



電池劣化解析をルーチン化する： XES Chimicaによる電極レドックス状態の自動解析と SOC/SOH評価

2026年9月3日 10:15 – 10:45

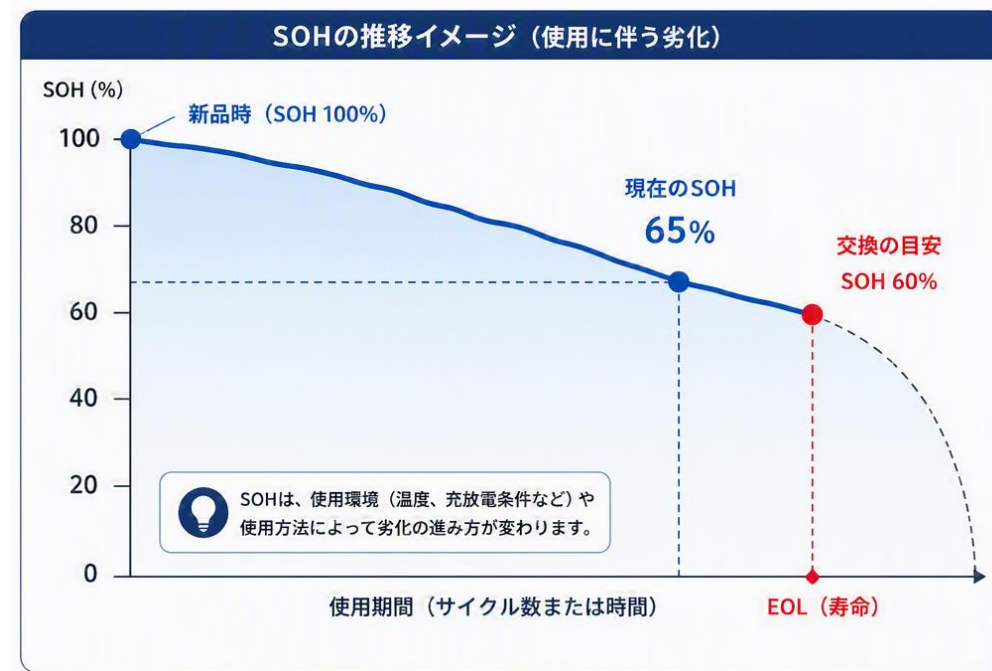
株式会社リガク プロダクト本部

王 誼群



はじめに

- 背景
 - SOC (State of Charge) , SOH (State of Health) :
→ 電池の充電状態、健康・劣化状態を表す重要な指標
 - SOHの数値から、電池の劣化要因を推測したい
- 課題
 - 電池の劣化には**電池ごとに異なる現象**が関与
 - **活性リチウム損失**：SEI層の形成や電解液の分解・枯渇に伴い、可逆的に利用可能なリチウム量が減少
 - **正負極の容量ずれ**：正極・負極の容量バランスが変化し、利用領域が減少
 - **内部の不均一反応**：セル内部で反応が不均一に進行し、局所的な劣化やリチウム金属析出を引き起こす



セル全体の評価では、電池劣化の本質的な要因を十分に把握できない。

XES Chimicaによる電池の劣化解析

- X線発光分光法（XES : X-ray Emission Spectroscopy）
 - ピークエネルギーシフトとスペクトル形状の変化に基づく化学状態分析
 - 高いX線強度とスペクトルフィッティングにより、定量的な化学状態分析が可能
 - XES Chimicaの優位性 (vs. XASとXPS)
 - **ラボ環境**で使用でき、広範囲の**バルク情報**を取得可能 → 材料全体の平均的な特性を把握
 - 元素の化学状態を**定量的に解析可能** → **価数/組成比で把握できる**ため、比較・評価が容易
- ⇒ 電池材料の劣化メカニズム解析に有効な評価手法

本日は、XES Chimicaの装置概要・実電池の劣化解析例を紹介いたします。

本日の内容

- **X線発光分光法（XES）の紹介**
 - X線発光分光装置XES Chimica
 - XES Chimicaによる電極レドックス状態の評価

- **アプリケーション例**
 - 市販18650円筒型電池の正極価数分析
 - LFP（ LiFePO_4 ）大型電池の面内反応分布解析

XES Chimicaの装置概要

X線発光分光装置 XES Chimicaの特徴

■ 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較正が可能

■ 自動結晶交換機構

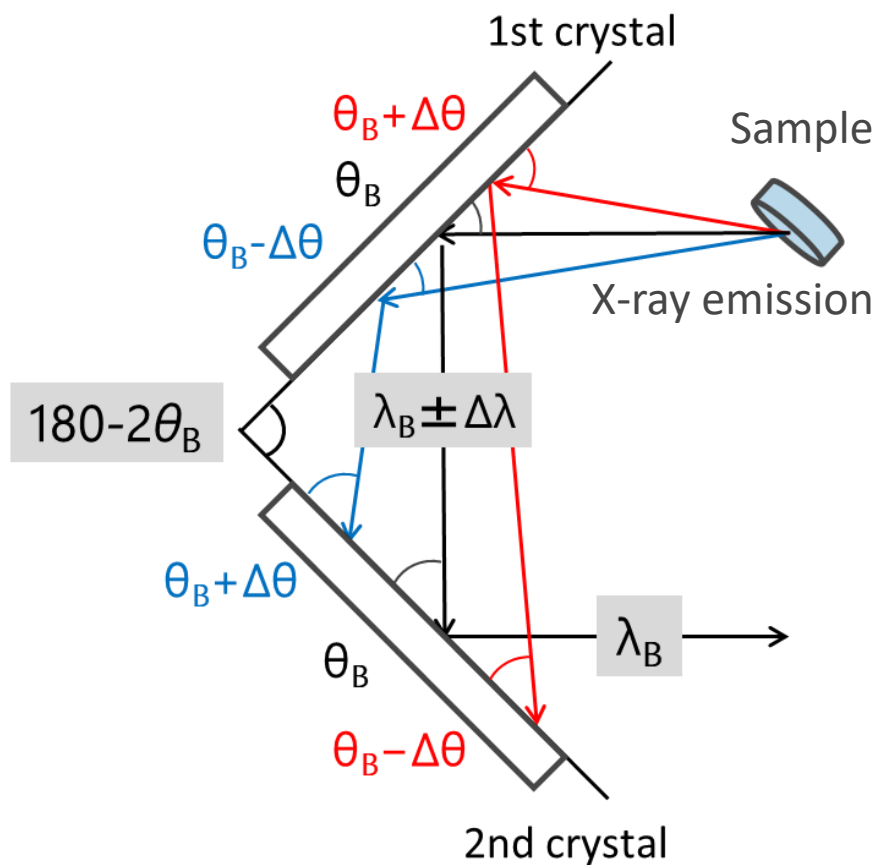
- 3種類の結晶を搭載、自動で切替可能
- 酸素（O）からウラン（U）までの幅広い元素に対応

