

重回帰分析による金属硫化物系 CO₂還元電極触媒の設計指針の提示

山口 晃¹⁾** 新井勝樹²⁾ An Niza El Aisnada³⁾ Lee Ji-Eun²⁾**
北台紀夫¹⁾*** 中村龍平³⁾**²⁾*** 宮内雅浩⁴⁾*

カーボンニュートラルが叫ばれている昨今、二酸化炭素を別の物質に変換する技術が注目されている。二酸化炭素は熱力学的に安定な物質であるため、これを反応させるためには外部からエネルギーを投入する必要がある。水素などを電子源として用い、熱エネルギーを導入することによる還元法や、人工光合成などの光エネルギーを用いた系がその代表例だが、その中でも電気化学的な二酸化炭素還元が最も広く研究されている。電気化学による二酸化炭素還元反応は常温、常圧で進行、スケールアップが可能、電位によって反応を精密に制御可能であるなど、様々な利点を有する。電気化学反応の活性化エネルギーを下げ、所望の反応を進行しやすくさせるものが電極触媒であり、二酸化炭素還元に関しては金属電極から始まり、金属酸化物や金属錯体など、様々な電極触媒が開発されている。特に金属電極に関しては、千葉大学の堀らが報告した⁽¹⁾⁽²⁾のを皮切りに、様々な金属電極を用いた二酸化炭素還元の研究が進められている。中でも、銅電極に着目した材料設計が世界中で広く行われている⁽³⁾。これは、金属電極からの二酸化炭素還元生成物の多くが一酸化炭素やギ酸に限られる中で、銅電極のみがメタンなどの炭化水素を生成していることに基づいている。近年では、様々な分光学的測定や第一原理計算などを駆使することで反応メカニズムも明らかになりつつあり、メタンだけでなく、エチレンやエタンなどの C2 化合物への選択性も上がってきている。

しかしながら、単金属を用いた電極触媒では、中間体同士の吸着エネルギーの間にある線形関係(スケーリング則)により、潜在的な活性化エネルギー(過電圧)が存在することが指摘されている⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。二酸化炭素還元などの多電子移動反応では二種類以上の中間体が存在するが、理想的な反応系においてはこれらのエネルギーが反応物、および生成物に対してゼロ、すなわち反応座標が完全に平らであることが求められる。つまり、適切な触媒を用いることでそれぞれの中間体の(主に吸着)エネルギーを最適化し、過電圧を生じさせないことが理想である。しかしながら、前述のように、各中間体の吸着エネルギー間には線形関係があるため、これらを独立に安定化させることができない。例えば、Peterson らによると、銅電極上での電気化学的二酸化炭素還元では、COOH 中間体の吸着エネルギー($E_B[\text{COOH}]$)と CO 中間体の吸着エネルギー($E_B[\text{CO}]$)の間に以下のような関係があることが示されている⁽⁷⁾。

$$E_B[\text{COOH}] = 0.73E_B[\text{CO}] + 1.82 \text{ eV}$$

ゆえに、潜在的な活性化エネルギーが存在するとされている。

これらを解決する材料群として、著者らは近年金属硫化物に着目した二酸化炭素還元電極触媒の開発を行っている⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。前述のスケーリング則は、各中間体の吸着スタイルが類似している、すなわち同一サイトに吸着していることに起因している。したがって、複数の成分(金属と硫黄)から

* 東京工業大学物質理工学院材料系; 1) テニユアトラック助教 2) 大学院生(現本田技研工業株式会社) 3) 博士課程2年 4) 教授 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1 S7-9)

** 理化学研究所環境資源科学研究センター; 1) 客員研究員 2) 研究員 3) チームリーダー

*** 国立研究開発法人海洋研究開発機構 超先鋭研究開発部門; 副主任研究員

**** 東京工業大学国際先駆研究機構地球生命研究所; 1) アフィリエイトサイエンティスト 2) 教授

Design Strategy for CO₂ Reduction Metal Sulfide Electrocatalysts Based on Multi-regression Analysis; Akira Yamaguchi^{***}, Katsuki Arai^{*}, An Niza El Aisnada^{*}, Lee Ji-Eun^{**}, Norio Kitada^{****}, Ryuhei Nakamura^{****} and Masahiro Miyachi^{*} (*Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo. **RIKEN, Wako. ***Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Tokyo. ****Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Keywords: metal sulfides, carbon dioxide reduction, electrochemistry, multi-regression analysis, partial least squares regression, least absolute shrinkage and selection operator

2022年7月15日受理[doi:10.2320/materia.62.40]

なる金属硫化物は、スケーリング則を打破し、過電圧を下げる可能性があると考えられている⁽¹¹⁾。さらに、金属硫化物は地球科学の分野とも関連があり、現在の二酸化炭素還元酵素の一つが鉄とニッケルからなる金属硫化物クラスターを活性中心として用いていること⁽¹²⁾、また海底熱水噴出孔付近に豊富に存在していることから、初期の地球において二酸化炭素から有機物を合成し、生命の発生に寄与したということが提唱されている⁽¹³⁾。特に、前述の酵素(carbon monoxide dehydrogenase: CODH)は電極上に固定した場合に、水中においても非常に高選択性、低過電圧で二酸化炭素還元が進行することが見出されている⁽¹⁴⁾。上記を鑑み、著者らは金属硫化物はいよ二酸化炭素還元触媒の候補であると考え、研究を進めている。

