

ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の 交流インピーダンス法の提案ー2

(株)クオルテック ○中島 稔
滋賀県工業技術総合センター 山本 典央、田中 喜樹

1. 背景 測定治具・新型DCブロック他
2. 実験① 市販全固体電池への適用
3. 実験② 市販コイン電池への適用
4. 課題とその解決のための予備実験
5. まとめ



この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託および助成事業の結果得られたものです。

ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

1. 背景 高周波数帯域での測定が不可避の固体電解質の交流インピーダンス測定に影響を及ぼす要因調査

常用測定範囲; 10mHz~100MHz、温度・ガス雰囲気制御可能な測定システムが必要!

- **測定器** 低周波数用; Solartron1260A 高周波数用; Keysight E4990A(4294A)
 ※測定したい周波数帯域(例; 10mHz~100MHz)を網羅し、高精度の測定器が望ましい。
 ※校正・補正の出来具合がデータ精度を左右する(Keysight製品など) 第56回電池討論会2F01(2015)、第57回電池討論会3G18(2016)

《実態》ポテンショスタットにFRA(周波数応答解析装置)機能を付加した **一体型** の使用例が多数...

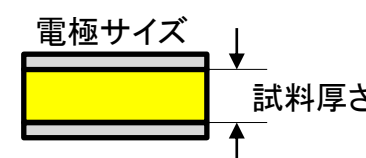
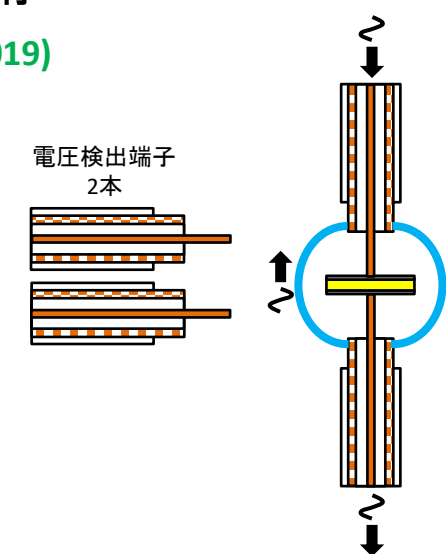
→ 高周波数帯域(>1MHz)の測定には、インピーダンスアナライザ **専用機** を使うべき。 第62回電池討論会3E20(2021)

- **同軸ケーブルアセンブリ(両端は同軸コネクタ付)** ケーブル長は**短く、1mでも長すぎる**。
 ※恒温槽・電気炉などをご使用の方は注意が必要! 耐熱同軸ケーブルアセンブリの活用
 第57回電池討論会3G18(2016)、第60回電池討論会3F07(2019)

- **測定治具** **帰還電流経路**を被測定物(試料)近傍に適正に確保 第60回電池討論会3F07(2019)
 ※ガス雰囲気および温度制御のため、適正な確保が困難になる場合あり。

- **測定条件** 掃引速度は遅く(高精度測定)、測定点毎に積算、電圧・電流レンジ、....
※測定時間と測定精度はトレードオフの関係

- **電極付き試料** 特に、高伝導材料では「より厚く、余白なし電極」
 第61回電池討論会2E16(2020)



ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

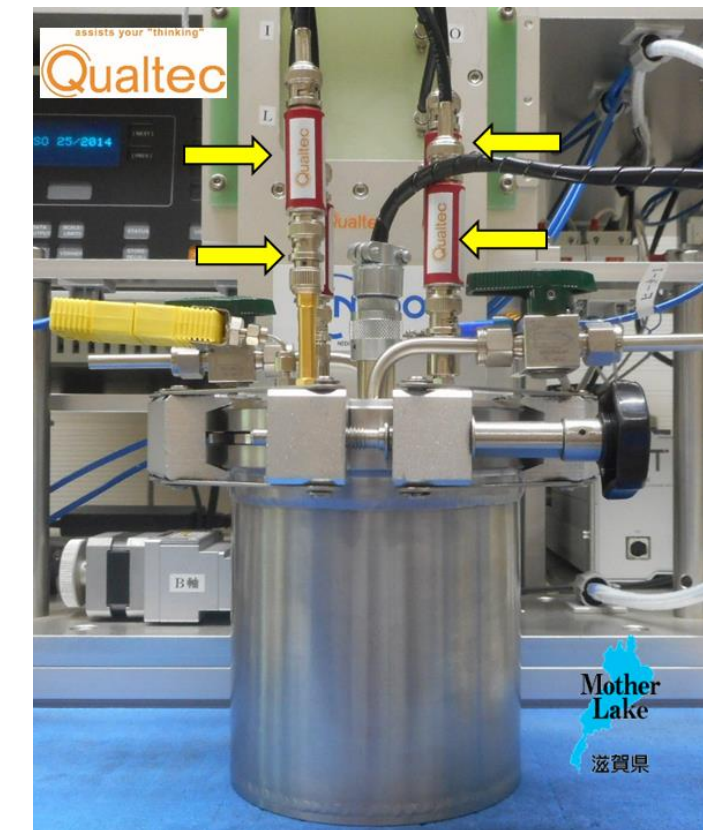
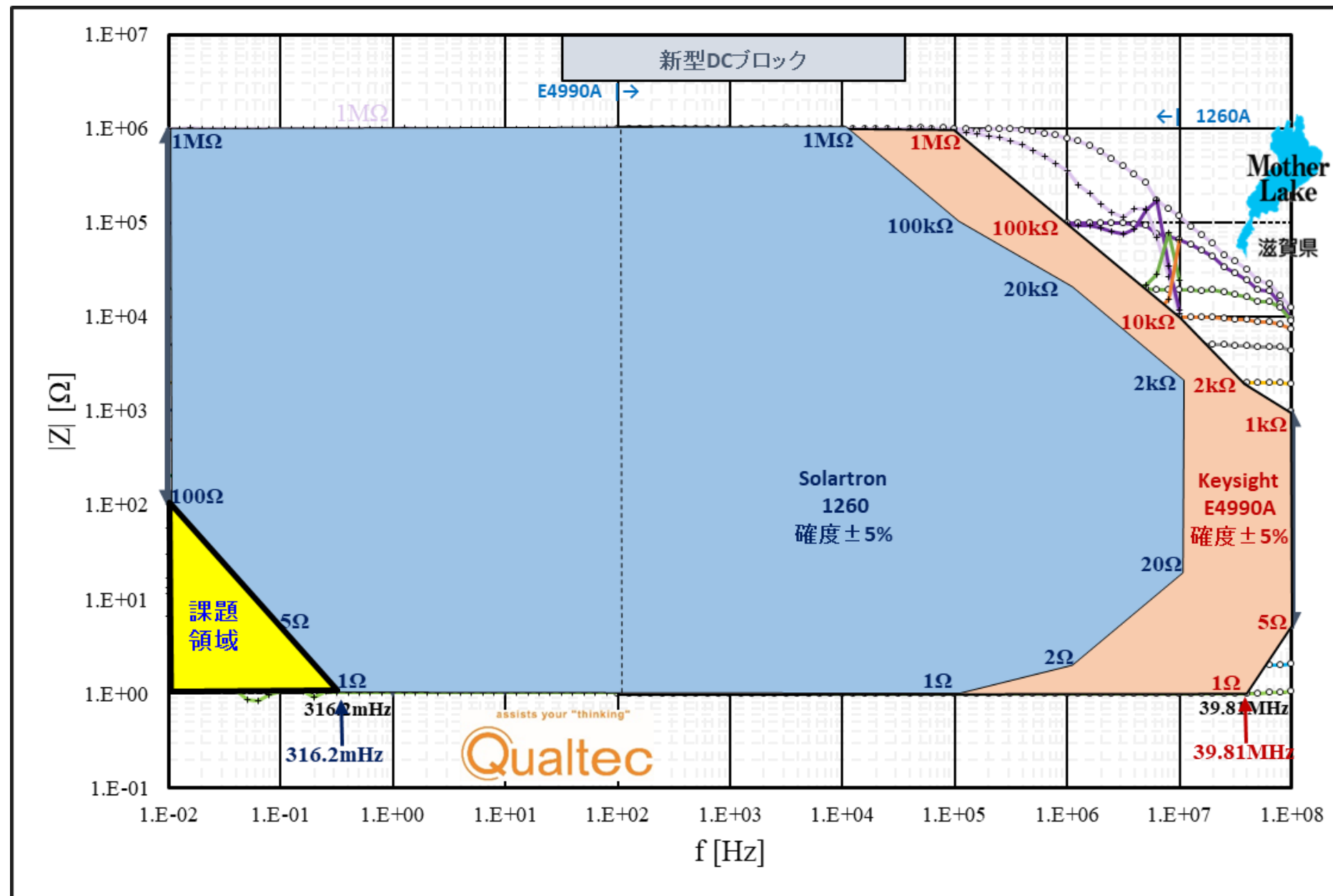
1. 背景

●測定器

Q; インピーダンスアナライザ専用機では、起電力を有する電池の測定ができないのでは？

A; **新型DCブロック**を使用すれば可能！

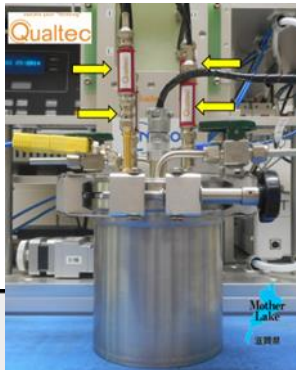
第63回電池討論会3C17(2023)



ポテンショスタットを使用しない実電池(LiB等)の交流インピーダンス法の提案-2

1. 背景

第63回電池討論会3C17(2023)



コイン型リチウム電池(1次電池) 市販品CR1632(Li/有機電解液/MnO₂)

【市販品CR1632】

used 自家用車のリモコンキーで使用済み

new usedと同一メーカー・同一型番品の新品

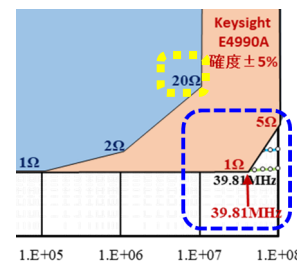
【測定条件】 すべて25°C、10点/桁

KeysightE4990A 10mV, 100MHz→100Hz

Solartron1260A 10mV ; 10MHz→1Hz

100mV ; 794.3mHz→10mHz

※測定系安定化措置を施す。

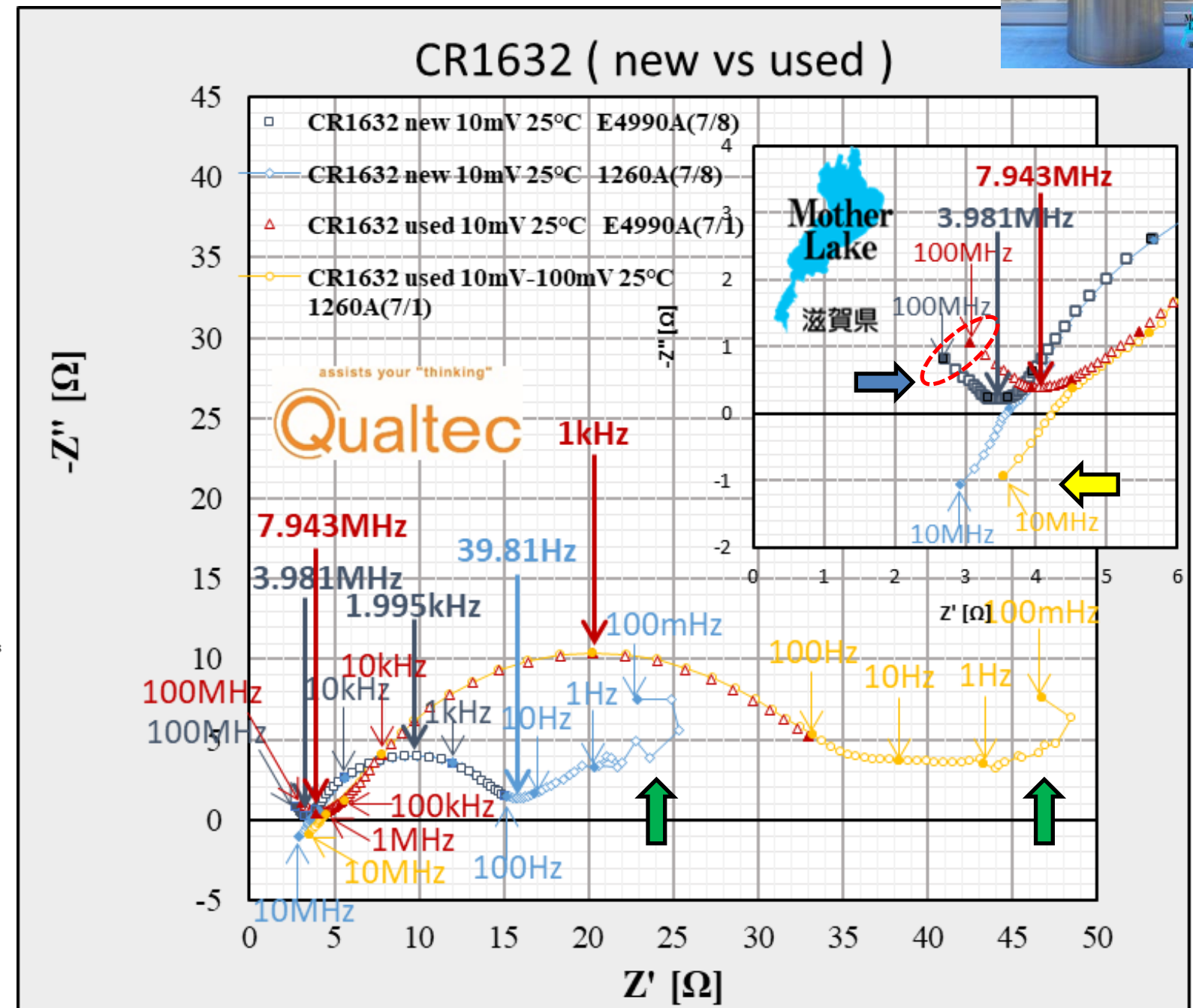


【結果】

- ・usedは全体的にインピーダンスが大きい。
- ・10MHz付近を底に100MHzに向かって周波数応答が存在。
- ・100MHzの測定データは正しくない。《理由》 $|Z| < 5\Omega$
- ・100mHzに近づくほどデータが乱れる。《理由》AC電圧不足

★★注意！ 10MHz付近のSolartron1260A のデータ★★

インダクタンス側にあるのは同軸ケーブルが原因ではなく、 $|Z| < 20\Omega$ のため位相がインダクタンス側にずれている。



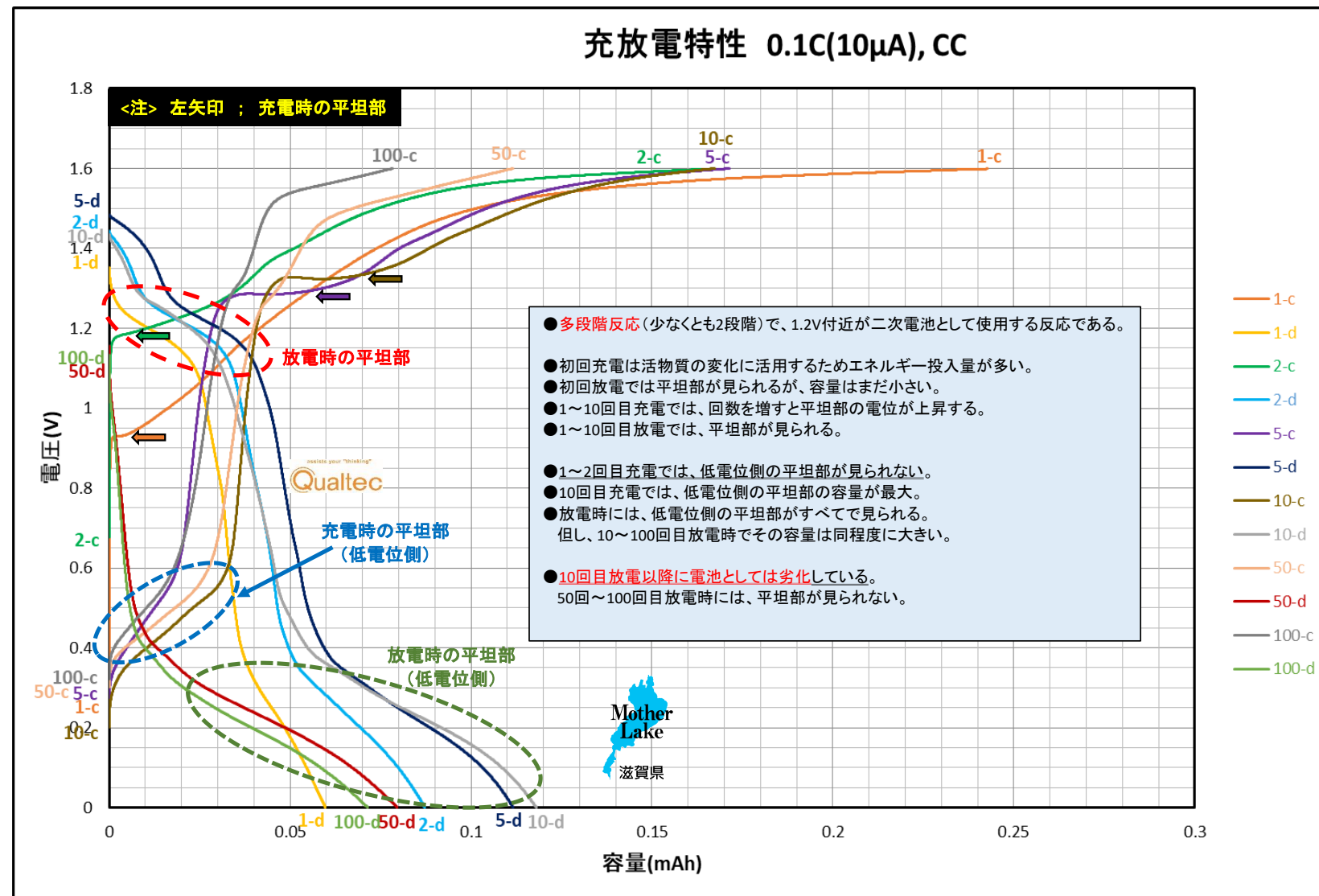
ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

2. 実験① 市販全固体電池への適用

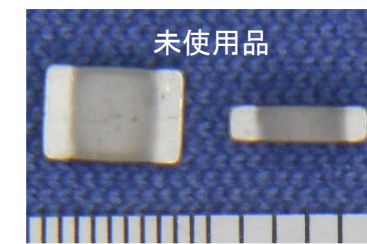
《新型DCブロックの応用事例》

0V→1.6V(1回目)→0V*(1回目)→1.6V(2回目)→……→1.6V(100回目)→0V*100回目)

