

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

(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
2. 実験① 予備実験
3. 実験② 電池の交流インピーダンス測定
4. 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

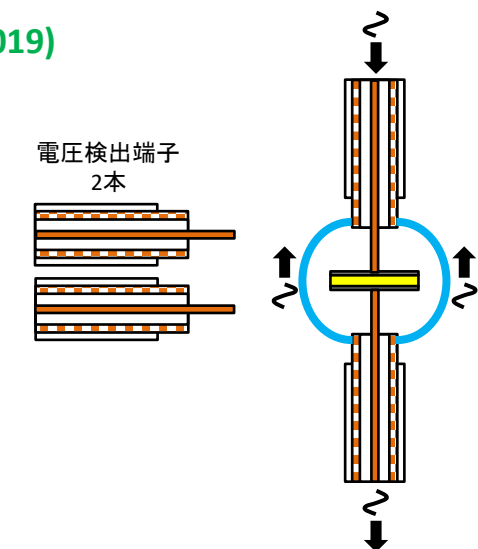
1. 背景 高周波数帯域での測定が不可避の固体電解質の交流インピーダンス測定に影響を及ぼす要因調査

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)

- 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)

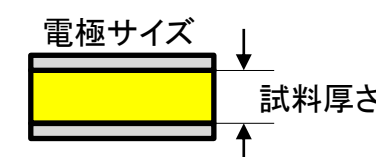
- 測定治具 **帰還電流経路**を被測定物(試料)近傍に適正に確保 第60回電池討論会3F07(2019)
※ガス雰囲気および温度制御のため、適正な確保が困難になる場合あり。



- 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ostat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

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

●測定器 《実態》 ポテンシostat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...

第62回電池討論会3E20(2021)

一体型 を模擬した **併用型** (インピーダンスアナライザ専用機とポテンシostatを相互接続) で高周波数帯域の性能を調査

○今回の発表では測定器の「タイプ」に着目

第62回電池討論会 3E20
滋賀県工業技術総合センター・山本
2021年12月2日

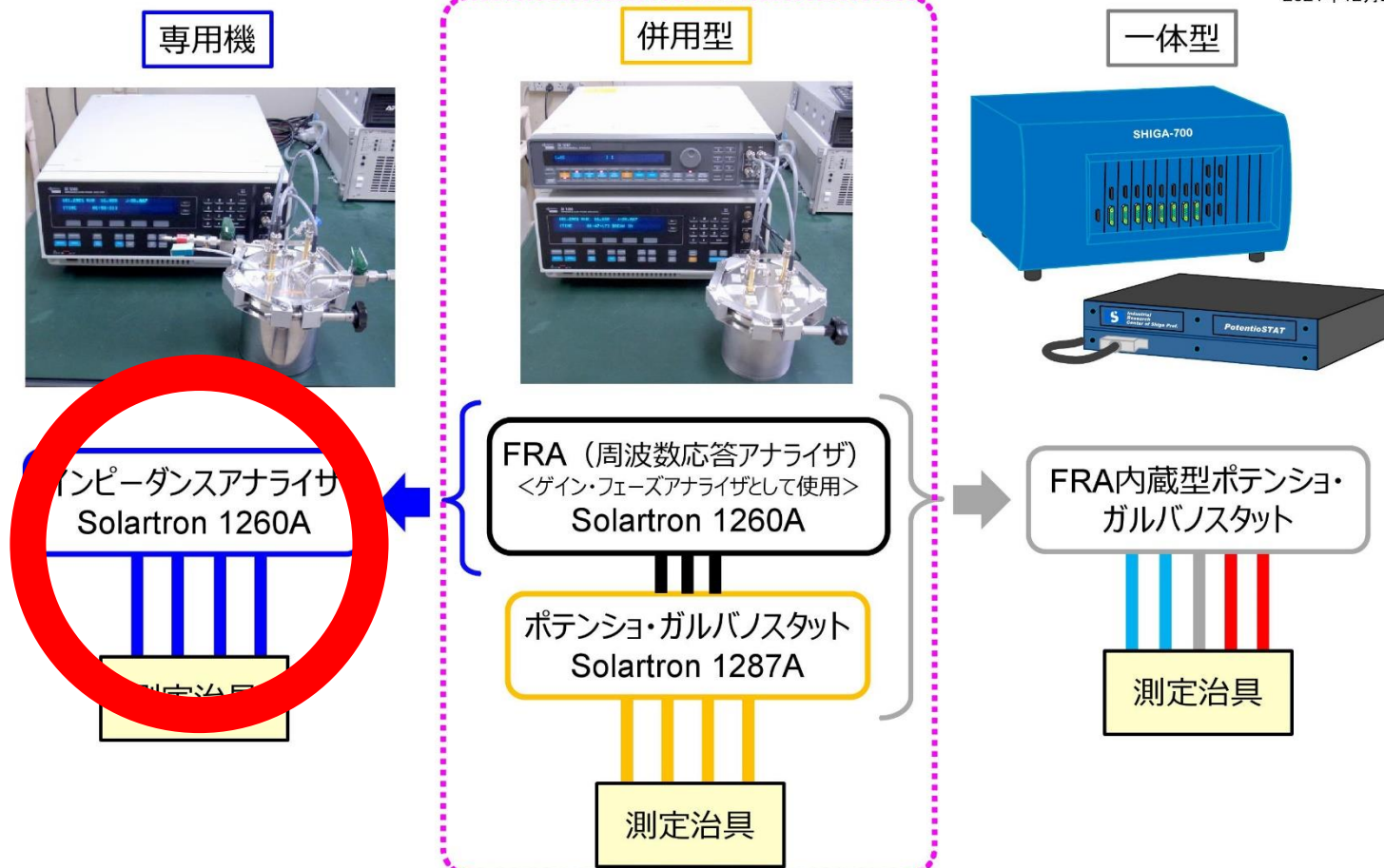
【結果】

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。

併用型 では標準RC回路でさえ正しく測定できない。



併用型を用いて一体型を模擬し、一体型が固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす影響を調べる

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

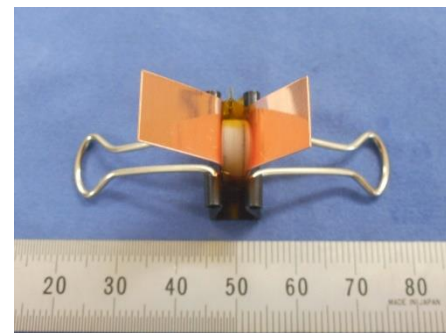
1. 背景 高周波数帯域での測定が不可避の固体電解質の交流インピーダンス測定に影響を及ぼす要因調査

●測定器 《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...

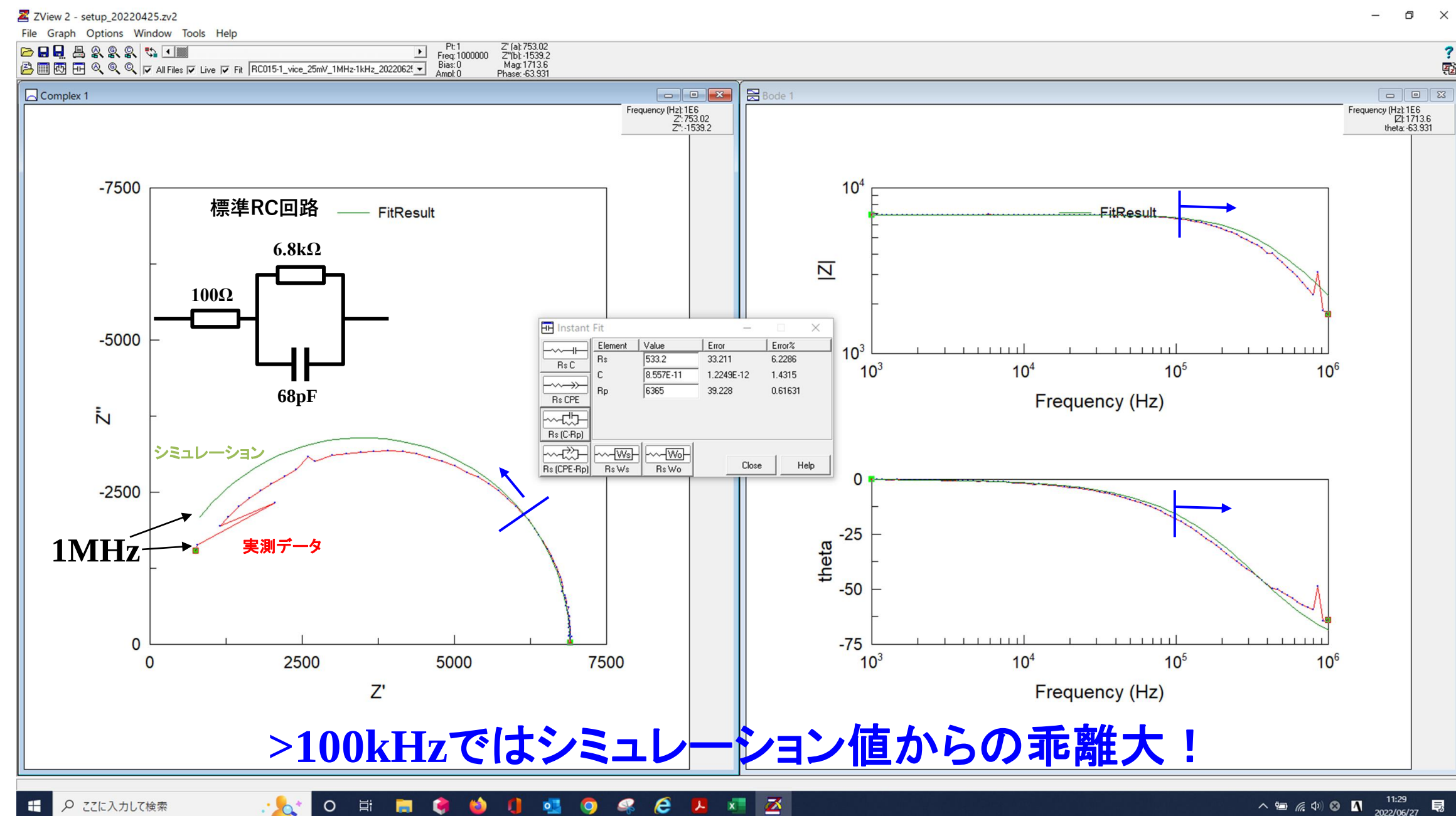
《追加情報》

あるメーカー製 **一体型**

標準RC回路を最短で接続して測定
20mV, 1kHz~1MHz、30点/桁



一体型の場合、ワニロクリップが多い



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

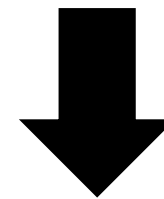
1. 背景 高周波数帯域での測定が不可避の固体電解質の交流インピーダンス測定に影響を及ぼす要因調査

●測定器 《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...

