テラヘルツ波を用いた二次電池電極の非破壊検査

紀和 利彦¹, 藤原 健太郎², 秋和 佑希¹, 吉川 祐未², 寺西 貴志²,
能勢 秀俊³, 小林 正樹³, 堺 健司¹, 塚田 啓二¹

¹岡山大学大学院 ヘルスシステム統合科学研究科 (〒700-8530 岡山市北区津島中3-1-1)

²岡山大学大学院 自然科学研究科 (〒700-8530 岡山市北区津島中3-1-1)

³協和ファインテック株式会社 (〒704-8193 岡山市東区金岡西948-9)

None-Destructive Evaluation of Electrodes of Rechargeable Batteries by Terahertz Technology

Toshihiko KIWA,¹ Kentaro FUJIWARA,² Yuki AKIMUNE,¹ Yumi YOSHIKAWA,² Takashi TERANISHI,²
Hidetoshi NOSE,³ Masaki KOBAYASHI,³ Kenji SAKAI,¹ and Keiji TSUKADA¹

¹Graduate School of Interdisciplinary Science and Engineering in Health Systems, 3-1-1 Tsushimanaka, Kitaku, Okayama 700-8530

²Graduate School of Natural Science and Technology, 3-1-1 Tsushimanaka, Kitaku, Okayama 700-8530

³Kyowa Fintech Co. Ltd., 948-9 Kanaokanishi, Higashiku, Okayama 704-8193

(Received September 25, 2018)

We proposed and developed terahertz chemical microscopy to visualize various kinds of chemical reactions in solutions. Here as one application of terahertz chemical microscopy, we demonstrated the non-destructive evaluation of the electrodes of rechargeable batteries during their operation as well as the detection principle of terahertz chemical microscopy.

Key Words: Rechargeable battery, Femtosecond laser, Terahertz, None-destructive evaluation, Terahertz chemical microscopy

1. はじめに

テラヘルツ波は空間を伝搬する電磁波の周波数領域のひとつであり、これまでにさまざまな魅力的な応用が提案されてきた¹⁾。特に、テラヘルツ波時間領域分光は、低いフォトンエネルギー領域の複素分光情報を高い信号対雑音比でできることから注目され、今日では物性物理学、材料化学における分析から非破壊検査応用までの幅広い分野で活用されている²⁻⁶⁾。

これに対して、フェムト秒レーザーを測定対象に照射することで、測定対象から発生するテラヘルツ波を観測する手法がある^{7,8)}。また、この産業応用として、集積回路チップにフェムト秒レーザーを照射し、集積回路チップより放射されるテラヘルツ波を計測することで、集積回路チップの故障解析を可能とするレーザー励起テラヘルツ波顕微鏡(Laser-Terahertz Emission Microscope: LTEM)が開発されている⁹⁻¹¹⁾。LTEMは、近年、太陽電池パネルの分析・故障解析装置へと応用展開されている¹²⁾。

LTEMでは、放射するテラヘルツ波は、レーザーが照射される位置にのみ限定されるため、レーザーのスポットサイズ程度の高い空間分解能を得ることができる。

我々のグループでは、LTEMを発展させ様々な化学反

応の分布を可視化するテラヘルツ波ケミカル顕微鏡(Terahertz Chemical Microscope: TCM)の開発を行ってきた。これまでに、タンパク質相互作用、酵素反応、燃料電池電極反応、イオン反応などの化学反応を可視化することに成功しており、生命医用、エネルギー、環境などの分野への応用展開を目指している¹³⁻¹⁸⁾。

本稿では、このテラヘルツ波ケミカル顕微鏡の概要について解説し、応用展開例を示した後、二次電池電極材料の新たな検査手法として活用する可能性について解説する。

2. テラヘルツ波ケミカル顕微鏡

Fig. 1は、テラヘルツ波ケミカル顕微鏡で核となるセンシングプレートである。センシングプレートは、サファイア基板上に作製したSi薄膜、SiO₂薄膜の3層構造からなる。Si薄膜のSiO₂薄膜近傍で空乏層電界が発生している。このセンシングプレートにサファイア基板側からフェムト秒レーザーパルスを照射すると、Si薄膜内部でキャリアが励起され、このキャリアは空乏層電界によって加速される。このキャリアの高速な動きを瞬時電流ととらえると、古典的なマクスウェルの方程式より導

Fig. 1 Schematic diagram of the sensing plate.

