

NanoTerasu BL07U/BL08U 東京大学アウトステーション におけるオペランド材料分析



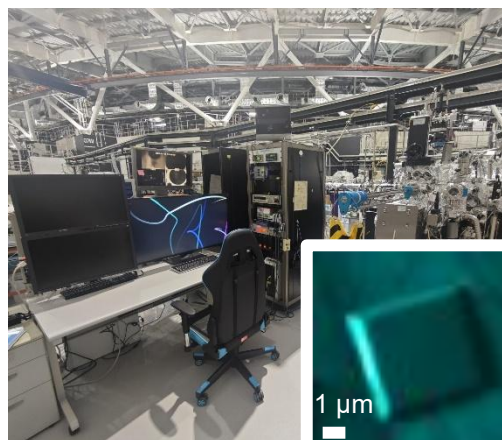
東京大学物性研究所
極限コヒーレント光科学研究センター
軌道放射物性研究施設

原田慈久/張文雄/内田直仁
松田巖/堀尾雅史

NanoTerasuを活用した先端オペランド計測技術

軟X線顕微光電子分光 NanoESCA

2025年度試料位置制御機構の高性能化
空間分解能 100nm ➡ 50nm

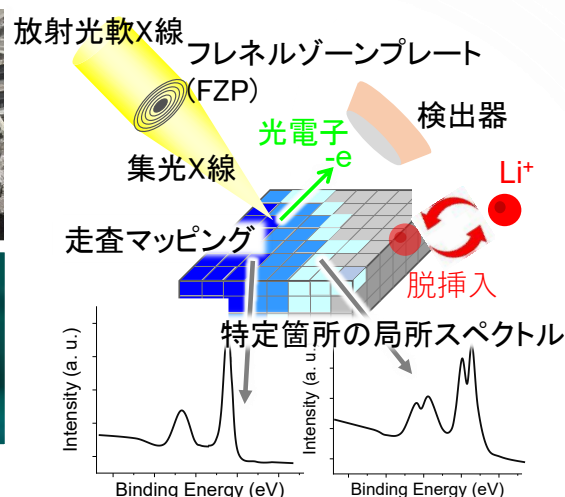


真空下オペランド測定
空間分解能: 50nm
エネルギー分解能: 50meV

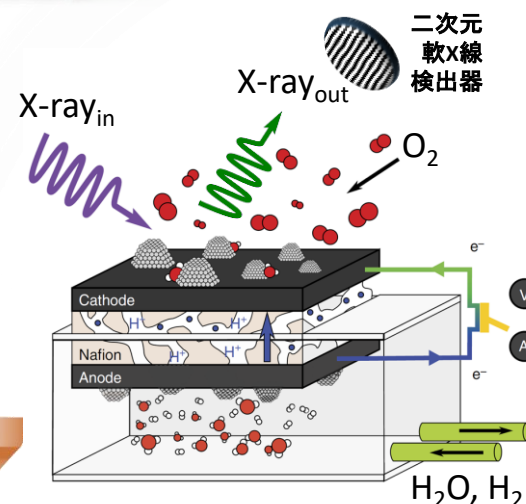


軟X線発光分光装置 HORNET-II

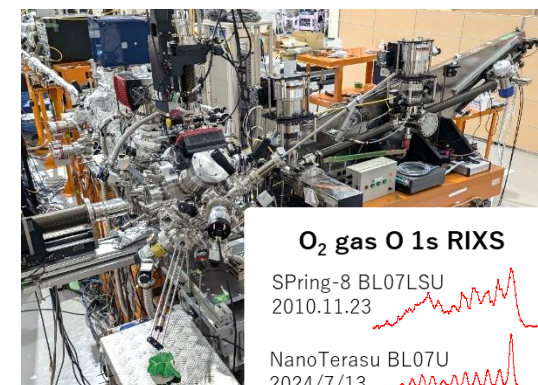
2028年度二次元軟X線検出器の高性能化
エネルギー分解能 100meV ➡ 50meV



活性・不活性部位の
元素・化学状態マップ



湿潤温調環境下での
電極・固液界面測定



大気圧下オペランド測定
湿度・温度精密制御
エネルギー分解能: 50meV

材料開発へのフィードバック

NanoTerasu BL07U 軟X線電子状態解析

－ 燃料電池・水電解系の表面と界面を直接見る －

- 特長1 Liを含むあらゆる元素が任意の偏光で分析可能な高輝度軟X線ビームライン
- 特長2 RIXSを用いて高エネルギー分解能(~ 30 meV)で機能に関わる電子状態を可視化
- 特長3 NanoESCAを用いて高空間分解能(~ 50 nm)で機能に関わる電子状態を可視化

光源

APPLE-II型アンジュレーター

光子エネルギー 50~1000 eV

水平・垂直直線、左右円偏光（静的可変）

光学系

任意偏角型の回折格子分光器（08Uとの共通光学系）を採用しており、目的に応じて高エネルギー分解能モードや高フラックスモードを選択可能。

エンドステーション

共鳴軟X線非弾性散乱（RIXS/XES）

固体、液体、気体の機能に関わる電子状態、局所結合状態の分析

ナノX線光電子分光（NanoESCA）

微細構造を有する物質の局所化学状態分析



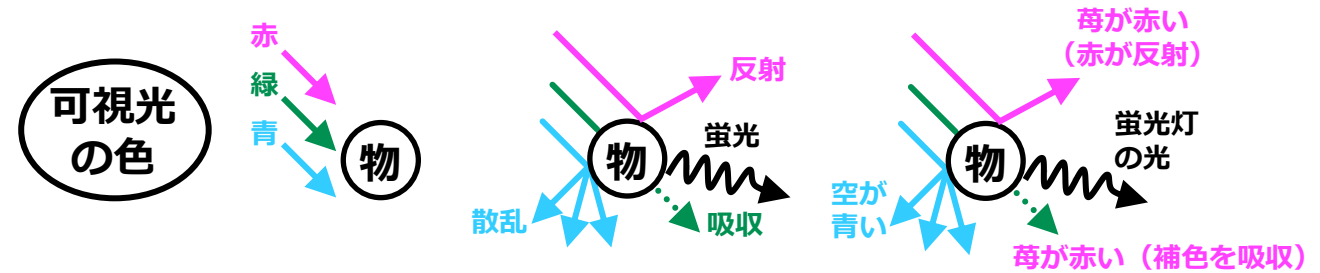
軟X線発光分光 (XES) 装置



ナノX線光電子分光 (NanoESCA) 装置

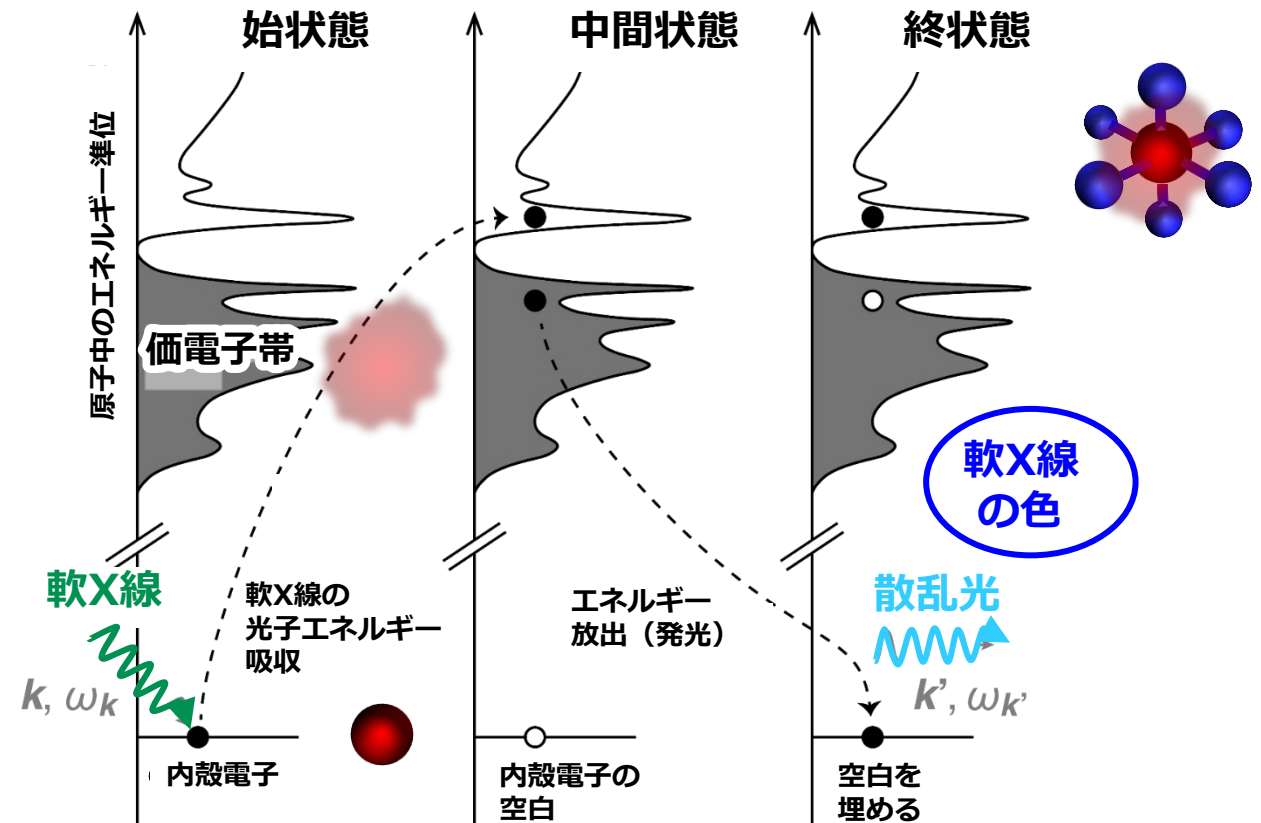
XAS & RIXS/XESの原理と利用 (HORNET-II station)

軟X線吸収・発光分光は、可視光を
当てて物質の色がわかるように、
軟X線で見た物質の「色」を調べる手法



軟X線で見た物質の「色」には磁氣的・
電氣的性質の起源から不規則系の局所構
造まで、**電子が織りなす物質の機能と構
造形成**に関わる情報が含まれる

- 特徴①: バルク敏感 (10~1000nm)
- 特徴②: 元素選択性 (機能する電子を選んで観測)
- 特徴③: RIXSで電子・軌道・スピン・振動などの
素励起を直接観測



HORNET-IIの売りは「高分解能」と「明るさ」のバランス

Specifications

- エネルギー帯
BL: 50 – 1000 eV
Spectrometer: 280 – 950 eV
- 偏光切り替え
Linear(Horizontal & Vertical)
Circular (Left & Right)
- ビームサイズ
v: $0.3 \mu\text{m}$ x h: $30 \mu\text{m}$



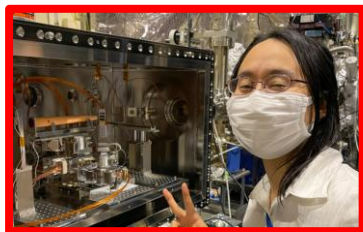
三村教授



木村准教授



木内元助教



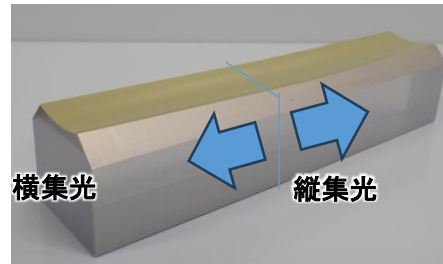
竹尾助教



QST
宮脇
主任研究員

3つの改良ポイント

・独自の自由曲面ミラー
の導入で顕微分光も可



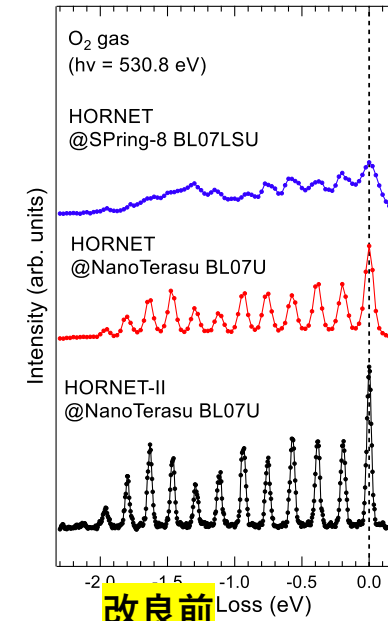
・低スロープエラー型不等
間隔溝刻線グレーティング
($< 0.2 \mu\text{radRMS}$)

・電子増倍型CCDで
重心演算($\Delta_D \sim 5 \mu\text{m}$)

