X線発光分光法（XES）による新たな視点 ― 電池材料への応用と他手法との比較

2025年9月3日

株式会社リガク　アプリケーションラボ

高原晃里

JASIS 2025

はじめに

- **X線発光分光法（XES : X-ray Emission Spectroscopy）**
  - 元素の**化学状態を定量的に解析**　→ 数値で把握できるため、**比較・評価が容易**
  - 表面や微小部ではなく、**広範囲のバルク情報を取得**　→ 材料全体の**平均的な特性を把握**

→日常の分析に新たな視点からのアプローチを提供します。

- **新製品：XES Chimica**
  - **高精度・自動化**を実現する新しいXES装置
  - **電池材料の実用的な分析ツール**として開発

本日のセミナーでは、分析手法・装置概要、電池アプリケーションを通して、XESの理解を深めていただきます。

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

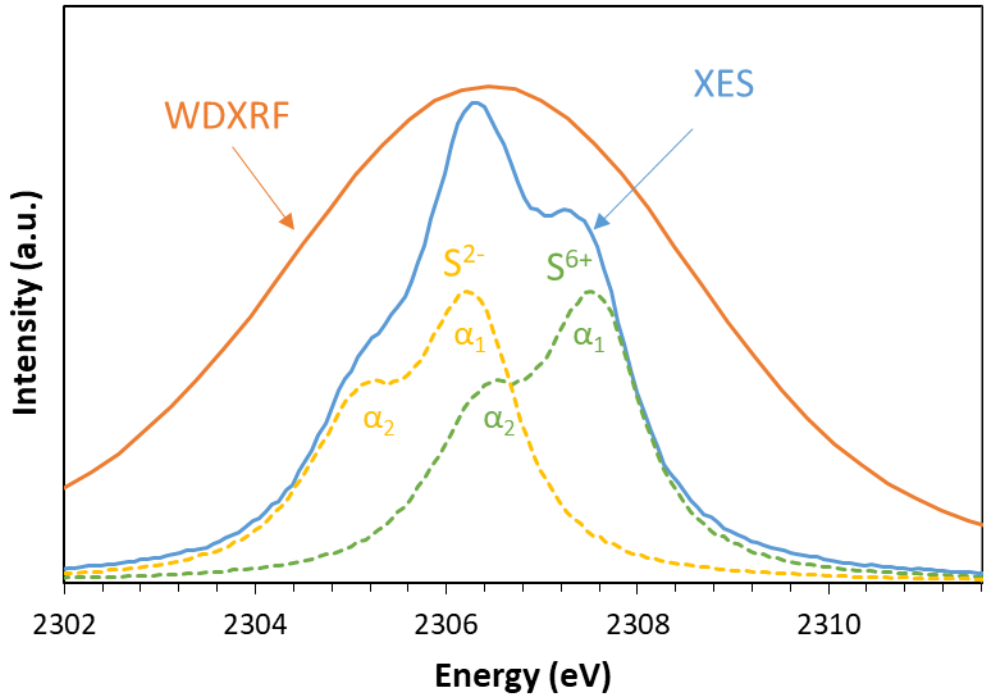
内容

- **X線発光分光法（XES）の概要**
  - 代表的なスペクトル
  - X線発光分光装置XES Chimica
  - 分析方法
- **アプリケーション例**
  - NCM正極の電池反応解析ーXAFS法との比較
  - SiO系負極の電池反応解析ーXPSとの比較

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

X線発光分光法（XES）

S Kα スペクトル（試料：Na_2SO_3）



- **XESによる化学状態分析**
  - XESは**高エネルギー分解能の蛍光X線スペクトル**を得ることができます。**元素の価数、電子配位、化合物形態**などよりスペクトルプロファイルが変化するため、化学状態の分析が可能です。
- **チオ硫酸ナトリウムのS Kα線スペクトル**
  - 蛍光X線分析では単一のピークとして現れます。一方XESでは、化合物中に1:1 で含まれるSの-2価、＋6価、およびα_1、α_2の電子配位を反映した微細構造が得られます。

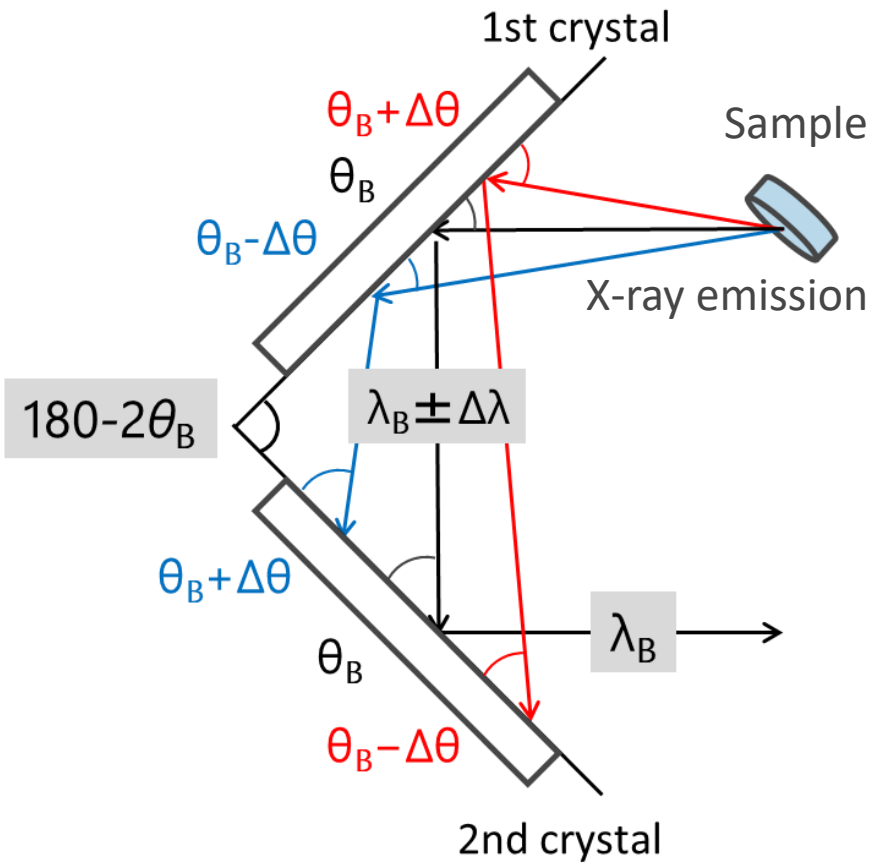
© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

X線発光分光装置　XES Chimica

- **新しい2結晶分光光学系**
  - 高エネルギー分解能スペクトルを提供
  - 再現性の高い測定を実現
  - リファレンスフリーのエネルギー校正が可能
- **自動結晶交換機構**
  - 3種類の結晶を搭載、自動で切替可能
  - 酸素（O）からウラン（U）までの幅広い元素に対応
- **総合ソフトウエア**
  - 専用GUIにより、測定から解析までを一元管理
  - 自動定量機能を標準搭載

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

2結晶分光法



- **2結晶分光法の原理**
  - ブラッグ反射の原理に基づく、同一の結晶の（++）配置（反平行配置）により、回折角 θ_B に対応する波長 λ_B のX線を、$180° - 2\theta_B$ の角度関係で高分解能に分光します。
- **狭域型の分光方式と装置構成**
  - XES Chimicaは狭域型2結晶分光法を採用し、測定時の駆動部を最小限に制御します。シーケンシャル方式ながら、優れた再現性を実現します。

