

オペランド硬 / 軟 X 線吸収分光法を用いた水電解触媒の構造解析と炭酸アニオン種の影響の解明

原田一輝, 坂井ありす, 恒川舜, 吉田真明
山口大学 工学部応用化学科

Structural Analysis of Water Electrolysis Catalysts Using Operando Hard/Soft X-ray Absorption Spectroscopy and Elucidation of the Influence of Carbonate Anion Species

Kazuki HARADA, Arisu SAKAI, Shun TSUNEKAWA, Masaaki YOSHIDA
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Yamaguchi University

Abstract

中性 pH 条件で高活性を示す, 炭酸緩衝溶液中で析出されたコバルト酸化物触媒 (Co-C_i) について, オペランド X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により吸着炭酸アニオンの影響を調べた。 Co-C_i 触媒はアモルファスな CoOOH 様構造を持ち, 反応中に活性種である Co^{4+} を生成する。C-K 端測定から炭酸アニオンの表面吸着が直接観測され, 活性電位ではコバルトへ電子供与し Co^{4+} の生成を助けることが示唆された。以上より吸着炭酸アニオンは, 触媒の一部として Co^{4+} の生成・安定化に寄与し触媒活性を向上させることが明らかとなった。

1. はじめに

近年, 持続可能なエネルギー社会の実現に向けて, 再生可能エネルギー由来の電力を利用した水電解による水素製造が注目されている。その中でも, 水の酸化反応である酸素生成反応 (OER) は, 多電子移動を伴う複雑な反応過程を有し, 反応速度が遅いことから全体効率を律速する重要な要素となっている。このため, 高活性かつ安定な OER 触媒の開発が精力的に進められてきた [1-4]。

従来, 高性能な OER 触媒としてはイリジウムやルテニウムなどの貴金属酸化物が知られているが, 資源制約やコストの観点から, より安価で豊富な元素からなる遷移金属酸化物触媒への関心が高まっている。特にコバルト系酸化物は, 中性条件においても高い触媒活性を示すことから, 有望な材料として広く研究されている [5-7]。なかでも, 炭酸緩衝溶液中で電気化学的に酸化析出されたコバルト酸化物触媒 (以降 Co-C_i 触媒と呼称) は, アモルファスな CoOOH クラスター構造を持ち, 中性 pH 溶液中で高い OER 活性を示すことが報告されている [8-10]。

一方で, これら中性水電解触媒においては, 電解質中のアニオン種が触媒活性に与える影響が指摘されているものの, その役割は十分に理解されていない。先行研究では, 溶液中のアニオン種の pH 緩衝作用によって, 局所 pH 変化を抑える, あるいは反応物の輸送を助けることにより触媒活性を維持しているとされていた [11-13]。一方, これらのアニオン種はコバルト原子上に吸着していると予想されており, 触媒表面との相互作用を通じて反応機構に直接関与している可能性が示唆されてきた [10]。しかしながら, 反応条件下におけるアニオン種の電子状態や局所構造を直

接観測することは困難であり, その詳細な役割は未解明であった。

このような背景のもと, 本研究では, コバルト酸化物触媒における炭酸アニオンの機能を明らかにするために, 反応進行中の触媒状態をその場で観測可能なオペランド X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を硬 / 軟 X 線を用いて実施した [14]。オペランド XAFS は, 実際の電気化学反応条件下において, 元素選択的に価数状態や局所構造を解析できる強力な手法であり, 触媒活性種の同定や反応機構の解明に有効である。本稿では, 触媒を構成する Co, O, C それぞれの XAFS 測定結果について, 測定方法を交えながら紹介する。

2. Co-C_i の触媒活性と構造解析

本研究ではまず, pH 9 の炭酸緩衝溶液中で形成した薄膜状の Co-C_i 触媒の OER 活性を評価した。その結果, Co-C_i 触媒は pH 9 の炭酸緩衝液中において低過電圧から酸素生成電流を示し, 活性電位領域でも安定した電流密度を維持することが確認された。一方, 炭酸アニオンを含まない溶液 (pH 9 の硫酸カリウム水溶液) 中で調製されたコバルト酸化物では同様の高活性は得られず, 電解質中の炭酸アニオンが触媒機能に関与している可能性が示唆された。

続いて, 触媒の電子状態および局所構造を明らかにするため, オペランド XAFS 測定を行った。 Co-K 端 XAFS 測定は PF BL-9A にて Fig. 1a の測定セルを用いて行われた。測定の前に, 電極 (対極: CE および参照極: RE) と送液口を備えた測定セルの窓に作用極: WE として機能する Au 薄膜付きフィルムを被せ, セル内部を電析溶液で満たして

