

放射光2ビーム利用
ビームラインに期待する
サイエンス
— XAFS UG の立場から —

名古屋大学 田淵雅夫

KEK PF 丹羽尉博、仁谷浩明、阿部仁、宇佐美徳子、木村正雄

2ビーム (SX/HX) 同時利用

<=> 各々別々の測定では達成できない

- 同じ時間に：
高い精度の同時性 / 繰り返さない現象
- 同じ場所を：
空間的に不均質(対象が均質でない)
時間的に不均質(場所によって
違うタイミング)

どちらも2ビームなら自動的に達成される、というものではなく
ユーザーと施設が連携しながらの開発が重要

2ビーム (SX/HX) 同時利用

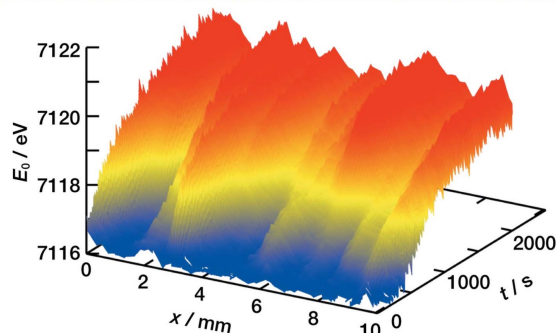
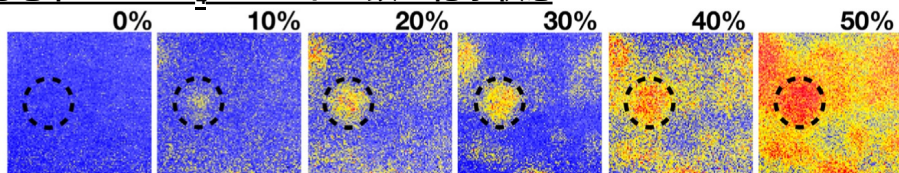
<=> 各々別々の測定では達成できない

- 2つのエネルギーで：
 - XAFS的には2元素を狙うのとほぼ同義
 - 複数元素で構成される対象・系
 - 軽元素 + 3d遷移金属以降、重い元素のK, L
- 侵入深さの違いを利用する可能性
- 片方をポンプにしたポンププローブの可能性

新BL-11での2ビーム (SX+HX) 利用提案 (不均一・その場観察)

材料の機能発現を動作環境下で観察する = 不均一に生じる反応部位の観察

充電中のLiFePO₄カソードの鉄の化学状態



- 機能発現している材料の中にも働かない部位が多く存在
- 場所によって反応の進行の仕方が異なる

➡ 反応が時空間に不均一に進行

空間的、時間的に不均一に生じる反応を
同一位置、同一時間で計測



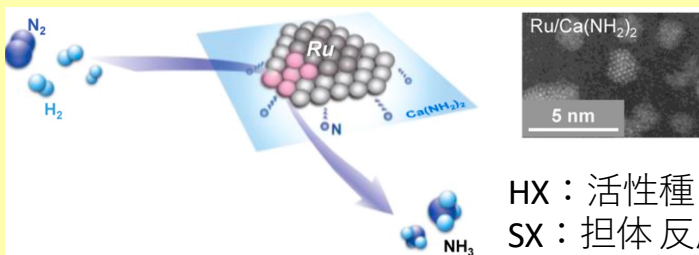
時空間の反応の起点・経路を見出すことが可能

スケールによって求められる同一位置、同一時間の
の意味合いが変わってくる <=> 施設とユーザーの連携が重要

M. Katayama, et al., *Journal of Power Sources*, **269**, 994 (2014).
M. Katayama, et al., *Journal of Synchrotron Radiation*, **22**, 1227 (2015).

複数の反応物を同時に見る

ex. 不均一触媒反応メカニズム

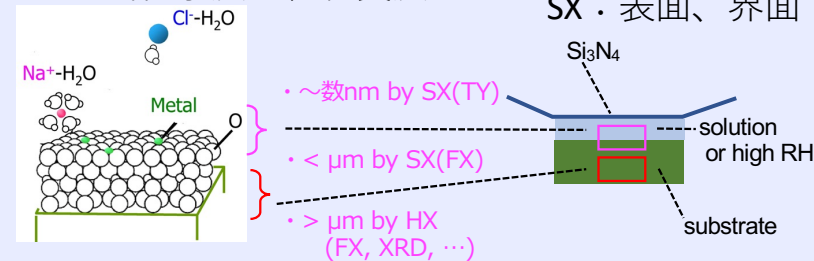


HX: 活性種
SX: 担体反応ガス、生成ガス

Y. Inoue, et al., *ACS Catalysis*, **6(11)**, 7577 (2016).

同一エリアの異なる反応部位を同時に見る

ex. 電気化学反応、腐食反応



HX: バルク情報
SX: 表面、界面

• ~数nm by SX(TY)
• < μm by SX(FX)
• > μm by HX
(FX, XRD, ...)