世界最高分解能に肉薄

~ 28 meV @530 eV

~ 70 meV @710 eV



O-O
多重振動

ΔE

150 meV

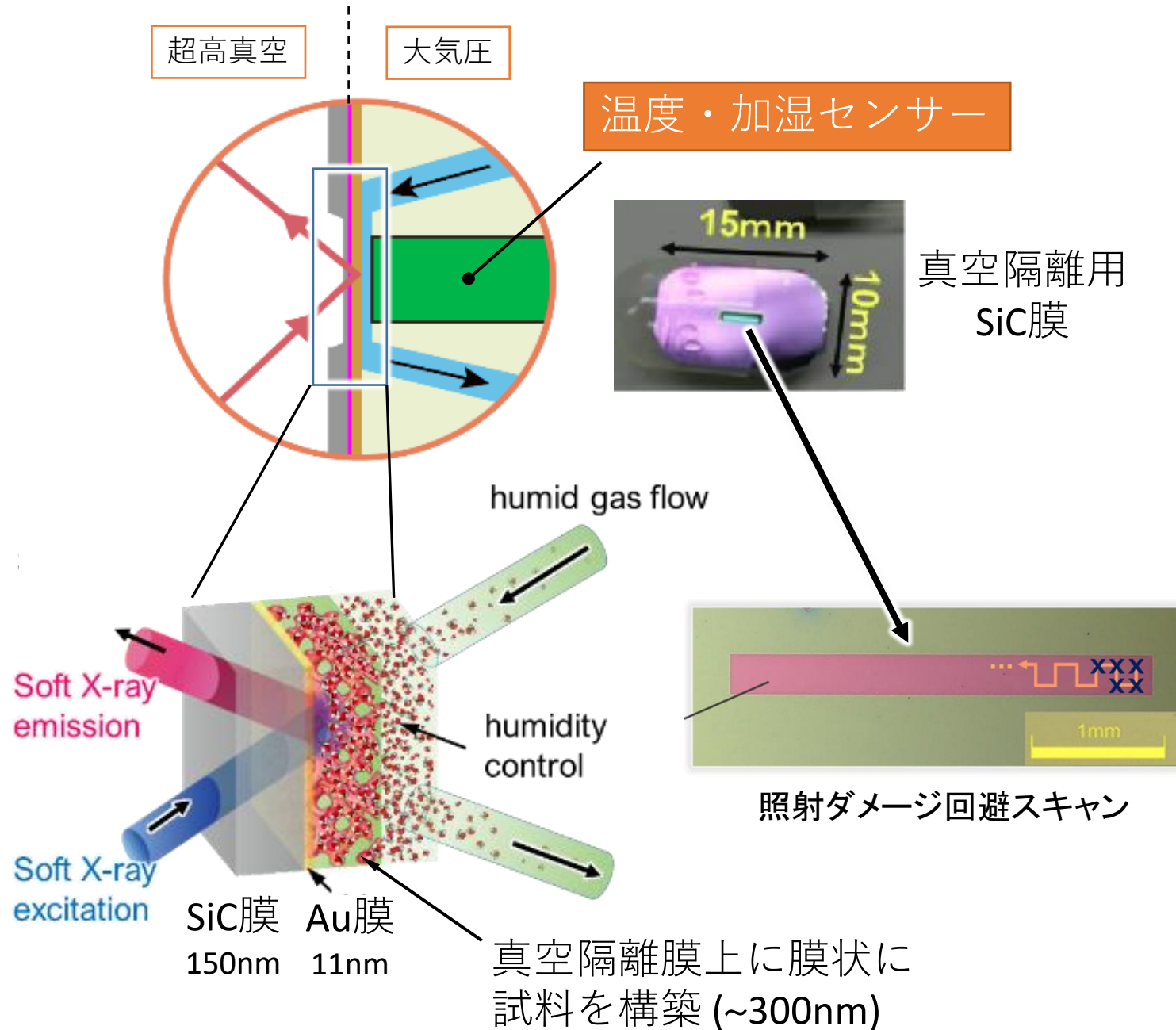
60 meV



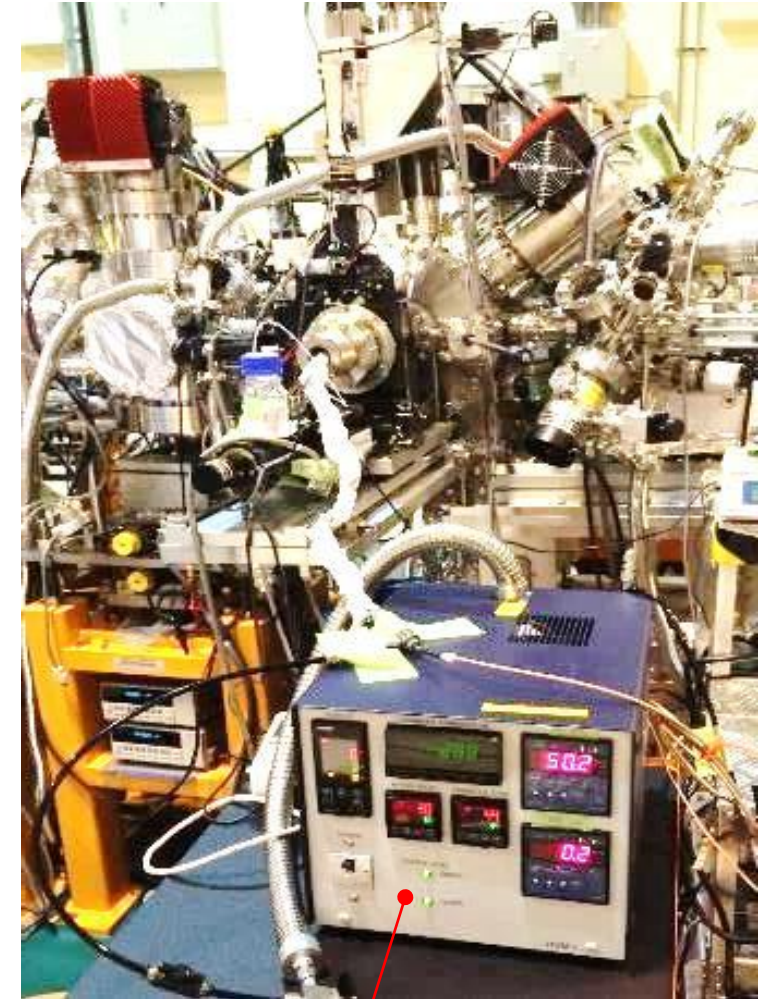
改良後

30 meV

軟X線で濡れた材料を見るのは簡単ではない —特殊なセルで“濡れたまま”の状態をのぞく

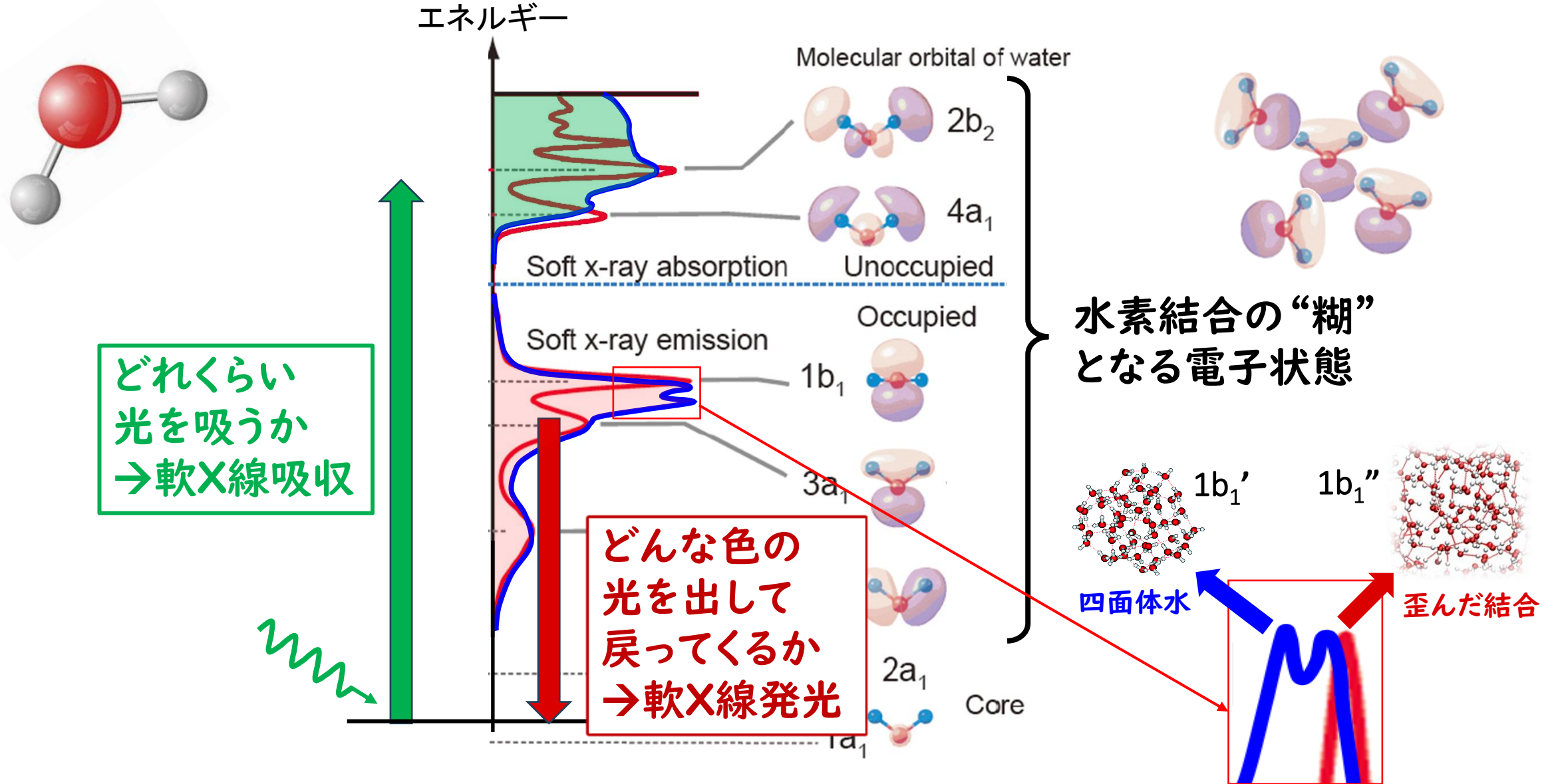


水を導入するセットアップ



温湿度精密制御器

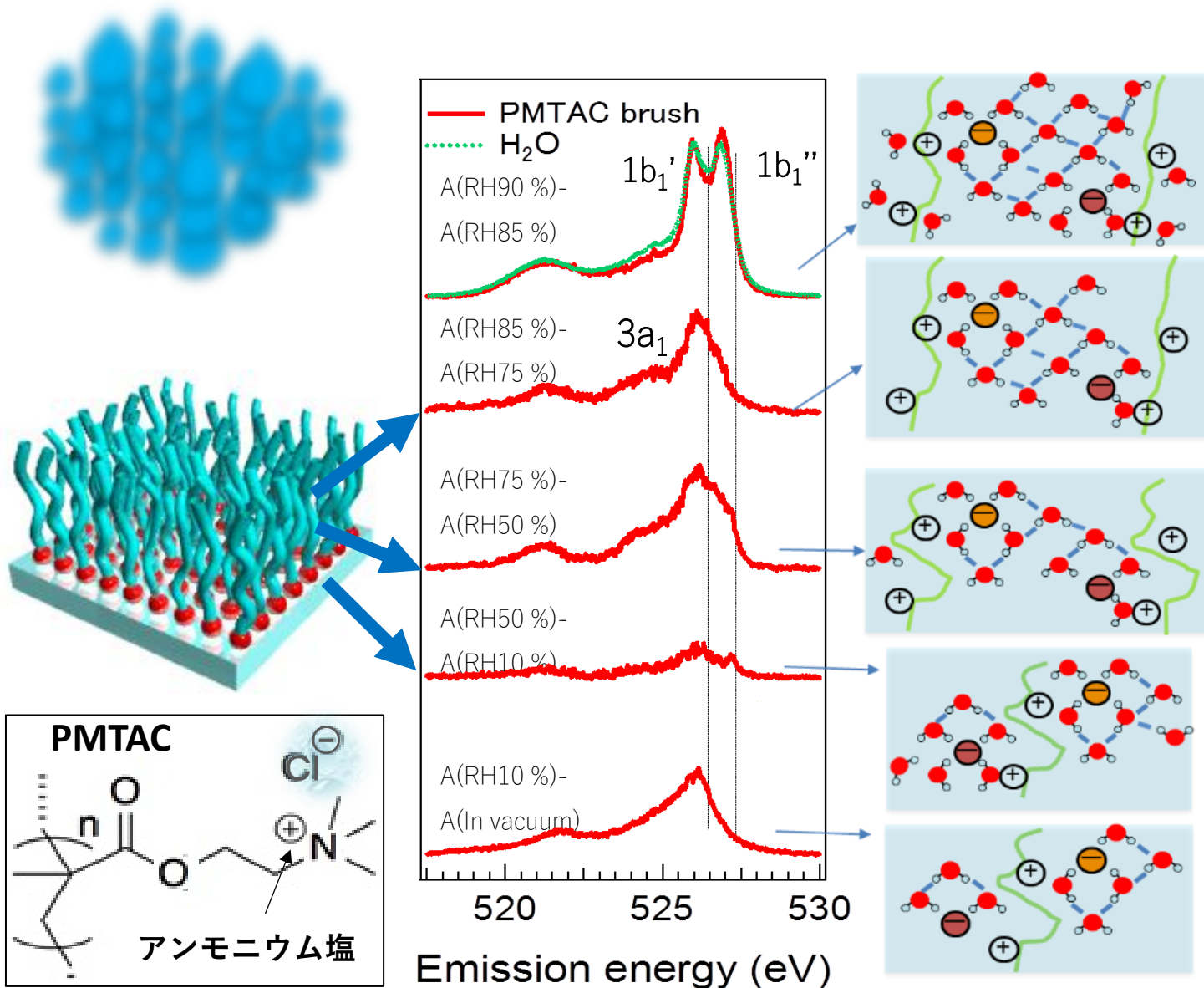
放射光軟X線分光が水の水素結合の“糊”を捉える



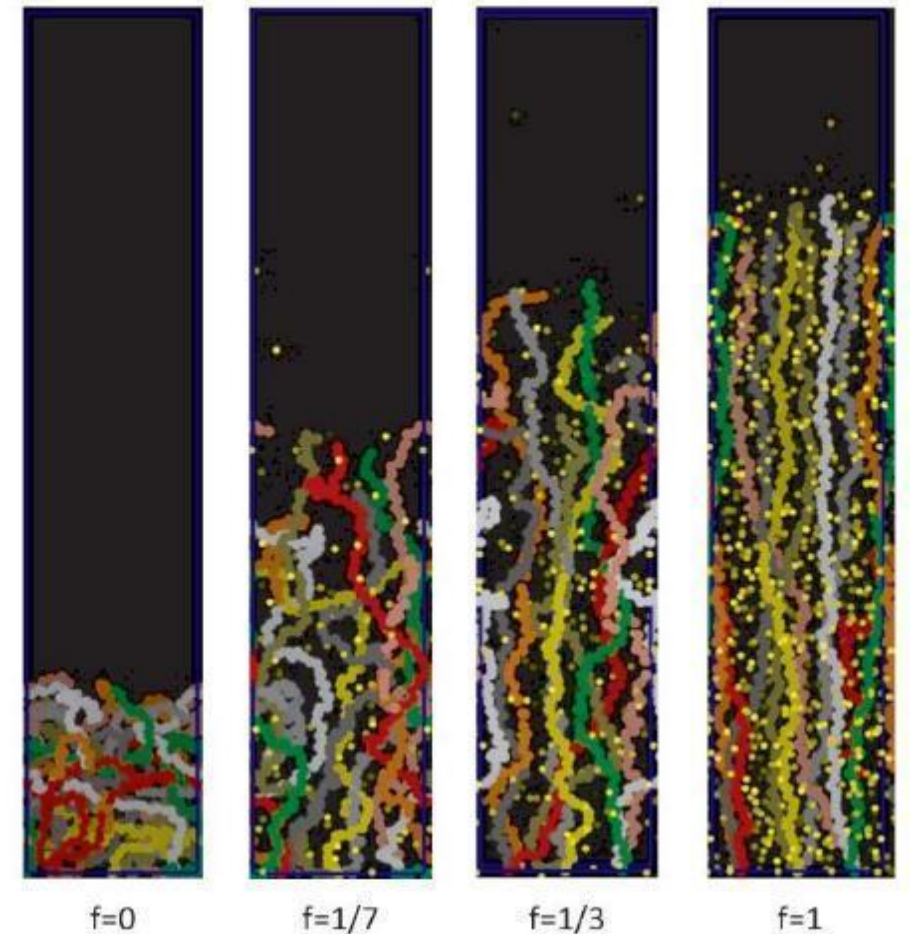
水素結合の“糊”となる電子状態は水のネットワーク構造変化に極めて敏感！

降り積もる水をつぶさに見る：XESの精密加湿実験

徐々に取り込ませた水の水素結合構造がわかる



