

電位ステップ法による二酸化炭素からの高付加価値化合物の合成

東京科学大学物質理工学院材料系 テニユアトラック助教 山口 晃

1. 緒言

二酸化炭素(CO_2)を電気化学的に還元し、付加価値の高い生成物を得る反応はカーボンニュートラルを実現する上で有効な戦略の一つである。150 年にもわたる研究の歴史にも関わらず、大きな過電圧ならびに低い選択性のため、高効率かつ高コスト効率的な電極触媒開発はいまだ発展途上である。さらに、 CO_2 還元反応は水中では水素(H_2)発生反応と競合するため、さらに効率が制限されることとなる^[1]。

高活性かつ高選択性を有する CO_2 還元電極触媒の構築にあたり、金属硫化物が候補材料として着目されている。これは、複数の吸着サイトを持つために、中間体間の吸着エネルギーのスケールリング則を打破できる可能性があるからである^[2]。様々な研究において金属硫化物は CO_2 還元電極触媒として用いられているが^[3]、触媒活性/効率を最大化するためにはその材料物性をさらに活かしていく必要がある。

金属硫化物が有する特徴的な性質として、柔軟な酸化還元特性、すなわち金属サイトだけでなく、アニオンサイト(S, 硫黄)も酸化還元活性を有するという点が挙げられる。この特性を活かして CO_2 還元の活性を向上させる上で、本研究では電位ステップ法に着目した。電極触媒の活性評価において通常用いられる電位固定法とは異なり、電位ステップ法では酸化的な電位と還元的な電位を交互に加える。Nogami らによる、スズ酸化物に電位ステップ法を適用し、 CO_2 からギ酸(HCOOH)へと還元する反応の律速段階を決定したという最初の報告^[4]以降、この方法は電気化学的 CO_2 還元において効率を向上させる上で有効な戦略として注目されてきた。電位ステップ法による触媒活性の向上の要因は以下に挙げる通りである：1)表面再構成による形態の変化^[5,6]、2)表面酸化による中間体の安定化^[7]、3)表面吸着種の除去^[8]、4)局所 pH の制御^[5,9,10]。これらの中でも、表面酸化が最も影響が大きいと考えられる。実際に Kimura らは Cu 電極にアノード電位をかけることで Cu_2O や $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 種を生成し、 H_2 発生を抑えることで CO_2 還元の選択性が向上することを示している^[11]。さらに、アノード電位を与えることで Cu^0 を再酸化し、 Cu_2O を生成^[12]させることで C2 化合物の高い選択性を維持している^[13-15]。

これまで、電位ステップ法は金属電極、特に Cu 電極上における CO_2 還元選択性の向上のために適用され、ステップ間隔^[16,17]や結晶面^[5]、触媒の形態^[18]などのパラメータの最適化に着目した研究が行われてきたが、この手法の金属化合物への適用は限られている。近年、Woldu らは SnS_2 において印加電位を変化させることで HCOOH 選択性が向上することを示している^[9]。分光解析の結果から、Woldu らは S の遊離により生じた空孔が H の吸着を促進し、アノード電位の印加により生成した $\text{Sn}_4\text{O}_4(\text{OH})_4$ がギ酸生成選択性を向上させることを報告しているが、それぞれの触媒の構成元素、特に格子の S の役割に関しては

十分に検証されていない。電位保持法においては S, Se, Te に関しては少量のアニオンドープ(~%)でも劇的に CO₂ 還元を選択性が変わるので^[19]、触媒を構成している元素がどのように反応機構に関わっているかを理解することは、高選択的な CO₂ 還元電極触媒を設計する上で必要である。

本研究では、硫化銅(CuS)をモデル物質として用い、電気化学的 CO₂ 還元に対する電位ステップ法の効果を検証した。CuS は自然界に豊富である、安価である(約\$6/kg)^[20]、高い電気伝導性を有する^[21-23]といった CO₂ 還元電極触媒として魅力的な特徴を有するとともに、主生成物としてギ酸(HCOOH)が得られる^[24-26]という他の Cu 系化合物とは異なる特徴を有する。CuS 上での CO₂ 還元における触媒表面状態や構成アニオンの役割に関して知見を得るため、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、エネルギー分散型 X 線分析(EDS)による元素分析、X 線光電子分光(XPS)測定、X 線回折(XRD)測定を行った。

2. 結果と考察

2.1. CuS のキャラクタリゼーション

CuS サンプルの XRD 測定において観測された全てのピークは六方晶の CuS (ICSD: 01-079-2321)に帰属され、また不純物のピークは観測されなかったことから、合成した CuS は結晶性の高い六方晶の CuS であることが判明した(図 1a)。CuS サンプルのラマンスペクトルでは、260 cm⁻¹と 471 cm⁻¹にピークがみられた(図 1b)。低波数側のピークは Cu-S 結合の A_{1g} TO モードに、高波数側のピークは S-S 結合の A_{1g} LO モードにそれぞれ対応している^[27,28]。六方晶 CuS の結晶中では、二つの CuS₄ 四面体の間に平面型 CuS₃ が存在し、それぞれの層が S-S 共有結合で形成された構造を取っている^[29]。

CuS サンプルの SEM 画像において、ナノメートルサイズの粒子が凝集した直径 20 マイクロメートルほどの粒子がみられた(図 1c)。このような形態は合成時の硫黄源としてチオアセトアミドを用いた際に見られる。粒子サイズに影響を与える一つの要因として硫黄源からの S²⁻イオンの放出速度が挙げられる。一般に金属硫化物の合成に用いられる硫黄の中では、S²⁻放出速度は以下の順番になる : Na₂S > チオアセトアミド > チオウレア > S 粉末。S 粉末は最も遅く S²⁻を放出するので、S 粉末を硫黄源として CuS を合成した際には CuS 種結晶の遅い成長速度のために特定の方向に配向を持った結晶が得られる^[30]。一方で、チオアセトアミドはすぐに S²⁻を放出するため、反応溶液中で大量の CuS 種結晶を生成し、凝集した粒子が得られる^[30,31]。CuS の元素マッピングから、Cu と S はサンプル上で均等にかつ量論的に分散していることを確認した (Cu : S = 55 : 45; 図 1c)。