■ 総合ソフトウェア

- 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

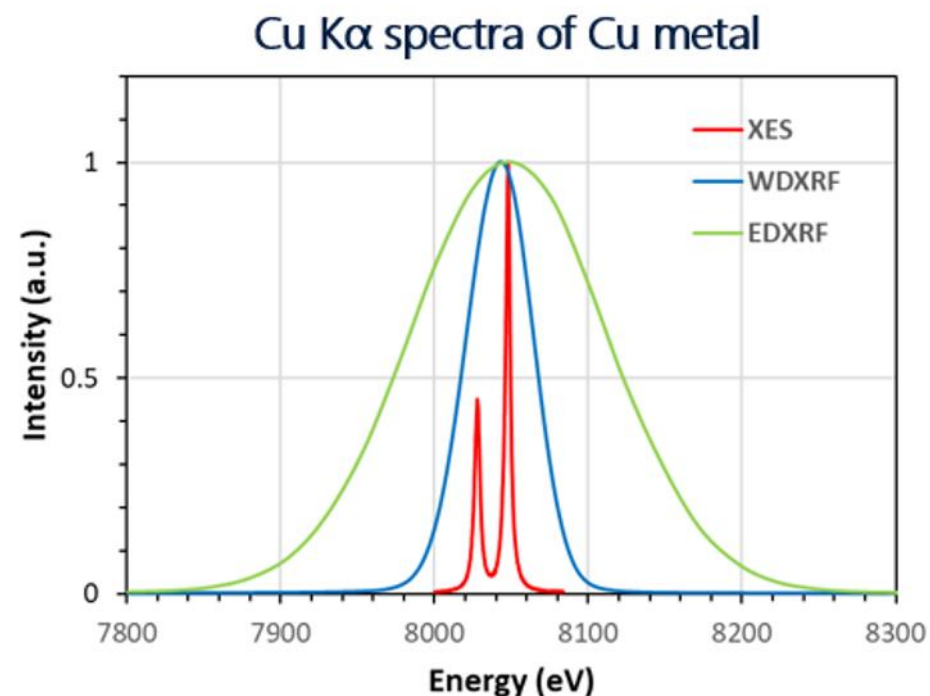


2結晶分光法



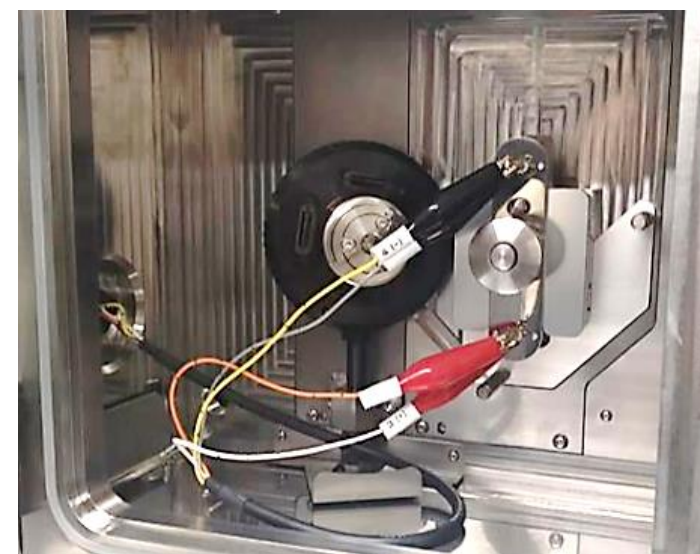
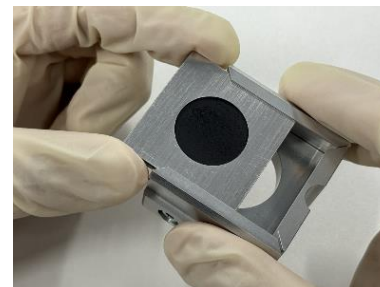
2結晶分光法の原理

ブラッグ反射の原理より、同一結晶の（++）配置（反平行配置）では、回折角 θ_B に対応する波長 λ_B のX線のみが高分解能で分光される。



測定可能な試料

	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



In operando測定（開発中）

総合ソフトウェア：自動定量システム

測定条件

測定条件設定

アプリケーション選択

測定条件

元素	Ni	線種	KA
結晶	Ge(220)	2θ値	4.0004
管電圧	50	管電流	60
雰囲気	真空	測定径(mm)	20
PH			
LL	100	U.L	500
スキャン条件			
開始(deg)	48.8800	終了(deg)	49.1800
開始(eV)	7490.9224	終了(eV)	7448.0425
ステップ(deg)	0.00		

解析条件

スペクトル解析条件設定

解析条件選択 解析条件編集

擬フォーク関数 基準波形

ピークNo.	1	2
パラメータ値	初期値	初期値
ピークエネルギー (eV)	7476.9442	7459.5482
半値幅 (eV)	2.9039	3.7693
非対称指数	1.32	1.21
ローレンツ比	1.00	0.89
積分強度 (eV*cps)	55543.4664	27967.8600

定量分析ピークNo. 1

定量条件

標準試料設定

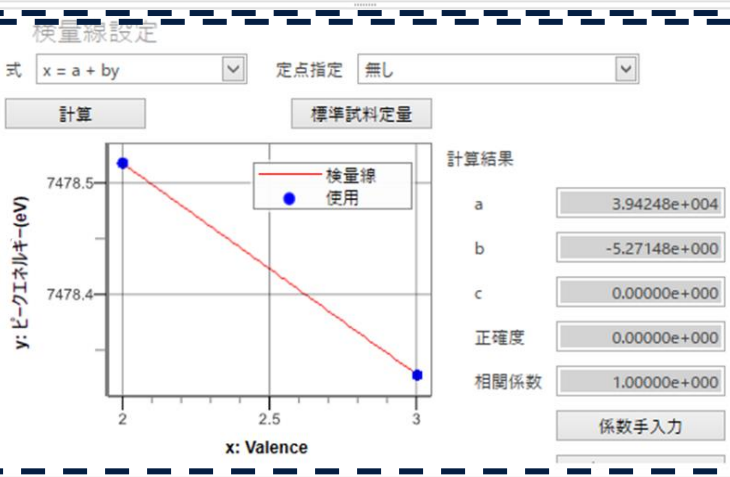
標準値名 Valence

定量分析パラメータ種別 ピークエネルギー(eV)

標準試料

使...	試料名	分析日時	Valence	ピ...
☒	NiO 20250417		2.00	74...
☒	LNO 20250417		3.00	74...

検量線



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。

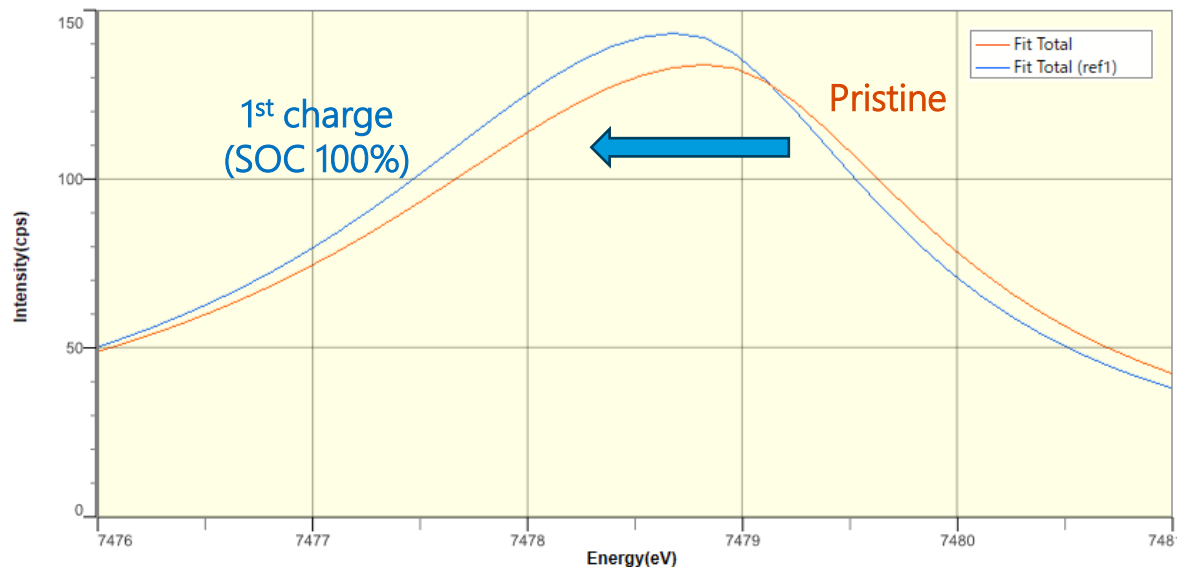
以降で詳細を
説明する

XES Chimicaによる電極レドックス状態の評価

XES Chimicaによる電極レドックス状態の評価

- NCM系正極材料 ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$)
 - リチウムイオン電池の主要な正極材料のひとつ
- 価数分析の重要性
 - 充放電時のNi、Co、Mnのレドックス反応が、電池性能に直接関与するため、解析は不可欠