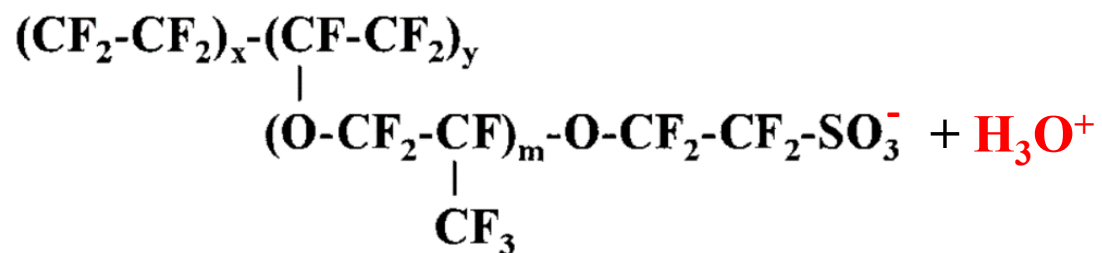
Hybrid coarse-grained model simulation



T. Kinjo *et al.*, Colloid Polym.Sci. **296**, 441(2018).

材料表面の初期H₂O吸着から
クラスター成長までを追跡可能

電池材料への適用例 – XESによる電解質膜中の水の解析



遊離した H_3O^+ がプロトンチャンネル内を伝搬

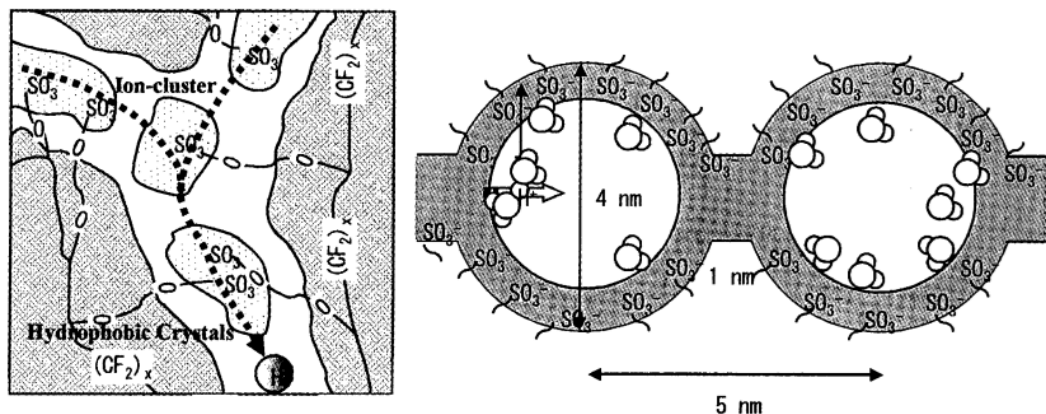
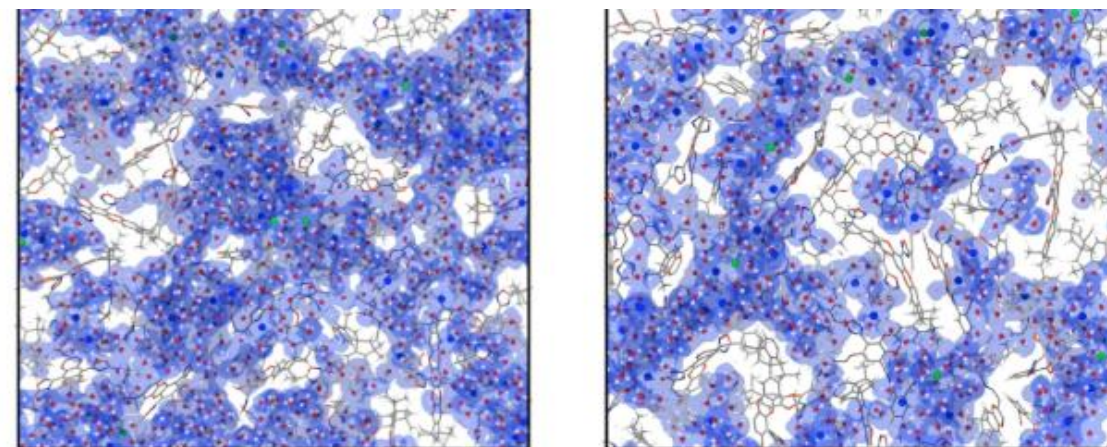


Fig. 2 Phase separation and ion-cluster of perfluorinated polymer electrolytes. [1]



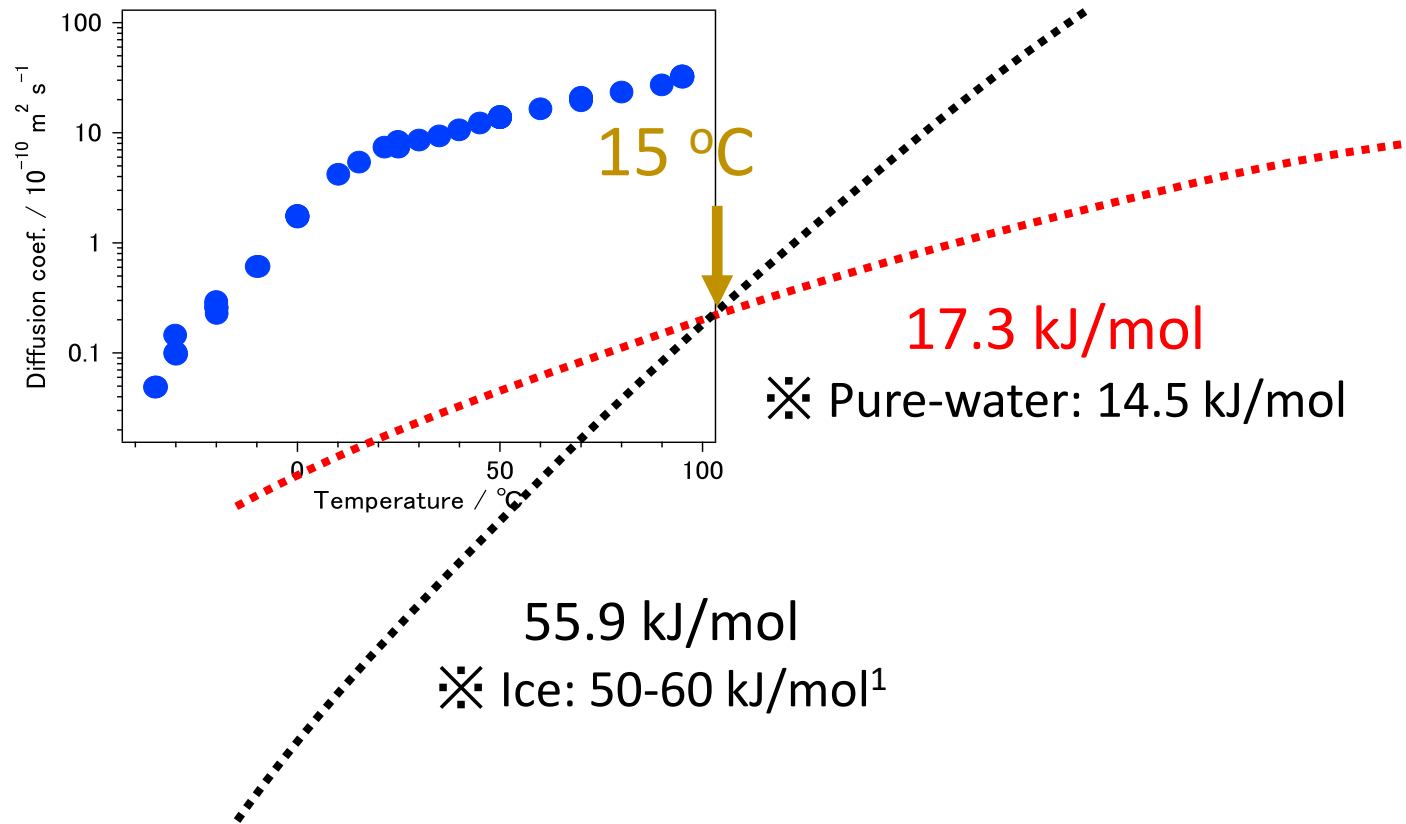
Simulated boxes of hydrated water in PEM [2]

