

■第36回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (JSR2023) 企画講演報告

企画講演 1 『蓄電池・燃料電池における放射光利用研究の最前線』

折笠有基 (立命館大学生命科学部)

企画趣旨

蓄電池・燃料電池はカーボンニュートラル実現のためのキーデバイスとして大きな期待がある。それらの性能を飛躍的に向上させるために、解析研究として放射光利用が世界的に拡大している。本企画公演では、蓄電池・燃料電池の解析研究を最前線で進める学術界および産業界の研究者に、最新の研究成果を紹介いただき、放射光利用研究のさらなる発展を目指す。また、利用者の立場から、放射光利用技術の課題について提起いただき、放射光学会会員へその情報を共有することを目的とした。

企画参加人数 122名

講演構成

1. 趣旨説明
2. 放射光測定を用いた電気化学デバイス開発の高速化
内本喜晴 (京大)
3. 放射光を用いた燃料電池解析：FC-Platform の取り組み
今井英人 (FC-Cubic)
4. X線コンプトン散乱による蓄電池・燃料電池研究
櫻井吉晴, 辻 成希 (JASRI)
5. X線 CT法を用いた全固体電池の圧力依存性解析
山重寿夫 (トヨタ自動車)
6. 蓄電池電極内の不均一な電気化学反応のオペランド3次元可視化計測

木村勇太, 雨澤浩史 (東北大学)

講演概要

はじめに企画提案者の折笠が、本企画講演の趣旨説明を行った。

京大の内本先生が、再生可能エネルギーから得られる電気エネルギーを貯蔵性の良い水素エネルギーへの変換を行う「水電解」、水素エネルギーから電気エネルギーへの変換を行う「燃料電池」、電気エネルギーの貯蔵デバイスである「蓄電池」などの「電気化学デバイス」の高性能化が必要とされる課題について解説した。その後、SPRING-8の様々なビームラインを活用し、界面現象 (operando 軟 X線 XAFS, 全反射 XRD・XAFS, 反射率, HAXPES), 材料 (時間分解 XRD, 時間分解 XAFS, 高エネルギー X線回折, 軟 X線 XAFS, RIXS), 単セル (位置分解 XRD, 位置分解 XAFS), 電気化学セル (operando イメージング解析技術) の異なるスケールにおいて、量子ビーム解析を用いた現象解明と設計指針の提示を行った例を紹介

した。

FC-Cubic の今井先生は、2050年カーボンニュートラル実現に向け、第6次エネルギー基本計画や水素・燃料電池戦略ロードマップ等で定めるシナリオに基づき設定された、新エネルギー・産業技術総合開発機構「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業」における取り組みを紹介した。アカデミア・産業界オールジャパン体制で、日本の「知」を結集し、競争優位を維持し、燃料電池の社会実装を加速させるため、PEFC 評価解析プラットフォーム (通称：FC-Platform) が設置され、基礎研究から革新的要素材料開発、早期社会実装を実現するための産業界における開発支援を行っている。放射光解析はその中でも重要な解析ツールとして活用されている。

JASRI の櫻井先生は、X線コンプトン散乱計測の特徴と何が得られるのかを説明した後、蓄電池・燃料電池分野における応用例を紹介した。X線コンプトン散乱は電子運動量密度分布を計測する手法の一つである。電子運動量密度分布は電子波動関数と直接に結びついていることから、物質・材料の特性を決める電子軌道状態の研究に用いられてきた。また、100 keV 以上の高エネルギー X線利用の特長を活用し、材料内部や製品内部の非破壊観察、すなわちコンプトン散乱イメージングも進んでいる。電極材料の酸化還元反応機構解明や、イメージング解析への応用が進んでいる。

トヨタ自動車の山重先生は、自動車会社の立場から、蓄電池・燃料電池に求められる性能や期待する技術革新について解説した後、放射光を用いたイメージング解析技術について報告した。実作動環境下における合剤電極内での活物質の Li 量および電解液中の電解質濃度を可視化する種々の解析手法の開発と、これを用いた、電池特性 (容量, 寿命, 入出力, 安全性等) に悪影響を及ぼすことが懸念される反応分布に関わる諸現象：合剤電極中の Li 量分布・緩和挙動, 劣化挙動, 電解液中の電解質濃度の分布・緩和挙動を明らかにした。これらの知見を活かして、航続距離の拡大, 寿命向上につながる電池の研究開発に寄与した。さらに、近年注目されている全固体リチウム電池の話題を取り上げた。放射光 X線 CT法を用いた合剤電極の3次元構造解析を実施し、空隙や接触率の圧力依存性と電気学特性への影響評価に関する解析事例について紹介した。

