

XES Chimica

X線発光分光装置



Rigaku

見るチカラで、世界を変える

X線発光分光装置 **XES Chimica**



化学状態分析の、もうひとつのスタンダードへ

X線発光分光法 (X-ray Emission Spectroscopy, XES) は、元素の化学状態を定量的に解析できる手法です。スペクトルのケミカルシフトやプロファイル変化から価数や化合物形態を分析できます。

表面や微小部に限定されない広範囲のバルク分析ができ、高強度による優れた定量性を重視した、従来手法とは異なる視点からの分析方法です。放射光を使用せず、ラボ環境で高精度に化学状態を評価できます。

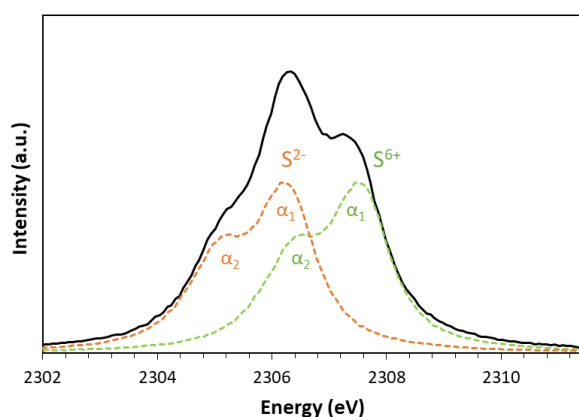
リガクX線発光分光装置XES Chimicaは、新開発の光学系を搭載し、再現性と信頼性をさらに向上させました。分光結晶自動交換機構、試料自動交換機構、定量解析用ソフトウェアを備え、操作性と実用性を両立しています。

電池材料や触媒など、幅広いアプリケーションに対応します。

いつでもラボで簡単に、バルク×定量的な化学状態分析

ケミカルシフトによる 価数・化合物形態分析

X線発光分光法 (XES: X-ray Emission Spectroscopy) は、蛍光X線を高エネルギー分解能で測定することにより、化学結合状態に起因するスペクトル変化を捉える手法です。取得したスペクトルからケミカルシフトやプロファイル変化を解析し、元素の価数、化学組成、化合物形態を分析できます。



亜硫酸ナトリウムのS K α スペクトル
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。

他手法との特長比較

	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 ($\mu\text{m}/\text{mm}$)	バルク ($\mu\text{m}/\text{mm}$)	表面・微小部 ($\mu\text{m}/\text{um}$)
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	遷移元素～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

放射光不要

X線吸収分光法 (XAS) に類似した情報が得られますが、放射光を使用せず、ラボ環境でいつでも簡単に化学状態の解析を実現できます。

バルク平均分析

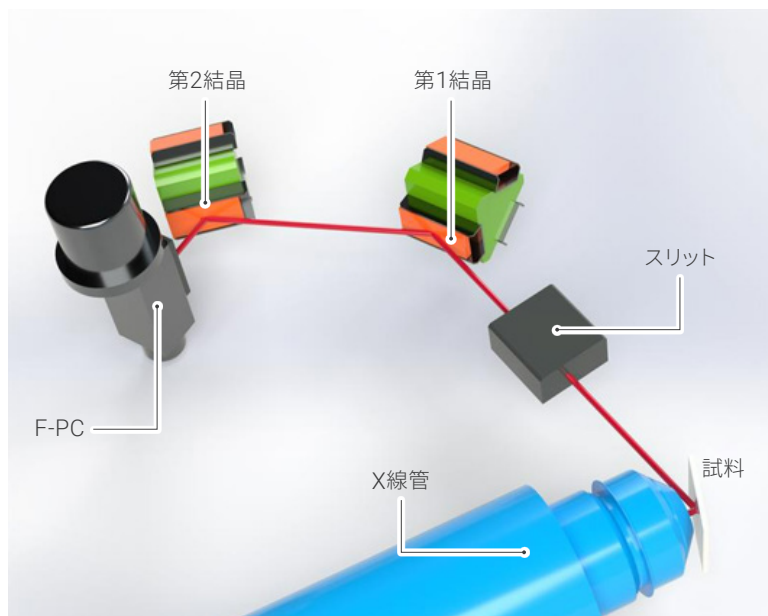
XESの分析領域は、直径約10～20 mmの面積および数 μm ～数十 μm の深さにわたります。最表面の微小領域を対象とするXPSとは異なり、XESではバルク中の平均的な情報を取得することができます。そのため、表面活性の高い試料や組成が不均一な試料に対して、より実用的で信頼性の高い解析を提供します。