実際に、金属硫化物は近年、電気化学的二酸化炭素還元触媒として注目されており⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾、硫化カドミウム⁽¹⁵⁾や銅硫化物⁽¹⁶⁾などが報告されている。しかし、金属硫化物は二酸化炭素還元電極触媒としてはまだ黎明期の材料群であり、純金属電極のように分光測定や計算手法により広く検討されているわけではないため、どのような物性パラメータが活性に寄与しているかは未知である。

近年、機械学習などの計算科学を用いて材料開発を行う、すなわちマテリアルインフォマティクスにより、電極触媒開発における様々な活性パラメータの抽出、あるいは有力な候補物質の探索・抽出まで行われている。例えば、Leonardらは金属上の水素発生反応において、融点やバルク弾性率が触媒能(交換電流密度)と高い相関を有することを見出し⁽¹⁸⁾、また、Hongらはペロブスカイト酸化物上における水からの酸素発生反応に対して、d電子数や電荷移動エネルギーだけでなく、金属-酸素-金属の結合角なども活性に寄与することを見出している⁽¹⁹⁾。二酸化炭素還元に関しては、例えばZhongらが種々の合金に対して機械学習を適用し、銅-アルミニウム合金が適切なCO中間体の吸着エネルギーを有するため、C2化合物を効率的に生成することを見出した⁽²⁰⁾。また、Mazheikaらは第一原理計算とAI駆動型サブグループディスカバリーを組み合わせることで、半導体金属酸化物上での二酸化炭素活性化における重要な因子が何であるかを見出している⁽²¹⁾。しかしながら、これまでの機械学習に基づいたアプローチは、金属や合金、金属錯体を対象にした例が主流であった⁽²²⁾⁻⁽²⁸⁾。本稿では、二酸化炭素還元電極触媒としてはまだ新しい金属硫化物に対して、重回帰分析を適用することで活性パラメータの抽出を試みた研究に関して紹介する。

前述のように、金属硫化物を用いた二酸化炭素還元は近年報告がされ始めたばかりであり、機械学習をかけられるほど多くはない。さらに、実験条件もばらばらであるため、真っ当な比較ができない。そこで、我々は自分たちでいくつかの金属硫化物を合成し、条件をそろえた上で電気化学的二酸化炭素還元活性を評価し、データを集めることとした。金属硫化物に関しては、計14種類、硫化銀(Ag₂S)⁽²⁹⁾、硫化カドミウム(CdS)⁽³⁰⁾、硫化コバルト(CoS₂)⁽³¹⁾、硫化銅(CuS)⁽³²⁾、

表1 金属硫化物の構造情報および BET 比表面積。

サンプル	鉱物名	結晶系	空間群	BET 比表面積 [m ² /g]
Ag ₂ S	針銀鉱	単斜晶	P21/n	5.167
CdS	グリーンノック カイト	六方晶	P63mc	45.081
CoS ₂	カチュル鉱	立方晶	Pa-3	2.790
CuS	銅藍	六方晶	P63/mmc	18.367
Fe ₃ S ₄	Greigite	立方晶	Fd-3m	9.926
In ₂ S ₃	(β-In ₂ S ₃)	立方晶	Fd-3m	16.3984
MnS	ランバーガイ イト	六方晶	P63mc	8.197
MoS ₂	輝水鉛鉱- 2H	六方晶	P63/mmc	3.803
NiS ₂	ベース鉱	立方晶	Pa-3	0.686
Ni ₃ S ₂	ヒーブルウ ッド鉱	三方晶	R32	0.6177
SnS ₂	Berndtite- 2T	六方晶	P-3m1	59.0829
TiS ₂	-	六方晶	P-3m1	5.3764
WS ₂	硫タングス テン鉱-3R	三方晶	R3m	6.0439
ZnS	閃亜鉛鉱	立方晶	F-43m	106.129

硫化鉄(greigite: Fe₃S₄)⁽³³⁾、硫化インジウム(In₂S₃)、硫化マンガン(MnS)、硫化モリブデン(MoS₂)、硫化ニッケル二種類(NiS₂)⁽³¹⁾、Ni₃S₂⁽³⁴⁾、硫化スズ(SnS₂)⁽³⁵⁾、硫化チタン(TiS₂)⁽³⁶⁾、硫化タングステン(WS₂)⁽³⁷⁾および硫化亜鉛(ZnS)⁽³⁸⁾を既報に基づき合成、もしくは市販品を購入することで準備した。合成したサンプルの構造情報および BET 比表面積を表1に示す。X線回折(XRD)の結果より、これらのサンプルはそれぞれ単相の金属硫化物であることが(図1)、走査型電子顕微鏡(SEM)観察により直径数百nm~数μmの粒子であることが確認された(図2)。

