X線発光分光装置XES Chimica

―新開発の2結晶分光器による高精度化学状態分析―

X-ray Emission Spectrometer

XES Chimica



X線発光分光装置XES Chimicaは，狭域型2結晶分光器により高いエネルギー分解能と優れたスペクトル再現性を実現した化学状態分析装置です．ピークエネルギーやピーク形状の微細な変化を高精度に捉えることで，試料中元素の化学状態を評価できます．リファレンスフリー角度較正，分光結晶の自動交換，各種フィッティング解析，自動定量に対応し，効率的な測定・解析を可能にします．電池材料をはじめとする先端材料の化学状態分析に有効であり，電池分野では，充放電に伴う価数変化の評価にも活用できます．

1. はじめに

X線発光分光法(XES: X-ray Emission Spectroscopy)は，X線発光スペクトルのピークエネルギー，ピーク幅などのスペクトル変化を高分解能で捉えることで，試料中の元素の化学状態や電子状態を評価する手法です[(1)]．蛍光X線分析法(XRF: X-Ray Fluorescence)が蛍光X線強度を用いて元素組成分析を行う手法であるのに対し，XESではスペクトルの微細な変化を解析するため，高いエネルギー分解能と優れたスペクトル再現性が求められます．

リガクでは従来，広域型と呼ばれる2結晶分光器によるXES装置を提供してきました．このたび，スペクトル再現性の向上と電池材料をはじめとする先端材料分析への適用を目的として，狭域型2結晶分光器を搭載したX線発光分光装置XES Chimica(ゼス キミカ)を新たに開発しました．本装置は，試料の化学状態評価や，混合化合物の成分比率解析に活用できます．特に近年注目されている電池電極材料の解析では価数状態の評価に有効です．

2. 装置構成

本装置の光学系は，X線管，ソーラースリット，第

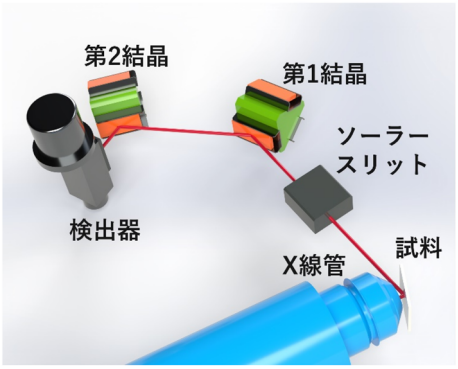


図1. XES Chimicaの光学系.

© 2026 Rigaku Corporation.

1 結晶，第 2 結晶および検出器で構成されます(図 1)．X 線管には 4 kW の端窓型 Rh ターゲット X 線管(水冷式)を採用し，試料との距離を短くすることで高い励起効率を実現しています．第 1 結晶および第 2 結晶には最大 3 種類の分光結晶を搭載可能で，結晶自動交換機能により，0.50～9.4 keV の広いエネルギー範囲に対応しており，例えば K 系列では酸素から亜鉛までの測定が可能です(図 2)．

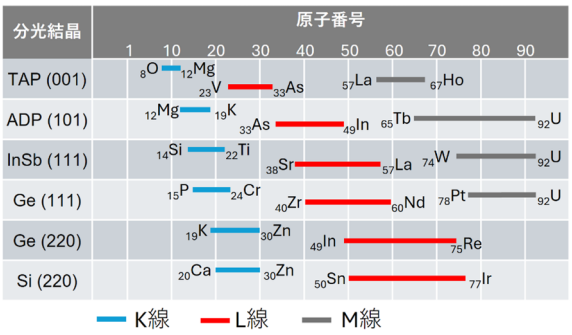


図 2.　各分光結晶における対応測定範囲.

