

再エネ電力からのグリーン燃料製造を目指す 電極触媒の開発

Development of electrocatalysts for conversion of renewable electricity to green fuels

孫 鶴¹, 原田祐弥², 吉田 司³*

1. 2050CN 達成に至るグリーン燃料製造に関する研究の変遷

地球規模気候変動による自然災害の激甚化, 人命, 社会システム, 生産活動等に与える深刻な打撃を目の当たりにするようになり, 二酸化炭素に代表される温室効果ガス (Green House Gas = GHG) の抑制, 2050 年頃までの出来るだけ早い段階でのカーボンニュートラル (Carbon Neutral = CN) 達成は, もはや努力目標ではなく, 人類の存亡をかけた必達目標になったと言って良い。我が国も 2020 年 10 月に, 当時の菅総理大臣が 2030 年までに 2013 年度比で -46% の GHG 削減, 2050 年までの CN 達成を宣言した。しかしそれから 3 年の月日が過ぎ, 人々の行動変容が起こった様にも, 社会の大変革に向けた機運が十分に高まっている様にも思えない。それどころか, この間世界で起こった一大事は, 2022 年 2 月のウクライナ戦争勃発や, 2023 年 10 月のテロ攻撃に起因するパレスチナ, イスラエル紛争の激化であろう。化石燃料のみならず, 肥料や穀物などの物流に大混乱をもたらし, 人々の生活基盤が脅かされている。気候変動との戦いに, そもそも後ろ向きな国家がある中, この戦争は世界の分断をもたらし, 人類共通の大目標への協働を一層困難にしている。

人為的な GHG 排出による地球温暖化を 1896 年の著書において世界で初めて指摘し, 1903 年にスウェーデン人として初めてノーベル化学賞を受賞する物理化学者のスヴァンテ・アレニウスは, 特に寒冷な北欧の国々にとってはこれを都合の良いことと評していた¹⁾。2021 年にノーベル物理学賞を受賞した米プリンストン大学の真鍋叔郎が, 地球気候シミュレーションの基礎となる大気海洋結合モデルを確立した 1960 年代は, それから 60 年で地球の気候がこれほどまでに変化し, その悪影響が深刻化する

ことを誰もイメージ出来ていなかった。筆者の一人である吉田は, 1989 年に東京理科大学の卒業研究生として, 当時理化学研究所の金子正夫先生の研究室に受入れて頂き, 人工光合成系構築のための高分子錯体膜修飾電極による炭酸ガス還元を勉強させて頂いた²⁾。不勉強者だった自分は, 何がきっかけで地球温暖化への警告と炭酸ガスの再資源化に関する研究が当時再燃していたのか知らなかったが, 熱力学第二法則を持ち出して, 持続可能な社会実現には太陽光エネルギーの利用が必須なのだと説く金子先生の情熱は感じ取っていた様に思う。小さな研究グループの, それでも多数の学生が人工光合成に関わる博士論文研究に取組み, 卒業生の多くが今でも何らかの形でクリーンエネルギーに関わる研究に携わっている。改めて, 恩師である金子先生には感謝と敬意を表したい。

太陽光エネルギーを原資として, 貯蔵輸送, オンデマンド利用が可能な化学燃料を生産する技術を人工光合成と定義するならば, それに用いる材料, 反応原理やシステムは多種多様であり, 可視光を吸収する分子を反応場とした光化学反応系で炭酸ガスが還元再燃料化される狭義の人工光合成は, これに含まれるものである。後者の本物の (?) 人工光合成を達成することは, 自然の模倣という観点で確かに美しいが, 光合成はそもそも生命の維持という人類にはとても真似の出来ない仕組みの一部であって, 石炭や天然ガスを代替するグリーン燃料の生産という, 実質的な目標の達成には広い意味での人工

1: 山形大学有機エレクトロニクスイノベーションセンタープロジェクト助教

2: 山形大学大学院有機材料システム研究科博士後期課程学生

3: 山形大学大学院有機材料システム研究科教授

*: yoshidat@yz.yamagata-u.ac.jp

山形県米沢市城南 4 丁目 3-16 有機エレクトロニクス研究センター
Tel: 0238-26-3587

光合成を受け入れることに何の異論もないと思う。その最たる例が結晶シリコン太陽電池の成功と普及であろう。結晶性の無機半導体の光物理現象を利用する光合成生物は当然いないが、単なるエネルギー変換器である太陽電池のエネルギー変換効率は光合成生物のそれを遥かに上回る 20% 超を達成するに至り、今や石炭や天然ガスよりもはるかに安価な発電方式となった。しかるに、技術的には実現可能な太陽光発電と水電解や炭酸ガス還元を組み合わせるグリーン水素、有機燃料の生産は、コスト的にも現実的な選択肢の視野に入るようになってきたと思う。

ここで学生時代の自身の研究を振り返ると、やはり生物の光合成からのスリ込み、呪縛があった様と思う。それは金属錯体を反応場とすることや、高分子膜にそれを分散しようという考え方に表れている。水の光酸化によって電子を獲得し、その電子で炭酸ガスを還元するのだから、水中で炭酸ガス還元をプロトン還元優先する触媒が必要と考えた。種々の金属電極上での電気化学的な炭酸ガス還元については、名古屋工大の伊藤要先生の先駆的な研究があり、銅が特異的に炭化水素を与えることなども分かっていたが³⁾、分子触媒の利用は生成物選択率の向上や反応過電圧の低減に有利と考えられていた。ここで、後者については注意が必要で、過電圧とは一定の反応レート、標準的には目的の反応に対する電流密度で 10 mA cm^{-2} を得るのに必要な過電圧 (= 電極電位と平衡電位の差) と定義される。分子触媒では分子の還元電位において炭酸ガスの還元反応がテイクオフするので、これを如何に熱力学的平衡電位に近づけるか、という視点で触媒性能が議論されることが多かった。筆者もその観点からポリピリジン Ru⁴⁾、Co 錯体⁵⁾、Re カルボニル錯体⁶⁾、Co フタロシアニン (CoPc)⁷⁾ などを検討したが、最も反応のターンオーバー頻度 (Turnover Frequency = TOF) が高い CoPc 分散ポリ 4 ビニルピリジン分散膜修飾電極でも電流密度は 1 mA cm^{-2} 程度だった。分子触媒では TOF が反応レート、すなわち電流を規制する人が多いので、電流は必ずしも過電圧の指数関数とはならない。多くの場合、分子触媒による炭酸ガス還元では 10 mA cm^{-2} に到達することが困難で、本来の定義による過電圧の低減では金属電極が優位となる場合が多い。

反応速度の向上は、過電圧の低減によるエネルギー効率の向上以上に重要と言える。例えば太陽光発電の余剰電力で炭酸ガスを還元し、有用な量の有機燃料をある時間内に製造する時にどれぐらいの電

流密度であれば現実的な電極サイズとなるのかをイメージすればすぐに分かる。単接合太陽電池の電流密度が最大で $30\text{--}40 \text{ mA cm}^{-2}$ であるのは、太陽光に規制されているからである。ここで電解電流密度が数十 $\mu\text{A cm}^{-2}$ であれば、電極面積は太陽電池の面積より 3 桁大きくなってしまう。これでは、如何に安価な材料を使ったとしても、極めて大型の高価な電解装置になることが明らかである (図 1)。