続いて、これらの金属硫化物の電気化学的二酸化炭素還元活性を調べるため、硫化物粉末をナフィオン分散液に加え、カーボンペーパー電極上に塗布することでサンプルを作製した。この硫化物粉末/カーボンペーパー担持体を作用極、白金電極ならびに銀塩化銀(飽和塩化カリウム)電極をそれぞれ対極と参照極に、0.1 M 炭酸水素カリウム水溶液を電解質として用い、二酸化炭素をバブリングした後に標準水素電極(standard hydrogen electrode: SHE)に対して-1.2 Vを印加することで電気化学的二酸化炭素還元反応を進行させた。反応セルとしては、作用極と対極がプロトン交換膜(ナフィオン)により隔てられた二室型のものを用いた(図3)。反応後の気相、ならびに液相をそれぞれクロマトグラフィーで分析することにより、生成物の検出、および活性の評価を行った。

二酸化炭素還元反応の生成物としては、気相では一酸化炭素が、液相ではギ酸が得られ、他の生成物は検出されなかった。また、これらの生成物に関しても、用いた金属硫化物によって顕著な違いがみられた(図4)。例えば、一酸化炭素生成に関してはAg₂SやCdSが高い選択性を示す(それぞれ

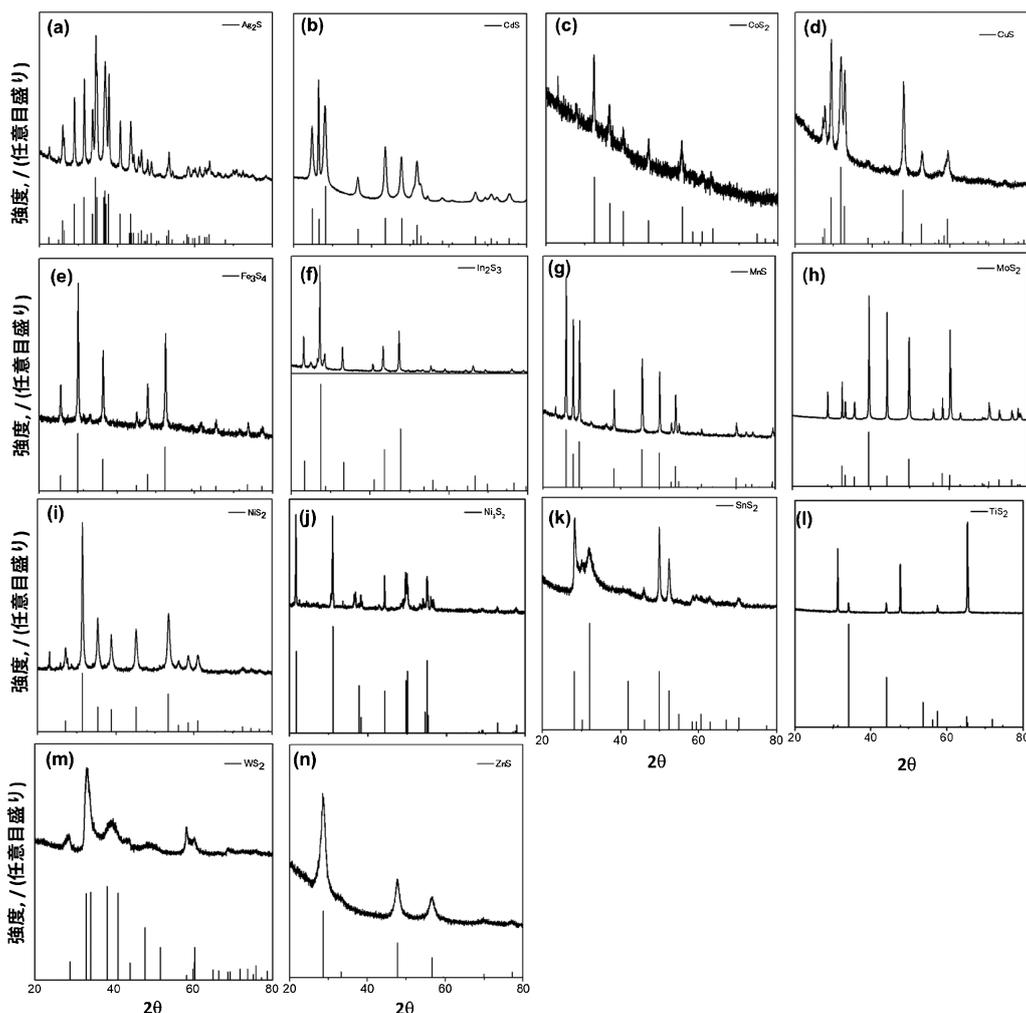


図1 金属硫化物サンプルのXRDパターン。(a) Ag_2S , (b) CdS , (c) CoS_2 , (d) CuS , (e) Fe_3S_4 , (f) In_2S_3 , (g) MnS , (h) MoS_2 , (i) NiS_2 , (j) Ni_3S_2 , (k) SnS_2 , (l) TiS_2 , (m) WS_2 , (n) ZnS . 各パネルの下部に、対応する金属硫化物の参照パターンを示す。 Ag_2S (JCPDS: 014-0072), CdS (JCPDS: 089-2944), CoS_2 (JCPDS: 003-0772), CuS (JCPDS: 065-3556), Fe_3S_4 (JCPDS: 089-1999), In_2S_3 (JCPDS: 084-1385), MnS (JCPDS: 089-4089), MoS_2 (JCPDS: 037-1492), NiS_2 (JCPDS: 065-3325), Ni_3S_2 (JCPDS: 085-1802), SnS_2 (JCPDS: 023-0677), TiS_2 (JCPDS: 070-6204), WS_2 (JCPDS: 084-1399), ZnS (JCPDS: 072-4841).