東北大の木村先生は、X線 CT と XANES を組み合わせた化学イメージング手法である CT-XANES 法を用いて、蓄電池合剤電極内の不均一な反応を、オペランドかつ

3次元で観察する技術の開発を行ってきた。発表では、本技術を用いて全固体電池合剤電極内で生じる不均一反応を直接観察した取り組みについて紹介するとともに、オペランド計測によって電池設計に関してどのような有意義な知見が得られうるかについて議論した。

質疑応答は5名の講演後に一括して実施した。無尽蔵に使用できると期待される太陽光エネルギーを蓄電池へ貯めた際に想定される問題点から、エネルギー貯蔵の課題について議論した。さらに、産業界が放射光利用を進めるための課題を共有した。企画講演終了後も、参加者が講演者に多くの質問をされており、産業界を含めた放射光利用研究の発展へ、数多くの研究者が意欲的に取り組まれている様子が見られた。

本企画講演では、開催期間中の初日午前に設定されており、参加者数が少なくなることを危惧していたが、100名を超える参加者に会場へお越しいただき、有意義な話題提供と質疑応答ができたものと考えている。

企画講演2『SACLA10年のあゆみとXFELの将来展望』

久保田雄也（理化学研究所）、

簗内俊毅（高輝度光科学研究センター）

企画趣旨

日本唯一のX線自由電子レーザー（XFEL）施設であるSACLAは、2012年3月の共用開始から10年の節目を迎えた。この間、従来の放射光とは全く異なるXFELという新しい光に対し、利用者と施設が一体となってその利用手法と利用装置を開発し、新しいサイエンスを開拓することで、多くの世界的な成果が発信されてきた。その一方で、世界に目を向けると、現在は5拠点でXFELが稼働しており、超伝導加速器を利用した高繰り返し化への流れもある。

本企画講演は、SACLAのこれまでのあゆみを概観するとともに、XFELの将来展望に関する議論の場となることを狙って企画された。

企画参加人数 約170名

講演構成

1. 趣旨説明 久保田雄也（理研）
2. SACLA 10年のあゆみ
簗内俊毅（高輝度光科学研究センター・理研）
3. SACLA 加速器の将来計画 稲垣隆宏（理研）
4. 高繰り返しXFELが拓く新たなサイエンスと今後の展望 中堤基彰（European XFEL）
5. 非線形X線分光の創成 松田 巖（東大）
6. XFELによるタンパク質分子動画像解析の現状と今後の展望 南後恵理子（東北大）
7. SACLAにおけるX線光学技術の最前線と今後の展望 山田純平（阪大）
8. おわりに 矢橋牧名（理研）

講演概要

はじめに企画提案者の久保田から、本企画講演の趣旨説明が行なわれた。X線自由電子レーザー（XFEL）施設SACLAが2011年6月のレーザー発振を経て2012年3月から共用を開始したこと、2022年3月には共用10年の節目を迎えたことが紹介された。その上で、今回の企画講演が、主にXFEL施設側研究者による「SACLA及び世界のXFEL施設の現状と今後の展望」と、SACLAの利用者による「これまでのSACLAでの研究と今後の展望」の2セッションの構成であることが説明された。

前半のセッションでは、SACLAに関する講演2件とドイツのEuropean XFELに関する講演1件が行われた。簗内の講演では、SACLAで行われてきた光源性能の高度化や実験基盤における計測装置・測定技術の高度化の経緯と最新の状況について、代表的な利用事例を交えて報告された。その際、各種プログラムを通じて施設と利用者コミュニティが緊密に連携して開発高度化が行われてきたことが紹介された。また、世界で稼働しているXFEL施設の光源性能を踏まえ、今後SACLAではkHz級の高繰り返し化を進めていく計画であることが示された。続く稲垣氏からは、SACLA加速器の高度化計画に関して、開発期間ごとに分類して報告された。短期的な項目として、機械学習の活用による電子ビーム条件の最適化など現在進行中の取り組みが紹介された。中期的な項目として、新しいモニタを開発導入することで、電子ビームの状態を精密に診断、制御して、XFEL発振の最適化を目指すことなどが説明された。長期的な項目として、効率化された常伝導加速器システムの活用により、kHz級の繰り返しを実現するための技術開発計画が報告された。この高繰り返し化の技術開発においては、施設の電力使用量の削減など、持続可能な開発目標やカーボンニュートラルの実現に向けた貢献を強く意識して計画されていることが紹介された。

