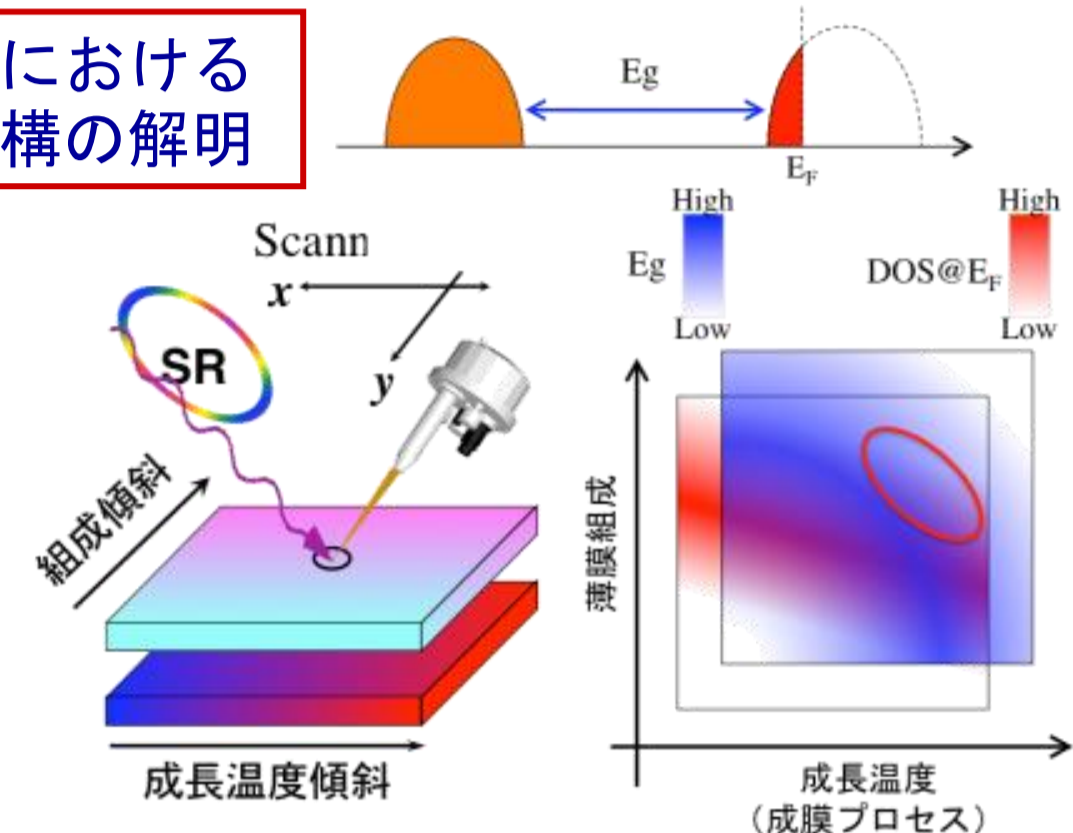


Project aims

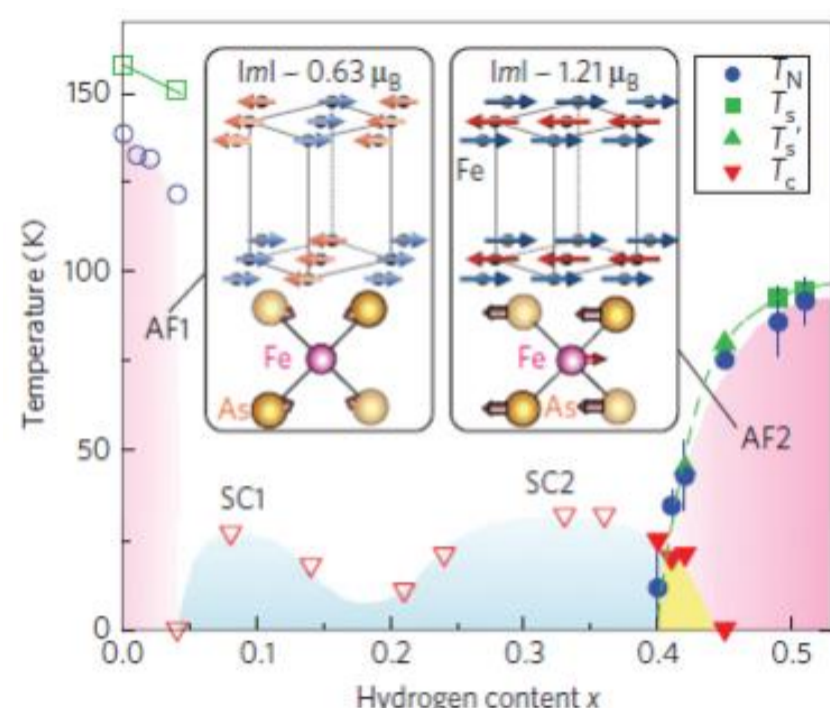
固体エレクトライドにおける  
触媒反応機構と電子状態の解明



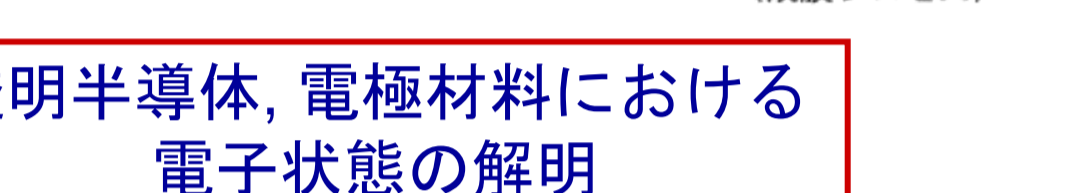
新規誘電体における  
極性発生機構の解明



鉄系超伝導体における  
構造と物性の相関



透明半導体, 電極材料における  