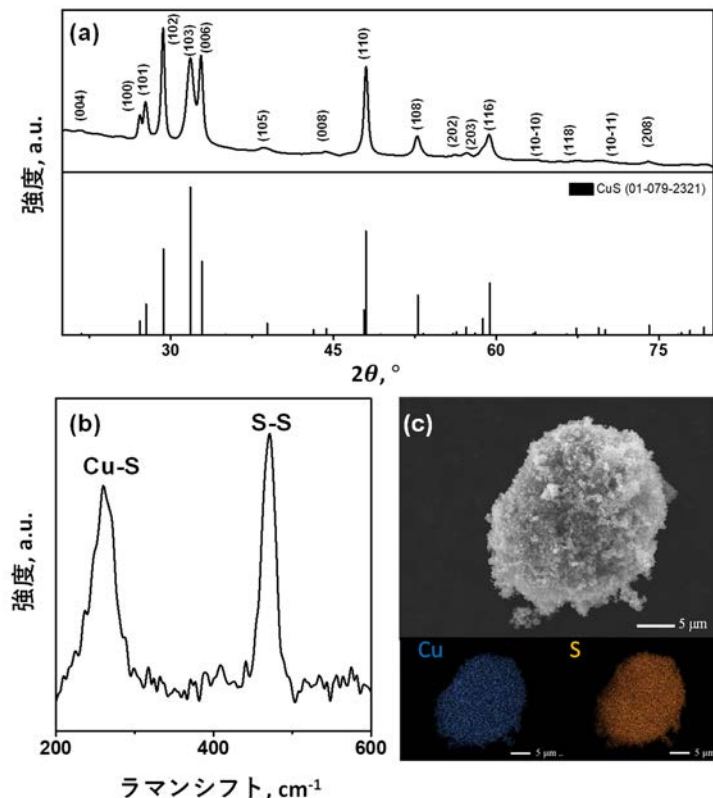


図1 CuS サンプルのキャラクタリゼーション (a) XRD パターン、
(b)ラマンスペクトル、(c)SEM 画像および EDS マッピング
((a)の下部に標準 CuS(ICSD: 01-079-2321)の XRD パターンを示す)

2.2. 電位ステップ法を用いた CuS 上での電気化学的 CO₂還元

電位ステップ法を用いた CO₂還元の実験に先立ち、与えるべきカソード電位(E_c)とアノード電位(E_a)を決める必要がある。 E_c を決めるため、様々な電位で固定することで電気化学的 CO₂還元を行った。 -0.6 V から -1.2 V (vs. 可逆水素電極: RHE)の電位を 1 時間与えることで、生成物として H₂、HCOOH、CO、CH₄、C₂H₄が得られた。HCOOH 生成量は電位が負になるにつれて大きくなり、選択性は -1.1 V で最大となった(45.3%)。他の CO₂還元生成物(HCOOH、CO、CH₄、C₂H₄)の寄与は小さかった(-1.2 V で 0.75%)。

E_a の最適値はサイクリックボルタンメトリにより決定した。掃引の方向に関わらず、 -0.3 V (vs. RHE)に CuS/Cu の酸化還元対に由来する還元ピークが見られ^[32]、電気化学的 CO₂還元下において CuS が Cu⁰に自己還元されることが示された。掃引をカソード方向から始めた場合、 $+0.3$ V よりも正の電位で酸化電流が観測されたのに対して、アノード方向から始めた際には酸化電流は見られなかった。水の酸化反応の標準酸化還元電位は $+1.23$ V なので、観測された酸化電流はカソードスキャンにより生成した Cu⁰の自己酸化に帰属される。

上記で求めた電気化学的パラメータ(E_a , E_c , およびステップ間隔(Δ))に基づき、CuS 上の CO_2 還元で電位ステップ法を適用した。初めに、 $E_a=+0.6$ V、 $t=5$ s の条件で電気化学的 CO_2 還元の E_c 依存性を検討した。それぞれの電位を 4 時間与えた結果、 -1.2 V において HCOOH の選択性が最大となった(62.6%, 図 2a)。さらに、 -1.1 V より負の電位では CO や CH_4 、 C_2H_4 といった他の生成物も検出され、電位が負になるにつれて増加した。この傾向はより負の電位では HCOOH 選択性が減少し、 CH_4 や C_2H_4 の生成量が増加するという既報の結果と一致している^[25]。負の電位領域では、S が HS^- や H_2S の形で CuS 表面から脱離し、生成した Cu^0 サイト上での CO や炭化水素の生成を促進させる^[33]。

