

# JASRI産業利用ビームラインと放射光を用いた その場観察技術開発の事例紹介

---

高輝度光科学研究センター  
産業利用・産学連携推進室 研究員  
渡辺 剛

## アウトライン

---

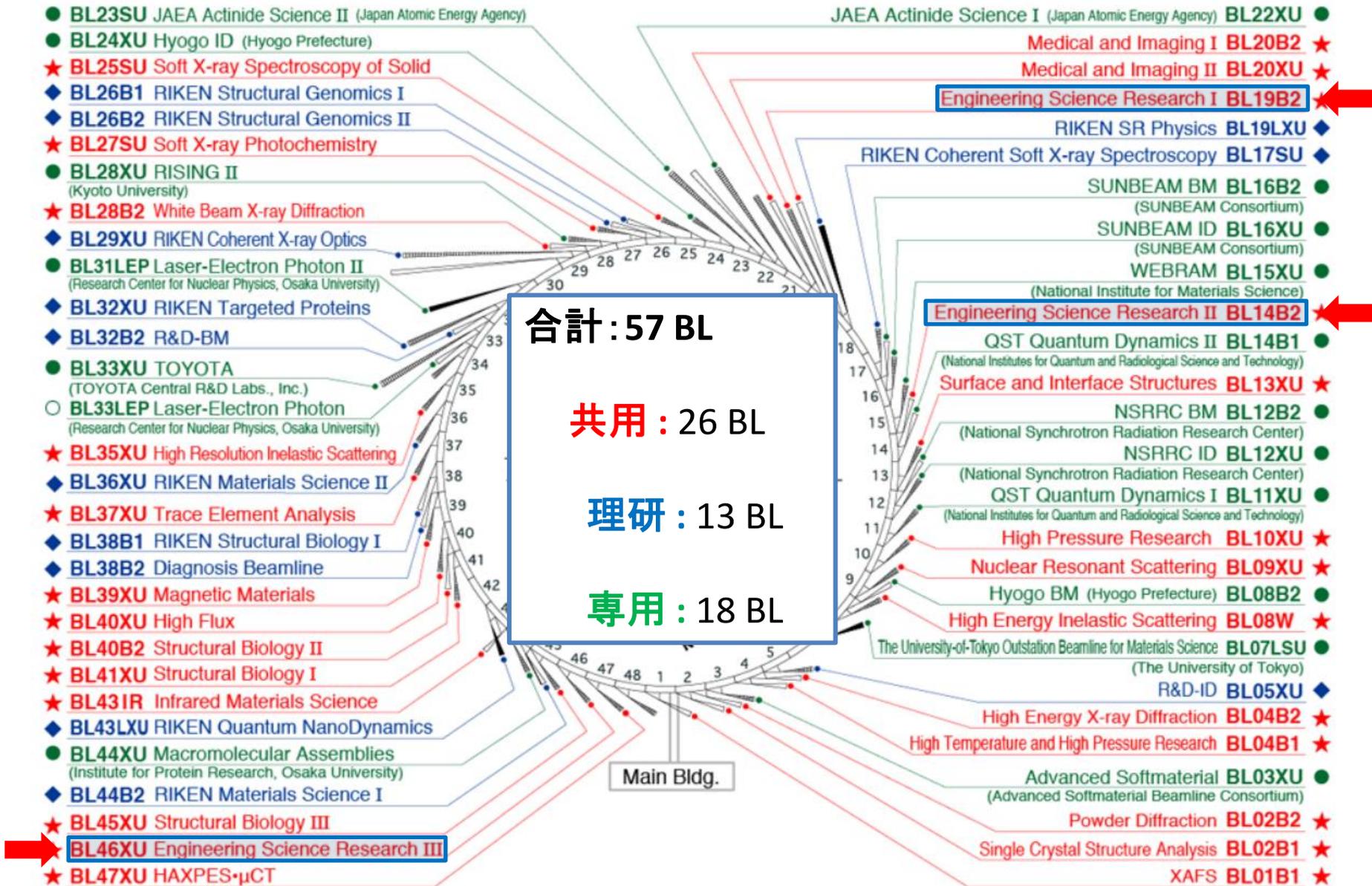
- JASRI産業利用ビームラインの紹介  
～BL14B2を中心に～
- 産業利用ビームラインを用いた  
その場観察技術開発の事例紹介
- 今後の課題募集のご案内

## アウトライン

---

- JASRI産業利用ビームラインの紹介  
～BL14B2を中心に～
- 産業利用ビームラインを用いた  
その場観察技術開発の事例紹介
- 今後の課題募集のご案内

# SPring-8 ビームラインマップ



# JASRI産業利用・産学連携推進室が運営するBL

## 回折・散乱

粉末X線回折装置、多軸X線回折装置  
小角/超小角X線散乱装置

## 分光

X線吸収微細構造 (XAFS) 装置  
硬X線光電子分光装置

## X線イメージング

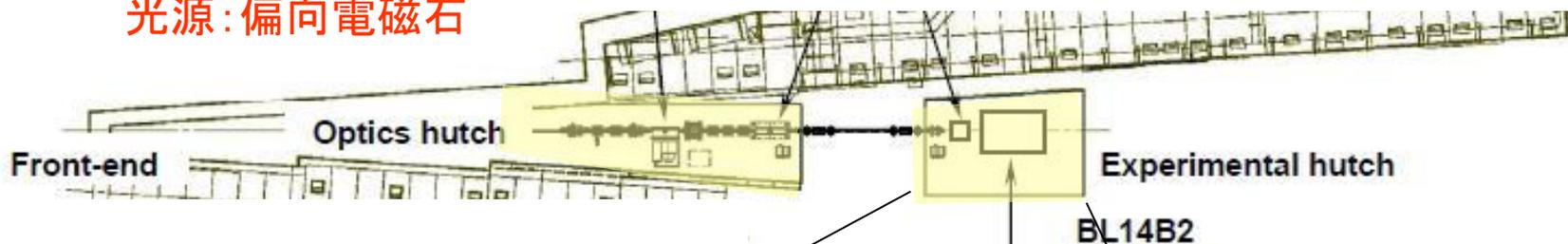
X線イメージング装置

Beamline	B/U	Mono.	E range	techniques
BL14B2	偏向電磁石	水冷二結晶分光器	3.8-72 keV	XAFS X線イメージング
BL19B2	偏向電磁石	水冷二結晶分光器	5-72 keV	粉末X線回折計 多軸X線回折計 小角・超小角X線散乱
BL46XU	アンジュレーター	液体窒素冷却二結晶分光器	6-35 keV	多軸X線回折計 硬X線光電子分光 X線イメージング

産業界からニーズの高い硬X線領域の測定手法を整備

# BL14B2: 産業利用 II ビームライン

光源: 偏向電磁石



測定技術: XAFS

2017B~  
イメージング装置  
移設



透過法



蛍光法

Lytle検出器



転換電子収量法

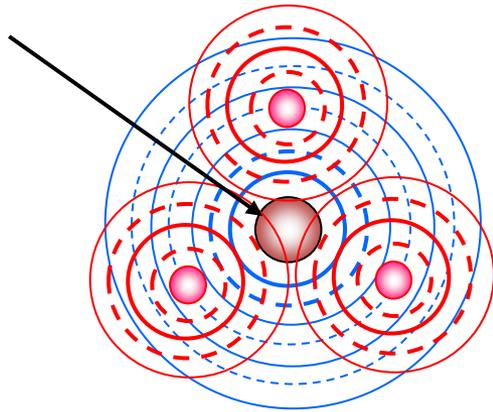


19素子Ge-SSD



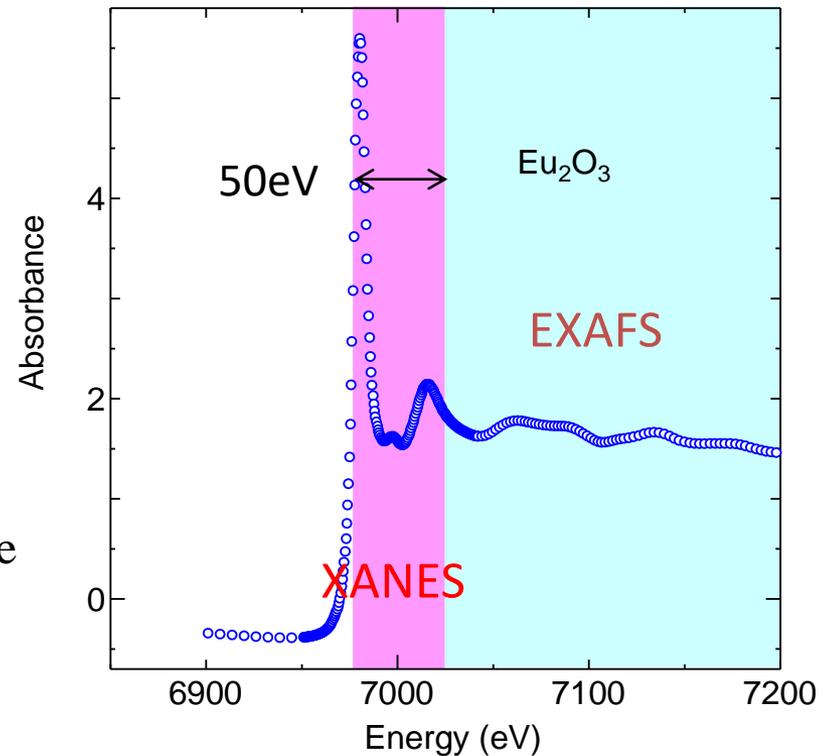
# X線吸収微細構造 XAFS (BL14B2)

XAFS (X-ray Absorption Fine Structure)



XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure  
EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure

XANES: 電子状態(価数)、対称性など  
EXAFS: 局所構造(配位数、結合距離など)



透過法.....試料環境制御の自由度が高い  
蛍光法..... 感度が高い。希薄な試料に適用  
転換電子収量法...表面敏感。試料環境制御は難

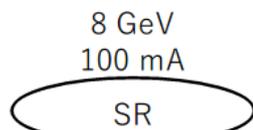
- 元素選択的な検討ができる
- 試料形態・環境を選ばない

# XAFSの測定概要

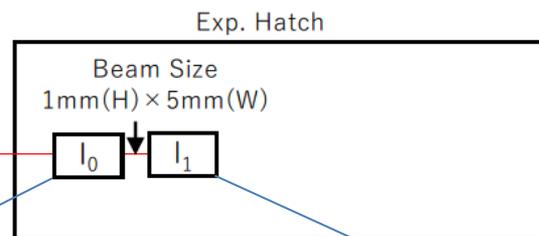
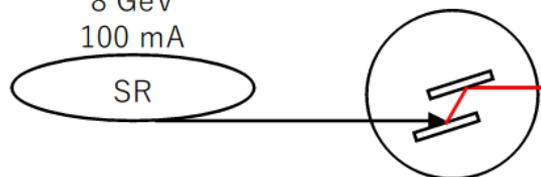
透過XAFS測定