29.5%と37.2%)のに対し、ギ酸生成では CuS (4.5%)が調べたサンプルの中では高い選択性を示した(図5)。

電気化学反応を行った後の硫化物サンプルに関して、XRD測定によってキャラクタリゼーションを行った(ここでは、後に述べる金属電極との比較の際に行った電気化学測定の後にキャラクタリゼーションを行った)。その結果、 Ag_2S , CdS , CuS に関して一部金属もしくは酸化物相に変化していることが分かった(図6)。このことは -0.7 V (vs. SHE)より負の電位では硫化物は金属相になるという既報と一致している⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾。一方で、得られた化合物は報告されている金属硫化物上での二酸化炭素還元生成物と一致しており⁽⁹⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、対応する金属電極上のものとは異なっている⁽⁴⁾。例えば、Baggerらは*OCHOや*COOH, *CO, *Hといった二酸化炭素還元ならびに水素発生反応の中間体の吸着エネルギーを基に金属電極を4つのグループに分類しており⁽⁴⁾、その中ではカドミウム電極はギ酸を、銅電極は炭化

水素を優先的に生成するグループに分類される。一方、例えば CdS を用いた既報では、金属カドミウムとは異なり一酸化炭素を主に生成し、また反応後のX線光電子分光測定においても硫化物相が維持されていることが報告されている⁽¹⁵⁾。このことから、本研究で観測された一酸化炭素生成は金属カドミウムではなく、 CdS の特性であるといえる。したがって、本研究では、反応後は一部金属に変化しているものの、観測された活性に関しては金属硫化物の特性を反映していると判断した。仮に金属相や他の相が活性に影響を及ぼしているとしても、「この触媒を使い、この条件で反応を行ったらこの活性、選択性が得られる」という対応関係は変わらないため、続いて行う回帰分析の結果は有意なものであると考えられる。

