

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	Mechanistic Elucidation of Oxygen Evolution Electrocatalyst Activation by Operando XAFS (オペランド XAFS による酸素生成電極触媒の活性化機構の解明)
氏 名 (Name)	SAKAI Arisu

The production and utilization of hydrogen energy are garnering increasing attention as essential components for stabilizing sustainable energy systems. Among various approaches, water electrolysis offers a promising route for hydrogen production, particularly when powered by surplus renewable electricity. However, the oxygen evolution reaction (OER), which occurs at the anode, requires significantly higher activation energy than the hydrogen evolution reaction (HER), thereby representing a major kinetic bottleneck in overall water splitting. Consequently, the development of highly active OER catalysts is crucial, alongside HER catalysts, to improve the overall efficiency of water electrolysis systems.

In recent years, transition metal-based catalysts, particularly those containing elements such as Mn and Ni, have been extensively studied for water splitting applications. Furthermore, operando characterization techniques have been actively employed to monitor changes in the electronic and structural states of catalysts during electrochemical reactions, allowing for the elucidation of reaction mechanisms. In parallel, the influence of electrolyte anions in the reaction environment—such as their potential to adsorb on catalyst surfaces and affect reaction kinetics—has become an emerging topic of interest. Understanding the dynamic behavior of catalysts under realistic operating conditions and identifying the factors that activate or deactivate catalytic sites are fundamental to designing next-generation electrocatalysts.

This dissertation investigates the catalytic mechanisms of transition metal oxide-based OER electrocatalysts, with a particular focus on structural evolution and anion adsorption under operando conditions. The study is presented in four chapters, each contributing a specific insight toward the rational design of OER catalysts.

Chapter 1 provides an overview of the societal demand for sustainable energy technologies and reviews recent progress in the development of OER catalysts. The chapter highlights advancements in operando X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy

and theoretical modeling techniques, which have enabled researchers to probe the electronic and geometric structure of catalysts under working conditions. These developments serve as the basis for the research objectives presented in this study, which aims to uncover the mechanistic roles of metal oxidation and anion adsorption in determining OER activity.

Chapter 2 focuses on the development and characterization of OER catalysts derived from natural manganese minerals, including bixbyite, manganese nodules, and rhodochrosite. The resulting catalysts— $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-MnO}_2$ , and  $\text{MnCO}_3$ —were prepared by ball milling and characterized using SEM, EDX, XRD, and XPS. Electrochemical measurements demonstrated that all three catalysts exhibited OER activity in pH 9 phosphate buffer solution. Operando Mn K-edge XAFS measurements revealed that the Mn species in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and  $\delta\text{-MnO}_2$  catalysts were oxidized under OER conditions. For the  $\text{MnCO}_3$  catalyst, operando O K-edge XAFS using the He-conversion electron yield method indicated the in situ formation of  $\text{MnO}_2$  on the catalyst surface during operation. This observation was further supported by operando UV/vis spectroscopy, which showed a gradual increase in spectral features characteristic of  $\text{MnO}_2$ . These results collectively suggest that the oxidation of Mn species and the formation of  $\text{MnO}_2$  under reaction conditions are directly related to the emergence of catalytic activity.

Chapter 3 investigates the role of electrolyte anion adsorption using Ni oxide catalysts electrodeposited from a carbonate buffer (designated as Ni-Ci catalysts). The catalysts were first electrodeposited in a  $\text{Ni}^{2+}$ -containing carbonate buffer at pH 9, and then subjected to electrochemical tests in a Ni-free carbonate buffer. OER activity was successfully confirmed. Operando XAFS measurements at the Ni K-edge revealed that the catalyst exhibited a  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -like structure under non-active potentials and transitioned to a  $\gamma\text{-NiOOH}$  structure under active OER potentials. Further operando O K-edge XAFS analysis suggested that carbonate anions were adsorbed on the catalyst surface at these active potentials. These findings indicate that the formation of  $\gamma\text{-NiOOH}$ , promoted by carbonate adsorption, is essential for creating catalytically active sites. Notably, the Ni-Ci catalysts retained their activity even in phosphate buffer solutions. Subsequent operando XAFS studies under these conditions revealed that carbonate anions remained adsorbed on the surface and continued to stabilize the  $\gamma\text{-NiOOH}$  structure. This result underscores the robustness of carbonate adsorption and highlights the significant role of electrolyte anions in modulating catalyst structure and activity.

Chapter 4 summarizes the major findings of the study and discusses future directions

for catalyst development. The results across all chapters point to two critical factors for high OER activity: the oxidation of transition metal species and the specific adsorption of electrolyte anions on the catalyst surface. In particular, the strong correlation between anion adsorption and the formation of active structures such as  $\gamma$ -NiOOH has received little attention in previous research. The insights gained here provide a new framework for understanding and optimizing catalyst behavior under reaction conditions. Moving forward, the strategic use of various electrolyte anions to induce favorable structural transitions on catalyst surfaces could offer a novel approach for designing highly efficient water splitting electrocatalysts.