側面図

SPring-8 BL14B2



Si(111)/Si(311), DCM



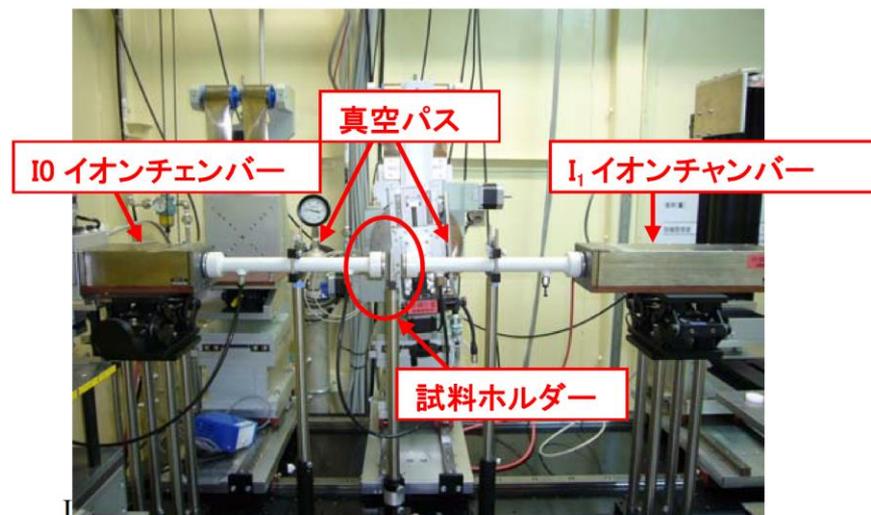
$$E \text{ (keV)} = 12.398 / 2d \sin\theta_B$$

$d$  : 結晶の格子面間隔

$\theta_B$  : ブラッグ角

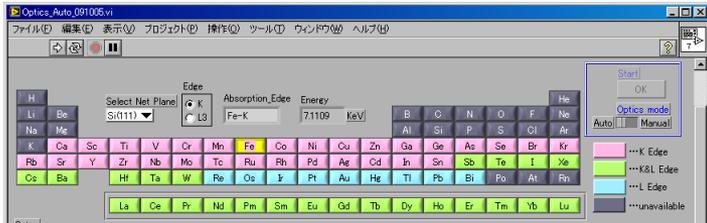
- $I_1 = I_0 \exp(-\mu t)$   
 $\mu t = -\ln(I_1/I_0)$ 
  - $\mu$ : 試料の吸収係数
  - $t$ : 試料の厚さ

- 試料によるX線の吸収量の測定
  - 入射X線の強度:  $I_0$
  - 試料を透過したX線の強度:  $I_1$



## 技術開発方針 1 簡便で高効率・高能率な測定技術開発

- 光学機器調整の自動化
  - 結晶面の選択 : Si(111) or Si(311)
  - 吸収端の選択 : 周期律表から選択

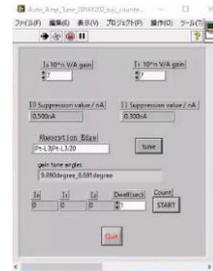
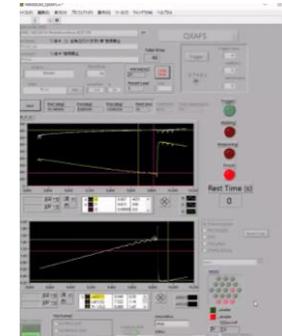


- XAFS測定の自動化
  - 試料交換 : 試料自動搬送装置 : **試料数120個、交換時間30-60秒**
  - 測定方法 : 透過法、蛍光法 (45度配置)

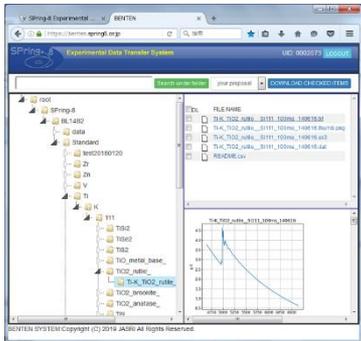
自動試料交換



ユーザーフレンドリーな  
インターフェース



- 標準試料データベースと  
データ転送システム (BENTEN)  
BENTEN



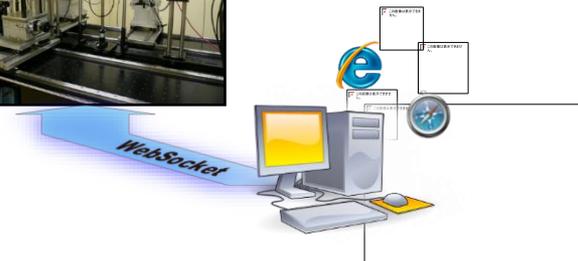
- **28元素、462試料のXAFSスペクトルデータを収録(2019.7.29現在)**

- **ユーザー実験データの保存**
- **ブラウザからダウンロード**

- 遠隔XAFS測定

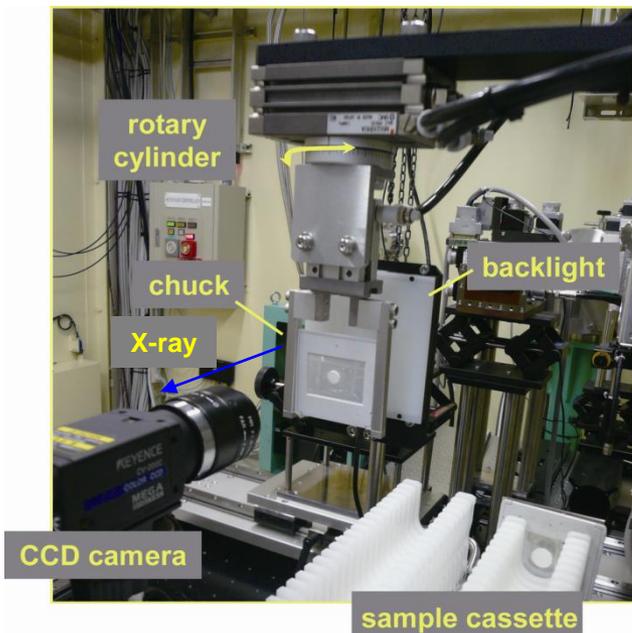


- **ウェブブラウザで実験**
- **データの随時ダウンロード**
- **複数同時接続**



# ① 自動試料交換装置の更新

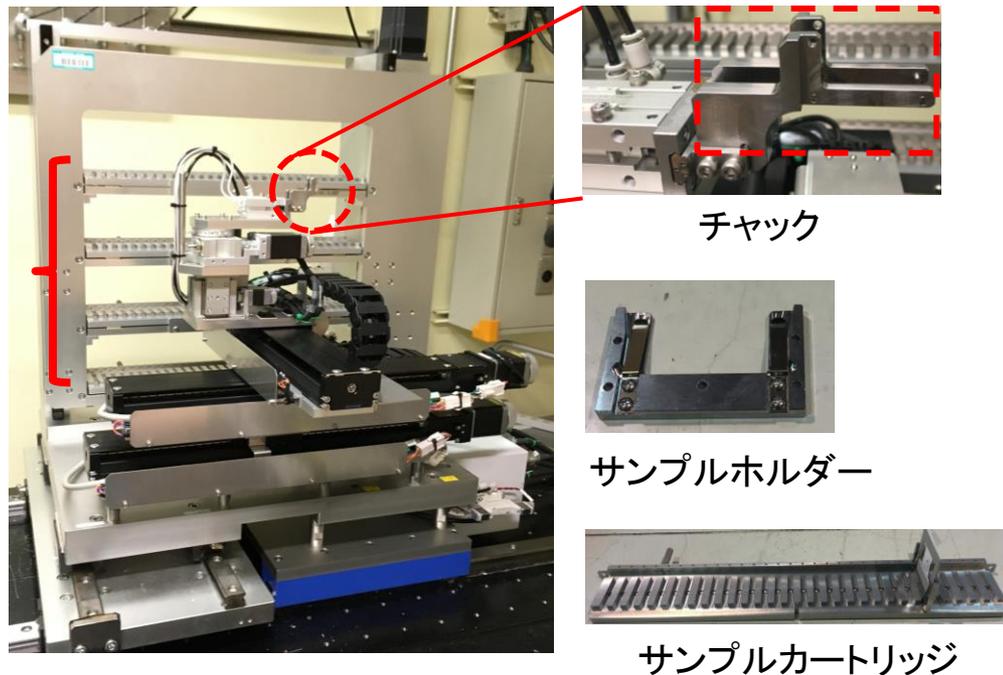
## ”Sample Catcher”



- ◆ リニアステージX3  
(シグマ光機SGSPシリーズ)
- ◆ **200万画素カラーCCDカメラ**  
(KEYENCE CV-200C)
- ◆ LEDバックライト
- ◆ **画像認識システム**  
(KEYENCE CV-5500)

H. Oji, *J. Synchrotron Rad.*, 19, 54-59 (2012).

## ”Humming Bird”

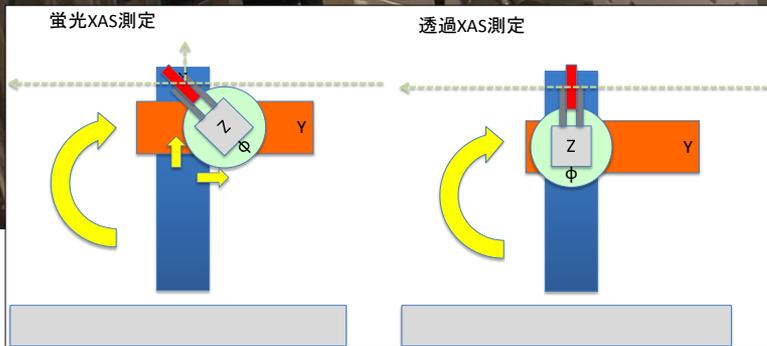
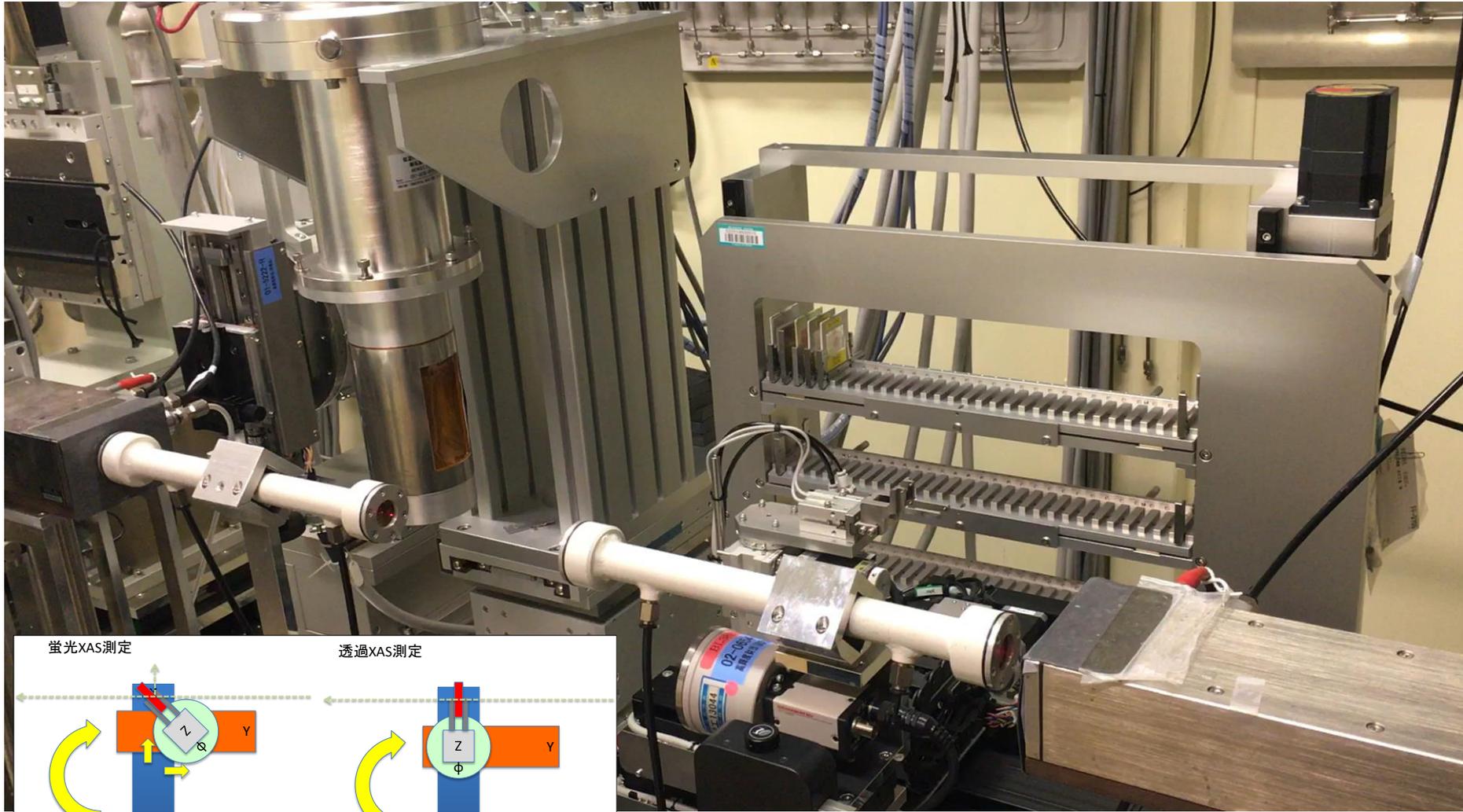