検出器には F-PC(ガスフロー型比例計数管)または S-PC(ガス封入型比例計数管)を用いています．ソーラースリットは垂直方向の発散を抑制するために設けられており，特に高角度での角度分解能の向上に寄与します．

本装置ではこれらの光学要素を用いて，図 1 のように，第 1 結晶と第 2 結晶の反射面が同じ向きになる(＋＋)配置の 2 結晶分光法によりスペクトルを測定します．以下では，この 2 結晶分光法によって高いエネルギー分解能が得られる理由を，一般的な波長分散型蛍光 X 線分析(WDXRF)装置の 1 結晶分光法と比較して説明します．

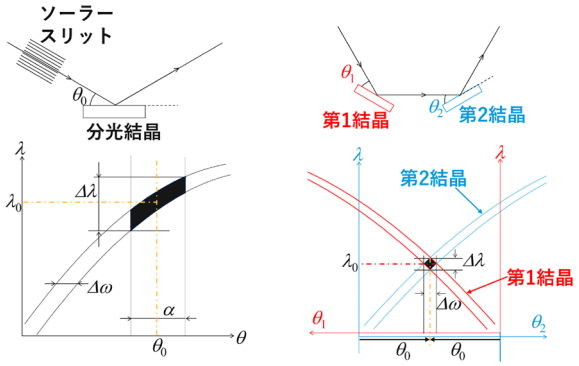


図 3.　WDXRF と 2 結晶分光法における波長幅の比較.

一般的な WDXRF 装置の 1 結晶分光法では，入射角度と反射波長λの関係は，図 3(左)に示す DuMond ダイアグラムで表されます．この場合，ソーラースリットの開角αによって結晶への入射角度範囲が決まるため，選択される波長幅Δλもαに依存します．ソーラースリットの開角を狭めるには限界があるため，高分解能化には制約があります．2 結晶分光法では図 3(右)に示すように，第 1 結晶への入射角度θ_1と第 2 結晶への入射角度θ_2に対応する 2 つの DuMond ダイアグラムが重なる領域のみで反射が起き，選択される波長幅Δλは結晶回折幅Δωに大きく依存します．適切な分光結晶，すなわちΔωの小さい結晶を使用することで，選択される波長幅を狭くでき，高分解能測定が可能となります．例えば，Cu Kα線は，WDXRF では約 30 eV の半値幅を示しますが，XES では Cu Kα_1線と Kα_2線に分離して観測され，Cu Kα_1線は約 3 eV の半値幅となります(図 4)．

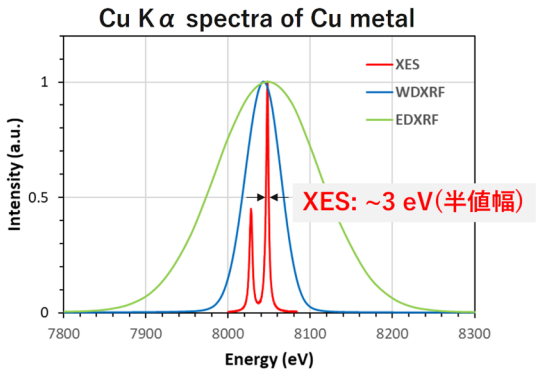


図 4.　XES と WDXRF および EDXRF(エネルギー分散型蛍光 X 線分析)における Cu Kα線スペクトル幅の比較.

