

# 第7回日本放射光学会若手研究会 「最先端オペランド観測で明らかになる物性科学」報告

山本 達 (東京大学物性研究所),  
高木康多, 長坂将成 (分子科学研究所)

第7回日本放射光学会若手研究会「最先端オペランド観測で明らかになる物性科学」が、2014年9月29日から30日に東京大学柏キャンパス柏図書館メディアホールにて開催されました。研究会には102人の方にご参加頂き、大盛況のうち無事に終えることができました(図1)。本稿では、研究会に参加して頂いた皆様、研究会の実現にご協力頂いた皆様に感謝申し上げると共に、研究会の様子を日本放射光学会会員の皆様に報告させていただきます。

若手研究会は、日本放射光学会が2009年より開始した新たな研究会開催助成であり、「若手研究者のリーダーシップの育成、研究会で議論されるサイエンスを通じた新しいネットワークの形成への貢献、独創的・萌芽的な研究テーマの発掘およびその研究促進に寄与すること」を目的としています。毎年3月末の応募締め切り後、選考委員会による書類審査及びヒアリング面接による厳正な審査が行われ、採択された研究会が夏(7月から9月)に開催されます。これまで過去5年間の若手研究会では採択された研究会提案は毎年1件でしたが、今年度は時宜を得た重要な研究テーマを対象とする研究会が複数あったため2件の採択となりました。その結果、本研究会と第6回若手研究会「コヒーレントX線が拓く構造可視化の新しい世界」(2014年8月22日-23日、代表:大阪大学高橋幸生准教授)の2つの若手研究会が今年度開催されました。

本研究会は、「最先端オペランド観測で明らかになる物性科学」と題して、触媒やデバイスが実際に動作していることを確認しつつ分析を行う「オペランド(実動作下)観測」をテーマに選びました。この「オペランド *Operando*」という言葉はラテン語で“working”, “operating” という意味を持ち、触媒研究の分野で使われ始めたのは2002年と比較的新しい言葉です。それ以前から使用されている、より広義な意味を持つ「*In situ* (その場)」という言葉がありますが、「オペランド観測」は真の触媒動作条件下で触媒の分光学的評価と触媒活性・選択性の測定を同時に行う手法と定義されています(M. A. Bañares, *Catalysis Today* 100, 71 (2005).)。近年、エネルギー・環境問題の観点から、触媒材料・デバイスの新規開発や高度化が強く求められており、その中でも動作中の触媒やデバイスを直接観る「オペランド観測」が一大トレンドとなっています。例えば、触媒反応は触媒表面における分子の吸着・拡散・脱離、更には触媒自体の構造変化を伴う動的な過程であ