中堤氏からは、現在世界で最も高い繰り返しレートで運転されているEuropean XFELにおける利用研究について報告された。施設の概要が紹介された上で、シリアルフェムト秒結晶構造解析（SFX）、コヒーレント回折イメージング（CDI）、X線光子相関分光法（XPCS）、ダイヤモンドアンビルセル（DAC）を用いた高圧物性研究など、様々な解析・研究手法におけるMHz XFELパルス利用の現状と将来展望について、具体例を示しながら紹介された。例えばXPCSでは、MHz級の繰り返しレートを活用することで、低繰り返し率のXFELでは測定できないデータが取得されつつあることが述べられた。また、DACとMHz XFELを利用することで、X線加熱による物質状態の高速診断が可能になるなど、独自の研究が展開されていることが報告された。

後半のセッションでは、まず松田氏により、SACLAで行われた各種のX線非線形分光に関連する研究事例として、2光子吸収や可飽和吸収に代表される硬X線領域の

非線形光学現象に関連した成果などが紹介された。さらに、軟 X 線ビームラインにおける非線形現象の活用事例に関連して、SACLA 基盤開発プログラムの下で利用者提案で開発された汎用実験装置が広く共用利用されていることが紹介された。非線形 X 線分光測定は今後も先端物質科学分野を中心に活躍が期待されるとともに、SACLA で開発された軟 X 線領域における時空間分解測定技術が今後 NanoTerasu のための革新的技術開発へ展開されることが期待できるということであった。

南後氏の講演では、SACLA におけるタンパク質構造解析研究がレビューされた。XFEL の出現により非常に高速な動的観察が可能になったことについて、SACLA 共用開始当時から時系列を追って報告された。SFX のための高粘度グリースを用いた試料供給法や光励起に代表される反応誘起法の高度化、解析手法の開発などを振り返った上で、今後の展開として、より効率的な試料輸送方式の開発や 2 液混合、温度ジャンプといった反応誘起法の多様化などが期待されることが紹介された。

山田氏からは、SACLA における X 線光学技術のレビューが行われた。SACLA では他の XFEL 施設を凌駕する極限集光ビームが安定的に利用可能となっている現状を踏まえ、集光光学技術を中心に報告された。Sub 10 nm 集光装置で 10^{22} W/cm² を超えるような集光ビームが最近実現されたことについて、この装置で利用されている光学素子やこのような極限集光を効率的に実現するための自動集光システムなどが紹介された。既存のアイデアを利用する限りは SACLA の集光光学系の開発は既に限界近くに到達しているとして、既存路線から脱却した斬新なアイデアの創出が今後は重要であるとの意見が述べられた。

以上の講演を踏まえ、最後に総合討論が行われた。若手研究者らがどれだけ活躍しているかは施設の成功具合の一つの指標になるとして、本企画講演で紹介された事例や XFEL セッションの一般講演を見ても、SACLA は若手が広く活躍していることが再認識できたとして、今後も継続した発展を期待したいという矢橋氏の言葉で本企画講演は締め括られた。

企画講演 3 『硬 X 線回折・散乱における時分割計測の現状』

大和田謙二（量子科学技術研究開発機構）

企画趣旨

近年の計測技術や検出器の進歩により、物質・材料分野においてもダイナミックな現象をその場観察することが可能となってきており、今後、従来の計測を時間軸方向に拡張したいと考えている放射光ユーザーも多いことと思う。

一口に時分割といっても様々な考え方や手法がある。本企画講演では回折・散乱分野において既に実用化されているいくつかの時分割型の実験技術やそこに埋め込まれたアイデア、得られた新しい知見等をご紹介いただく。

本企画講演は、今後の光源性能の高度化により、より身近になるであろう、時分割計測のヒントとなる事を期待して企画された。

企画参加人数 約70名

講演構成

1. 趣旨説明 大和田謙二 (QST)
2. 固液界面における吸着平衡のダイナミクス 中村将志 (千葉大)
3. 窒化物半導体結晶成長の時分割 X 線回折測定 佐々木拓生 (QST, 文部科学省派遣中)
4. 交流電場下の圧電結晶の平均/局所構造ダイナミクス計測 青柳 忍 (名市大)
5. DAC を用いた複合動的環境下におけるサブミリ秒 XRD 計測技術の開発 河口沙織 (JASRI)
6. SACLA を用いた衝撃超高压の研究 尾崎典雅 (大阪大)
7. おわりに 若林裕助 (東北大)