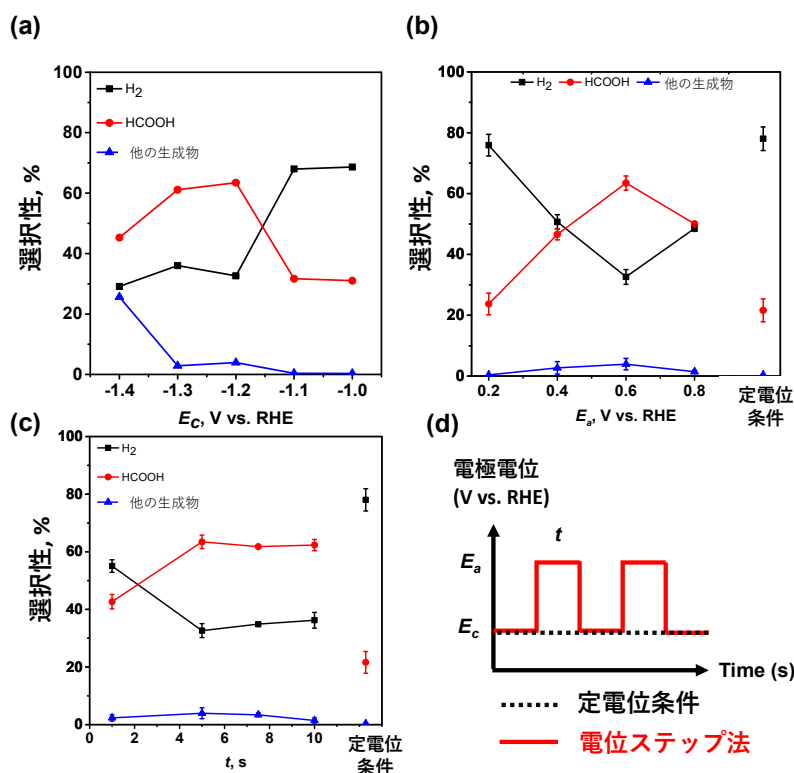


図2 CuS 上における電位ステップ法による電気化学的 CO_2 還元の選択性
(生成物の(a) E_c 依存性($E_a = +0.6$ V, $t = 5$ s)、(b) E_a 依存性($E_c = -1.2$ V, $t = 5$ s)、
(c) t dependence ($E_c = -1.2$ V, $E_a = +0.6$ V)、(d)電位ステップ法における時間ごとの
アノード電位およびカソード電位印加のスキーム図。

定電位条件(-1.2 V)における CO_2 還元生成物を(b)、(c)の右列に示す。

エラーバーは複数の独立した実験における標準偏差を示す。)

続いて、 $E_c=-1.2$ V、 $t=5$ s の条件で CuS 上での電位ステップ法による電気化学的 CO_2 還元の E_a 依存性を検討した。この条件では、 HCOOH 選択性は E_a が正になるにつれて増加し、 $E_a=+0.6$ V で最大となった(62.6%, 図 2b)。 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 といった他の反応生成

物も似たような傾向を示し、 $E_a=+0.6$ V で最大となった(4.0%)。特に、 $E_a=+0.2$ V においては電位固定条件(-1.2 V)と同様の CO_2 還元特性が見られた(図 2b、右列)。このことは $E_a=+0.2$ V の条件と電位固定条件では触媒表面は似たような状況にあることを示しており、 Cu^0 の自己酸化が+0.3 V よりも正の電位で起こることに対応している。 $E_a=+0.6$ V で CO_2 還元の選択性が最大になるという傾向は Kimura らの Cu 電極上において+0.6 V 以上のアノード電位を与えると CO_2 還元選択性が減少するという報告と一致している^[11]。研究者らは高い選択性は Cu 表面における OH 基による H^+ 吸着の抑制に起因する一方で、電位が+0.6 V よりも大きくなると、生成した Cu_2O が Cu^0 へと還元されなくなるため、 H_2 発生抑制の効果が弱まると提案している。本研究で見られたように、この結果は CuS から自己酸化された Cu 種が CO_2 還元選択性の向上に重要な役割を果たしていることを示している。

$E_c=-1.2$ V、 $E_a=+0.6$ V における CO_2 還元選択性の t 依存性の検討では、生成物選択性は $t=5$ s で最大となり、 t が増加するにつれてわずかに減少する傾向が見られた($t=1, 5, 7.5, 10$ s においてそれぞれ 45.0%、66.7%、64.6%、62.0%、図 2c)。長時間のカソード電位の印加は触媒表面からの OH 種の脱着を促し、 H_2 生成能を復活させる。

2.3. 触媒表面変化の検討

4 時間の電位ステップ法($E_c=-1.2$ V、 $E_a=+0.6$ V、 $t=5$ s)ならびに 2 時間の電位固定法(-1.2 V)を適用した後の XRD 測定では、金属 Cu (ICSD: 01-071-4611)ならびに CuS のピークが見られた。反応前の CuS サンプルと比較して、両電位印加後では明らかに CuS のピーク強度が減少した。特に、電位ステップ法においては Cu_2O (ICSD:01-079-2321)のピークもみられ、CuS 表面から S が脱離し、自己還元及び自己酸化によりそれぞれ Cu^0 種と Cu_2O 種が生成したことを示している。この説明は電位ステップ法適用後に S の濃度が減り、O が出現したという EDS 元素分析ならびに XPS 測定の結果からも支持される。CuS の Cu LMM オージェスペクトルにおいて、電位ステップ法適用前では Cu^+ (570.2 eV)と Cu^{2+} (568.7 eV)^[34]の両方のピークが見られたのに対し、反応後には Cu^0 のピークが見られた。さらに、反応後のメインの化学状態は Cu^+ であった。これらから、カソード電位を与えることで、CuS が部分的に自己還元されていることが分かる。反応前の S 2p 領域の XPS スペクトルから、サンプルは S_2^{2-} (162.4 eV)と高価数 S (163.5 eV)^[35]を含んでいることが示唆された。しかしながら、反応後では S^{2-} (161.7 eV)と SO_4^{2-} (168.5 eV)が新たに出現した。元々の CuS は S-S 結合に由来する S_2^{2-} と 5 個の Cu 原子に配位した S 種が含まれており、三角両錐型の構造を形成している。カソード電位印加後は、S-S 結合が開裂することで S 原子が放出され、 S^{2-} 種を生成する。 SO_4^{2-} は測定時における空気酸化に由来すると考えられる。CuS の O 1s スペクトルでは、反応前はシグナルが検出されなかったものの、反応が進むにつれて 530.4、531.5、531.7 eV に新たにピークが出現し、これらはそれぞれ格子 O、吸着 OH、 SO_4^{2-} に対応する^{[34],[36],[37]}。XRD 測定で見られたように、格子の O は