*電池構成物の変化を早く見るため完全放電した。

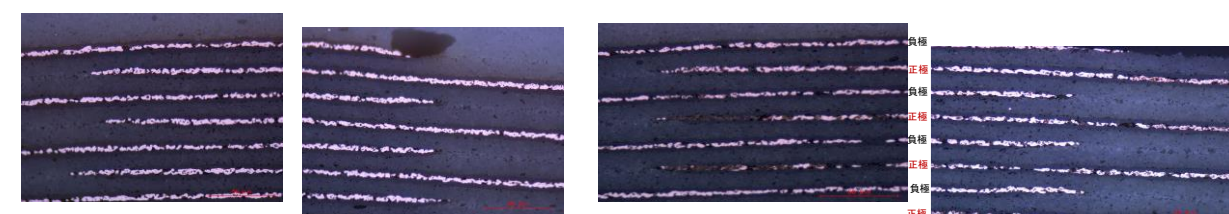
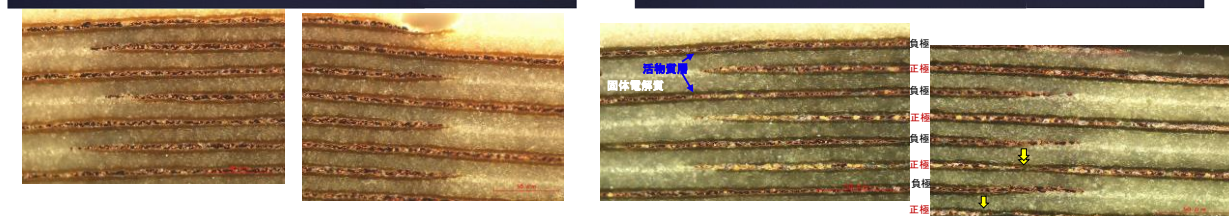
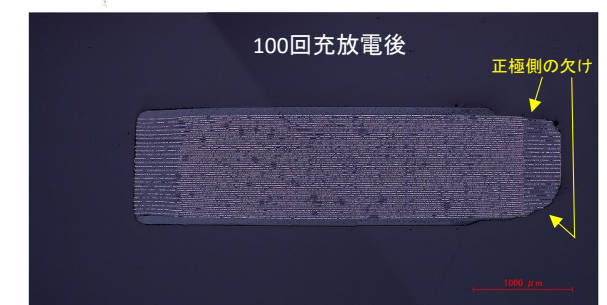
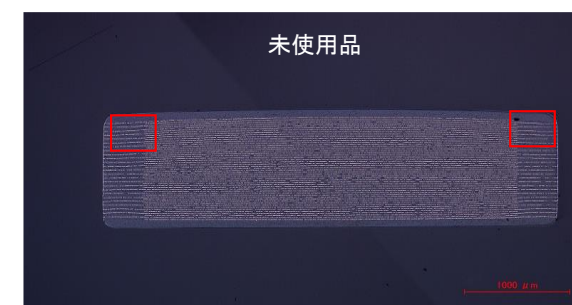
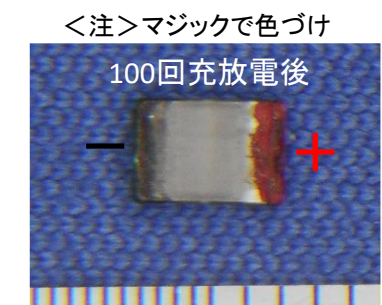
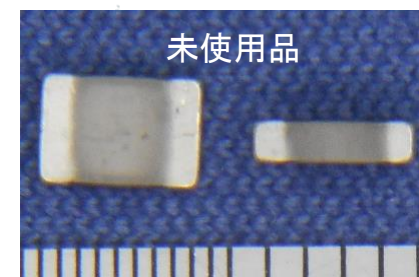


公称電位1.5V、W3.0L4.4H1.1



無極性電極	Cu	25層積層
集電体	酸化物系	
活物質	酸化物系	
固体電解質	酸化物系	
集電体	Cu	

※特許・公開報道からの推測



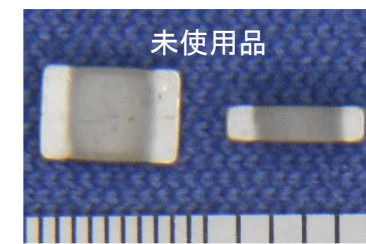
ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

2. 実験① 市販全固体電池への適用

《新型DCブロックの応用事例》

100MHz~10mHz、10mV~100mV、25°C
10点/桁

公称電位1.5V、W3.0L4.4H1.1



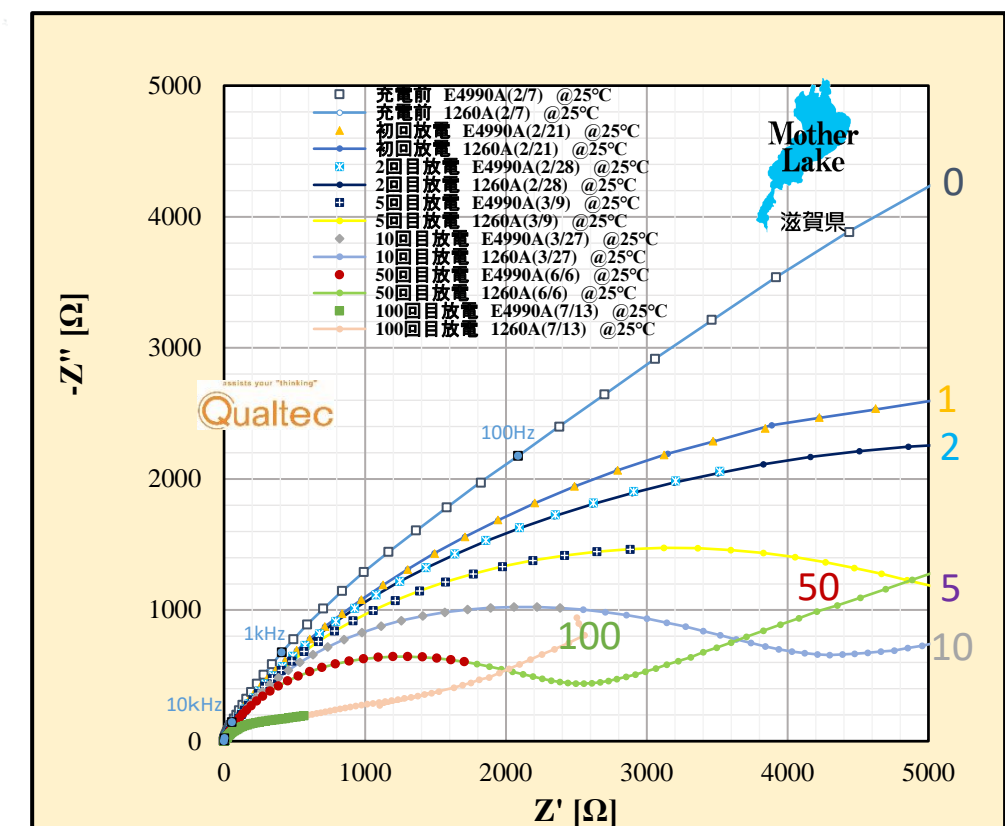
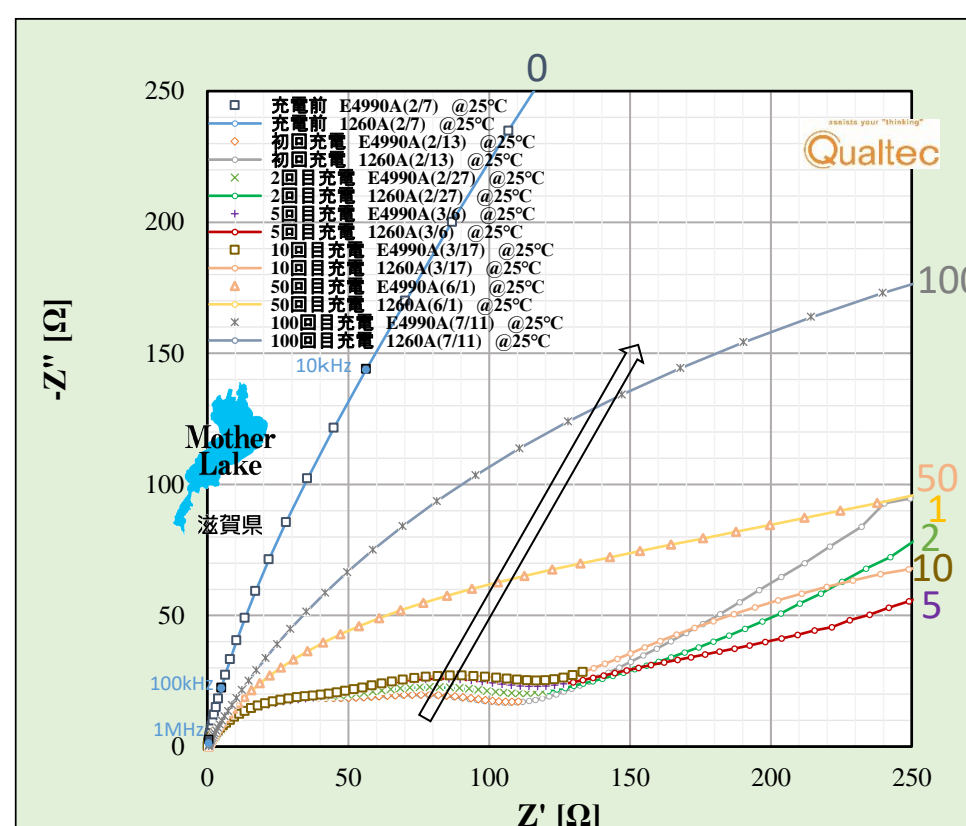
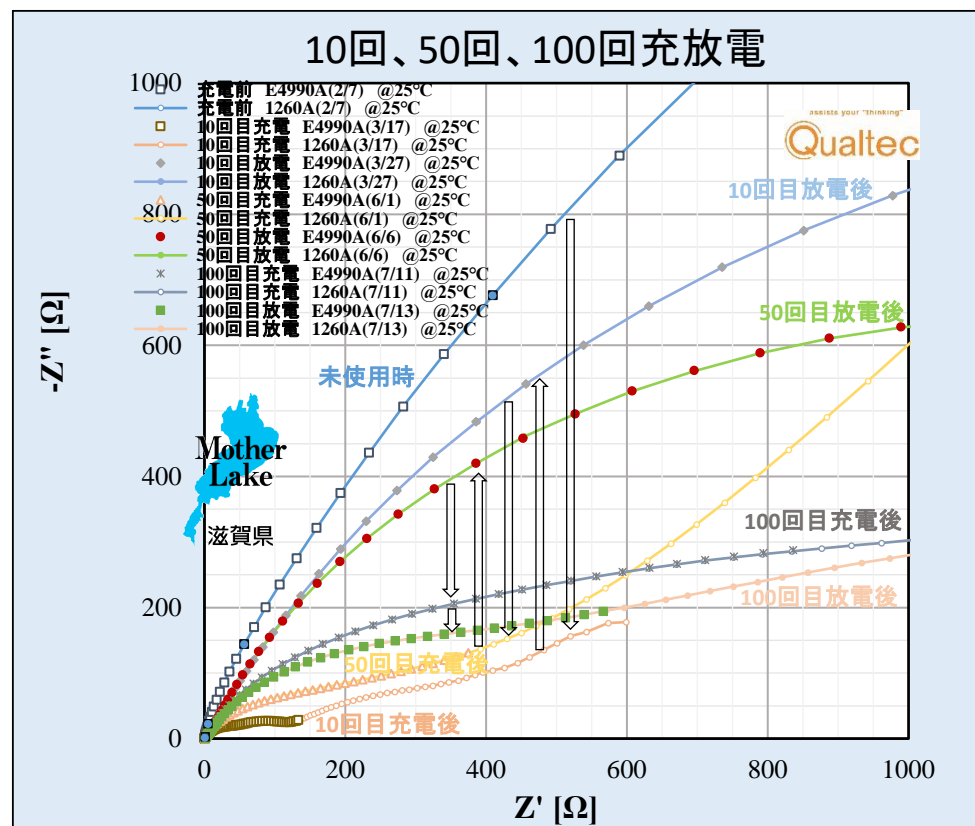
集電体	Cu
活物質	酸化物系
固体電解質	酸化物系
活物質	酸化物系
集電体	Cu

25層積層

※特許・公開報道からの推測

充電時

放電時



充電 → インピーダンス小
 放電 → インピーダンス大
 充放電繰り返し → 差が小さく

活物質が充電回数とともに高インピーダンス化?

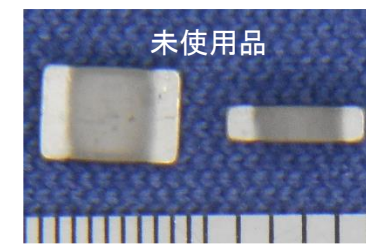
ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

2. 実験① 市販全固体電池への適用

《新型DCブロックの応用事例》

100MHz付近のデータ

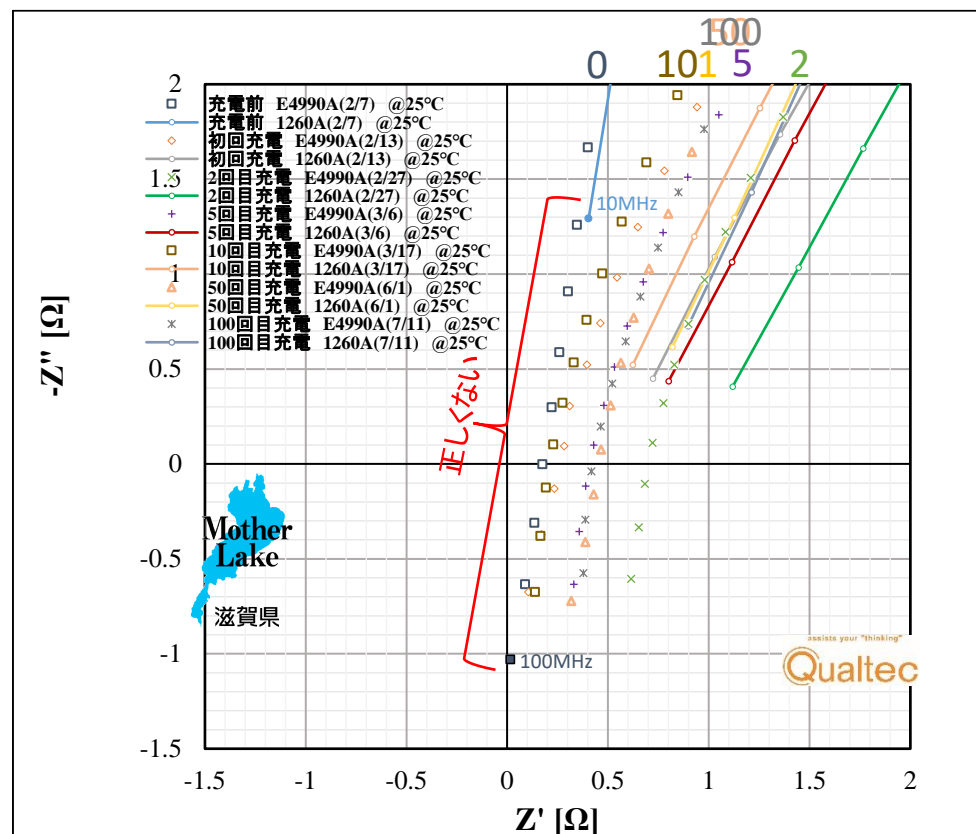
公称電位1.5V、W3.0L4.4H1.1



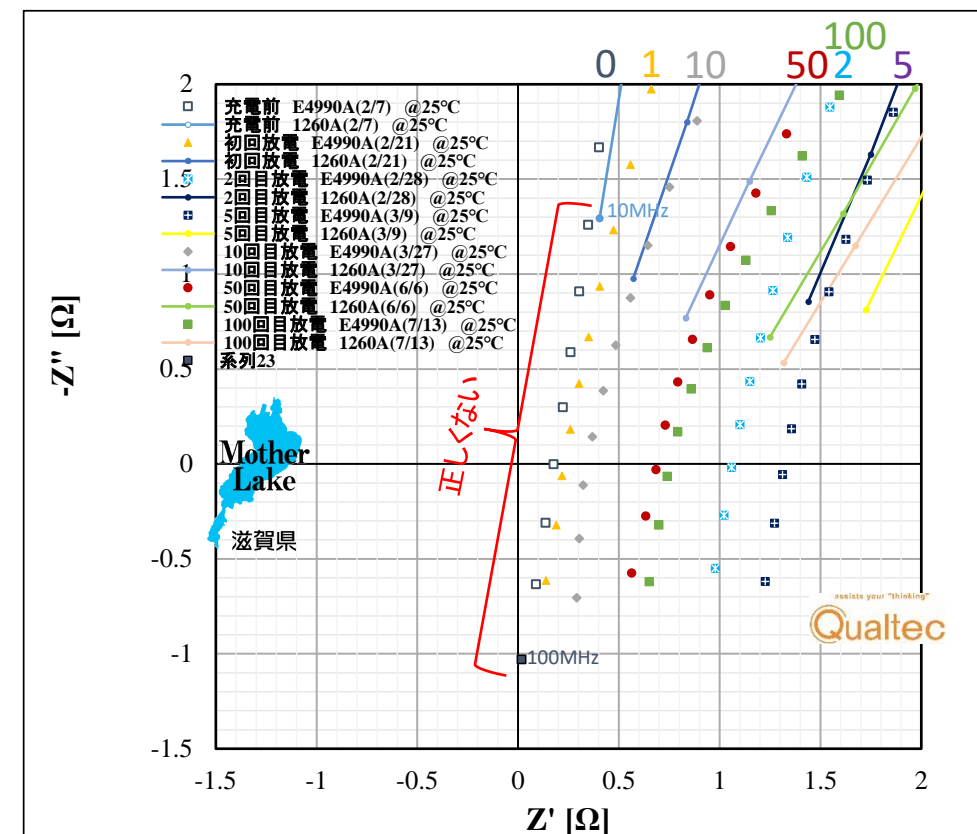
集電体	Cu	25層積層
活物質	酸化物系	
固体電解質	酸化物系	
活物質	酸化物系	
集電体	Cu	

※特許・公開報道からの推測

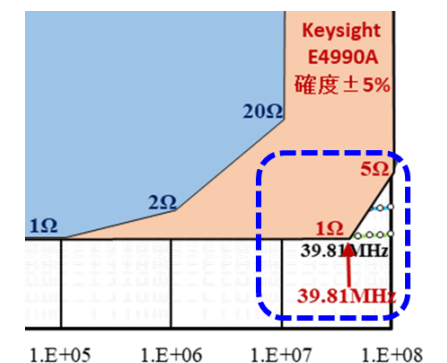
充電時



放電時



- 100MHz付近のインピーダンス値は小さすぎ($\ll 5\Omega$)、位相がインダクタンス側にずれる。
<注>同軸ケーブルが原因ではない。グラフの範囲内では、1260Aの場合には位相はすべてインダクタンス側に外れる。
- 放電時の方がデータのバラツキが大きい。原因は不明...



ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

3. 実験② 市販コイン電池への適用

《新型DCブロックの応用事例》 LIR2032(海外メーカー製)

公称電位; 3.6V
二次電池

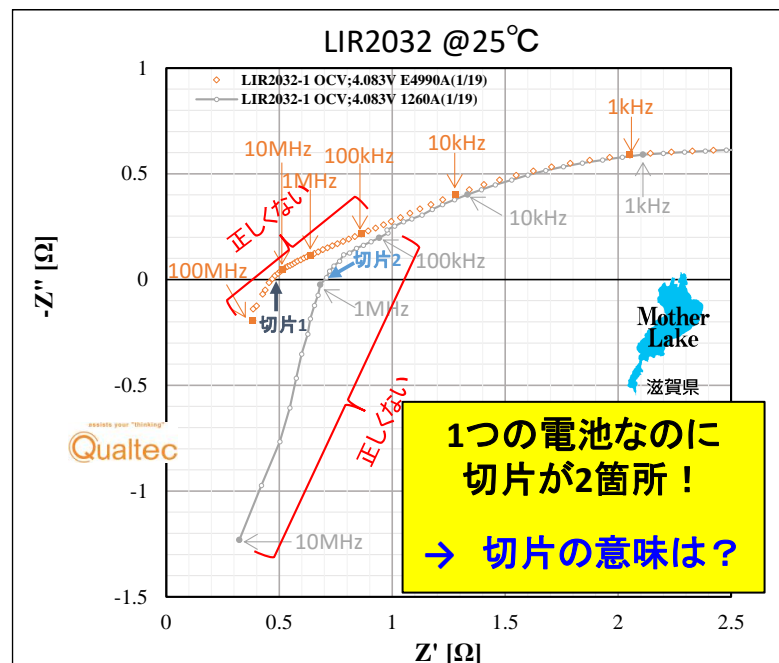
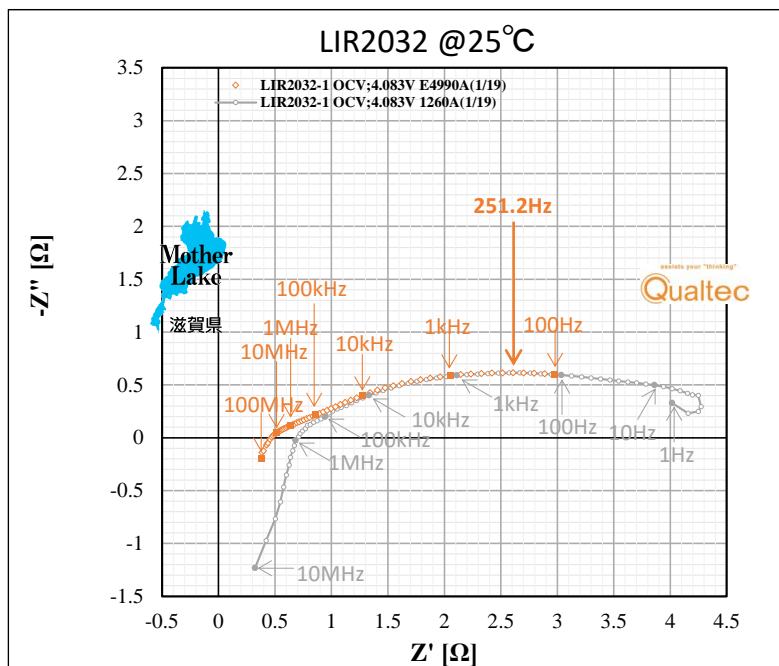


炭素系/Cu系/有機電解液/Al系/三元系

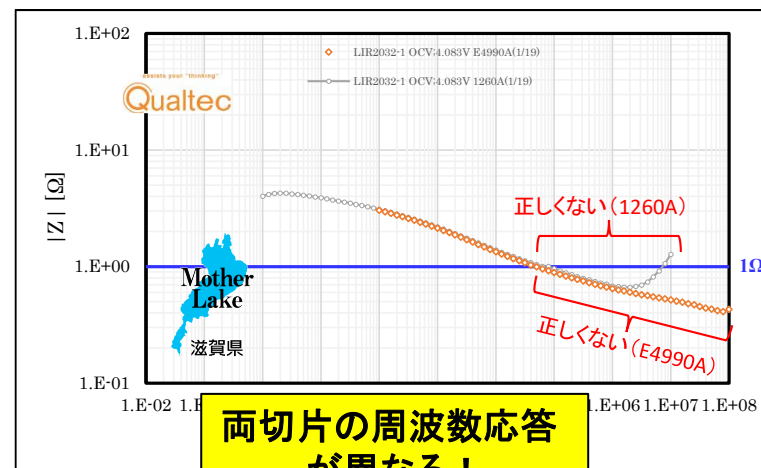
- ・ステンレス製コインケース
- ・バネなし
- ・正極、セパレータ、負極を重ね合わせて幾重にも畳みこんでいる(巻回的一种)。

★★ 時々耳にする話 ★★ 本当???

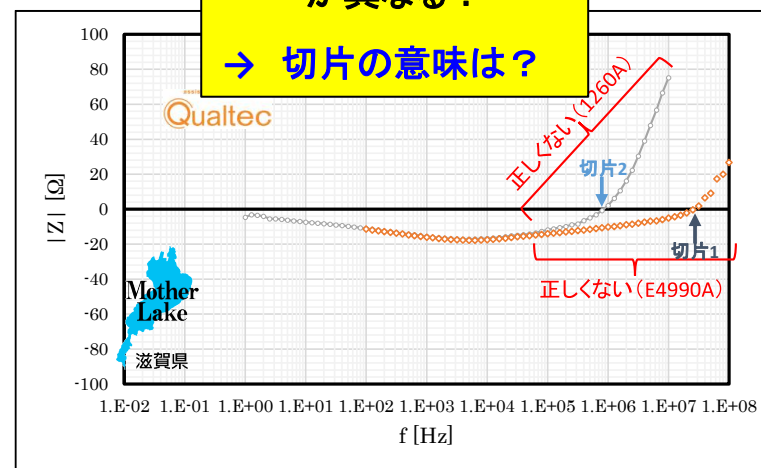
- ・コイン電池には**バネが入っている**ので、正しく測定できない....。
- ・**巻回型電池は経路が長い**ので**インダクタンス成分が存在する**....。
- ・Nyquist線図の**実軸の交点(切片)**の**左側が電解液成分**....。



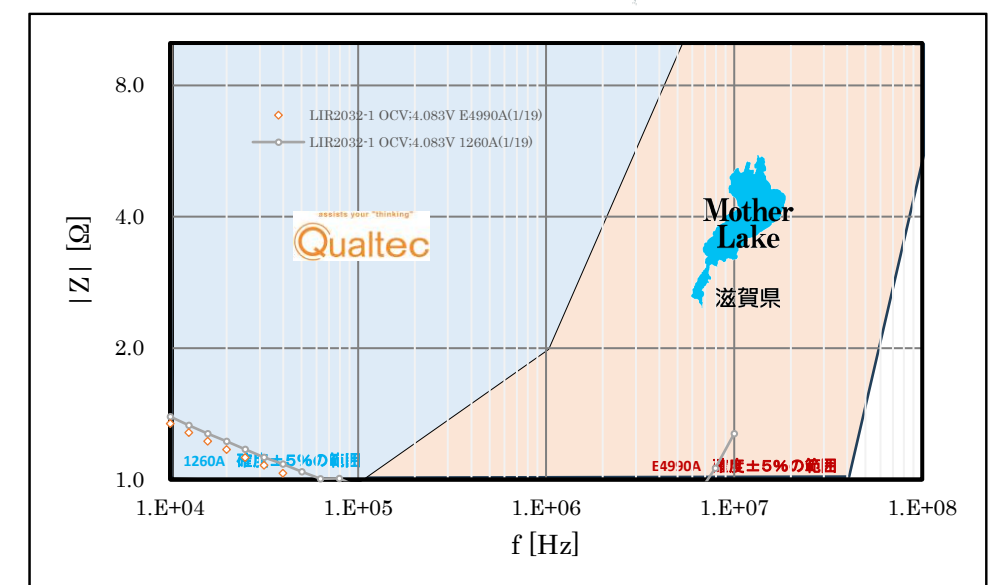
1つの電池なのに
切片が2箇所!
→ 切片の意味は?



両切片の周波数応答
が異なる!
→ 切片の意味は?



【確度マップ】 $\geq 10\text{kHz}$, $1\Omega \sim 10\Omega$



インピーダンス値が小さいため、位相がインダクタンス側に外れる!

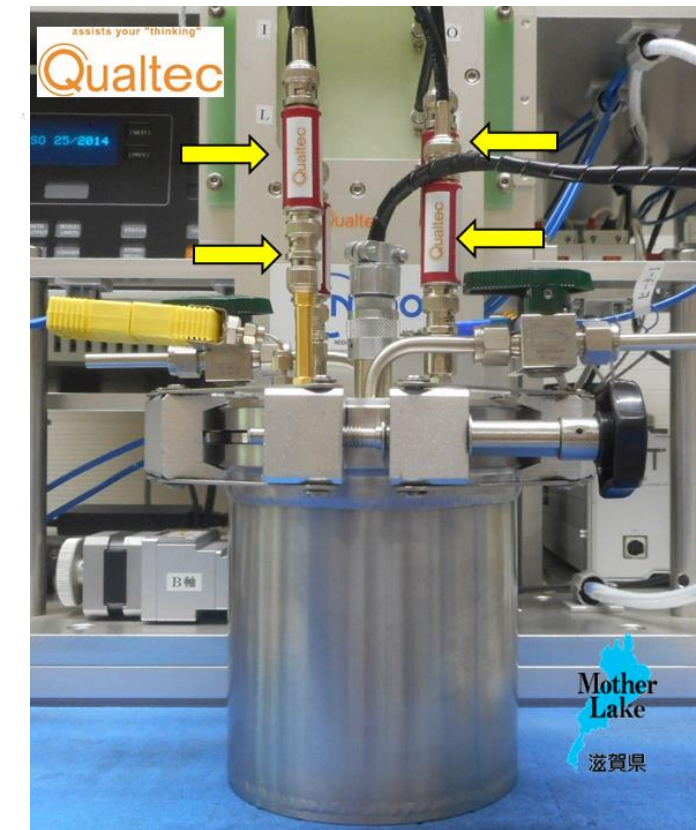
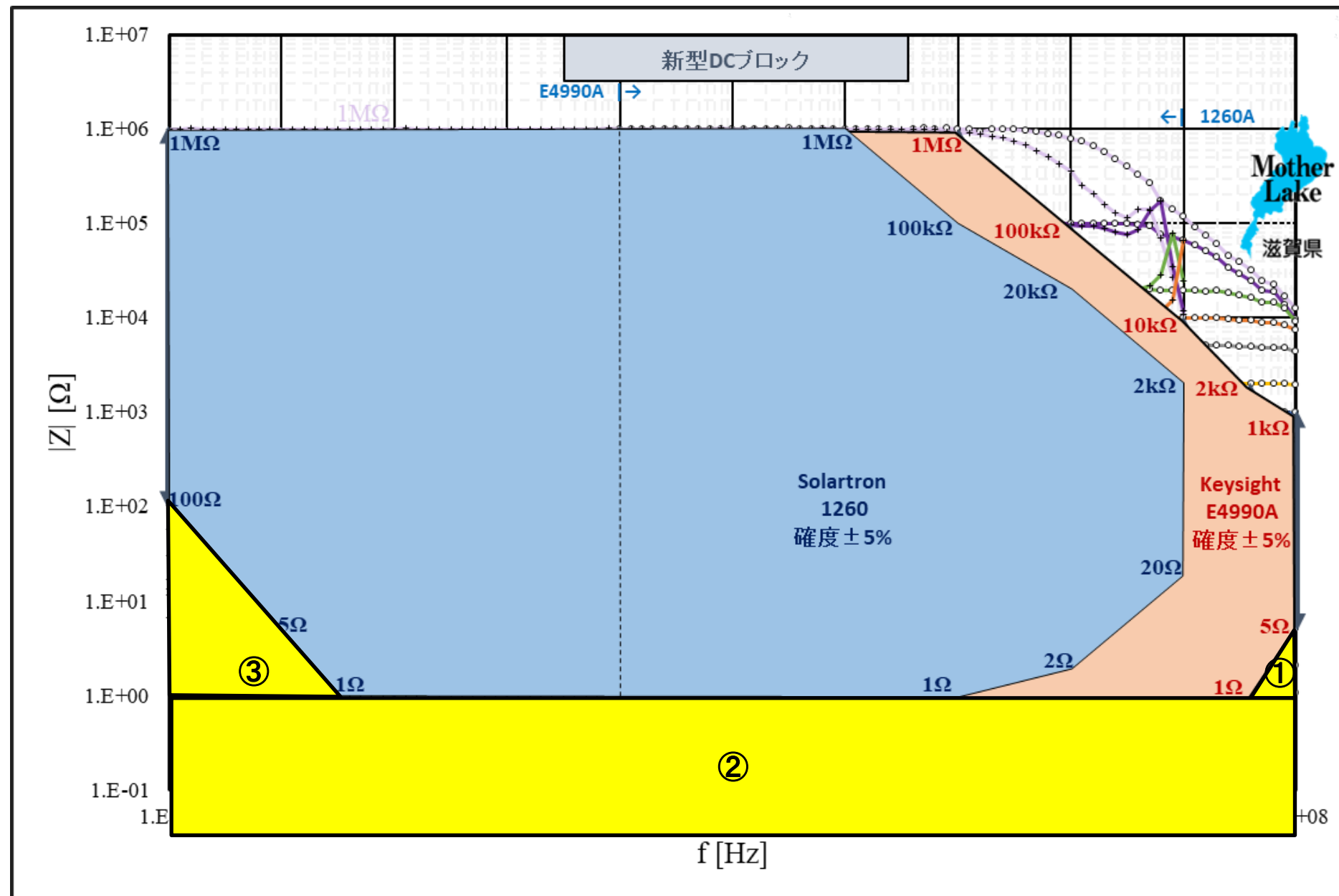
<1Ωの確度マップも必要!

ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

4. 課題とその解決のための予備実験

交流インピーダンス測定システムは固体電解質評価用に開発し、**1Ω単位**で正しく測定できれば良かった...
しかし、昨年電池の測定も可能となったことで事情が変わった。

《新型DCブロックを用いた測定の課題》



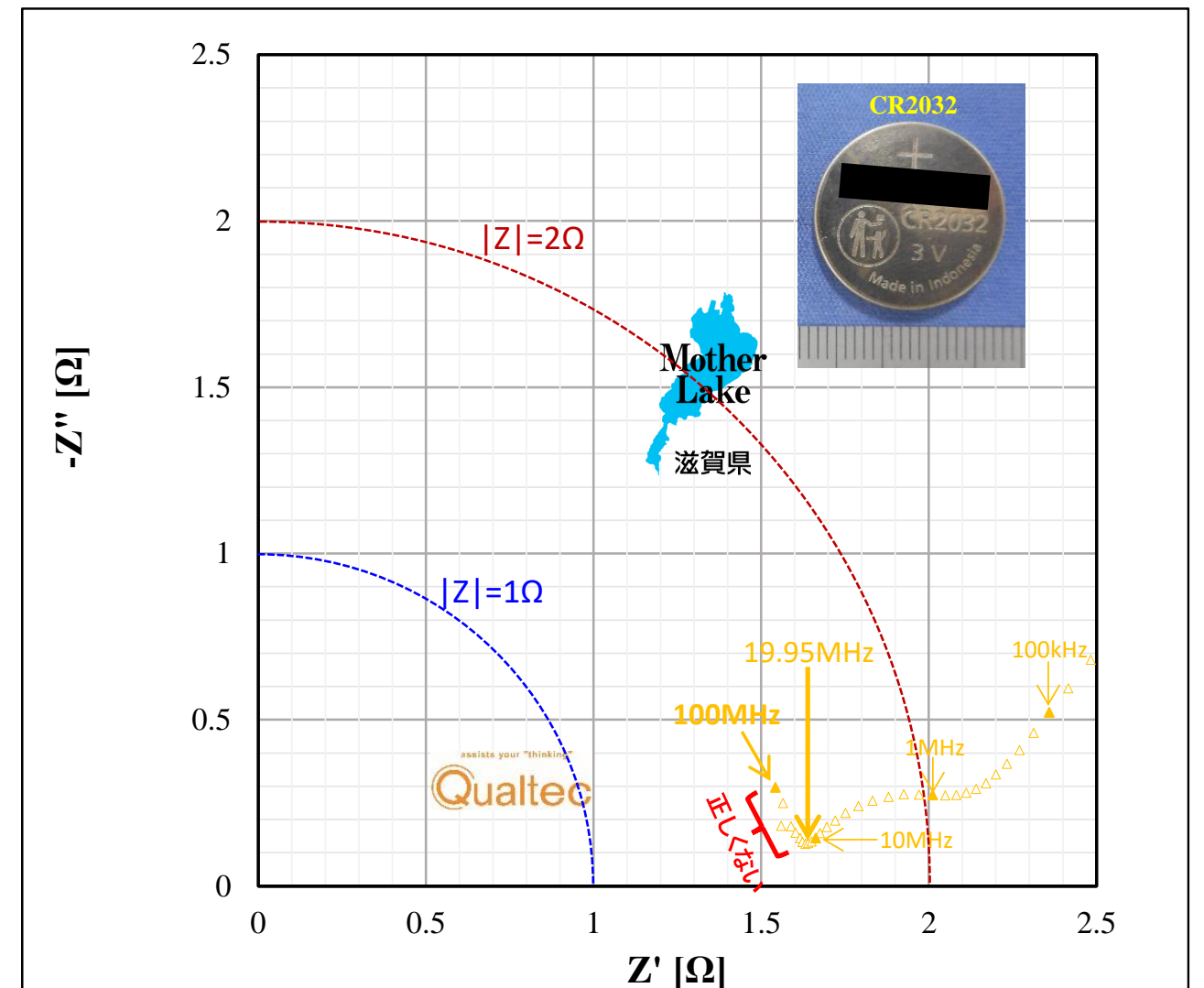
- ① 究極の目標 **1Ω@100MHz** が規格外。
- ② **<1Ωも高精度測定** する必要がある。
- ③ **<1Hzも高精度測定** する必要がある。

ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案ー2

4. 課題とその解決のための予備実験

《新型DCブロック使用時の課題》

- ① 究極の目標 **1Ω@100MHz** が規格外。



以前より校正・補正方法の工夫で 1Ω@100MHz 達成を何度も試みている。

- ・補正ズレにより規格内になることもあるが、再現性なし。
- ・意識的に位相をずらすことを試みているが、再現性なし。

究極の校正・補正方法は未だ見つからず！ 新たな測定器の出現に期待...!?

ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

4. 課題とその解決のための予備実験

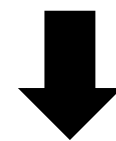
《新型DCブロック使用時の課題》

② <1Ωも高精度測定 する必要がある。

※元々、固体電解質を測定するための設計で最小1Ωが正しければOK!

しかし、電池構成物質は低インピーダンス値 (<1Ω) の物質もある。

- 全周波数帯域で <1Ω だが、
低周波数帯域(≦100kHz)でも Keysight E4990AとSolartron 1260Aの差は>10%!
- Solartron 1260A(補正なし) > Keysight E4990A(補正あり)
単に補正の有無の差???
- <1Ωの標準試料がない。 <注>標準試料は 1Ω~1MΩ で作製した。

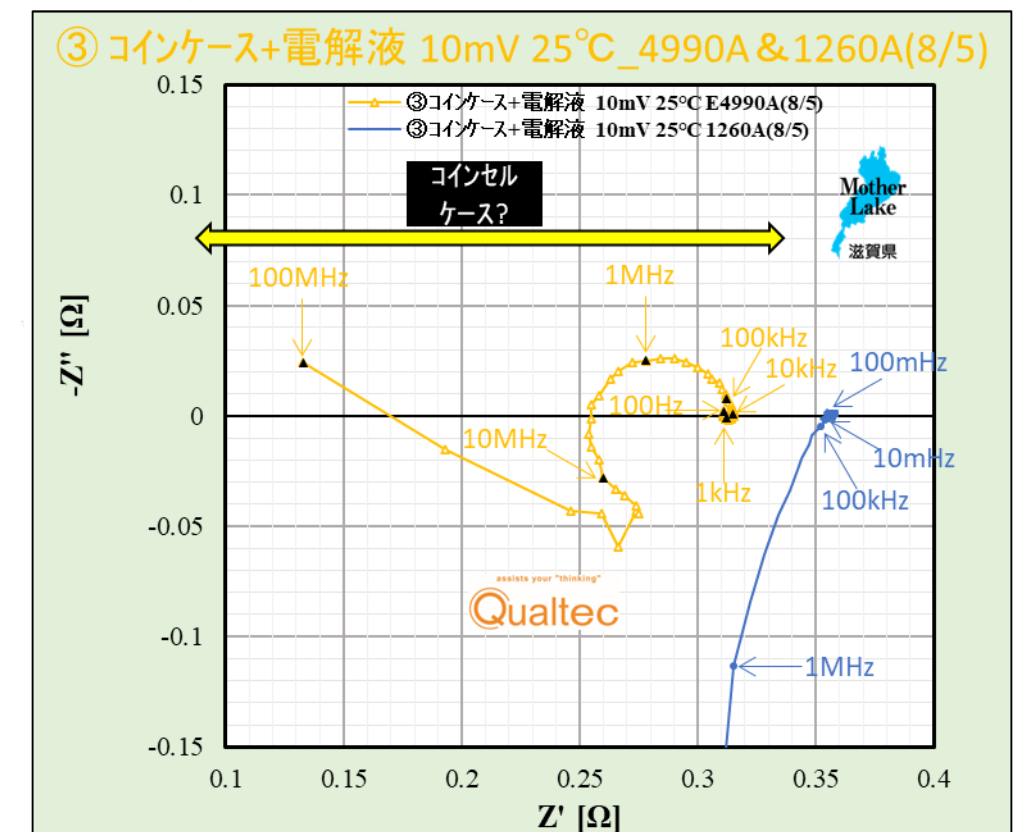


低インピーダンス(<1Ω)用標準試料を作製し、
低インピーダンス値(<1Ω)での確度マップを作成する。

第63回電池討論会(福岡)3C17 2022/11/10の発表資料

金属部材のみ
《コインセルケース》
0.5mm厚スペーサを追加
電解液添加

非ブロッキング  0.3~0.35Ω



正しい測定データ???
高周波数側(>1MHz)は絶対に正しくないが、
低周波数側(≦100kHz)は正しいのか?

ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

4. 課題とその解決のための予備実験

《新型DCブロック使用時の課題》

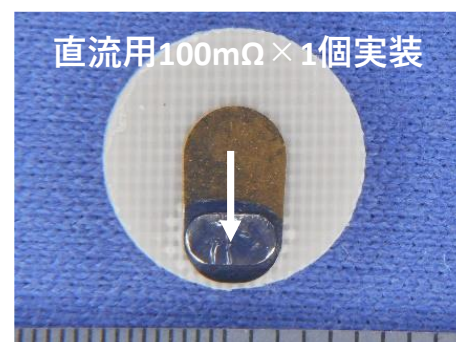
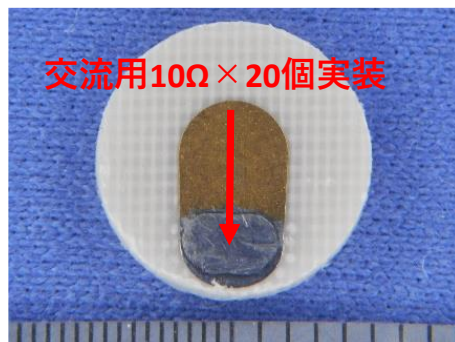
② <1Ωも高精度測定 する必要がある。

低インピーダンス(<1Ω)用標準試料作製

直流四端子法(300mA)で確認済み

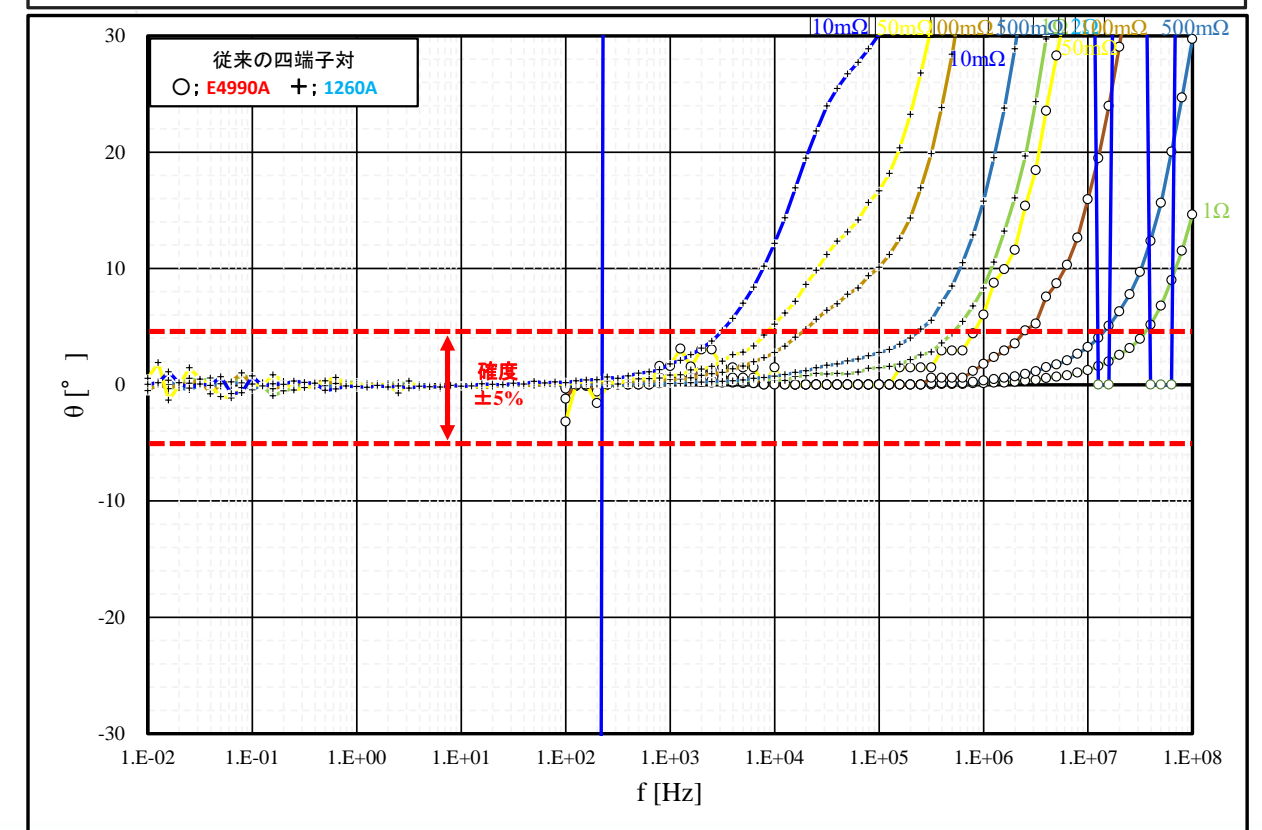
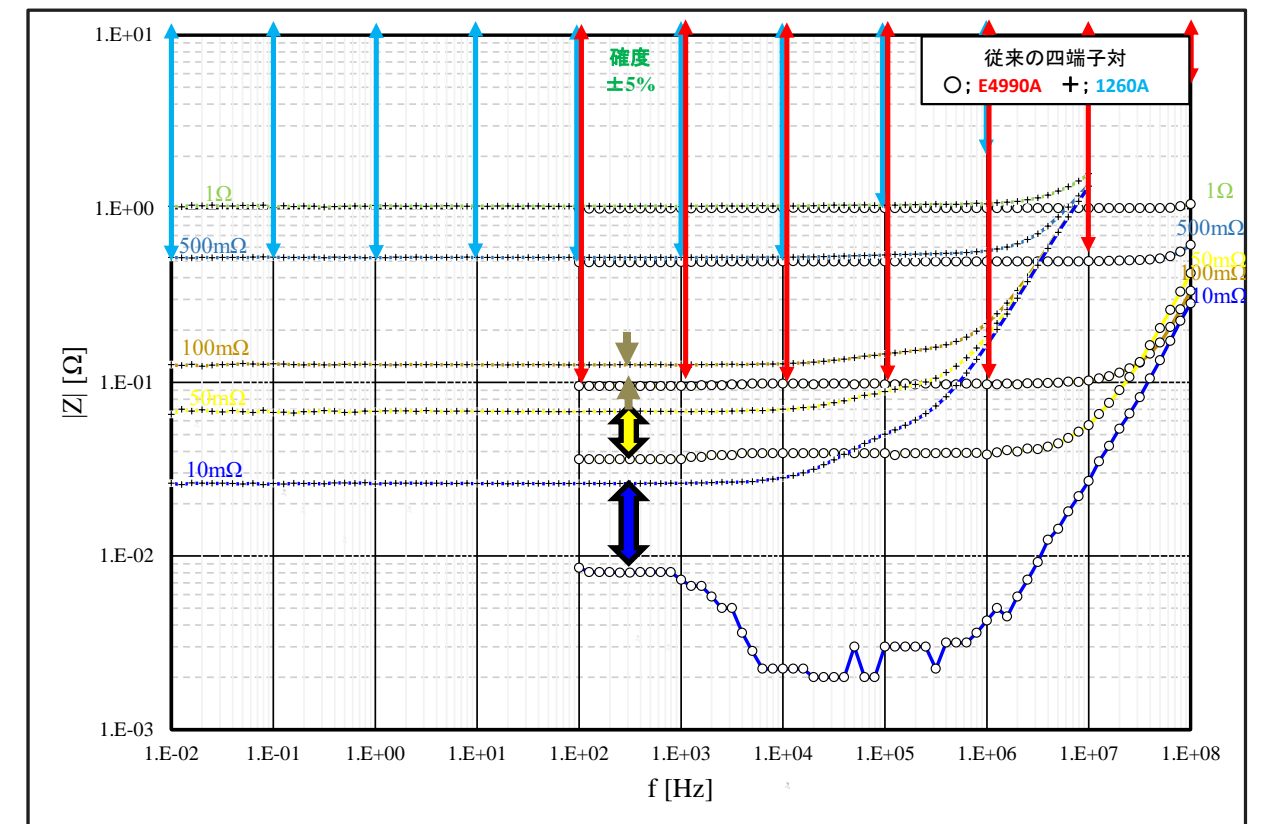
500mΩ
(0.5Ω)

100mΩ、50mΩ、10mΩ
(0.1Ω、0.05Ω、0.01Ω)



※5Ω、2Ω、1Ωと同様

- Solartron1260A(補正なし) > KeysightE4990A(補正あり)
- 1260A; 500mΩ@≦10kHz、E4990A; 100mΩ@≦1MHz で正しく測定可能!
- (従来の)四端子対の配線では、10mΩを正しく測定できない.... ?

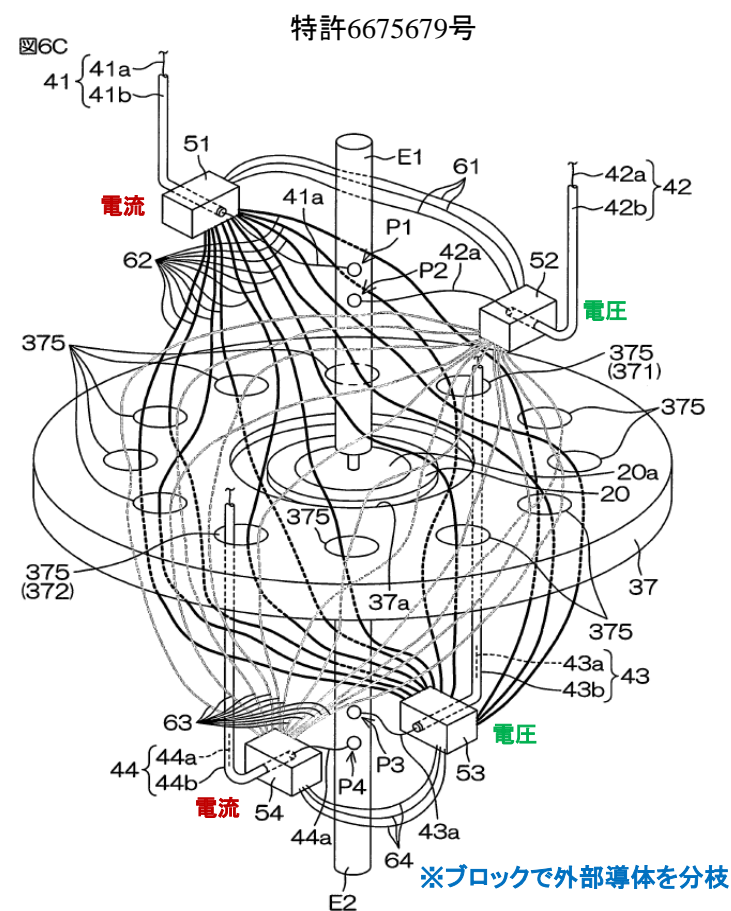


ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

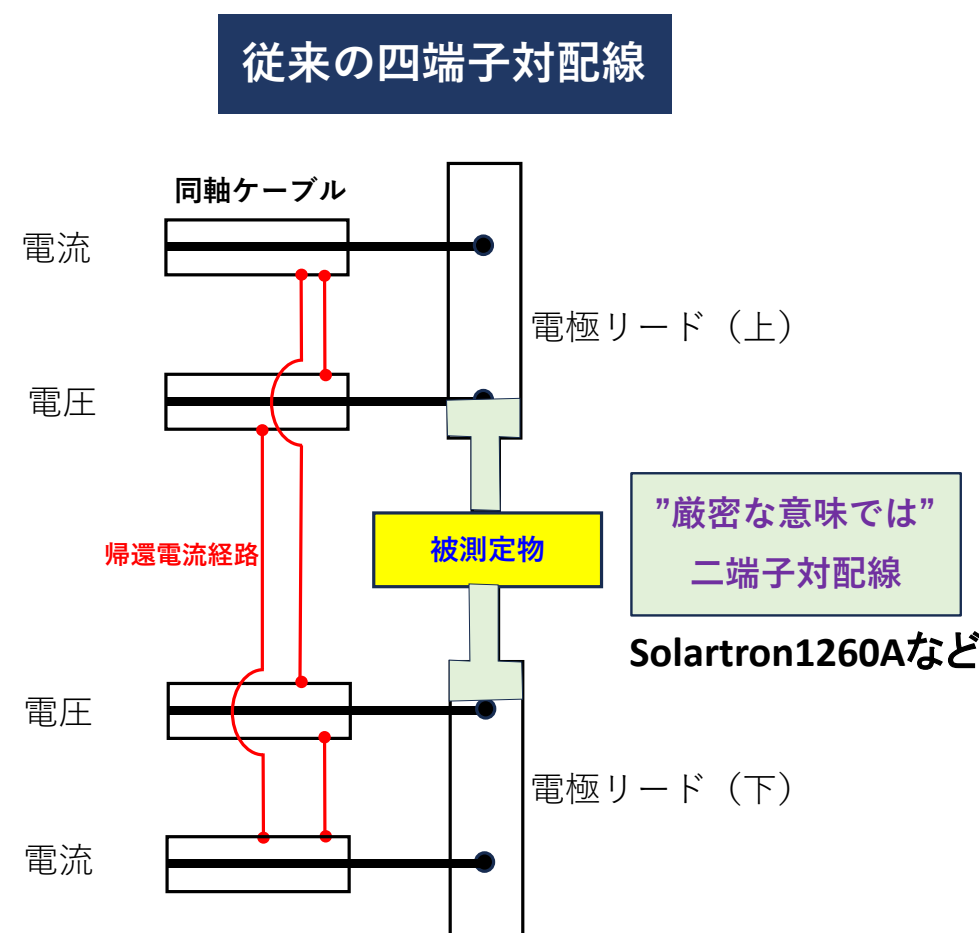
4. 課題とその解決のための予備実験

《新型DCブロック使用時の課題》

② <1Ωも高精度で測定 する必要がある。



帰還電流経路(外部導体)の配線が複雑!



