectivity in Chiral van der Waals Superlattices”, The 7th Symposium for the Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics (Nov. 2023・Sendai)
- 5) 須田 理行, 「キラルファンデルワールス超格子が拓くスピン機能～効率的な水電解から超伝導ダイオード効果まで～」, 第13回CSJ化学フェスタ (2023年10月・船堀)
- 6) M. Suda, “Chiral van der Waals Superlattices for Spin-dependent Electrochemistry”, 10th German-Japanese Symposium on Electrosynthesis (Jun. 2023, Yokohama).
- 7) 須田 理行, 「キラルファンデルワールス超格子の創製とスピン機能の開拓」, 日本化学会第103春季年会 (2023年3月・野田)

[ポスター発表]

なし

[その他]

なし