3.　高いスペクトル再現性を実現する 2 結晶分光光学系とリファレンスフリー角度較正

本装置の狭域型 2 結晶分光器では，第 1 結晶を所定の角度に固定し，第 2 結晶と検出器を連動して走査させ，スペクトルを取得します(図 5(a))．測定時に駆

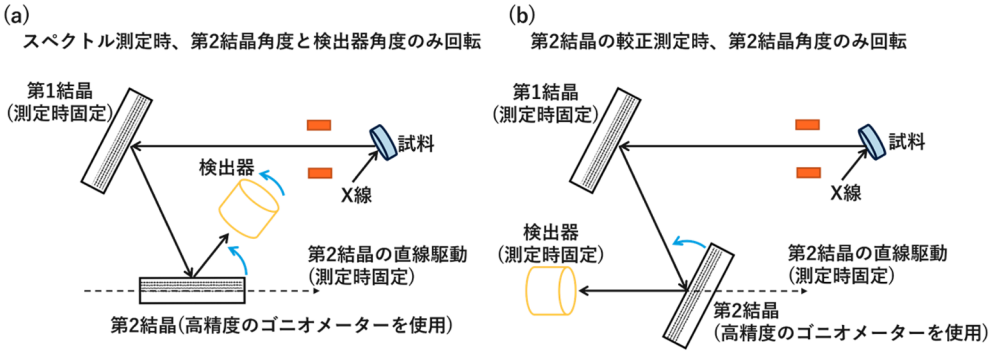


図 5.　2 結晶分光器の光学配置．(a) スペクトル測定時の(＋＋)配置，(b) 較正測定時の(＋－)配置.

© 2026 Rigaku Corporation.

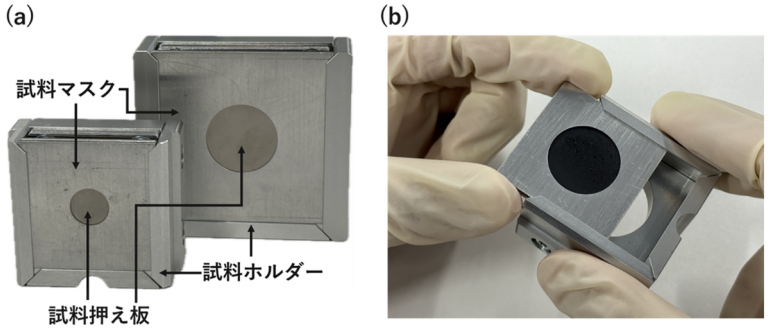


図6.　(a) 試料固定具(左：6試料ターレット用，右：1個置き試料ホルダー用)，(b) 試料ホルダーへの固定状態.

動する要素を最小限に抑えることで角度制御に起因するばらつきを低減し，測定スペクトルの高い再現性を実現しています．また，第2結晶には高精度のゴニオメーターを採用し，角度エンコーダによるフィードバック制御によって安定した角度制御を行います．本装置のスペクトル再現性を評価するため，NiOを用いてNi-K$\alpha_{1,2}$線の50回連続繰り返し測定を実施しました．2本の擬フォークト関数によるフィッティングから求めたKα_1ピークエネルギーの標準偏差は0.0057 eVとなり，高いスペクトル再現性が確認されました．

本装置では，通常のスペクトル測定に用いる(＋＋)配置(図5(a))に加えて，角度較正に用いる(＋－)配置(図5(b))にも対応しています．(＋＋)配置は高分解能測定のための光学配置であるのに対し，(＋－)配置は第1結晶と第2結晶の反射面を向き合わせ，第2結晶角度の基準位置を決定するために用います．本装置はこの(＋－)配置を用いたリファレンスフリーの角度較正に対応しています．この方法では，第1結晶など主要な駆動部を通常のスペクトル測定時と同じ位置に保ったまま，検出器を原点位置に固定し，第2結晶の角度のみを走査し，反射強度が最大となる角度を検出します．この角度では第1結晶と第2結晶が平行な状態となるため，この角度を基準(第2結晶角度の原点)とすることで，標準試料を用いずに正確な角度の較正が可能です．

4.　測定雰囲気と対応試料

金属やガラスなどの固体試料はそのまま，粉末試料はペレット成形やカーボンテープへの塗布により，測定を行います．試料は，試料マスクと試料押え板で挟みこみ，試料ホルダーに固定します(図6)．試料マスクの口径はϕ10 mm～ϕ20 mmです．6試料ターレット(図7)を用いることで，最大35 mm角の試料を6点まで連続測定できます．さらに，1個置きの試料ホルダーと試料台を用いることで，最大50 mm角の試料にも対応可能です．通常は真空雰囲気により測定を行いますが，ヘリウムおよび窒素雰囲気での測定も可能です．また，ラミネートタイプの電池セルを外部電源と接続し，充放電しながら測定するインオペランド測定にも対応しています．

