

(様式2)

議事録番号

提出2015年3月10日

会合議事録

研究会名：放射光分光分析を用いたその場観察研究の最前線

日時：2015年2月27日～2月28日

場所：京都大学 宇治キャンパス おうぼくプラザ

出席者：永島 英夫 (九大先導研, CREST), 田中 庸裕 (京大院工, ESICB), 雨澤 浩史 (東北大, 多元研), 為則 雄祐 (JASRI), 高谷 光 (京大化研), 杉本 邦久 (JASRI), 朝倉 博行 (名大・名大シンクロトロンセ), 杉山 武晴 (九大・九州シンクロトロンセ), 満留 敬人 (阪大院基礎工), 原 賢二 (北大触媒セ), 宍戸 哲也 (首都大, 都市環境), 新田 清文 (JASRI), 本間 徹生 (JASRI), 中西 康次 (京大, 産学連携), 池永 英司 (JASRI), 谷田 肇 (JASRI), 平井 智康 (九大先導研, CREST), 原田 慈久 (東大, 物性研), 丹羽 秀治 (東大, 物性研), 徳永 信 (九大院理), 野村 琴広 (首都大, 理工), 山根 光博 (タキモト), 本江 正樹 (タキモト), 中村 正治 (京大化研), 磯崎 勝弘 (京大化研), 岩本 貴寛 (京大化研), 仲嶋 翔 (京大化研), 石橋 幸典 (京大化研), 小林 剛 (電力中研), 長井 康貴 (豊田中研), 有澤 光弘 (阪大薬), 池本 夕佳 (JASRI), 小林 英一 (九大・九州シンクロトロンセ) 他 当日参加者 池田 重良 (阪大名譽), 太田 俊明 (立命館大), 高尾 正敏 (阪大, JASRI) 他7名

計 42名

議題：化学過程が進行する中間経路を直接観察することは、化学者にとっては、古くから試行錯誤が続いてきた長年の課題である。反応の中間体が明らかになることで、目的に合致した反応経路を論理的に組み立て、新しい機能をもつ分子を作り出す事ができる。放射光分光は、この課題の解決につながる可能性を持った有力な分析手段の一つであり、*in-situ* や *operando* 解析と呼ばれるその場観察実験は、近年の放射光科学の主要な研究課題の一つになっている。一方で、その場観察に取り組んでいる研究者間の情報交換は十分とは言えず、各研究者が個別に技術開発を進めている状況である。本研究会では、サイエンスと技術の視点から、放射光を用いたその場観察を進めている一線の研究者を招き、

現在の分析技術の到達点と今後の課題について議論を行うとともに、実際に放射光によるその場観察に取り組んでいる研究者同士で活発な情報交換を行った。

議事内容：本研究会では4サイエンスセッションと1技術セッションに分けて18名（当日プログラムに3名追加）の講師による話題提供と討論を行った。

サイエンスセッション1では有機化学、触媒科学における *in situ* XAFS の有用性と将来性について、講演者による実際の研究を例に解説を頂いた。まず、田中庸裕教授（京大，ESICB）からは話題提供1として「*in situ* XAFS への期待と現在の到達点」という演題で、XAFS 法の歴史および基礎から始まって、ご自身の最近の御研究である光触媒、金属ナノ粒子、Ni カップリング研究において、XAFS 法が触媒形成や反応機構解析に果たす役割について易しくご説明を頂いた。また、朝倉博之博士（名大，名大シンクロトロンセ）からは「*in situ* XAFS による Ni 芳香族カップリング反応の機構解析」の演題で、Ni を使った芳香族カップリングの反応中間体の XAFS 分析に関する最先端の研究についてご講演を頂くとともに、最近、混合物系の XAFS 分析に置いて重要視されている因子分析について文献で議論されている最新の方法論の詳細な解説を頂いた。続いて、高谷からは「溶液 XAFS による Fe クロスカップリングの触媒中間体の同定と構造解析」として、最近 SPring-8 の BL14B2, BL27SU で行った Fe クロスカップリングの反応溶液の溶液系 XAFS 解析とタキモト社と行っている XAFS 用溶液セルの開発について話題提供を行った。