第62回電池討論会3E20(2021)

Q ; 電池のインピーダンス測定にはポテンショスタットを使わざるを得ないのでは？

A ; (ポテンショスタットを使う限りは、)高周波数帯域(>1MHz)は諦める....



目的

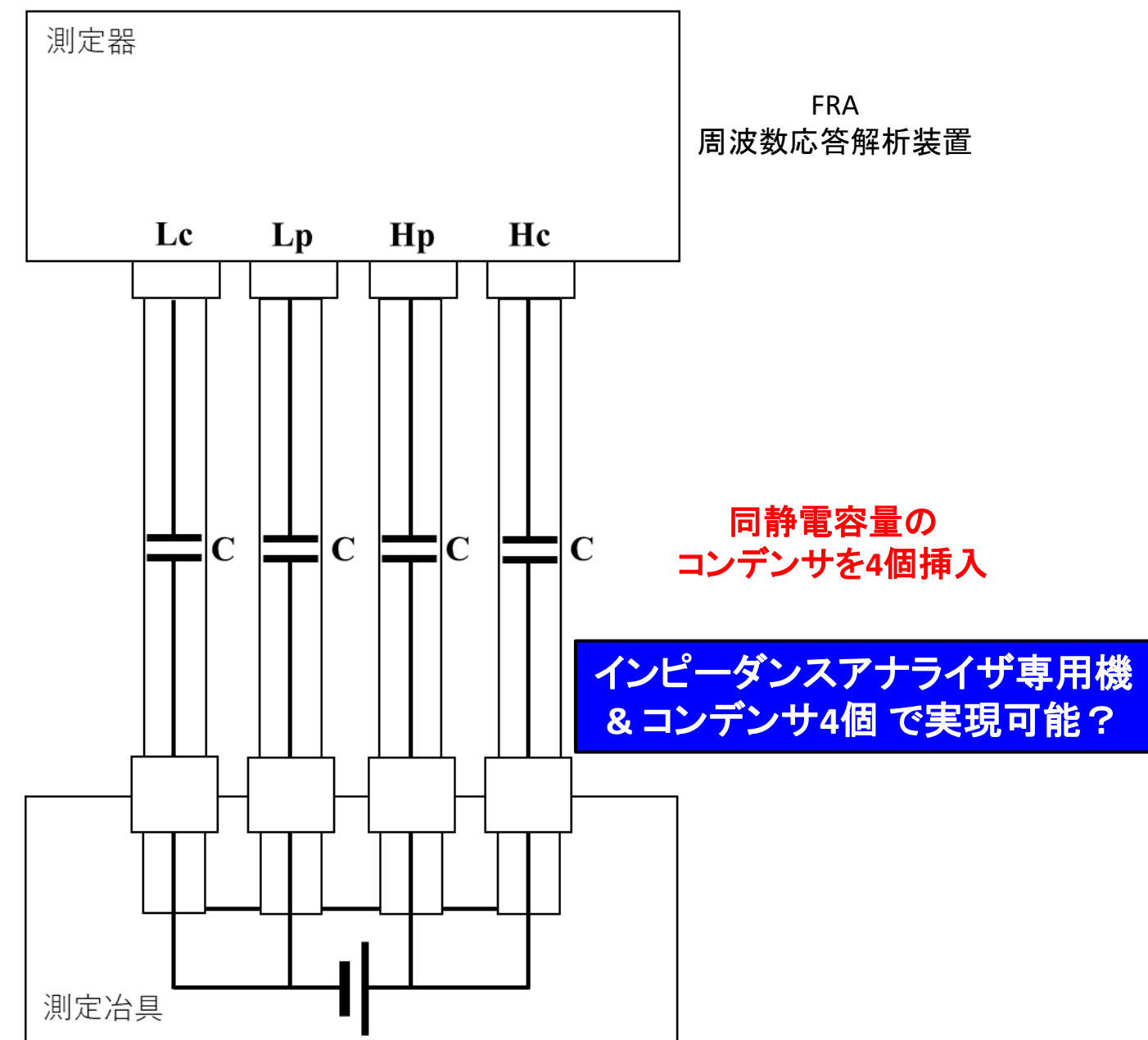
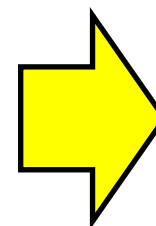
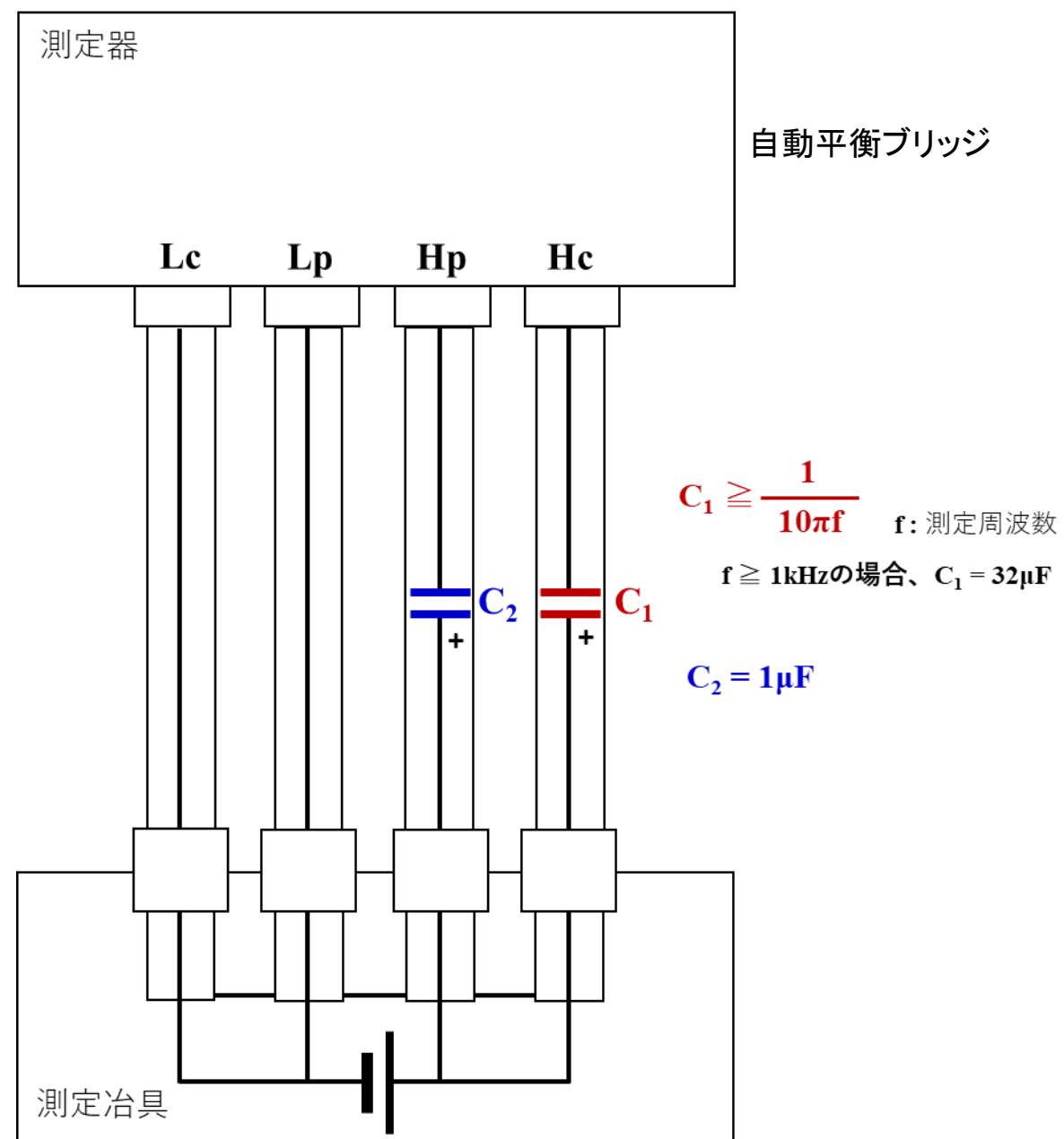
ポテンショスタットを使用せずに高周波数帯域(>1MHz)を含めた
広い周波数帯域(10mHz~100MHz)での電池の
高精度な交流インピーダンス測定の実現可能性を探る。

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. 実験① 予備実験

2. 1. ポテンショスタットを使用しない電池の交流インピーダンス法の事例探索

Agilent Technologies(現Keysight Technologies)
インピーダンス測定ハンドブック 2003年11月版 図5-37 を書き直し



