Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2021

微粒子合成化学·講義

http://www3.tagen.tohoku.ac.jp/~mura/kogi/ E-mail: mura@tohoku.ac.jp



微粒子合成化学 2021/7/13

第13回小テスト実施中・・・

- 各Classroomの「課題」を見てください.
 小テストは、9:10まで.
- 必ず全員回答し,送信して提出してくだ さい.
- トそうしないと出席になりません.

9:10過ぎての提出は減点対象です。
 10:20を過ぎると、欠席となります。



4月13日	第1回 講義紹介・物理化学の本質について 終了
4月20日	第2回 生活の周りのナノ粒子・コロイド 終了
4月27日	第3回 生活の周りのナノ粒子・コロイド 終了
5月11日	第4回 微粒子の分散・凝集
5月18日	第5回 微粒子の分散・凝集
5月25日	第6回 DLVO理論一詳説
6月1日	第7回 DLVO理論一詳説
6月8日	第8回 単分散粒子の合成理論
6月15日	第9回機能性ナノ粒子の液相合成
6月22日	第10回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月29日	第11回 触媒とは何か
7月6日	第12回 吸着現象と触媒
7月13日	第13回 次世代放射光とナノ材料研究
7月20日	第14回 単分散粒子合成と触媒調製法 休講(集中講義のため)
7月27日	第15回 特別講義『ゼオライトの合成と触媒利用』 大須賀遼太助教

4

触媒化学

触媒とはいったい何?

2021/7/13

触媒の歴史

2021/7/13

イェンス・ヤコブ・ベルセリウス(Jöns Jacob Berzelius, 1779年8月20日 - 1848年8月7日)

- スウェーデンの化学者、医者
- 化学を有機化学と無機化学の2つに分け、ハロゲン・同素体・異性体・有機物・触媒・非結晶(Amorphie)などの化学上重要な用語や概念を創案
- ウィルアム・フレンドリッヒ・オストワルド(Friedrich Wilhelm Ostwald、ラトビア語: Vilhelms Ostvalds、1853年 9月2日 - 1932年4月4日)
 - ドイツ(バルト・ドイツ人)の化学者
 - 硝酸の製法であるオストヴァルト法を考案(1902年)
 - 触媒は速度論に従うことを言及

- 1801
 - ハンフリー・デービー(イギリス)による燃料電池の原理の発明
- 1817
 - ハンフリー・デービー(イギリス)による、加熱白金線による発火点以下での 水素,一酸化炭素,エチレン,アルコール,エーテルなどの燃焼に関する公 開実験
- **1836**
 - テオドール・シュワン(ドイツ)によるペプシンの発見
- 1839
 - ウイリアム・ロバート・グローブ(イギリス)による燃料電池の発電実験の成功

1894

- 高峰譲吉による、麹菌からジアスターゼを抽出した、タカジアスターゼの発明
- 1897
 - ポール・サバチエ(フランス)による有機不飽和化合物の水素を添加する接触還元法の発見(サバチエ=サンドラン還元)
- 1902
 - フリッツ・ハーバーとカール・ボッシュ(ドイツ)による、鉄を主体とした触媒上 で水素と窒素からアンモニアを生産する方法の発明