高い定量性

XESは、高い信号強度が得られるため、定量分析に非常に適しています。得られたスペクトルに対してフィッティングを行うことで、化学状態の定量解析を容易に実施できます。

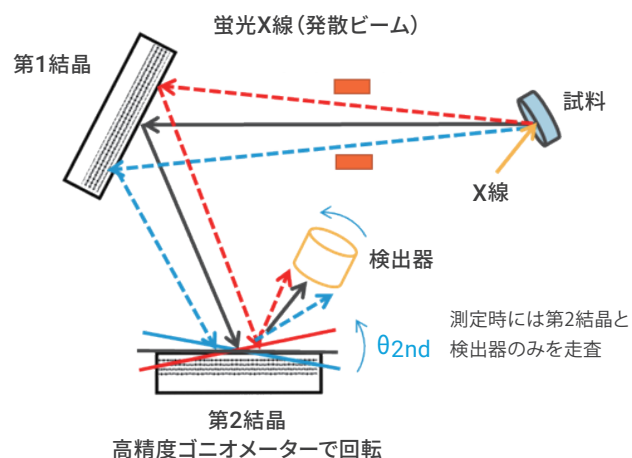
高精度・高効率を実現する装置設計

新型二結晶分光光学系：高分解能・高再現性を実現



狭域型二結晶分光方式

試料から発生した蛍光X線を発散光として取り込み、固定角度の第1結晶で反射させた後、第2結晶を高精度に連動回転させることで分光し、高分解能スペクトルを取得します。駆動部を最小限に抑えた設計により、シーケンシャル方式でありながら優れた再現性を実現しています。



分光結晶自動交換機構：分析対象に応じて最適化

最大3種類の分光結晶を搭載可能で、原子番号8（酸素）から92（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。また、O K α やFe L α といった軟X線分析にもご利用いただけます。

分光結晶	原子番号									
	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90
TAP (001)		⁸ O — ¹² Mg	²³ V — ³³ As			⁵⁷ La — ⁶⁷ Ho				
ADP (101)		¹² Mg — ¹⁹ K	³³ As — ⁴⁹ In			⁶⁵ Tb — ⁹² U				
InSb (111)		¹⁴ Si — ²² Ti	³⁸ Sr — ⁵⁷ La			⁷⁴ W — ⁹² U				
Ge (111)		¹⁵ P — ²⁴ Cr	⁴⁰ Zr — ⁶⁰ Nd			⁷⁸ Pt — ⁹² U				
Ge (220)		¹⁹ K — ³⁰ Zn	⁴⁹ In — ⁷⁵ Re							
Si (220)		²⁰ Ca — ³⁰ Zn	⁵⁰ Sn — ⁷⁷ Ir							

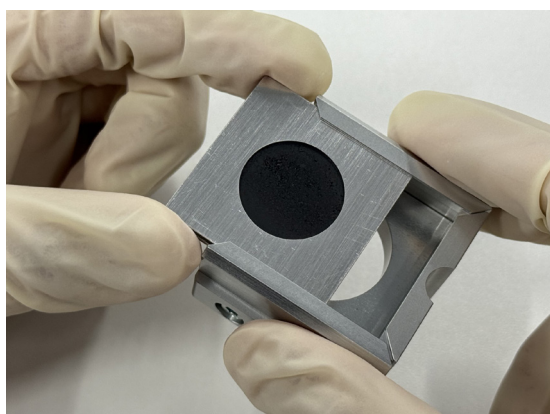
— K線 — L線 — M線

試料自動交換機構：連続測定・自動校正に対応

6試料ターレットにより、自動試料交換測定ができます。ターレットを取り外して1試料ホルダーに交換することもでき、幅広いアプリケーションに柔軟に対応します。



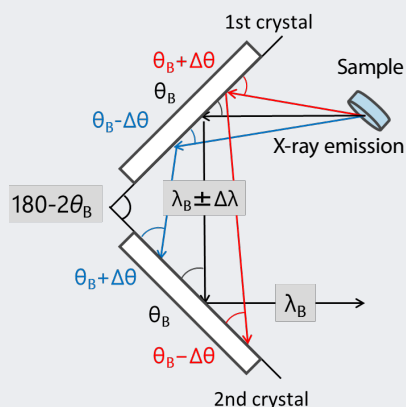
試料ホルダー 6試料ターレット用 (左)、1試料ホルダー用 (右)



