

(様式 2)

議事録番号

提出 平成 25 年 1 月 16 日

会合議事録

研究会名 : X線スペクトロスコーピー研究会

日 時 : 平成 25 年 1 月 11 日

場 所 : キャンパスイノベーションセンター東京地区 1F 国際会議室
(東京都港区芝浦 3-3-6 JR 田町駅 芝浦口徒歩 2 分)

出席者 : 山本孝 (徳島大学)、大下和徹 (京都大学)、宇留賀朋哉 (JASRI)、
山添誠司 (東京大学)、谷田肇 (京都大学)、加藤和男 (JASRI) 他

計 29 名

議題 :

1. 代表挨拶および活動報告 山本孝 (徳島大学)
2. 研究紹介
 - (1) XAFS による下水汚泥中元素の化学形態推定 大下和徹 (京都大学)
 - (2) XAFS を用いた圧電材料・太陽電池材料の構造に関する研究 山添 誠司 (東京大学)
3. 討論
 - (1) SPring-8 次期計画の概要説明 宇留賀朋哉 (JASRI)
 - (2) 総合討論

議事内容 :

1. 山本代表より、挨拶および活動報告がなされた。
2. 研究紹介
 - (1) 京都大学 大下より、XAFS による下水汚泥中元素の化学形態推定というタイトルで講演がなされた。

内容としては廃棄物である下水汚泥を対象とし、リンの鉄塩としての下水からの除去とリン酸鉄を含んだ下水汚泥からのリンの抽出について、Fe の形態に着目した in-situ XAFS 測定と、汚泥の熱処理に伴う As、Se の化学形態の XAFS による挙動の把握についてである。質疑応答では、SPring-8 への生物試料の持

ち込みや管理に関する件、in-situ XAFS での実験方法について質問があり、議論がなされた。

(2) 東京大学 山添先生より XAFS を用いた圧電材料・太陽電池材料の構造に関する研究というタイトルで発表がなされた。内容としては XAFS を用いたニオブ酸系非鉛圧電材料の低温合成機構の解明と CuInSe_2 化合物太陽電池材料の Cu 欠陥構造および深さ分解 XAFS を用いた CuInSe_2 薄膜の表面構造の解明、である、質疑応答では、In の XAFS の結果について、K 吸収端の結果と LIII 吸収端の結果の相違について、および、Se の K 吸収端スペクトルの解釈について質問があり、議論がなされた。

3. 総合討論

JASRI 宇留賀氏より、SPring-8 次期計画について概要と、アップグレードにより期待されるビーム性能および先端的な XAFS 測定法の展開について説明がなされ、現行の SPring-8 に関する事項とともに議論がなされた。

以上

第一回 X線スペクトロスコーピー利用研究会

(徳島大¹・京都大²・JASRI³) 1山本孝, 2大下和徹, 3宇留賀朋哉

1月11日 (SPring-8講習会終了後)

14:45 - 14:50 山本 孝(徳島大)
代表挨拶および活動報告

14:50 - 15:35 大下和徹(京都大学)
XAFSによる下水汚泥中元素の化学形態推定

15:35 - 16:20 山添誠司(東京大学)
XAFSを用いた圧電材料・太陽電池材料の構造に関する研究

16:20 - 16:30 宇留賀朋哉(JASRI)
SPring-8 Upgrade Plan について
総合討論

1

設立目的 (2006年 SPring-8利用者懇談会 (利用懇)) :

XAFS法および蛍光X線分析などからなるX線スペクトロスコーピーのスペシャリスト, エンドユーザー, SPring-8内部スタッフの3者が情報を共有しあい, 3者の技術, サイエンスを発展させること, 未開拓の分野へX線スペクトロスコーピーを応用していくこと, 潜在的ユーザーを発掘して新たなサイエンスを展開すること

2012年4月, SPring-8ユーザー共同体 (SPRUC) として再編成

現会員数 : 225名 (SPRUC以前 : 30₂名)

主な活動方針

- (1) 種々のX線スペクトロスコーピー研究の実験手法および解析法の普及
- (2) 試料調製法や特殊な分析法などに関するノウハウを利用研究者間での共有
- (3) 既存あるいはこれからSPring-8を使おうとするユーザーの要望を取りまとめて施設側へ働きかける
- (4) X線スペクトロスコーピーに近い分野に限らず，異分野の研究者との交流を持ち，境界領域の研究の発展を促す

関連ビームライン：

BL01B1, BL14B2, BL28B2, BL37XU, BL39XU, BL40XU

3

SPring-8の利用促進に資する利用者の動向調査

- (1) SPring-8 Upgrade Plan Preliminary Reportに関する意見
- (2) 現行のSPring-8に関する事項
 - ・ ビームライン、ハッチ及びステーション機器等の改廃
 - ・ 他の量子ビーム研究施設 (J-PARCなど) との連携
 - ・ JASRIが利用者へ行う支援業務に関する意見

4

XAFSによる下水汚泥中元素 の化学形態推定

京都大学大学院工学研究科
都市環境工学専攻
大下和徹 高岡昌輝

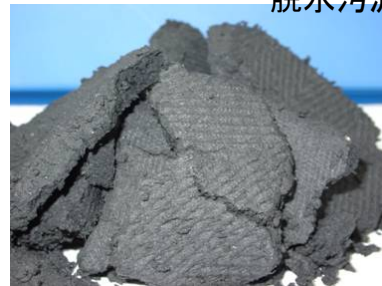
- 研究背景など(下水汚泥とは?)
- XAFSによる汚泥中Feとリンの化合形態の推定
- XAFSによる汚泥乾燥時のAs化合物の形態変化
- XAFSによる汚泥焼却灰中のAsおよびSeの挙動

下水汚泥とは？

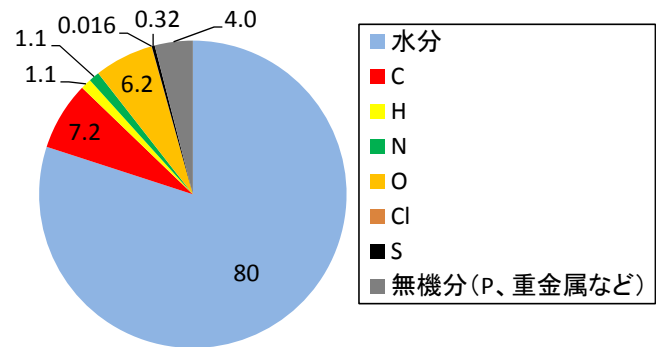
排水処理や下水処理の各過程で、水が浄化されるにもなって、汚濁成分が、沈殿またはろ過等により取り除かれて発生する泥状（水と固形分の混合物）の物質



固形物濃度が2%程度の下水汚泥含有されるリンの抽出実験

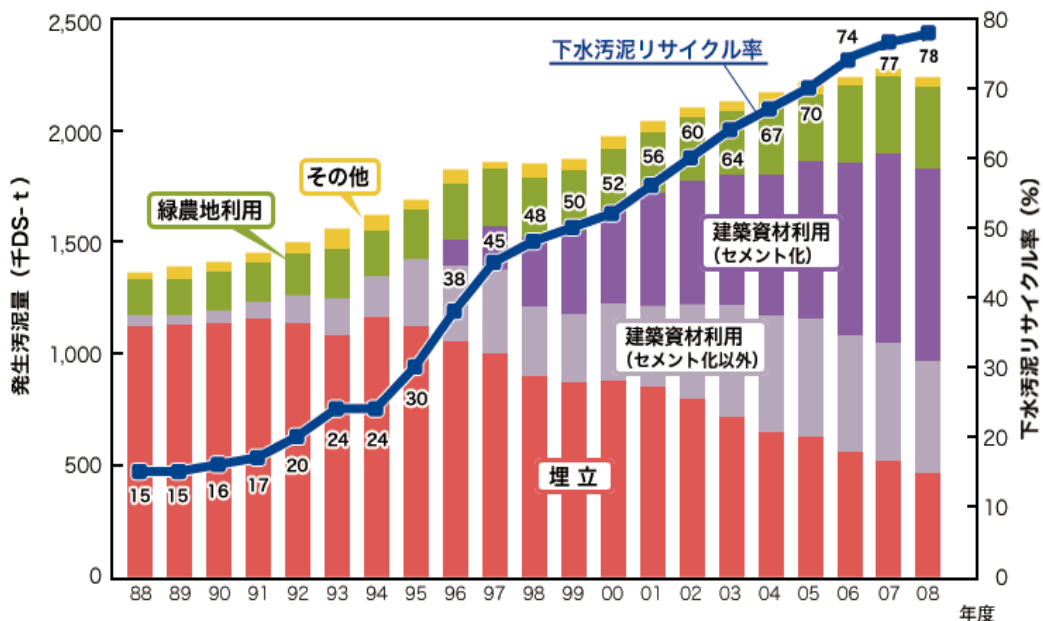


脱水汚泥



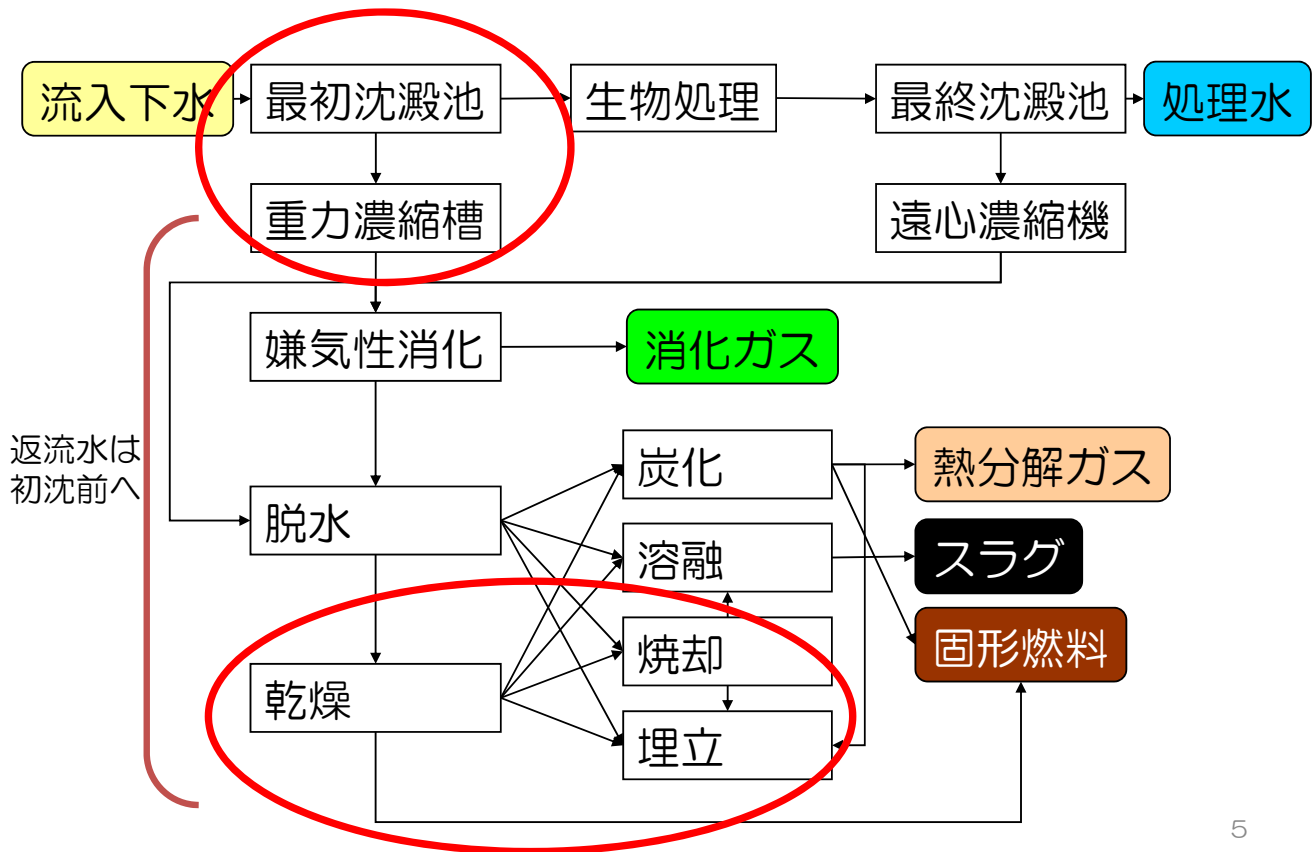
下水汚泥とは？

水分を含んだ状態で年間7800万 t/年、固形分としては230万t/年発生している。
(日本の総バイオマス発生量 2億9000万 t/年)



下水汚泥の発生量は下水道の普及とともに、年々増加。ただしリサイクル率も年々上昇してきており、埋立が減少し、建設資材への利用、緑農地利用が増加してきている。

下水処理場のフロー

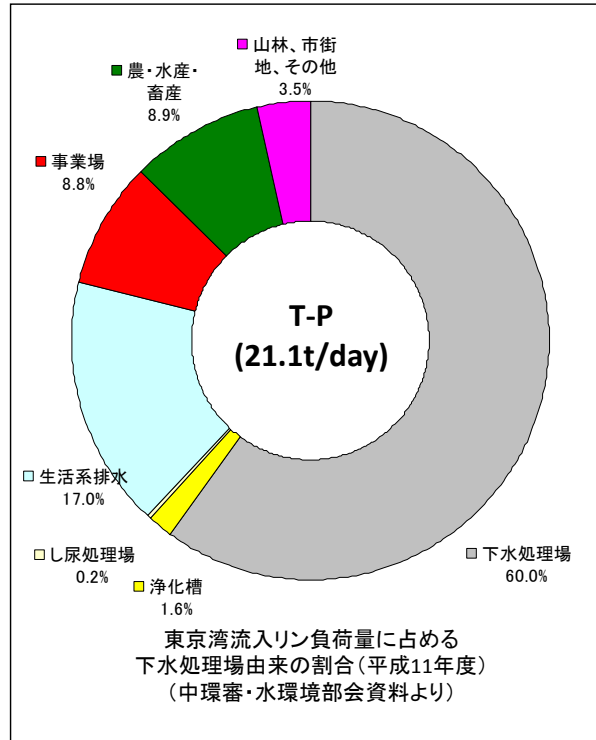


5

- 研究背景など(下水汚泥とは?)
- XAFSによる汚泥中Feとリンの化合形態の推定
- XAFSによる汚泥乾燥時のAs化合物の形態変化
- XAFSによる汚泥焼却灰中のAsおよびSeの挙動

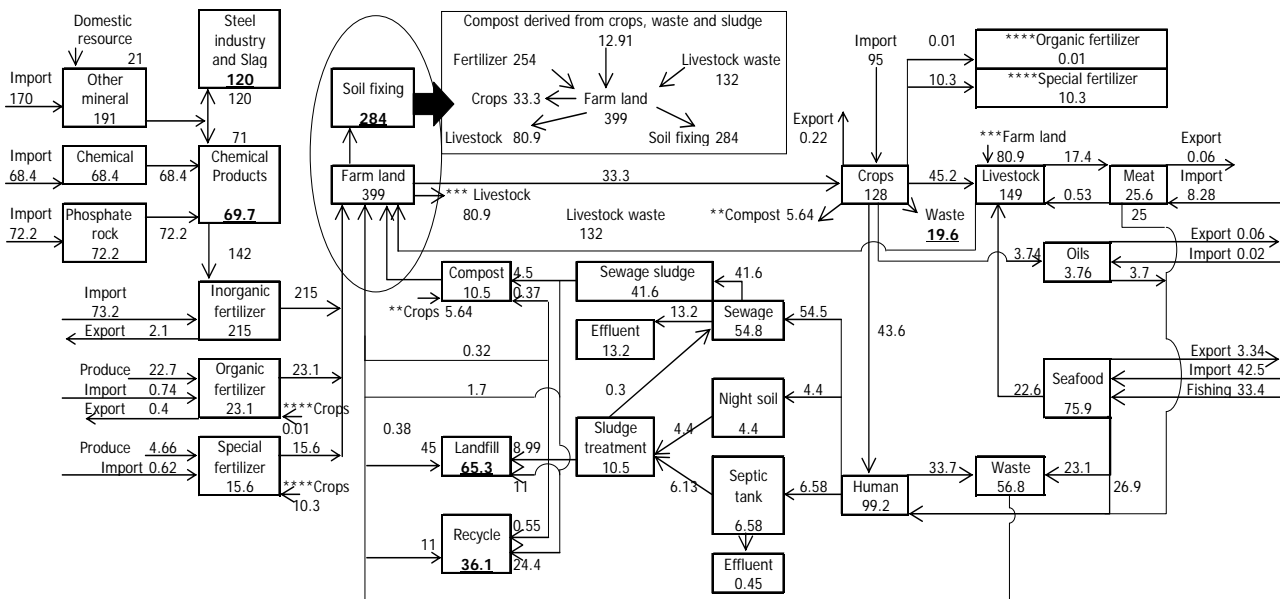
下水汚泥に含まれるリン

- リンは特に閉鎖性水域における富栄養化の原因物質とされる。
- 下水中に含まれるリンは除去されなければならない。
- 閉鎖性水域周辺の下水处理場ではリンを除去する高度処理が導入されつつある。
- 下水からリンを除去することで汚泥中にリンが濃縮



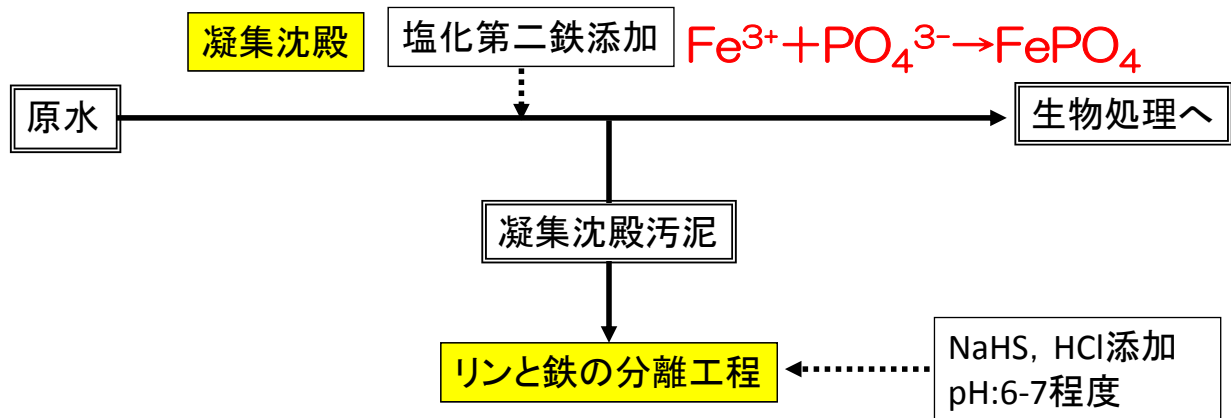
わが国におけるリンのフロー(2007)

わが国は、リン資源のほぼ全量を輸入 単位 1,000t-P/year (K.Oshita,2011)



肥料→農地蓄積が最大の流れ
下水の有するリンポテンシャルは5万5000t-P/年、うち7~8割が汚泥へ。
残りは、河川、海域への放流
効率的かつ高度にリンを除去した上、さらに汚泥からリンを回収することが重要
汚泥中のリンの存在形態が重要となる。

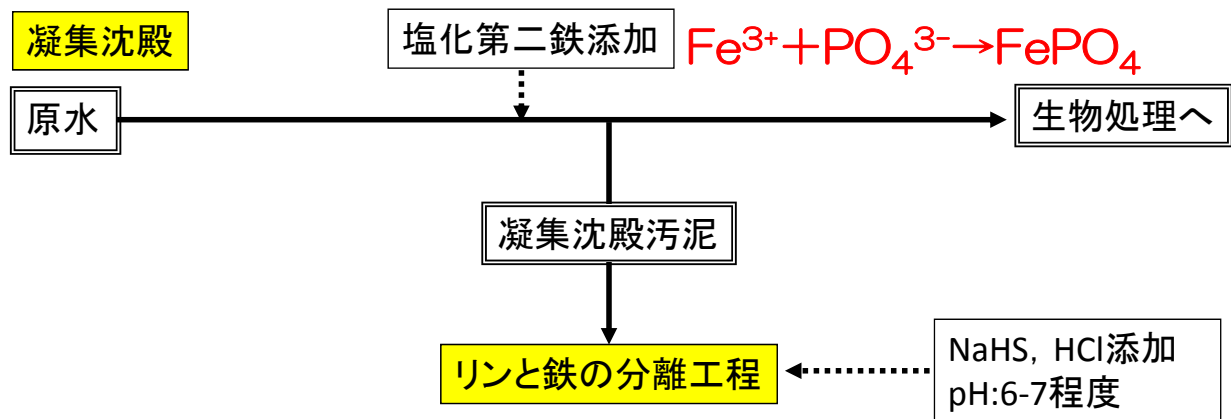
下水中のリン除去と汚泥からのリン回収



ドイツで開発された手法、本システムにより、
1. 下水中のリンを高度除去、2. 汚泥中のリンを回収

反応式は文献や日本での適用性をこれまで評価する中で決定しているが妥当か？汚泥中のリンの形態は？

下水中のリン除去と汚泥からのリン回収



- ・凝集沈殿汚泥中のリン、Feの形態は、
 1. 下水性状や、塩化第二鉄添加量によって異なってくる可能性。
 2. 本システムの第一段階:リンと鉄の分離工程での、分離効率に影響。

- ・凝集剤添加量を様々に変化させ作成した凝集沈殿汚泥中のFeの形態を、XAFS測定により推定
- ・凝集沈殿汚泥中、リンの鉄塩として存在するFeと、抽出されたリン(室内実験)の対応をみる。

凝集沈殿汚泥の作成条件とその性状

2013/01/11
一研究会
ター東京

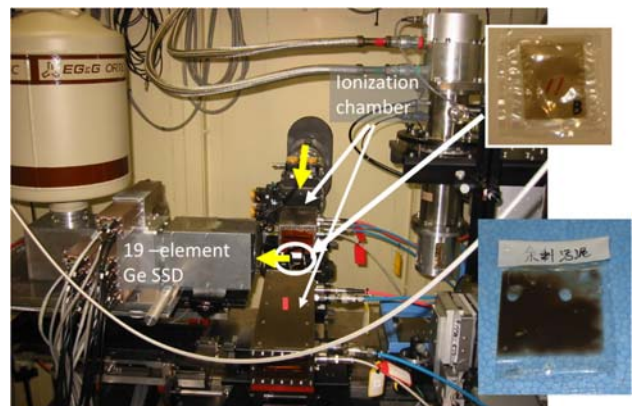
- A自治体下水処理場のパイロットプラントで作成
: FeCl₃添加量: 0~53mgFe/L-下水→汚泥0~汚泥53
- Bし尿処理場の生物処理水にFeCl₃を添加し作成
: FeCl₃添加量: 800mgFe/L→汚泥800

分析項目	(mg/L-汚泥)							
	汚泥0	汚泥6	汚泥11	汚泥18	汚泥23	汚泥32	汚泥53	汚泥800
TS	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
SS	9700	18000	18000	18000	19000	18000	19000	18000
VTS	17000	14000	16000	15000	11000	12000	11000	11000
Fe	356	2270	1240	2090	3190	3430	4270	6830
S-Fe	110	257	303	381	561	498	226	293
T-P	179	606	357	606	387	473	310	619
S-T-P	7.75	2.38	17.1	8.60	2.30	0.189	N.D.	5.76
S-PO ₄ -P	2.09	1.28	2.27	1.15	1.38	1.93	0.893	4.60
TOC	8260	6910	8760	8380	7500	6880	6080	1930

測定方法

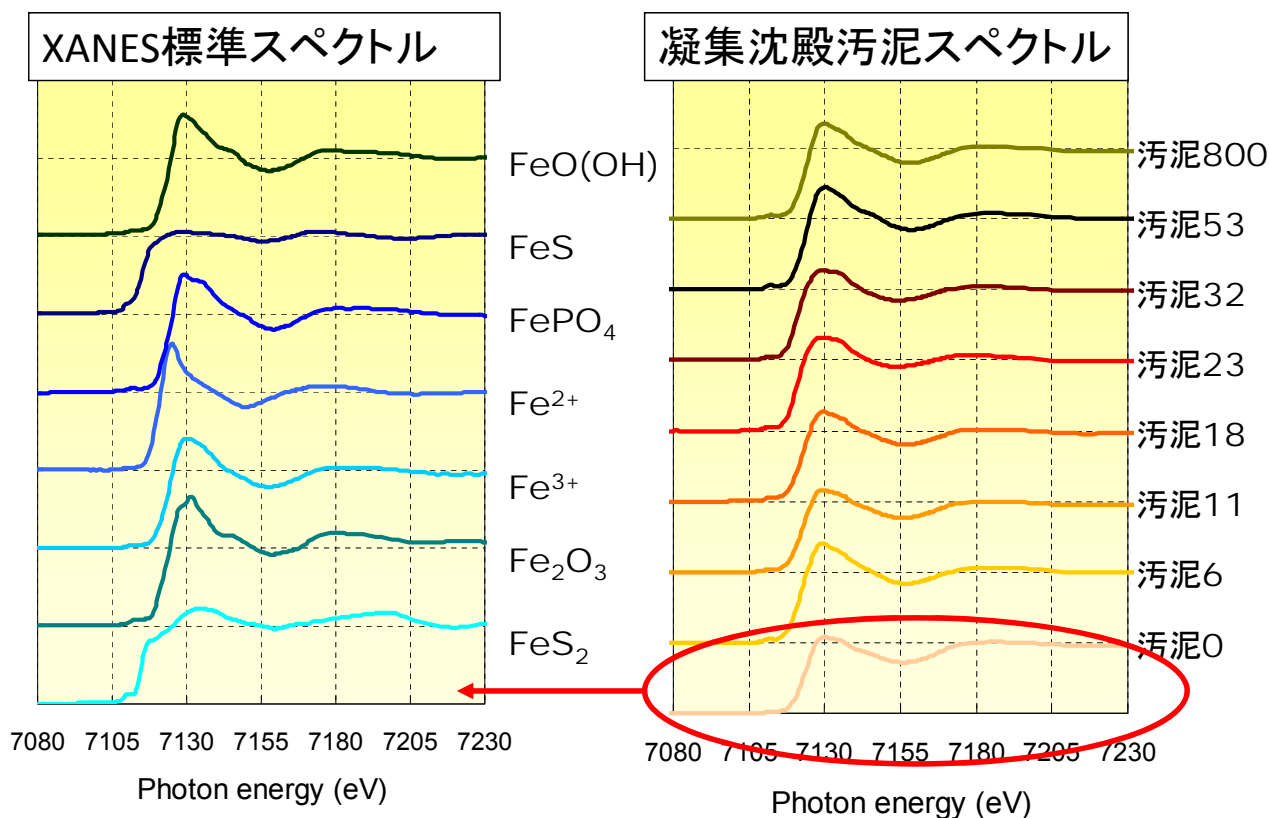
2013/01/11
X線スペクトロスコピー研究会
キャンパス・イノベーションセンター東京

- 場所: SPring-8
BL01B1
- 標準試料: Fe₂O₃、FeO(OH)
FePO₄、FeS、FeS₂
(ディスク)
FeCl₃、FeCl₂
(1000mgFe/L溶液)
- 実試料 8種の凝集沈殿汚泥
(ポリエチレン袋)