電子状態の解明



Beamlines



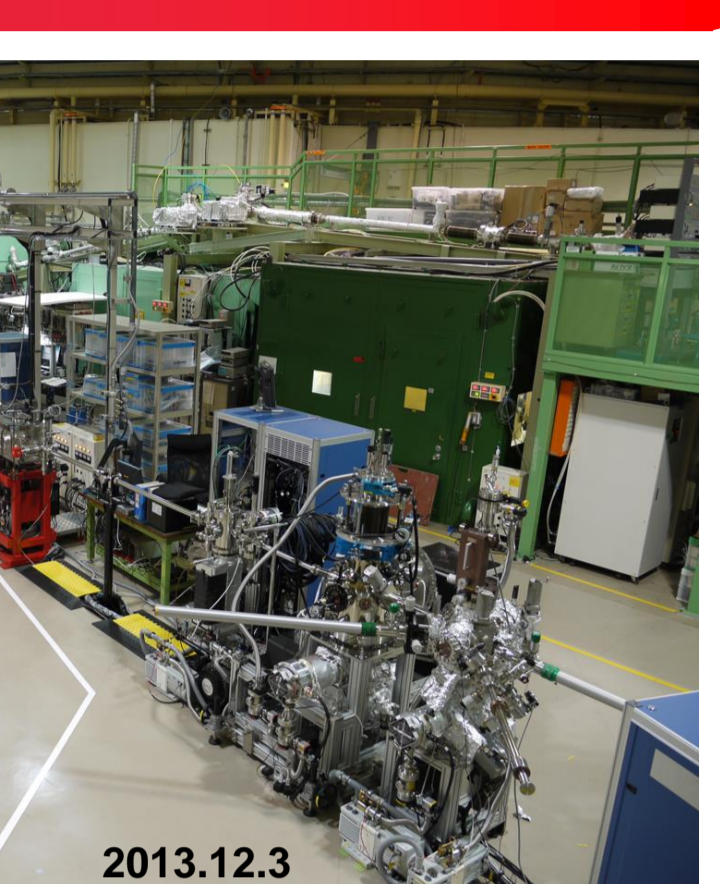
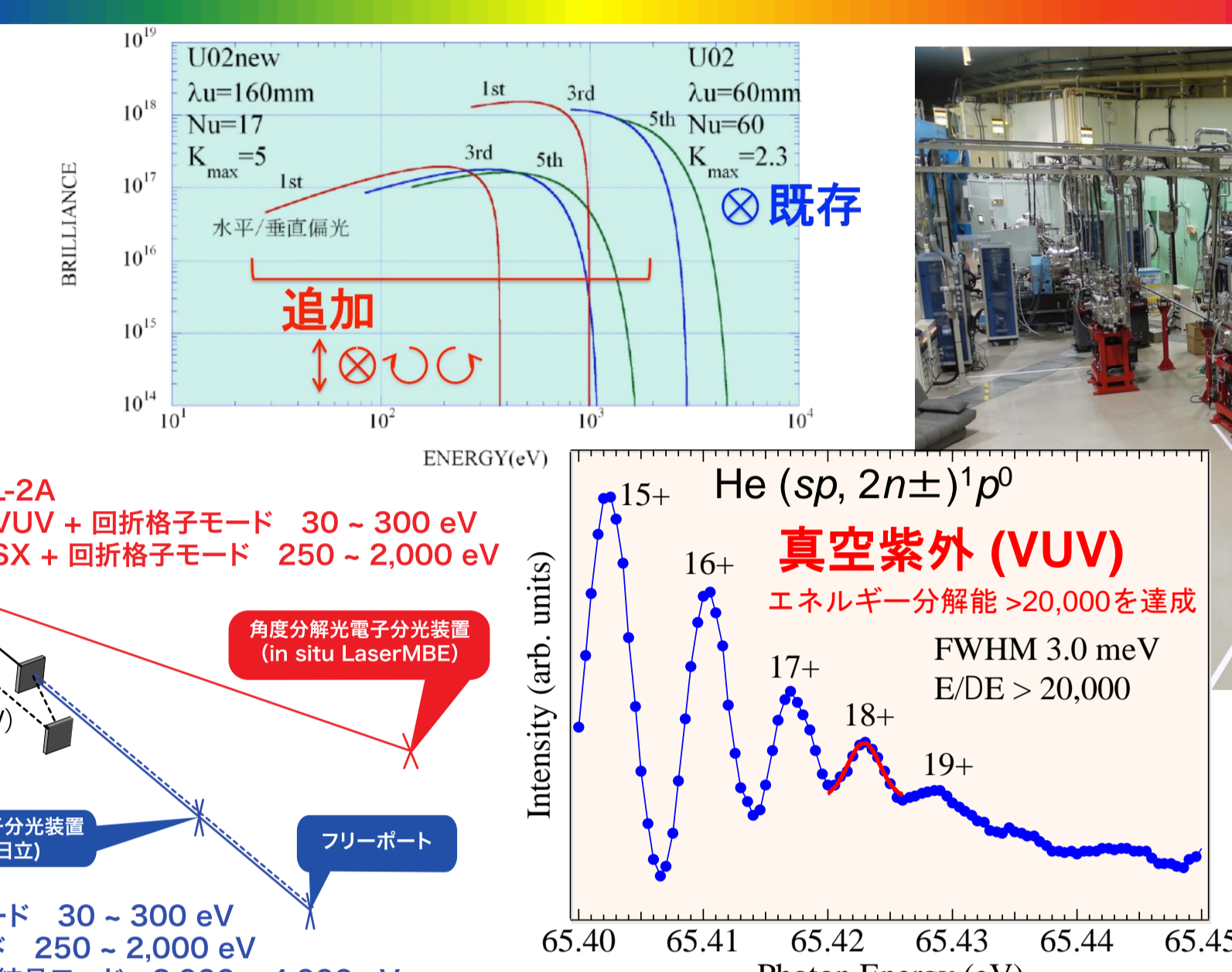
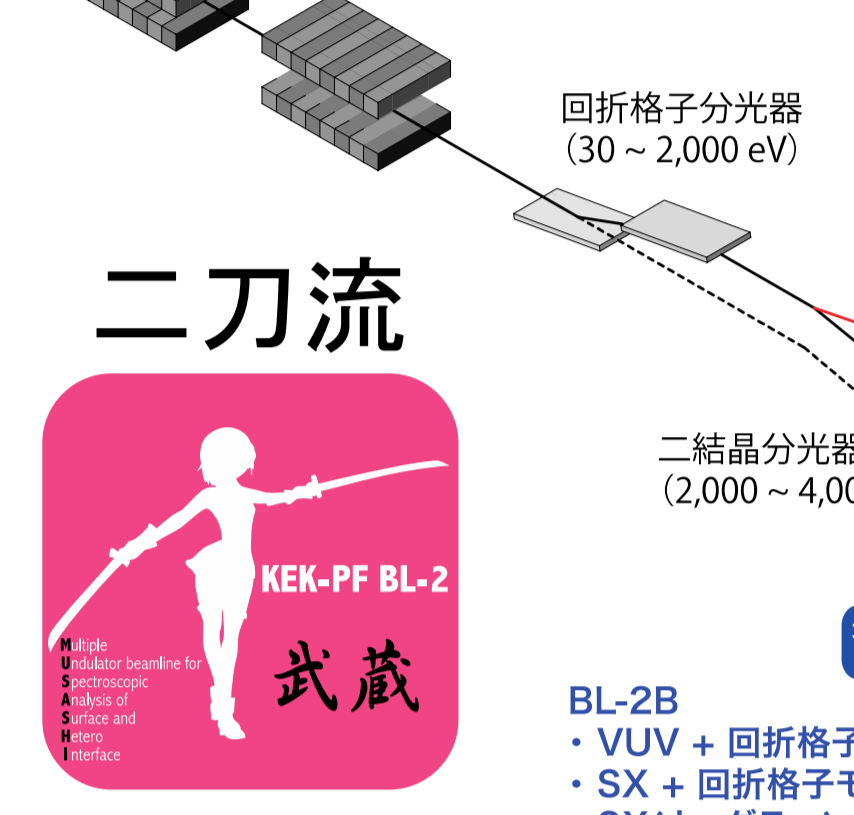
<XRD>  
BL-8A/8B/NE1: 80 hr  
<光電子分光>  
BL-2A/2B: 72 hr  
<XAFS>  
BL-9AC/11AB/12C/NW10A: 288 hr