Ni $K\alpha_1$ XESスペクトル

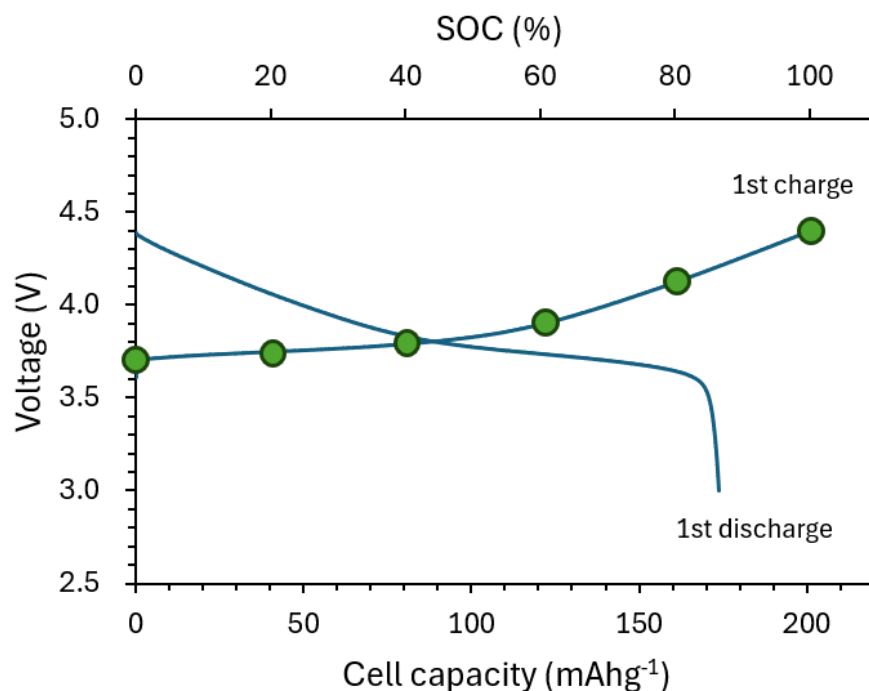


充放電時のスペクトルの変化に基づき、各元素のピークエネルギーとSOC、価数との相関関係を用いて、レドックス状態の定量評価を実施。

実験

■ XES Chimicaによる評価

- NCM523 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$) を用いて、初回の充電深度を20%変えた試料を6種類作製した。
- Ni, Co, MnのK α 線を測定し、SOCとピークエネルギー、および価数との相関を確認した。



電池試験条件

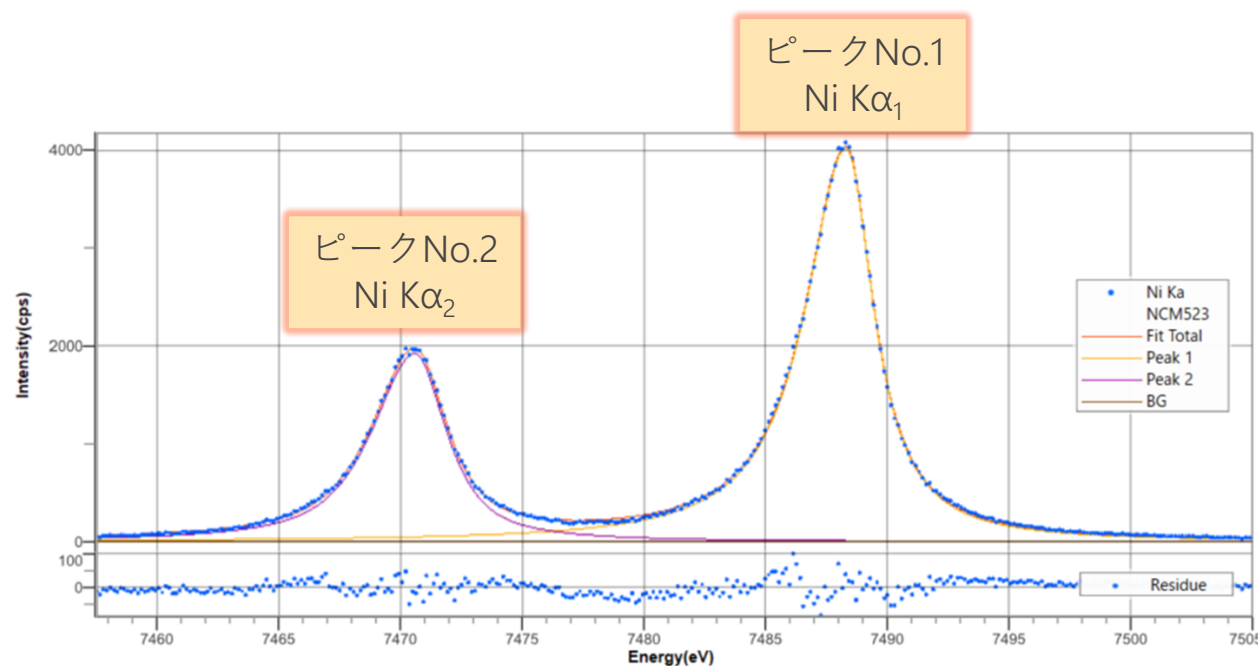
セル：コイン型ハーフセル（直径14 mm）
 正極：NCM523 : AB : PVdF = 94 : 3 : 3 wt%
 電解液：1.0M LiPF_6 /EC+DMC(1:2 v/v)+VC 2%
 充放電条件：4.4 – 3.0 V、C/10
 SOC : 0, 20, 40, 60, 80, 100

XES測定条件

分析線：Ni K α 、Co K α 、Mn K α
 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°
 測定径： ϕ 10 mm
 積算時間：2-10 s/step
 繰り返し回数：3回

Ni K α 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



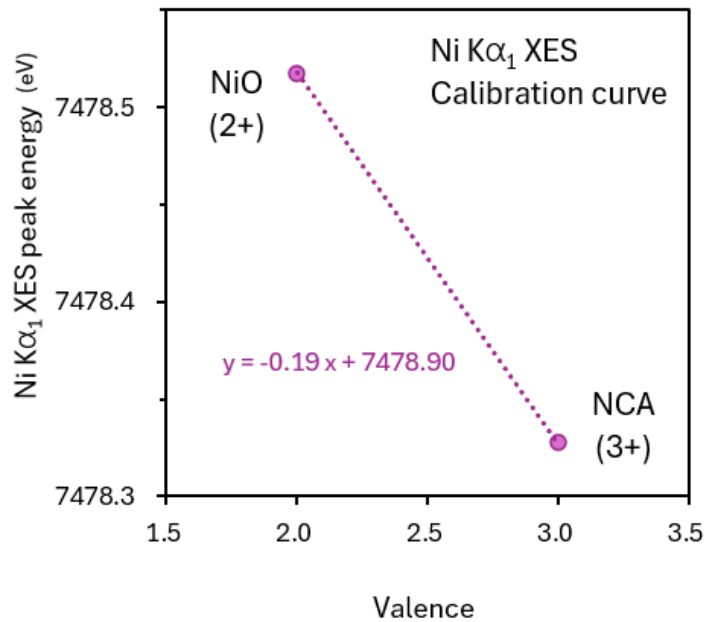
フィッティング結果

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%	

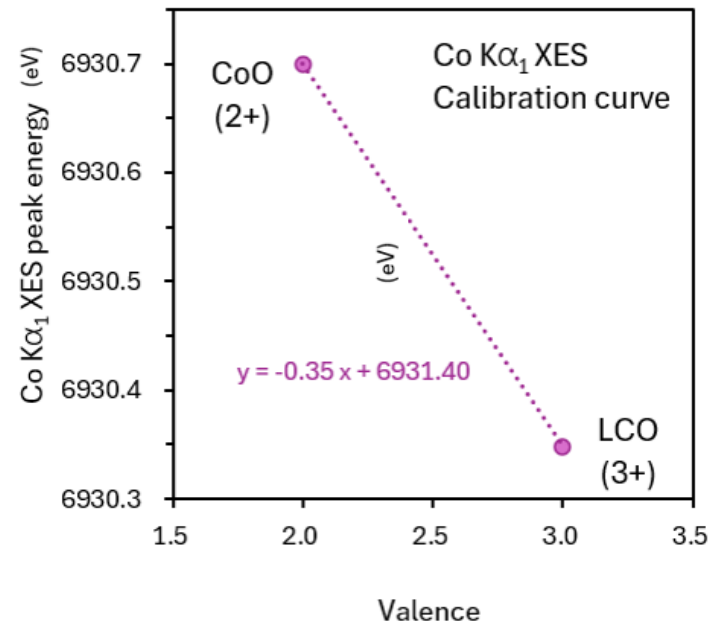
- リファレンス試料でエネルギー較正後、擬フォークト関数でフィッティング実施
- Ni、Co、MnのK α_1 ピークエネルギーを抽出