サイエンスセッション2では九州大学先導研・CREST の永島英夫教授より話題提供2として、「触媒機能の分子論的解明と放射光への期待」と題して、均一系触媒分野における触媒機構解析に果たした溶液 NMR の威力と、限界についてご自身の研究を例に解説を頂き、最後に今後の触媒科学研究における放射光技術の貢献について期待と到達点について説明を頂いた。続いて杉山武晴助教（九大シンクロトロンセ）からは「九大 BL における (*in situ*) XAFS を利用した Fe 触媒分析への取り組み」と題して、まず佐賀 LS の九大 BL における XAFS 測定の装置構成や測定例についてご解説を頂いた後に、最近、SPring-8 の BL28B1 で取り組まれている溶液系の Fe K-edge の DXAFS 測定の概要と開発中の溶液セルと測定系について詳細なご解説を伺った。セッション最後では、平井智康助教（九大先導研）から「XAFS 測定に基づく塩化鉄を用いたヘキシルチオフェンの重合反応機構の解明への取り組み」という演題で、鉄触媒によるヘキシルチオフェンの重合の素反応過程を佐賀 SL と SPring-8 において S K-edge の XAFS および小角との同時測定に基づく緻密な研究についてご紹介を頂き、重合触媒の

ような実用反応における XASF 法の有効性に関する達見を示された。

サイエンスセッション 3 では最近、触媒、電池や諸方面で応用著しい、ナノ粒子の化学における XAFS 法の利用について、分野を代表する若手研究者から講演を頂いた。まず満留敬人助教（阪大院基礎工）からは「XAFS を用いる金属ナノ粒子の触媒作用研究」との演題で、Ag, Au, Pt のナノ粒子を触媒とする有機合成反応について最新の成果のご報告を頂くと共に、SPring-8 の BL01B1 および BL14B2 での in situ XAFS によるナノ粒子の触媒作用解析について解説を頂いた。続いて、原賢二准教授（北大触媒セ）からは、Pt ナノ粒子を用いるエチレンの酸化反応の野菜・青果の鮮度保持への応用研究や、メソポーラスシリカに担持した遷移金属触媒の触媒作用と、その機構研究における XAFS の利用について主に SPring-8 の BL14B2 で得られた成果について解説を頂いた。セッションの最後には、宍戸哲也教授（首都大）に「in situ XAFS による金属ナノ粒子生成機構の解明」との演題で、発見以来、未解明となっている金属ナノ粒子の原子、分子レベルでの生成機構を XAFS によって解明した最先端の研究例についてお示し頂いた。金属ナノ粒子については、XPS や TEM 等の従来の分光学、顕微鏡的手法による研究から優れた成果が発表されているが、いずれも真空条件が必要であり、溶液中 in situ での追跡観察については XAFS が必須となることを強く示す研究例となった。

第一日目の最後に当日参加された高尾正敏から総括と講評を頂き、SPring-8 における in situ での放射光分析の有用性が未来の日本産業を支える材料開発にますます重要であるのとの今後の展望について期待の言葉と所見を頂いた。

第二日目にはサイエンスセッション 4 として、電気化学・電池分野において in situ XAFS を応用した研究例について 2 名の研究者から講演を頂いた。まず、中西康次博士（京大、産官学連携）からは、「軟 X 線 XAFS による蓄電池中軽元素成分のその場状態観察」という演題で、厳密な禁水、機密性の求められる実電池の内部の化学現象を XAFS によって観察するためのセルおよび測定について紹介を頂いた後に、Li-Fe 電池中の各元素成分の挙動について、主に立命館大 BL および BL28XU で XAFS 分析を行った最新の成果についてご報告頂いた。続いて、幹事の雨澤准教授（東北大多元研）からは「放射光軟 X 線・硬 X 線を用いた固体酸化物燃料電池反応・材料の その場評価」の演題で、種々の固体酸化物電池材料を硬・軟両方の XAFS 分析や小角、高角 X 線散乱など、放射光技術の多角利用に基づいた研究展開の代表例を紹介頂き、また、電池分野において in situ XAFS が必須の分析手段となることをお示し頂いた。続いて、徳永信教