ここで観測された結果を基に、金属硫化物のどのような物理化学パラメータが活性に寄与しているかを重回帰分析を用いて特定することを試みた。回帰分析は説明変数と目的変数

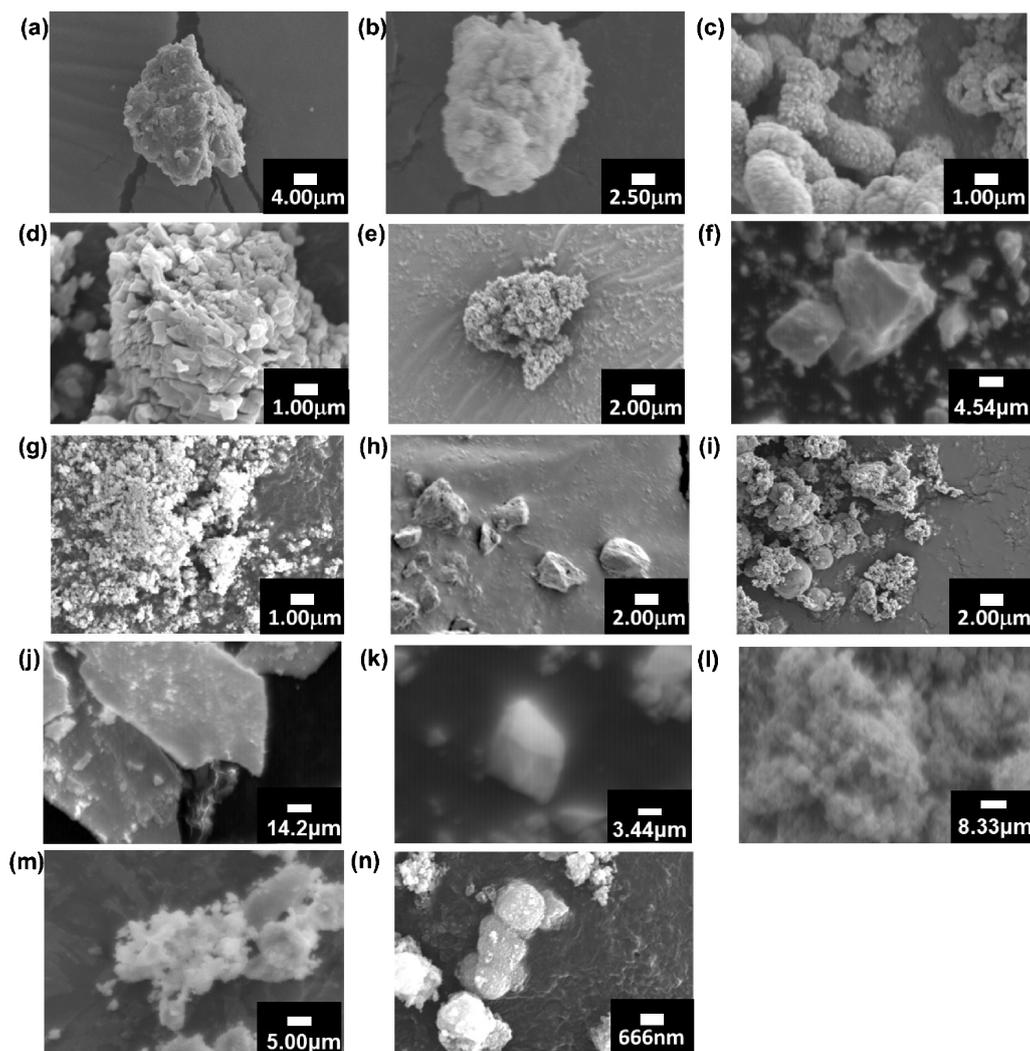


図2 金属硫化物サンプルのSEM画像. (a) Ag_2S , (b) CdS , (c) CoS_2 , (d) CuS , (e) Fe_3S_4 , (f) In_2S_3 , (g) MnS , (h) MoS_2 , (i) NiS_2 , (j) Ni_3S_2 , (k) SnS_2 , (l) TiS_2 , (m) WS_2 , (n) ZnS .

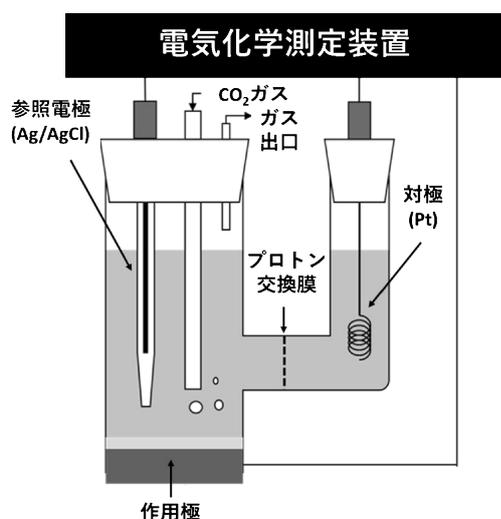


図3 電気化学測定に用いたセルの模式図.

の関係を表すモデル式を推測する手法であり、重回帰分析は説明変数が二つ以上ある場合に相当する。本研究ではモデル式を求めることではなく、各説明変数の寄与の大きさを調べることを目的なので、モデルとしては最も単純な線形モデルを採用し、その各説明変数の係数(の絶対値)の大きさを比較することで寄与の大きさを議論することとした。

本研究に重回帰分析を適用する上で、サンプル数の少なさが問題となる。回帰分析を行う上では、説明変数となるパラメータの数よりも、サンプルの数は多くなくてはならない。しかし、本研究では14種類のサンプルしか試験していないため、説明変数として使えるパラメータが限られてしまう。また、このパラメータ間の相関が大きい場合(共線性という)にも、回帰がうまくいかなくなる。そこで、本研究ではこれらを解決するため、部分最小二乗法 (partial least square: PLS) およびLASSO (least absolute shrinkage and selection operator) 回帰の二つの手法を用いることにした。PLSは互いに相関のある複数の変数を、互いに無関係な少数の変数(主成分)に変換することで、次元数を減らすことができる手

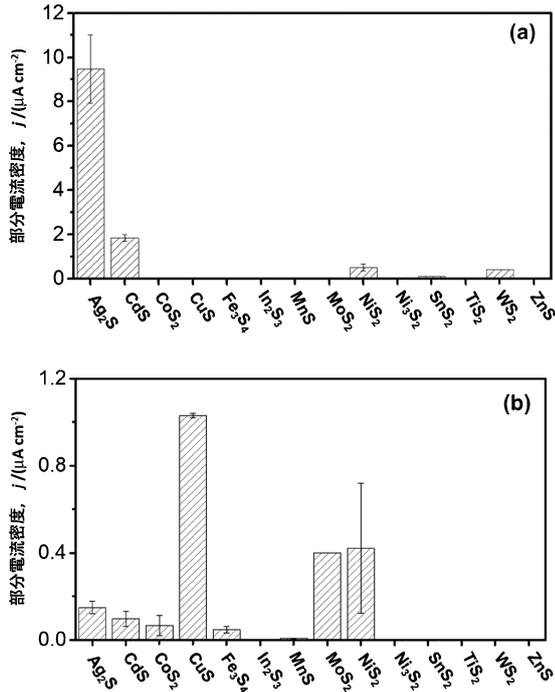


図4 金属硫化物を電極触媒として用いた際の、二酸化炭素からの(a)一酸化炭素ならびに(b)ギ酸生成の活性.

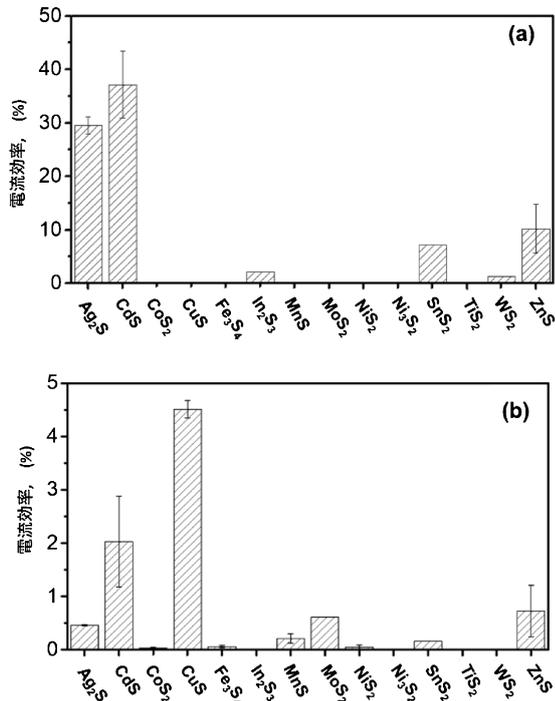


図5 金属硫化物を電極触媒として用いた際の、二酸化炭素からの(a)一酸化炭素ならびに(b)ギ酸生成の選択性.