出されるダイポール放射によって、テラヘルツ波が発生する¹⁹⁾。

テラヘルツ波の遠方での電界を $E_{\text{THz}}(t)$ 、光電流密度を $J(t)$ とすると、

$$E_{\text{THz}}(t) \propto \frac{dJ(t)}{dt} = e \frac{\partial n(t)}{\partial t} v(t) + en(t) \frac{\partial v(t)}{\partial t} \quad (1)$$

と表すことができる。ただし、 e は素電荷、 $n(t)$ はSi薄膜内部で励起されるキャリア密度、 $v(t)$ はキャリアの速度である。右辺第2項は、テラヘルツ波の電界が空乏層電界に比例することを意味する。ダイポール放射のダイポールの向きは空乏層電界に平行で、放射の指向性はそれに垂直である。しかしながら、フェムト秒レーザー照射スポットサイズは有限であるため、照射領域内でフェムト秒レーザーパルスが到達する時間に遅延が発生する。そのため、放射するテラヘルツ波の方向は、フェムト秒レーザーパルスの波面が到達するタイミングごとに発生するテラヘルツ波の位相が整合する方向となる。通常は、入射するフェムト秒レーザーパルスに対して反射角の方向に指向性を持つ。

センシングプレートのSiO₂表面で化学ポテンシャルあるいは電位が変化すると空乏層電界が変化し、それに伴ってテラヘルツ波の振幅強度が変化する。空乏層領域で深さ方向に電界が均一であると仮定すると、SiO₂表面の化学ポテンシャルあるいは電位の変化 ψ と空乏層電界 E_{dep} の関係は以下のように表され、 $E_{\text{THz}}(t)$ に比例する²⁰⁾。

$$E_{\text{THz}}(t) \propto E_{\text{dep}} \propto \sqrt{\psi} \quad (2)$$

Fig. 2はテラヘルツ波ケミカル顕微鏡を構成する光学系である。チタンサファイアレーザーから出力されたフェムト秒レーザーパルスは、ビームスプリッターによって分岐した後、一方は、センシングプレートの基板側へ集光される。このときフェムト秒レーザーパルスの入射角は45度とした。我々のグループで用いたフェムト秒レーザーパルスのパルス幅は約100 fsであり、中心波長は780 nmである。センシングプレートに入射するフェムト秒レーザーパルスの平均強度は130 mWであり、パルスの繰り返し周期は82 MHzであった。発生したテラヘルツ波は1対の軸外し放物面鏡を介してテラヘルツ波検出器に集光した。テラヘルツ波検出器としては、ボウタイ型の光伝導アンテナを用いた。ビームスプリッターによって分岐したフェムト秒レーザーパルスの一方は、この光伝導アンテナへ集光した。このときフェムト秒レーザーパルスの到達タイミングは、センシングプレートから放射する

Fig. 2 Optical setup of the terahertz chemical microscope.

テラヘルツ波の最大振幅が観測される位置で固定している。

センシングプレートは、ステッピングモーターで動作する2軸自動ステージ上に設置しており、ステージをセンシングプレートに平行に動かすことで相対的にフェムト秒レーザーパルスをセンシングプレート面内で走査する。フェムト秒レーザーパルスの集光位置を変化させながら各点から放射されるテラヘルツ波の振幅強度をマッピングする。この振幅強度の分布は、センシングプレート上面の電位あるいは化学ポテンシャルの分布に対応する。

3. テラヘルツ波ケミカル顕微鏡の応用例

本節では、テラヘルツ波ケミカル顕微鏡を用いた応用例として燃料電池電極の評価例を示す。テラヘルツ波ケミカル顕微鏡の本質は、センシングプレート表面の電位分布を可視化する電位センサーである。