- 測定試料数: 120 個 (40 個の増加)
- BL19B2のHBと技術共有

**2020A期より運用開始**

K. Osaka, *AIP conf. proc.*, 1741, 030003 (2016).

# 動作テスト・立ち上げ調整 (動画: 動作の様子)



## ② 蛍光XAS測定用の検出器導入



7 element silicon drift detector (7-SDD)

FWHM 244 eV @ 0.25 $\mu$ s 5.9 keV

Count rates  $10^7$  counts/ch

素子有効面積  $65\text{mm}^2 \times 7 \text{ ch} = 455 \text{ mm}^2$

- ・低Eで高係数率(>19SSD)
- ・軽量かつコンパクト
- ・液体窒素による冷却不要



Digital signal processor (APN504\*2台 + HV)

LAN制御

PF, SAGA-LS, AichiSR, BL14B2他での実績多数

### ③ XAFS標準試料データベースの推進

・30元素、596試料

・BENTENで公開



H			
Li	Be		
Na	Mg		
K	Ca	Sc	Ti
Rb	Sr	Y	Zr
Cs	Ba	Lanthanum	Hf
Fr	Ra	Actinide	
	Lanthanum	La	Ce
	Actinide	Ac	Th

				He
C	N	O	F	Ne
Si	P	S	Cl	Ar
Ge	As	Se	Br	Kr
Sn	Sb	Te	I	Xe
Pb	Bi	Po	At	Rn

Er	Tm	Yb	Lu
Mm	Md	No	Lr

...	...K edge	...K & L edge	...L edge	...unavailable
-----	-----------	---------------	-----------	----------------

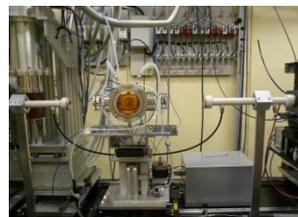
# 技術開発方針 2 その場観察技術(試料環境整備)

## ● ガス設備 (反応性ガス利用)

ガス供給排気装置、除害装置等



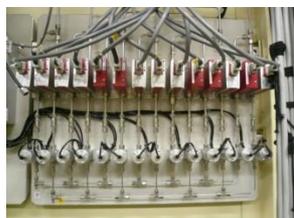
in-situセル



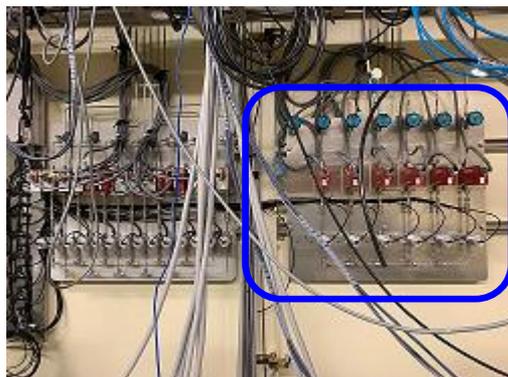
ガス分析装置



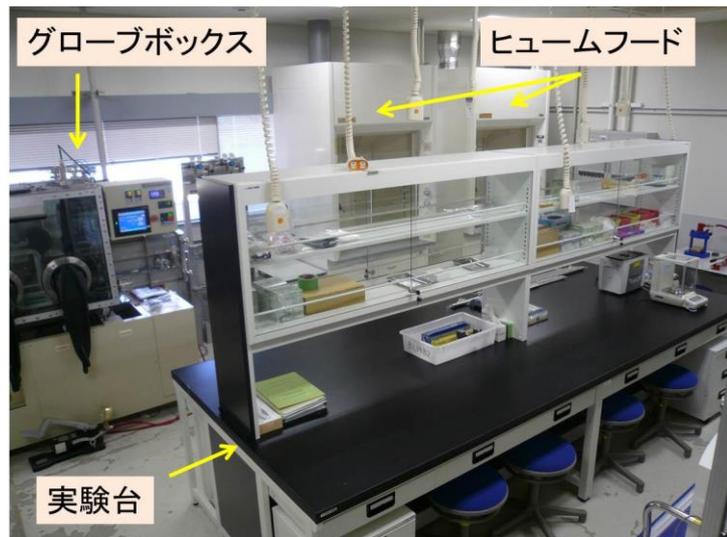
ガス混合装置



加圧ガス雰囲気での  
その場観察  
5~8気圧用を増設



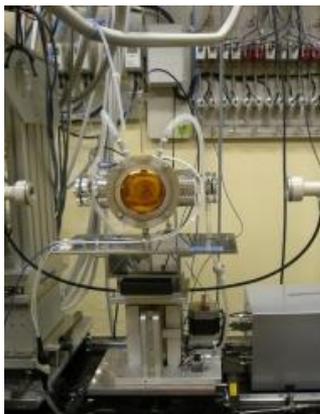
## ● 試料調製環境整備 (化学反応実験)



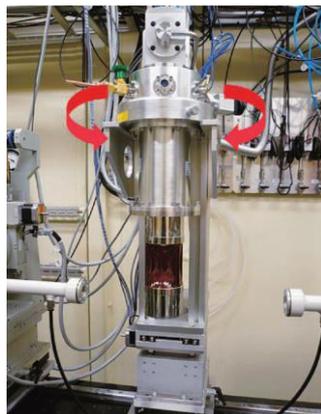
安全かつ効率的な試料調製環境

- グローブボックス  
嫌気性試料の調製 ( $O_2, H_2O < 1ppm$ )
- ヒュームフード  
酸、アルカリ、有機溶媒の安全使用
- 実験台  
真空ラインによる有機試料合成等

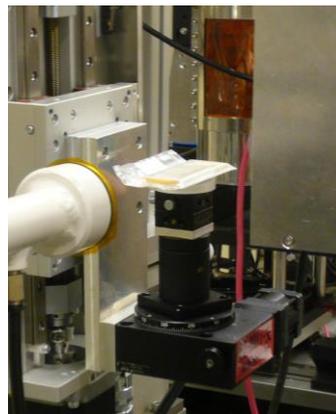
# 試料環境整備の一例



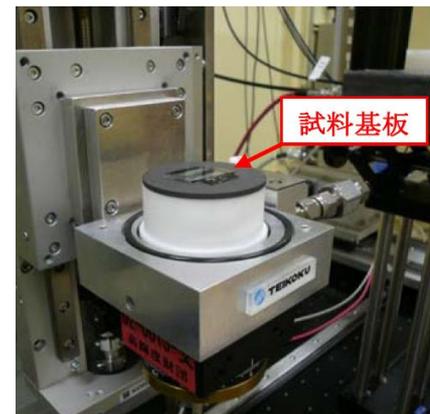
in-situセル



試料冷凍機



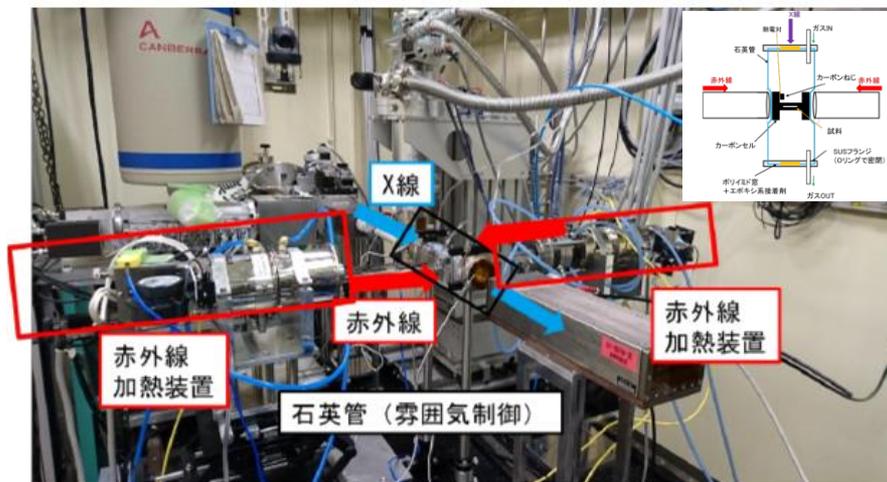
薄膜蛍光XAFS



転換電子収量XAFS

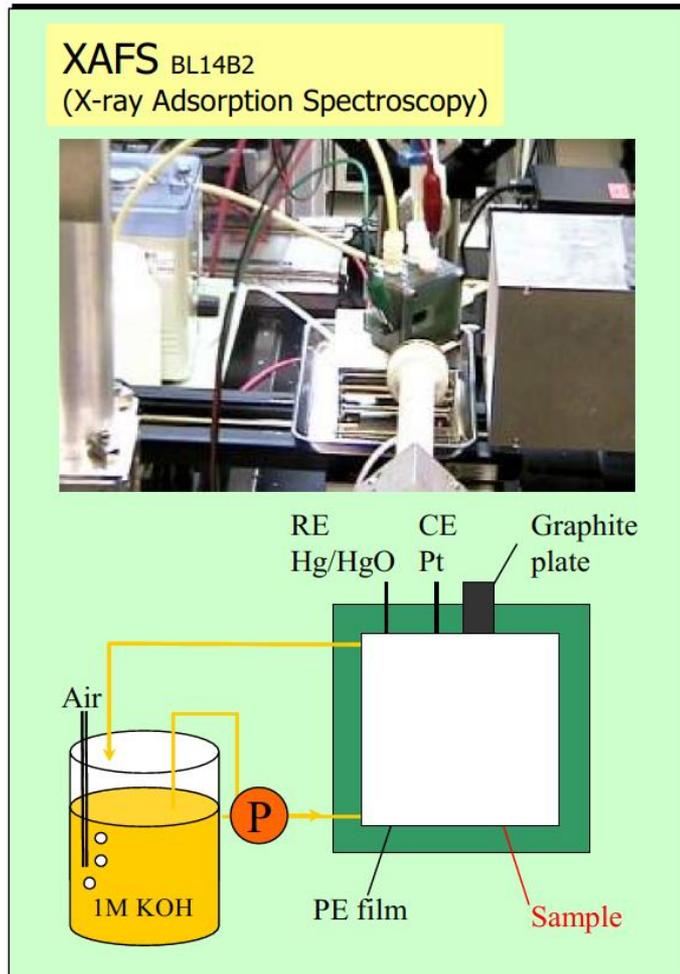


ホットスターラー+試薬瓶

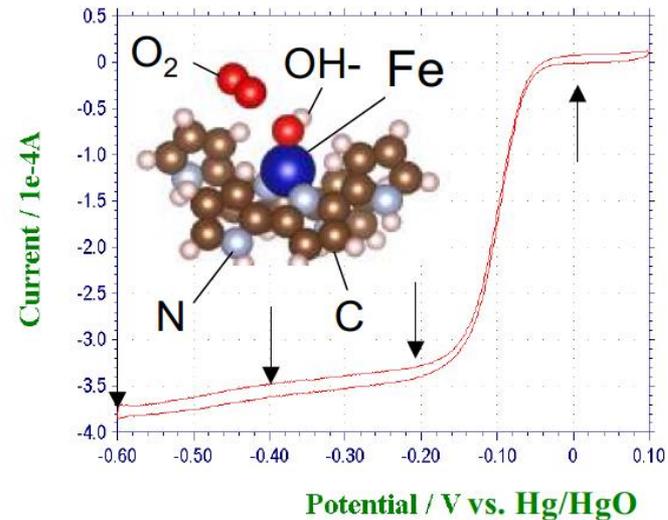


ユーザー持ち込みセル+赤外線加熱装置

# 車載用燃料電池に使用する電極触媒の開発



1. Measure initial catalyst state
2. Supply 1M KOH saturated by air
3. Set potential  
-0.6, -0.4, -0.2, 0, 0.25 V vs Hg/HgO  
(0.32, 0.52, 0.72, 0.92, 1.17 V vs RHE)