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. 実験① 予備実験

2. 2. 測定系へのコンデンサの挿入

【DCブロック(市販品)】

高周波信号へ直流(DC)が流れるのを阻止する電子部品で、主にGHz帯高周波信号を通す。

※各メーカーにより仕様が異なり、下限通過周波数*は $\geq 1\text{kHz}$ 。

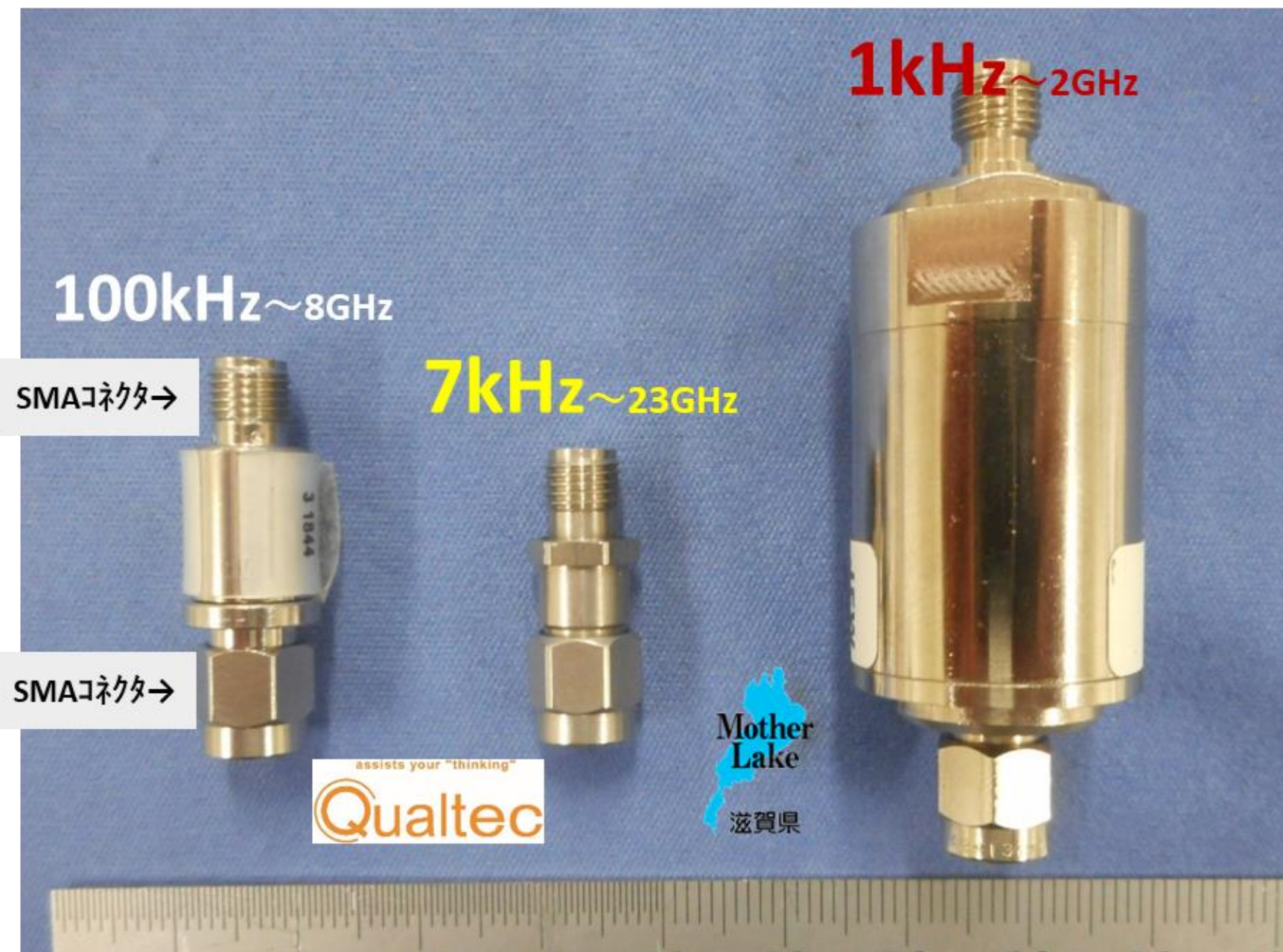
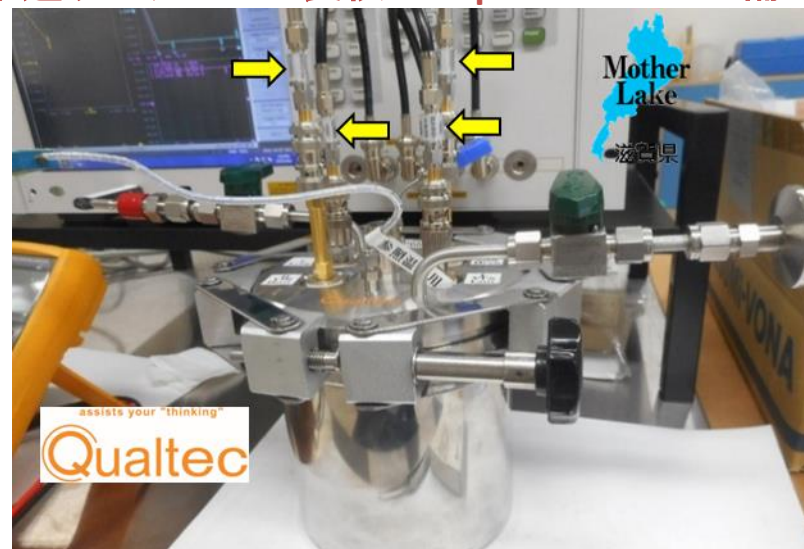
*下限通過周波数(公称値)を呼び名とする。

【実験方法】

標準タイプ測定治具側に市販DCブロック4個を装着してKesyightE4990AおよびSolartron1260に同軸ケーブルで接続して交流インピーダンス測定する。

10mV~100mV、10点/桁、

◎従来通りのケーブル長校正・open-short-load補正

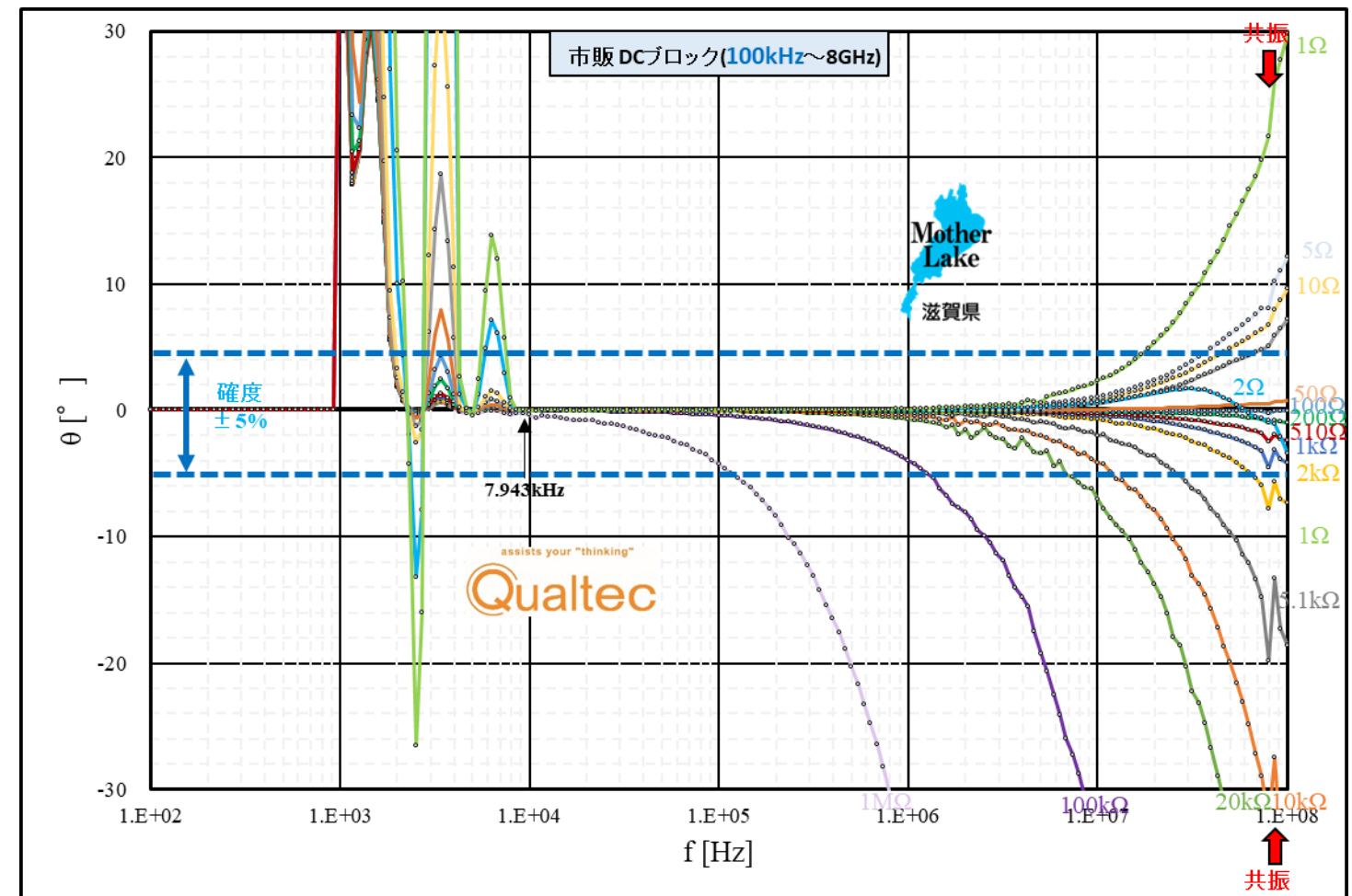
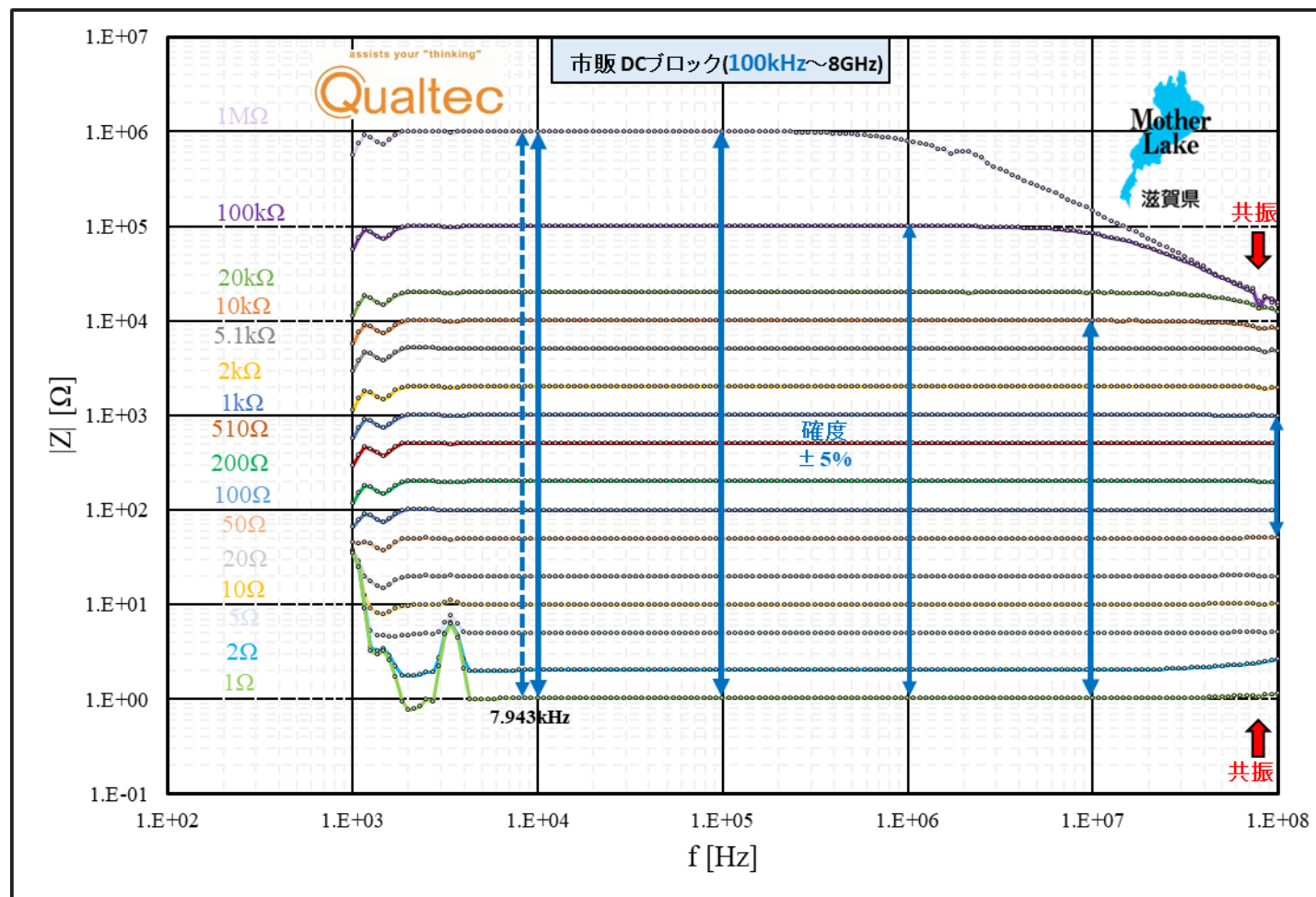


ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案

2. 実験－1 予備実験

2. 3. 市販DCブロックを装着して±5%確度マップ(10mHz～100mHz、1Ω～1MΩ)作成

① 100kHz品 KeysightE4990Aのみ



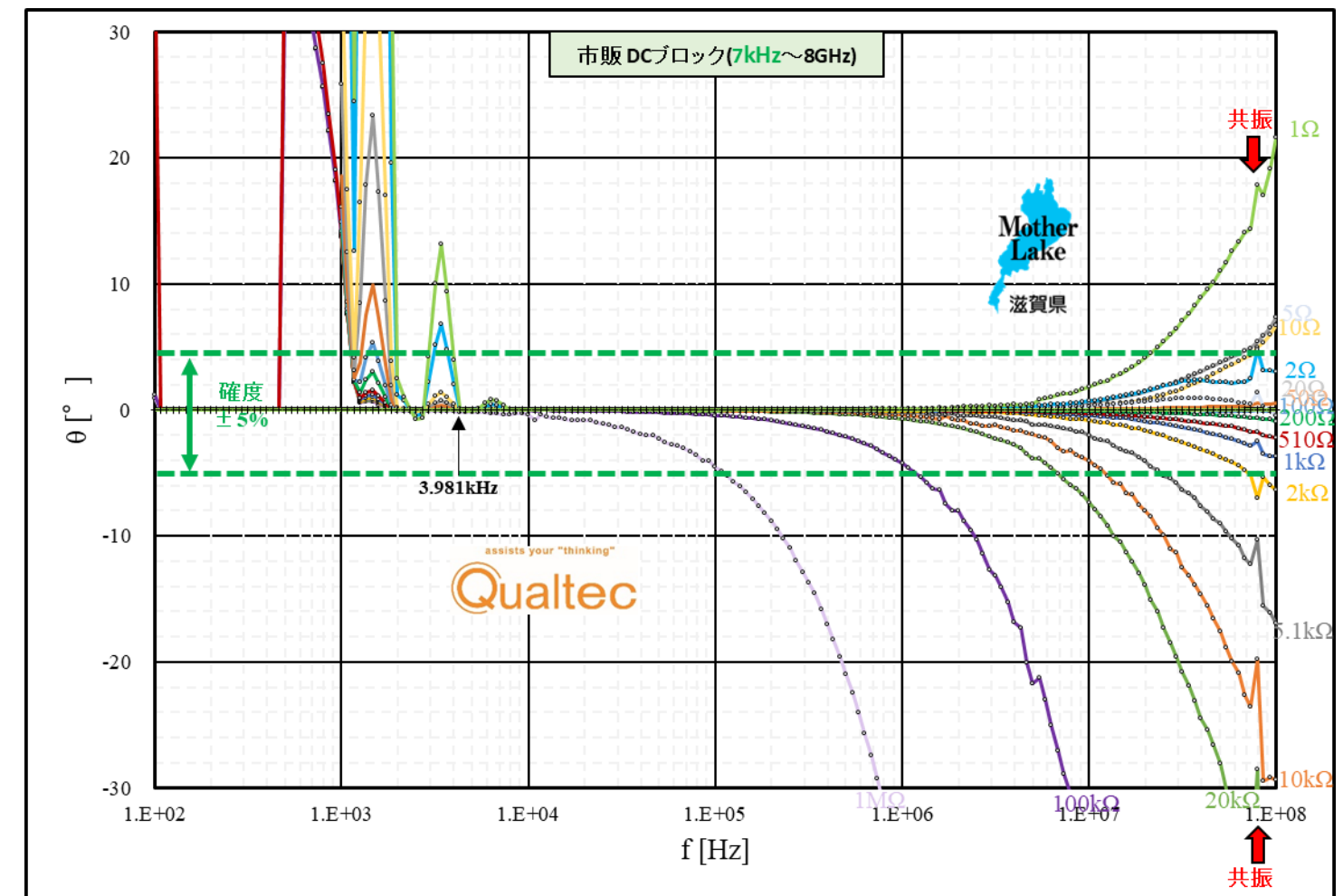
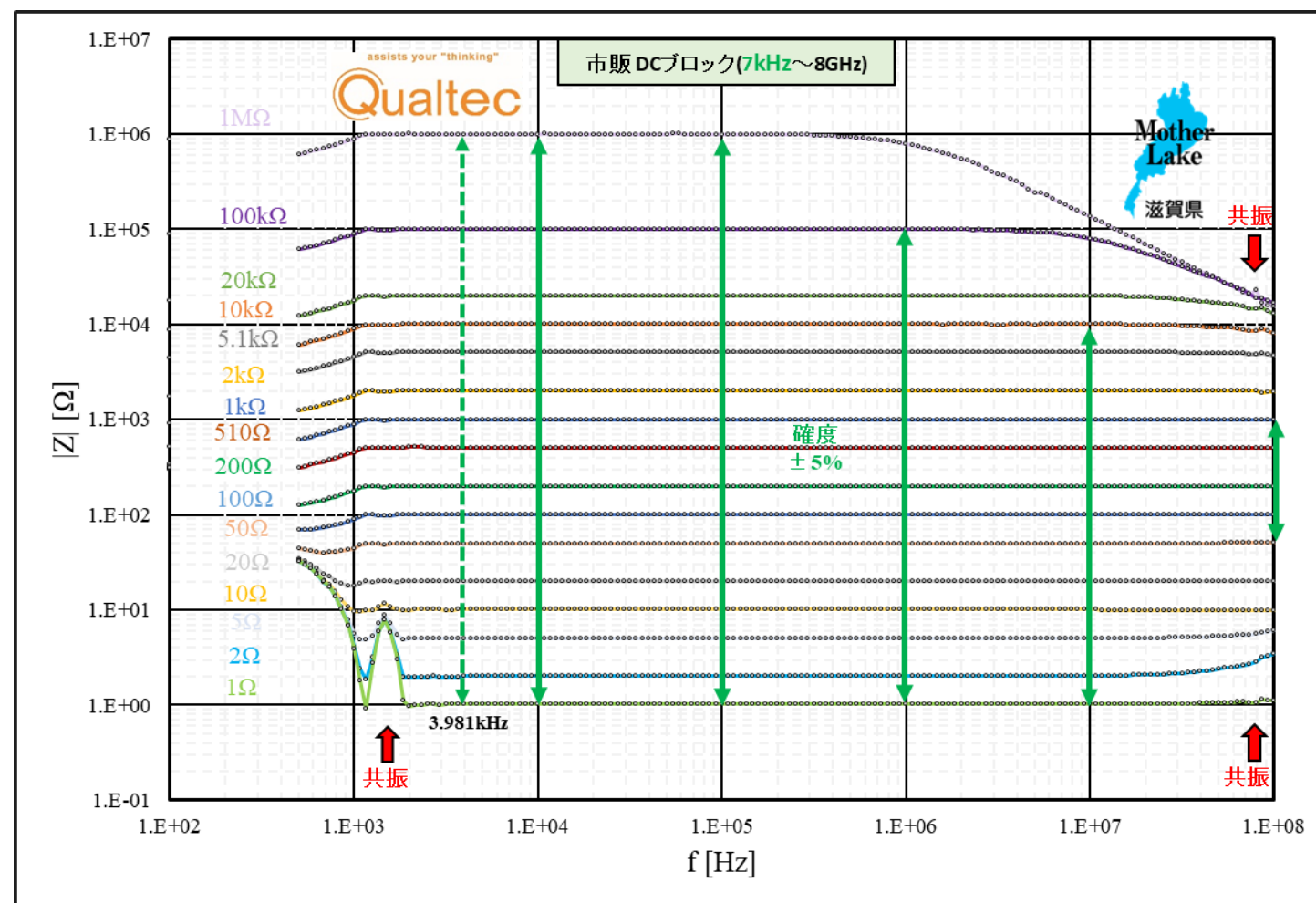
※下限通過周波数100kHzと称しているが、下限8kHz程度まで使用可！
 ※63MHz付近に共振が出現しており、上限100MHzは実質不可！