“真の”四端子対配線

電流・電圧の端子は被測定物にそれぞれ独立に接続

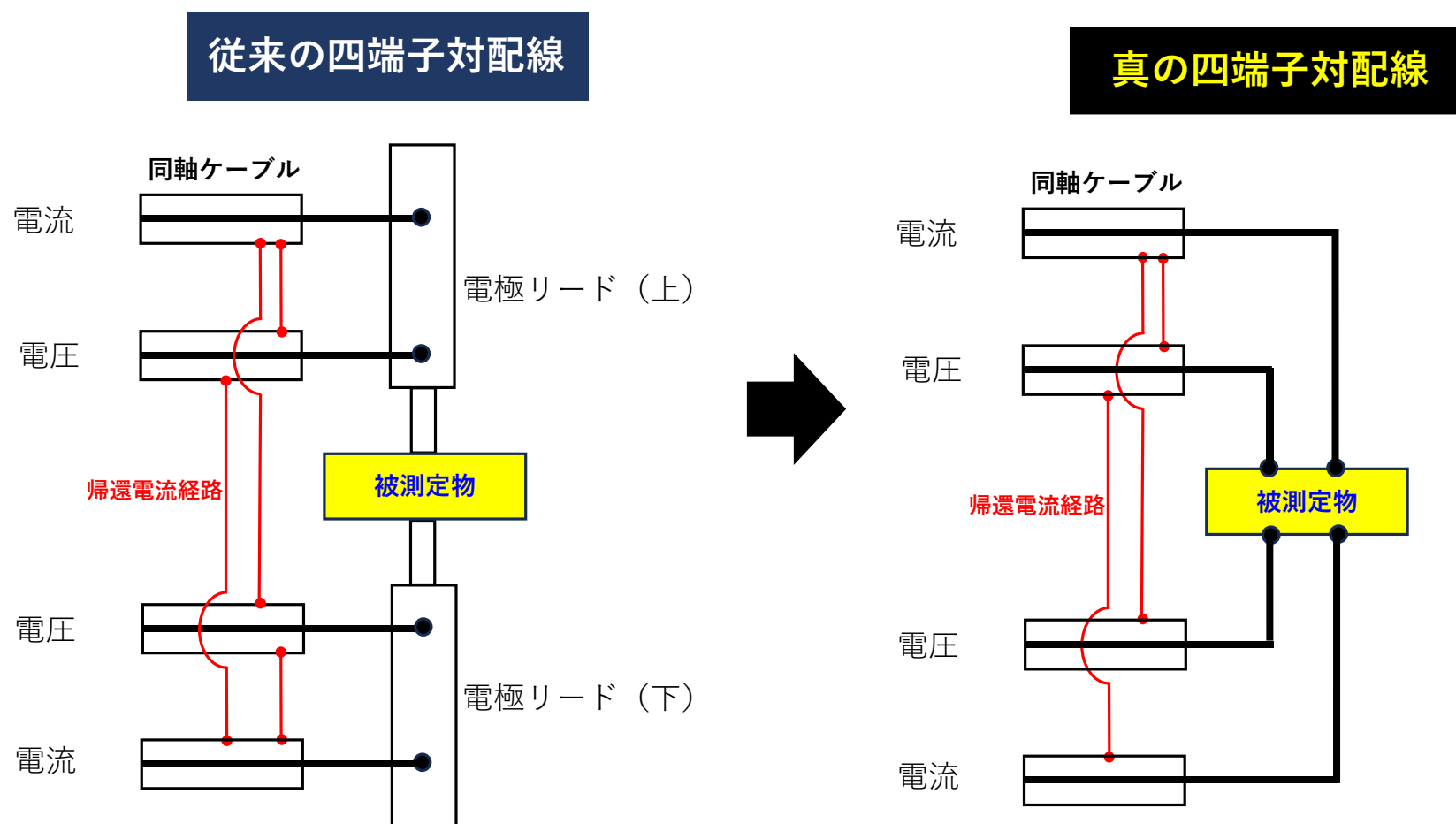
<注> Keysight E4990A (4294A)
従来の四端子対配線でも
四端子対配線である。

ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

4. 課題とその解決のための予備実験

《新型DCブロック使用時の課題》

② <1Ωも高精度で測定 する必要がある。



真の四端子対配線実現への要件

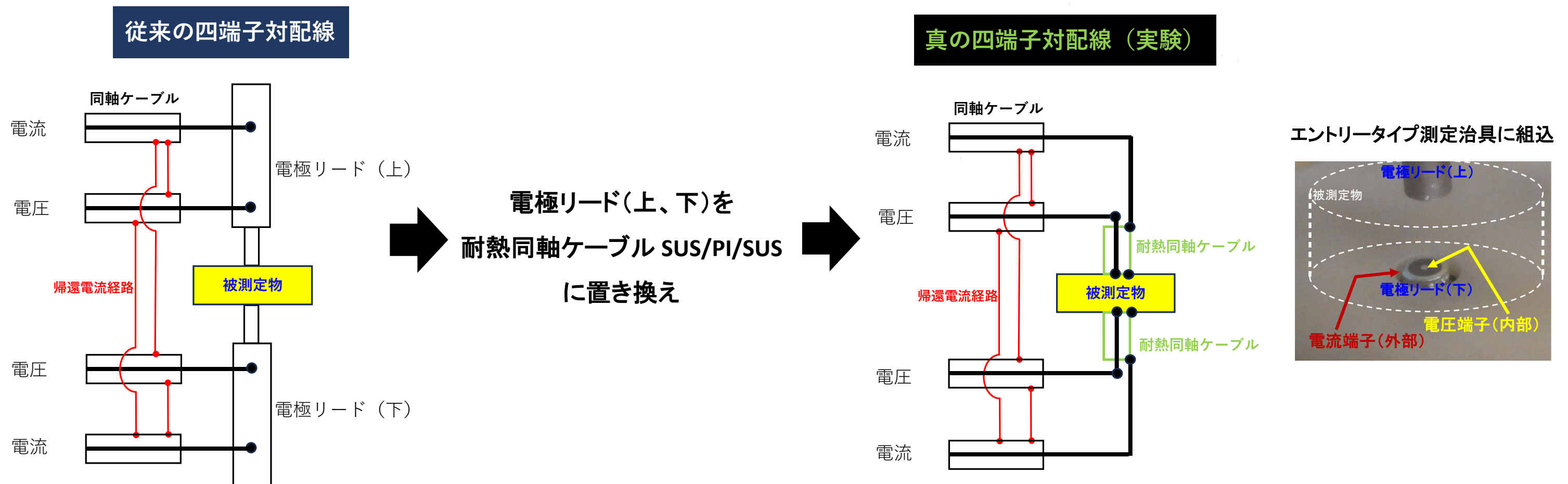
- 電圧・電流端子が被測定物に**独立に接続する**。
- 接続部の**断面積を小さく**。
- 電圧・電流端子の**間隔は一定にする**。
- 被測定物を固定できる**十分な強度(硬さ)**がある。
- **300°C耐熱**である。
- 硫化物系固体電解質への**耐食性**を有する。銅系不可！ 等

ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

4. 課題とその解決のための予備実験

《新型DCブロック使用時の課題》

② <1Ωも高精度で測定 する必要がある。



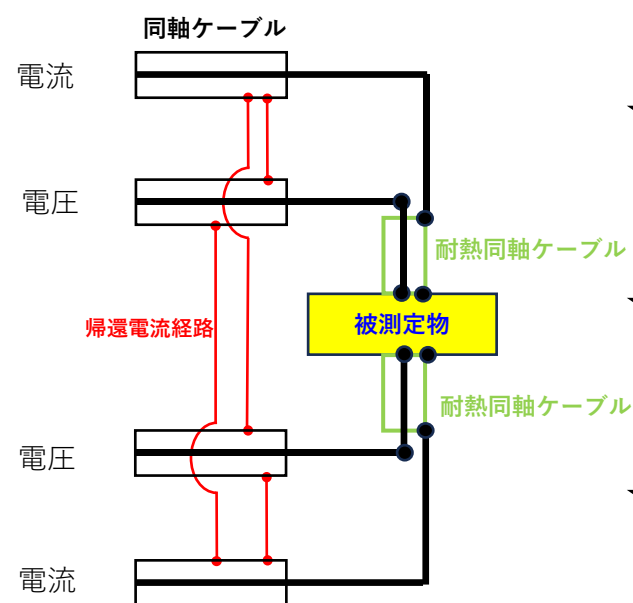
ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

4. 課題とその解決のための予備実験

《新型DCブロック使用時の課題》

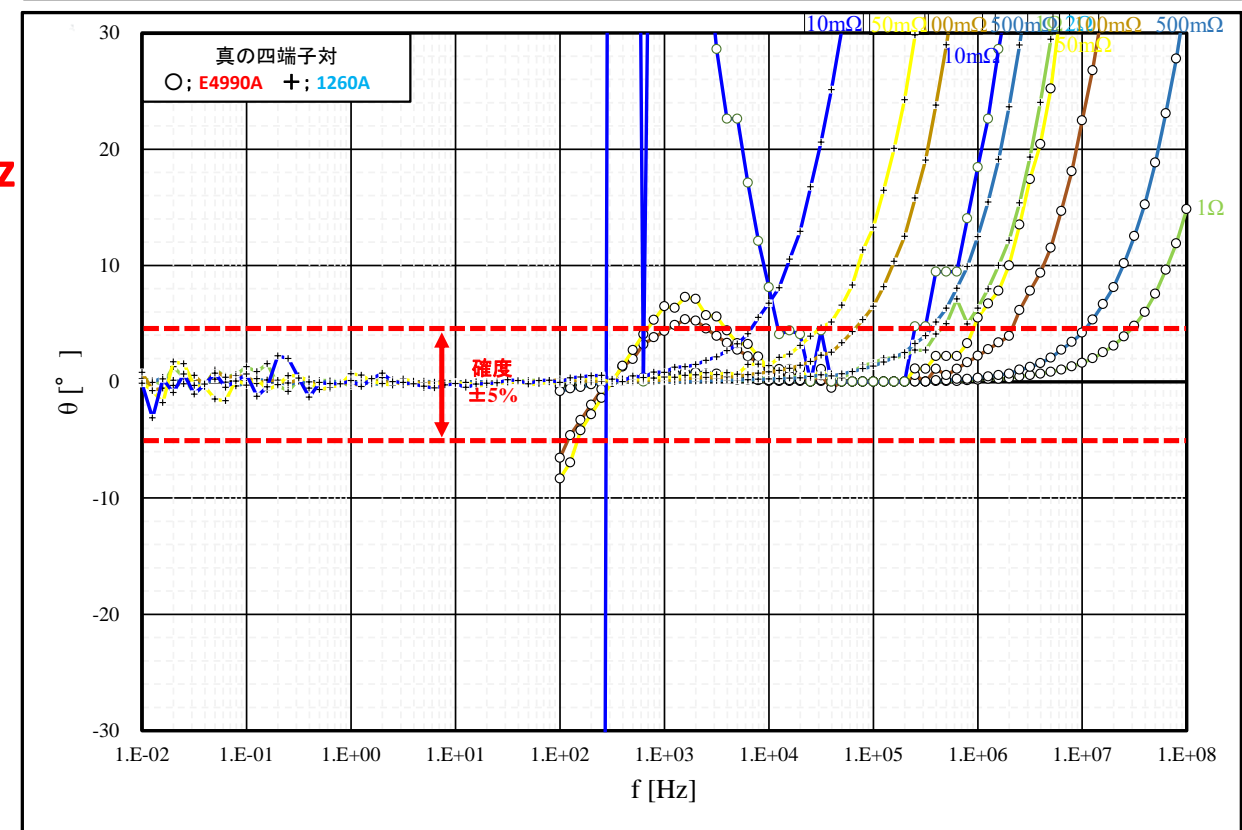
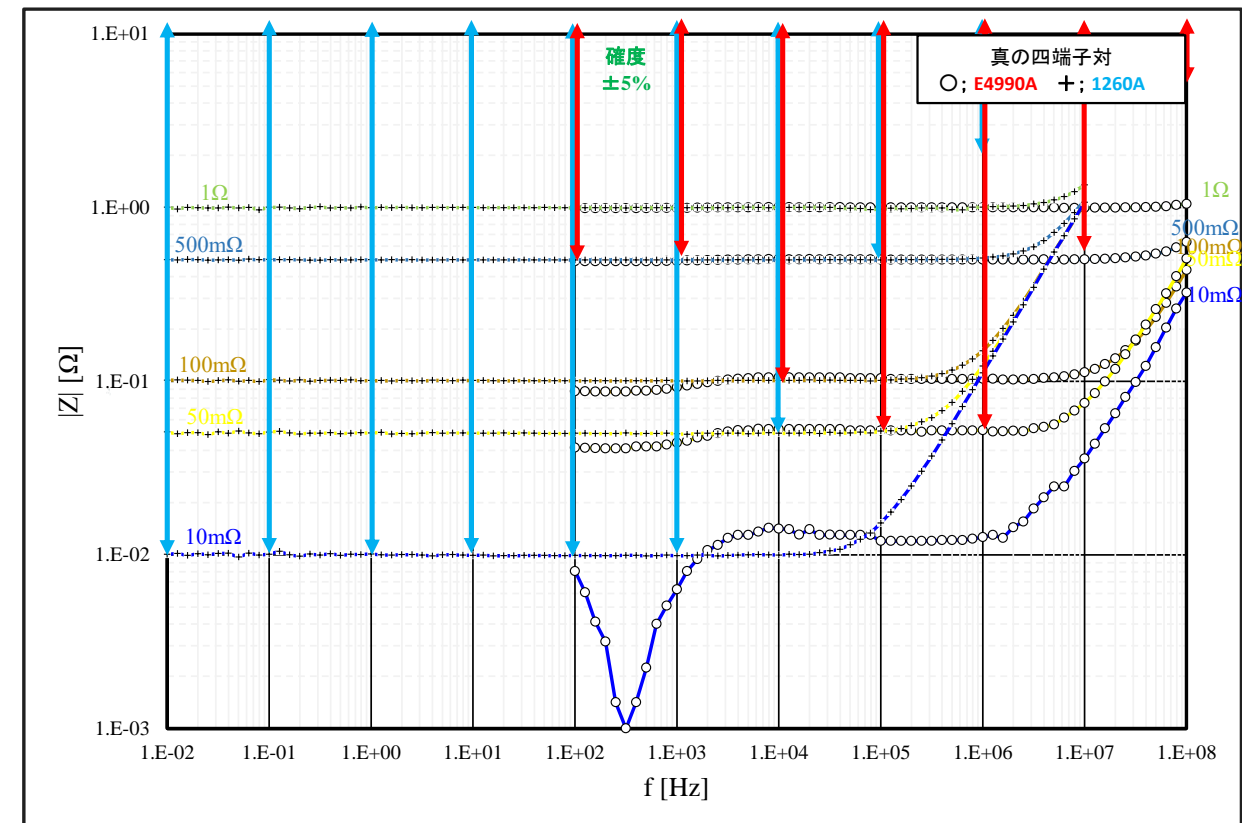
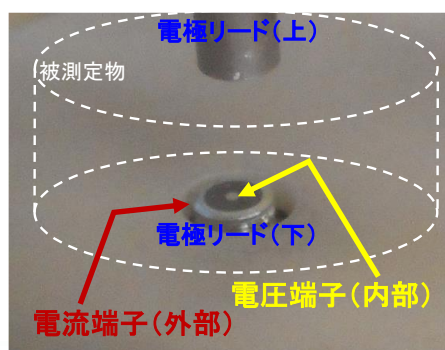
② <1Ωも高精度で測定 する必要がある。

真の四端子対配線 (実験)



- ★Solartron1260A (補正なし) 測定下限
500mΩ@ ≤10kHz → 10mΩ@ ≤1kHz
- ★KeysightE4990A (補正あり) 測定下限
100mΩ@ ≤1MHz → 50mΩ@ 1MHz ~ 100kHz
- ★ KeysightE4990A (補正あり) 低周波数域で悪化
100mΩ@ 1kHz ~ 100Hz → 500mΩ

エントリータイプ測定治具に組込



ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

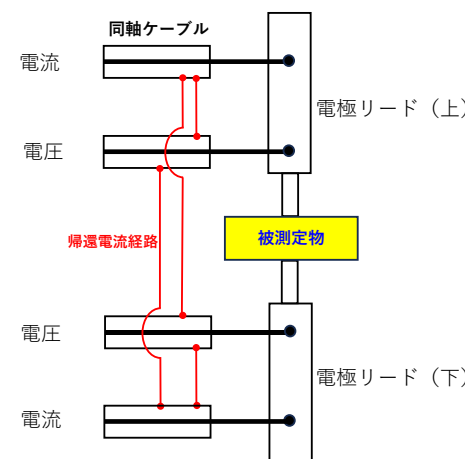
4. 課題とその解決のための予備実験

《新型DCブロック使用時の課題》

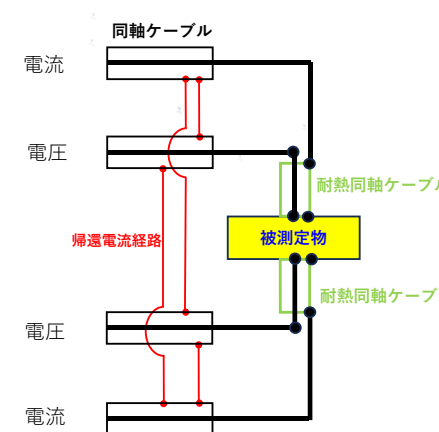
② <1Ωも高精度で測定 する必要がある。

真の四端子対配線は有効!