電極板やペレット状試料は、マスクと裏面プレートで挟み込み、ホルダーにスライド挿入してセットします。

二結晶分光法の原理

二結晶分光法はブラッグ反射の原理に基づきます。同じ2つの結晶の(++)配置(反平行配置)では、2つの結晶のなす角 $180-2\theta_B$ で決まる回折角 θ_B の波長 λ_B の反射光を高分解能で分光できます。



Bragg's law

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

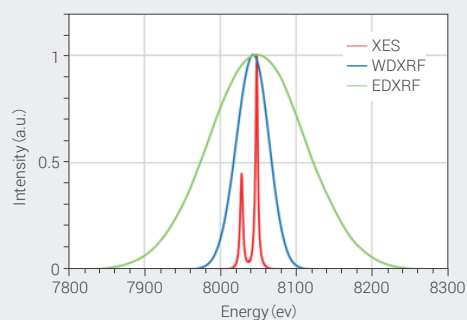
λ : Wavelength of X-rays

θ : Glancing angle of X-rays

d : Lattice spacing of analyzing crystal

n : Integer

Cu K α spectra of Cu metal

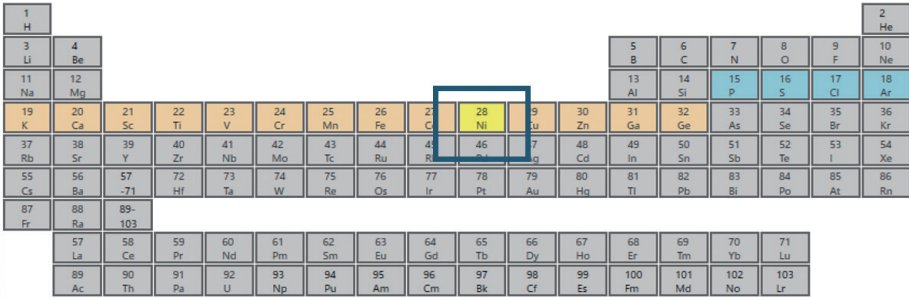


総合ソフトウェアにより測定・解析をサポート

測定条件設定アシスト機能

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。

測定元素選択



元素 Ni 線種 KA

Ge(220) Ge(111) InSb

測定条件

結晶 Ge(220) 2θ値 4.0004 2θ(deg) 48.9690 2θオフセット(deg) 0.0000

管電圧 50 管電流 60 検出器オフセット(deg) 0.0000

雰囲気 真空 測定径(mm) 10

メモ

PH

LL 100 UL 500

スキャン条件

開始(deg) 46.9689 終了(deg) 50.9689 ステップ(deg) 0.0050 測定時間(sec) 10.0

開始(eV) 7777.3996 終了(eV) 7203.2049 トータル推定測定時間(min) 146.8500

プレスキャン条件

マルチ測定機能

複数試料の連続測定により、測定効率を向上できます。

自動較正および自動定量に対応しており、較正結果は定量分析に自動的に適用されます。

スキャン／プレスキャンモードを切り替え、測定条件の確認から本測定までをスムーズに実行できます。

測定

測定モード: スキャン 繰り返し回数: 1

フォルダ作成 ☐ 測定後 X線OFF

SEQ#	試料位置	試料名	種別	解析用 2θ...	アプリケーション名	分光結晶	開始	終了	ステップ	測定時間	繰り返し回数	フォルダ名	データ名
20	1	Ni metal	較正測定		Ni Ka Calib 250328	Ge(220)	48.8800	49.1800	0.001	2.0	3	Brochure	Ni Ka Ni metal calib
21	2	NCM pristine	定量分析	適用	Ni Ka NCM 250328	Ge(220)	48.8800	49.1800	0.001	2.0	3	Brochure	Ni Ka pristine
22	3	NCM charge	定量分析	適用	Ni Ka NCM 250328	Ge(220)	48.8800	49.1800	0.001	2.0	3	Brochure	Ni Ka charge
23	4	NCM discharge	定量分析	適用	Ni Ka NCM 250328	Ge(220)	48.8800	49.1800	0.001	2.0	3	Brochure	Ni Ka discharge
24	5	Co metal	較正測定		Co Ka calib 250328	Ge(220)	53.0000	53.3500	0.001	2.0	3	Brochure	Co Ka Co metal calib
25	2	NCM pristine	定量分析	適用	Co Ka NCM 250328	Ge(220)	53.0000	53.3500	0.001	2.0	3	Brochure	Co Ka pristine