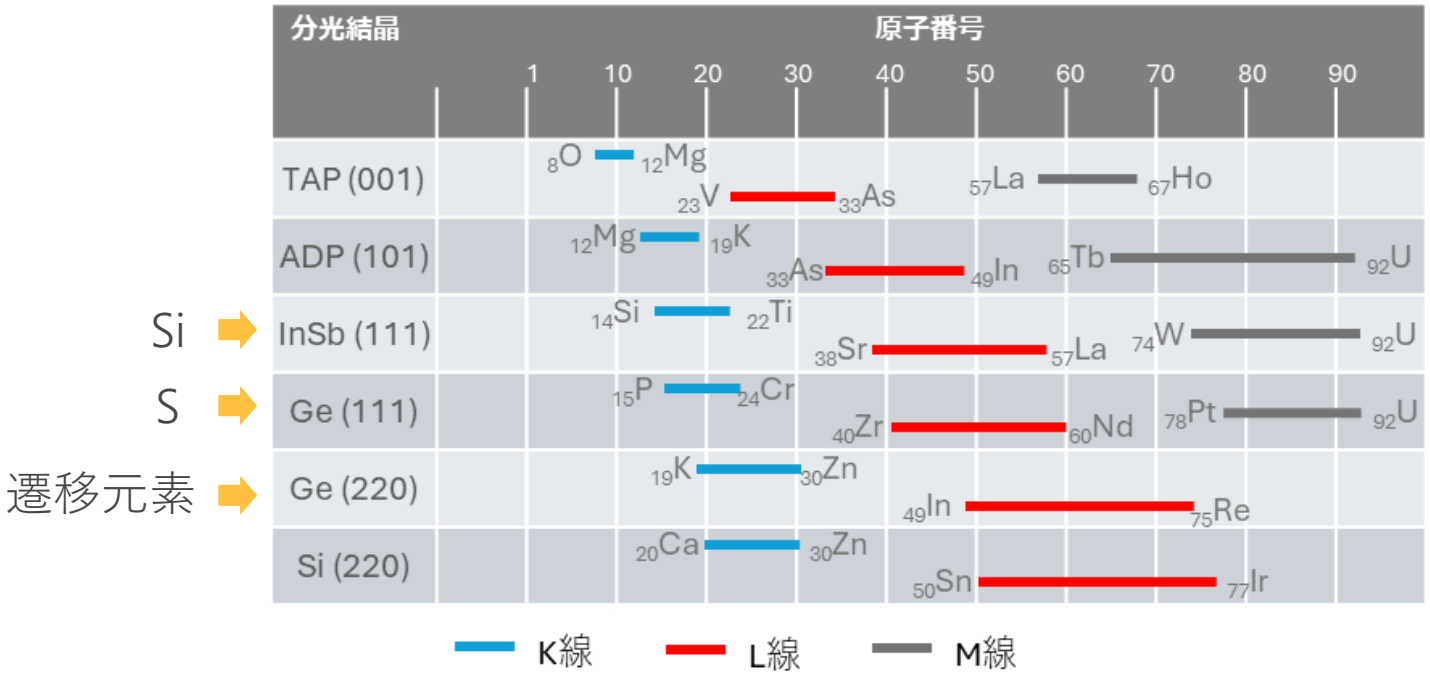
Bragg's law

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

λ : Wavelength of X-rays
θ : Glancing angle of X-rays
d : Lattice spacing of analyzing crystal
n : Integer

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

分光結晶

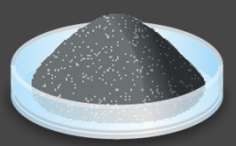
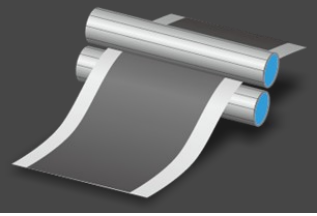


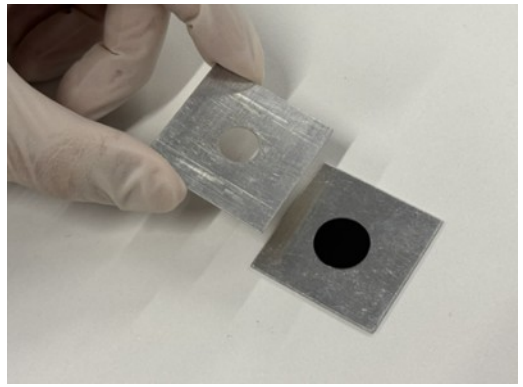
- **自動結晶交換機構**
  - 最大3種類の分光結晶を搭載可能で、$_{8}O$（酸素）から$_{92}U$（ウラン）までの広い元素範囲に対応します。
  - 分光結晶の自動交換機構を備えており、分析対象元素に応じて最適な結晶に自動で切り替わります。

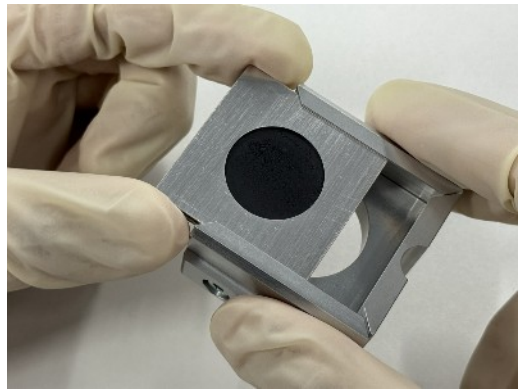
© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

試料と測定時間

- **典型的な実験条件**

	金属・粉末試薬 	電極板 
成分	主成分～0.1%	主成分
測定時間	1～24時間	1～10時間
試料調製	ペレット化 カーボンテープに塗布	そのまま/切断
分析径	20/10 mm	20/10 mm





© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

総合ソフトウエア　①測定条件アシスト機能

デフォルトの測定条件を表示

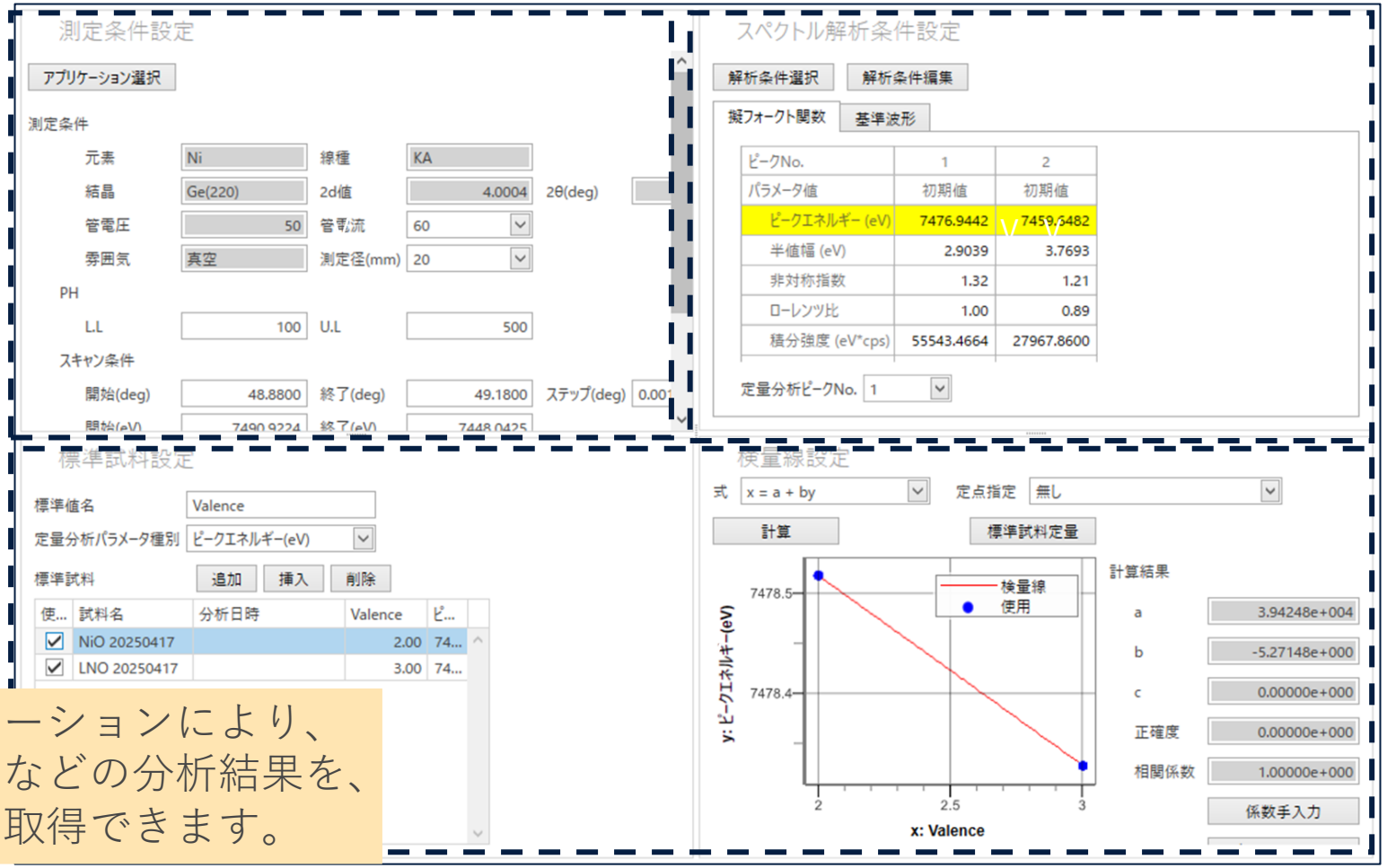
専門知識がなくても測定したい元素を選択するだけで、測定ができます。

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

総合ソフトウエア　②自動定量システム

測定条件

定量条件



解析条件

（アプリケーションで紹介）

定量アプリケーションにより、
価数や組成比などの分析結果を、
測定後すぐに取得できます。

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

アプリケーション　①NCM523正極の充放電反応解析

- **NCM系正極材料（$LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$）**
  - リチウムイオン電池の主要正極のひとつ
- **価数分析の重要性**
  - 充放電時の**Ni、Co、Mnの酸化還元反応**が、電池性能に直接関与するため、解析は不可欠
- **既存手法（X線吸収分光法（XAS））の課題**
  - 測定に**放射光が必要**
  - **スペクトル変化が複雑**で、解析が困難

→　**XESによる価数分析を提案します。**

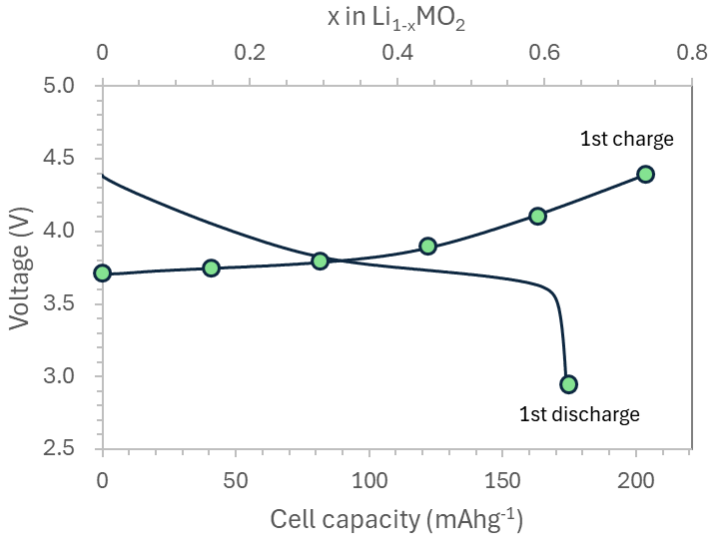
© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

実験

- 試料調製
  - 試料
    - NCM523（$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$）
  - 電池試験
    - 初回充電　SOC (%)（充電深度）：

      0、20、40、60、80、100
    - 初回放電

- 測定
  - XES : XES Chimica
  - XAS :あいちシンクロトロン光センター BL5S1ビームライン（実験番号：202502035）



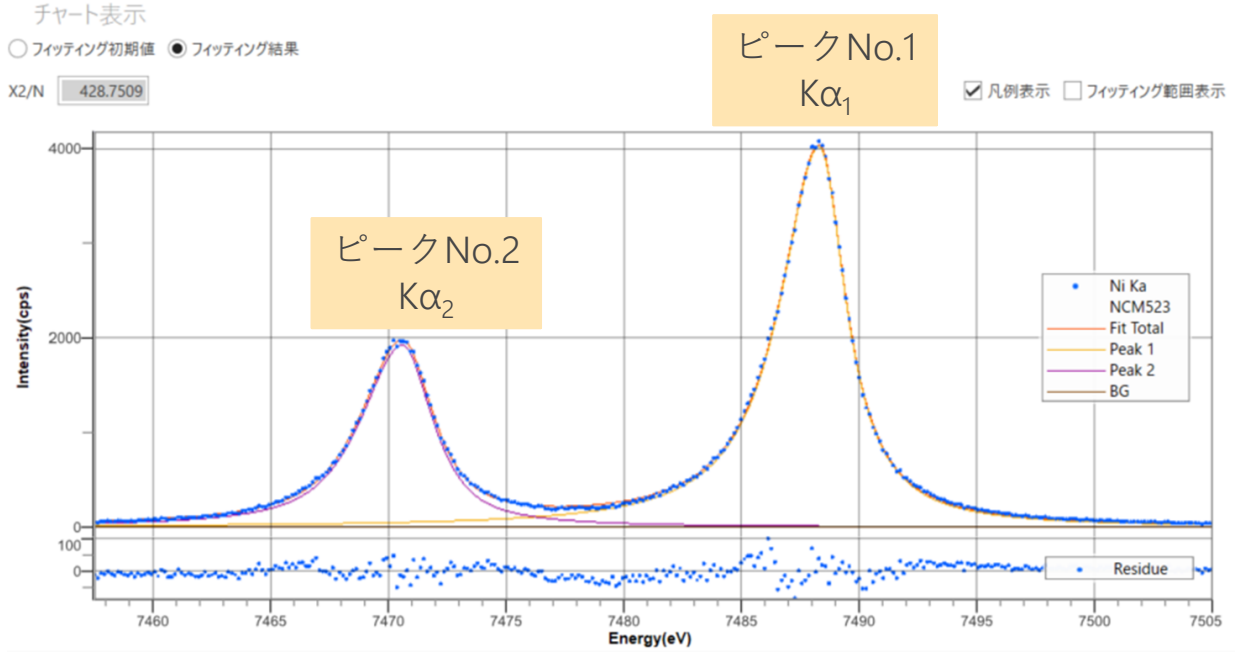
電池試験条件
セル：コイン型ハーフセル　(**直径**14 mm)
正極：NCM523 : AB : PVdF = 94 : 3 : 3
電解液：1.0M $LiPF_6$/EC+DMC(1:2 v/v)+VC 2%
充放電条件：4.4 – 3.0 V、C/10

XES測定条件
分析線：Ni Kα、 Co Kα、 Mn Kα
結晶：Ge(220)
測定範囲 :
　Ni 48.88-49.18°（7447-7490 eV)
　Co 53.00-53.35°（6904-6947 eV)
　Mn 63.275-63.675°（5876-5909 eV)
ステップ角度：0.001°
積算時間: 10-20 s/step
繰り返し回数：3回

