スピン偏極電流を生成可能な キラル金属電極

須田 理行 (京都大学大学院工学研究科 分子工学専攻 准教授)

本技術の概要

1. 室温にて高スピン偏極電流を実現可能なキラル金属電極

・キラル分子によるスピン偏極現象：”Chiral-induced Spin Selectivity (CISS)効果”を応用し、複数回のCISS効果 = ”多重CISS効果”により、室温で高いスピン偏極率を実現

2. キラル金属電極を用いたスピン電気化学反応の実現

①. エナンチオ選択的電気化学反応の実現

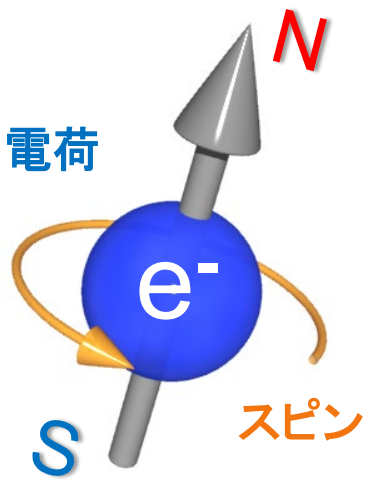
・スピン偏極電流はそれ自体がキラリティを有することを利用
・ラセミ体からのエナンチオ選択的電気化学反応が可能

②. スピン多重度選択的電気化学反応の実現

・スピン偏極電流は同方向のスピン角運動量を有することを利用
・スピン3重項選択的電気化学反応を実現(スピン1重項の抑制)

3. 本新概念のその他の材料系への展開

スピントロニクスとスピンエレクトロケミストリー



スピントロニクス

電子の持つ「電荷自由度」のみを利用した既存のエレクトロニクスに対し、電子の持つもう一つの自由度「スピン角運動量」を利用した新技術

⇒　物性科学・電子工学における最重要課題

・電気化学：電子の持つ「電荷自由度(負電荷)」を利用した化学反応

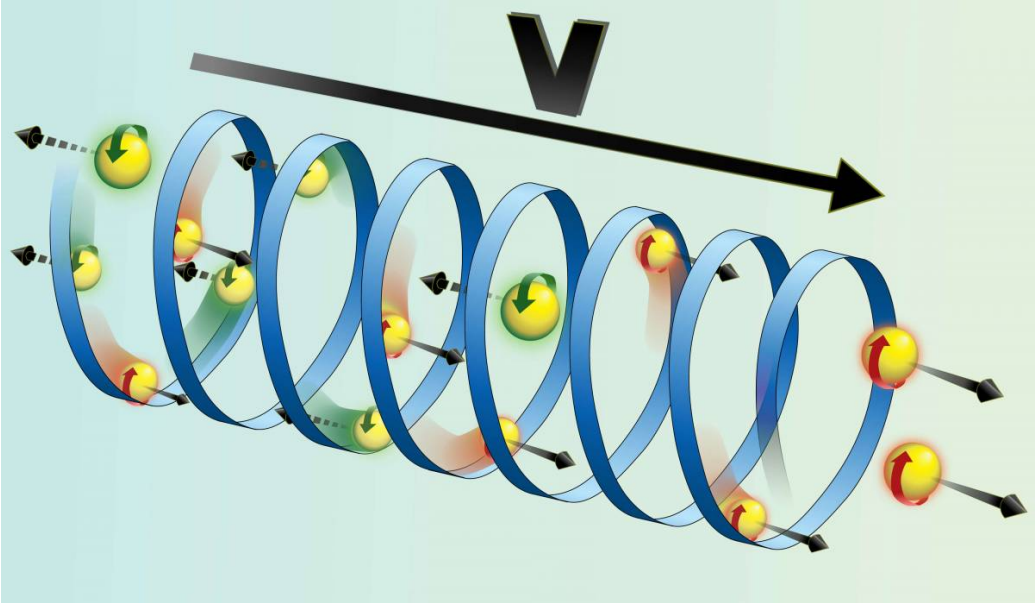
・電子の持つもう一つの自由度「スピン角運動量」
　⇒ スピン角運動量の制御による電気化学は未開拓

スピン角運動量制御電気化学 ＝ スピンエレクトロケミストリー
という新概念の創出

Chiral-induced Spin Selectivity (CISS) Effect

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

キラル分子を通過した電子がスピン偏極を受ける現象



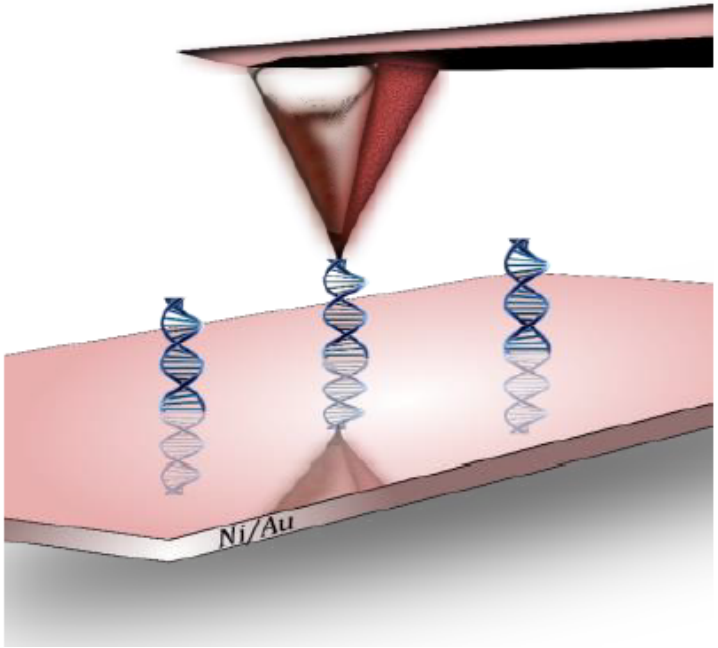
Found by Prof. Ron Naaman

B. Gohler et al., *Science* 331, 894 (2011).

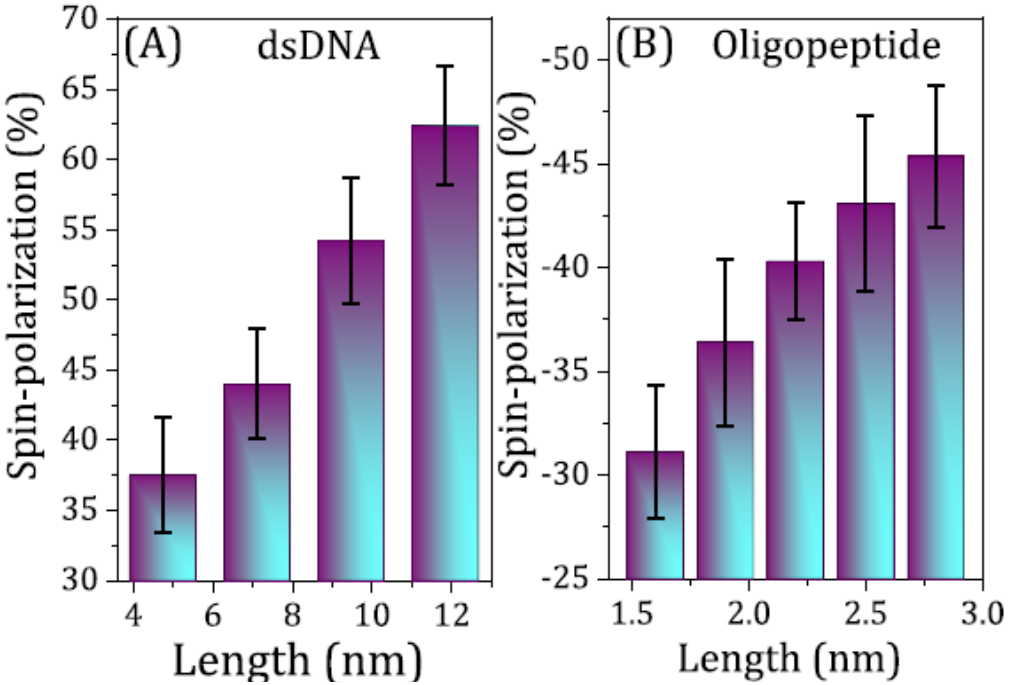
キラル分子をトンネルした電子におけるスピン偏極が報告
⇒ 従来のスピントロニクスには強磁性体やSOIの高い重元素が必須
⇒ 磁性体や磁場を必要としない新たなスピン偏極電流の生成法として注目
⇒ スピン偏極率の最大値は60 %程度 (強磁性金属は~30 %程度)