法である⁽⁴¹⁾. 一方, LASSO 回帰は正則化パラメータを導入することで, 最も寄与率の高いパラメータ以外のパラメータの係数をゼロにすると同時に, 過学習(ノイズ成分までフィッティングしてしまうこと)を避けることができる⁽⁴²⁾. したがって, これら二つの手法により, サンプル数ならびに共線

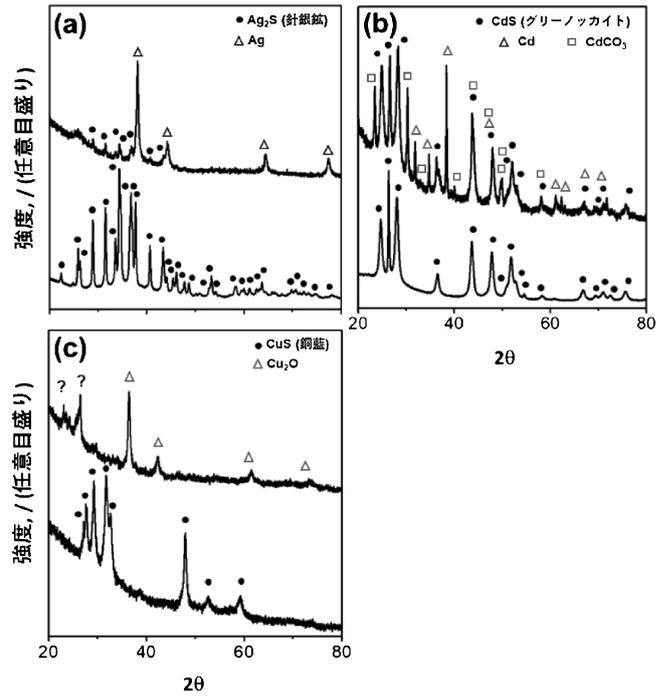


図6 電気化学測定前後における金属硫化物のXRDパターン. (a) Ag₂S, (b) CdS, (c) CuS. 電気化学測定時における印加電位はそれぞれ Ag₂S が -0.96 V vs. 可逆水素電極(reversible hydrogen electrode: RHE), CdS が -1.22 V vs. RHE, CuS が -1.03 V vs. RHE.

性の問題を回避することができる. 説明変数としては表2に示す物性パラメータを, 目的変数は二酸化炭素還元における一酸化炭素ならびにギ酸生成の部分電流密度(の対数)を用いた. 結合長や結合角などの構造的なパラメータはXRDデータのリートベルト解析から求め, バンドギャップ, 伝導帯下端, 絶対電気陰性度, 生成エネルギー, 定圧モル比熱は文献値を用いた⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾. なお, 各々のパラメータは回帰分析前に規格化してある. これは, 回帰分析は説明変数の値の大きさに左右されるためである. 例えば, 同じ重さでも「1 kg」を用いた場合と「1000 g」を用いた場合には, (数値が大きいの)後者の影響が大きく出てしまう. そこで, これらの影響を取り除くために, 本研究では各説明変数と目的変数の値に対して次の式を用いてオートスケーリングを行い, 平均を0, 標準偏差を1となるような規格化を行った.

$$x'_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sigma_j}$$

ここで, \bar{x}_j および σ_j はそれぞれパラメータ j の算術平均ならびに標準偏差である.

$$\bar{x}_j = \frac{\sum_{i=1}^n x_{ij}}{n}$$

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{n}}$$

PLS 回帰および LASSO 回帰を行うにあたり, それぞれ適切な主成分数と正則化パラメータを求める必要があるが, これを一つ抜き交差検証(リーブワンアウトクロスバリデー

表2 金属硫化物の重回帰分析に用いた説明変数.

パラメーター	
金属-硫黄結合長 [Å]	金属硫化物結晶中の金属イオンと硫黄イオンの結合距離
金属-硫黄-金属角度 [°]	金属硫化物結晶中の金属-硫黄-金属結合の角度
最近接金属-金属距離 [Å]	金属硫化物結晶中の二つの金属イオンの最近接距離
d 電子数	M ⁰ 状態での金属の d 電子数
最大 s 軌道半径 [pm]	M ⁰ 状態での金属の最大 s 軌道半径
最大 d 軌道半径	M ⁰ 状態での金属の最大 d 軌道半径
ΔH_f [kJ/mol]	金属硫化物の標準生成エネルギー
C_p [kJ/mol K]	298 K における金属硫化物の定圧モル比熱
絶対電気陰性度	半導体の電気陰性度
第一イオン化エネルギー [eV]	金属の第一イオン化エネルギー
電子親和力 [eV]	金属の電子親和力
バンドギャップ [eV]	金属硫化物のバンドギャップ
伝導帯下端 [eV]	金属硫化物の伝導帯下端
金属の標準酸化還元電位 [V]	M ⁿ⁺ /M 対の標準酸化還元電位

