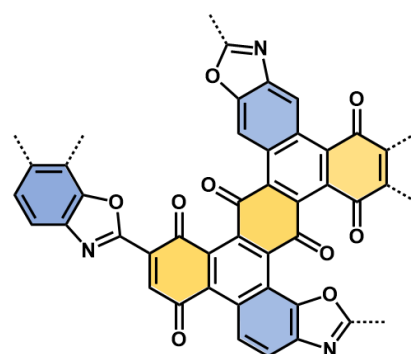


緒明佑哉 (慶大理工)

キノン誘導体の2電子を伴う酸化・還元反応は、金属や無機材料に代わる水素発生電極触媒やリチウムイオン二次電池正極など、省資源・メタルフリーなエネルギー関連材料への応用が期待されている。我々は、キノン誘導体を含有した非晶質共役高分子ネットワークの合成法を開拓することで、キノン部位を凝集させることなく活用できることを見出してきた<sup>1,2)</sup>。本研究では、キノン誘導体とヘテロ芳香族化合物の共重合によって得られる共役高分子を設計・合成し、水圏で機能するメタルフリーな水素発生反応(HER: hydrogen evolution reaction)の電極触媒としての応用に注目している。この非晶質共役高分子ネットワークは、剛直な共役骨格を含んでいるにも関わらず親水的であり、水圏での電気化学的な酸化還元に伴って触媒としてはたらくことから、その水和状態に着目した解析を行った。

HER 電極触媒への応用のために、分子構造からその触媒活性である水素発生過電圧( $\Delta E$ )を予測するモデルの構築を行った。メタルフリーHER 触媒に関する先行研究の文献データをもとに、当研究室で開拓してきた小規模データに対して機械学習と研究者の考察を融合したマテリアルズインフォマティクスを用い<sup>3)</sup>、少数の記述子から成る線形の  $\Delta E$  予測モデルを構築した。キノン誘導体を最も単純なベンゾキノン(BQ)、共重合を行うヘテロ芳香族を親水性が期待できるフラン誘導体とし、いくつかの組み合わせで活性を予測すると、いずれも高活性が期待できることがわかった。そこで、BQ と単純な構造をもつフラン誘導体を組み合わせて合成を試みたところ、ベンゾオキサゾール(BO)を用いた共重合により非晶質共役高分子ネットワーク BQ-BO が得られた(Scheme 1)。生成した BQ-BO をナノ構造制御すると、リニアスイープボルタメトリー(LSV)測定より  $\Delta E = 230 \text{ mV}$  (at  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$ )を示し、当研究室の先行研究の BQ-ピロール(Py)共重合体が示す  $\Delta E = 277 \text{ mV}$  をよりも  $\Delta E$  が小さく高活性であった (Fig. 1)。これらの非晶質共役高分子ネットワーク BQ-BO と BQ-Py をテラヘルツ分光によって解析すると、グラフェンやガラス状炭素などの他のナノカーボン材料と比較し、特異な水和状態が観測され、親水性の高さが明らかになった。ナノ構造化による高比表面積、共役骨格による伝導性に加え、親水性の高さが HER 電極触媒の活性向上に重要であることが示唆された。



Scheme 1. Molecular structure of BQ-BO.

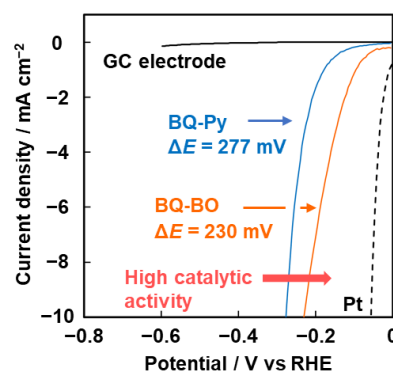


Fig 1. LSV curves of BQ-Py, BQ-BO, Pt, and GC electrode.

- 1) S. Yano, K. Sato, J. Suzuki, H. Imai, Y. Oaki, *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 97.
- 2) J. Suzuki, A. Ishizone, K. Sato, H. Imai, Y. J. Tseng, C. H. Peng, Y. Oaki, *Chem. Sci.* **2021**, *11*, 7003.
- 3) Y. Oaki, Y. Igarashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 2410.

#### PROFILE

緒明佑哉 (慶應義塾大学理工学部 教授)

2006年慶應義塾大学大学院理工学研究科博士課程を修了。2007年より東京大学大学院工学系研究科での日本学術振興会特別研究員(PD)を経て、2009年より慶應義塾大学理工学部 助教、2012年より同 専任講師、2016年より同 准教授、2016~2019年 JST さきがけ研究員 (兼任)、2023年より現職。受賞歴は、2016年日本化学会進歩賞、2019年文部科学大臣表彰若手科学者賞。専門は、二次元材料、共役高分子材料、マテリアルズインフォマティクス。連絡先: oakiyuya@aplc.keio.ac.jp