高分子電解質膜中の水分子とプロトン輸送機構の解明

- 膜中の水分子の性質はバルクと異なるのか
- 水分子の電子状態・結合状態は温度依存性を示すか
- スルホ基と水分子はカップルしているか

➡ XESで明らかにする

Nafion® 中の水分子の拡散活性化エネルギー

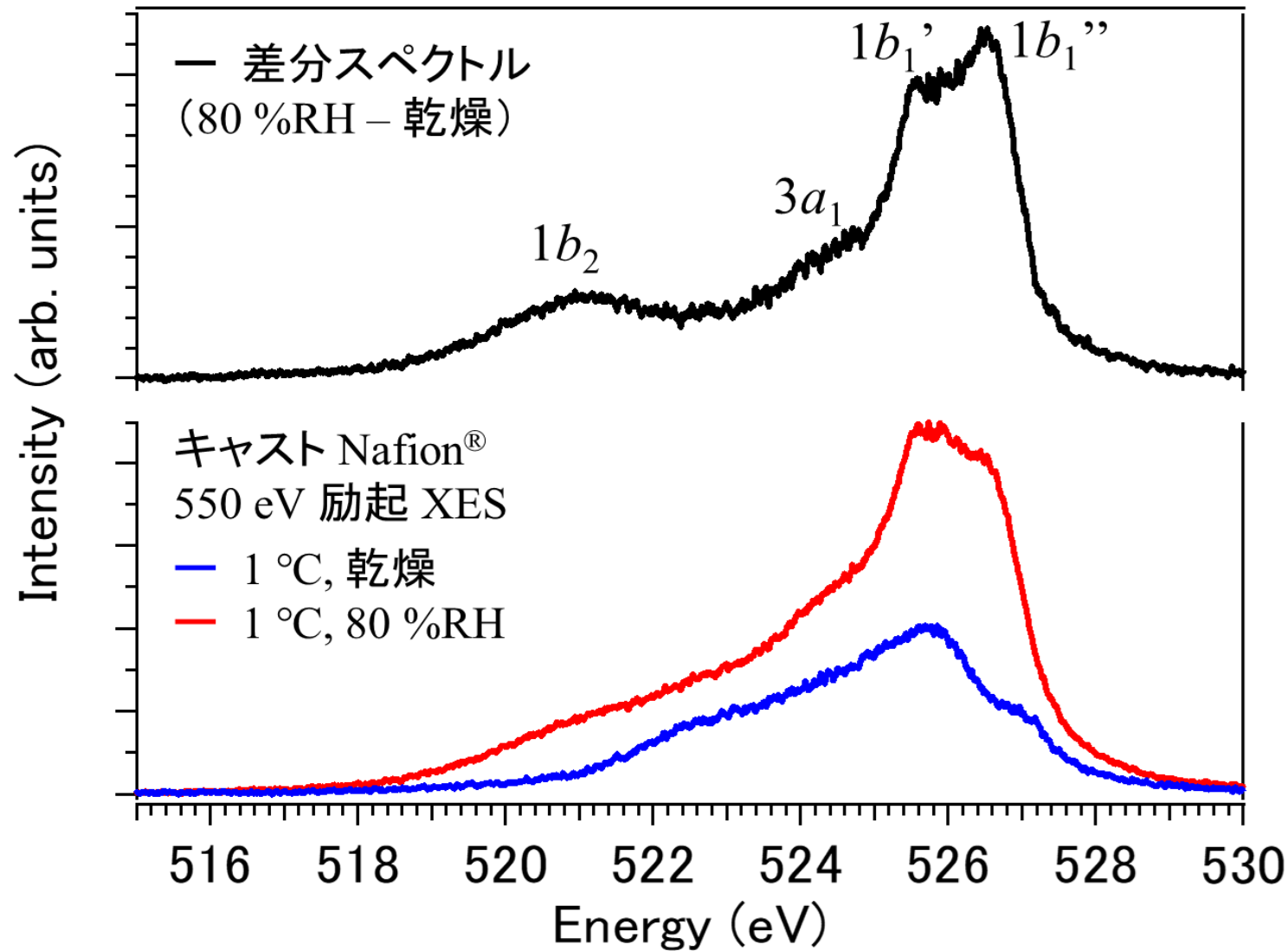


- Nafion® 膜中の拡散活性化エネルギーは 15 °C を境に変化
- ¹H-緩和時間、DSC 測定結果から、水や高分子鎖の相転移の可能性は否定

➡ 温度によってプロトンチャンネルのサイズが変化？

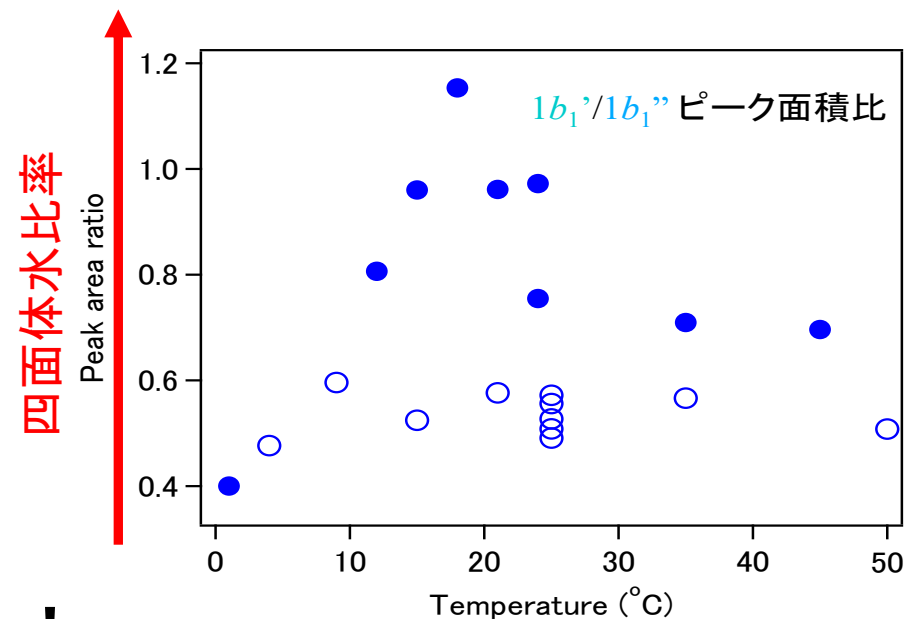
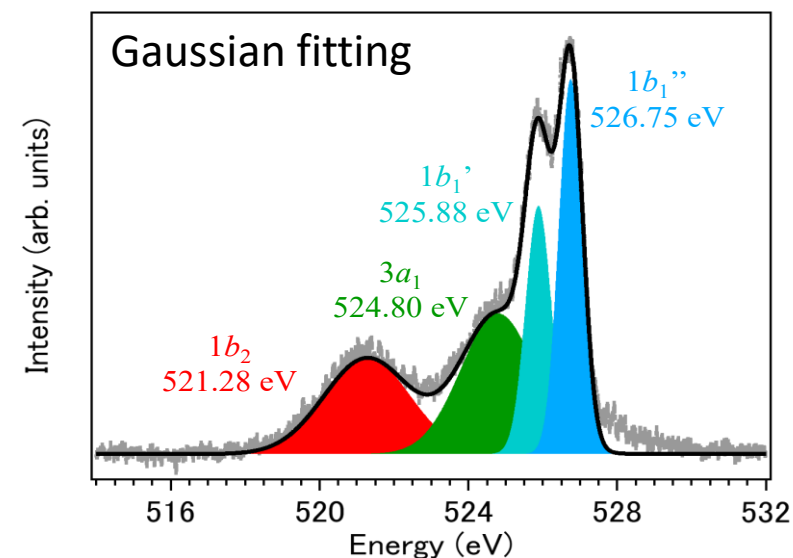
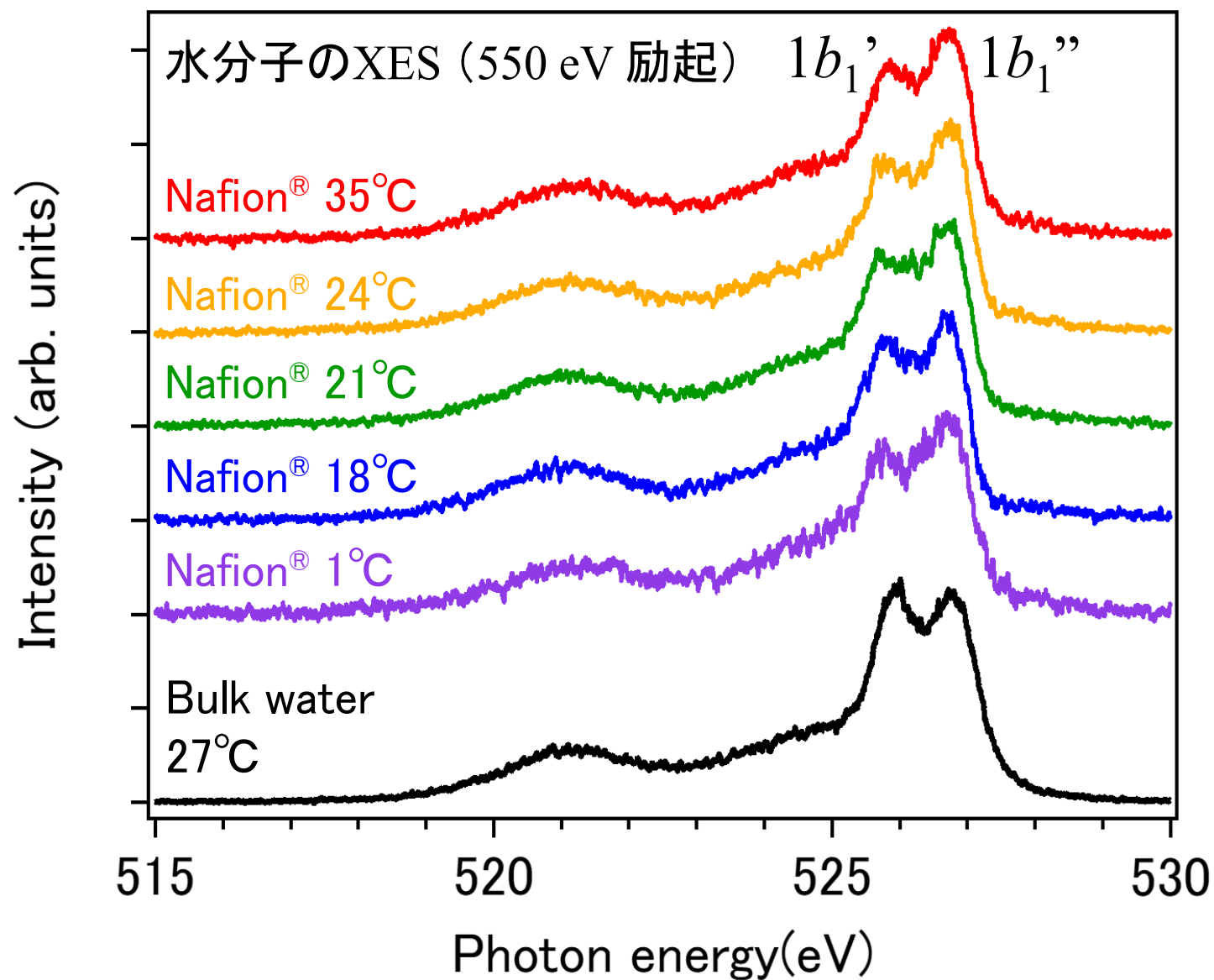
H₂O in Nafion®のXESスペクトル

湿潤試料と乾燥試料の差分から Nafion® 内に取り込まれた水分子のみのスペクトルを抽出



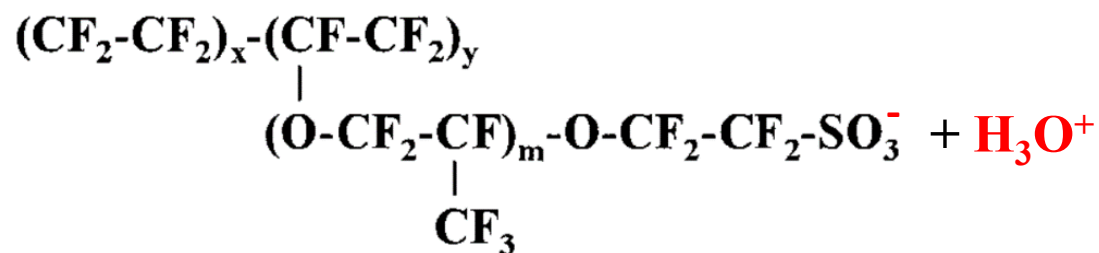
強い相互作用を受けた水分子に特有のスペクトル抽出に成功

H₂O in Nafion[®]のXESスペクトルの温度依存性



Nafion[®] 内の水分子は18°Cで最も構造化する！

電池材料への適用例 – XESによる電解質膜中の水の解析



遊離した H_3O^+ がプロトンチャンネル内を伝搬

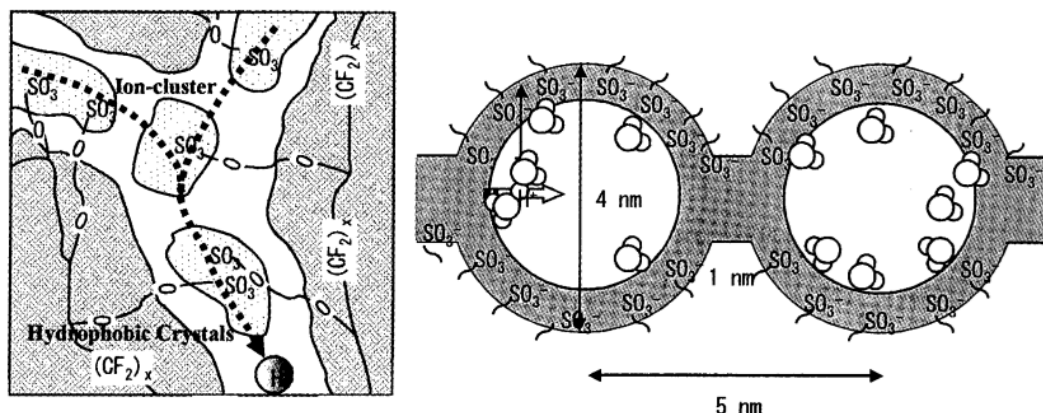
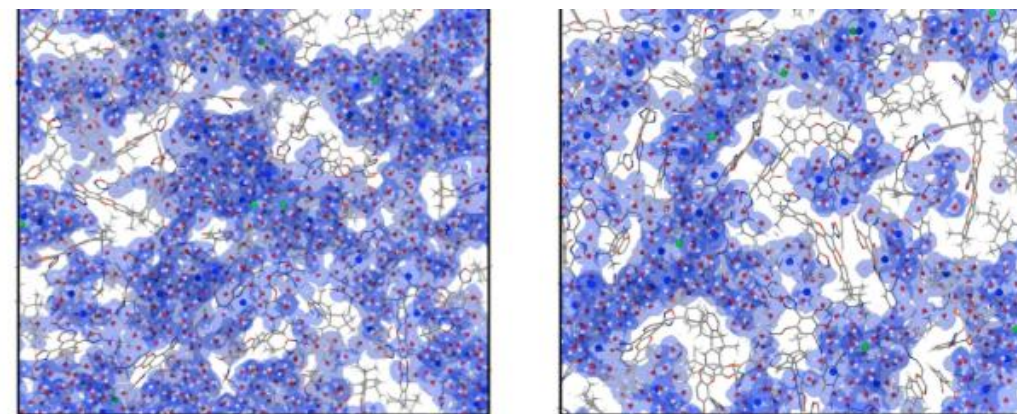


Fig. 2 Phase separation and ion-cluster of perfluorinated polymer electrolytes. [1]



Simulated boxes of hydrated water in PEM [2]

高分子電解質膜中の水分子とプロトン輸送機構の解明

- 膜中の水分子の性質はバルクと異なるのか
- 水分子の電子状態・結合状態は温度依存性を示すか
- スルホ基と水分子はカップルしているか

18 °C では Nafion® の細孔径が小さくかつ強く帯電していることで強い電場と閉じ込め効果により、四面体配位の水素結合を取りやすくなる？

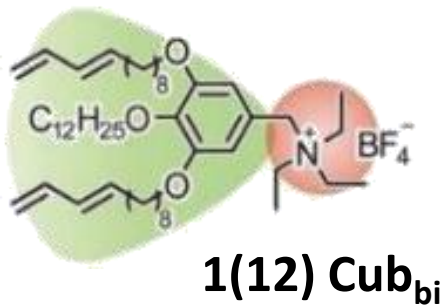
軟X線が液晶高分子膜の穴に特有の水の構造を捉える

M. Henmi *et al.*, *Adv. Mater.* **24**, 2238 (2012). T. Sakamoto *et al.*, *Adv. Sci.* **5**, 1700405 (2018).

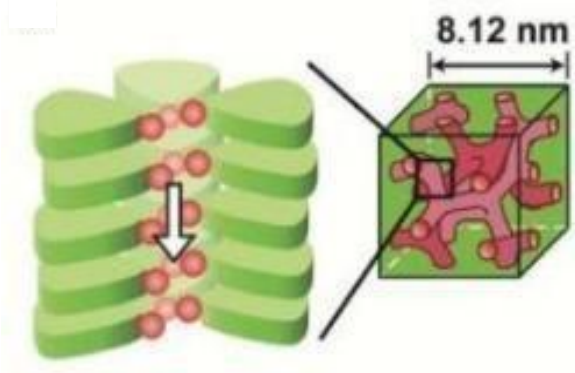


加藤隆史
東大名誉教授

膜の種類に応じてイオンの阻止能が異なる



Compound	NaCl rejection (%)	MgSO ₄ rejection (%)
1(12) Cub _{bi}	70 ± 6	27 ± 5
UTC-60 (commercial)	79	99.6



イオンのサイズと電荷の効果

2価 {
1価 {

Solute	*Stokes radius (nm)	Rejection rate with 1(12) Cub _{bi} membrane (%)
Mg ²⁺	0.341	27
SO ₄ ²⁻	0.231	
Na ⁺	0.184	70
Cl ⁻	0.121	

*A. A. Hussain *et al.*, *J. King Saud Univ.*, **19**, Eng. Sci. 1 (2006).

