

PDF issue: 2025-06-28

サブサーフェス磁気イメージングシステムを用いた 蓄電池内電流密度分布可視化に関する研究

松田, 聖樹

<mark>(Degree)</mark> 博士(理学)

(Date of Degree) 2021-09-25

(Date of Publication) 2022-09-01

(Resource Type) doctoral thesis

(Report Number) 甲第8135号

(URL) https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1008135

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

サブサーフェス磁気イメージングシステムを用いた 蓄電池内電流密度分布可視化に関する研究

令和3年7月

神戸大学大学院理学研究科

松田聖樹

目次

1章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.1.1 化学電池	1
1.1.2 現在の社会状況とリチウムイオン蓄電池の台頭	1
1.1.3 リチウムイオン蓄電池が抱える課題	3
1.2 電池に関する解析技術	3
1.2.1 電池を対象とした解析手法	3
1.2.2 蓄電池内部可視化技術において磁場を利用する利点	4
1.3 本研究の目的	6
1.4 本論文の構成	6
2章 磁場計測に基づく蓄電池内部電流密度分布計測における計測理論	9
2.1 緒言	9
2.2 静磁場に関する基礎方程式とその逆解析理論	9
2.2.1 静的な電流と磁場の基礎方程式	9
2.2.2 静磁場に関する基礎方程式と逆解析理論	10
2.3 磁場計測に基づく蓄電池内部導電率分布分布映像化に関する解析的理論	12
2.3.1 単層薄膜蓄電池における磁場と電流に関する基礎方程式	12
2.3.2 磁場分布と蓄電池内部導電率分布に関する逆解析理論	13
2.4 本章のまとめ	17
3章 サブサーフェス磁気イメージングシステム	19
3.1 緒言	19
3.2 サブサーフェス磁気イメージングシステム	19
3.2.1 走査型サブサーフェス磁気イメージングシステム	19
3.2.2 蓄電池内部電流密度分布リアルタイムイメージング	28
3.2.3 円筒座標系サブサーフェス磁気イメージングシステム	30
3.3 蓄電池内部の導電率異常箇所検出における計測技術	32
3.3.1 電流密度分布映像化における引き出しタブの影響	32
3.3.2 蓄電池内の空間要素と位相差	33
3.3.3 リファレンスとの差処理	37
3.4 本章のまとめ	
4章 サブサーフェス磁気イメージングシステムによる蓄電池内部の電流密度分布計	測40
4.1 緒言	40
4.2 ラミネートパウチ型単層リチウムイオン電池	40

	4.3 模擬構造体による差分処理に関する実証実験	44
	4.4 差分処理による蓄電池内部セパレータ欠損部位の映像化	46
	4.5 円筒型電子デバイスの電流密度分布の映像化	49
	4.6 平行平板電極間の短絡生成のリアルタイムイメージング	52
	4.7 充放電サイクルに伴う蓄電池内電流密度分布の変化とその物性的要因	55
	4.8 本章まとめ	71
5	章 リチウムイオン電池のデバイス特性と電流密度分布	73
	5.1 緒言	73
	5.2 ナイキストプロット	73
	5.2.2 模擬サンプルによる検証実験	76
	5.2.3 リチウムイオン蓄電池のナイキストプロット	76
	5.3 印加周波数を含めた磁場計測における測定条件の最適化	78
	5.3.1 印加周波数と位相差分布	78
	5.3.2 等価回路による周波数-位相差シミュレーション	81
	5.3.3 磁場計測における渦電流の影響	82
	5.4 ラミネート型リチウムイオン電池のナイキストプロットと電流密度分布	83
	5.5 本章のまとめ	87
6	章 総括	89
	6.1 総括	89
	6.2 今後の展望	90
	原著学術論文(査読有)	92
	原著学術論文(査読無)	92
	解説	93
	著書	93
	学会発表 (本人登壇分)	93

1章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 化学電池

化学電池とは、正極、負極、電解質、及びセパレータから成り、正極、及び負極上におい て酸化還元反応が自発的に進行し、その結果生じるエネルギーを電気エネルギーに変換し、 外部に取り出す役割を持ったものである。この化学電池は今日まで人類の文明が発展する 上で重要な役割を持ち、ミリメートルスケールの小さいものから、非常用電源として用いら れる大型のセルまで幅広いシーンで使用されている。電池の作動原理としては、電気化学反 応に伴うギブスエネルギーの減少量に等しい電気的仕事、起電力を発現する。起電力を大き くするためには、電池反応を担う活物質の電位が負極ではより卑、正極では貴な物質を用い る必要がある。この時、電池反応に伴う熱発生等の不可逆的な現象はエネルギーのロスとな り、実際に動作する際の電池電圧はギブスエネルギーの減少量から計算される理論値より 小さくなる。電解質と正負極電極の界面における電荷移動抵抗や、電流を取り出す際のオー ム抵抗は内部抵抗と呼ばれ、電池の仕事を最大化させるためには小さくなるよう電池全体 を設計する必要がある。ギブスエネルギーの減少量は使用する反応物の組み合わせに固有 であり、世界で初めて実用的な電池として開発されたダニエル電池の標準起電力が1.1Vに はじまり、様々な起電力の電池が開発されてきた。

1.1.2 現在の社会状況とリチウムイオン蓄電池の台頭

昨今、限りある化石燃料の枯渇や環境への配慮から自然エネルギーへの関心が高まりつ つある。自然エネルギーは太陽光発電や風力発電等、その発電原理に自然環境を利用してお り、その環境への負荷の小ささと引き換えに安定的に供給することが困難である。そこで発 電エネルギーを蓄電池に貯蔵し、その電力を不足した場所、時間に動力源とすることで安定 した供給システムの確立が期待されている。さらにこの動力を定置用電源だけでなく移動 体に適応する動きが活発化している^{1,2}。この場合に考慮すべき蓄電池の開発要件として、 単位体積当たり、若しくは単位重量当たりの貯蔵可能なエネルギー総量が挙げられる。電気 自動車を例にとってみると、電気自動車が一充電で走行できる距離を最大化させるために は、走行に必要なエネルギーを保つために電池容量は大きくしつつ、電池全体の重量を削減 し、走行に必要な運動エネルギーを減少させることが求められる。蓄電池の単位重量当たり のエネルギー量をエネルギー密度と呼び、現在まで鉛蓄電池やニッケル水素電池等、新たな 正負極材料の開発を含めた研究が進められている。そういった時代の流れに沿った形で 1990 年代初頭、正極にリチウムイオンを用いることで4V 級の高い電池電圧を発揮するリ チウムイオン蓄電池が日本企業によって実用化され、携帯電話に搭載された。リチウムイオ ン電池は 200 Wh/kg という高いエネルギー密度から、携帯電話やパソコン、ハイブリッド車 を含めた電気自動車に至るまで日常のさまざまな機器に展開、応用されている³。現在までの研究の到達点として、鉛酸電池に比較して約8倍以上のエネルギー密度を実現しており、 今後においても、電気自動車や高性能スマートフォンの開発、普及に際して、重要なトピッ クになり続けることが予想される⁴。

リチウムイオン蓄電池が蓄電する原理は、リチウムイオンの酸化還元反応を伴う電気化 学反応エネルギーの貯蔵である。リチウムイオン蓄電池の正極、及び負極に外部電源から電 位差を与えると、正極に用いられた遷移金属の酸化体内に存在するリチウムが酸化される と同時に、負極上では還元され、この時の反応ギブスエネルギーが電位としてチャージされ る⁵。これが充電反応であり、正負極間を絶縁している間、蓄電池内部に電気エネルギーと して貯蔵される。充電された状態で正負極間に負荷を接続すると、貯められたエネルギーを 電力として負荷に電流が流れ始める。電池外部の電子機器を負荷として接続することでエ ネルギーを利用することが出来、電気自動車のモータ等を駆動する。

このリチウムイオン電池の反応における特徴は鉛蓄電池のように金属-金属酸化物間の化 学的変化を伴わない点である。充電時においてリチウムイオンは活物質である CoO2の層か ら脱離し、カーボンの層に挿入され、放電時はその逆である。つまり、リチウムイオンは正 極・負極の活物質の層に脱離・挿入されるのみであり、このような反応をインターカレーシ ョン反応という。このように、電池反応を担うイオンの総量が変化しない電池をロッキング チェア型電池、逆に化学変化に伴った反応生成物が析出、溶解を繰り返すような蓄電池をリ ザーブ型電池という。ロッキングチェア型電池は充電状態と放電状態において活物質の体 積変化が小さいことが特徴であり、充放電を繰り返した際に体積変化による活物質のひび 割れなどが小さくて済み、以上はサイクル耐性に影響を与えると考えられる。



図 1-1: リチウムイオン蓄電池の内部構造と半反応式.

1.1.3 リチウムイオン蓄電池が抱える課題

エネルギー密度の向上は、今後の自然エネルギー利用社会において急務であると言え、そ の流れの中でリチウムイオン蓄電池は重要な役割を担っていくと言える。しかし高いエネ ルギー密度は、高い反応性と表裏一体であると言え、その危険性はリチウムイオン蓄電池に おいても発火、爆発事故として多数メディアで報道される等、社会問題になりつつある %。 そのため大容量化が望まれる蓄電池の発展に際し、その品質を評価・保証する技術への要求 が高まる一方である。蓄電池内部の状態を計測する手法として望ましいものの特徴として ①電流集中度の評価が可能である、②計測が蓄電池に与える影響が少ない、が挙げられる。 リチウムイオン蓄電池は、負極表面の異常電界箇所に局所集中的に電析したリチウムの樹 枝状結晶が、電池内部短絡の原因となることが知られている ^{7,8}。樹枝状結晶の成長を抑制 するためには、電池内の電流密度が空間的に均一であることが必要とされており 9,10、蓄電 池内部において平均的な導電率を持つ部位を正常部位、正常部位と比較して導電率が異な る部位を異常部位と定義した時、この異常部位を有する蓄電池を検知する検査手法は安全 上欠かすことの出来ない要素であると考える。また計測自身が対象与える影響が少ない手 法であるほど、解析手法として優れた手法であると言え、故障解析において破壊計測に対す る非破壊計測の優位性は高い。

ここまで電極上の金属析出を例に出し、その安全性評価の必要性について述べたが、リチ ウムイオン蓄電池の安全上のリスクは製造工程においても発生している。正極と負極を電 気的に隔てるセパレータの厚みは蓄電池の体積容量を向上させるうえで極力薄く設計され、 現在では 40 µm から 10 µm 以下の製品まで登場している¹¹。しかしこのセパレータの厚み と機械強度は二律背反の関係であり、製造や運搬、使用などを経てセパレータに孔、または 欠損が発生すると、内部短絡の原因となる。この故障モードに関しても、セパレータが破損 した段階、またはその前段階において、セパレータの厚みに不均一性が発生した箇所では電 極間ギャップやイオン伝導度に変化が生じ、電流密度分布が不均一となる。品質保証という 観点からも、高エネルギー密度化が進むにつれ、内部で起こる現象を観察する手法の重要性 は高まっていくことが予想される。

1.2 電池に関する解析技術

1.2.1 電池を対象とした解析手法

蓄電池の挙動を観察し、より効率的に蓄電池を開発するにあたって、セル内部で起こった 現象を観察する手法の開発は、製造プロセスの開発に伴って急速に進みつつある。蓄電池の 材料や反応電流密度に依存し電極上で起こる現象を観察することを目的として SEM¹⁰、 NMR^{8,12}、レーザー走査型共焦点顕微鏡による観察が報告されている。以上の方法は電極単 体や特殊形状のセルにおける観察手法である。しかし蓄電池が動作するにあたっては正極 負極活物質、セパレータ、電解液等それぞれの反応パラメータからそれぞれの界面、さらに 構造由来のイオン拡散まで膨大な現象が複雑に組み合わさった結果としてその特性が決定 される。そのため実際の動作環境下における蓄電池の挙動を理解する上ではいわゆる ex-situ 測定ではなく in-situ 測定は必要不可欠である。

その一つとして X 線を用いる手法が提案されており、実際に故障解析などのシーンにお いて用いられる。X 線透過像や CT による構造観察は電子デバイスから生体まで、その汎用 性の高さから、様々な試料に対して有効な分析手法として知られる。蓄電池に関しては、電 極塗布量やセパレータの厚みの不均一性、機械的刺激による電極間距離の変化等、構造的な 変化を捉えるにあたっては最適な手法といえる¹³⁻¹⁵。観測する物理現象として超音波を用い、 リチウムイオン蓄電池の充放電時の体積変化に伴う電極の劣化¹⁶ や、充電状態を推察する 手法¹⁷が報告されている。

先述の通り蓄電池内電流密度の空間的不均一性が、蓄電池の電子デバイスとしての特性 を決定づける。これを直接的に観察する手法としては、試料外側からサーモグラフィによる セル内部の電流集中を観察する方法が報告されている¹⁸⁻²¹。これは蓄電池に電流を印加し、 これに起因して発生するジュール熱を IR カメラにて検査することで、蓄電池内部に存在す る短絡箇所を非破壊映像化する技術である。熱的外乱に対して高い S/N 比にて短絡箇所を 特定することを目的とし、蓄電池に交流電流を印加し、それに伴って変化するサーモグラフ ィの信号から、蓄電池に印加した電流の周波数成分のみを位相検波にて抽出する等^{22,23}、電 子デバイスの電流経路映像化に関して確立されている。

1.2.2 蓄電池内部可視化技術において磁場を利用する利点

前項にて述べたように、蓄電池内部を観察する手法の研究・開発が進む中、本論文では、 マクスウェル方程式に記述される通り、電流と密接な関係にある磁場を検出することで電 流を観察する手法に注目した^{24,25}。神戸大の美馬は走査型磁気イメージング法により、計測 によって得られた磁場分布から電子デバイス内部の電流経路を可視化することに成功して いる²⁶。

リチウムイオン蓄電池内部の非破壊計測手法における磁気イメージング法の優位性について述べる。リチウムイオン蓄電池は電池反応を担う活物質が金属集電体上に塗布されており、さらに電解質が充填された金属筐体に投入することで電解液を介して電池反応が起こるという構造を有する。この金属に囲まれた閉空間内部の分布情報を計測する手段としてX線、電子線、マイクロ波、超音波等を用いた計測を比較すると、これらの物理現象は金属にて遮蔽、減衰等の干渉を受けるという観点から計測上不利である。リチウムイオン蓄電池の構成材料にはアルミニウム、銅等の非磁性体が採用されることが多く、静的な磁場はこれらを透過する。この蓄電池に用いられる材料、構造の影響を受けにくいという点において磁場は先述の計測に対し有利である。



図 1-2:他の計測手法との比較.

さらに磁場に基づく非破壊計測が有効である理由に磁気センサの高感度化が一つ挙げら れる。その結果、超伝導体のジョセフソン効果を用いた SQUID 素子だけでなく、室温で動 作しつつ生体磁場のような pT スケールの微弱な磁場も計測可能となった^{27,28}。特に医療分 野においては、生体が水、有機物といった非磁性体によって構成されることから、電位計測 では困難であった空間的分布を計測することで、心臓疾患の発見につながる手法が知られ ている^{29,30}。磁気センサを用いてイメージングをする際に空間分解能の観点から磁気センサ を比較する場合、イメージングの空間分解能を制限する磁気センサの代表寸法が小さいほ ど有利となりうるが、センサの微細化と空間分解能の向上には限界が存在する。すなわち磁 気発生源から磁気センサまでの距離に応じて減衰した磁場を精密に測定するという観点か ら見た時、計測装置系の AD のビット分解能によって空間分解能が決定されてしまう。先述 の室温で動作する超高感度磁気センサは代表寸法がセンチスケール程度と、リチウムイオ ン蓄電池を対象とした場合に十分な空間分解能を持っており、適応可能性が十分である。



図 1-3: 各磁気センサの感度比較.