ション)により求めた⁽⁴⁵⁾. 流れは次の通りである(図7). まず, 各サンプルのうち, 1つだけを取り除き, 残ったデータで回帰分析を行う. 続いて, 事前に取り除いたサンプルをテストデータとして予測モデルと比較し, 誤差を求める. 次に, 別のサンプルを取り除き, 同様の手順を踏む. これを全サンプルについて行い, 誤差の和を求める. この一連の手続きをすべての主成分数/正規化パラメータ値で行い, 最も誤差の和が小さい場合のこれらの値を採用する. 計算は統計分析ソフト R⁽⁴⁶⁾で行い, PLS と LASSO 回帰はそれぞれ PLS パッケージと glmnet パッケージを用いた.

回帰分析の結果を図8に示す. こちらからわかるように, 一酸化炭素の生成においては金属-硫黄間の結合距離や最近接金属間距離などの構造的なパラメータが大きく寄与してい

For \forall (主成分数および正規化パラメーター)

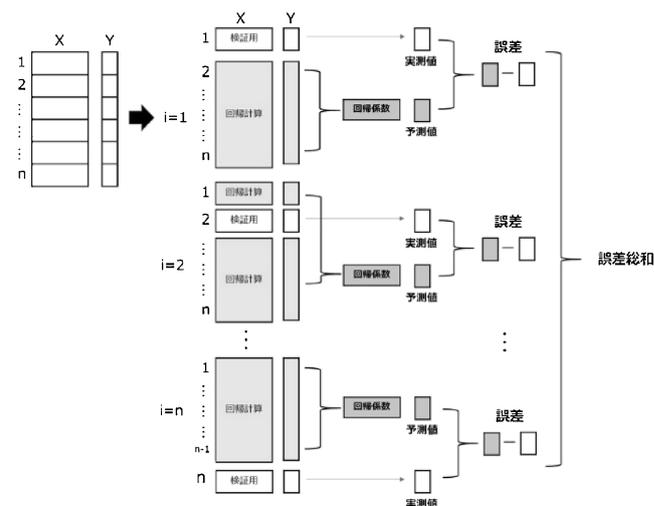


図7 一つ抜き交差検証(リーブワンアウトクロスバリデーション)の手順.

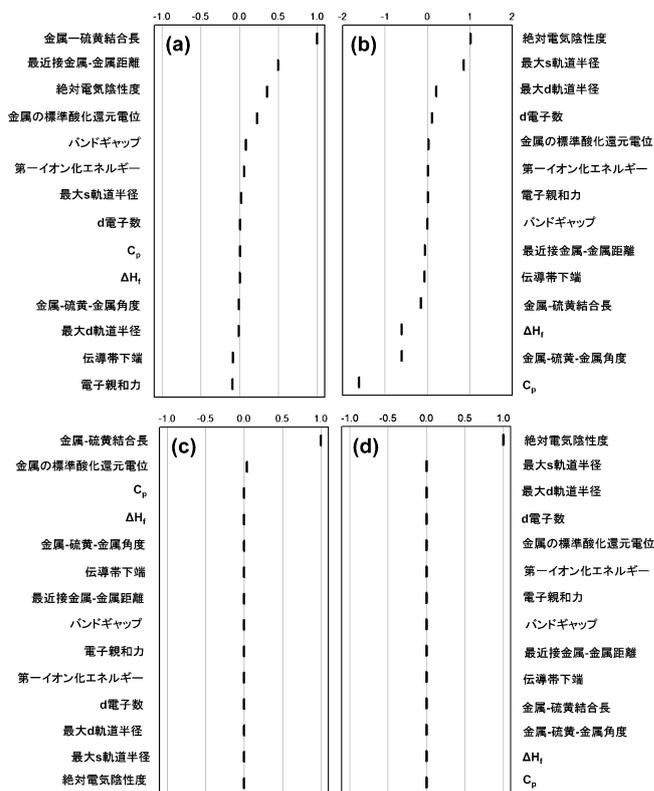


図8 14種類の金属硫化物上における電気化学的二酸化炭素還元に対して, (a), (b) PLS および(c), (d) LASSO 回帰を行った際の結果. (a), (c) 一酸化炭素生成, (b), (d) 炭酸生成. 横軸の値は各パラメータの係数を表す.

ることが分かる. こちらは PLS および LASSO 回帰の両方において同様の結果が得られている(図8(a), (c)). 一方で, 炭酸生成における結果を見てみると, こちらは電気陰性度や s 軌道半径, もしくは定圧モル比熱などの電子状態に起因するパラメータが係数が大きく, 一酸化炭素生成時に大き