Cu_2O 由来であり、また吸着 OH^- と SO_4^{2-} はそれぞれ H_2O との反応で生成した $\text{Cu}(\text{OH})_2$ と空気酸化により生成した SO_4^{2-} に由来する。Gupta らの報告によると、電位ステップ法における電気化学的 CO_2 還元では Cu から Cu_2O の生成は $\text{Cu}(\text{OH})_2$ を経由して起こる^[38]。局所 pH とプルベーク図を考慮すると、アノード電位印加直後の Cu の安定相は $\text{Cu}(\text{OH})_2$ である。しかしながら、アノード電位を加え続けると、 H_2 発生や CO_2 還元により消費された H^+ や CO_2 が電極表面に拡散し、局所 pH が酸性寄りになる。酸性 pH では、 Cu_2O が $\text{Cu}(\text{OH})_2$ よりも熱力学的に安定となるため、触媒の自己酸化が進行する。

電位ステップ法による電気化学的 CO_2 還元中における触媒の変化に対するさらなる知見を得るため、アノード電位(図 3a)およびカソード電位(図 3b)を与えた後の電極の XRD 測定を行った。

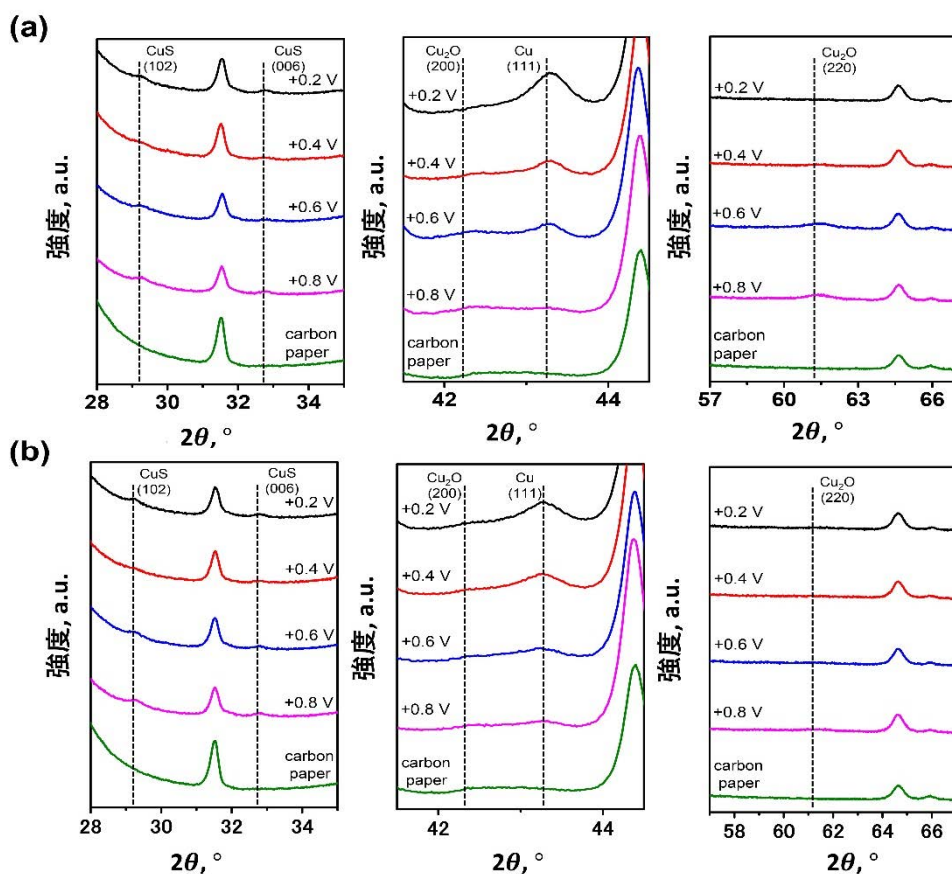
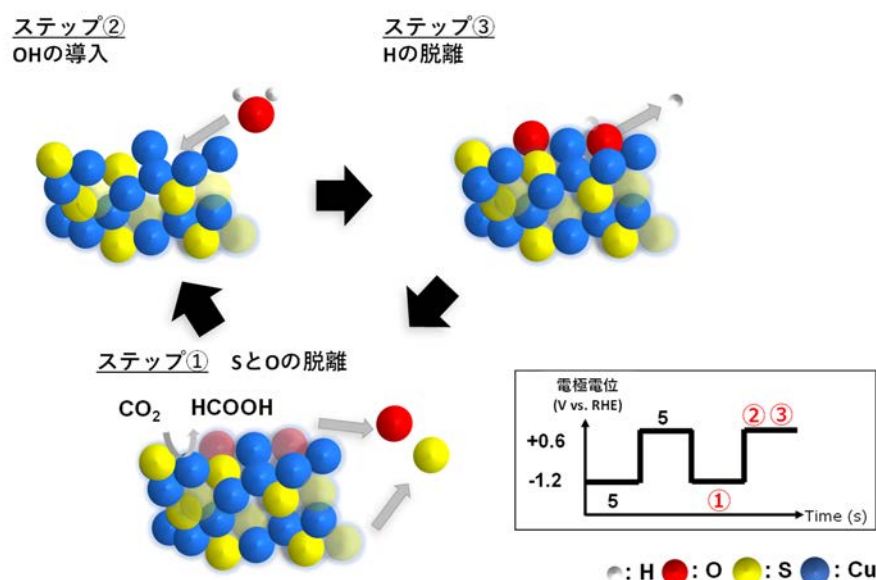