新BL-11での2ビーム (SX+HX) 利用提案 (不均一・その場観察)

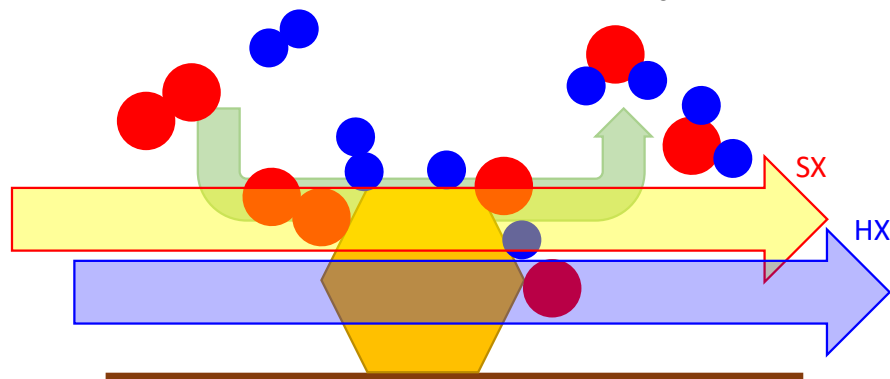
材料の機能発現を動作環境下で観察する

複数の反応物を同時に見る

ex. 不均一触媒反応メカニズム

HX: 活性種 (遷移金属)

SX: 反応ガス、生成ガス (N_2 , CO , CH_3 , O_2 など)



動作環境下において...

HX 担体上の触媒活性種をXAFS計測し、化学状態、構造変化を捉える。

SX 反応ガス、生成ガスもしくは担体のXAFS、XPSを同時計測し、ガスの吸着、解離、反応を追跡する。

必要な技術

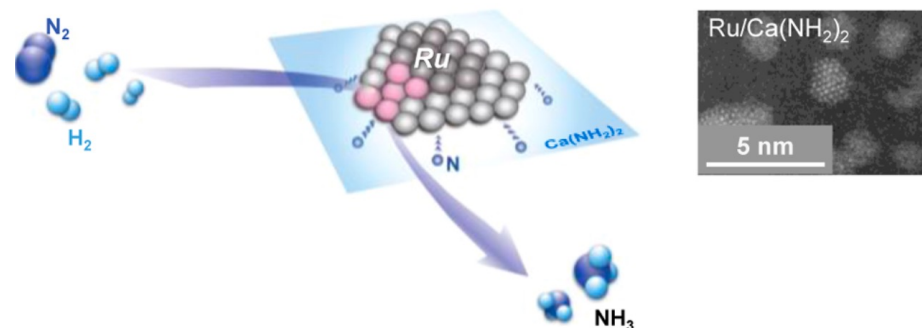
- ・ 時間分解計測 (ms~min) → DCMとGratingの同調動作
- ・ 低真空での触媒反応in situセル ($T < 900^\circ\text{C}$)

SXビームラインで既に実績のある系にHXの実験を足すイメージ

空間的、時間的に不均一に生じる反応を
同一位置、同一時間で計測



時空間の反応の起点・経路を見出す



Y. Inoue, et al., *ACS Catalysis*, **6**(11), 7577 (2016).

新BL-11での2ビーム (SX+HX) 利用提案 (不均一・その場観察)