- (15) Y. H. Li, L. Cheng, P. F. Liu, L. Zhang, M. Y. Zu, C. W. Wang, Y. H. Jin, X. M. Cao, H. G. Yang and C. Li: *ChemSusChem.*, **11** (2018), 1421–1425.
- (16) T. Shinagawa, G. O. Larrázabal, A. J. Martín, F. Krumeich and J. Pérez-Ramírez: *ACS Catal.*, **8** (2018), 837–844.
- (17) S. Zhao, S. Guo, C. Zhu, J. Gao, H. Li, H. Huang, Y. Liu and Z. Kang: *RSC Adv.*, **7** (2017), 1376–1381.
- (18) K. C. Leonard and A. J. Bard: *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013), 15885–15889.
- (19) W. T. Hong, R. E. Welsch and Y. Shao-Horn: *J. Phys. Chem. C*, **120** (2016), 78–86.
- (20) M. Zhong, *et al.*: *Nature*, **581** (2020), 178–183.
- (21) A. Mazheika, Y.-G. Wang, R. Valero, F. Viñes, F. Illas, L. M. Ghiringhelli, S. V. Levchenko and M. Scheffler: *Nat. Commun.*, **13** (2022), 419.
- (22) A. Rendón-Calle, S. Builes and F. Calle-Vallejo: *Curr. Opin. Electrochem.*, **9** (2018), 158–165.
- (23) Y. Huang, Y. Chen, T. Cheng, L. W. Wang and W. A. Goddard: *ACS Energy Lett.*, **3** (2018), 2983–2988.
- (24) T. Yoyao, Z. Maeno, S. Takakusagi, T. Kamachi, I. Takigawa and K.-I. Shimizu: *ACS Catal.*, **10** (2020), 2260–2297.
- (25) B. R. Goldsmith, J. Esterhuizen, J. X. Liu, C. J. Bartel and C. Sutton: *AIChE J.*, **64** (2018), 2311–2323.
- (26) A. Yada, K. Nagata, Y. Ando, T. Matsumura, S. Ichinoseki and K. Sato: *Chem. Lett.*, **47** (2018), 284–287.
- (27) X. Zhu, J. Yan, M. Gu, T. Liu, Y. Dai, Y. Gu and Y. Li: *J. Phys. Chem. Lett.*, **10** (2019), 7760–7766.
- (28) K. Tran and Z. W. Ulissi: *Nat. Catal.*, **1** (2018), 696–703.
- (29) S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev and A. A. Rempel: *Superlattices Microstruct.*, **83** (2015), 35–47.
- (30) Y. Li, Y. Hu, S. Peng, G. Lu and S. Li: *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009), 9352–9358.
- (31) X. Chen and R. Fan: *Chem. Mater.*, **13** (2001), 802–805.
- (32) F. Li, J. Wu, Q. Qin, Z. Li and X. Huang: *Power Technol.*, **198** (2010), 267–274.
- (33) A. Roldan, N. Hollingsworth, A. Roffey, H.-U. Islam, J. B. M. Goodall, C. R. A. Catlow, J. A. Darr, W. Bras, G. Sankar, K. B. Holt, G. Hogarth and N. H. de Leeuw: *Chem. Commun.*, **51** (2015), 7501–7504.
- (34) A. Roffey, N. Hollingsworth and G. Hogarth: *Nanoscale Adv.*, **1** (2019), 3056–3066.
- (35) R. Gaur and P. Jeevanandam: *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **18** (2018), 165–177.
- (36) J. Cantu, J. Valle, K. Flores, D. Gonzalez, C. Valdes, J. Lopez, V. Padilla, M. Alcoutlabi and J. Parsons: *J. Environ. Chem. Eng.*, **7** (2019), 103463.
- (37) P. Sharma, A. Kumar, S. Bankuru, J. Chakraborty and S. Puravankara: *New J. Chem.*, **44** (2020), 1594–1608.
- (38) S. Biswas and S. Kar: *Nanotechnology*, **19** (2008), 045710.
- (39) N. Kitadai, R. Nakamura, M. Yamamoto, K. Takai, N. Yoshida and Y. Oono: *Sci. Adv.*, **5** (2019), 1–10.
- (40) N. Kitadai, R. Nakamura, M. Yamamoto, S. Okada, W. Takahagi, Y. Nakano, Y. Takahashi, K. Takai and Y. Oono: *Commun. Chem.*, **4** (2021), article number 37.
- (41) S. Wold, M. Sjöström and L. Eriksson: *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **58** (2001), 109–130.
- (42) R. Tibshirani: *J. Roy. Stat. Soc. B*, **58** (1996), 267–288.
- (43) Y. Xu and M. A. A. Schoonen: *Am. Mineral.*, **85** (2000), 543–556.
- (44) K. C. Mills: *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*, Butterworth, (1974).
- (45) S. Wold: *Technometrics*, **20** (1978), 397–405.
- (46) R. C. Team: *R: A Language and Environment for Statistical Computing*, The R Development Core Team, (2019).
- (47) H. Noda, S. Ikeda, Y. Oda, K. Imai, M. Maeda and K. Ito: *The Chemical Society of Japan*, **63** (1990), 2459–2462.
- ★★
- 山口 晃
2015年 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻博士課程修了
2015年～2016年 理化学研究所環境資源科学研究センター 特別研究員
2016年4月一現職
2016年5月一理化学研究所環境資源科学研究センター(兼任)
専門分野: 電気化学, 無機材料, エネルギー変換
◎無機金属酸化物/硫化物材料を用いた電極触媒の開発に従事。
二酸化炭素還元や酸素発生反応を主に対象としている。
- ★★



山口 晃 新井勝樹 An Niza El Aisnada Lee Ji-Eun



北台紀夫 中村龍平 宮内雅浩