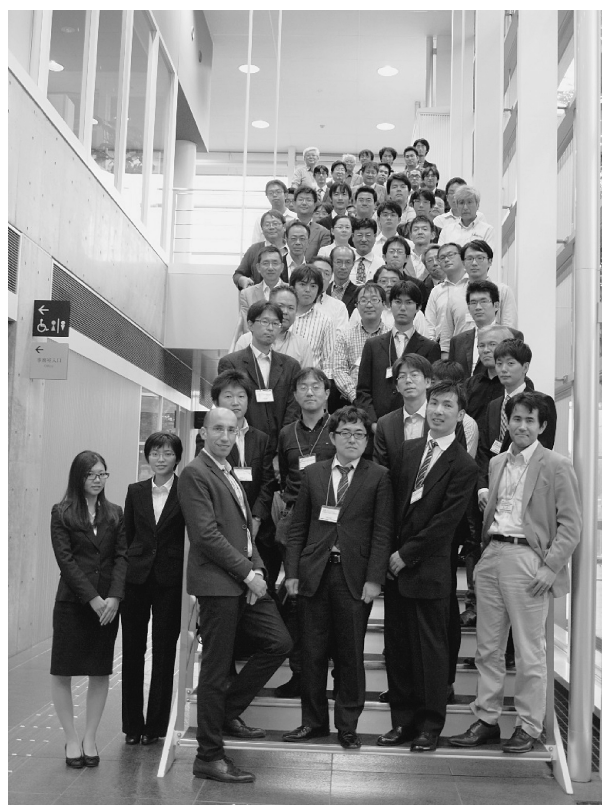


図1 全体集合写真

り、この動的な過程を直接観測する「オペランド観測」が触媒反応の本質を理解するためには不可欠です。「オペランド観測」はこれまでに主に赤外、紫外可視分光などの手法に限られてきましたが、この1-2年でX線を用いた「オペランド観測」が高輝度放射光や新規実験技術開発により急速に進展してきました。しかしこれらの最先端「オペランド観測」における情報交換は研究者個人による点と点の情報交換に限られており、研究者コミュニティの形成が今すぐ必要であると考えました。そこで本研究会では、最先端「オペランド観測」を用いて触媒・デバイス研究に取り組む実験・理論家を一同に集め最新の研究成果を議論することを目的としました。本研究会では放射光X線を用いた「オペランド観測」を推進する研究者を中心に、従来の赤外分光・透過型電子顕微鏡を用いた「オペランド観測」を行う研究者及び第一原理分子動力学を用いた理論研

究者を講師としてお招きし、活発な議論・情報交換を行うことを目指しました。また、本研究会を通して、触媒・デバイス研究における新たな研究者ネットワークの創出や共同研究を通じた新たな研究展開を生み出すことを目的としました。

本研究会は、東京大学物性研究所のISSP Workshopとの共催という形式で開催し、東京大学柏キャンパス柏図書館メディアホールを会場としました。ホームページ、ポスター・チラシ、メーリングリストなどの手段を用いて、研究会の告知に力を入れました。研究会のホームページ (<https://sites.google.com/site/operando2014jsr/home>) を作成し、研究会の趣旨、プログラムなどを掲載し、参加登録や要旨原稿の提出をオンライン上でできるようにしました。ポスター・チラシ(図2)を作成し、全国の大学・研究所約50箇所へ送付しました。放射光学会誌の7月号に研究会の案内の記事を掲載して頂きました。また、放射光学会、表面科学会、分子科学会、SPRUC、PF-UA、VUV-SX 懇談会、XAFS mailing list を初めとしたメーリングリストで告知を行いました。

プログラムの作成に当たっては、講演者を若手に限定することなく世話人がこの人の話を聞きたいと純粋に思う先生方に講演をお願いしました。研究会では、15人の先生方に口頭講演をして頂きました(表1)。また、限られた口頭講演者以外にも、より有意義な情報交換を促すために

ポスター発表を設け、16人の皆様にご発表頂きました。プログラムは、「軟X線領域のオペランド観測」、「硬X線領域のオペランド観測」、「光電子測定によるオペランド観測」、「放射光以外の手法を用いたオペランド観測」と手法により分類を行いました。

研究会は29日の午後1時30分より始まりました。最初に本研究会の代表世話人である東大物性研の山本達から本研究会の趣旨として最近のオペランド観測に関する関心の高まりとオペランド観測に関わる研究者のネットワークづくりについて説明がありました。続いて最初の「軟X線領域のオペランド観測」のセッションとして4名の方に講演いただきました。最初に東北大学の吹留博一氏からSPring-8のBL17SUやBL07LSUで行われた3D nano-ESCAやPEEMによるグラフィックに関する最新研究結果についての報告がありました。続いて分子研の長坂将成がXAFSを用いた電気化学反応の研究発表を行いました。UVSOR-IIIのBL3Uで新しく開発された液体層を測定できる装置を使った最新の結果を示しており、電気化学反応中のスペクトルの変化をきれいに測定できているところが印象的でした。東大物性研の丹羽秀治氏には軟X線発光分光による固体分子形燃料電池触媒のオペランド測定について発表いただきました。SPring-8のBL07LSUの軟X線発光分光装置において新たに開発されたオペランド測定システムにより鉄フタロシアニン由来の燃料電池触媒の酸素還元反応活性点についての議論をされました。理化学研究所の徳島高氏には軟X線発光分光による溶液のオペランド観測について発表いただきました。SPring-8のBL17SUにおいて開発を続けてきた溶液専用の発光分光装置による水分子の軟X線吸収、発光の結果を中心に報告いただきました。