XESによる価数の定量方法

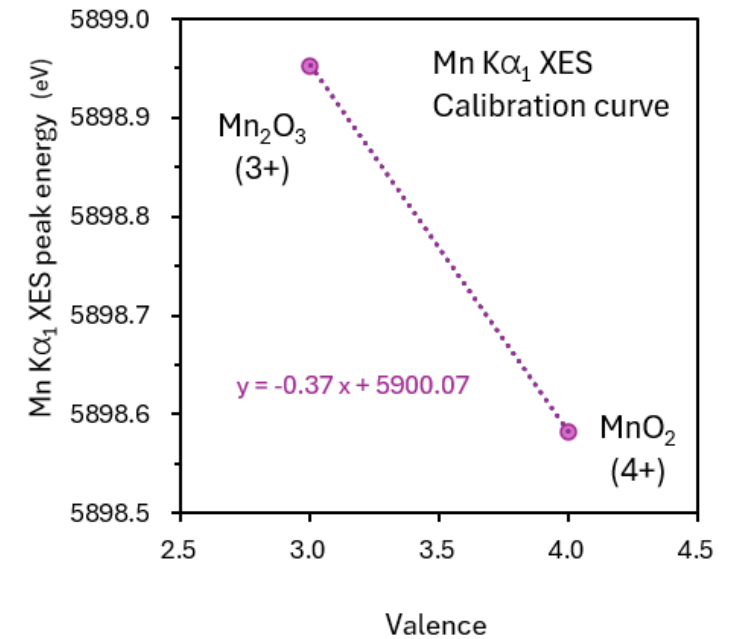
Ni $K\alpha_1$ XES



Co $K\alpha_1$ XES

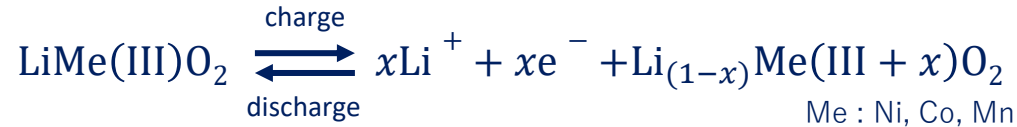
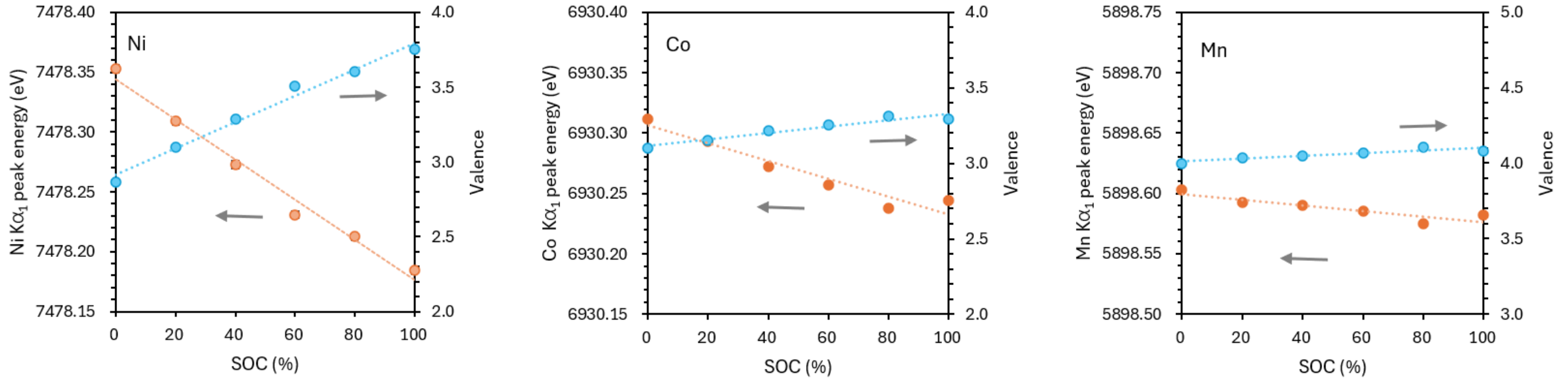


Mn $K\alpha_1$ XES



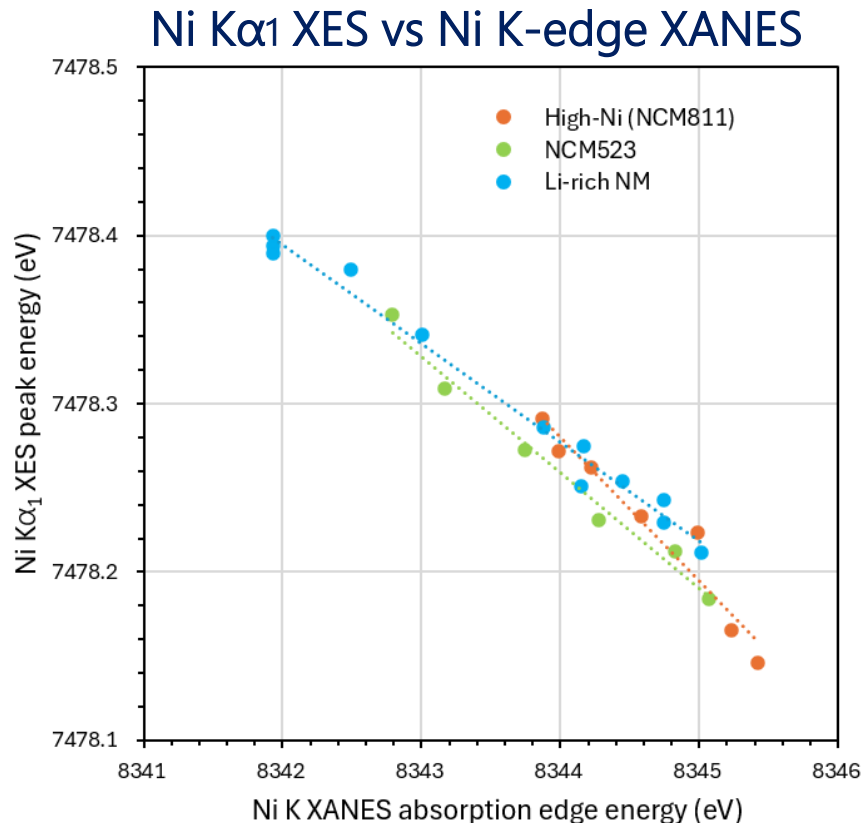
- 試薬および代表的な正極材料のピークエネルギーと価数の関係に基づいて検量線を作成