発電中の電子・分子構造が観測可能

Feの価数・配位数変化の解析

\*ダイハツ工業株式会社 坂本 友和様

SPring-8 利用推進協議会 第2回グリーンサステナブルケミストリー研究会 発表資料より抜粋

# ビームライン情報を得るには

## ◎ビームライン情報、装置担当者連絡先

- ・ SPring-8 トップページ ⇒ ビームライン情報 ⇒ ビームライン一覧

[http://www.spring8.or.jp/ja/about\\_us/whats\\_sp8/facilities/bl/list/](http://www.spring8.or.jp/ja/about_us/whats_sp8/facilities/bl/list/)

- ・ 検索

## ◎利用事例検索（ビームライン名、キーワードで検索）

- ・ 論文 研究成果データベース検索  
<https://user.spring8.or.jp/uisearch/publication2/>
- ・ 実験報告書 利用課題実験報告書／利用報告書検索  
<https://user.spring8.or.jp/uisearch/expreport/ja/?criteria.institution=0>
- ・ SPring-8/SACLA 利用研究成果集 <https://user.spring8.or.jp/resrep/>

## ◎ご相談窓口

- ・ お問い合わせフォーム  
[http://www.spring8.or.jp/ja/science/academic/contacts/inquiry\\_form](http://www.spring8.or.jp/ja/science/academic/contacts/inquiry_form)  
support@spring8.or.jp
- ・ 産業利用推進室コーディネータ

## アウトライン

---

- JASRI産業利用ビームラインの紹介  
～BL14B2を中心に～
- 産業利用ビームラインを用いた  
その場観察技術開発の事例紹介
- 今後の課題募集のご案内

燃料電池触媒粒子評価のための  
同一視野SAXS, XAFS測定技術開発

# 謝辞

---

この研究活動を進めるうえで多くの方々のご指導をいただいております



犬飼潤治 先生、矢野啓 先生  
川本鉄平 博士、須田耕平 博士、Chinapong Pondchanok博士



広沢一郎 博士、平岡裕治 博士

研究助成



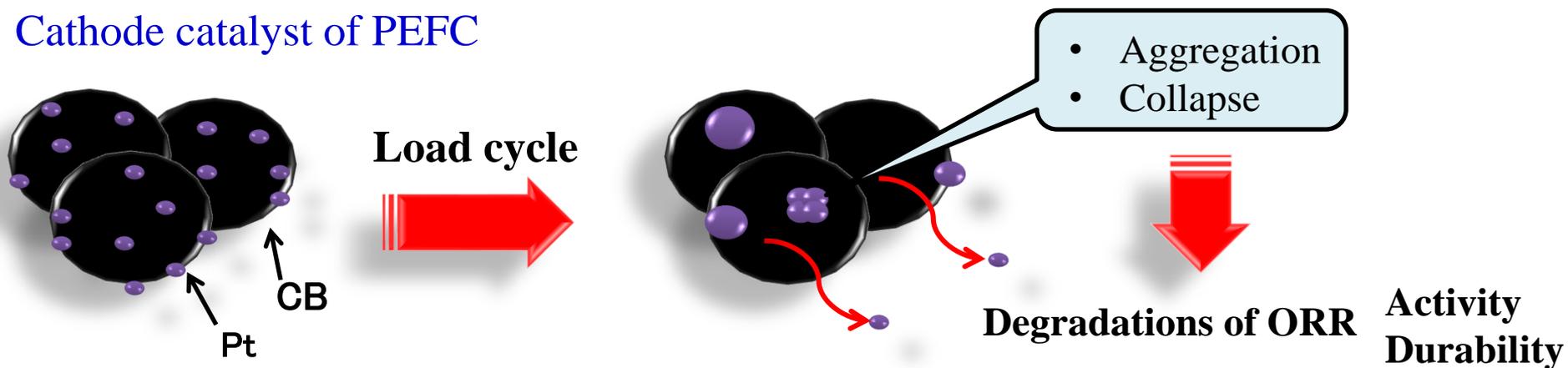
公益財団法人  
池谷科学技術振興財団



公益財団法人  
熊谷科学技術振興財団

# 背景 : polymer electrolyte fuel cells (PEFCs)

Cathode catalyst of PEFC



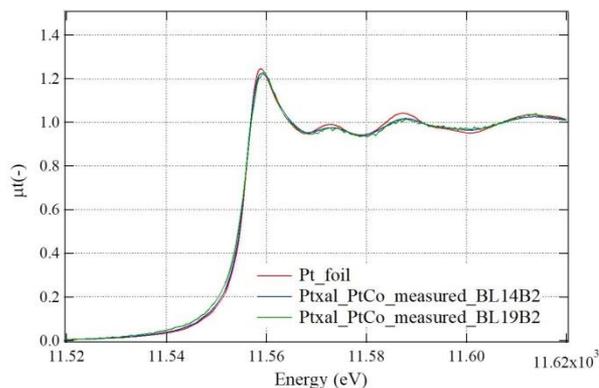
耐久性と粒子形態・化学状態の関係

本研究の目的

粒子形態・化学状態の同視野in situ観察評価法の開発

# 化学状態

## XAFS

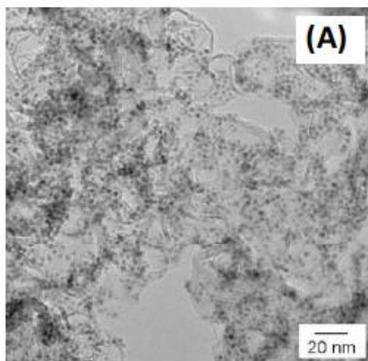


## Advantage

- Atomic species-selective
- Applicability  
(bulk, liquid, gas, crystal, and amorphous...)
- Easy to conduct in situ XAFS measurement

# 粒子形態

TEMによる評価が基本



## Advantage



- High resolution

## Disadvantage

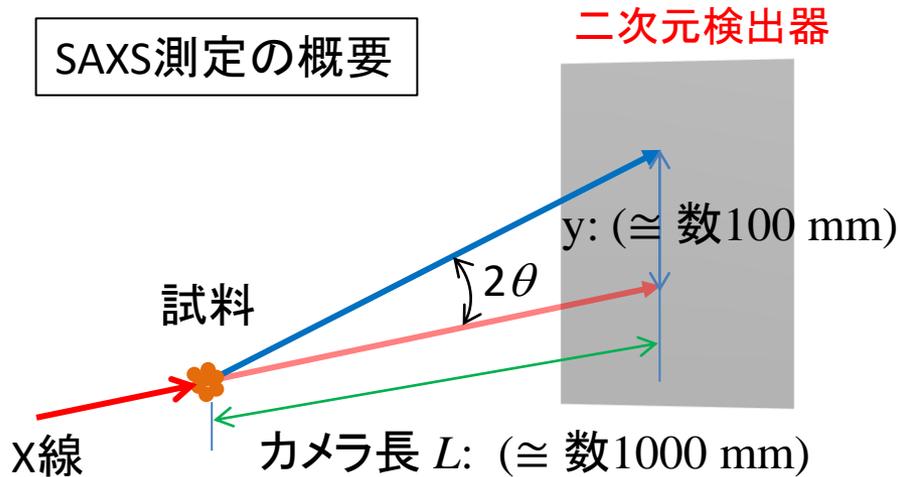


- Local scale information (only  $\text{nm}^2$ )
- Dry condition (in vacuum)

$\Rightarrow$  Difficult to conduct in situ measurements

# 放射光を用いた小角X線散乱(SAXS)測定

## SAXS測定概要



$$2\theta = \arctan\left(\frac{y}{L}\right) \quad \text{散乱角度: } \sim 10^\circ$$

## SAXS測定でわかること

粒子形態(形状、粒径、分布...)

## SAXSの特長

- $\mu\text{m}^2$ - $\text{mm}^2$ 程度の平均情報が得られる
- 実セルと組み合わせた実験が容易  
⇒ in situ実験による経時変化の追跡
- XAFS測定との組み合わせも可能  
⇒ 粒子形態と化学状態の追跡

## 異常分散効果を用いたSAXS測定

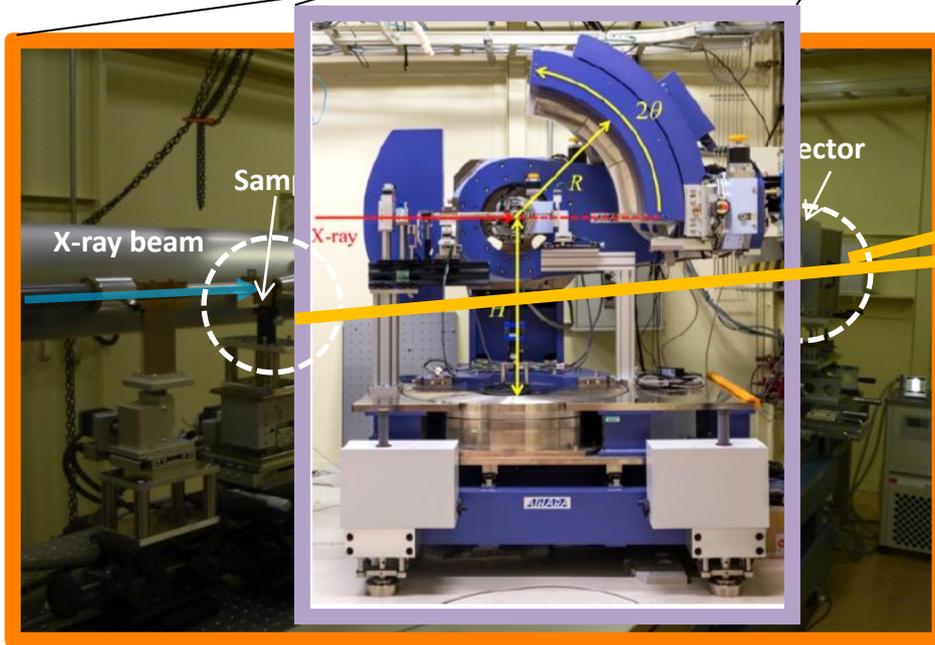
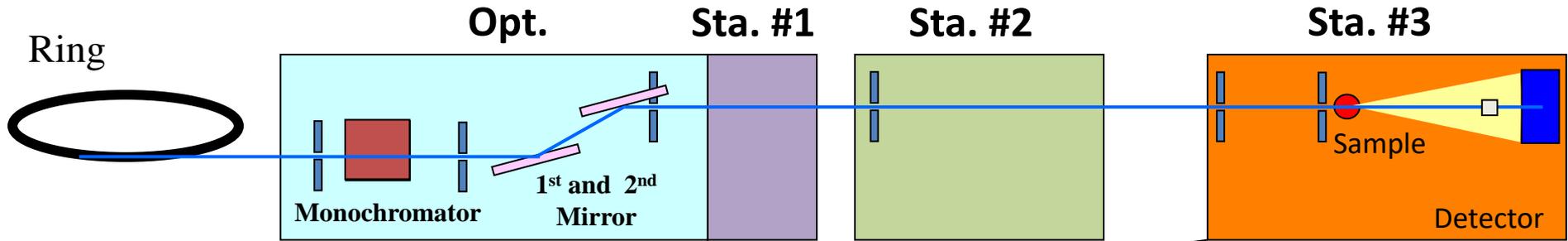
ターゲットとする元素の吸収端近傍でSAXS測定  
⇒ バックグラウンド(BG)とシグナルを精密に分離  
定量性の高い分析が期待できる

