

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	Elucidation of the Functions of Water Electrolysis Catalysts Activated by Electrolyte Anion Adsorption (電解質アニオン吸着により活性化される水電解触媒の機能解明)
氏 名(Name)	原田 一輝
持続可能な社会の実現に向け、再生可能エネルギーの利用が広がっている。この流れと並行して、余剰再生可能エネルギーを用いて水素を生成・貯蔵する水電解による水素製造が、クリーンで持続可能なエネルギー技術として大きな注目を集めている。しかし、水素製造の主要な工業的手法は依然として化石燃料に依存し、大きな環境負荷を伴う水蒸気改質法である。このため、再生可能エネルギーで駆動する水電解システムの開発に、広範な研究努力が注がれてきた。水電解において、酸素発生反応（OER）は水素発生反応（HER）よりもはるかに高い過電圧を必要とするため、速度決定段階となり、プロセスの全体効率を制限する要因となっている。したがって、室温・大気圧・中性水溶液といった穏和な条件下で高い触媒活性を示す、地球上に豊富に存在する遷移金属を基盤とする OER 触媒への強い需要がある。特に中性溶液中で作動する OER 触媒においては、電解質アニオンが触媒構造と活性の両方に影響を与えると考えられており、その機能的役割の解明が極めて重要である。 本論文は、電解質アニオンの活性化機能を解明することに焦点を当てた遷移金属系水電解触媒に関する一連の研究を提示する。研究は主に三つの部分から構成される：(1)ホウ酸塩アニオン存在下で電着された半球状空洞構造を有する酸化コバルト触媒の開発；(2) 炭酸イオン吸着による酸化コバルト触媒の活性化と、オペランド XAFS 分析によるその機能解明；(3) 鉄・ニッケル界面を有する異種金属酸化物触媒における吸着炭酸イオンによる活性化。 本研究では、ポリスチレンコロイドテンプレート法を用いてホウ酸緩衝溶液中で半球状空洞構造を有するコバルトオキシ水酸化物（CoOOH）電気触媒を電着した。この触媒は従来の平坦薄膜触媒よりも著しく高い触媒活性を示した。オペランド XAFS 分析により、本触媒は高度に酸化されたコバルト種を含むナノスケールの CoOOH クラスターで構成されていることが明らかになった。さらに、ホウ酸塩アニオンが触媒表面に吸着し、その構造安定化に寄与していることが判明した。半球状空洞への電気沈積により、触媒内部の異方性 Co サイト上に吸着したホウ酸塩アニオンを有する高度に酸化された CoOOH クラスターが形成され、これが活性サイトとして機能すると考えられる。 炭酸緩衝溶液中で電気沈積された酸化コバルト触媒について、オペランド XAFS 測定によりその構造特性を解析した。炭酸アニオン存在下で電着された酸化コバルト触媒は、炭酸アニオンが存在しない条件下で調製されたものよりも著しく高い触媒活性を示した。オペランド C-K エッジ XAFS 測定により、炭酸アニオンが CoOOH クラスター上に吸着していることが確認され、水電解触媒上の吸着アニオンを初めて直接観測することに成功した。オペランド Co および O-K エッジ XAFS 解析により、より高い酸化状態の Co 種は吸着した炭酸イオンの存在下でのみ現れることが明らかになった。さらに、Co の酸化状態が増加するにつれて吸着した炭酸イオンの電子密度が減少することが観察された。これらの知見は、CoOOH クラスター表面に吸着した炭酸イオンが高度に酸化された Co 種の形成を促進し、それによ	

て酸素発生反応に対する触媒活性を高めることを示唆している。

最後に、炭酸緩衝溶液中で異なる結晶構造を持つ酸化鉄粉末上に酸化ニッケル膜を電着させ、鉄・ニッケル界面を有する酸素進化反応（OER）触媒を得た。これらの触媒の水電解活性は、Ni 種の電着により著しく向上し、この向上の程度は基材となる酸化鉄の結晶構造に依存することが判明した。酸化ニッケル膜は酸化鉄表面に均一に堆積し、合成過程で炭酸イオンを取り込んだ。反応条件下では、Fe 種は基材鉄酸化物の結晶構造を維持した一方、Ni 種は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ から $\gamma\text{-NiOOH}$ への構造転移を伴い、酸化数が増加した。炭酸イオンを含む $\gamma\text{-NiOOH}$ と鉄酸化物の間に形成される界面構造が、水電解触媒活性の向上に重要な役割を果たすと考えられる。