SOCとピークエネルギー、価数との相関

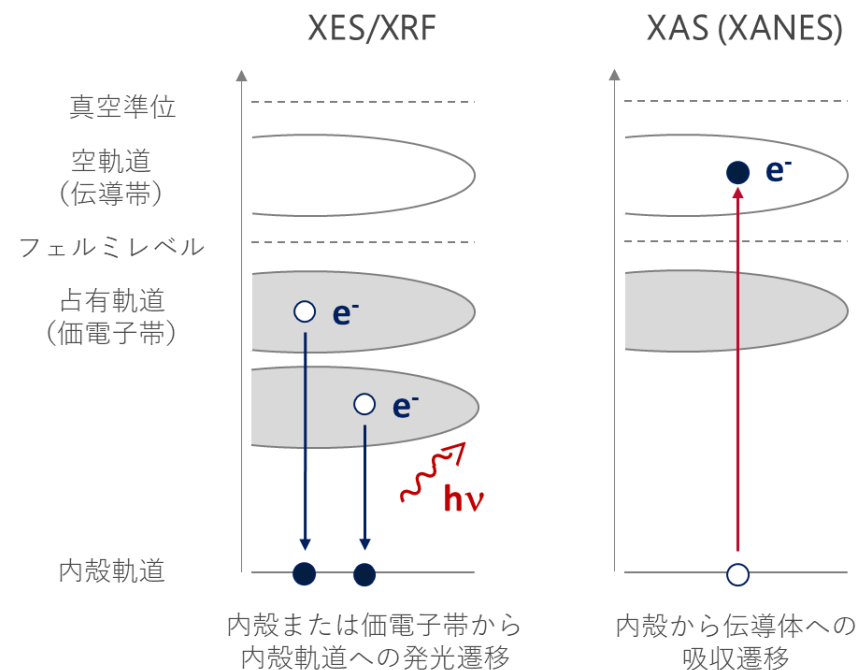


- SOCの増加に伴い、各元素のピークエネルギーが低エネルギー側にシフト
- あらかじめ作成済検量線により、SOCが異なる各試料の価数が定量可能
- Niは2.9+から3.8+に変化。Coの変化量は小さく、Mnはほとんど変化なし

Ni K α 1 XESとNi K吸収端XANESとの相関



XAFS : 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, 202506319)



- SOCが異なる各正極材料のXESとXANESのケミカルシフトに相関性あり
- XESは電池材料のレドックス状態を評価する手法として有効

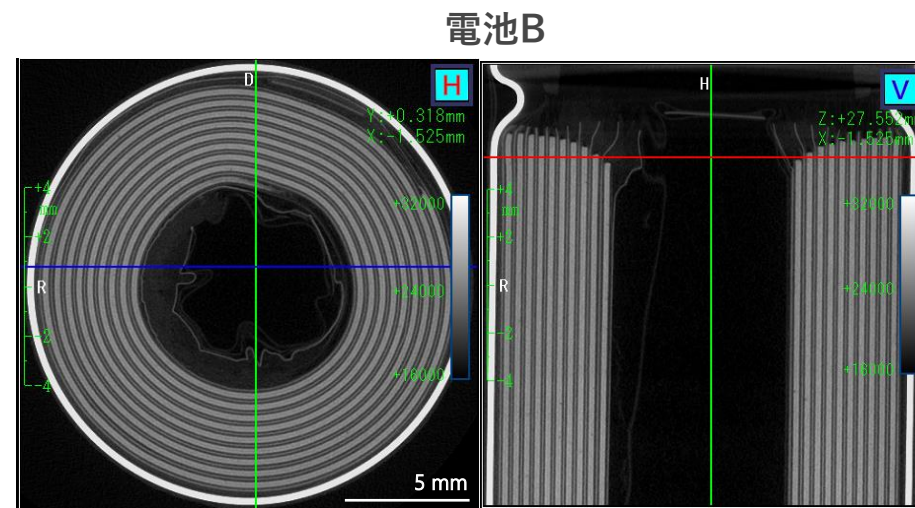
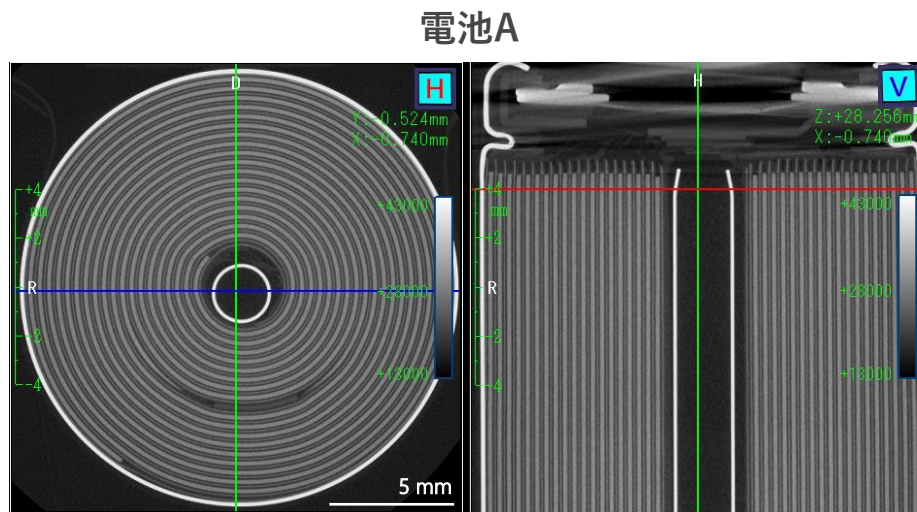
評価例① 市販18650円筒型電池の正極価数分析

評価例① 円筒型電池の正極材料解析

■ 分析材料の背景

- 製造会社と使用履歴が異なる2種類の18650円筒型電池（以下電池AとB）を解体
- XRDとXRFの結果から、電池AはNCA正極、電池Bは LiMn_2O_4 正極であることが分かった
- CT撮影結果では、電池Bは電極の巻きずれやセパレーターの弛みが確認された

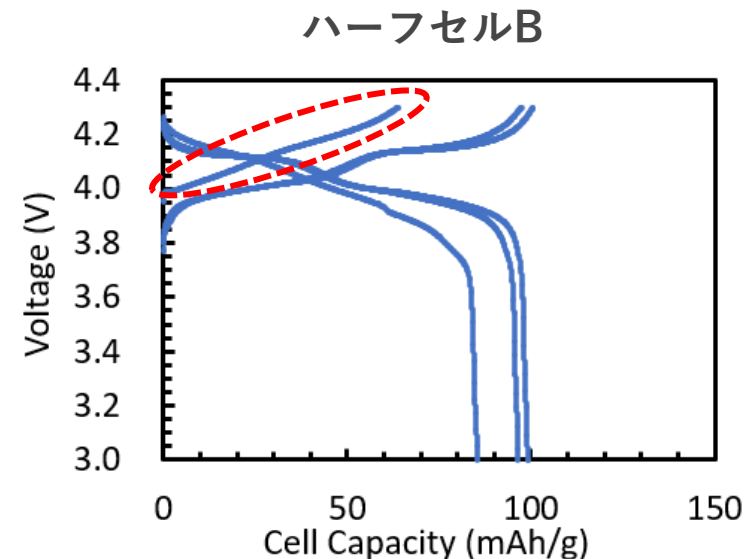
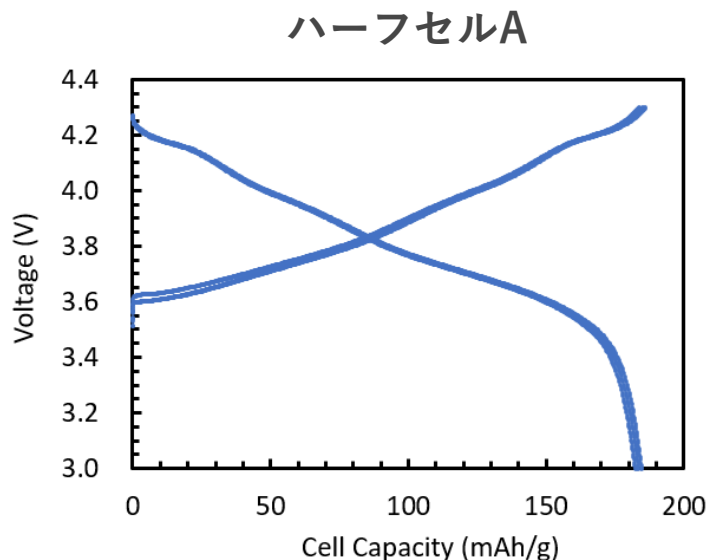
⇒ XES Chimicaを用いて正極材料のレドックス状態解析を実施