授（九大院理）に、Au や Ru, Pt 等の金属を固体担体に担持させた有機合成用触媒の開発について最新の成果を御紹介頂くとともに、不均一系の紛体触媒の XAFS 測定について徳永教授が BL14B2 で開発された各種方法について詳しくご解説を頂いた。

第二日目の最終セッションとしてテクニカルセッションを設け、主に SPring-8 のビームライン担当者に最先端の *in situ* 放射光分析について紹介を頂いた。まず最初に幹事の一人である為則雄祐博士（SPring-8, BL27SU）からは「軟 X 線を利用したその場観察実験の到達点と今後の課題」として BL27SU で取り組まれている各種の *in situ* 分析法や今後の高度化にあたって新しく確立を目指している分光系と測定手段について解説と紹介を頂いた。続いて、新田清文博士（SPring-8, BL01B1）からは BL01B1 で利用可能な *in situ* 測定系のみならず、SPring-8 の XAFS 測定ビームラインで可能な各種の XAFS 測定について丁寧に解説を頂いて、どのような化学現象の精密解析に利用可能であるか等の指針を示して頂いた。続いて、丹羽 秀治、原田 慈久（東大物性研ライン）からは「高分解能軟 X 線発光分光による電位制御下のその場観察」という演題で、原田研で開発された *in situ* セルを用いた各種材料の XAFS 分析について最先端の成果を御紹介頂いた。量子計算化学と XAFS の相補利用によって固体中の金属の配位状態について原子レベルでの精密な議論が展開可能であるという好例が示された。つづいて、池永 英司博士（SPring-8, BL47XU）から「硬 X 線光電子分光をその場観測に応用するための、実作動環境制御セル開発」との演題で溶液やガス中にあるナノ粒子の電子状態解析に利用するための最新の測定手法と装置についてご紹介頂き、従来は高真空下での測定が必須となっていた XPS の限界を超える新しい展開例をお示し頂いた。テクニカルセッションの最後には池本 夕佳博士（SPring-8, BL43IR）から、BL43IR における放射光赤外分光で様々な環境下での IR, RAS 測定等について光学系や *in situ* 測定セル、測定結果などを例示しながら解りやすくご説明頂いた。

放射光分光分析を用いたその場観察研究の最前線

主催：革新的分子集積マテリアル研究会・軟 X 線による実環境下反応その場計測研究会

共催：CREST「有機合成用鉄触媒の高機能化」、

CREST「実環境計測に基づく高温電極の界面領域エンジニアリング」

日時：2015年2月27(金)~28(土)日

会場：京都大学・宇治キャンパス おうばくプラザ セミナー室4,5

目的：化学過程が進行する中間経路を直接観察することは、化学者にとっては、古くから試行錯誤が続いてきた長年の課題である。反応の中間体が明らかになることで、目的に合致した反応経路を論理的に組み立て、新しい機能をもつ分子を作り出す事ができる。放射光分光は、この課題の解決につながる可能性を持った有力な分析手段の一つであり、*in-situ* や *operando* 解析と呼ばれるその場観察実験は、近年の放射光科学の主要な研究課題の一つになっている。一方で、その場観察に取り組んでいる研究者間の情報交換は十分とは言えず、各研究者が個別に技術開発を進めている状況である。本研究会では、サイエンスと技術の視点から、放射光を用いたその場観察を進めている一線の研究者を招き、現在の分析技術の到達点と今後の課題について議論を行うとともに、研究者間の情報交換を図ることを目的とする。