スピン偏極率を100 %に近づけるには？

スピン偏極率の分子長(螺旋ユニット数)依存性



スピン偏極コンダクティブAFM

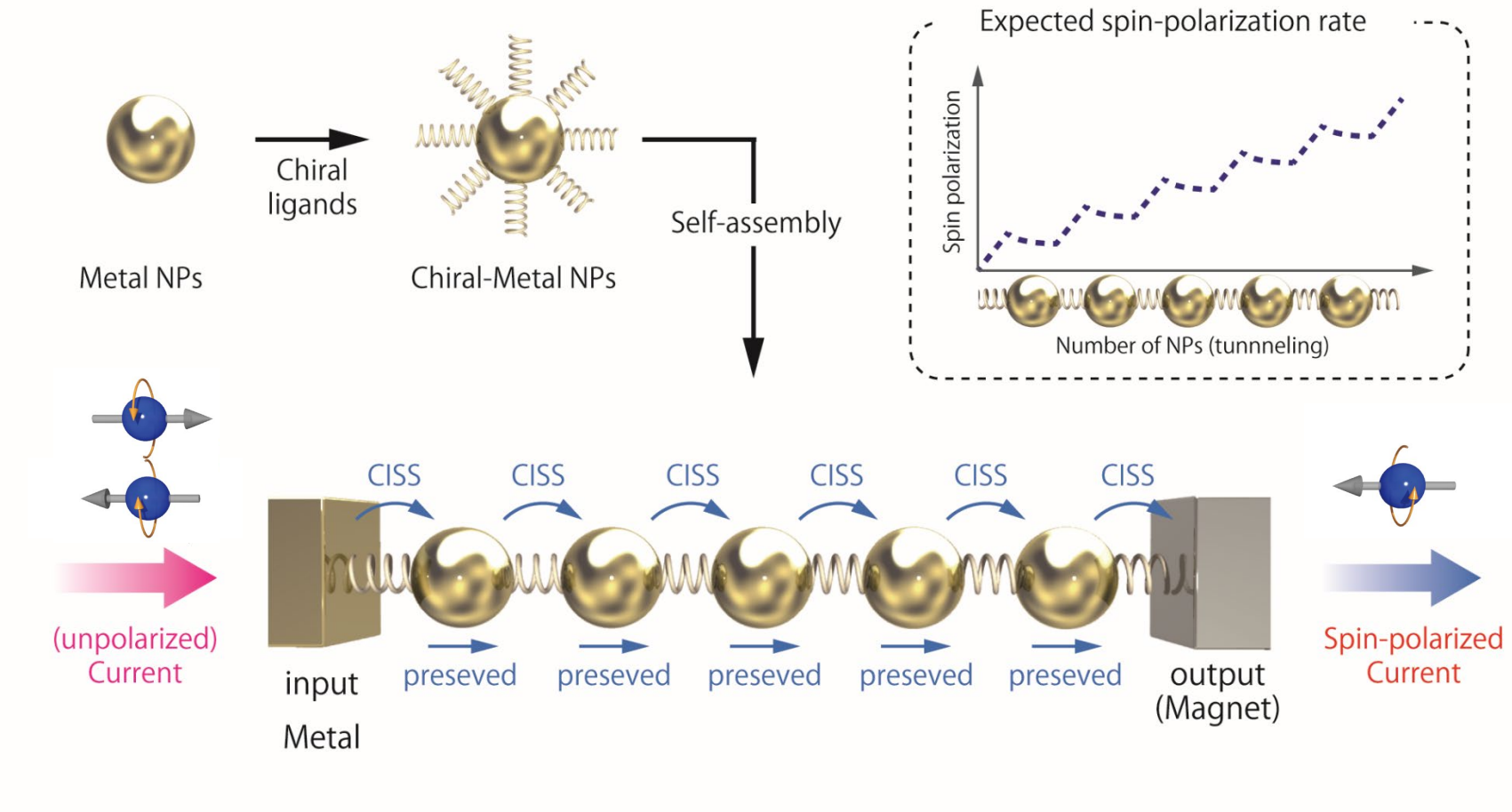


S. Mishra et al., *J. Phys. Chem. C* 124, 10776 (2020).

分子長(螺旋ユニット数)に明確に依存したスピン偏極率の報告
⇒ 有機分子の低い電気伝導性から、分子長の伸長に限界が存在
⇒ 金属伝導を有するキラル物質は稀有

キラル分子自体の伝導性に頼らない新しいアプローチが必要

高スピン偏極率実現のための新戦略：多重CISS効果



多重 CISS 効果 (キラル分子による多重トンネリングプロセス)

⇒ スピン偏極過程：各キラル分子層でスピン偏極

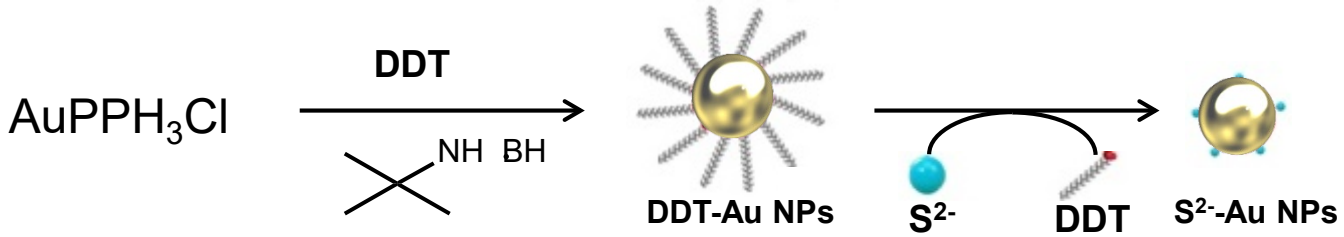
⇒ スピン緩和過程：ナノ粒子内では緩和(Auのスピン拡散長: ca. 50 nm)

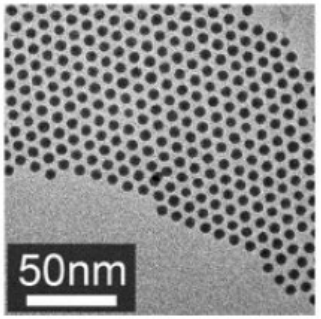
仮説：トンネル回数の増加に従って、スピン偏極率が増幅される

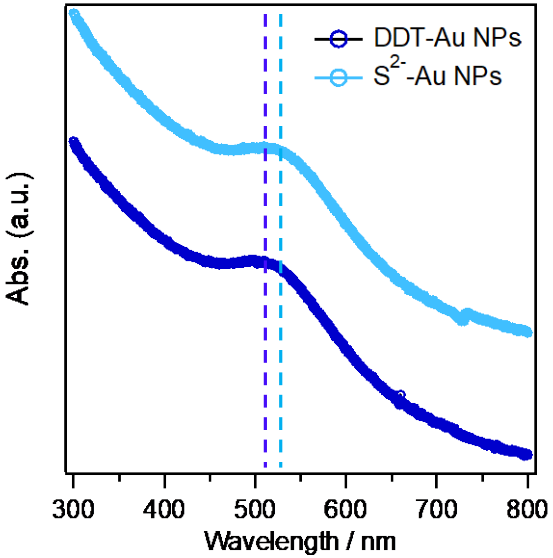
金ナノ粒子の合成

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

S^{2-} 保護 Au ナノ粒子 (粒径 : ca. 5 nm)







前駆体:$AuPPh_3Cl$ を1-dodecanethiol(DDT)の共存下、ボランアミン錯体により還元
⇒ 単分散Au NPsの生成
⇒ 非極性溶媒に安定に可溶

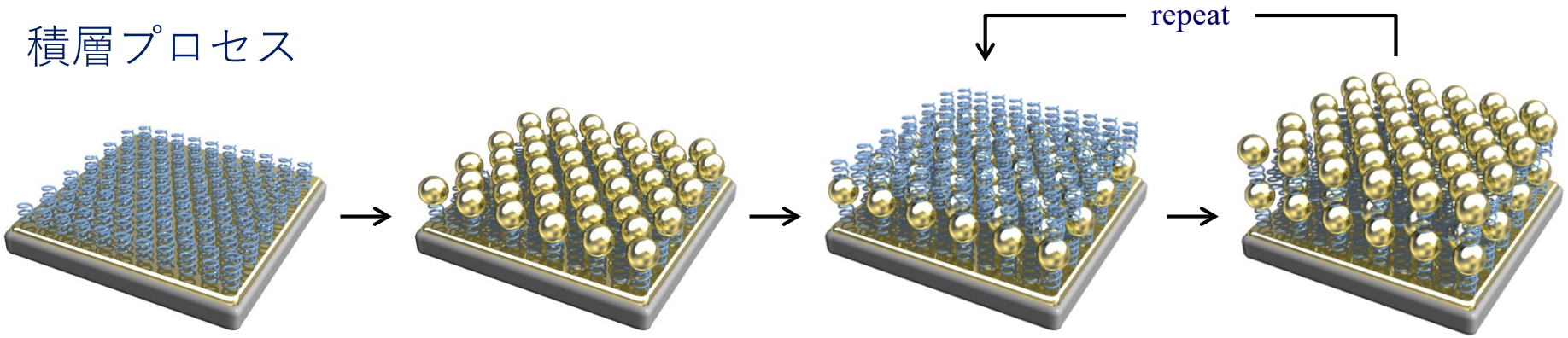
有機配位子 (DDT) を無機配位子に (S^{2-}) 配位子交換
⇒ 極性溶媒に可溶

後述するキラル分子-Auナノ粒子複合膜の作製のため、
単分散かつ低粒子間距離を持つAuナノ粒子を合成
(溶液中に分散可能であれば、作製法は問わない)

キラル分子-Auナノ粒子複合フィルムの作製

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

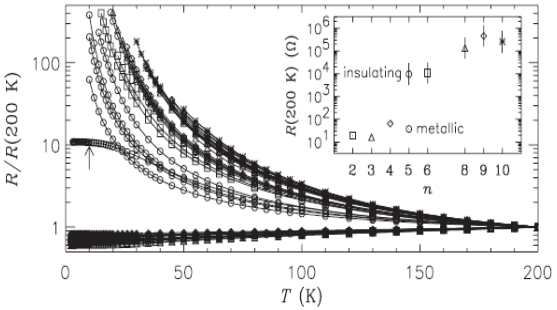
積層プロセス



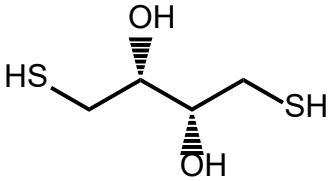
① dithiol coating　② Au NPs deposition　③ dithiol coating (2nd)　④ Au NPs deposition (2nd)

粒子間距離(ジチオール分子長)の変化による伝導性の変化

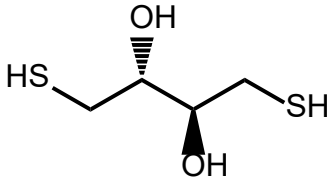
A. Z. Khosousi et al., *PRL* **96**, 156403 (2006).