1.3 本研究の目的

本研究の目的は、磁気計測に基づく蓄電池内電流密度分布の非破壊可視化システムの開 発、及びその実証である。

これまで述べた背景をふまえ本研究では、リチウムイオン蓄電池外部において磁場分布 を計測し、これをもとに、静的な磁場と電流に関する基礎方程式の解析解を用いることで 蓄電池内部の電流密度分布を非破壊にて映像化するシステムの開発を行う。このシステム を不良蓄電池セルに対し適用することで、セル内の電流集中箇所を検出する。

磁気イメージング法では、地磁気を含む外的ノイズの影響を避けるため、試料に印加す る電流をある周波数で変調した正弦波に設定する。この時、試料が蓄電池である場合、周 波数によってそのインピーダンスが変化する。本研究では、電流密度の空間的不均一性を 検出する際のより効率的な条件の決定を目的とし、等価回路を用いて蓄電池の挙動を考察 する。最終的にはセルの電気的挙動であるナイキストプロットを計測した結果から、磁気 イメージング法の最適な測定条件を決定する実験技術を開発し、実際の不良リチウムイオ ン蓄電池にてこれを実証する。

1.4 本論文の構成

本論文は以下に示す6章から構成される。 第1章では、本研究の研究背景および蓄電池計測技術の現状、課題について述べた。

第2章では、蓄電池故障解析に関する計測理論について述べる。

第3章では、pT スケールの高感度磁気センシングを備えたサブサーフェス磁気イメージ ングシステムの装置構成、電流検出限界、及び蓄電池を計測対象とした計測技術につい て述べる。

第4章では、実際に動作するリチウムイオン蓄電池にサブサーフェス磁気イメージング システムを適用し、蓄電池内部導電率分布を非破壊にて可視化した結果に関して述べ る。

第5章では、蓄電池の電気特性である周波数-インピーダンス特性の評価システムの構成、及び磁気イメージングシステムとの関連について測定データを用いて述べる。

第6章では、総括および今後の展望について述べる。

参考文献

- 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 NEDO, 二次電池技術開発ロード マップ 2013 (Battery RM2013) (2013).
- 2. 英. 射場, 粉砕, 57 18-21 (2014).
- J. B. Goodenough and K.-S. Park, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (4), 1167-1176 (2013).
- 4. S. Okada, *TRENDS IN THE SCIENCES*, **25** (2), 2_8-2_15 (2020).
- A. Yoshino, K. Otsuka, T. Nakajima, A. Koyama, and S. Nakajyo, *NIPPON KAGAKU KAISHI*, (8), 523-534 (2000).
- 6. JapanTransportSafetyBoard, 航空重大インシデント調査報告書 (2014).
- K. J. Harry, D. T. Hallinan, D. Y. Parkinson, A. A. Macdowell, and N. P. Balsara, *Nature Materials*, 13 (1), 69-73 (2014).
- R. Bhattacharyya, B. Key, H. Chen, A. S. Best, A. F. Hollenkamp, and C. P. Grey, *Nature Materials*, 9 (6), 504-510 (2010).
- C. Brissot, M. Rosso, J. N. Chazalviel, and S. Lascaud, *Journal of Power Sources*, 81-82 925-929 (1999).
- F. Orsini, A. Du Pasquier, B. Beaudoin, J. M. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuizen, E. De Beer, and P. Notten, *Journal of Power Sources*, 76 (1), 19-29 (1998).
- 11. 吉野彰, 機能紙研究会誌, 54 9-13 (2015).
- N. Schweikert, A. Hofmann, M. Schulz, M. Scheuermann, S. T. Boles, T. Hanemann, H. Hahn, and S. Indris, *Journal of Power Sources*, 228 237-243 (2013).
- V. Yufit, P. Shearing, R. W. Hamilton, P. D. Lee, M. Wu, and N. P. Brandon, *Electrochemistry Communications*, 13 (6), 608-610 (2011).
- 14. Y. Wu, S. Saxena, Y. Xing, Y. Wang, C. Li, W. Yung, and M. Pecht, *Energies*, 11 (4), 925 (2018).
- D. P. Finegan, E. Darcy, M. Keyser, B. Tjaden, T. M. M. Heenan, R. Jervis, J. J. Bailey, R. Malik,
 N. T. Vo, O. V. Magdysyuk, R. Atwood, M. Drakopoulos, M. Dimichiel, A. Rack, G. Hinds, D. J.
 L. Brett, and P. R. Shearing, *Energy & Environmental Science*, 10 (6), 1377-1388 (2017).
- 16. J. B. Robinson, M. Maier, G. Alster, T. Compton, D. J. L. Brett, and P. R. Shearing, *Physical Chemistry Chemical Physics*, (12), (2019).
- A. G. Hsieh, S. Bhadra, B. J. Hertzberg, P. J. Gjeltema, A. Goy, J. W. Fleischer, and D. A. Steingart, Energy & Environmental Science, 8 (5), 1569-1577 (2015).
- S. Goutam, J.-M. Timmermans, N. Omar, P. Bossche, and J. Van Mierlo, *Energies*, 8 (8), 8175-8192 (2015).
- 19. J. Duan, B. Wei, R. Yang, C. Cai, and J. Pan, 16 (2), 597-602 (2012).

- J. Olarte, J.-L. Dauvergne, A. Herrán, N. Drewett, E. Bekaert, E. Zulueta, and R. Ferret, *AIMS Energy*, 7 646-659 (2019).
- J. B. Robinson, J. A. Darr, D. S. Eastwood, G. Hinds, P. D. Lee, P. R. Shearing, O. O. Taiwo, and D. J. L. Brett, *Journal of Power Sources*, 252 51-57 (2014).
- 22. D. B. Sulas, S. Johnston, N. Seitzman, H. Platt, M. Al-Jassim, and H. Guthrey, *Journal of The Electrochemical Society*, **165** (13), A3205-A3211 (2018).
- J. B. Robinson, E. Engebretsen, D. P. Finegan, J. Darr, G. Hinds, P. R. Shearing, and D. J. L. Brett, ECS Electrochemistry Letters, 4 (9), A106-A109 (2015).
- 24. S. Arakelyan, O. Galstyan, H. Lee, A. Babajanyan, J.-H. Lee, B. Friedman, and K. Lee, *Sensors and Actuators A: Physical*, **238** 397-401 (2016).
- 25. M. Kögel, F. Altmann, S. Tismer, and S. Brand, *Microelectronics Reliability*, 64 346-351 (2016).
- 美馬勇輝, Doctor, 高分解能サブサーフェス磁気イメージングシステムに関する研究, 神戸大学 (2017).
- 27. H. Wakiwaka, *The Journal of The Institute of Electrical Engineers of Japan*, **124** (1), 36-39 (2004).
- 28. J. E. Lenz, Proceedings of the IEEE, 78 (6), 973-989 (1990).
- 29. Y. Shirai, K. Hirao, T. Shibuya, S. Okawa, Y. Hasegawa, Y. Adachi, K. Sekihara, and S. Kawabata, *International Heart Journal*, **60** (1), 50-54 (2019).
- 30. K. Tsukada, TEION KOGAKU (Journal of the Cryogenic Society of Japan), 42 (9), 296-302 (2007).

2章 磁場計測に基づく蓄電池内部電流密度分布計測にお

ける計測理論

2.1 緒言

磁場計測による電流経路の特定を行う際、考慮すべき点として、磁場発生源と計測面間の 距離による分解能の低下が挙げられる。この問題へのアプローチとして本章にて述べる数 学的アプローチを用いる。本章にて説明する数学的方法は、物体外部にて計測した磁場分布 から、物体最表面、もしくは物体内部の磁場の空間分布、電流密度分布を再構成し、可視化 する数学的方法である。以下に述べる、本研究にて用いた画像再構成理論の共通した特徴は、 静磁場の基礎方程式の解析解を用いることである。電流によって発生する磁気分布から電 流密度分布を求める解析的な方法としては Bradley J.Roth¹の方法がある。彼らの手法は、静 磁場の基礎方程式であるマクスウェル方程式から導かれ、電流と磁場の関係を記述したビ オ・サバールの法則を用いて再構成を行う。しかしこの手法は、2次元平面内における電流 を想定した手法であり、蓄電池内部のように3次元的に電流が存在する場合や磁気センサ に対して再構成空間の背面の空間に電流および磁場が存在する場合には適用できない。本 逆解析理論²⁴ は電流が3次元的に存在する場合においても適応可能である。。さ らに本章では蓄電池を含む平行平板型の電子デバイスにおいて、試料近傍の磁場分布から 試料内部の電位分布、及び導電率分布を再構成する方法^{6,7}について述べる。

2.2 静磁場に関する基礎方程式とその逆解析理論

2.2.1 静的な電流と磁場の基礎方程式

マクスウェルの方程式より、磁場は以下の式を満たす。

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{B} \qquad (2-1)$$

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = \boldsymbol{j}_e + \boldsymbol{\varepsilon}_0 \frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{E} \qquad (2-2)$$

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{\mu}_0 \boldsymbol{H} + \boldsymbol{\mu}_0 \boldsymbol{M} = \boldsymbol{\mu} \boldsymbol{H} \qquad \boldsymbol{\cdot} \boldsymbol{\cdot} \boldsymbol{\cdot} \qquad (2-3)$$
$$\nabla \boldsymbol{\cdot} \boldsymbol{B} = 0 \qquad \boldsymbol{\cdot} \boldsymbol{\cdot} \boldsymbol{\cdot} \qquad (2-4)$$

ここで、E は電場、t は時間、B は磁束密度、H は磁場、 j_e は電流、 ε_0 は真空の誘電率、M は磁化、 μ_0 は真空の透磁率、 μ は透磁率を示す。

(2-3)、(2-4)より(2-5)が得られる。

$$\nabla \cdot \boldsymbol{B} = \nabla \cdot (\mu_0 \boldsymbol{H} + \mu_0 \boldsymbol{M}) = 0$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{H} = -\nabla \cdot \boldsymbol{M}$$
 (2-5)

そして、(2-2)に∇×を作用させ(2-1)を代入する。

$$\nabla \times (\nabla \times \boldsymbol{H}) = \nabla \times \boldsymbol{j}_{\boldsymbol{e}} + \nabla \times \left(\boldsymbol{\varepsilon}_{0} \frac{\partial^{2}}{\partial t^{2}} \boldsymbol{B} \right)$$

- $\Delta \boldsymbol{H} + \nabla (\nabla \cdot \boldsymbol{H}) = \nabla \times \boldsymbol{j}_{\boldsymbol{e}} + \nabla \times \left(\boldsymbol{\varepsilon}_{0} \frac{\partial^{2}}{\partial t^{2}} \boldsymbol{B} \right)$ (2-6)

(2-6)に(2-3)、(2-5)を代入し整理する。

$$\Delta \boldsymbol{H} = -\nabla \times \boldsymbol{j}_{e} - \nabla \times \left(\boldsymbol{\varepsilon}_{0} \frac{\partial^{2}}{\partial t^{2}} \boldsymbol{B} \right) - \nabla (\nabla \cdot \boldsymbol{M}) \qquad (2-7)$$

ここで、時間変化のない定常状態では右辺第2項は0となり、(2-7)は(2-8)となる。

$$\Delta \boldsymbol{H} = -\nabla \times \boldsymbol{j}_{\boldsymbol{e}} - \nabla (\nabla \cdot \boldsymbol{M}) \qquad \boldsymbol{\cdot} \boldsymbol{\cdot} \boldsymbol{\cdot} \qquad (2-8)$$

2.2.2 静磁場に関する基礎方程式と逆解析理論

(2-8)は、電流と自発磁化による定常磁場の方程式である。よって電流と自発磁化のない系において右辺は0であり、(2-9)を満たす。

$$\Delta \boldsymbol{H} = 0 \qquad \boldsymbol{\cdot} \boldsymbol{\cdot} \boldsymbol{\cdot} \quad (2-9)$$

すなわち、絶縁層などの電流および自発磁化の存在しない空間において定常磁場はラプ ラス方程式を満たす。そして磁場の x 方向の成分 *H*_xにおいて考えると(2-10)が成り立つ。

$$\Delta H_x(x, y, z) = 0 \qquad \cdot \cdot \cdot (2-10)$$

この方程式の解について考察する。 x,yについてフーリエ変換すると以下の式を得る。

$$H_{i}(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi)^{2}} \int_{-\infty}^{\infty} Q_{i}(k_{x}, k_{y}, z) e^{(+ik_{x}x + ik_{y}y)} dk_{x} dk_{y} \qquad (2-11)$$

(2-10), (2-11) より

$$\frac{\partial^2}{\partial^2 z} Q_i(k_x, k_y, z) - (k_x^2 + k_y^2) Q_i(k_x, k_y, z) = 0 \qquad \cdot \cdot \cdot (2-12)$$

この方程式の一般解は、xyz 直交座標系において z 方向に指数関数的に増大する項と指数 関数的に減衰する項との和として次のように表される。

$$Q_{i}(k_{x},k_{y},z) = a(k_{x},k_{y})e^{z\sqrt{k_{x}^{2}+k_{y}^{2}}} + b(k_{x},k_{y})e^{z\sqrt{k_{x}^{2}+k_{y}^{2}}} \qquad (2-13)$$

(2-13)において、x 方向および y 方向の波数を k_x , k_y と表した。また、 $a(k_x, k_y)$, $b(k_x, k_y)$ は k_x , k_y で表される関数である。さらに(2-13)の両辺を z で 1 回微分したものは、(2-14)で表すことができる。

$$\frac{\partial}{\partial z}Q_{i}(k_{x},k_{y},z) = \sqrt{k_{x}^{2} + k_{y}^{2}} \left(a(k_{x},k_{y})e^{z\sqrt{k_{x}^{2} + k_{y}^{2}}} + b(k_{x},k_{y})e^{z\sqrt{k_{x}^{2} + k_{y}^{2}}}\right)$$

$$\cdots \qquad (2-14)$$

ここで、z = 0を満たし、磁場のx成分のxy平面における分布である $H_x(x, y, 0)$ の2次元 フーリエ変換像 $Q_x(k_x,k_y.0)$ は、(2-15), (2-16)で表される。

$$Q_i(k_x, k_y, 0) = f(k_x, k_y) = a(k_x + k_y) + b(k_x + k_y)$$
 (2-15)

$$\frac{\partial}{\partial z}Q_i(k_x,k_y,z)\Big|_{z=0} = g(k_x,k_y) = \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \left\{a(k_x,k_y) - b(k_x,k_y)\right\} \qquad (2-16)$$

(2-15), (2-16)から a(kx, ky), b(kx, ky)を求めることができ、これらは次のように表される。

$$a(k_x, k_y) = \frac{1}{2} \left[f(k_x, k_y) + \frac{g(k_x, k_y)}{\sqrt{k_x^2 + k_y^2}} \right] \quad (2-17)$$

$$b(k_x, k_y) = \frac{1}{2} \left[f(k_x, k_y) - \frac{g(k_x, k_y)}{\sqrt{k_x^2 + k_y^2}} \right] \quad (2-18)$$

ここで(2-13)に(2-17),(2-18)の $a(k_x, k_y)$ および $b(k_x, k_y)$ を代入し、逆フーリエ変換することにより、 $H_x(x, y, z)$ は次式のようになる。

$$H_{x}(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi)^{2}} \iint e^{(ik_{x}x+ik_{y}y)} \left\{ \frac{1}{2} \left[f(k_{x}, k_{y}) + \frac{g(k_{x}, k_{y})}{\sqrt{k_{x}^{2} + k_{y}^{2}}} \right] e^{z\sqrt{k_{x}^{2} + k_{y}^{2}}} \right\}$$

$$\cdot \cdot \cdot (2-19)$$

$$\frac{1}{2} \left[f(k_{x}, k_{y}) - \frac{g(k_{x}, k_{y})}{\sqrt{k_{x}^{2} + k_{y}^{2}}} \right] e^{-z\sqrt{k_{x}^{2} + k_{y}^{2}}} \right] dk_{x} dk_{y}$$

以上のことから、z = 0を満たすディリクレ型境界条件である $H_x(x, y, 0)$ 、およびノイマン 型境界条件である $\partial_z H_x(x, y, 0)$ をxおよびyに関してフーリエ変換することによって、任意の $H_x(x, y, z)$ を取得することができ、3 次元場が厳密に導かれる。

2.3 磁場計測に基づく蓄電池内部導電率分布分布映像化に関する解析的理論 2.3.1 単層薄膜蓄電池における磁場と電流に関する基礎方程式

1層のリチウムイオン電池のセルを対象とする。座標系は導体表面に沿って x, y 軸、法線 方向を z 軸とする。以下のような変数を定義する。ただし以下本理論において∂x は∂/∂x を示 す。



図 2-1: 蓄電池内部導電率再構成理論の単層蓄電池モデル.

 σ_0 : 導体電極の導電率 (一定)

σ(*x*, *y*) : 電解質の二次元導電率分布

j(x,y): 導体表面の二次元電流分布

定常状態のマクスウェルの方程式から

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\partial_t \boldsymbol{B} = 0 \qquad \cdot \cdot \cdot \qquad (2-20)$$

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = \boldsymbol{j} + \partial_t \boldsymbol{D} = \boldsymbol{j} \qquad (2-21)$$

第一の式から Eにはポテンシャルが存在する。

$$\boldsymbol{E} = -\nabla \boldsymbol{\varphi} \qquad \cdot \cdot \boldsymbol{\cdot} \qquad (2-22)$$

電流は導体電極上で次のように表現することができる。

$$\boldsymbol{j} = \sigma_0 \boldsymbol{E} = -\sigma_0 \nabla \varphi(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}) \qquad \cdot \cdot \cdot \qquad (2-23)$$

マクスウェルの方程式の二番目の式から、

$$\nabla \times \nabla \times \boldsymbol{H} = \nabla (\nabla \cdot \boldsymbol{H}) - \Delta \boldsymbol{H}$$

= $-\Delta \boldsymbol{H}$
= $\nabla \times \boldsymbol{j}$
= $\nabla \times (\sigma \boldsymbol{E})$ (2-24)

これを導体表面へ適用すると

$$\Delta H_z = \nabla \times (\sigma_0 \nabla \varphi) = 0 \qquad \cdot \cdot \cdot \qquad (2-25)$$

このように導体電極を流れる電流は H_zを生成しない。電解質の内部で電流が z 軸方向へ 流れていると仮定すると H_z は生成されないことになる。プリント基板のビアホール等の導 電率異常個所がなく、均一に電流が発生することに由来する。

2.3.2 磁場分布と蓄電池内部導電率分布に関する逆解析理論

導体電極の厚さを h とするとき、導体基板上での電流の連続の式は次のようになる。

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}j_x + \frac{\partial}{\partial y}j_y\right)h + j_z = 0 \qquad (2-26)$$

電解質の2次元導電率分布を用いて上式を書き換えると、次のようになる。

$$-h\partial_{x}(\sigma_{0}\nabla_{x}\varphi)-h\partial_{y}(\sigma_{0}\nabla_{y}\varphi)+h_{T}^{-l}\sigma(x,y)\varphi=0 \qquad \cdot \cdot \cdot \qquad (2-27)$$

基板の導電率が一定であるとしてこの式を書き換えると次のようになる。

3次元空間では電流は次のように表される。

$$\mathbf{j} = \left\{ -\sigma_0 \nabla_x \, \varphi(x, y), -\sigma_0 \nabla_y \, \varphi(x, y), -h_T^{-l} \, \sigma(x, y) \, \varphi(x, y) \right\} h \, \delta(z - z_0) \qquad (2-29)$$