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

Ni Kα XESスペクトルの解析方法

- **擬フォークト関数フィッティング**



フィッティング結果

擬フォークト関数 | 基準波形

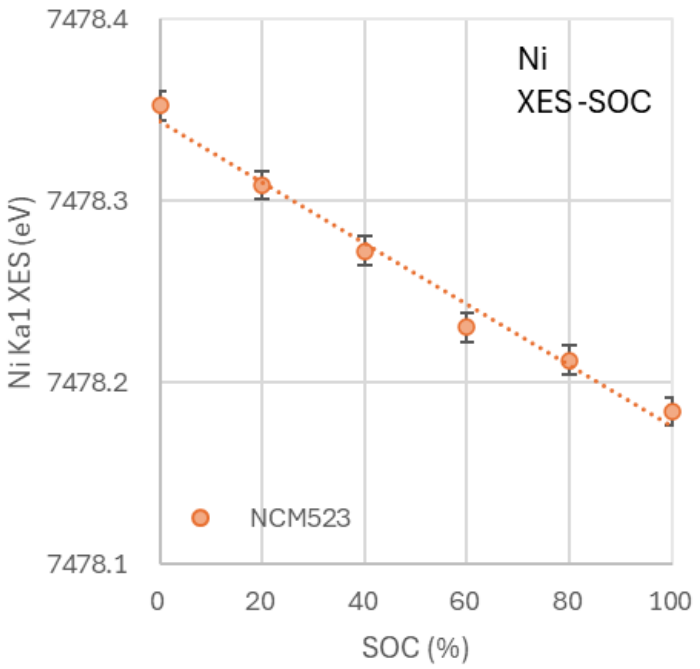
追加 | 削除 | パラメータ初期値・範囲表示

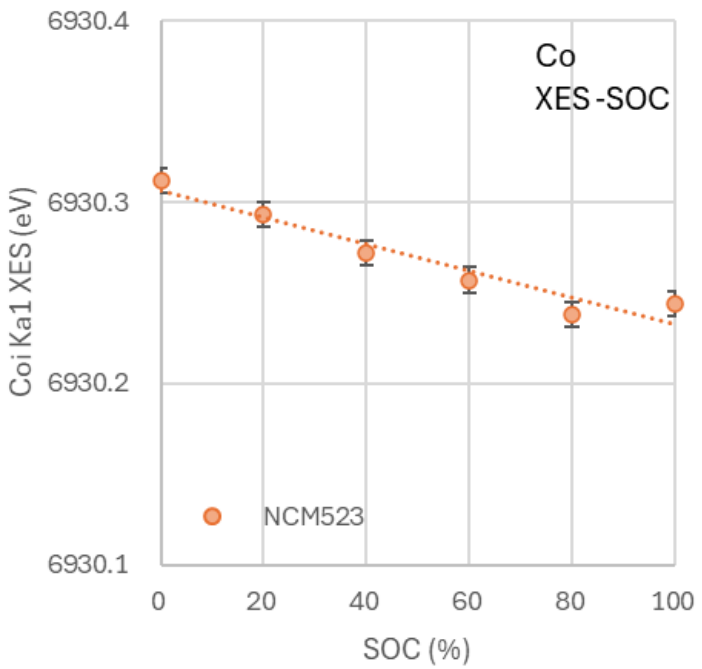
ピークNo.	1	2
使用	☑	☑
パラメータ値	結果	結果
ピークエネルギー (eV)	7478.3877	7460.7304
半値幅 (eV)	3.3945	3.6457
非対称指数	1.4790	1.3631
ローレンツ比	0.9955	0.8708
積分強度 (eV*cps)	20494.3947	9750.3840
強度比 (%)	67.7618%	32.2382%

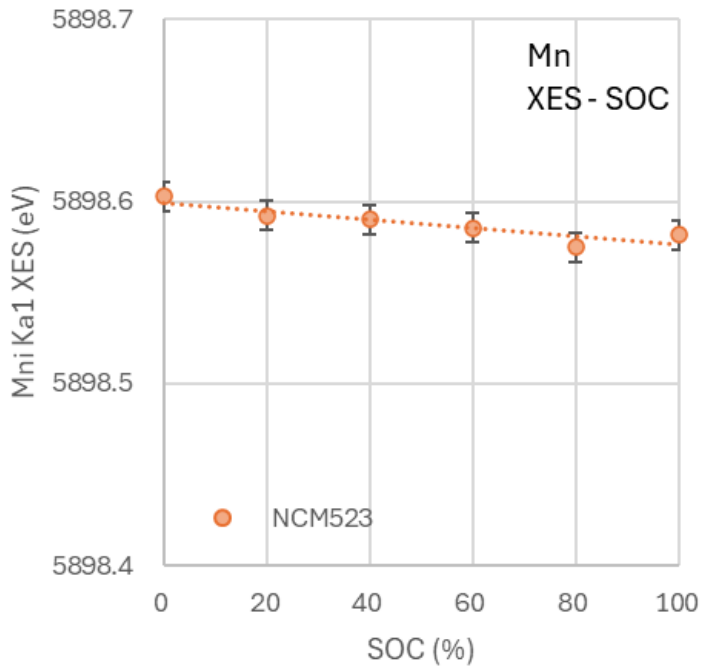
- リファレンス試料でエネルギー較正後、擬フォークト関数でフィッティング
- Ni、Co、Mn の $K\alpha_1$ ピークエネルギーを抽出

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

Ni、Co、Mn $K\alpha_1$ XESピークエネルギーの変化



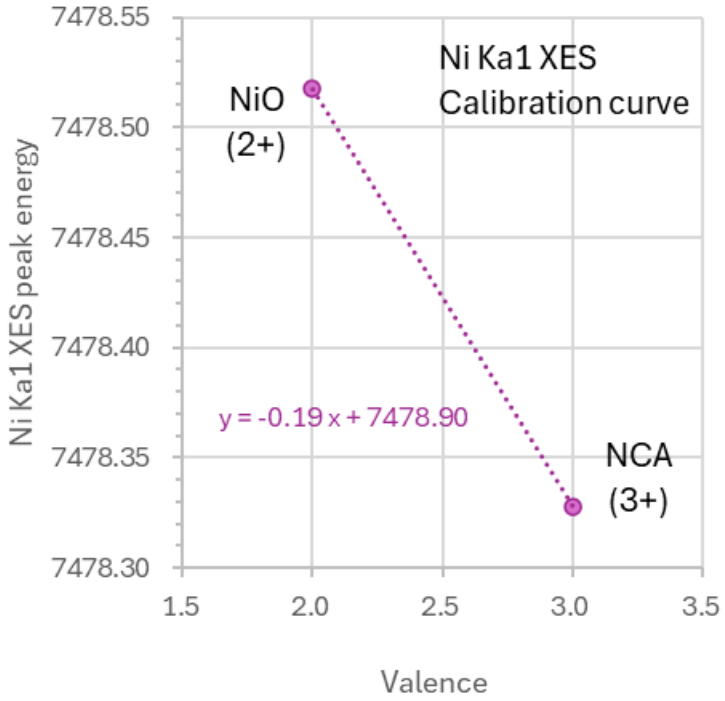


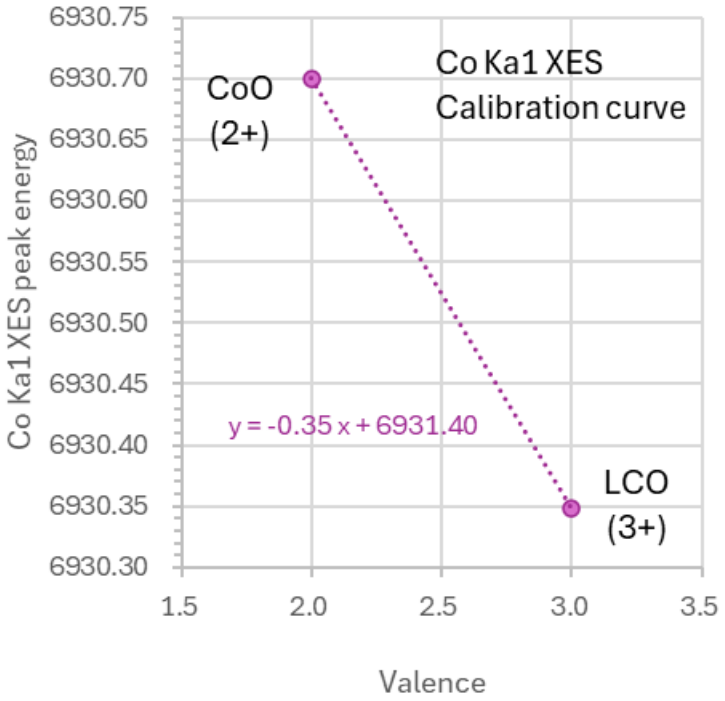


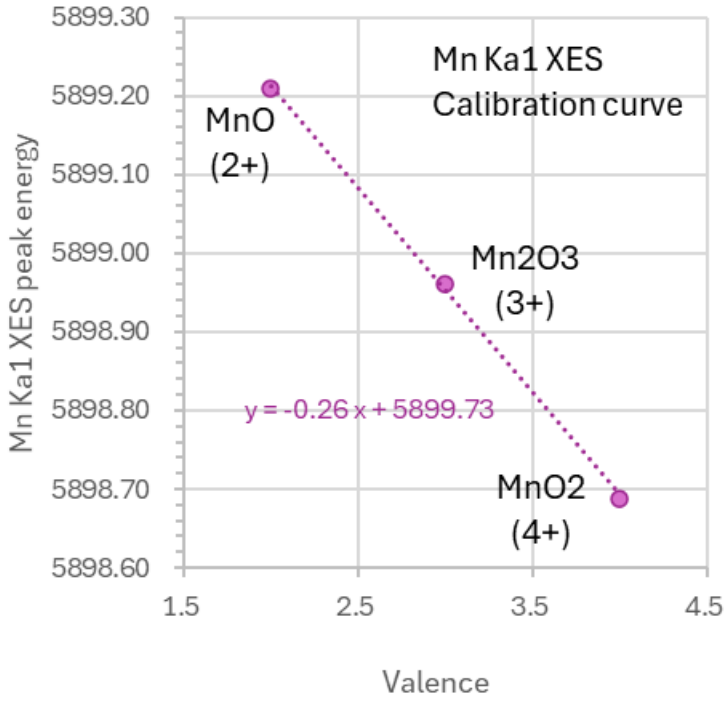
- Ni、Co、MnともにSOCとの相関がみられた。
- シフト量はNi＞Co＞Mnの順に多い。