続いて特別講演としてベルリン自由大学のEmad Flear Aziz教授に講演いただきました。Aziz教授は分子科学研究所の客員教授として滞在しており、この期間に講演をお願いしたところ、快諾いただきこの特別講演が実現しました。講演では液体ジェットを用いた軟X線吸収分光および軟X線発光分光の研究について紹介いただき、また最新の溶媒への電荷移動反応についてのダイナミクスについて結果を示していただきました。

これらの口頭講演の後、16名によるポスター講演が行われました。会場前の廊下にポスターを並べ、吸収分光や発光分光また光電子分光を用いたオペランド測定や時間分解測定、また理論計算など多岐にわたるテーマで発表いただき、参加者と議論を重ねていました。

ポスターセッションを含め、第1日目の講演がすべて終わると、東京大学柏キャンパス内の食堂に場所を移し研究交流会が行われました。放射光学会会長の村上洋一先生に開会の挨拶、東京大学物性研究所の吉信淳教授から乾杯の挨拶をいただき交流会は始まりました。食事とお酒で歓談を進めながら、今後のオペランド研究について議論し交

日本放射光学会第7回若手研究会  
東京大学物性研究所ISSP Workshop

**最先端オペランド観測で  
明らかになる物性科学**  
Physical Chemistry Revealed by Advanced Operando Observations

**2014.9/29(月)-9/30(水)**  
東京大学 柏キャンパス 柏図書館メディアホール  
〒277-8584 千葉県柏市柏の葉5-1-5

特別講演 Prof. Dr. Emad F. Aziz  
(Freie Universität Berlin)

研究会の主題  
軟X線領域のオペランド観測  
硬X線領域のオペランド観測  
放射光以外の関連手法  
オペランド観測関連の理論

問い合わせ先: operando2014@issp.u-tokyo.ac.jp  
放射光若手研究会 山本達 (東大物性研)  
高木康多, 長坂将成 (分子研)  
ISSP Workshop 松田 豊, 原田悠久,  
吉信 淳 (東大物性研)

申込締切  
講演申込  
2014/8/25(月)  
参加申込  
2014/9/16(火)  
参加費 無料  
詳細はホームページを参照

主催: 日本放射光学会 共催: 東京大学物性研究所  
<https://sites.google.com/site/operando2014jsr>

図2 研究会ポスター

表1 研究会プログラム

1日目：9月29日（月）

セッション	講演者	所属	タイトル
趣旨説明	山本達	東大物性研	
軟 X 線領域のオペランド観測	吹留博一	東北大通研	三次元走査型光電子顕微鏡 (3D nano-ESCA) や光電子顕微鏡 (PEEM) を用いたデバイスのオペランド観測
	長坂将成	分子研	軟 X 線吸収分光法による電気化学反応のオペランド観測
	丹羽秀治	東大物性研	固体高分子形燃料電池用非白金触媒のオペランド電子状態観察
	徳島高	理化学研究所	軟 X 線発光分光法を用いた溶液及び固液界面のオペランド観測
特別講演	Emad Flear Aziz	FU-Berlin	Charge Transfer to Solvent Dynamics in Aqueous Solution
ポスターセッション	講演者16名		

