電気等価回路インピーダンストモグラフィ(EEC-EIT)による 正極スラリー混合中のスラリー内部構造のインライン可視化

金本 泰地¹, 川嶋 大介^{2*}, Prima Asmara Sejati^{1,3}, 武居 昌宏²

In-line Visualization of Particle Dispersion Configuration in Cathode Slurry Mixing by Electrical Equivalent Circuit-Electrical Impedance Tomography (EEC-EIT)

Taichi Kanamoto¹, Daisuke Kawashima^{2*}, Prima Asmara Sejati^{1,3} and Masahiro Takei²

Received 13 February 2024; Accepted 18 April 2024

Particle dispersion configuration in LiCoO₂-CB-NMP/PVDF cathode slurry of lithium-ion battery (LIB cathode slurry) has been cross-sectionally visualized by Electrical Equivalent Circuit- Electrical Impedance Tomography (EEC-EIT). EEC-EIT reconstructs two types of conductivity images regarding LiCoO₂ particle interface $\Delta \sigma^{PI}$ and NMP-PVDF solution $\Delta \sigma^{SO}$ from the resistance elements R^{PI} and R^{SO} calculated by EEC model, which is modeled based on the configuration of LIB cathode slurry. We experimentally evaluated EEC-EIT under LIB cathode slurry mixing in a beaker with eight electrodes at mixing speed of $\omega = 200$ rpm or 700 rpm. As the results, $\Delta \sigma^{PI}$ and $\Delta \sigma^{SO}$ were increased as the mixing time *t* elapses, which indicates that CB particles penetrated between LiCoO₂ particles and that formation of CB-PVDF aggregates occurred, respectively. Moreover, the two types of images are quantitativity compared with scanning electron microscope (SEM) images.

Keywords: Particle dispersion configuration, Electrical impedance tomography, Electrical equivalent circuit, Particle interface.

1. 緒 言

リチウムイオン二次電池(LIB)の性能は,LIB 製造の 攪拌工程中におけるLIB 正極スラリー内部構造に影響さ れる。たとえば正極内部において,正極活物質であるコ バルト酸リチウム(LiCoO₂)粒子が凝集せず均質に分散 し,かつ導電補助剤であるカーボンブラック(CB)粒子 がLiCoO₂粒子の周囲に分散・付着した状態は,容易な 電荷の移動を促す[1]。このような異種粒子間ネットワー クによる形態特性は,LIB 性能を決定する重要な因子と なる[1]。攪拌工程中において,LIB 正極スラリー内部構 造は異種粒子間ネットワークを形成し,非定常・非一様

* Corresponding Author dkawa@chiba-u.jp

に粒子分散・凝集状態が変化するため[2],スラリー内部 構造のインライン可視化計測を実現するにあたり,(1)異 種粒子間ネットワークによる粒子分散・凝集状態,(2)非 定常な粒子分散・凝集状態,および(3)非一様な粒子分 散・凝集状態の可視化計測法の開発が必要となる。

従来,走査型電子顕微鏡(SEM)を用いてスラリー内 部構造を観察し,誘電分光法から得られる LIB 正極の導 電率・誘電率と比較することにより,スラリー内部構造 と電荷移動との関係が考察されてきた[3]。しかし,SEM は(1)異種粒子間ネットワークによる粒子分散・凝集状 態の可視化計測には有効であっても,攪拌工程中の非定 常,非一様な場での評価には適用できない。この点から SEM は(2)非定常な粒子分散・凝集状態および(3)非一 様な粒子分散・凝集状態の可視化計測を満足しない。

先述の (2) 非定常な粒子分散・凝集状態の可視化計測 法として, 電気化学インピーダンス分光法 (EIS) が提案 された[4]。EIS は, 材料とその界面のリアクタンスZ", 抵抗Z', 緩和周波数などの材料の電気的応答を計測する。 複数の電気化学的特性を示す EIS データの解析には, 電 気等価回路 (EEC) 解析が一般に用いられる[5]。EEC 解 析では, 計測対象を電気回路としてモデル化することで, 個々の電気化学的特性に着目した議論ができる。LIB 正 極スラリーの攪拌工程中の計測に適用することで, 非定

 ¹ 千葉大学大学院 融合理工学府 基幹工学専攻 機械工学コース (〒 263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33)
 Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Chiba University (1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan)
 2 千葉大学大学院 工学研究院 (〒 263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33)
 Graduate School of Engineering, Chiba University (1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan)
 3 Department of Electrical Engineering and Informatics, Vocational College, Universitas Gadjah Mada

⁽Sekip Unit IV Bulaksumur, Yogyakarta 55281, Indonesia)

常的な異種粒子間ネットワーク形成による CB 粒子の凝 集・分散から正極スラリー内部構造を評価した[2]。EIS の問題点としては、計測できる空間次元が限られている ため、(3) 非一様な粒子分散・凝集状態の可視化計測には 適用することはできない点が挙げられる。

(2) 非定常な粒子分散・凝集状態,および(3) 非一様な 粒子分散・凝集状態の可視化計測を実現するための技術 として,電気インピーダンス・トモグラフィ(EIT)が 提案された[6]。EIT はひとつの断面に多数の電極を配置 し,電極間で交流電流の印加および電圧計測を行い,逆 問題解析による画像再構成により導電率分布を得る手法 である。EIT を LIB 正極スラリーの攪拌中計測に適用す ることで,導電率の高い領域が CB 粒子の体積分率が高 い領域であるとして,CB 体積分率を3次元空間的・時 間的に評価した[7]。EIT の問題点としては,CB 体積分 率だけでは(1) 異種粒子間ネットワークによる粒子分散・ 凝集状態を可視化計測することができない点が挙げら れる。