図 3 電位ステップ条件($E_c = -1.2$ V, $t = 5$ s)下における
CuS サンプルの XRD パターンのアノード電位依存性
(XRD 測定を(a)アノードおよび(b)カソード電位を印加後に測定を行った)

すべての回折パターンにおいて、印加したアノード電位に関わらず CuS のピークが見られた。アノード電位が増加するに伴い、 Cu^0 のピーク強度が減少する一方で、 Cu_2O のピーク強度は増加した。特に、 Cu_2O のピークは $+0.2\text{ V}$ を印加した後ではみられなかった。カソード電位を印加後は、 $E_a = +0.8\text{ V}$ 以外の条件では Cu_2O のピークが消失した。これらの結果は $+0.4\text{ V}$ より正の電位を印加することで Cu^0 が Cu_2O に酸化され、その Cu_2O はカソード電位を印加することで Cu^0 に再び還元されたことを示している。 $E_a = +0.8\text{ V}$ の条件では、 Cu_2O の結晶性が高いためにカソード電位による Cu_2O の還元が十分に起こらなかったと考えられる。アノード電位印加に対する生成物の選択性の結果(図 2b)に示されているように、 $E_a = +0.8\text{ V}$ の条件よりも $E_a = +0.6\text{ V}$ において高い CO_2 還元選択性がみられたことは、 Cu_2O が CO_2 還元活性に貢献していることを反映している。

電位ステップ法による電気化学的 CO_2 還元における CuS の想定される表面状態の変化をスキーム 1 にまとめる。カソード電位を印加している間(ステップ 1)は、 CuS 表面で CO_2 還元反応が進行し、同時に CuS 表面から一部の S 原子が脱離することで Cu^0 サイトが生成する。印加電位をアノード側に切り替えると(ステップ 2)、電解質中の OH^- が Cu^0 サイトに吸着することで $\text{Cu}(\text{OH})_2$ を形成する。アノード電位を印加し続ける(ステップ 3)ことで局所 pH が酸性になり、 H 原子が脱離することで $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が Cu_2O へと変化する。続いてカソード電位を印加することで S と O 原子が脱離し、 Cu^0 サイトを生成する。



スキーム 1 電位ステップ条件における CuS の想定される表面変化

2.4. 電位ステップ法における CuS 上での CO₂ 還元反応機構

CO₂還元反応の反応機構、CuS により生じた中間体、および反応中におけるアニオンの役割に関して知見を得るため、その場 FT-IR 分光測定を行った。電位ステップ法($E_c = -1.2$ V, $E_a = +0.6$ V, $t = 5$ s)を適用した後の CuS 電極の FT-IR スペクトルにおいて、CO₂還元中間体(*OCDO: 1360 cm⁻¹, *COO⁻: 1560 cm⁻¹, *CO_{bridge}: 1800-1935 cm⁻¹)および生成物(DCOOD: 1710 cm⁻¹)に由来するピークが検出された(図 4a)。生成物分析においては CH₄ や C₂H₄ も検出されているが、FT-IR スペクトルでは C-H 結合に由来する信号は得られなかった。これは恐らく O-C-O 振動モードと比べて C-H 振動の吸収強度が弱いことに由来すると考えられる^[39]。検出された中間体の中で、*OCDO は DCOOD のみを生成する^[40]。対照的に、*COO⁻ は表面吸着*H と反応することで HCOO⁻あるいは*CO_{bridge}を生成する。生成した*CO_{bridge}が触媒表面から脱離した際には CO が生成物として検出され、*CO_{bridge}

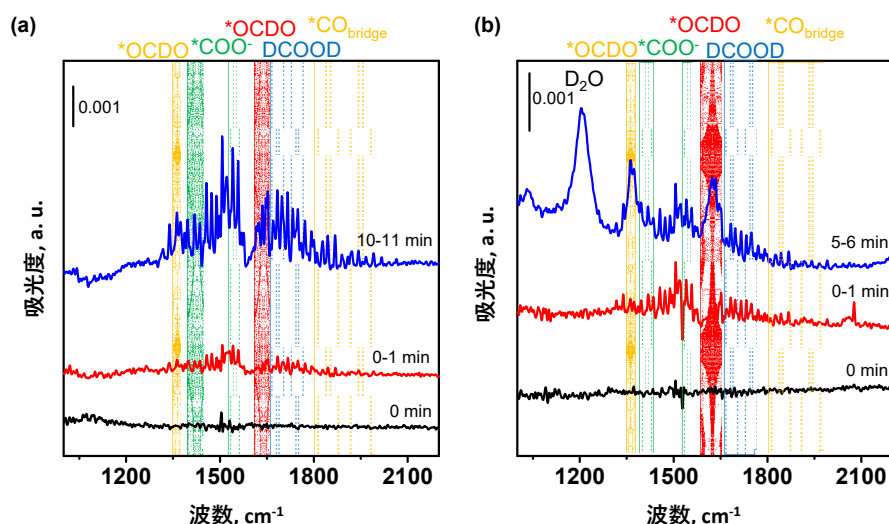
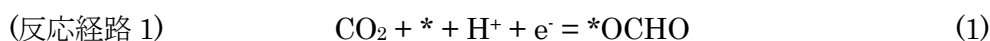


図 4 CO₂還元中における CuS 電極触媒のその場 FT-IR スペクトル
(FT-IR スペクトルは(a)電位ステップ条件下($E_c = -1.2$ V, $E_a = +0.6$ V, $t = 5$ s)
および(b)定電位条件下(-1.2 V)で得た。解放電圧下でのスペクトルを
バックグラウンドとして用いた。)