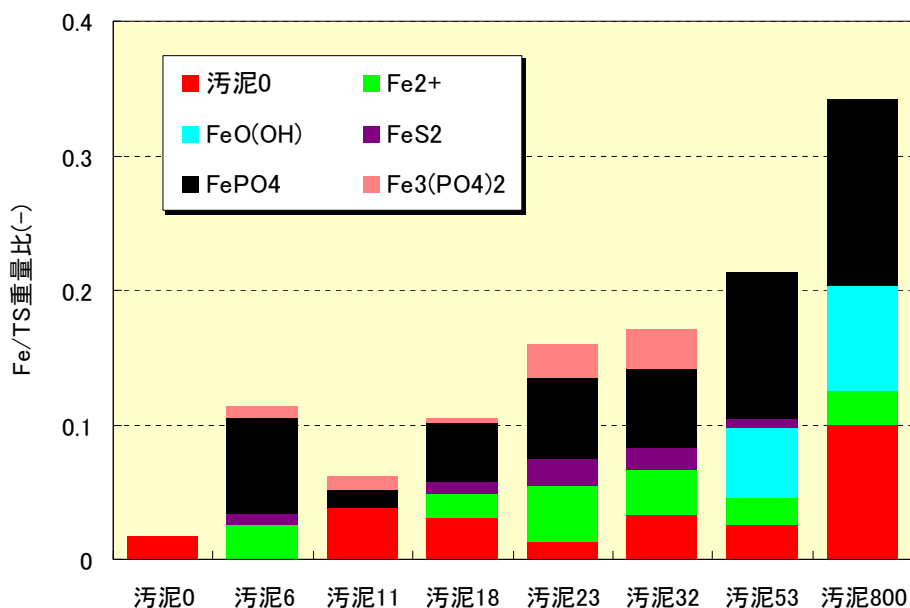


- 元素: Fe-K(7.111keV)
- 測定方法: Si(111)
標準試料: 透過法
液体標準試料、実試料: 19素子SSDによる蛍光法

XANESスペクトル

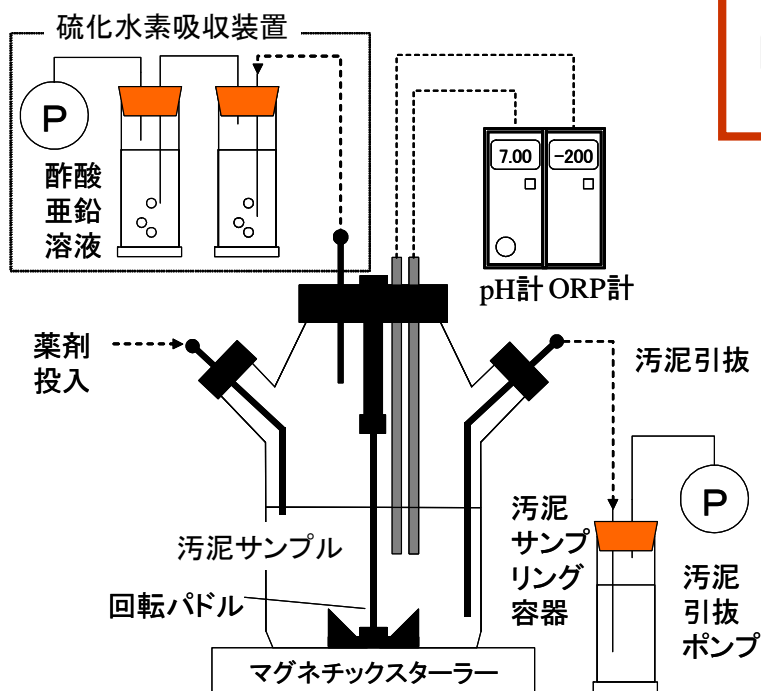


XANES : LCFでのFe化合形態



各凝集沈殿汚泥でFePO₄に加え、Fe₃(PO₄)₂を同定
凝集剤添加量が高い汚泥では、FeOOHを同定
$$\text{Fe}^{3+} + 3\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{FeO(OH)} + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

室内実験方法～リン抽出実験



試料2.5Lに
NaHSおよびHC 1 添加
pHを6に調整

↓

150rpmで1hr攪拌

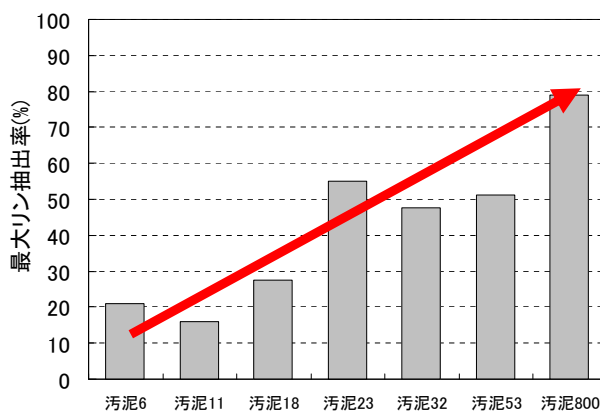
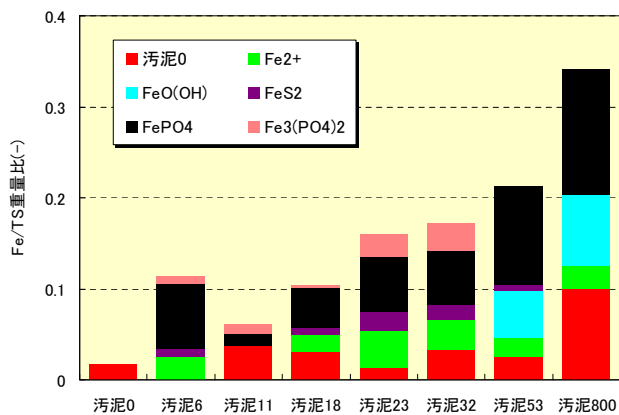
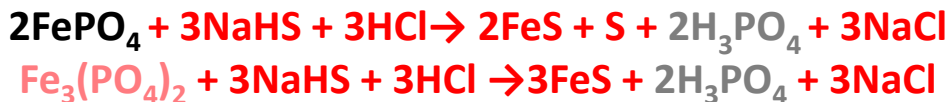
↓

汚泥サンプリング

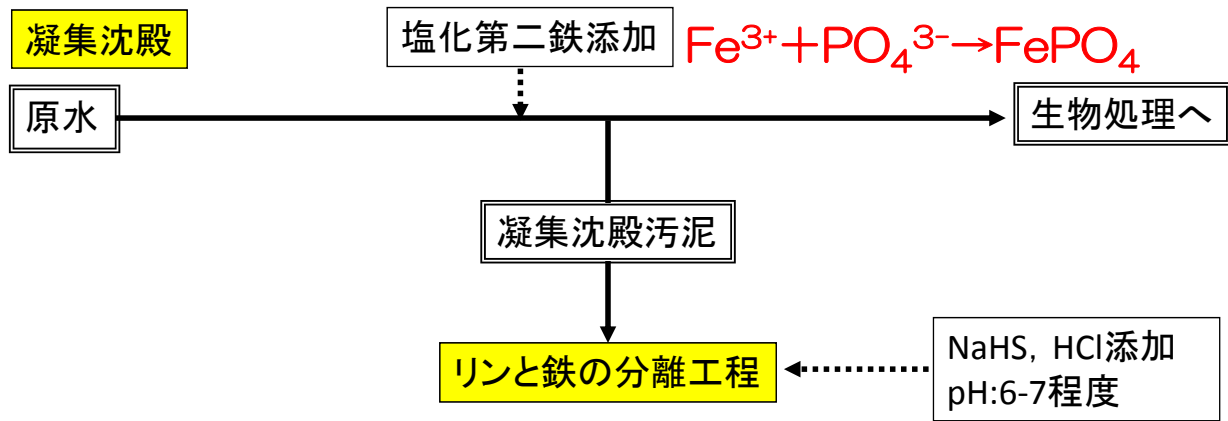
↓

T-P、S-T-P、
S-PO₄-P、pH

リン抽出実験結果と XANES：LCF結果の対応



- 抽出されたリンの割合（リン抽出率）は
- FeCl₃を多く用いた汚泥ほど高くなる。
- リン酸鉄の生成との対応が概ねとれている。



上記反応式でのFeS生成およびリン抽出時間は、
実機スケール決定の基礎データとなる。

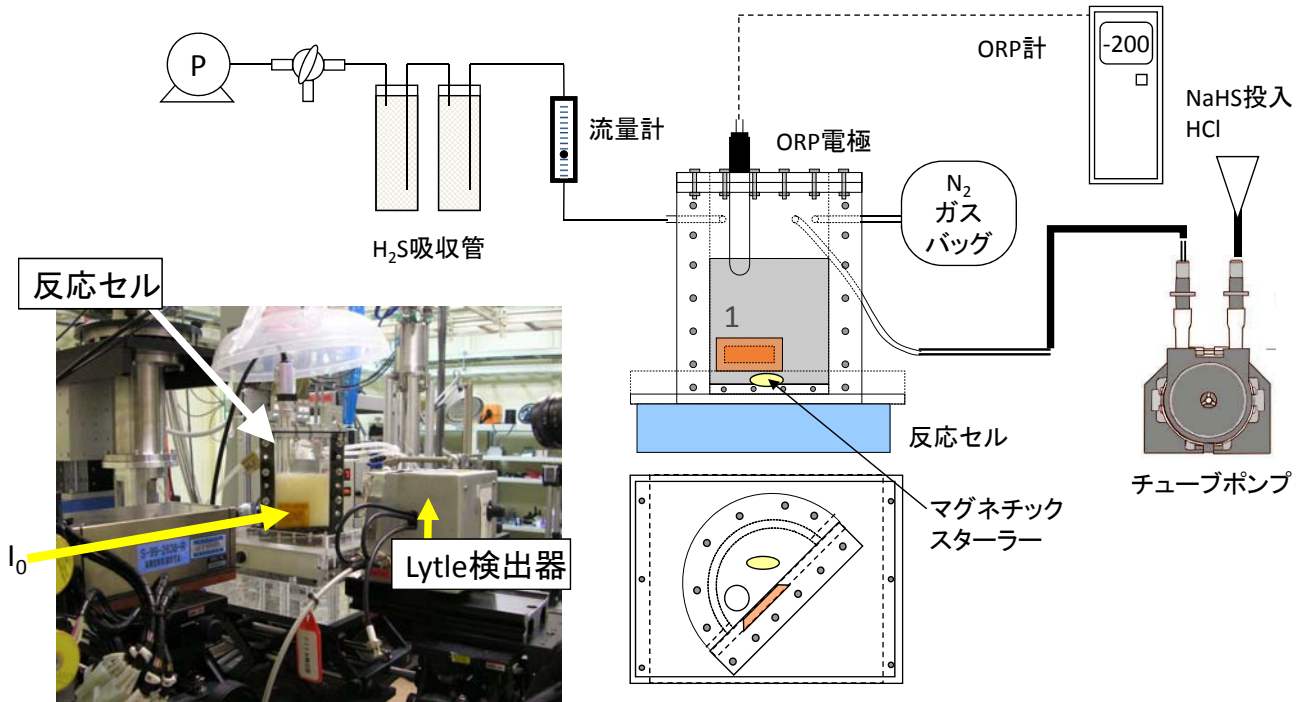
リン抽出実験に対するFe形態のin-situ XAFS測定により、
上記反応式によるFeS生成、リン抽出時間を明らかにす
る。

in-situ XAFS測定方法

- 場所: SPring-8 BL01B1
- 標準試料: FePO_4 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 FeS 、 FeS_2
(ディスク)
 FeCl_3 、 FeCl_2 (1000mgFe/L溶液)
 FePO_4 溶液(in-situ用 3000mgFe/L)
- 実試料 凝集沈殿汚泥 (in-situ用)
- 元素: Fe-K(7.111keV)
- 測定方法: Si(111)
QXAFS: 1min(1試料 25分間)
Lytle検出器による蛍光法

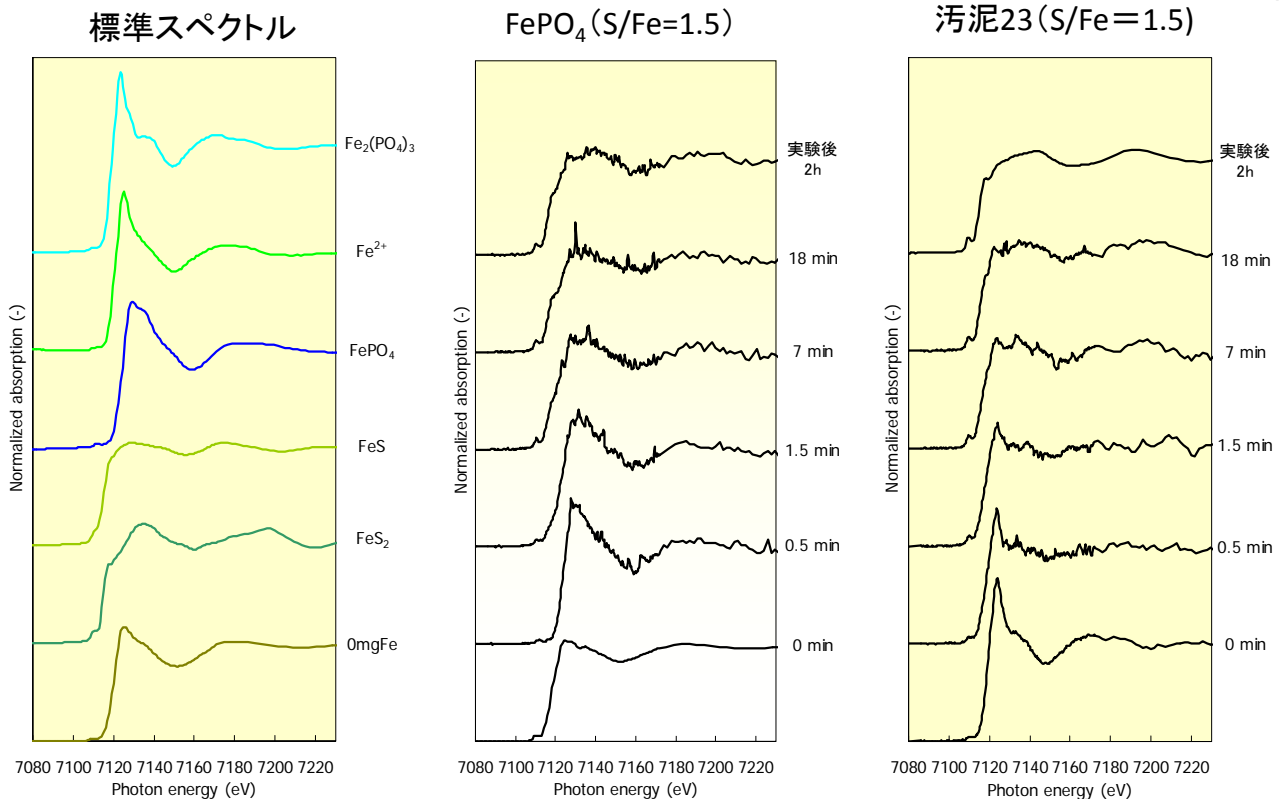
in-situ XAFS測定装置

In-situ 測定(その場観察)により、NaHS、HClの投入とともに、
 汚泥中Feの硫化物への変化スペクトルを時系列で取得



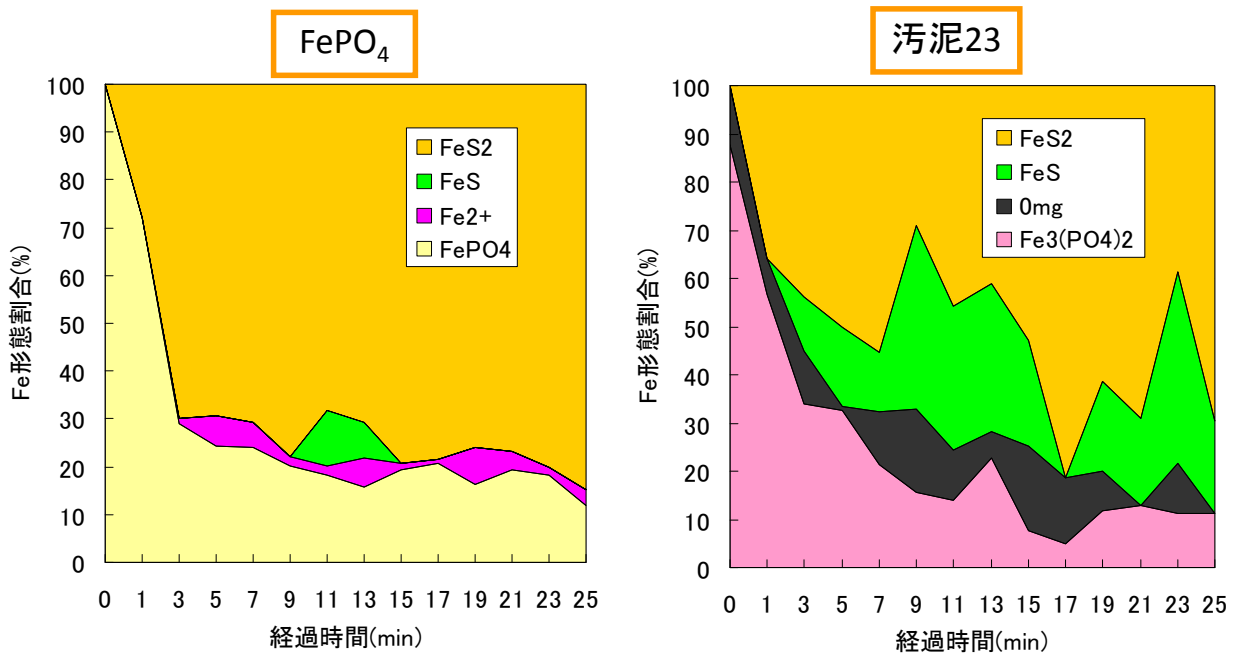
in-situ XAFS測定結果 (XANESスペクトル)

2013/01/11
 X線スペクトロスコピー研究会
 キャンパス・イノベーションセンター東京
 汚泥23 (S/Fe=1.5)



スペクトルの乱れが大きいですが、FePO₄、汚泥23とともに、
 反応開始後、硫化物へ変化している様子が伺える。

in-situ XAFS測定結果(LCF)



この場合の汚泥23中のFeは、主に $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ の形態で存在。
 硫化物としては、FeSよりも、 FeS_2 が生成。
 硫化物の生成、リン酸鉄の分解は反応開始後約20分程度で安定

ここまでのまとめ

- ・凝集沈殿汚泥では、
 $\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{FePO}_4$, あるいは $3\text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$
 により、リンの鉄塩(難溶性)が生成
- ・凝集剤添加量が高い汚泥では、 $\text{FeO}(\text{OH})$ を同定。凝集剤成分が、下水中のアルカリ度と反応。
 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{FeO}(\text{OH}) + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_2$
- ・XAFSによる FePO_4 量 + $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 量の推定値と、リン抽出量は相関有
- ・リン抽出式としては、以下が想定、20-30minオーダーでの反応
 $2\text{FePO}_4 + 3\text{NaHS} + 3\text{HCl} \rightarrow \text{FeS} \downarrow + \text{FeS}_2 \downarrow + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaCl}$
 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{NaHS} + 3\text{HCl} \rightarrow 3\text{FeS} \downarrow + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaCl}$

- 研究背景など(下水汚泥とは?)
- XAFSによる汚泥中Feとリンの化合形態の推定
- XAFSによる汚泥乾燥時のAs化合物の形態変化
- XAFSによる汚泥焼却灰中のAsおよびSeの挙動

汚泥乾燥の現況と、研究の背景

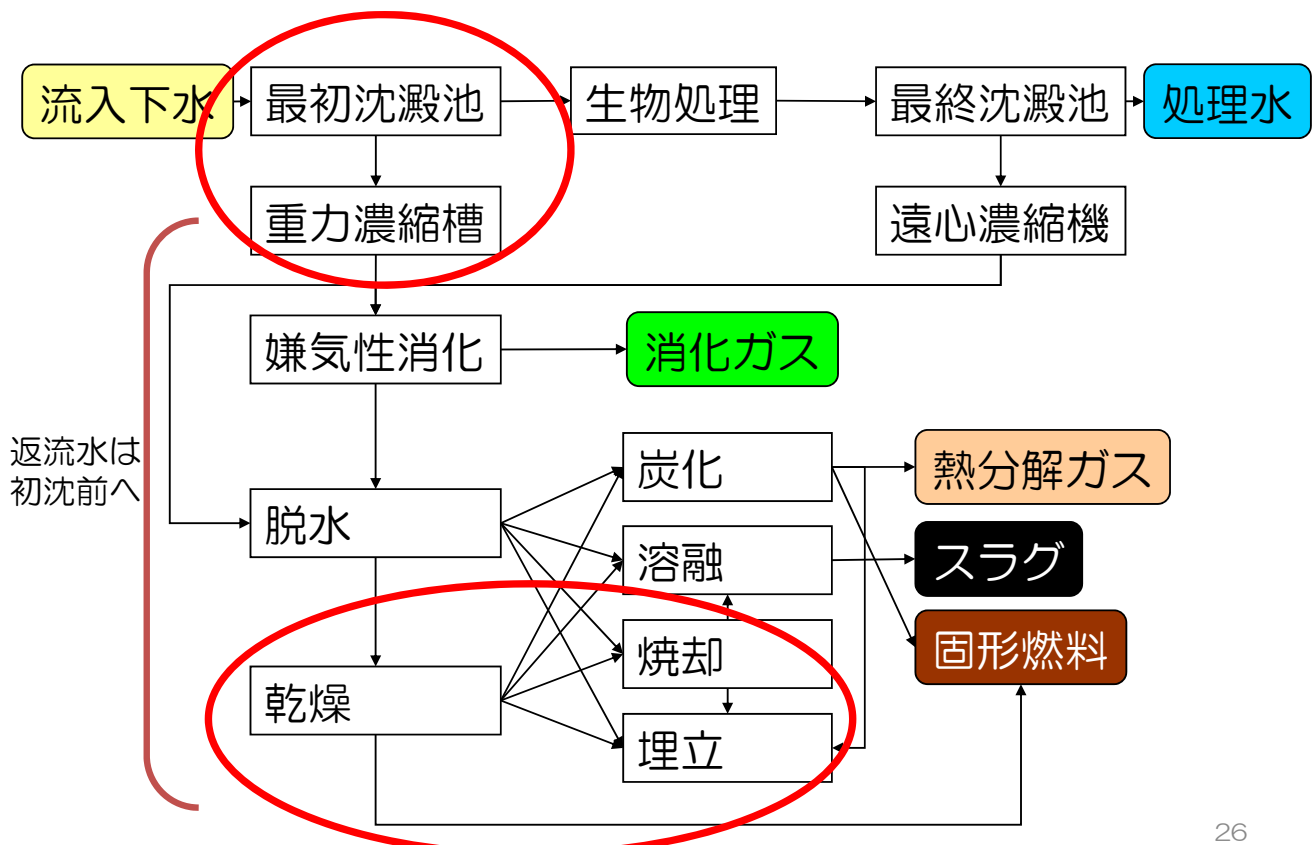
2013/01/11
研究会
東京

- 汚泥は単純焼却よりも、汚泥中有機分の有効利用として、乾燥→燃料化 or 緑農地利用が見直されつつある。
- 汚泥中には、本来ヒ素等の有害重金属が含まれることがあり、有効利用品としての乾燥汚泥中の重金属の形態に関する情報が少ない。
- 特に、乾燥は通常300～800°Cの熱風でなされるが、これにより重金属の化学形態が変化し、重金属リスクが増大する可能性も否定できない。

研究の目的

- 汚泥中の重金属としてまずヒ素(As)に着目
- ① 乾燥汚泥中に含まれるヒ素の存在化学形態を把握
- ② 下水汚泥脱水ケーキが乾燥されるまでのヒ素の形態変化を連続的にとらえる。

下水処理場のフロー



用いた試料（脱水汚泥）

名前	消化	脱水	含水率 %	As濃度 (mg/kg-ds)
A-As	有り	BP	77.1	7,240
A	有り	BP	77.1	8.59
B-As	無し	83.5	4,560	
B	無し	BP	83.5	11.7

-Asは、各脱水汚泥に、 As_2O_3 、 As_2O_5 、 As_2S_3 を各Asとして等量添加した汚泥

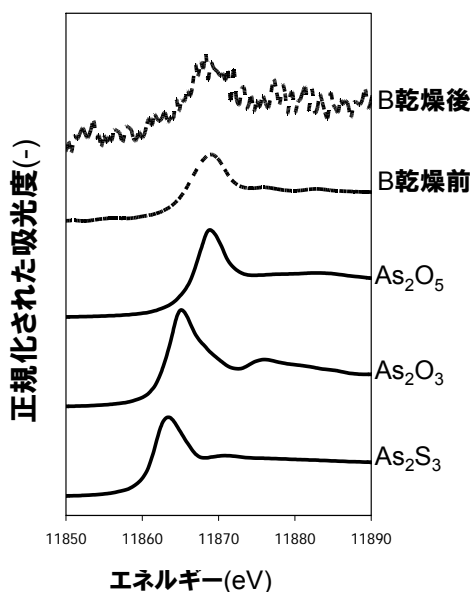
As-K XANES測定結果

13/01/11

一研究会

ター東京

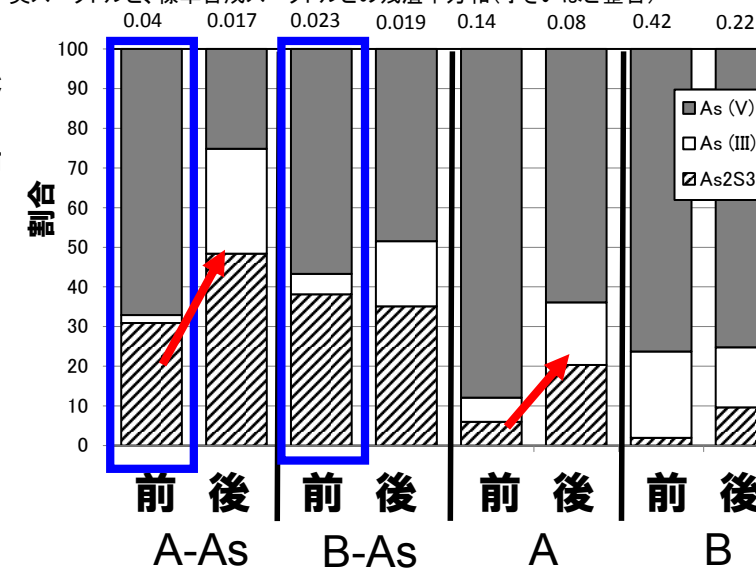
スペクトル例



LCF結果

数字は

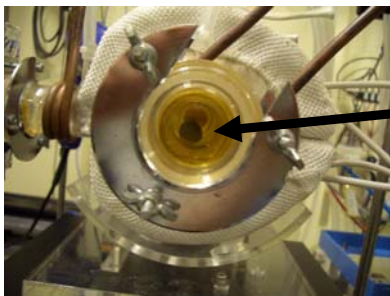
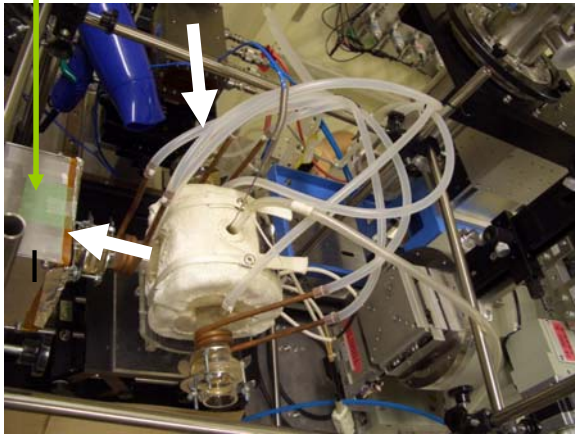
実スペクトルと、標準合成スペクトルとの残渣平方和(小さいほど整合)



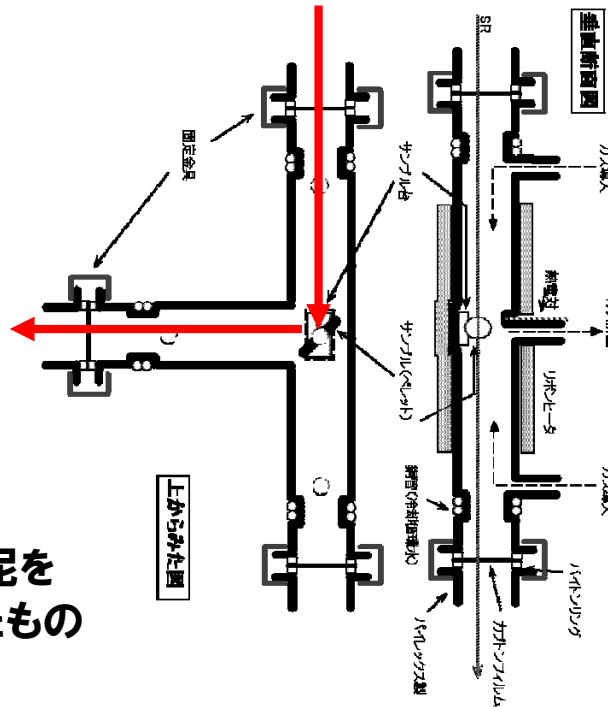
- A、B乾燥前パターンフィッティング結果より汚泥中のヒ素はAs(V)が多く、残りは、As(III)、As₂S₃と考えるのが妥当、(藤原ら、JFE技報、2006)とも概ね整合。
- 乾燥後に、As(III)およびAs₂S₃の割合が増加する傾向が見られる：汚泥Aで顕著

実験方法 (*in situ*-XAFS)

検出器 I₀



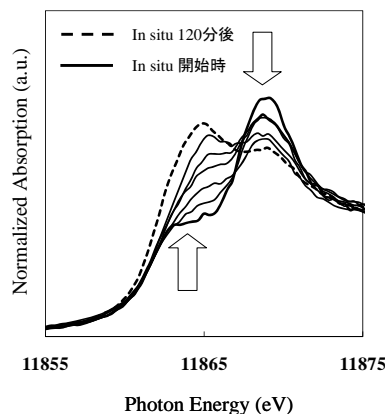
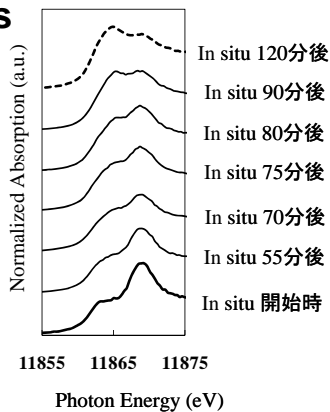
脱水汚泥を成形したもの