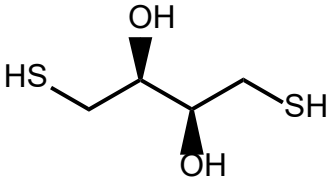
金属/絶縁体転移 at C = 5~6



L-Dithiothreitol
Chiral L-isomer



Dithioerythritol
Achiral meso isomer



D-Dithiothreitol
Chiral D-isomer

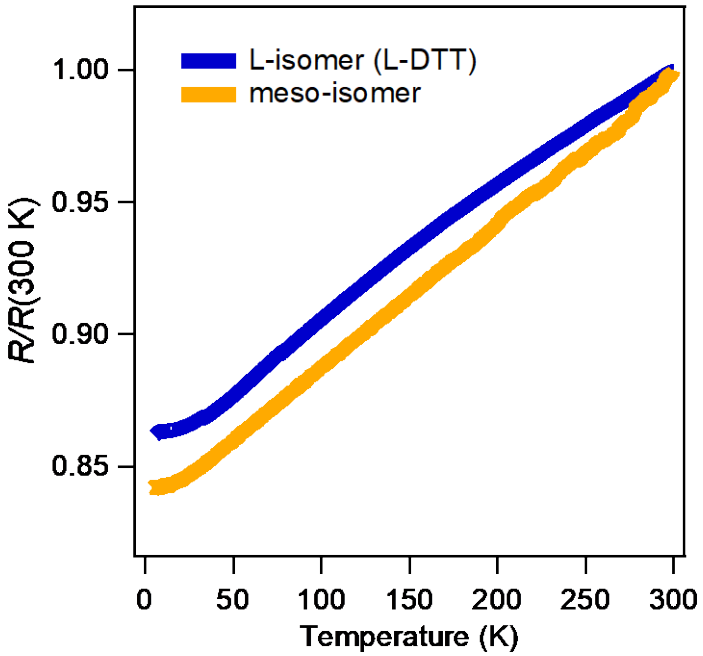
ジチオール連結Auナノ粒子において、炭素鎖数による金属/絶縁体転移が報告

⇒　電極への利用を見据えた金属伝導の実現のため, 炭素数:4の Dithiothreitol をジチオールリンカーとして選択

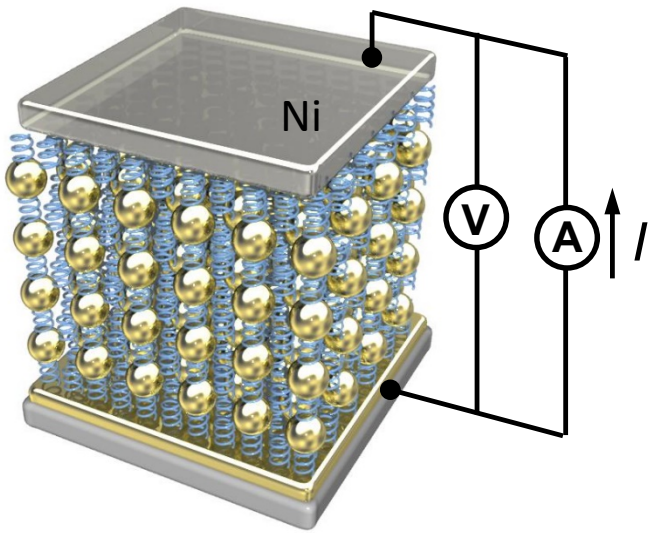
キラルナノ粒子フィルムにおける金属伝導

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

R-T plot(2 probe)



chiral-Au NPs network
(deposition times = 5)



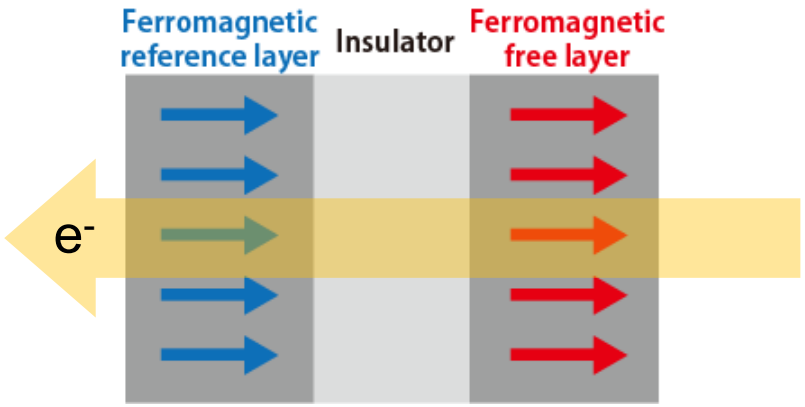
Chiral体, meso体いずれも極低温まで金属伝導を実現

従来のCISS効果に関する報告は単分子膜トンネル過程の実験のみ

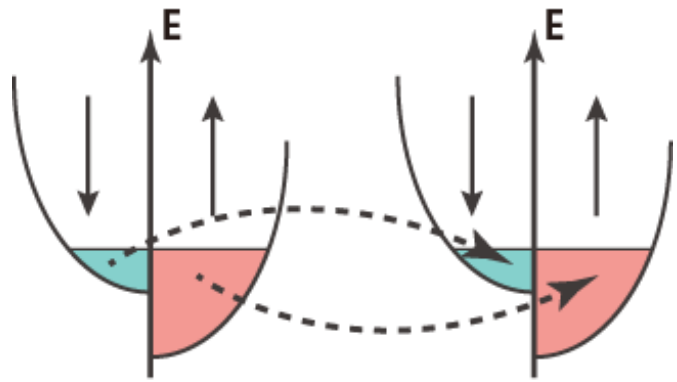
本実験により金属伝導との両立を実現 ⇒ 電極材料への応用が可能

トンネル磁気抵抗効果

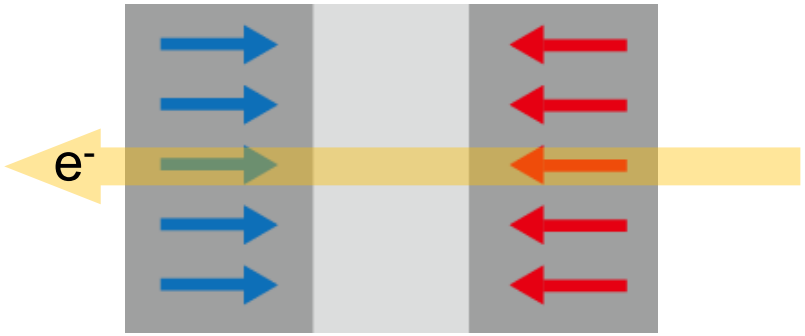
絶縁体を挟んだ2枚の強磁性電極間のトンネル電流を測定する



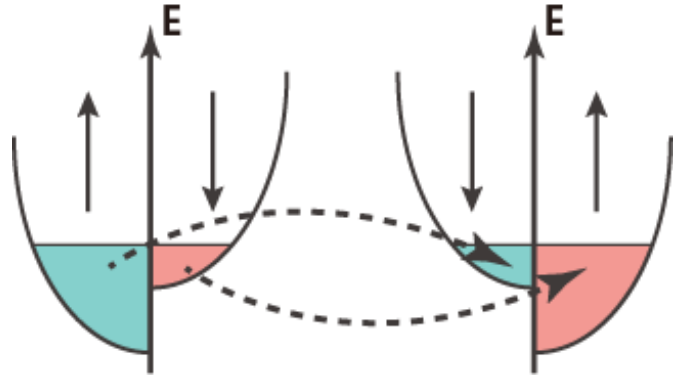
磁化が並行
低抵抗



Good band matching



磁化が反平行
高抵抗

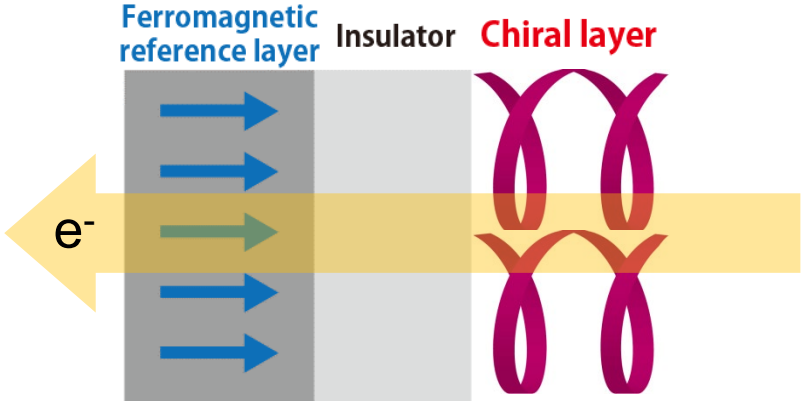


Poor band matching

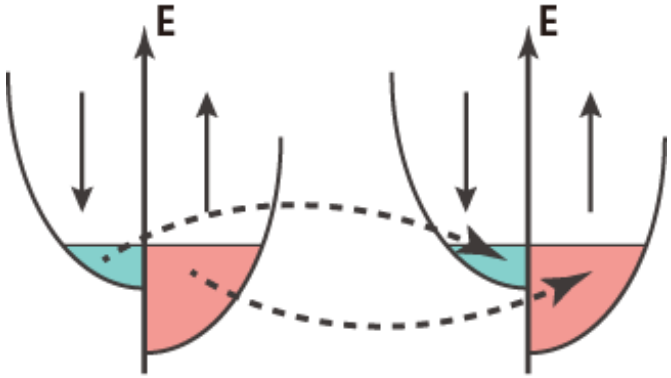
強磁性電極の磁化方向の配置を平行・反平行に変えることで、
電気抵抗(磁気抵抗)のスイッチングが可能