## 本研究

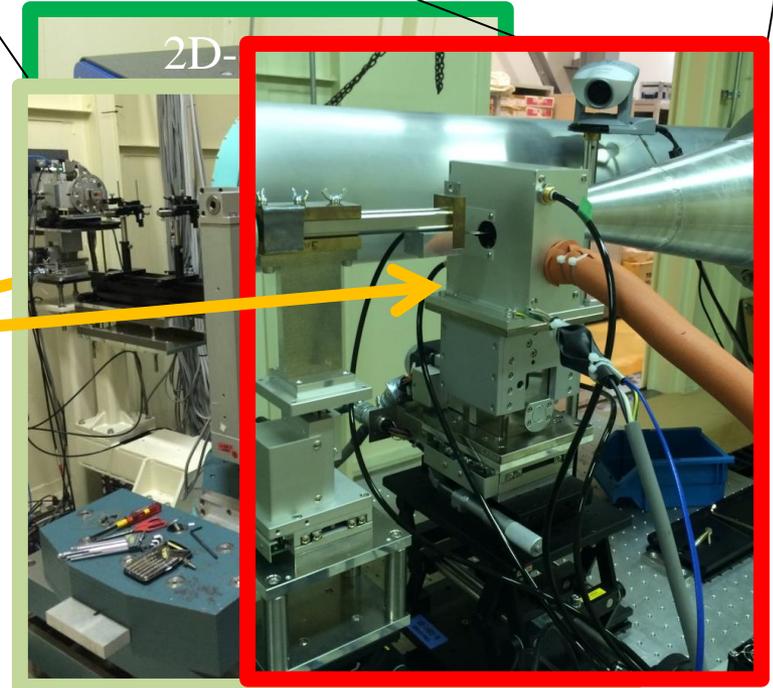
---

- 異常分散効果を用いたSAXS測定技術の開発
- 同視野 その場SAXS, XAFS測定システムの開発
- Pt触媒粒子形態・化学状態の評価

# Instrumentation (@SPring-8 BL19B2)



High throughput diffractometer  
SAXS instrumentation  
(Powder)

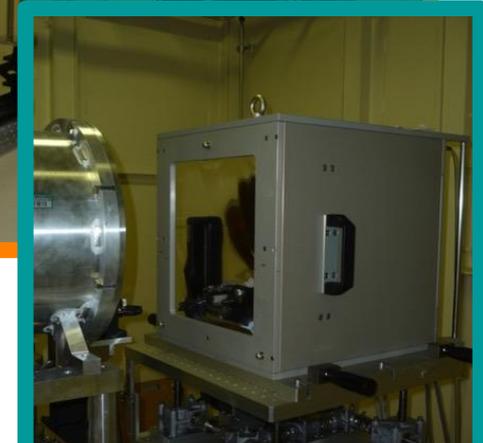
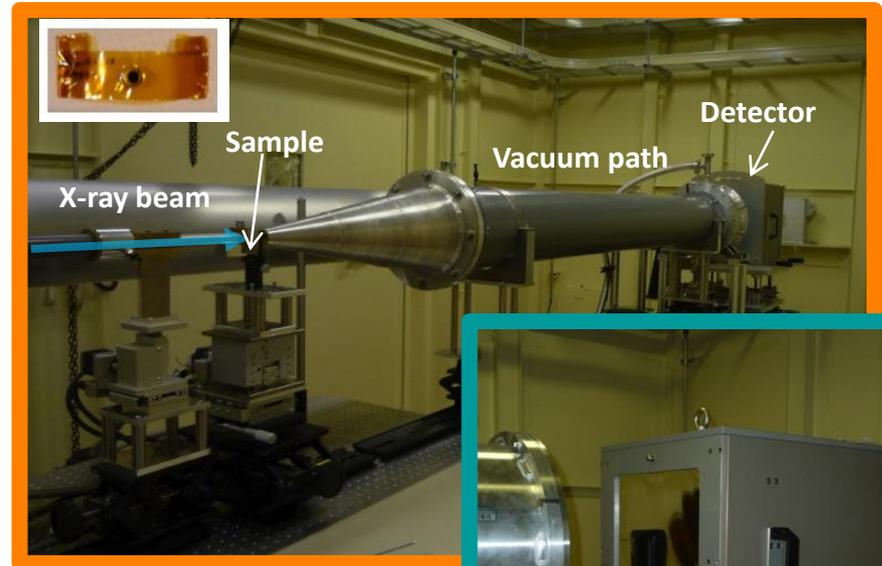


Many kinds of in-situ SAXS experiments  
Multi-axis X-ray diffractometer  
were conducted at BL19B2

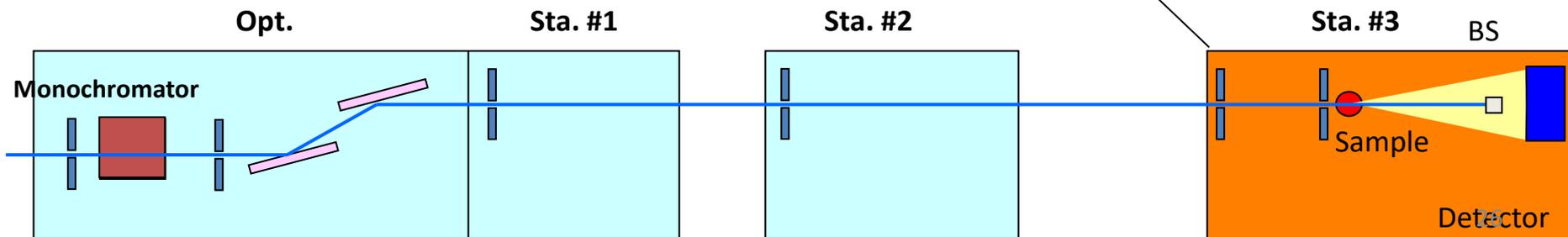
# 実験

- 実験: SPring-8 BL19B2
- 試料: PtCo合金触媒/GCB
- エネルギー: 11.5, 11.56 keV (Pt- $L_{III}$ )
- 透過配置
- カメラ長: 1017 mm  
(標準試料で校正)
- 測定 $q$ 領域:  $0.2-7.5 \text{ nm}^{-1}$
- 検出器: PILATUS 2M
- ビームサイズ:  $0.2 \text{ mm} * 0.2 \text{ mm}$
- ミラー入射角: 2 mrad

## Setup for SAXS

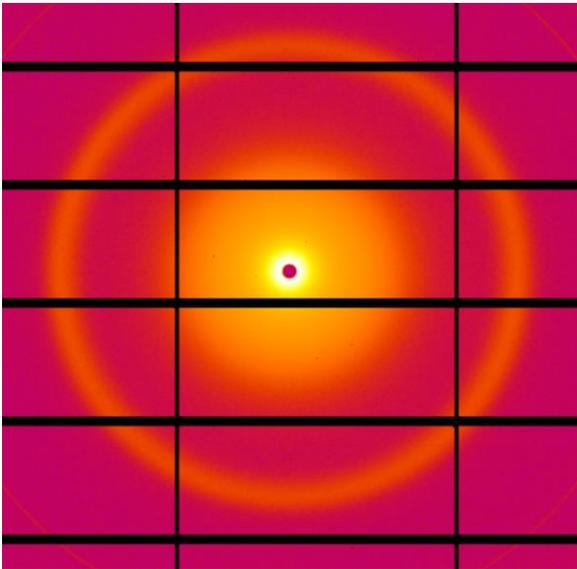


2-D pixel detector  
**PILATUS-2M**

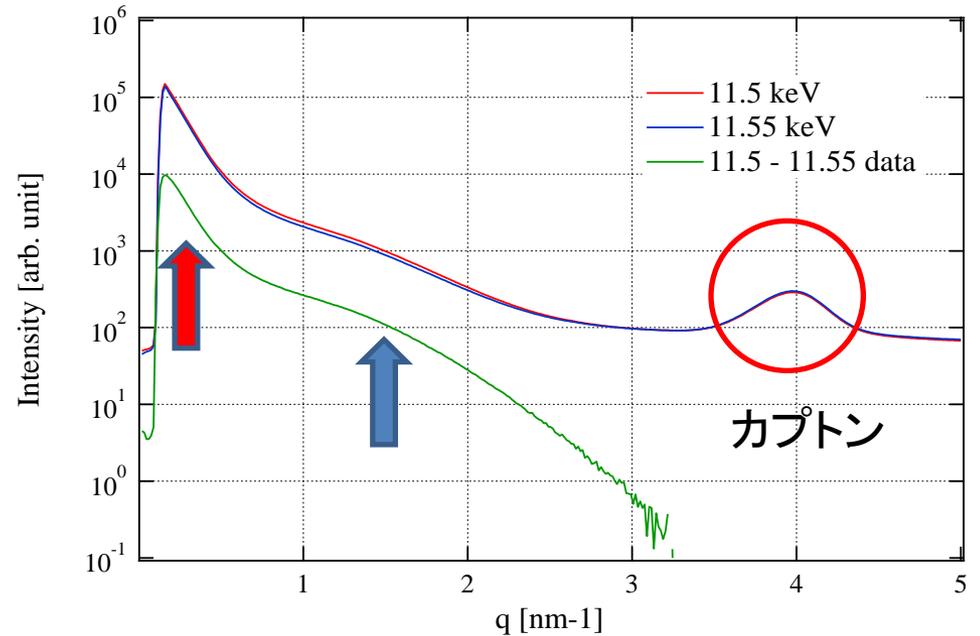


# 実験結果

## PtCo合金触媒のSAXS測定結果 (イメージデータ)



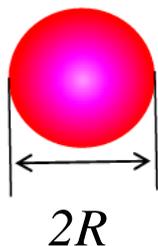
## 1次元プロファイル



- 1.5 nm $^{-1}$ にかけて極大が観察
  - $< 1$  nm $^{-1}$ にも極大を観察
- (平均粒径が異なるPt粒子の混在示唆)