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

XESによる価数の定量方法



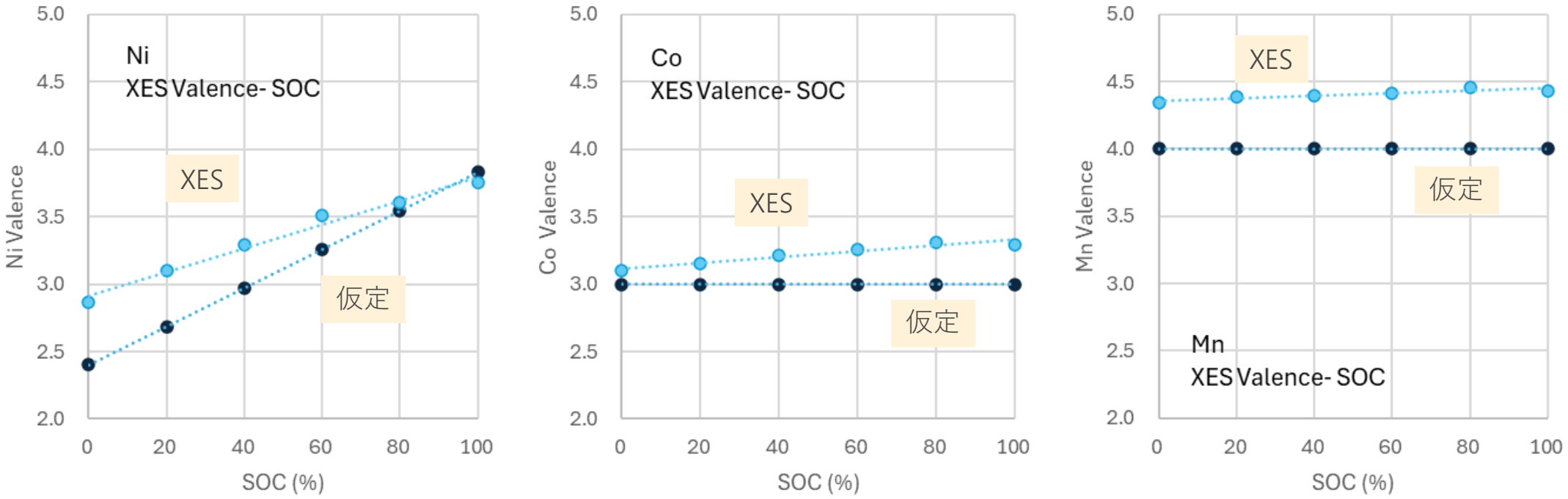




- 試薬および正極材料の代表的な価数に基づいて検量線を作成。

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

XESによる価数定量結果

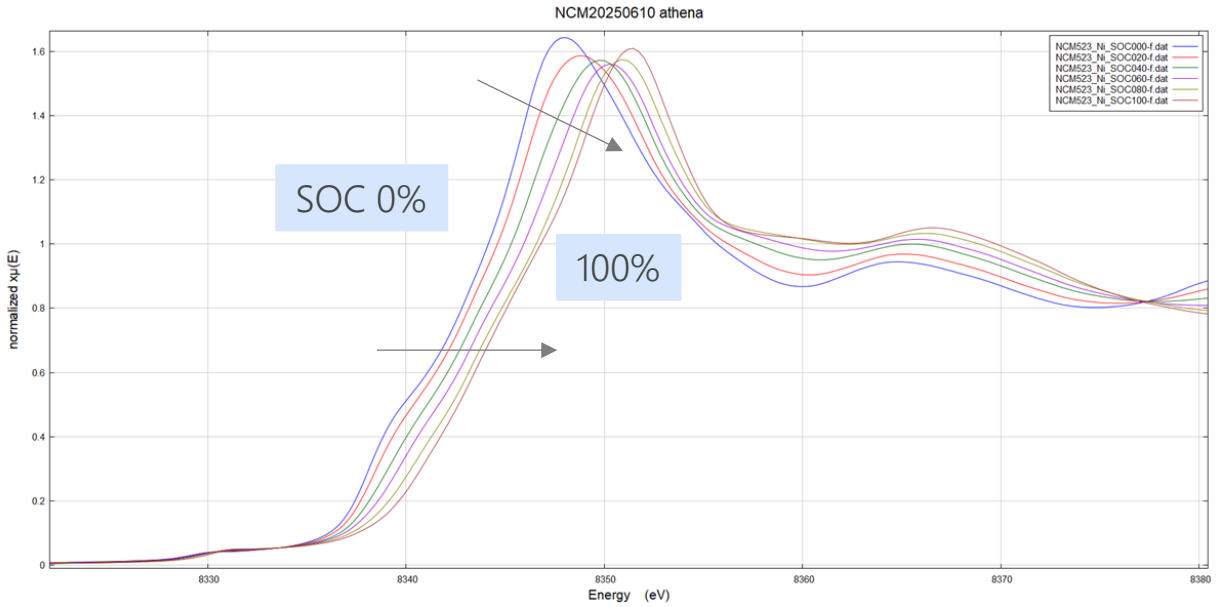


- 充電時にNiのみが電荷補償すると仮定した場合の価数変化に近い結果が得られた。
- Niは2.9価から3.8価へ約1価相当の変化。Co、Mnもわずかに変化。

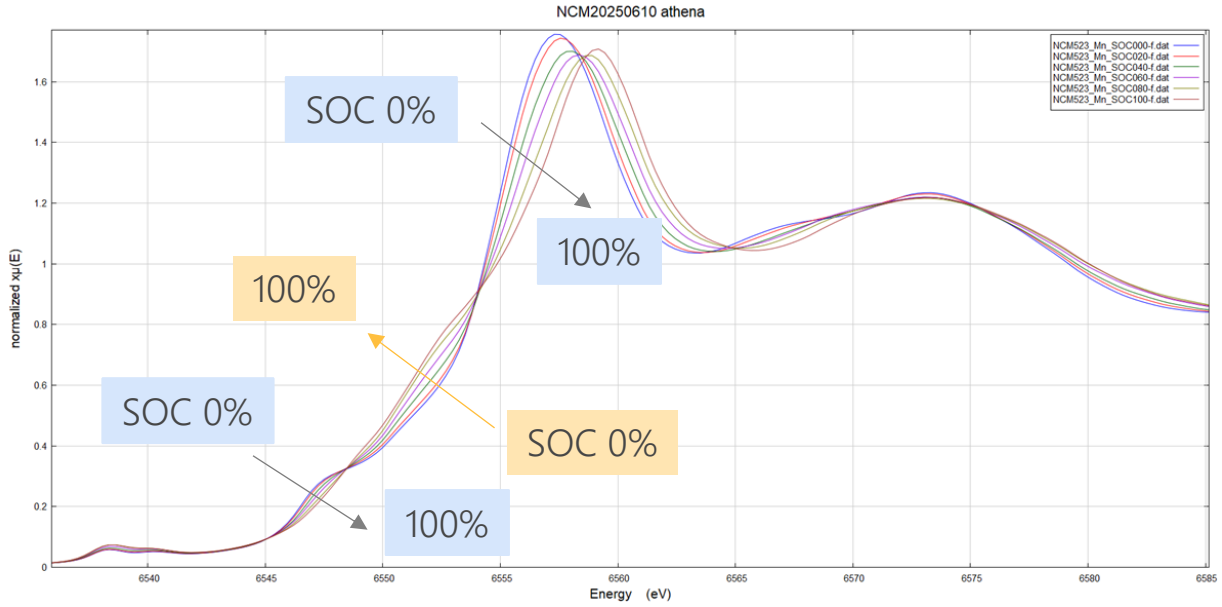
© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