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. 実験① 予備実験

2. 3. 市販DCブロックを装着して±5%確度マップ(10mHz~100mHz、1Ω~1MΩ)作成

② 7kHz品 KeysightE4990Aのみ



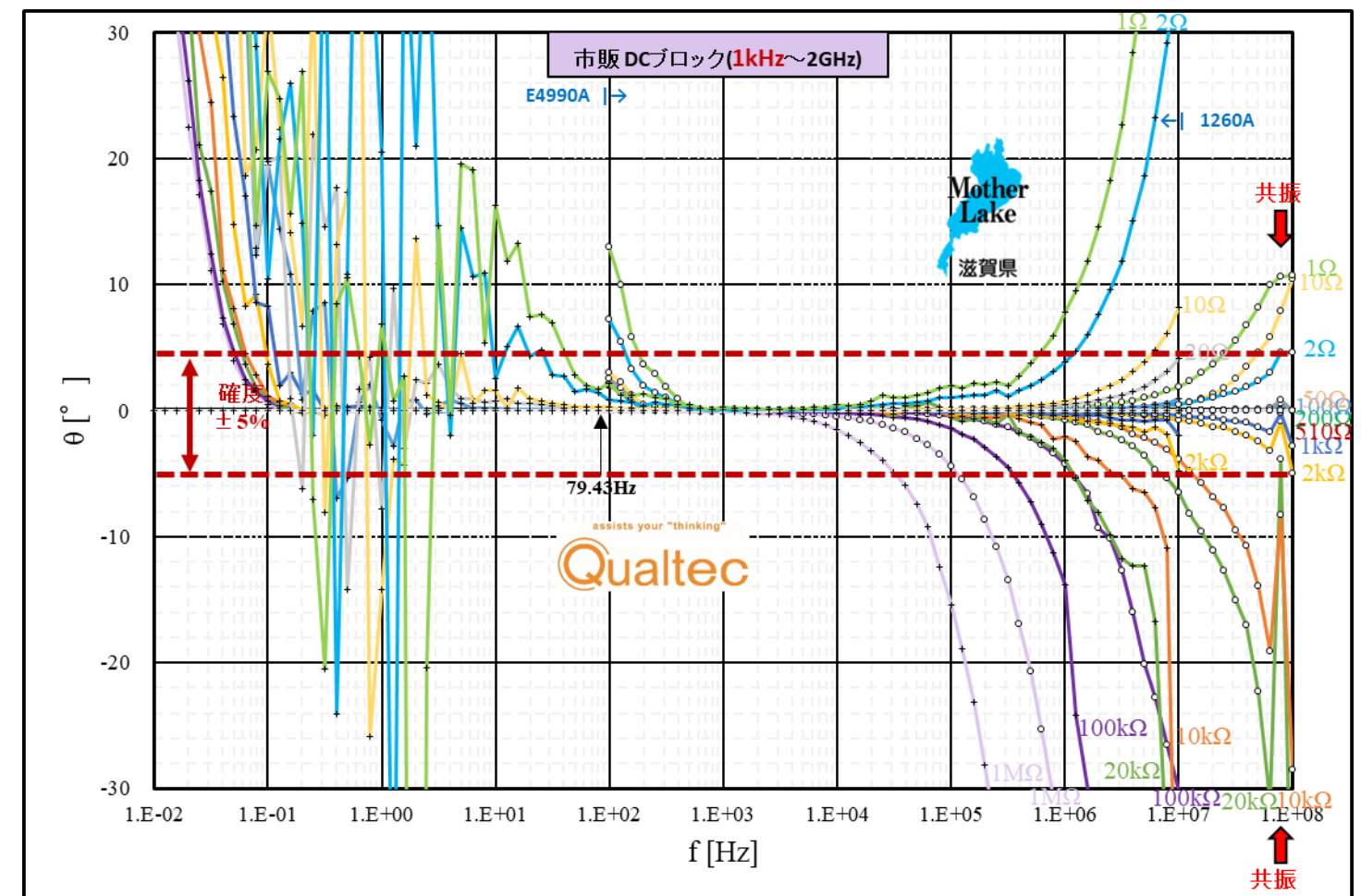
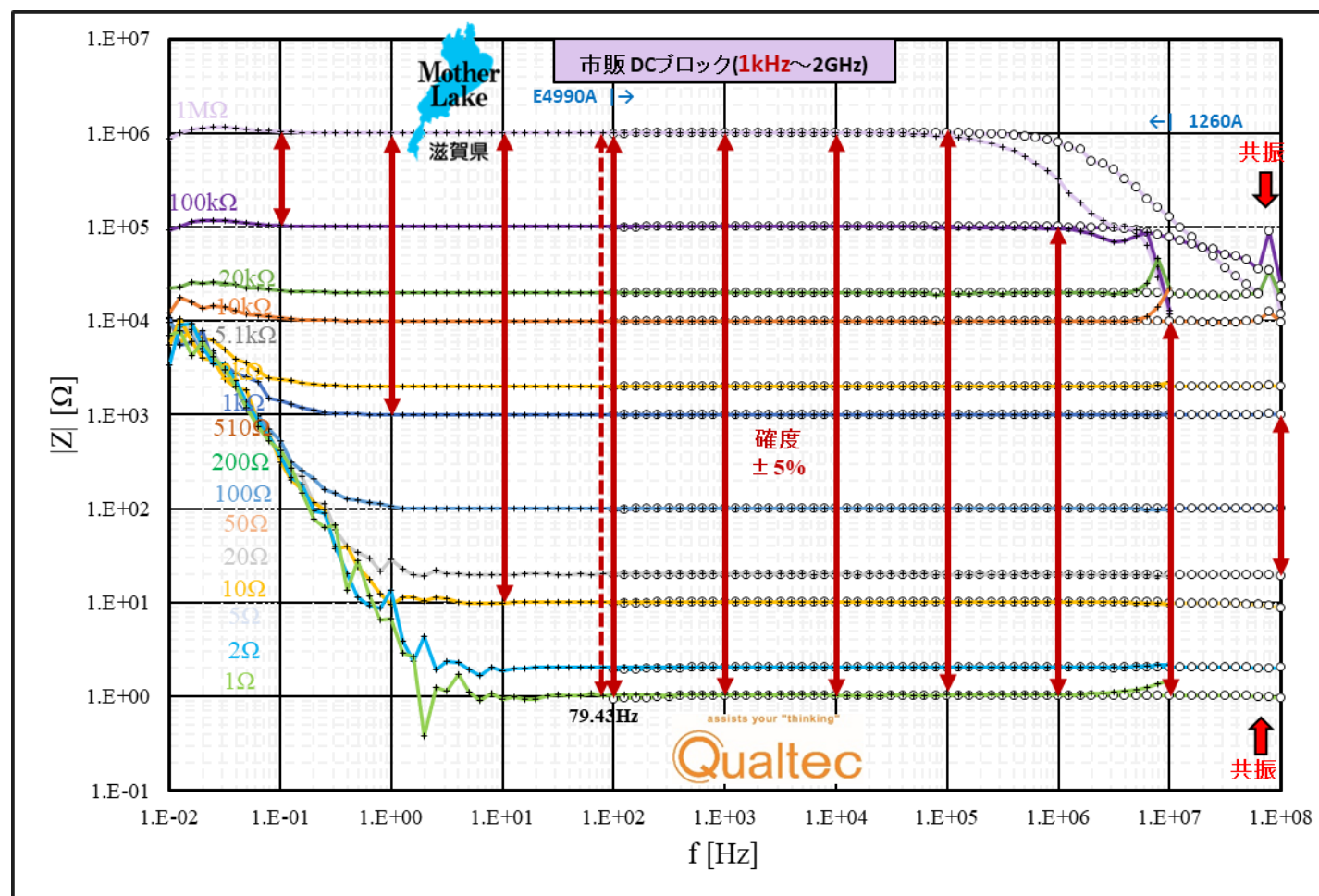
※下限通過周波数7kHzと称しているが、下限4kHz程度まで使用可！
 ※63MHz付近に共振が出現しており、上限100MHzは実質不可！

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. 実験① 予備実験

2. 3. 市販DCブロックを装着して±5%確度マップ(10mHz~100mHz、1Ω~1MΩ)作成

③ 1kHz品 KeysightE4990A + Solartron1260A



※下限通過周波数1kHzと称しているが、**下限80Hz程度まで使用可!**
 ※80MHz付近に共振が出現しており、**上限100MHzは実質不可!**
 ※**低周波数帯域・低インピーダンス値の測定は不可!**