120°C、Air:50ml/minで汚泥を乾燥させつつ、スペクトルの時間変化を追う。約150minまで。

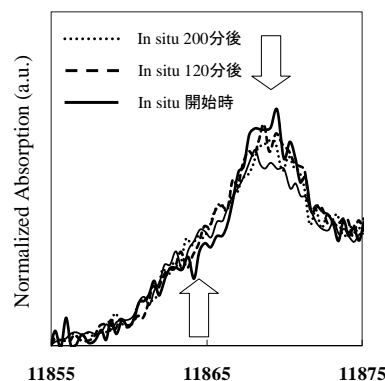
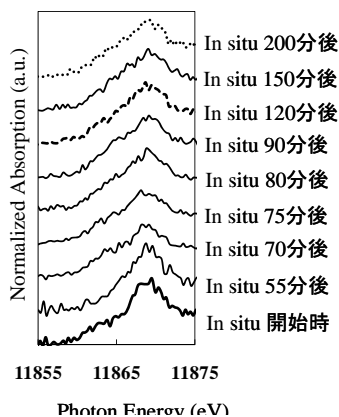
in-situ XAFS測定 (汚泥Aスペクトル)

A-As



As添加系(A-As)
実験開始70min頃から、11,865eV付近のピークが上昇、11,871eV付近のピークが減少

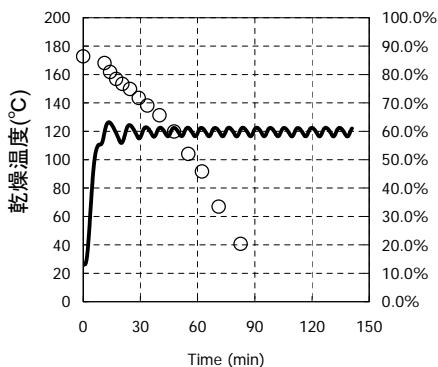
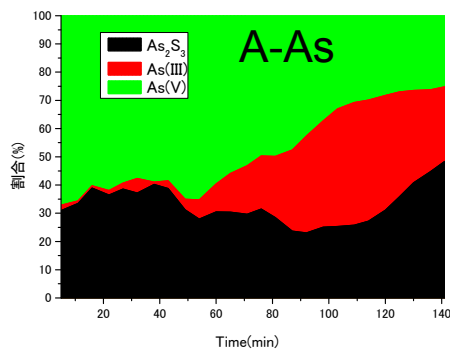
A



As無添加系(A)
添加系ほど顕著ではないが、同様の傾向がわずかに見られた。

乾燥によりAs(V)
→As(III)、As₂S₃
となる可能性。

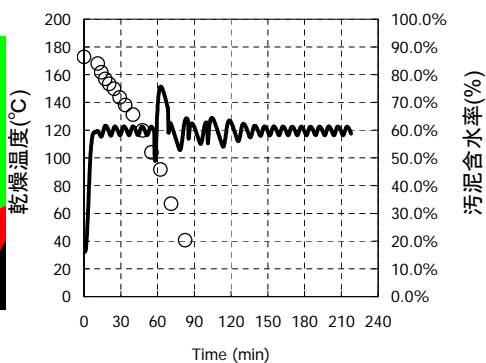
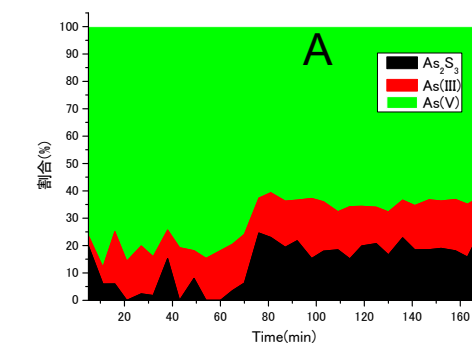
結果 (in-situ XAFS測定: 汚泥A)



・120°C加熱にともない、55~70分後からAs(V)の一部がAs₂S₃、As(III)に還元、硫化されている傾向

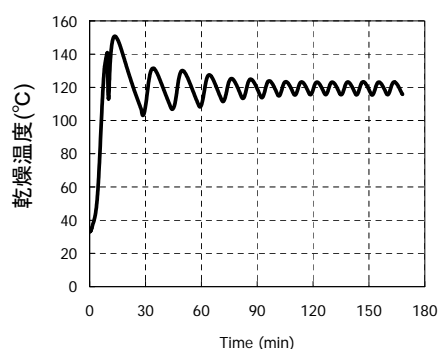
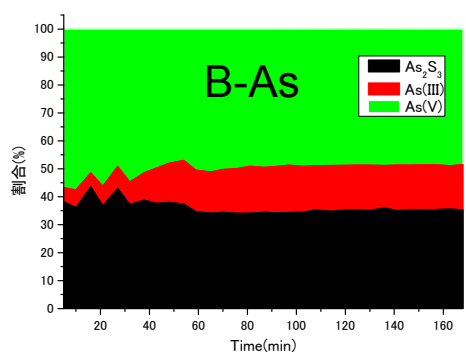
・この際の試料の含水率は30~50%と予想され、元々の汚泥に含まれていた水分の80~90%が蒸発されている状態

→純粋なAs₂O₅は、約300°Cで熱分解し、As₂O₃に還元される(※)、汚泥中に存在するAs₂O₅は、より低温で還元されることが示唆された。



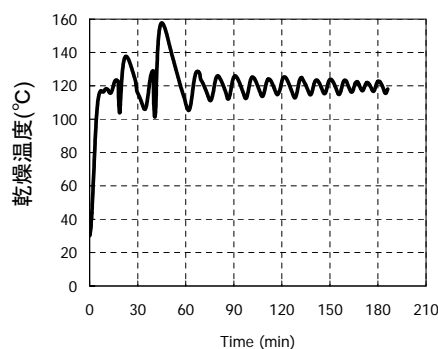
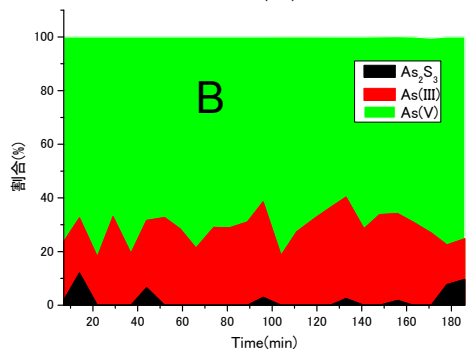
※Martin Jansen: Crystal Structure of As₂O₅, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16(5), pp.314-315 1977.

結果 (in-situ XAFS測定: 汚泥B)



嫌気性消化を經過していないAに比較して、ヒ素の形態変化は顕著ではない。

添加系でわずかにAs(III)が増加する傾向。



嫌気性消化の有無でこのような差が現れる原因としては、Asの還元、硫化に汚泥中の有機分あるいは硫黄分などの共存物質の影響が考えられた。

まとめ

- 脱水汚泥のXAFS分析により、下水汚泥中のヒ素は、主に As_2O_5 、 As_2O_3 、 As_2S_3 の状態が存在することが確認され、既に報告されている傾向とも合致した。
- 汚泥中に含まれる As_2O_5 は、乾燥により、 As_2S_3 へ還元・硫化、あるいはより毒性の高い As_2O_3 に還元されることが示され、それは、汚泥中の水分が80%以上脱水された後に開始することが予想された。この傾向は、嫌気性消化を行っていない汚泥で顕著であった。
- 純粋な As_2O_5 は、約 300°C で熱分解し、 As_2O_3 に還元されることが知られているが、汚泥中に存在する As_2O_5 は、より低温： 120°C で還元されることが示唆された。この原因としては、汚泥中の有機分あるいは硫黄などの共存物質の影響が考えられた。

- 研究背景など(下水汚泥とは?)
- XAFSによる汚泥中Feとリンの化合形態の推定
- XAFSによる汚泥乾燥時のAs化合物の形態変化
- XAFSによる汚泥焼却灰中のAsおよびSeの挙動

汚泥中の有害金属

- 汚泥は、産業廃棄物である。
- 有害金属が含有（As、Seなど）
- 汚泥の農業利用（土壌還元）
 - 土壌中の重金属濃度増加
 - 複合汚染
 - 作物種間差
 - 重金属形態

日本の土壌溶出基準

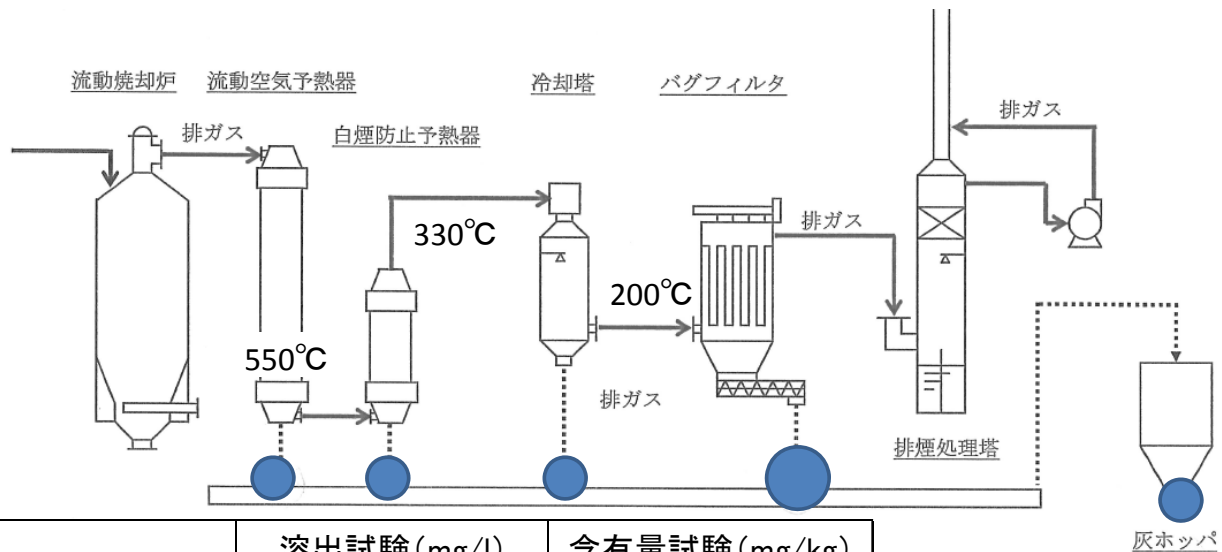
	Unit	Recycle Material	Landfill
Cr(VI)	mg/L	0.05	1.5
As	mg/L	0.01	0.3
Se	mg/L	0.01	0.3

- 焼却灰の建設資材利用
 - リサイクルの基準を満たす必要
 - 溶出傾向は存在状態に依存する
 - 処理プロセス内の挙動

有害金属の存在状態を知る必要がある

11
 会
 京

汚泥焼却フローとヒ素、セレンの分配



	溶出試験 (mg/l)		含有量試験 (mg/kg)	
	As	Se	As	Se
流動空気予熱器	0.02	<0.01	7.8	<0.5
白煙防止予熱器	0.07	0.02	17	0.6
冷却塔	0.27	0.25	54	8.8
バグフィルタ	0.24	0.27	63	9.2
焼却灰のみ	0.12	0.04	34	6.2
焼却灰+石灰	<0.01	0.04	31	4.3

埋立処分
 の基準
 0.3mg/L

石灰による
 不溶化

溶出試験の詳細なデータ

4号炉焼却灰(バグフィルター回収灰)消石灰混合

	溶出試験 (mg/l)		含有量試験 (mg/kg)	
	As	Se	As	Se
7 焼却灰のみ	0.12	0.04	34	6.2
11 焼却灰+30%石灰スラリー	<0.01	0.04	38	6.5
8 焼却灰+石灰10kg	<0.01	0.04	31	4.3
9 焼却灰+石灰20kg	<0.01	0.05	27	5.0
10 焼却灰+石灰30kg	<0.01	0.03	34	5.1

※5/6実験結果

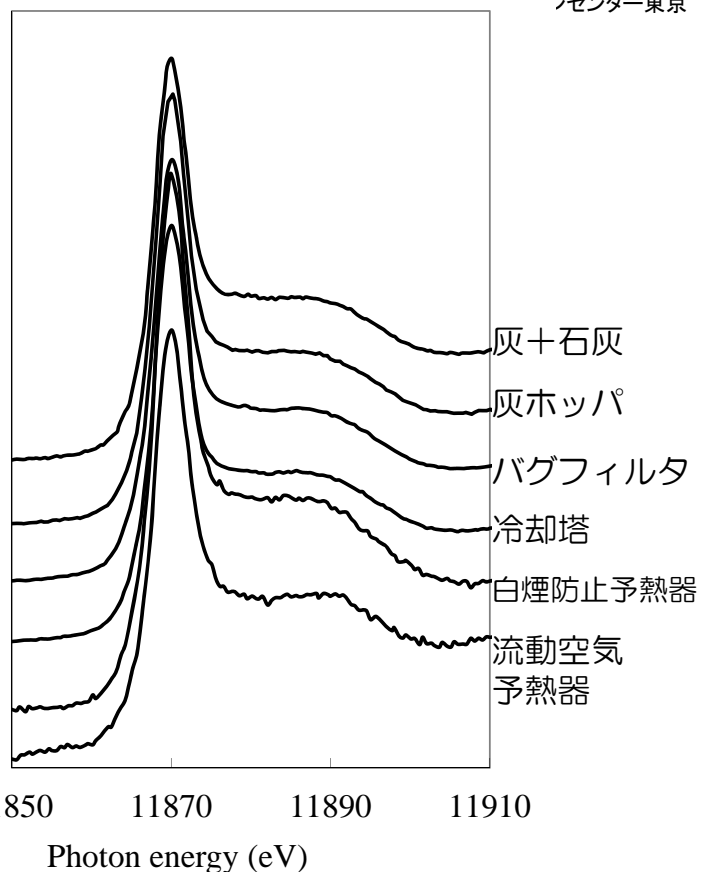
3・4号炉焼却灰(各工程からの回収灰)

	溶出試験 (mg/l)		含有量試験 (mg/kg)		
	As	Se	As	Se	
1 3号炉	灰分離器	0.07	<0.01	21	<0.5
	バグフィルタ	0.50	0.30	93	9.0
3 4号炉	流動空気予熱器	0.02	<0.01	7.8	<0.5
4 4号炉	白煙防止予熱器	0.07	0.02	17	0.6
5 4号炉	冷却塔	0.27	0.25	54	8.8
6 4号炉	バグフィルタ	0.24	0.27	63	9.2

各ポイントの灰中As

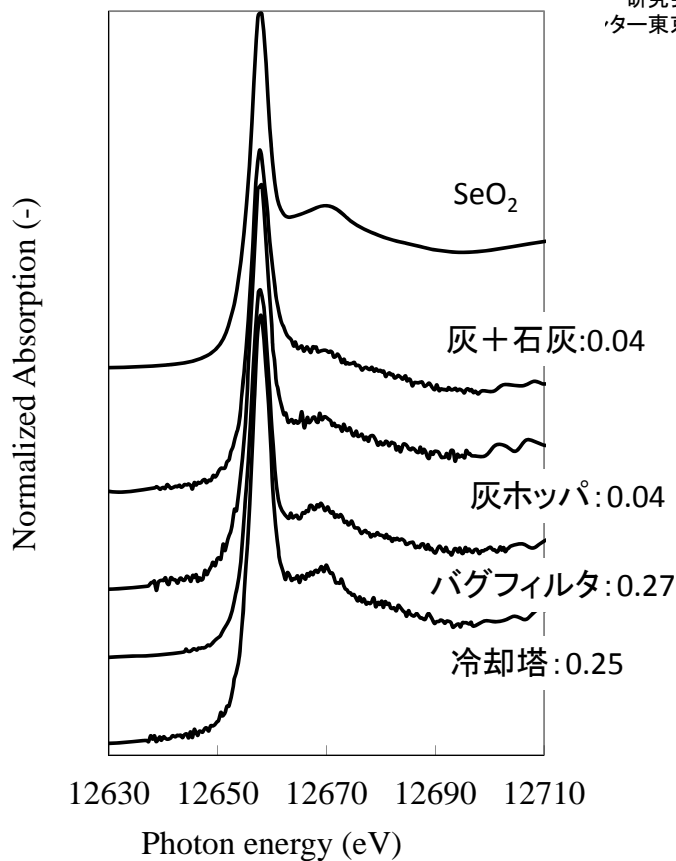
- 灰中のヒ素化合物はすべて、5価の化合物
- 白煙防止予熱器で捕集された灰のみ、ややスペクトルが異なる。
- 灰ホッパの灰 (0.12) と灰+石灰 (<0.01) では、ほとんどスペクトルは変わらない。pH変化などの他の要因？

Normalized Absorption (-)



各ポイントの灰中Se

- 灰中のセレン化合物はすべて、4価の化合物
- 冷却塔およびバグフィルタで捕集されているSeはより、 SeO_2 と類似
- 灰ホツパおよび灰+石灰と、冷却塔およびバグフィルタでは、ショルダーピークの部分異なる。溶出量と対応あり。



追加分析サンプル

Sample	Furnace	Dust collector	Wastewater collection	Coagulant at dewatering
A	FB	ESP	combined	organic polymer
B	FB	ESP	separate	organic polymer
C	FB	ESP	combined	organic polymer
D	FB	ESP	combined	$\text{FeCl}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$
E	FB	ESP	combined	organic polymer
F	*		separate	organic polymer

FB:Fluidized bed incinerator, ESP:Electrostatic precipitator

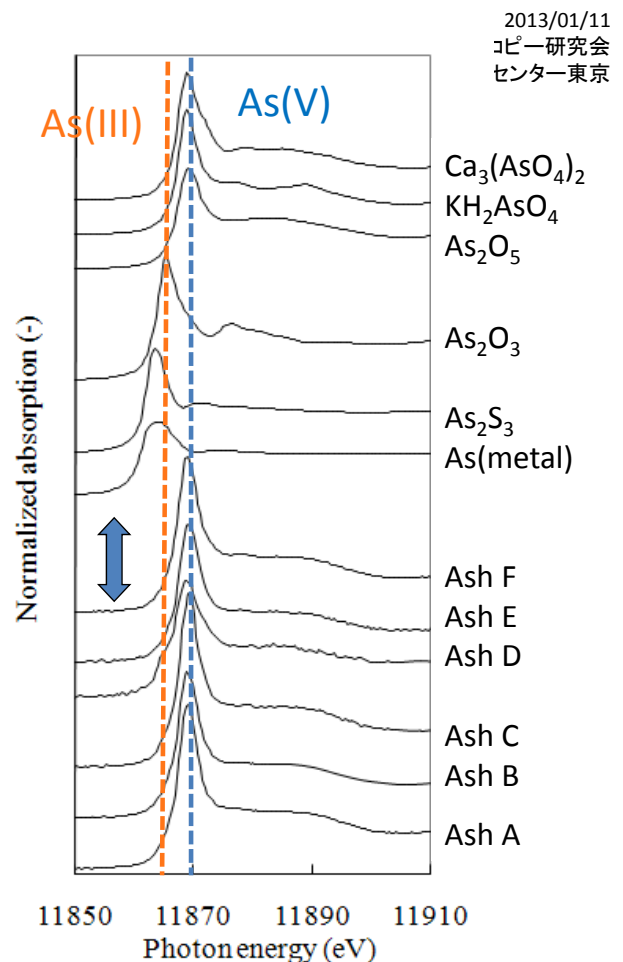
*: 初枕汚泥と余剰汚泥を乾燥後、1:1で混合し、実験炉で 600°C 1時間で焼却して作成。

灰・汚泥の組成

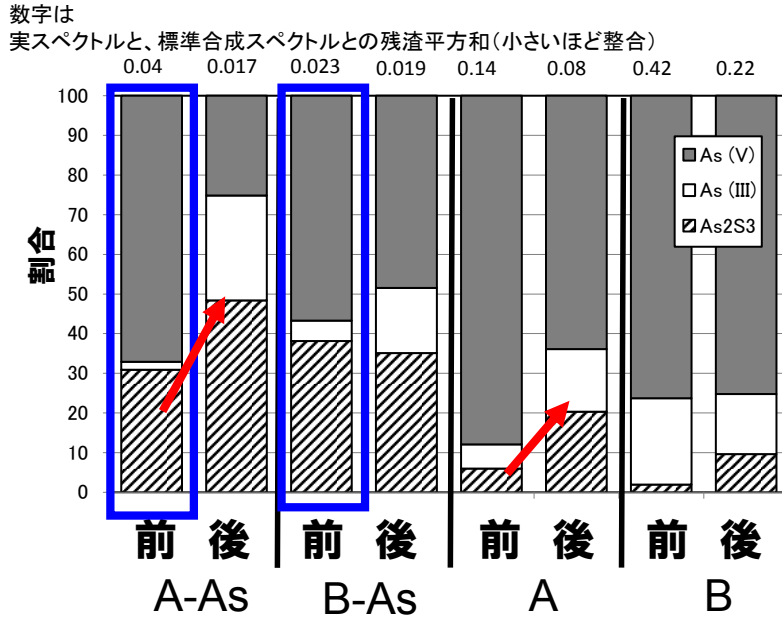
Element	Unit (dry basis)	Ash					Primary	Excess
		Ash A	Ash B	Ash C	Ash D	Ash E	sludge F	sludge F
O	%	49	43	47	29	45	-	-
Si	%	9.9	10	13	11	8.3	-	-
Al	%	6.6	6.5	8.4	5.2	5.6	-	-
Ca	%	5.4	6.2	3.7	29	9.2	1.2	0.8
Fe	%	4.6	11	9.7	6.5	5.3	0.4	0.4
P	%	13	12	7.0	3.7	10	-	-
K	%	1.9	3.8	3.7	0.94	1.3	-	-
Na	%	1.1	0.62	1.3	0.27	1.3	-	-
Mg	%	3.4	2.3	1.7	1.2	1.6	-	-
Ti	%	0.50	0.51	0.67	0.29	2.0	-	-
S	%	0.29	0.40	0.22	1.3	0.49	0.74	0.70
Zn	%	0.12	1.1	0.14	0.13	1.2	0.32	0.32
Cu	%	0.25	0.29	0.25	0.060	1.1	0.32	0.32
Cr	mg/kg	140	190	1600	370	8500	1300	1300
As	mg/kg	23	18	23	28	21	<5	<5
Se	mg/kg	3.5	2.1	5.8	5.0	8.5	<5	<5

灰中のヒ素

- スペクトルのピーク位置は酸化状態および結合している元素に強く影響を受ける。
- すべてのサンプルで、主なAs化合物は5価の化合物である。
- C灰・D灰においては、やや低エネルギー側にショルダーピークが現れる。
- 3価化合物の割合は15%以下



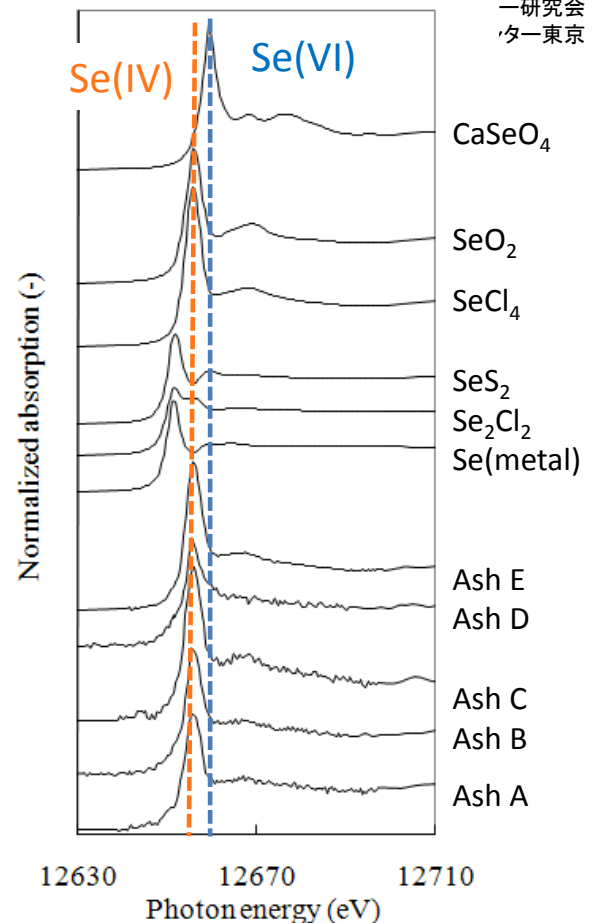
汚泥中のヒ素の状態



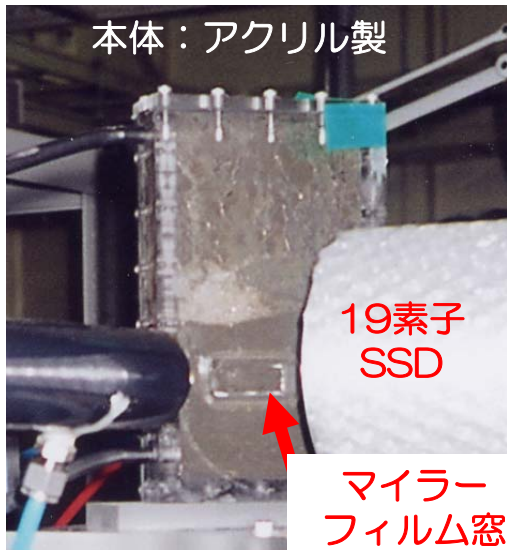
- A、B乾燥前パターンフィッティング結果より汚泥中のヒ素はAs(V)が多く、残りは、As(III)、As₂S₃と考えるのが妥当、(藤原ら、JFE技報、2006とも概ね整合)
- 乾燥汚泥を焼却することにより、完全に5価に変化した。

灰中のセレン

- 灰中のセレン化合物はすべて、4価の化合物
- D灰のみ、ピークの高さがやや低く、幅広で、少し異なった状態のSe化合物が混合している可能性あり。
- D灰のみ無機凝集剤を用いている施設からのサンプルであり、その影響の可能性もあり？

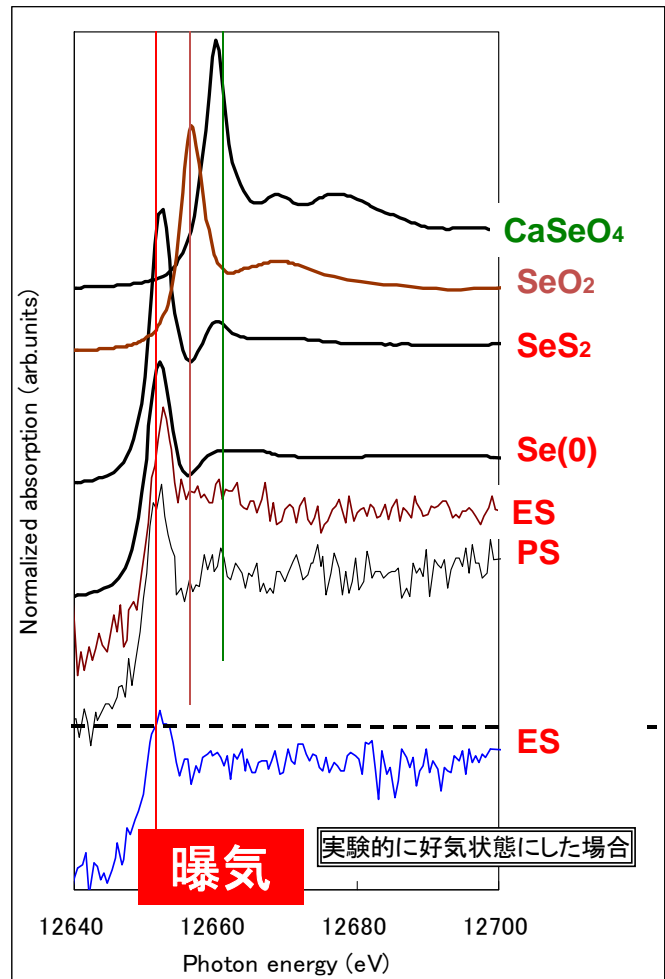


汚泥中のセレン



- 汚泥中のSeは、 SeS_2 あるいは Se
- 曝気により変化なし

JFE エンジニアリング発表資料
SPring-8環境評価研究会(2004)



まとめ

2013/01/11
X線スペクトロスコピー研究会
キャンパス・イノベーションセンター東京

- 極めて微量元素の化学状態を同定可能（数百ppb \sim ）。ただし、元素による。
- 下水汚泥焼却灰中のヒ素は、主に5価の化合物。一部のサンプルで3価の化合物が15%以下で含まれることがわかった。汚泥中のヒ素は3価の化合物で、乾燥中に5価に一部が変化することがわかった。焼却灰の石灰による不溶化は、形態を変化させているわけではないことがわかった。
- 下水汚泥焼却灰中のセレンは、主に4価の化合物。脱水時に添加される凝集剤（Ca系）により、ややスペクトルが変化することがわかった。スペクトル変化が溶出性に対応があると考えられた。
- 今後の課題としては、溶出との対応関係について詳細に調査、不溶化処理方法の確立、起源推定？

おわりに

- 汚泥中の元素を資源と見た場合の回収方法の検討、有害元素と見た場合の安定化方法の検討する上で、元素の化学形態を明らかにするためのXAFSは有効な手法
- 現在：本発表でのリン回収、As、Seの挙動について研究を進めつつ、最近の話題としては汚泥を熱処理した場合の、Auの挙動、放射性物質としてのCsの挙動を評価している。