ここで Zo は導体基板の中心のZ座標である。磁場の式との関係は次のようになる

$$\Delta \boldsymbol{H} = -\nabla \times \boldsymbol{j}$$

$$= -\nabla \times \left\{ -\sigma_0 \nabla_x \varphi(x, y), -\sigma_0 \nabla_y \varphi(x, y), -h_T^{-l} \sigma(x, y) \varphi(x, y) \right\} h \delta(z - z_0)$$

$$= \begin{bmatrix} \boldsymbol{e}_1 & \boldsymbol{e}_2 & \boldsymbol{e}_3 \\ \partial_x & \partial_y & \partial_z \\ \sigma_0 h \nabla_x \varphi(x, y) \delta(z - z_0) & \sigma_0 h \nabla_y \varphi(x, y) \delta(z - z_0) & h_T^{-l} h \sigma(x, y) \varphi(x, y) \delta(z - z_0) \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \partial_y \left\{ h_T^{-l} h \sigma(x, y) \varphi(x, y) \delta(z - z_0) \right\} - \partial_z \left\{ \sigma_0 h \nabla_y \varphi(x, y) \delta(z - z_0) \right\} \\ -\partial_x \left\{ h_T^{-l} h \sigma(x, y) \varphi(x, y) \delta(z - z_0) \right\} + \partial_z \left\{ \sigma_0 h \nabla_x \varphi(x, y) \delta(z - z_0) \right\} \\ \partial_x \left\{ \sigma_0 h \nabla_y \varphi(x, y) \delta(z - z_0) \right\} - \partial_y \left\{ \sigma_0 h \nabla_x \varphi(x, y) \delta(z - z_0) \right\} \end{bmatrix}$$

$$\cdot \cdot \cdot (2-30)$$

この式で z 成分は 0 となるがその他は 0 とはならない。*x*,*y* 成分に関して考察する。このとき次の連立方程式が考えられる

$$\Delta H_{x} = h_{T}^{-l} h \partial_{y} \left\{ \sigma(x, y) \varphi(x, y) \right\} \delta(z - z_{\theta}) - \sigma_{\theta} h \left\{ \partial_{y} \varphi(x, y) \right\} \delta'(z - z_{\theta})$$

$$\Delta H_{y} = -h_{T}^{-l} h \partial_{x} \left\{ \sigma(x, y) \varphi(x, y) \right\} \delta(z - z_{\theta}) + \sigma_{\theta} h \left\{ \partial_{x} \varphi(x, y) \right\} \delta'(z - z_{\theta}) \qquad (2-31)$$

$$\partial_{x}^{2} \varphi + \partial_{y}^{2} \varphi = (\sigma_{\theta} h h_{T})^{-l} \sigma(x, y) \varphi(x, y)$$

3番目の式からσ(x,y)φ(x,y)を1,2番目の式の右辺第一項へ代入する。

$$\Delta H_{x} = h^{2} \sigma_{0} \partial_{y} \left\{ \partial_{x}^{2} \varphi + \partial_{y}^{2} \varphi \right\} \delta(z - z_{0}) - \sigma_{0} h \left\{ \partial_{y} \varphi(x, y) \right\} \delta'(z - z_{0})$$

$$\Delta H_{y} = -h^{2} \sigma_{0} \partial_{x} \left\{ \partial_{x}^{2} \varphi + \partial_{y}^{2} \varphi \right\} \delta(z - z_{0}) + \sigma_{0} h \left\{ \partial_{x} \varphi(x, y) \right\} \delta'(z - z_{0})$$

$$(2-32)$$

次式のような記号を導入し、

$$\tilde{\varphi}(k_x, k_y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik_x x - ik_y y} \varphi(x, y) dx dy$$

$$Q_x(k_x, k_y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik_x x - ik_y y} H_x(x, y, z) dx dy \qquad (2-33)$$

$$Q_y(k_x, k_y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik_x x - ik_y y} H_y(x, y, z) dx dy$$

上式をx,yについてフーリエ変換すると次のようになる。

$$\frac{d^{2}}{dz^{2}}Q_{x} - (k_{x}^{2} + k_{y}^{2})Q_{x} = -h^{2}\sigma_{0}(ik_{y})(k_{x}^{2} + k_{y}^{2})\tilde{\varphi}\delta(z - z_{0}) - \sigma_{0}h(ik_{y})\tilde{\varphi}\delta'(z - z_{0})$$

$$\frac{d^{2}}{dz^{2}}Q_{y} - (k_{x}^{2} + k_{y}^{2})Q_{y} = h^{2}\sigma_{0}(ik_{x})(k_{x}^{2} + k_{y}^{2})\tilde{\varphi}\delta(z - z_{0}) + \sigma_{0}h(ik_{x})\tilde{\varphi}\delta'(z - z_{0})$$
(2-34)

ここで次のようなグリーン関数 $G_0(z, z_0, k)$ を導入する。

$$G_{0}(z, z_{0}, k) = \frac{1}{2k} e^{-k|z-z_{0}|}$$

$$k = \sqrt{k_{x}^{2} + k_{y}^{2}} \qquad (2-35)$$

$$\partial_{z}^{2} G_{0}(z, z_{0}, k) - k^{2} G_{0}(z, z_{0}, k) = \delta(z-z_{0})$$

上の方程式の特別解は次のようになる。

$$Q_{x}(k_{x},k_{y},z) = \left\{-h^{2}\sigma_{0}(ik_{y}k^{2})G_{0}(z,z_{0},k) - \sigma_{0}h(ik_{y})\frac{d}{dz}G_{0}(z,z_{0},k)\right\}\tilde{\varphi}(k_{x},k_{y})$$

$$Q_{y}(k_{x},k_{y},z) = \left\{h^{2}\sigma_{0}(ik_{x}k^{2})G_{0}(z,z_{0},k) + \sigma_{0}h(ik_{x})\frac{d}{dz}G_{0}(z,z_{0},k)\right\}\tilde{\varphi}(k_{x},k_{y})$$
(2-36)

上の式で^{*z*→*z*₀とする。そのために次の式を用いる。}

$$\lim_{z \to z_0 + 0} G_0(z, z_0, k) = \frac{1}{2k}$$

$$\lim_{z \to z_0 + 0} \frac{d}{dz} G_0(z, z_0, k) = -\frac{1}{2}$$
 (2-37)

上の式は次のようになる。

$$Q_{x}(k_{x}, k_{y}, z_{0}) = \frac{1}{2} \left\{ -h^{2} \sigma_{0}(ik_{y}k) + \sigma_{0}h(ik_{y}) \right\} \tilde{\varphi}(k_{x}, k_{y})$$

$$Q_{y}(k_{x}, k_{y}, z_{0}) = \frac{1}{2} \left\{ h^{2} \sigma_{0}(ik_{x}k) - \sigma_{0}h(ik_{x}) \right\} \tilde{\varphi}(k_{x}, k_{y})$$

(2-38)

この式から次式が導ける。

$$ik_{y}Q_{x}(k_{x},k_{y},z_{0})-ik_{x}Q_{y}(k_{x},k_{y},z_{0})=\frac{1}{2}hk^{2}\sigma_{0}(hk-1)\tilde{\varphi}(k_{x},k_{y}) \qquad (2-39)$$

電位分布のフーリエ変換像は次のようになる。

$$\tilde{\varphi}(k_x, k_y) = \frac{2\{ik_y Q_x(k_x, k_y, z_0) - ik_x Q_y(k_x, k_y, z_0)\}}{hk^2 \sigma_0 (hk - 1)} \quad \cdots \quad (2-40)$$

$$\sigma(x, y) = hh_T \sigma_0 \frac{\left(\partial_x^2 + \partial_y^2\right)\varphi}{\varphi} \qquad \qquad \cdot \cdot \cdot \quad (2-41)$$

2.4 本章のまとめ

本章では、測定によって得られた磁場分布から蓄電池近傍の磁場、蓄電池内の導電率分布 を再構成する方法の詳細について述べた。従来の手法は基礎方程式の特殊解を用い、ある平 面内を流れる2次元電流を可視化する場合等、適用可能なシーンが限られているのに対し、 本章で述べた理論は測定平面をもって分かつ2つの半空間のどちらに磁場発生源が存在し ている場合においても、任意の座標における2次元磁場分布を再構成可能であることが優 位である。さらに直交する磁場ベクトル分布を境界条件として蓄電池内の導電率を再構成 する理論に関しても、電流と静磁場の基礎方程式の解析解に基づいた理論であるため、得ら れる解は唯一性を有する。計算プロセスとしては、あらかじめ与えられた方程式の解に磁場 を代入するというものであり、計算に必要とするリソースは市販の計算機で十分であると いう点も実際に測定結果に基づいて再構成理論を適用する場合において特筆すべき点であ る。本理論を用いることで蓄電池外部の磁場分布を計測することで蓄電池内を流れる3次 元的な電流を可視化可能であると考えられる。

参考文献

- 1. B. Roth, N. Sepulveda, and J. Wikswo, *Journal of Applied Physics*, **65** 361-372 (1989).
- Y. Mima, N. Oyabu, T. Inao, N. Kimura, and K. Kimura, *Proceedings of IEEE CPMT Symposium Japan*, 257 (2013).
- 3. Y. Mima, N. Kimura, and K. Kimura, *Chemical engineering*, **60** (10), 772-778 (2015).
- 4. K. Kenjiro, M. Yuki, N. Oyabu, T. Inao, and K. Noriaki, 非破壊検査, 62 (10), 527-528 (2013).
- K. Kenjiro, I. Akari, S. Shogo, M. Seiju, M. Yuki, and K. Noriaki, 第 30 回最先端実装技術・ パッケージング展 (2016 マイクロエレクトロニクスショー) アカデミックプラザ, 論文 集, AP-05 (2016).
- 6. K. Kimura, Y. Mima, and N. Kimura, Subsurface Imaging Science & Technology, 1 (16), (2017).
- K. Kenjiro, Nomoto, M. Yuki, and K. Noriaki, 第29 回最先端実装技術・パッケージング展 (2016 マイクロエレクトロニクスショー)アカデミックプラザ, 論文集, AP-18 (2015).

3章 サブサーフェス磁気イメージングシステム

3.1 緒言

本章では、2 章にて述べた再構成理論にて蓄電池内部の電流密度を可視化するにあたり、 磁場分布計測技術について解説する。本研究では角型セルやラミネートパウチ型セルを解 析対象とし、高感度磁気センサヘッドを2次元走査する走査型磁気イメージングシステム、 及び磁気センサを2次元アレイ化することでリアルタイム磁場分布計測可能なシステム、 さらに円筒型セルを測定可能なシステムを開発した。

本章ではまず走査型サブサーフェス磁気イメージングシステムのハードウェア構成について説明する。本システムは測定範囲、測定ピクセル数を任意に設定可能であり、さらに磁気センサに隣接して設置したコイルから磁気センサ周囲の静的な磁束密度を 0 にするようフィードバック機構を備えることで、Ni 箔等の磁性体によって構成される蓄電池であっても測定可能である。次いで計測のスループットの向上を目的とし、磁気センサを 2 次元アレイ化したリアルタイム電流密度分布映像化システム、及び円筒型デバイスを計測可能なシステムを開発した結果について説明する。さらに蓄電池内部電流密度を映像化するにあたっての実験技術について詳説する。

3.2 サブサーフェス磁気イメージングシステム

3.2.1 走査型サブサーフェス磁気イメージングシステム

3.2.1.1ハードウェア構成

本研究にて開発したサブサーフェス磁気イメージングシステムは制御 PC、超高感度磁気 センサ、力検出センサ、X,Y,Z ステージ、交流電源、A/D コンバータによって構成される。 交流電源、もしくは信号発生器からサンプルに印加される交流電圧によって蓄電池内部に 交流電流が流れる。この時蓄電池外部に漏洩する磁場を超高感度磁気センサにて検出する。 力検出センサはサンプル最上面から測定面までの距離を規定するために用いる。位相検波 器は磁気センサ信号のうち、蓄電池に印加した電流に同期した周波数成分のみを取り出す ために使用され、信号発生器のリファレンス信号を同期信号とする。信号発生器のパラメー タは制御 PC によって外部制御可能である。X,Y 軸ステッピングモーターによって磁気セン サを 2 次元走査することで最大 400 × 400 mm の範囲の X,Y 方向の 2 次元磁場分布を映像化 する。Z 軸モーターはサンプル-磁気センサ間の距離の制御機構を担い、θ₂ 軸モーターは磁 気センサ角度調整を担う。磁場はベクトル量であり、磁気センサの検出方向は1 軸であるた め、θ₂ 軸モーターによって磁気センサを回転させることで検出軸を調整する。磁気センサ、 力センサ等の各種信号は最大サンプリング周波数 1.25 MHz、16 bit の A/D コンバータを介 して制御 PC に取り込まれ、先述の逆解析理論を適用することで蓄電池内部の導電率分布を 映像化する。

サブサーフェス磁気イメージングシステムにおいて蓄電池に印加される電流は正弦波の 交流電流であり、測定前後において蓄電池の SOC は維持される。印加される電流は最大 2 A であり、セルの電池容量、定格電流等の印加可能電流によって調整可能である。

サブサーフェス磁気イメージングシステムに限らず、微小磁場検出システムにおいて計 測ノイズ等になる原因が環境磁場である。例として 30-40 μT 程度の磁場強度である地磁気 や周囲の測定機器等の発生磁場の影響は、これに等しい、もしくはさらに微小な磁場強度を 計測するにあたって取り除く必要がある。パーマロイ等の高い透磁率(比透磁率が 5000 以 上)を持つ強磁性体による磁気シールドを用いることで測定系外部からの磁場を打ち消す方 法が見られる^{1,2}。サブサーフェス磁気イメージングシステムでは磁気センサ上部にフィー ドバック用コイルを設置し、磁気センサ近傍の磁場のうち印加電流の周波数より低い周波 数成分を打ち消すようにコイルから磁場を出力することでこの問題を解決している。リチ ウムイオン蓄電池は負極集電体やタブに強磁性体であるニッケルを用いることがあり、こ れによって磁気センサの出力が飽和することがある。磁気シールドはシールド内外を磁気 的に断絶する為、サンプルの残留磁化に対しては効果がない。この問題に対し、消磁等にて 残留磁化を小さくする手法などが考えられるが、本システムではこれらを必要としない。



図 3-1: サブサーフェス磁気イメージング法を用いた

蓄電池内部導電率分布映像化システム ブロックダイアグラム.

3.2.1.2磁気センサ

次に使用した磁気センサの検出原理について述べる。本研究にて使用したセンサは磁性 アモルファスワイヤが外部磁場によって大きくそのインピーダンスを変えるという磁気イ ンピーダンス効果(MI 効果^{3,4})を検出原理としている。ワイヤ表面のスピンの配列が円周方 向に並んでいる為、アモルファスワイヤは MI 効果が顕著に現れることが知られている。

電流 I_w が流れる際のアモルファスワイヤのインピーダンス Z_w は、ワイヤのオーミック抵抗 R_w 、内部リアクタンスLを用いて

$$Z_{w} = R_{w} + \frac{\partial \Phi_{\theta}}{\partial t} = R_{w} + L \cdot \frac{\partial I_{w}}{\partial t}$$

$$L = \frac{\mu_{\theta} \cdot l}{4\pi}$$
 (3-1)

ただし μθ はワイヤの周方向の透磁率である。

また電流 *I*_w が高周波である場合、表皮効果の影響が現れる。表皮効果による磁束侵入深 さδは

$$\delta = \sqrt{\frac{2 \cdot \rho}{\omega \cdot \mu_{\theta}}} \qquad (3-2)$$

となる。ただしρは電気抵抗率である。

表皮効果によって実際に電流が流れる面積をS、ワイヤの断面積をS₀とすると

$$\frac{S}{S_0} = \frac{\pi a^2 - \pi (a - \delta)^2}{\pi a^2} = \frac{2a\delta - \delta^2}{a^2} \qquad (3-3)$$

ワイヤの半径aは表皮深さ δ より十分大きいため、 $a >> \delta$ となる。

$$\frac{S}{S_0} = \frac{2\delta}{a} \qquad (3-4)$$

*R*_wは電流の流れる面積に反比例し、インダクタ成分のインダクタンス *L* はワイヤの断面積 に比例する為、表皮効果を考慮したワイヤのインピーダンス結果は

$$Z_{w} = R_{w} \cdot \frac{S_{0}}{S} + j\omega L \cdot \frac{S}{S_{0}}$$
$$|Z_{w}| = \sqrt{\left(R_{w} \cdot \frac{S_{0}}{S}\right)^{2} + \left(\omega^{2}L^{2} \cdot \frac{S}{S_{0}}\right)^{2}} \qquad (3-5)$$

(3-1)、(3-4)より

$$Z_{w} = \sqrt{\frac{a^{2}R_{w}^{2}}{8\rho} + \frac{l^{2}\rho}{2\pi^{2}a^{2}}} \cdot \sqrt{\omega\mu_{\theta}} \qquad (3-6)$$

ワイヤに交流電流が印加されている時、外部磁場 *H_{ex}* によって周方向透磁率 μ_θ は減少する。(3-6)より外部磁場が印加された時、磁性アモルファスワイヤのインピーダンスは減少する。このインピーダンスの変化をワイヤ周囲に巻き付けたピックアップコイルに発生する誘導電圧を検出することで磁気センサとして動作する⁵。

以上の通り、磁気インピーダンスセンサは磁性ワイヤの表皮効果を受け、外部磁場に鋭敏 に応答するセンサである。そのため、ワイヤ通電電流を高くすることでその効果が顕著に現 れる。しかし高い周波数領域ではやがて磁壁が応答出来ず、インピーダンス変化が見られな くなる。この周波数は磁性ワイヤの直径に依存し、30 µm 径のワイヤでは1 MHz 程度であ る⁴。通電周波数以外にもピックアップコイルの巻き数やインダクタンスを最適化すること で磁気インピーダンスセンサの磁気感度を最大化することが出来る。



図 3-2: 磁気インピーダンス効果 概念図.