BL-2 MUSASHI (Multiple Undulator beamline for Spectroscopic Analysis of Surface and Hetero Interface)

日立製作所との共同研究

真空紫外光  
VUVアンジュレータ  
(30 ~ 300 eV)  
軟X線  
SXアンジュレータ  
(250 ~ 2,000 eV)  
(ウイグルモード ~ 4,000 eV)

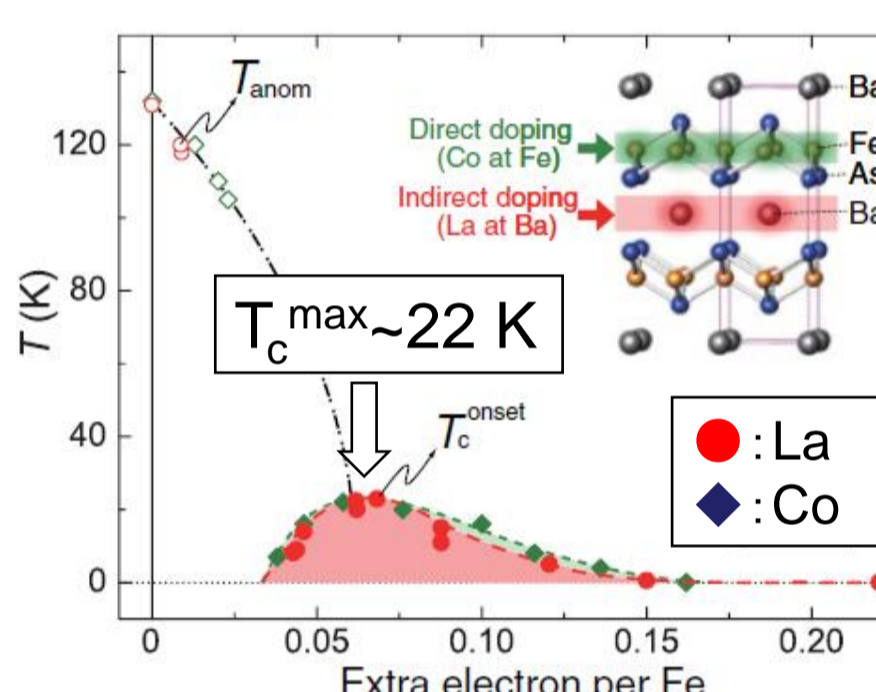


VUVからSXまで  
高いレベルで  
バランスしたBL

Research findings

薄膜"単"結晶構造解析法の開発

Katase et al., PRB 85, 140516(R) (2012)



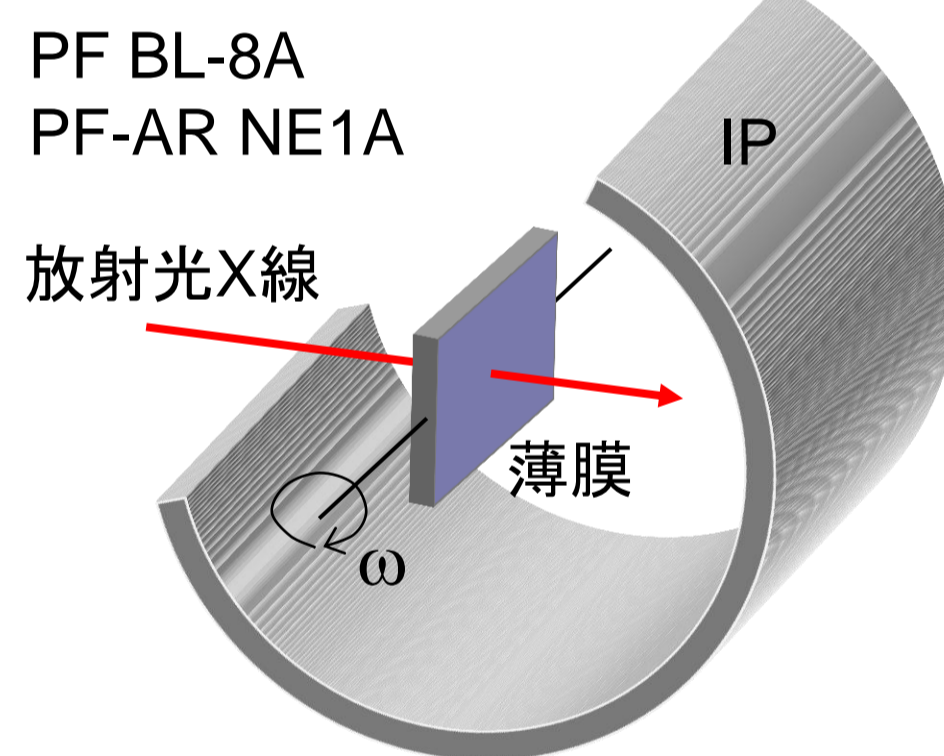
Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>超伝導体薄膜

バルクでは合成不可能  
エピタキシャル薄膜(PLD法)  
・基板: MgO(100)  
・c軸エピタキシャル成長  
・膜厚: ~200 nm  
T<sub>c</sub><sup>max</sup> = 22 K (Coドープと同じ)  
薄膜試料のため詳細な結晶構造不明