2種類の粒子と溶液から構成される LIB 正極スラリー は、印加電流の計測周波数が高周波になるにつれて、CB-電極界面, NMP-PVDF 溶液, LiCoO, の粒子界面の3つ の電気化学特性を表す応答が取得されるが[2,10,11], こ れらを区別して可視化計測が可能となれば、スラリー内 部構造の理解に貢献する。複数の電気化学特性を個々に 区別して可視化しうる技術として multi frequency EIT (*mf*EIT) [8]が挙げられる。*mf*EITでは複数個の周波数 による再構成画像を取得するため、計測対象が持つ導電 率の周波数依存性において、特徴的な周波数帯の検出が 容易となる[9]。しかしながら、mfEITによる再構成画像 は、対象としたい周波数帯以外における導電率変化があ る場合、その影響を受けてしまうため、あらゆる電気化 学的な変化が時々刻々と起こる LIB 正極スラリーに適用 するのは難しい。したがって、本研究では、複数の特徴 的な周波数帯における導電率変化を完全に区別して再構 成する手法として、電気等価回路インピーダンストモグ ラフィ (EEC-EIT) を提案する。

EEC-EIT は、LIB 正極スラリーの EIS 解析・考察をし た先行研究[2,4,10,11]を基に、LIB 正極スラリーが持つ複 数の電気化学特性を、EEC パラメータとして個々に区別 して取得し、この EEC パラメータを用いて画像再構成す る手法である。EEC-EIT は、(1) 異種粒子間ネットワーク による粒子分散・凝集状態、(2) 非定常な粒子分散・凝集 状態、および (3) 非一様な粒子分散・凝集状態の可視化 計測をすべて満足するため、LIB 正極スラリー内部構造 を多角的に議論することを可能にする。そこで本研究で は、EEC-EIT を用いた LIB 正極スラリー内部構造可視化 の実験による検証、従来手法との比較による EEC-EIT の 妥当性評価を目的とする。

2. 電気等価回路インピーダンストモグラフィ法(EEC-EIT)の提案

2.1 EEC-EIT の概要

電気等価回路インピーダンストモグラフィ法(EEC-EIT) は, EEC の各構成要素 (EEC パラメータ) から逆 問題解析を行うことにより画像再構成をする手法である。 データの取得から EEC-EIT による画像再構成までの手順 はおもに3つに分けられ、(1)多電極ペアの電気インピー ダンススペクトルの取得,(2) EEC 解析による EEC パラ メータ抽出, (3) EEC パラメータを用いた画像再構成の 順で行われる (Fig. 1)。(1) 多電極ペアの電気インピーダ ンススペクトルの取得では、電極ペアを切り替えること で、空間情報を反映した電気インピーダンススペクトル を取得する。(2) EEC 解析による EEC パラメータ抽出で は、LIB 正極スラリーの EEC モデルを用いて (1) で得ら れた各電極ペアの電気インピーダンススペクトルデータ を最小二乗フィッティングすることで、最適な EEC パラ メータが抽出される。抽出された EEC パラメータは, LIB 正極スラリー内部構造を反映した電気回路要素(抵 抗や静電容量など)である。(3) EEC パラメータを用い た画像再構成では、(2)で抽出された各電極ペアの EEC パラメータを入力情報として線形逆問題解析を行うこと で、LIB 正極スラリー内部構造の空間分布を反映した画 像が再構成される。

2.2 EEC 解析による EEC パラメータ抽出

EEC 解析により、電気インピーダンススペクトルデー タから LIB 正極スラリー内部構造を反映した EEC パラ メータを抽出する手法について説明する。Fig. 2 は LIB 正極スラリーの EEC モデルとナイキスト線図の関係を表 している。LIB 正極スラリーから得られる電極ペアmに おける電気インピーダンススペクトルは、複素インピー ダンス $Z_{m,l}^{\exp}$ から成る列ベクトル $Z_m^{\exp} = [Z_{m,l}^{\exp}, Z_{m,2}^{\exp}, ...,$ $Z_{m,l}^{\exp}, ..., Z_{m,L}^{\exp}$ ¹ $\in \mathbb{C}^{L}$ (*l*: 計測周波数点, *L*: 計測周波数点総 数)をナイキスト線図にプロットすると, Fig. 2 のよう に3つの容量性半円が現れ、そのうち2つの半円が重な り合う[2]。高周波側から低周波側にかけて、LiCoO,粒子 界面,NMP-PVDF 溶液の誘電分極,CB-電極界面の順で 電気化学特性が現れていると考えられている[2,10,11]。 この電気化学特性に基づき, EEC モデルは Fig. 2 に示す ように、電荷移動抵抗R^{CT}, LiCoO, 粒子界面の抵抗R^{PI}と 静電容量C^{PI}, NMP-PVDF 溶液の誘電分極による抵抗R^{SO} と疑似静電容量 T^{SO} およびフラクタルパラメータ P^{SO} . CB-電極界面の抵抗R^{DL}と静電容量C^{DL}の全8つの EEC パラ メータで構成される。この EEC の電気インピーダンスス ペクトル $\mathbf{Z}_{m}^{\text{EEC}} = \left[Z_{m,1}^{\text{EEC}}, Z_{m,2}^{\text{EEC}}, ..., Z_{m,l}^{\text{EEC}}, ..., Z_{m,L}^{\text{EEC}} \right]^{\text{T}} \in \mathbb{C}^{L}$ は複 素インピーダンスZ^{EEC}から成る列ベクトルで,

$$Z_{m,l}^{\text{EEC}} = R_m^{\text{CT}} + \frac{R_m^{\text{PI}}}{1 + j(2\pi f_l)R_m^{\text{PI}}C_m^{\text{PI}}} + \frac{R_m^{\text{SO}}}{1 + (j(2\pi f_l))^{P_m^{\text{SO}}}R_m^{\text{SO}}T_m^{\text{SO}}} + \frac{R_m^{\text{DL}}}{1 + j(2\pi f_l)R_m^{\text{DL}}C_m^{\text{DL}}}$$
(1)







Fig. 2 EEC model for LIB slurry

で求められる。*j*は虚数単位で、*f*_lは計測周波数の列ベク トル $f = [f_1, f_2, ..., f_l, ..., f_L]^T \in \mathbb{R}^L$ の要素である。電極 ペア $m(1 \le m \le M)$ において計測された電気インピーダン ススペクトル Z_m^{exp} と EEC から算出される電気インピーダ ンススペクトル Z_m^{EEC} との差

$$\delta_m = \sum_{l=1}^{L} \left\{ \left(\operatorname{Re}(Z_{m,l}^{\operatorname{EEC}}) - \operatorname{Re}(Z_{m,l}^{\exp}) \right)^2 + \left(\operatorname{Im}(Z_{m,l}^{\operatorname{EEC}}) - \operatorname{Im}(Z_{m,l}^{\exp}) \right)^2 \right\}$$
(2)