材料の機能発現を動作環境下で観察する

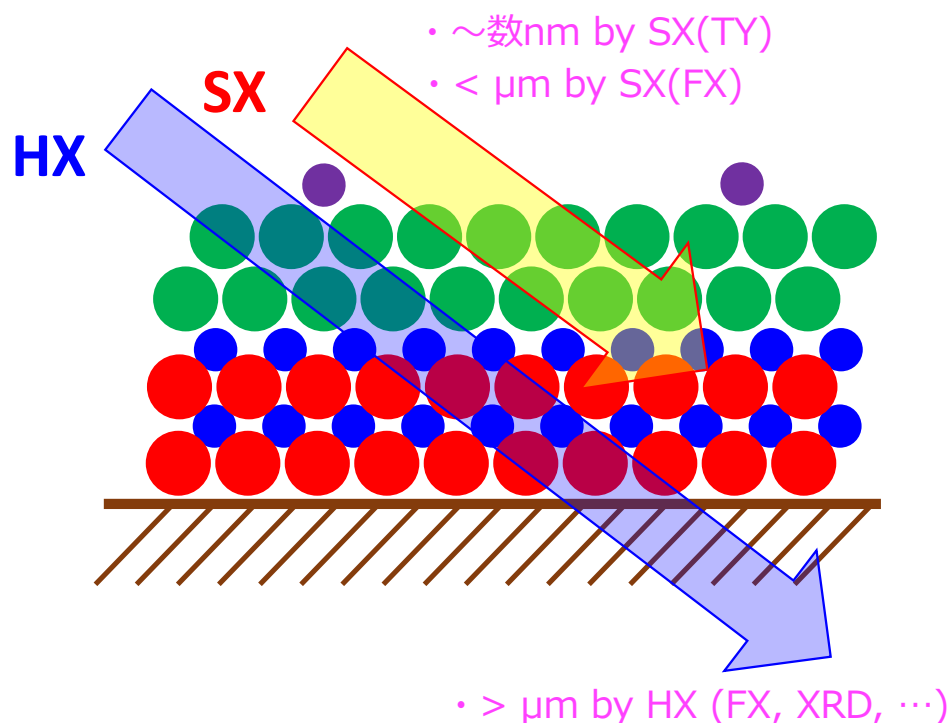
同一エリアの異なる反応部位を同時に見る

ex. 電気化学反応、電極反応、腐食反応

空間的、時間的に不均一に生じる反応を
同一位置、同一時間で計測



時空間の反応の起点・経路を見出す



動作環境下で...

SX、HXの侵入深さの違いを利用して

(水)溶液/固体の固液反応系の界面反応を観察

・ 例えば、電極反応、腐食反応、岩石/水反応

反応の trigger 後の、拡散による反応観察

(時間>sec.) の観察が現実的

・ trigger : 電気化学ポテンシャル、
温度、stopped and flow等

見える深さが変わるのはメリットであると同時に縛りでもある

新BL-11での2ビーム (SX+HX) 利用提案 (不均一・その場観察)

材料の機能発現を動作環境下で観察する = 不均一に生じる反応部位の観察

材料の動作環境下でSX、HXを同時に用いることで...

時空間に不均一な系

異なる「タイミング」で「平均」して測定する方法では、
反応や劣化の起点 ("trigger sites") を決める ことができない

これからの社会イノベーションで求められる
プロセス・インフォマティクスに不可欠

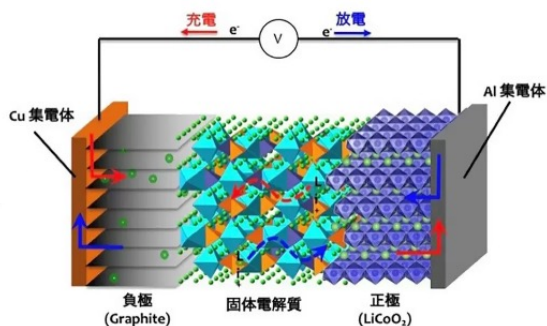
空間的、時間的に不均一に生じる反応を**同一位置、同一時間**で計測

時空間の反応の起点・経路=時空間の階層構造を見出すことが可能

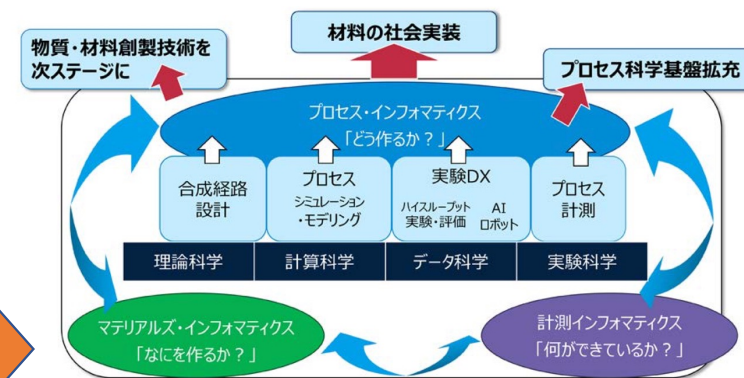
全固体電池

電解質 : S (硫黄) ← SX

電極 : Co (cobalt) ← HX



<https://www.toyo.co.jp/solution/car/column/detail/id=15675>



社会課題解決を志向した計測・解析プロセスの革新【JST】資料より抜粋
 JST戦略プロポーザル 材料創製技術を革新するプロセス科学基盤より抜粋

課題/要望

- 同じ時間に：
エネルギー軸の測定時間が律速。
それよりも高い精度、短い時間の同時性は意味が薄れる。
=> 新加速器/新光源に期待
- 同じ場所を：
より小さなスケールで見ると重要性が増す
=> 新加速器/新光源に期待、マルチスケール
- 2つのエネルギーで：
2元素 => より多くのエネルギー/元素を狙えないか
- in-situ、オペランド測定ができる環境の充実