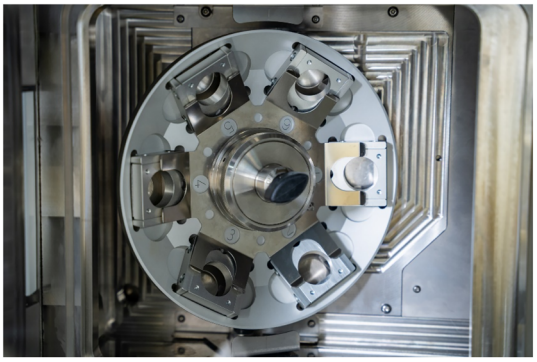
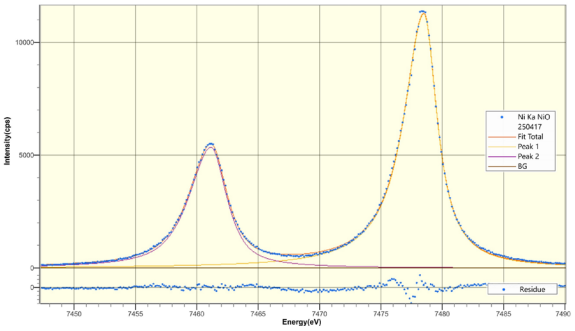


図7.　6試料ターレット.



項目	Peak 1 (Ni-Kα_1)	Peak 2 (Ni-Kα_2)
ピークエネルギー（eV）	7478.51	7461.16
半値幅（eV）	3.29	3.68
非対称指数*	1.55	1.41
ローレンツ比**	1.00	0.85
積分強度（eV・cps）	5.52×10^4	2.71×10^4
強度比（%）	67.1	32.9

図8.　Ge(220)を用いたNiOペレットのNi-K$\alpha_{1,2}$スペクトルとフィッティング結果.
Residue: 測定強度とフィッティング強度の差．*非対称指数：ピークの半値幅(FWHM)を低エネルギー側成分W_{low}と高エネルギー側成分W_{high}に分けた時の比(W_{low}/W_{high})．ここで，FWHM＝$W_{high}+W_{low}$．**ローレンツ比：擬フォークト関数を構成するガウス成分とローレンツ成分のうち，ローレンツ成分が占める割合

© 2026 Rigaku Corporation.

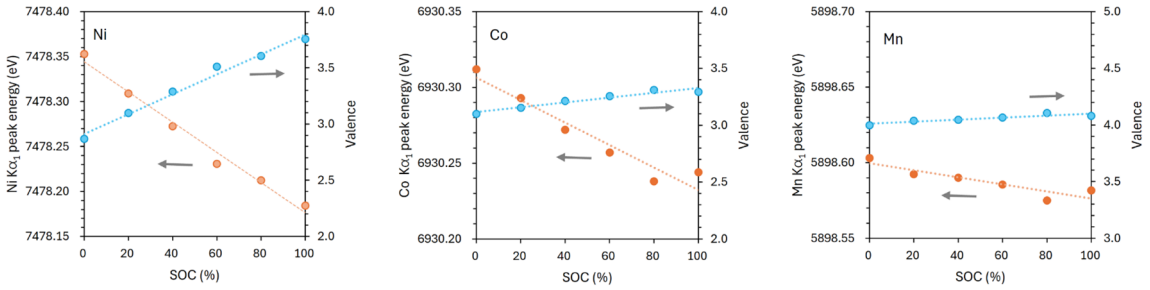


図 9.　SOC の異なる NCM523 正極における Kα_1 ピークエネルギーおよび価数の変化.