少なくとも太陽電池と同程度、出来れば 1 桁～2 桁高い電流密度が必要なので、 10 mA cm^{-2} という過電圧評価の基準はかなりリラックスしていることが分かる。過電圧に妥協して多少エネルギー効率が低下したとしても、せめて 100 mA cm^{-2} で運転しなければ実用的な電解装置とはならない。触媒に貴金属等を用いないことは当然だが、そのうえで高い反応レートと少なくとも数年の安定性が実用技術には求められる。これはかなりハードルが高い。実用技術を追求する向きには釈迦に説法、賢明な読者には何を幼稚な議論をと叱られそうだが、敢えてそんな当たり前の前提条件を記した。30 年以上前の自分はそれを考えていなかったし、最近でも μA 級の電流を議論する研究を見かけることが珍しくないからである。学術的な現象の理解というだけならばその意義を認めることも出来るが、 μA を実用的なエネルギー変換に外挿することは出来ないのも、一定の厳しさをもって議論、評価されるべきだろう。

炭酸ガス再燃料化への関心が薄れたわけではないものの、まずは太陽光発電コストを低減することを目指して、1990 年代からは有機系太陽電池、特に色素増感型太陽電池の研究が世界的に活発となった。筆者は酸化亜鉛の電解析出において、特定の有機色素分子と複合化させることで、高比表面積と高

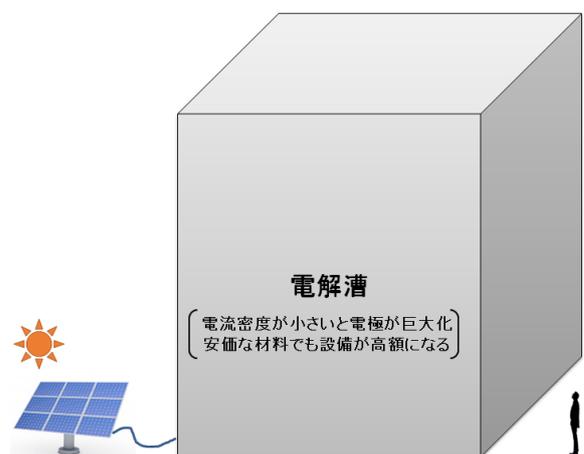


図 1 実用的なエネルギー変換には反応速度がとても大切

結晶性を両立するスポンジ状酸化亜鉛結晶を低温成膜する手法を見出し、これを利用したフレキシブル、カラフルな太陽電池の産学連携研究を推進した⁸⁾。単に太陽電池に用いる多孔質光電極の作製法としてではなく、その現象を理解し制御するための研究を通じて、無機イオンと有機分子が相互に関係する電解析出の把握と高度化が進んだと思う。そして前述の通り、有機太陽電池の進化を待つまでもなく、2010年代に入って太陽光発電のコストは大幅に低下し、結晶シリコン太陽電池の代替技術は少なくとも緊急課題ではなくなった。有機太陽電池の研究者としては多少悔しいが、人類にとっては素晴らしい進歩である。そして太陽光発電を主とする再エネの急拡大が起り、2050CN達成を展望する時、大規模蓄電、化学燃料への変換によるオンデマンド利用、すなわち基幹電力化が直近の目標として浮上してきた。

そこで筆者らは、太陽電池のための研究で培った薄膜電析を基盤技術として、新たな方法論と材料による電力貯蔵やエネルギー変換の研究へと舵を切っている。可逆的なレドックス性を有する Metal-Organic Framework (MOF) 薄膜電析⁹⁾ や電解重合による導電性高分子薄膜の作製¹⁰⁾ である。主鎖の π 電子共役による導電性に水素結合を形成して反応中間体を安定化させる N や O などのヘテロ原子を導入することで、水素発生や炭酸ガス還元に対して高い電極触媒活性を示すことから、ポリドーパミン^{11, 12)}、ポリグアニン¹³⁾、ポリニュートラルレッド¹⁴⁾ 等を水素結合性導電性高分子触媒 (Hydrogen-bonding Conductive Polymer Catalyst = HCPC) と呼んでいる。また、金属錯体分子触媒については、配位子の多機能化によって反応中間体を安定化してプロダクト選択性を向上する新しい分子設計と、フロー電解装置によって高い反応選択率とレートを達成することを試みてきた^{15, 16)}。以下、これら最新の研究成果についてその概要を説明する。

2. 炭素系電極触媒材料

炭素は自然界に豊富に存在する元素であり、地球上の生命活動は炭素の大循環によって支えられている。多様な同素体があり、 sp^2 炭素の π 共役構造は非金属である炭素に高い電気伝導性を与えるので、電極材料としても広く実用されてきた。本項では、「ヘテロ原子ドーパカーボン」と「水素結合性導電性高分子」に大別し、炭酸ガス還元反応 (Carbon Dioxide Reduction Reaction, CO_2RR) 触媒に向けた

研究開発動向を紹介する。

2.1 ヘテロ原子ドーパカーボン

グラフェン、カーボンナノチューブ、多孔質カーボン、ナノダイヤモンド等のカーボン材料に窒素 (N)、ホウ素 (B) 等のヘテロ原子を導入すると、価電子数や電気陰性の違いに基づき、電子の欠損や過剰、結合の分極を生じるために CO_2RR の反応場、活性化障壁を低減する触媒サイトとなる。導電性カーボン材料に後処理を加えることで合成されることが多く、導入したい原子を含有する反応性の塩や有機分子と共に焼成したり、水熱処理を施したりする比較的簡便な方法であることからその研究報告例が多い。

最も研究されているのは窒素 (N) ドープカーボンである¹⁷⁾。N が持つ不対電子が CO_2 の反応場となるが、導入された N の化学構造から反応部位の微構造は図 2 の様に分類され、 CO_2RR の生成物も異なる。Pyridinic-N 構造は CO の選択生成と過電圧の低減に寄与する一方¹⁸⁾、Pyrrolic-N 構造はギ酸に生成に選択的な反応場となることが報告されている¹⁹⁾。

異種元素を共ドーパすることで、C2 化合物の生成に優位となることも報告されている。N, B 共ドーパカーボンは、エタノールをファラデー効率 92% で生成する²⁰⁾。計算科学的な検証から、隣接する N と B が中間的に生成する CO 吸着種の C と O をそれぞれ二点捕捉すると推定された。この活性化された CO が近傍の CO_2 分子と C-C 結合を形成する還元反応が自発的であることから、律速段階である C-C 結合形成が容易になり、エタノールの選択的生成が可能となったと解釈されている。

2.2 水素結合性導電性高分子触媒 (HCPC)

導電性高分子もメタルフリーな CO_2RR 電極触媒として近年注目を集めている。主鎖の π 共役系が電気伝導を担う一方、構造中に水素結合性官能基を導

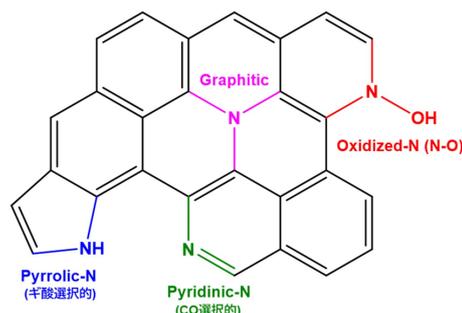


図 2 N ドープカーボンの N 周辺化学微構造とその CO_2RR 生成物選択性

入して反応中間体を安定化する触媒反応サイトを作り込む、水素結合性導電性高分子触媒 (Hydrogen-bonding Conductive Polymer Catalyst, HCPC) である。導電性と不均一な化学構造による反応場形成という点では前項のヘテロ原子ドーパカーボンと同じ考え方であるが、後処理で異種元素を導入するそちらが確率的な活性部位形成に依存しているのに対して、水素結合官能基を予めモノマーに導入して HCPC を得る場合、導電性や反応場の設計合成がより精密であり、その化学構造と触媒活性、ファラデー効率、プロダクト選択性との相関を説明しやすい。