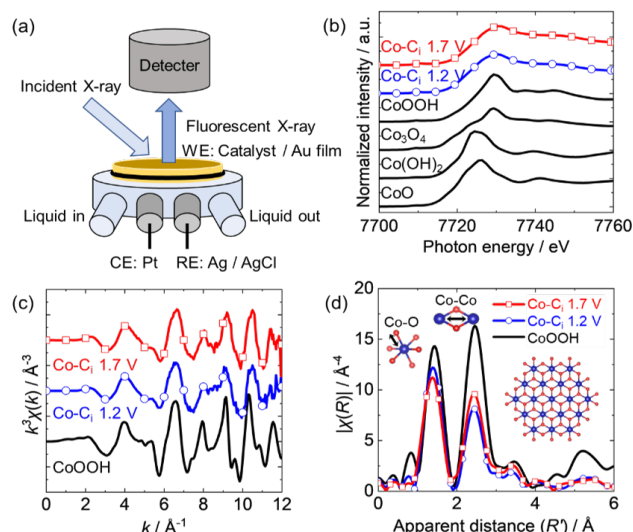


Figure 1 (a) Schematic diagram of the operando Co K-edge XAFS measurement cell. XAFS measurements using the fluorescence method were performed on Co-C_i deposited by electrolysis onto an Au thin film by irradiating it with X-rays while conducting electrochemical measurements. (b-d) show the operando XAFS spectra of Co-C_i, with (b) XANES, (c) EXAFS, and (d) Fourier transform (FT)-EXAFS, respectively. The red line (□) and blue line (○) represent the Co-C_i spectra at the OER active potential (1.7 V) and inactive potential (1.2 V), respectively, while the black lines (no symbol) represent the spectra of the reference samples: CoO, Co(OH)₂, Co₃O₄, and CoOOH in (b), and CoOOH in (c,d). Adapted from Ref.[14] with permission from Chemistry Europe.

からその Au 薄膜上に Co-C_i を電析させた。そこへ X 線を照射することで、Co-K 端オペランド XAFS スペクトルを取得した。まず Co-K 端 X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルでは、印加電位の増加に伴い吸収端が高エネルギー側へシフトしていることが確認された (Fig.1b)。遷移金属酸化物の金属 K 端 XANES スペクトル吸収端エネルギーは、一般に金属元素の平均酸化数の増加に伴って高エネルギー側へシフトすることが知られている [15]。Fig.1b で観測された吸収端の高エネルギーシフトは、電位上昇に伴いコバルトの平均酸化数が増加することを示している。特に OER が進行する電位領域 (1.7 V) では、コバルトの平均酸化数が 3.3+ まで上昇しており、OER 反応活性サイトとして機能する Co⁴⁺ の生成が示唆された。広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) スペクトル (Fig.1c) に対してフーリエ解析を行った結果 (Fig.1d)、吸収コバルト原子に結合する酸素 (Co-O) および隣接するコバルト (Co-Co) に対応する散乱成分ピークが確認された。一方でリファレンス CoOOH と比較すると、より長距離に位置する原子に対応するピークほど強度が弱くなっていることがわかる。このピーク強度は吸収原子周辺の散乱原子の存在確率に対応しており、ピーク強度の低下は結晶構造の乱れを反映する。このことから、Co-C_i 触媒は長距離構造を持たないアモルファス構造を有する一方、短距離秩序としては CoO₆ 八面体を基本とするナノサイズの CoOOH クラスタ構造を保持してい

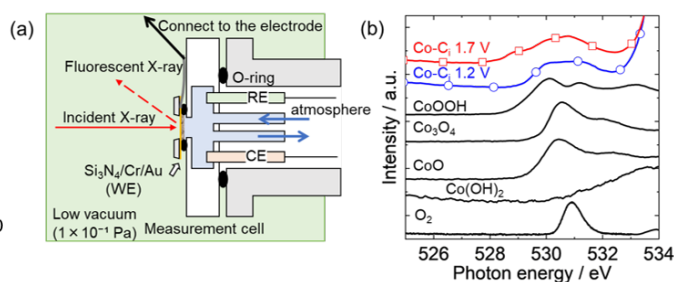


Figure 2 (a) Schematic diagram of the operando O K-edge XAFS measurement cell. This cell is secured inside the measurement chamber, and by evacuating the chamber to a low vacuum (1 × 10⁻¹ Pa), X-rays are guided to the catalyst. (b) Co-C_i O K-edge XAFS spectra at the active potential (1.7 V: red line, □) and inactive potential (1.2 V: blue line, ○). The black lines (no symbol) show the spectra of the reference samples, including cobalt oxides, cobalt hydroxide, and oxygen gas. Adapted from Ref.[14] with permission from Chemistry Europe.