1902

ウィルアム・フレンドリッヒ・オストワルド(ドイツ)による、白金触媒によるアン
 モニアからの硝酸合成

1913

- ウィルアム・フレンドリッヒ・オストワルド(ドイツ)は、触媒は反応速度を変化 させるが、平衡を変えない、と触媒の概念を発表

1913

 BASF社のMittasch, Schneiderら: 酸化物触媒による、水性ガスからのメタ ノール合成

1925

- フランツ・フィッシャーとハンス・トロプシュ(ドイツ)による一酸化炭素と水素 からFe系触媒による液体炭化水素の合成

1949

- 白金/アルミナ触媒によるナフサの接触改質

1953

カール・ツィーグラー(ドイツ)によるエチレンの常圧重合法発明。その後、ジュリオ・ナッタ(イタリア)によるプロピレンの重合に成功。ツィーグラー・ナッタ触媒。

1972

- 本多・藤嶋効果。水からの水素、酸素生成。

1979

- パラジウム触媒を用いて有機ハロゲン化合物と有機ホウ素化合物を結び 付ける「鈴木・宮浦カップリング」を発見

1986

- 野依良治による、BINAP-ルテニウム触媒の発明

触媒は 社会に貢献する

微粒子合成化学

2021/7/13







- 四日市ぜんそくで最初の犠牲者が出た1967年(昭和42年)、第2コンビナートの火力発電所で、排煙脱硫用の試験装置が稼動開始した。
- 排煙脱硫技術も開発研究が行われ、1968年(昭和43年)当時3%程度だった燃料中の硫黄分が、第2コンビナートの石油精製所に設置された重油間接脱硫装置(Ni-Mo-Co系脱硫触媒)を用いて、1.7%にまで低減させることに成功した。
- 四日市の大気汚染は、脱硫装置の導入、硫黄分の少ない高品質な燃料への切り替え等の数々の汚染防止への取り組みを実施した結果、飛躍的に改善された。





図1-1-21 二酸化硫黄濃度の年平均値の推移

三元系自動車触媒



三元系自動車触媒



微粒子合成化学 17

触媒材料

2021/7/13

触媒材料について考えよう!



粒子径による粒子の分類





- 10^{-9} m = 1 nm
- 10億分の1mの世界
- 原子が数~十数個集まった素材
- バルクとは異なる物性が期待される
- バルク原子数と表面原子数に差がなく、結合不飽和な 原子が多く存在する

表面構造と触媒機能



金属単結晶表面上の原子.

表面構造と触媒機能



金属表面原子の構造と数.

微粒子合成化学

21



 $A_S = 4\pi r^2, \qquad V = \frac{4}{3}\pi r^3$ 比表面積 = $\frac{A_s}{Vd} = \frac{3}{rd}$ (dは比重)



工業触媒

- 活性、選択性、寿命、作業性

■ 触媒設計

- 表面制御
- バルク制御

■ 表面制御

- 金属触媒→金属種、価数、組成、粒径など
 担体効果、アンサンブル効果、リガンド効果



活性点1つあたりのturnover frequency 1サイトあたりの表面反応速度 触媒材料全体としての活性



触媒全体の活性は全表面積に依存しかし、構造に強く依存する場合もある(後述)





- 同じ活性選択性を持続する
- -工業的には数ヶ月から1年の寿命が必要
- 失活
 - ■主にシンタリングや触媒物質自身の変化



■ 特定の反応速度だけを変化させる -COの水素化反応 • Cu: CO + $2H_2 \rightarrow CH_3OH$ • Ni: CO + $3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ • Co, Fe: $6CO + 9H_2 \rightarrow C_6H_6 + 6H_2O$ ■ Rh: 2CO + 2H₂ \rightarrow CH₃COOH • Rh: 2CO + $4H_2 \rightarrow C_2H_5OH + H_2O$ -反応条件にも左右される