高い CO₂RR 活性を持つ HCPC の一例がポリドーパミン (PDA) である¹¹⁾。ドーパミンモノマーを昇華し、硫酸を酸化剤として重合する熱化学蒸着法 (oxidative Chemical Vapor Deposition, oCVD) によって PDA 膜を導電性基板上に形成する。図 3a に示したように、PDA を構成する残基には元のドーパミン構造に加えてより高次に酸化された 3 種の酸化体があり、これらが連結された構造を持つ。oCVD 時の反応温度を調節することで酸化度が変わり、これら 4 種の化学構造の比を制御することが出来る。いずれの構造も水素結合性の部位を持つが、ドーパミン型とドーパミンキノン型が隣接するサイトが CO₂RR に対する活性部位とされており、CO₂ 分子がこれら残基構造間に水素結合によって捕捉され、1つの O 原子が水として脱離することで CO が生成するか、プロトン付加体のまま脱離してギ酸を生じる (図 3b)。

より高温な条件で製膜した PDA では高次に酸化

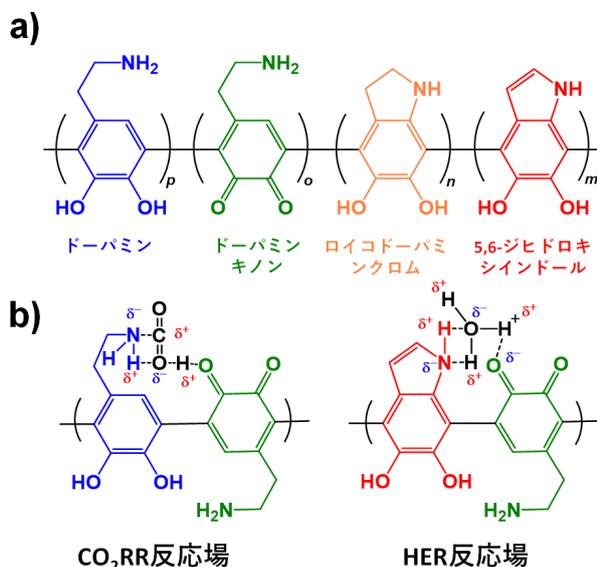


図 3 a) ポリドーパミン (PDA) 電極触媒の構造式および、b) CO₂RR もしくは HER 選択的な反応場の化学構造。

されたジヒドロキシインドール型が増え、隣接するドーパミンキノン型との間で水分子を捕捉し、水素発生反応 (Hydrogen Evolution Reaction, HER) が優位になることも後の論文で報告された¹²⁾ (図 3b)。すなわち、分子構造の設計によって反応選択性を付与できるのが HCPC の利点であり、単位構造や高次構造を積極的に制御することで酵素のように高選択的な触媒を得ることが可能になる。

3. 有機 / 金属ハイブリット触媒

有機材料を電極触媒として用いる手段として、それ自体を反応場として用いるのではなく、金属電極と複合化してその活性や反応選択性を向上させようとする試みも近年活発である。CO₂ の局所濃度増大やその還元には必須となるプロトンの効果的な輸送による反応速度の増大、反応中間体の化学構造を変化させ安定化させることによる高次還元生成物、特に直接有用な化学原料となるエチレンの様な C₂ 化合物を優先的に生成出来ることが明らかとなりつつある²¹⁻²³⁾。本項では、ハイブリット化による触媒機能の向上についていくつかの例を紹介する。

3.1 高分子被覆による CO₂ 表面濃度の向上

CO₂RR 電極触媒として金属と低分子・高分子有機材料のハイブリット化が検討され始められたのは 2020 年代に入ってからである。Jeong らは、スズ (Sn) 電極上にポリエチレングリコール (PEG) を 0.7-1.2 nm 被覆することによる CO₂RR 生成物選択性の変化を調べ、ギ酸のファラデー効率が 75% から 99% まで向上することを見出した²¹⁾ (図 4a)。計算化学的検証から、PEG 層中を CO₂ 分子が拡散し、金属 Sn と PEG の固 / 固界面では CO₂ 分子の吸着エネルギー

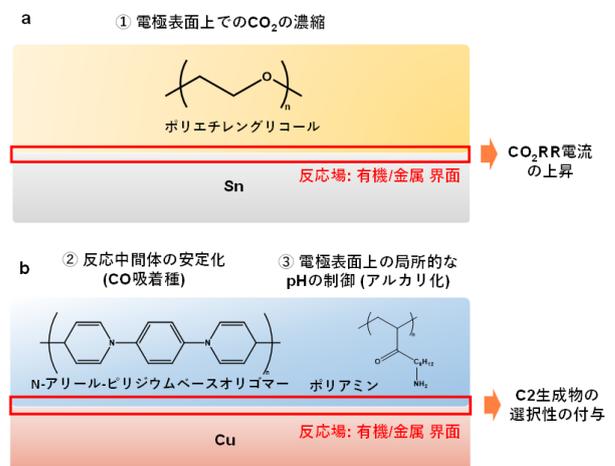


図 4 有機 / 金属界面を用いるハイブリット CO₂RR 触媒の概念図と化学的な制御因子

ギーが裸の Sn より安定化し、局所的な CO₂ の高濃度化が起きることが示唆された。それが CO₂RR が HER よりも相対的に優先された理由であると考えられている。

3.2 エチレン選択的なハイブリッド電極触媒

Liらは、Cu電極表面を *N*-アリアルピリジウムベアスオリゴマー(NABO) で被覆することにより、ファラデー効率 72%でのエチレン生成を達成した²²⁾。反応中間体となる CO 吸着状態は、Cu 原子 1 個の直上に 1 分子の CO が吸着する CO_{top} 型と、2 個の Cu 原子に 1 分子の CO が共有される CO_{bridge} 型があり、通常 CO_{top} 型が優先する。NABO が存在すると、CO 吸着種との電子的な相互作用により CO_{bridge} 型の割合が向上し、二種の吸着状態が混在するようになる。Top 型と Bridge 型の CO 吸着種の距離が相対的に短くなることで、C-C 結合を形成する反応障壁が著しく低下してエチレンの生成が促進されていることが計算化学的検証から結論付けられた (図 5)。

更に、Chen らは Cu とポリアミンを共電析したハイブリッド薄膜電極を用いて、エチレンとエタノールをそれぞれファラデー効率 72% と 18% で得ることに成功した²³⁾ (図 4b)。生成物の 9 割が C2 化合物であり、C-C 結合形成効率が著しく高い反応場となっている。先の NABO の例と同様にポリアミンの中間体 CO に対する電子的な相互作用に加え、ポリアミンの塩基性 (pK_a ≒ 10) のために局所的に pH が高くなることが高効率なエチレン生成の要因であると結論付けている。高 pH 条件下では CO 中間種への水素付加による CH₄ 生成が抑制され、C2 化合物生成素過程である C-C 結合形成が優先される^{24, 25)}。

これらの例のように、有機材料とのハイブリッド化によって反応場の局所的環境を制御することで、金属電極で通常起こる反応を大きく変え、有用な生成物が高効率に得られることが分かってきている。