手法	得られる情報	精度
AFM・TEM	表面状態 原子像	0.1 Å~
XAFS	結合長	0.01 Å~
CTR散乱	原子配列	0.01 Å~

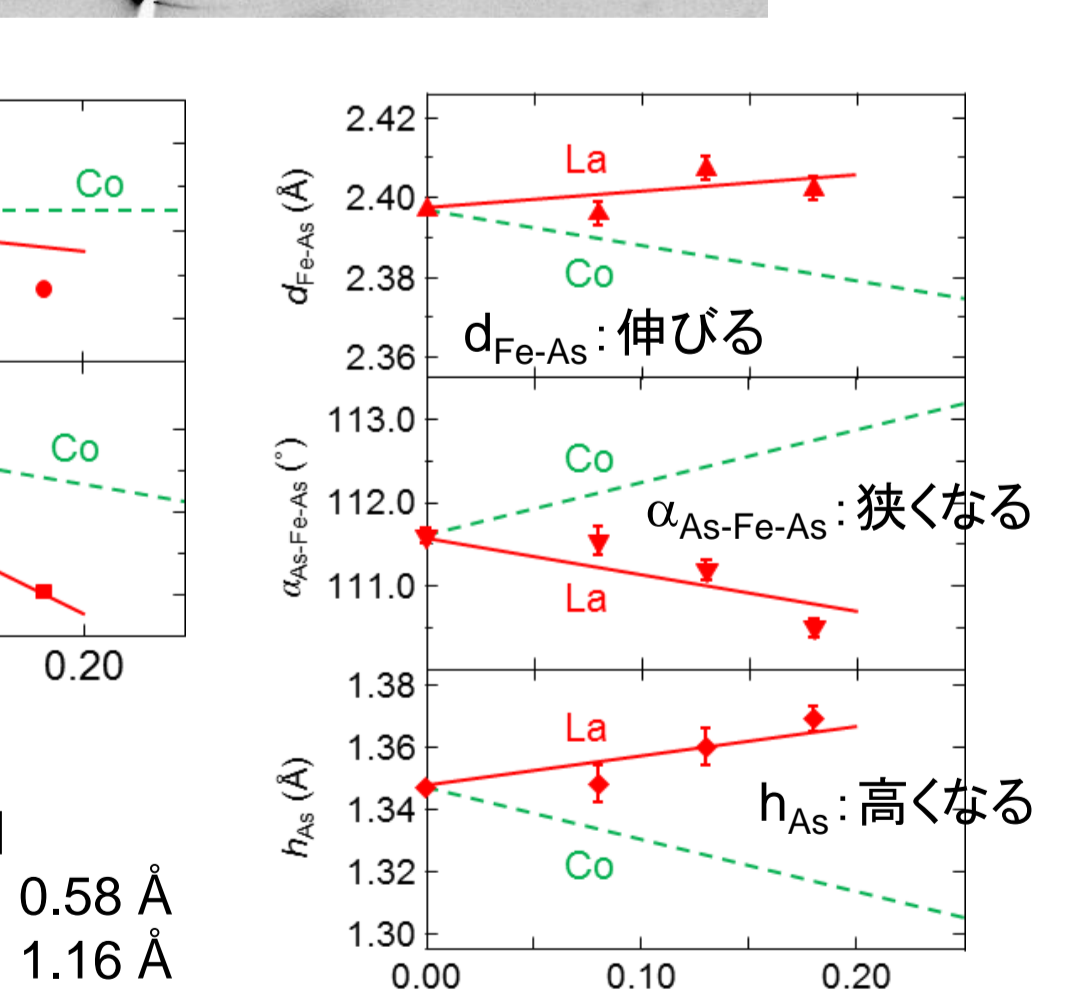
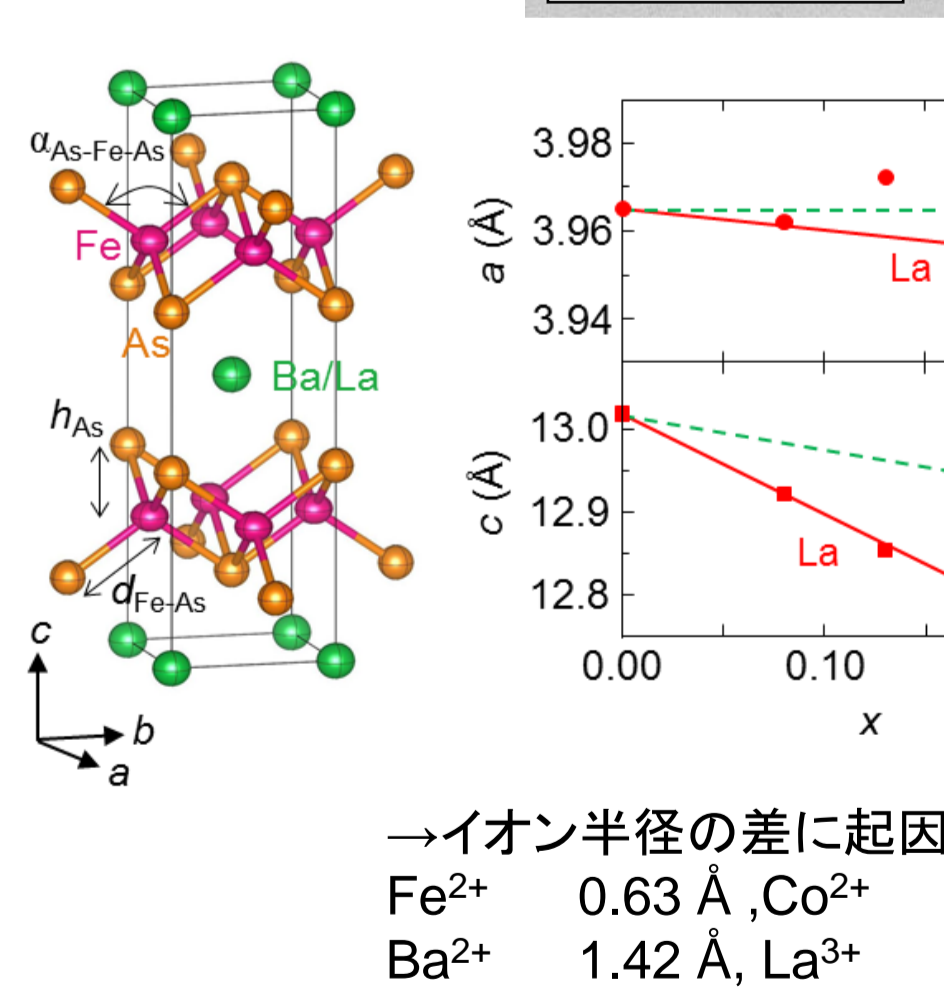
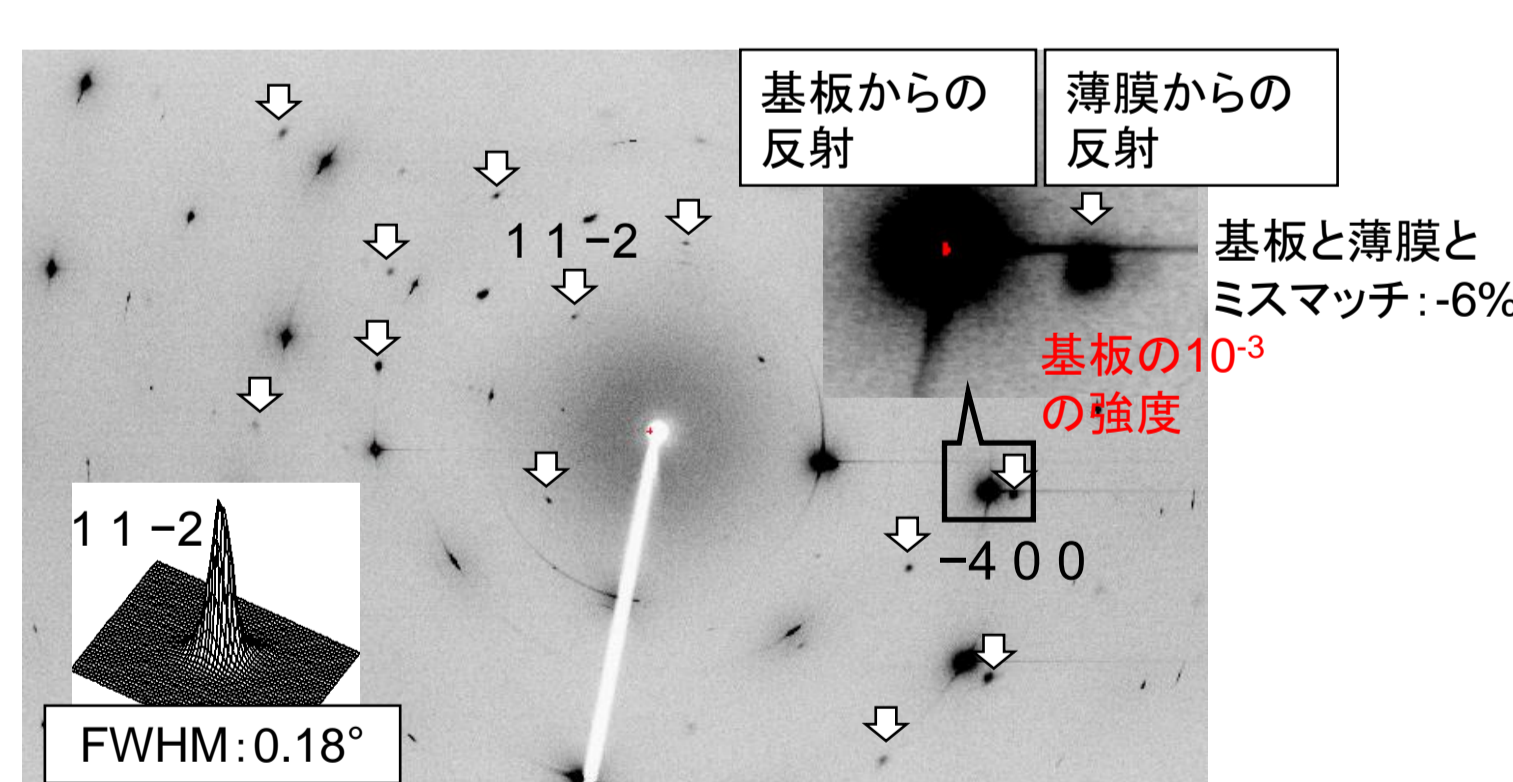
T<sub>c</sub>と結晶構造の関係の議論には、  
原子位置の0.001 Å~精度が必要