2日目：9月30日（火）

セッション	講演者	所属	タイトル
放射光以外の手法を用いたオペランド観測	大澤雅俊	北大触媒セ	表面増強赤外吸収分光 (SEIRAS) で観る電極/電解液界面
	大島義文	北陸先端大	透過型電子顕微鏡によるリチウムイオン電池のオペランド観測
	館山佳尚	物材機構 MANA	第一原理 MD を用いた電池・触媒界面状態および反応のオペランド解析
硬 X 線領域のオペランド観測	中村将志	千葉大院工	X 線散乱を用いた電極固液界面のオペランド観測
	折笠有基	京都大学大学院	硬 X 線回折・吸収分光を用いたリチウムイオン電池のオペランド観測
	雨澤浩史	東北大	X 線吸収分光法によるエネルギー変換デバイスのオペランド観測
光電子測定によるオペランド観測	山下良之	物質・材料研究機構	硬 X 線光電子分光法によるエレクトロニクスデバイスのオペランド測定
	高木康多	分子研	燃料電池 Pt/C カソード触媒の雰囲気型硬 X 線光電子分光測定
	増田卓也	物質・材料研究機構	その場硬 X 線光電子分光・X 線吸収微細構造解析を用いた固液界面のオペランド観測
	近藤寛	慶應大	準大気圧 X 線光電子分光法を用いた触媒表面のオペランド観測
総括	山本達	東大物性研	

流を深めていただきました。途中、田中慶一先生と Aziz 教授から本研究会に関してコメントを頂き、北海道大学の 大澤雅俊教授から閉会の挨拶を頂きました。

第2日目は、「放射光以外の手法を用いたオペランド観測」のセッションから始まりました。北海道大学の 大澤雅俊氏には、表面増強赤外吸収分光を用いた電極固液界面の振動分光に関する研究成果を紹介して頂きました。また、放射光を用いたオペランド観測が始まったばかりということに触れて、赤外分光による電気化学の発展の歴史と、いま電気化学分野で求められていることについて助言を頂きました。北陸先端科学技術大学院大学の 大島義文氏には、透過型電子顕微鏡を用いたリチウムイオン電池のオペランド観測に関する研究成果を紹介して頂きました。正極材料

であるマンガン酸リチウムナノワイヤの局所構造変化が透過型電子顕微鏡で観測されていた点が印象的でした。物質・材料研究機構の 館山佳尚氏には、第一原理分子動力学計算を用いて、電気化学反応中の電極界面の局所構造変化を調べた研究成果を発表して頂きました。計算機の高度化により、電池や不均一触媒などの大きなスケールの第一原理計算が可能になっていることを感じました。

次に、「硬 X 線領域のオペランド観測」のセッションを行いました。千葉大学の中村将志氏には、X 線散乱を用いて、電極固液界面の構造変化を実時間観測した研究成果を発表して頂きました。単結晶表面を用いた観測のため、その固液界面の局所構造を精密に求めている点が印象的でした。固液界面の基礎研究を行う上で、そのモデル系であ

る単結晶表面の構造変化を求めることが非常に重要であると思います。京都大学の折笠有基氏には、硬X線回折と硬X線吸収分光によるリチウムイオン電池のオペランド観測に関する研究成果を発表して頂きました。リチウム電池における電荷移動、結晶相変化などの様々な過程における空間スケールと時間スケールを示して頂き、その時間・空間階層ごとに、そのメカニズムを議論されました。東北大学の雨澤浩史氏には、硬X線吸収分光法を用いて、固体酸化物型燃料電池をオペランド観測した研究成果を発表して頂きました。マイクロX線ビームを利用して、多孔質電極の位置ごとに酸素ポテンシャルを観測して、電気化学反応が電極固液界面近傍で起こることを示されました。

午後からは、「光電子分光によるオペランド観測」のセッションを行いました。物質・材料研究機構の山下良之氏には、硬X線光電子分光法を用いて、酸化物抵抗変化メモリなどのオペランド観測の研究成果を発表して頂きました。硬X線光電子分光法は、電子の運動エネルギーが大きいため、表面だけでなくバルクまでその電子状態を観測できる、近年盛んになっている研究手法です。これにより、実動作下のエレクトロニクスデバイスの研究が行えることを示して頂きました。分子科学研究所の高木康多が、硬X線光電子分光を雰囲気ガス圧力下でも適用できる新しい装置に関する研究発表を行いました。雰囲気ガス圧力下まで測定条件を上げることは、実動作下の燃料電池の局所構造解析を行う上で非常に重要であると思います。物質・材料研究機構の増田卓也氏には、硬X線光電子分光装