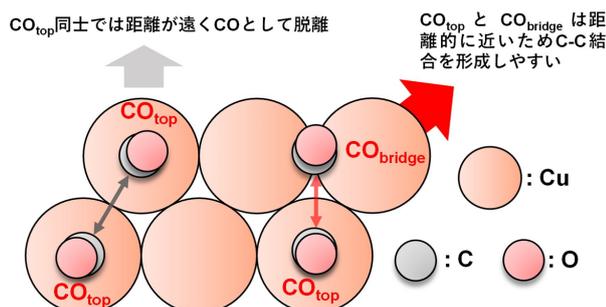


図5 CO吸着種(CO_{top} および CO_{bridge})のCO₂RR生成物の選択性

不定比組成の混合物であるがために、得られている触媒材料の厳密な構造はよく分かっておらず、どのような効果が生成物選択性や反応速度に影響を及ぼしているのかについての考察は計算科学に依拠しており、解釈については推測の域を出ないところもあり、原因と結果の結び付けが容易ではないことはこうした系を研究する上での問題点ではある。しかしながら、より積極的な電極触媒の創出という観点で、無機/有機のハイブリッド化は一つのトレンドになっている。

4. 金属錯体触媒

人工光合成系の構築において、その手本となる生物の光化学システムの模倣から、金属錯体等の光レドックス活性な分子を触媒として用いる研究アプローチは常に中心的存在であった。遷移金属錯体は、中心金属が多段階の酸化還元反応を担うので、水の酸化による酸素発生反応 (Oxygen Evolution Reaction, OER) や CO₂RR の様な多電子反応に適した触媒になると考えられている。光合成系と同様に多核錯体を用いることも多電子反応場の積極的構築手段として取り組まれてきた。配位子の電子供与/吸引力や立体構造を様々に制御することで、レドックス電位、電荷移動反応速度、中間体構造の安定化とプロダクト選択性を調節することも分子触媒の大きな魅力である^{26, 27)}。錯体触媒のレドックス電位を OER や CO₂RR の平衡電位に極力近づけることで、反応過電圧を極小化出来ることも分子触媒の魅力だが、反応サイクルの TOF が電流を規制するために反応速度が過電圧の指数関数となる、いわゆる Tafel 挙動とならない場合が多く、実用的な反応速度を達成できるかどうか重要な問となる。

触媒が存在せず、電極から CO₂ 分子に直接電子移動が起こって CO₂RR が進行する場合、1 電子還元された CO₂⁻ アニオンラジカルが生成する。

$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{\cdot-}$ ($E^0 = -1.91 \text{ V vs. NHE in AcCN}$)
CO₂⁻ は極めて卑な電位で生成され、強い求核性の中間体、または還元剤として作用するため、すぐに還元生成物を与えるが、水中では当然水素発生が優先する (図 6)。触媒となる金属錯体はそれよりもずっと貴な電位で還元され、電子過剰になった中心金属に対して CO₂ 分子が求電子的に配位し、その酸素原子にプロトンが付加して水分子を放出して CO を生成するか、そのまま外れてギ酸を生成するか、の様にして接触的な CO₂ 反応場となる。あるいは順序が逆で、還元体にプロトンが付加し、それ

がCO₂分子との反応活性種となる場合もある。中心金属に配位結合すると、直線的なCO₂分子が屈曲して、その反応性が向上すると考えられている。直接的なCO₂の還元に比して、遥かに貴な電位、すなわち小さい過電圧でCO₂RRを進行させ得ることになるのがメリットであり、反応性を維持した上で錯体触媒の還元電位をCO₂RRの理論電位に肉薄させることが課題の一つであるし、中間体の化学構造によって所望の生成物を選択的に得ることも課題である。そのような制御性の高さが分子触媒の魅力である一方、TOFの向上や副反応を抑制することは実用化への最重要課題である。

4.1 配位子の機能化

金属錯体触媒の中心金属にはレドックス性を有する遷移金属が用いられることが多いが、その選択に加えて配位子自体を高機能化することが過電圧の低減やプロダクト選択性向上への戦略となる。電気化学的に還元され、CO₂アダクトを形成する配位座を与える錯体構造が優位であり、Lehn錯体として有

名なReカルボニル錯体の様に不可逆的にハロゲンが脱離して活性化する錯体^{28, 29}、中心金属の還元によって配位結合が弱まり、CO₂分子との部分的置換を許容するポリピリジン錯体^{30, 31}、サイクラム、ポルフィリン、フタロシアニン錯体の様にアキシャル位の配位子が相対的にラバイルでCO₂分子の軸配位を許容するマクロサイクル錯体^{7, 32-39}が代表的な例であろう。プロダクトとしては2電子還元体であるCOやギ酸を生成する例が多いが、一般的にその選択性が高いのが錯体触媒の魅力である。一方で分子触媒を高レドックス活性な状態で集積することが困難で、反応のターンオーバーが典型的に遅いことが高レートでの反応を困難にする要因でもある。これらの知見を元に、近年では高度な配位子修飾によって反応速度を向上することや、高次還元生成物を得ることが試みられている。