薄膜単結晶構造解析

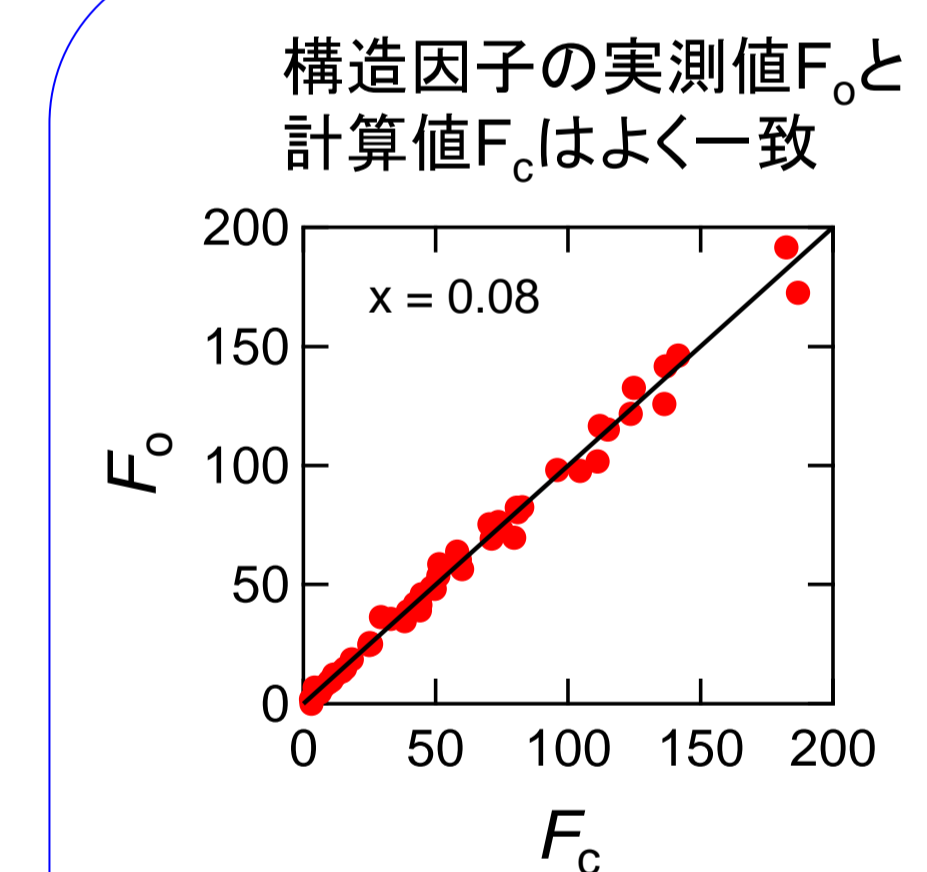


エピタキシャル薄膜(t~200 nm)  
=極めて薄い単結晶と見なす。  
MgO基板(t~100 μm)のX線吸収の影響が大きい。  
→薄膜と基板の吸収補正が重要

x = 0.08のIP振動  
写真の一例



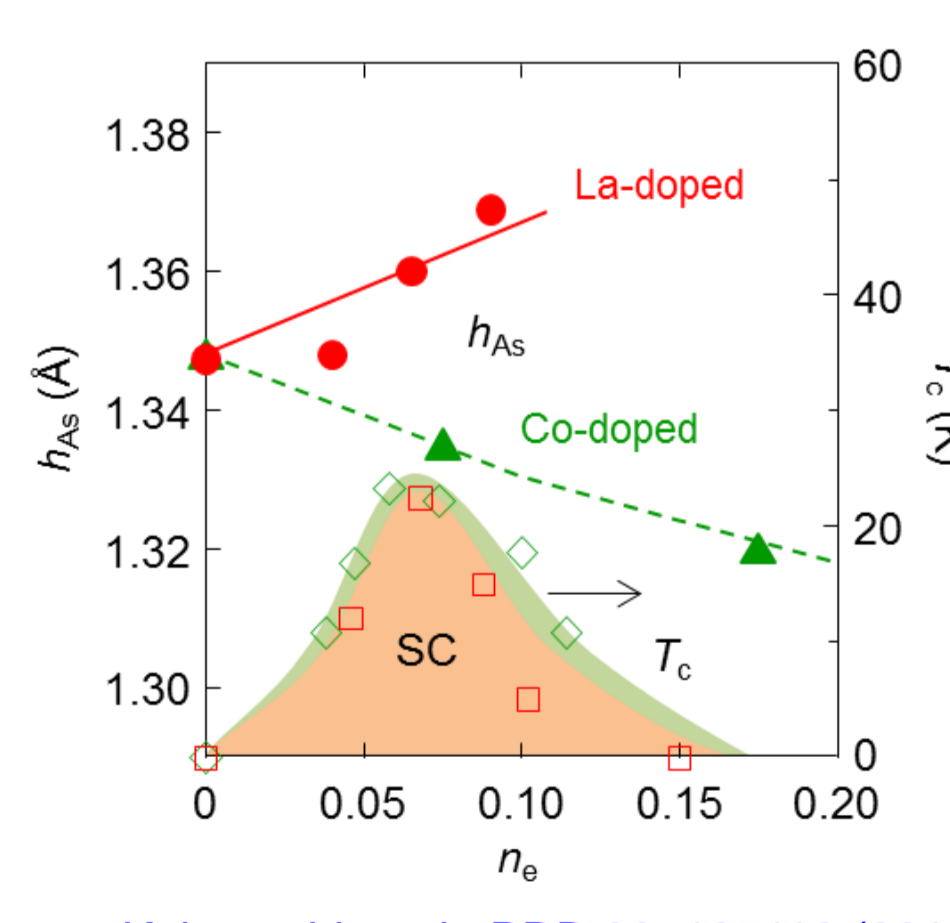
→イオン半径の差に起因  
Fe<sup>2+</sup> 0.63 Å, Co<sup>2+</sup> 0.58 Å  
Ba<sup>2+</sup> 1.42 Å, La<sup>3+</sup> 1.16 Å