5.　スペクトル解析および自動定量システム

ソフトウェアには，測定スペクトルの解析機能として，非対称擬フォークト関数によるピークフィッティングと，基準スペクトルを用いた線形結合フィッティングによる波形分離に対応しています.

図 8 に NiO ペレットの Ni-K$\alpha_{1,2}$ 線スペクトルとフィッティング結果を示します．Kα_1 および Kα_2 を非対称擬フォークト関数で近似し，ピークエネルギーや半値幅等の解析結果を取得しました．これらの値を化合物間で比較することで未知試料の化学状態評価に活用できます．また，線形結合フィッティングでは，既知試料のスペクトルを基準波形として用い，それらの線形結合により測定スペクトルを分解することで，構成成分の比率推定が可能です.

本装置は自動定量システムを有しており，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，化合物形態や構成成分比などの分析結果を自動で取得できます.

6.　リチウムイオン電池材料への適用

リチウムイオン電池用正極材料では，充放電に伴い，Ni, Co, Mn などの遷移金属元素が酸化還元反応を示します．この反応は電池容量や劣化挙動に直接関与するため，反応メカニズム解析や劣化解析において，各元素の価数状態を把握することが重要です．XES では，遷移金属元素の Kα 線スペクトルにおけるピークエネルギーが価数と相関することを利用し，正極材料中の遷移金属元素の価数変化を評価できます.

NCM523 ($LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$) 正極を対象として，充放電時における Ni, Co, Mn の価数変化を XES により評価した例を示します[(2)]．充電深度 (SOC) の異なる試料について，Ni-K$\alpha_{1,2}$, Co-K$\alpha_{1,2}$, Mn-K$\alpha_{1,2}$ スペクトルを測定し，前述のように非対称擬フォークト関数でフィッティングすることで，各元素の Kα_1 ピークエネルギーを算出しました．ピークエネルギーから価数への換算には，価数既知の標準試料による検量線を用いました．Ni については NiO (2 価) および NCA ($LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, 3 価)，Co については CoO (2 価) および LCO (LiCoO2, 3 価)，Mn については MnO (2 価)，Mn_2O_3 (3 価)，MnO_2 (4 価) を標準試料として用いました．各 NCM523 試料の Kα_1 ピークエネルギーをこれらの検量線に当てはめることで，SOC 変化に伴う各元素の価数を推定しました．SOC に対するピークエネルギーおよび価数の変化を図 9 に示します．未充電試料と SOC100% 試料を比較すると，Ni では約 0.9 価の変化が見られた一方，Co の変化は約 0.2 価，Mn の変化は 0.1 価未満でした．NCM 系正極では主として Ni の酸化還元が電池反応に寄与しており，Co および Mn の寄与は小さいことがわかります．繰り返し測定における標準偏差は，Ni および Mn で最大 0.05 価程度，Co で 0.04 価程度であり，本手法により 0.1 価レベルでの価数分析が可能です.

7.　まとめ

X 線発光分光装置 XES Chimica は，2 結晶分光器により高いエネルギー分解能を実現しています．測定時の駆動軸数を最小限に抑えた狭域型構成と，高精度ゴニオメーターによる角度制御により角度ばらつきを抑制し，長時間測定においても再現性の高いスペクトル取得を可能にしています．また，リファレンスフリーでの角度較正機能や分光結晶の自動交換機構を備え，測定効率を向上させています．電池材料に対して，充放電に伴う反応過程における化学状態評価にも適用可能です．これらの特徴により，ラボラトリでの高精度の化学状態分析を実現し，先端材料開発における有力な評価手法として活用が期待されます.

参 考 文 献

（1）高原晃里，庄司　孝，伊藤嘉昭：リガクジャーナル，**52** (2021), No. 2, 11–19.
（2）峠原拓弥，高原晃里，庄司　孝，表　和彦：X 線分析の進歩，**57** (2026), 151–160.

© 2026 Rigaku Corporation.