謝辞

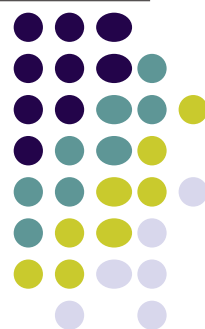
- SPring-8課題番号：2002A0239-NX-np, 2002B0290-NX-np, 2003A0035-NX-np, 2005B0258-NX-np, 2006A1121-NX-np, 2007A1206-NX-np, 2010A1372-NX-np, 2011A1235-NX-np,
- Photon Factory課題番号：2009 G044
- 京都大学：塩田憲司、藤森崇、加藤文隆（新田鉄住金）、北小路博之（デンソー）、中村高陽
- JFEスチール：名越正泰、河野崇史
- JFEエンジニアリング：中原啓介、藤原茂樹
- JASRI：宇留賀朋哉、加藤和男、新田清文
- 徳島大学：山本孝



X線スペクトロスコピー利用研究会

XAFSを用いた圧電材料・太陽電池材料 の構造に関する研究

東京大学大学院理学系研究科
山添誠司



アウトライン



時分割XAFSを用いた非鉛圧電材料の合成過程の解明

1. 改良固相法による KNbO_3 の低温合成機構の解明

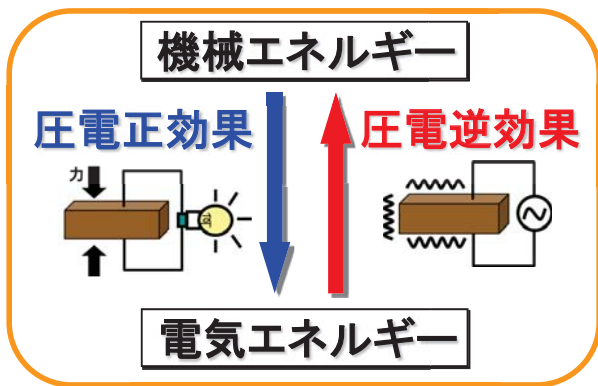
XAFSを用いた化合物太陽電池材料の構造解明

2. CuInSe_2 化合物太陽電池材料のCu欠陥構造の解明
3. 深さ分解XAFSを用いた $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 太陽電池薄膜の構造の解明

非鉛圧電材料の開発の必要性



圧電材料の基本機能



現在使用されている圧電材料

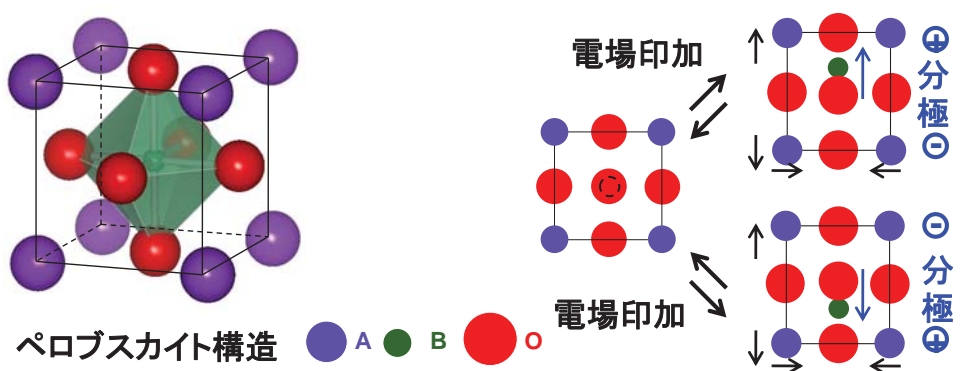
・**Pb**(Zr,Ti)O₃ (PZT)系

RoHS指令対象有害物質
Pb, Hg, Cd, Cr⁶⁺, PBB, PBDE



鉛を含まない圧電材料の開発が必要

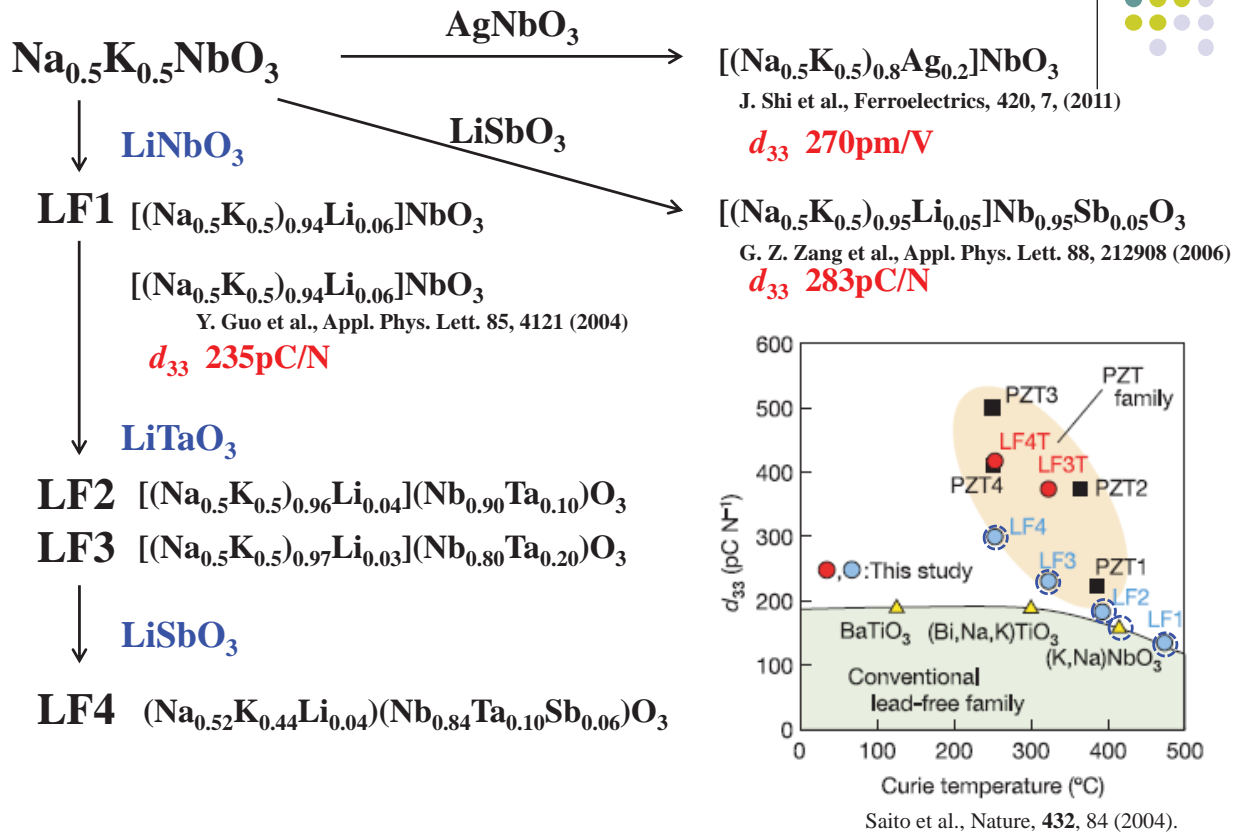
代表的なペロブスカイト型圧電材料



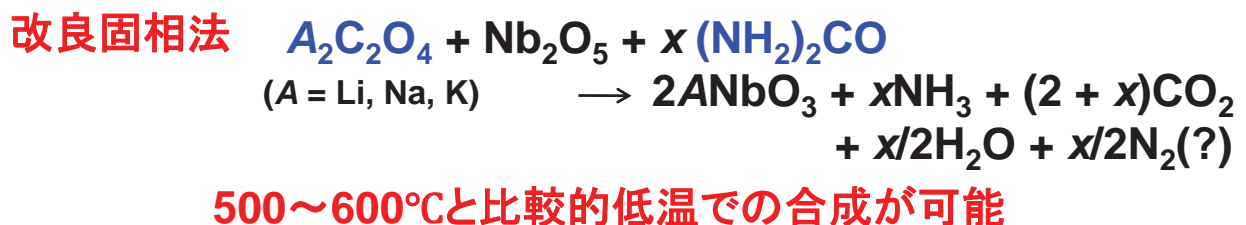
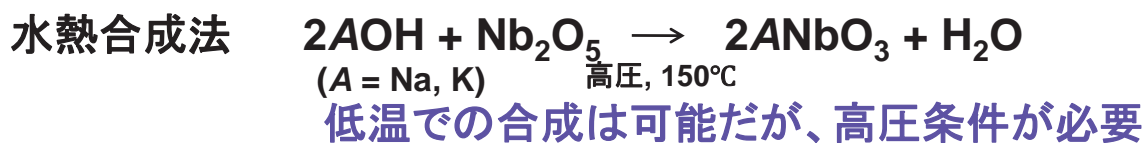
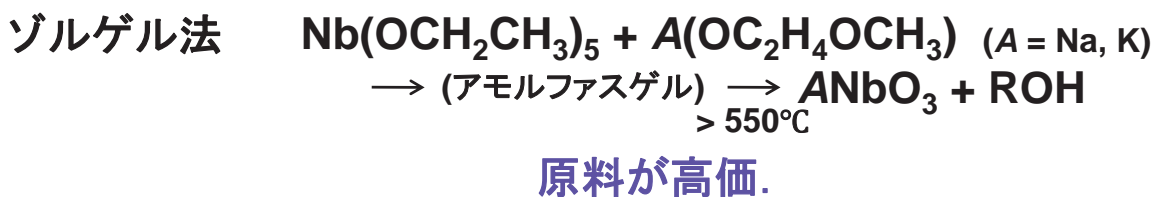
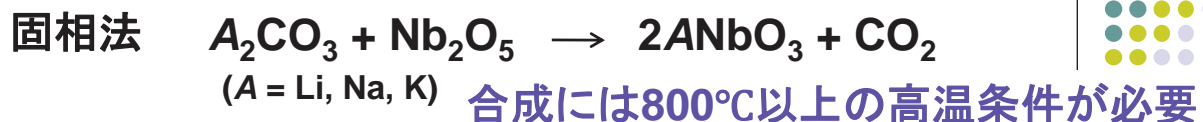
	d_{33} (pC/N)	T_c (°C)	問題点
PZT系	> 300	> 250	Pbが含まれる
BaTiO ₃	190	125	T_c が低い
BNT-BKT-BT系	100-250	約200	150°C以下に減極温度(T_d)が存在する
(Na _{0.5} K _{0.5})NbO ₃	80-160	420	アルカリ成分の揮発により焼結体の作製が困難

BNT: (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃, BKT: (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃, BT: BaTiO₃

ニオブ酸系非鉛圧電材料



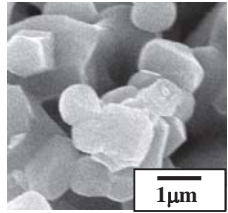
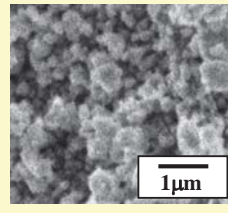
ニオブ酸系非鉛圧電材料の合成方法



固相法と改良固相法の違い



$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ の作製

	固相法	改良固相法
出発原料	K_2CO_3 Na_2CO_3 Nb_2O_5	$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ $Na_2C_2O_4$ Nb_2O_5 $CO(NH_2)_2$
仮焼温度	900°C	550°C
仮焼粉の粒径		

	固相法		改良固相法	
	KNN	KNN	KNN	KNN-Co*
Relative density [%]	< 80	89	92	92
ϵ_r	—	346	426	426
$\tan\delta$	—	0.04	0.03	0.03
k_p [%]	—	29	33	33
d_{33} [pC/N]	—	115	126	126

*焼結助剤0.03mol% Co_3O_4 を添加したKNN

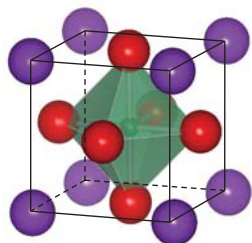
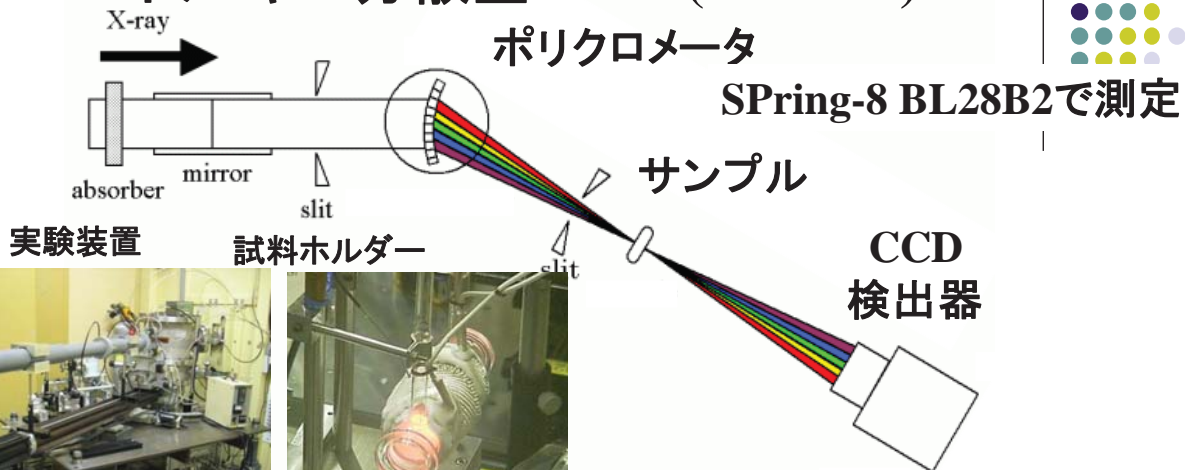
特徴

- 原料にシュウ酸塩と尿素を用いる。
- 固相法より低温で合成できる。
- 粒径の小さい粉末が得られる。

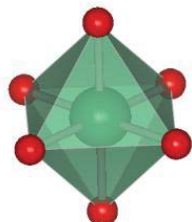
*M. Fukada and T. Wada, IEEE TUFFC 55, 988 (2008).

何故、改良固相法を用いると低温で合成が可能なのか？
尿素の役割は？

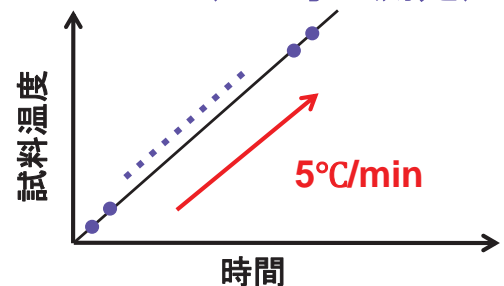
エネルギー分散型XAFS(DXAFS)



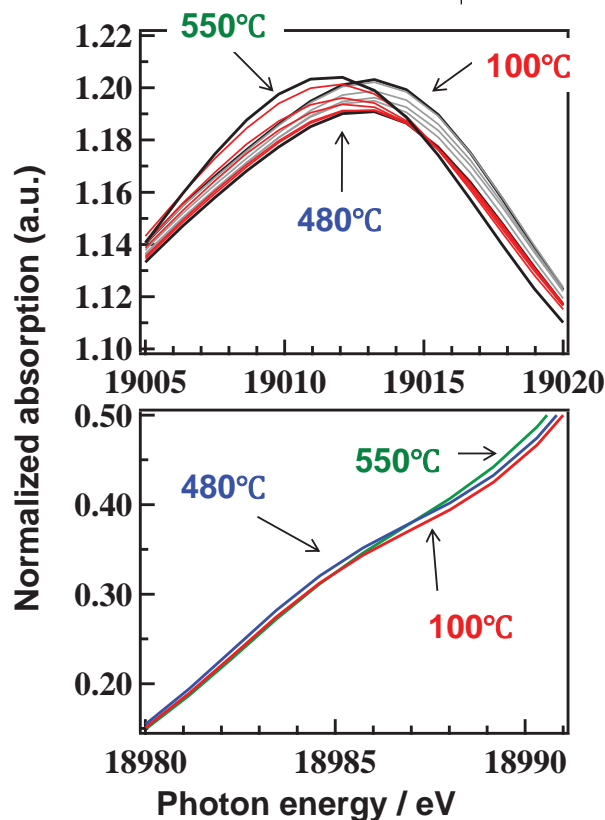
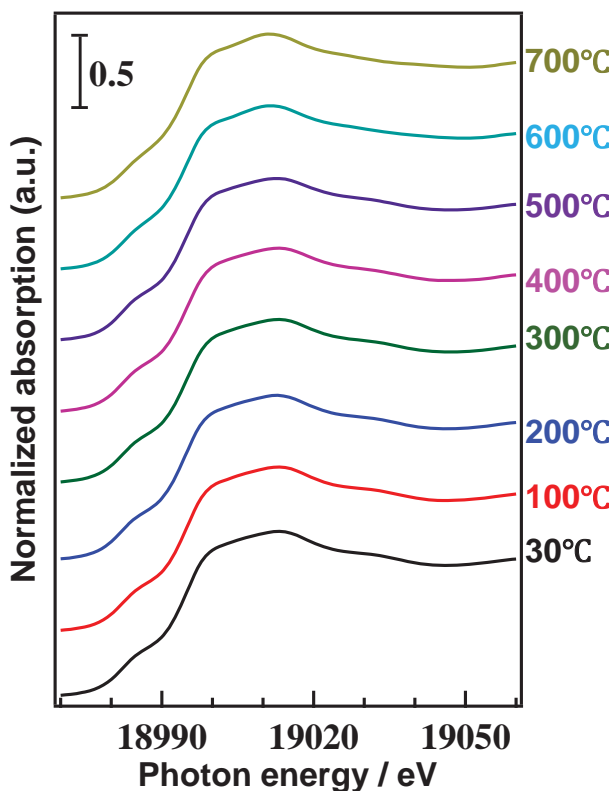
ペロブスカイト構造



NbO_6 ユニット

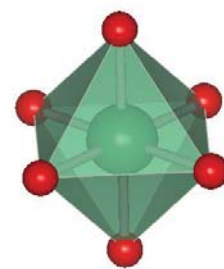
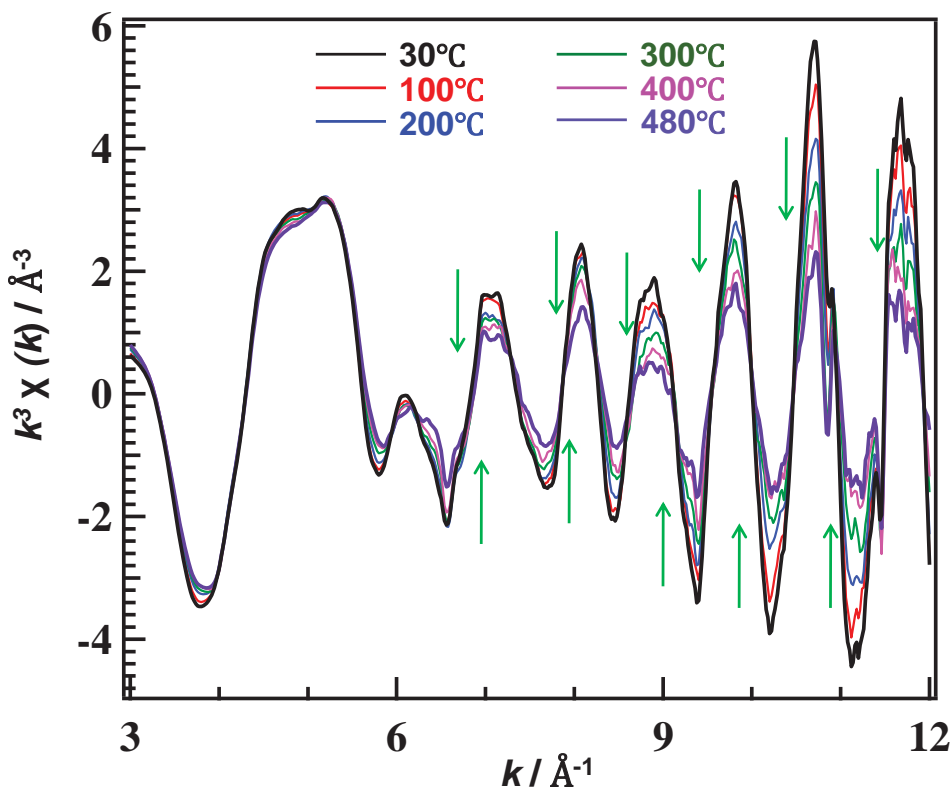


各温度で測定したNb-K殻XAFSスペクトル



480°CからNb原子近傍構造が変化

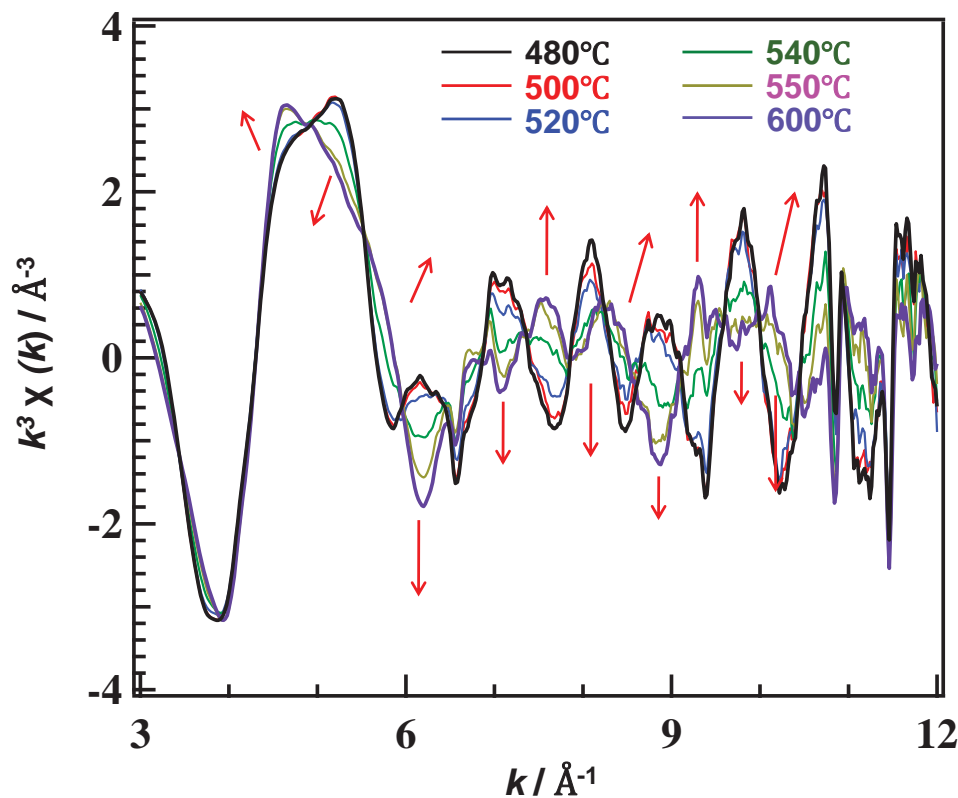
各温度で測定したNb-K殻EXAFS振動



熱による原子の振動が生じることでEXAFS振動強度が減少

480°CまではEXAFS振動が単純に減少(構造変化なし)

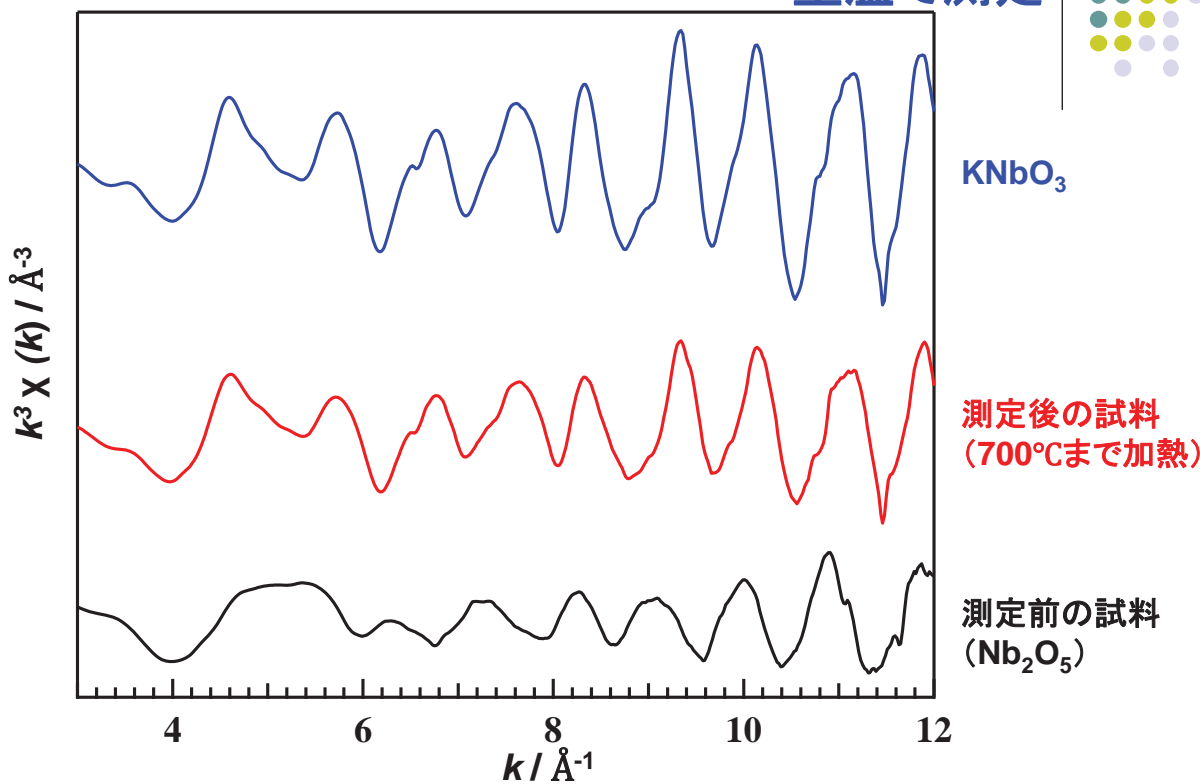
各温度で測定したNb-K殻EXAFS振動



500°CからEXAFS振動のパターンが大きく変化(構造変化)

DXAFS測定前後の試料の比較

室温で測定



加熱後の試料はペロブスカイト構造のKNbO₃

TG-DTA-MASS測定

示差熱・熱重量・重量分析



測定条件

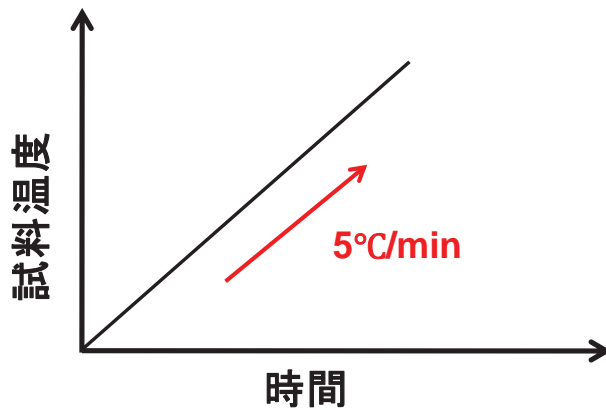
サンプル: 混合粉末
([K₂C₂O₄·H₂O]:[Nb₂O₅]:[尿素]=1:1:2)