26	3	NCM charge	定量分析	適用	Co Ka NCM 250328	Ge(220)	53.0000	53.3500	0.001	2.0	3	Brochure	Co Ka charge
27	4	NCM discharge	定量分析	適用	Co Ka NCM 250328	Ge(220)	53.0000	53.3500	0.001	2.0	3	Brochure	Co Ka discharge
28	6	Mn metal	較正測定		Mn Ka calib 250328	Ge(220)	63.2750	63.6750	0.001	2.0	3	Brochure	Mn Ka Mn metal calib
29	2	NCM pristine	定量分析	適用	Mn Ka NCM 2503...	Ge(220)	63.2750	63.6750	0.001	2.0	3	Brochure	Mn Ka pristine
30	3	NCM charge	定量分析	適用	Mn Ka NCM 2503...	Ge(220)	63.2750	63.6750	0.001	2.0	3	Brochure	Mn Ka charge
31	4	NCM discharge	定量分析	適用	Mn Ka NCM 2503...	Ge(220)	63.2750	63.6750	0.001	2.0	3	Brochure	Mn Ka discharge

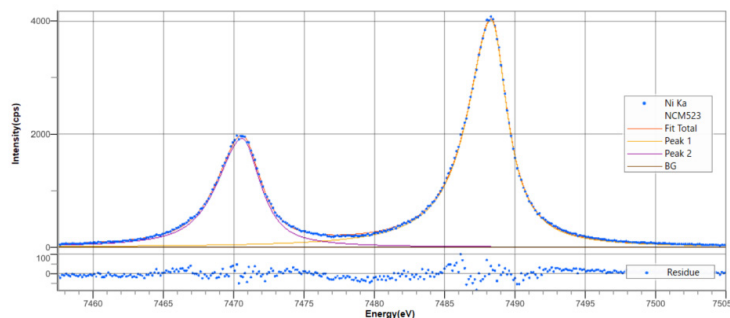
全クリア 開始 停止

スペクトルフィッティング・定量解析

専用GUIにより、スムーズに詳細なデータ解析ができます。エネルギー較正、フォーク関数フィッティング、線形結合フィッティングに対応し、スペクトル解析結果から重要な情報を即時に引き出すことができます。

ケミカルシフトによる価数分析

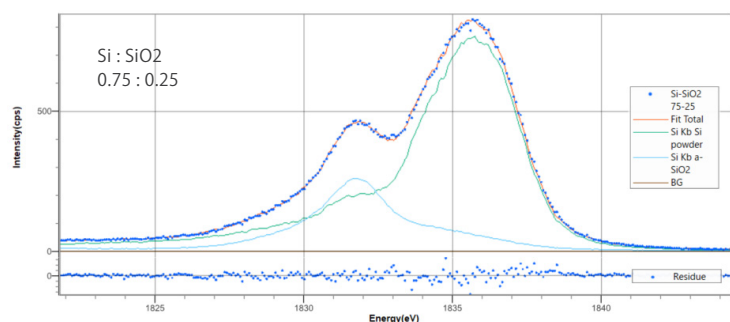
ピークエネルギーと価数の検量線から、試料の平均価数を求めることができます。



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%

線形結合フィッティングを用いた成分分析

標準的なスペクトルを用いて、構成成分の割合を推定します。



擬フォーク関数

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)	3933.8932	1198.0800
強度比 (%)	76.6546%	23.3454%

自動定量システム

あらかじめ測定条件、解析条件、検量線を設定した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自動で取得できます。



定量アプリケーション

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	3kV	管電流	60
検出器	真型	測定径(mm)	20

PH

LL 100 UL 500

スキャン条件

開始(deg) 48.8800 終了(deg) 49.1800 ステップ(deg) 0.001

開始(s/c) 7490.9234 終了(s/c) 7498.0424

スペクトル解析条件設定

解析条件選択

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	7456.6482
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

標準試料設定

標準試料名 Valence

定量分析パラメータ選択 ピークエネルギー(eV)

標準試料	分析日時	Valence	ピークエネルギー(eV)
NO 20250417		2.00	74...
UNO 20250417		3.00	74...