比表面積を大きくし全体の触媒活 性を増大

TOF (Turnover Frequency)がサイ ズに依存

-量子効果



表面情報の正確な把握 精密な表面機能制御





■均一系触媒

反応物、生成物と同じ相
例: 酢酸合成のロジウム触媒
■液相均一系 触媒も液体

不均一系触媒

- -相が違うもの
- -例: 固体触媒
 - ■<mark>担持触媒、</mark>無担持触媒



- 担体物質上に、
 触媒金属が担
 持されている
- 担体は粉体か、
 塊状態である





■担体

- 金属酸化物が多い
- 細孔が発達しているものが多い
- 機械的強度に優れている

■ 触媒金属

- 担体上に担持、分散
- 数nm程度の大きさが理想とされる
- 実際は5~50nm程度の場合が多い

触媒反応の基礎

2021/7/13

構造敏感•構造鈍感

■ 構造鈍感

- 表面積が大きくなる効果のみ現 れる

■ 構造敏感

- 触媒活性は粒径に依存
 - 粒径が小さいほど大きい
 - 粒径が大きいほど大きい
 - ある粒径で最大となる

表1 ターンオーバー顔度 (TOF) と粒径との関係			
I 型 (TOF は粒径に依存しない)			
$2H_2+O_2\longrightarrow 2H_2O$	Pt/SiO ₂ a>		
C_2H_4 , \bigcirc + H ₂ \longrightarrow C_2H_6 , \bigcirc	$Pt/Al_2O_3^{b}$		
	Pt/SiO_2 , $Pt/Al_2O_3^{o)}$		
$\bigcirc \longrightarrow \bigcirc + H_2$	$Pt/Al_{\sharp}O_{3}{}^{d}{}^{)}$		
Ⅱ型(TOF は粒径が小さいほど大きい)			
$C_2H_6,\ C_3H_8\!+\!H_2\!\longrightarrow\!\!CH_4$	$\rm Ni/SiO_2-Al_2O_3^{e)}$, Pt-black ^{f)}		
$\swarrow \qquad \qquad$	Rh/Al ₂ O ₃ g)		
$\bigcirc + H_z \longrightarrow \land \land \land \land$	$Pt/Al_2O_3^{h}$		
$C \xrightarrow{C}_{l} C \xrightarrow{C}_{l} C + H_{2} \xrightarrow{C}_{l} C \xrightarrow{C}_{l} C + CH_{4}$	Pt/Al_2O_3D		
$\wedge \wedge \rightarrow \bigcirc + H_z$	Pt/Al ₂ O ₃ D		
$C_3H_5+H_2\longrightarrow C_3H_8$	$\rm Ni/Al_2O_3^{ko}$		
III型 (TOF は粒径が小さいほど小さい)			
$C_3H_8+O_2\longrightarrow CO_2$	Pt/Al ₂ O ₃ D		
$C_3H_6+O_2\longrightarrow CO_2$	Pt/Al ₂ O ₃ m)		
$CO + O_2 \longrightarrow CO_2$	Pt/SiO2n)		
\bigcirc + H ₂ \longrightarrow $\land \land$	Ph/Al ₂ O ₃ o)		
$CO+H_2\longrightarrow CH_4$	Ni/SiO2p)		
$CO+H_2 \longrightarrow C_nH_m$	Ru/Al ₂ O ₃ q), Co/Al ₂ O ₃ r)		
$CO + H_2 \longrightarrow C_2 H_5 OH$	Rh/SiO ₂ s)		
$N_{s}+3H_{s}\longrightarrow 2NH_{3}$	Fe/MgOv		
IV型 (TOF はある粒径で最大となる)*			
$H_2+D_3 = 2HD$	Pd/C, Pd/SiO ₂ (13 Å) u)		
\bigcirc + H ₂ \longrightarrow \bigcirc	$\rm Ni/SiO_2~(12~{\rm \AA})^{v}$		
$\bigcirc + H_{1} \longrightarrow \bigcirc$	Rh/SiO_2 (18 Å) *>		

* () 内は最大の TOF を与える粒径.

(290): • a) Adv. Cotal., 20, 153, b) J. Cotal., 5, 111 (1965), • c) J. Cotal., 6, 92 (1965), • 85, 00 (1860), d) J. Cotal., 5, 6, 101 (1965), • b) J. Phys. Chem., 70, 2257 (1965), 50 (1) J. Physt. Chem., 81, 1050), e) J. J. Catal., 18, 105(198), j) d, h1.C.C., 26 (1971), j) 5 h1.C.C., 665 (1972), j) J. Catal., 18, 35 (1981), j, d) h1.C.C., 26 (1971), j) J. Catal., 18, 35 (1981), j, d) h1.C.C., 26 (1971), j) J. Catal., 18, 35 (1981), j, d) h1.C.C., 26 (1971), j) J. Catal., 53, 35 (1981), j, d) J. Catal., 53, 35 (1981), j, d) J. Catal., 51, j, 51 (1984), p) J. Catal., 55, 75 (1987), r3, 55 (1987), r3

構造敏感·構造鈍感

ターンオーバー頻度(TOF)と粒径との関係

Ⅰ型(TOF は粒径に依存しない) 2H₂+O₂→→2H₂O

Pt/SiO₂a)

Pt/Al₂O₃b)



Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃e⁾

Pt/Al₂O₃d)