平均昇温速度: 5°C/min 標準試料: α-Al₂O₃

最高温度: 800°C 試料容器: Pt浅皿

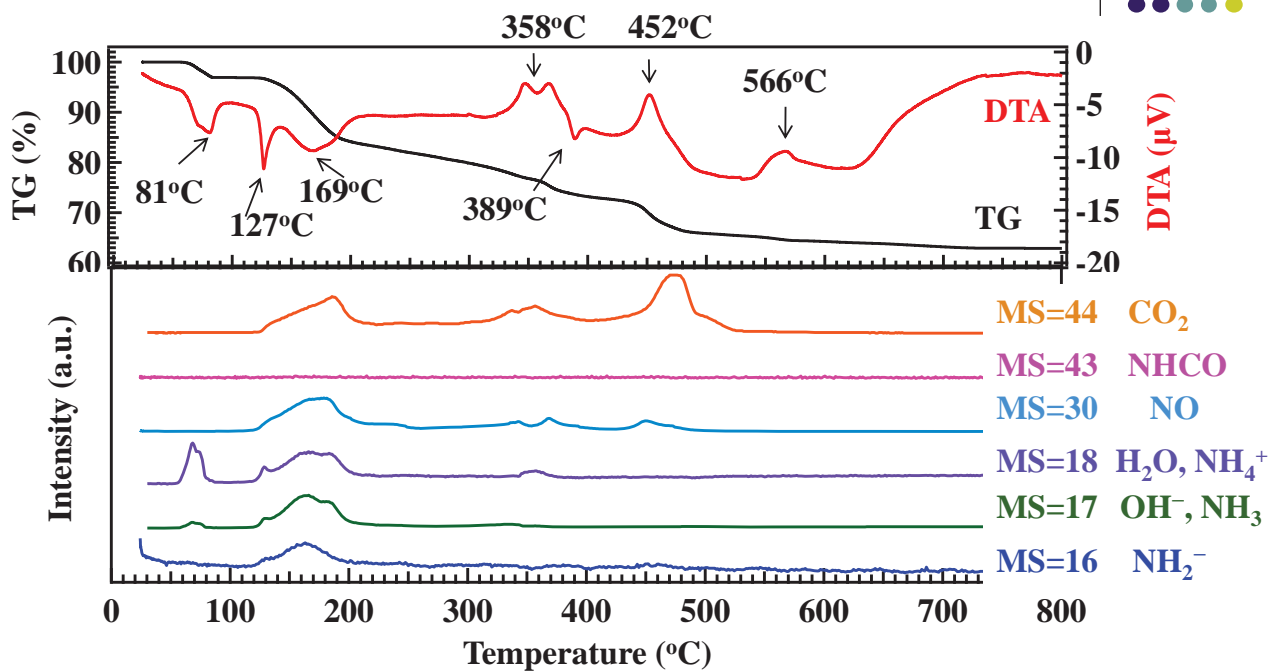
試料重量: 21.41mg 雰囲気: 20%O₂-N₂

ガス流量: 50ml/min

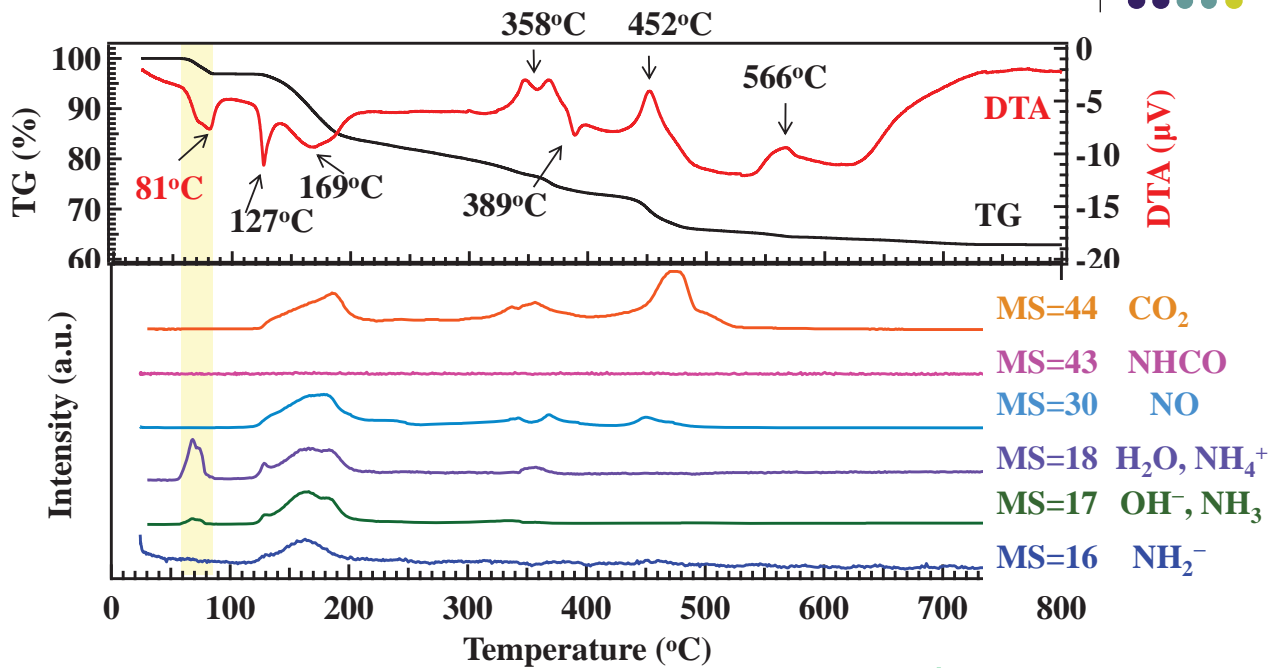


改良固相法反応中における
重量・熱量変化を測定

TG/DTA/MS測定結果



TG/DTA/MS測定結果

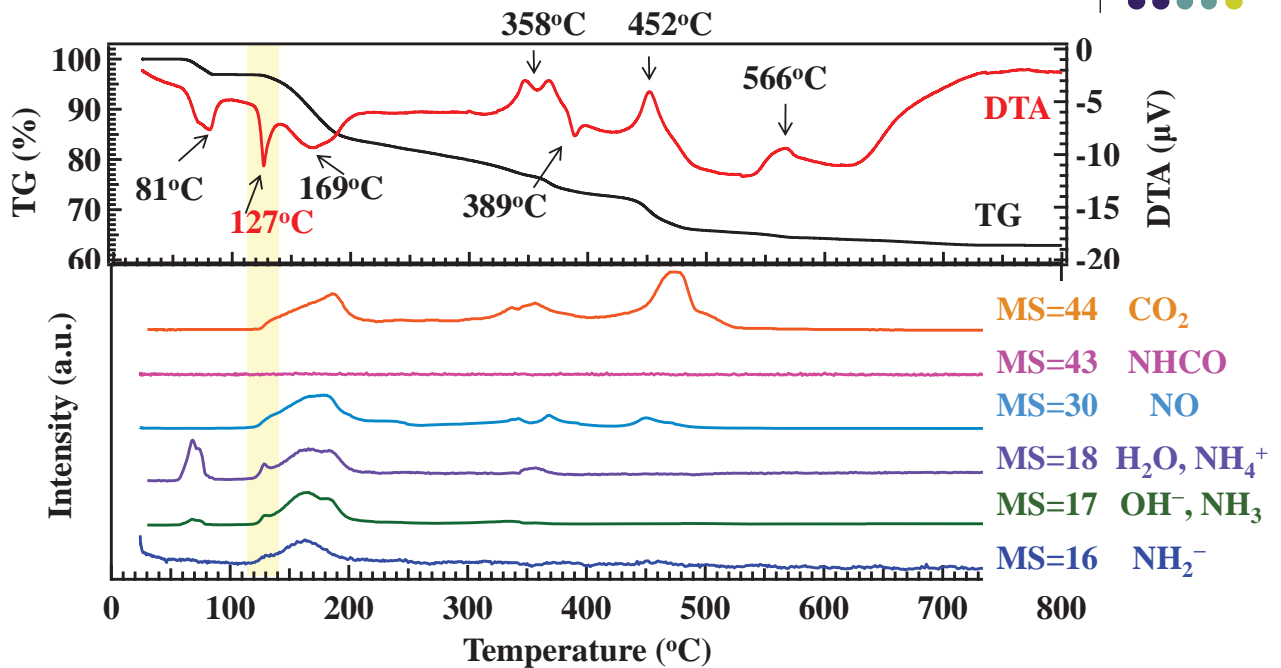


Weight loss: 0.66mg ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ の H_2O に相当)

$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ からの水和水の脱離



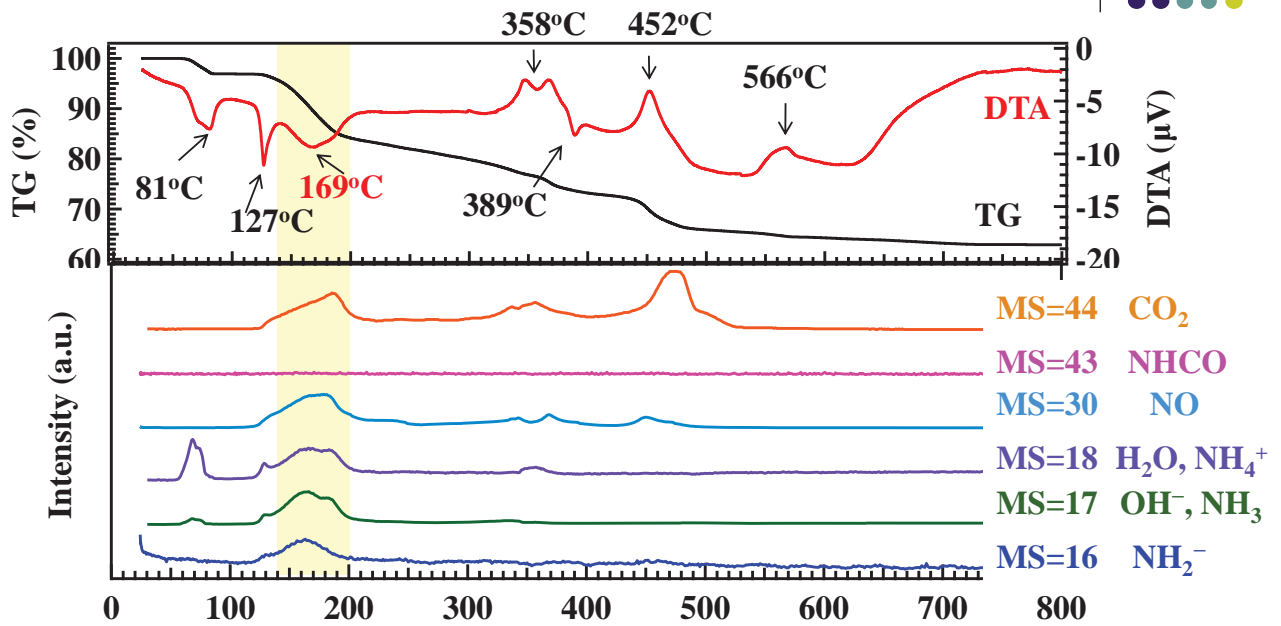
TG/DTA/MS測定結果



尿素の融解

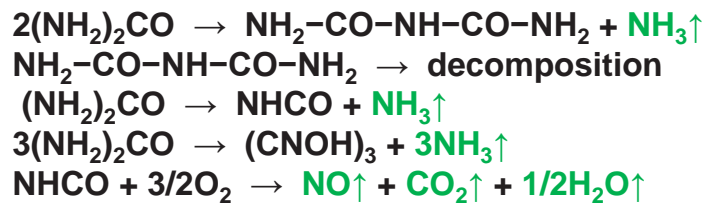


TG/DTA/MS測定結果

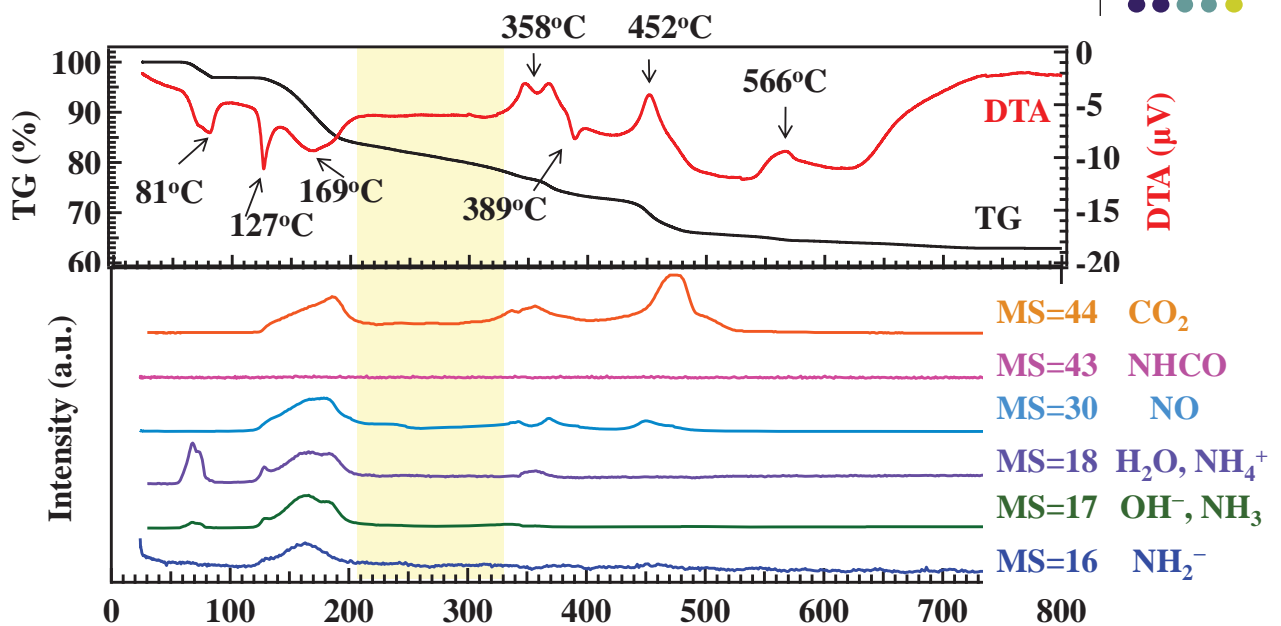


Weight loss: 2.62mg (尿素の58%に相当)

一部の尿素が分解



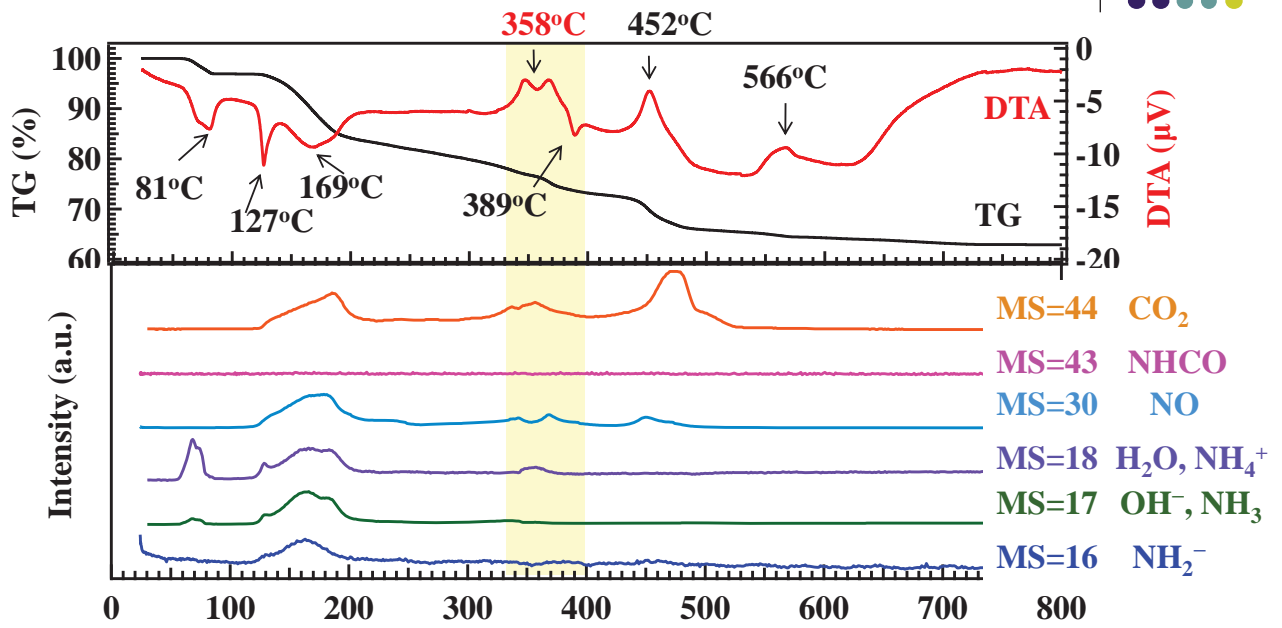
TG/DTA/MS測定結果



Weight loss: 1.66mg(尿素の37%に相当)

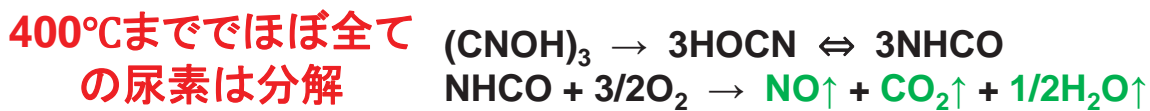


TG/DTA/MS測定結果

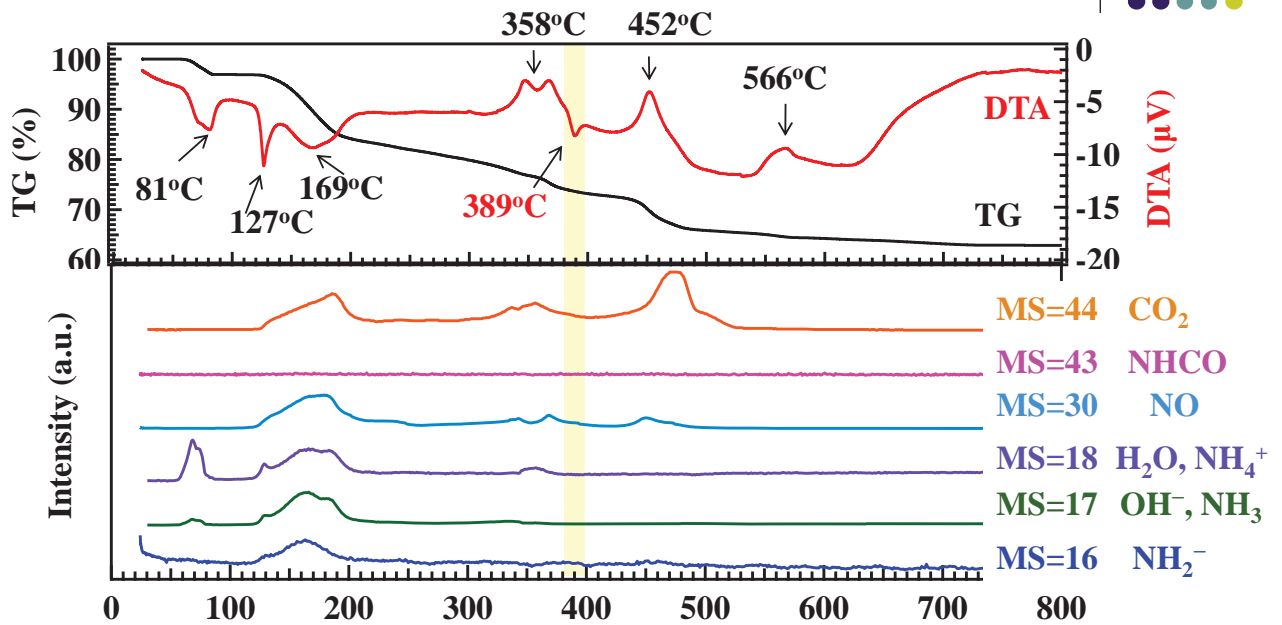


Weight loss: 0.58mg(尿素の13%に相当)

尿素から分解・生成した中間体の分解



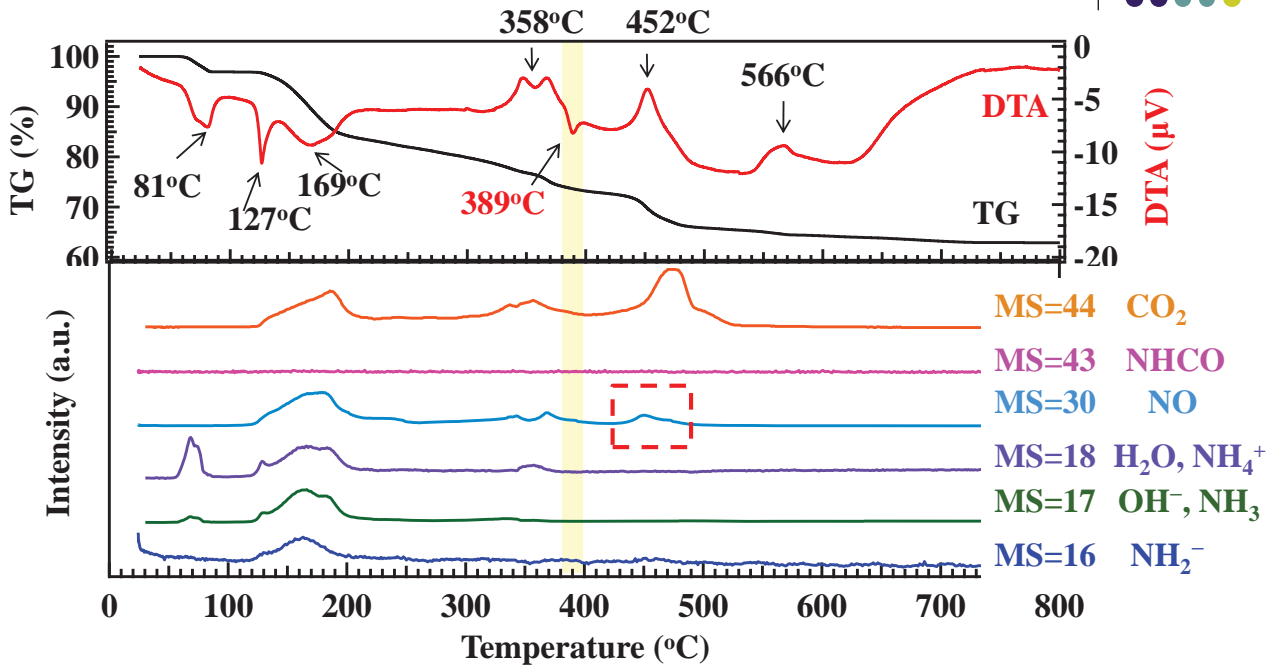
TG/DTA/MS測定結果



Weight loss: 0.58mg(尿素の13%に相当)