## PtCo 合金触媒の平均粒径と粒径分布の見積もり

$$I \propto |F(q)|^2 = \left| \int \rho(r) \exp(irq) dr \right|^2$$



散乱体が**半径R**の球の小角散乱の場合

$$|F(q)| = 4\pi \frac{\sin(Rq) - (Rq)\cos(Rq)}{q^3}$$

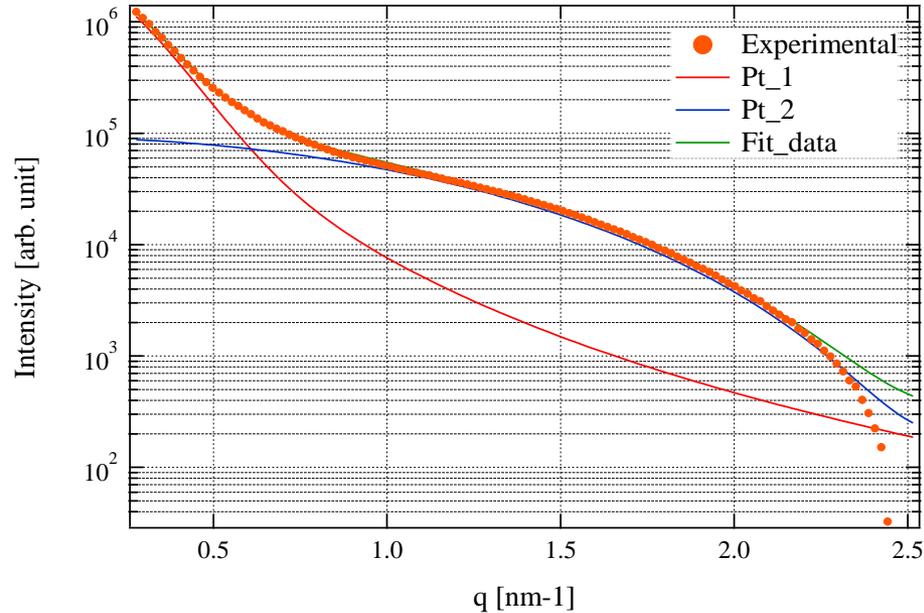
粒子の分布 → Schultz分布  $P = \frac{\alpha^\beta}{\Gamma(\beta)} R^{\beta-1} \exp(-\alpha R)$

$$|F(q)|^2 = \sum_{k=1}^n a_k \times \frac{16\pi^2}{q^6} \int_0^\infty P * (\sin(Rq) - (Rq)\cos(Rq))^2 dR$$

→Fittingにより、「平均粒径」と「分布」を算出

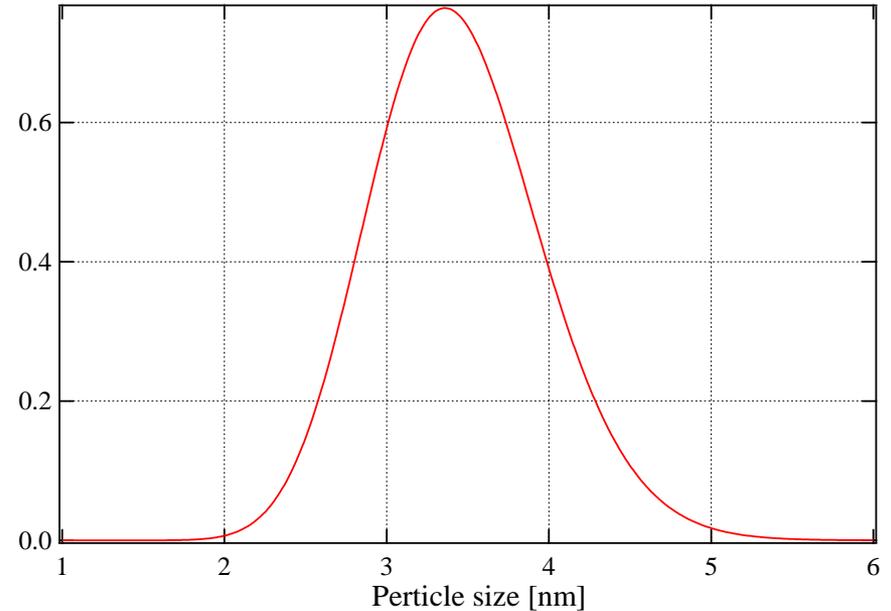
# 解析結果・1

## 測定データとmodel fittingとの比較



- ・平均粒径 3.3 nm
- ・最大10 nmほどの粒子が混在

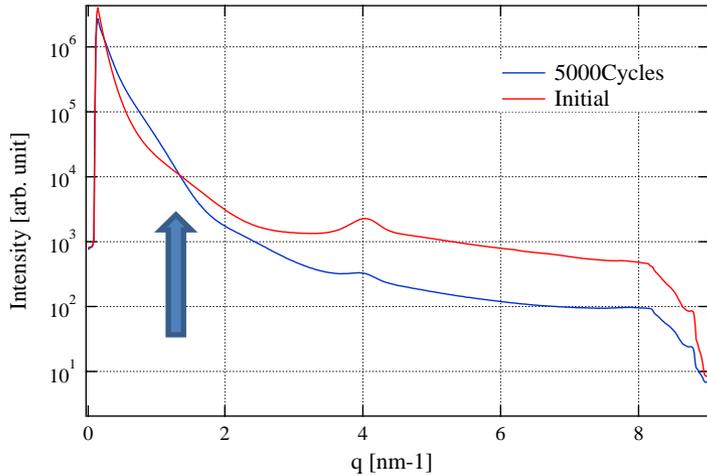
## 算出した粒径分布



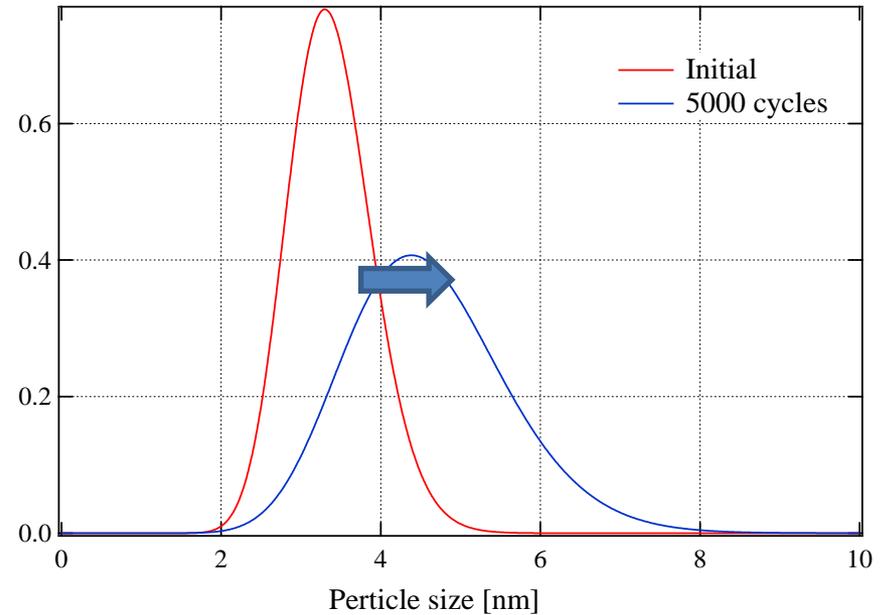
得られた結果は、過去の文献とも一致

**本手法の妥当性を確認**

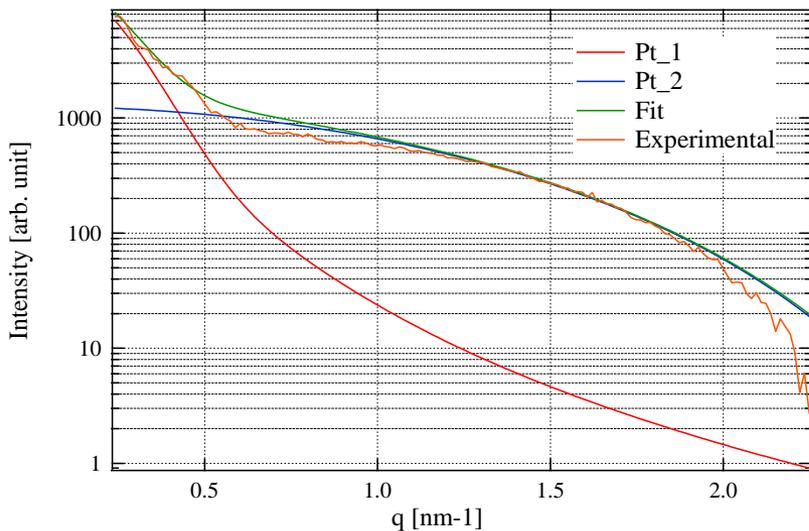
### 1次元プロファイル (試験前後)



### 粒径分布の変化(試験前後)



### 解析の結果例 (試験前)



- 平均粒径は変化(解析では、3.4->4.4 nmに変化)
- 粒径分布の変化も確認。

# XAS, A-SAXS meas. in the same analytical field

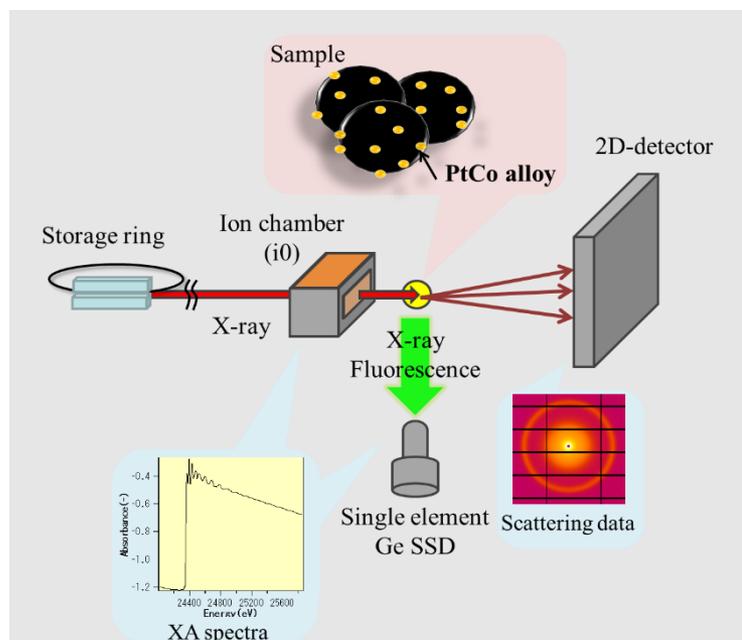
化学状態

XAFS

&

表面形態

A-SAXS



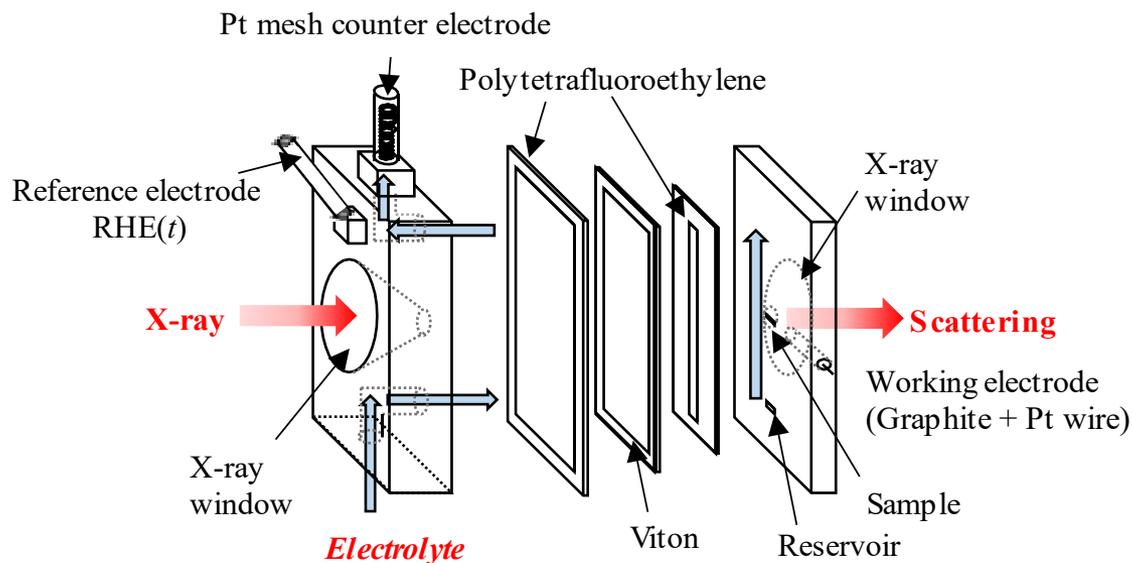
## Advantage

- $\mu\text{m}^2\text{-mm}^2$ 程度の平均情報が得られる
- 実セルと組み合わせた実験が容易  
⇒ in situ実験による経時変化の追跡
- 組み合わせが容易  
⇒ 粒子形態と化学状態のその場追跡

Takeshi Watanabe *et al* 2019 Meet. Abstr. MA2019-02 1593

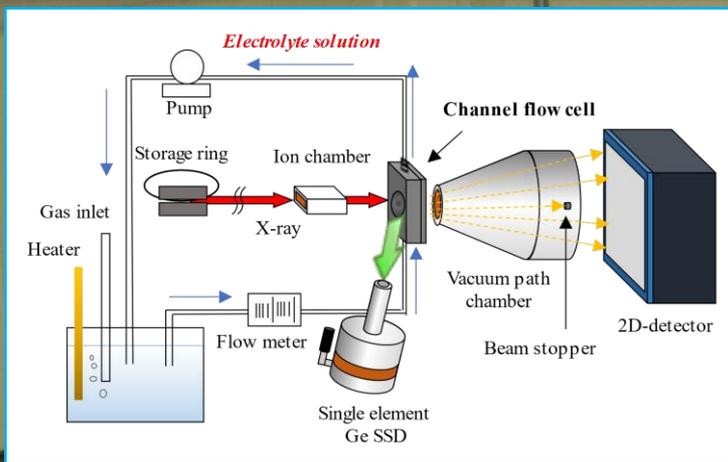
<https://doi.org/10.1149/MA2019-02/35/1593>

# Development channel flow electrode cell



- Resin-impregnated carbon
- Sufficient X-ray transmission (= 80% without an electrolyte solution)
- Area of the working electrode was  $0.04 \text{ cm}^2$  ( $4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ )
- A Pt catalyst was directly loaded on the working electrode.