本研究で用いた高感度磁気インピーダンスセンサの性能を以下に示す。

表 3-1: 高感度磁気イン	ンピーダンスセンサの性能.
----------------	---------------

磁気変動検出範囲	4.0 [µTp-p] (at +/- 40 µT DC field)
周波数応答	0.1 [Hz] ~ 1 [kHz] at-3 [dB]
出力直線性	Less than 2 % FS
ノブ密府	200 pT/ $\sqrt{\text{Hz}}$ (at 0.1 Hz)
	$2 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ (at 100 Hz)

3.2.1.3検出限界について

本項では線分電流が発する磁場をもとに上述した高感度磁気センサによる電流検出能に ついて述べる。ビオ・サバールの法則より、電流ベクトル*i*と磁場*H*は以下の式で表され る。

$$\boldsymbol{H} = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{\boldsymbol{i}(\boldsymbol{r}') \times (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|^3} d\boldsymbol{r}' \qquad (3-7)$$

電流ベクトル*i*を以下のように仮定する。

$$\mathbf{i} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ i_z(z)\delta(x)\delta(y) \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{i}_z(z) = \begin{bmatrix} I_z & -\frac{a}{2} \le z \le \frac{a}{2} \\ 0 & -\frac{a}{2} > z, \frac{a}{2} < z \end{bmatrix}$$

$$\cdot \cdot \cdot (3-8)$$

以上は z 方向に流れる、線分長さ a の電流が存在していることを仮定している。これは 電極が平行平板状である蓄電池において、電極間を流れる電流に対応する。 i_z によって発 生する磁場強度が z 座標によって減衰する様子を計算し、磁気センサのノイズレベルから 検出可能な電流強度を推定する。今、z 方向の電流のみを仮定しているため、z 座標に寄ら ず H_z は零である。 H_x は x=0、 H_y は y=0 の軸上にて磁場強度最大値をとるため、この軸上 における磁場を計算する。ただし、 H_x における磁場強度最大値をとる y 座標、及び H_y に おける磁場強度最大値をとる x 座標は z 座標に依存する。

$$H = \begin{bmatrix} -\frac{1}{4\pi} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \frac{y_{i_{z}}}{\left(\left(z-z'\right)^{2}+y\right)^{\frac{3}{2}}} dz' \\ -\frac{1}{4\pi} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \frac{x_{i_{z}}}{\left(\left(z-z'\right)^{2}+x\right)^{\frac{3}{2}}} dz' \\ 0 \end{bmatrix}$$
(3-9)

リチウムイオン蓄電池の場合、a はセパレータの厚み程度である。今 $a = 40 \mu m$ とした時、 各 z 座標における磁場分布 H_x は図 3-3 となる。本研究にて用いる磁気インピーダンス素子 の場合、ノイズレベルは 30 pT/Hz^{0.5} (at 1 Hz)である。よって $i_z = 500 \mu A$ の時、z 座標が 5 mm 程度以下である場合に検出可能である。



図 3-3: a = 40 µm, iz = 500 µA とした時の各 z 座標における磁場強度分布.

ただし、リチウムイオン蓄電池においては z 方向電流以外に電極上を流れる電流が存在 し、これも検出対象となる。今 x 方向の電流を以下に仮定する。

$$\boldsymbol{i} = \begin{bmatrix} i_x(z)\delta(x)\delta(y) \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$
$$\boldsymbol{i}_x(x) = \begin{bmatrix} I_x & -\frac{a}{2} \le x \le \frac{a}{2} \\ 0 & -\frac{a}{2} > x, \frac{a}{2} < x \end{bmatrix}$$
$$(3-10)$$

この時、任意の z 座標において H_xは常に零であり、H_yに関しては(x, y)=(0, 0) において最 大値をとる。以下磁場ベクトルが最大値をとる点において議論する。 ビオ・サバールの法則に以下の仮定を導入する



a→0の場合、H(z)∝1/z²の関係である。

a→∞の場合、H(z)∝1/zの関係である。これはアンペールの法則と呼ばれ、無限に長い直線電流から発生する磁場強度を計算可能である。

*a*が有限の値をもつ場合、その経路長によってz依存性が変化する。蓄電池における*i*x は電極上を流れる電流であり、これは蓄電池の構造や寸法、引き出しタブや短絡点に依存 し、実際の蓄電池セルでは有限要素法等のシミュレーションによって計算可能である。

3.2.2 蓄電池内部電流密度分布リアルタイムイメージング

本項では高感度磁気センサを2次元マルチアレイ化した磁気センサモジュールを備え た、蓄電池内部電流密度分布リアルタイムイメージングシステムを開発した結果について 述べる。リアルタイム磁気イメージングシステムは図 3-4 に示すように制御 PC、超高感度 磁気センサモジュール、接触検出部、X,Y,Zステージ、交流電源、A/D コンバータによっ て構成される。セルを設置した X,Y,Zステージが動作し、磁気センサモジュール直下に位 置決めすることで、セル外部に漏洩する磁場を検出する。

(a)





図 3-4:本研究にて開発した蓄電池内部電流密度分布映像化システムの概要.

(a) 本研究にて開発したシステム全体の写真, (b) 磁場分布測定時の様子セル及び磁場検 出部近傍の写真, (c)ブロックダイアグラム. 蓄電池セルは X, Y, Z ステージ上に固定治具 によって設置され、測定時は X, Y ステージが駆動することで磁気センサ直下にセルが移 動する. 磁気センサモジュールは磁気センサ素子を蓄電池電極に対して平行な面に 10 mm 間隔で 24 ch×24 ch 実装しており、最大 240 mm×240 mm の測定範囲の磁場分布を検出する。セ ルを詳細に観察したい場合、図 3-5 に示すように隣り合う磁気センサ間を補間するように X,Y ステージを走査することでより高いピクセル数の像を取得する。この時、磁気感受素 子のサイズが 6 mm であるため、空間分解能はこれに等しい。



図 3-5: 補間動作概要.センサピッチを埋めるように X,Y ステージが走査する,.

磁気センサが同時に検出可能な磁場ベクトル成分は蓄電池の電極に平行な X 成分(Hx)、 Y 成分(Hy)のうち1 成分のみであるため、Hx、Hy の2 成分を計測する際には、磁気セン サモジュールを蓄電池の電極に垂直な軸を中心に 90°回転させ、もう一つの成分の磁場分 布を測定する。本システムでは全磁気信号チャネルを、蓄電池に交流電流を印加している 信号発生器の参照信号をもとに検波することで静磁場の影響をキャンセルする。磁気セン サモジュールからの磁気信号を 16 bit、10 kHz のサンプリングレートの多チャネル A/D コ ンバータを介して制御 PC に取り込んだ後、制御 PC 内にて検波される。

サンプル-磁気センサモジュール間の距離は、セルを磁気センサモジュールに接触させた 後、任意の距離退避させることで決定する。蓄電池を設置した状態でZステージを駆動す ることでセンサモジュールをセルに徐々に近接させた際に、センサモジュール上部に設置 した検知センサによって接触を検知する。接触検知センサは、図3-6に示すように、ばね と反射型フォトマイクロセンサから構成されている。センサモジュールに取り付けられた シャフトはばねによって吊り下げられている状態で、センサモジュールが蓄電池に接触す ることで押し上げられたシャフトを、フォトマイクロセンサにて検知する。



図 3-6:磁気センサモジュール-蓄電池間接触検知部.センサモジュールに締結されたシャフトの変位をフォトマイクロセンサにて検出することでセンサモジュールとセルの接触を検知する,.

3.2.3 円筒座標系サブサーフェス磁気イメージングシステム

3.2.3.1 ハードウェア構成

本項では、これまで述べた角型セルやラミネートパウチ型セルに最適な XYZ 直交座標系 に沿った測定系ではなく、18650 型に代表される円筒型デバイスに適した円筒座標系の磁気 イメージングシステムを開発した結果について述べる。18650 とはリチウムイオン蓄電池の サイズ規格の一つであり、長さが 65 mm、直径が 18 mm の円筒形状のセルサイズを指す。

円筒型セルは、今後普及していくとみられる次世代自動車(ハイブリッド車、EV 車等)の 動力としても注目されており、その市場規模はリチウムイオン蓄電池全体の約40%に到達 すると言われている。円筒座標系磁気イメージングシステムは、円筒サンプルの周囲をサン プルの表面形状に沿った測定面で磁場計測を行う。測定系の座標系をサンプルの対称軸に 沿った軸をz軸、これに直交した軸をそれぞれx軸、y軸、さらにz軸を回転中心軸とする 回転方向を θ とする。磁気センサは XYZ ステージに取り付けられたアームの先端に設置さ れており、所謂片持ち梁式で磁気センサの位置決めを行う。円筒軸がz軸に平行となるよう に θz ステージにサンプルを設置された状態で、Z ステージを主走査、θz ステージを副走査 することで円筒状の磁場分布測定面を実現する。最大測定範囲は Z ステージが 95 mm、θz ステージは 360 deg である。





図 3-7:円筒座標系サブサーフェス磁気イメージングシステムの装置外観とブロックダイ アグラム.

3.2.3.2センサ-試料 軸間ギャップ補正システムと動作機構

円筒スキャンにおいて問題となりやすいのが、サンプルの対称軸と回転ステージ(θz)のず れが挙げられる。この2つの軸がずれた状態でθzステージを回転させるとサンプルは直上 から見ると離心円状に移動する。この時、測定中のサンプル-磁気センサ間の距離は一定に 保たれず、距離が近い箇所の磁場強度が強調され、離れた箇所の磁場強度が減衰した磁場分 布が映像化される。これは電流密度の不均一性を評価するにあたって不利な影響となる。 Z+ 方向から見た図



以上のずれを調整するために本システムでは以下のフローによる補正機構を備える。

(1) サンプルのラフネスが十分高い範囲を選択する。 θ 方向に等角度の任意の点数を指定する(N \geq 4)。調整精度を向上させるためにはNを大きくとることが望ましい。 (2) 各 θ 座標においてX ステージを動作させ、磁気センサとサンプルを微小距離ずつ接近させる。この時、磁気センサ背後に設置された力センサによって接触した時の応力を検知した座標(zi, i < N)を記録する。

(3) 全ての θ 座標における接触点の座標マトリクスをもとに、以下の(3-12)を用いて θ ステージ回転軸とサンプル中心軸の位置ずれ x,y を計算し、 θ ステージ上部に設置され た X,Y ステージを動作させることでこれを補正する。

$$x = \frac{\sum_{i=1}^{N/2} \frac{x_i - x_{i+N/2}}{2 \cdot \sin(\theta)}}{N/2}, \quad y = \frac{\sum_{i=1}^{N/2} \frac{x_i - x_{i+N/2}}{2 \cdot \cos(\theta)}}{N/2} \quad (3-12)$$

3.3 蓄電池内部の導電率異常箇所検出における計測技術

3.3.1 電流密度分布映像化における引き出しタブの影響

以上の磁場計測装置にて電流密度を計測するにあたって蓄電池の構造由来の解決すべき 課題が存在する。電子デバイスはデバイス内部にキャリアである荷電粒子を取り込み、動作 する。蓄電池は電極に取り付けられた引き出しタブから電子が流入出し、電極上の各座標に て電気化学反応が起こる。一般に蓄電池の引き出しタブは電極に対して小さく設計される
ため、デバイス動作時の構造上電流集中箇所となる。電極上の導電率異常由来の電流密度分 布のムラに対し、この構造由来による電極上の電流密度分布が大きくなる場合、ダイナミッ クレンジの観点から計測上不利となる。そこで本研究では①蓄電池の空間要素ごとのイン ピーダンス位相差を利用する手法、②リファレンスを用いた差処理によって導電率変化箇 所をより鮮明に抽出する。

3.3.2 蕃電池内の空間要素と位相差

蓄電池内部においてキャリアである電子、及びリチウムイオンは正負極の活物質、集電体、 セパレータの各層において輸送方程式に従い移動する。この時、各要素の電荷移動抵抗や二 重層静電容量等を合成し、リチウムイオン電池のデバイスとしての電気特性が発現する。こ の電気特性を調べる手法としてナイキストプロットの計測が広く使用されている 6。蓄電池 に対し、正弦波電流を印加した時のインピーダンスを、周波数を掃引しつつ計測し、得られ た複素インピーダンスを横軸実部、縦軸虚部としてプロットすることでナイキストプロッ トは得られる。等価回路を仮定し、各種パラメータをフィッティングすることで得られたナ イキストプロットを解析しようという研究が報告されている^{7,8}が、キャリアの拡散抵抗や 各層における接触抵抗、その他膨大な未知変数に対しインピーダンス計測のみでは情報が 少なく、困難であると推測される。

本項において各空間要素、及び蓄電池全体の電気的特性を表現する等価回路として RC 並 列回路を用いた。これは、膨大な内部情報の結果として生じるナイキストプロットに対し^{9,} ¹⁰、等価回路を複雑化させ、恣意的にパラメータを増大することでその煩雑性を表現するの ではなく、比較的単純な等価回路を用いることでその実態を考察し易くするためである。蓄 電池の各空間要素ごとに RC 並列回路にて表現し、集電体によって並列接続されることで蓄 電池全体の電気特性とする。



図 3-9: 蓄電池の空間要素の定義と等価回路による表現.

本計測では、蓄電池の起電力と同じ電圧のオフセット電圧を持った交流電圧を蓄電池に 対して印加する。通常、充放電に関与する内部抵抗は漏洩抵抗よりも十分に小さいことから、 蓄電池に対して交流電圧を印加した場合、内部抵抗由来の電流が支配的になる。また、電池 の電位に対する電流の応答遅れを表現するキャパシタが内部抵抗に並列に接続されており、 交流電圧に対して電流は位相が遅れた波形をとる。これら異常部位と正常部位の特性の違 いを利用し、最も効率的な測定を行うことが可能となる条件が最適な測定条件であると言 える。ただし、ここで述べた効率的な測定とは、A/D コンバータの 1bit に割り当てられる磁 気センサの信号強度を最大化した測定であり、蓄電池に対する計測において述べるのであ れば、引き出し電極や正常部位からの強い信号に対して、異常部位からの信号を最大化出来 る測定である。つまり最適化された測定条件では、正常部位からの信号強度と、異常部位か らの信号強度の差は極小値をとる。ここでは、入力電圧信号に対する正常部位と異常部位の 位相差に着目し、ダイナミックレンジの観点から蓄電池故障解析において最適な測定条件 を述べる。

異常部位、つまり内部抵抗が小さいなどの影響を受け、等価回路の各パラメータが他と違う部位が存在する蓄電池の、正常部位、異常部位、蓄電池の引き出し電極近傍、それぞれに 流れる電流密度のフェーザ表示を図 3-10 に示す。



図 3-10: 各部位の電流密度とフェーザ表示.

一般に、正常部位は異常部位に対して蓄電池の大部分を占めており、正常部位の電流密度 は異常部位に対して大きい。このような不良蓄電池を評価することを考える。

例として、電圧信号に対し位相差0°、つまり Real part で位相検波したとする。この時、 フェーザ表示ではそれぞれの電流密度ベクトルの Real part 軸への射影ベクトルを検出する こととなる。この時、図 3-11 に示した通りそれぞれの電流密度の射影ベクトルの強度の差 が大きいため、異常部位からの信号を検出するには不利である。

そこで、引き出し電極近傍の電流から 90°進んだ位相で検波するとする。この時、検出 される信号は Iall の 90°進んだ位相への射影となり、フェーザ表示で表すと図 3-12 のよう になる。この時、図中のように Iabnormal と Inormal の射影ベクトルの大きさの比は小さくなるた め、最適な測定条件であると考えられる。



図 3-11: 実部軸で位相検波した時のダイナミックレンジ.



図 3-12:印加電流に対して直交した軸で位相検波した場合.

3.3.3 リファレンスとの差処理

リチウムイオン蓄電池はすでに工業製品として世界中で量産体制が完備している。研究 段階ではなくすでに市場に出回るセルはメーカーごとにその寸法公差が mm 以下の水準で 担保されている。この現状を踏まえ、良品とされるセルの磁場分布像をリファレンスとし、 測定したいセルの磁場分布取得後に差処理を行うことで、引き出しタブ等の構造由来の分 布を打ち消し、リファレンスに対して導電率分布が不均一な部位からの信号を明瞭に映像 化可能となる。その概要を図 3-13 に示す。



短絡からの信号を観察することが困難となる

図 3-13: 差処理の概念図.

図中の磁場分布はそれぞれ良品セル、不良セルの磁場分布のイメージである.タブ近傍は 電流の集中箇所となるため強い信号が検出され,短絡点からの信号がこれに埋もれてし まう.リファレンスとしての良品セルの磁場分布と不良セルの磁場分布を差処理し,不 良箇所を明瞭に映像化する.

3.4 本章のまとめ

本章では蓄電池内部の導電率分布を映像化するにあたり、磁場分布を計測する装置構成、 及び要素技術の詳細について述べた。本計測技術によって実現される磁気感度は pT スケー ルであり、これは蓄電池内を流れる µA スケールの電流に起因する磁場強度に等しい。この 超高感度磁気センシングにあたって地磁気を含む静磁場を除し、測定対象由来の磁場のみ を検出するにあたって本システムではキャンセルコイルによる磁場の打ち消しによってこ れを実現している。これにより今後リチウムイオン蓄電池市場でのシェアの増加が見込ま れる全固体蓄電池や液系セルのタブに使用されるニッケル等の磁性体の影響を受けること なく、電流由来の磁場を計測可能である。また電気自動車に搭載される動力源として注目さ れる円筒型セルを測定するシステムや、測定のスルーレートの向上が見込まれるマルチア レイ型システムに関して詳細に述べた。以上の磁場計測システムを蓄電池に適応するにあ たり、空間的な特徴を明瞭にとらえるための手法について述べた。

参考文献

- K. He, S. Wan, J. Sheng, D. Liu, C. Wang, D. Li, L. Qin, S. Luo, J. Qin, and J.-H. Gao, *Review of Scientific Instruments*, 90 (6), 064102 (2019).
- 2. Y. Seki, A. Kandori, D. Suzuki, and M. Ohnuma, Applied Physics Letters, 86 (24), 243902 (2005).
- 3. K. Mohri, *Materials Science and Engineering: A*, **185** (1-2), 141-145 (1994).
- 4. K. Bushida, M. Noda, L. V. Panina, H. Yoshida, T. Uchiyama, and K. Mohri, *Journal of the Magnetics Society of Japan*, **18** (2), 493-498 (1994).
- 5. T. Uchiyama, K. Mohri, Y. Honkura, and L. V. Panina, *IEEE Transactions on Magnetics*, **48** (11), 3833-3839 (2012).
- 6. M. Itagaki, **33** (2), 64-68 (2012).
- 7. K. Jüttner, *Electrochimica Acta*, **35** (10), 1501-1508 (1990).
- T. Momma, M. Matsunaga, D. Mukoyama, and T. Osaka, *Journal of Power Sources*, 216 304-307 (2012).
- S. Rodrigues, N. Munichandraiah, and A. K. Shukla, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 3 (7-8), 397-405 (1999).
- T. Osaka, S. Nakade, M. Rajamäki, and T. Momma, *Journal of Power Sources*, 119-121 929-933 (2003).