産業用X線CT装置 CT Lab HV（リガク製）にて撮影

正極材料の価数分析結果

#		Ni	Co	Mn
電池A (NCA)	公称価数	3.0	3.0	-
	分析値	3.1	3.1	-
電池B (LMO)	公称価数	-	-	3.5
	分析値	-	-	3.8



- 電池Aでは、NiとCoの価数は3.1+であり、いずれも公称価数（3.0+）より高く、わずかに酸化された状態であった。
- 電池Bでは、Mnの価数は3.8+であり、公称価数（3.5+）より高い数値を示した。
- ハーフセルBの初期充電容量から見積もった正極価数は3.82+であり、XES Chimica による評価結果と良く一致した。

評価例② LiFePO_4 大型電池の面内反応分布解析

評価例② LFP大型電池の面内反応分布解析

- **LiFePO₄正極材料**

- 安価で長寿命のため、EVや定置用電池として広く使用されている
- 長期間使用した電池は電極内の反応が不均一となり、局所的なLi濃度偏在が発生する可能性がある

- **分析材料の背景**

- 大型バスで使用済のLiFePO₄/Graphite系電池（使用履歴不明）
- 不均一性の評価のため、電池を解体し、電池面内の反応分布を評価
→XES Chimicaを用いて、LiFePO₄正極の面内反応分布解析を行った

実験

■ XES Chimicaによる評価

- 試料：放電末解体品2点と充電末解体品1点
- 正極シートの一部(20 cm x 30 cm)をサンプリングし、80点の試料(2.5 cm x 3 cm)にカット
- Fe K α XES測定により、LiFePO₄/FePO₄比を評価

	解体状態	SOH
Cell A	放電末	81%
Cell B	放電末	68%
Cell C	充電末	63%

XES測定条件

分析線：Fe K α

分光結晶：Ge(220)

測定範囲：57.70 – 58.20° (6372 - 6423 eV)

測定径： ϕ 20 mm

ステップ角度：0.002°

積算時間：3 s/step

繰り返し回数：5回

電極シート模式図



正極シート
取り出し



	巻方向20 cm						
A/1	B	C	D	E	F	G	H
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							

幅方向30 cm

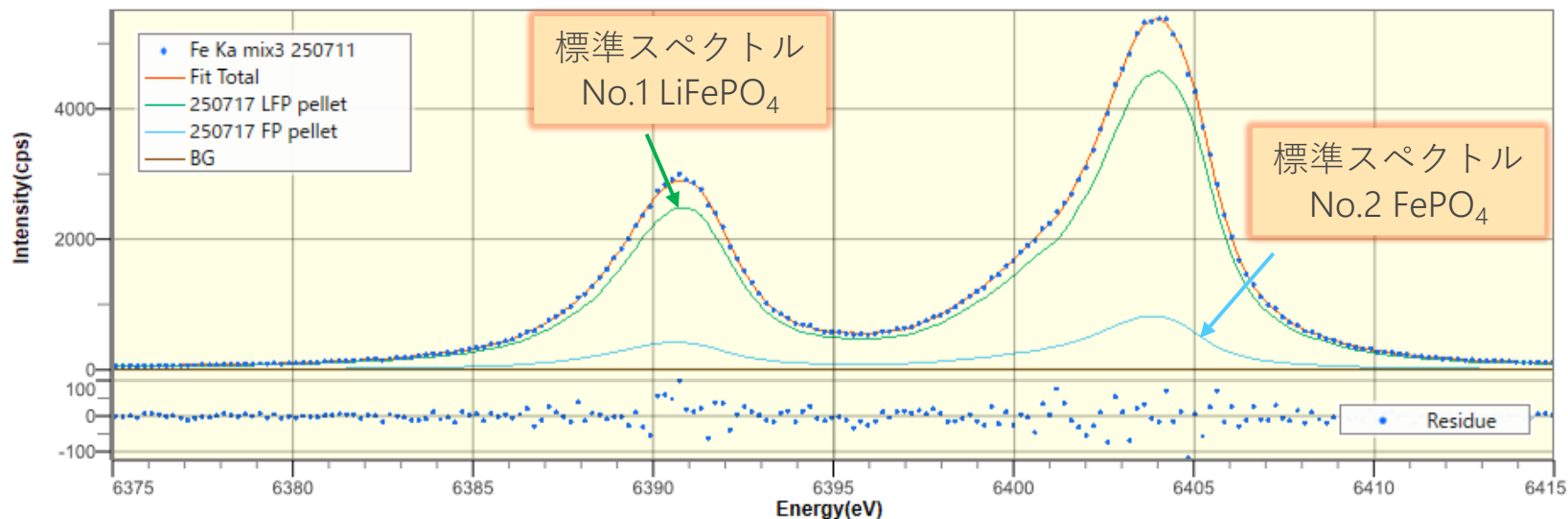
採集した正極シートサイズ：
横20 cm x 縦30 cm

[電池製造プロセス | 自主事業部 | LIBTEC\(リブテック\) - 技術
研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター](#)