Fig. 3は、センシングプレート上に固体高分子型燃料電池(Proton Exchange Membrane Fuel Cells: PEMFC)を作製した構造の断面図である。プロトン導電膜であるNafion®膜上に直接電極を形成し、その上に、酸素ガスおよび水素ガスをそれぞれの電極へ導入するためにアクリル樹脂で作製した流路を設置した。

Fig. 4はPEMFCを動作させる前後でのセンシングプレートから放射するテラヘルツ波の振幅変化をプロットしたものである。計測時はPEMFCの両端は導線でショートさせており、どちらの電極も接地していない。この結果では、水素極の下ではテラヘルツ波放射振幅強度が増加し、酸素極では、テラヘルツ波放射振幅強度が減少している。これは、燃料電池発電時の両電極の電位変化に一致する。また、Nafion®膜が薄くなっている中央付近では、テラヘルツ波放射振幅強度の変化が小さかった。この場所では、Nafion®膜中の水分が少なくなっており、水素イオン導電率が小さくなっているため、結果として反応が小さくなったと考えられる。

以上の結果は、我々が開発したテラヘルツ波ケミカル顕微鏡を用いることで、これまで困難であったPEMFCの反応分布を計測できることを示しており、電位分布を非破壊で計測手段として期待できる。

Fig. 3 Cross-section view of the fabricated PEMFC with the sensing plate integrated under the electrodes.

Fig. 4 Distribution of change in the amplitude of terahertz radiated from the sensing plate integrated in the PEMFC.

4. 二次電池の電池電極評価への応用

高性能・高容量な二次電池は、電気自動車の航続距離などの走行性能を決める重要なコンポーネントの1つであり、二次電池の性能が電気自動車自身の競争力の要となっている。1990年代以降の全ての新電池は日本で初めて量産化に成功しており、それ以来、電池開発をリードしている。しかしながら、二次電池は、まだ開発余地が大きく、大容量、高出力、長寿命などの点で性能向上が求められている。

性能向上のために重要な要素の1つが電極の活物質である。現在主流であるのは、 LiCoO_2 であり、市場の大部分を占める。しかしながら、 LiCoO_2 も安全性、高速充電性能、容量などで課題があり、性能向上を目指した研究として、電極構造、活物質材料探索がなされている²¹⁾。

代表的な二次電池であるLiイオン電池の電極近傍の物理現象と電気的特性の関係について述べる。電池の動作中に、Liイオンは、電極活物質への侵入・拡散する。このとき、電子は、回路から集電箔を通して、電極活物質に供給され、電荷の平衡を保つ。これらの過程において、電極活物質の局所的な電位が変化する。

例えば、代表的な活物質である LiCoO_2 では、充放電サイクルで、陽極側では、

陰極側では、

の電気化学反応が進行する。

活物質のインピーダンスとしてあらわれる電位の時間

変化は、Liイオンが脱挿入する速度を表しており、高速充電性能に影響する。この時、充放電サイクルが進むと活物質表面に不可逆なSolid Electrolyte Interface (SEI) 皮膜と呼ばれる皮膜を形成し、Liイオンの脱挿入を阻害する。

電極面内を見ると活物質の塗布状況、SEI膜の形成状況により電位が面内分布を生じる。従って、電極の局所的な電位およびその変化を計測することが出来れば、SEI膜がどのように形成され、どのように電池性能に影響を与えるかを知る手がかりとなる。

以上の状況の中で、高性能化を目指した電極構造、活物質材料探索の為に、電池動作中すなわち、in-situで電極上でどのような電気化学反応が起こっているかについて、粒子状の活物質の粒子単位で理解する必要がある。

従来技術としては、in-situマイクロXAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 手法を用いて、二次電池が動作している時の電極活物質の構造変化、あるいは、原子の価数変化を分析し、充放電メカニズム、電池劣化メカニズム解明を試みる方法がある。この手法は、活物質とどのように結合し、不可逆な反応となるか、あるいは、電子がどのように活物質と授受をするのかを解明するための優れた手法である。しかしながら、活物質表面でのインピーダンスがどのように変化するかなど、動的な挙動に関係する電気的特性を直接観測するものではない。また、微細構造を精度良く解析するためには現在のところ放射光施設を必要としている。