例えばテトラフェニルポルフィリン鉄(III)錯体(FeTPP, 図7a)はジメチルホルムアミド(DMF)溶液中でCO₂をCOに還元する触媒となることが

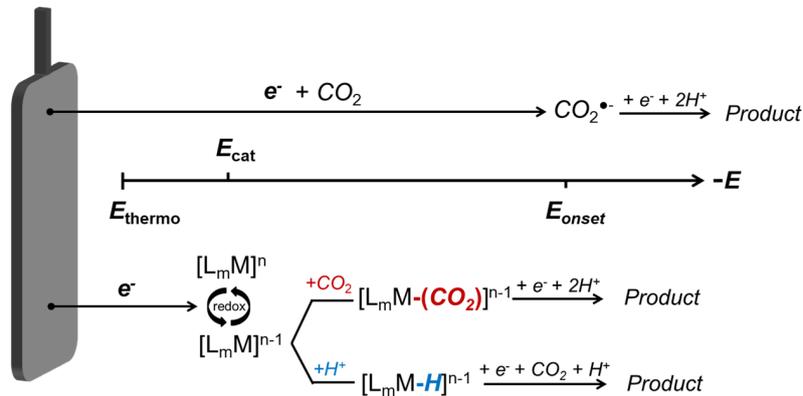


図6 CO₂の直接的電解還元と、錯体触媒による接触的還元反応

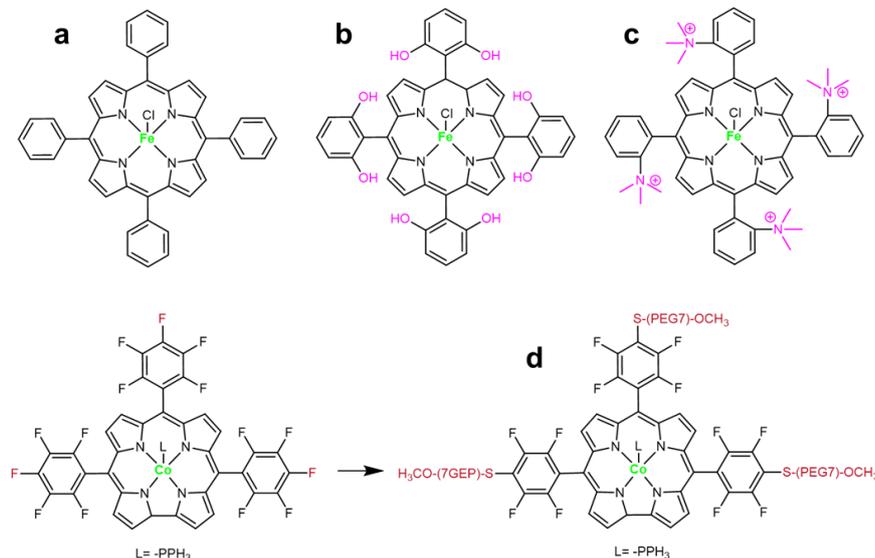


図7 高選択的CO₂RRを狙った多機能化配位子によるマクロサイクル錯体触媒

古くから知られていたが、そのファラデー効率は31%と不十分であり、すぐに分解してしまう問題があった^{40, 41}。これに対し、CostentinらはFeTPPのフェニル基に多数のヒドロキシ基を導入した5,10,15,20-テトラキス(2,6-ジヒドロキシフェニル)ポルフィリン錯体(図7b)によって、-1.88 V vs. Fc/Fc⁺で4時間電解することでCO生成のファラデー効率が94%に達することを見出した³⁵。ヒドロキシ基がブレンステッド酸として働き、プロトン輸送を容易にすることが高選択なCO生成の理由と考えられている。しかしながら、過電圧466 mVにおける平均的な電流密度は0.31 mA cm⁻²であり、反応速度は遅い。これとは逆に、フェニル基のオルト位にトリメチルアンモニウムを導入したカチオン性錯体(図7c)は、FeTPPに対してその還元電位が484 mVポジティブシフトし、電解液にフェノールを高濃度で同時添加することで、-1.664 V vs. Fc/Fc⁺の電解でほぼ100%のファラデー効率でのCO生成を実現した⁴²。オルト位に導入されたアニリニウム基の正電荷がFe⁰-CO₂アダクトの酸素原子との相互作用によって中間体を安定化させることと、フェノールがプロトン源として働くことが選択的ギ酸生成の理由と考えられている。

Schöfbergerらは、非対称構造のポルフィリン類であるコロール錯体(図7d)をCO₂RR触媒として検討している⁴³。電子吸引性のフッ素化されたC₆F₅基を導入するとCO₂還元に対する活性が失われるが、パラ位のフッ素を-S-PEG(7)-OMeに置換することで炭素電極上への固定化が可能になり、分子触媒の生成物としては稀なエタノールを48%の高いファラデー効率で与えることが確認された。-0.8 V vs. RHEの比較的小さい過電圧での5時間の電解により、平均電流密度2.3 mA cm⁻²、TOF = 0.011 s⁻¹が達成されている。同様なMnコロール錯体も研究されており、導入されたPEGがCO₂を捕

捉する効果がC-C結合の形成と多電子還元を可能にしていることが示唆された⁴⁴。

上述の例の様に、配位子の化学構造制御によって、生成物の選択性を向上させることや、反応が起こる電位をより貴にすることは可能であるが、TOFを向上して絶対的な反応レートを向上させることは容易ではない。次節以降では反応速度の向上に向けた工夫を紹介する。

4.2 錯体分子修飾電極

分子あたりのTOFを向上させることには限度があるため、活性な錯体触媒を3次的に積層した修飾電極を形成することが見かけ上の電流密度を増大させる合理的手段となる。平滑な電極表面に錯体分子を固体膜として積層した場合、それが化学的に溶解または物理的に崩壊剥離する可能性に加え、多くの場合分子固体の導電性が低く、電流は抵抗の低い基板電極の露出面に集中して、ほとんどが水の直接的な還元による水素発生となってしまう。

三次元的な電極を作製する基体には、コスト、導電性、化学的安定性の観点から導電性カーボンブラック、グラフェン、カーボンナノチューブ(CNT)が用いられることが多く、種々の方法によってその表面に分子触媒を均一に固定化修飾する。そしてその材料を分散したインクから電極を作製している。Xuefeng WuらはCNT電極上へのCoPcの修飾状態と触媒活性の関係を調べるために、総担持量を0.91 mg cm⁻²に固定した上で、CoPcが単分子層で吸着されたCoPc/CNT-MDと凝集体のCoPc/CNT-AG電極を作製して比較した(図8a,b)¹⁶。CoPc/CNT-MD電極は-0.6 V vs. RHEでCO生成のファラデー効率が90%に達し、-0.9 Vで最高値の97%、-1.1 Vでも87%を維持した。一方のCoPc/CNT-AG電極では90%のCO生成に-0.7 V vs. RHEを要し、-1.0 Vでは電流が-7.46から-36.72 mA cm⁻²に増大した一方でファラデー効率が明瞭に低下し、

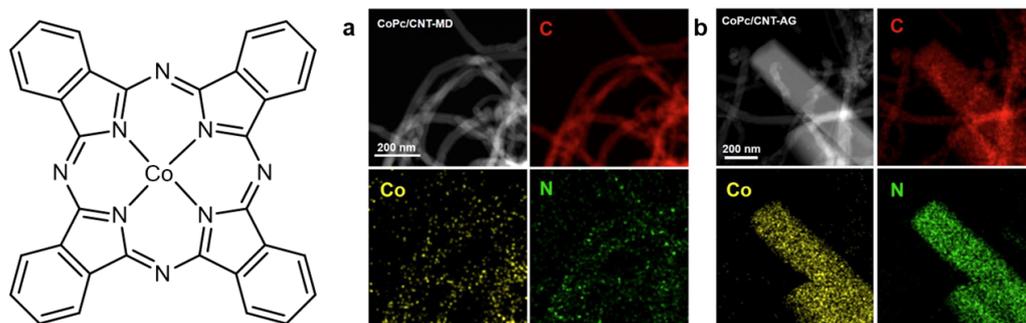


図8 CNT電極上へのCoPc触媒担持；単分子層状態のCoPc/CNT-MDと凝集体のCoPc/CNT-AGのEDS元素マッピング。

-1.1 Vでは逆に $-28.65 \text{ mA cm}^{-2}$ へと電流が低下した。CoPc/CNT-MD電極では -1.0 V vs. RHE での電流が $-38.72 \text{ mA cm}^{-2}$ であり、過電圧の増加に伴い電流は増大し続けた。その結果TOFもCoPc/CNT-MDでは最大 13.6 s^{-1} に達し、CoPc/CNT-AGの 3.7 s^{-1} を大きく上回った。これらの結果は、CNTの直上に単一分子として吸着されたCoPc分子が活性な触媒であり、凝集体は活性が無い、もしくは著しく低いことを示しており、触媒として活性な状態で電極上に担持した上で電極面積を三次元的に拡大することが重要であることを示している。

上述の例のように、電極側の工夫によって電流密度を増大させることは可能だが、イオン交換膜を介する2室のH型セルでは物質輸送による制限と大きな電極間距離のためのIR損があり、 50 mA cm^{-2} を超える電解は困難である。次節では、分子触媒修飾電極を用いたフロー電解装置の構築による高速電解について解説する。

5. フロー電解装置による高速電解

エネルギー変換貯蔵技術としての実用性を意図すると、電解時の過電圧を低減してエネルギー損失を低減し、目的とする生成物の生成ファラデー効率を向上することに加え、合理的なレートでの高速電解を実現することが必須である。前節では触媒となる

錯体分子自体の改良、これを効果的に担持した三次元電極の構築について述べたが、物質輸送を向上してIR損失を低減する電解システムにこれらを適用することが重要である。また、程度の違いはあっても前記の高分子触媒やハイブリッド触媒を用いたエネルギー変換でも、反応系の設計には同様の課題が生じる。実験室レベルでの触媒性能評価によく用いられるH型のセルでは、反応基質である CO_2 分子の電極表面への輸送、生成物の電極表面からの除去が反応のレートを制限してしまう。特に気体状の生成物が得られる場合は、気泡の電極上への付着が反応速度を制限する。著者の一人である孫は、3D印刷の手法を駆使したフロー電解装置による CO_2RR と水電解についてその改善を試みている。