が最小となるように,最小二乗法を用いてフィッティン グする。Eq. (2) において,Re は実部を表し,Im は虚部 を表す。これによって,EEC パラメータが取得される。

2.3 EEC パラメータを用いた画像再構成

取得した EEC パラメータのうち,抵抗要素 $\mathbf{R}^{i} \in \mathbb{R}^{M}$ (*i*: CT, PI, SO, DL)を用いて画像再構成を行う。正規化 EEC パラメータを $\Delta \mathbf{R}^{i}$,順問題解析から計算されるヤコビ行 列を $\mathbf{J} \in \mathbb{R}^{M \times N}$ とし[12],導電率変化 $\Delta \sigma^{i}$ が,

$$\Delta \boldsymbol{R}^{i} = \boldsymbol{J} \Delta \boldsymbol{\sigma}^{i} \tag{3}$$

の線形近似の式が成り立つと仮定して求められた。

 $\Delta \sigma^{i} \in \mathbb{R}^{N}$ は、計測断面形状に導電率変化の分布として マッピングされる。本研究では、EEC パラメータのうち LiCoO₂ 粒子の界面抵抗 R^{PI} と NMP-PVDF 溶液の誘電分 極による抵抗 R^{SO} を抽出し、LiCoO₂ 粒子界面の導電率 変化 $\Delta \sigma^{PI}$ および NMP-PVDF 溶液の誘電分極による導電 率変化 $\Delta \sigma^{SO}$ を求めた。

3. 実験方法

3.1 実験装置

Fig.3に実験装置の概略を示す。実験装置はインピー ダンスアナライザ (IM3570, (株) 日置電機社製), マル チプレクサ,多電極センサ付き攪拌容器(武居研究室製), 攪拌機 (PM-203, (株) AS ONE 社製), ブレード, およ び PC から構成される。インピーダンスアナライザは交 流の定電流を印加するポート (HC, LC) と電圧を計測 するポート (HP, LP) を持つ。インピーダンス計測の際 には、ある瞬間のインピーダンス値を各周波数それぞれ において3回計測しその平均をデータとして取得する設 定になっている。一つの電極ペアにおける計測時間は約 19.5 s である。マルチプレクサは多電極センサの接続先 を PC からのコマンドにより選択することで、任意の電 極パターンにスイッチングする。PC とインピーダンスア ナライザまたはマルチプレクサ間の通信用のライブラリ として Python の VISA (Virtual Instrument Software Architecture)を用いた。多電極センサ付き攪拌容器は Fig.4に示した通りで、ポリプロピレン製のビーカ(内 径 50 mm)の同心円周状に等間隔で 8 個の M3 低頭ねじ (外径 3 mm) が配置されている。ねじ頭は容器側面と面 ーではなく内側に飛び出しており、ねじ頭は直径 6.0(-0.5) mm, 厚さ 0.8(±0.1) mm である。本研究では多周波数イ ンピーダンス計測を電極ペアごとに行う必要があり、電 極数の増加に伴う計測時間の増加が大きいため、計測時



Fig. 3 Experimental setup



Fig. 4 Dimension of mixing container with multi-layered electrodes

間の増加を見積もった結果電極数8個を採用した。攪拌 容器底面から10mmの位置に撹拌用のブレードを配置 し,攪拌機により容器内のスラリーを撹拌する。撹拌機 には小型高出力,低振動DCブラシレスモータを採用し ており,実験環境に影響を与えにくい。また,攪拌速度 ωはフィードバック制御により,ブレードへの負荷の大 きさによらず設定回転数を維持する。

3.2 実験方法·条件

3.2.1 正極スラリーの調製

リチウムイオン二次電池の正極スラリー材料には,正 極活物質としてコバルト酸リチウム(LiCoO₂,セルシー ド C-10N,日本化学工業(株)社製),導電助剤として カーボンブラック(CB,米山薬品工業(株)社製),有 機溶媒として1-メチル-2-ピロリドン(NMP,和光純薬工 業(株)社製),高分子結着剤としてポリフッ化ビニリデ ン(PVDF,キシダ化学(株)社製)を用いた。これら の正極スラリー材料の導電率,密度,平均一次粒径を Table 1 に示す。正極スラリー材料の配合量(質量,質量 比)は,Table 2 に示す通りである。これらの正極スラ

Material α [-]	Electrical Conductivity σ [S/m]	Density ρ [g/cm³]	Average Primary Particle Size d [μm]
Lithium Cobalt Oxide (LiCoO ₂)	10 ⁻⁴	5.05	10
Carbon Black (CB)	6.6×10^4	1.8	10^{-2}
N-Methyl Pyrrolidone (NMP)	10-6	1.03	-
Polyvinylidene Difluoride (PVDF)	-	-	-

 Table 2
 Composition of the material constituent of cathode slurry

Material α [-]	Mass m_{α} [g]	Weight ratio $\phi $ [wt%]
LiCoO ₂	32.69	46.7
NMP solution	35.91	51.3
CB	1.4	2.0

リー材料を用いて、正極スラリーを以下の手順で調製した。まず、NMPを規定量計り取り、乳鉢と乳棒を用いて PVDFをすり潰しながら溶解させ、NMP-PVDF溶液を作 製した。その後、NMP-PVDF溶液にLiCoO₂のみを投入 し、攪拌速度 ω = 720 rpm で約 30 分間攪拌した。NMP-PVDF溶液とLiCoO₂で構成されたスラリーの攪拌後、そ のスラリーに浮かせるようにして CB 粉末を投入した。 この状態を初期状態(攪拌時間 t=0s)とした(Fig.5)。

3.2.2 計測条件

計測条件と再構成条件を Table 3 に示す。LIB 正極スラ リー攪拌時間 t が所定時間に達するごとに攪拌機を停止 させブレードを静かに取り除き、インピーダンスアナラ イザとマルチプレクサにより多電極ペアの電気インピー ダンススペクトルを計測した。この操作を合計攪拌時間 $t \leq 1200 \text{ s}$ まで繰り返した。計測に用いる印加定電流 I_{in} は 0.1 mA、印加周波数fは、4 Hz~5 MHz の範囲で対数的 に等間隔に L = 30 点で掃引した。攪拌速度 ω は 200 rpm、 700 rpm の 2 条件とした。電極ペアの組み合わせは M =28 通りである。

