最近の研究

# ステンレス鋼上へのナノ構造触媒層の形成と アルカリ水電解用酸素発生電極への応用

### 1. はじめに

この度は、村上奨励賞という大変身に余る名誉ある賞を授 与頂き心より感謝の意を表したい. 著者は燃料電池用白金触 媒をはじめ、二酸化炭素電解用触媒、水電解用貴金属酸化物 触媒などの電気化学的エネルギー変換デバイスに用いる電極 触媒を対象として、真空蒸着法により作製した単結晶薄膜モ デル触媒を用いた基礎研究を行なってきた(1)-(4). 触媒反応 は材料最表面の原子上で起こる化学反応であるため、触媒活 性と表面構造の関係を理解する上で単結晶モデル触媒は極め て重要なツールとなる、このような比較的実用材料から離れ た研究を推進する一方で、基礎研究を通じて得られた表面科 学的知見を活かし、ステンレス鋼の表面構造や化学組成を制 御することにより水電解用電極として機能させる、実用を指 向した研究開発を行なってきた.本誌読者の多くにとってス テンレス鋼はなじみ深い材料であり、主な用途における機械 特性や腐食特性については広く知られているが、水電解用電 極としての特性は未だ明らかになっていない点が多く、実用 化に向け課題が山積している.本稿では、ステンレス鋼のア ルカリ水電解用酸素発生電極への応用に関する研究につい て,著者らの最近の成果を中心に概説する.

#### 2. 水電解法による水素製造と電極材料

二酸化炭素に代表される温室効果ガスの排出量削減,エネ ルギー資源の枯渇および偏在の世界的課題を背景として,次 世代のエネルギー源として水素が注目されている.太陽電池 や風力発電などの再生可能エネルギーに由来する電力を用い て水電解法により製造される水素は"グリーン水素"と呼ば **轟 直 人\*** 

れ、製造時に二酸化炭素の排出をほとんど伴わないクリーン エネルギーとして化学工業、鉄鋼業、モビリティなど様々な 分野への活用が期待されている<sup>(5)(6)</sup>.

室温近くで動作する水電解法はプロトン交換膜型水電解 (PEMWE),アルカリ水電解(AWE),アニオン交換膜型水 電解(AEMWE)に大別される<sup>(7)</sup>.PEMWE は小型化,大電 流密度での電解が可能であることを特徴とするが,強酸環境 であるため触媒に貴金属を必要とする.一方,AWE は PEMWE に対し電解スタックが大型ではあるが,強アルカ リ環境であるため触媒・電極をはじめとした多くの部材に卑 金属を利用できるため,スタックコストに優れる<sup>(8)</sup>. AEMWE は小型化可能かつ卑金属触媒が利用可能という PEMWE とAWE の両者の利点を併せ持つことから次世代 の水電解法として期待されているが,電解質膜などに課題が あり,市販装置は一部のスタートアップに留まる<sup>(9)</sup>.

水電解反応はカソードで進行する水素発生反応(HER)に 対しアノードで進行する酸素発生反応(OER)の過電圧が大 きいため、水素製造のエネルギー効率を高めるためには、高 活性な OER 触媒の開発が鍵を握る.現在の商用 AWE に使 用されている電極は純 Ni メッシュもしくは Ni メッシュに NiCo 酸化物などの卑金属酸化物触媒を塗布したものであ る<sup>(8)(10)</sup>.これらの Ni 基材料は長らく実用電極として用いら れてきたが、グリーン水素製造の低コスト化に向け、より OER 過電圧が小さい材料の開発が求められている.これま で金属・合金<sup>(11)(12)</sup>、酸化物<sup>(1)(13)</sup>、水酸化物<sup>(14)(15)</sup>、硫化 物<sup>(16)(17)</sup>などの OER 触媒が報告されており、これらの多く はメッシュ状、多孔体状の Ni 集電体に担持して評価されて いる.