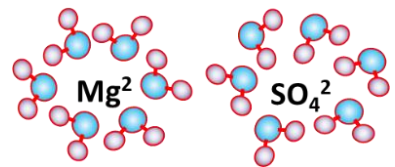
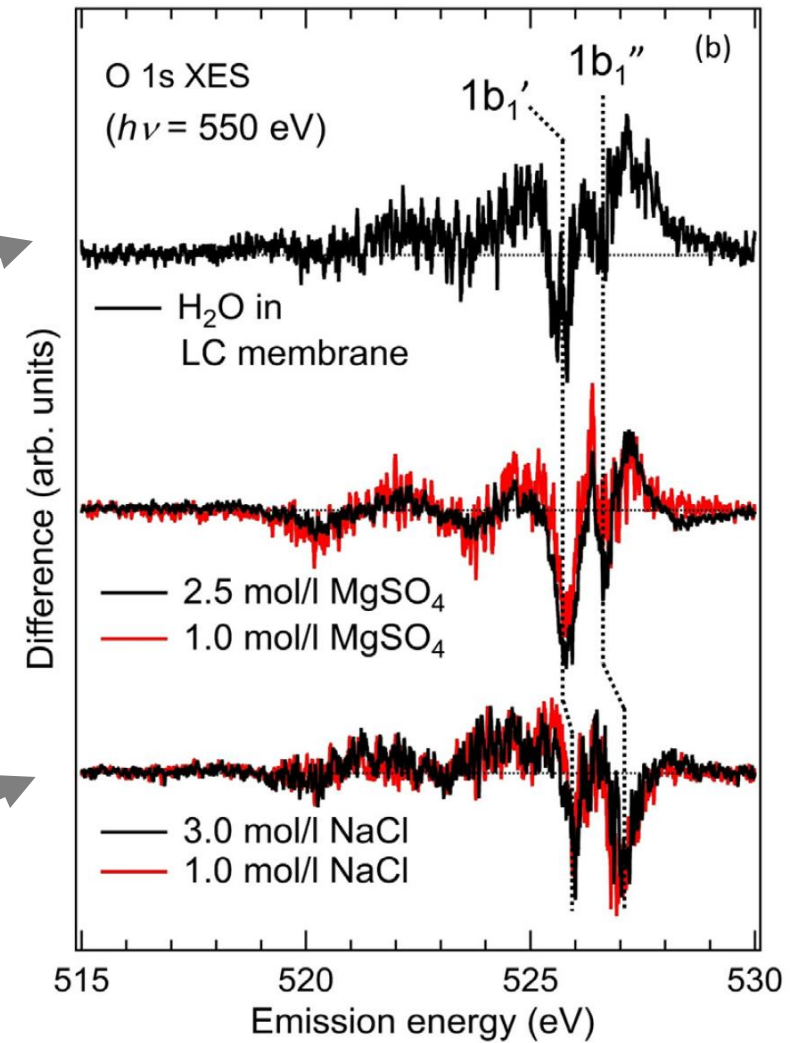
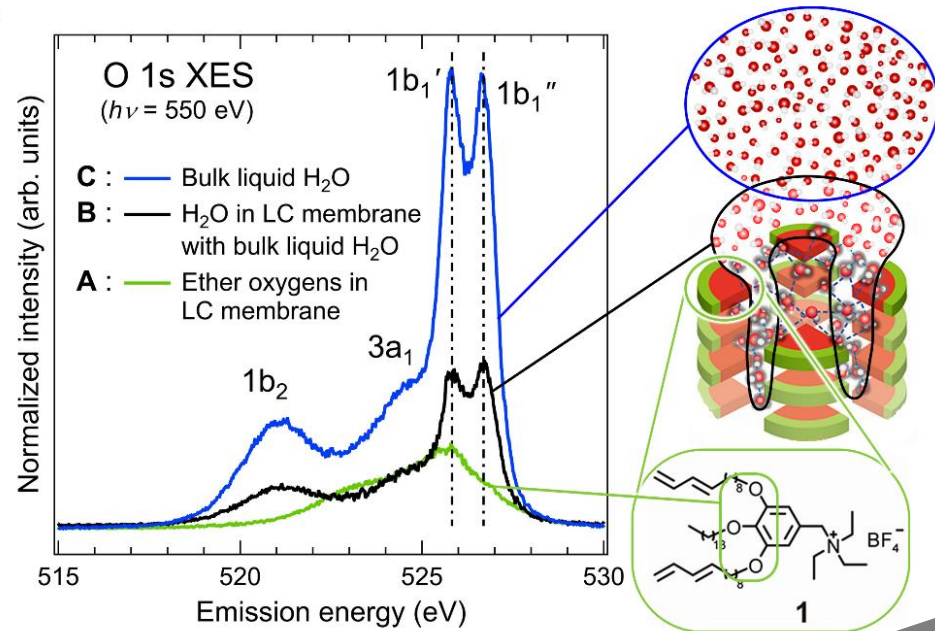


水処理機能は細孔径や内部電荷だけでは説明できない

軟X線が液晶高分子膜の穴に特有の水の構造を捉える



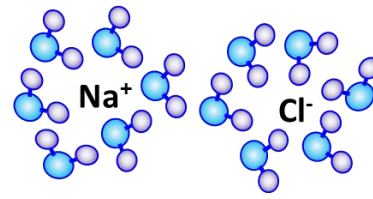
加藤隆史
東大名誉教授



Rejection rate : 27%

同じ水の構造

→イオンを通しやすい



Rejection rate : 70%

異なる水の構造

→イオンを通しにくい

イオンを選択的に通すからくりは、**穴の大きさ**や**穴の持つ電荷**に加えて、

穴の中で安定な水の構造が重要であることが判明

T. Kato, T. Sakamoto, Y. Harada *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (2020) 23461.
→ *Nature Reviews Chemistry Research Highlight*, 29 Oct. 2020.

水処理メーカーとの共研に発展

超微細水クラスターによる電荷生成

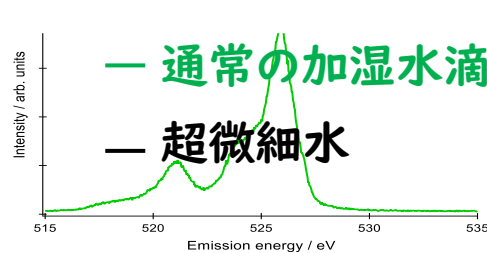


株式会社アイシン
井上 慎介 博士



加熱

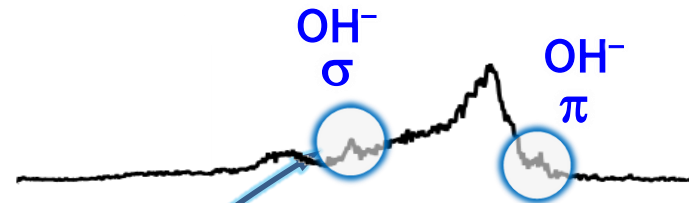
超微細水



疎水膜

— 超微細水

親水膜



Emission energy / eV

疎水・親水ともに界面でOH⁻イオンを生成

- ①水滴近傍の高い水蒸気圧
- ②表面電荷近傍で水クラスター形成

水和による安定化で自己エネルギー低減

電荷分離でOH⁻生成



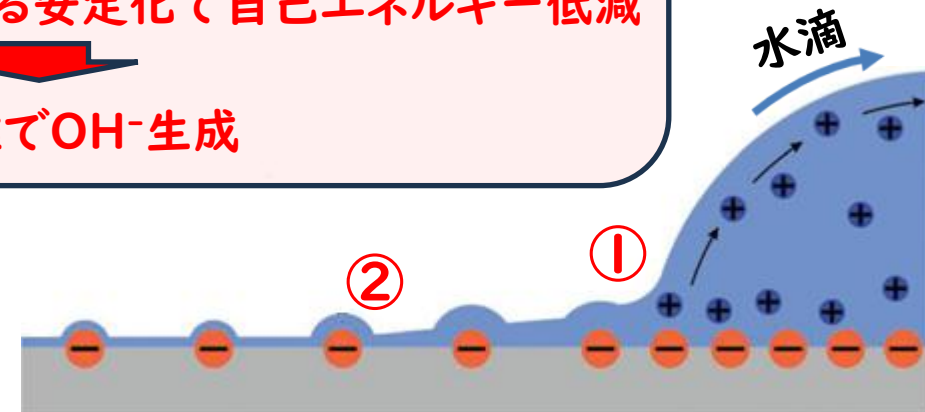
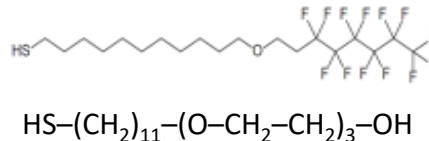
林 智広
東工大准教授