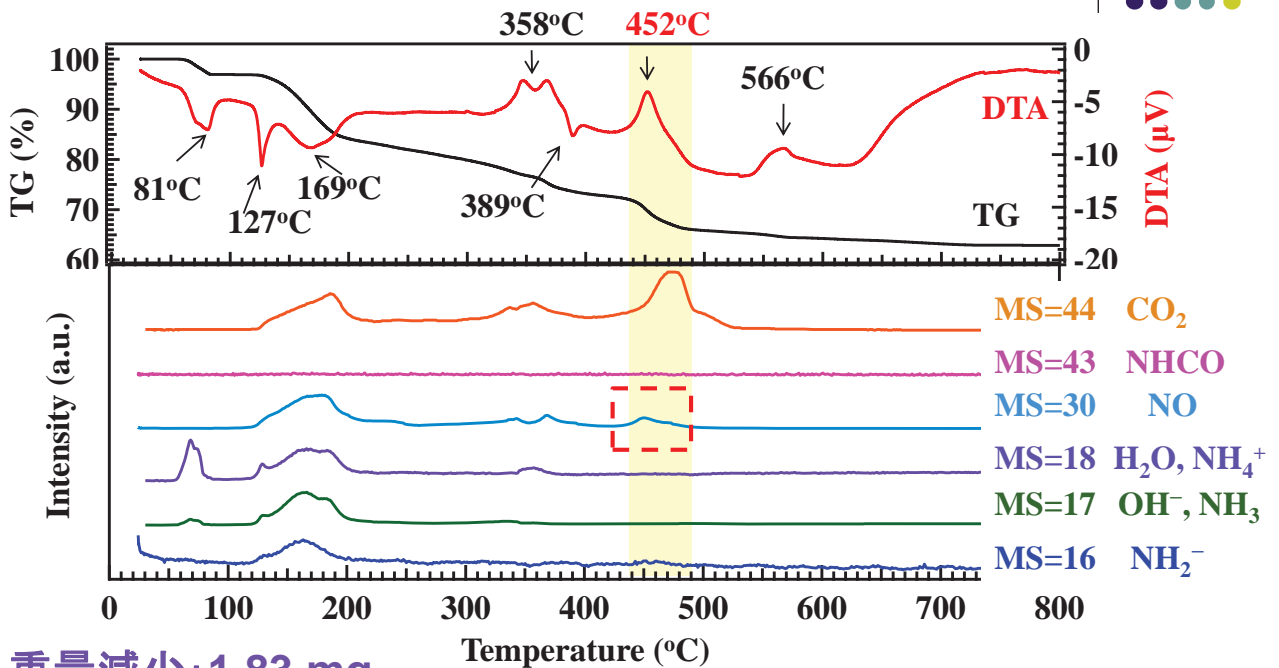
TG/DTA/MS測定結果



K₂C₂O₄の融解



TG/DTA/MS測定結果



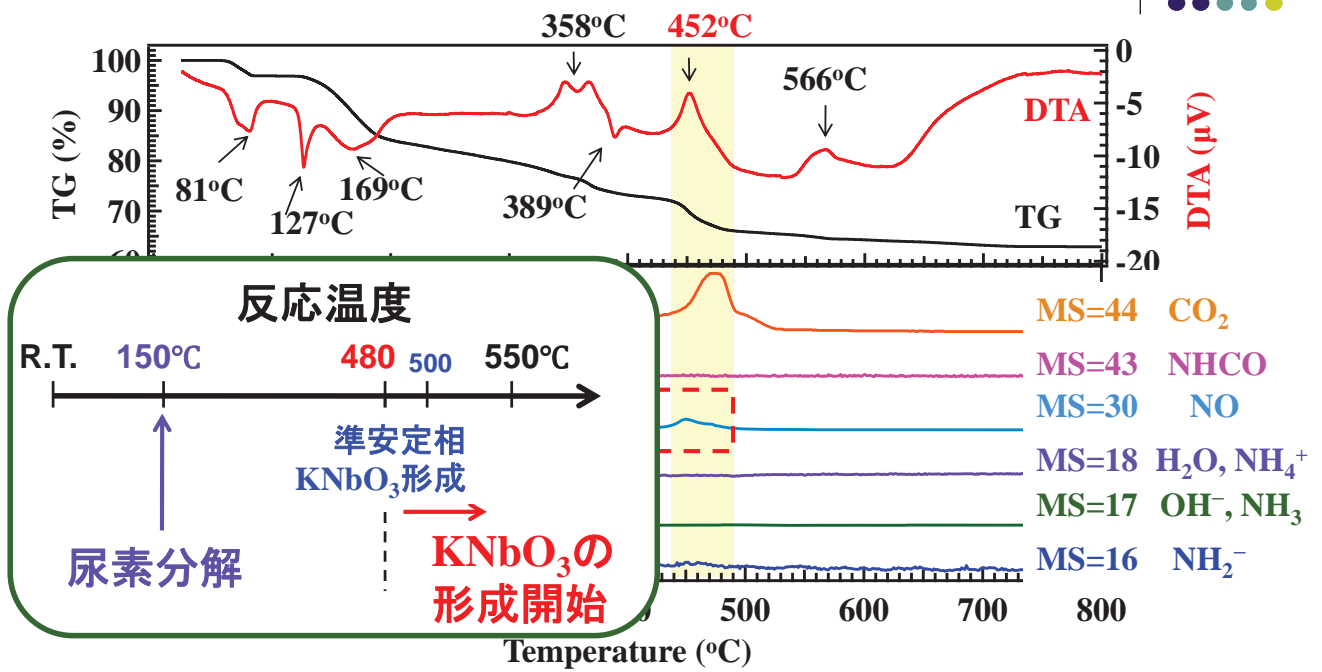
重量減少: 1.83 mg

K中間体の分解

K₂C₂O₄の分解温度が560°Cであることを考えると、尿素と反応することで低温で分解する



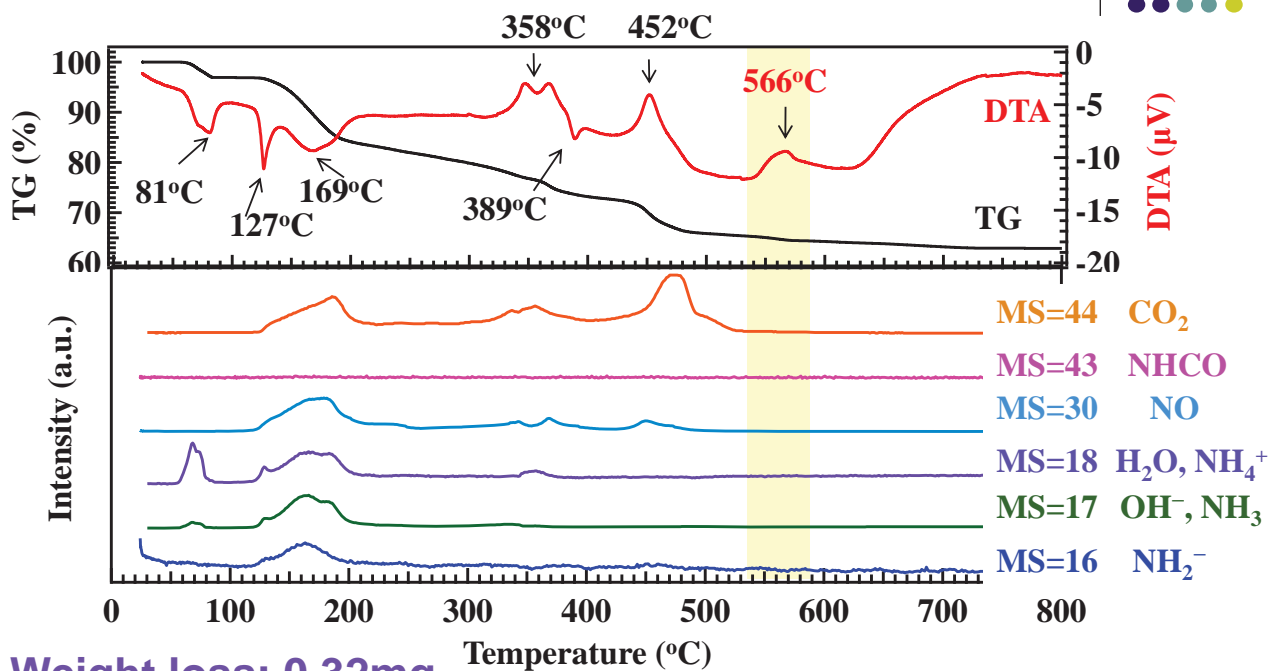
TG/DTA/MS測定結果



480-490°CからKNbO₃が形成



TG/DTA/MS測定結果

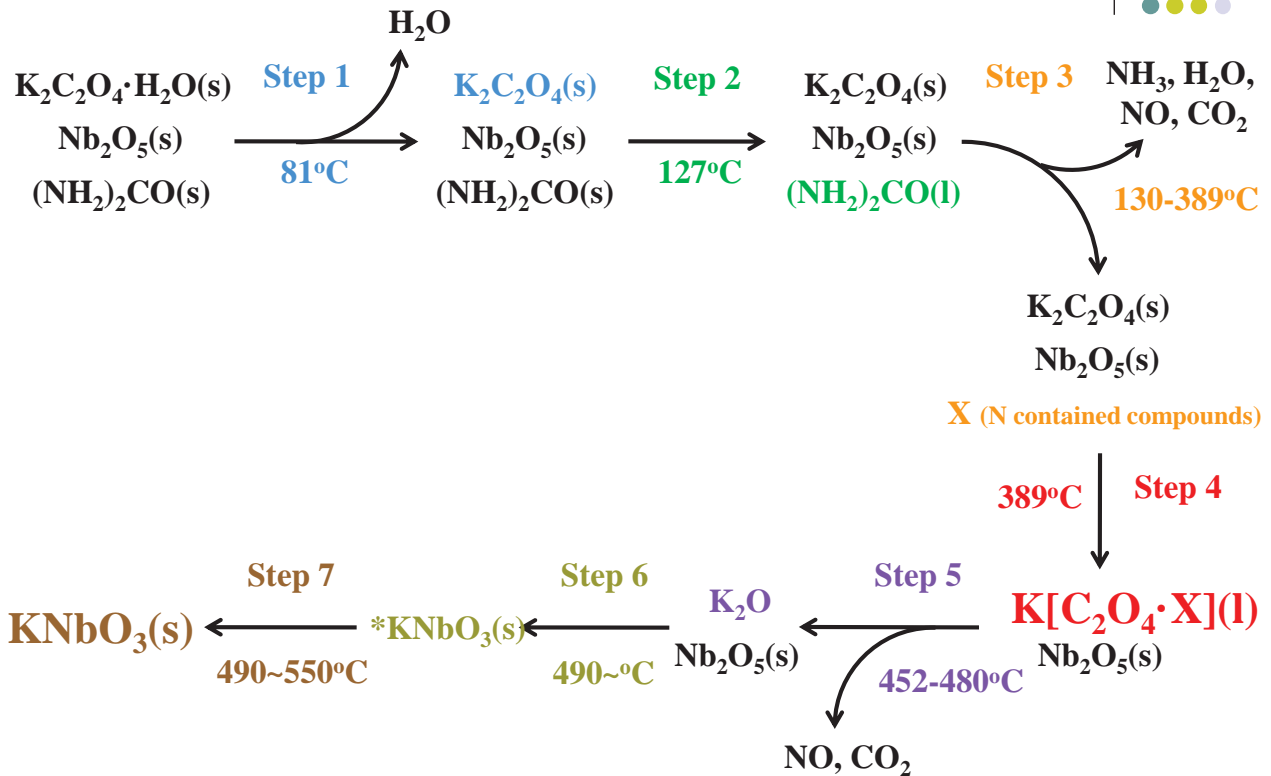


Weight loss: 0.32mg

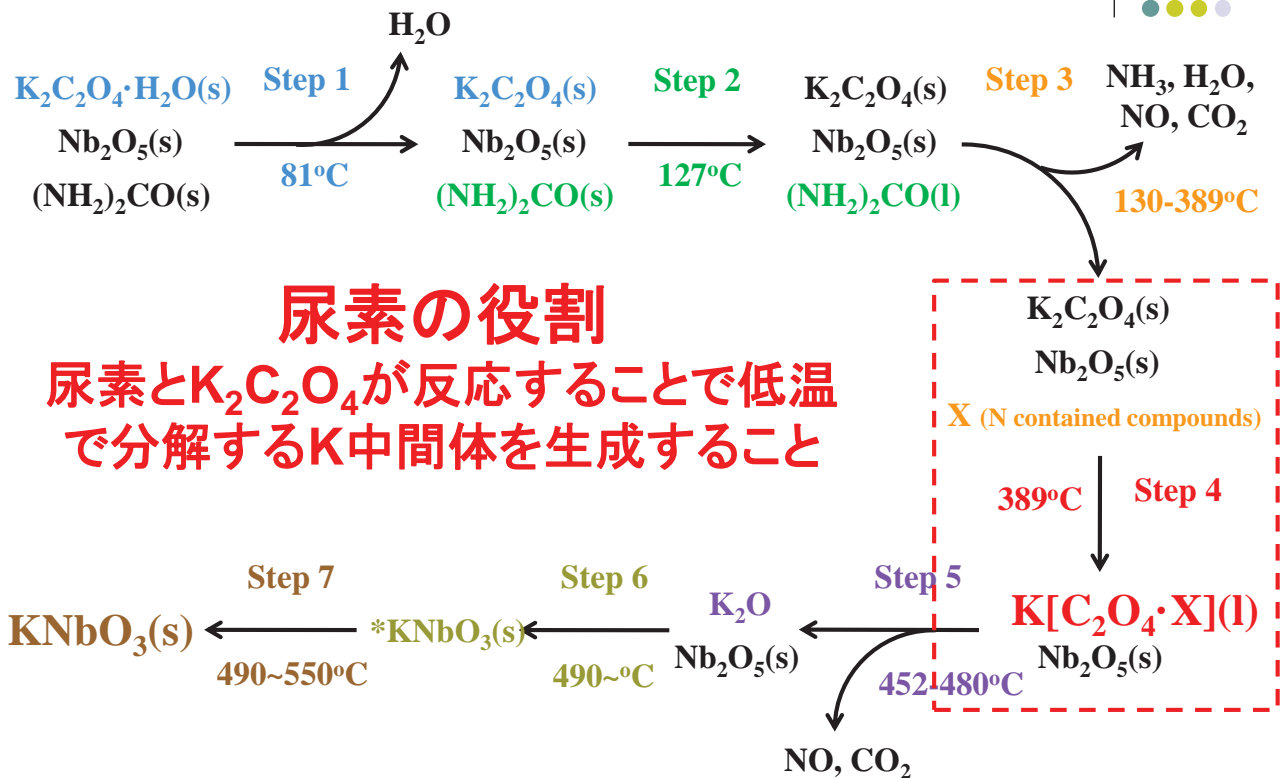
K₂C₂O₄の分解



改良固相法の反応機構



改良固相法の反応機構





時分割XAFSを用いた非鉛圧電材料の合成過程の解明

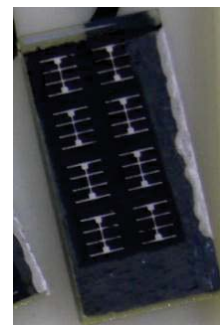
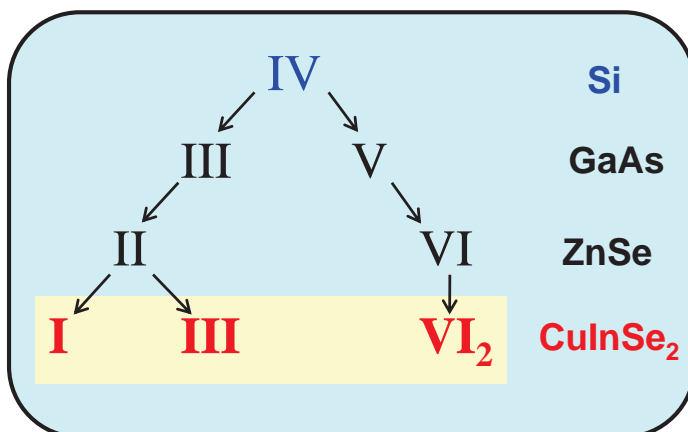
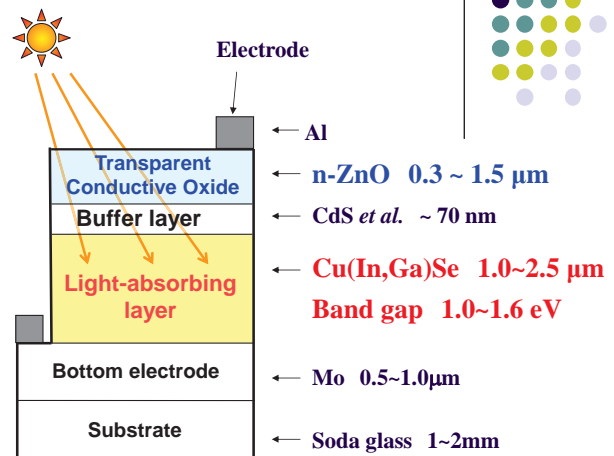
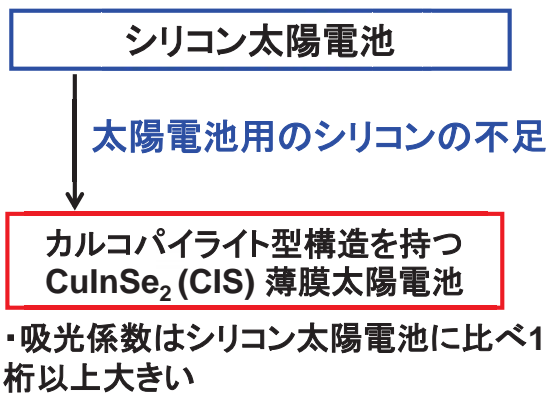
1. 改良固相法によるKNbO₃の低温合成機構の解明

XAFSを用いた化合物太陽電池材料の構造解明

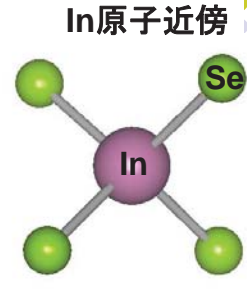
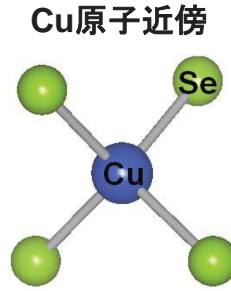
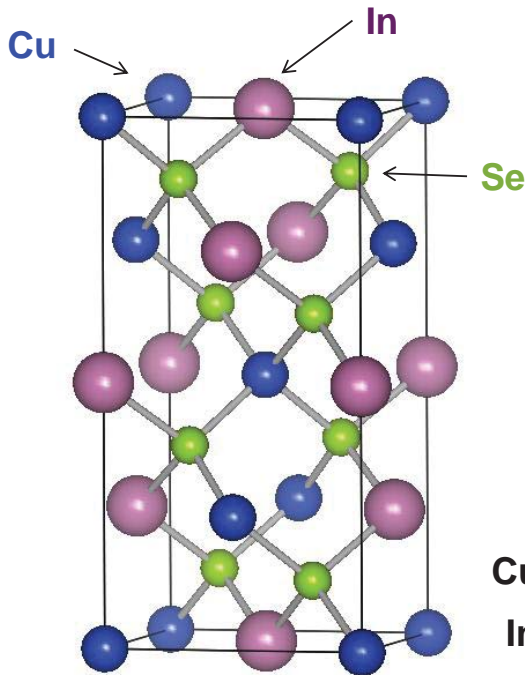
2. CuInSe₂化合物太陽電池材料のCu欠陥構造の解明

3. 深さ分解XAFSを用いたCu(In,Ga)Se₂太陽電池薄膜の構造の解明

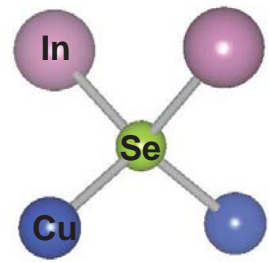
化合物太陽電池材料CuInSe₂



自作の太陽電池の外観



Se原子近傍



$\sqrt{42}d$

$a = 5.784 \text{ \AA}$

$c = 11.616 \text{ \AA}$

Cu - Se結合長: 2.424 \AA

In - Se結合長: 2.598 \AA

*W. H. Spiess *et al.* Phys. Status Solidi B, 62 183 (1974).

全ての原子が四配位構造を有している。

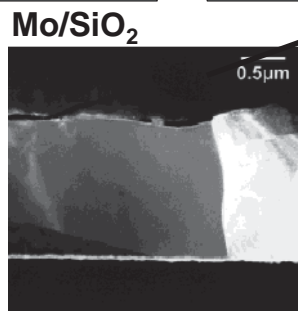
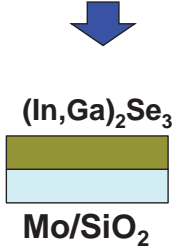
三段階法によるCu(In,Ga)Se₂薄膜の作製



● 三段階法

一段階

In, Ga, Se

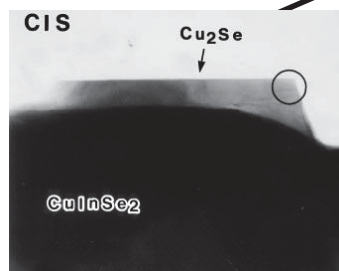


16.6%の比較的高い変換効率を示す

* Nishiwaki *et al.*, J. Mater. Res., 14, 4514 (1999).

二段階

Cu, Se

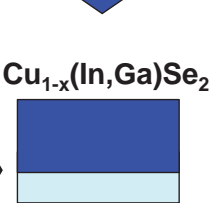


表面にCu₂Seが析出

* Wada *et al.*, J. Mater. Res., 12, 1456 (1997).

三段階

In, Ga, Se



表面に(In,Ga)過剰組成のCu-(In,Ga)-Se化合物が存在

SchmidらはCuIn₃Se₅ or CuIn₅Se₈が存在することを指摘

* Schmid *et al.*, J. Appl. Phys., 73, 2902 (1993).

三段階法によるCu(In,Ga)Se₂薄膜の作製



● 三段階法

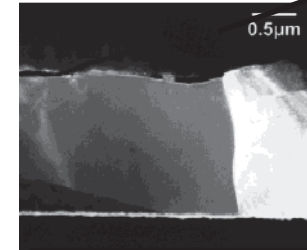
一段階

In, Ga, Se

(In,Ga)₂Se₃



Mo/SiO₂



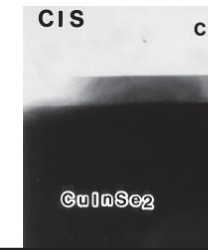
二段階

Cu, Se

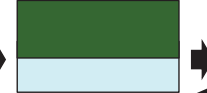
Cu_x(In,Ga)Se₂



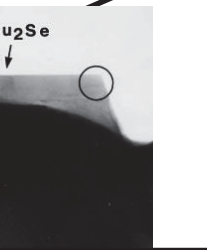
Cu(In,Ga)₃Se₅



Cu(In,Ga)Se₂



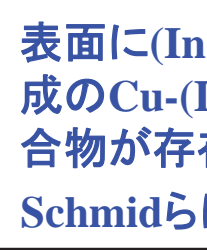
Cu(In,Ga)Se₂



Cu(In,Ga)Se₂ + CuSe



Cu(In,Ga)Se₂ + CuSe



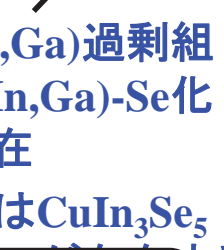
三段階

In, Ga, Se

Cu_{1-x}(In,Ga)Se₂



Cu_{1-x}(In,Ga)Se₂



表面に(In,Ga)過剰組成のCu-(In,Ga)-Se化合物が存在

SchmidらはCuIn₃Se₅を形成する

In, Ga過剰組成 → Cu空孔生成による CIS太陽電池のp形伝導性に寄与

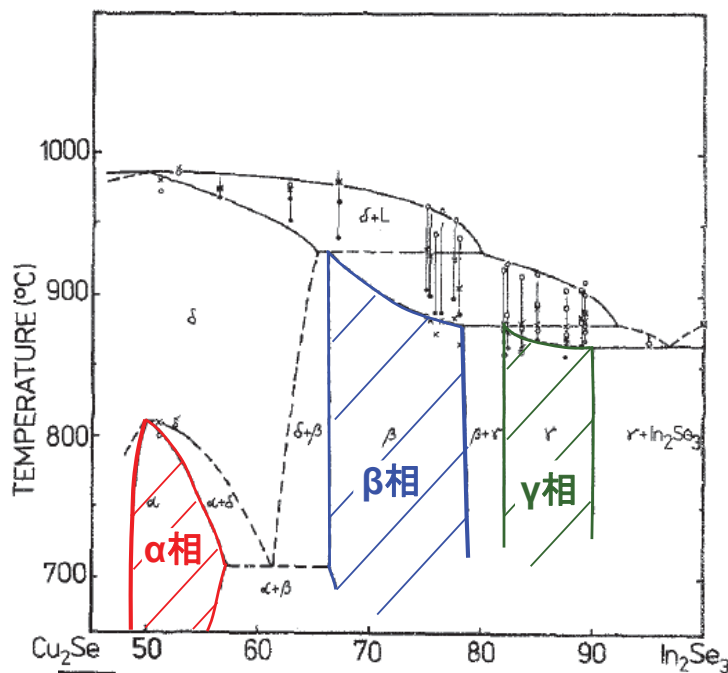
14, 4514 (1999).

1456 (1977).

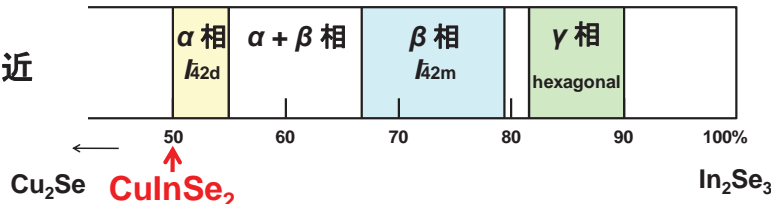
(1975).

2902

Cu₂Se-In₂Se₃ system



室温付近



*Boehnke et. al., J. Mater. Sci., 22, 1635 (1987).

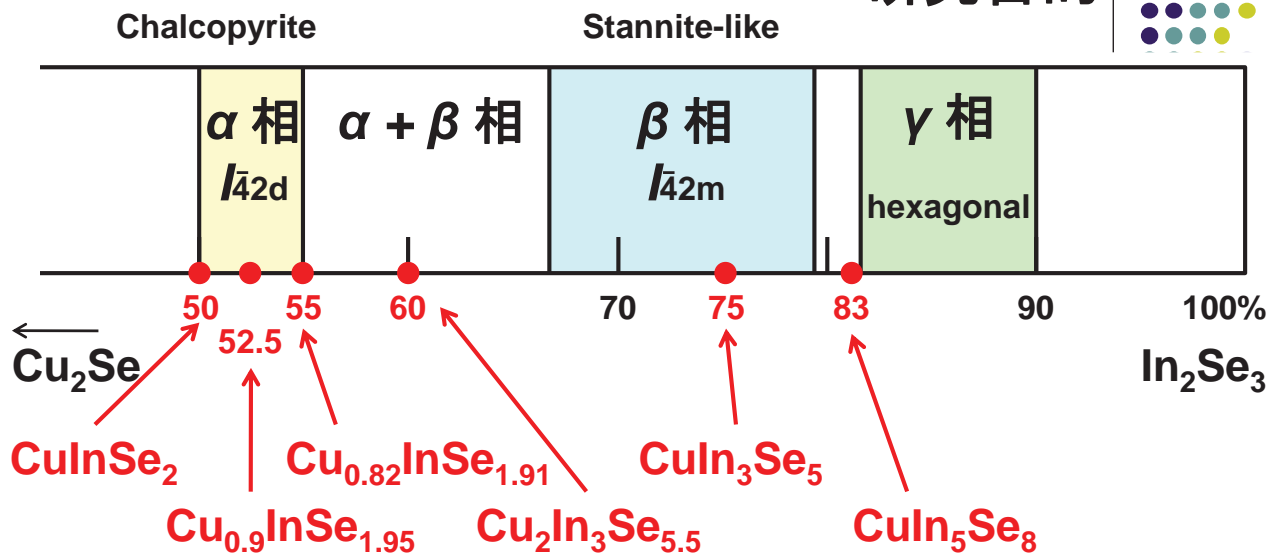
XAFSを使ったこれまでの研究



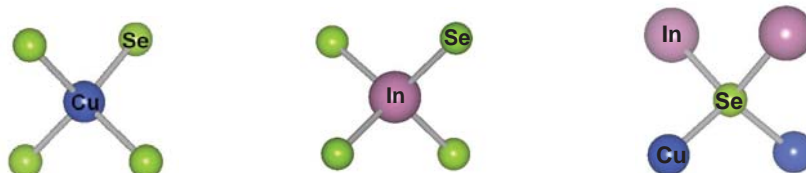
- **Kuwahara et al.** *Y. Kuwahara et al. J. Appl. Phys., 76 7864 (1994).
Cu過剰組成のCuInSe₂薄膜のXAFS測定を行い、Cu-Se結合に比べIn-Se結合の方が強い結合である。
- **Wolska et al.** *A. Wolska et al. J. Phys.: Condens. Matter., 13 4457 (2001).
Cu/In比が1以下のCu-In-Se化合物のSe-K、L₃、L₂殻XANESについて詳しく研究を行い、Seの結合数がXANESスペクトルに大きく影響を与えることを示した。
→ Seの局所構造(配位数)とXANESとの具体的な関係は示していない。
- **Chang et al.** *C.H. Chang et al. Phys. Rev. B, 68 054108 (2003).
EXAFSの解析および第一原理計算により、CuIn₃Se₅はCu空孔とCu空孔へのInの置換が生じていることを示した。
→ 具体的なモデルの提案は無し

XANESとEXAFSの両方を詳細に検討し、
構造解析を行った研究はない。

研究目的



Cu/In比変えたCIS材料の局所構造解析を行う



実験(XAFS測定)

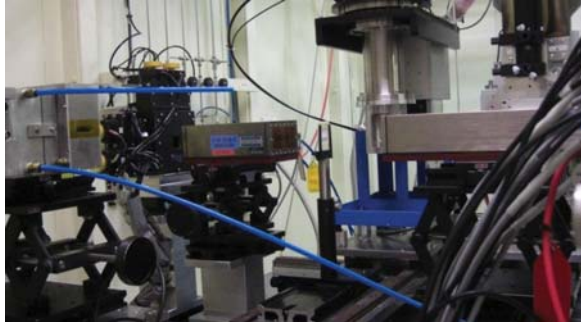


・Cu K殻、Se K殻、In K殻

SPring-8 BL01B1で透過法にて測定

Cu K殻 …… Si(111)分光結晶

Se K殻、In K殻 …… Si(311)分光結晶



空から見たSPring8

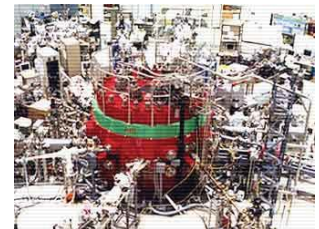


・In L₃殻

立命館大学SR BL-10で全電子収量法にて測定

In L₃殻 …… Si(220)分光結晶を用いて測定

SRセンター



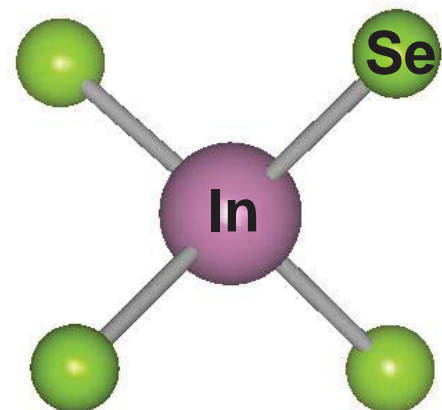
In K、L₃殻のXAFS



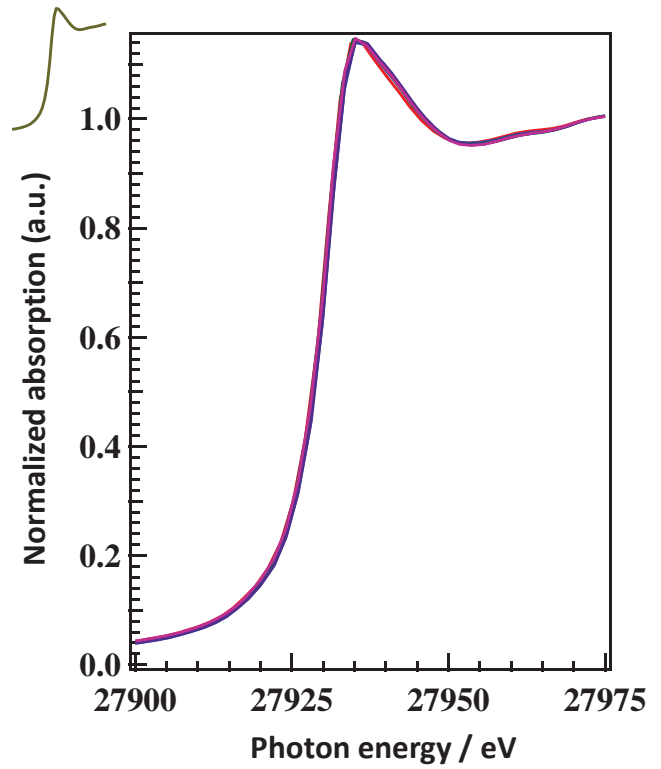
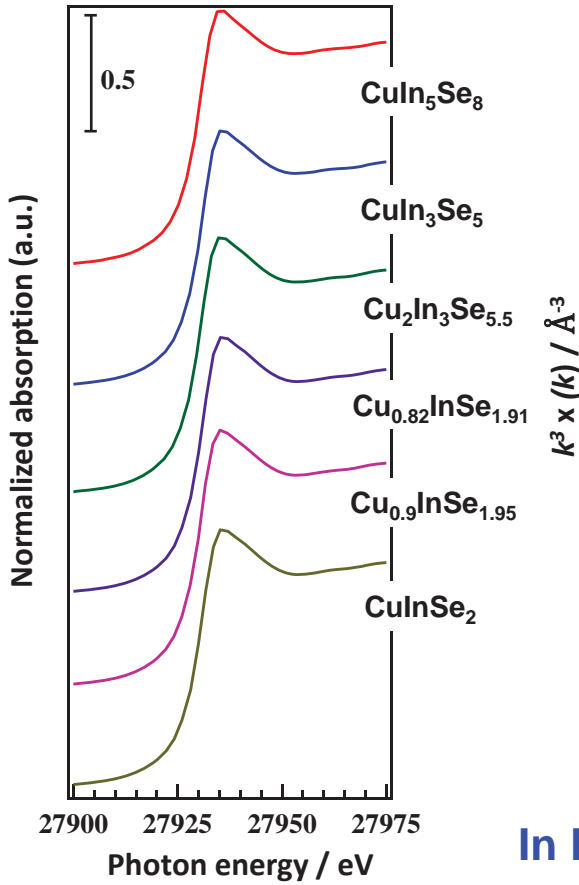
・In原子近傍の局所構造を解明する

Cu/In比減少

CuInSe₂
Cu_{0.9}InSe_{1.95}
Cu_{0.82}InSe_{1.91}
Cu₂In₃Se_{5.5}
CuIn₃Se₅
CuIn₅Se₈