近年,ステンレス鋼が従来のNi基電極を代替するアノー ド用電極材料として注目されている(図1)<sup>(18)-(21)</sup>.特に,構

Fabrication of Nanostructured Catalyst Layers on Stainless Steel and Its Application to the Oxygen Evolution Electrode for Alkaline Water Electrolysis; Naoto Todoroki (Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, Sendai)

Keywords: stainless steel, alkaline water electrolysis, oxygen evolution reaction, catalyst layer, surface treatment, renewable energy 2023年2月21日受理[doi:10.2320/materia.62.368]

<sup>\*</sup> 東北大学大学院環境科学研究科;准教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)



図1 アルカリ水電解の模式図とステンレス鋼電極の特徴.(オンラインカラー)

成元素としてNiを含むオーステナイト系ステンレス鋼が AWE アノードの強アルカリ,高電位環境での耐食性の面か ら好ましく,304鋼,316鋼を中心として集電体電極として 用いられている<sup>(18)(20)(22)(23)</sup>.更に,オーステナイトステン レス鋼は化学的および電気化学的な表面処理によりNiFe 水 酸化物などの高活性な触媒層を生成することから,触媒合成 のための前駆体としても検討されている<sup>(24)-(28)</sup>.近年,様 々な表面処理法によるステンレス鋼表面への触媒層形成,そ のOER 活性の起源に関する報告があり,この分野の進展は 著しい.また,AWE 用電極では,実用環境を想定した高電 流密度での長期電解試験<sup>(29)</sup>や再生可能エネルギー由来の変 動電力を用いた際の加速劣化試験が重要視されている が<sup>(30)</sup>,ステンレス鋼電極についてもこれらの実用模擬環境 下での耐久性が報告され始めている<sup>(22)(25)(31)</sup>.

次項より,ステンレス鋼上への触媒層形成とその高い OER活性の起源について概説し,その後実用模擬環境下で の耐久性について述べる.最後に,今後の課題についてまと める.

# 3. ステンレス鋼上に生成する触媒層の高い酸素発生 反応活性の起源

アルカリ水電解用アノードとして広く検討されているオー ステナイト系ステンレス鋼はNiを含有し,その組成は鋼種 に応じて4-20 mass%程度と幅がある.Niはアルカリ環境 で水酸化物もしくはオキシ水酸化物として安定であるため, 化学的・電気化学的処理によりオーステナイト系ステンレス 鋼を前駆体として触媒層を形成する際に,酸化皮膜として残 存する.このとき,Feなどのステンレス鋼構成元素が酸化 皮膜中に取り込まれ高活性触媒層として機能することが知ら れている<sup>(22)(24)(32)</sup>.

NiFeの両者を含む化合物,特にNiFe層状水酸化物 (NiFe-LDH,図2(a))は極めて高いOER活性を示す化合 物として知られており,これまで数多くの報告例があ る<sup>(14)(33)-(35)</sup>.現在,金属水酸化物や酸化物上における強ア ルカリ環境下での酸素発生反応は図2(b)に示す金属サイト 上での吸着物の酸化による adsorbate evolution mechanism

(AEM)もしくは水酸化物中の格子酸素が関与する latticeoxygen participation mechanism (LOM)によって進行すると 考えられている<sup>(14)(33)</sup>. AEM で進行する OER では, Ni に 隣接した Fe 原子の直上サイト (on-top) もしくは Ni と Fe の 隙間サイト(bridge)が低い OER 過電圧(高い OER 活性)を 示すことが第一原理計算によって示唆されている<sup>(36)</sup>.この ため,NiFe 水酸化物の触媒活性はNiとFe の原子比に強く 影響される<sup>(24) (32) (35)</sup>.近年, Zhang らは y 相を有する NiFe-LDH では基底面である(001)に対し、シート状構造の エッジに相当する(010), (100), (210)面で低い OER 過電圧 を示すことを第一原理計算で予測し(図2(c), (d)),実際に エッジサイトの割合を増加させることにより NiFe-LDH の 高活性化に成功した<sup>(37)</sup>.一方, Dionigi らは y 相 NiFe-LDH のエッジサイトでは LOM で OER が進行すると報告 している<sup>(14)</sup>. LOM の律速段階は吸着 OH が吸着 O に酸化 する素過程であり、Ni とFe が隣接した bridge サイトで OER が高活性化することが予測されている.いずれのメカ ニズムで OER が進行するにせよ, NiFe 水酸化物系触媒の OER 活性には金属元素の組成やミクロ構造が大きく影響す ることから、表面処理によるステンレス鋼上への触媒層形成 においてもこれらの要素の制御が高い OER 活性の発現に繋 がることが示唆される.