全組成でバルクと同程度の  
解析精度(R1 = 5~7.5%)

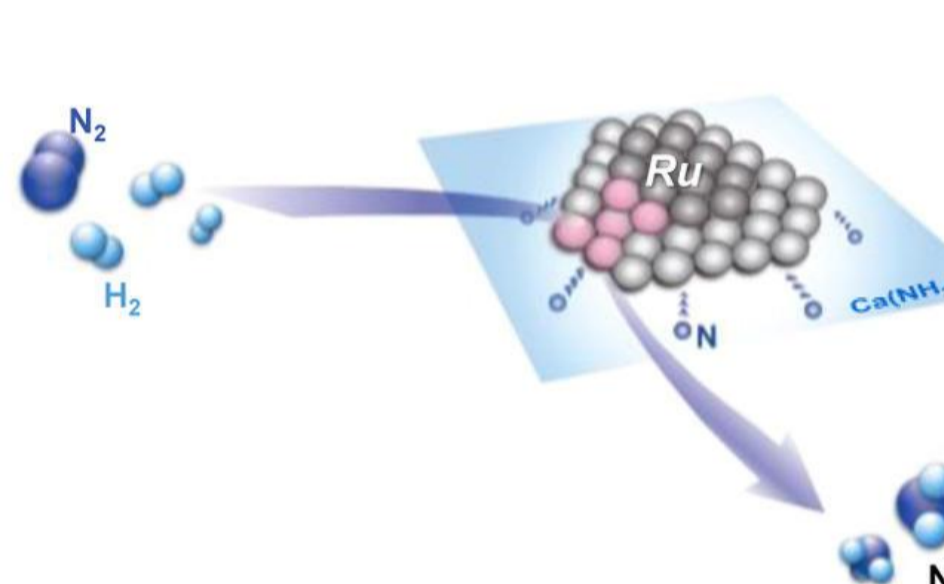
h<sub>As</sub>の電子ドープ依存性がCo置換と  
反対挙動 → h<sub>As</sub>がT<sub>c</sub>と関連無し

SDWというより電子相関起源を示唆



Kobayashi et al., PRB 96, 125116 (2017).

アンモニア合成触媒における反応機構



高効率アンモニア合成触媒Ru/C12A7:eから  
新触媒Ru/Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>へ

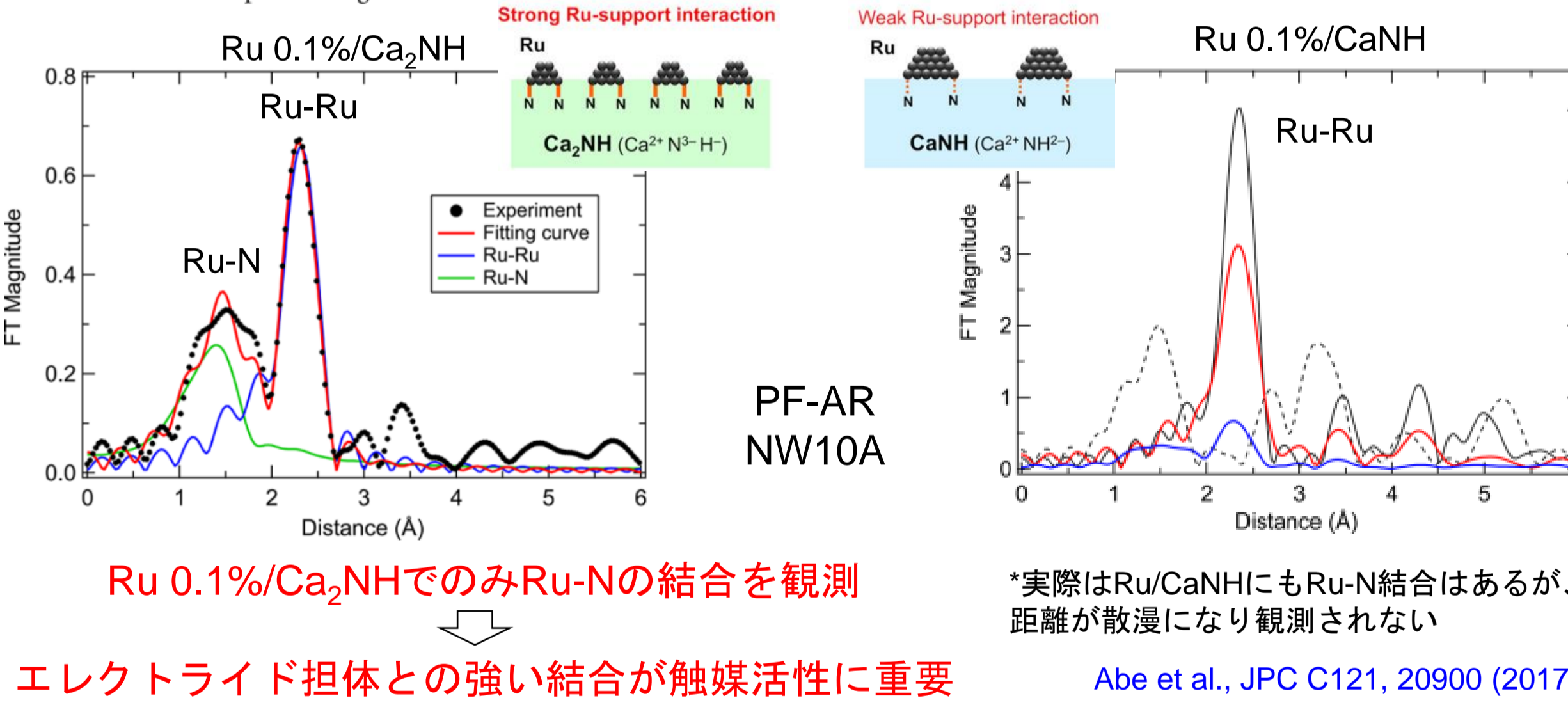
\*実際は、エレクトライドCa<sub>2</sub>Nをベースとして  
[Ca<sub>2</sub>N]e + xH → [Ca<sub>2</sub>N]e<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub>のような反応が  
起きている

Ru/CaNHよりRu/Ca<sub>2</sub>NHの方が触媒活性が高い  
→なぜか?

