

酸化・還元反応に伴って発現するスピン状態の変化 —電気化学反応の電圧を大きく変調する因子の発見—

1. 発表者：

山田 淳夫（東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 教授）
大久保 将史（東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 准教授）
渡部 絵里子（東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 特任助教）

2. 発表のポイント：

- ◆酸化・還元反応に伴うスピン状態の変化（スピン転移、注1）を発見しました。
- ◆酸化・還元反応に伴うスピン転移現象は、固体電気化学反応（注2）の電圧を大幅に変調することを実験・理論の両面から示しました。
- ◆固体電気化学反応は、二次電池（注3）における基礎反応であり、高性能電池を設計するために必要な基盤的知見の構築に寄与することが期待されます。

3. 発表概要：

電力を自在に貯蔵・供給できる二次電池は、電子の授受による酸化と還元（電気化学反応）を基礎反応とするデバイスです。東京大学大学院工学系研究科の山田淳夫教授らの研究グループは、電気化学反応が「スピン状態」を変化させる現象を新たに発見し、この現象が電気化学反応の電圧を大幅に変調することを実験・理論の両面から示しました。この発見は、これまでに知られていた電気化学反応の電圧を変調する3つの因子（拡散、伝導、電荷移動）に加えて、新しい第4の巨大因子（スピン）を提示する学術的に重要な成果です。更に、実用的な観点からも、開発が加速する二次電池を高性能化するために必要な、電気化学反応に関する基盤的知見を与えるものです。

本研究成果は、2019年3月21日付のアメリカ化学会誌 *Chemistry of Materials* 電子版に掲載されます。本研究成果の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金特別推進研究（No. 15H05701）による支援を受けて行われました。

4. 発表内容：

①研究の背景

「スピン状態」は電子スピンの配列を反映した原子の基礎的な自由度の一つであり、物理的・化学的物性や反応性と深く関わりがあります。このスピン状態が変化する現象が遷移金属イオンを含む物質で発現することがあり、例えば、スピンの平行に配列した「高スピン状態」と反平行に配列した「低スピン状態」が入れ替わると、物質の色や磁気的な特性を劇的に変化させることが知られています。これまでに報告されているスピン転移現象は、高スピン状態と低スピン状態のエネルギーが拮抗している分子性錯体などにおいて、光や温度、圧力などの外部刺激を駆動力とするものがほとんどでした。

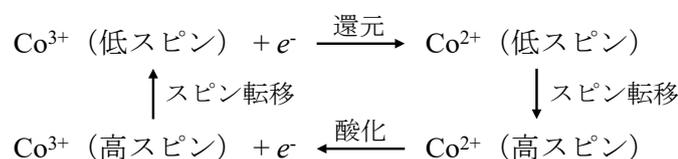
スピン状態やその転移現象は分子デバイスなどへの展開が期待され、学術的および応用的な研究が盛んな中で、電池などのエネルギー貯蔵デバイスや燃料電池などのエネルギー変換デバイスにおいて中心的な役割を果たす電気化学反応に関しては、反応に付随したスピン転移現象、あるいはスピン状態に関連した電気化学特性の報告はほとんどありませんでした。しか

し、電気化学的な酸化還元反応は遷移金属イオンの電子数を大きく変化させるため、安定なスピン状態が変化する、すなわちスピン転移が引き起こされる可能性があります。

②研究内容

東京大学大学院工学系研究科の山田淳夫教授、大久保将史准教授、渡部絵里子特任助教らのグループは、電気化学反応を駆動力とする固体中のスピン転移現象を発見しました。第一原理計算（注4）により、さまざまな遷移金属種を含む層状酸化物に対して各スピン状態の安定性を計算した結果、 Co^{2+} を含む遷移金属層状酸化物 $\text{NaTi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ において、特異的に充放電反応に伴うスピン転移現象が発現する可能性があることを明らかにしました。この予測に基づき、実際に合成した $\text{NaTi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ に対する多角的な実験を行い、電気化学反応に伴う固体中のスピン転移現象を初めて確認しました。