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. 実験① 予備実験

2. 4. オリジナルDCブロックの試作

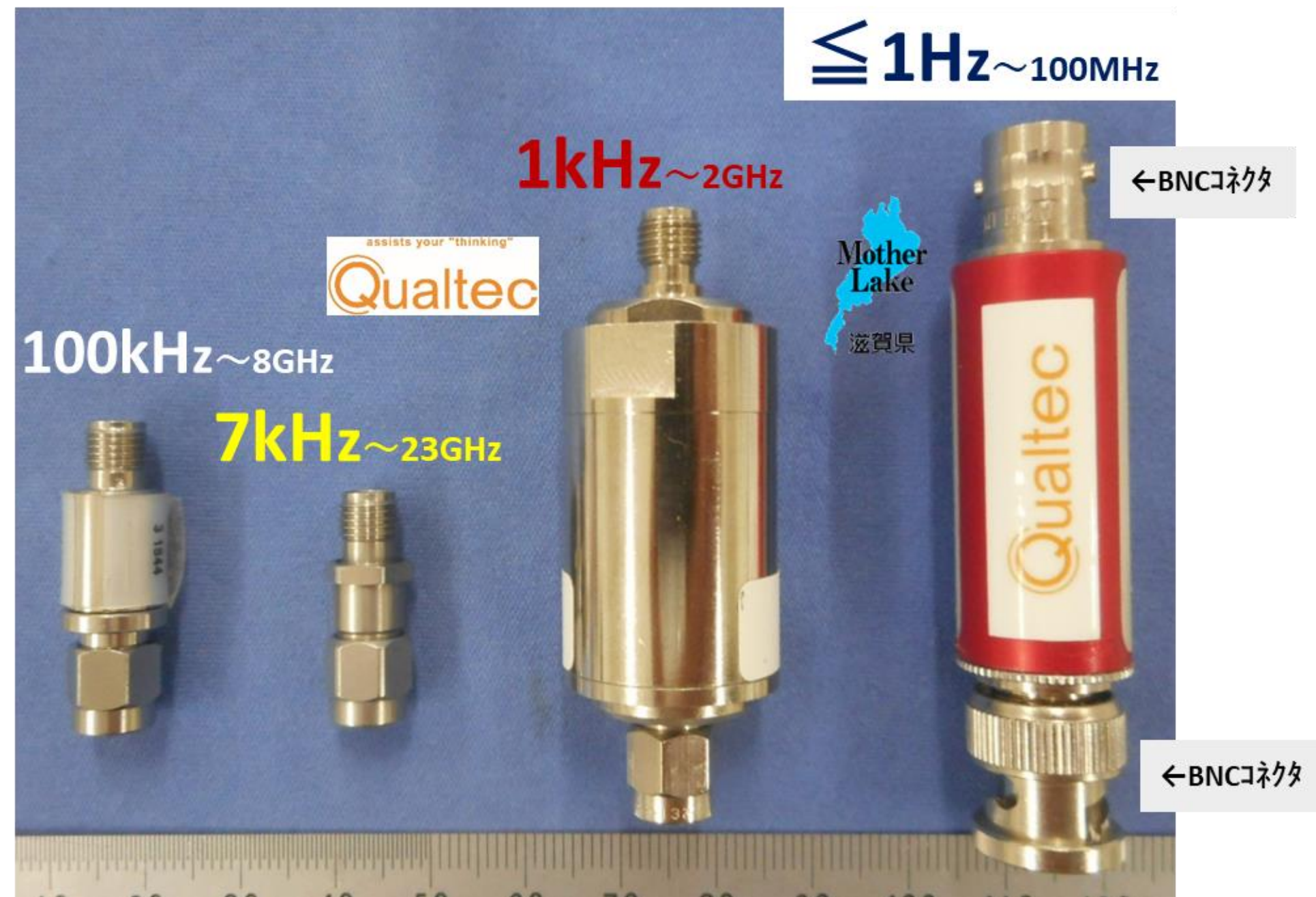
市販DCブロックでは目的を達成できない！



オリジナルDCブロックの試作を決意



下限通過周波数 $\leq 1\text{Hz}$ を満たすべく、
より高静電容量コンデンサ搭載



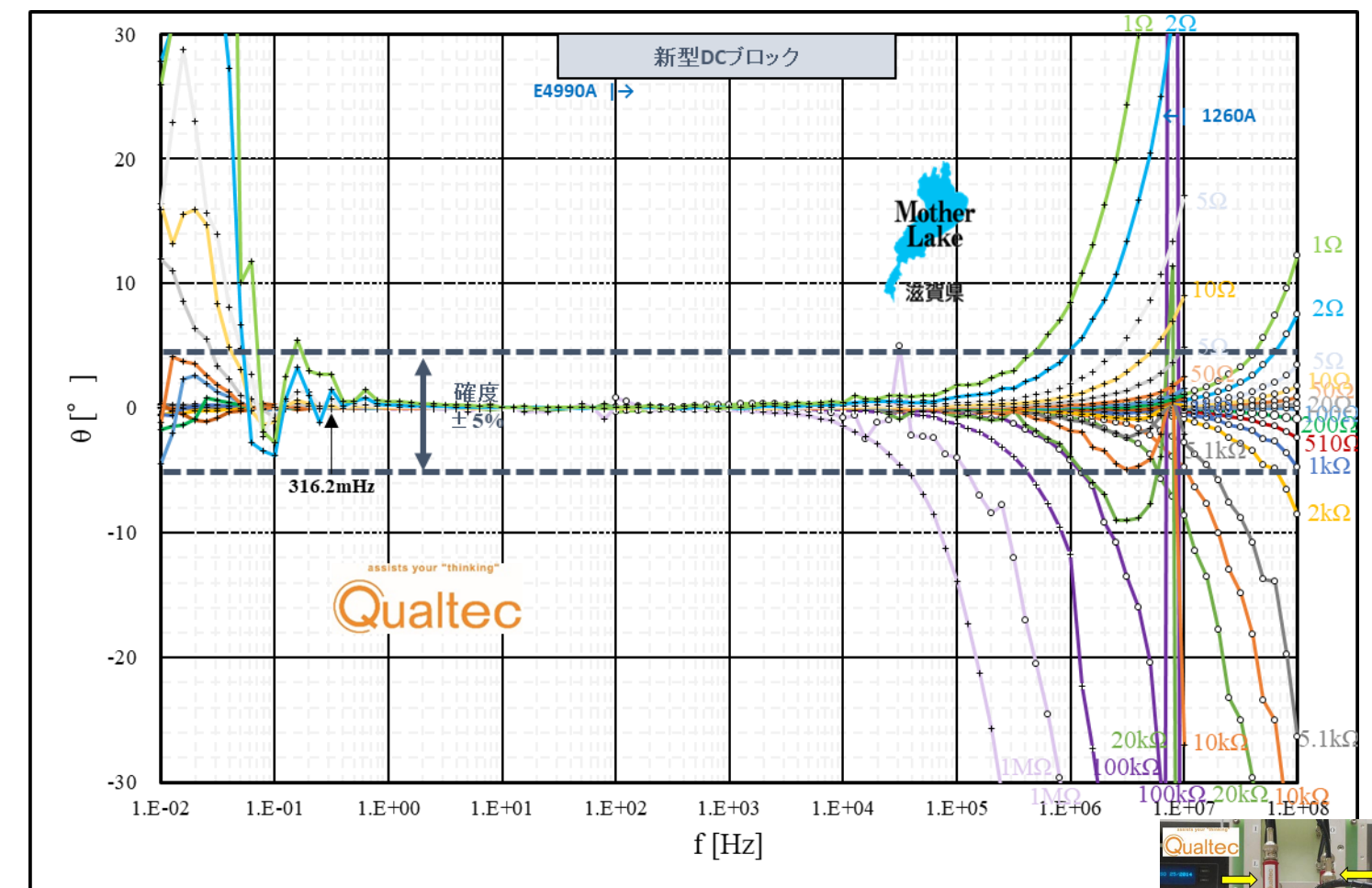
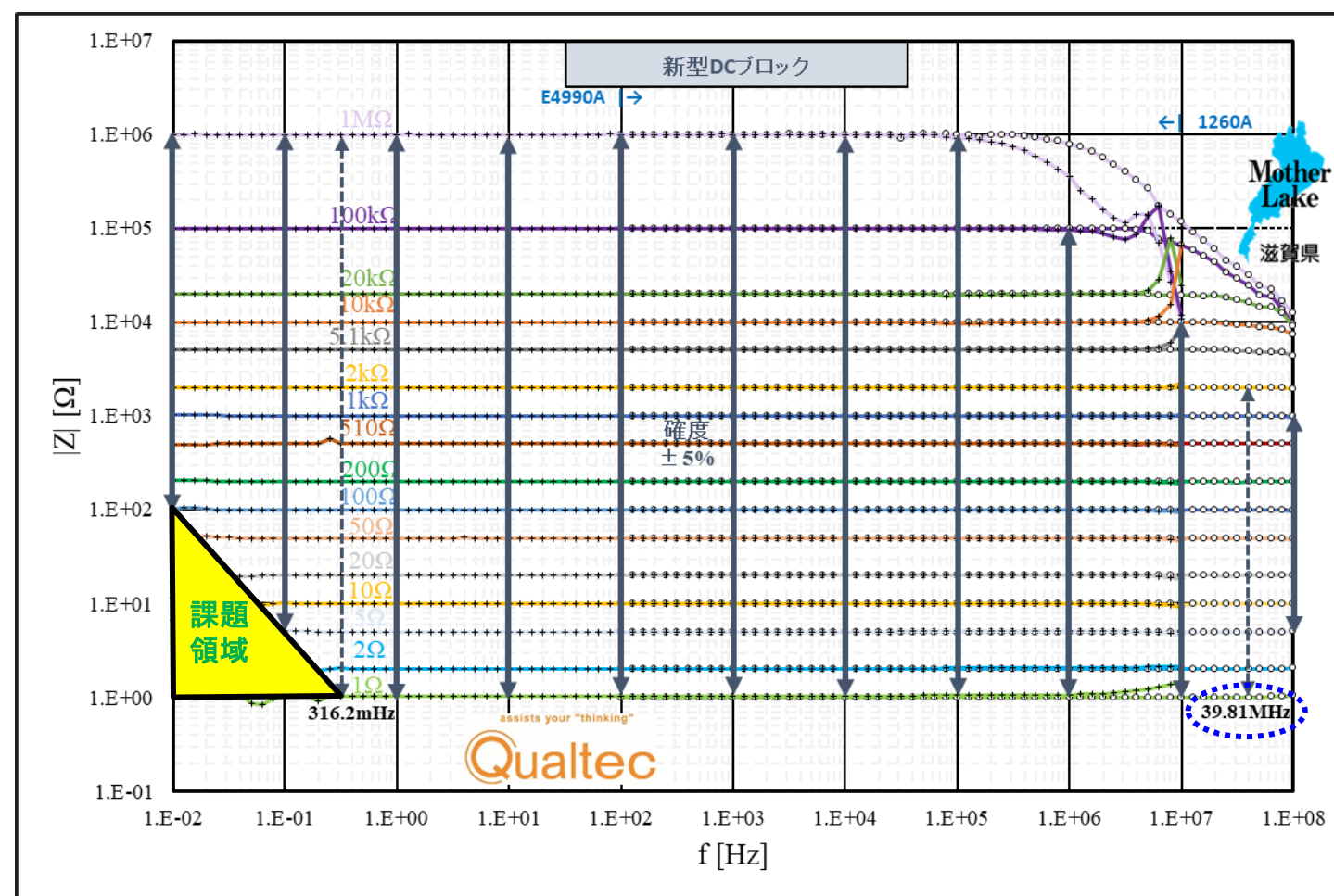
ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案

2. 実験① 予備実験

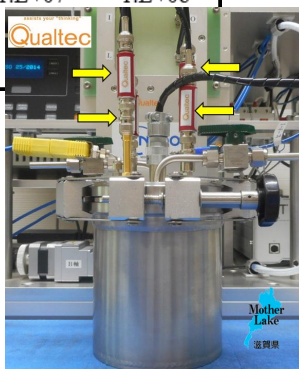
2. 5. オリジナルDCブロックを装着しての±5%確度マップ(10mHz~100mHz、1Ω~1MΩ)作成

≦1Hz品(新型DCブロック)