検量線設定

式 $y = a + b \cdot x$

計算結果

a	3.94248e+004
b	-5.27148e+000
c	0.00000e+000
正確度	0.00000e+000
相関係数	1.00000e+000

係数入力

結果表示

分析結果

検量線 基準波形 再計算 元に戻す

Valence	2.93
ピークエネルギー(eV)	7478.3418

リチウムイオン電池アプリケーション

近年、カーボンニュートラルの実現に向けて、電気自動車（EV）や定置用蓄電池（ESS）の普及が進んでおり、それに伴いリチウムイオン電池（LiB）の需要も著しく増加しています。性能、コスト、寿命など多様なニーズに対応するため、電極材料の最適化や先進的な代替材料の探索に関する研究が活発に行われています。これにより、スペクトル分析やインオペランドセルテストを含む多様な分析技術が、材料の特性評価に不可欠な手法となっています。

電池材料開発においては、電気化学反応メカニズムの解明や電極材料の劣化解析が重要な課題です。X線発光分光法（XES）は、これらの化学状態変化を定量的に把握するための有効な手法です。下記に挙げた様々な電池材料に対して、XES分析が適用されています。

- NCM（リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物）正極
- LFP（リン酸鉄リチウム）正極
- シリコン系負極
- リチウム硫黄 電池
- LPS硫化物系固体電解質

雰囲気制御チャンバー（オプション）

雰囲気制御されたチャンバー内に試料を設置することができます。ドライエアやアルゴンガスをフローさせることで、大気中での取り扱いが困難な試料もスムーズに測定できます。

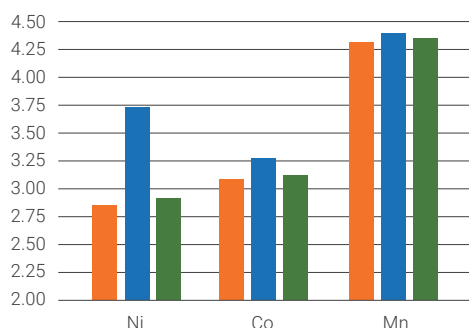


NCM正極におけるNi、Co、Mnの状態解析

Ni Co Mn

リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、以下NCM) は、高いエネルギー密度、高い定格電圧、優れたクーロン効率を備えていることから、電気自動車 (EV) 向けリチウムイオン電池 (LiB) において最も広く使用されている正極材料の一つです。その組成や粒径などの材料特性は、容量、サイクル寿命、安全性、コストといったバッテリー性能に大きく影響します。なかでも、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn) の充放電サイクル中の振る舞いを理解することは、これら元素の酸化還元活性がバッテリー性能に直接関与するため、非常に重要です。一般には放射光を用いたX線吸収分光法 (XAS) が使用されますが、X線発光分光装置でも同様の評価ができます。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523) 正極の未使用・充電後・放電後の状態におけるNi、Co、Mnの化学状態を評価しました。各元素の $K\alpha_1$ 線のピークエネルギーから価数を推定した結果、Niは充電時に2.9価から3.8価に変化し、充電容量に対して+0.9価相当の寄与が示されました。充電時にはCoおよびMnもわずかに変化し、すべての元素が放電時におおむね元の状態に戻ることが確認されました。



未使用、初期充電、放電後のNCM523電極におけるNi、Co、Mnの価数定量結果

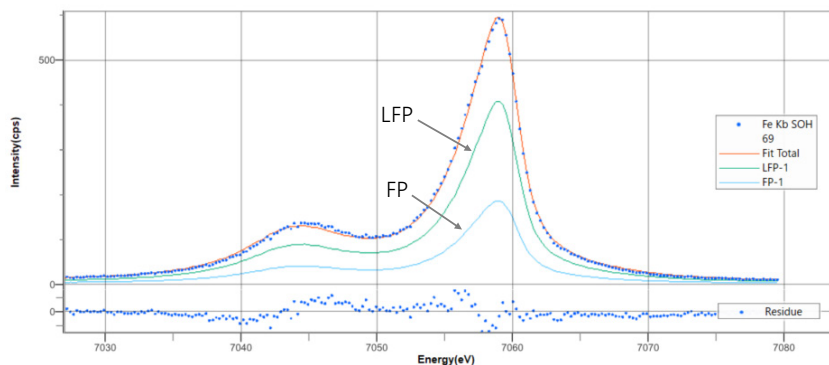
XES Chimicaでは、自動定量システムを利用すれば、解析などの手間をかけずに、測定後すぐに価数の変化を把握できます。