の水素化あるいは二量化が進行した際には CH₄^[41]および C₂H₄などの C2 化合物^[42]がそれぞれ生成する。これらの観測から、電位ステップ法を適用することで CuS_xO_{1-x}触媒から以下のようなメカニズムで HCOOH が生成すると考えられる：





S-添加 Cu に吸着した際には*OCHO は*COOH よりも安定であることが報告されているので^[25]、反応経路 1 が主要なプロセスであると考えられる。

表面吸着およびバルクの S の触媒活性への効果を検討するため、(1)Cu⁰ 電極、(2)S²⁻存在下での Cu⁰ 電極、および(3)CuS 電極の電気化学的 CO₂還元活性を定電位条件下で調べた(以降、(1)、(2)、(3)をそれぞれ S_{none}、S_{surface}、S_{bulk} とする)(図 5)。H₂生成に使われた電子数は S_{none} (450 μmol) < S_{surface} (1360 μmol) < S_{bulk} (1741 μmol)の順番で増加した。特に、最も高い HCOOH 生成は S_{bulk} においてみられ、CO や CH₄、C₂H₄ といった他の反応生成物は抑制されている。表面吸着 S は H-吸着サイトとして働き^[43]、S-H 結合を形成する^[19]ことが報告されている。さらに、Zhang らは S は水和した K⁺イオンと相互作用することで H₂O を分解し、表面吸着*H の生成を促進することを報告している^[44]。これらの既報から、表面の S が H⁺吸着を促進させ、H₂生成を増加させた可能性がある。したがって、S_{surface} に対して S_{bulk} の表面には多くの S が存在するため、S_{bulk} がより多くの H₂を生成したと考えられる。

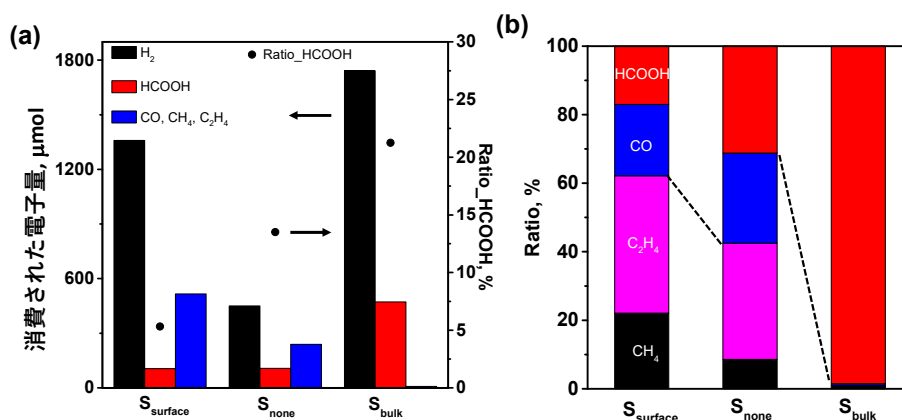


図 5 Cu⁰ 電極(S_{none})、S²⁻存在下における Cu⁰ 電極(S_{surface})、
および CuS 電極(S_{bulk})における CO₂還元生成物の選択性
(a)それぞれの生成物を得る上で消費された電子量ならびに全生成物に
対する HCOOH の比率。(b)CO₂還元生成物における各分子の比率。
CO₂還元は定電位条件(-1.2 V)で行った。)

S_{bulk} 上における CO の抑制と炭化水素の生成は格子 S 上での*CO 中間体の安定化によるものである^[43]。上で述べたように、CO と炭化水素は*CO 中間体を経由して生成される

が、これが安定化されると、これ以上還元されることが難しくなる。この説明は FT-IR において $\text{*CO}_{\text{bridge}}$ が検出された(図 4b)ものの、対応する生成物が得られなかったことと一致している。さらに、 *H が炭化水素生成に消費されないので、 *COO と *H が近接する S_{bulk} サイトに吸着する可能性が高くなり、 HCOOH 生成を向上させたと考えられる。対照的に、 $\text{S}_{\text{surface}}$ には格子の S が存在しないので、 *CO と *H が反応して炭化水素を生成する。これらの観測から、表面の S は表面吸着 *H を増加させるのに対して、バルクの S は *CO の後続反応を抑制させることで HCOOH 生成を向上させたと考えられる。

触媒活性に対する O の効果を検討するため、 Cu および Cu_2O 電極の生成物分析を行うことでそれぞれの電極の電気化学的 CO_2 還元活性を調べた(図 6)。 S とは対照的に、 O の存在は H_2 や HCOOH 生成には影響を与えなかったのに対して、炭化水素、特に C_2H_4 の生成を大きく向上させた。この現象は CO_2 還元環境下において Cu_2O が部分的に還元されることで生成した Cu^0 および Cu^+ サイトの存在に起因する^[13]。 Cu^0/Cu^+ が触媒表面に共存することで、 CO_2 の化学吸着、および Cu^0 からの逆供与電子により負に帯電した *CO と Cu^+ 上に吸着した正に帯電している *CO の間の静電相互作用による *CO の二量化が促進される^[15]。この化学吸着ならびに二量化プロセスの促進が CO_2 還元及び *CO から生成される分子の中でも C_2H_4 の選択性が向上した要因だと考えられる。したがって、格子の O は不均等な表面電荷の分布を形成することで、 C_2H_4 生成を高めている可能性がある。