電極活物質の電子の授受および、電位変化をナノスケールで明らかにする手法としては、ケルビンフォースプローブ顕微鏡がある。これは、金属短針を被測定試料に近づけた時の接触電位差を計測する。表面形状と仕事関数を同時に計測できるすぐれた手法であるが、被測定試料表面が構造物で覆われている場合など、探針が表面へアプローチすることが困難な場合には適していない。また、プローブは、雰囲気によって表面状態が変化し、計測に影響を与えるという課題がある。

これに対して我々は、電極に接触することなく電位変化を捉えることが出来るテラヘルツ波ケミカル顕微鏡を用いた電池の電極非破壊評価を行っている。

まず、基本的な電気化学反応による電位の変化を捉えるために、センシングプレート上に溶液セルを作製した。Fig. 5はセンシングプレート上に作製した溶液セルの断面図である。センシングプレート上には、金の集電極を蒸着した後、白金微小電極を重ねて蒸着した。白金微小電極の直径は0.5 mmであった。また、金、白金電極の厚さはそれぞれ、7 nmおよび60 nmである。電解質溶液としては、0.5 Mの硫酸ナトリウム Na_2SO_4 と5 mMのヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の混合溶液を用いた。電気化学反応では、以下の反応式で表される電子の授受が行われる。

対電極として、白金を用いた。Fig. 6は、電流を印加し

Fig. 5 Schematic of experimental setup of electrochemical measurements using the terahertz chemical microscope.

Fig. 6 Currents between the electrodes as a function of applied voltage between the electrodes (▲) and the amplitude of terahertz (●).

たときの電極間電圧変化(▲)及び、センシングプレートからのテラヘルツ波放射強度変化(●)である。テラヘルツ波放射強度は、白金薄膜が作製された直下にレーザーを集光したときの振幅強度である。まず、電極間電圧では、酸化還元反応によるピークを持つ典型的なサイクリックボルタモグラムを得ること出来た。これに対して、テラヘルツ波放射強度変化では酸化還元反応によるヒステリシスをもつ曲線が観測されたものの、その曲線は、電位変化とは、異なるものであった。これは、電極間電圧が、電極の平均的な電圧変化を計測しているのに対して、テラヘルツ波放射強度変化では、レーザーが照射している直上の局所電界を反映するため、差異が生じたと考えられる。

この研究を踏まえ、我々の研究グループでは、実際にLiイオン電池の電極にセンシングプレートを組み込み、電極の電位分布計測を試みた。

Fig. 7は、センシングプレートを埋め込んだリチウムイオン電池の断面図である。電池のパッケージには、電池の規格であるCR2032を用いた。ケースの直径は20 mmである。陰極側の中心部に、観測用のセンシングプレートが取り付けられており、ここへフェムト秒レーザーを照射し、放射するテラヘルツ波を観測する。陰極表面の活物質による電位分布を計測する場合、金属薄膜である集電極下のセンシングプレートで計測することになるが、活物質ごとに化学平衡状態を保つため、金属薄膜でも電位分布が生じることになる¹⁵⁾。

Fig. 8は、センシングプレートから放射するテラヘルツ波強度の分布である。黒丸で示した内部がセンシングプレート部分である。(a)および、(b)は、それぞれ放電

Fig. 7 Cross-section view of the battery cell with the sensing plate.

Fig. 8 The amplitude map of terahertz radiation from the sensing plate integrated in the battery cell. The area of sensing plate was inside the black circle indicated in the image. (a) discharged. (b) charged.