置を用いた、電極固液界面のXPS測定の研究成果の発表をして頂きました。光電子の脱出深度の関係上、固液界面のXPS測定はこれまで困難でしたが、薄いシリコン膜による固液界面の作成と硬X線XPSの組み合わせにより、電気化学反応中の固液界面の観測に成功しています。慶應義塾大学の近藤寛氏には、軟X線領域の準大気圧光電子分光法を用いた触媒表面のオペランド観測の研究成果を発表して頂きました。これまでは、真空下での表面吸着系の局所構造変化から触媒反応の機構が調べられてきましたが、反応ガスを実際の触媒反応の条件に近い準大気圧下にすることにより、新たな触媒反応のメカニズムがXPSにより調べられることを示して頂きました。

最後に代表世話人である山本が、本研究会のまとめを行うと共に、放射光を用いたオペランド観測の将来展望について述べました。放射光を用いたオペランド観測は、始まったばかりであり、様々な測定手法を開発している段階です。次の段階として、開発した手法を用いて、より基礎的に様々な現象を解明していく、学理探求の段階に進めていく必要がある点を述べました。このように、盛況のうちに研究会を終えることが出来ました。

研究会の受付でアンケートをお渡しして、研究会に関する意見と感想を頂きました。参加者の50%の方に回答して頂きました。その結果の一部を図3に示します。まず所属についてですが、大学、公的研究機関、民間企業の順に参加者が多い状況でした。民間企業からの参加者が30%と予想より多く、触媒反応や電気化学反応のオペランド観測が、実際のデバイスを観測する有力な研究手法として、

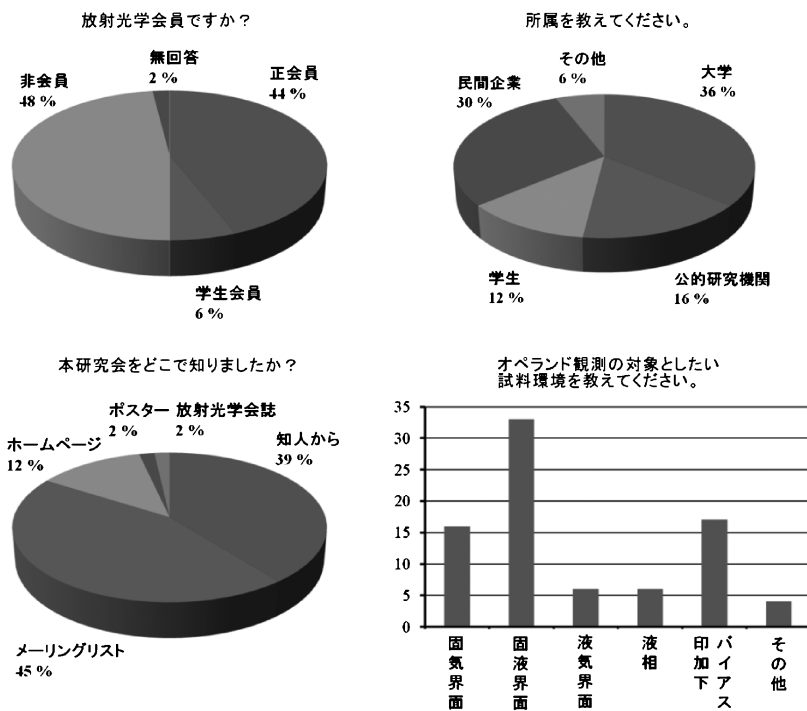


図3 参加者の皆様からのアンケート結果の一部をまとめた図

企業からの関心が大きいことが分かりました。また日本放射光学会の学会員が50%であり、半数程度が非会員でした。様々な分野の方がオペランド観測に興味を持っていると考えられますので、今後新たな会員の開拓が期待されます。また本若手研究会をメーリングリストを通じて知ったという参加者が半数近くあり、このことも様々な研究分野から参加者が集まった要因だと思います。オペランド観測の対象としたい試料環境として、固液界面が多かったのも印象的でした。触媒反応、電気化学反応などが実際に起こるのは、固液界面であり、多くの現象を理解する上で非常に重要であると、多くの方が感じていると思います。