#### 4. 表面処理によるステンレス鋼上への触媒層形成

触媒層形成のための表面処理法は研究者によって様々であ るが、代表的な手法として酸・アルカリ中でのエッチングや 雰囲気ガス中での熱処理などの化学処理法とカソード・アノ ード分極などの電気化学処理法が挙げられる。例えば、 Zhong らは316鋼板を出発物質として用い、アンモニア水溶 液中での水熱処理により表面を腐食させ、その後電気化学的 な酸化処理により腐食表面を活性化させ、触媒層を作製し、 OER 特性を評価した<sup>(38)</sup>.腐食および活性化処理の両方を施 した試料はこれら単独の処理を施した試料に対し高活性であ り、腐食処理による高表面積化と電気化学酸化処理による活 性化が高活性触媒層形成に有効であることを示している.

一方、電気化学処理のみでもステンレス鋼上に高活性な触



図2 (a) NiFe 層状複水酸化物(NiFe-LDH)の結晶構造.(b) 強アルカリ電解液中における酸素発生反応の反応機構の一例(図中 赤字のMおよび赤点線の丸はそれぞれ金属元素サイト,酸素空孔サイトを示す):Adsorbate Evolution Mechanism (AEM, 左)とLattice-Oxygen participation Mechanism (LOM, 右).(c) AEM で酸素発生反応が進行する際のNiFe-LDH 触媒の火山型活性序列.(d) 第一原理計算で求めた OER 過電圧と反応中間体の標準生成自由エネルギー変化の差分 の関係<sup>(37)</sup>.Wiley-VCH より許可を得て転載.(オンラインカラー)

媒層を形成することが可能である. 我々の研究グループでは, 316鋼を出発材料に用い, 75℃の1M KOH 溶液中で30 mA cm<sup>-2</sup>の条件で定電流密度電解による電気化学的表面酸化処 理を行い、特異なナノ構造を有する触媒層を形成することに 成功した<sup>(32)</sup>.5時間の電気化学処理を施した試料の断面 STEM 像を図3(a)に示す. 厚さ30nm 程度の緻密なバッ ファ層を介し、太さ3-5 nm、長さ約50 nm のナノファイバ 状組織が形成されている. 高分解能電子顕微鏡像より, ナノ ファイバ組織の格子縞の間隔は NiFe LDH の面間隔に一致 した(図3(b)). また, STEM-EDS 分析から, ナノファイ バに含まれる金属元素はNi, Feのみであり、ステンレス鋼 の主要添加元素である Cr, Mn は含まれていないことがわか った.ナノファイバ層を形成したステンレス鋼電極の酸素発 生反応特性を評価したところ,処理時間が増加するにつれ 徐々に OER 過電圧が低下し,高活性化した.電気化学的処 理を施した316鋼試料は、標準触媒として用いられるイリジ ウム酸化物(IrOx)<sup>(39)</sup>や他研究者が報告したステンレス鋼電 極(316SS)<sup>(27)(40)</sup>の値よりも 50 mV 以上低い過電圧であった (図3(c)). 更に,最も高活性な酸素発生触媒の1つである NiFe-LDH<sup>(41)</sup>に匹敵した.以上より, 簡易な電気化学処理 により316鋼上に高い酸素発生活性を有するナノ構造触媒層 を形成できることが示された.