Table 1. Catalytic Properties of Ru Catalysts on Ammonia Synthesis at 613 K and 0.1 MPa

catalyst	Ru loading (wt %)	N <sub>s</sub> <sup>a</sup>	A <sub>m</sub> (Ru) <sup>d</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	r <sub>NH<sub>3</sub></sub> (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	reference
Ru/Ca <sub>2</sub> NH	1.8	3.3 × 10 <sup>18</sup> <sup>a</sup>	11.3 <sup>a</sup>	3.386	60	17
Ru/CaNH	0.1	6.2 × 10 <sup>18</sup> <sup>b</sup>	411.9 <sup>b</sup>	0.587	110	17
Ru/CaNH	1.8	4.7 × 10 <sup>18</sup> <sup>a</sup>	16.0 <sup>a</sup>	0.308		
Ru/CaNH	0.1	2.5 × 10 <sup>18</sup> <sup>b</sup>	155.5 <sup>b</sup>	0.011		

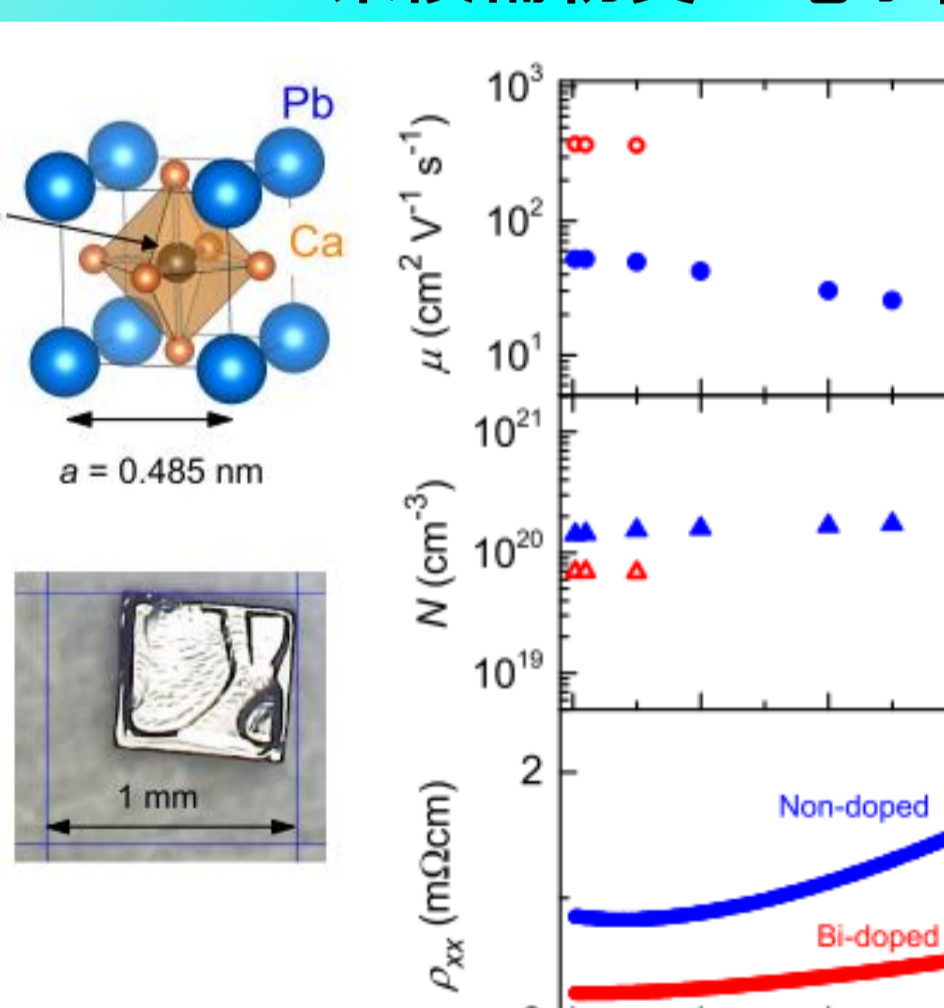
<sup>a</sup>These values were calculated on the basis of CO chemisorption, assuming spherical metal particles and a stoichiometry of Ru/CO = 1. <sup>b</sup>These values were determined by averaging the particle size distribution measured using STEM (Figure 1). <sup>c</sup>N<sub>s</sub>: The number of surface Ru sites. <sup>d</sup>A<sub>m</sub>(Ru): Surface area of Ru per Ru weight.



Ru 0.1%/Ca<sub>2</sub>NHでのみRu-Nの結合を観測  
エレクトライド担体との強い結合が触媒活性に重要

Abe et al., JPC C121, 20900 (2017).

3D-Dirac系候補物質の電子構造

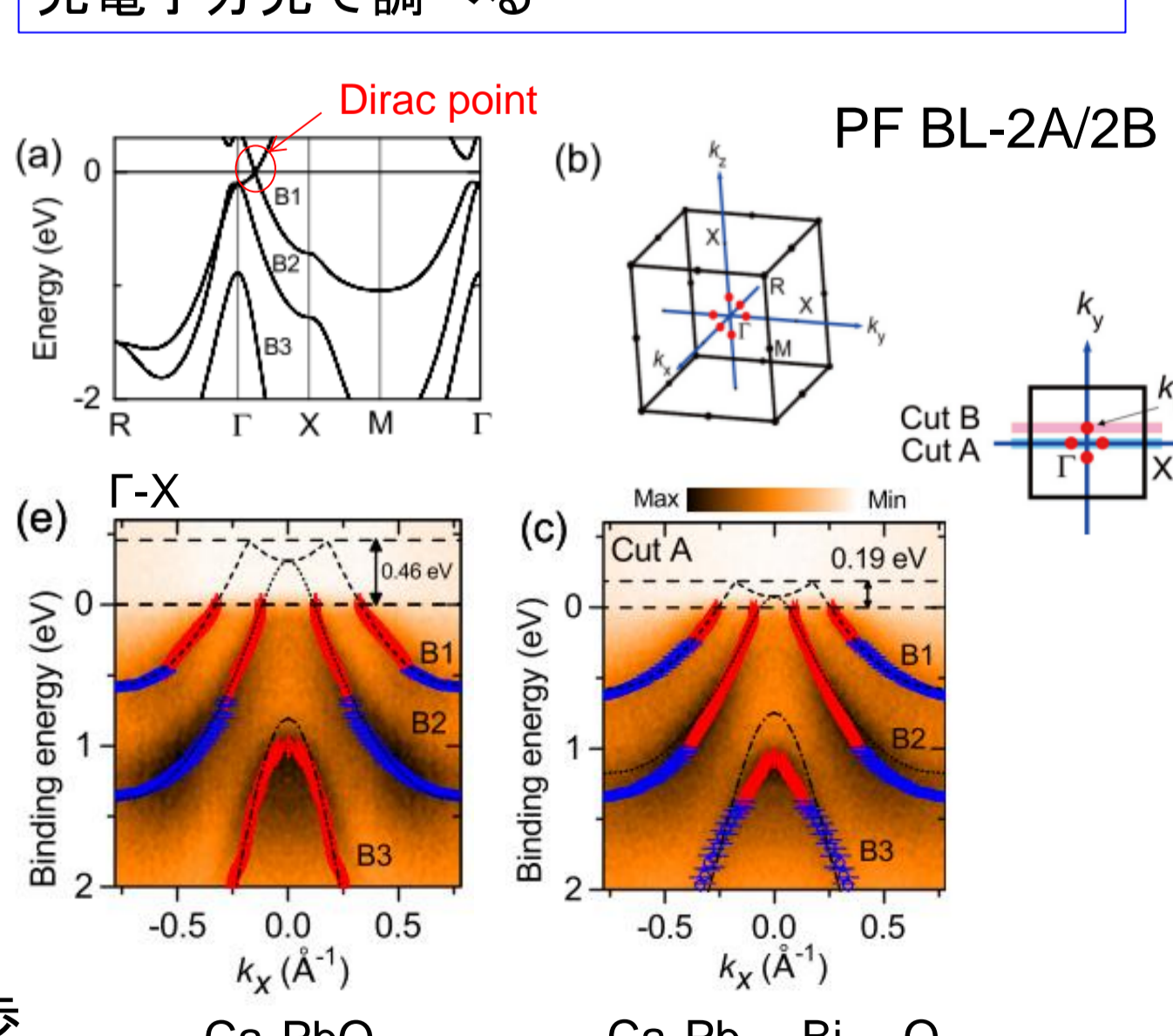


Obata et al., PRB 96, 155109 (2017).