キラル分子によるトンネル磁気抵抗効果

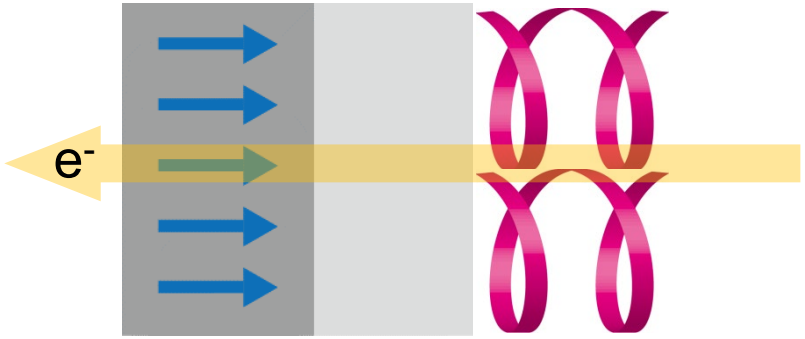
片方の強磁性電極をキラル分子層に置き換え



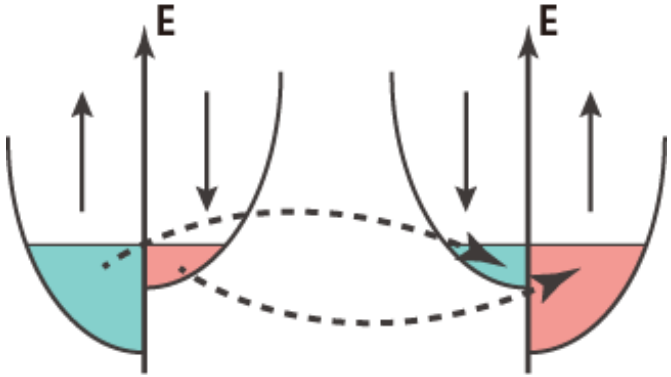
M-helix
低抵抗



Good band matching



P-helix
高抵抗

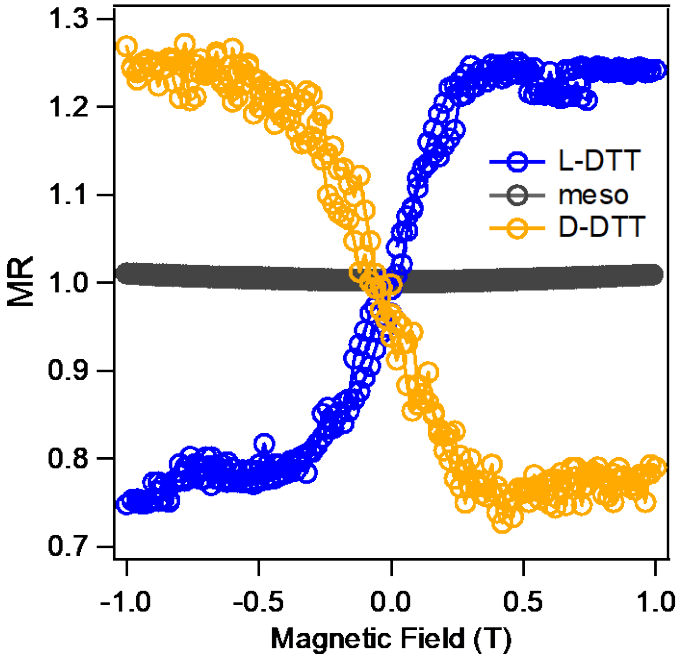


Poor band matching

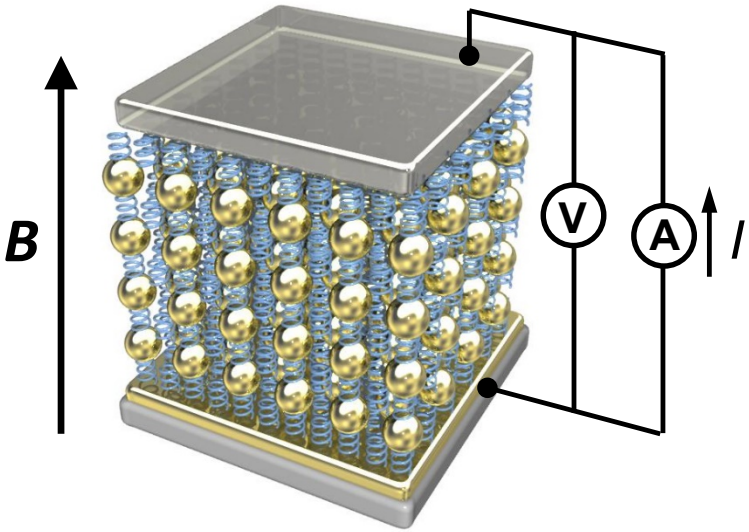
電気抵抗(磁気抵抗)はキラリティのP/M反転によりスイッチングが可能

磁気抵抗測定によるスピン偏極電流の検出

Magnetoresistance



L-DTT-Au NPs network
(deposition times = 5)



L-Au NPs film(キラルL体)では巨大磁気抵抗を観測 ~25 % (Down-spin)
一方、Meso-Au NPs film (アキラルmeso体)では磁気抵抗は観測されず
(キラルD体でも測定を準備中)
⇒ 金属伝導とCISS効果によるスピン偏極の両立(初めての例)

スピン偏極率の定量的評価は検討中だが、高スピン偏極率の実現を示唆
(Ni電極の偏極率を~30%と仮定すれば、電流中は80 %以上に相当)

本技術の概要

1. 室温にて高スピン偏極電流を実現可能なキラル金属電極

・キラル分子によるスピン偏極現象：”Chiral-induced Spin Selectivity (CISS)効果”を応用し、複数回のCISS効果 = ”多重CISS効果”により、室温で高いスピン偏極率を実現

2. キラル金属電極を用いたスピン電気化学反応の実現

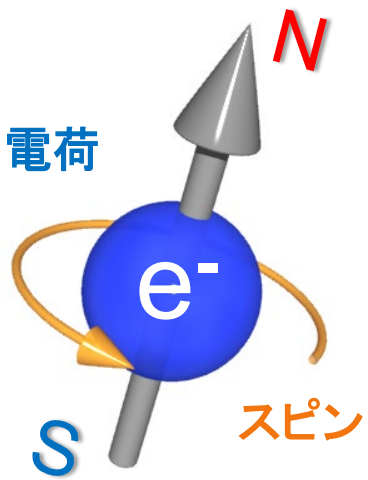
①. エナンチオ選択的電気化学反応の実現

・スピン偏極電流はそれ自体がキラリティを有することを利用
・ラセミ体からのエナンチオ選択的電気化学反応が可能

②. スピン多重度選択的電気化学反応の実現

・スピン偏極電流は同方向のスピン角運動量を有することを利用
・スピン3重項選択的電気化学反応を実現(スピン1重項の抑制)

スピントロニクスとスピンエレクトロケミストリー



スピントロニクス

電子の持つ「電荷自由度」のみを利用した既存のエレクトロニクスに対し、電子の持つもう一つの自由度「スピン角運動量」を利用した新技術

⇒　物性科学・電子工学における最重要課題

・電気化学：電子の持つ「電荷自由度(負電荷)」を利用した化学反応

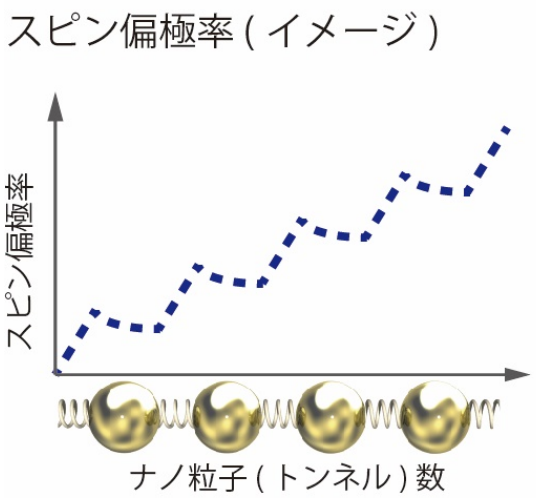
・電子の持つもう一つの自由度「スピン角運動量」
　　⇒ スピン角運動量の制御による電気化学は未開拓