構造敏感∙構造鈍感 ターンオーバー頻度(TOF)と粒径との関係 II 型(TOF は粒径が小さいほど大きい) $C_2H_6, C_3H_8+H_2 \longrightarrow CH_4$ Ni/SiO₂-Al₂O₃^{e)}, Pt-black^{f)} $\wedge \wedge + H_2 \longrightarrow CH_4$, C_2H_6 , C_3H_8 $Rh/Al_2O_3g^{(3)}$ $] + H_2 \longrightarrow \bigwedge \bigvee$ Pt/Al₂O₃h) $\begin{array}{ccc} C - \dot{C} - C + H_2 \longrightarrow C - C - C + CH_4 & Pt/Al_2O_3^{i} \\ & & \downarrow \end{array}$

 $C_3H_6+H_2\longrightarrow C_3H_8$

 $+ H_2$

Pt/Al₂O₃J)

Ni/Al₂O₃^{k)}

微粒子合成化学

構造敏感·構造鈍感

ターンオーバー頻度(TOF)と粒径との関係 III型(TOF は粒径が小さいほど小さい)

 $C_{3}H_{8}+O_{2}\longrightarrow CO_{2}$ $C_{3}H_{6}+O_{2}\longrightarrow CO_{2}$ $CO+O_{2}\longrightarrow CO_{2}$

$$\bigcirc$$
 + H₂ \longrightarrow \land

 $CO + H_{2} \longrightarrow CH_{4}$ $CO + H_{2} \longrightarrow C_{n}H_{m}$ $CO + H_{2} \longrightarrow C_{2}H_{5}OH$ $N_{2} + 3H_{2} \longrightarrow 2NH_{3}$

Pt/Al₂O₃¹⁾ Pt/Al₂O₃^{m)} Pt/SiO₂ⁿ⁾

Ph/Al₂O₃o)

Ni/Si O_2^{p} Ru/Al₂ O_3^{q} , Co/Al₂ O_3^{r} Rh/Si O_2^{s} Fe/MgO^t
構造敏感·構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係 IV型 (TOF はある粒径で最大となる)*



吸着と触媒反応

2021/7/13

不均一系一固体触媒の反応機構



■物理吸着

- 弱い吸着: 必ず自然界にある

■ 化学吸着

- 強い吸着: 化学結合を伴う

<u>Table 化学吸着と物理吸着</u>

吸着特性	化学吸着	物理吸着
吸着力	化学結合	ファン・デル・ワー ルスカ
吸着場所	選択性あり	選択性なし
吸着層の構造	単分子層	多分子層も可能
吸着熱	$10 \sim 100 \text{ k cal/mol}$	数kcal/mol
活性化エネルギー	大きい	小さい
吸着速度	遅い	速い
吸着·脱離	可逆または非可逆	可逆
代表的な吸着の型	ラングミュア型	BET型





















微粒子合成化学



■ 解離吸着

Ex.CO+M(吸着サイト) → C-M + O-M

■ 非解離吸着

Ex. CO + M(吸着サイト) → CO-M





微粒子合成化学



Langmuir

$$v = \frac{abp}{1+ap} \qquad v = \frac{ab\sqrt{p}}{1+a\sqrt{p}} \qquad \frac{\theta/(1-\theta) = ap}{\theta/(1-\theta) = a\sqrt{p}}$$

Henry

p:吸着平衡圧 *v*:吸着量 *b*:飽和吸着量 θ= v / b

 $\theta = ap$ $\theta << 1$ のときに相当

Freundlich

$$v = ap^{1/n}$$
 (1 < n < 10)

Frumkin-Temkin

$$v = A \ln Bp$$



Langmuir

- ほとんどの化学吸着が該当する
- 吸着熱は吸着量に無関係であるのが理論であるが、必ずしも理論には合わない場合がある

Henry

- 直線的に吸着量が増加する式だが実際にはLangmuir型の一部とされている場合が多い

Freundlich

- 吸着熱は ln v(吸着量)と直線関係にある
- 中間部分はLangmuir型に近いので見極めが難しい

Frumkin-Temkin

- 金属鉄上へのアンモニアや窒素吸着で提出された特殊なケース
- 吸着熱は吸着量とともに直線的に減少する



•Langmuir式(理論式)