Fe K α スペクトルの解析方法

線形結合フィッティング

混合ペレット試料のFe K α XES スペクトル



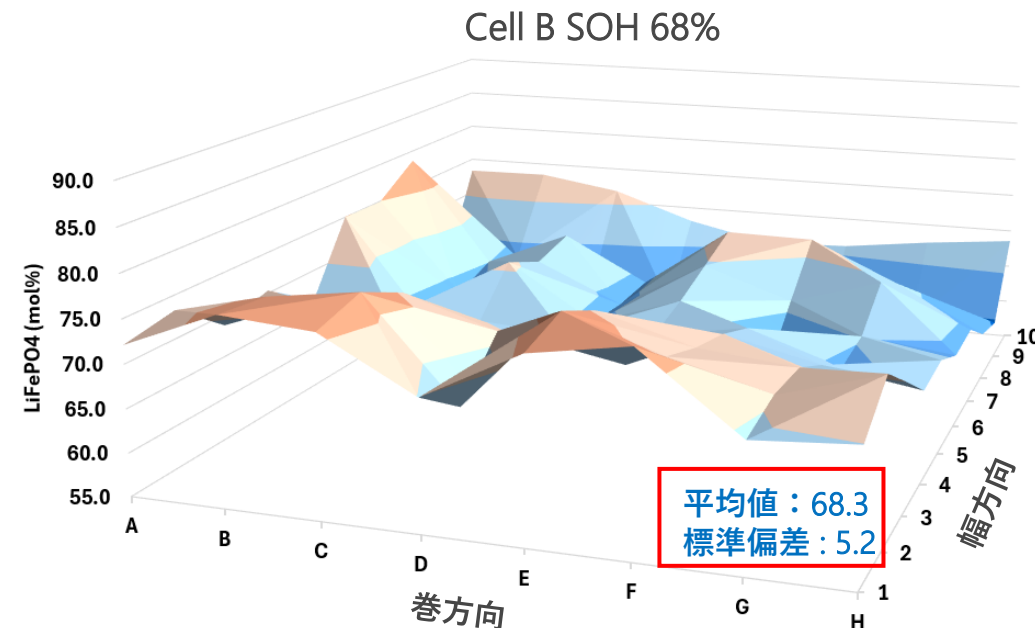
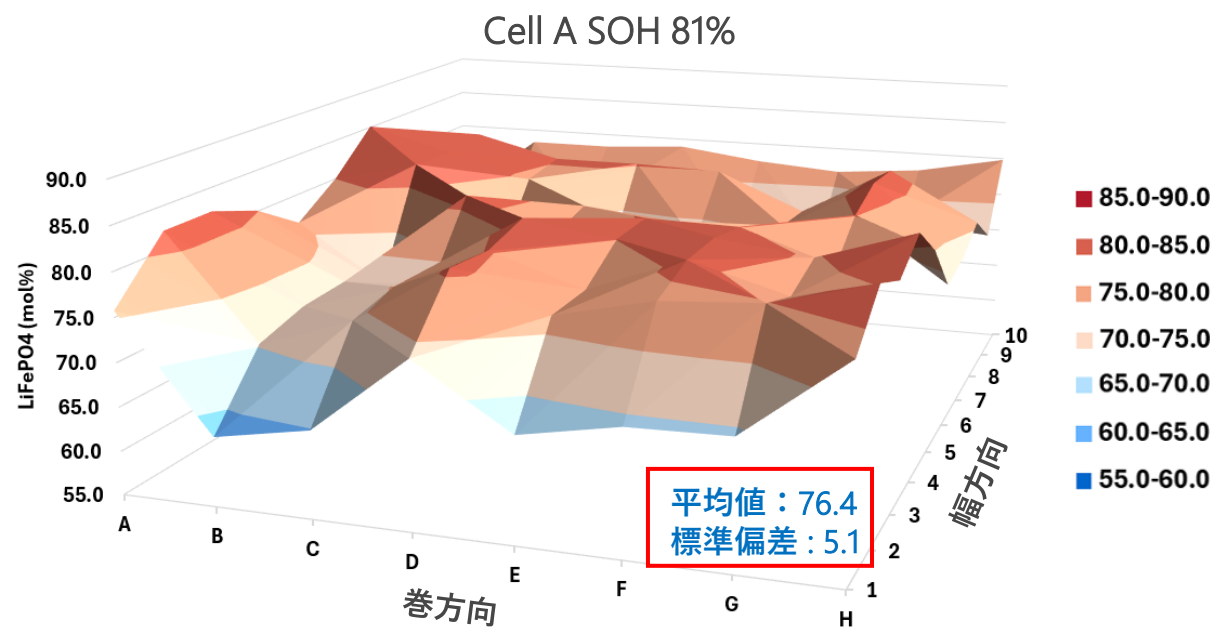
フィッティング結果

	LiFePO ₄	FePO ₄
混合比 (mol比)	85	15
LCF結果 (強度比)	84.2	15.8



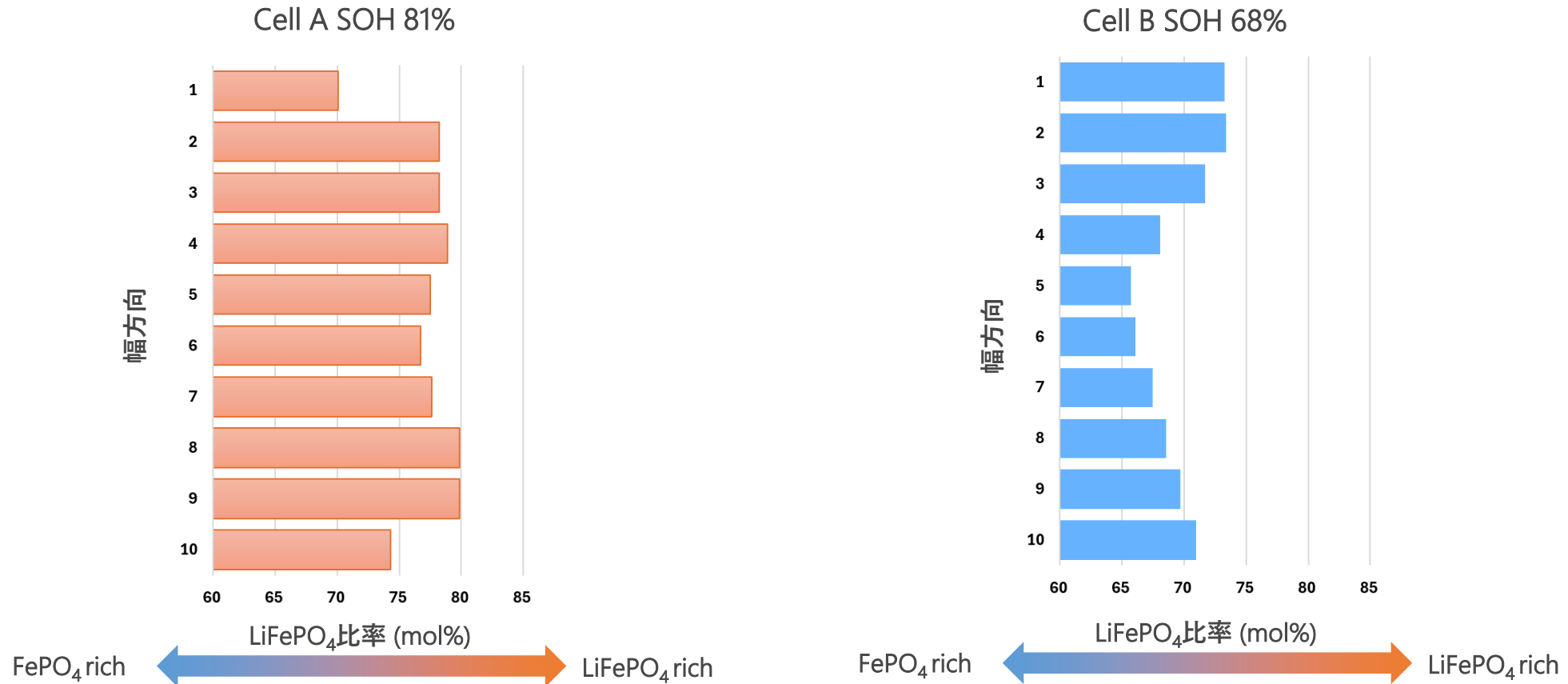
- LiFePO₄とFePO₄の標準スペクトルを用いた線形結合フィッティングにより、試料中の各成分のモル比を定量解析できる。
- LiFePO₄/FePO₄ = 85 : 15 (mol%)の混合ペレット試料では、仕込み値と近いフィッティング結果が得られた。