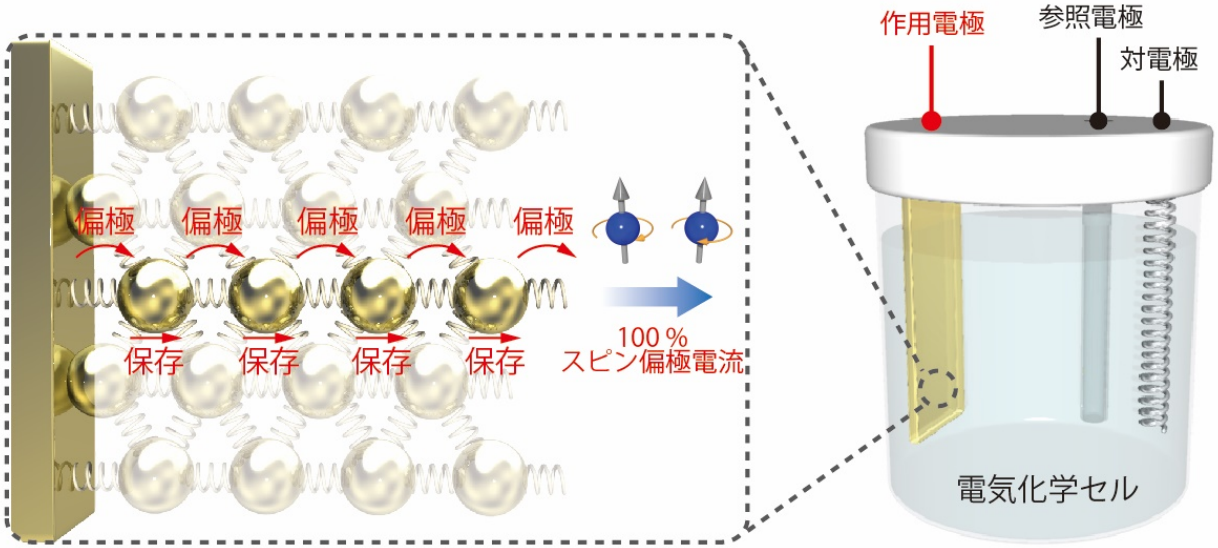
スピン角運動量制御電気化学 ＝ スピンエレクトロケミストリー
という新概念の創出

“多重CISS効果”による高スピン偏極材料の創製

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

現状：室温で高スピン偏極電流を生成可能な電極は存在しない
⇒　新たな概念による電極材料の創製が必要



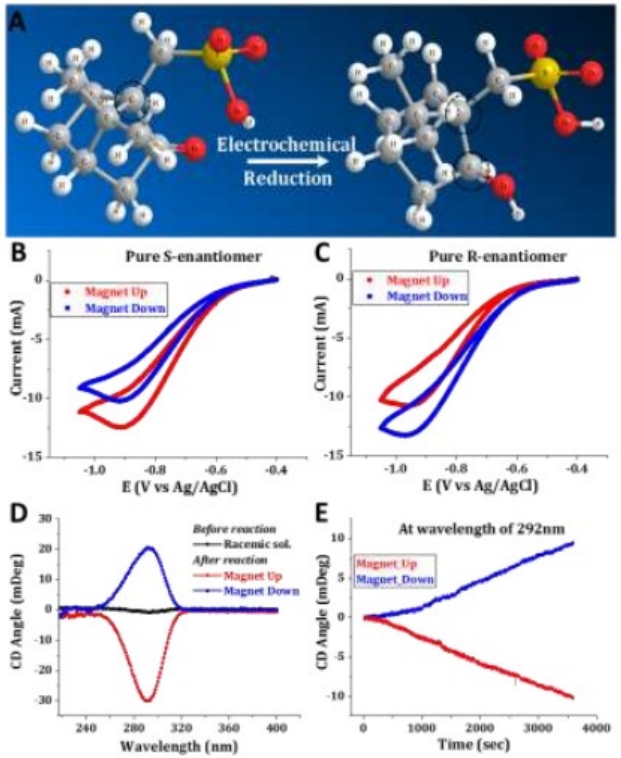


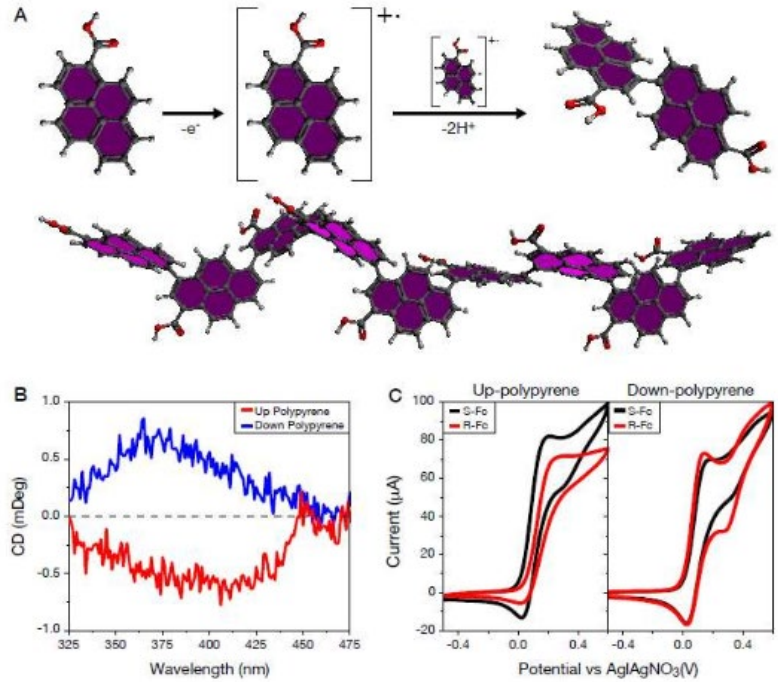
キラル分子により連結されたナノ粒子ネットワークを電極表面に修飾
⇒ 偏極過程：粒子間のトンネル過程のたびにスピン偏極効果を受ける
⇒ 緩和過程：スピン拡散長より小さいナノ粒子内では偏極率はほぼ保存

⇒ 100 %に限りなく近いスピン偏極電流の実現可能性

スピン偏極電流によるエナンチオ選択的反応

スピン偏極電流を利用した10-mercaptoborneol, polypyleneの
エナンチオ選択的還元、不斉還元が報告される





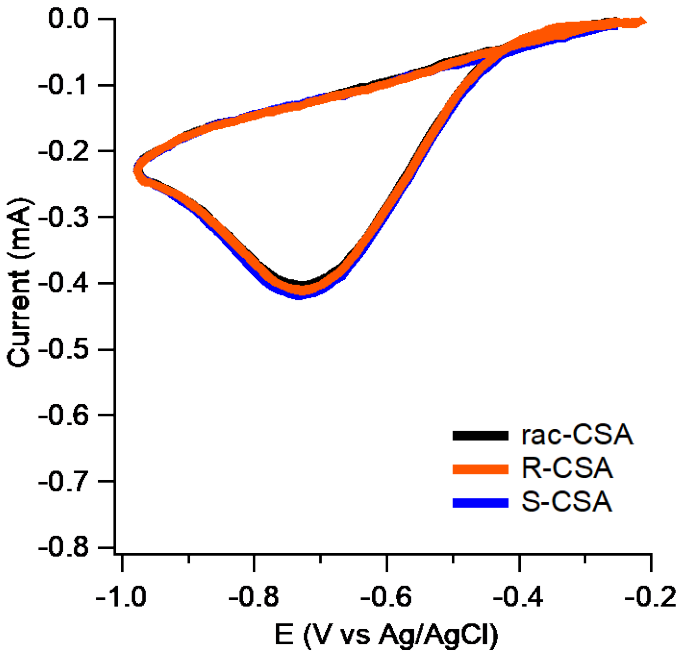
T. S. Metzger et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 1653.

スピン偏極電流は強磁性Ni電極により生成
⇒　スピン偏極率は製膜法より最大30 %程度と予想、eeは約10 %

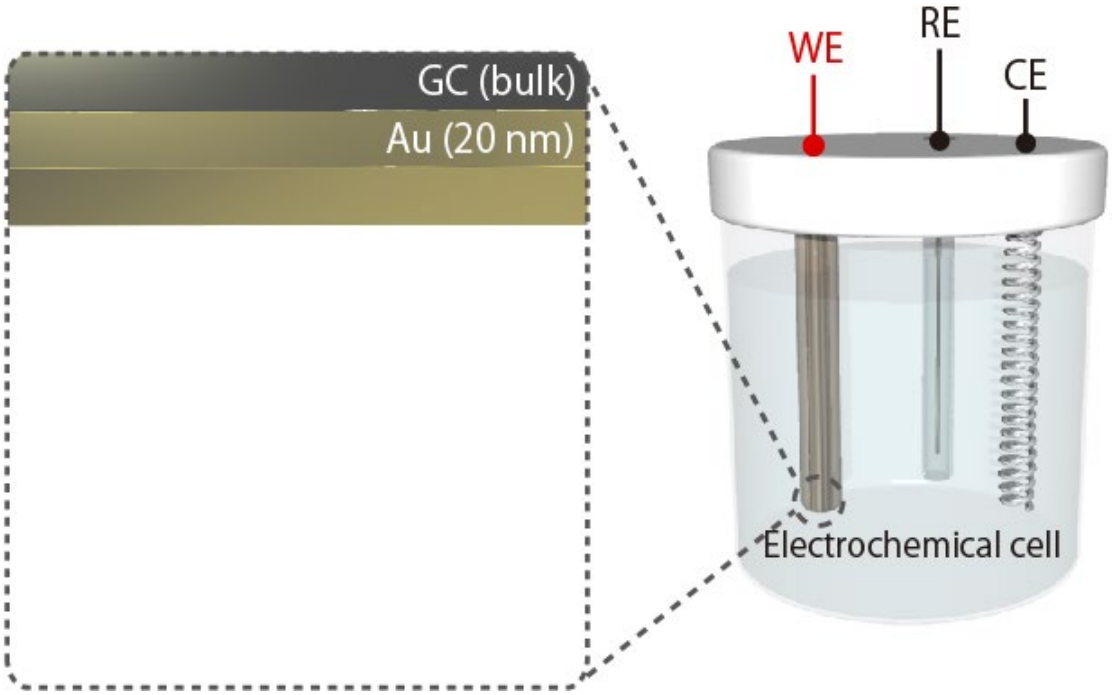
高いスピン偏極率により高eeを実現すれば優位性は十分に主張可能

Cyclic Voltammetry

未修飾Au電極、L-DTT(1Layer)修飾電極、L-DTT(7 layer)修飾電極を用いて、
rac-CSA、R-CSA、S-CSAをそれぞれ電気化学的に還元
CV