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	オペランド XAFS による酸素生成電極触媒の活性化機構の解明 (Mechanistic Elucidation of Oxygen Evolution Electrocatalyst Activation by Operando XAFS)
氏 名 (Name)	坂井 ありす

水素エネルギーの生産と利用は、持続可能なエネルギーシステムを安定化させるための要素として注目されている。しかし、水の電気分解では、水素生成反応(HER)に比べて酸素生成反応(OER)で多くの活性化エネルギーを必要とする。そのため、水電解の高効率化を達成するためには、HER 触媒だけでなく OER 触媒の開発も必要不可欠である。近年、Mn や Ni など、遷移金属を材料とした水分解触媒の開発が盛んであるほか、反応下における物質の状態変化を観察し、反応メカニズムを解明するためのオペランド観測も積極的に行われている。一方、水電解における溶液中の電解質アニオンの役割についても、新たな関心と議論の対象となっている。水分解反応下の触媒の状態を分析し、触媒が高活性化する過程を理解することは、高効率な触媒開発を達成するために極めて重要である。本研究では、遷移金属酸化物を利用した OER 電極触媒に注目し、オペランド X 線吸収微細構造法(XAFS)を用いて触媒の活性が発現するメカニズムを探索した。

本学位論文は 4 つの章で構成される。以下に各章の概要を記す。

第 1 章では先行研究として、本研究の社会的背景と、近年の酸素生成触媒の開発について述べた。また、触媒の高効率化に向けて、放射光を用いた水分解反応下の触媒に対する分析や理論計算に基づく構造シミュレーションの進歩についても示し、本研究の目的を提示した。

第 2 章では、天然のマンガン鉱物であるピクスビ鉱とマンガン団塊、菱マンガン鉱に注目して、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  鉱物触媒と  $\delta\text{-MnO}_2$  鉱物触媒、 $\text{MnCO}_3$  鉱物触媒をそれぞれ開発した。これらの触媒は鉱物をボールミルで粉砕することで作製され、SEM、EDX、XRD、XPS などによるキャラクタリゼーションが行われた。電気化学測定による活性試験の結果、いずれの鉱物触媒も pH 9 のリン酸溶液中で水分解活性を示すことが確認された。 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  鉱物触媒や  $\delta\text{-MnO}_2$  鉱物触媒に対するオペランド XAFS 測定の結果、触媒反応下では触媒内の Mn 種が酸化していることが示された。また、 $\text{MnCO}_3$  鉱物触媒に対する He 転換電子収量法によるオペランド XAFS 測定の結果、反応によって触媒表面に  $\text{MnO}_2$  が生成していることが明らかになった。オペランド UV/vis 測定でも反応時間の経過により  $\text{MnO}_2$  と見られるピークの増大が見られたことから、 $\text{MnO}_2$  の生成が示された。したがって、Mn 鉱物触媒は、反応時に生じる触媒内の Mn 種の酸化が触媒活性サイトに関与していることが示唆された。

第 3 章では、炭酸バッファー中で電析させた Ni 酸化物触媒(Ni-Ci 触媒)に対してオペランド XAFS 測定を行い、触媒表面に対する電解質アニオンの吸着効果を解明した。 $\text{Ni}^{2+}$ を含む pH 9 の炭酸バッファー中で Ni-Ci 触媒薄膜を電析させた後、Ni フリーの炭酸バッファー中で電気化学活性試験を行ったところ、酸素生成電流を示すことが確認された。この Ni-Ci 触媒に対して

オペランド XAFS 測定を行い、活性電位・非活性電位における局所構造の違いを比較したところ、非活性電位では  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  構造であるのに対して、活性電位では  $\gamma\text{-NiOOH}$  構造に変化することが示された。また、酸素種に対するオペランド XAFS 測定の結果、活性電位では炭酸アニオンが触媒表面に吸着していることが示唆された。したがって、 $\text{Ni-Ci}$  触媒は、活性電位では触媒表面に炭酸アニオンが吸着し、 $\gamma\text{-NiOOH}$  構造の形成が誘起されて活性サイトとなることで触媒として機能することが明らかになった。さらに、 $\text{Ni-Ci}$  触媒は、リン酸バッファー中でも水分解活性を示した。そこでリン酸バッファー中における反応下の  $\text{Ni-Ci}$  触媒に対してもオペランド XAFS 測定を行った結果、 $\text{Ni-Ci}$  触媒はリン酸バッファー中でも触媒表面の炭酸アニオンの吸着とそれによる  $\gamma\text{-NiOOH}$  構造の形成が維持されていることが明らかになった。したがって、炭酸アニオンの吸着はリン酸バッファー中でも維持されるほどの強力なものであり、触媒活性における電解質アニオンの吸着効果の重要性を裏付ける結果となった。