ることが明らかとなった (Fig.1c d)。

さらに本研究では、エネルギーの低い軟 X 線を用いて、O-K 端および C-K 端オペランド XAFS 測定も実施した (Fig.2)。O-K 端オペランド XAFS 測定は、PF BL-16A にて独自に作製した測定チャンバーと専用の測定セルを用いて測定された。セルの窓材として Cr/Au の蒸着された Si₃N₄ メンブレンチップを使用し、Au 上に Co-C_i 触媒を電析させた。このセルを測定チャンバー内に固定し、低真空中に排気することでエネルギーの低い軟 X 線を Co-C_i まで導き、酸素のオペランド XAFS スペクトルを取得した。O-K 端 XAFS では、吸収端直前である 529 – 532 eV に O 2p – Co 3d 混成軌道への電子遷移に伴うプレエッジピークが観測された [16, 17]。電位を上昇させた 1.7 V においては、528.8 eV に新たなピークが確認され、コバルトの価数変化に伴う混成軌道のエネルギー準位の変化が示された。これらの結果は、Co-K 端 XAFS 測定で示されたコバルト価数の電位応答性を支持するものである。

一方、PF BL-7A および UVSOR BL3U にて行われた C-K 端 XAFS 測定では、炭酸アニオンに特徴的なプレエッジピークが明瞭に観測された (Fig.3)。得られた Co-C_i 触媒のスペクトルは 2 M, pH 9 炭酸緩衝液 (CO₃ solution) や固体の炭酸塩とは異なることから、触媒表面に吸着した炭酸アニオンに由来するピークだと確認できる。また、非活性電位 :1.2 V から活性電位 :1.7 V への電位変化に伴い、ピーク位置が高エネルギー側へシフトしていた。炭素原子の電子密度が低下することで、内殻電子の励起に必要なエネルギーが増大し、より高いエネルギーで電子遷移が起こったと考えられる。このことから、炭酸アニオンは反応条件下で CoOOH ナノクラスター表面に安定に存在しており、活性電位においてコバルトへ電子を供給していることが示唆された。

以上のオペランド XAFS 測定により、Co-C_i 触媒は Fig.4 のような反応モデルを有していると考えられる。電極上に析出された薄膜 Co-C_i 触媒は、アモルファスな CoOOH ク

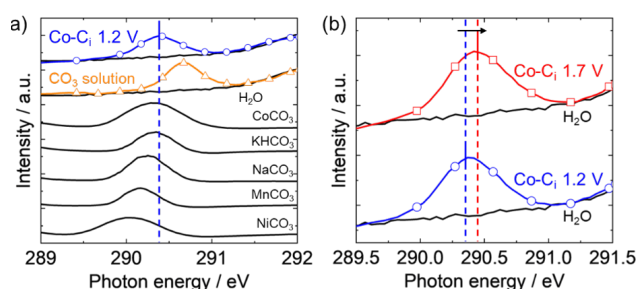


Figure 3 Operando C K-edge XAFS spectra of Co-C_i. (a) Spectra at the inactive potential (1.2 V: blue line, ○), in 2 M, pH 9 carbonate buffer solution (CO₃ solution: orange line, △), reference spectra of pure water and carbonate compounds (black lines, no symbol). (b) Spectral changes between the active potential (1.7 V: red line, □) and the inactive potential (1.2 V: blue line, ○). Adapted from Ref.[14] with permission from Chemistry Europe.

クラスターが多数積層した構造を持つ。この CoOOH ナノクラスターの表面には炭酸アニオンが吸着しており、反応電位において吸着炭酸アニオンからコバルトへと電子が供給される。この電子供与によって、活性サイトとなる Co⁴⁺ の生成が助けられ、高い OER 活性を示した。これらの結果は、吸着炭酸アニオンが触媒表面と相互作用しながら反応に関与していることを強く示唆するものである。

3. まとめ

本研究では、中性条件において高い酸素生成反応 (OER) 活性を示す触媒である Co-C_i 触媒について、オペランド X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を用いて、その構造および反応機構を明らかにした。Co-K 端 XAFS 測定の結果から、Co-C_i 触媒は長距離秩序を持たないアモルファス構造でありながら、局所的には CoOOH 様のナノクラスター構造を有することが示された。また、反応電位の上昇に伴いコバルトの酸化状態は可逆的に変化し、OER 進行時には活性サイトとなる Co⁴⁺ 種が生成することが確認された。この Co⁴⁺ の生成は、O-K 端 XAFS 測定からも示されている。さらに、C-K 端 XAFS 測定により、炭酸アニオンが触媒表面に吸着していることが直接的に観測された。吸着炭酸種は反応条件下でも安定に存在し、活性電位時には、コバルトへ電子を供与していることが明らかになった。