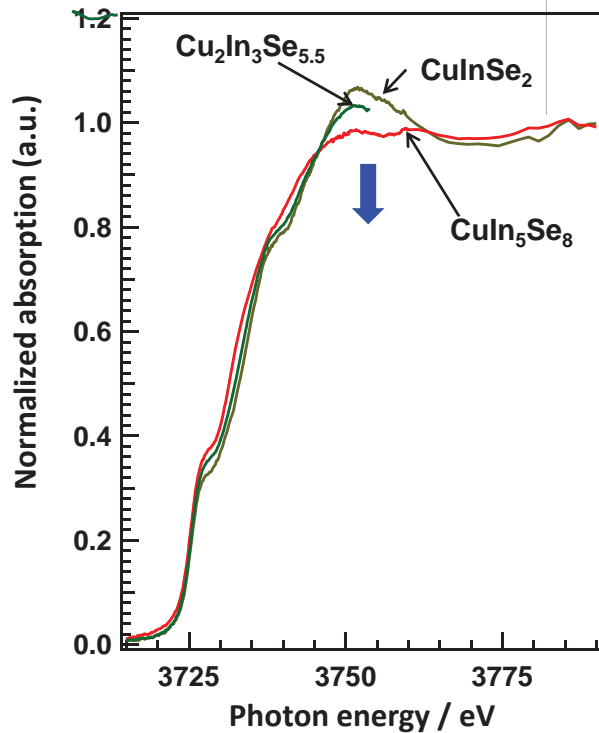
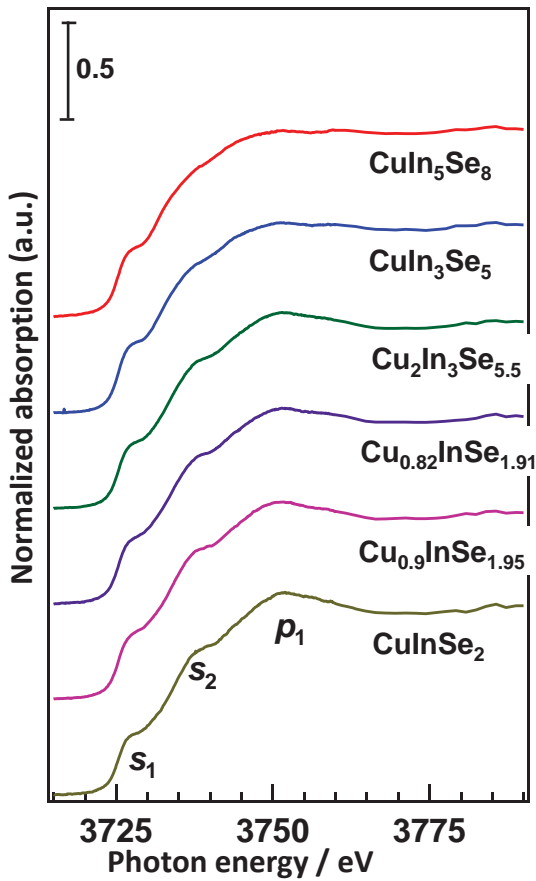


In K-edge XANES

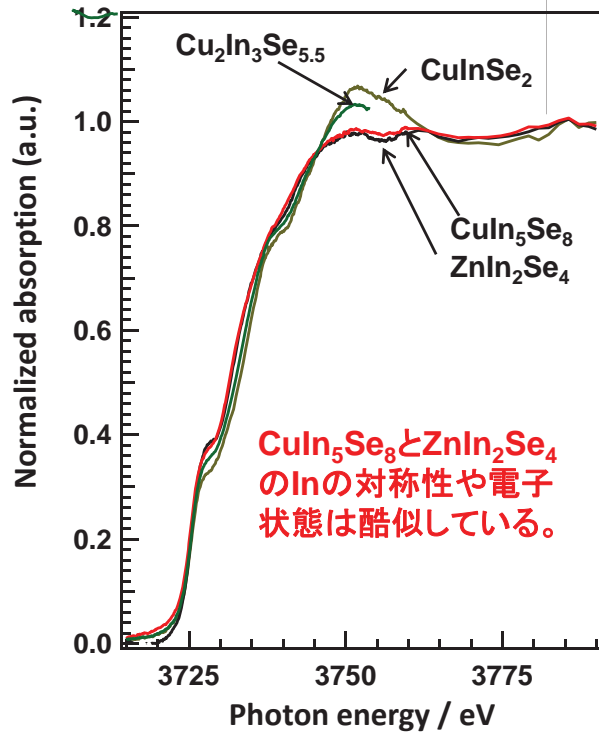
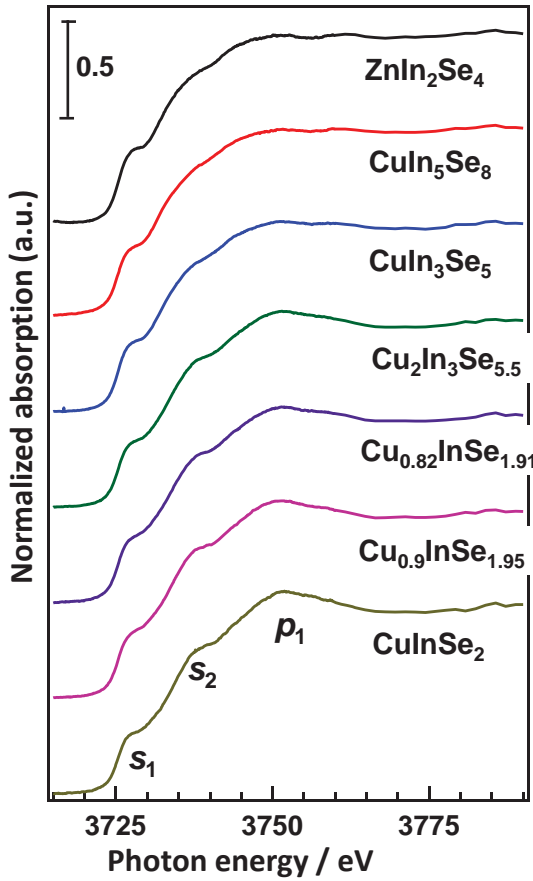


In K殻XANESスペクトル形状に変化無し

In L₃-edge XANES

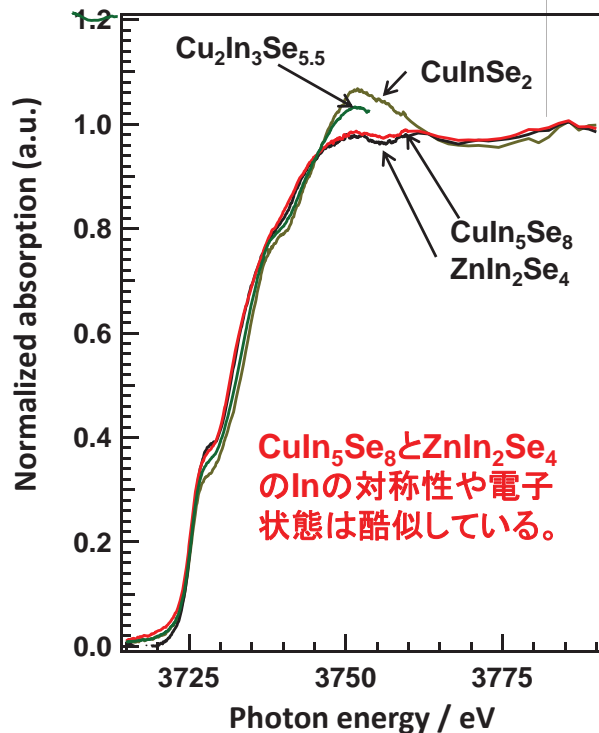
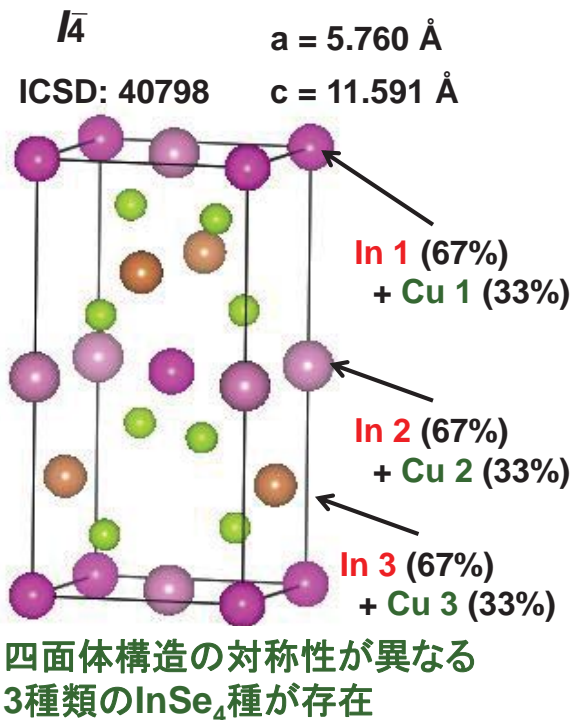


In L₃-edge XANES



Cu/In比が減少するとZnIn₂Se₄のXANESスペクトルに近づく

ZnIn₂Se₄の結晶構造について



CuIn₃Se₅及びCuIn₅Se₈には対称性の異なる四面体InSe₄種が複数存在することが示唆される。

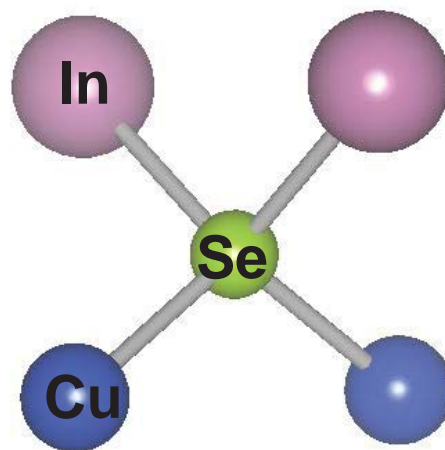
Se K殻のXAFS



・Se原子近傍の局所構造を解明する

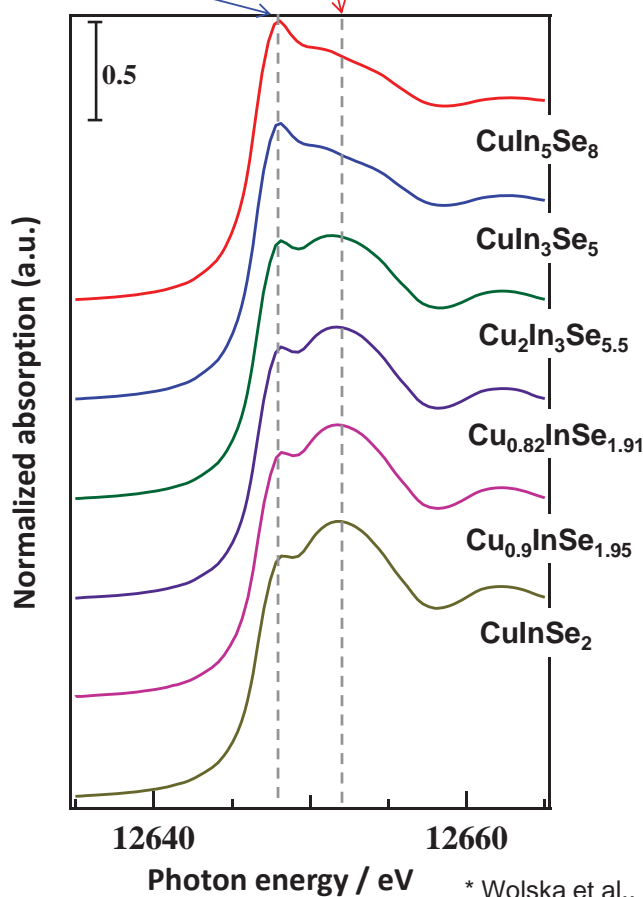
Cu/In比減少 ↓

CuInSe_2
 $\text{Cu}_{0.9}\text{InSe}_{1.95}$
 $\text{Cu}_{0.82}\text{InSe}_{1.91}$
 $\text{Cu}_2\text{In}_3\text{Se}_{5.5}$
 CuIn_3Se_5
 CuIn_5Se_8

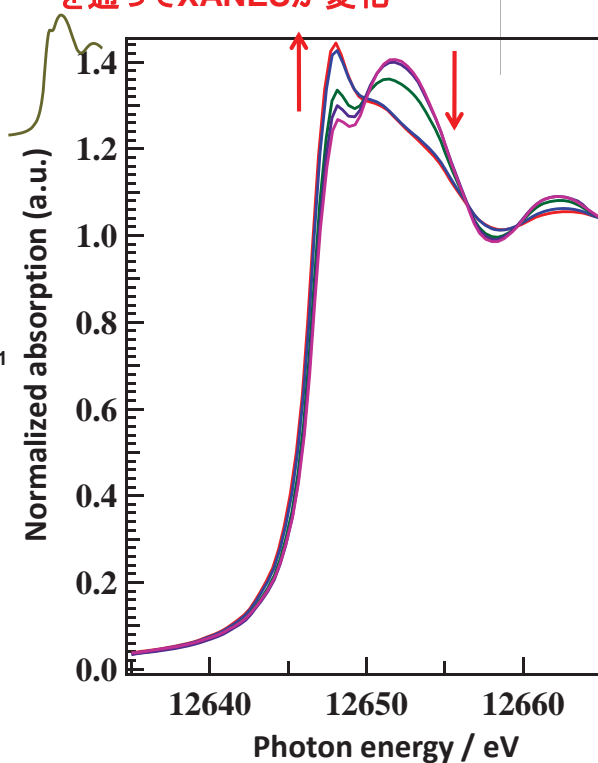


Se 4p + In 5s, 5p * Se 4p + Cu 4s + In 5p *

Se K-edge XANES

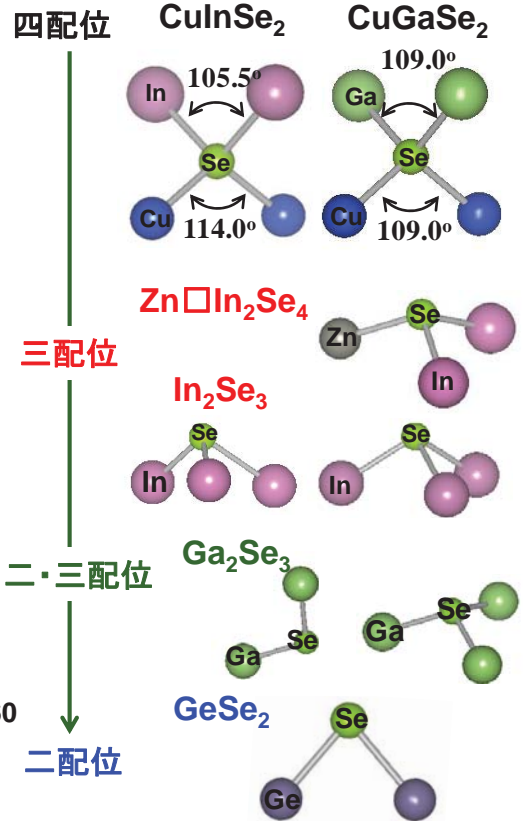
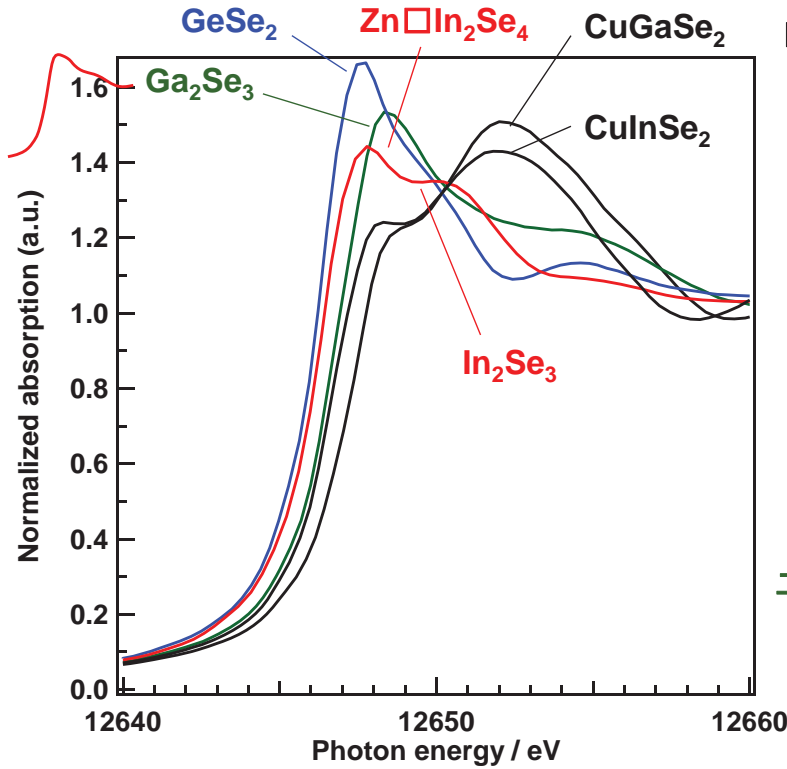


Cu/In比が減少すると等吸収点
を通過してXANESが変化



* Wolska et al., *J. Phys: condens. Matter*, 13 (2001) 4457.

Se四面体構造のSe-M結合数が Se K-edge XANESスペクトルに与える影響

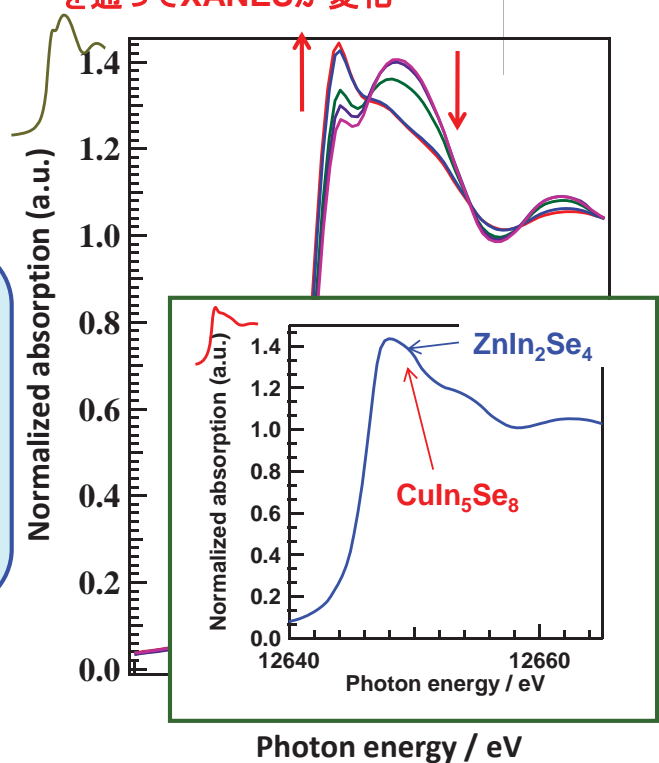
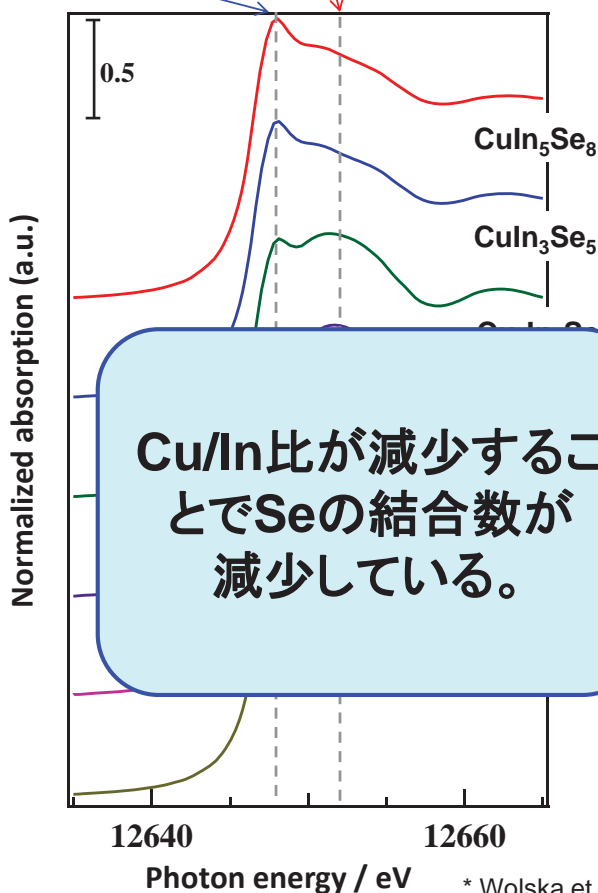


Se 4p + In 5s, 5p * Se 4p + Cu 4s + In 5p *

Se K-edge XANES



Cu/In比が減少すると等吸収点
を通過してXANESが変化

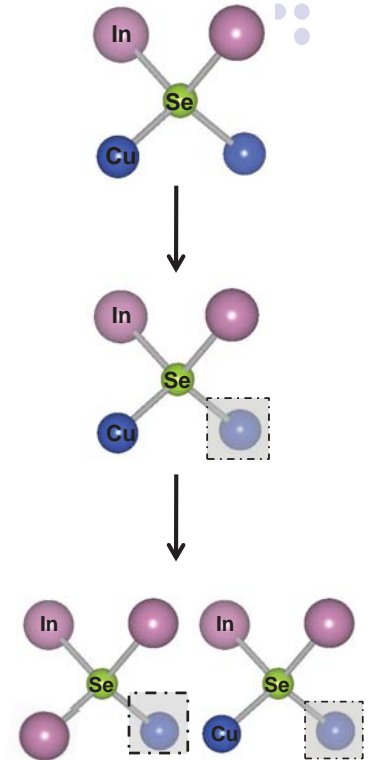


* Wolska et al., *J. Phys: condens. Matter*, 13 (2001) 4457.

Structural parameters of Se – M(Cu or In) shell



Sample	atom	C. N.	R/Å	$\Delta\sigma^2/\text{Å}^2$	R. F. (%)
CuInSe ₂	Cu	1.9(8)	2.413(8)	0.0003(41)	3.4
	In	1.9(5)	2.589(9)	0.0001(7)	
Cu _{0.9} InSe ₂	Cu	1.8(8)	2.412(9)	0.0002(43)	6.5
	In	1.9(5)	2.585(10)	0.0001(8)	
Cu _{0.82} InSe ₂	Cu	1.7(7)	2.412(10)	0.0002(42)	4.8
	In	1.9(5)	2.586(10)	0.0001(6)	
Cu ₂ In ₃ Se _{5.5}	Cu	1.5(7)	2.412(11)	0.0002(56)	5.2
	In	2.0(5)	2.585(9)	0.0001(5)	
CuIn ₃ Se ₅	Cu	0.9(7)	2.419(22)	0.0003(134)	2.7
	In	2.2(5)	2.583(9)	0.0001(3)	
CuIn ₅ Se ₈	Cu	0.5(5)	2.424(30)	0.0002(142)	5.1
	In	2.4(4)	2.579(7)	0.0001(4)	

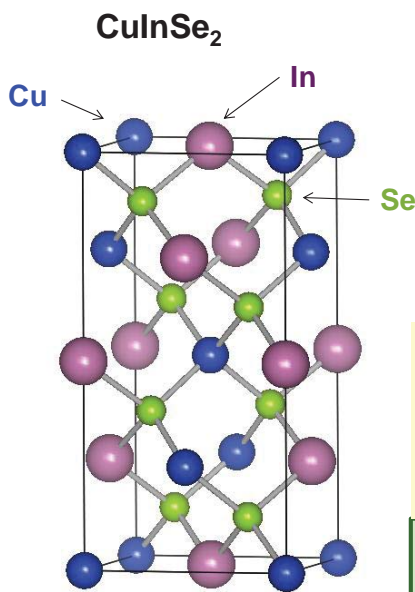


*C.N.: coordination number, *r*: bond distance, σ^2 : Debye-Waller factor

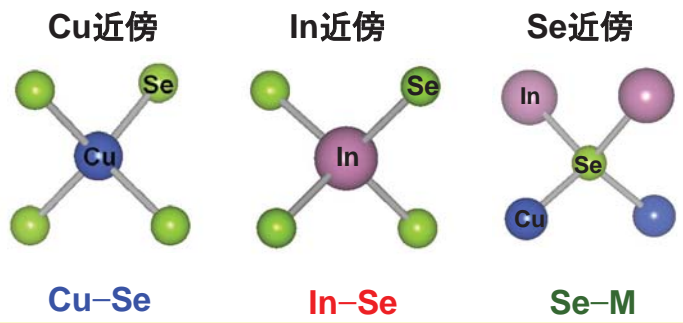
*Used Cu – Se parameter was calculated by FEFF

*1.8 ~ 2.7 Å, 3 ~ 15 k/Å⁻¹

CuInSe₂の構造パラメータの比較



$I\bar{4}2d$
 $a = 5.784 \text{ Å}$
 $c = 11.616 \text{ Å}$



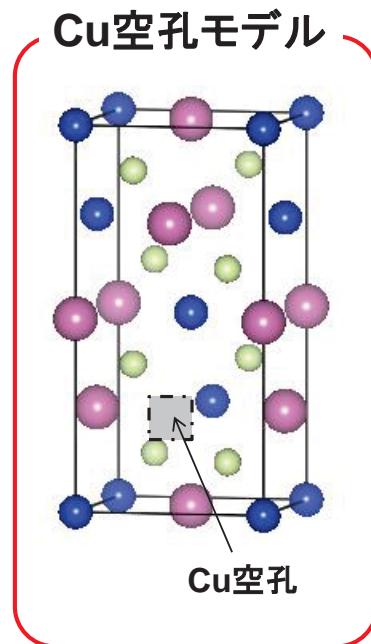
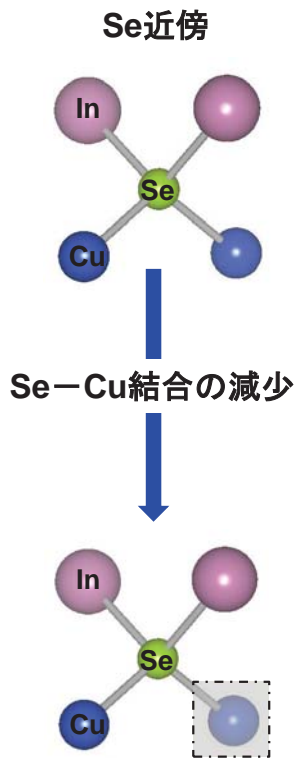
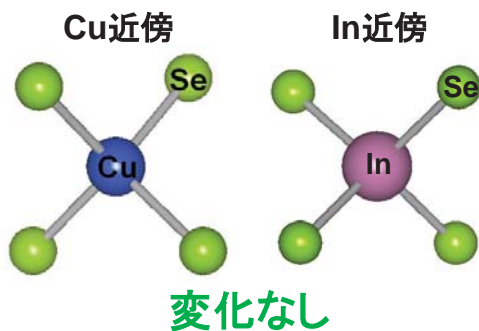
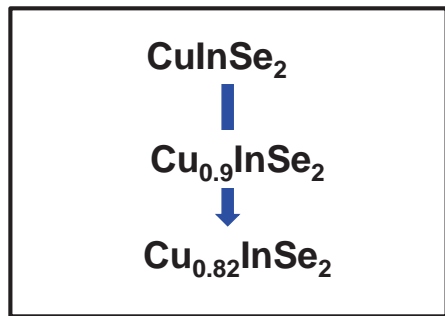
XRD	Cu	In
C.N. : 4.0	C.N. : 2.0	C.N. : 2.0
R: 2.424 Å	R: 2.424 Å	R: 2.598 Å

XAFS	Cu	In
C.N. : 3.8	C.N. : 1.9	C.N. : 1.9
R: 2.413 Å	R: 2.413 Å	R: 2.589 Å

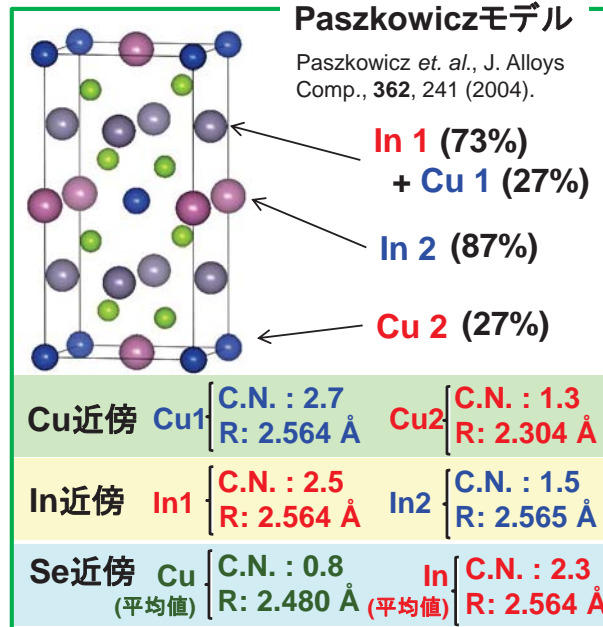
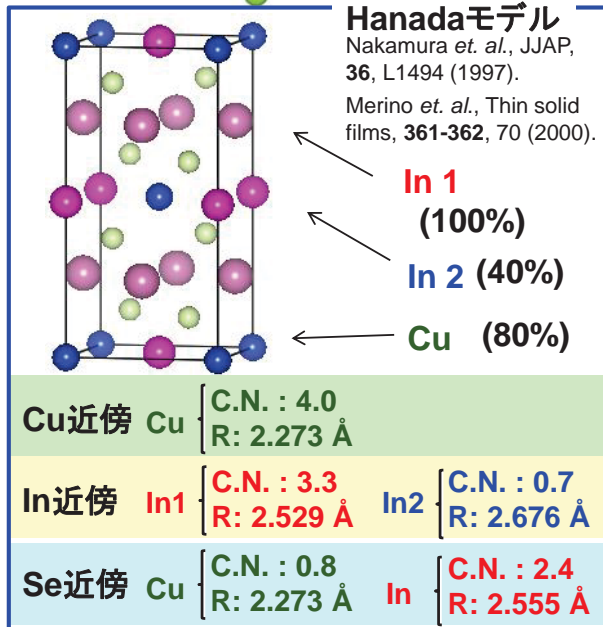
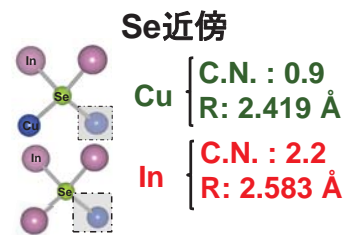
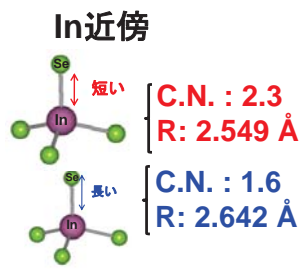
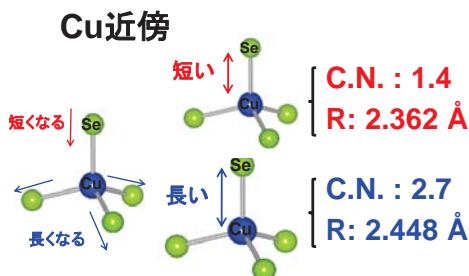
*W. H. Spiess *et al.* Phys. Status Solidi B, 62 183 (1974).