3.2.3 画像再構成アルゴリズム

まず、計測対象である電極センサ付き攪拌容器断面の 2 次元モデルを生成し、定電流印加とインピーダンスの 計測電極ペア $m(1 \le m \le M = 28)$ 、メッシュ分割 N(=1976)を定義する。メッシュ分割数 1976 とすると一つのメッ シュが mm スケールとなり、メッシュ内における導電率 変化は複数の粒子が形成するネットワークの変化を検出 すると考えられる。次に、順問題解析によりヤコビ行列 $J \in \mathbb{R}^{M \times N}$ を計算する[12]。このとき、ヤコビ行列Jは各 電極ペアの電極間距離情報が含まれる。Jをもとに逆問 題解析を行い、正規化した EEC パラメータベクトル $\Delta R^{i} \in \mathbb{R}^{M}$ から、導電率分布 $\Delta \sigma^{i} \in \mathbb{R}^{N}$ を計算した。ある攪 拌時間tにおいて正規化した EEC パラメータベクトル $\Delta R^{i}(t) = [\Delta R_{1}^{i}, \Delta R_{2}^{i}, ..., \Delta R_{m}^{i}, ..., \Delta R_{M}^{i}]$ は、EEC 解析により 得られた EEC パラメータベクトル $R^{i} \in \mathbb{R}^{M}$ を以下の式



Fig. 5 Initial condition of measurement target

Table 3 Experimental & Image Reconstruction condition

Applied constant current $I_{\rm in}$	0.1 mA	
Applied frequency f	$4\sim 5000000 \ Hz$	
Number of applied frequency L	30	
Rotation speed ω	200,700 rpm	
Number of measurement pairs M	28	
Number of elements N	1976	
Hyperparameter λ	0.003	

$$\Delta R_m^i(t) = \frac{R_m^i(t) - R_m^i(t_0)}{\max\left(R^i(t_0)\right)}$$
(4)

により正規化することで取得する。ここで、 $R_m^i(t)$ は攪拌 時間tにおける電極ペアmの EEC パラメータ、 t_0 は初期 時刻、max ($R^i(t_0)$)はベクトル要素の最大値を表す。

 $\Delta \mathbf{R}^i \in \mathbb{R}^M$ から $\Delta \sigma^i \in \mathbb{R}^N$ を求める過程は、M < Nである ため不適切逆問題となり、一意的に解を求めることがで きない。これを近似的に解くため、以下の式

$$\Delta \boldsymbol{\sigma}^{i} = \boldsymbol{J}^{\mathrm{T}} \left(\boldsymbol{J}^{\mathrm{T}} \boldsymbol{J} + \lambda \boldsymbol{I} \right)^{-1} \Delta \boldsymbol{R}^{i}$$
(5)

で求めた。ここで、λは不適切逆問題を解く際に必要なハイパーパラメータである。正則化法はチコノフ正則化法 [13]を採用した。

また, EEC-EIT との比較のため, 従来の EIT 法による 画像再構成として, 正規化した EEC パラメータベクトル に代わり

$$\Delta R_m^{\text{EIT}} = \frac{R_m^{\text{EIT}}(t) - R_m^{\text{EIT}}(t_0)}{\max\left(\boldsymbol{R}^{\text{EIT}}(t_0)\right)} \tag{6}$$



Fig. 6 Nyquist plots obtained from experiments (points) and EEC analysis (solid line)

を用いた。ここで、 $R_m^{\text{EIT}}(t)$ は攪拌時間tにおける電極ペアmの印加周波数 $f_i = 1$ kHz に対応するインピーダンスの実部である。なお、メッシュ数やヤコビ行列、ハイパーパラメータ、および正則化法はすべて上述の条件と同じとした。

4. 実験結果

4.1 EIS 実験結果と EEC によるフィッティング結果 電極ペア 1-2 および 1-3 の電気インピーダンススペク トルのナイキスト線図および EEC によるフィッティング 結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 のナイキスト線図では、3つ の容量性半円が現れ、そのうちの 2 つの半円が重なり合っ た。各半円は、低周波域から順に、電極界面、NMP-PVDF 溶液、LiCoO₂ 粒子界面の応答を示す[4,10,11]。攪拌時間 t が大きくなるにつれて、電気インピーダンススペクト ルが全体的に縮小していくことがわかる。Fig. 7 に電極 ペア 1-2 および 1-3 の電気インピーダンススペクトルの ボード線図を示す。Fig. 7 (a) のレジスタンスプロットで は、攪拌時間 t が大きくなるにつれてレジスタンスZ^rが 減少している。Fig. 7 (b) のリアクタンスプロットでは、 攪拌時間 t が大きくなるにつれてリアクタンスZ^rが減少 している。

Fig. 8に, 攪拌時間*t*における EEC パラメータ, LiCoO₂ 粒子の界面抵抗 R^{PI} および NMP-PVDF 溶液抵抗 R^{SO} を示す。Fig. 8 (a) は隣接した電極ペアで計測した際 に得られた R^{PI} および R^{SO} を, Fig. 8 (b) は異なる電極間距 離の電極ペア*m*で計測した際に得られた R^{PI} および R^{SO} を それぞれプロットしたものである。Fig. 8 (a) では, 攪拌 速度 ω にかかわらず, R^{PI} は, *t*が大きくなるにつれて単調 に減少していく。この R^{PI} の減少からは, 攪拌進行に伴い LiCoO₂ 粒子界面における CB 粒子の付着が示唆される [2]。Fig. 8 (b) においても同様に, ωにかかわらず*R*^{PI}は*t*が 大きくなるにつれて単調に減少していく。