プログラム 話題提供 20分 討論 10分

===== 2月27日(金) =====

- | | | |
|-------------|---|----------------------------------|
| 13:00-13:10 | 趣旨説明 | 高谷 光 (京都大・化研) |
| 13:10-14:40 | Science Session 1: 有機化学・触媒化学-1 (座長：宍戸 哲也) | |
| 13:10-13:40 | 話題提供 1: 「in situ XAFS への期待と現在の到達点」 | 田中 庸裕 (京都大・ESICB) |
| 13:40-14:10 | 「in situ XAFS による Ni 芳香族カップリング反応の機構解析」 | 朝倉 博行 (名古屋大・名古屋大学シンクロトロン光研究センター) |
| 14:10-14:40 | 「溶液 XAFS による Fe クロスカップリングの触媒中間体の同定と構造解析」 | 高谷 光 (京都大・化研) |
| 14:40-15:00 | コーヒーブレイク | |
| 15:00-16:30 | Science Session 2: 有機化学・触媒化学-2 (座長：高谷 光) | |
| 15:00-15:30 | 話題提供 2: 「触媒機能の分子論的解明と放射光への期待」 | 永島 英夫 (九州大・先導物質化学研究所) |
| 15:30-16:00 | 「九大 BL における (in situ) XAFS を利用した Fe 触媒分析への取り組み」 | 杉山 武晴 (九州大・九州シンクロトロン光利用研究センター) |
| 16:00-16:30 | 「XAFS 測定に基づく塩化鉄を用いたヘキシルチオフェンの重合反応機構の解明への取り組み」 | 平井 智康 (九州大・先導物質化学研究所) |
| 16:30-16:50 | コーヒーブレイク | |
| 16:50-18:20 | Science Session 3: 有機化学・触媒化学-3 (座長：杉山 武晴) | |
| 16:50-17:20 | 「XAFS を用いる金属ナノ粒子の触媒作用研究」 | 満留 敬人 (大阪大・基礎工) |
| 17:20-17:50 | 「PtNP 触媒による低温エチレン酸化機構の研究と XAFS」 | 原 賢二 (北大・触媒セ) |
| 17:50-18:20 | 「in situ XAFS による金属ナノ粒子生成機構の解明」 | 宍戸 哲也 (首都大・都市環境) |
| 18:30~ | 講評 高尾 正敏 (阪大・SPRUC) | |

18:45～ 伏見へ移動
19:00～ 懇親会

===== 2月28日(土) =====

9:00-10:00 Science Session 4: 電気化学・電池 (座長: 谷田肇)
9:00-9:30 「軟 X 線 XAFS による蓄電池中軽元素成分のその場状態観察」
中西 康次 (京都大・産官学連携本部)
9:30-10:00 「放射光軟 X 線・硬 X 線を用いた固体酸化物形燃料電池反応・材料の
その場評価」
雨澤 浩史 (東北大・多元研)
10:00-10:20 「固体担持触媒による精密有機合成の実現 (仮題)」
徳永 信 (九大院理)
10:20-10:30 コーヒーブレイク
10:30-12:45 Technical Session : SPring-8 におけるその場観察計測 (座長: 為則 雄祐)
10:30-11:00 「軟 X 線を利用したその場観察実験の到達点と今後の課題」
為則 雄祐 (JASRI)
11:00-11:30 「SPring-8 における硬 X 線を利用した in situ XAFS 測定の取組」
新田 清文 (JASRI)
11:30-12:00 「高分解能軟 X 線発光分光による電位制御下のその場観察」
丹羽 秀治、原田 慈久 (東京大・物性研)
12:00-12:30 「硬 X 線光電子分光をその場観測に応用するための、実作動環境制御セル開発」
池永 英司 (JASRI)
12:30-12:45 「赤外ビームライン BL43IR におけるその場観察実験」
池本 夕佳 (JASRI)
12:45-13:15 自由討論
13:15-13:20 閉会の挨拶
雨澤 浩史 (東北大・多元研)