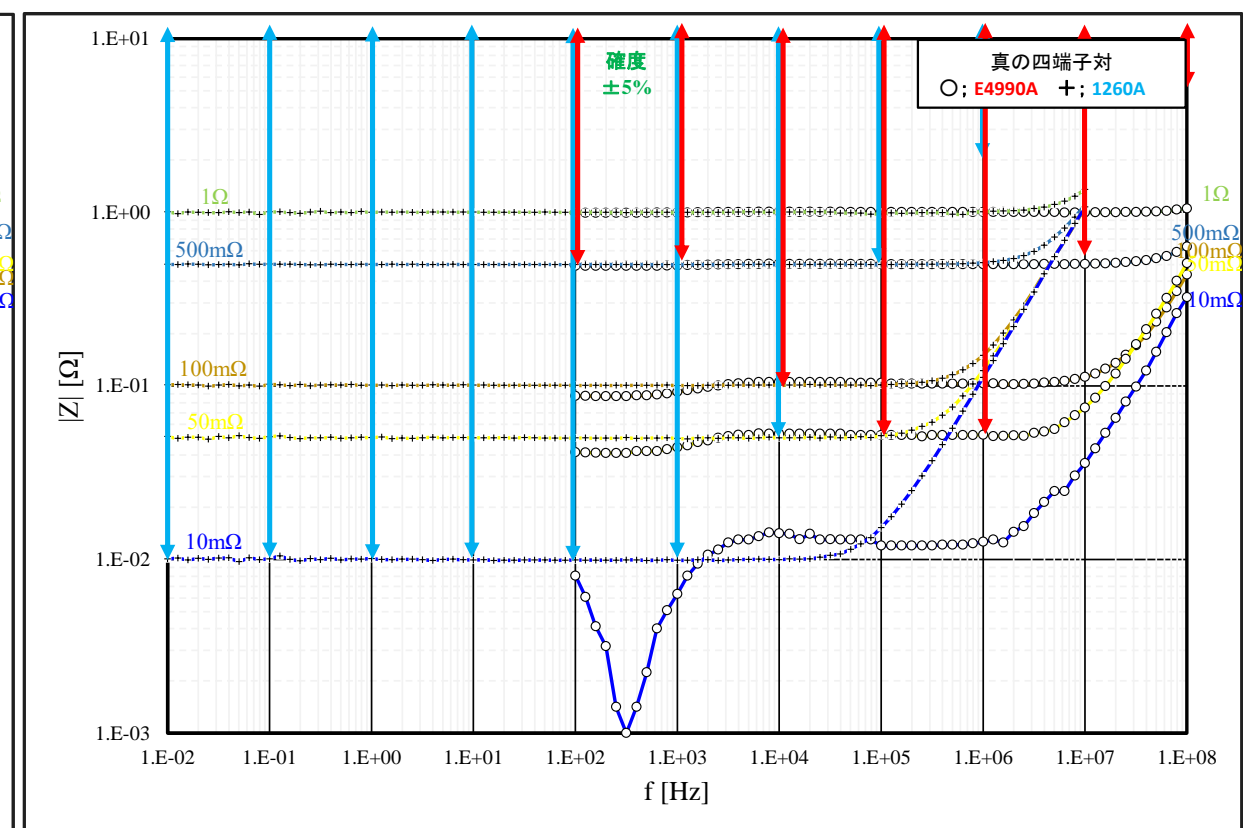
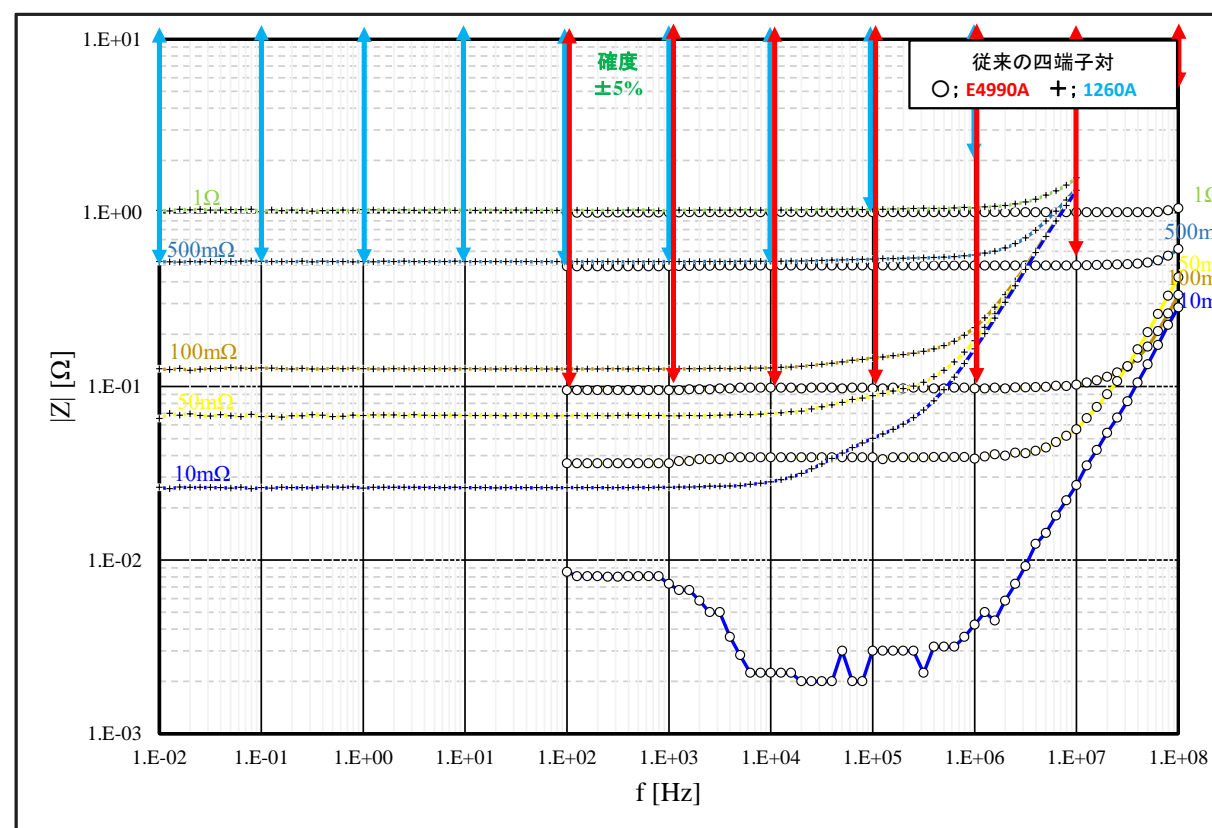
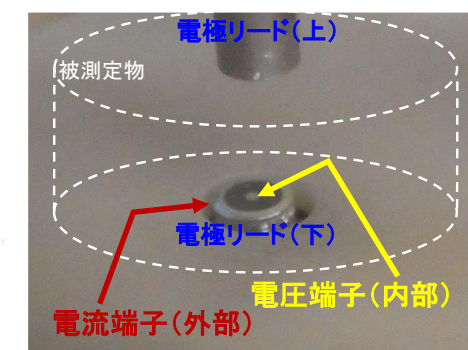
従来の四端子対配線



真の四端子対配線(実験)



エントリータイプ測定治具に組込

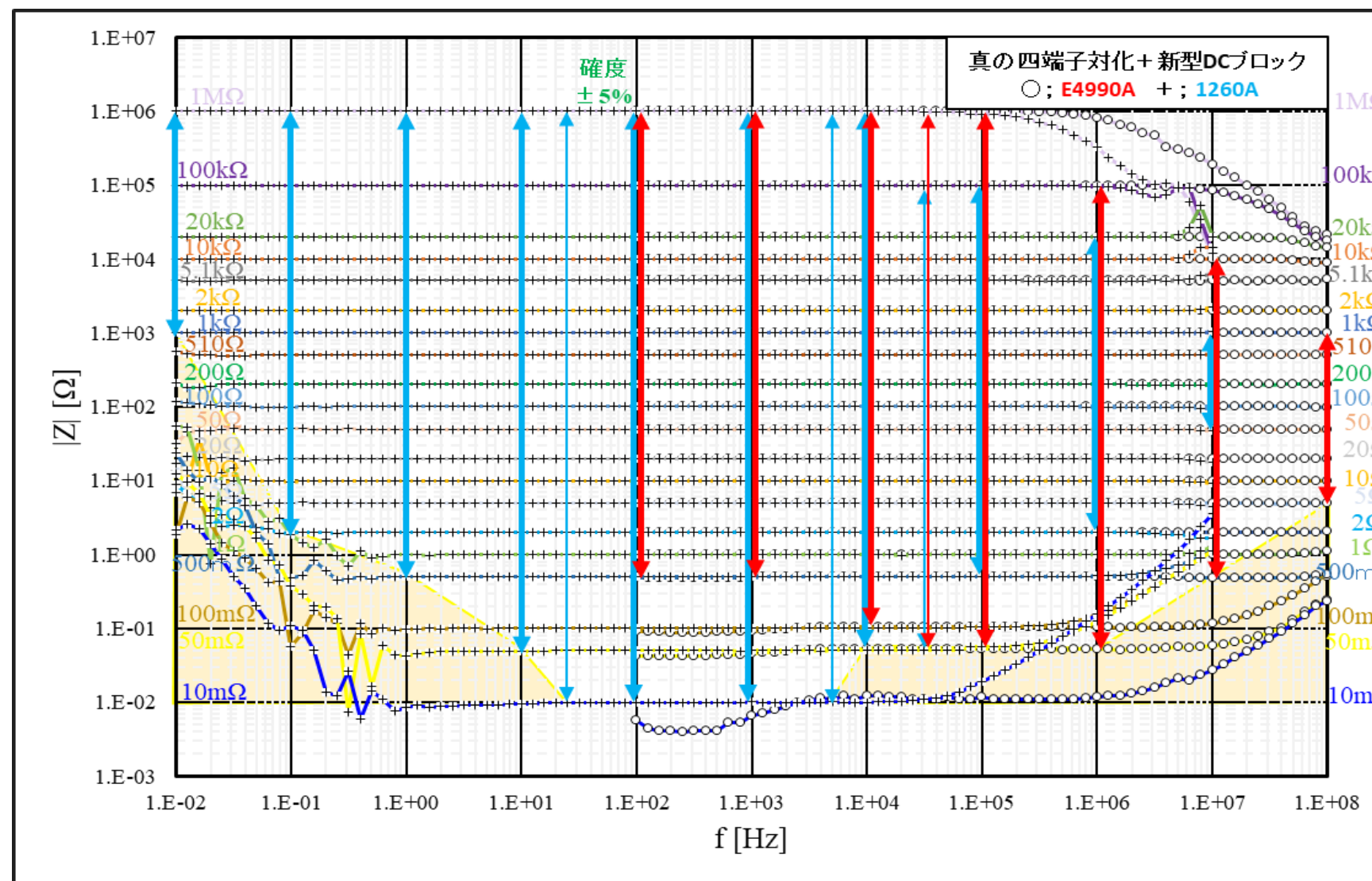


ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

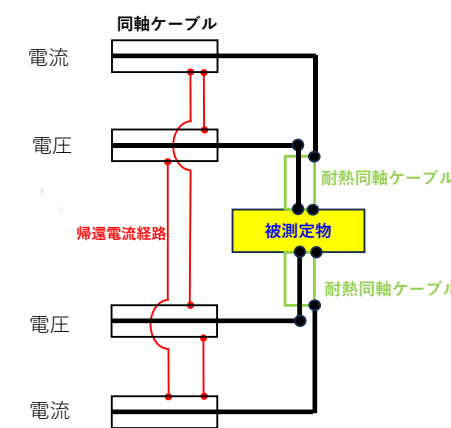
4. 課題とその解決のための予備実験

《新型DCブロック使用時の課題》

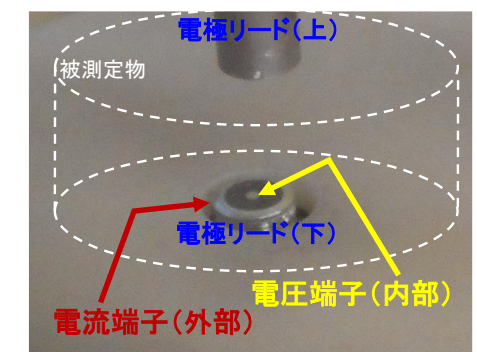
② <1Ωも高精度で測定 する必要がある。



真の四端子対配線 (実験)



エントリータイプ測定治具に組込



- 10mΩ@25Hz~5.01kHz 1260A
- 50mΩ@10kHz~1MHz E4990A+1260A
- 100mΩ@10Hz~1MHz E4990A+1260A
- 2Ω~1MΩ@100mHz 1260A

ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案ー2

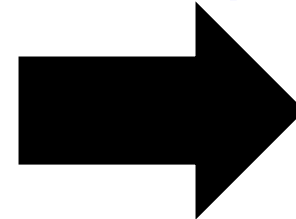
4. 課題とその解決のための予備実験

《新型DCブロック使用時の課題》

- ③ <1Hzも高精度で測定 する必要がある。



静電容量を**10倍**に



<問題点>
非対称・大型化により隣と当たる。
↓
すぐに故障して実用的ではない。

ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

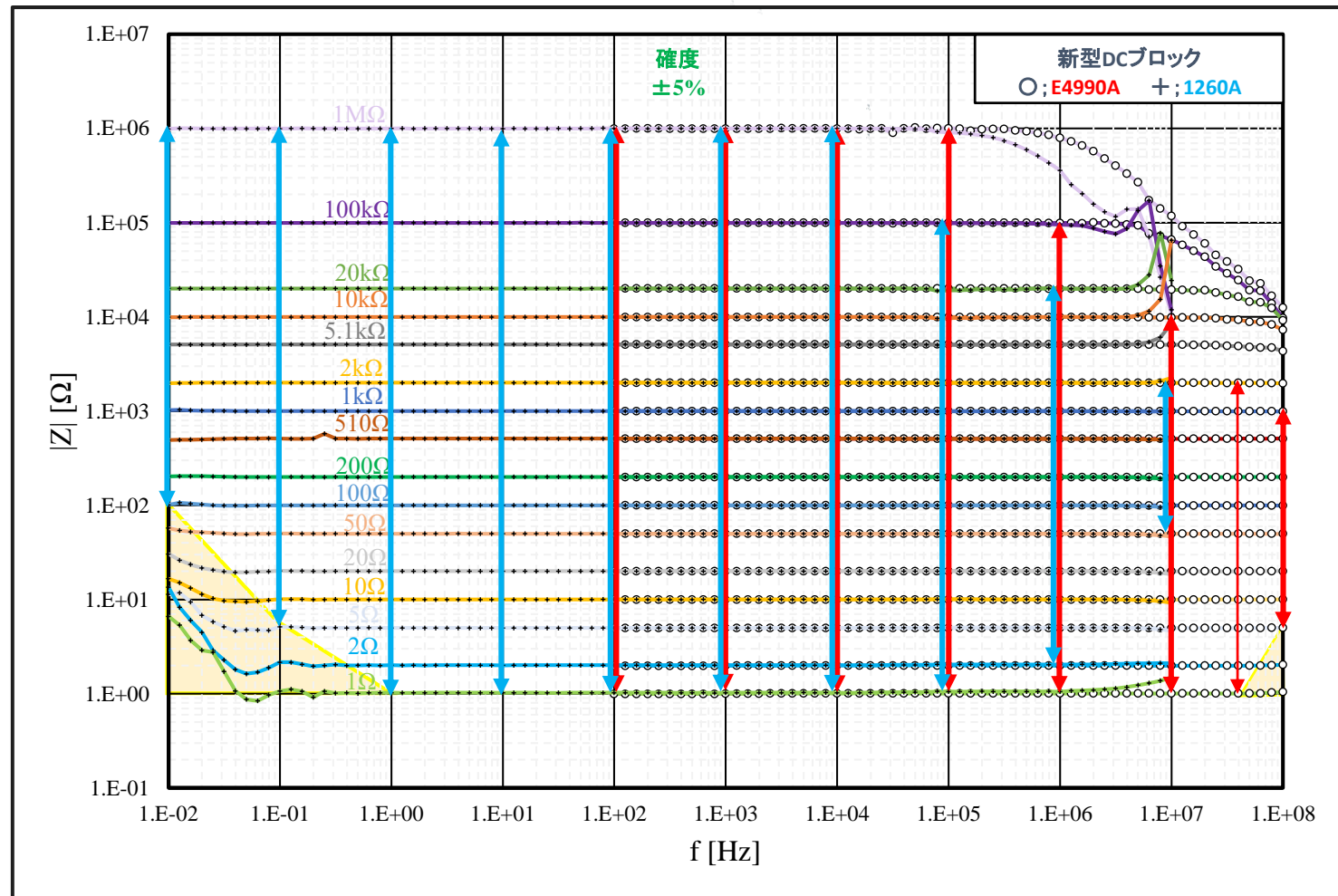
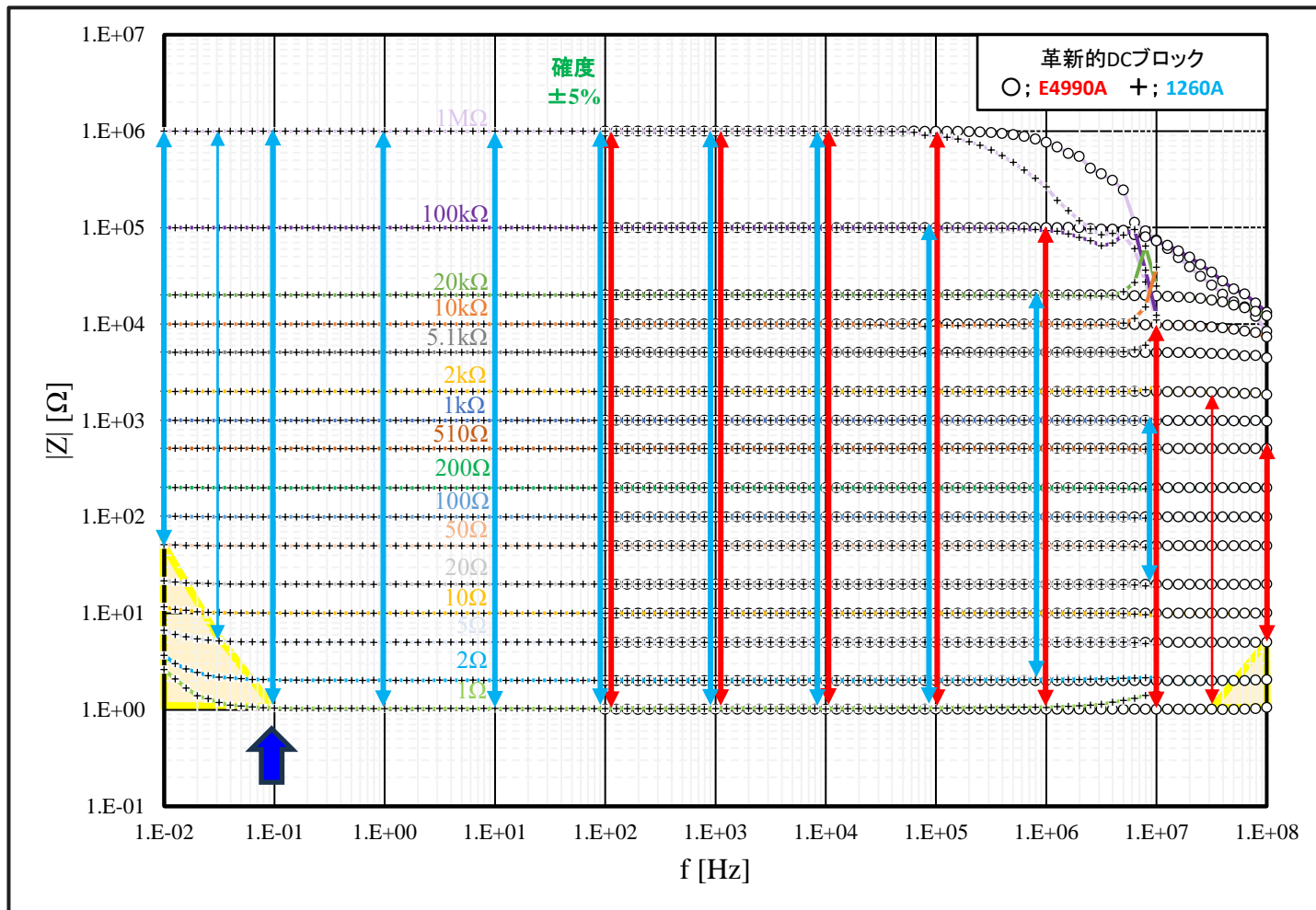
4. 課題とその解決のための予備実験