 $\frac{d\theta}{dt} = k_f (1-\theta)C_A - k_b \theta$ k_f, k_b, 吸着および脱着反応速度定数

平衡状態において*dq/dt* = 0なので

$$q = q_m \theta = q_m \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A}$$

*K*₄, 吸着定数

2021/7/13

(1)

(2)

(3)



•Freundlich式(実験式)

$$q = k C_A^{"}$$
 (4)
k, *n*, フロインドリッヒ定数; *C_A*, 吸着質の平衡濃度
(※吸着質(adsorbate): 吸着される物質のこと)

k,

吸着から表面反応へ







例: メタノール合成反応

■合成ガスからメタノールを合成する反応 CO + 2H₂ → CH₃OH

ポイントはC=O間の非解離。H-H間の解離





不可逆過程が多い

- 逆反応が圧倒的に不利な場合

■ 表面反応が律速段階になる場合が多い

- 表面反応にも多くの段階がある
- どこが律速段階か、は、アレニウスプロットで知ることができる

例:メタノール合成

合成ガスからメタノールを合成する反応 $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$ **CO**ガス→**CO**(化学吸着) H₂ガス→ H₂(化学吸着)→2H(解離吸着) CO(吸着)+H→CHO(吸着) <律速段階> CHO(吸着)+H→CH₂O(吸着) CH₂O(吸着)+H→CH₃O(吸着) $CH_3O(吸着) + H \rightarrow CH_3OH(吸着)$ CH₃OH(吸着)→(脱離)CH₃OH

活性化エネルギー

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

- ここで、A は頻度因子、E は活性化エネルギーである. この式は異なる温度での速度定数がわかれば、活性化エネルギーを求めることを示している.
- アレニウスの式は、ボルツマン分布の式と同じ形をしていることが重要である.活性化エネルギーは、反応が起きる途中の、中間体になるためのエネルギーであるが、その中間体の存在する割合が、反応速度を支配していると言うことを示している.
- 反応速度の解析は、様々な物質が共存するような反応において、反応の メカニズムを解明する上で、重要となる

見かけの活性化エネルギー

実験データから、ln(k)=y軸、と1/T=x軸のプロットをすると、傾きがEa=活性化エネルギーとなる







活性化エネルギーが変わる?







律速段階が変わると活性化エネルギーは変わる

次世代放射光と ナノ材料研究

東北大学副理事(次世代放射光計画担当) 国際放射光イノベーション・スマート研究センター長 (成本子合成化学) 村松 淳司。

次世代放射光とは?



コロイド

サントリー ミセル 山崎







山崎25年

複雑かつ重厚、円熟の深い余韻。

酒齢25年を超える長期熟成シェリー樽原酒を厳選。丁寧にヴァッティングしたスーパ ープレミアムウイスキー。年間生産本数千数百本の限定品です。

テイスティングノート

シェリー樽熟成由来の甘美な芳香が馥郁と立ちのぼる。年月を誇る長期熟成原酒の甘 味と苦みが織り成す複雑で重厚な香味。陶然とした余韻は長く、深い。



色	濃い赤褐色
香り	レーズン、イチゴジャム、ビターチョコレート
味	しっかりとした酸味、ほろ苦さ、厚み
フィニッシュ	ドライフルーツ、樽香、酸味、苦味、長く深い余韻

700ml・43度







2021/7/13



"まろやかさ"の原因って?

ウイスキーのまろやかさの経年増加が水、 エタノール、樽由来成分の三要素の構造体形 成によって結果的にエタノールがマスクキン グされ、アルコール刺激が低減するのではな いかと仮定した。

また、熟成に時間がかかる理由として、形成された構造が安定化するのに時間を要するためではないかと考えた。

それを、SPring-8で解明した

© サンやリャッダローバルイノベーションセンダ 総合体 学校 中村 典子 ほか, 2014A1522, BL40B271



SPring-8 小角X線散乱測定法(SAXS) 熟成過程: ・年月経過⇒樽由来の成 分⇒ウイスキー中に溶出 ・樽由来の成分 ⇒低分子, 1nm程度 ミセル形成: 低分子成分の一部 ⇒疎水部を内側に、親水 部を外側に配するミセル

> を形成 100 nm 超えのサイズ ・エタノール分子や疎水 性成分を多く取り込こむ こと → 味賞としての刺激を

⇒ 味覚としての刺激を 抑えることが可能 まろやかさの原因!