XAS(XANES)スペクトルの変化

Ni K XANES NCM523 SOC 0-100%



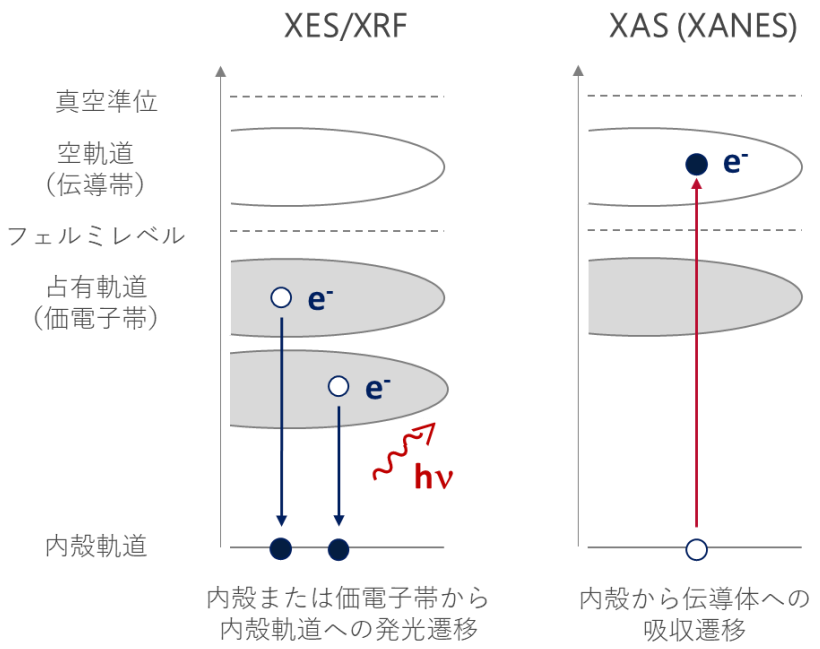
Mn K XANES NCM523 SOC 0-100%



- Ni：SOCの増加に伴うピークシフトが明瞭のため、価数分析に使用される。
- Co、Mn：結晶構造変化の影響を受けてプロファイルが複雑に変化するため、ピークシフトから定量的に価数を評価することは困難と考えられている。

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

分析手法の特長比較



	XES (X線発光分光法)	XAS (X線吸収分光法)
測定原理	外殻軌道から内殻軌道への発光スペクトル	内殻軌道から空軌道への吸収スペクトル
分析領域 (分析深さ/分析径)	バルク（μm/mm）	バルク（μm/mm）
雰囲気	真空	大気
得意な元素領域	Si、S等の軽元素～遷移金属	遷移金属～重元素
特長	定量性の高い化学状態分析、バルクの平均情報	化学状態分析と構造情報

- XESは内殻遷移のため、各元素の本質的な変化を捉えやすいと考えられる。

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

アプリケーション　② SiO負極の反応解析

- **Si系負極材料**
  - 充電時にリチウム合金を形成する高容量負極材料
  - 容量劣化が大きく、開発には劣化機構の解析が不可欠
- **SiO負極**
  - SiとSiO$_2$のナノレベルの混合した構造
  - 初期充電時にケイ酸リチウム塩が生成される不可逆反応が伴う
- **既存手法の課題**
  - 固体NMRの分析が報告されているが、**汎用的な分析法がない**
  - **XPSは表面分析に限定され、**バルク反応の解析が困難

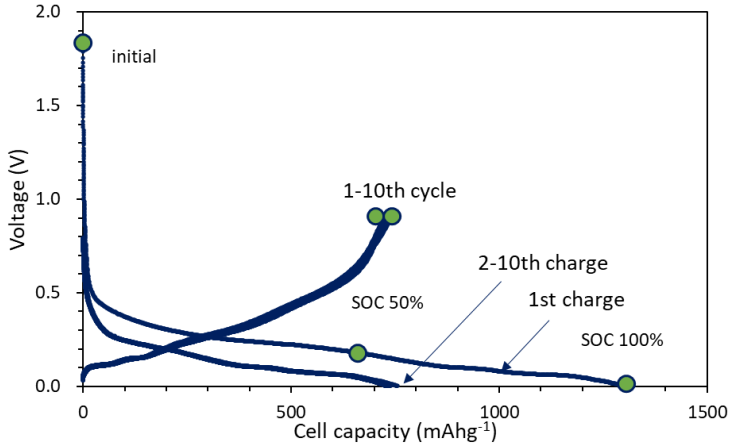
→　**XESによるバルク成分の定量分析を提案します。**

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

実験

- 試料調製
  - 試料
    - SiO
  - 電池試験
    - 初回充電　SOC (%)（充電深度）：
      0、50、100
    - 初回放電、10サイクル後
  - 熱処理
    - 温度：700-1100°C
    - 雰囲気：Ar、時間：18h

- 測定
  - XES : XES Chimica
  - XPS



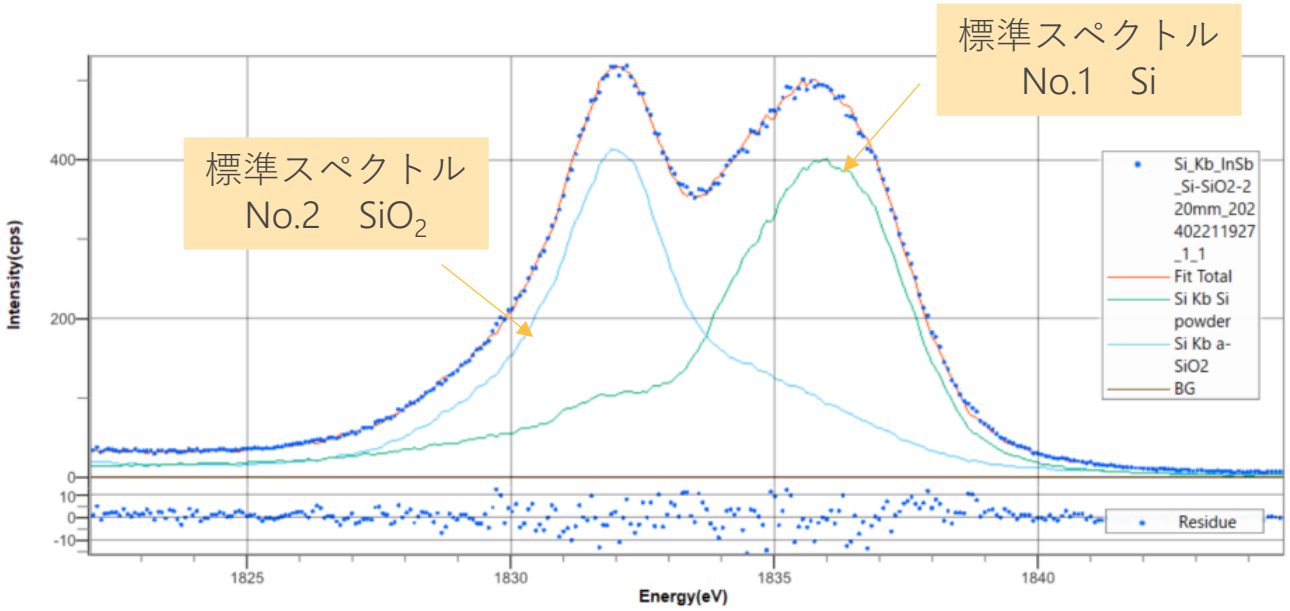
電池試験条件
セル：コイン型ハーフセル　(**直径**14 mm)
コンポジット負極：
a-SiO : C : KB : PI = 28 : 56 : 2 : 14
電解液：1.0M $LiPF_6$/EC+DMC(1:2 v/v)+VC 2%
充放電条件：0.9 – 0.002 V、C/20