4章 サブサーフェス磁気イメージングシステムによる蕃

電池内部の電流密度分布計測

4.1 緒言

本章では、2章、3章にて述べた磁気イメージング技術をリチウムイオン蓄電池セル、及 びその模擬構造体に適用した実験結果について述べる。まず、金属微粒子が混入したことに より蓄電池内部に短絡を形成したラミネート型リチウムイオン蓄電池の短絡点を可視化し た実験結果について述べる。製造プロセス等にて混入した金属微粉はセパレータへの機械 的刺激や、電析による内部短絡の要因となる¹⁻³。これを非破壊にて可視化することで製造 プロセスへのフィードバックが期待される。次に3章にて説明した引き出しタブの影響を 低減する手法の実証実験、及び電極上を流れる電流をベクトル表示した結果について述べ る。さらに差分処理によってタブの影響を低減することで、セパレータ欠損による蓄電池内 部短絡箇所を可視化した結果について述べる。以上の手法は平行平板型のリチウムイオン 蓄電池セルを試料として用いたが、円筒型の電子デバイスの模擬構造体試料を作製し、本研 究にて開発した磁場計測システムにてその電流密度分布を可視化した結果についても述べ る。さらに平行平板の電極間に金属が析出し、時間と共に短絡を生成する様子を可視化した 結果について述べる。最後に充放電サイクルに伴う劣化が生じたリチウムイオン蓄電池セ ルに対し、電極内劣化箇所を特定し、その後、セル解体、及び⁷Li-NMR によって劣化要因 となった電極状態の変化を検出した結果について示す。

4.2 ラミネートパウチ型単層リチウムイオン電池

まず蓄電池内部に短絡点を有するリチウムイオン蓄電池の電流密度集中箇所を可視化した結果について述べる。図 4-1 に示すリチウムイオン蓄電池は正極がマンガン酸リチウム (目付重量:21.4 mg/cm²)、負極が天然黒鉛(目付重量:6.8 mg/cm²)の1層ずつ、セルサイズ 50 mm ×120 mm、設計時電池容量が40 mAhの単層ラミネートパウチセルである。このセルに対し、直径 105 µm の銅微粒子と導電性接着剤(ドータイト D-550)を混錬したペーストを、セパレータ中央に用意した φ2 mm の孔に配置し、蓄電池内部の金属異物とした。正極、セパレータ、負極の順に積層後、タブリード(正極:厚み200 µm アルミニウム、負極:厚み200 µm ニッケル)を溶接した。活物質の乾燥後、電解液を注液し、アルミラミネートにてパッケージングすることで短絡不良リチウムイオン蓄電池セルとした。



図 4-1: セル寸法,及び混錬した導電性ペーストと封止前セル内部光学写真.



図 4-2:作製した不良リチウムイオン蓄電池セルの充電曲線.

作製したセルの充電時電圧曲線を図 4-2 に示す。良品セルである場合、充電時間とともに 起電力が上昇し、電池電圧が上昇するが、本ラミネートセルは電池電圧が一定以上に上昇し ない。これは内部短絡による自己放電が発生したことに起因する挙動である³⁻⁵。

充電時の挙動から短絡の形成が確認されたセルの電流密度分布の可視化を行った。測定時、3.6 Vの起電力を持つこのセルに 240 mAp-p、0.5 Hzの正弦波形の電流を印加し、24 sec/point の積算時間を設定した。図 4-3(a),(b)は印加電圧と同位相の磁場分布像(H_x, H_y)である。これは抵抗性由来の電流分布に対応し、引き出しタブからの信号が大きいために内部抵抗の変位箇所を検出することが困難である。図 4-3(c),(d)はそれぞれ引き出しタブ箇所からの信号強度が最小になる位相における磁場分布像 H_x, H_yである。3 章にて考察した通り全体の信号に対する変異箇所からの信号比が大きくなり、明瞭に観察可能となっていることが分かる。またこれらの磁場分布をもとに導電率分布を再構成した結果が図 4-3(e)である。画像中央近傍の異常部位において強いコントラストが見て取れる。

42



図 4-3: 短絡ラミネートセルの磁場分布像と導電率再構成像.

(a) H_xの抵抗性由来の二次元磁場分布, (b) H_yの抵抗性由来の二次元磁場分布,

(c) 印加電流に対し90°進んだ位相におけるHxの二次元磁場分布,

(d) 印加電流に対し90°進んだ位相におけるHyの二次元磁場分布,

(e) (c),(d)をもとに再構成された蓄電池内導電率分布 *o*(*x*,*y*)

4.3 模擬構造体による差分処理に関する実証実験

次に積層構造を持つ蓄電池模擬構造体を用いた差分処理による短絡点の明瞭化に関する 実証実験を行った。サンプルは図 4-4(a), (b)に示す通りである。ガラスコンポジット基板 2 枚に導電性であるグラファイトに結着材として PVdF を混錬したペーストを塗布し、乾燥さ せたものを電極とする。これに 6 mm×6 mm の矩形状の欠損部位を有する絶縁性フィルム をセパレータとして載せ、欠損部位を覆うようにグラファイトと PVdF の混錬ペーストを乾 燥させたものを導体として重ねた。この構造体ではこのセパレータ欠損部位のみにおいて 電極間を流れる電流が発生する。さらにこの電極をもう一方のガラスコンポジット基板に て挟むことで短絡を有する平行平板型蓄電池模擬構造体とした。導通の安定性を担保する ため、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)板にて加圧し、100 Hz、80 mAp-pの正弦波形の交 流電流を印加した際の磁場分布を測定範囲 140 mm×60 mm にて計測した。さらにセパレー タがなく、電極上の全面にて導通するサンプルをリファレンスとして差分処理を行った結 果が図 4-4(d), (e)である。図 4-4(g)は図 4-4(d), (e)をもとに再構成された導電率分布である。 2 章にて述べた通り平行平板間の導電率分布は、直交する磁場ベクトルの分布 H_x、H_yを計 測することで再構成可能である。その過程において(2 – 40)の通り、電極間の電位差分布 φ を同時に再構成可能である。この時、電位と電流の関係から g の勾配は電極上を流れる 2 次 元電流*j_x, j_y*に対応する。

$$i_x, j_y = grad(\phi)$$
 $\cdot \cdot \cdot (4-1)$

(2-40)を用い、測定された磁場分布から再構成された電位差分布 φ が図 4-4(f)である。さら に(4-1)に従い、電極上を流れる 2 次元電流 *j_x, j_y* をベクトル表示した結果が図 4-4(h)である。 図 4-4(g)においてはセパレータ欠損部位に対応する箇所に輝点が存在し、さらに図 4-4(h)で はこの輝点に流れ込む電流ベクトルが可視化されている。



図 4-4: 単層蓄電池模擬構造体による差処理の実証実験と電極上の2次元電流の可視化. (a) サンプルの断面図, (b) 寸法図, (c)光学写真, (d) セパレータ欠損サンプルの磁場分布と リファレンスの磁場分布の差分像(*H_x*), (e) セパレータ欠損サンプルの磁場分布とリファ レンスの磁場分布の差分像(*H_y*), (f) (d),(e)をもとに再構成された電位差分布 *φ*, (g) (d),(e)を もとに再構成された導電率分布 *σ*, (h) (f)をもとに計算された電極上2次元電流ベクトル分 布像 *j_x,j_y*.

4.4 差分処理による蓄電池内部セパレータ欠損部位の映像化

リアルタイム蓄電池内電流映像化システムを用いて自己放電の大きな蓄電セルの短絡箇 所の映像化実験を行った結果について述べる。本実験にて用いた蓄電池は、電極塗工エリア が74 mm×104 mm、初期容量が170 mAhのラミネートセルである。電極材料はそれぞれ、 正極が三元系(NMC)94%、アセチレンブラック3%、PVdF3%であり、負極が黒鉛98%、 シメチルセルロース(CMC、増粘剤)1%、スチレンブタジエンコポリマー(SBR、バインダ ー)1%である。ただし図4-5(a),(b)に示すように、正極と負極を隔てるセパレータが一部 欠損しており、電極同士が接触することで短絡を形成しているため、満充電から数秒で起電 力が完全放電状態になる。測定試料の概要を図4-5に示す。74 mm×104 mmの電極塗工サ イズのラミネートセルの端部近傍に12 mm×14 mmのセパレータ欠損部を持つ。このセル に対し、80 mA、1 Hzの交流電圧を、電池電圧に対応する3.4 Vのオフセット電圧を重畳し た上で印加し、磁場分布を測定した。計測時間は25 sec/frame である。

図 4-5 (c), (d), (f), (g)は短絡セル、及びリファレンスとして計測したセル、それぞれの磁場 分布像である。さらにこれらの差分像図 4-5 (e), (h)を基に得られた導電率分布が図 4-5 (i)で ある。短絡セルの磁場分布である図 4-5 (c), (d) のみでは短絡点を特定することは困難であ る。しかしリファレンスとの差処理した結果を基に蓄電池内部の導電率を再構成した結果 では導電率が高いことを示す赤色の領域がセパレータ欠損部位にて見て取れる。

磁場分布計測による電流密度集中箇所の映像化において、検出したい箇所が引き出しタ ブに近いほど、タブからの強い信号に埋もれてしまい、検出が困難となる。しかし差分処理 によって引き出しタブ近傍における短絡はより顕著に映像化可能となる。上述のセルと同 じ構成のセルにおいて、引き出しタブ近傍に 12 mm×14 mm のセパレータ欠損部を持つセ ルを作製した。OCV を 3.3 V に維持しつつ、80 mAp-p、2 Hz の交流電流を印加した際の、 磁場分布を1フレームあたり 25 sec 積算した。測定された磁場分布はリファレンスの磁場 分布と差処理され、得られたデータをもとに蓄電池内部導電率分布を映像化した。ただし測 定中、短絡の安定化を目的として ABS 製のプレートに厚さ 3 mm のシリコンゴムシートを 敷き、3.0 mm の炭素繊維強化プラスチック(CFRP)製のプレートにてセルをクランプした。 この時の圧力は 0.1 MPa であった。図 4-6 に示した結果が短絡セルと正常セルの磁場分布像 である。さらにこれらの磁場データを用い、短絡セルと正常セルの磁場分布を差分すること で、導入端子のコントラストに与える影響を回避し、これを境界条件として蓄電池内導電率 分布を再構成することでセパレータ欠損箇所にて強いコントラストが見て取れ、電流密度 分布を映像化する手法全般において不利と言われるリードタブ近傍においても短絡点の映 像化に成功していることが分かる。



図 4-5: 電極端近傍にセパレータ欠損部位を有するリチウムイオン蓄電池の短絡点の映像化.

(a) セル内部構造,(b) 寸法図,(c) 磁気イメージングシステムによって得られた不良セルの磁場分布像(H_x). タ ブ近傍は電流の入出力であり,それぞれ電流が集中し、強い信号が計測される.(d) 正常セルの磁場分布像 (H_x),(e) 不良セルの磁場分布と正常セルの磁場分布の差分像(H_x),(f) 不良セルの磁場分布像(H_y),(g) 正常セル の磁場分布像(H_y),(h) 不良セルの磁場分布と正常セルの磁場分布の差分像(H_y),(i) (e),(h)を境界条件として再 構成された導電率分布 σ(x,y). 導電率の高い箇所が赤で表現されており、セパレータ欠損箇所に対応した座標 において強いコントラストが見て取れる,.



図 4-6: タブ近傍にセパレータ欠損部位を有するリチウムイオン蓄電池の短絡点の映像化.

(a) セル寸法, (b) 内部構造及びクランプ治具.加圧することにより短絡電流を安定化している, (c) 磁気イメージングシステムによって得られた不良セルの磁場分布像(H_x). タブ近傍は電流の入出力であり, それぞれ電流が集中し、強い信号が計測される. (d) 正常セルの磁場分布像(H_x), (e) 不良セルの磁場分布と正常セルの磁場分布の差分像(H_x), (f) 不良セルの磁場分布像(H_y), (g) 正常セルの磁場分布像(H_y), (h) 不良セルの磁場分布と正常セルの磁場分布と正常セルの磁場分布の差分像(H_y), (i) (e),(h)を境界条件として再構成された導電率分布 $\sigma(x,y)$.タブ近傍を観察するにあたって差分処理は最適な手法の一つである,

4.5 円筒型電子デバイスの電流密度分布の映像化

本項では円筒型電流密度分布映像化システムを用いて、円筒型電子デバイス模擬試料の 電流密度分布異常箇所を映像化した結果を示す。まずインダクタの巻き線間ショートを検 出するにあたっての最適な測定条件について説明する。内部短絡した蓄電池の場合³と同様 に考え、巻き線間が短絡したインダクタの等価回路は図 4-7 のように短絡抵抗である R_{leak} と1巻きインダクタ(L_{leak})の並列回路が正常部位のインダクタ(リアクタンスL₁, L₂)の間に直 列接続された等価回路にて表現される。この時の最適な測定条件とは、I₁, I₂からの磁場の影 響が小さく、I_L, I_R からの磁気信号が最大となる条件である。それぞれの電流のフェーザ表 示は図 4-7 となる。磁気信号をインダクタに流れる電流に同期した位相(θ₁)にて検波した場 合、計測される信号はフェーザ表示上では θ₁ 軸への射影ベクトルとなり、インダクタ由来 の信号にショート箇所からの信号が埋もれることとなる。しかし θ₁ に直交した位相にて検 波した場合、インダクタ由来の信号の影響が小さくなり、不良箇所を明瞭に映像化可能であ る(図 4-7 (d))。以上よりインダクタの巻き線間ショートにおいて最適な測定位相は印加電流 に直交した位相である。以上の条件は3章に述べた、蓄電池内部の短絡点映像化における最 適な条件に等しい。



図4-7:巻き線間ショートを有するインダクタにおける各構成部を流れる電流のフェーザ 表示.

図 4-8 はインダクタの絶縁層が剥離したため、巻き線間が短絡した不良インダクタの電流 密度分布を表示した結果である。インダクタの形状は直径 21 mm、長さ 40 mm であり、端 部から 15 mm の位置にて絶縁保護層が剥離し、隣接する巻き線同士が短絡している。この 不良インダクタに 100 Hz, 400 mAp-p の正弦波交流電流を印加した時の磁場分布を 1 点当た り 0.40 sec/point 積算することで磁場分布を映像化した。ただし磁場検出方向は図中 θ_z 方向 である。磁場分布像からショート箇所が明瞭に映像化出来ていることが見て取れる。



図 4-8:巻き線間ショートを有するインダクタの磁場分布像.

(a) サンプル模式図, (b) サンプル写真と寸法, (c),(d) θz 方向の磁場分布像 H_θ(z,θ),.

図 4-9 は円筒型蓄電池模擬構造体の内部構造と、測定によって得られた磁場分布を 3D 表示した結果である。アルミニウム箔製の正負極がセパレータを介して対向した平行平板を巻回し直径 20 mm、高さ 25 mm、層数 10 層の円筒型蓄電池模擬セルとした。サンプル作製時、セパレータを欠損させ、金属異物を挿入することで正負極間の電気的な短絡点を作製した。正負極に対し 400 mAp-p の正弦波交流電流を印加した時のサンプル外部に漏洩する磁場のうち z 軸に平行な成分の分布(*H_z*)を測定範囲 30 mm×360 °、ピクセル数 32 px×128 px、積算時間 1 点当たり 0.40 sec/point にて測定した。

図 4-10 は図 4-9(a), (b)と同じく、層数 10 層のうち最表層から 3 層目に金属異物によって 短絡した層を有する円筒型蓄電池の模式図とその z 方向磁場分布像(H_z)を計測した結果であ る。磁場強度の変位が見られることから短絡箇所を検出可能であるが、最表面が短絡した場 合に比べ、空間的な特徴が変化していることが見て取れる。これは電流集中箇所から磁気検 出面までの距離が増大したことに伴って磁場分布が拡がりを持ったためである。さらに電 流集中箇所から発生した磁場は数層の金属電極による渦電流の影響も受けており、その結 果強度が小さくなっている。距離による減衰と、金属による遮蔽を考慮に入れた基礎理論を 導くことで、本実験で得られたような磁場分布をもとに、円周上の座標だけでなく電流密度 集中層を特定、トモグラフィーのような 3 次元的な空間分布の映像化がこの結果から期待 される。



図 4-9:最表層に短絡を有する円筒型蓄電池セル模擬構造体の短絡箇所可視化. (a) サンプル写真及び寸法, (b) サンプル内部構造, (c),(d) サンプル債表面から1 mm にお いて得られた磁場分布 *H_z(z, θ*)



図 4-10:最表層から2層下層に短絡を有する円筒型蓄電池セル模擬構造体の短絡箇所可 視化.

(a) サンプル内部構造, (b), (c) サンプル債表面から 0.8 mm において得られた磁場分布 H_z(z, θ)

4.6 平行平板電極間の短絡生成のリアルタイムイメージング

次に、充放電にともなって析出する金属が電極間を短絡する様子を観察するための蓄電 池セル模擬構造体と、その測定結果を示す。導電性テープをタブとして接着した 200 mm× 150 mm の銅板 2 枚を、電解液である 1.0 M の CuSO4 水溶液が含浸した厚さ 0.13 mm の吸 水性シートを挟んで対向させた(図 4-11(a))。この構造体に電圧を印加すると電解液中の Cu²⁺ が還元され、金属結晶として析出し電極間を短絡する。この構造体の銅板上を厚さ 30 µm のポリイミド製絶縁性薄膜にてシールすることで電気的に絶縁した。この絶縁シールはタ ブから 120 mm×80 mm の位置を中心として 24 mm×24 mm の正方形状に絶縁が欠損した部 位が存在するため、このエリアのみ電解液が接触する。対向する電極も同じ位置の絶縁シー ルが欠損しており、この座標においてのみ銅板上に銅の析出が起きる。この構造体に 130 mAp-p、10 Hz の交流電流を 64 mA の直流電流を重畳した状態で印加した。この時、測定範 囲を 240 mm×150 mm、積算時間を1 フレーム当たり 0.50 s に設定し磁場分布を測定した。 本実験はセルの経時変化を観察目的とするため、測定レートを維持する必要がある。そこで 測定する磁場は H_xのみとし、電流印加時(t=0 s)の磁場分布をリファレンスとすることで初 期状態に対する各時刻における磁場の変化を表示した。

図 4-11 は電流印加前後の電極の様子、及び測定によって得られた磁場分布の時間的変化 をそれぞれ表示した結果である。図 4-11 (b)の電流印加前と比較すると、電流印加後である 図 4-11 (c)の銅板では絶縁テープ欠損部位において電極表面の状態が変化していることが見 て取れる。さらに電解液が含浸したシートには析出した銅が残存していることが見て取れ る。図 4-11 (e), (f), (g), (h)はそれぞれ電流印加時(t=0s)に対する磁場変化である。t=100s で は磁場分布に変化が見られないが、t=200s付近から画像中央部に輝点が現れ始め、時間が 進むにつれてこの箇所における磁場強度が強くなる様子が見て取れる。以上より本実験に おいてセルは電流印加とともに磁場が変化する様子が観察され、さらに析出物の座標と磁 場分布像が変化した座標が一致していることが示された。



図 4-11:中央部に活性部位を持つ電極を用いたセル模擬構造体の磁場分布像(H_x)の変化. (a) サンプル概要図, (b) 電流印加前の電極写真, (c) 測定終了後の電極写真, (d) 電解液を 含浸させたシートの測定終了後の写真, (e)-(h) 電流印加を t = 0 とした時の磁場分布をリ ファレンスとした時の磁場分布像(H_x).