© サンやり☆ダローバルイノベーションセンダ※=で株泳中村典子ほか, 2014A1522, BL40B272
ミセル形成:

低分子成分の一部

- ⇒疎水部を内側に、親水部を外側に配するミセルを形成, 100 nm 超えのサイズ ・エタノール分子や疎水性成分を多く取り込こむこと
- ⇒ 味覚としての刺激を抑えることが可能





(会合数に関しては、特に好ましい値がなく、 黒(疎水)と緑(親水)のバランスで決まる)

・親水基を外側に向けて安定化する

・ミゼル204中に福性成分が可溶化する(とりこむ)

ng-87t, 測定に時間がかかり ニカミセルを FEREFE いなかった

SPring-822 に再ジ 言合てきる それが 111 1.



次世代放射光評価 東北大学青葉山新キャンパス



未来産業技術共同研究館

情報科学研究科

環境科学研究科

災害科学国際研究科

レジリエント社会構築イノベーションセンター レアメタル総合棟 地下鉄東西線 青葉山駅

青葉山みどり厚生会館

青葉山コモンズ

学系総合研究棟

国際集積エレクトロニクス研究開発センター

1. TIM

ユニバーシティ・ハウス青葉山

実験フィールド(植物系)

東北大学 サイエンスパーク構想

理学研究科・理学部 〇 英学研究科・英学部 〇 工学研究科・工学部 〇 情報科学研究科 環境科学研究科 〇 地下鉄 青葉山駅 災害科学国際研究所 〇

♀農学研究科・農学部

2023年度に運用開始が予定されている次世代放射光施設と対をなすサイエンスパークに 世界的に競争力の高い民間企業//地域の研究機関 大学 自治体等を大規模に 集積させることで 我が国最大規模のリサーチコンプレックスを形成します

2020年10月制作78

映像

○ 次世代放射光施設

これまでの施設を上回る性能

放射光(超高輝度X線)の性能

輝 度:実験室の装置の10億倍、SPring-8の100倍 分解能:ミクロンからナノまで 検出速度:ミリ秒から50ピコ秒まで



100倍明るい光で「モノの見え方」が変わる。

- ▶ 次世代放射光は、国産の先端技術の粋を集めた、最新の加速器技術を採用。
- ▶ 世界でも明るいと言われたSPring-8を100倍上回る光の輝度を実現する。
- ▶ 光の計測機器の発展で、より高精細で大量のデータが高速で得られるようになる。
- ▶ ナノの世界での"モノの見え方"を大きく変える。

2023年運用開始でSPring-8とともに、光の先端を拓く



微粒子合成化学

SPring-8、SACLAで磨いた技術で100倍の性能差を一気に逆転する。

2021/7/13

4

2013年~ SPring-8と次世代放射光が 硬X線領域と軟X線領域を重なり合いながら 光の先端性能を担う

日本の現状

次世代放射光の輝度



2021/7/13

微粒子合成化学

電子加速器、蓄積リングの設計は終了・発注中

and the second s					
	SACLA & SPring-8の	技術を結集しコン	パクトで	電子エネルギー	3 GeV
	高性能な	加速器を実現		蓄積電流	400 mA
	110 CHO 500 000 B4 501 CO1 501 001 110 CHO 500 000 B4 501 CO1 501 001 B	- 4-Bend Achromat	800 B1 903 807 607 507	方 式	4 ベント・ア クロマット
	0V A89 A86 A87 A85	CR2 AB5 AB4 AB3 AB2 AB1	CRI ABIO CV	エミッタンス	1.1 nmrad
加速器グループリー	©/# ⁸¹ L	Bending Magnet	4 10	周長	348.8 m
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			the sector	セル数	16
(QST/RIKEN)	8 8	W6.74 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0		ビームライン数	26
2021/7/13 Cーバント	、 直線加速器 (110m)	激粒子全成化学 ブルエネルギー	-入射		۵J
			* ****		02

