CanApple ニュース（335）

カーボン・エネルギーコントロール社会協議会 (CanApple)
事務局：民秋均
発行責任者：石谷治
編集責任者：八木政行

# 二次元配位ナノシートで目指す持続可能な社会

山梨大学　前田啓明

この度は CanApple ニュースレターにて研究紹介の機会をいただき、誠にありがとうございます。本稿では、我々が進めてきた、金属錯体からなる二次元物質「配位ナノシート」を用いた水素発生反応（HER）用触媒開発について紹介させていただきます。

持続可能な社会の実現に向けて化石燃料からの脱却が求められる中、再生可能エネルギーを用いた水電解で得られる水素は、使用・製造の両面で環境負荷の低い次世代エネルギー源として注目されています。一方、陰極反応である HER の最も高活性な触媒である Pt は、希少性とコストが実用化の課題であり、安価で高活性な代替触媒の開発が求められています。

配位ナノシートは、高活性な電極触媒材料として有望な物質です。金属イオンと配位子の組み合わせや配位子構造の修飾により、目的の反応に適した活性点となる金属錯体を構造に導入できます。また、π共役系配位子により電気伝導性を付与でき、電極から活性点へのスムーズな電子輸送を行えます。加えて、二次元層状構造による大きな比表面積により反応物と活性点が効率よく接触し、空孔を介して反応物・生成物を円滑に輸送できます。

我々はこれらの特長を活かし、様々な遷移金属イオンと六置換ベンゼン配位子（ヘキサアミノベンゼン、ベンゼンヘキサチオールなど）を組み合わせた配位ナノシートを創製し、HER 触媒活性を高めてきました（図 1a）[1-4]。ここでは、近年報告した最良の活性を示すビス（ジイミノ）パラジウム配位ナノシート（PdDI）を紹介します[4]。PdDI は電気化学的酸化法で合成できます。$Pd^{2+}$イオンとヘキサアミノベンゼンを含む電解質溶液中で適切な酸化電位を印加すると、短時間で PdDI 修飾電極（E-PdDI）が得られます（図 1b）。電位掃引により活性化処理を施した E-PdDI は、0.5 M $H_2SO_4$ 水溶液中で過電圧 34 mV で電流密度 10 mA $cm^{-2}$ に達し、Pt 電極（過電圧 35 mV で 10 mA $cm^{-2}$）とほぼ同等の HER 活性を示しました（図 1b）。PdDI は構造内に金属錯体が疎らに配置されており、単位体積あたりの金属原子数は Pt 電極の約 1/10 と見積もられます。すなわち、貴金属使用量を抑えながら Pt に匹敵する HER 活性を実現しました。この高活性の要因として、活性化処理で生じる Pd(0)種の存在に加え、ターフェル勾配から、類似の配位ナノシートとは異なる律速段階で反応が進行していることが示唆されています。

今後は、複数の金属イオンを導入した非貴金属配位ナノシートによる高い HER 触媒活性の実現や、$CO_2$ 還元・酸素発生・酸素還元など HER 以外のクリーンエネルギー変換反応を対象とした配位ナノシートの開発を進め、持続可能な社会の実現に貢献したいと考えています。

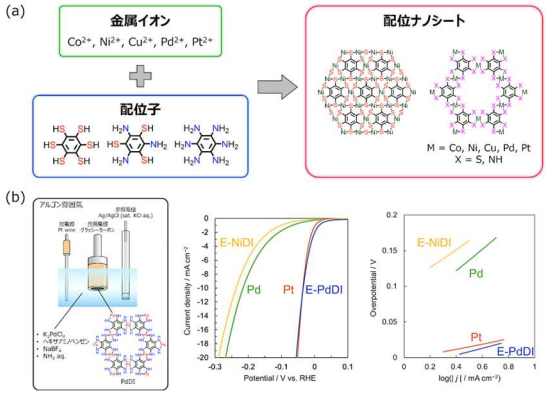



図 1. (a)金属イオンと六置換ベンゼン配位子から構成される配位ナノシートの例．(b)電気化学的酸化法による PdDI（E-PdDI）合成の模式図と HER 電極触媒特性（文献[4]より）．

[1] X. Sun *et al. Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8078.
[2] T. Pal *et al. Chem. Sci.* **2019**, 10, 5128.
[3] K.-H. Wu *et al. ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 5403.
[4] H. Maeda *et al. Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e202403082.