さらに 170 mm×130 mm の銅製電極 2 枚を対向させ、この電極間に電解液として 1.0 M の CuSO₄ 水溶液を満たした。CuSO₄ 水溶液は銅板内の 120 mm×90 mm、厚み 0.80 mm の領域 内を満たしている。本セルに 160 mAp-p、10 Hz の交流電流を 80 mA の DC 電流を重畳し印 加した際の電流値の変化が図 4-12 である。さらにそれぞれの時刻においてセル表面近傍 240 ×150 mm の領域における磁場分布を 0.50 s/frame にて計測し、映像化した結果が図 4-13 で ある。電流印加直後である t=1.0 s ではあまり強度に変化が見られないが、 5.0 s 経過後、画 像左上電極タブ近傍にコントラストが現れ始め(画像上①)、時間とともに磁場強度が大きく なっていき、デンドライトの成長と短絡の経過を観察することが出来る。さらに t=86 s や t=124 s では画像中央やや右に輝点が現れるが(画像上②)、さらに時間が経過すると消失す る。同じく t=124 s、及び t=256 s にて見て取れる画像左下の輝点も発生したのちにやがて消 失している(画像上③)。電析による電極表面析出物は細く、機械的強度はかなり小さい。電 流集中によって生成した短絡点は電流集中に伴う熱や溶液の熱対流によって電極から剥離 し、電流密度分布に影響しなくなった為と考えられる。同様の現象はリチウムイオン蓄電池 においても報告されている 6。



図 4-12: 測定時印加電流の時間変化.



図 4-13:平行平板間に電析する金属による短絡形成時の磁場分布の時間変化. (a) 測定サンプル概要, (b) 電解液注入時のサンプル光学写真, (c)初期状態に対する各時刻 における磁場分布像の変化.

4.7 充放電サイクルに伴う蓄電池内電流密度分布の変化とその物性的要因

リチウムイオン蓄電池の電池容量は、充電中及び放電中に起きる副反応によって、充放 電サイクルとともに減少し^{7,8}、その要因はサイクル試験時のセルの温度によって異なる劣 化モードと考えられる。低温ではグラファイトへのリチウムイオンの挿入が遅く、または 電解液中でのリチウムイオンの拡散が抑制され、金属リチウムの析出が充電中の副反応と して生じるため⁹、25℃以下にて充放電サイクルを実施した結果、金属リチウムの析出が 確認されている¹⁰。本実験では低温環境下における充放電サイクルによって劣化したセル の劣化箇所の映像化し、さらにセルを解体、解析することで劣化要因の特定した結果につ いて述べる。実験フローを図 4-14 に示す。単層ラミネートセルの初期状態を磁場分布、イ ンピーダンス、及び自己放電量の計測にて観察する。その後 5 ℃に保たれた恒温槽内にて 充放電サイクル試験を実施し、その前後での変化を観察、蓄電池全体の劣化レベル、及び 電極上の劣化箇所を特定する。大気非暴露下にてセルを解体し、充放電サイクル試験前後 にて影響が大きかった領域と小さかった領域をそれぞれサンプリングし、⁷Li-NMR による Li の状態解析を実施する。 初期状態計測

- ・磁場計測に基づく電流密度分布計測(リファレンスデータ)
- ・ナイキストプロット
- ・自己放電量

低温環境下における充放電サイクル試験

・恒温槽内にて充放電サイクル試験

劣化セル計測

- ・磁場計測に基づく電流密度分布計測
- ・ナイキストプロット
- ・自己放電量

解体・劣化要因の特定

・Ar 雰囲気グローブボックスにてセルを解体・洗浄

・⁷Li-NMR による化学分析

図 4-14:低温環境下におけるリチウムイオン蓄電池セルの充放電サイクル試験とその前 後での電流密度分布可視化実験のフロー. 本実験にて用いたセルの内部構造を図 4-15 に示す。正極集電体として厚さ 20 µm のアル ミニウム箔、負極集電体として厚さ 10 µm の銅箔を用いた。正極の組成としては NMC622、アセチレンブラック、PVdF をそれぞれ 94:3:3 にて混合した活物質を、負極は グラファイト、アセチレンブラック、CMC、SBR を 98.5:0.5:1:1 にて混合した活物質を使 用した。NMC622 とは遷移金属としてニッケル・マンガン・コバルトを主成分としてお り、三元系と呼ばれリチウムイオン蓄電池の正極材料として用いられることも多い材料で ある(理論容量:160mAh/g)。活物質の塗布厚みはそれぞれ正極で 50 µm、負極で 40 µm と した。電解液はエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネー トがそれぞれ 1:1:1 の混合液を溶媒とし、ビニレンカーボネート、エチルメチルカーボネー トがそれぞれ 1:1:1 の混合液を溶媒とし、ビニレンカーボネートを1%添加した。これに電 解質として LiPF₆を 1.0 M になるように加えた。厚み 25 µm のセパレータとともに正負極 の電極を厚み 110 µm のアルミラミネートフィルムにて封止し、本実験に用いる単層ラミ ネートセルとした。ただし電極サイズは 80 mm×240 mm である。また電極形状が平坦に なるよう、ガラスと ABS 製の治具にて加圧した状態で充放電サイクル試験を含む各計測は 実施された。



図 4-15: 大型ラミネートセル.(a): 内部構造,(b): 加圧状態の光学写真

以上のセルに対し、低温環境下において充放電サイクル試験を実施した。セルが設置された恒温槽内は設定温度を保つように常時運転され、セルの正負極端子に取り付けられた ケーブルは恒温槽内のケーブル孔を通じて充放電試験装置に接続される。この時、セル近 傍に取り付けられたセンサーによって試験実施中の温度を監視する。本実験において恒温 槽の設定温度は5℃とし、セル温度が設定温度に到達する時間を考え、セル投入後12時 間以上静置した。その後、充放電サイクル試験を実施した。充電は定電流定電圧充電(CC-CV)で行い、放電は定電流放電(CCモード)で行った。定電流充電時の充電電流は5C、定 電圧充電時制御電圧は4.2V、終止条件は0.1C、定電流放電時の電流値は1Cとし、終止 電圧は2.5Vである。ただし本実験で用いたセルの容量は450mAhである。サイクル数は 80 cycleとし、サイクル試験実施前、サイクル試験実施後、それぞれ室温環境下にて磁場 分布を計測した。

磁場分布計測時の測定条件は以下の通りである。測定範囲は 260 mm×120 mm、セルに 120 mAp-p、1 Hz の交流電流を印加し、この時の磁場をピクセル数が 32 px×16 px、20 sec/point にて積算し、計測した。3章3節にて考察した通り、充放電サイクル試験前後の 変化を明瞭に映像化することを目的とし、本実験では充放電サイクル前後の磁場分布をそ れぞれ差処理するため、充放電サイクル前に計測した磁場分布はリファレンスデータとな る。差処理においてセル電極の位置決め精度が課題となりうるが、リファレンスデータと して同じセルのデータを用いる本実験においては、セル寸法やラミネート内部の電極の位 置ずれ等は影響しないことからも、本実験における差処理は有効な手段であると考えられ る。また充放電サイクル実施前後にナイキストプロットを計測した。測定周波数の範囲は 0.01 Hz - 1000 Hz とした。磁場計測およびナイキストプロット計測は室温にて実施され、 この時のセル端子間電圧は 3.33 V であった。

図 4-16 は充放電サイクル試験実施時の放電容量の推移である。充放電サイクルが進むに つれ劣化が進み、放電容量が低下し、最終的には初期容量に対し 65.0% 容量が低下した。

サイクル試験前後の画像横方向磁場分布(*H_x*)、画像縦方向磁場分布(*H_y*)をそれぞれ差処理 したものが図 4-17(a), (b)であり、これらを境界条件として導電率分布を再構成した結果が 図 4-17 (c)である。図 4-17 (g)から見て取れる通り、充放電サイクル試験実施に伴って内部 状態の変化が大きく、青色のコントラストとして表れている箇所が正極タブ近傍にあるこ とが分かる。

充放電サイクル試験前後におけるナイキストプロットを図 4-18 に示す。充放電サイクル 試験前後において劣化が進行し、ナイキストプロットが低インピーダンス側にシフトした ことが見て取れる。

サイクル試験前後では自己放電量も変化した。サイクル試験前の自己放電に伴うセルの 起電力の低下は1mV/day以下であった。この自己放電量は市場に出回るリチウムイオン蓄 電池セルの品質保証水準に匹敵する。サイクル試験後では22mV/dayとなっており、自己 放電量の観点からも劣化が進行していることが分かる。自己放電の要因としては、セル内 部の短絡生成に伴うリーク電流の増加や副反応等の電気化学反応の進行等が挙げられる。



図 4-16: 充放電サイクル試験実施時の容量維持率.



図 4-17: サイクル前後における磁場分布及び導電率分布の変化.

(a) (サイクル試験実施前の画像横方向磁場分布(*H_x*)) – (サイクル試験実施後の画像横方向磁場分布(*H_x*)),

(b) (サイクル試験実施前の画像縦方向磁場分布(*H_y*)) – (サイクル試験実施後の画像縦方向磁場分布(*H_y*)),

(c)(a)(b)を境界条件として再構成された導電率分布



図 4-18: サイクル試験実施前後のナイキストプロット.

次に以上の低温環境下における充放電に伴って劣化した領域の内部状態の変化の物性的 な原因を特定するため、セルの解体を行った。解体は全て露点-80 ℃程度、酸素濃度 10 ppm 以下に維持されたグローブボックス内アルゴン雰囲気下にて実施された。ハサミで外 装であるラミネートを開封し、正極、セパレータ、負極それぞれ分解し、DMC にて洗浄 した。それぞれのコンポーネントは溶媒乾燥のためアルゴン雰囲気下にて1 日程度静置し た。図 4-19(a), (b), (c)はそれぞれ解体時、撮影された各コンポーネントの光学写真である。 図 4-19 にて見られる通り、正負極の電極、及びセパレータともに変色、及びムラが見てと れる。ただし解体時、負極活物質が一部セパレータとともに剥離し(図 4-19(a))、これはセ パレータ洗浄時に溶媒とともに除去される。



図 4-19: サイクル劣化した蓄電池の解体時の光学写真. (a):開封時セパレータ(正極側), (b): DMC にて洗浄後の正極, (c)洗浄後の負極.

さらにサイクル試験前後において磁場分布に変化が見られた領域をサンプリングし、 ⁷LI-NMR(v₀ =116.7 MHz、7.05 T) によって電流集中箇所の Li の状態を解析した。この時、 比較用データとしてサイクル試験前後において変化が小さかった領域も同時にサンプリン グ、⁷LI-NMR スペクトルを測定した。256 回積算して得られた NMR スペクトルを図 4-20 に示す。2 つのスペクトル共に 262 ppm のピークが見られるが、これは金属リチウム由来 であり、どちらの領域においても金属の析出が検出された。39 ppm から-3 ppm に見られる ピークは Li が挿入されたグラファイト(Li-GICs)によるピークである。このピーク検出箇所 は影響が大きかった領域では 39 ppm、11 ppm、-1 ppm、小さかった領域では 39 ppm、-3 ppm のピークが観察される。このうち、39 ppm は LiC₆、11 ppm は LiC₁₈、-1 ppm と-3 ppm は LiC₃₆ に帰属される ^{11,12}。 またそれぞれのピークの面積から得られたリチウムの比率を表 4-1 に示す。ただし本実 験において蓄電池セルは放電状態にて解体が実施されたため、Li-GICs のうち放電反応が 進行していない状態である LiC₆を電池反応に対して不可逆な Li とし、グラファイトから Li が脱離した状態である LiC₁₈、LiC₃₆を可逆な Li とした。

金属 Li はどちらの領域においても観測され、またその比率に関してもほぼ同じ値を示し ている。しかしカーボン中 Li に対する不可逆なカーボン中の Li の比率に関しては磁場で 変化が見られた領域が大きい値を示した。以上より本実験条件の充放電サイクル試験にお いては電極全面に金属リチウムの析出が進行したが、一部充放電反応に対して不活性な領 域が発生し、その結果電流密度分布に不均一性が生じた。



図 4-20: サイクルによる影響が大きい領域 (上),及び影響が小さい領域(下)の⁷LI-NMR スペクトル

表 4-1:⁷LI-NMR スペクトルの各ピーク面積の比率.

A: 金属 Li, B: カーボン中の不可逆な Li(LiC₆), C: カーボン中の可逆な Li(LiC₁₈, LiC₃₆)

	サイクル試験による	サイクル試験による
	影響大	影響小
金属 Li の比率	0.75	0.73
A / (A+B+C)		
不可逆なカーボン中 Li		
/ カーボン中の Li の比	0.078	0.056
率		
B / B+C		

次にサイクル回数を変化させた条件にて同じくセルの磁場分布計測、及び解体解析を行った。用いたセルは図 4-15 と同じセルであり、サイクル試験に際して充放電条件に関して も同じとした。ただし前述のセルの容量劣化曲線を鑑みて、サイクル回数を 7 回とした。 5 ℃の環境下における充放電サイクル試験によって得られた容量劣化曲線を図 4-21 に示 す。充放電サイクル進行とともに容量が劣化し、7 サイクル後には初期状態に比べ 39.2 % 放電容量が低下した。

サイクル試験実施前後の磁場分布、及び導電率分布を図 4-22 に示す。ただし積算時間を 16 sec/point とした。図 4-22(c) 導電率分布像中央やや下側にコントラストが見て取れるこ とから、劣化している箇所と思われる。充放電前後のナイキストプロット(図 4-23)は先ほ どのセルと同じく、低インピーダンス側にシフトした。自己放電量はサイクル前が 1 mV/day と良品セルに等しいが、サイクル試験後は 3 mV/day と増加した。



図 4-21: 充放電サイクル試験実施時の容量維持率.



図 4-22: サイクル前後における磁場分布及び導電率分布の変化.

(a) (サイクル試験実施前の画像横方向磁場分布(*H_x*)) – (サイクル試験実施後の画像横方向磁場分布(*H_x*)),

(b) (サイクル試験実施前の画像縦方向磁場分布(*H_y*)) – (サイクル試験実施後の画像縦方向磁場分布(*H_y*)),

(c)(a)(b)を境界条件として再構成された導電率分布



図 4-23: サイクル試験実施前後のナイキストプロット.



図 4-24: サイクル劣化した蓄電池の解体時の光学写真.

(a): 開封時セパレータ(正極側), (b): DMC にて洗浄後の正極, (c)洗浄後の負極.

アルゴン雰囲気下で解体した結果の光学写真が図 4-24 である。充放電反応に伴いセパレ ータが変色しており、正負極の電極においても表面状態に分布があることが見て取れる。

磁場計測によってサイクル試験前後にて変化が見られた領域、及び影響が小さかった領 域、それぞれをセル解体後サンプリングし、7LI-NMR による解析を行った。256 回積算し て得られた NMR スペクトルを図 4-25 に示す。先ほどのセルと同じく、どちらのスペクト ルからも金属 Li に対応するピークが 262 ppm にて観測された。このほか 40 ppm ~ -1 ppm に Li-GICs に対応するピークが検出されたため、ピーク面積によるそれぞれの化学種の比 率を計算した結果が表 4-2 である。80 サイクルのセルと同じく、電流密度分布の変化が大 きくなるに伴い、不可逆なカーボン中 Li の比率は大きくなる傾向にあった。またサイクル
数=80のセルの結果(表 4-1)と比較すると、金属 Liの比率は同一セル内ではほぼ同じ値を示したが、充放電サイクル数に伴って金属 Liの比率が大きくなる傾向であった。

本節では低温環境下における充放電サイクル試験により容量が低下したセル内部の劣化 領域を可視化した。充放電サイクル前後において自己放電量、ナイキストプロットにも劣 化の様子が見られた。劣化要因としては⁷Li-NMR の結果よりグラファイト内に Li が残存 し、電池反応に寄与しない Li の割合が大きくなったためであり、これには充放電に伴う活 物質の体積変化によるクラック⁹や、負極表面に存在する SEI (SolidElectrolyte Interphase)と 呼ばれる不導体膜の成長等が寄与していると考えられる。SEI とは蓄電池の初充電時に負 極上に電解液の還元分解にともなって生成される不導体膜であり、厚みは 30 nm 程度であ る。SEI はリチウムイオンを電極まで透過させつつ、電解液の還元分解反応を抑制すると いう特殊な役割を持つ。SEI の厚みが薄ければ電解液の分解反応が進行し、厚ければ蓄電 池の内部抵抗の要因となるため、SEI の化学組成と構造の特性評価は、現在進行中の研究 トピックである。SEI は充放電回数や保管日数に伴って成長していくことが報告されてい る¹³。

低温環境下において促進される金属リチウムの析出に関しては、解体時の様子、及び ⁷Li-NMRの結果より電極の全体にわたって進行していると考えられる。またその析出量は 充放電サイクル数に伴って増大した。



図 4-25: サイクルによる影響が大きい領域 (上),及び影響が小さい領域(下)の⁷LI-NMR スペクトル

表 4-2:⁷LI-NMR スペクトルの各ピーク面積の比率.