電気化学処理によるナノファイバ層の形成メカニズムを (図4)に模式図で示す.本処理条件では,CrやFe,Mnがス テンレス鋼中から選択的に溶出する.このとき,Niは水酸 化物もしくはオキシ水酸化物が安定であるため,処理時に (オキシ)水酸化物として酸化析出し,ステンレス鋼表面に残 存する.一方で,Feの多くは溶出するものの,ナノファイ バ層中に含まれていることから,その一部はNi水酸化物中



に取り込まれるようにして存在すると考えられる.最後に, 処理中には電極表面より微細な酸素ガスの気泡が生成してお り,これにより析出する水酸化物の間にナノスケールのギャ ップを生成し,垂直配向したナノファイバ組織が形成されて いると推測される.この電気化学処理は303鋼や310S 鋼な どのオーステナイト系ステンレス鋼にも有効であり,基板 Fe/Ni 比に依存した組成を有するナノ構造触媒層が生成する ことがわかっている<sup>(24)</sup>.



図4 電気化学的酸化処理による SS 表面へのナノファイバ構造形成過程の模式図<sup>(32)</sup>. ACS より許可を得て転載.(オンラインカラー)

# 高電流密度電解におけるステンレス鋼電極の耐久 性

水素製造速度を考慮すると、アルカリ水電解は400 mA cm<sup>-2</sup>以上の電流密度で電解反応を進行させることが望ましい<sup>(8)</sup>.これまで多くのアルカリ水電解用触媒の報告の多くでは数十 mA cm<sup>-2</sup> 程度の比較的低い電流密度領域でしか活性、耐久性を評価していなかったが、近年は実用に近い400-1000 mA cm<sup>-2</sup> の高電流密度で評価する例が報告され始めている<sup>(17)(42)(43)</sup>.一方、表面処理により触媒層形成したステンレス鋼電極については、そのほとんどは10 mA cm<sup>-2</sup> 程度の低電流密度で耐久性が評価されており<sup>(44)-(47)</sup>,AWE アノードとしての実用化に向け、高電流密度での耐久性評価が求められる.

我々は、NiFe 水酸化物/酸化物ナノ構造触媒層を形成した 316鋼(図 3(a))について、20℃および75℃の1 M KOH 中で、 400 mA cm<sup>-2</sup> での定電流密度電解試験を行なった.図5(a) に示す通り、20 h の電解において、電解初期を除きほぼ一 定の電位を保持しており、安定して電解ができていることが わかる.電解前後での分極曲線の比較から、20℃および 75℃試験後に 100 mA cm<sup>-2</sup> での過電圧がそれぞれ 30 mV, 80 mV 上昇しているものの、継続的な電解が困難になるほ どの顕著な劣化は見られなかった(図5(b)).しかしなが ら、図5(c)に示す電解前後の断面 STEM 像から明らかなよ うに、電解後には触媒層の厚さが減少し、ナノファイバ構造 の空隙が増加している.よって、20 h の高電流密度電解中 に激しい気泡生成による触媒層の物理的脱着や電気化学的な酸化溶出が起こったと考えられ,高電流密度電解時には触媒層の耐久性に課題がある.最近,Xiaoらは304鋼を出発物質として用い,表面をセレン化した後,電気化学的酸化処理により作製したSeドープNiFe水酸化物触媒層が高いOER活性を示すことを報告した<sup>(48)</sup>.更に,500 mA cm<sup>-2</sup>,95 hの定電流密度電解においてほぼ一定の電位を維持しており,NiFe 水酸化物へのSe ドーピングがOER 活性と耐久性の向上に有効な手法であることが示唆される.

# 6. 再生可能エネルギー由来の変動電力がステンレス 鋼電極に及ぼす影響

グリーン水素の製造を念頭に,水電解装置は再生可能エネ ルギー由来の電力を用いた運転が想定されている.再生可能 エネルギーは気候に応じて発電電力量が変動することから, 投入する変動電力に対する応答性が水電解装置には求められ る<sup>(49)</sup>.また,アルカリ水電解では変動電力使用時に起きる 装置の起動停止に起因した逆電流現象により電極および触媒 材料が著しく劣化することが知られている<sup>(50)</sup>.このため, 市販のアルカリ水電解装置は起動停止時に電極電位を電解反 応の開始電位近くに維持するための微弱な電流(保護電流)を 流すように設計されている.しかしながら,保護電流の使用 は設備コストの増大に繋がるため,保護電流を必要としな い,すなわち逆電流耐性の高い電極・触媒材料の開発が進め られている<sup>(30)</sup>.これまで,変動電力がアノード性能におよ ぼす影響は主にNi電極やNi系触媒層について調査されて