Fig. 8 (a) および Fig. 8 (b) における NMP-PVDF 溶液 抵抗 R^{SO} は、 $\omega = 200$ rpm においては、各電極ペアで異な る変化が観察され、(i) 初期値から減少、増加、漸減、(ii) 初期値から増加,減少,漸減,(iii)初期値から増加,減 少、漸増、漸減のように複数のパターンが観察された。 R^{SO}は, LiCoO, 粒子界面に付着していない CB-PVDF 凝 集物[15]に影響されるパラメータであると考えられ、た とえば、LiCoO, 粒子界面に CB 付着が始まり粒子界面以 外での CB-PVDF 凝集物が少なくなると、粒子界面を避 けた導電経路における導電性が低下するためR^{SO}は増加 すると考えられる。初期状態の計測断面においては導電 性補助剤の CB が存在しないため、R^{SO}は攪拌開始後より も比較的高い値をとる。攪拌を開始すると、スラリー上 面にあった CB が計測断面に侵入し始めることによって, 次の2つの挙動が起きると考えられる。(1) LiCoO, 粒子 界面における CB 粒子付着が生じ始め、粒子界面以外で の CB や PVDF 分布が少なくなることによって、R^{SO}が増 加する。(2) 攪拌不良または CB 濃度過多による粒子界面 以外での CB-PVDF 凝集物形成によって R^{SO}が減少する。 この2つの挙動はスラリー中において複雑に起こってい ると考えられる。たとえば、パターン (i) では攪拌開始直 後に計測電極ペア付近において, CB 量の増加によって CB-PVDF 凝集物形成が検出され、その後 LiCoO, 粒子界 面における CB 粒子付着による CB-PVDF 凝集物の減少 が起きたと考えられる。攪拌終盤におけるR^{SO}の漸減は、 LiCoO, 粒子界面における CB 粒子付着と CB-PVDF 凝集 物形成とのトレード・オフによる変化であると推測さ れる。



Fig. 7 Bode plots (a) resistance plot, (b) reactance plot under different pairs of electrode m and mixing speeds ω

4.2 EEC-EIT と従来 EIT の比較

Fig. 9に EEC-EIT パラメータを用いた画像再構成結果 を示す。LiCoO₂粒子界面の導電率変化分布 $\Delta \sigma^{\text{Pl}}$ と NMP-PVDF 溶液の導電率変化分布 $\Delta \sigma^{\text{SO}}$ を各攪拌時間 t で画像 再構成した。また、Eq. 6 による従来の EIT で求めた導電 率変化分布 $\Delta \sigma^{\text{EIT}}$ も各攪拌時間で画像再構成した。 ω = 200 rpm において、 $\Delta \sigma^{\text{Pl}}$ は、計測断面の中心部分から上昇 していく傾向が見られ、攪拌時間 1200 s に達すると $\Delta \sigma^{\text{Pl}}$ が全体的に上昇している。一方、 ω = 700 rpm において、 $\Delta \sigma^{\text{Pl}}$ は計測断面の外周部から上昇していく傾向が見られ、 t = 1200 s に達しても計測断面中心部の $\Delta \sigma^{\text{PI}}$ は小さい。 $\Delta \sigma^{\text{PI}}$ の上昇は, R^{PI} の減少すなわち CB の LiCoO₂ 粒子界 面へのに付着によって引き起こされると考えられるため, $\omega = 200 \text{ rpm}$ のときは CB による LiCoO₂ 粒子界面への付 着が計測断面中心部で顕著であり, $\omega = 700 \text{ rpm}$ のとき は, CB による LiCoO₂ 粒子界面への付着が計測断面外周 部で顕著であることが示唆される。

NMP-PVDF 溶液の導電率変化分布 $\Delta \sigma^{SO}$ は、 ω = 200 rpm において、計測断面中心で上昇していることがわかる。これは、CB-PVDF 凝集物の形成が計測断面中心



Fig. 8 EEC parameters R^{PI} and R^{SO} under (a) adjacent pairs of electrodes and (b) pairs of electrodes different distances between electrodes

に集中していることを示唆する。また、 ω = 700 rpm で は、 $\Delta \sigma^{SO}$ は計測断面外周部で上昇するが、 $\Delta \sigma^{SO}$ の上昇が 局所的に起こる場合も見受けられる。これは、計測断面 外周部において CB-PVDF 凝集物の形成が起こるが、CB-PVDF 凝集物が攪拌によるせん断力に耐えられず分散し ている場所がまばらに存在していると考えられる。

従来の EIT による導電率変化分布 $\Delta \sigma^{\text{EIT}}$ は、どちらの ω においても、tが大きくなると計測断面外周部において上昇する。 $\Delta \sigma^{\text{EIT}}$ の上昇は CB 濃度の上昇を示すことから、

攪拌が進むと計測断面において全体的に CB 濃度が高く なるが,特に計測断面外周部において CB 濃度が高く なる。

再構成画像を定量的に見るために、導電率の空間平均 $\langle \Delta \sigma^{\text{PI}} \rangle$ および $\langle \Delta \sigma^{\text{SO}} \rangle$ を Fig. 10 に示した 5 つの領域そ れぞれで計算した。5 つの領域は、計測断面中心から同 心円状に広がる円および中空円とし、中心から 5 mm ず つ半径が増加するようにした。中心に近い方から順に、 Area1, Area2, ..., Area5 とした。Fig. 10 に空間平均導電率



Fig. 9 Comparison of EEC-EIT results and ERT results in mixing speed (a) 200 rpm, (b) 700 rpm

をプロットしたグラフを示す。

 $\omega = 200 \text{ rpm}$ においては、〈 $\Delta \sigma^{\text{PI}}$ 〉は、どの領域でも近い傾向を示しており、CB 粒子のLiCoO₂ 粒子界面への付着が均一に起こっていることがわかる。 $\omega = 200 \text{ rpm}$ における〈 $\Delta \sigma^{\text{SO}}$ 〉は、t = 120 sにおける〈 $\Delta \sigma^{\text{SO}}$ 〉の上昇量が、領域によって異なり、計測断面中心に近いほど〈 $\Delta \sigma^{\text{SO}}$ 〉の上昇が大きい。これは、計測断面中心部に CB 量が多くあることにより、CB-PVDF 凝集物が形成されていることを示唆する。また、Area1、Area2の計測断面中心部における〈 $\Delta \sigma^{\text{PI}}$ 〉および〈 $\Delta \sigma^{\text{SO}}$ 〉を比較すると、〈 $\Delta \sigma^{\text{PI}}$ 〉が増加傾向を示す一方〈 $\Delta \sigma^{\text{SO}}$ 〉は減少傾向を示している。LiCoO₂ 粒子界面における CB の付着の進行により、LiCoO₂ 粒子界面以外での CB-PVDF 凝集物が少なくなったことが考えられる。