LFP正極におけるFeの状態解析

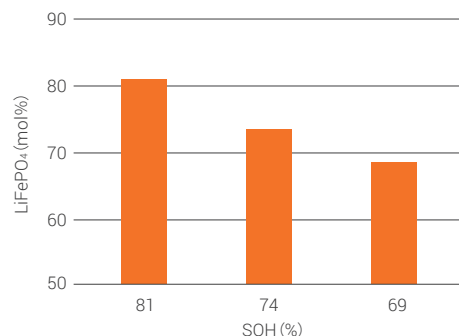
Fe

リン酸鉄リチウム (LiFePO_4 , LFP) は、鉄を主成分とした安価で安全性の高い正極材料として注目され、利用が急速に拡大しています。LFPは長寿命が期待できることから、役目を終えた電池を再利用 (リユース) する取り組みも活発化しています。リユースの実現には、使用済み電池の劣化状態や化学的変化を正確に把握することが不可欠です。

使用済みの大型LFP電池を放電・解体し、正極に含まれるFeの化学状態を評価しました。Fe $K\beta$ 線のX線発光スペクトルを用い、 LiFePO_4 (LFP) と FePO_4 (FP) の標準スペクトルを基に線形結合フィッティングを行い、各成分の割合を算出しました。その結果、各試料15点の面内平均において、解体前のSOH (State of Health: 健全度) レベルの低下に伴い、LFPの割合が減少する傾向が確認されました。これは、電池の劣化に伴い正極内部のリチウムが失われていることを示しています。



LFPおよびFPの標準スペクトルを用いたFe $K\beta$ スペクトルの線形結合フィッティング (LCF) 結果 (試料: SOH 69%)



解体前SOHとLCF結果におけるLFP割合の相関

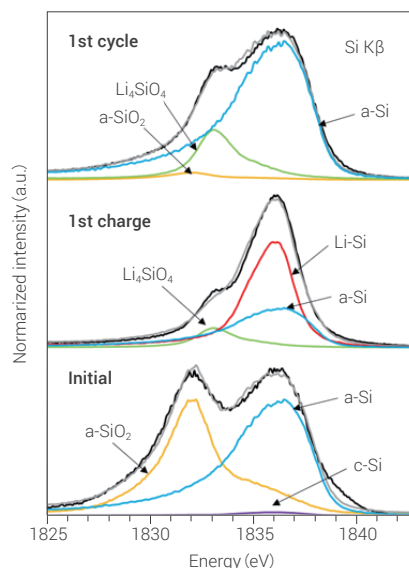
XES Chimicaでは、分析エリアが10-20 mmと広いため、電極の面内平均分析に適しています。

Si系負極におけるLi/Si比の定量・ケイ酸塩の組成分析

Si

Si系負極は高い理論容量を有することから、車載用リチウムイオン電池 (LiB) への応用が期待されています。一方で、Liとの合金化に伴う大きな体積変化により、サイクル劣化が課題となっています。電極反応の解析や劣化メカニズムの解明に有効なSiの状態分析手法として、高い定量性を特長とするX線発光分光法 (XES) を提案します。

SiO-Cコンポジット負極の初回充放電時に取得したSi K β XESスペクトルを示します。標準スペクトルとして、結晶Si (c-Si)、アモルファスSi (a-Si)、Li_{3.75}Si (Li-Si)、SiO₂、Li₄SiO₄を用い、線形結合フィッティング (LCF) を行いました。その結果、未充電時にはSi成分は主にa-SiとSiO₂から構成されていることが分かり、充電時にはLi-SiおよびLi₄SiO₄が生成し、サイクル後にはa-SiとLi₄SiO₄が残存していることが分かります。