XES測定条件
分析線：Si Kβ
結晶：InSb(111)
測定範囲 : 128.7-131.7°　(1820-1850 eV)
ステップ角度：0.01°
積算時間: 10-120 s/step

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

XES　Si Kβスペクトルの解析方法

- **線形結合フィッティング**



フィッティング結果

擬フォークト関数　基準波形

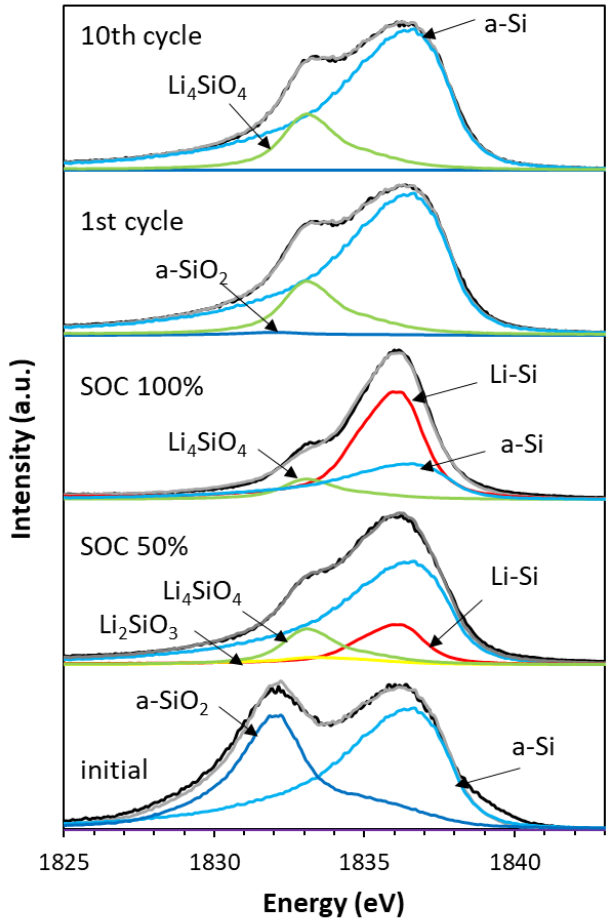
選択　パラメータ初期値表示

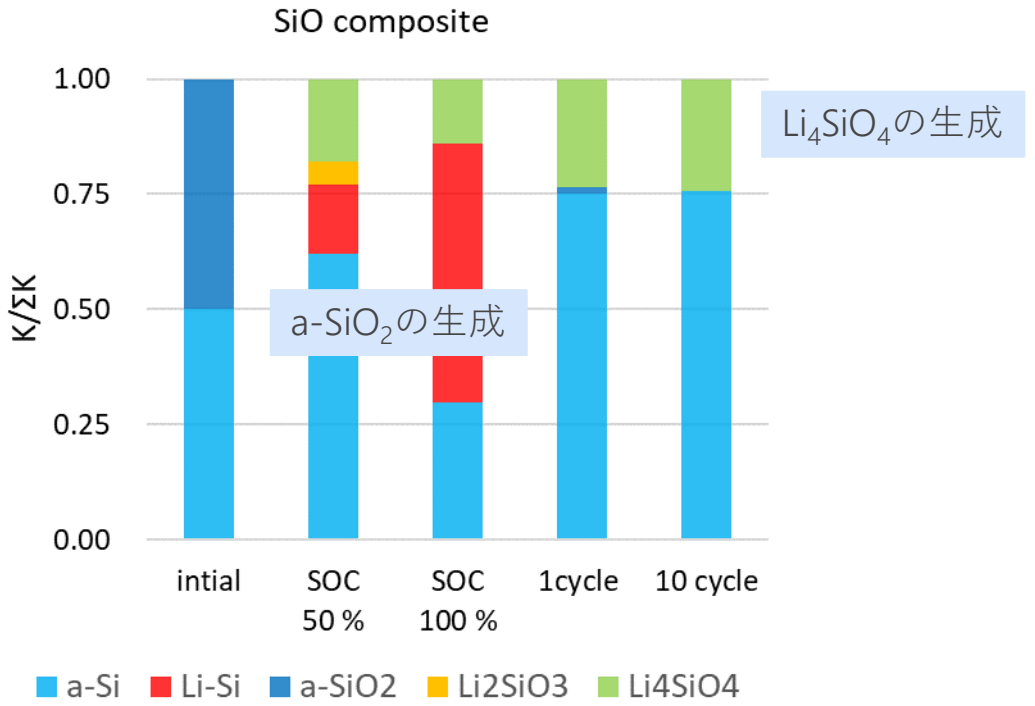
基準波形No.	1	2
使用	☑	☑
名前	Si Kb Si powd	Si Kb a-SiO2
パラメータ値	結果	結果
積分強度 (eV*cps)	2057.7652	1898.1850
強度比 (%)	52.0170%	47.9830%

- 標準スペクトルによる線形結合フィッティングにより、成分比を定量解析

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

SiOコンポジット負極の充放電反応解析



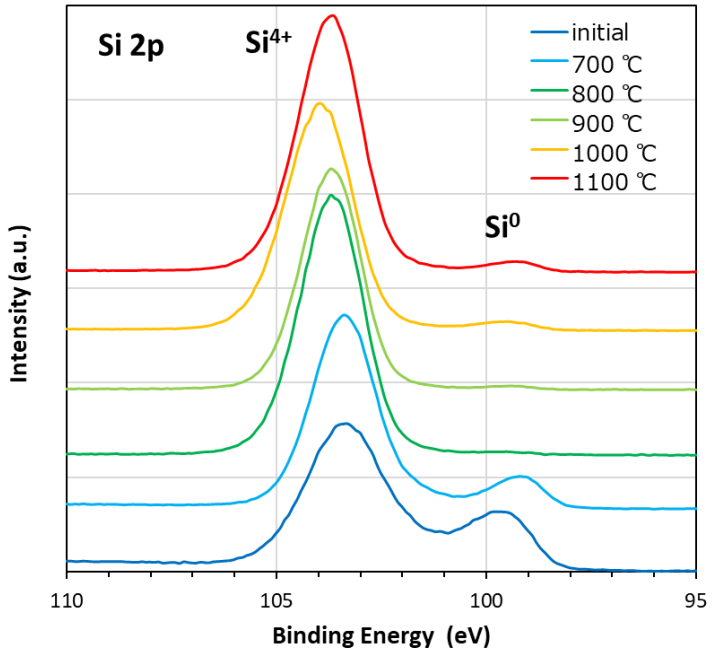


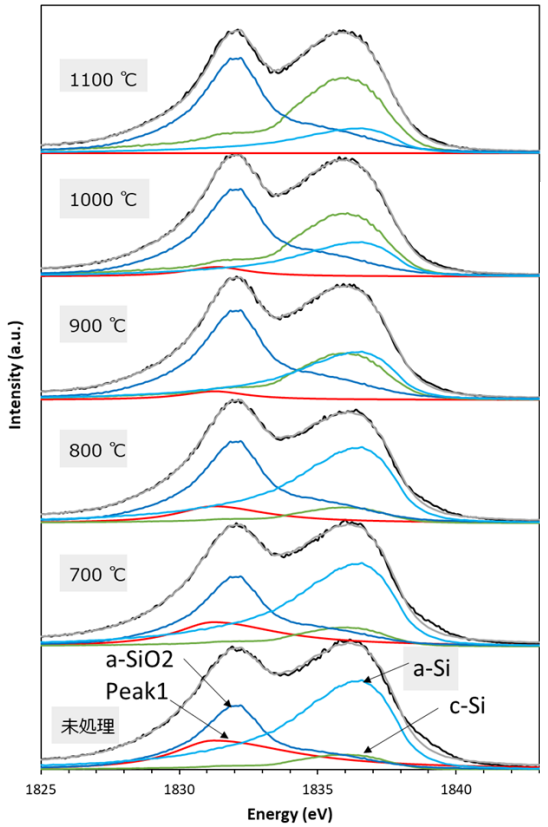
- 線形結合フィッティングにより、充電時のケイ酸リチウム塩やLi-Si合金の、Li_4SiO_4やLi-Siの生成を定量的に把握できる。
- サイクル後にSiの25mol%がLi_4SiO_4やに変化することは、反応モデルと一致している。