電子蓄積リングの進化: DBAからMBAへ

DBA:ダブルベントアクロマット(偏向電磁石2つ) MBA:マルチベントアクロマット(偏向電磁石2つ以上)

低エミッタンスリングへの主な決定の一つ



偏光電磁石の数(Bend数)をいくつにするか? 現世代->DBA; DIAMOND Light Source(UK); TPS(台湾), NSLS-II(米国): 2, 次世代 -> MBA; SLIT-J:4, SPring-8-II: 5, ESRF-U: H7, MAX-IV:7, ALS-U:9



低エミッタンス電子ビーム: SPring-8の100倍輝度とコヒーレンス(可干渉性)をもたらす光源

光源(電子ビーム)が絞られる(低エミッタンス)と、放射光の波が揃う



2021/7/13

微粒子合成化学

次世代放射光施設の光源はすべて挿入光源



SPring-8との違い: 100倍のコヒーレンスを多面的に活用



次世代放射光施設の光の特長

① 元素選択性の範囲が拡大する

硬X線向きのSPring-8 (8GeV)とは異なるエネルギー範囲にある Li, C, O, Na, Mg, Al, Si, P, S等の軽元素と、 重元素の外殻電子の電子状態が観測可能になる。

② 輝度が100倍になる

「高時間・空間分解計測」、「その場観察、オペランド計測」が可能となる。 計測限界、計測精度が向上する。

③ 集光サイズがシングルナノになる

シングルナノの顕微分析が低エミッタンス(~1.0nmrad)光源で実現する。

④ コヒーレンスが100倍になる

不均一構造や組織構造がナノで可視化が可能となる。 ダイナミクスの可視化が可能となる。



通常のX線透過 像 2021/7/13

コヒーレント光利用位相コントラスト像 通道組織などもを鮮明に観測可能

微粒子合成化学



Liイオン電池の充放電中のナノ粒子の化学状態の変化



緑: GDL, Anode, PEM 燃料電池セル内部のPtの化学状態 SPring-8 Uruga and Tada et.al.



ナノビームのスキャンによる凍結乾燥神経細胞の元素分布 ESRF Caroline Bissardon et.al.

次世代放射光施設ビームライン Lineup

【分担】光科学イノベーションセンター(PhoSIC)が7本、量子科学技術研究開発機構(QST)が3本の計10本 【分岐】PhoSICのBL-I, II, III, V, VI, VIIの6本のビームラインは、各々、光源性能を最大限活用するマスターラインと、マスターラインに大き な影響を与えない範囲で残りのビームを有効利用するスレーブラインに分岐して利用者を増やす予定

BL-I X線オペランド分光 Beam Size: 100nm 硬X線: 2-20 keV 大気圧XPS, 大気圧XAFS XRD	BL-VI 軟X線電子状態解析 分岐 PhoSIC Beam Size: <50nm オペランドで液相・ 「 「 日本
BL-II X線構造-電子状態トータル解析 Beam Size: 50 μ m 硬X線: 2-20 keV STXM, XAFS SAXS, WAXS Brineを凝集状態 と 電子・化学状態 DrugDeliverySystemの内部構造 かは PhoSIC 「応用分野」 フイルム、タイヤ、 繊維、光学材料、 金属材料など	BL-VII 軟X線オペランド分光 分枝 PhoSIC Beam Size: <50nm
BL-III X線階層的構造解析 Beam Size: 50 µ m 硬X線: 4.4-30 keV X-ray Phase Contrast imaging, XRF imaging,SXFM, XFH, XRD, SAXS, WAXS, CT	BL-VIII 軟X線ナノ光電子分光 Beam Size: 50nm-10μm 軟X線:0.05-1 keV Nano-Spin-ARPES, 半導体や材料の 電子状態・電子ス とン状態
BL-IV X線コヒーレントイメージング PhoSIC Beam Size: 100nm or 50 µ m 3Dナノ構造 【応用分野】 硬X線: 2-20 keV(偏光に依存) - - X-ray Ptychography(XPG) 機能相関 - XPG-XAFS, XMCD - -	BL-IX 軟X線ナノ吸収分光 Beam Size: 50nm-10µm 軟X線: 0.13-2 keV (偏光に依存) XAS, XMCD/XMLD, MO Kerr effect, Beam Size: 50nm-10µm 軟X線: 0.13-2 keV (偏光に依存) なイナミクス計測 メストロニクス、固体物 理など
BL-V 軟X線磁気イメージング Beam Size: <50nm 軟X線:0.18-2 keV (編光に依存) X-ray Phase Contrast imaging SXFM, XMCD/XMLD imaging XNCD imaging, MO Kerr effect MG気構造・磁 広、光学異性 体分布 磁石粒子の磁区	BL-X 軟X線超高分解能共鳴非弾性散乱 QST Beam Size: <500nm