次に、今回の若手研究会世話人3人からのメッセージを述べさせていただきます。

私は、数年前から「オペランド観測」をテーマにした研究会を開催したいという考えを持っておりました。放射光を用いた新たな「オペランド観測」による実験成果がここ1-2年で次々として出てくる状況を見て、このテーマで研究会を開催するのは今年しかないという思いで本研究会を企画しました。研究会の実施に際して私自身は運営の裏方に専念しましたが、高木氏・長坂氏という強力な共同世話人と共に、研究会の企画・運営を一通り経験することができ大変良い経験になりました。また、若手研究会として開催するにあたり、日本放射光学会からは財政的な援助を頂いただけでなく、学会執行部の先生方には実際に研究会にご参加頂き、挨拶や座長を快く引き受けて頂きました。人材育成を重視する日本放射光学会の良き伝統を目の当たりにし大変感激しました。若手研究会は自身の考える研究会を実現できる大変良い機会ですので、若手の皆様の積極的な応募をお勧め致します。(山本)

この研究会に世話人として携われたことは非常に良い経験になりました。今後の私自身の研究活動において非常にためになったと思います。ちょうど私自身のオペランド観測に関連する研究テーマの結果が出つつある時期にこの研究会を企画できてとても有難かったです。研究会の趣旨にありますように「オペランド観測」は物理、化学また電池やデバイスへの応用など様々な方面で行われ、さらに手法も多岐にわたります。私自身もどのような学会で報告し議

論を深めていけばよいか探している状態でもありました。そのような中でこの研究会のように様々な分野の研究者が集まり議論を深められたことは、今後の研究に大いに役に立ちます。今回のネットワークを生かしてまた同様の機会があると大変嬉しく思います。(高木)

今回、若手研究会の企画をさせて頂いて、非常に良い経験になりました。また、これまで困難と思われていた実デバイス動作条件下でのX線分光が実現しつつあり、放射光分野の技術進展の速さを実感しました。今後は、オペランド観測を測定手法の開発の段階から、その測定手法を用いた、新たな基礎研究の段階に進めていく必要性を強く感じました。また、オペランド観測を行う研究者が集まって研究成果を議論できた点は非常に有意義でした。今後も定期的に研究成果を議論する機会があると良いと思います。(長坂)

本研究会を開催するにあたり、多くの方々のご協力を頂きました。まず、本研究会を若手研究会として開催する機会を与えて頂いた日本放射光学会関係者の皆様に感謝申し上げます。そして、本研究会を東京大学物性研究所 ISSP Workshop との共催として開催するにあたり、東京大学物性研究所の松田巖准教授・原田慈久准教授・吉信淳教授には世話人として加わって頂き、大変有益なアドバイスや暖かい励ましを頂きました。日本放射光学会行事幹事の篠原佑也助教には、開催準備に際して様々な相談に乗って頂きました。研究会の事務作業、会計処理、当日受付に関して、放射光学会事務局の佐藤亜己奈様には大変お世話になりました。研究会当日の受付作業では、東京大学物性研究所の相原裕美子様、兼子芳枝様、石橋夏水様にご協力頂きました。ポスター・チラシの印刷にあたっては東京大学物性研究所の荒木実穂子様からご助言を頂きました。研究会での写真撮影は、東北大学の永村直佳助教にご担当頂きました。研究会当日のマイク係、タイムキーパー、茶菓子の準備に関して、東京大学物性研究所の学生である秋久保一馬さん、竹内圭織さん、Ro-Ya Liu さん、津山智之さんにご協力頂きました。皆様のご協力がなければ研究会の開催は不可能でした。改めて本研究会に関わって頂いた皆様に厚く御礼申し上げます、本研究会の報告とさせていただきます。