実験と理論双方による詳細な解析から、スピン転移は以下のように進行していることがわかりました（図2）。



まず、高スピン状態の Co^{2+} を含む $\text{NaTi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ は、3.5 V の電圧下で高スピン状態の Co^{3+} を含む $\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ に酸化され、続いてより安定なスピン状態である低スピン状態に転移します。逆に、低スピン状態の Co^{3+} を含む $\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ は 0.7 V の電圧下で低スピン状態の Co^{2+} に還元され、続いて高スピン状態へと転移します（図1、図2参照）。この機構は、溶液中の電荷移動反応と化学反応がカップリングする Square Scheme と呼ばれる現象と類似し、この概念が固体電気化学反応にも拡張されることを初めて示したと言えます。

二次電池の電極としての充放電特性（注5）を測定すると、通常の電極反応からは考えられないような非常に大きな電位ヒステリシスが観測され（図3）、この現象は第一原理計算によっても非常に良く再現されました。従って、スピン転移現象は固体電気化学の電圧を大幅に変調する因子として機能し、電極特性にも非常に大きな影響を与えることが明らかになりました。

③今後の予定

今回の発見は、固体中のスピン転移という基礎的な概念に対して、新たな駆動力を明確に示したもので、基礎学術的に大きな意味を持ちます。今後は、本現象の一般性や、物理的・化学的物性および反応性への影響に関して、さまざまな結晶構造や組成において検証することで、さらなる本質に迫ることが期待されます。

本研究成果は、2019年3月21日付のアメリカ化学会誌 *Chemistry of Materials* 電子版に掲載されます。本研究成果の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金特別推進研究（No. 15H05701）による支援を受けて行われました。

5. 発表雑誌：

雑誌名：*Chemistry of Materials*

論文タイトル：Redox-Driven Spin Transition in a Layered Battery Cathode Material

著者：Eriko Watanabe, Wenwen Zhao, Akira Sugahara, Benoit Mortemard de Boisse,
Laura Lander, Daisuke Asakura, Yohei Okamoto, Takashi Mizokawa, Masashi
Okubo and Atsuo Yamada*

DOI 番号：10.1021/acs.chemmater.8b04775

6. 問い合わせ先：

東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻
教授 山田 淳夫（ヤマダ アツオ）

東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻
准教授 大久保 将史（オオクボ マサシ）

7. 用語解説：

（注1）スピン転移

「スピン状態」は電子スピンの配列を反映した原子の基礎的な自由度の一つであり、スピンの平行に配列した「高スピン状態」や反平行に配列した「低スピン状態」などがある。遷移金属イオンを含む物質において、高スピン状態と低スピン状態が入れ替わる現象をスピン転移と呼ぶ。

（注2）固体電気化学反応

主に溶液中で起こる固体電極材料への電子の授受（酸化・還元反応）の総称。二次電池の充電・放電に伴う反応が代表例である。

（注3）二次電池

充電と放電を繰り返すことが可能な蓄電デバイス。リチウムイオン電池では、リチウムイオンが電流を運び電力を貯蔵する。

（注4）第一原理計算

量子力学に基づく基礎方程式を解くことで、物質の電子状態などをシミュレーションする方法。

（注5）充放電特性

リチウムイオン電池のような二次電池において、充（放）電時の容量変化と電圧の関係を評価したもので、電池の基本的特性を表す。充電時には正極活物質は酸化され（電子が奪われ）、放電時には還元され（電子が与えられ）る。