(H₂O)₄₄
平均径1.4nm

疎水膜

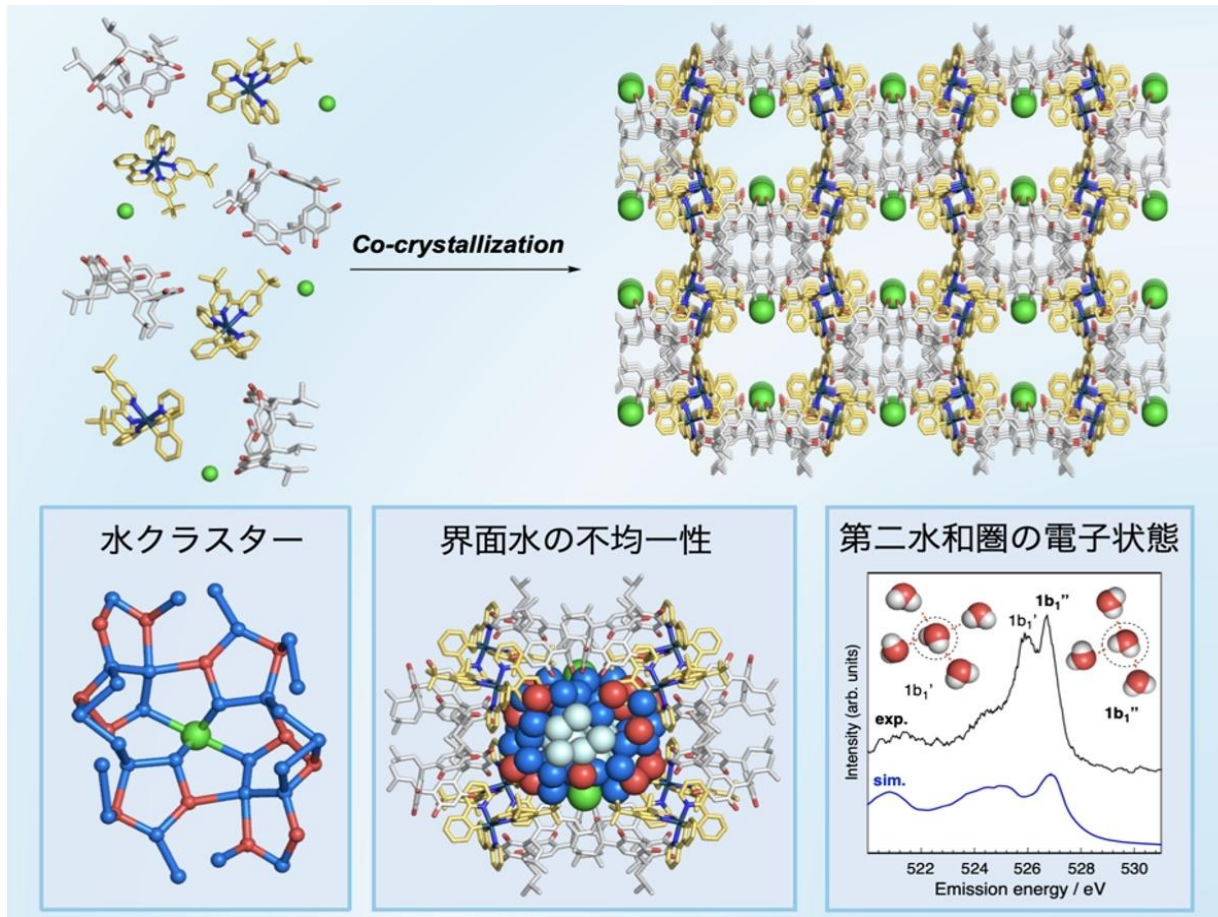
親水膜



NanoTerasu BL07U HORNET-IIの最近の成果

水の不均一性を原子レベルの分解能で解明

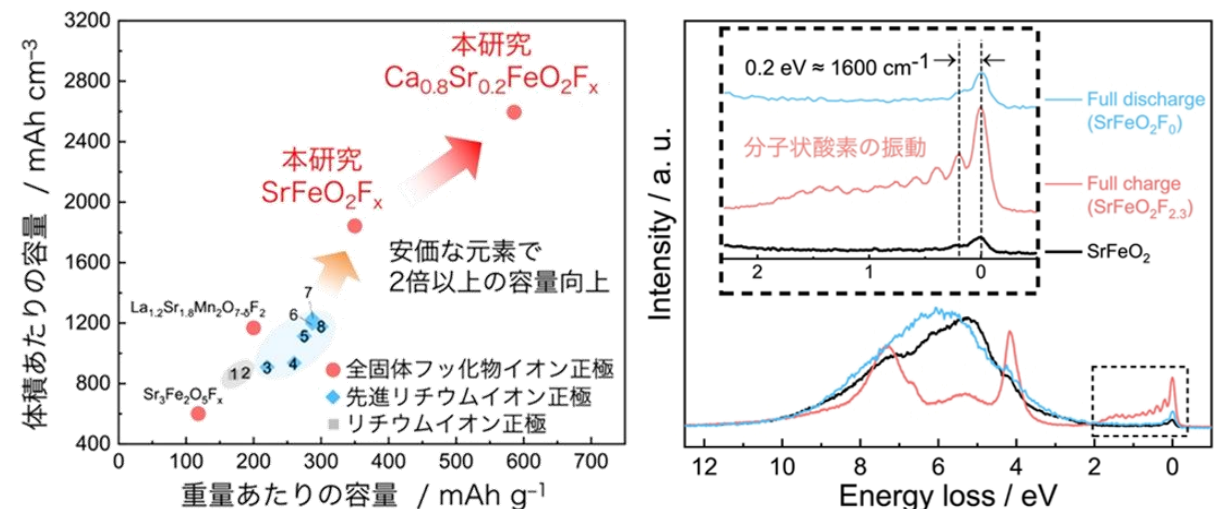
Nat. Comm. 16 (2025) 7588



世界初、局所構造決定下で
水の電子状態を観測！

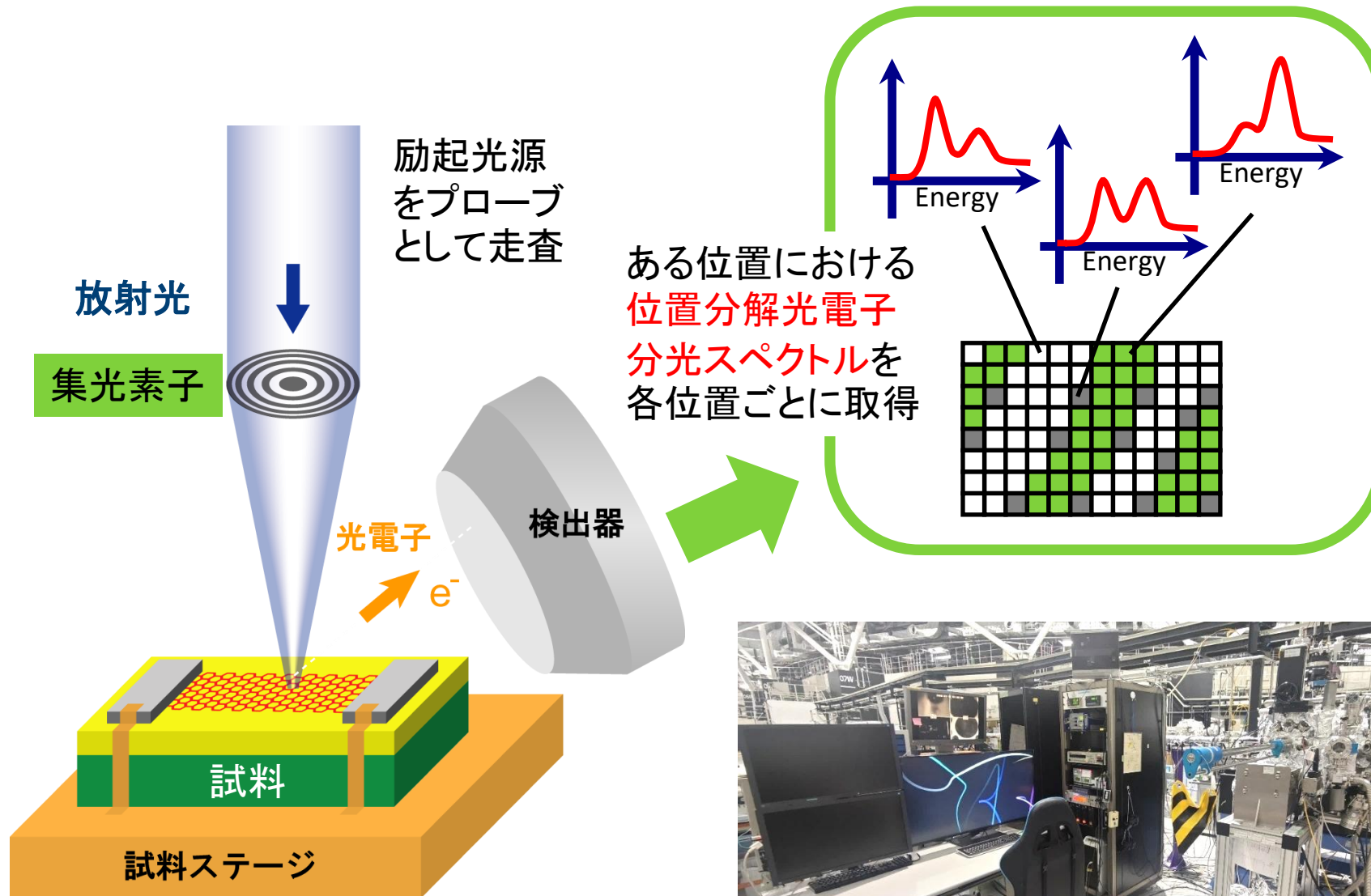
全固体フッ化物イオン電池の超高容量化
における酸素の役割を解明

Adv. Energy Mater. 15 (2025) 2406131



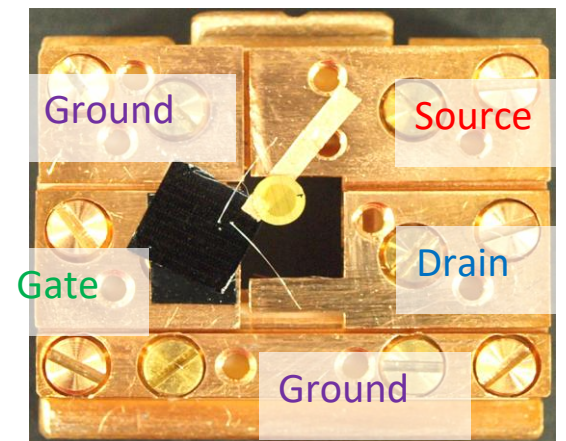
体積変化を抑えて分子状酸素を形成
することで安定的に大容量充放電を
可能にするメカニズムを解明！

ナノX線光電子分光 (NanoESCA) の原理と利用



- ・Sub μm の構造を有する材料・デバイスの光電子分光
→空間分解能 $\sim 50\text{nm}$

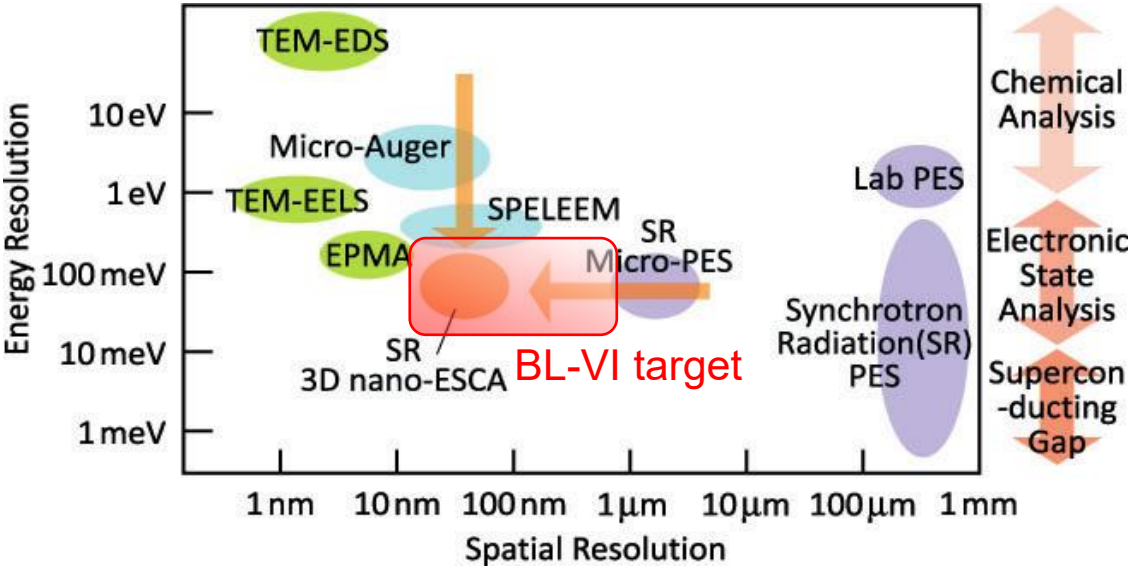
- ・真空中で動作するデバイスのオペランド測定が可能



電圧印加ホルダーの例

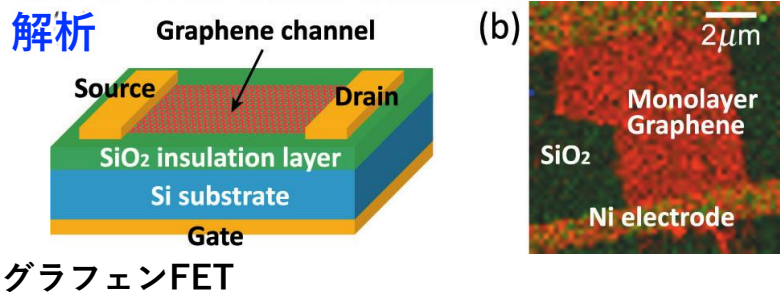
オペランドnanoESCAによる不均一で複雑な実材料の機能可視化

ターゲットとするエネルギー・空間分解能



例：ナノスケール素子

- ケミカルマッピングによる素子分析
- ポテンシャルマッピングによる動作状況分析
- 不良箇所の分析・解析

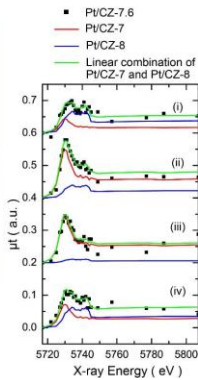
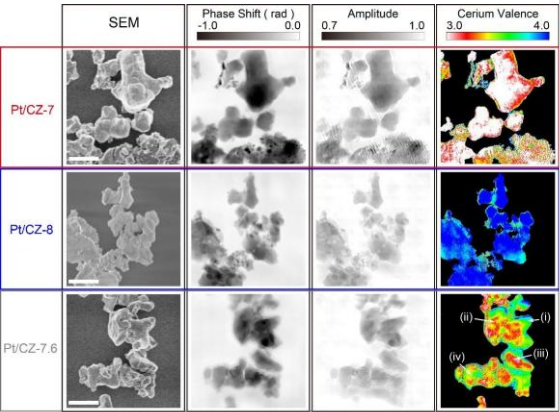


例：不均一触媒

- 触媒活性、酸素放出
- 触媒毒点の発見
- 触媒機能の解明

硬X線

中間状態



軟X線

タイコグラフィーXAFSで価数分布マッピング

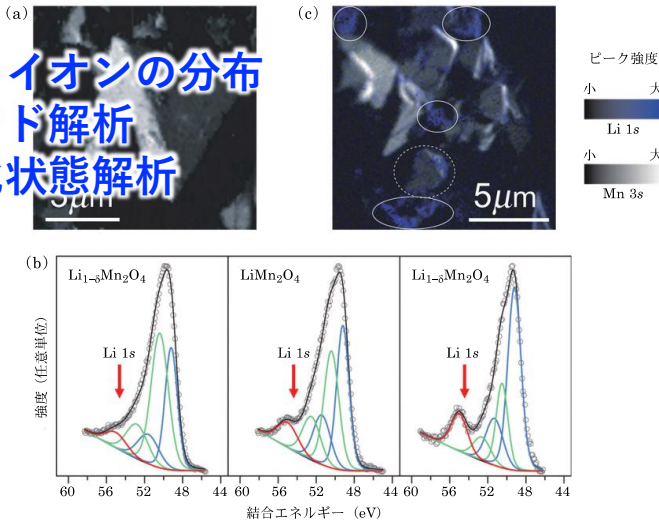
M. Hirose, et al., Angew. Chem. Int. Ed. **130**, 1490–1495 (2018)

顕微光電子分光で
全元素電子状態解析

例：電池電極

- 電池電極材料の形状とイオンの分布
- 電池動作下のオペランド解析
- 化学シフトによる劣化状態解析

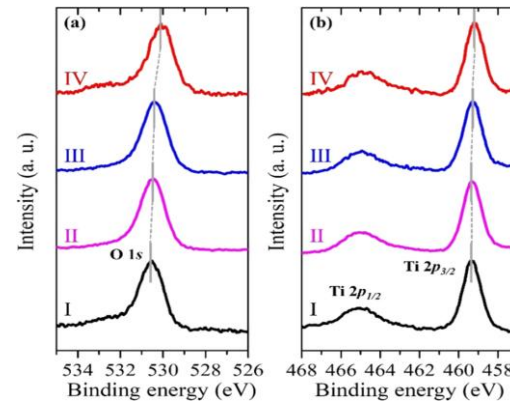
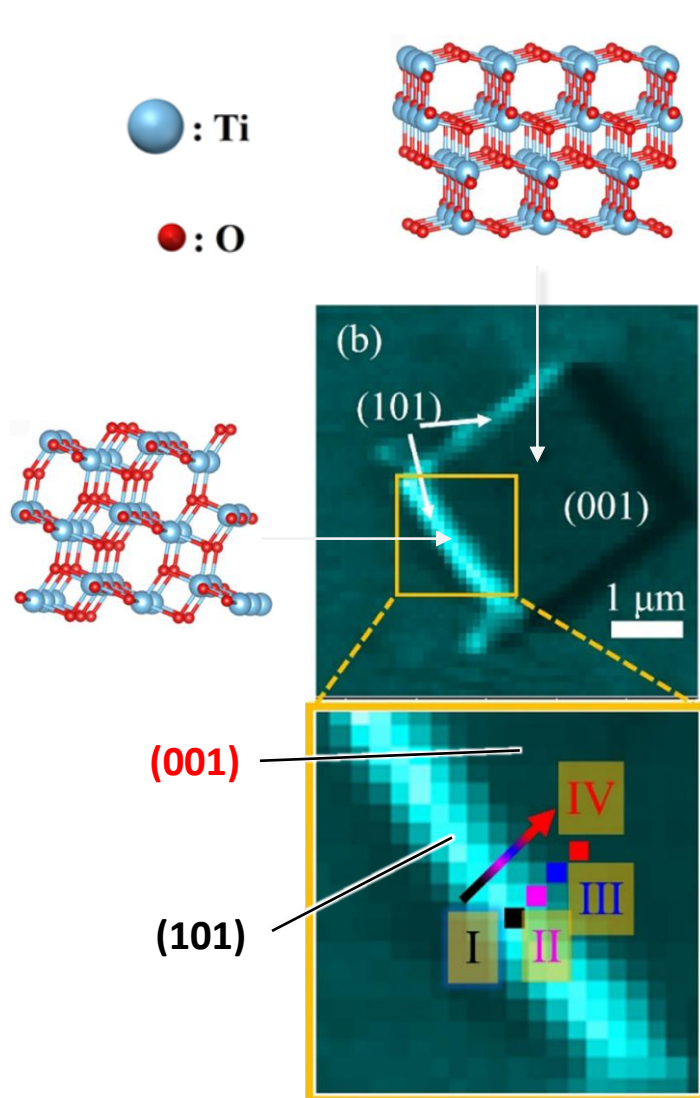
リチウムイオン電池正極活物質