これらの結果は、吸着したアニオンが水電解触媒の挙動に及ぼす決定的な影響を明確に示している。溶液中の電解質アニオン吸着が活性サイトの形成に直接影響を与えるという発見は、これまで報告されていない新たな知見である。アニオン吸着状態を考慮した触媒構造を設計することで、さらなる活性化向上が期待できる。したがって、触媒合成時のアニオン吸着を制御することは、より効率的な水電解触媒の合理的な設計・開発に向けた有望な戦略となる。

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	Elucidation of the Functions of Water Electrolysis Catalysts Activated by Electrolyte Anion Adsorption (電解質アニオン吸着により活性化される水電解触媒の機能解明)
氏 名(Name)	HARADA Kazuki
Toward realizing a sustainable society, the utilization of renewable energy sources is becoming increasingly widespread. In parallel with this trend, hydrogen production through water electrolysis—using surplus renewable energy to generate and store hydrogen—has attracted considerable attention as a clean and sustainable energy technology. However, the primary industrial method for hydrogen production remains steam reforming, which relies on fossil fuels and imposes a significant environmental burden. Consequently, extensive research efforts have focused on developing water electrolysis systems powered by renewable energy. In water electrolysis, the oxygen evolution reaction (OER) requires a much higher overpotential than the hydrogen evolution reaction (HER), making it the rate-determining step and thus limiting the overall efficiency of the process. Therefore, there is a strong demand for OER catalysts based on earth-abundant transition metals that exhibit high catalytic activity under mild conditions, such as room temperature, atmospheric pressure, and neutral aqueous media. In particular, for OER catalysts operating in neutral solutions, the electrolyte anions are believed to influence both the catalyst structure and activity, making the elucidation of their functional roles critically important. This thesis presents a series of studies on transition metal water electrolysis catalysts, focusing on elucidating the activation functions of electrolyte anions. The research primarily comprises three parts: (1) the development of a cobalt oxide catalyst with a hemispherical cavity structure electrodeposited in the presence of borate anions; (2) the activation of cobalt oxide catalysts through carbonate anion adsorption and the elucidation of their functions by operando XAFS analysis; and (3) the activation induced by adsorbed carbonate anions in heterometallic oxide catalysts possessing iron–nickel interfaces. In this study, a cobalt oxyhydroxide (CoOOH) electrocatalyst with a hemispherical cavity structure was electrodeposited in a borate buffer solution using a polystyrene colloidal template method. This catalyst exhibited significantly higher catalytic activity than conventional flat thin-film catalysts. Operando XAFS analysis revealed that the catalyst is composed of nanoscale CoOOH clusters containing highly oxidized cobalt species. Furthermore, borate anions were found to adsorb onto the catalyst surface, contributing to the stabilization of its structure. Electrodeposition into a hemispherical cavity likely forms highly oxidized CoOOH clusters with adsorbed borate anions on anisotropic Co sites within the catalyst, which function as active sites. Cobalt oxide catalysts were electrodeposited in a carbonate buffer solution, and their	

structural characteristics were analyzed by operando XAFS measurements. The cobalt oxide catalyst electrodeposited in the presence of carbonate anions exhibited markedly higher catalytic activity than that prepared under conditions without carbonate anions. Operando C K-edge XAFS measurements confirmed the adsorption of carbonate anions onto CoOOH clusters, providing the first direct observation of adsorbed anions on a water electrolysis catalyst. Operando Co and O K-edge XAFS analyses revealed that higher oxidation states of Co species appeared only in the presence of adsorbed carbonate anions. Furthermore, it was observed that the electron density of adsorbed carbonate anions decreased as the oxidation state of Co increased. These findings suggest that carbonate anions adsorbed on the CoOOH cluster surface promote the formation of highly oxidized Co species, thereby enhancing the catalytic activity toward the oxygen evolution reaction.

Finally, nickel oxide films were electrodeposited in a carbonate buffer solution onto iron oxide powders with different crystal structures, yielding oxygen evolution reaction (OER) catalysts possessing iron–nickel interfaces. The water electrolysis activity of these catalysts was significantly enhanced by the electrodeposition of Ni species, and the extent of this enhancement was found to depend on the crystal structure of the underlying iron oxide. The nickel oxide film was uniformly deposited on the iron oxide surface and incorporated carbonate anions during synthesis. Under reaction conditions, the Fe species retained the crystal structure of the parent iron oxide, whereas the Ni species underwent a structural transformation from Ni(OH)₂ to γ-NiOOH, accompanied by an increase in acidity. The interfacial structure formed between γ-NiOOH containing carbonate anions and the iron oxide is believed to play a crucial role in enhancing the catalytic activity for water electrolysis.