未修飾アキラル作用電極

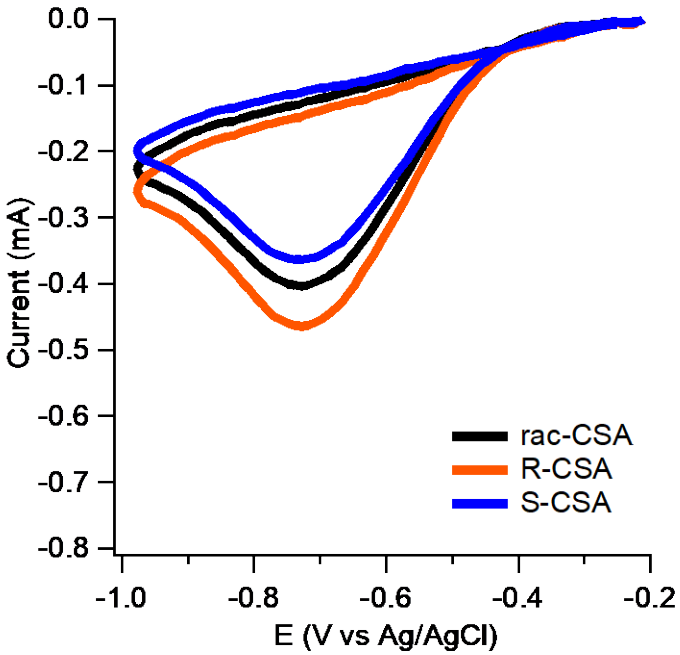


未修飾Au電極では rac-CSA、R-CSA、S-CSAの間で差異はなし
⇒ エナンチオ選択性は存在しない

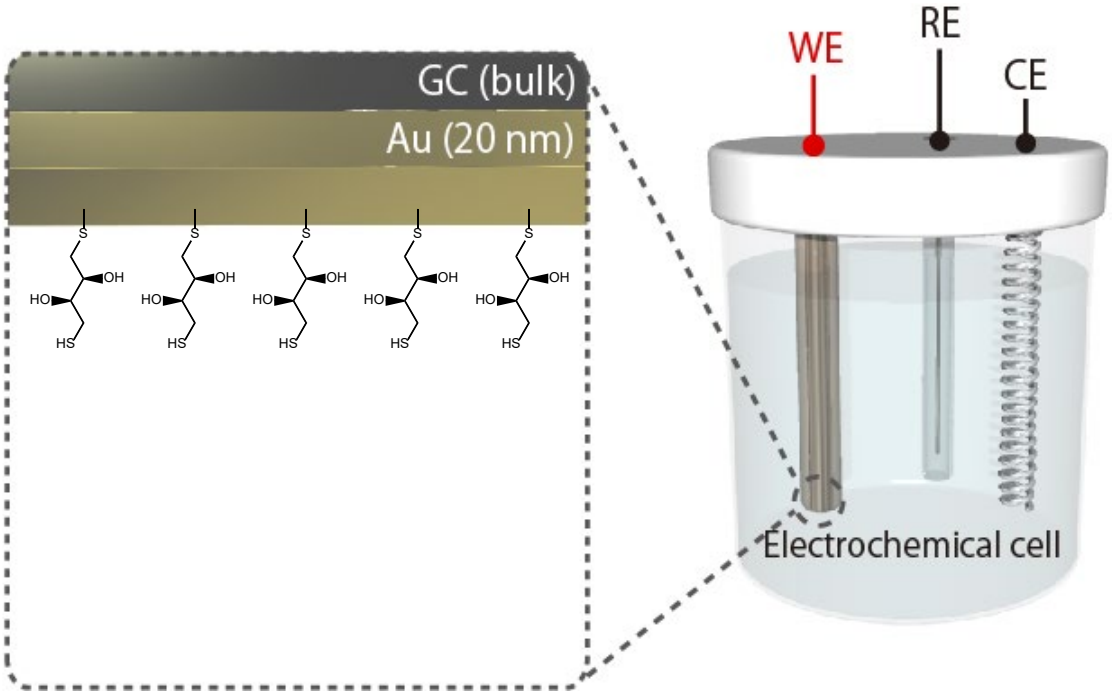
Cyclic Voltammetry

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

CV



L-DTT (1 layer) 修飾 Au 電極



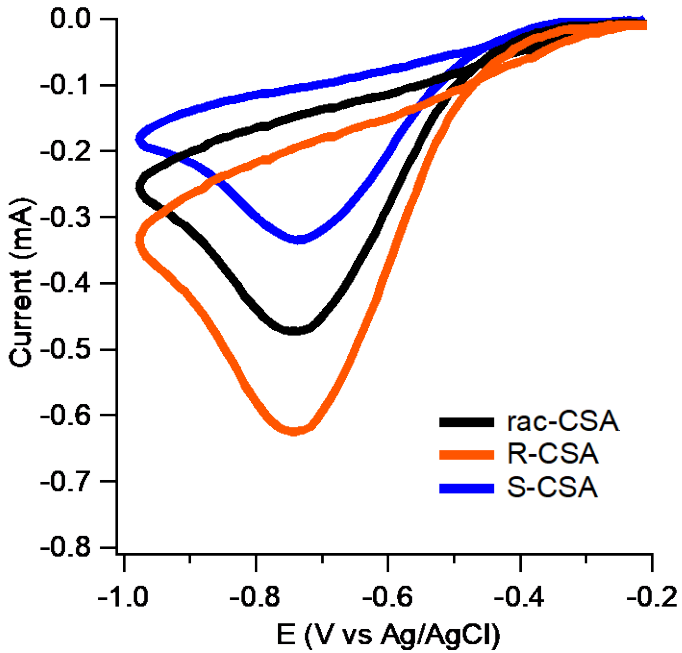
L-DTT (1 layer) 修飾電極では、R-CSAに対し高い電流密度
⇒ R体に対するエナンチオ選択性