A: 金属 Li, B: カーボン中の不可逆な Li(LiC₆), C: カーボン中の可逆な Li(LiC₁₈, LiC₃₆)

	サイクル試験による	サイクル試験による
	影響大	影響小
金属 Li の比率	0.64	0.63
A / (A+B+C)		
不可逆なカーボン中 Li		
/ カーボン中の Li の比	0.000	0.024
率	0.069	0.034
B / B + C		

4.8本章まとめ

本章では前章までに述べたサブサーフェス磁気イメージングシステムにてラミネート蓄 電池セルの導電率分布の可視化を行った結果について述べた。蓄電池セルのリーク箇所を 明瞭に映像化するにあたり、ダイナミックレンジの観点から計測上不利な要因となる引き 出しタブの影響をキャンセル可能であることを実証した。2次元分布として計測し、その空 間的な特徴量を捉えるにあたって2次元分布像内のダイナミックレンジを最適化可能であ ることを実証した重要な基礎実験である。さらにこれまでのシステムでは困難であった、円 筒座標系を対称軸とする試料のリーク箇所や、時間とともに短絡点の形成に伴って変化す る電流密度分布を、それぞれに即した装置系によって可視化することに成功した。これによ り現在市場にあるほぼ全ての蓄電池セルに対して、サブサーフェス磁気イメージングシス テムを適用可能である。本章の末尾では充放電サイクルによって劣化したセルの劣化箇所 の特定と、その化学的評価を行った結果について述べた。金属筐体で囲われていることから、 内部の状態を観察可能な手法が極めて少ないリチウムイオン蓄電池において、実際の蓄電 池の劣化箇所を非破壊で観察した上で劣化箇所における要因を特定することで、電極コン ポーネントの化学的評価からデバイスとしての特性評価までを統一的に解析した世界初の 事例である。

参考文献

- C. J. Orendorff, E. P. Roth, and G. Nagasubramanian, *Journal of Power Sources*, **196** (15), 6554-6558 (2011).
- 2. S.-I. Tobishima and J.-I. Yamaki, *Journal of Power Sources*, 81-82 882-886 (1999).
- 3. W. Fang, P. Ramadass, and Z. Zhang, Journal of Power Sources, 248 1090-1098 (2014).
- 4. M. Ouyang, M. Zhang, X. Feng, L. Lu, J. Li, X. He, and Y. Zheng, *Journal of Power Sources*, **294** 272-283 (2015).
- 5. R. Guo, L. Lu, M. Ouyang, and X. Feng, *Scientific Reports*, 6 (1), 30248 (2016).
- M. Rosso, C. Brissot, A. Teyssot, M. Dollé, L. Sannier, J.-M. Tarascon, R. Bouchet, and S. Lascaud, *Electrochimica Acta*, 51 (25), 5334-5340 (2006).
- 7. M. Rashid and A. Gupta, Journal of The Electrochemical Society, 162 (2), A3145-A3153 (2015).
- 8. D. Mukoyama, T. Momma, H. Nara, and T. Osaka, *Chemistry Letters*, **41** (4), 444-446 (2012).
- J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and A. Hammouche, *Journal of Power Sources*, 147 (1-2), 269-281 (2005).
- T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, and M. Wohlfahrt-Mehrens, *Journal of Power Sources*, 262 129-135 (2014).
- 11. K. Zaghib, K. Tatsumi, Y. Sawada, S. Higuchi, H. Abe, and T. Ohsaki, *Journal of The Electrochemical Society*, **146** (8), 2784-2793 (1999).
- 12. F. Chevallier, F. Poli, B. Montigny, and M. Letellier, Carbon, 61 140-153 (2013).
- 13. R. Yazami and Y. Reynier, *Electrochimica Acta*, **47** (8), 1217-1223 (2002).

5章 リチウムイオン電池のデバイス特性と電流密度分布

5.1 緒言

蓄電デバイスの電気的特性を解析する手法として、デバイスに対し、電圧を印加した時の 応答を用いる手法が挙げられる。交流インピーダンス法は電気化学分野の解析手法として 一般に使用されるアプローチである。測定試料に対し、交流電圧を印加した時の複素インピ ーダンス特性を計測し、電極の状態を非破壊で計測する。この時、電極上の反応のみを考え ると反応速度定数に相当する抵抗性のインピーダンスと、電極表面に形成する電気二重層 等を要因とする容量性のインピーダンス、このほかに溶液抵抗等を加味したインピーダン スによって印加電圧に対する伝達関数が決定される。印加する交流電圧の周波数を掃引す ることで、複素インピーダンスを計測し、横軸を実数軸、縦軸を虚数軸としたナイキストプ ロットを計測することが可能である、さらに得られたナイキストプロットを等価回路モデ ルによってフィッティングすることで電極の状態を決定する研究が進められている¹³。

蓄電池において電極上の各座標における空間的要素は集電体によって並列に接続されて いるため、蓄電池のインピーダンスはこれら全てを平均化した結果が得られる。本章では内 部抵抗を含む等価回路パラメータが異なる箇所について考察し、蓄電池のインピーダンス を計測した結果から、局所的にパラメータが異なる箇所を顕著に検出するための条件決定 方法を考案、及び実証を行った結果について述べる。

5.2 ナイキストプロット

5.2.1.1インピーダンス特性計測システム

一般的な蓄電池のように、漏洩抵抗に対して内部抵抗が十分小さい場合、リチウムイオン 蓄電池の電子デバイスとしての電圧-電流特性を表現した等価回路は以下の通りである。



図 5-1: リチウムイオン電池の等価回路.

*R*_{ct} は内部抵抗を表し、高い充放電レートにおける充放電カーブの傾きに関係する。内部 抵抗は通電時に電圧降下を生むため、内部抵抗が大きい蓄電デバイスとは、高出力の放電を 行うことが出来ず、また充電時には低レートによる長い時間をかけた充電を行うほかない。 さらに、蓄電池に正弦波等の時間的変化を伴う電圧を印加した時、等価回路上の容量性成分 である *C*_dによる影響が現れる。これは印加された電圧信号に対し、電極表面における電気 二重層の形成などの時間軸上の遅れが発生することに起因する。容量性成分の大きさは電 池構造や電池材料に大きく影響を受けるが、一般に電池反応を起こす面積が大きいほど大 きくなる。この並列回路のインピーダンス Z は、虚数単位 j を用いて表すと

$$Z = \frac{R_{ct}}{1 + j\omega R_{ct}C_{dl}} \qquad (5-1)$$

Zの実部を Z_R 虚部を Z_I とすると

$$\left(Z_{R} - \frac{R_{ct}}{2}\right)^{2} + Z_{I}^{2} = \left(\frac{R_{ct}}{2}\right)^{2} \qquad (5-2)$$

となる。これは横軸を Z_R 、縦軸を Z_I としたナイキストプロットにおいて円弧を描き、また その半径が $\frac{R_{cr}}{2}$ となることを示している。

本研究で構築したインピーダンス特性計測システムをに図 5-2 示す。Function Generator からサンプルに電圧が印加される。この時、参照用抵抗をサンプルに対して直列に接続し、その両端電圧を位相検波することで電流値、およびその位相を求めることが出来る。



図 5-2: 交流インピーダンス法 ブロックダイアグラム.

以上のインピーダンス特性評価機能をサブサーフェス磁気イメージングシステムと組み合わせて動作させることで、電流密度分布というミクロな特性と、インピーダンス特性というマクロな特性を同時に計測することが可能となるシステムの開発を行った。本研究にて開発した計測システムのブロックダイアグラム及びその計測フローチャートを図 5-3 に示す。 Function Generator によって蓄電池内部に交流電流を発生させた時に発生する磁場を、蓄電池外部にて磁気センサを 2 次元走査することで得る。交流電源からの参照信号をもとに磁気センサの信号を位相検波、A/D 変換する。この時、アンペアメータに流れる電流を位相検波することで、磁場分布像とともにインピーダンス特性を取得する。



図 5-3:マクロ特性計測機能を備えたサブサーフェス磁気イメージングシステムの ブロックダイアグラム、及び計測フローチャート..

5.2.2 模擬サンプルによる検証実験

実際に RC 並列回路に対して本測定手法を適応した結果を図 5-4 に示す。抵抗値、及びキ ャパシタの容量は図中の通りである。(5-2)で示した通り、RC 並列回路ではナイキストプ ロットは円弧状となる。



図 5-4: RC 並列回路の交流インピーダンス法測定結果.

5.2.3 リチウムイオン蓄電池のナイキストプロット

次に、本研究にて開発したインピーダンス特性計測をリチウムイオン電池に適応する場合を考える。2章の電流密度分布計測においても述べた通り、リチウムイオン電池はそのSOC(state of charge、蓄電池の充電率を指し、満充電時の容量を100%とした時の残容量である)によって開回路電圧を持ち、さらに電位窓等によって許容される端子間電圧が決まっている為、交流電圧を印加する際にはオフセット電圧を足し合わせた波形で印加する必要がある。

以上を踏まえ、本研究にて作製したリチウムイオン電池に対し、インピーダンス特性計測 を行った。本研究で作製したセルは、正極活物質に LiCoO₂、カーボンブラック(CB)、ポリ フッ化ビニリデン(PVdF)を使用しており、CB は活物質の導電補助剤、PVdF は結着材の役 割を担う。それぞれの質量比は図中に従う。負極は反応剤として Graphite を用いており、正 極同様 CB、PVdF との混合物を活物質とした。活物質材料を混成し、集電体に塗布、乾燥さ せた極板を、セパレータを介して挟み込み、ラミネートセルに電解液とともに封入した。炭 酸ジエチルと炭酸エチレンを 1:1 で混合させた溶媒に電解質 LiPF₆を 1.0 M の濃度で溶解さ せたものを電解液として作製した。この時、塗布された活物質の質量と分子量から計算され る理論電池容量は 40 mAh であった。 本セルの充放電曲線を図 5-5 に示す。充電曲線は CC-CV 方式を用いて計測した。これは Constant Current – Constant Voltage を表しており、定電流にて充電した後、電池電圧が設定し た CV 電圧に到達した時点から定電圧に切り替えて充電を行うというものである。充電電 流、及び CV 電圧は図中に示した。



正極	(質量比)
$LiCoO_2:CB:PVdF$	87:10:3.0
負極	(質量比)
Graphite : CB : PVdF	85:15:3
電池容量	40 mAh
充電電流	7.0 mA
CV 電圧	4.2 V

図 5-5:本実験にて試作したリチウムイオン蓄電池の充電曲線,及びセル構成材料と質量比.

充放電開始から 2000 秒まではリチウムイオン蓄電池内にて SEI の形成や電解液の分解 などの副反応の影響を受け、傾きが変化しつつ CV 電圧に達したと考えられる。以上の試作 リチウムイオン蓄電池セルのナイキストプロットを計測した結果を図 5-6 に示す。測定条件 は図中に従う。



図 5-6:本実験にて試作したリチウムイオン蓄電池のナイキストプロット.

半円より右側、半円の右側、低周波側の直線は、ワールブルグインピーダンスと呼ばれ、 拡散律速である場合に見られる^{4,5}。平板電極におけるワールブルグインピーダンス Zw を 含む場合の等価回路は以下の通りである。



図 5-7: ワールブルグインピーダンスを含む等価回路.

σは拡散条件に関する定数であり、酸化体や還元体の拡散係数、バルク濃度、電極面積に 依る。この等価回路で表される電気化学インピーダンスを計算すると、以下の式になる。

$$Z = \frac{1}{j\omega C_{dl} + \frac{1}{R_{cl} + \frac{(1-j)\sigma}{\omega^{\frac{1}{2}}}}}$$
 (5-3)

 $\omega \rightarrow 0 \, s^{-1}$ を代入すると以下の近似式が得られる。

$$Z_I = Z_R - (R_{ct} - 2\sigma^2 C_{dl}) \qquad \cdot \cdot \cdot (5-4)$$

20 Hz-1000 Hz において見られるナイキストプロット上の半円は先に述べた、内部抵抗や 界面容量などによるインピーダンス特性である。また、R に分布を持つような電池はそれぞ れの空間的要素ごとの RC 並列回路の半円を重ね合わせた結果がナイキストプロットとし て計測される。

5.3 印加周波数を含めた磁場計測における測定条件の最適化

5.3.1 印加周波数と位相差分布

以上の計測によって得られたインピーダンス特性と、磁気イメージングの関係を考察する。反応抵抗の差を強調して表現するために、3章にて述べた、磁場計測では導電率が正常な部位と異常部位との抵抗の差が生み出す位相差を利用する場合を考える。印加電流に直

交した位相にて磁気信号を位相検波した際の異常部位、正常部位からの信号はフェーザ表示にて図 5-8 のように表現される。この時、正常部位と異常部位の位相差 Δθ が大きければ大きいほど、正常部位と異常部位の信号比が大きくなる。これを踏まえ、蓄電池に印加する周波数という観点から測定条件を考察すると、正常部位と異常部位の位相差 Δθ が最大になる周波数において、それぞれの射影ベクトルの大きさは近づくと考えられ、その周波数を見つけ出し、測定することが必要である。



図 5-8:印加電流に対して直交した軸で位相検波した場合.

リチウムイオン蓄電池の等価回路 RC 並列回路を用いて考察する。RC 並列回路において印 加した交流波に対する位相 θ は(5-5)で表される。

$$\theta = \arctan\left(-\omega CR\right) \qquad \cdot \cdot \cdot \quad (5-5)$$

蓄電池内に短絡点や劣化等の導電率異常部位を有する蓄電池の、空間的要素を加味した等価回路は、微小要素である RC 並列回路が集電体によって無数に並列接続されており、その中で異常部位のみ抵抗が異なる回路にて表現される。この回路の異常部位と正常部位の位相差が極大値をとるべき位相差 Δθ である。

(5-5)より、抵抗の異なる2つのRC 並列回路の位相差 Δθ は(5-6)となる。

$$\Delta \theta = \arctan(-\omega CR_1) - \arctan(-\omega CR_2) \qquad \cdot \cdot \cdot (5-6)$$

この Δθ が極大値をとる時の ω は

$$\frac{\partial}{\partial \omega} (\Delta \theta(\omega)) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial \omega} (\arctan(-\omega CR_1)) - \frac{\partial}{\partial \omega} (\arctan(-\omega CR_2)) = 0 \qquad (5-7)$$

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{R_1 R_2 C}}$$

となる。また、RC 並列回路のナイキストプロットが描く半円の頂点の周波数は

$$\omega = \frac{1}{RC} \qquad \cdot \cdot \cdot \quad (5-8)$$

つまりリチウムイオン蓄電池の磁場分布計測における最適な印加周波数はナイキストプ ロット計測時の半円の頂点周波数近傍である。

5.3.2 等価回路による周波数-位相差シミュレーション

本項では蓄電池内の導電率分布由来の位相差と周波数の関係を、RC 並列回路にてシミュレーションした結果を示す。

図 5-9 は抵抗値の違う RC 並列回路のナイキストプロットと、それぞれの周波数における 2 つの回路の位相差である。図から見て取れる通り、位相差はナイキストプロットにおける 頂点の周波数において最大になる。この周波数において磁場計測を行い、位相差がコントラ ストとして最大になるよう、先述の通りの解析することが最適な計測となる。



図 5-9:周波数と位相差の関係(a) R=50 Ω., (b) R=55 Ωの RC 並列回路のナイキストプロット., (c)各周波数における(a),(b)の位相差.

5.3.3 磁場計測における渦電流の影響

前項にて測定時印加すべき周波数が決定された。しかし電流を観察するにあたって磁場 計測を用いた場合、遮蔽の影響を考えなければならない。遮蔽とは交流磁場が導電体を通過 する時、電磁誘導によって円電流が発生し、磁場が減衰する現象を指す。*z*=0から*z*=zの 間、導電率が X, Y 方向に分布を持たないような導電体中における磁場の伝搬について議論 する。

マクスウェル方程式より、時間軸上で変動する磁場は(5-9)に従い伝搬する。

$$-\Delta H_z = -\sigma \mu \frac{\partial H_z}{\partial t} \qquad (5-9)$$

z = 0における磁場分布をX,Y方向にフーリエ変換したものを $hz(k_x, k_y, 0) = a(k_x, k_y, 0)$ とすると磁場のZ正方向の伝搬に関する方程式は

$$h_z = a(k_x, k_y, 0) \exp\left(-z\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + i\omega\sigma\mu}\right)$$
 (5-10)

 $k_x = k_y = 0$ 、つまり X,Y 方向に関して分布がなく一様である磁場の場合、

$$h_z = a(k_x, k_y, 0) \exp\left(-z\sqrt{i\omega\sigma\mu}\right) \qquad \cdot \cdot \cdot (5-11)$$

(5-10)(5-11)の意味するところとは、導電率が0でない領域において交流磁場は伝搬の際、 その影響を受け、強度の減衰、及び位相のずれが発生するということにある。リチウムイオ ン電池に関して考察すると、電極と磁場センサの間には集電体、外装セル等が存在し、これ ら導電体による遮蔽を受ける。磁場計測による電流密度映像化は、ダイナミックレンジの観 点から先述の通り位相差が最大になる周波数での計測が望ましいが、高周波における計測 は交流磁場の遮蔽の影響が存在することも考慮しなければならない。参考までに集電体に 一般的に使用されるアルミニウムと銅の表皮深さを図 5-10 に示す。表皮深さとは導体中を 磁場が伝搬した際にその強度が 1/e となる距離である。



図 5-10:各金属の表皮深さと周波数.

5.4 ラミネート型リチウムイオン電池のナイキストプロットと電流密度分布

ラミネート型リチウムイオン蓄電池にて、印加周波数による磁場分布、及び導電率分布の 変化について測定した結果を本項では示す。

4 章にて述べた、蓄電池作製時にセル内部に金属異物を混入させたラミネートセルについて、ナイキストプロットを計測した。測定時、セルの OCV は 3.7 V、印加電流は約 100 mApp、測定周波数の範囲は 0.01 Hz – 100 Hz とした。測定結果を図 5-11 に示す。ナイキストプロットの頂点の周波数は 0.3 Hz 近傍である。



図 5-11:金属異物混入による内部短絡リチウムイオン蓄電池のナイキストプロット.

