

ポリオキソメタレートとクロム錯体から成る多孔性イオン結晶を用いた水素発生反応

(東大院総合文化¹⁾) ○浅田 響¹・堤 由太郎¹・下山 雄人¹・内田 さやか¹

Hydrogen evolution reaction using porous ionic crystals with polyoxometalates and chromium complexes (¹*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*)○Hibiki Asada,¹ Yutaro Tsutsumi,¹ Yuto Shimoyama,¹ Sayaka Uchida¹

Toward the realization of a sustainable energy society, polyoxometalates (POMs) with multi-electron redox properties are expected to catalyze hydrogen evolution reactions (HER). Although previous studies on POM-immobilized composites have reported high electrocatalytic activity, the role of POM has remained unclear. In this study, three types of porous ionic crystals (PICs) composed of Keggin-type POMs ($[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{W}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}^{\text{VI}}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}]^{8-}$) and a chromium complex $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ are used as electrocatalysts for HER. The η_{10} values, representing the overpotential to achieve a current density of 10 mA cm^{-2} , was evaluated by linear sweep voltammetry (LSV), and the PIC with $[\text{CoW}_{11}\text{VO}_{40}]^{8-}$ showed the smallest η_{10} value and superior performance. At the meeting, the HER mechanism will be discussed on the basis of the crystal structure of PICs and the electronic structure using the XANES region of X-ray absorption spectroscopy.

Keywords : Polyoxometalate; Water-splitting; Porous materials; Ionic crystal; Hydrogen evolution reaction

持続可能なエネルギー社会の実現に向け、多電子酸化還元能を有するポリオキソメタレート(POM)は水素発生反応(HER)触媒として期待されている。これまでに、POMを固定化した複合材料がHER電極触媒として高活性を示すことが報告されているが、POMの役割が不明瞭であった¹。本研究では、Keggin型POM($[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{W}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}^{\text{VI}}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}]^{8-}$)とクロム錯体 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ を構成ユニットとする3種の多孔性イオン結晶(PICs)をHER電極触媒として利用した(Fig.1)。電位掃引に対する電流応答(LSV測定)により過電圧 η_{10} (10 mA/cm^2 を与える電圧)を評価した結果、 $[\text{CoW}_{11}\text{VO}_{40}]^{8-}$ を含むPIC触媒が最も小さな値を示し、触媒として優れていることがわかった(Fig.2)。発表当日は、反応メカニズムについて、PICsの結晶構造やX線吸収分光のXANES領域を用いた電子状態を基に議論する予定である。

1) D. M. Fernandes *et al.*, *ChemElectroChem*, **2018**, 5, 273

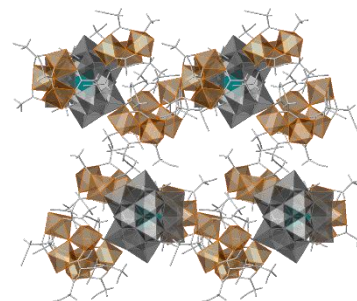


Fig.1. PICsの結晶構造
(灰色: $[\text{WO}_6]$, $[\text{VW}_5\text{O}_6]$ ユニット
茶色: $[\text{CrO}_5\text{N}]$ ユニット)

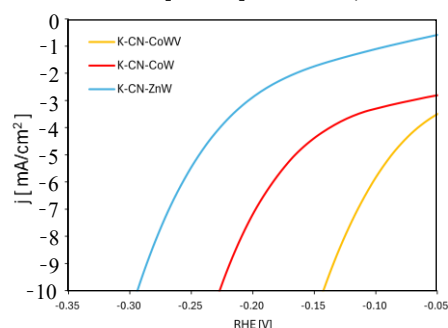


Fig.2. PICsの η_{10}