表面修飾キラル分子による立体効果の可能性も存在

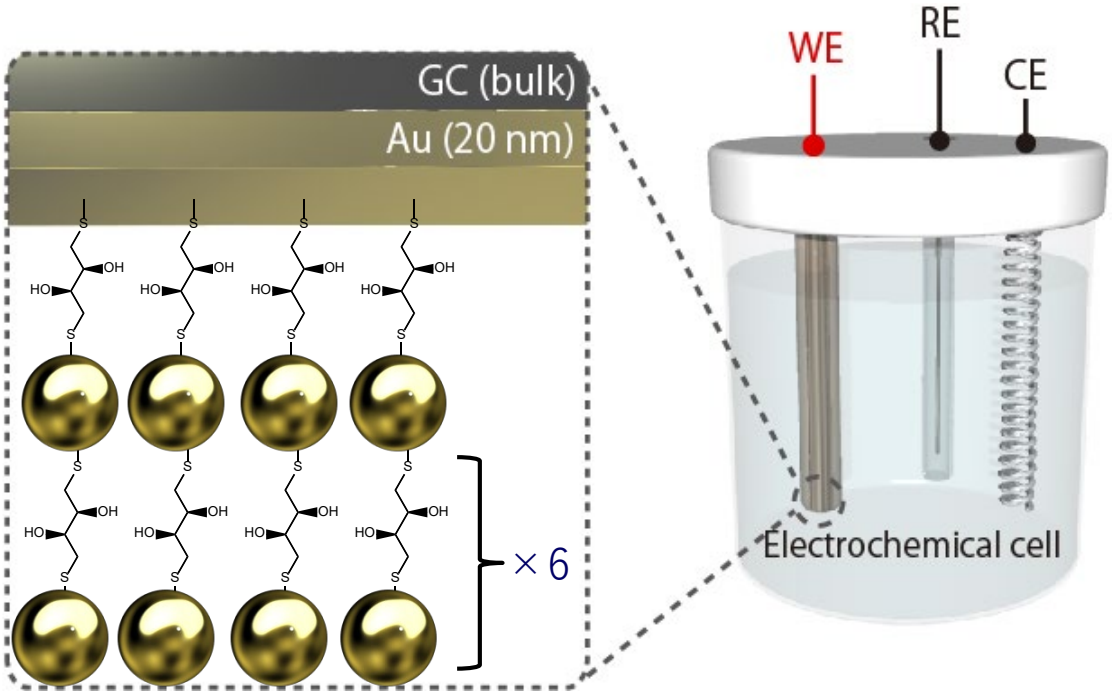
Cyclic Voltammetry

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

CV



D-Dithiothreitol (7 layers)修飾 Au 電極



L-DTT (7 layer) 修飾電極では、R-CSAに対し更に高い電流密度

⇒ 層数の増加により、R体に対するエナンチオ選択性が増大

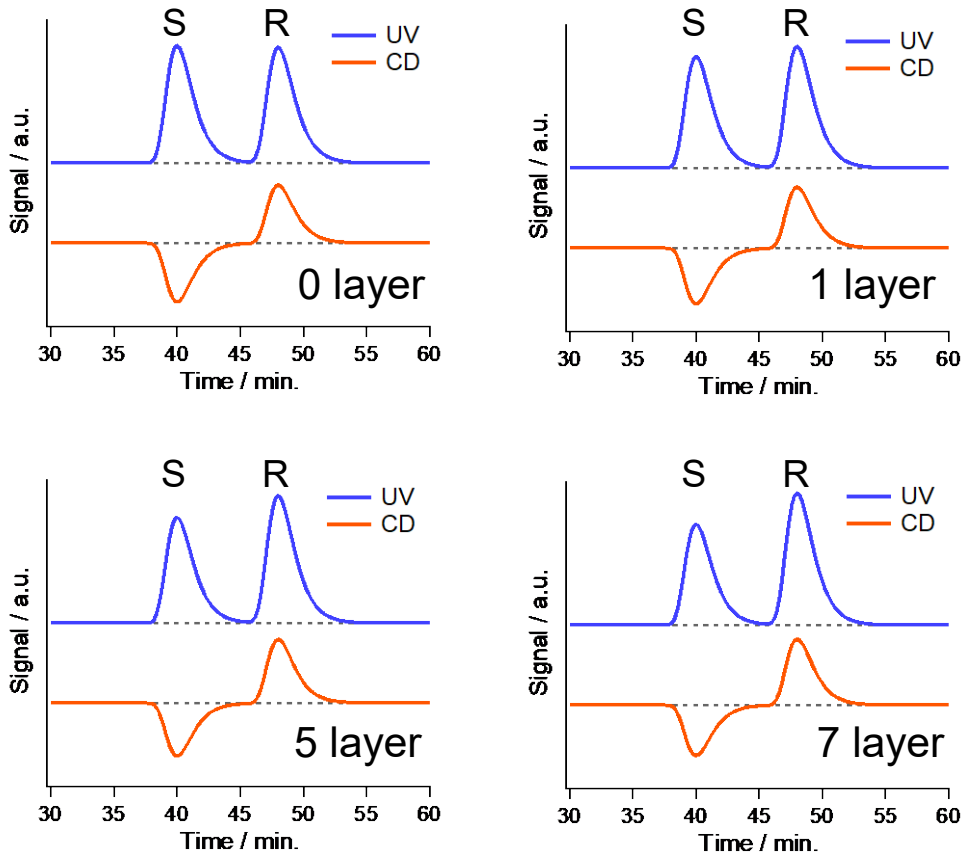
スピン偏極電流によるエナンチオ選択性の存在を示唆

鏡像体過剰率の見積もり (HPLC)

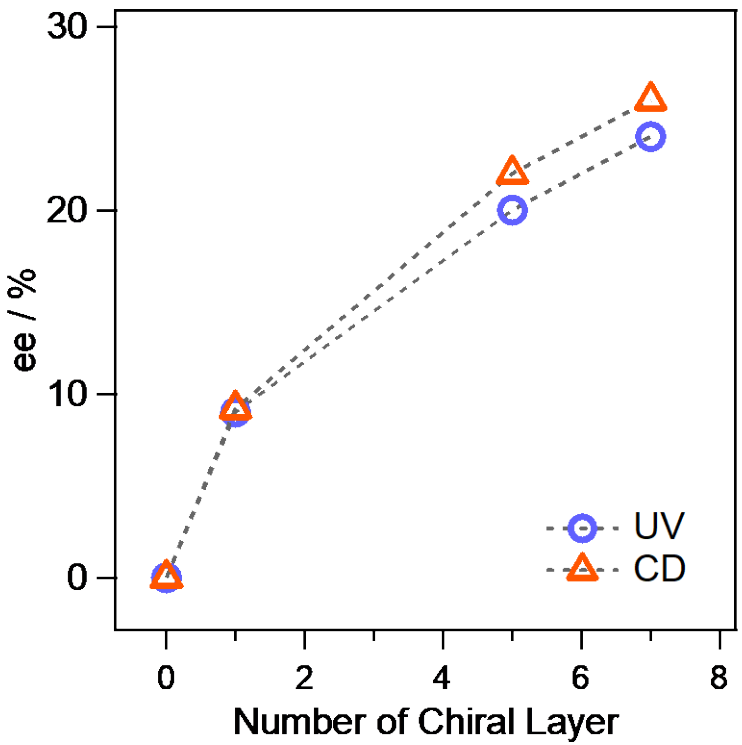
新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

CSA(ラセミ体)を還元 ⇒ HPLCによる光学分割・分析

光学分割(UV, CD detector)



eeのキラル分子層数依存性



キラル分子層数の増加によるeeの増加を観測

⇒ 多重CISS効果によるスピン偏極率の増幅 ⇒ eeの向上

本技術の概要

1. 室温にて高スピン偏極電流を実現可能なキラル金属電極

・キラル分子によるスピン偏極現象：”Chiral-induced Spin Selectivity (CISS)効果”を応用し、複数回のCISS効果 = ”多重CISS効果”により、室温で高いスピン偏極率を実現

2. キラル金属電極を用いたスピン電気化学反応の実現

①. エナンチオ選択的電気化学反応の実現

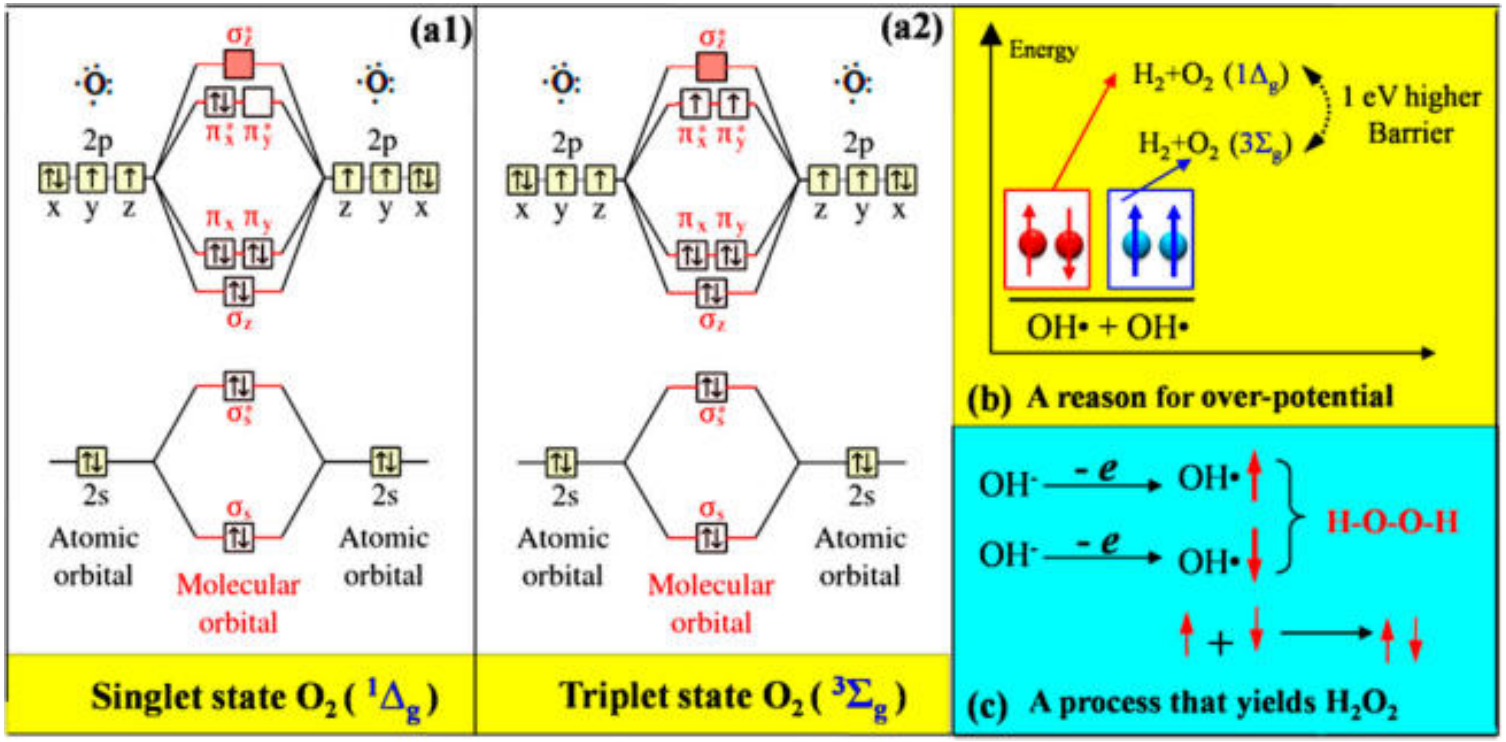
・スピン偏極電流はそれ自体がキラリティを有することを利用
・ラセミ体からのエナンチオ選択的電気化学反応が可能

②. スピン多重度選択的電気化学反応の実現

・スピン偏極電流は同方向のスピン角運動量を有することを利用
・スピン3重項選択的電気化学反応を実現(スピン1重項の抑制)

スピン偏極電流による水分解反応

スピン偏極電流による効率的水分解反応(OER, HER)



スピン角運動量の向きが揃ったスピン偏極電流
⇒　スピン三重項状態を選択的に生成(スピン一重項状態の抑制)

