

サレン錯体と POM を構成要素とする多孔性イオン結晶を用いた水素発生反応

(東大院総合¹⁾) ○堤 由太郎¹・下山 雄人¹・荻原直希¹・内田 さやか¹

Hydrogen evolution using porous ionic crystals composed of salen complexes and polyacids (¹*Graduate School of Arts and Sciences, Tokyo University*) ○Yutaro Tsutsumi,¹ Yuto Shimoyama,¹ Ryota Imashioya,¹ Yudai Suzuki,¹ Naoki Ogiwara,¹ Sayaka Uchida¹

Hydrogen is a promising next-generation energy carrier, while new hydrogen evolution reaction (HER) catalysts are needed to replace expensive platinum group catalysts for hydrogen production. Polyoxometalate (POM)-based compounds have attracted attention as next-generation HER catalysts; however, the composition-structure-activity relationship has not been established because of their complex compositions and structures. In this study, we synthesized a series of crystalline Keggin-type POM ($[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$) complexes as HER electrocatalysts and aimed to clarify the effects of the heterometal (X) and counter cations (Cs^+ or metal-salen, salen = *N,N'*-bis(salicylidene)ethylenediamine) on their functionality. The crystalline complexes showed superior activity to either POM or metal-salen alone, and synergistic effects of complexation were observed. More efficient HER was achieved by constructing crystalline complexes with transition-metal-substituted Keggin-type POMs.

Keywords : Polyoxometalate; Heteropolyacid; Salen complex; Hydrogen Evolution Reaction; Electrocatalyst

水素は次世代エネルギーキャリアとして有望であるが、高価な白金族触媒を使用した水の電気分解による水素生成に代わる新しい水素発生反応 (HER) 触媒の開発が求められている¹。ポリオキソメタレート (POM) は次世代 HER 触媒の一つとして注目されているが、既報の POM 化合物は複雑な組成や構造を有し、HER における POM の役割が明確ではない²。本研究では、組成と構造が規定された一連の結晶性 Keggin 型 POM ($[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$) 複合体を合成し、POM のヘテロ元素 (X) や対カチオン (Cs^+ や金属サレン錯体) が HER 活性に与える影響を明らかにすることを目的とした。結晶性複合体は、単体の POM やサレン錯体を凌駕する活性を示し、複合化による相乗効果が確認された。さらに、遷移金属置換型 POM を用いた結晶性複合体を用いると、より効率的に HER が進行することがわかった。

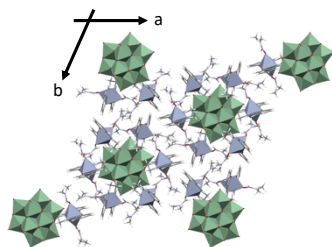


図 1 $[\text{Mn}(\text{salen})]_6[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$ の結晶構造

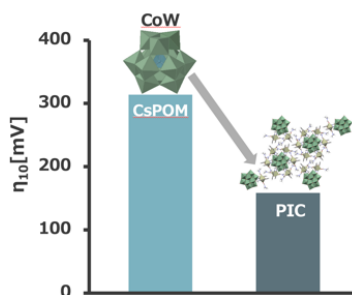


図 2 POM とサレン錯体の複合化による HER 過電圧 (η_{10}) の低下

1) Q. Tang and D. Jiang, *ACS Catal.*, **2016**, 9, 4953-4961.

2) D. Fernandes and M. Araujo, *ChemElectroChem*, **2017**, 11, 273-283.