CO_2RR を例として、フロー電解装置の構成を図9に模式的に示した。図9aは最も単純な構成で、中央のイオン交換膜が電解液を隔て、それぞれ水酸化による酸素発生(Oxygen Evolution Reaction, OER)と CO_2RR を担う触媒を担持した正負両極が対向する点ではH型セルと同じである。電解液はフローセル外のタンクに貯蔵され、 CO_2 で飽和した電解液をカソード室にフローし、電極上で生成した生成物をセル外に排出する。強制的な液流によって CO_2 の輸送や生成物の除去による電流の制限を緩和出来、高い反応収率を得られる様に電極ジオメトリと

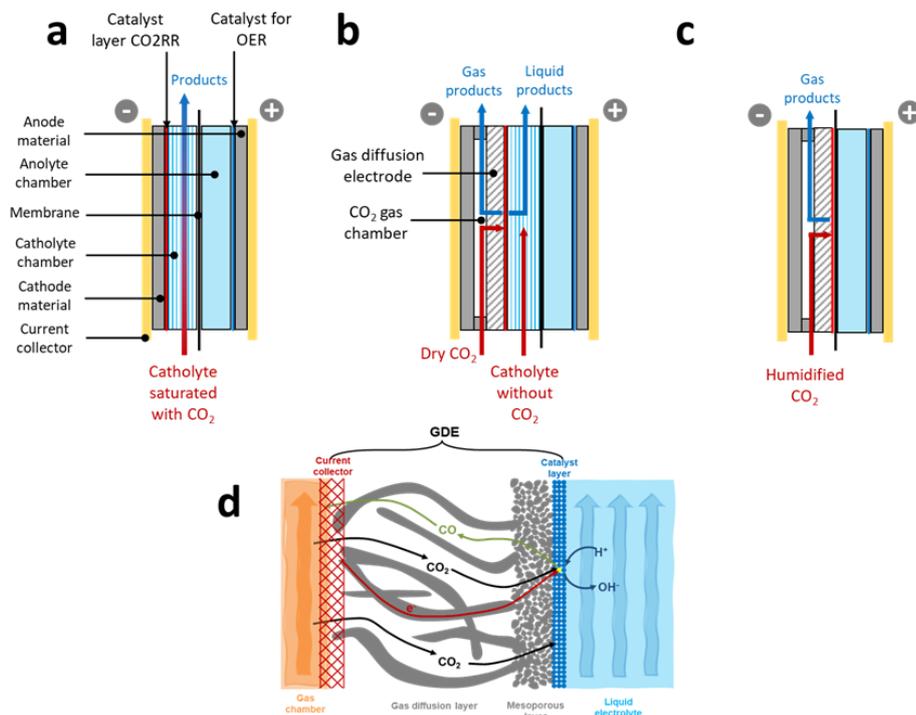


図9 CO_2RR フロー電解装置デザインの例とガス拡散電極の構造概略図

フロー速度を適切に選ぶ。また、電極間距離を極力小さくし、イオン交換膜によるプロトン電導を十分に高めることで IR 損失を極力小さく設計する必要がある。電極の抵抗は裏面からの導通によって低減し易いが、対向する電極が電解液やイオン交換膜を挟み込む構造では、これらが直流抵抗となることを避けられない。

もう一つの問題は、CO₂の水に対する低い溶解度(0.033 M)が拡散流束を制限してしまうことである。そこで、図 9b の様なガス拡散電極 (Gas Diffusion Electrode, GDE) をカソードに用いたセル構成が考案された。乾燥した CO₂ ガスを電解液に接するカソードの裏側に流通させる。気相中の CO₂ ガスの拡散は水中よりもずっと速いので、その輸送量による電解速度の制限を回避できる。ガス状の生成物はガス流路から排出され、電解液中の生成物は液流によって排出される。CO の様なガス状の生成物のみが得られる系であれば、図 9c の様にカソード室の電解液を排除出来る。流通するガスに水蒸気を加えることで、カソード側での電解反応をサポートする。但し、これらの GDE を成立させるには電極が電解液と CO₂ ガスの接触を許容するポーラス構造である必要がある。裏面からのガスと電解液、触媒を担持した電極の固体表面の 3 相界面において反応が進行する。一方で電解液が気相中に漏れ出すことの無い様にしなければならない。そして、図 9b, c の様にセル外への電気的導通を形成するのでは抵抗が高く、そもそも堅牢なセル構造を工作することが難しい。それら課題を解決し得る構造をクローズアップで描いたのが図 9d である。疎水的な導電性カーボンブラック微粒子で構成される多孔質電極に触媒を担持し、それを不織布状のカーボンファイバーと接合する。メソポーラスなカーボンの撥水性によって電解液を遮断する一方、粗いカーボンファイバー層はガス流路として働くと同時に集電材料との電気的接触及び強固な積層構造を保持する役割を担う。

上記の様な考えに基づき、図 9c の構成のフロー電解装置を設計、3D 印刷を駆使した試作を繰り返し、テストした。触媒には、CO と水素の混合気(合成ガス)を生成し、極めて耐久性が高いことが見出された銀(I)-bis-BIAN 錯体(silver(I)N,N'-bis(arylimino)acenaphthene) (図 10) を用い、これをメソポーラス電極上に 0.4 mg cm⁻² 固定化した。CO₂ と水蒸気の混合気(60℃)を流通し、OER には酸化ニッケル系触媒を用いたフロー電解装置について、2.6 V の電解電圧で 100 mA cm⁻² の電流が達成された。

CO 生成のファラデー効率が 66%, H₂ が 12% で、長時間の電解でも速度の低下は起こらなかった¹⁵⁾。前節で紹介した CoPc/CNT 電極をフローセルに用いることで、-175 mA cm⁻² の大電流電解でも CO を 90% 以上のファラデー効率で生成することが可能であった¹⁶⁾。CoPc/CNT-MD では広い電流密度でファラデー効率 95% 以上を維持して TOF は最大 83.9 s⁻¹ にまで増大した。

6. まとめと展望

電気化学的なエネルギー変換によるグリーン燃料製造のための電極触媒の研究について、その発展の歴史の一部を振り返り、直近での研究トレンドを紹介した。2050CN 達成に向けた技術開発課題やアプローチはもちろん多岐に渡り、筆者らの限られた経験と知識に基づく偏った視点からの解説とならざるを得なかったことをご容赦頂きたい。ここに書いたことが最も大切と主張するつもりも毛頭無い。気候変動との戦いはまさに人類の英知を結集して挑む総力戦であり、そのためには新しい考え方を導入して多様なアプローチを試みることは常に求められ、全ての努力が無駄であるはずもない。しかしながら、我々に残された時間は決して長くはなく、今は実効性や即効性も踏まえて早期に社会実装を進め、将来性のある技術を形にしつつそれをより進化させる、「走りながら考える」という選択を迫られる段階にあると言えるだろう。

筆者が学生として関連する研究に従事した頃と比べると、関連の技術は飛躍的に進歩した。そして最も違いを感じるのは、持続可能な社会基盤としてのクリーンエネルギーの拡大を求める人々の熱意の高