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

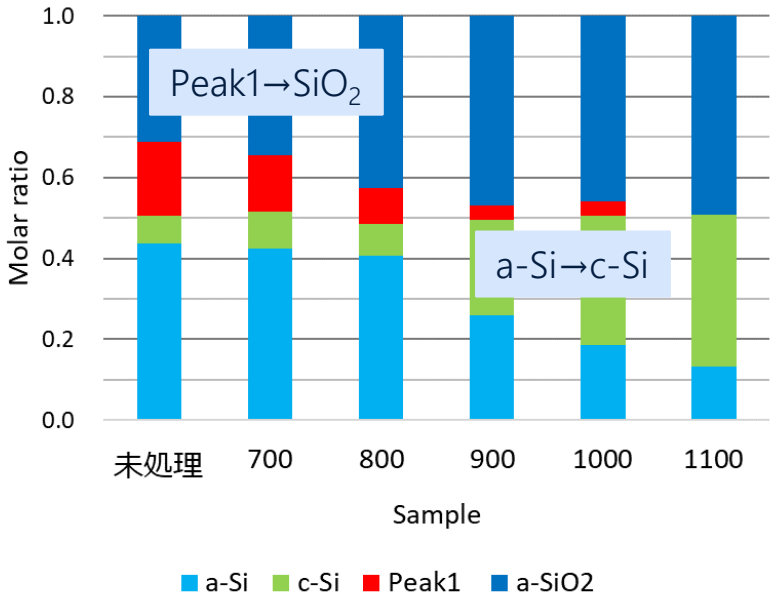
SiO粉末の熱処理反応解析　XPSとの比較

Si 2p XPS





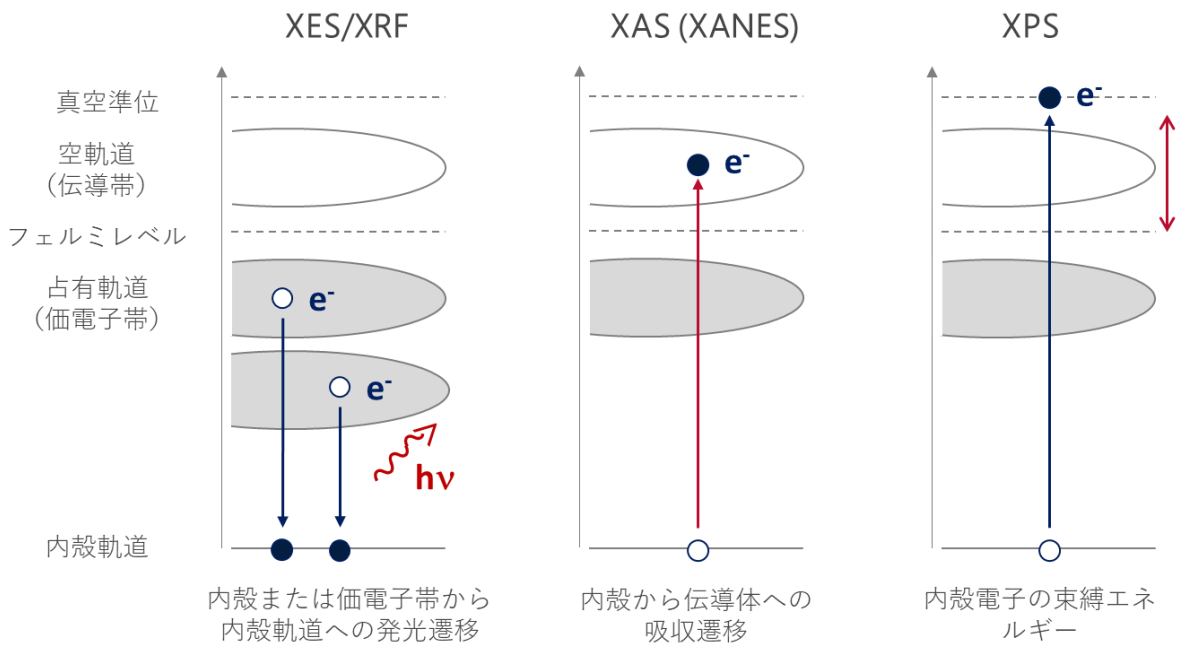
Si Kβ XES



- 表面の定性分析を行うXPSに対して、XESは深い領域まで測定でき、バルクの変化を捉えることができる。

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

分析手法の特長比較



- XESはバルク平均の定量解析が可能。

	XES (X線発光分光法)	XAS (X線吸収分光法)	XPS (X線光電子分光法)
測定原理	外殻軌道から内殻軌道への発光スペクトル	内殻軌道から空軌道への吸収スペクトル	固体表面から放出された光電子の運動エネルギー
分析領域（分析深さ/分析径）	バルク（μm/mm）	バルク（μm/mm）	表面・微小部（nm/μm）
雰囲気	真空	大気	高真空
得意な元素領域	Si、S等の軽元素～遷移金属	遷移金属～重元素	軽元素～重元素
特長	定量性の高い化学状態分析、バルクの平均情報	化学状態分析と構造情報	最表面の化学状態分析

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

まとめ

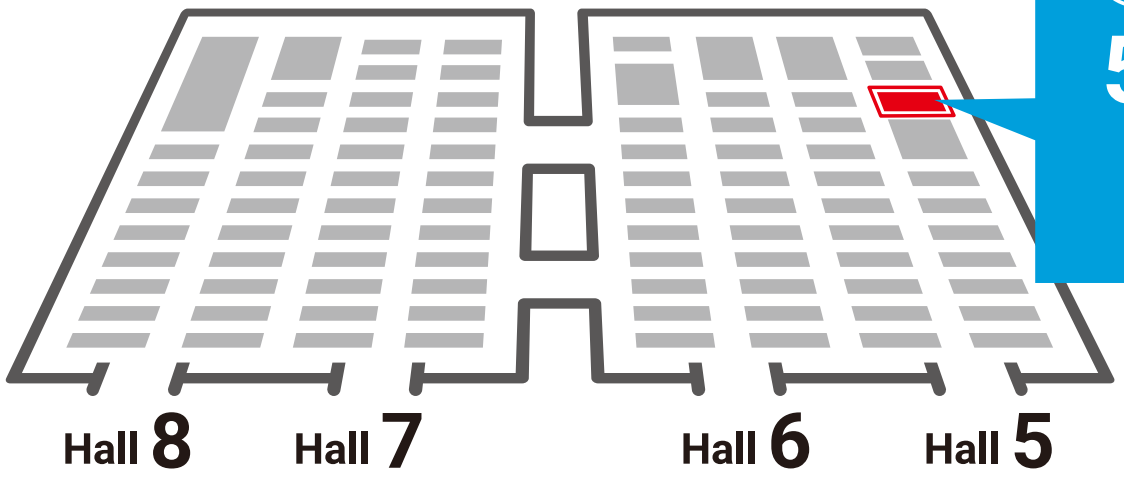
- 本セミナーではXESの分析手法と装置の概要、電池材料への応用事例を紹介しました。
- **分析手法の特長**
  - ✓ ラボで実施可能
  - ✓ 定量的な解析が可能
  - ✓ 広範囲のバルク情報を取得
- **新装置 XES Chimica**
  - ✓ 測定から解析まで簡単操作
  - ✓ 自動定量機能を搭載
- **今後に向けて**
  - ✓ アプリケーション拡大に向けた検討を進めています。
  - ✓ ご質問やデモ分析のご依頼を歓迎いたします。

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

リガクウェブサイトの右上のボタン
「専門家に相談する」より
お問い合わせください

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

ぜひ、リガクブースへ
お立ち寄りください！



Rigaku

5 ホール 入って直進！

5A-801

© 2025 RIGAKU HOLDINGS CORPORATION AND ITS GLOBAL SUBSIDIARIES. ALL RIGHTS RESERVED.

Rigaku