図5 (a) 400 mA cm<sup>-2</sup> で定電流密度電解試験を行なった際の OER 過電圧の変化. (b) 試験前後に溶液温度20℃で測定した分極 曲線の変化. 挿入図: 分極曲線から見積もった 400 mA cm<sup>-2</sup> の OER 過電圧. (c) 試験前後の断面 STEM 像<sup>(32)</sup>. ACS よ り許可を得て転載. (オンラインカラー)



図 6 (a) NiFe-HyO<sub>x</sub>/SS および Ni の電位サイクル試験における OER 過電圧の推移. (b) 試験後 NiFe-HyO<sub>x</sub>/3SS 試料の断面 STEM 像. (c) (b) の最表面近傍拡大像<sup>(25)</sup>. Elsevier より許可を得て転載. (オンラインカラー)

きた<sup>(30)</sup>が,ステンレス鋼電極については検討されていなかった.

我々は NiFe 水酸化物/酸化物ナノ構造触媒層を形成した 316鋼電極(図 3(a))に対し,変動電力使用時の電位変動を模擬した 0.5 V-1.8 V間のサイクル耐久試験を行い,その際の 酸素発生過電圧の変化を調査した<sup>(25)</sup>.図6(a)に示すように Ni 電極は既報の通りサイクル数の増加にともない急激に過 電圧が上昇し,劣化した.一方,触媒層を形成した316鋼電 極は20,000サイクルまで過電圧の変化はほぼ無く,極めて安 定であることがわかる.サイクル試験後試料の断面 STEM 像を図 6(b),(c)に示す.表面処理により生成した約 50 nm 厚さのナノファイバ層が試験後に維持されていることから, 316鋼電極の高いサイクル試験耐性はナノファイバ層の高い 電気化学的安定性に起因することが示唆された.一方,ナノファイバ層と316鋼基板の間には約850 nm 厚さのアモルファス状の NiFe 水酸化物が形成されていた.よって,サイクル試験の電位変動,すなわち酸化還元の繰り返しにより基板が腐食し,腐食生成物として中間層が生成したことが推測される.この中間層中には316鋼の主要構成元素である Cr が検出されず,ほとんどが電解液に溶出したと考えられる.

Cr は強アルカリ環境下で有毒な六価クロム(CrO<sup>2-</sup>)とし て安定に存在する<sup>(51)</sup>ため,廃液処理などの観点からステン レス鋼電極の実用化に向け大きな課題となる.そこで,サイ クル試験下におけるステンレス鋼の腐食挙動について基礎的 知見を得るため,各種オーステナイト系ステンレス鋼からの 金属溶出について調査した<sup>(31)</sup>. **図7**(a)に示す通り,301鋼



図7 (a) 電位サイクル試験後における各種オーステナイト系ステンレス鋼からの Fe および Cr の溶出量とステンレス鋼中 Fe/ Ni 比との関係. (b) 電位サイクル試験を施した301および310S 鋼の断面 SEM 像<sup>(31)</sup>. Elsevier より許可を得て転載. (オン ラインカラー)

から310S 鋼にかけてステンレス鋼基板中の Fe/Ni 比が小さ くなるほど Fe, Cr の溶出量が減少する傾向が見られた.更 に,図7(b),(c)に示すように,ステンレス鋼基板中の301 鋼ではクラックやボイドを多く伴う5µm 程度の Fe リッチ な水酸化物および酸化物で構成される被膜が生成したのに対 し,310S 鋼ではナノ孔を有する Ni リッチな水酸化物被膜 が生成しており,その厚さは1µm 程度であった.このこと から,ステンレス鋼種の違いによる金属溶出量の違いは,鋼 中の Fe/Ni 比に依存した腐食生成物として生成する被膜の ミクロ構造の違いに起因することが示唆された.よって,被 膜形成過程の理解が変動電力下での腐食抑制に向け重要であ ると考えられる.