KeysightE4990A + Solartron1260A



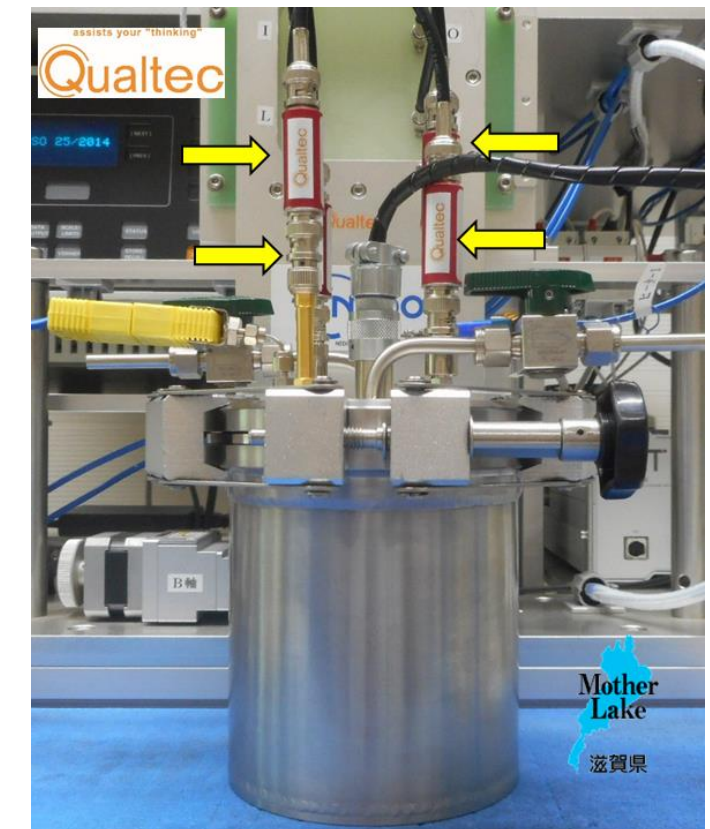
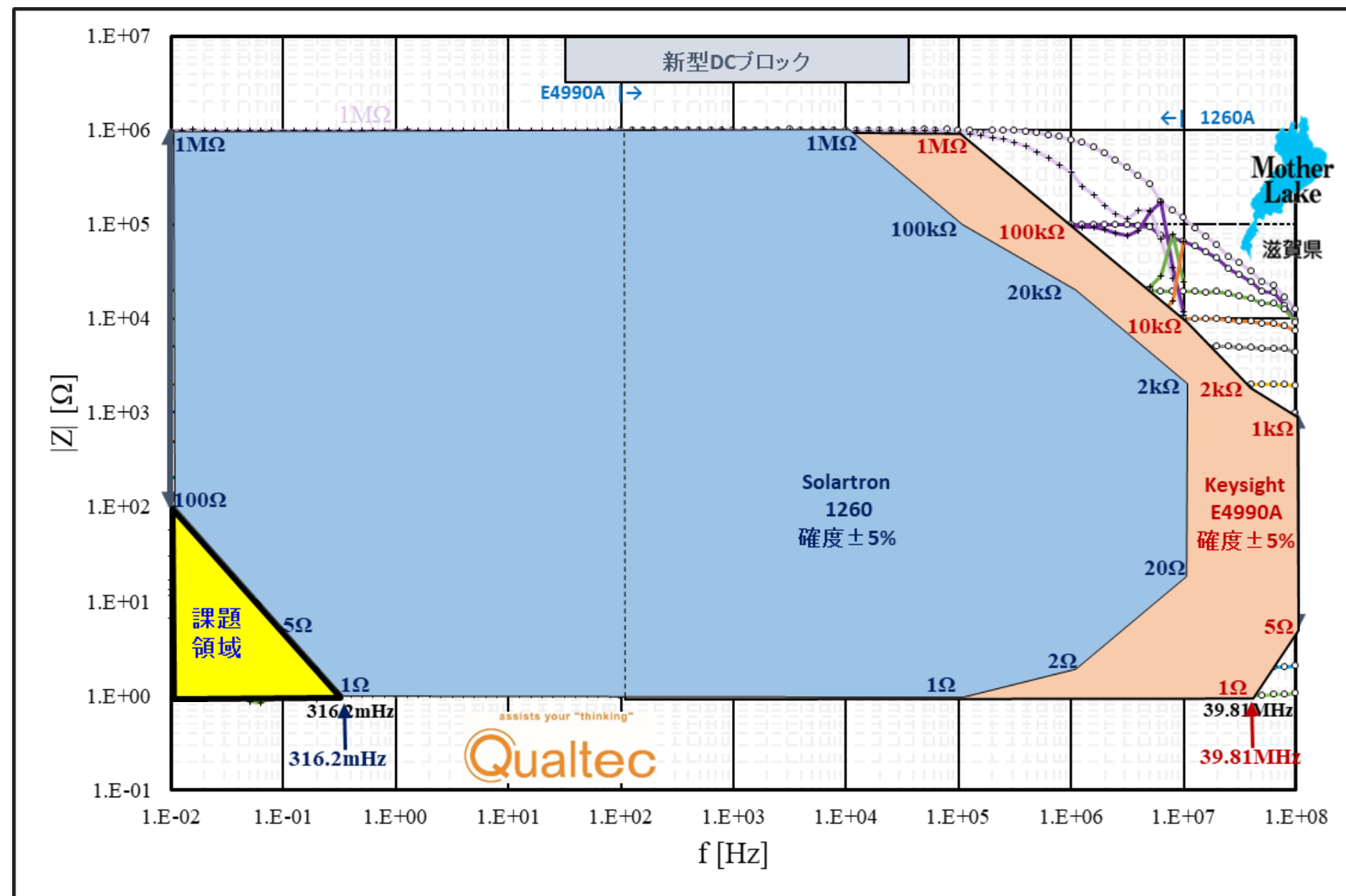
- ※ 下限通過周波数≦1Hzと称しているが、**下限300mHz程度まで使用可!**
- ※ **上限100MHzは可!** 1Ω測定可能上限周波数は40MHz程度。
- ※ **10mHzでは100Ω~1MΩで測定可!**



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. 実験① 予備実験

2. 5. オリジナルDCブロックを装着しての $\pm 5\%$ 確度マップ(10mHz~100mHz、 $1\Omega \sim 1M\Omega$)作成
 $\leq 1\text{Hz}$ 品(新型DCブロック)

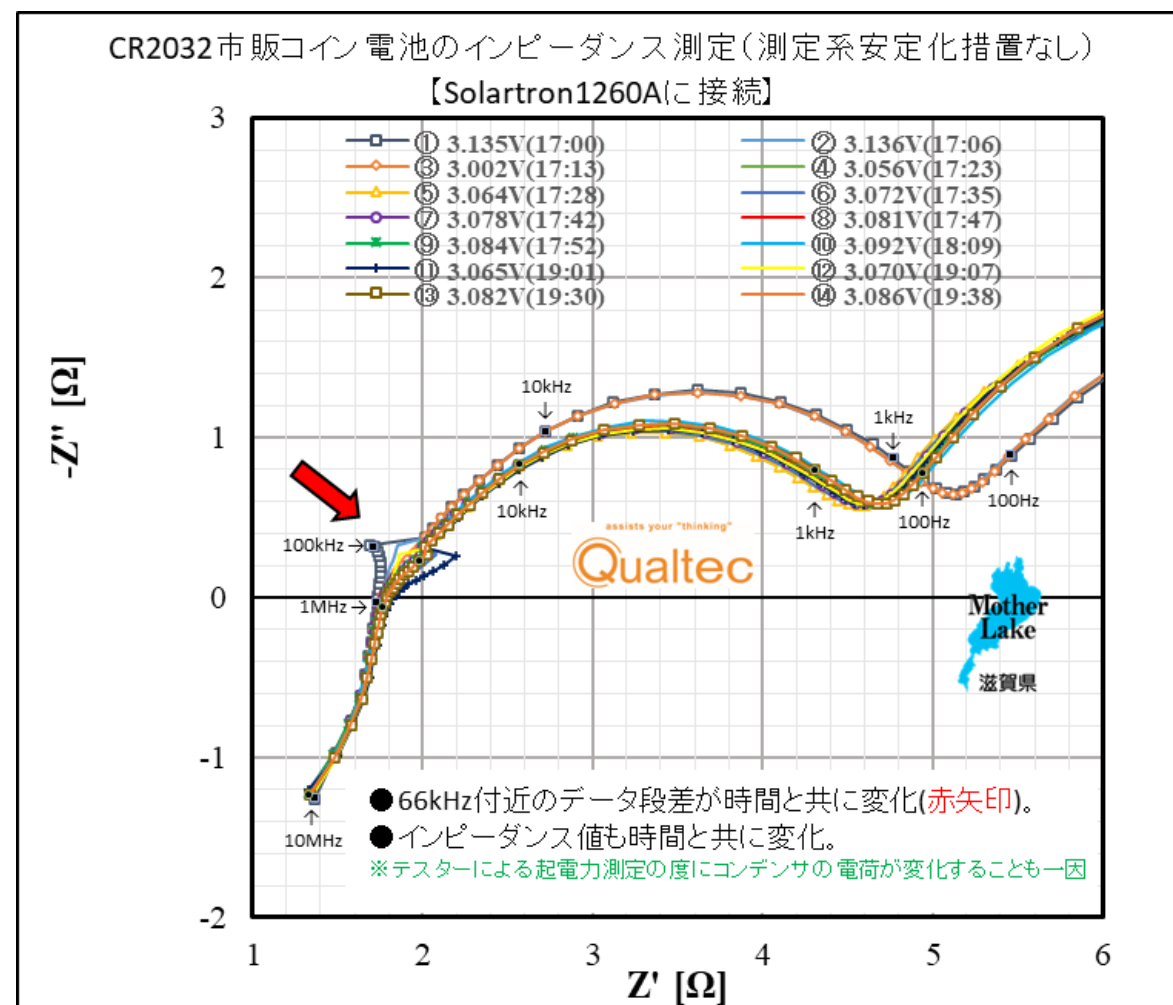


ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案

3. 実験② 電池の交流インピーダンス測定

3. 1. 電池の交流インピーダンス測定のために

新型DCブロックを装着するだけでいいのか？



★約2.5hの間に

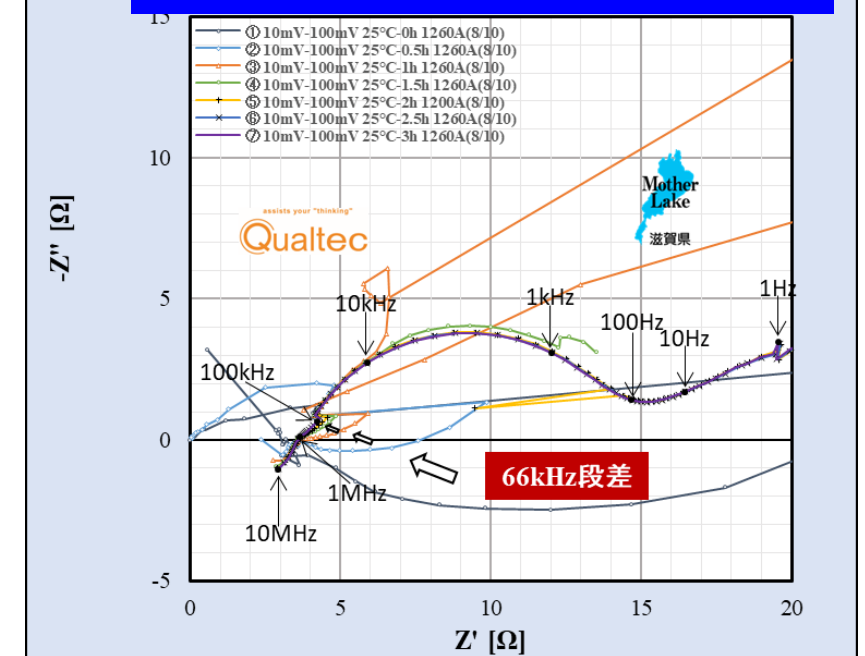
- ・OCVは3.006～3.136Vで変化した。
- ・66kHz段差が左側→右側に変位し、安定しない。