XAFSで得られた構造パラメータはX線回折で得られている値とほぼ一致した。

XAFSから推定されるα相の結晶構造



XAFSから推定される CuIn_3Se_5 の構造





時分割XAFSを用いた非鉛圧電材料の合成過程の解明

1. 改良固相法によるKNbO₃の低温合成機構の解明

XAFSを用いた化合物太陽電池材料の構造解明

2. CuInSe₂化合物太陽電池材料のCu欠陥構造の解明

3. 深さ分解XAFSを用いたCu(In,Ga)Se₂太陽電池薄膜の構造の解明

三段階法によるCu(In,Ga)Se₂薄膜の作製



● 三段階法

一段階

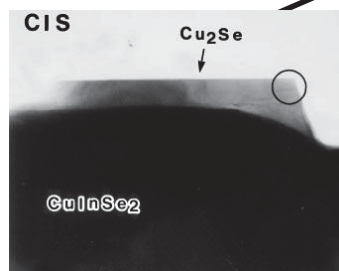
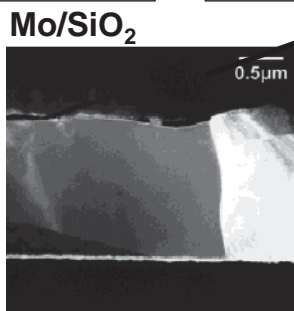
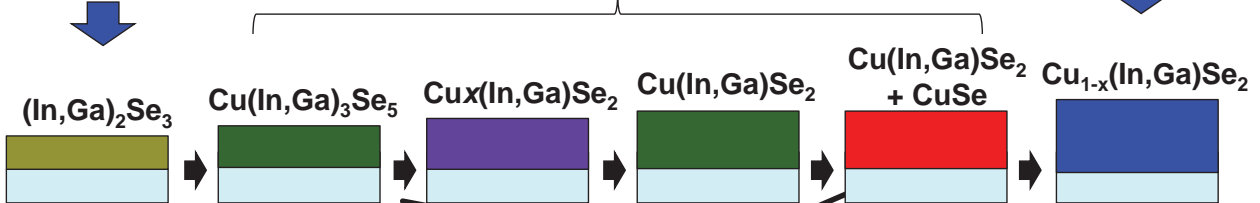
二段階

三段階

In, Ga, Se

Cu, Se

In, Ga, Se



表面に(In,Ga)過剰組成のCu-(In,Ga)-Se化合物が存在

SchmidらはCuIn₃Se₅ or CuIn₅Se₈が存在することを指摘

16.6%の比較的高い変換効率を示す

* Nishiwaki et al., J. Mater. Res., 14, 4514 (1999).

表面にCu₂Seが析出

* Wada et al., J. Mater. Res., 12, 1456 (1997).

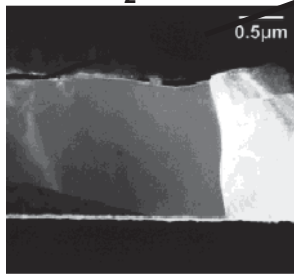
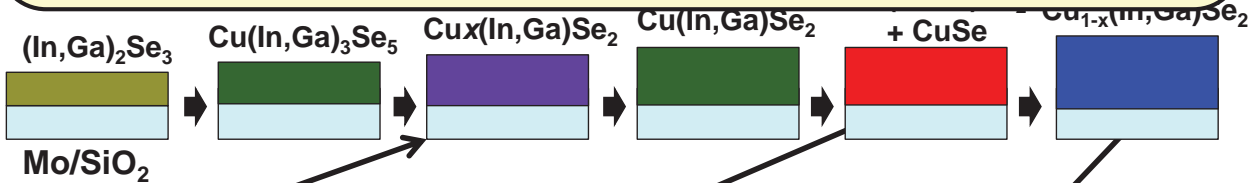
* Schmid et al., J. Appl. Phys., 73, 2902 (1993).

三段階法によるCu(In,Ga)Se₂薄膜の作製



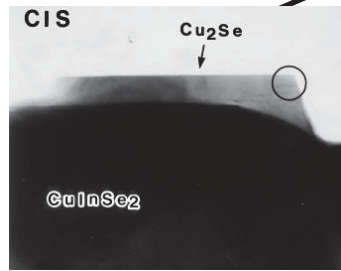
In, Ga過剰組成 → **Cu_{1-x}(In,Ga)Se₂ : p形電気伝導性**
CuIn₃Se₅, CuIn₅Se₈ : n形電気伝導性

太陽電池薄膜の表面および内部の構造を調べることは
物性や電気特性を理解する上で重要



16.6%の比較的高い変換効率を示す

* Nishiwaki et al., J. Mater. Res., 14, 4514 (1999).



表面にCu₂Seが析出

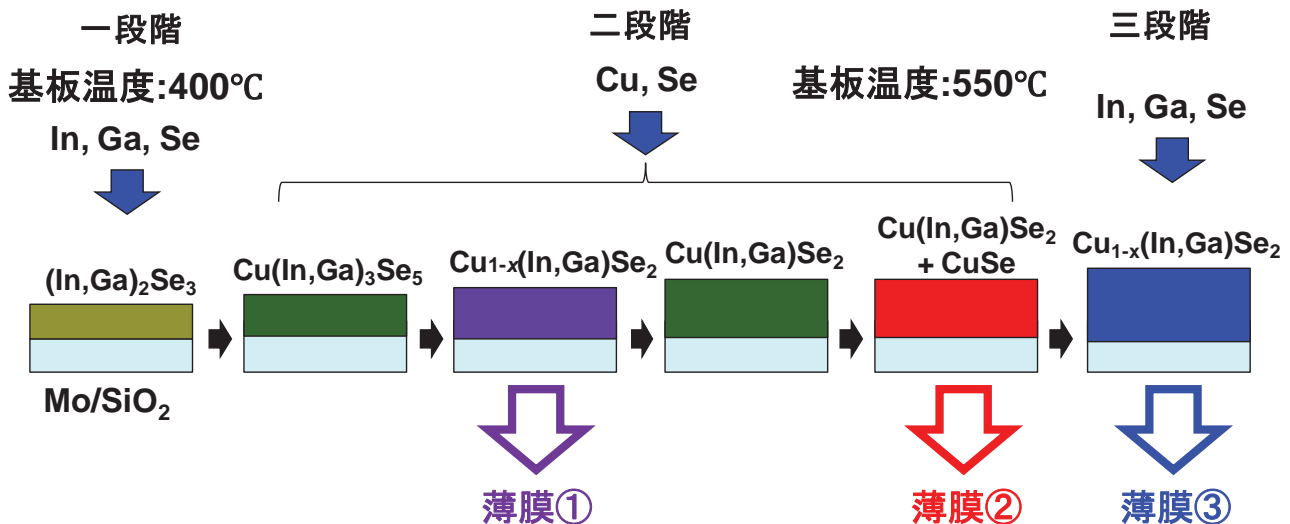
* Wada et al., J. Mater. Res., 12, 1456 (1997).

表面に(In,Ga)過剰組成のCu-(In,Ga)-Se化合物が存在

SchmidらはCuIn₃Se₅ or CuIn₅Se₈が存在することを指摘

* Schmid et al., J. Appl. Phys., 73, 2902 (1993).

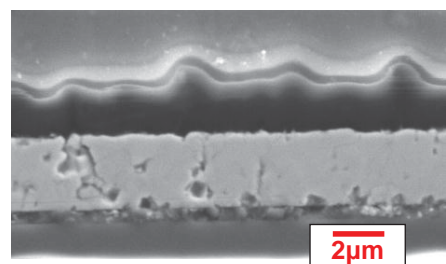
三段階法によるCu(In,Ga)Se₂薄膜の作製



薄膜①: 三段階法の二段階目途中で成膜をやめた薄膜((In,Ga)-rich)

薄膜②: 三段階法の二段階目終了時に成膜をやめた薄膜(Cu-rich)

薄膜③: 三段階法で成膜した薄膜



深さ分解XAFS



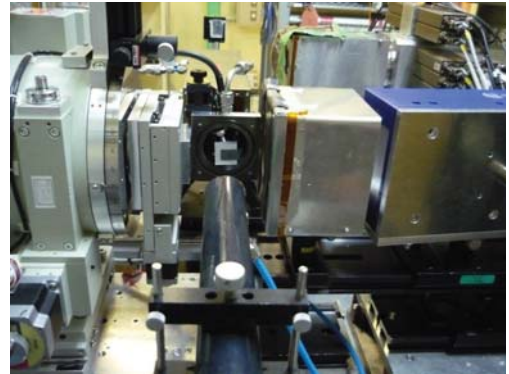
薄膜試料

X線

減衰して蛍光X線が検出素子に届かない

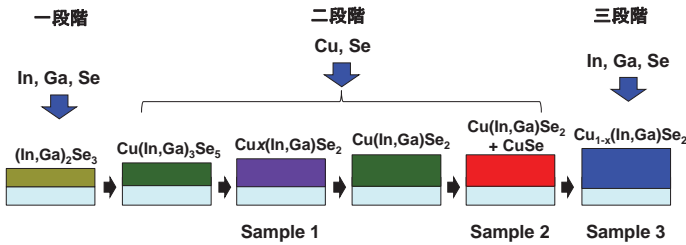
深いところの蛍光X線も検出素子まで届く

検出素子



表面+深いところの情報を検出

表面近傍の構造に関する情報のみ検出

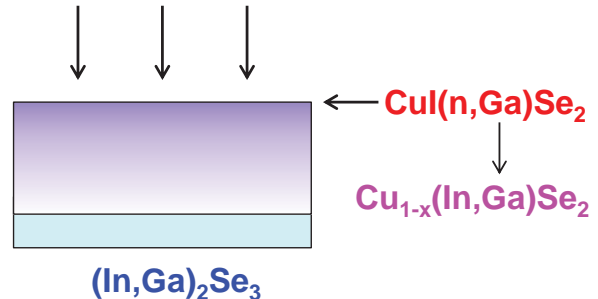
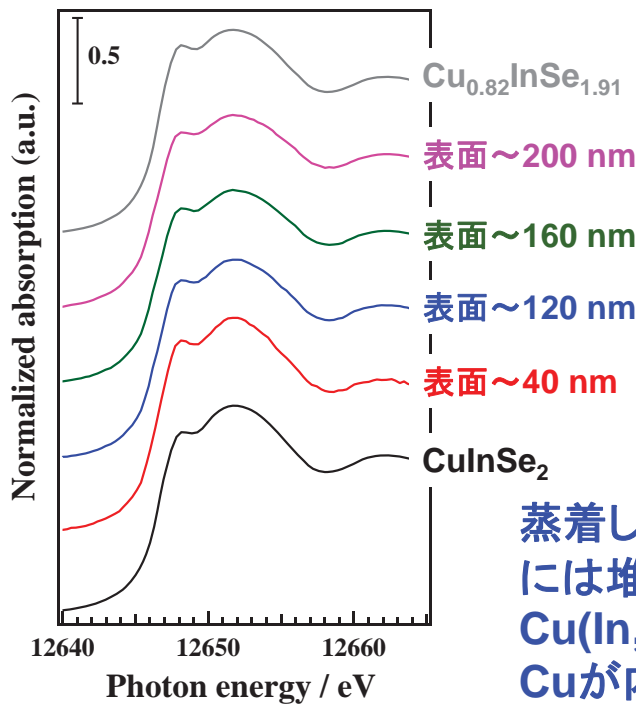


Sample 1

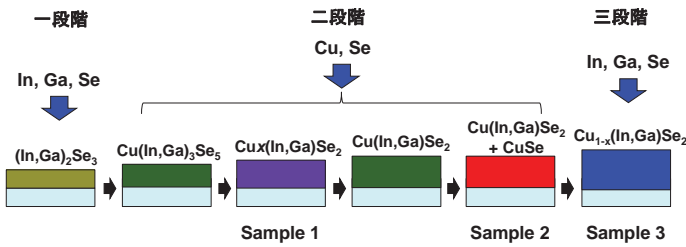


表面はCuInSe₂であるが、内部に行くにつれ僅かにIn過剰組成に変わっている

Cu, Se



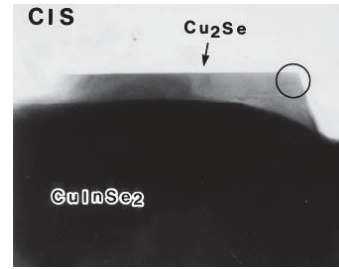
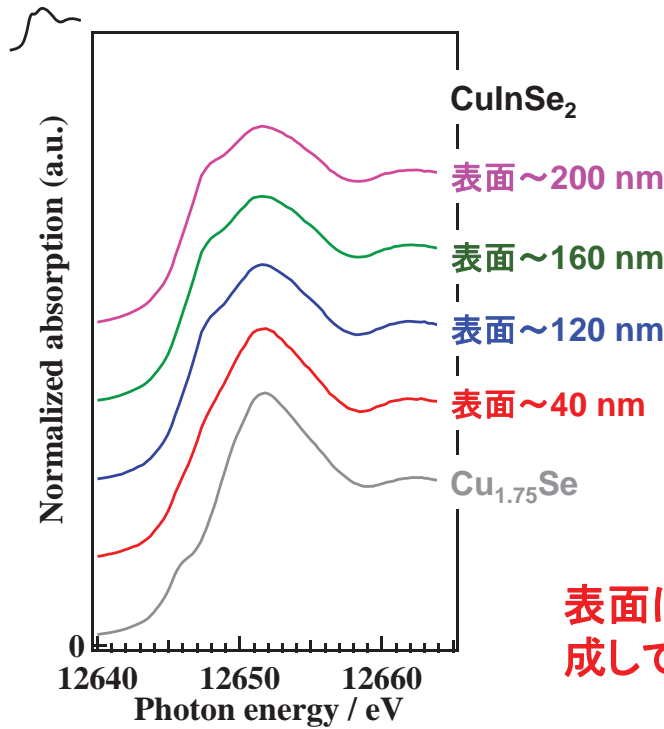
蒸着したCu, SeはCu₂Seとして表面には堆積しておらず、すぐに反応してCu(In,Ga)Se₂が生成する。その後、Cuが内部に拡散する。



Sample 2



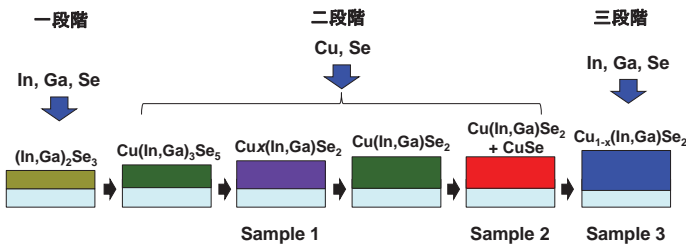
表面には $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ に近い組成の化合物が生成しているが、内部に行くにつれ CuInSe_2 に近づいている



表面に Cu_2Se が析出

* Wada et al., J. Mater Res., 12, 1456 (1997).

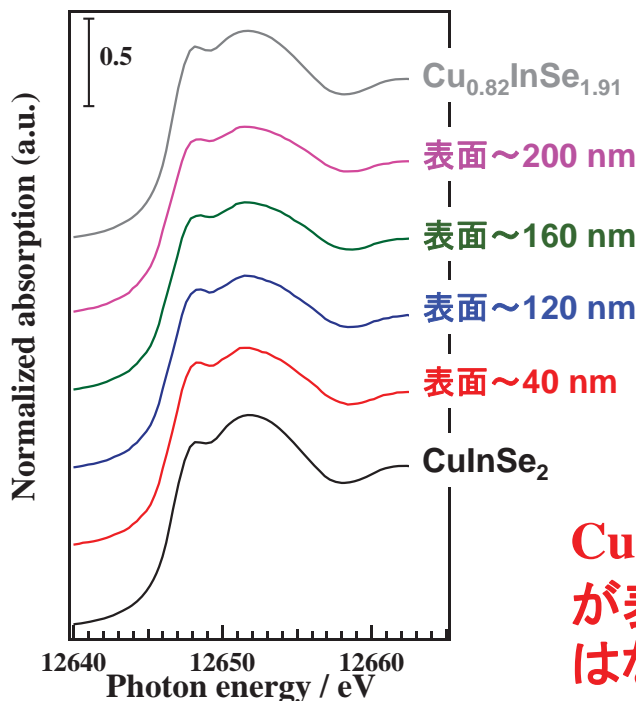
表面には Cu_2Se ではなく $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ が生成していることがわかった



Sample 3



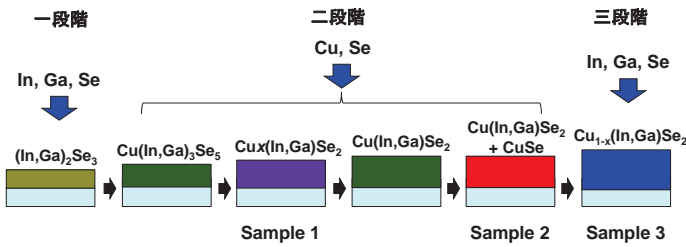
最表面がすでにIn過剰組成になっている。表面から200 nmまではIn過剰組成である。



* Schmidらは CuIn_3Se_5 or CuIn_5Se_8 が存在することを指摘

* Schmid et al., J. Appl. Phys., 73, 2902 (1993).

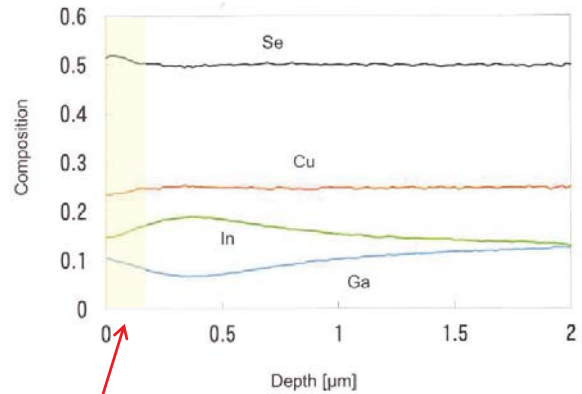
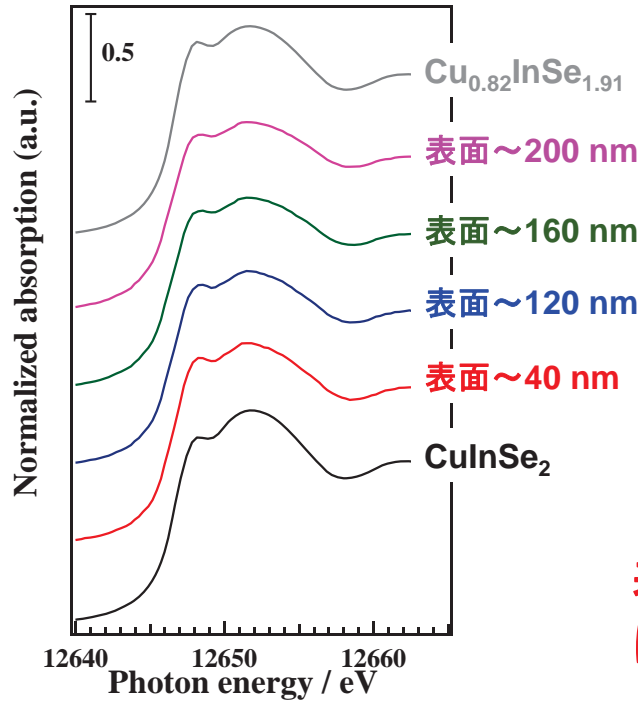
CuIn_3Se_5 のようなIn過剰な相が表面に偏析しているわけではない。



Sample 3

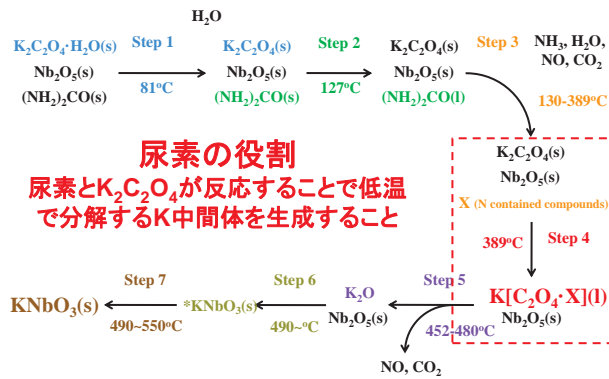


Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜の表面からの組成プロファイル

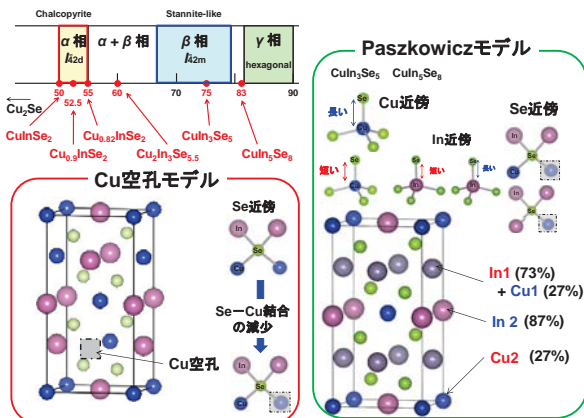


表面から200 nmまではIn過剰組成が存在。

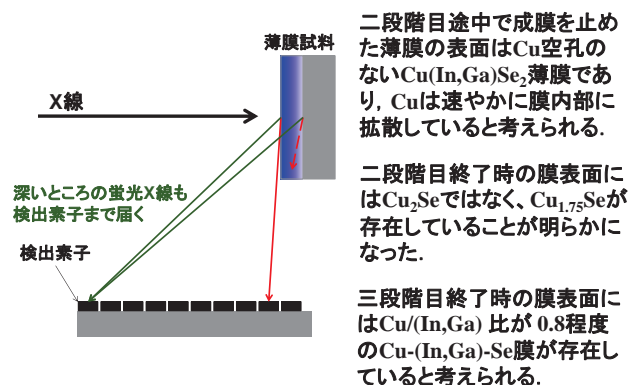
1. 改良固相法によるKNbO₃の低温合成機構の解明



2. CuInSe₂化合物太陽電池材料のCu欠陥構造の解明



3. 深さ分解XAFSを用いたCu(In,Ga)Se₂太陽電池薄膜の構造の解明



まとめ



謝辞



SPring-8
BL01B1 (深さ分解XAFS)

宇留賀朋哉

新田清文

BL28B2 (DXAFS)

加藤和男

龍谷大学理工学部

和田隆博

東京工業大学

山田明

*敬称省略

SPring-8 アップグレード計画 (SPring-8 II)

● 新光源

- 回折限界光源を作る
 - ✓ コヒーレント成分の向上 (>10%以上)
 - ✓ 輝度の向上

● ビームライン

- SPring-8と建屋は基本的には変わらない
- ビームラインの本数、位置も基本的には変わらない
- アップグレード直後
 - ✓ 最適化されたパイロットBL(数本)建設
 - ✓ それ以外のBLは、既存のエンドステーションを使用

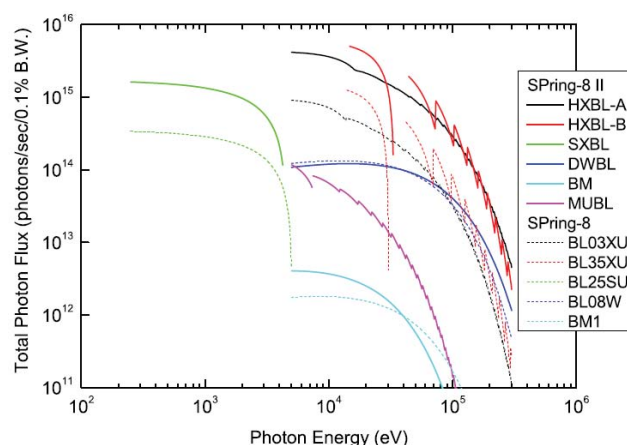
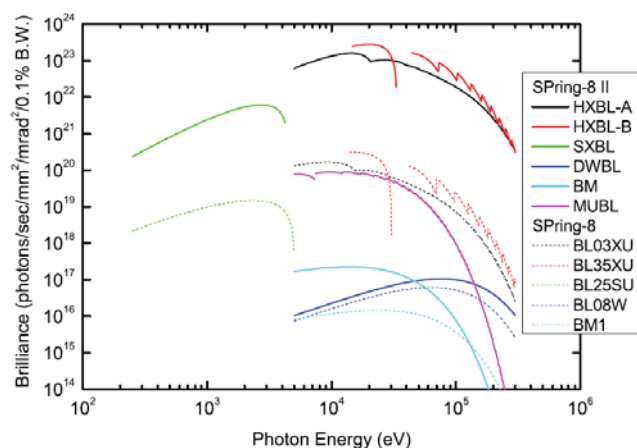
● 計画スケジュール

- 当初の案(2019年建設)よりも若干遅くなる(未定)
- SPring-8シャットダウン期間:1年間 + リング調整期間

期待されるビーム性能1

● 実験ハッチで得られるノーマルサイズのビームの強度

- アンジュレーターBL
 - ✓ 100 keV以上の領域まで、SPring-8の10倍以上の強度
- 偏向電磁石BL
 - ✓ BMとミニIDの選択肢がある
 - ✓ BM: 40 keV以下ではSPring-8以上のビーム強度
 - ✓ ミニID: 10 keV以下で10倍以上高い強度
30 keV以下ではSPring-8 BM以上



期待されるビーム性能2

● 集光ビーム性能

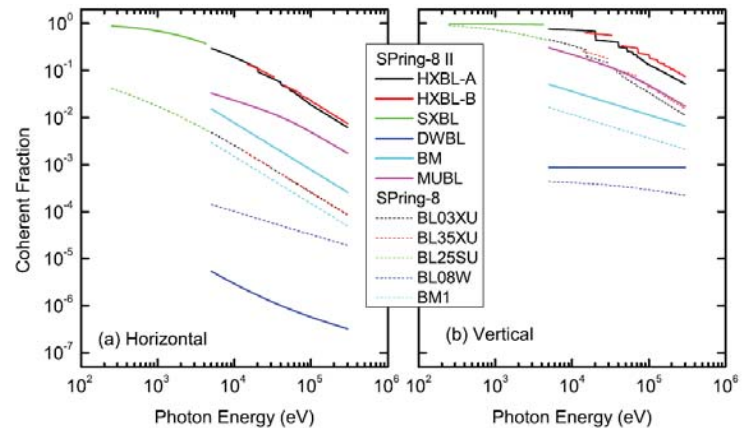
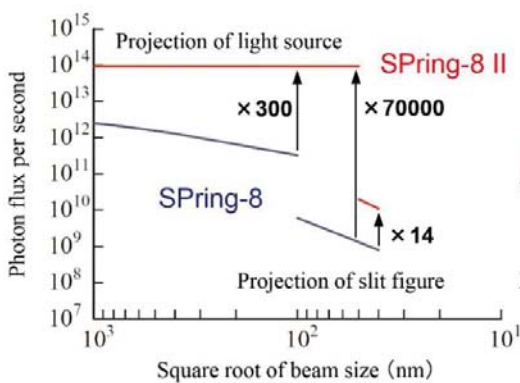
- 汎用ビーム: 100 nm @ SPring-8 ⇒ 10 nm @ SPring-8 II
- ナノビームの利用も視野に入る

● 時間分解性能

- 繰り返し反応: 50 ps @ SPring-8 ⇒ ps~sub-ps @ SPring-8 II
- 一過性反応: 100 ms @ SPring-8 ⇒ 1~10 ms @ SPring-8 II

● コヒーレント性能

- コヒーレント成分: 0.1% @ SPring-8 ⇒ 10%以上 @ SPring-8 II



期待される先端的XAFS計測法の展開

● イメージングXAFS計測の高度化・汎用化

- 10 nm 2次元イメージングXAFSの汎用化
- 高速走査型顕微XAFS、結像型顕微XAFSによる時間分解イメージングXAFSの展開
- 1 nm 2次元イメージングXAFSの展開
- 3次元イメージングXAFSの展開
- コヒーレント光を利用したXAFSの展開

● 時間・空間分解XAFS計測の高度化・汎用化

- 一過性反応: 10 ms+10 nm時間空間分解XAFSの汎用化
- 繰り返し反応: sub-ps + 10 nm時間空間分解XAFSの汎用化

● 状態選別XAFS法の高度化・汎用化

- 高エネルギー分解蛍光分光XAFSによる化学状態選別XAFSの汎用化