These results clearly demonstrate the crucial influence of adsorbed anions on the behavior of water electrolysis catalysts. The finding that electrolyte anion adsorption in solution directly affects the formation of active sites represents a novel insight that has not been previously reported. By designing the catalyst structure to include the anion adsorption state, further activation enhancement can be expected. Therefore, controlling anion adsorption during catalyst synthesis offers a promising strategy for the rational design and development of more efficient water electrolysis catalysts.

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	原田一輝
審 査 委 員	主 査：吉田真明
	副 査：酒多喜久
	副 査：鬼村謙二郎
	副 査：中山雅晴
	副 査：山吹一大
論 文 題 目	Elucidation of the Functions of Water Electrolysis Catalysts Activated by Electrolyte Anion Adsorption (電解質アニオン吸着により活性化される水電解触媒の機能解明)

【論文審査の結果及び最終試験の結果】

再生可能エネルギーを利用した水電解による水素製造が注目を集めている。中性水溶液を用いた水電解では、酸素生成反応(OER)の過電圧がエネルギー効率を低下させる主要因となるため、温和な中性条件下でも高い活性を示す安価な遷移金属系 OER 触媒の開発が強く求められている。そこで、溶液中の電解質アニオンが触媒構造や反応活性に及ぼす影響を明らかにすることが大事になっている。

まず本研究では、ホウ酸緩衝溶液中で半球状空洞構造を有するコバルトオキシ水酸化物(CoOOH)電極触媒を開発した。オペランド XAFS 解析の結果、触媒はナノサイズの CoOOH クラスターから構成されており、ホウ酸アニオンの吸着によってその構造が安定化されていることが明らかとなった。半球空洞構造に由来する異方的な Co サイト上に、吸着ホウ酸アニオンを伴った高酸化状態の CoOOH クラスターが形成され、これが活性サイトとして機能している可能性が示唆された。

次に、炭酸緩衝溶液中で電析したコバルト酸化物触媒に吸着アニオンが与える影響について、オペランド XAFS 測定により調査した。その結果、炭酸アニオンを含まない条件で作製した触媒に比べ、顕著に高い OER 活性を示すことが分かった。この触媒では、吸着炭酸アニオンの存在下でのみ Co 種の高酸化数化が進行し、それに伴い炭酸アニオンの電子密度が低下することが明らかとなった。これらの結果は、表面に吸着した炭酸アニオンが Co 種の高酸化数化を促進し、OER 活性を向上させていることを示している。

さらに、結晶構造の異なる鉄酸化物粉末上に、炭酸緩衝溶液中でニッケル酸化物膜を電析し、鉄-ニッケル界面を有する OER 触媒を合成した。この触媒では、Ni 種の電析により水

分解活性が大幅に向上し、鉄酸化物の結晶構造に応じて触媒活性に差が生じることが確認された。オペランド XAFS 測定の結果、炭酸アニオンを含む γ -NiOOH と鉄酸化物との界面構造が、OER 活性に寄与していることが明らかとなった。

以上の結果から、中性水電解触媒においては、電解質アニオンの吸着が触媒の高酸化状態形成や界面構造の安定化を通じて反応活性を向上させる重要な役割を担うことが示された。本研究で得られた知見は、中性条件下における水電解触媒設計に新たな指針を与えるものであり、今後の触媒開発に有用な基礎的理解につながるものである。

公聴会は対面で開催され、参加者は 15 人であった。主な質問内容は、(1)鉄-ニッケル界面の構造に関するもの、(2)アニオン種の吸着状態と活性化メカニズムに関するもの、(3)触媒の表面状態に関するものなどについてであった。いずれの質問に対しても発表者からの確かな回答がなされた。

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、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである。(関連論文 計 2 編、参考論文 計 10 編)

1) Yusaku Araki, **Kazuki Harada**, Nozomu Miyagi, Shun Tsunekawa, Haruyuki Ishii, Takanobu Matsui, Ke-Hsuan Wang, Takeshi Kawai, and Masaaki Yoshida, "Hemispherical Cavity Cobalt Oxyhydroxides as Oxygen Evolution Electrocatalysts Electrodeposited in Borate-buffered Solution Using a Polystyrene Colloidal Template Method", *Chemistry Letters*, 52 (7), p. 533. 2023.

2) **Kazuki Harada**, Arisu Sakai, Shun Tsunekawa, Yuji Takaki, Masanari Nagasaka, Hayato Yuzawa, Ke-Hsuan Wang, Toshiaki Ina, Hiroshi Kondoh, and Masaaki Yoshida, "Improved Water Electrolysis Over Cobalt Oxyhydroxide by Carbonate Anion Adsorption: Direct Observation of Active Species Using Operando Hard/Soft X-Ray Absorption Spectroscopy", *ChemSusChem*, 18 (16), p. e202500559. 2025.