 ω = 700 rpm における〈 $\Delta \sigma^{\text{PI}}$ 〉は、どの領域においても t = 120 s まで増加傾向を示した後、さらに漸増していく 傾向を示すが、計測断面中心に近いほど〈 $\Delta \sigma^{\text{PI}}$ 〉の値は 小さい。攪拌進行させるほど CB 粒子の LiCoO, 粒子間へ の付着が起こるが、攪拌速度ωが速いとき、CB 粒子の LiCoO2 粒子間への付着状況が同心円状に異なることがわ かる。特に Areal における $\langle \Delta \sigma^{\text{PI}} \rangle$ は小さい。Fig. 9 (b) の再構成画像から, 攪拌速度 700 rpm においては計測断 面外周部に粒子が集中してしまっていることが示唆され, LiCoO, 粒子界面における CB の付着が計測断面中心部で 起こりにくくなったと推測される。そのため、攪拌速度 700 rpm においては計測断面中心部でのΔσ^{PI}の変化があま り見られていないと考えられる。ω = 700 rpm における $\langle \Delta \sigma^{SO} \rangle$ は、 $30 \le t \le 60$ にかけて減少し、t = 120 s で増加 する傾向を見せた。その後,一度減少傾向を示すが, t= 1200 s ではもっとも大きな値をとる。 $\langle \Delta \sigma^{\rm PI} \rangle$ と $\langle \Delta \sigma^{\rm SO} \rangle$ とを比較しながら考察すると、t=60sでは、LiCoO,粒 子界面における CB の付着が顕著であることが $\langle \Delta \sigma^{\rm PI} \rangle$ から示唆されているため、CB-PVDF 凝集物の形成が少な くなり $\langle \Delta \sigma^{SO} \rangle$ が減少したと考えられる。t = 120 s にお



Mixing speed ω [rpm]



Fig. 10 Spatial mean conductivity in five areas

いては、CB-PVDF 凝集物の形成が起こったために、 〈 $\Delta \sigma^{SO}$ 〉が増加したと考えられる。 $t \ge 120$ sでは、大きい 攪拌速度 $\omega = 700$ rpm によるせん断力を受けて、CB-PVDF 凝集物が分散されて〈 $\Delta \sigma^{SO}$ 〉が一度漸減したと考えられ るが、t = 1200 sまで攪拌を続けると〈 $\Delta \sigma^{PI}$ 〉と〈 $\Delta \sigma^{SO}$ 〉 がともに増加しており、計測断面における CB 量が多く なったと考えられる。

5. 考 察

5.1 SEM による定性的評価

EEC-EIT で再構成された $\Delta \sigma^{PI}$ および $\Delta \sigma^{SO}$ の評価のため,SEM 画像との比較を行った。Fig. 11 右上にSEM 用サンプルの採取位置を示す。SEM 用サンプルは、Pt. 1 (1-2 電極間),Pt. 2 (6-7 電極寄り),および Pt. 3 (断面中心)の3点で,攪拌時間 t = 30 s, 60 s, 120 s, 120 s でそれぞれ採取し、自然乾燥させてからSEM で観察した。Fig. 11 は,SEM 画像を ImageJ で二値化処理し、LiCoO₂ が白色で、CB および PVDF を赤色で示した。攪拌時間tが大きくなるにつれて、白色で示される LiCoO₂ 粒子間に赤色で示される CB が広域的に付着していくことにより、LiCoO₂ 粒子間の微小な隙間にCB 粒子が位置

していく様子が観察され, EEC-EIT の結果と定性的に比 較された。Fig. 11 (a) Pt. 2 と Fig. 11 (b) Pt. 2 を比べると, $\omega = 200 \text{ rpm}$ の場合はtの増加に伴い SEM 画像中における LiCoO₂ 粒子の占める面積が多くなっているが, $\omega =$ 700 rpm の場合はtの増加に伴い SEM 画像中における LiCoO₂ 粒子の占める面積が少なくなっている。すなわち ω の増加により LiCoO₂ 粒子が計測断面中心部から離れや すくなると考えられるため, $\omega = 700 \text{ rpm}$ の場合は LiCoO₂ 粒子界面における CB の付着が計測断面中心部で 起こりにくくなり, $\omega = 200 \text{ rpm}$ のときより $\Delta \sigma^{\text{Pl}}$ が計測断 面中心部において小さかったと考えられる。

攪拌速度 ω = 200 rpm における Pt. 1 の SEM 画像をΔσ^{PI} およびΔσ^{SO}と定量的に比較するため, Fig. 12 に示すよう に Pt. 1 における導電率空間平均 $\langle \Delta \sigma^{PI} \rangle$ および $\langle \Delta \sigma^{SO} \rangle$ を算出した。このとき,直径 10 mm の円領域内の空間平 均をとった。

5.2 LiCoO₂ 粒子界面における CB 粒子付着の定量的 比較

SEM 画像から、LiCoO₂ 粒子界面における CB 粒子付着 状況を評価する指標を定量的に取得するために、以下の 手順で LiCoO₂ 平均粒子間距離*D*を算出した。

	Mixing time t [s]				
	30 s	60 s	120 s	1200 s	7 Pts.2 3
Pt.1					
Pt.2					
Pt.3					

(a)



Fig. 11 SEM images of three positions under (a) 200 rpm and (b) 700 rpm



Fig. 12 Overview of quantitative comparison between SEM image and reconstructed image



Mixing time t [s]

Fig. 13 Quantitative evaluation of LiCoO₂ particle interface state by comparison of local spatial average of LiCoO₂ particle interface conductivity $\langle \Delta \sigma^{\rm PI} \rangle$ and averaged distance between LiCoO₂ particles in SEM image \overline{D}

(1) SEM 画像における各 LiCoO₂ 粒子 $k = \{1, 2, ..., k, ..., K\}$ の重心座標 $X_k = [x_k, y_k]^T$ を取得する。