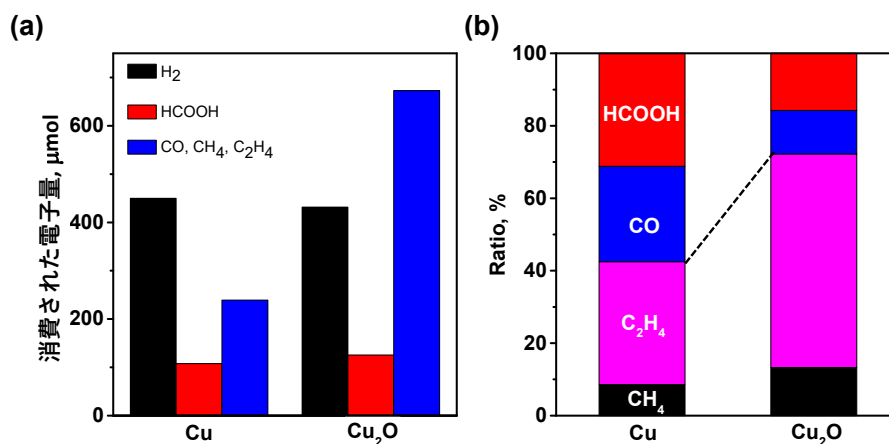
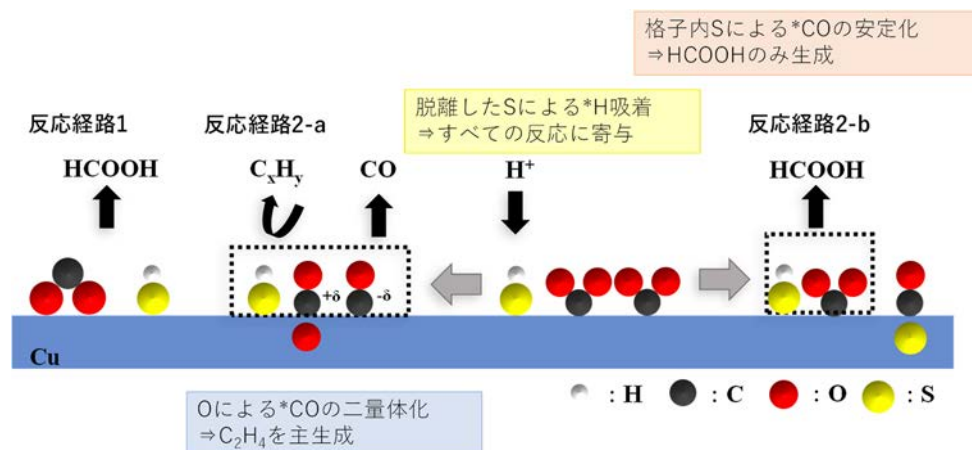


図 6 Cu^0 および Cu_2O 電極上での CO_2 還元における生成物の選択性
((a)各生成物を得る上で消費された電子量。(b) CO_2 還元生成物における各分子の割合。 CO_2 還元は定電位条件(-1.2 V)で行った。)

上記の結果から、電位ステップ法による CuS 上の CO_2 還元における想定される反応機構をスキーム 2 に示す。電位ステップ法を適用することで、 CO_2 還元は以下の 3 つの反応経路で進行する：(経路 1) O -結合 CO_2 からの HCOOH 生成；(経路 2-a) C -結合 CO_2 から生成した *COO およびその *CO 中間体への還元による CO 生成、もしくは水素化、 $\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O}$

界面における二量化それぞれによる CH_4 、 C_2H_4 生成；(経路 2-b)* COO^- の水素化による HCOOH 生成。それぞれの反応経路において、脱離した S は吸着*H の生成、および H_2 発生を促進する。対照的に、バルクの S の存在は*CO 種を安定化させ、経路 2-b を抑制する。



スキーム 2 電位ステップ法による CuS 上での
 CO_2 還元における想定される反応機構

3. 結言

本研究では、CuS 電極触媒に電位ステップ法を適用することで CO_2 還元反応におけるアニオンの役割を検討した。このアプローチにより、通常の設定電位条件下と比べて CO_2 還元、特に HCOOH の選択性が、3 倍向上した。電位ステップ法においてカソード電位を印加した際には一部の S が脱離することで Cu^0 サイトが生成し、これはアノード電位を印加することで Cu_2O に酸化される。引き続きカソード電位を印加することで Cu_2O は Cu^0 に再還元される。 CO_2 還元の反応機構においては、バルクの S が*CO を安定化させることで後続反応を抑制し、一方で表面吸着 S は*H の供給を促進することで CO_2 還元活性を向上させていると考えられる。本研究の成果は電位ステップ法においてはそれぞれのアニオンが CO_2 還元の選択性を制御する上で特定の役割を果たしていることを示しており、今後高い選択性を有する電極触媒を開発する上で重要な知見を与えると考えられる。

謝辞

本研究は 2023 年度の公益財団法人 JFE21 世紀財団の技術研究助成により行われました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] S. Garg, M. Li, A. Z. Weber, L. Ge, L. Li, V. Rudolph, G. Wang, T. E. Rufford, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 1511–1544.