第 4 章では、本論文の内容を総括し、遷移金属酸化物と電解質アニオンの吸着効果を利用した水分解触媒についての今後の展望を述べた。各章の成果から、触媒活性には、触媒内の金属元素の酸化および触媒表面への電解質アニオンの吸着作用が強く影響していることが示唆された。特に吸着作用と触媒活性の関係性についてはこれまでほとんど議論されていなかったため、今後の触媒の反応メカニズムの解明のための重要な知見となることが予想される。今後は触媒表面に様々なアニオンを吸着させることで構造変化を引き起こすなど、高効率な触媒のための新たな開発戦略へ応用することが期待される。

(様式 9 号)

## 学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	坂井 ありす
審 査 委 員	主 査： 吉田 真明
	副 査： 堤 宏守
	副 査： 酒多 喜久
	副 査： 鬼村 謙二郎
	副 査： 中山 雅晴
論 文 題 目	Mechanistic Elucidation of Oxygen Evolution Electrocatalyst Activation by Operando XAFS (オペランド XAFS による酸素生成電極触媒の活性化機構の解明)
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>近年、再生可能エネルギー由来電力を用いた水の電気分解により得られる水素の利活用が注目されている。水電解における高効率な水素製造の実現には、一般に水素生成反応よりも酸素生成反応(OER)の高効率化が鍵であり、高性能な酸素生成触媒の開発が求められる。より高効率な触媒設計に向け、反応稼働下での計測であるオペランド X 線吸収微細構造(XAFS)により活性発現機構を解明することは有用である。</p> <p>本研究ではまず、活性の高い遷移金属の一つである Mn に着目し、天然 Mn 鉱物を原料とする酸素生成触媒を作製した。各種分光・顕微分析により物性を評価し、電気化学測定により触媒活性を検証した結果、これら鉱物触媒が OER 触媒として機能することを明らかにした。さらにオペランド XAFS により、活性電位下で <math>\text{MnCO}_3</math>、<math>\text{Mn}_2\text{O}_3</math>、マンガン団塊由来の触媒のいずれにおいても Mn がわずかに高酸化状態へ遷移することを示した。これらの酸化状態が活性サイトの発現に関与することを考察した。</p> <p>続いて、炭酸バッファー溶液中で電析した Ni 電極触媒の反応機構を検討した。Ni-K 吸収端のオペランド XAFS から、活性電位下で触媒は <math>\gamma\text{-NiOOH}</math> 相へと変化することが示された。さらに C-K 吸収端の測定から、活性電位では触媒表面に炭酸イオンが強く特異吸着することが示唆された。これらの結果より、炭酸イオンの吸着が高酸化状態の Ni 種を安定化し、活性サイトの誘起に寄与して水分解活性が発現することを明らかにした。</p> <p>以上の成果から、(1)Mn 系鉱物触媒では、活性電位下での Mn の高酸化状態化が活性サイト形成を駆動し、(2)Ni 電析触媒では、電解質由来の吸着炭酸アニオンの特異吸着が高原子価金属種(<math>\gamma\text{-NiOOH}</math>)を安定化して活性を発現させる、という二つの視点が得られた。すなわち、遷移金</p>	

属サイトの電子状態と、表面への電解質アニオン吸着が協奏的に活性サイトの誘起・安定化に寄与することを見出した。また、本知見は遷移金属触媒表面に多様な電解質アニオンを戦略的に吸着させることで水電解触媒活性を効率的に向上し得る設計指針を与えた。

公聴会是对面とオンラインのハイブリッド形式で開催され、参加者は 18 人であった。主な質問内容としては、(1) 電極表面の状態に関すること、(2) 触媒の局所構造に関すること、(3) 炭酸イオンの吸着作用に関することなどであった。いずれの質問に対しても発表者から適切に回答がなされた。

以上より本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。

論文内容及び審査会、公聴会での発表などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な査読付き関連論文の発表状況は下記のとおりである。

- 1) Arisu Sakai, Kazuki Harada, Shun Tsunekawa, Yoshiaki Tamura, Masaya Ito, Keisuke Hatada, Toshiaki Ina, Takumi Ohara, Ke-Hsuan Wang, Takeshi Kawai and Masaaki Yoshida,

“Development of a  $\text{MnCO}_3$ -based Electrocatalyst for Water Oxidation from Rhodochrosite Ore”,

Chemistry Letters, 51, 723, 2022.

- 2) Arisu Sakai, Masahiro Tomomune, Shun Tsunekawa, Yujin Yamada, Kazuki Yoshikawa, Toshiaki Ina, Ke-Hsuan Wang, Keisuke Hatada, Yoshihisa Sakata and Masaaki Yoshida,

“Development of a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -based Water Oxidation Electrocatalyst from a Naturally Occurring Bixbyite Ore”,

ChemistrySelect, 10, e00885, 2025.

(関連論文計 2 編、 参考論文計 6 編)