講演概要

はじめに企画提案者の大和田が本企画講演の趣旨説明を行った。

まず、中村先生から、電極界面の構造ダイナミクス計測に関する話題が示された。Au(111)電極上の Cu イオン析出過程の時間分解計測、次に、Au(111)電極上に吸着したヨウ化物イオンの吸着平衡ダイナミクス計測であった。前者はサイクリックな電気化学反応にタイミングを合わせて CTR 散乱を計測し積算、後者は平衡状態にある計測対象のコヒーレント CTR 散乱強度（今回は anti-Bragg 点）の時間発展から平衡状態のゆらぎを観測する（X 線光子相関分光法）、というものである。X 線光子相関分光法は固体、特に結晶を対象としたものではまだまだ報告が少ないが、今後の光源の高度化によって利用の拡大が期待される。

次に佐々木先生から、半導体結晶成長その場観察に関する話題が示された。GaN に代表される半導体結晶の成長途中でどのように格子が緩和するかについて、時間分解逆格子マッピングの例が示された。膜成長と共にひずみが緩和する様子が示された。さらに液体 Ga が GaN 表面上で秩序構造を形成していく様子を CTR 散乱で計測した例が示された。後者は RHEED を援用し繰り返し計測する方法であった。

次に、青柳先生から無機結晶の電場印加下における構造計測に関する話題が示された。高繰り返し X 線チョッパーにより切り出されたパルス X 線を用い、交流電場と同期させることにより、共振中の圧電振動子の原子変位や、分極反転中の強誘電体の構造、不均質強誘電体に存在する複雑なドメイン挙動の観察結果が紹介された。

ここまでは、再現性のあるサイクリックな現象（サイクリックボルタンメトリーや PE ループ等）に対し弱い回折信号を十分に積算することで時間分解計測を達成する方法が中心に紹介されてきた。

休憩をはさみ、後半は極限環境下の計測に係る講演であった。極限環境下で現れる準安定状態は長時間持続させることが難しいためレーザー加熱やショック等による過渡現象の計測を達成する方法論が必要である。

河口先生からは、DACを用いた複合動的環境下におけるサブミリ秒 XRD 計測技術の開発状況が示された。SPring-8 で初導入となるドイツ X-Spectrum 社の LAMBDA 750 k (CdTe, 2 kHz) 検出器をベースに、試料環境制御機器とを TTL 制御で繋ぎ、レーザー加熱による瞬間加熱下の X 線回折実験を実現した。講演では、45 GPa における Fe_2SiO_4 の瞬間加熱・急冷実験におけるリアルタイム X 線回折計測の結果が紹介され、わずか数秒の過熱・急冷の間に繰り広げられるダイナミックな相転移挙動の詳細が得られるようになったことが紹介された。

尾崎先生からは、SACLA を用いた衝撃超高压の研究の成果が紹介された。SACLA に整備されたレーザーで実現される超高压状態は、現在の標準的なレーザー条件では、数百 GPa を超えて TPa 領域の高エネルギー密度状態の物質を生成し調べることが可能となっている。レーザーで生成された極限状態に、集光した XFEL プローブが照射さ

れ、高速で運動中の格子や分子からの明瞭な X 線回折パターンを得ることができる。例えば、ナノ多結晶ダイヤモンドにおいて、動的な圧力の印加で物質がどのような状態となるのか、またどのように変形・破壊にいたるのか、などが紹介された。1TPa においては、ダイヤモンドといえどもその体積は半分になる。静的圧縮実験で認められた結晶粒微細化強化は、動的圧縮に対しても有効であることが示された。

最後に、東北大の若林先生から、一昔前では完全に不可能だった計測が可能になっているので、新たな科学を皆で切り開きましょう、という趣旨のまとめの言葉を頂いた。今回久しぶりの現地開催（オンライン併用）であったが、講演者の皆さんは大変いきいきと講演し、いつまでも話していられそうな雰囲気であった。会場との質疑もかみ合ったものとなっていた。時間の制約で十分な講演+質疑の時間が取れなかったことが残念であった。尚、事務局の集計では70名近い参加があったとのことである。最終日の17時半まで聴講し企画講演を盛り上げてくださった参加者の皆様に感謝申し上げます。今回の企画が皆様のこれからの研究に役立つことがあれば幸いです。