# Experimental conditions



PILATUS 2M detector  
(For SAXS meas.)

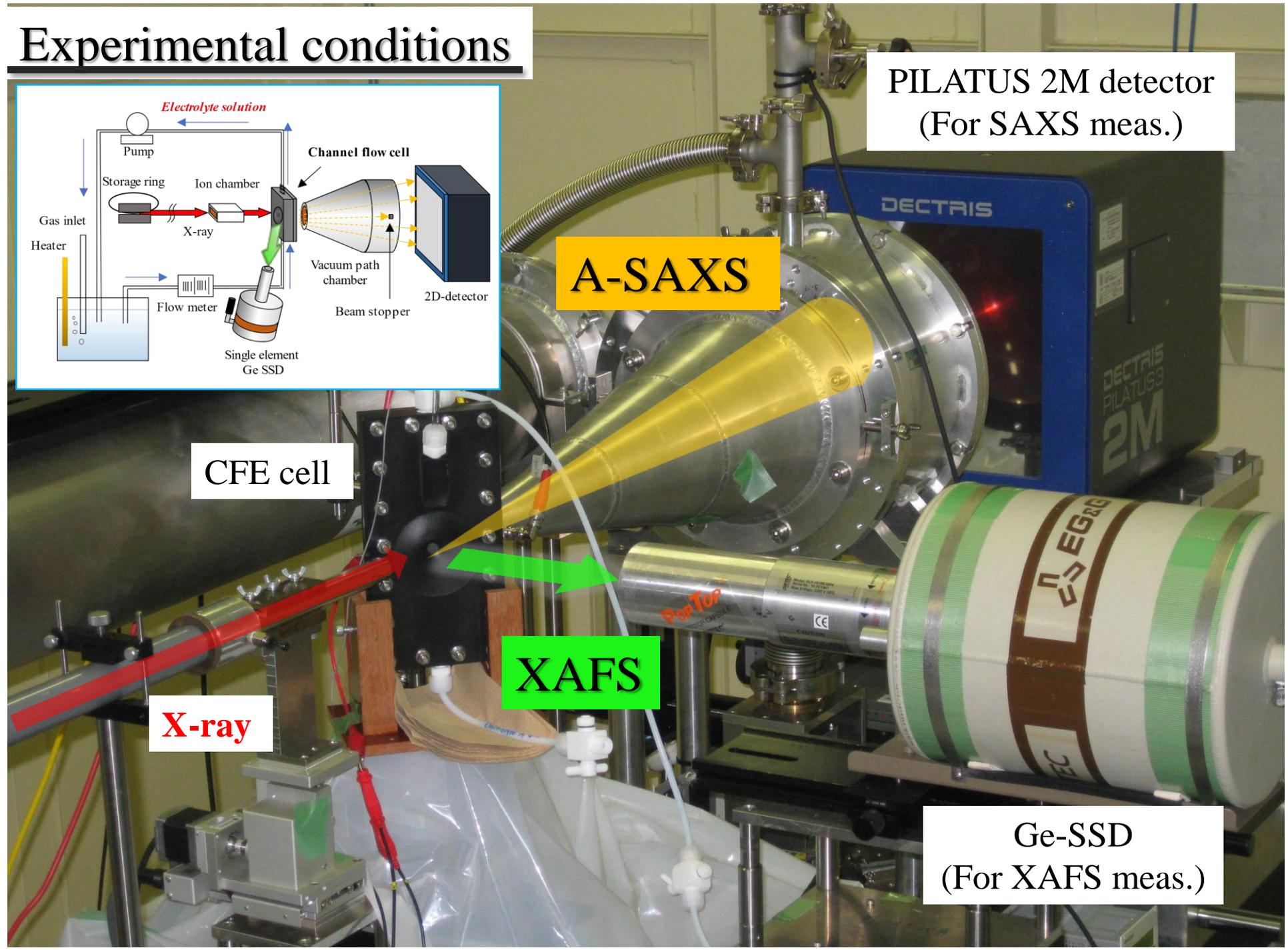
A-SAXS

CFE cell

XAFS

X-ray

Ge-SSD  
(For XAFS meas.)



# Experimental conditions

---

## Sample

- Pt catalyst (TEC10E50E with CB)

Pt was loading  
 $\approx 1.33 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$

## Electrochemical measurement

- Solution :  $\text{HClO}_4$  (0.1 M)
- Potential : non(NPNS), 0.4, 1.0, 1.5 V
- Solution flow rate:  $75 \text{ cm s}^{-1}$
- Potentiostat: PGSTAT30

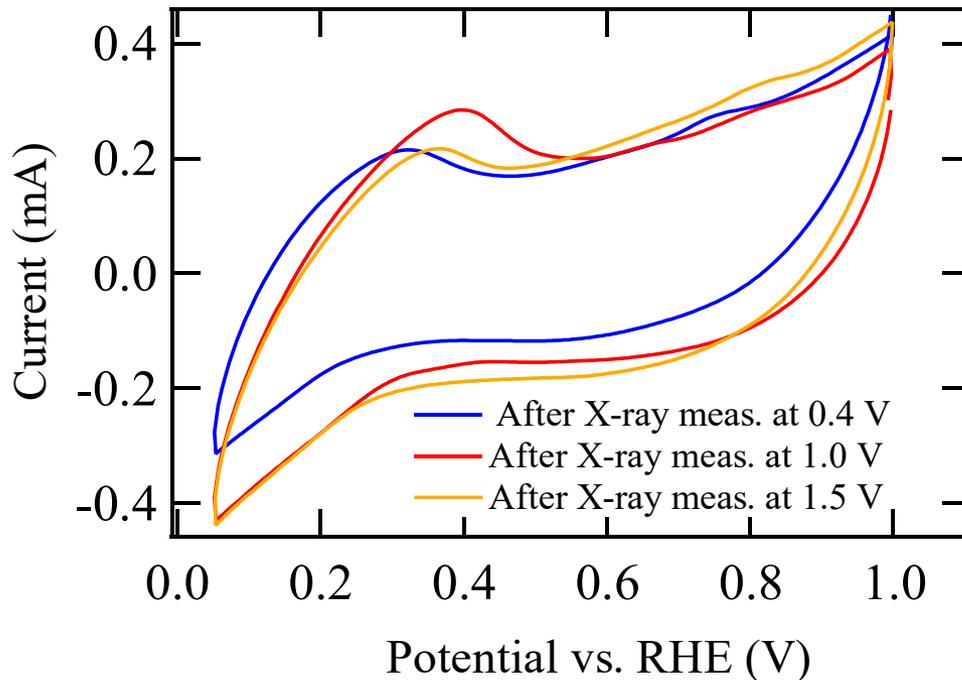
## A-SAXS measurement

- Transmission measurement
- Measurement energy : 11.5, 11.55 keV  
 $\Rightarrow$  A-SAXS measurement
- Camera length: 1017 mm
- $q$  range :  $0.2\text{-}7.5 \text{ nm}^{-1}$
- Detector : PILATUS 2M

## XAFS measurement

- Fluorescence measurement
- Absorption edge : Pt- $L_{\text{III}}$
- Step scan mode
- $k$  range :  $\sim 12 \text{ \AA}^{-1}$
- Detector : GLP-16195

# Results (Electrochemical measurement)

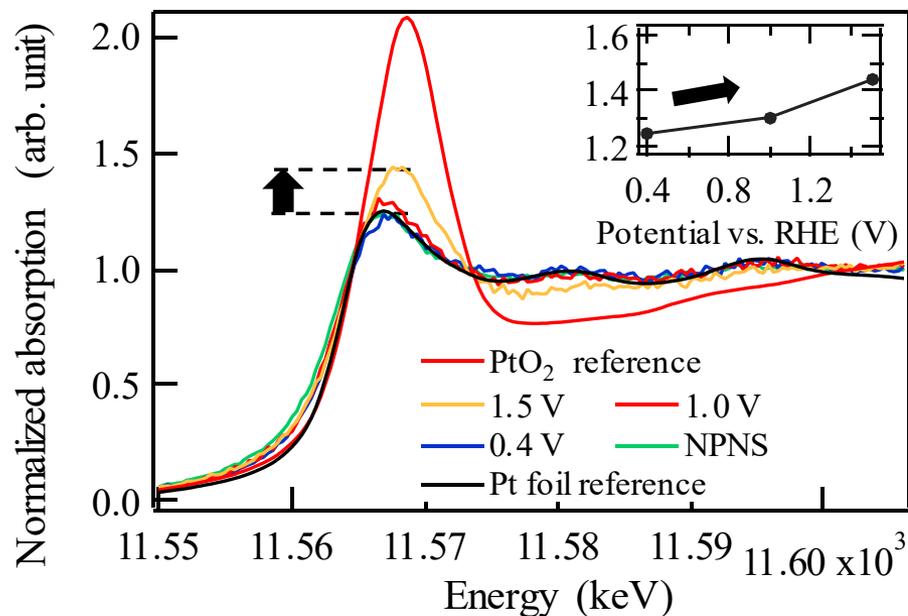


- Hydrogen adsorption/desorption currents were observed
- ECSA  $\cong 30 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$