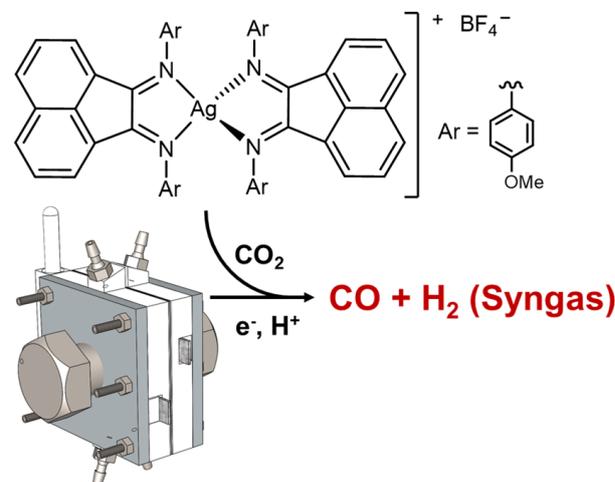


図 10 Ag(I)-BIAN 錯体とフロー電解装置による高速な合成ガス生成

さと危機回避への切迫感である。評価に対する厳しさも真剣さも30年前とは違う。研究として成就するリスクなど考えずに勇気を持って新しいことに挑戦する一方、陳腐な材料や技術を振り返ることを恥ずかしがる必要もない。今求められるのは、持続可能で平和な世界を実現するため、遍く人々の幸福に貢献したいと思う研究者の情熱であり、未来を決して諦めずに学びを続ける真摯な態度だと思う。

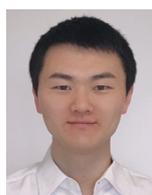
参考文献

- 1) S. Arrhenius, "On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground" (1896) in *The Future of Nature*, L. Robin, S. Sörlin, P. Warde, Eds. (Yale University Press, 2017), pp. 303–315.
- 2) 吉田司, 博士論文, 埼玉大学大学院理工学研究科. (1995).
- 3) K. Ito, 炭酸ガスの電気化学還元. *Denki Kagaku*, **58**, 984, (1990).
- 4) T. Yoshida, T. Shirasagi, M. Kaneko, In situ Spectroscopic Voltammogram of [Ru(terpy)₂]²⁺ Incorporated into Coated Nafion Membrane. *Denki Kagaku*, **60**, 1108, (1992).
- 5) T. Yoshida, T. Iida, T. Shirasagi, R.-J. Lin, M. Kaneko, Electrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous medium by bis(2,2':6',2''-terpyridine)cobalt(II) complex incorporated into a coated polymer membrane. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **344**, 355, (1993).
- 6) T. Yoshida, K. Tsutsumida, S. Teratani, K. Yasufuku, M. Kaneko, Electrocatalytic reduction of CO₂ in water by [Re(bpy)(CO)₃Br] and [Re(terpy)(CO)₃Br] complexes incorporated into coated nafion membrane (bpy = 2,2'-bipyridine; terpy = 2,2';6',2''-terpyridine). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 631, (1993).
- 7) T. Yoshida, K. Kamato, M. Tsukamoto, T. Iida, D. Schlettwein, D. Wöhrle, M. Kaneko, Selective electrocatalysis for CO₂ reduction in the aqueous phase using cobalt phthalocyanine/poly-4-vinylpyridine modified electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **385**, 209, (1995).
- 8) T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura, H. Yanagi, Electrodeposition of Inorganic/Organic Hybrid Thin Films. *Advanced Functional Materials*, **19**, 17, (2009).
- 9) T. Nakamura, H. Kudo, Y. Tsuda, Y. Matsushima, T. Yoshida, Electrodeposition of Zn-Co-Terephthalate MOF and Its Conversion to Co-Doped ZnO Thin Films. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **10**, 057002, (2021).
- 10) D. Kono, Y. Harada, D. Xinjie, T. Yoshida, Electropolymerization of Neutral Red. *Meet. Abstr.*, **MA2022-02**, 2361, (2022).
- 11) H. Coskun, A. Aljabour, P. De Luna, D. Farka, T. Greunz, D. Stifter, M. Kus, X. Zheng, M. Liu, A. W. Hassel, W. Schöfberger, E. H. Sargent, N. S. Sariciftci, P. Stadler, Biofunctionalized conductive polymers enable efficient CO₂ electroreduction. *Science Advances*, **3**, e1700686, (2017).
- 12) H. Coskun, A. Aljabour, P. de Luna, H. Sun, N. Nishiumi, T. Yoshida, G. Koller, M. G. Ramsey, T. Greunz, D. Stifter, M. Strobel, S. Hild, A. W. Hassel, N. S. Sariciftci, E. H. Sargent, P. Stadler, Metal-Free Hydrogen-Bonded Polymers Mimic Noble Metal Electrocatalysts. *Advanced Materials*, **32**, 1902177, (2020).
- 13) H. Coskun, A. Aljabour, W. Schöfberger, A. Hinterreiter, D. Stifter, N. S. Sariciftci, P. Stadler, Cofunction of Protons as Dopant and Reactant Activate the Electrocatalytic Hydrogen Evolution in Emeraldine-Polyguanine. *Advanced Materials Interfaces*, **7**, 1901364, (2020).
- 14) Y. Harada, D. Kono, D. Xinjie, T. Yoshida, Hydrogen Evolution Reaction By Metal-Free Poly-Neutral Red Electrocatalyst. *Meet. Abstr.*, **MA2022-02**, 925, (2022).
- 15) D. Krisch, H. Sun, K. Pellumbi, K. Faust, U.-P. Apfel, W. Schöfberger, Tuning the Electronic Properties of Homoleptic Silver(I) bis-BIAN Complexes towards Efficient Electrocatalytic CO₂ Reduction. *Catalysts*, **12**, 545, (2022).
- 16) X. Wu, J. W. Sun, P. F. Liu, J. Y. Zhao, Y. Liu, L. Guo, S. Dai, H. G. Yang, H. Zhao, Molecularly Dispersed Cobalt Phthalocyanine Mediates Selective and Durable CO₂ Reduction in a