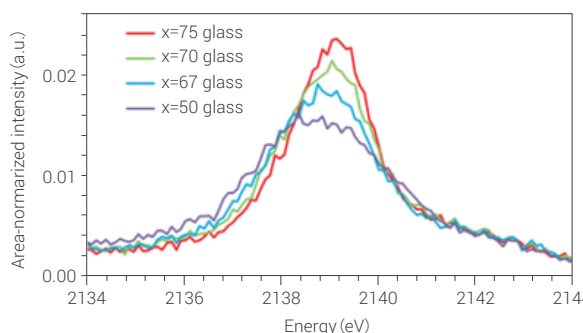
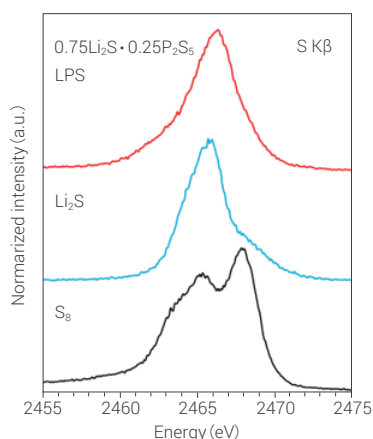
SiO/Cコンポジット電極の初回充放電におけるSi K β XESスペクトルと標準試料を用いたLCF結果

XES Chimicaでは、真空対応により、軽元素を感度よく分析できます。

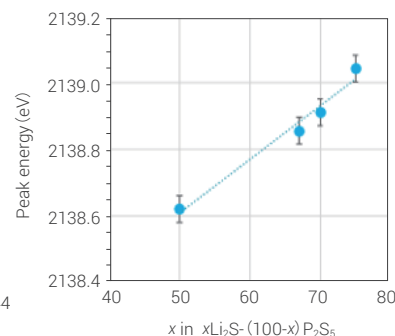
次世代電池用硫化物系固体電解質

S P

電気自動車 (EV) 普及の鍵となる次世代電池として、電解液を使用しない全固体電池の開発が急務となっています。固体電解質に用いられる硫化物系材料は、その構造が電池特性に大きく影響します。SやPのXESスペクトルは化学状態によって変化するため、組成や構造の解析に活用できます。



硫化物系固体電解質LPSにおけるP K β XESスペクトルの組成依存性
組成に依存して、Pスペクトルのピークエネルギーが低下、ピーク幅が増加します。



硫黄および硫化物のS K β XESスペクトル

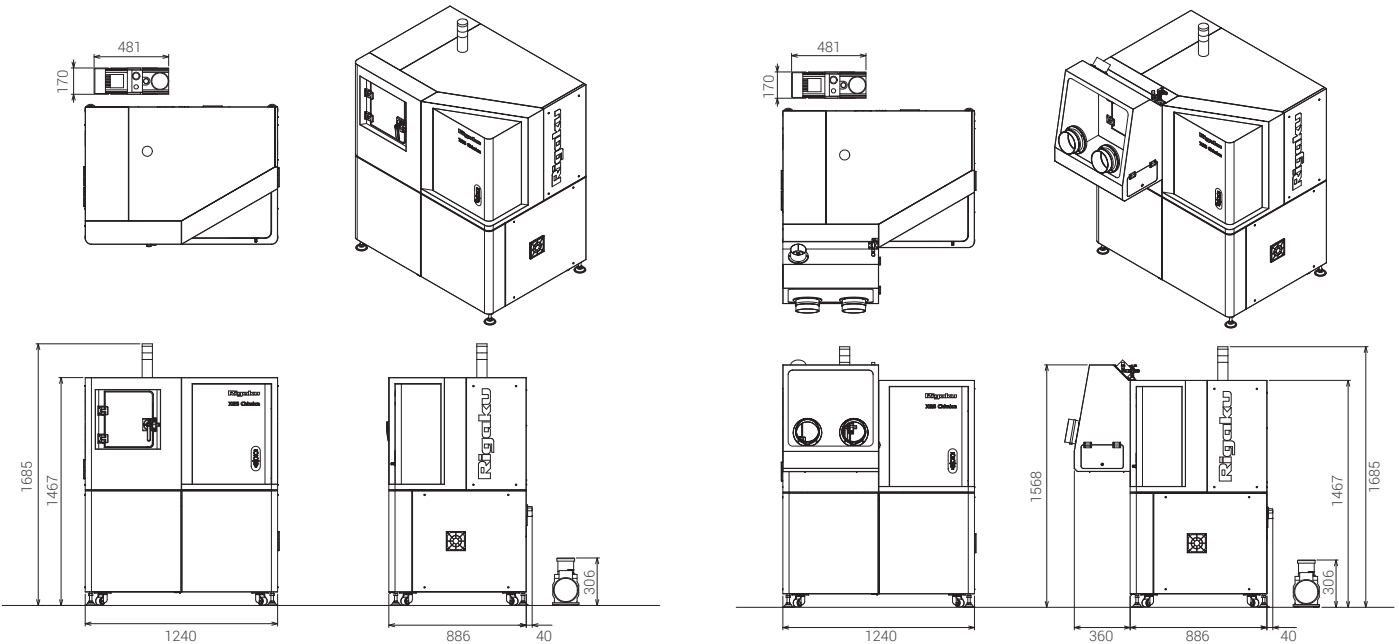
XES Chimicaでは、結晶、アモルファスにかかわらず、ピークエネルギーやピーク幅の変化から局所構造情報を得ることができます。