放電末解体品結果：面内反応分布



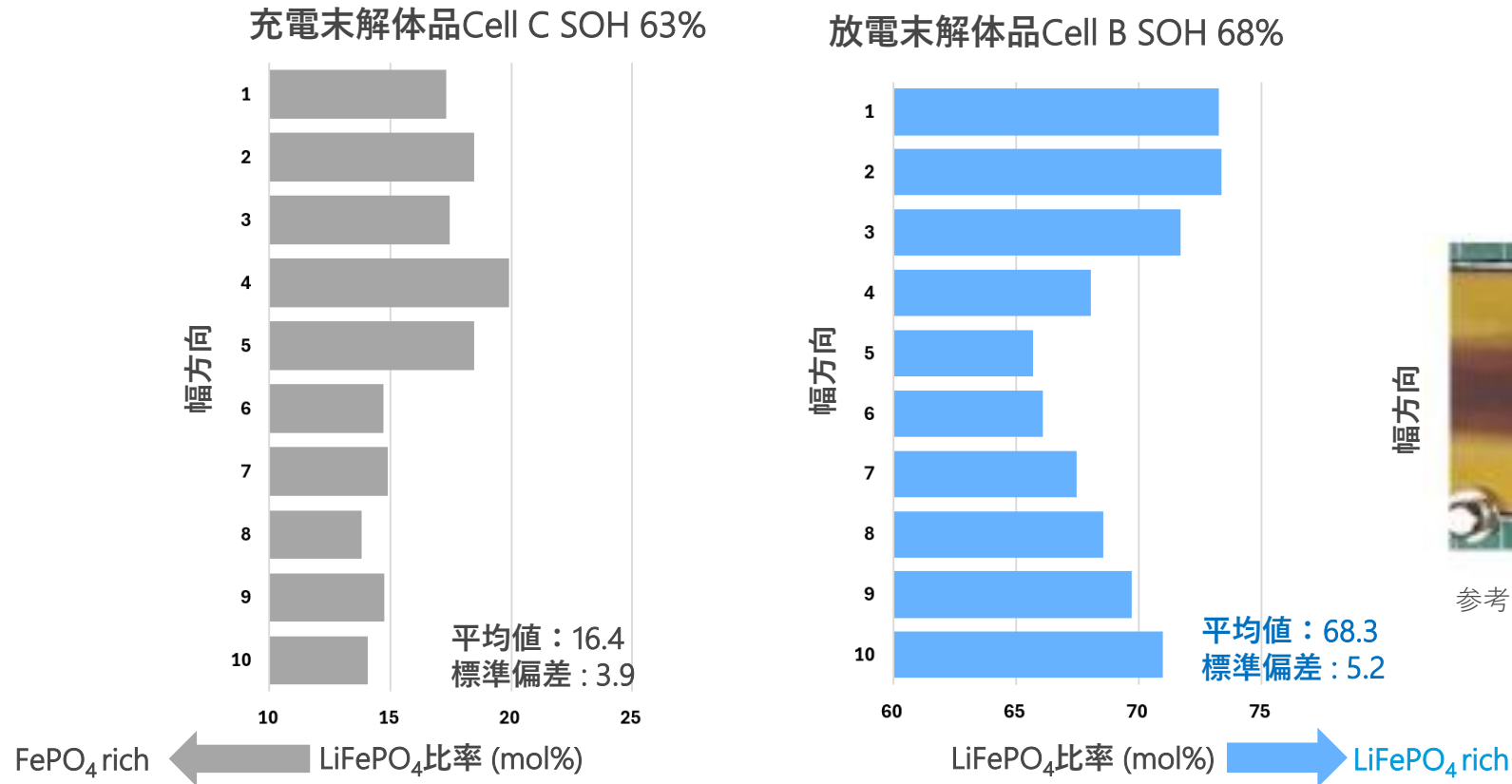
- LiFePO₄比率の面内平均値はSOHと相関あり；SOHが低いCell BはよりLiFePO₄比率が低かった。
- 面内ばらつき（標準偏差）は同程度であるが、分布が異なることが分かった。

放電末解体品結果：幅方向考察

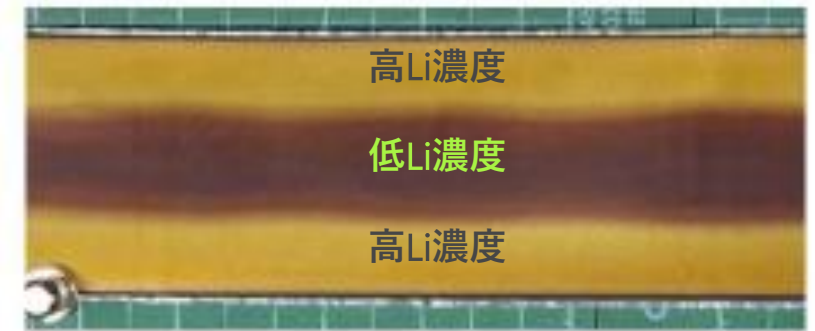


- 幅方向において、Cell AのLiFePO₄比率は中心部で高い傾向を示した。
- 一方、Cell BのLiFePO₄比率は、中心部で低く、両端で高い傾向が確認された。

充電末解体品結果：不均一反応の考察



充電末解体Graphite負極表面写真



参考文献：庄野 他, 第64回電池討論会 1C20 (2023).

- 充電末解体品（Cell C）は放電末解体品とは、異なる幅方向の分布を示した。
- 充電末のGraphite負極で観察されたLi濃度分布は、正極の放電末のLi濃度分布と相関があった。

まとめ

本日はXES Chimicaの装置概要、実電池の劣化解析事例を紹介しました。

- XES Chimicaの特長

- ✓ 電池材料のレドックス状態を直接かつ定量的に測定可能
- ✓ 測定から解析、定量計算まで自動に管理でき、価数や組成比を算出可能
- ✓ ラボ環境でバルク平均情報が取得でき、電池の劣化解析やQAQCに有効

- 実電池の劣化解析事例

- ✓ 使用履歴不明な電池の正極材料の価数を算出し、レドックス状態を評価可能
- ✓ LFP大型電池では正極シート面内の $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 比率を定量し、面内反応の不均一性を可視化

**XES Chimicaは、SOC/SOH評価、リユース・リサイクルの可否判断に
有用な解析情報を提供します。**

XES Chimicaによる電池アプリケーション

- その他電池アプリケーション

- ✓ Si系負極におけるLi/Si比の定量およびリチウムケイ酸塩の組成分析
- ✓ 硫化物系固体電解質の構造解析
- ✓ Li-S系電池の反応メカニズム解析

装置見学・デモ測定対応可能です。お気軽にお問い合わせください！



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



何をおさがしですか？



日本語

専門家に相談する



製品

産業分野

分析手法

参考資料

修理・サポート

リガクについて

見るチカラで、世界を変える

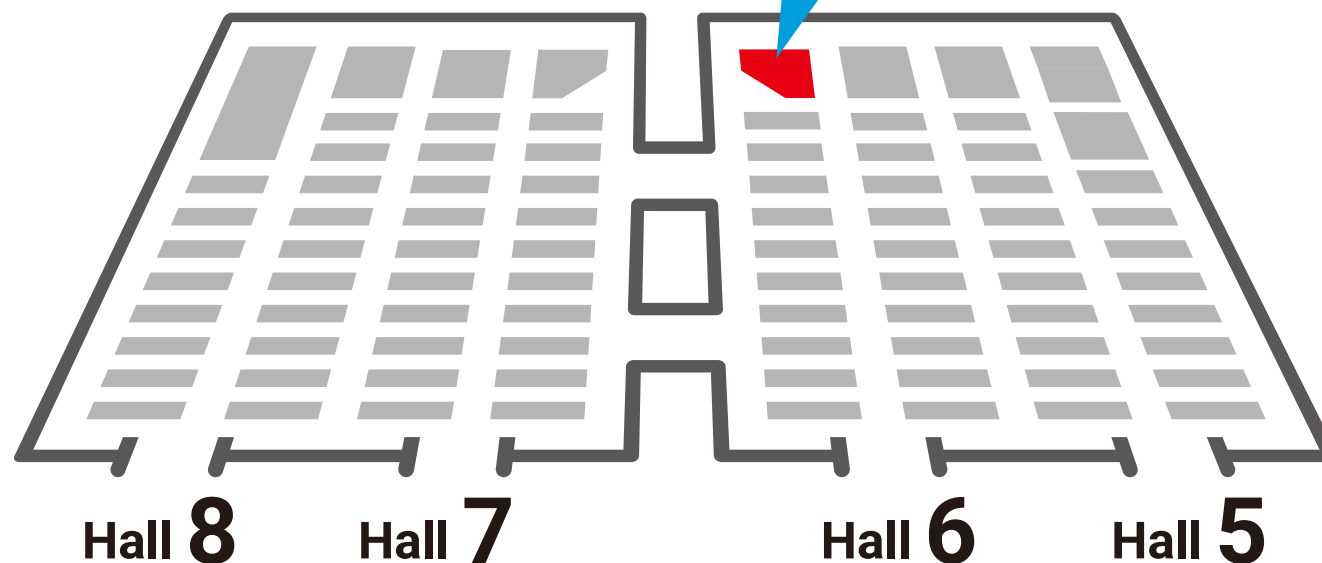
すべての製品をみる

リガクHDについて知る

材料分析の難しさを
理解しているから
わたしたちリガクは提供したい



ぜひ、リガクブースへ
お立ち寄りください！



6 ホール 入って直進！

6B-1001