8. 添付資料：

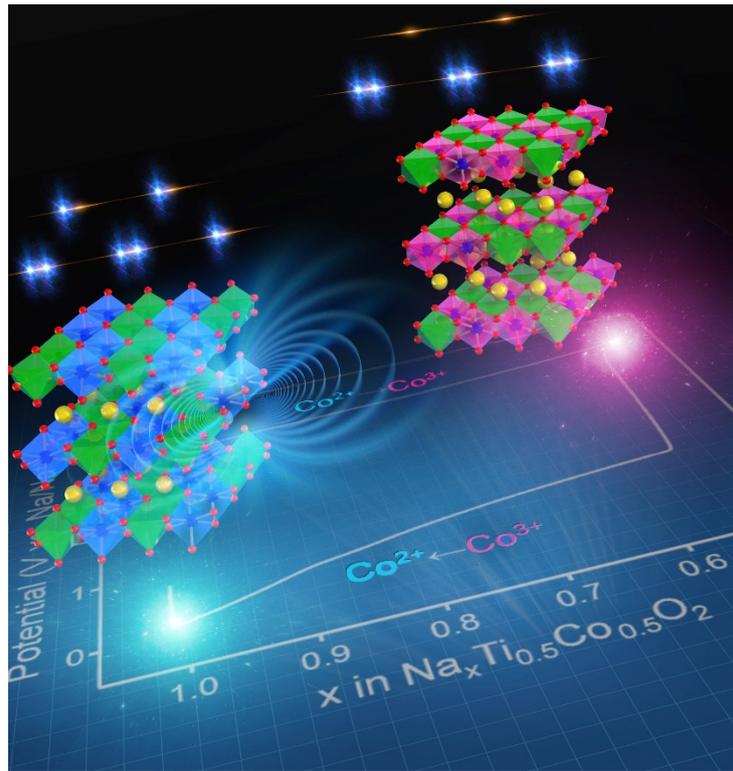


図1. 電気化学反応に誘起されるスピン転移現象のイメージ

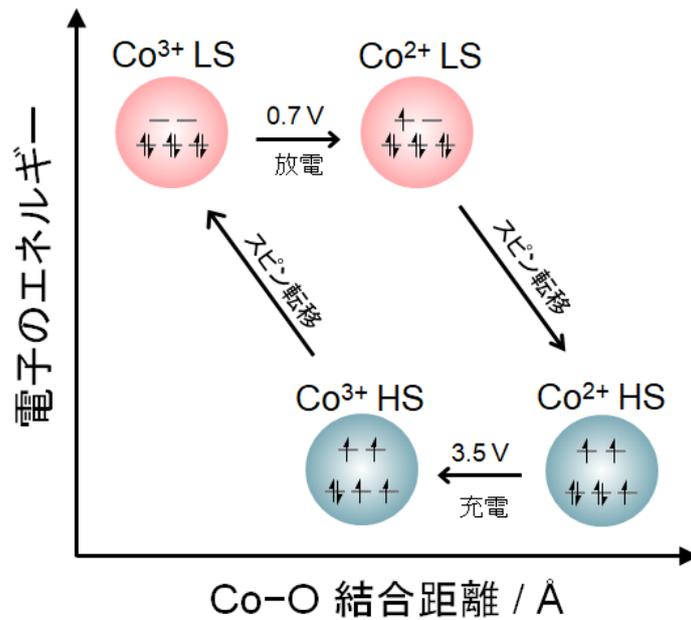


図2. 電気化学反応（電池の充放電過程）に誘起されるスピン転移機構の模式図
 HS：高スピン状態、LS：低スピン状態

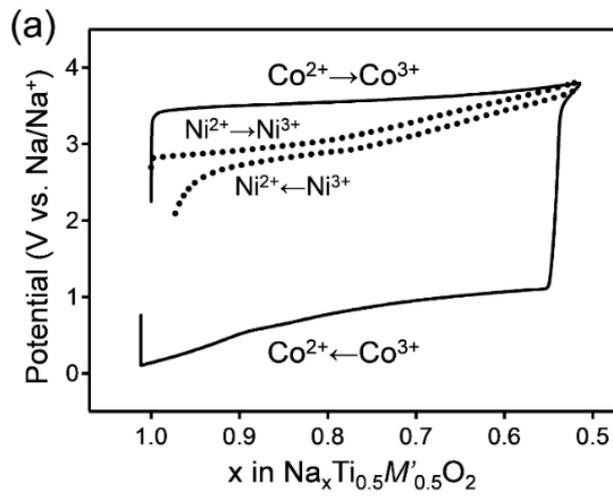


図3. 電極反応中のスピン転移現象の有無に対応する充放電特性の違い

スピン転移を伴わないニッケル (Ni) が反応する場合、充電と放電がほとんど同じ電位になる (点線) のに対して、スピン転移を伴うコバルト (Co) が反応する場合は大きな電位ヒステリシスが生じる (実線)。