このセルに対し、印加周波数 f=0.5 Hz、1 Hz、2 Hz のそれぞれにおける磁場分布像を測定

した。図 5-12 に磁場分布像、及び再構成された導電率分布像を示す。さらにそれぞれの導 電率分布再構成像におけるラインプロファイルを図 5-13 に示す。画像中央部にみられる短 絡点のコントラストが f=0.5 Hz の時最も強く、周波数が上がることで小さくなる様子が見 て取れる。



図 5-12:金属異物混入による内部短絡リチウムイオン蓄電池の磁場分布及び導電率分布 再構成像.

(a) f = 0.5 Hz の画像横方向磁場分布像(Hx), (b) f = 0.5 Hz の画像縦方向磁場分布像(Hy), (c) f = 0.5 Hz の導電率分布再構成像, (d) f = 1 Hz の画像横方向磁場分布像(Hx), (e) f = 1 Hz の 画像縦方向磁場分布像(Hy), (f) f = 1 Hz の導電率分布再構成像, (g) f = 2 Hz の画像横方向磁 場分布像(Hx), (h) f = 2 Hz の画像縦方向磁場分布像(Hy), (i) f = 2 Hz の導電率分布再構成像,



図 5-13:金属異物混入による内部短絡リチウムイオン蓄電池の導電率分布再構成像のプ ロファイル比較.

(a) f=0.5 Hzの導電率分布再構成像とプロファイル位置, (b) (a)のプロファイル,

(c) f=1 Hzの導電率分布再構成像とプロファイル位置, (d) (c)のプロファイル,

(e) f=2 Hzの導電率分布再構成像とプロファイル位置, (f) (e)のプロファイル,

86

5.5 本章のまとめ

本章では各電極上にて起こる電気化学反応を総合した結果としてあらわれる蓄電池の電 気的挙動を調べる方法として、ナイキストプロットを計測するシステムを詳細に述べ、実 際のリチウムイオン蓄電池に適用した結果を示した。さらに蓄電池の等価回路を用いるこ とで内部抵抗が異なる箇所を磁気イメージング法によって検出するにあたって、その電気 的挙動から最適な測定条件を決定する方法に関して考察した。ナイキストプロットは電極 上の各座標における電池反応を合算した結果として得られる結果であり、ナイキストプロ ットの結果から、上記の最適な測定条件を見つけ出し、より効率的に検出するための手法 について述べた。しかし実際に磁場を計測するにあたっては交流電流を印加するため、蓄 電池内を流れる電流に起因して発生する磁場は蓄電池構成材料である金属の渦電流による 影響を受ける。渦電流によって蓄電池外部において計測された磁場の位相が変化した場 合、渦電流と蓄電池内電流のどちらの影響であるかを区別することは困難であり、磁気イ メージング法を適用するにあたって渦電流の影響が観察したい位相に対して十分小さい周 波数である必要がある。内部短絡を有する蓄電池セルに印加する電流の周波数を変化させ ていった結果、先述の通りナイキストプロットの結果から予想される測定条件において短 絡点由来の磁場強度が大きくなることが実証された。

参考文献

- 1. W. Fang, P. Ramadass, and Z. Zhang, Journal of Power Sources, 248 1090-1098 (2014).
- 2. D. Mukoyama, T. Momma, H. Nara, and T. Osaka, *Chemistry Letters*, **41** (4), 444-446 (2012).
- T. Momma, M. Matsunaga, D. Mukoyama, and T. Osaka, *Journal of Power Sources*, 216 304-307 (2012).
- 4. M. Itagaki, R. Saruwatari, and K. Watanabe, Zairyo-to-Kankyo, 51 (9), 410-417 (2002).
- 5. 板垣昌幸, *電気化学インピーダンス法: 原理・測定・解析*, 丸善 (2008).

6章 総括

6.1 総括

本研究では、蓄電池内外における静的な電流と磁場に関する基礎方程式の解析解を用い、 蓄電池内電流密度分布を非破壊にて可視化することに成功した。本理論は従来の方法と異 なり、2次元平面内にのみ存在する電流以外にあっても適用可能であり、磁気センサの背後 にある磁場の影響に関しても問題なく考慮される。また蓄電池外部において非破壊的計測 によって得られた磁場分布から実際の蓄電池内部の電位分布、電流密度分布を解析的に導 く手法としては他に類を見ない計測法である。磁場計測にあたっては XY 平面の磁場分布 以外にも、円筒型セルを含む様々なセルの磁場分布を計測可能なシステムを開発した。蓄電 池の構成材料には常磁性体が使用されることから、解析される蓄電池の構造、構成材料は本 計測手法によって限定されない。また内部短絡箇所等、実際に動作する蓄電池の電流密度を 可視化することに成功した。金属によって構成される蓄電池において、その内部情報を非破 壊可視化することが出来る点が他の計測に対して有利であるといえる。

第1章では、リチウムイオン蓄電池の現状の課題と、電流密度分布を可視化する必要性に ついて述べ、磁気イメージングの有用性について示した。

第2章では、本研究における磁場と電流の基礎方程式、及びその解析解を用いた再構成理 論について詳説した。本研究における再構成理論は蓄電池外部の磁場計測データから、蓄電 池近傍の磁場分布、蓄電池内部の電位分布、電流密度分布を解析的に算出する方法であるこ とを示した。

第3章では、第2章で述べた再構成理論を含む非破壊電流密度分布可視化システムを実 現する、磁場分布計測装置について述べた。その中でラミネート型セルや角型セルに適した XY 平面の2次元磁場分布だけでなく、円筒型セルの対称軸に沿ったスキャン軸の装置構成 や、測定時間の短縮を可能にするマルチアレイ型装置等について述べた。さらに磁気イメー ジング法のアプリケーションにおいて蓄電池固有の課題である引き出しタブによる影響に 関し、内部抵抗と容量性電流の位相差や、リファレンスデータによる差処理によってダイナ ミックレンジを最適化する要素技術について述べた。以上の技術によって現在までに市場 に存在するほぼ全ての蓄電池セルに対し、磁場計測に基づく電流密度分布イメージングが 適用可能となったと言える。

第4章では、第3章までに述べたイメージングシステムを用いて、様々な不良モードを 持つ蓄電池セル、及びその模擬構造体の電流密度分布の可視化に成功した結果について述 べた。製造工程において導電性異物が混入し、充電時、電池電圧に異常が生じたラミネート セルの内部短絡箇所の可視化した結果について述べた。測定試料の磁場分布とリファレン スデータを差処理することで引き出しタブによる影響をキャンセルする手法を用い、蓄電 池模擬構造体やセパレータ欠損を有するラミネートセルの電流密度異常箇所を可視化した 結果について述べた。本研究で開発した磁気イメージング法によって円筒型模擬構造体の 磁場分布を可視化可能であることを示した。電流を印加した時間とともに電流密度分布が 変化する試料において、短絡点の形成が進行する様子を可視化した結果について述べた。末 尾では充放電サイクルとともに劣化した蓄電池セルの、電流密度の変化が大きい領域と小 さい領域を磁気イメージング法によって映像化し、さらにセル解体、⁷Li-NMR を用いるこ とでその原因の特定した結果について述べた。

第5章では、蓄電池セルの電子デバイスとしての電気的挙動を計測するナイキストプロ ットについて、その計測システム、及びリチウムイオン蓄電池に適用した結果について述べ た。さらに電極上の各座標を平均化したマクロな特徴であるナイキストプロットと、空間的 分布というミクロな特徴を計測する磁気イメージング法の関係について考察し、磁気イメ ージング法における最適な測定条件を決定するプロセスについて述べた。またこれに際し、 蓄電池構成材料である金属による渦電流の影響について述べた。内部短絡を有する蓄電池 セルでは、上記の最適な測定条件においてより明瞭に短絡箇所が可視化された結果につい て述べた。

以上、本論文では、蓄電池の内部を非破壊で可視化することが可能な磁気イメージング法 に関して、本研究にて開発した計測システム、及びこれを実際にリチウムイオン蓄電池に適 用した実験結果についてその詳細を述べ、蓄電池解析手法としての発展に貢献する成果を まとめた。

6.2 今後の展望

本研究では劣化した蓄電池セルに対し、その劣化箇所を磁気イメージングによって特定 することが可能であることを示した。本計測システムは非破壊計測であり、計測後も蓄電デ バイスとして動作可能である。そのため充放電サイクルとともに変化する電流密度分布の 追跡や、ほかにも材料科学的アプローチ等と相互的に関連し、蓄電池の統合的な知見を得る ことが期待される。

蓄電池セルの製造プロセスでは、活物質を導電補助剤等と混錬したものを集電体に塗布 した電極を正極、セパレータ、負極の順に積層する。この時、導電補助剤の分散不良や塗布 量のムラ等により、セル製造段階において、僅かに導電率分布に不均一性が存在すると推察 される。この不均一性を磁気イメージング法によって可視化し、予め存在していた導電率分 布の偏りが、充放電サイクルに伴う劣化進行度に与える影響を観察する等、セル開発分野に おける重要な知見を与えることが期待される。

研究業績

原著学術論文(査読有)

[1] Shogo Suzuki, Hideaki Okada, Kai Yabumoto, Seiju Matsuda, Yuki Mima, Noriaki Kimura, and Kenjiro Kimura, "Non-destructive visualization of short circuits in lithium-ion batteries by amagnetic field imaging system", Japanese Journal of Applied Physics, Vol 60, No 5, pp.056502-1-4, 2021.

DOI : <u>https://doi.org/10.35848/1347-4065/abf4a1</u>

[2] Seiju Matsuda, Shogo Suzuki, Kai Yabumoto, Hideaki Okada, Yuki Mima, Noriaki Kimura, Kenjiro Kimura, "Real-time imaging of the electric conductivity distribution inside a rechargeable battery cell", Electrochemistry (Accepted), DOI: <u>https://doi.org/10.5796/electrochemistry.21-00007</u>

原著学術論文(査読無)

- [1] 木村建次郎,稲垣明里,鈴木章吾,<u>松田聖樹</u>,美馬勇輝,木村憲明
 "磁場逆解析に基づくフォーカス処理を用いたサブサーフェス磁気イメージング",第
 30回最先端実装技術・パッケージング展(2016マイクロエレクトロニクスショー)ア カデミックプラザ.論文集 AP-05, 2016年.
- [2] 稲垣明里,木村建次郎,美馬勇輝,松田聖樹,鈴木章吾,鈴木智子,木村憲明 "サブサーフェス磁気イメージングシステムによる物体内磁気微粒子の非破壊映像化と 医療応用に関する検討",第31回最先端実装技術・パッケージング展(2017マイクロエ レクトロニクスショー)アカデミックプラザ,論文集AP-24,2017年6月7日
- [3] 松田聖樹,鈴木章吾,美馬勇輝,木村憲明,木村 建次郎
 "平行金属平板間の非破壊高速電流イメージング" Nondestructive high-speed electric current imaging inside parallel metallic flat plates,第32回最先端実装技術・パッケージング展 アカデミックプラザ,講演論文集AP-18,2018年6月7日.
- [4] 松田聖樹,鈴木章吾,田口龍一,坂倉涼太,美馬勇輝,木村憲明,木村 建次郎 "非破壊リアルタイム蓄電池内電流イメージング技術の開発" Development of nondestructive real-time electric current density imaging inside rechargeable battery, JPCA Show 2019 アカデミックプラザ,講演論文集 AP-17,2019,2019年6月6日

[5] 栃岡 慧,渡辺 朋広,伊東 和彦,田中 弘毅,宮口 浩一,木村 建次郎,鈴木 章 吾,松田 聖樹,美馬 勇輝,"直流がいしピン部の健全性評価手法の検討",令和2年電気 学会全国大会,東京電機大学東京千住キャンパス,2020年3月11日~13日【コロナウイ ルスの影響により中止】

解説

[1] 木村建次郎, 松田聖樹, 鈴木章吾, 美馬勇輝, 木村憲明.
"蓄電池内部-非破壊高分解能電流密度分布映像化技術", 金属, 88 巻 5 号, pp.31-40, 2018 年 5 月 1 日

著書

- [1] 木村建次郎,鈴木章吾,松田聖樹,美馬勇輝,木村憲明 "高分解能電流経路映像化システムの開発-磁場計測に基づく蓄電池内電流の非破壊可 視化のための基礎理論-"ポストリチウムに向けた革新的二次電池の材料開発,NTS, pp.129-141,2018年2月8日.
- [2] 木村建次郎, 松田聖樹, 薮本海, 鈴木章吾, 美馬勇輝, 木村憲明.
 "蓄電池内部-非破壊電流密度分布映像化技術-逆問題の解析解発見と超高感度磁気計 測-", リチウムイオン電池の分析、解析と評価技術 事例集, 技術情報協会, 第5章 第 2節, pp.353-361, 2019 年 11 月 29 日

学会発表 (本人登壇分)

- [1] ○松田聖樹,美馬勇輝,木村建次郎,木村憲明
 "サブサーフェス磁気イメージングシステムを用いた蓄電池の電流密度分布と充放電特
 性に関する研究",神戸大学理学部ホームカミングデイ第8回サイエンスフロンティア, 神戸大学,2017年10月28日.
- [2] 〇松田聖樹, 鈴木章吾, 稲垣明里, 美馬勇輝, 土井恭二, 木村憲明, 木村建次郎
 "物体内部を透視する眼"に関する研究", SCF 計測展 テクニカルアカデミーコンテスト, 東京ビックサイト, 2017 年 11 月 29 日

- [3] 〇松田聖樹,田口龍一,鈴木章吾,木村建次郎,倉谷健太郎,小林弘典,美馬勇輝,木村 憲明
 "電気特性計測機能を備えたサブサーフェス磁気イメージングシステムの開発と蓄電池 不良解析への応用",電気化学会第85回大会,東京理科大学葛飾キャンパス,2018年3 月11日.
- [4] ○松田聖樹, 鈴木章吾, 美馬勇輝, 木村憲明, 木村 建次郎
 "平行金属平板間の非破壊高速電流イメージング" Nondestructive high-speed electric current imaging inside parallel metallic flat plates, 第 32 回最先端実装技術・パッケージン グ展 アカデミックプラザ, 講演論文集 AP-18, 2018 年 6 月 7 日.東京ビッグサイト
- [5] 〇松田聖樹,田口龍一,鈴木章吾,美馬勇輝,木村憲明,木村建次郎, "pT スケール高感度磁気センサ2次元アレイの開発と蓄電池内部電流密度分布の非破壊リ アルタイム計測",電気化学会第86回大会,京都大学吉田キャンパス,2P08,2019年3月 28日.
- [6] 〇松田聖樹,

"蓄電池内部-非破壊電流密度分布映像システムと多層 LIB 電池の次世代故障解析・品質 管理技術",実装フェスタ関西 2019,パナソニックリゾート大阪, 2019 年 7 月 19 日

- [7] 〇松田聖樹,鈴木章吾,薮本海,田口龍一,坂倉涼太,美馬勇輝,木村憲明,木村建次郎
 "蓄電池等-平行平板電極間の非破壊リアルタイム電流密度分布イメージング",2019年
 電気化学秋季大会,山梨大学 甲府キャンパス,2019年9月6日,講演番号:2119
- [8] ○松田聖樹
 第3回メディカルデバイスイノベーション in 柏の葉,2019,KOIL スタジオ(千葉県柏市),
 2019年9月19日
- [9] ○松田聖樹,鈴木章吾,藪本海,田口龍一,坂倉涼太,美馬勇輝,木村憲明,木村建次郎
 "円筒型電子部品内部の電流密度分布非破壊映像化",電気化学会第87回大会(web 討論会),2020年3月17日~19日【コロナの影響により中止・web 討論会に変更】

[10] 〇松田聖樹, 鈴木章吾, 木村建次郎, 小林弘典, 倉谷健太郎, 奥村豊旗, 美馬勇輝, 木 村憲明

"蓄電池内部電流密度分布可視化技術を用いた電流局所集中原因特定に関する研究", 電気化学会第88回大会(オンライン), 2021年3月22日~24日

謝辞

本研究は筆者が神戸大学理学研究科化学専攻 博士後期課程に在籍中の研究成果をまとめたものである。

同専攻 木村 建次郎 教授には、本研究を含めた研究生活にご指導を賜りました。真摯に 取り組む姿勢は私の研究生活に多大なる影響を与え、理論研究から実験まで幅広い知見か らディスカッションをさせて頂けたことは、貴重な経験となりました。また、研究に取り組 みやすい環境作り等、多岐にわたってお世話頂きました。感謝申し上げます。

同専攻 大西 洋 教授には、私が学部生の頃より合同セミナーを含めた日々の研究活動に 際し、多角的で的確なご助言を賜りました。また研究に対する取り組み方や研究生活全般に 渡って気にかけて頂き、丁寧なご指導を頂きました。感謝申し上げます。

Integral Geometry Science inc. 代表取締役 木村 憲明 博士には、共同研究において度々お 世話になり、指導頂きました。また幅広い分野の知識、技術に加え、現在まで研究活動に真 摯取り組んでいる姿から、多くのことを学ばせて頂きました。感謝申し上げます。

Integral Geometry Science inc. 上級科学研究員 美馬 勇輝 博士には、画像取得、信号処理 等のプログラムから分析手法に至るまで、様々なご助言を頂きました。研究への精力的な姿 勢を通じて、研究者としてあるべき姿を示して頂きました。感謝申し上げます。

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 電池技術研究部門 蓄電 デバイス研究グループ 小林 弘典 氏、倉谷 健太郎 氏には、セル解体、NMR 分析とその考 察に際し様々なご助言を頂きました。感謝申し上げます。

木村研究室に在籍した野本 和誠 氏には、私が研究室に入った当初から、無知な私に対し て丁寧にご指導していただきました。感謝申し上げます。

木村研究室に在籍した田口 龍一 氏、坂倉 涼太 氏には研究生活にて親身に相談にのっ て頂きました。感謝申し上げます。

本学に在籍し、同研究室であった稲垣 明里 氏、鈴木 章吾 氏、薮本 海 氏、田中 武 氏、 岡田 英朗 氏、西村 祐太朗 氏、村上 環 氏には、研究に係るディスカッションを含め、切 磋琢磨しあい、楽しく有意義な研究生活を送ることが出来ました。感謝申し上げます。

最後に、私をここまで育ててくれ、学業、研究活動に対し暖かいご支援をして頂きました 祖父母、両親、弟含め家族に心より感謝申し上げます。