(2) ある粒子間距離

$$\Delta X_{kk'} = (x_{k'} - x_k)^2 + (y_{k'} - y_k)^2 \tag{7}$$

と定義する。ここで, k' = {1,2,...,k-1,k+1,...,K}とす る。ある粒子kとそのほかの粒子k'すべてとの粒子間距離 を算出し, その中でもっとも近い粒子間距離

$$\Delta X_k = \min \left\{ \Delta X_{k1}, \Delta X_{k2}, \dots, \Delta X_{kk-1}, \Delta X_{kk+1}, \dots, \Delta X_{kK} \right\}$$
(8)

をある粒子kに対する粒子間距離とする

 (3) (2)で算出した各粒子間距離⊿X_kから LiCoO₂ 平均粒 子間距離D

$$\overline{D} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^{K} \Delta X_k \tag{9}$$

を算出する。

LiCoO₂ 平均粒子間距離*D*が大きいときは,LiCoO₂粒子 界面に CB 粒子が充分に付着しておらず,LiCoO₂ 平均粒 子間距離*D*が小さいときは,LiCoO₂粒子界面における CB 粒子付着が広域的に起こっているといえる。

 $\omega = 200$ rpm, 1-2 電極間における, LiCoO₂ 粒子間距離 平均 \overline{D} と LiCoO₂ 粒子界面導電率の空間平均 $\langle \Delta \sigma^{PI} \rangle$ を比 較した図を **Fig. 13** に示す。LiCoO₂ 粒子間距離平均 \overline{D} は, 攪拌時間 $t \le 120$ s まで減少傾向を示すが, t = 1200 s では 漸増した。一方 $\langle \Delta \sigma^{PI} \rangle$ は, tが大きくなるにつれて単調 に増加する傾向を示した。 \overline{D} の減少, すなわち LiCoO₂ 粒 子界面における充分な CB 粒子付着の進行により,おお むね $\langle \Delta \sigma^{PI} \rangle$ が増加する傾向を示すが, t = 1200 s におい ては, CB 粒子付着状況が悪くなったにもかかわらず $\langle \Delta \sigma^{PI} \rangle$ が増加した。ある程度広域的な CB 粒子付着状況 を保ったまま LiCoO₂ 粒子界面における CB-PVDF 凝集物 の層が大きくなったことにより, \overline{D} の上昇と $\langle \Delta \sigma^{PI} \rangle$ の 上昇が同時に起こったと考えられる。



Fig. 14 SEM image divided into eight area



Fig. 15 Quantitative evaluation of aggregation state by comparison of local spatial average of CB particle dispersion conductivity $\langle \Delta \sigma^{SO} \rangle$ and standard deviation of CB-PVDF area in SEM image S

5.3 CB 粒子凝集状況の定量的比較

SEM 画像から, CB-PVDF 凝集物形成を評価する指標 を定量的に取得するために,次に示す手順で画像解析を 行った。

- 二値化した SEM 画像を 8 つの領域に分割し(Fig. 14), CB-PVDF 凝集物の領域面積A_{CB}を各領域で算 出する。
- (2) (1)で求めたA_{CB}から8つの領域でのばらつきを標準 偏差Sとして求める。

SEM 画像内で CB-PVDF 凝集物形成が見られるとき, 標準偏差 *S* の値は大きくなる。

 $\omega = 200$ rpm, Pts. 1 における標準偏差 S と NMP-PVDF 溶液導電率の空間平均 $\langle \Delta \sigma^{SO} \rangle$ を比較した図を Fig. 15 に 示す。攪拌時間 30 s から 120 s にかけて, S の値は減少 傾向を示し $\langle \Delta \sigma^{SO} \rangle$ の値は増加傾向を示したが, 攪拌時 間 1200 s においては S の値は増加し $\langle \Delta \sigma^{SO} \rangle$ の値は減少 した。S の値が小さくなる, すなわち CB-PVDF 凝集物の 凝集が少なくなると $\langle \Delta \sigma^{SO} \rangle$ の値が大きくなるという結 果であり, 粒子界面を避けた導電経路の導電性向上は CB-PVDF 凝集物が局所的に形成されるだけでは引き起こ されないことが示唆された。

6. 結 言

本研究では EEC-EIT 法をリチウムイオン二次電池の正 極スラリーの可視化計測に適用した。直径 50 mm の円筒 容器内部における正極スラリー攪拌部付近を計測断面と して, LiCoO₂ 粒子界面の導電率変化分布Δσ^{PI}と NMP-PVDF 溶液の導電率変化分布Δσ^{SO}の再構成画像からスラ リー内部構造を多角的に議論した。以下の知見が得ら れた。

(1) 攪拌速度 200 rpm においては、 $\Delta \sigma^{\text{Pl}}$ から LiCoO₂ 粒 子界面における CB の付着が計測断面中心部から始まり 攪拌進行とともに計測断面外周部にかけて起きることが 示唆され、 $\Delta \sigma^{\text{SO}}$ から計測断面中心部における CB-PVDF 凝集物が多くなることが示唆された。攪拌速度 700 rpm においては、 $\Delta \sigma^{\text{Pl}}$ から LiCoO₂ 粒子界面における CB の付 着が計測断面外周部から始まり攪拌進行とともに計測断 面中心部にかけて起きることが示唆され,Δσ^{SO}から計測 断面外周部において CB-PVDF 凝集物が形成されるとこ ろがまばらに現れることが示唆された。

(2) SEM 画像から攪拌時間tが大きくなるにつれて, LiCoO₂粒子間に CB が広域的に付着していく様子が観察 され、 $\Delta \sigma^{\text{Pl}} \delta t$ の増加に伴い全体的に上昇していく結果と 定性的に一致した。また、SEM 画像の解析により、 LiCoO₂粒子界面における CB 付着の指標となる LiCoO₂ 平均粒子間距離 \overline{D} , CB-PVDF 凝集物の形成を示す指標と なる標準偏差Sを算出し、 $\Delta \sigma^{\text{Pl}} \delta t$ 式 $\Delta \sigma^{\text{SO}}$ と比較を行っ た。 $\Delta \sigma^{\text{Pl}}$ の上昇に対して、 \overline{D} は減少傾向を示し、LiCoO₂ 粒子界面における CB の付着によりLiCoO₂粒子間距離が 全体的に縮まることが示唆された。 $\Delta \sigma^{\text{SO}}$ の上昇に対し て、Sは減少傾向を示し、粒子界面を避けた導電経路の 導電性向上は CB-PVDF 凝集物が局所的に形成されるだ けでは引き起こされないことが示唆された。