次世代放射光による先端計測ソリューション

複数の放射光施設をまたいでデータ収集するようなことが、 PhoSICビームラインの横断的利用によって可能となる。 最小限の時間で必要なデータが揃う。



PhoSICビームラインの横断利用を最適化し総合的なデータ収集を予定成で学った提供する。

方

2021/7/13

針

to see Element から to see Chemistry へ

材料科学と親和性の高い3GeV放射光施設

今まで見えなかった、リチウムやカーボンの機能を可視化 学術の知を、産業界の価値に変える



2021/7/13

微粒子合成化学

光源性能 軟X線領域でSPring-8の100倍, 硬X線領域(~30keV)までカバー



低エミッタンス(1.0nmrad)電子ビーム光源で, SPring-8の100倍の輝度・コヒーレンスを実現





次世代放射光による先端計測ソリューション

〇コアリションビームライン(BL)による利用の進化

(従来)複数の放射光施設をまたいでデータ収集

(次世代放射光)→7本のコアリションBLの横断的利用により、効率よく必要なデータを取得



横断利用に最適化したビ<u>ーム</u>ラインのラインナップをデザイン



コアリションBLの光源とエネルギー範囲



SRIS 地域パートナー COALITION Beamline 7本

BL-I	(U)	X線オペランド分光	分岐: メイン 1, ブランチ 1				
		HX: 2-20 keV. Beam Size: 100 nm					
BL-II	(W)	X線構造-電子状態トータル解析	分岐: メイン 1, ブランチ 2				
		HX: 2-20 keV, Beam Size:	50 μm				
BL-III	(W)	X線階層的構造解析	分岐: メイン 1, ブランチ 2				
		HX: 4.4-30 keV, Beam Size	e: 50 μm				
BL-IV	(U)	X線コヒーレントイメージング					
		HX: 2-20 keV (偏光に依存),	Beam Size: 100 nm or 50 µm				
BL-V	(U)	軟X線磁気イメージング					
		SX: 0.18-4 keV (円偏光), Be	am Size: < 50 nm				
BL-VI	(U)	軟X線電子状態解析	分岐: メイン 1, ブランチ 1				
		SX: 0.05-1 keV, Beam Size	: < 50 nm				
BL-VII	(U)	軟X線オペランド分光	分岐: メイン 1, ブランチ 1				
		SX: 0.13-1 keV (偏光に依存),	, Beam Size: < 50 nm				
国が整備する Beamline 3本							
BL-VIII	(U)	軟X線ナノ光電子分光					
	• •	SX : 0.05-1 keV. Beam Size	e: 50 nm - 10 um				
BL-IX	(U)	軟X線ナノ吸収分光					
		SX:0.13-2 keV (偏光に依存)	, Beam Size: 50 nm - 10 μm				
BL-X	<u>(U)</u>	軟X線超高分解能共鳴非弾性散乱					
2021/	//13	SX : 0.25-1 keV, Beam Size	e : < 500 nm				



産業界・学術の協働成果

優先度の高い計測技術を、コアリションビームラインとして初期整備.







分岐デザインとビームライン分岐の実例





次世代放射光 コアリションビームラインの分岐技術



BL-Ⅲ(09W) X線階層的構造解析ビームライン構成 ⇒ BL-Ⅱ(08W)も分岐方式は同様



モノの見え方が変わる Visualityによる革新

これまで











次世代





スペックルデータ