以上の結果を総合すると、吸着炭酸アニオンはコバルトへ電子を供給することにより、OER 活性サイトとなる Co⁴⁺ の生成および安定化を促進する役割を果たしていると考えられる。すなわち、炭酸アニオンは溶液の緩衝作用のみではなく、触媒表面に結合して機能する活性発現に関与する構成要素として働いている。本研究は、電解質中のアニオン種が触媒の電子状態および活性に直接関与することを、オペランド XAFS 測定によって実験的に示したものである。この知見は、今後の水電解触媒設計において、触媒材料だけでなく電解質環境を含めた統合的な設計指針を与えるものである。

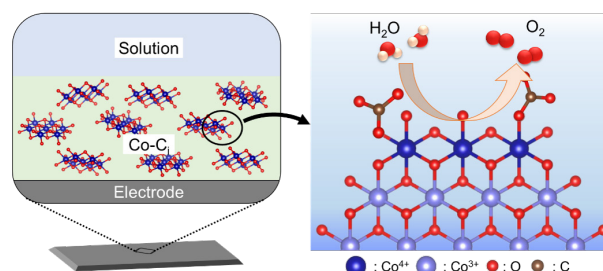


Figure 4 Schematic diagram of the Co-C_i reaction mechanism. The Co-C_i on the electrode consists of numerous CoOOH clusters, with water molecules and ions penetrating between these clusters. Carbonate anions are adsorbed on the surface of the CoOOH clusters and donate electrons to cobalt at the active potential. This electron donation promotes the formation of Co⁴⁺, resulting in high OER activity.

謝辞

本研究は分子科学研究所の長坂将成助教、湯沢勇人博士、山口東京理科大学の Ke-Hsuan WANG 講師、高輝度光科学研究センターの伊奈稔哲博士、慶應義塾大学の近藤寛教授の各氏との共同研究であり、この場を借りてお礼申し上げます。また本研究に際して、KEK の雨宮健太教授をはじめ多くのスタッフの方々よりご支援を賜りましたことに、深く感謝申し上げます。

本研究は、KEK-PF (2024G647 および 2023G665), UVSOR (22IMS6626 および 21-630), SPring-8 (2024B1694 および 2023B1636), 日本学術振興会科学研究費補助金 (B) (21H02050) からの支援を受けて行われました。

引用文献

- [1] D. Wu, K. Kusada, S. Yoshioka, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, Y. Chen, O. Seo, J. Kim, C. Song, S. Hiroi, O. Sakata, T. Ina, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kobayashi, and H. Kitagawa, *Nat. Commun.* **12**, 1145 (2021).
- [2] B. H. R. Suryanto, Y. Wang, R. K. Hocking, W. Adamson, and C. Zhao, *Nat. Commun.* **10**, 5599 (2019).
- [3] F. Yu, H. Zhou, Y. Huang, J. Sun, F. Qin, J. Bao, W. A. Goddard, 3rd, S. Chen, and Z. Ren, *Nat. Commun.* **9**, 2551 (2018).
- [4] L. C. Seitz, C. F. Dickens, K. Nishio, Y. Hikita, J. Montoya, A. Doyle, C. Kirk, A. Vojvodica, H. Y. Hwang, J. K. Nørskov, and T. F. Jaramillo, *Science* **353**, 1011 (2016).
- [5] M. W. Kanan, and D. G. Nocera, *Science* **321**, 1072 (2008).
- [6] E. A. Toledo-Carrillo, M. García-Rodríguez, L. M. Sánchez-Moreno, and J. Dutta, *Sci. Adv.* **10**, eadi3180 (2024).
- [7] J. Huang, C. N. Borca, T. Huthwelker, N. S. Yüzbaşı, D. Baster, M. El Kazzi, C. W. Schneider, T. J. Schmidt, and