Nomenclature

$A_{\rm CB}$: CB-PVDF area in SEM image	$[\mu m^2]$	Ζ	: complex impedance	$[\Omega]$
\overline{D}	: averaged distance between LiCoO ₂ particles	[µm]	Z'	: resistance of impedance spectra	$[\Omega]$
f	: applied frequency	[Hz]	Z''	: reactance of impedance spectra	$[\Omega]$
I _{in}	: applied constant current	[mA]	α	: material	[-]
i	: elements of Electrical Equivalent Circuit	[-]	$\Delta \boldsymbol{R}^{i}$: normalized resistance element of Elec	trical
J	: jacovian matrix	[-]		Equivalent Circuit	[-]
j	: imaginary number	[-]	$\Delta \sigma^i$: differential conductivity distribution reconstr	ucted
Κ	: the number of LiCoO ₂ particle in SEM image	[-]		by EEC-EIT	[-]
k	: LiCoO ₂ particle in SEM image	[-]	$\langle \Delta \pmb{\sigma}^i angle$: spatial average conductivity	[-]
k'	: $LiCoO_2$ particle other k	[-]	$\langle \widetilde{\Delta \pmb{\sigma}^i} angle$: local spatial average conductivity	[-]
L	: the number of measuring frequency point	[-]	δ	: difference in Eq. (2)	$[\Omega]$
l	: measuring frequency point	[-]	λ	: hyper parameter	[-]
М	: the number of measurement pattern	[-]	ω	: mixing speed	[rpm]
т	: measurement pattern of electrode pair	[-]			
m_{α}	: mass of material	[kg]	Subscri	pt	
Ν	: the number of mesh	[-]	CT	: charge transfer	
\boldsymbol{R}^i	: resistance element of Electrical Equivalent C	Circuit	DL	: electrical double layer	
	-	[Ω]	EEC	: Electrical Equivalent Circuit	
t	: mixing time	[s]	EIT	: Electrical Impedance Tomography	
t_0	: initial condition	[s]	exp	: experiment	
S	: standard deviation of CB-PVDF area in	SEM	PI	: particle interface	
	image	[µm ²]	SO	: NMP-PVDF solution	
	÷				

References

- A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, Conveying advanced li-ion battery materials into practice the impact of electrode slurry preparation skills, Adv. Energy Mater. 6 (2016) 1600655.
- [2] Z. Wang, T. Zhao, M. Takei, Morphological structure characterizations in lithium-ion battery (LIB) slurry under shear rotational conditions by on-line dynamic electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) A2268–A2276.
- [3] K. A. Seid, J. C. Badot, O. Dubrunfaut, M. T. Caldes, N. Stephant, L. Gautier, D. Guyomard, B. Lestriez, Multiscale electronic transport in Li_{1+x}Ni_{1/3-u}Co_{1/3-v}Mn_{1/3-w}O₂: A broad-

band dielectric study from 40 Hz to 10 GHz Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 19790.

- [4] Z. Wang, T. Zhao, J. Yao, Y. Kishikawa, M. Takei, Evaluation of the electrochemical characterizations of lithium-ion battery (LIB) slurry with 10-parameter electrical equivalent circuit (EEC), J. Electrochem. Soc. 164 (2017) A8–A17.
- [5] T. Yamada, S. Yamashiro, M. Sasaki, S. Araki, A study on equivalent circuit model of high-power density electric double layer capacitor, IEEJ Trans. PE 123 (2003).
- [6] T. Karatsu, Z. L. Wang, T. Zhao, D. Kawashima, M. Takei, Dynamic fields visualization of carbon-black (CB) volume

fraction distribution in lithium-ion battery (LIB) cathode slurry by electrical resistance tomography (ERT), J. Soc. Powder Technol., Japan 58 (2021) 119–126.

- [7] N. Ikeno, D. Kawashima, Y. A. K. Prayitno, M. Takei, Insitu 4D evaluation of carbon-black volume fraction in stirring process of secondary battery cathode material slurry by multi-layered electrical resistance tomography (mIERT), J. Soc. Powder Technol., Japan 60 (2023) 126–136.
- [8] E. Malone, G. S. Santos, D. Holder, S. Arridge, Multifrequency electrical impedance tomography using spectral constraints, IEEE. Trans. Med. Imaging 33 (2014) 340–350.
- [9] X. Y. Ke, W. Hou, Q. Huang, X. Hou, X. Y. Bao, W. X. Kong, C. X. Li, Y. Q. Qiu, S. Y. Hu, L. H. Dong, L. H. Advances in electrical impedance tomography-based brain imaging, Mil. Med. Res. 9 (2022).
- [10] K. He, K. Zhao, Dielectric analysis of a nanoscale particle in an aqueous solution of low electrolyte concentration, Langmuir 21 (2005) 11878.

- [11] Y. Zhao, M. Wang, Experimental study on dielectric relaxation of SiO₂ nano-particle suspensions for developing a particle characterization method based on electrical impedance spectroscopy, Powder Technol. 281 (2015) 200.
- [12] C. G. Laberge, A. Adler, Direct EIT Jacobian calculations for conductivity change and electrode movement, Physiol Meas. 29 (2008) S89–S99.
- [13] M. Vauhkonen, D. Vadasz, J. P. Kaipio, E. Somersalo, P. A. Karjalainen, Tikhonov regularization and prior information in electrical impedance tomography, IEEE Trans. Med. Imaging 17 (1998) 285–293.
- [14] Z. Mimouni, H. Chehouani, Low-frequency dielectric relaxation of large colloidal particles in suspension, Colloid J. 69 (2007) 765.
- [15] W. Bauer, D. Nötzel, Rheological properties and stability of NMP based cathode slurries for lithium ion batteries, Ceram. Int. 40 (2014) 4591–4598.