《新型DCブロック使用時の課題》

**1Ω@10mHz達成には、
あと100倍程度のコンデンサ数が必要？**

③ <1Hzも高精度で測定 する必要がある。

★革新的DCブロックは効果あり！
1Ω~1MΩ@100mHz達成！



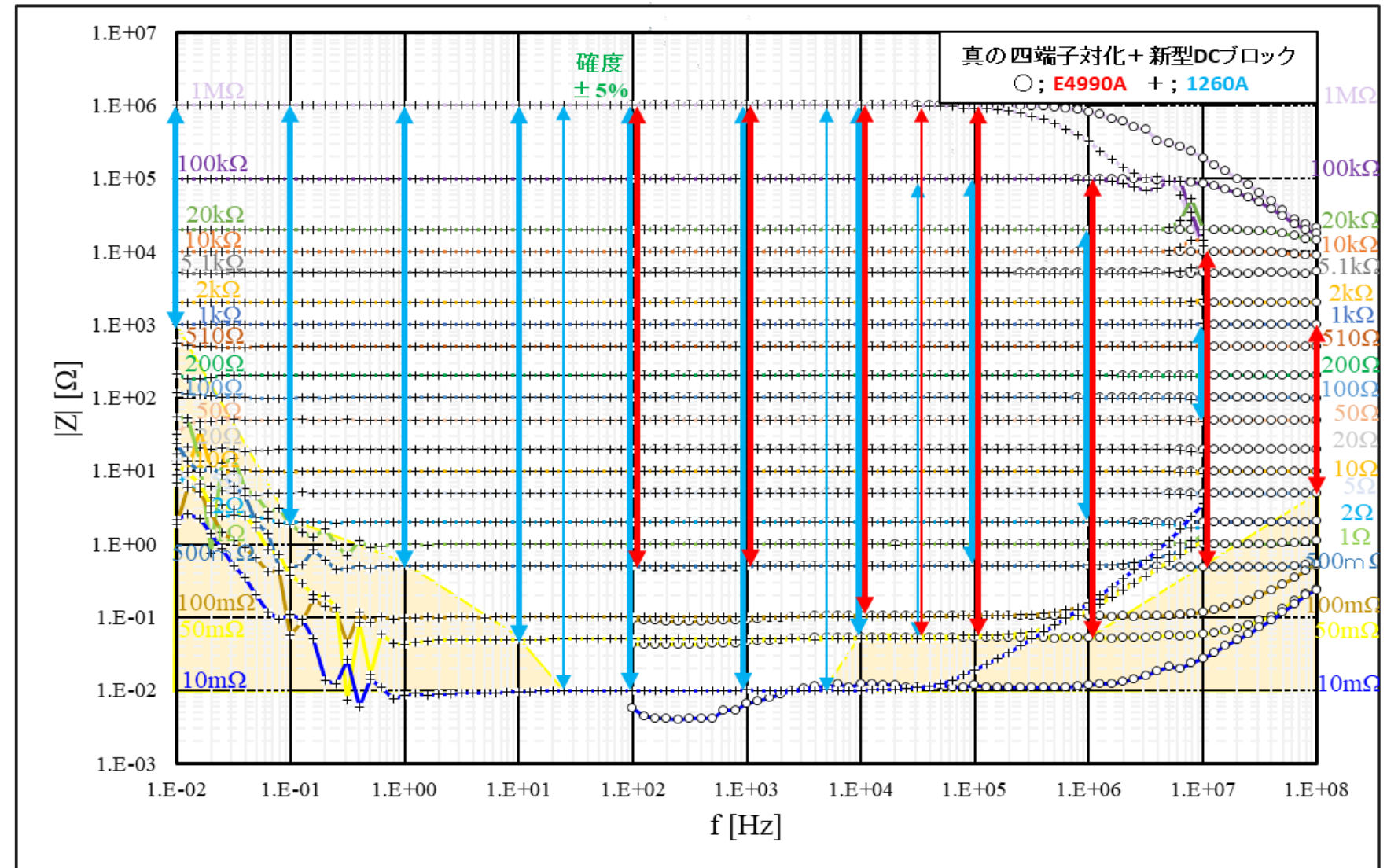
ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

4. 課題とその解決のための予備実験

《新型DCブロック使用時の課題》

①~③のまとめ

**真の四端子配線 + 新型DCブロック
が現実的な解!**



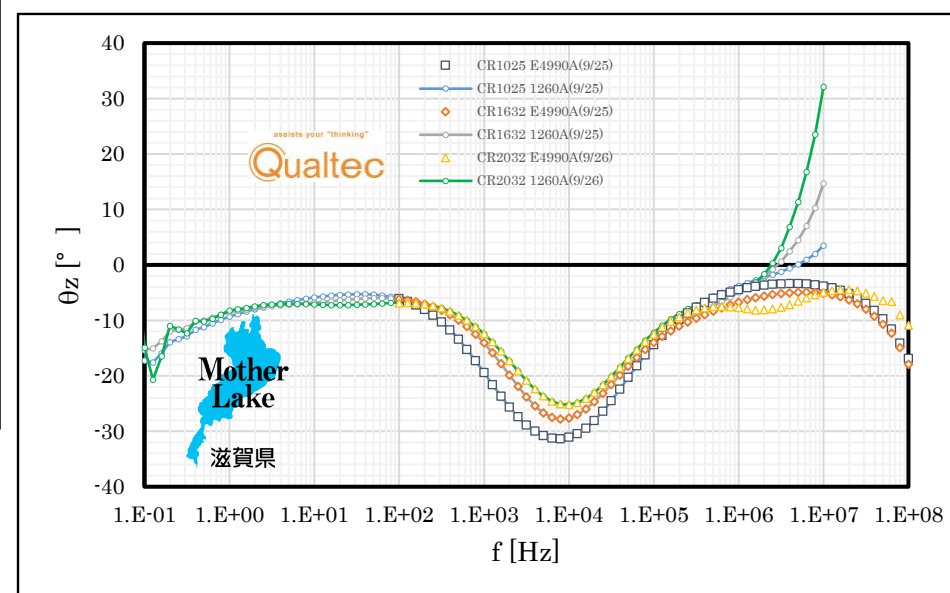
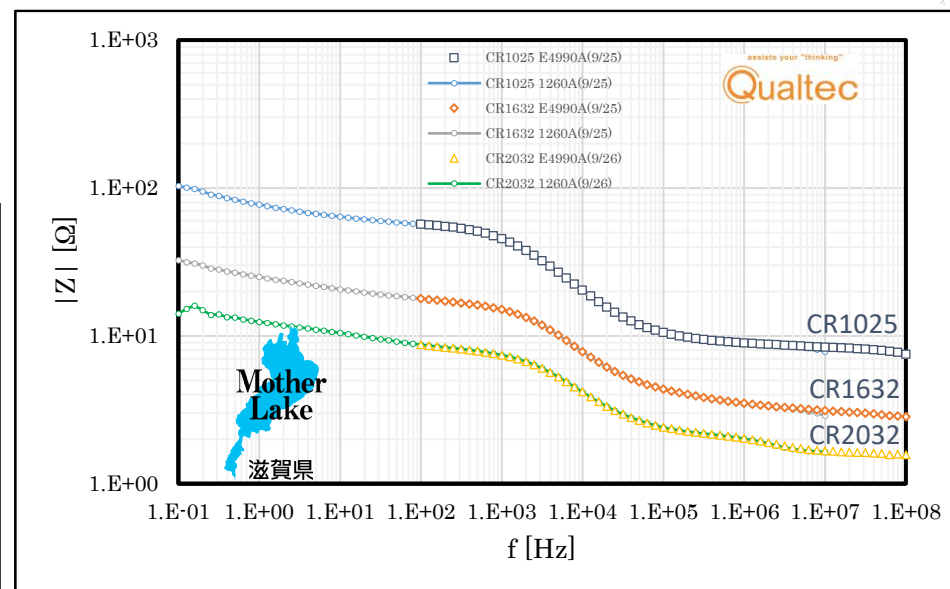
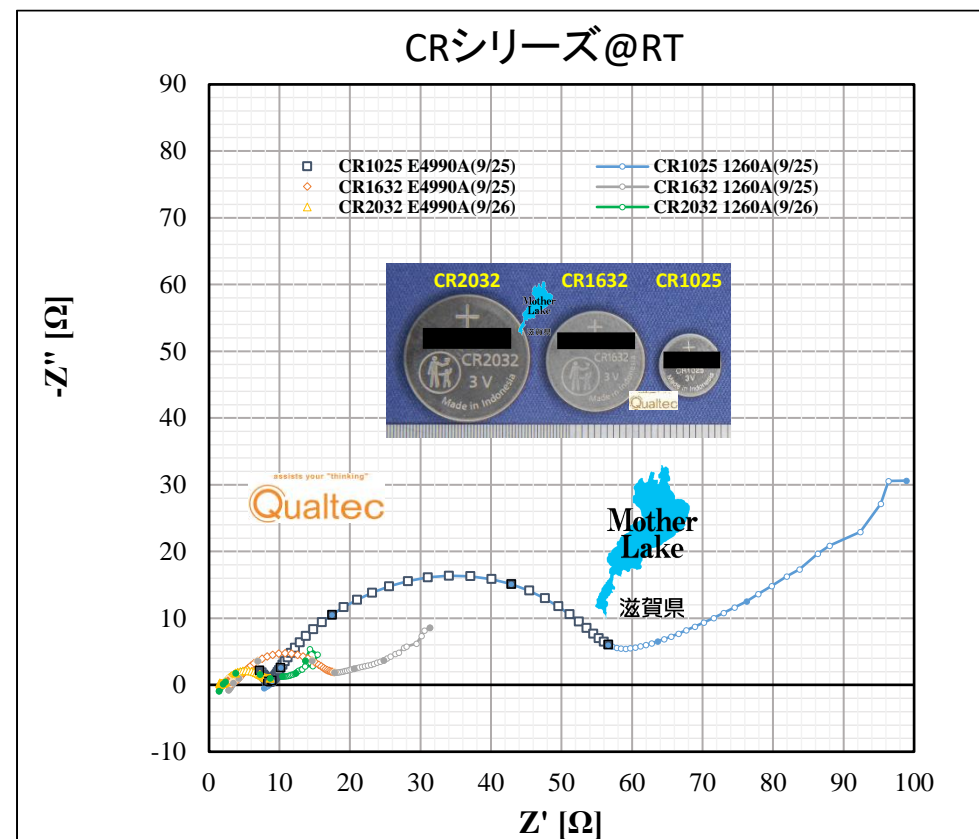
ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

4. 課題とその解決のための予備実験

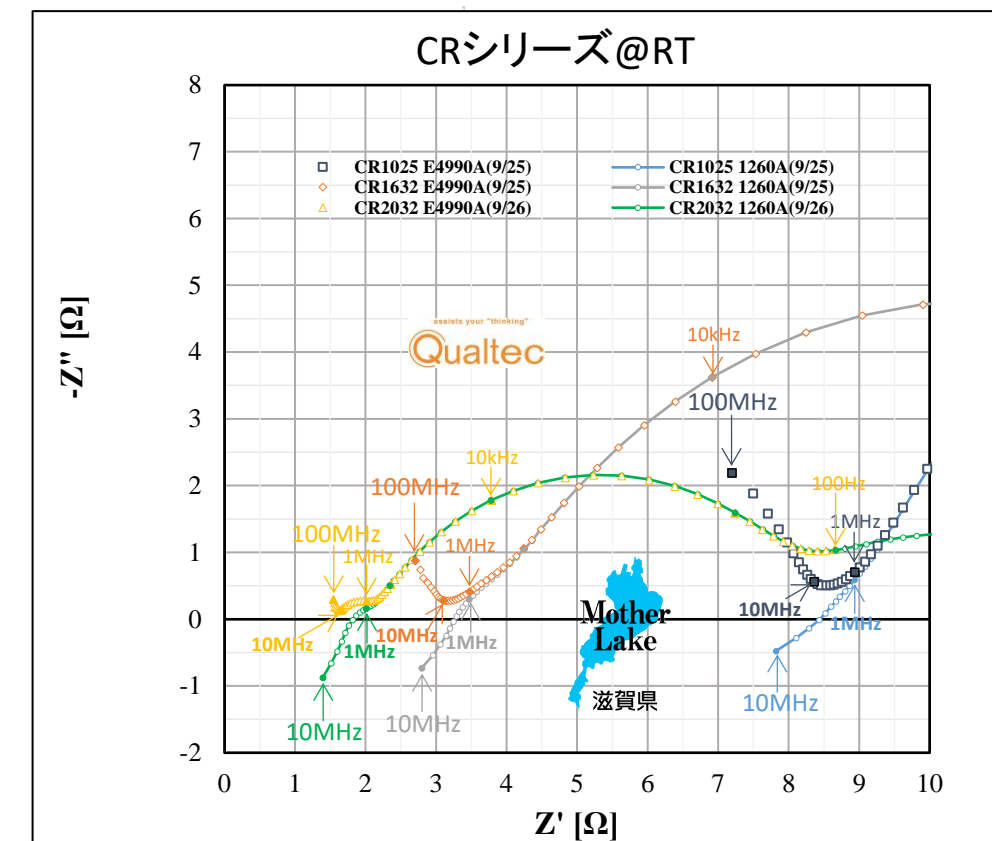
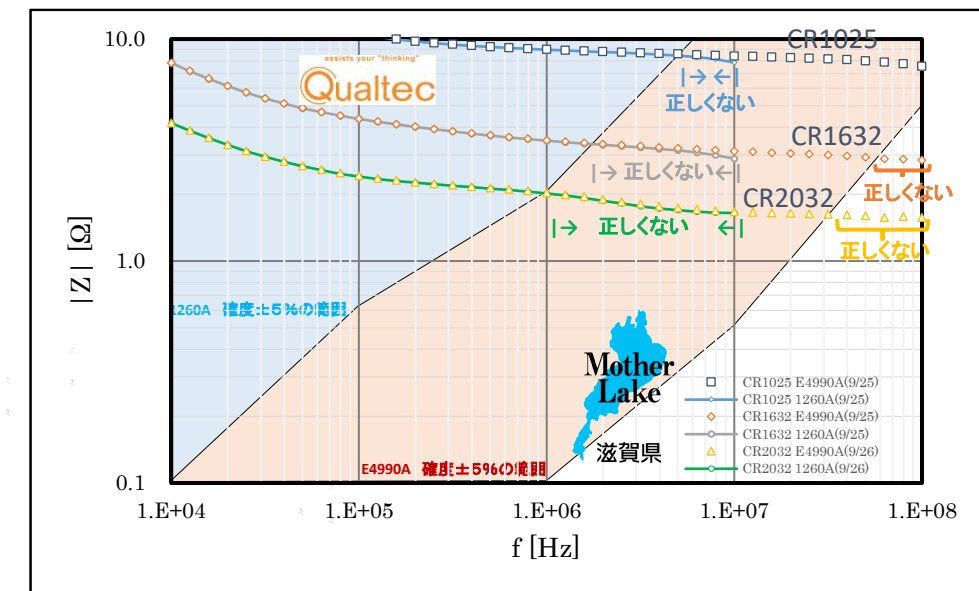
実測例-1 《真の四端子対配線+新型DCブロック》

コイン電池(CRシリーズ)サイズによる比較
Li/有機電解液/MnO₂

100MHz~100mHz、10mV、10点/桁、RT
※封を切ってすぐ(新品)に測定



CR1025 ; KeysightE4990Aは正しい測定データ!