1/3 of the Pt nanoparticle were estimated to be electrically connected

# Results (XAFS measurement)

## X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

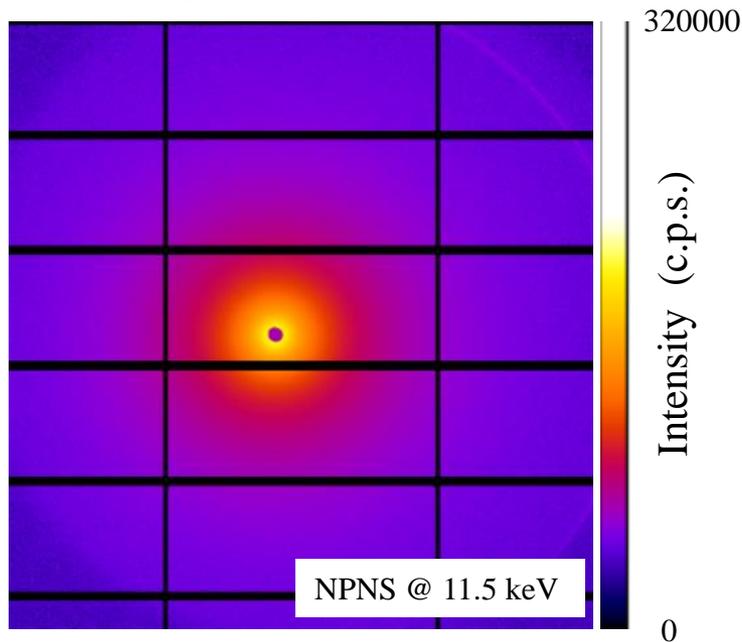


- XANES spectra was obtained
- White-line peak intensity increased

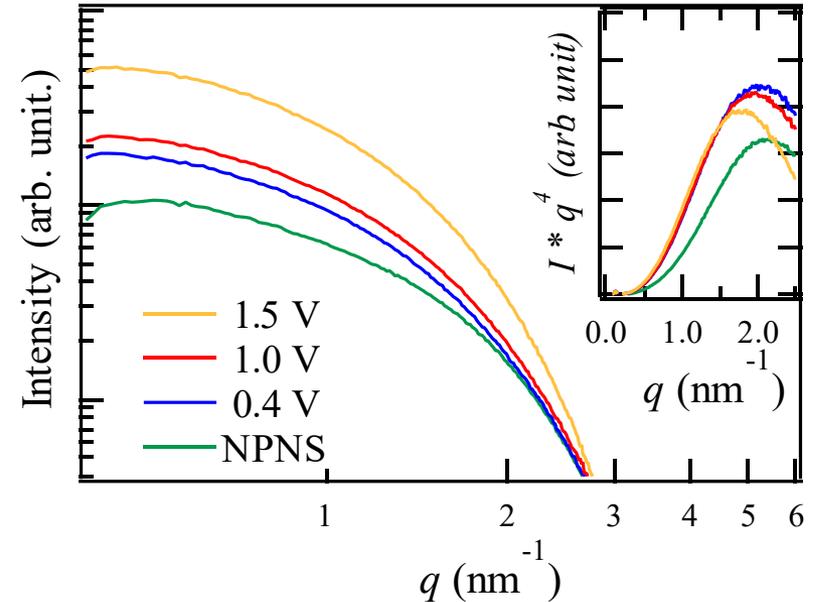
Removal of electrons from the Pt above 1.0 V, or the start of oxidation.

# Results (A-SAXS measurement)

SAXS image of Pt catalysts



1D-profile



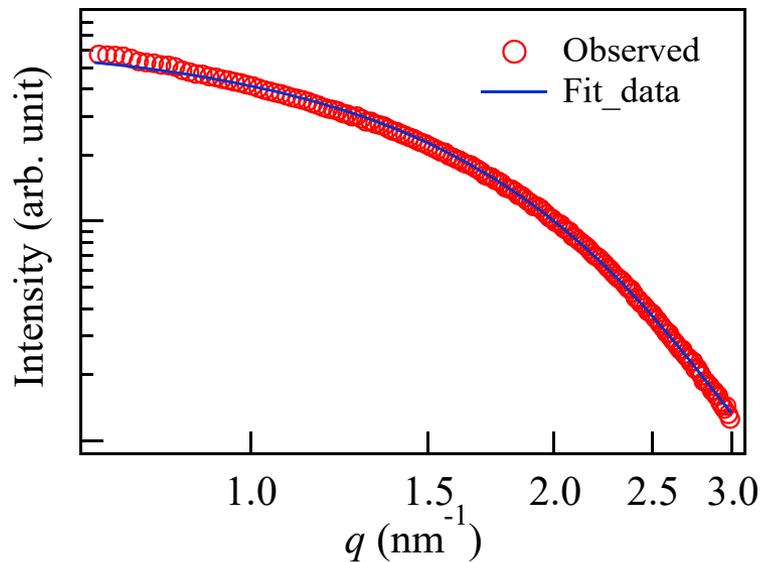
Scattering vector  $q$  ( $= 4\pi \sin\theta/\lambda$ )  
( $\theta$ : half the scattering angle,  $\lambda$ : X-ray wavelength)

- A-SAXS profiles could be successfully observed at all potentials
- Peak shifts to a lower  $q$  with an increase in potential.

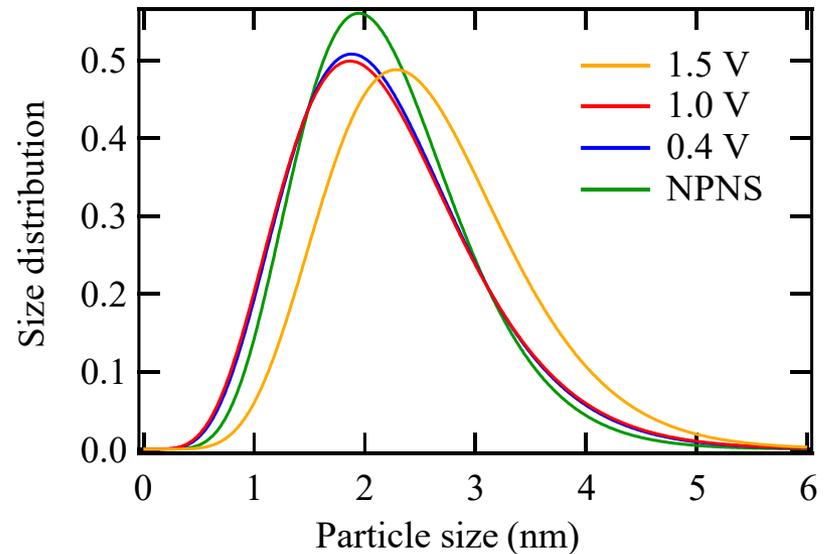
# Results of analysis

$$|F(q)|^2 = \sum_{k=1}^n a_k \times \frac{16\pi^2}{q^6} \int_0^\infty P * (\sin(Rq) - (Rq)\cos(Rq))^2 dR$$

Scattering profile (fitting)



Particle size distributions of Pt catalyst

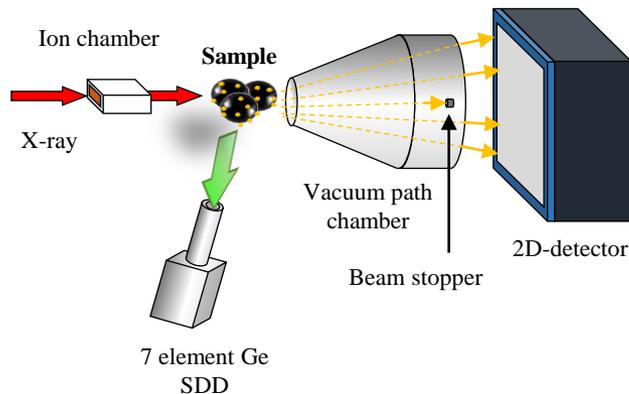


Averaged diameter

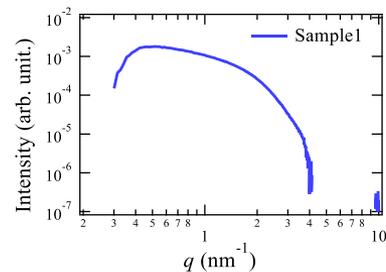
2.2 nm (NPNS)  $\Rightarrow$  2.6 nm (1.5 V)

# 7-SDDの整備 (SAXS and FYXAS system for characterization of PEFC catalyst)

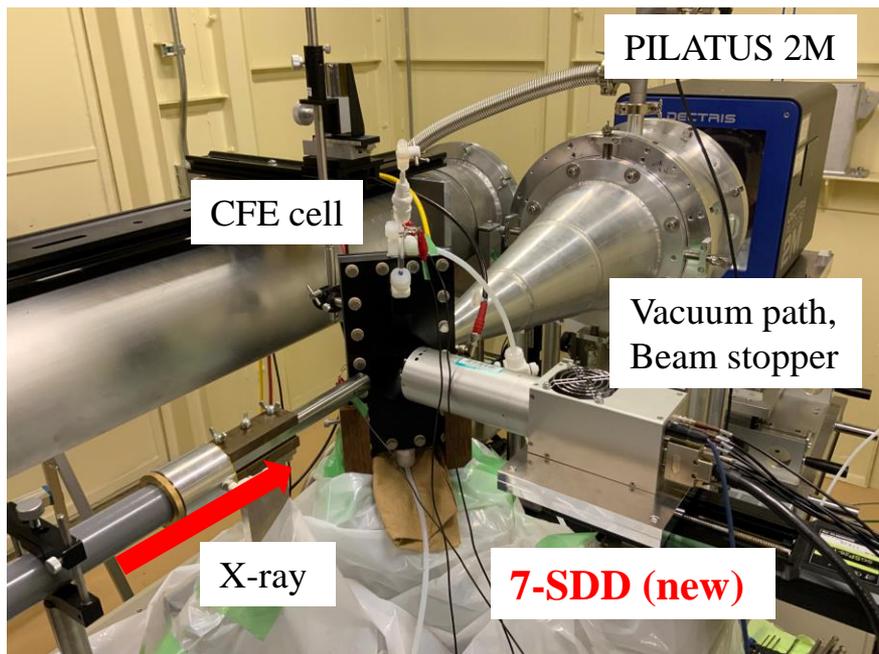
同視野測定



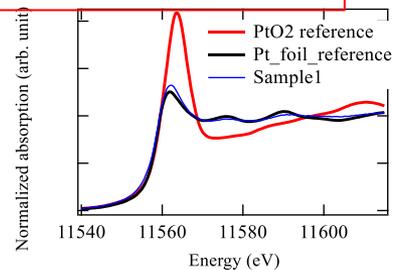
SAXS profile



@BL19B2第3ハッチ



XANES spectra



## 小括

---

- 異常分散効果を用いたSAXS測定技術を開発
- 同視野 in situ SAXS, XAFS測定システムを開発
- Pt触媒粒子形態・化学状態の評価を行った

## アウトライン

---

- JASRI産業利用ビームラインの紹介  
～BL14B2を中心に～
- 産業利用ビームラインを用いた  
その場観察技術開発の事例紹介
- 今後の課題募集のご案内

# SPring-8共用ビームライン課題申請（産業利用BL）

- |      |               |         |
|------|---------------|---------|
| 成果公開 | ○一般課題（産業利用分野） | 【年6回募集】 |
|      | ○大学院生提案型課題    | 【年6回募集】 |
|      | ○長期利用課題       | 【年1回募集】 |
| 有償   | ○成果公開優先利用課題   | 【年6回募集】 |
|      | ○成果専有課題       | 【年6回募集】 |
|      | ○時期指定成果専有課題   | 【随時募集】  |
|      | ○測定代行         | 【随時募集】  |
|      | ○産業利用準備課題     | 【随時募集】  |

年6回募集	
2021A	<del>2021A1</del>
	2021A2(3/16)
	2021A3(5月頃?)
2021B	2020B1
	2020B2
	2020B3

研修会：課題申請中の方、および課題申請を検討されている初心者の方が対象  
各測定手法で開催。XAFS：随時、その他：1～2回/年。  
2020年度はオンライン・ハイブリットで開催。

# SPring-8共用ビームライン課題申請

課題申請

BL情報

研修会等

The screenshot shows the SPring-8 website interface. A red box highlights the '課題申請' (Topic Application) link in the top right navigation menu. Another red box highlights the 'BL情報' (BL Information) link in the same menu. A third red box highlights the 'イベント' (Event) section in the main content area, with an arrow pointing to the text '【研修会】初中級者を対象としたXAFS測定研修会 2021年度' (Workshop for beginners and intermediate users of XAFS measurement training course 2021 fiscal year).