時、充電時のテラヘルツ波放射強度分布である。電圧はそれぞれ、3.2 Vおよび4.2 Vであった。電極面内の電位のばらつきに比例して、テラヘルツ波放射強度に分布が生じている可能性がある。また、得られた画像の空間分解能は、照射するフェムト秒レーザーのスポットサイズに比例し、本研究では、約5 μm であった。この結果は、テラヘルツ波を用いたリチウムイオン電池電極の電位分布を評価した初めての結果である。

実際のリチウムイオン電池電極上に塗布される活物質の粒子径は1 μm 程度で有り、今後、光学系の改善により、テラヘルツ波ケミカル顕微鏡の空間分解能を向上させることで、活物質の粒子1つ単位での電位分布計測を行っていく予定である。

5. まとめ

テラヘルツ波ケミカル顕微鏡は、テラヘルツ波放射素子であるセンシングプレートをを用いることで、センシングプレート表面の電位分布を可視化することが出来る。

本稿では、テラヘルツ波ケミカル顕微鏡の原理、概要について説明した後、応用例として燃料電池電極評価について紹介した。その後、二次電池であるリチウムイオン電池の動作時の電位分布評価について、その結果を示した。今後、顕微鏡の性能向上を行い、電池電極材料評価への応用展開を行っていく。

参考文献

- 1) M. Tonouchi: Nature Photon. **1** (2007) 97.
- 2) K. Kawase, Y. Ogawa, Y. Watanabe, and H. Inoue: Opt. Express **11** (2003) 2549.
- 3) H. Yoshida, Y. Ogawa, Y. Kawai, S. Hayashi, A. Hayashi, C. Otani, E. Kato, F. Miyamaru, and K. Kawase: Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 253901.
- 4) K. Fukunaga and I. Hosako: Comptes Rendus Physique **11** (2010) 519.
- 5) N. Kida, S. Kumakura, S. Ishiwata, Y. Taguchi, and Y. Tokura: Phys. Rev. B **83** (2011) 064422.
- 6) N. Fuse, T. Fukuchi, T. Takahashi, M. Mizuno, and K. Fukunaga: IEEE Trans. Terahertz Sci. Tech. **2** (2012) 242.
- 7) M. Hangyo, S. Tomozawa, and Y. Murakami, M. Tonouchi, M. Tani, Z. Wang, and K. Sakai: Appl. Phys. Lett. **69** (1998) 2122.
- 8) M. Tonouchi, M. Tani, Z. Wang, K. Sakai, N. Wada, and M. Hangyo: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L93.
- 9) T. Kiwa, M. Tonouchi, M. Yamashita, and K. Kawase: Opt. Lett. **28** (2003) 2058.
- 10) M. Yamashita, K. Kawase, C. Otani, T. Kiwa, and M. Tonouchi: Opt. Express **13** (2005) 115.
- 11) H. Murakami, N. Uchida, R. Inoue, S. Kim, T. Kiwa, and M. Tonouchi: Proc. IEEE **95** (2007) 1646.
- 12) H. Nakanishi, A. Ito, K. Takayama, I. Kawayama, H. Murakami, and M. Tonouchi: AIP Advances **5** (2015) 117129.
- 13) T. Kiwa, K. Sakai, and K. Tsukada: Opt. Express **22** (2014) 1330.
- 14) T. Kiwa, A. Tenma, S. Takahashi, K. Sakai, and K. Tsukada: Sens. Act. B **187** (2013) 8.
- 15) T. Kiwa, T. Hagiwara, M. Shinomiya, K. Sakai, and K. Tsukada: Opt. Express **20** (2012) 1637.
- 16) T. Kiwa, Y. Kondo, Y. Minami, I. Kawayama, M. Tonouchi, and K. Tsukada: Applied. Phys. Lett. **96** (2010) 211114.
- 17) T. Kiwa, J. Kondo, S. Oka, I. Kawayama, H. Yamada, M. Tonouchi, K. Tsukada: Appl. Opt. **47** (2008) 3324.
- 18) T. Kiwa, S. Oka, J. Kondo, I. Kawayama, H. Yamada, M. Tonouchi, K. Tsukada: Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) L1052.
- 19) X. C. Zhang, B. B. Hu, J. T. Darrow, and D. H. Auston: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 1011.
- 20) T. Kiwa, K. Tsukada, M. Suzuki, M. Tonouchi, S. Migitaka, and K. Yokosawa: Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 261102.
- 21) T. Teranishi, N. Katsuji, K. Chajima, S. Yasuhara, M. Inohara, Y. Yoshikawa, S. Yasui, H. Hayashi, A. Kishimoto, and M. Itoh: Adv. Electron. Mater. **4** (2018) 1700413.