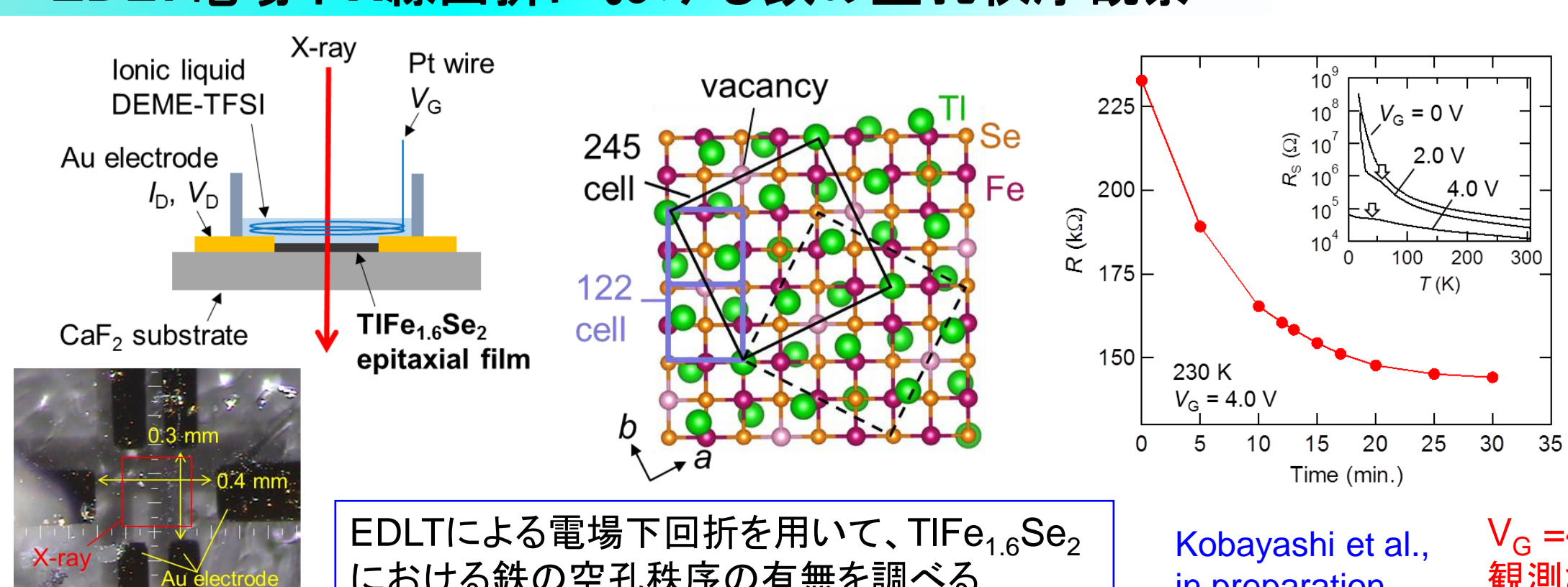
バンド計算とよく一致する分散を観測  
したがホールドープされている  
可能性(Ca欠損?)  
→ BiドープでDirac点観測まであと一歩

高機能電極材料としての3次元のDirac系物質探索

候補物質アンチペロブスカイトCa<sub>3</sub>PbOを  
光電子分光で調べる



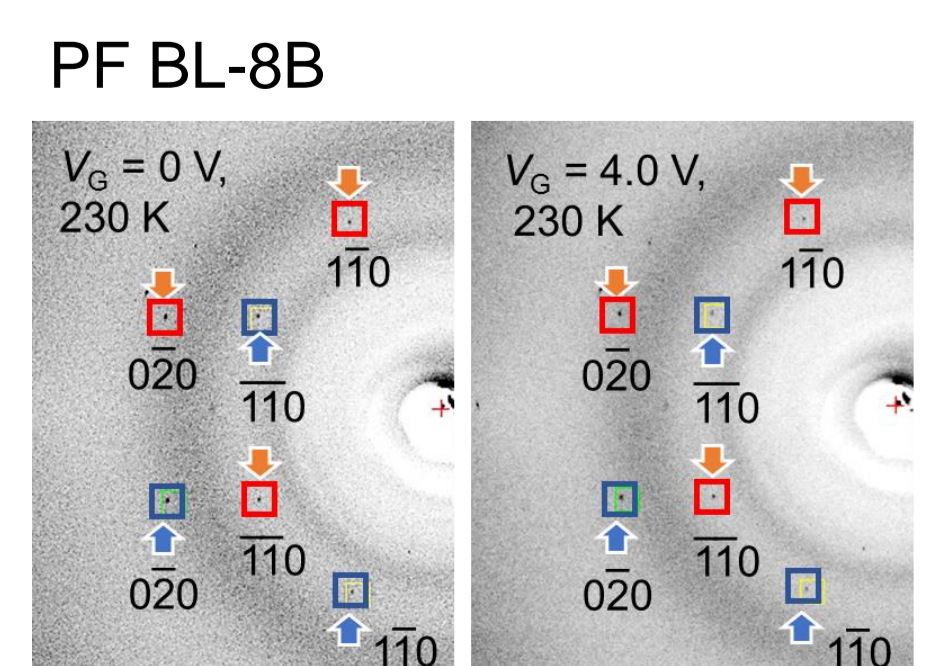
EDLT電場下X線回折における鉄の空孔秩序観察



EDLTによる電場下回折を用いて、TlFe<sub>1.6</sub>Se<sub>2</sub>  
における鉄の空孔秩序の有無を調べる

Kobayashi et al.,  
in preparation.

V<sub>G</sub> = 4 Vのゲート電圧下でも鉄の空孔秩序融解は  
観測されず→純粋なキャリア注入での金属化と結論



論文リスト

1. K. Kobayashi et al., Sci. Rep. 6, 39646 (2016).
2. K. Kobayashi et al., PRB 96, 125116 (2017).
3. H. Abe et al., BCSJ 90, 963 (2017).
4. H. Abe et al., J. Phys. Chem. C 121, 20900 (2017).
5. Y. Obata et al., Phys. Rev. B 96, 155109 (2017).
6. M. Kobayashi et al., Sci. Rep. 7, 16621 (2017). 他6報投稿準備中