仕様

X線発生部	X線管	エンドウィンドウ型X線管、Rhターゲット、4 kW
スペクトロメータ部	システム	二結晶分光方式
	走査範囲 (2θ)	40-148°
	ステップ幅	0.0001-0.05°/ステップ
	結晶交換機	3結晶自動交換機構
	分光結晶	Si (220)、Ge (220)、Ge (111)、InSb (111)、ADP (101) (TAP (001) : 軟X線用オプション)
	分析径	φ 20、10 mm
	雰囲気	真空
計数・計測部	検出器	F-PC(ガスフロー型プロポーションナルカウンター) SPC LE (ガスシールド型プロポーションナルカウンター：PRガス不要) (選択オプション)
試料サイズ	1試料ホルダー/6試料ターゲット	□50 mm×5 mm H / □35 mm×5 mm H

所要電源	本体：3相200 V 40 A、単相200-240 V 40 A (選択オプション) パソコン：単相100 V 15 A
冷却水	水温：30℃以下、流量：5 L/min以上 水質：上水道と同程度
検出器用ガス	PRガス (Ar 90%、メタン 10%、混合ガス) 圧力 0.15 MPa、ガス流量 7 mL/min
室温	23-27℃、日内変動±1℃

外形寸法 (単位：mm)



雰囲気制御チャンバーあり(オプション) 本体重量：750 kg

XES Chimica

X線発光分光装置

X線装置設置の届出について

X線装置の設置に際しては、下記の通り届け出が必要です。

- 中央省庁：装置設置の検査終了後30日以内に人事院へ
 - 公立機関：工事開始の30日前までに各都道府県の人事委員会へ
 - 民間機関：工事開始の30日前までに労働基準監督署へ
- 詳しくは、弊社支店・営業所までお問い合わせください。

* カタログ中に掲載されている性能上の数値は、株式会社リガクによるテスト結果であり、他の環境下で常に同様の結果となることを保証するものではありません。

* 「XES Chimica」は、株式会社リガクまたはその関連会社の商標または登録商標です。

* カタログ中の社名、製品名は各社の商標および登録商標です。

* このカタログに掲載されている製品は、外国為替および外国貿易法の安全保障輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出する場合、または日本国外に持ち出す際は、日本国政府への輸出許可申請等、必要な手続きをお取りください。

製品改良にともない、やむをえず仕様・外観などを予告なく

変更させていただく場合があります。ご了承ください。

株式会社リガク

〒196-8666 東京都昭島市松原町3-9-12

☎ (042) 545-8111 (代表電話案内) FAX. (042) 544-9795

東京支店 / 〒151-0051 渋谷区千駄ヶ谷5-32-10 ☎ (03) 5312-7077 FAX. (03) 5312-7078

大阪支店 / 〒564-0063 吹田市江坂町1-23-101 ☎ (06) 6879-1660 FAX. (06) 6879-1664

東北営業所 / 〒980-0804 仙台市青葉区大町1-2-16 ☎ (022) 264-0446 FAX. (022) 223-1977

名古屋営業所 / 〒461-0002 名古屋市東区代官町35-16 ☎ (052) 931-8441 FAX. (052) 931-2689

九州営業所 / 〒802-0005 北九州市小倉北区堺町2-1-1 ☎ (093) 541-5111 FAX. (093) 541-5288