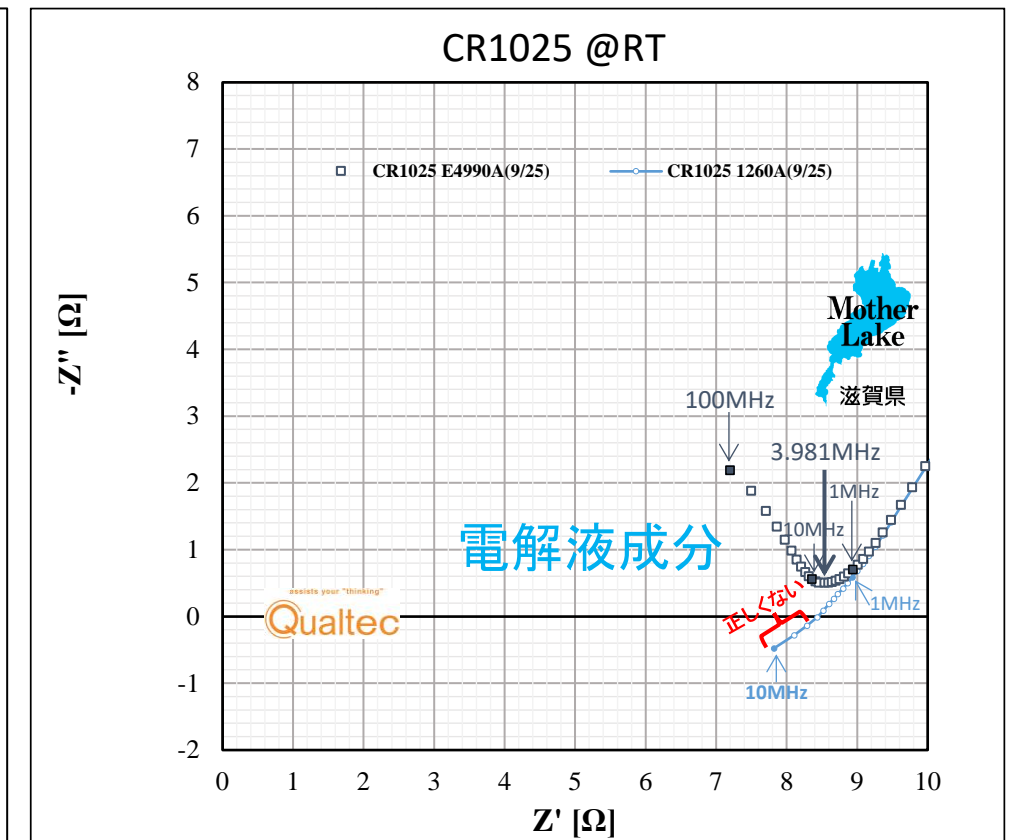
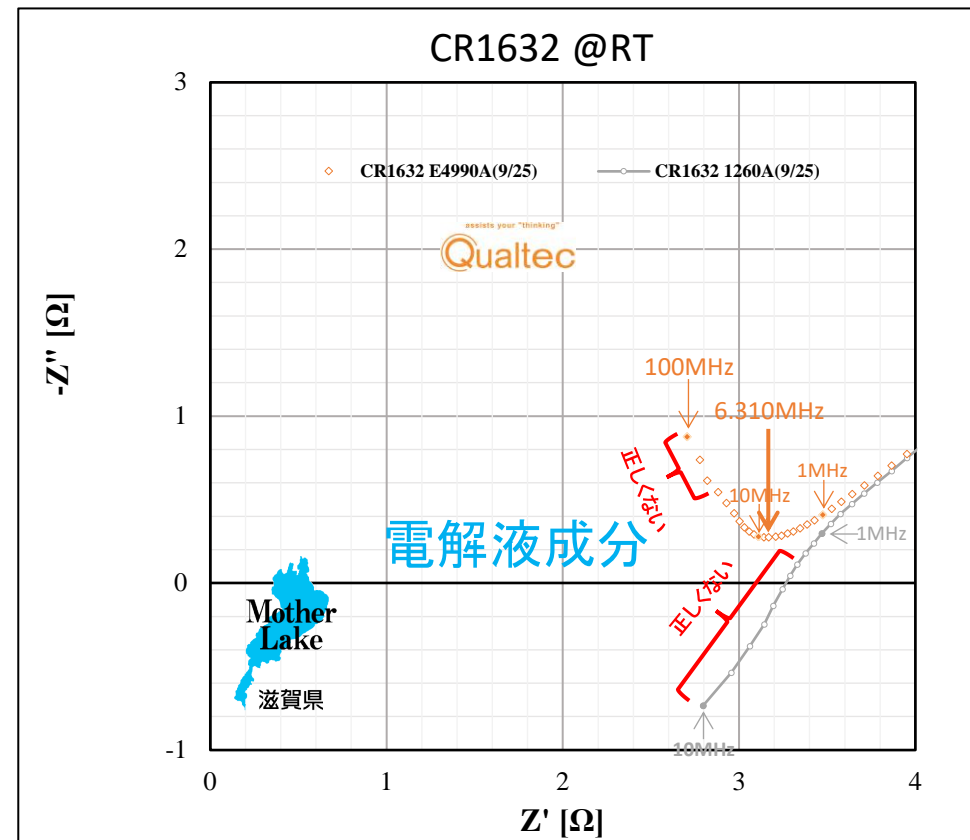
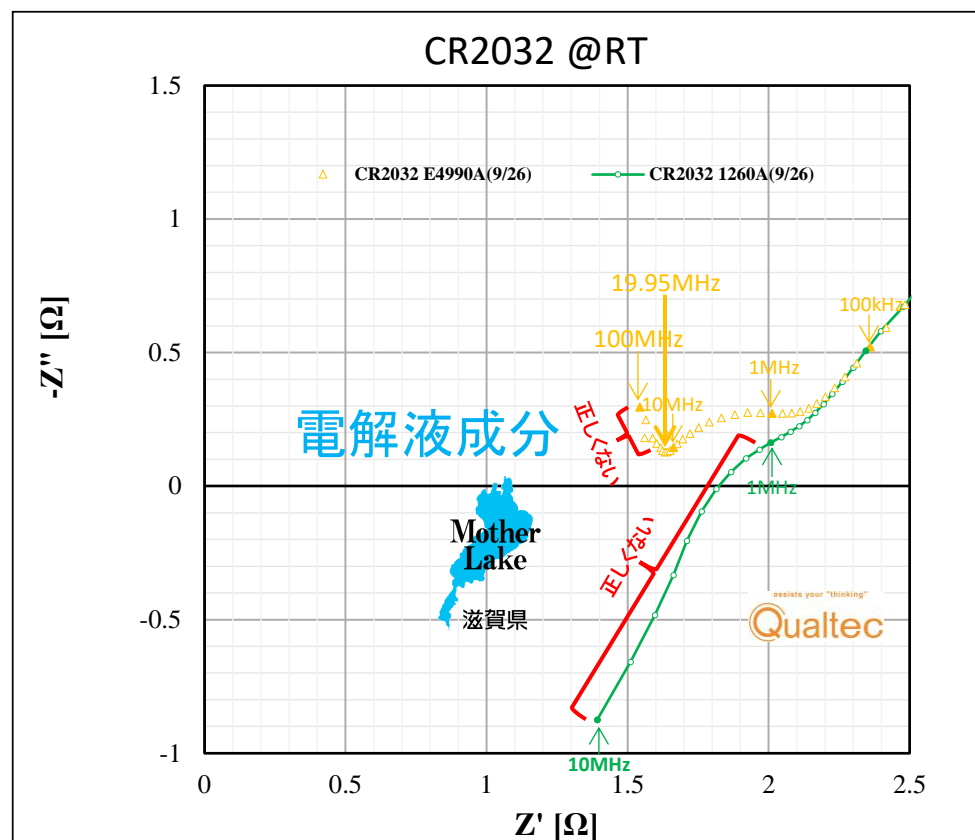


ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

4. 課題とその解決のための予備実験

実測例-1 《真の四端子対配線+新型DCブロック》

市販コイン電池(CRシリーズ)サイズによる比較
Li/有機電解液/MnO₂



ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

4. 課題とその解決のための予備実験

実測例-2 《真の四端子対配線》

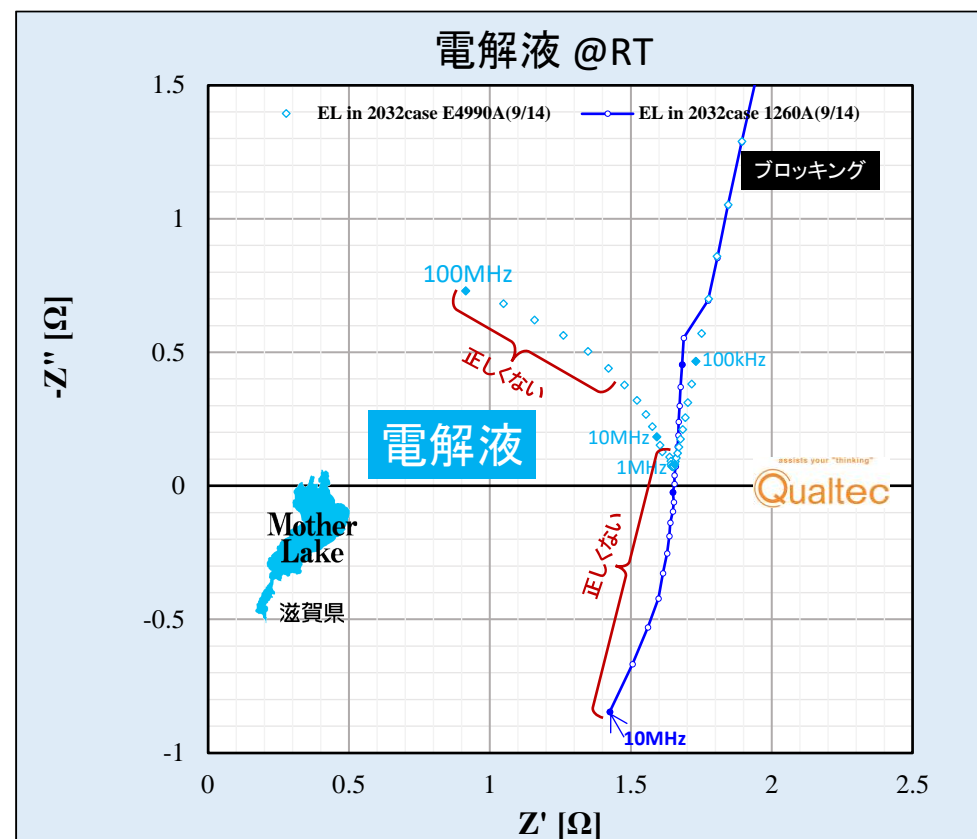
2032コインケース+セパレータ+有機電解液

1M LiPF₆ EC:DEC=3:7

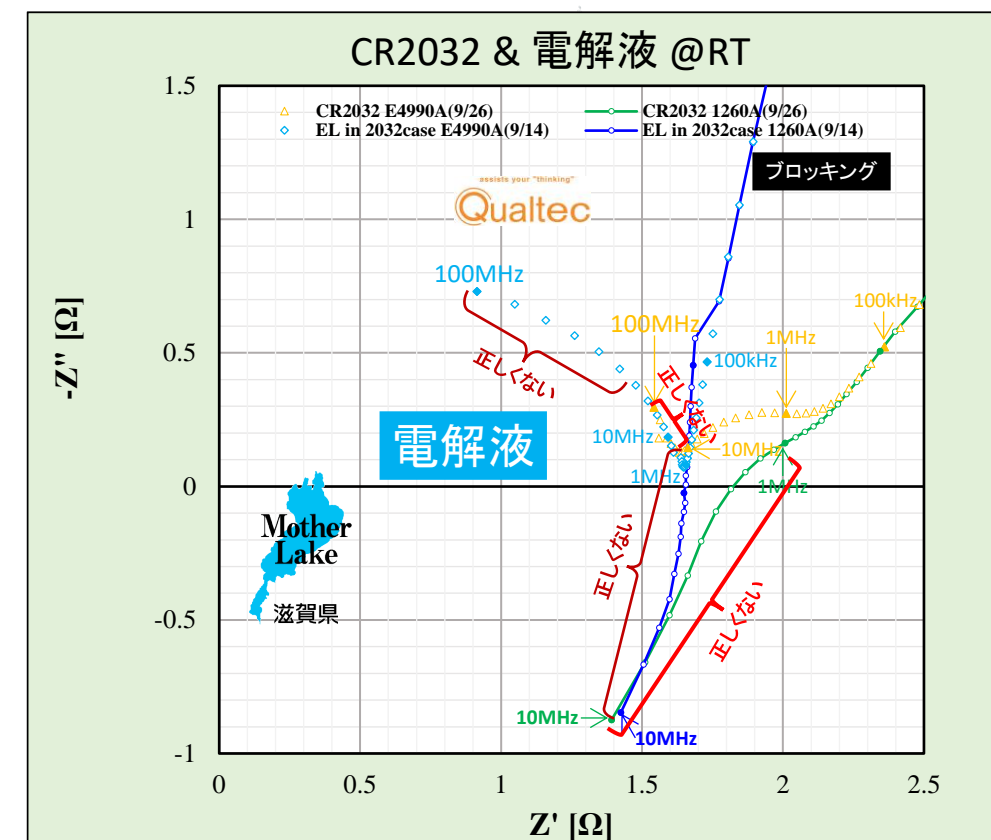
ブロッキング



~1.6Ω



CR2032のデータを重ねる



電解液成分は評価可能！

ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案-2

4. 課題とその解決のための予備実験

実測例-3 《真の四端子対配線》

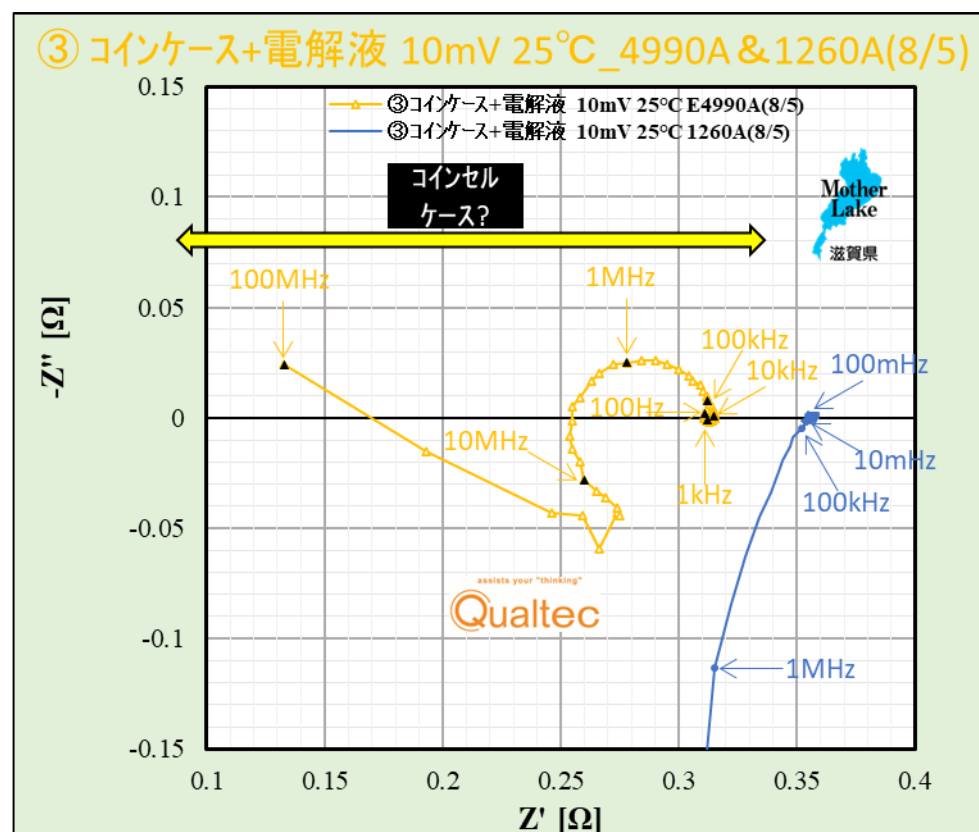
第63回電池討論会(福岡)3C17 2022/11/10の発表資料

金属部材のみ
《コインセルケース》
0.5mm厚スペーサを追加
電解液添加

非ブロッキング



0.3~0.35Ω



★Solartron ≒ Keysight の領域あり!

真の四端子対配線

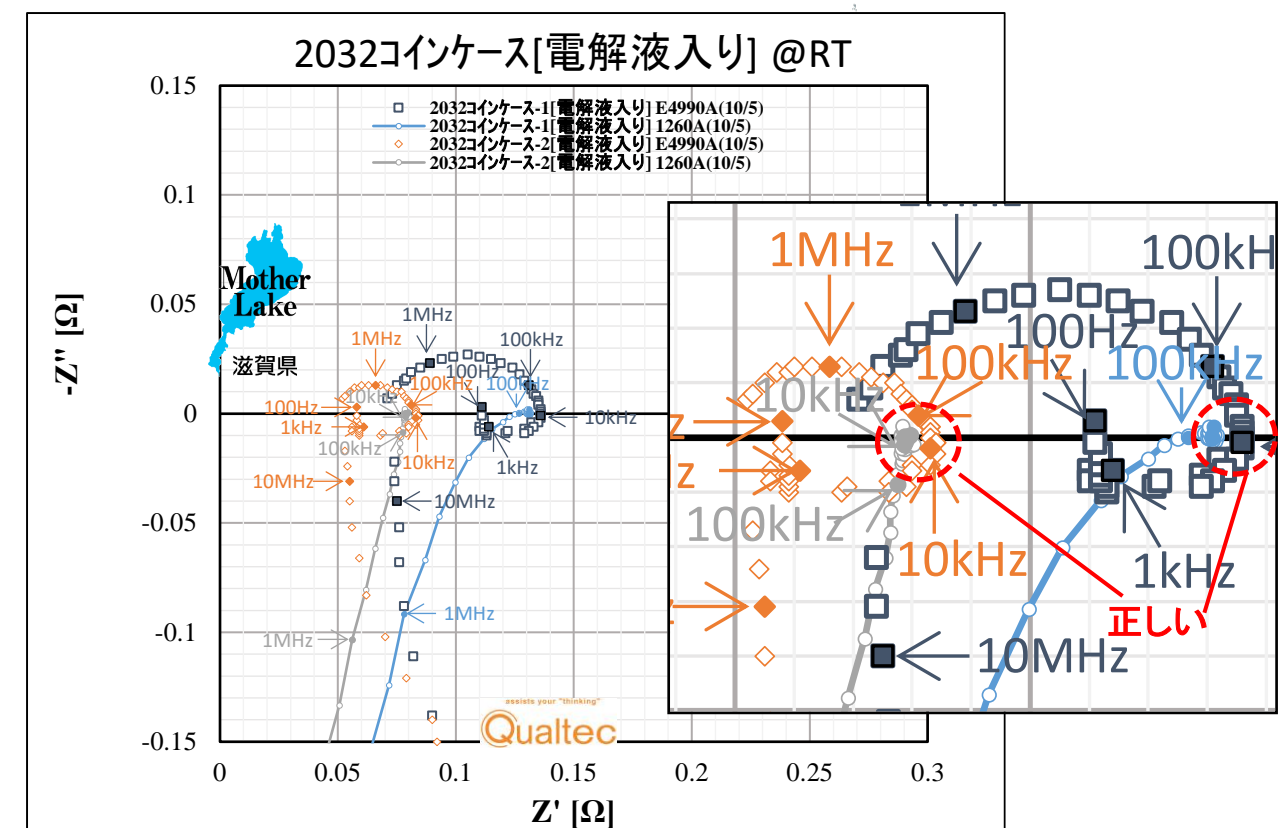
金属部材のみ

《コインセルケース 2個》
0.5mm厚スペーサを追加
電解液添加

非ブロッキング



0.08~0.13Ω



ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案ー2

5. まとめ

インピーダンスアナライザ専用機による実電池の交流インピーダンス測定を可能とする手法を試した。

- 新型DCブロック(2022年開発)は効果あり。 → 市販全固体電池・市販コイン電池の測定可能
- 究極の目標 $1\Omega@100\text{MHz}$ は未だ達成できず。
- **革新的DCブロック**(2023年開発、**前年比容量10倍**)により、 $1\Omega@100\text{mHz}$ を達成した。
しかし、その非対称かつ大型な形状のため故障のリスクがあり、実用は困難である。
- 測定治具内の配線を **真の四端子配線** にすると、特にSolartron1260Aに対して効果的！
→ **最小 $10\text{m}\Omega$** の高精度測定が可能
但し、KeysightE4990Aに対してはそれほどの効果はない。
- 実電池の測定には **新型DCブロック(2022年開発) + 真の四端子対配線** が現実的！

本発表のPDFは弊社HPにて後日公開予定です。