#### 7. まとめと今後の展望

本稿ではアルカリ水電解のアノードとして検討されている ステンレス鋼電極について、最近の研究結果、特に触媒層形 成のための表面処理法,実用模擬環境での耐久性に着目した 著者らの研究を中心に概説した.ナノ構造触媒層を形成した オーステナイト系ステンレス鋼電極は従来のNi系電極に対 し大幅に低い酸素発生過電圧を示すことから、アルカリ水電 解による水素製造コストの低減に向け、有望なアノード材料 であるといえる.一方,再生可能エネルギー由来の変動電力 使用を模擬した電解環境ではステンレス鋼基板の腐食が激し く進行することが著者らの研究から明らかになった.したが って、ステンレス鋼をアノード材料として用いたアルカリ水 電解によるグリーン水素製造を実現するためには、変動電力 下でのステンレス鋼の腐食機構を明らかにする必要がある. その上で、表面に形成した触媒層が酸素発生反応に対する高 い活性および酸素発生環境における高い耐食性を有し、かつ 基板の腐食進行を妨げる被膜の開発が望まれる.

水電解法による工業的水素製造は100年近く前に開始され ているが,再生可能エネルギー由来の電力を用いたグリーン 水素製造の技術開発は近年始まったばかりであり,課題が山 積している.本稿で述べたステンレス鋼電極に限らず,水電 解水素製造装置には触媒,電解質膜,セパレーター<sup>(8) (52) (53)</sup> など,新規材料開発によるブレークスルーを起こせる研究開 発対象が数多くある.一若手研究者の立場から僭越ではある が、水素エネルギーの普及、ひいてはカーボンニュートラル の実現に向け、多くの材料科学者が本分野に参入し、水電解 技術が飛躍的に発展することを願い、本稿を閉じる.

本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO),科研費基盤研究(B)21H01661,トヨタモビリティ基金「水素社会実現のための革新研究助成」の助成により 実施した.関係各位に感謝申し上げる.

## 文 献

- (1) N. Todoroki, H. Tsurumaki, A. Shinomiya and T. Wadayama: Electrochem. Sci. Adv., (2022), e2200007.
- (2) N. Todoroki, H. Tei, H. Tsurumaki, T. Miyakawa, T. Inoue and T. Wadayama: ACS Catal., 9(2019), 1383–1388.
- (3) M. Asano, R. Kawamura, R. Sasakawa, N. Todoroki and T. Wadayama: ACS Catal., 6(2016), 5285–5289.
- (4) N. Todoroki, Y. Iijima, R. Takahashi, Y. Asakimori and T. Wadayama: J. Electrochem. Soc., 160 (2013), F591–F596.
- (5) A. Velazquez Abad and P. E. Dodds: Energy Policy, **138** (2020), 111300.
- (6) A. H. Schrotenboer, A. A. T. Veenstra, M. A. J. uit het Broek and E. Ursavas: Renew. Sust. Energ. Rev., 168(2022), 112744.
- D. Li, E. J. Park, W. Zhu, Q. Shi, Y. Zhou, H. Tian, Y. Lin, A. Serov, B. Zulevi, E. D. Baca, C. Fujimoto, H. T. Chung and Y. S. Kim: Nat. Energ., 5(2020), 378–385.
- (8) M. David, C. Ocampo-Martínez and R. Sánchez-Peña: J. Energy Storage, 23 (2019), 392–403.
- (9) Q. Xu, L. Zhang, J. Zhang, J. Wang, Y. Hu, H. Jiang and C. Li: EnergyChem., 4(2022), 100087.
- (10) A. Abdel Haleem, K. Nagasawa, Y. Kuroda, Y. Nishiki, A. Zaenal and S. Mitsushima: Electrochemistry, 89(2021), 186–191.
- (11) P. Zhang, L. Li, D. Nordlund, H. Chen, L. Fan, B. Zhang, X. Sheng, Q. Daniel and L. Sun: Nat. Commun., 9(2018), 381.
- (12) J. Park, J. Kim, Y. Yang, D. Yoon, H. Baik, S. Haam, H. Yang and K. Lee: Adv. Sci., 3(2016), 1500252.
- (13) A. R. Burton, R. Paudel, B. Matthews, M. Sassi, S. R. Spurgeon, B. H. Farnum and R. B. Comes: J. Mater. Chem. A, 10(2022), 1909–1918.
- (14) F. Dionigi, et al.: Nat. Commun., 11(2020), 2522.
- (15) N. Todoroki and T. Wadayama: ECS Trans., 86(2018), 569-
- 574. (16) C. Xuan, W. Lei, J. Wang, T. Zhao, C. Lai, Y. Zhu, Y. Sun and