- E. Fabbri, Nat. Commun. **15**, 3067 (2024).
- [8] K. S. Joya, K. Takanabe, and H. J. M. de Groot, Adv. Energy Mater. **4**, 1400252 (2014).
- [9] Y. Araki, S. Tsunekawa, A. Sakai, K. Harada, R. Nagatsuka, M. Suzuki-Sakamaki, K. Amemiya, K. H. Wang, T. Kawai, and M. Yoshida, ChemistrySelect **7**, e202200600 (2022).
- [10] K. Aiso, R. Takeuchi, T. Masaki, D. Chandra, K. Saito, T. Yui, and M. Yagi, ChemSusChem **10**, 687 (2017).
- [11] S. Liu, I. Zaharieva, L. D'Amario, S. Mebs, P. Kubella, F. Yang, P. Beyer, M. Haumann, and H. Dau, Adv. Energy Mater. **12**, 2202914 (2022).
- [12] M. Risch, F. Ringleb, M. Kohlhoff, P. Bogdanoff, P. Chernev, I. Zaharieva, and H. Dau, Energy Environ. Sci. **8**, 661 (2015).
- [13] Y. Surendranath, M. Dincă, and D. G. Nocera, J. Am. Chem. Soc. **131**, 2615 (2009).
- [14] K. Harada, A. Sakai, S. Tsunekawa, Y. Takaki, M. Nagasaka, H. Yuzawa, K.-H. Wang, T. Ina, H. Kondoh and M. Yoshida, ChemSusChem **18**, e202500559 (2025).
- [15] Y.-C. Huang, W. Chen, Z. Xiao, Z. Hu, Y.-R. Lu, J.-L. Chen, C.-L. Chen, H.-J. Lin, C.-T. Chen, K. T. Arul, S. Wang, C.-L. Dong, and W.-C. Chou, J. Phys. Chem. Lett. **13**, 8386 (2022).
- [16] D. N. Mueller, M. L. Machala, H. Bluhm, and W. C. Chueh, Nat. Commun. **6**, 6097 (2015).

(原稿受付日：2026 年 5 月 29 日)

著者紹介

原田一輝 Kazuki HARADA



山口大学大学院創成科学研究科 博士後期課程 3 年（投稿当時）
現所属：高エネルギー加速器研究機構 放射光実験施設 基盤技術部門
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

e-mail: kazuki.harada@kek.jp

略歴：2026 年 山口大学大学院創成科学研究科 博士後期課程修了 博士（工学），同年 KEK PF 技術員。

最近の研究：水分解触媒のオペランド観測，ビームライン設計・制御。

趣味：ボードゲーム，自炊。

坂井ありす Arisu SAKAI

山口大学 工学部応用化学科 学術研究員

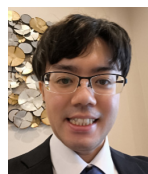
〒 755-0097 山口県宇部市常盤台

e-mail: asakai@yamaguchi-u.ac.jp

略歴：2025 年 山口大学大学院創成科学研究科 博士後期課程修了 博士（工学），同年 山口大学工学部応用化学科 学術研究員。

最近の研究：水分解触媒のオペランド観測。

恒川舜 Shun TSUNEKAWA



山口大学 工学部 応用化学科 学術研究員

〒 755-0097 山口県宇部市常盤台

e-mail: tsuneshun@yamaguchi-u.ac.jp

略歴：2024 年 山口大学大学院創成科学研究科 博士後期課程修了 博士（工学）。

2025 年 山口大学大学院創成科学研究科 学術研究員。

最近の研究：水分解触媒のオペランド観測。

趣味：大相撲観戦，e スポーツ観戦。

吉田真明 Masaaki YOSHIDA



山口大学 工学部 応用化学科 准教授

〒 755-0097 山口県宇部市常盤台

e-mail: yoshida3@yamaguchi-u.ac.jp

略歴：2010 年 東京大学大学院工学系研究科 博士課程修了 博士（工学），同年 慶應

義塾大学理工学部化学科 助教。

2018 年 山口大学工学部応用化学科 准教授。

最近の研究：水分解触媒のオペランド観測。

*PF-UA 学生論文賞とは？

PF ユーザーアソシエーション (PF-UA) は、放射光科学の未来を担う優秀な若手研究者の輩出と、PF を活用している博士課程学生の研究の奨励を目的として、2022 年度に「PF-UA 学生論文賞」を創設しました。本賞は、PF を活用して得られた研究成果を含む論文を広く対象とします。PF における新規の測定法や解析法の開発に貢献した成果はもちろんのこと、既存の測定・解析法を用いて特定分野で顕著な成果を挙げた研究も対象となります。

2025 年度は、PF を活用して当該期間（2024 年 12 月～2025 年 12 月）に発表した査読付英文誌（accept 済のものに限る）で、原則として応募者が first author であり、応募時点あるいは対象論文投稿時点で、博士課程学生（博士後期課程学生）。

公募の詳細はこちらをご覧ください。

<https://www.pf-ua.jp/katsudo/ronbunshyou/>