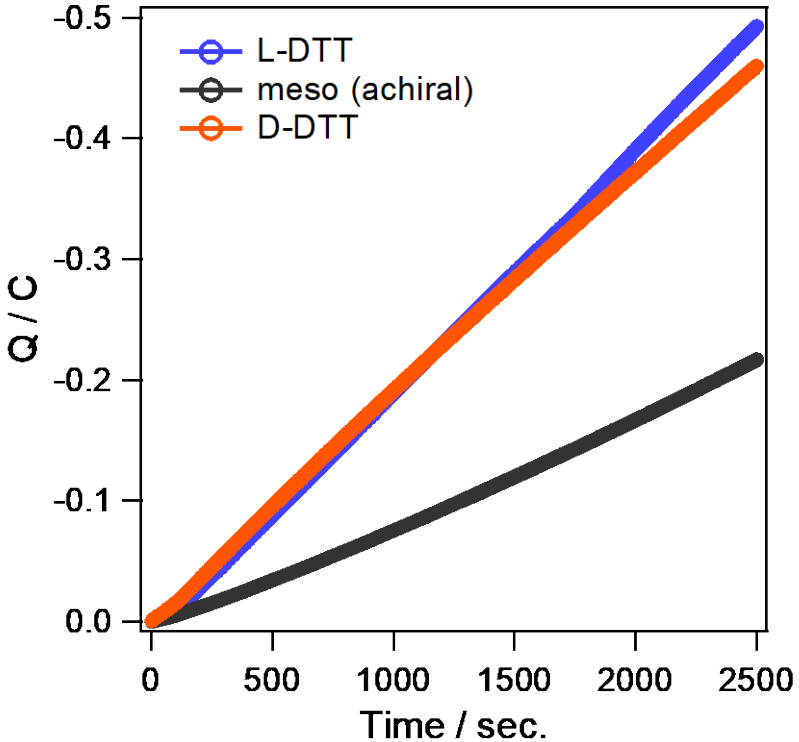
反応例　：効率的な水分解(Water-splitting)の可能性
⇒　O_2 (三重項)反応の競合反応となるH_2O_2(一重項)の生成を抑制

W. Mtangi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 2794 (2017).

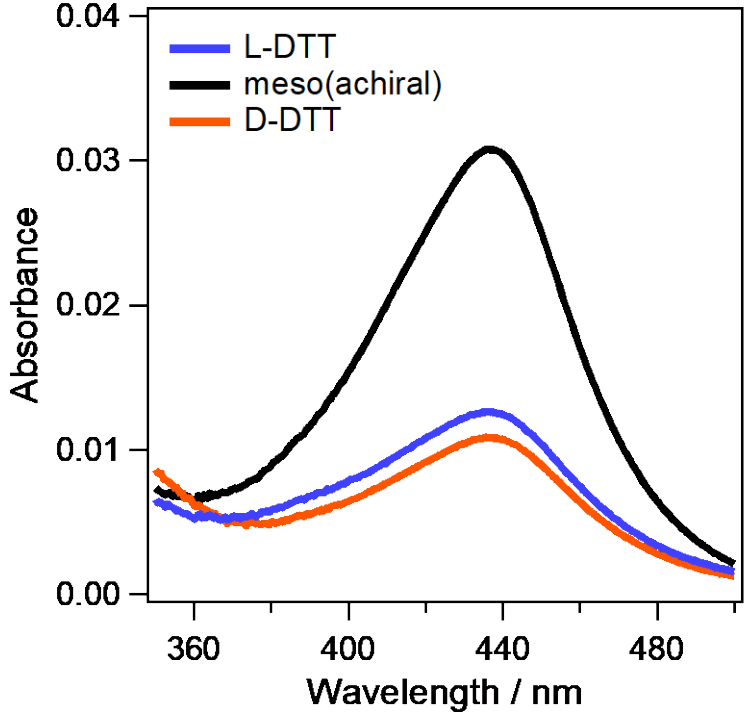
キラル金属電極による水分解反応

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

Total Charge by CA



H_2O_2 detection



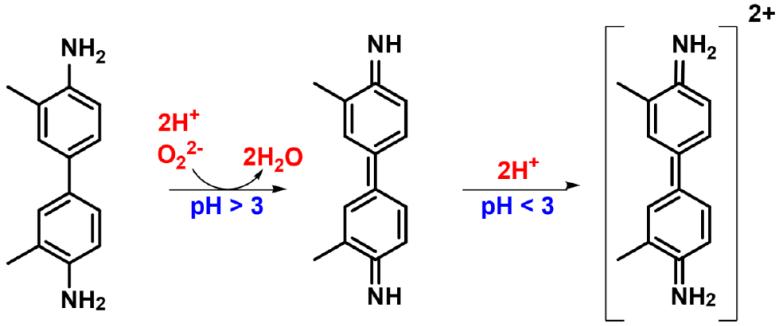
- 0.1 M Na_2SO_4 溶液, 1.4 V, 40 min
- 参照電極: Ag/AgCl, 対電極: Pt

⇒ H_2O_2

- achiral: 0.12 mM
- L-DTT: 0.02 mM, D-DTT: 0.018 mM

⇒ キラリティによるH_2O_2生成の抑制

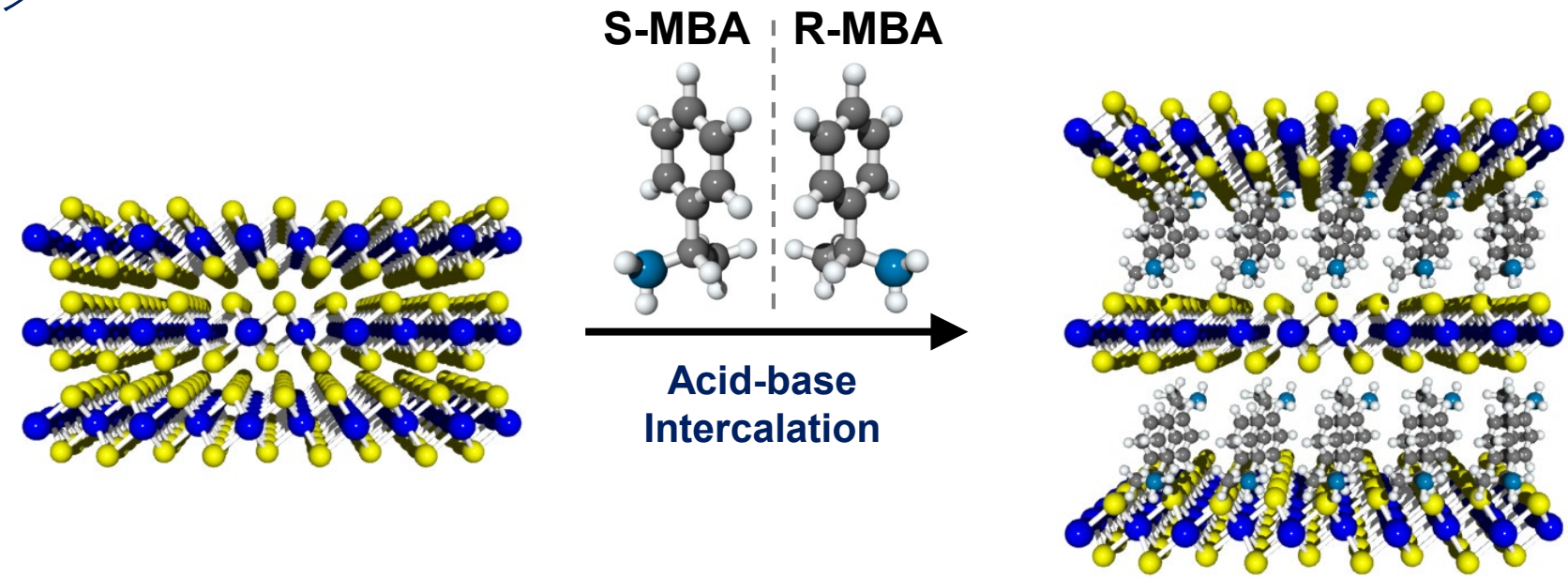
o-tolidine as redox indicator



新たなスピン偏極材料の創成 (層状化合物)

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)へのキラル分子インターカレーション



VI族 TMDのLUMOは-6.0 ~ -5.5 eV, 弱ルイス塩基であるアミン類のHOMO (ca. -6.2 eV)との酸塩基反応によるインターカレーションが可能

⇒ インターカレーションに伴う二次元化による半導体-金属転移

⇒ キラルアミン類のインターカレーションにより、多重CISS効果を実現

⇒ 層状ペロブスカイト化合物でも同様の手法が可能

TMD類やペロブスカイト類が元来持つ触媒活性とスピン流の相乗効果

本技術のまとめ

1. 室温にて高スピン偏極電流を実現可能なキラル金属電極

・キラル分子によるスピン偏極現象：”Chiral-induced Spin Selectivity (CISS)効果”を応用し、複数回のCISS効果 = ”多重CISS効果”により、室温で高いスピン偏極率を実現

2. キラル金属電極を用いたスピン電気化学反応の実現

①. エナンチオ選択的電気化学反応の実現

・スピン偏極電流はそれ自体がキラリティを有することを利用
・ラセミ体からのエナンチオ選択的電気化学反応が可能

②. スピン多重度選択的電気化学反応の実現

・スピン偏極電流は同方向のスピン角運動量を有することを利用
・スピン3重項選択的電気化学反応を実現(スピン1重項の抑制)

本技術に関する知的財産権

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

- 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
- 出願番号　:特願2021-083466
- 出願人　:京都大学、自然科学研究機構分子科学研究所
- 発明者　:須田理行、山本浩史

お問合せ先

国立大学法人京都大学内
株式会社TLO京都
京大事業部門　技術移転チーム
TEL　075－753 － 9150
FAX　075－753 － 9169
e-mail event@tlo-kyoto.co.jp