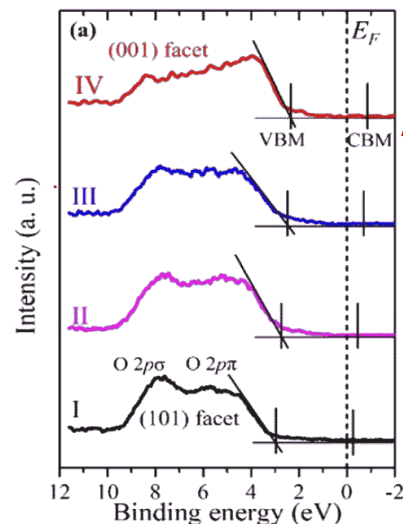
NanoESCA利用例: TiO_2 触媒粒子の活性面分析

W. Zhang *et al.*, J. Mater. Chem. C **13** (2025) 61

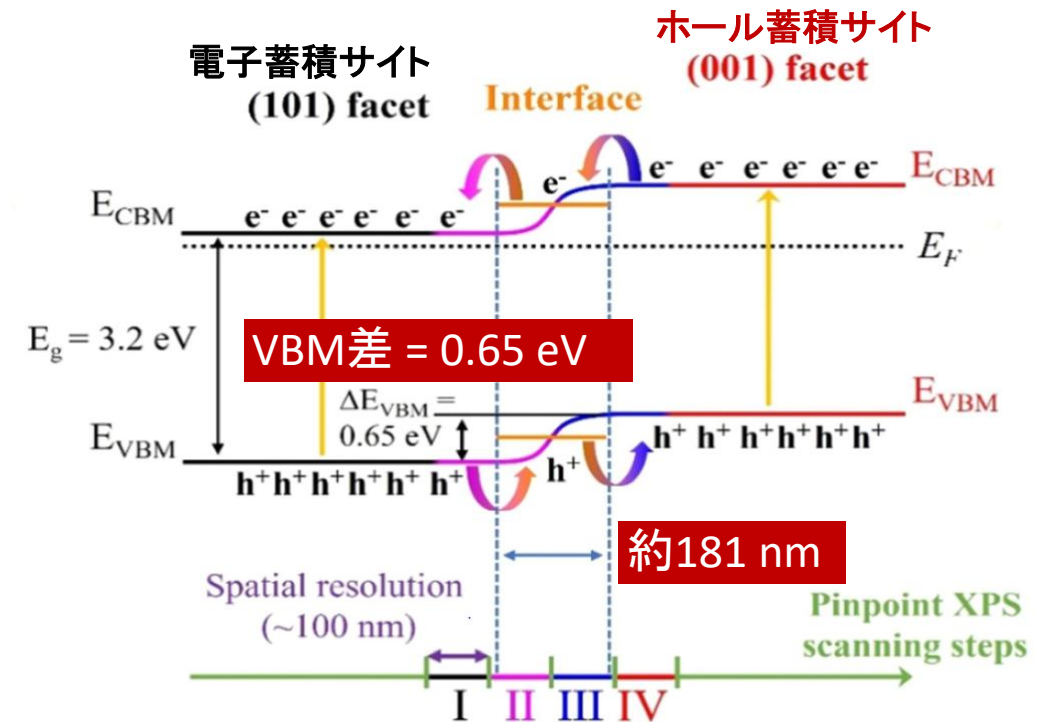
アナターゼ型 TiO_2 触媒粒子の電子状態を異なる光触媒活性を持つファセットごとに可視化



ファセット近傍で内殻シフト



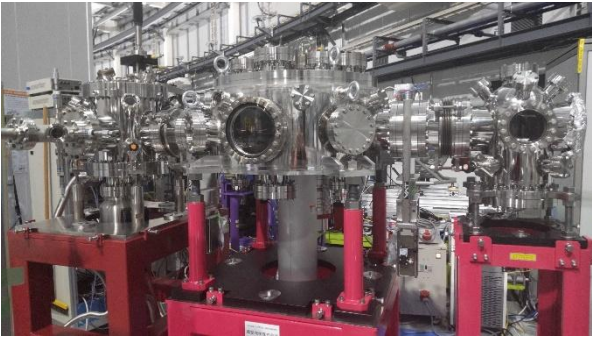
ファセット近傍で価電子端もシフト



連続的なバンドの曲がり方が電荷分離を促進

NanoESCAによる局所電子構造マッピングで
ファセット界面における機能や干渉効果を理解

NanoTerasu BL08U の開発構想



汎用型軟X線吸収分光

自動・自律動作による
ハイスループット化

世界先導技術



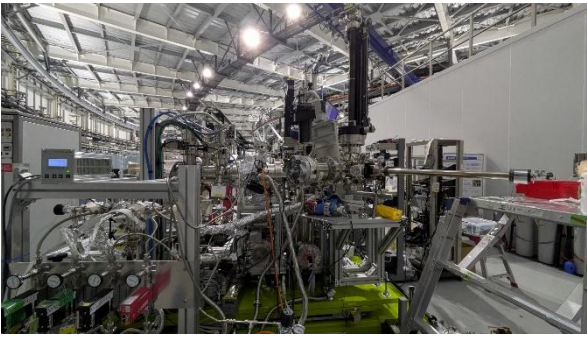
NanoTerasu

BL08U

雰囲気軟X線光電子分光

超高真空(10^{-13} bar)
から大気圧 (1 bar)

世界唯一
国産技術



物質の微視的理解

Where is the atom that is responsible?
Why is it doing this?

学理探求

材料開発

材料の機能性理解



理想物質

第一原理による
スペクトルシミュレーション

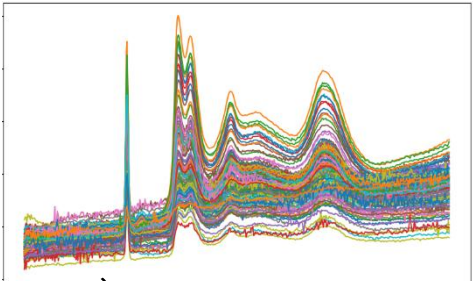
データ蓄積

モデル物質

自動評価測定
オペランド測定 自律的合成測定

データ蓄積

X線スペクトル
シミュレーション
高分解能測定
オペランド測定
大気圧測定



データベース

インフォマティクス解析

精密評価測定

オペランド測定

実材料

スペクトル
解釈

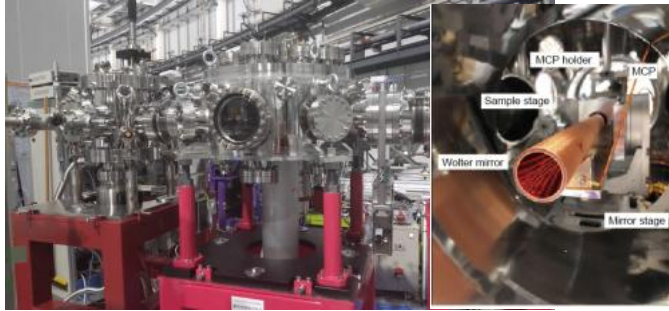
エビデンスベースの
理論的説明

AI×ヒトによる基礎科学からのイノベーション創成

エビデンスベースによる
論理的説明

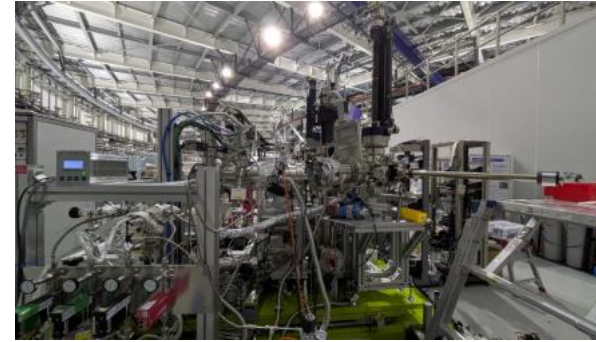
NanoTerasu BL08U で出来ること

汎用型軟X線吸収分光



試料を軟X線顕微分光測定して計測結果をデータベース化し、ユーザーが知りたい情報を機械学習で自動的に抽出する。試料合成法を開拓するプロセスインフォマティクスも実施できる。

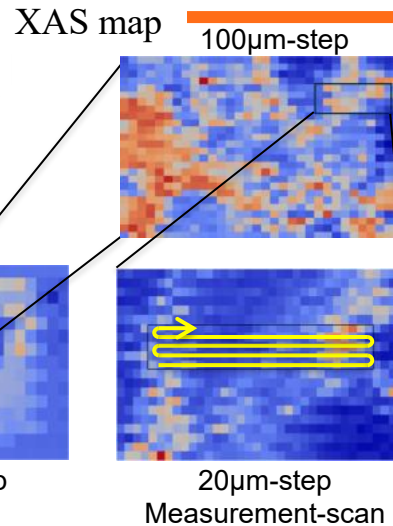
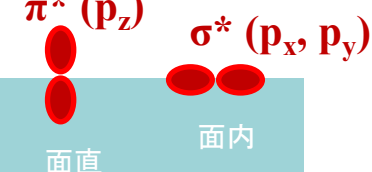
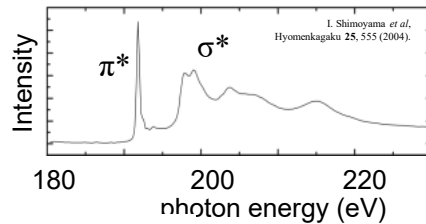
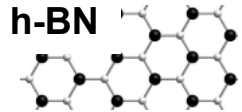
雰囲気軟X線光電子分光



化学反応下における固気界面の化学状態を定量分析ができる。**世界で唯一**、大気圧雰囲気圧力で軟X線光電子分光測定ができる。

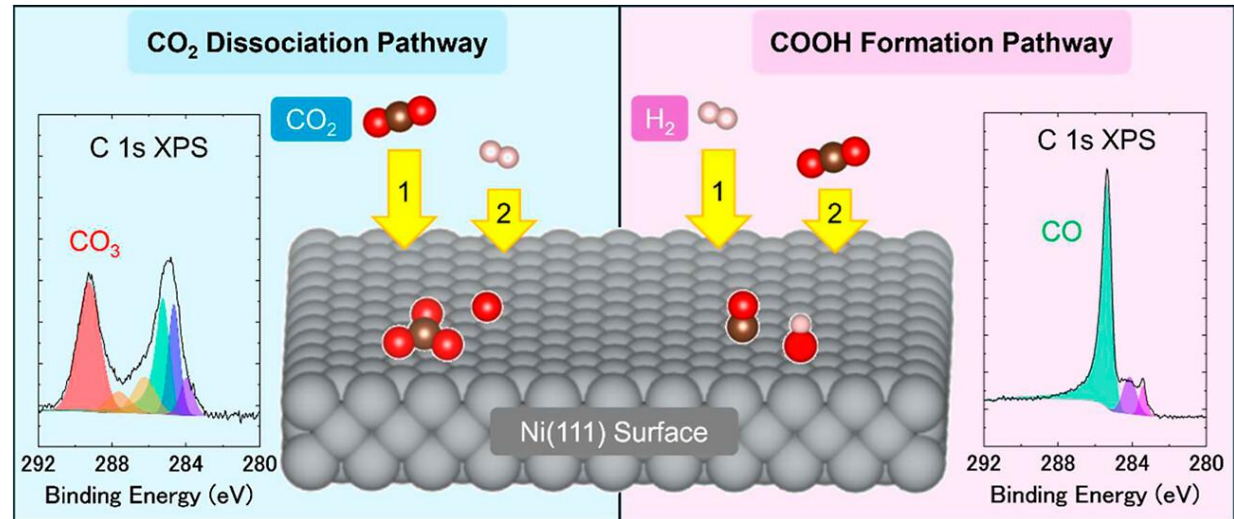
軟X線顕微吸収分光(空間分解能 $\sim 1 \mu\text{m}$) + 機械学習解析

利用例



超高真空(10^{-13} bar)～大気圧(1 bar)の光電子分光

利用例 モデル触媒のCO₂還元反応のリアルタイム計測



Y. Murano, *IM et al.* ACS Omega, published online (2025).

<https://doi.org/10.1021/acsomega.5c04196>;

Y. Murano, *IM et al.* Journal of Surface Analysis **32**, 90 (2025).

多種多様な試料の自動試料搬送・自動測定を実施中！

反応中間体を定量的に解析し、実材料開発へフィードバック！

BL08U: 実環境の表面反応を捉える軟X線オペランド分光

企業及び大学実験室の化学反応 (> 1 気圧)を

次世代放射光施設では再現可能

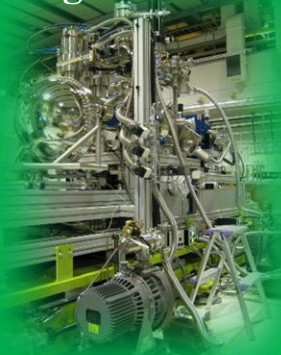
圧力ギャップ

$< 10^{-4}$ bar

$< 10^{-3}$ bar
フォトンファクトリー



$< 10^{-2}$ bar
東京大学ビームライン
SPring-8 BL07LSU



> 1 bar
(> 1 atm)