- Membrane Flow Cell. *Advanced Functional Materials*, **32**, 2107301, (2022).
- 17) H. Cui, Y. Guo, L. Guo, L. Wang, Z. Zhou, Z. Peng, Heteroatom-doped carbon materials and their composites as electrocatalysts for CO₂ reduction. *J. Mater. Chem. A*, **6**, 18782, (2018).
- 18) P. P. Sharma, J. Wu, R. M. Yadav, M. Liu, C. J. Wright, C. S. Tiwary, B. I. Yakobson, J. Lou, P. M. Ajayan, X.-D. Zhou, Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays for High-Efficiency Electrochemical Reduction of CO₂ : On the Understanding of Defects, Defect Density, and Selectivity. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 13701, (2015).
- 19) Y. Liu, J. Zhao, Q. Cai, Pyrrolic-nitrogen doped graphene : a metal-free electrocatalyst with high efficiency and selectivity for the reduction of carbon dioxide to formic acid : a computational study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 5491, (2016).
- 20) Y. Liu, Y. Zhang, K. Cheng, X. Quan, X. Fan, Y. Su, S. Chen, H. Zhao, Y. Zhang, H. Yu, M. R. Hoffmann, Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethanol on a Boron- and Nitrogen-Co-doped Nanodiamond. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 15607, (2017).
- 21) S. Jeong, T. Ohto, T. Nishiuchi, Y. Nagata, J. Fujita, Y. Ito, Polyethylene Glycol Covered Sn Catalysts Accelerate the Formation Rate of Formate by Carbon Dioxide Reduction. *ACS Catal.*, **11**, 9962, (2021).
- 22) F. Li, A. Thevenon, A. Rosas-Hernández, Z. Wang, Y. Li, C. M. Gabardo, A. Ozden, C. T. Dinh, J. Li, Y. Wang, J. P. Edwards, Y. Xu, C. McCallum, L. Tao, Z.-Q. Liang, M. Luo, X. Wang, H. Li, C. P. O'Brien, C.-S. Tan, D.-H. Nam, R. Quintero-Bermudez, T.-T. Zhuang, Y. C. Li, Z. Han, R. D. Britt, D. Sinton, T. Agapie, J. C. Peters, E. H. Sargent, Molecular tuning of CO₂-to-ethylene conversion. *Nature*, **577**, 509, (2020).
- 23) X. Chen, J. Chen, N. M. Alghoraibi, D. A. Henckel, R. Zhang, U. O. Nwabara, K. E. Madsen, P. J. A. Kenis, S. C. Zimmerman, A. A. Gewirth, Electrochemical CO₂-to-ethylene conversion on polyamine-incorporated Cu electrodes. *Nat Catal*, **4**, 20, (2021).
- 24) H. Xiao, T. Cheng, W. A. I. Goddard, R. Sundararaman, Mechanistic Explanation of the pH Dependence and Onset Potentials for Hydrocarbon Products from Electrochemical Reduction of CO on Cu (111). *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 483, (2016).
- 25) Y. Zheng, A. Vasileff, X. Zhou, Y. Jiao, M. Jaroniec, S.-Z. Qiao, Understanding the Roadmap for Electrochemical Reduction of CO₂ to Multi-Carbon Oxygenates and Hydrocarbons on Copper-Based Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 7646, (2019).
- 26) D. C. Grills, M. Z. Ertem, M. McKinnon, K. T. Ngo, J. Rochford, Mechanistic aspects of CO₂ reduction catalysis with manganese-based molecular catalysts. *Coordination Chemistry Reviews*, **374**, 173, (2018).
- 27) A. J. Morris, G. J. Meyer, E. Fujita, Molecular Approaches to the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide for Solar Fuels. *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1983, (2009).
- 28) Y. Hayashi, S. Kita, B. S. Brunschwig, E. Fujita, Involvement of a Binuclear Species with the Re-C(O)O-Re Moiety in CO₂ Reduction Catalyzed by Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes with Diimine Ligands : Strikingly Slow Formation of the Re-Re and Re-C(O)O-Re Species from Re(dmb)(CO)₃S (dmb = 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridine, S = Solvent). *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11976, (2003).
- 29) J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, Efficient photochemical reduction of CO₂ to CO by visible light irradiation of systems containing Re(bipy)(CO)₃X or Ru(bipy)₃²⁺-Co²⁺ combinations as homogeneous catalysts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 536, (1983).
- 30) N. Elgrishi, M. B. Chambers, X. Wang, M. Fontecave, Molecular polypyridine-based metal complexes as catalysts for the reduction of CO₂. *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 761, (2017).
- 31) K. S. Rawat, S. C. Mandal, B. Pathak, A computational study of electrocatalytic CO₂ reduction by Mn(I) complexes : Role of bipyridine substituents. *Electrochimica Acta*, **297**, 606, (2019).
- 32) B. J. Fisher, R. Eisenberg, Electrocatalytic

- reduction of carbon dioxide by using macrocycles of nickel and cobalt. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7361, (1980).
- 33) K. Bujno, R. Bilewicz, L. Siegfried, T. Kaden, Electroreduction of CO₂ catalyzed by Ni (II) tetraazamacrocyclic complexes—reasons of poisoning of the catalytic surfaces. *Electrochimica Acta*, **42**, 1201, (1997).
- 34) C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, Current Issues in Molecular Catalysis Illustrated by Iron Porphyrins as Catalysts of the CO₂-to-CO Electrochemical Conversion. *Acc. Chem. Res.*, **48**, 2996, (2015).
- 35) C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Savéant, A Local Proton Source Enhances CO₂ Electroreduction to CO by a Molecular Fe Catalyst. *Science*, **338**, 90, (2012).
- 36) S. Meshitsuka, M. Ichikawa, K. Tamaru, Electrocatalysis by metal phthalocyanines in the reduction of carbon dioxide. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 158, (1974).
- 37) Z. Jiang, Y. Wang, X. Zhang, H. Zheng, X. Wang, Y. Liang, Revealing the hidden performance of metal phthalocyanines for CO₂ reduction electrocatalysis by hybridization with carbon nanotubes. *Nano Res.*, **12**, 2330, (2019).
- 38) M. Wang, K. Torbensen, D. Salvatore, S. Ren, D. Joulié, F. Dumoulin, D. Mendoza, B. Lassalle-Kaiser, U. Işci, C. P. Berlinguette, M. Robert, CO₂ electrochemical catalytic reduction with a highly active cobalt phthalocyanine. *Nat Commun*, **10**, 3602, (2019).
- 39) T. Abe, T. Yoshida, S. Tokita, F. Taguchi, H. Imai, M. Kaneko, Factors affecting selective electrocatalytic CO₂ reduction with cobalt phthalocyanine incorporated in a polyvinylpyridine membrane coated on a graphite electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **412**, 125, (1996).
- 40) C. Costentin, S. Drouet, G. Passard, M. Robert, J.-M. Savéant, Proton-Coupled Electron Transfer Cleavage of Heavy-Atom Bonds in Electrocatalytic Processes. Cleavage of a C–O Bond in the Catalyzed Electrochemical Reduction of CO₂. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 9023, (2013).
- 41) C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, Current Issues in Molecular Catalysis Illustrated by Iron Porphyrins as Catalysts of the CO₂-to-CO Electrochemical Conversion. *Acc. Chem. Res.*, **48**, 2996, (2015).
- 42) I. Azcarate, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, Through-Space Charge Interaction Substituent Effects in Molecular Catalysis Leading to the Design of the Most Efficient Catalyst of CO₂-to-CO Electrochemical Conversion. *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 16639, (2016).
- 43) S. Gonglach, S. Paul, M. Haas, F. Pillwein, S. S. Sreejith, S. Barman, R. De, S. Müllegger, P. Gerschel, U.-P. Apfel, H. Coskun, A. Aljabour, P. Stadler, W. Schöfberger, S. Roy, Molecular cobalt corrole complex for the heterogeneous electrocatalytic reduction of carbon dioxide. *Nat Commun*, **10**, 3864, (2019).
- 44) R. De, S. Gonglach, S. Paul, M. Haas, S. S. Sreejith, P. Gerschel, U.-P. Apfel, T. H. Vuong, J. Rabeah, S. Roy, W. Schöfberger, Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Acetic Acid by a Molecular Manganese Corrole Complex. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 10527, (2020).

著者略歴



孫 鶴 (ソン カク)

2019年3月山形大学理工学研究科博士後期課程修了(工学博士)。2019-2023年オーストリア、ヨハネスケプラー・リンツ大学ポスドク。2023年8月より山形大学有機エレクトロニクスイノベーションセンタープロジェクト助教。有機太陽電池、レドックスフロー電池、水電解・炭酸ガス還元錯体触媒等光エネルギー変換と貯蔵に関する研究に従事。



原田 祐弥 (ハラダ ユウヤ)

2021年より山形大学有機材料システム研究科博士後期課程に在学中。2023年より学術振興会特別研究員(DC2)を務める。水素結合性導電性高分子を用いた水素発生反応および二酸化炭素還元反応電極触媒の研究に従事。



吉田 司（ヨシダ ツカサ）

1995年埼玉大学大学院理工学研究科
博士後期課程修了（学術博士）。1995-
2012年岐阜大学大学院工学研究科助
手，助教授，准教授を経て2012年よ
り山形大学大学院理工学研究科，有機材料システム
研究科教授。専門は電気化学，特に機能性薄膜材料
の合成と（光）エネルギー変換貯蔵に関する研究。