D. Wang: J. Mater. Chem. A, 7(2019), 12350–12357.

- (17) Q. Ji, Y. Kong, H. Tan, H. Duan, N. Li, B. Tang, Y. Wang, S. Feng, L. Lv, C. Wang, F. Hu, W. Zhang, L. Cai and W. Yan: ACS Catal., **12**(2022), 4318–4326.
- (18) T. Xiong, X. Yao, Z. Zhu, R. Xiao, Y. W. Hu, Y. Huang, S. Zhang and M. J. T. Balogun: Small, 18(2022), e2105331.
- (19) J. Shen, M. Wang, L. Zhao, J. Jiang, H. Liu and J. Liu: ACS Appl. Mater., **10**(2018), 8786–8796.
- (20) Q. Zhang, H. Zhong, F. Meng, D. Bao, X. Zhang and X. Wei: Nano Research, 11(2018), 1294–1300.
- (21) N. Todoroki and T. Wadayama: Mater. Trans., 64(2023) https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-MH2022002advpub
- (22) S. Cartagena and J. A. Calderón: Corros. Sci., 205(2022), 110437.
- (23) J. S. Chen, J. Ren, M. Shalom, T. Fellinger and M. Antonietti: ACS Appl. Mater., 8(2016), 5509–5516.
- (24) N. Todoroki, A. Shinomiya and T. Wadayama: Electrocatalysis, 13(2022), 116–125.
- (25) N. Todoroki and T. Wadayama: Electrochem. Commun., **122** (2021), 106902.
- (26) Y. Lyu, R. Wang, L. Tao, Y. Zou, H. Zhou, T. Liu, Y. Zhou, J. Huo, S. P. Jiang, J. Zheng and S. Wang: Appl. Catal., B, 248 (2019), 277–285.
- (27) X. Huang, S. Chang, W. S. V. Lee, J. Ding and J. M. Xue: J. Mater. Chem. A, 5(2017), 18176–18182.
- (28) H. Schäfer, S. M. Beladi–Mousavi, L. Walder, J. Wollschläger, O. Kuschel, S. Ichilmann, S. Sadaf, M. Steinhart, K. Küpper and L. Schneider: ACS Catal., 5 (2015), 2671–2680.
- (29) T. Kou, S. Wang and Y. Li: ACS Mater. Lett., 3(2021), 224– 234.
- (30) H. Kojima, K. Nagasawa, N. Todoroki, Y. Ito, T. Matsui and R. Nakajima: Int. J. Hydrog. Energy, 48(2023), 4572–4593.
- (31) N. Todoroki and T. Wadayama: Int. J. Hydrog. Energy, 47 (2022), 32753–32762.
- (32) N. Todoroki and T. Wadayama: ACS Appl. Mater., 11(2019), 44161–44169.
- (33) J. F. de Araújo, F. Dionigi, T. Merzdorf, H.-S. Oh and P. Strasser: Angew. Chem. Int. Ed., 60 (2021), 14981–14988.
- (34) M. Etzi Coller Pascuzzi, A. J. W. Man, A. Goryachev, J. P. Hofmann and E. J. M. Hensen: Catal. Sci. Technol., 10(2020), 5593–5601.
- (35) D. Xu, M. B. Stevens, Y. Rui, G. DeLuca, S. W. Boettcher, E. Reichmanis, Y. Li, Q. Zhang and H. Wang: Electrochim. Acta, 265 (2018), 10–18.
- (36) D. Friebel, M. W. Louie, M. Bajdich, K. E. Sanwald, Y. Cai, A. M. Wise, M.-J. Cheng, D. Sokaras, T.-C. Weng, R. Alonso-Mori, R. C. Davis, J. R. Bargar, J. K. Nørskov, A. Nilsson and A. T. Bell: J. Am. Chem. Soc., **137** (2015), 1305–1313.
- (37) Z. Zhang, C. Wang, X. Ma, F. Liu, H. Xiao, J. Zhang, Z. Lin