次世代放射光施設



技術改革
装置移転

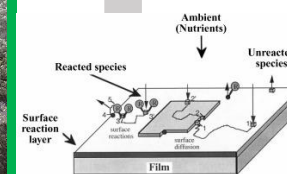
仙台
2024 ~

化学反応 放射光オペランドX線分光実験

合成反応



放射光実験による
反応中間体
経路の特定
と定量分析



反応機構の
直接決定

高収率へ
高純度へ

フュードバック

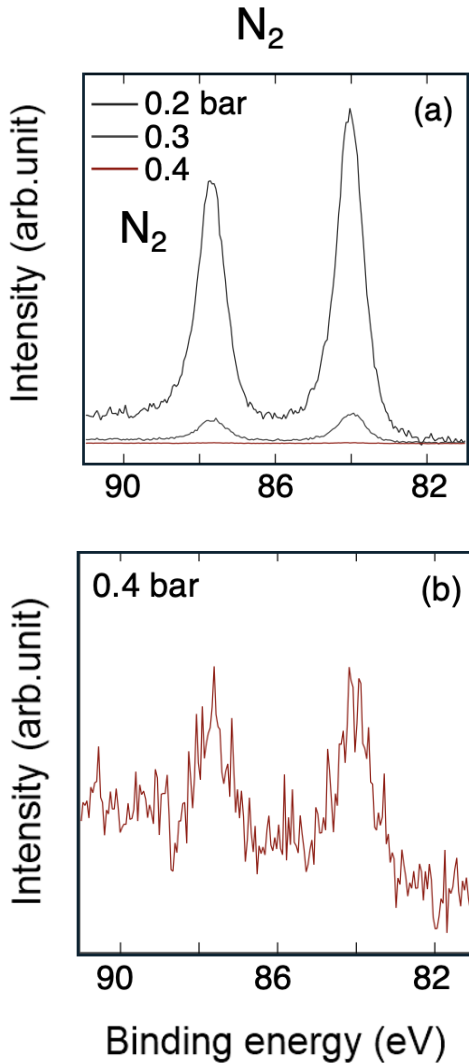
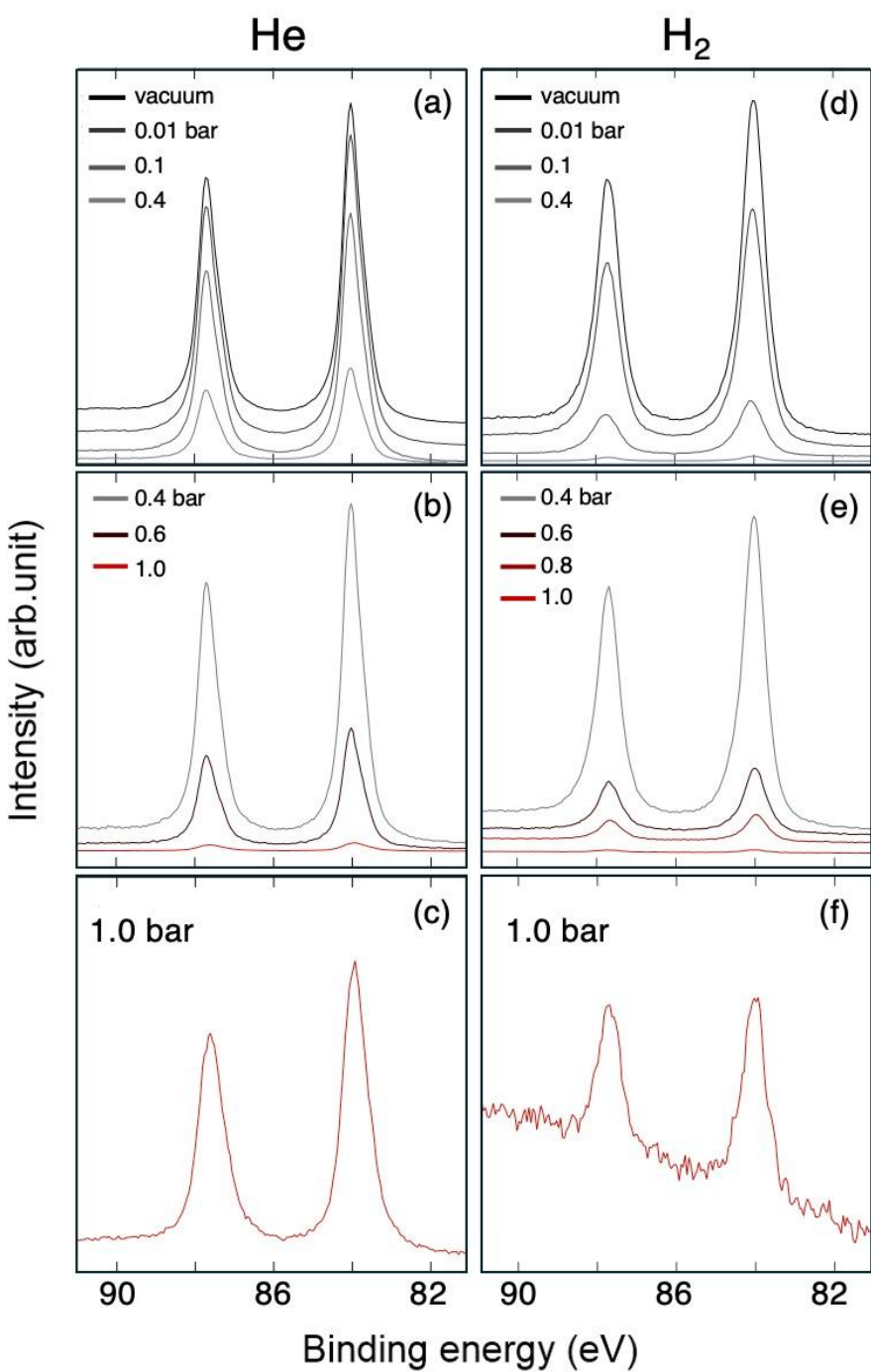
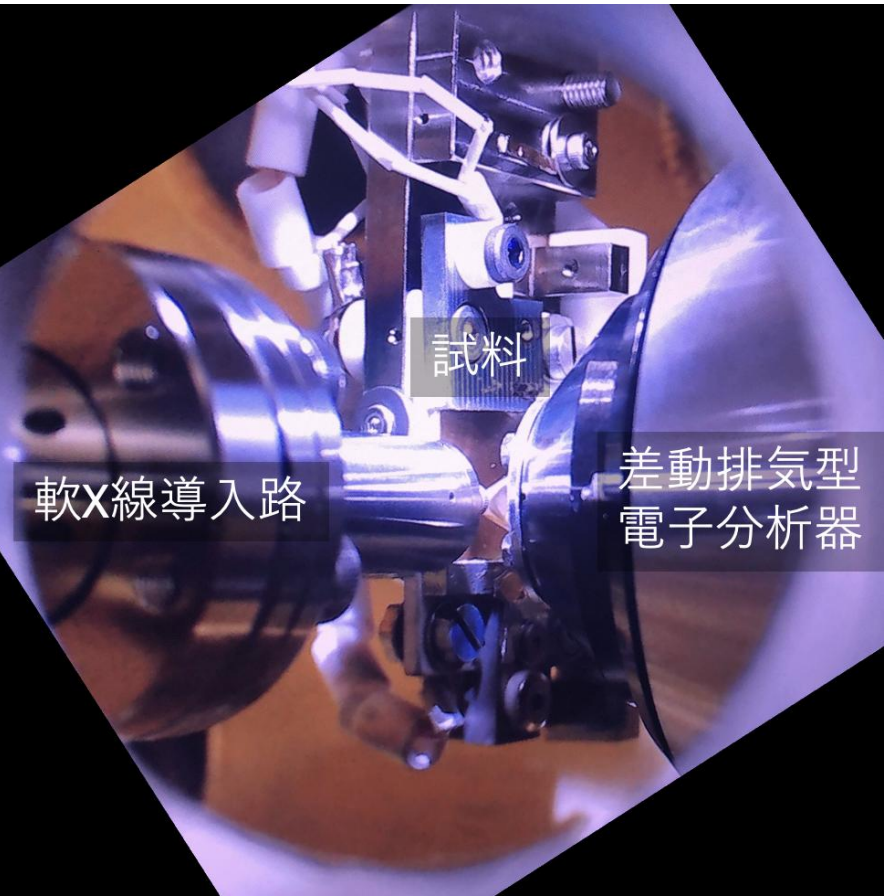
祝

完全大気圧下での
 軟X線光電子分光測定に成功！

BL08U
 NanoTerasu
 東京大学 東北大学

人類初！
 世界一！

1 bar-リアル大気圧測定
 Au 4f (Au film)
 $h\nu = 800\text{ eV}$ (軟X線)

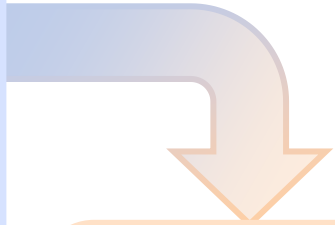


T. Wada, IM *et al*, Appl. Phys. Express **18** 036504 (2025).

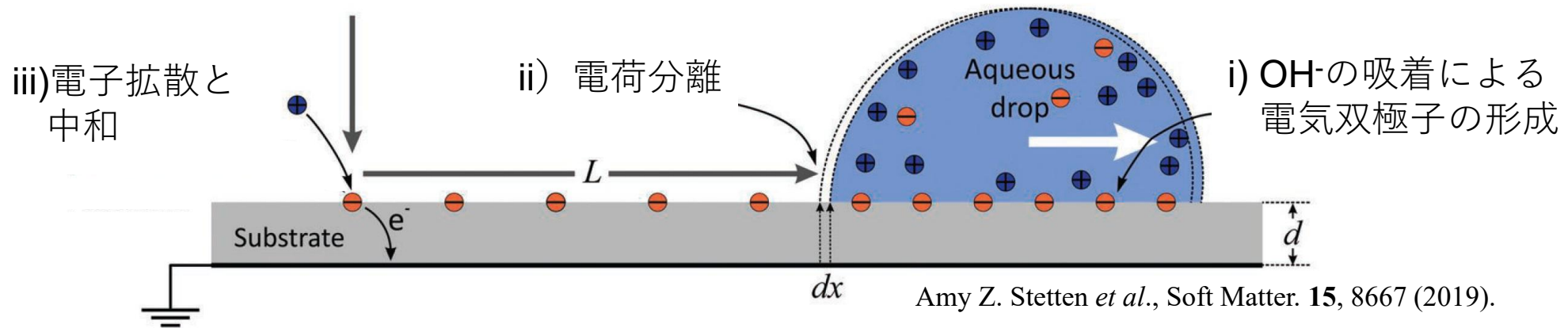
まとめ: NanoTerasu BL07U/BL08U

オペランド軟X線分光で“実環境の界面”を原子レベルで解く

- 軟X線 XAS/RIXS/XESで軽元素 (Li, O, 3d遷移金属) の電子状態および局所構造をO K-edgeで30meVの高エネルギー分解能で観測
- HORNET-II: 高分解能と明るさのバランスで“機能に効く電子状態”を直接観測
- 精密な温湿度制御によって濡れた材料の水・有機溶媒の吸着サイトを同定し、水のネットワーク構造と材料機能の関係をその場測定で解明
- NanoESCA: 50nm解像度で材料表面の化学状態・電位分布を可視化
- APXPS: 完全大気圧下で起こる特異な表面化学反応を、世界初の軟X線光電子分光で捉えて”圧力ギャップ”を超える

- 
- 電池・水電解: 界面/電解質中の水・イオン状態
→ 劣化/輸送/反応機構の説明
 - 触媒・膜: 実環境での活性点/中間体/水構造
→ 設計指針(ルール)を抽出
 - “可視化”から材料設計へ
→ 材料開発へ直接フィードバックできる効率的な分析・解析手法の開拓が急務

OH⁻を残すメカニズムに関する考察



■ 電荷分離を引き起こすためのエネルギー損失

$$\Delta U = 53k_B T$$

(ただし乾燥下)

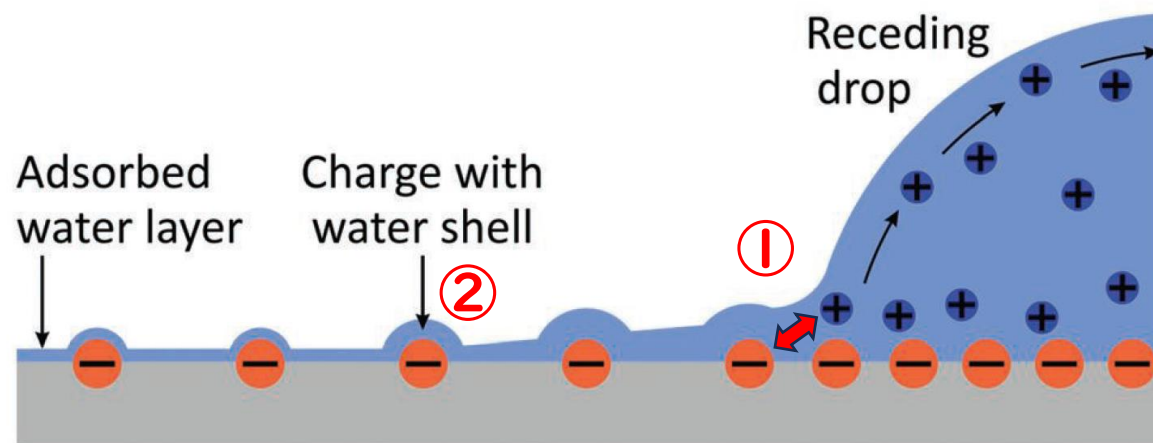


大きすぎて普通は起こらないはず



$$\Delta U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(1 + \epsilon_S)a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(\epsilon_L + \epsilon_S)a}$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \left(\frac{1}{1 + \epsilon_S} - \frac{1}{\epsilon_L + \epsilon_S} \right)$$



- ① 水滴近傍の高い水蒸気圧
- ② 表面電荷周囲の水クラスター形成



水和による安定化で表面イオンの自己エネルギーは2桁下がる



電荷分離は十分起こりうる