- [2] X. Hong, K. Chan, C. Tsai, J. K. Nørskov, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4428–4437.
- [3] A. N. El Aisnada, M. Miyauchi, M. Liu, A. Yamaguchi, *Mater. Reports Energy* **2023**, *3*, 100190.
- [4] G. Nogami, Y. Aikoh, R. Shiratsuchi, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1037–1041.
- [5] R. M. Arán-Ais, F. Scholten, S. Kunze, R. Rizo, B. Roldan Cuenya, *Nat. Energy* **2020**, *5*, 317–325.
- [6] J. F. Huang, Y. C. Wu, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 6352–6359.
- [7] J. Yano, S. Yamasaki, *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *38*, 1721–1726.
- [8] R. Shiratsuchi, Y. Aikoh, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 3479–3482.
- [9] A. R. Woldu, P. Talebi, A. G. Yohannes, J. Xu, X. Wu, S. Siahrostami, L. Hu, X. Huang, *Angew. Chemie* **2023**, *135*, DOI 10.1002/ange.202301621.
- [10] C. Kim, L. C. Weng, A. T. Bell, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 12403–12413.
- [11] K. W. Kimura, R. Casebolt, J. Cimada Dasilva, E. Kauffman, J. Kim, T. A. Dunbar, C. J. Pollock, J. Suntivich, T. Hanrath, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8632–8639.
- [12] N. Gupta, M. Gattrell, B. MacDougall, *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 161–172.
- [13] Y. Yang, A. He, H. Li, Q. Zou, Z. Liu, C. Tao, J. Du, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 12942–12953.
- [14] H. Jung, S. Y. Lee, C. W. Lee, M. K. Cho, D. H. Won, C. Kim, H. S. Oh, B. K. Min, Y. J. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4624–4633.
- [15] H. Xiao, W. A. Goddard, T. Cheng, Y. Liu, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2017**, 201702405.
- [16] B. Kumar, J. P. Brian, V. Atla, S. Kumari, K. A. Bertram, R. T. White, J. M. Spurgeon, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4739–4745.
- [17] K. W. Kimura, K. E. Fritz, J. Kim, J. Suntivich, H. D. Abruña, T. Hanrath, *ChemSusChem* **2018**, *11*, 1781–1786.
- [18] J. Timoshenko, A. Bergmann, C. Rettenmaier, A. Herzog, R. M. Arán-Ais, H. S. Jeon, F. T. Haase, U. Hejral, P. Grosse, S. Köhl, E. M. Davis, J. Tian, O. Magnussen, B. Roldan Cuenya, *Nat. Catal.* **2022**, *5*, 259–267.
- [19] R. García-Muelas, F. Dattila, T. Shinagawa, A. J. Martín, J. Pérez-Ramírez, N. López, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 7153–7159.
- [20] H. Dehghani, D. Bogdanovic, *Resour. Policy* **2018**, *55*, 55–61.
- [21] K. Krishnamoorthy, G. K. Veerasubramani, A. N. Rao, S. J. Kim, *Mater. Res. Express* **2014**, *1*, DOI 10.1088/2053-1591/1/3/035006.
- [22] I. Sarasamreen, S. Shajahan, S. A. Kumar, M. A. Haija, R. Ramesh, P. M. Anbarasan, *Diam. Relat. Mater.* **2023**, *140*, 110453.
- [23] Z. Hosseinpour, A. Scarpellini, S. Najafishirtari, S. Marras, M. Colombo, A. Alemi, M. De Volder, C. George, V. Lesnyak, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 3418–3424.

- [24] T. Shinagawa, G. O. Larrazábal, A. J. Martín, F. Krumeich, J. Pérez-Ramírez, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 837–844.
- [25] Y. Deng, Y. Huang, D. Ren, A. D. Handoko, Z. W. Seh, P. Hirunsit, B. S. Yeo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 28572–28581.
- [26] A. Yamaguchi, K. Arai, A. N. El Aisnada, J. E. Lee, N. Kitadai, R. Nakamura, M. Miyauchi, *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 2772–2779.
- [27] B. Pejjai, M. Reddivari, T. R. R. Kotte, *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *239*, 122030.
- [28] R. Rajaram, M. Kiruba, C. Suresh, J. Mathiyarasu, S. Kumaran, R. Kumaresan, *Microchim. Acta* **2020**, *187*, DOI 10.1007/s00604-020-04300-z.
- [29] N. Karikalan, R. Karthik, S. M. Chen, C. Karuppiyah, A. Elangovan, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–10.
- [30] W. Fu, M. Liu, F. Xue, X. Wang, Z. Diao, L. Guo, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 80361–80367.
- [31] F. Li, J. Wu, Q. Qin, Z. Li, X. Huang, *Powder Technol.* **2010**, *198*, 267–274.
- [32] T. Shinagawa, G. O. Larrazábal, A. J. Martín, F. Krumeich, J. Pérez-Ramírez, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 837–844.
- [33] S. Nitopi, E. Bertheussen, S. B. Scott, X. Liu, A. K. Engstfeld, S. Horch, B. Seger, I. E. L. Stephens, K. Chan, C. Hahn, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, I. Chorkendorff, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 7610–7672.
- [34] S. K. Chawla, N. Sankarraman, J. H. Payer, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1992**, *61*, 1–18.
- [35] J. Chen, Y. Tu, Y. Zou, X. Li, J. Jiang, *Mater. Lett.* **2021**, *284*, 128919.
- [36] S. Wang, T. Kou, J. B. Varley, S. A. Akhade, S. E. Weitzner, S. E. Baker, E. B. Duoss, Y. Li, *ACS Mater. Lett.* **2021**, *3*, 100–109.
- [37] S. Liang, J. Xiao, T. Zhang, Y. Zheng, Q. Wang, B. Liu, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2023**, *62*, DOI 10.1002/anie.202310740.
- [38] N. Gupta, M. Gattrell, B. MacDougall, *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 161–172.
- [39] M. Moradzaman, G. Mul, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8049–8057.
- [40] G. Iijima, T. Inomata, H. Yamaguchi, M. Ito, H. Masuda, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 6305–6319.
- [41] R. Kortlever, J. Shen, K. J. P. Schouten, F. Calle-Vallejo, M. T. M. Koper, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4073–4082.
- [42] Y. Gao, Q. Wu, X. Liang, Z. Wang, Z. Zheng, P. Wang, Y. Liu, Y. Dai, M. H. Whangbo, B. Huang, *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 1–7.
- [43] D. Liu, Y. Liu, M. Li, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 6145–6153.
- [44] J. Zhang, T. Fan, P. Huang, X. Lian, Y. Guo, Z. Chen, X. Yi, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 1–12.