and Z. Hao: Small, 17(2021), 2103785.

- (38) H. Zhong, J. Wang, F. Meng and X. Zhang: Angew. Chem. Int. Ed., 55 (2016), 9937–9941.
- (39) C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters and T. F. Jaramillo: J. Am. Chem. Soc., 137 (2015), 4347–4357.
- (40) F. Yu, F. Li and L. Sun: Int. J. Hydrog. Energy, 41(2016), 5230–5233.
- (41) Q. Zhou, Y. Chen, G. Zhao, Y. Lin, Z. Yu, X. Xu, X. Wang, H. K. Liu, W. Sun and S. X. Dou: ACS Catal., 8(2018), 5382– 5390.
- (42) Z. Wang, G. Qian, T. Yu, J. Chen, F. Shen, L. Luo, Y. Zou and S. Yin: Chem. Eng., 434(2022), 134669.
- (43) K. Zheng, J. Ren, X. Li, G. Li, L. Jiao and C. Xu: Chem. Eng., 441(2022), 136031.
- (44) M. H. Han, Y.-J. Ko, S. Y. Lee, C. Lim, W. H. Lee, M. W. Pin, J. H. Koh, J. Kim, W. Kim, B. K. Min and H.-S. Oh: J. Power Sources, **521** (2022), 230953.
- (45) A. K. Gomaa, B. S. Shaheen, G. E. Khedr, A. M. Mokhtar and N. K. Allam: Energy & Fuels, **36**(2022), 7025–7034.
- (46) G.-R. Zhang, L.-L. Shen, P. Schmatz, K. Krois and B. J. M. Etzold: J. Energy Chem., 49 (2020), 153–160.
- (47) B. Zayat, D. Mitra and S. R. Narayanan: J. Electrochem. Soc., 167 (2020), 114513.
- (48) Y. Xiao, T. Hu, X. Zhao, F. X. Hu, H. B. Yang and C. M. Li: Nano Energy, 75 (2020), 104949.
- (49) Z. Dobó and Á. B. Palotás: Int. J. Hydrog. Energy, 42(2017), 5649–5656.
- (50) Y. Uchino, T. Kobayashi, S. Hasegawa, I. Nagashima, Y. Sunada, A. Manabe, Y. Nishiki and S. Mitsushima: Electrocatalysis, 9(2018), 67–74.
- (51) E. Protopopoff and P. Marcus: J. Electrochem. Soc., 165 (2018), C433–C440.
- (52) P. Shirvanian and F. van Berkel: Electrochem. Commun., 114 (2020).
- (53) S. A. Lee, J. Kim, K. C. Kwon, S. H. Park and H. W. Jang: Carbon Neutralization, 1(2022), 26–48.



\*\*\*\*\*

2020年1月より現職

E-mail: naoto.todoroki.b1@tohoku.ac.ip

専門分野:電極触媒,水電解, CO2 電解, 燃料電池

◎水電解, CO₂電解,燃料電池などの電気化学的エ ネルギー・物質変換デバイスに用いる電極触媒材 料の研究開発に従事.

轟 直人

\*\*\*\*