OCV測定時の写真(17:23)
※電圧端子(H&L端子)装着の新型DCブロックはカバーを外して実験



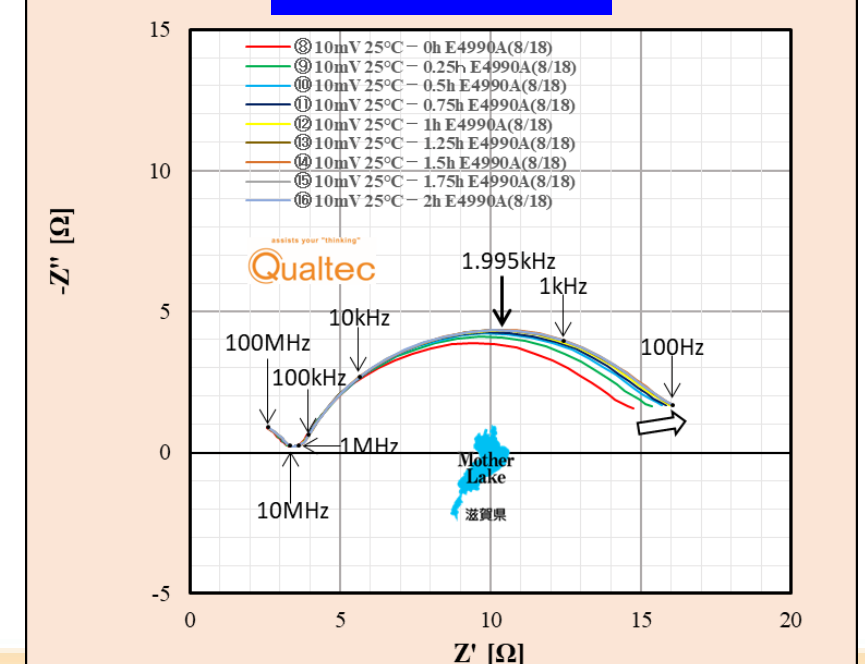
Solartron1260A

2h超で低周波数帯域は安定するが、66kHz段差はなくならず！



Keysight E4990A

1h程度で安定！



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

3. 実験② 電池の交流インピーダンス測定

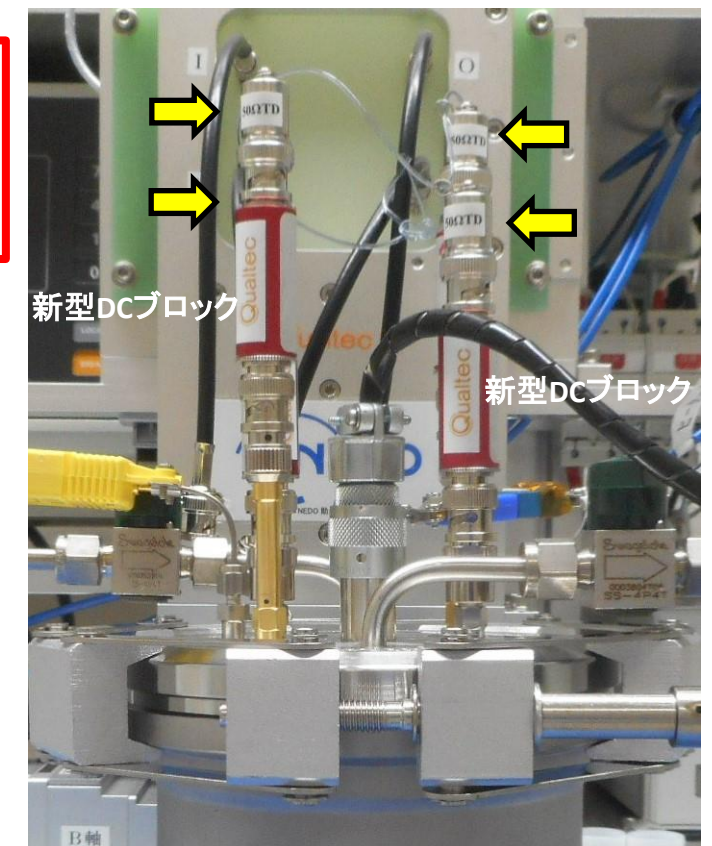
3. 1. 電池の交流インピーダンス測定のために

測定系の安定化措置

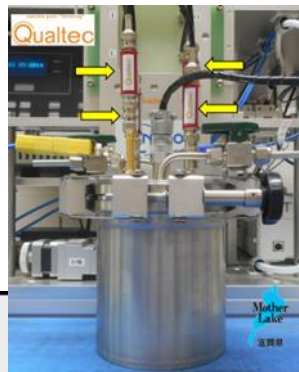
- (1) 各測定器と接続して電池装着後、**1晩以上経ってから測定**を開始する。

有効だが、測定器を占有しすぎる....

- (2) 電池装着後、**50Ω終端器**を**新型DCブロック**上部に装着して**2h程度保持する**。
その後測定器に接続して測定を開始する。



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



3. 実験② 電池の交流インピーダンス測定

3. 2. 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

Keysight E4990A 10mV, 100MHz→100Hz

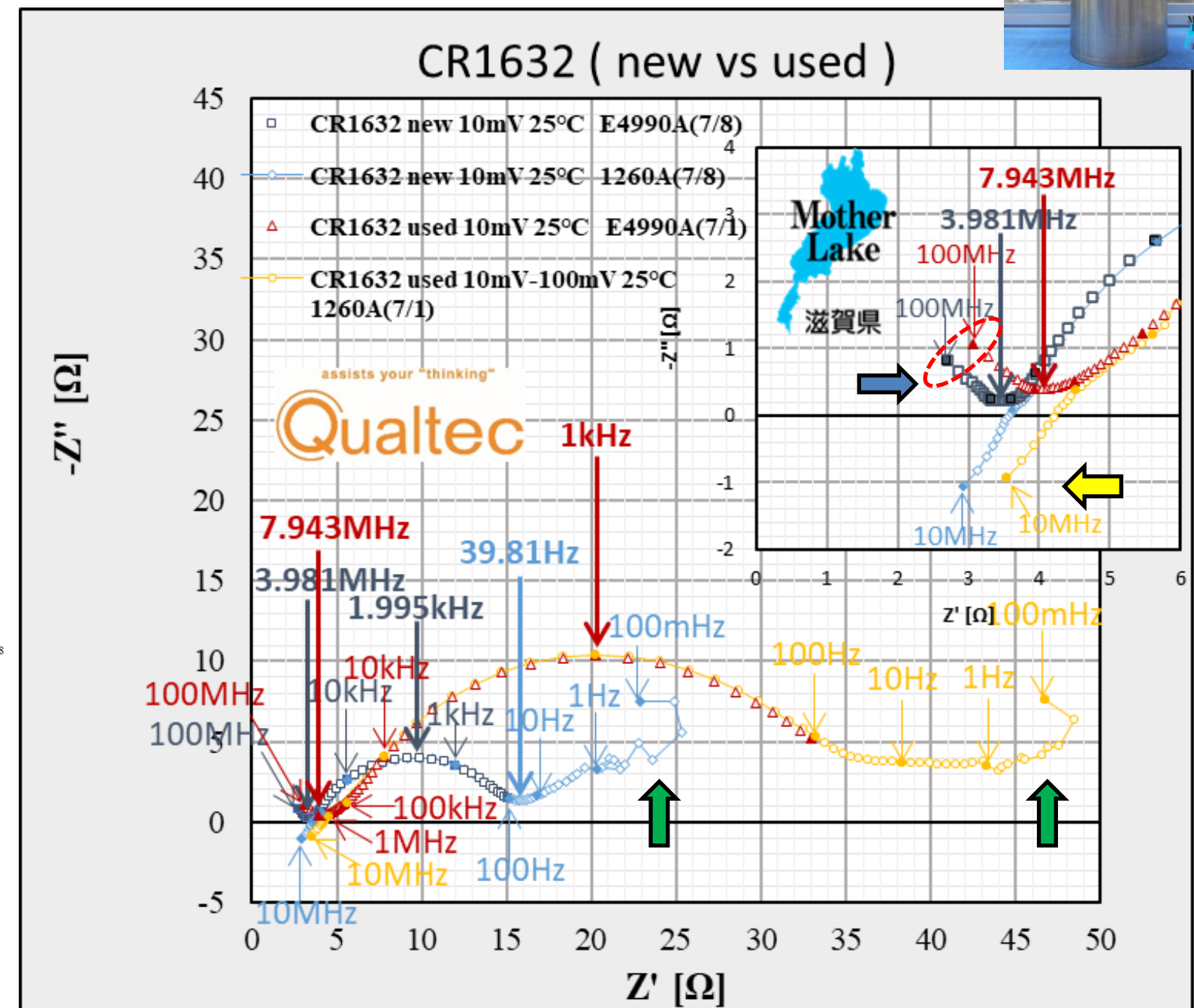
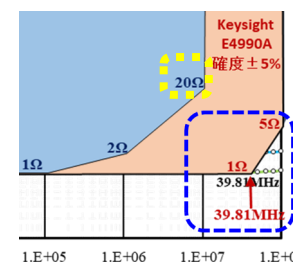
Solartron 1260A 10mV; 10MHz→1Hz

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。

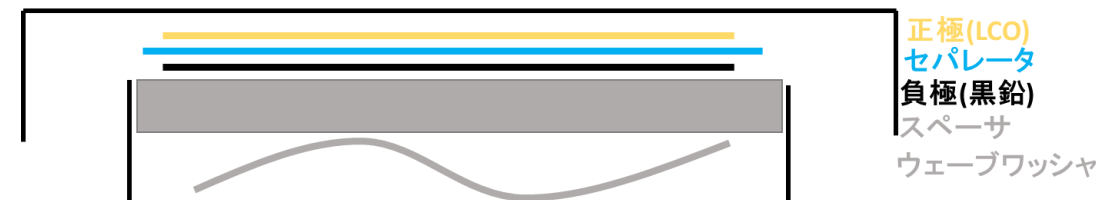
ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案

3. 実験② 電池の交流インピーダンス測定

3. 3. 自作LIB(2次電池) 2032サイズ(Graphite/1M-LiPF₆ in EC:DEC=3:7/LiCoO₂)

【自作LIB(2032サイズ)】

・構成部材 すべて市販品(コインセルケース、負極シート、セパレータ、電解液、正極シート、スペーサ、ウェーブワッシャなど)



【充放電条件】

0.1C, 3.2Vー4.2V, 室温 組立→初回充電→10cycle放充電→さらに10cycle放充電

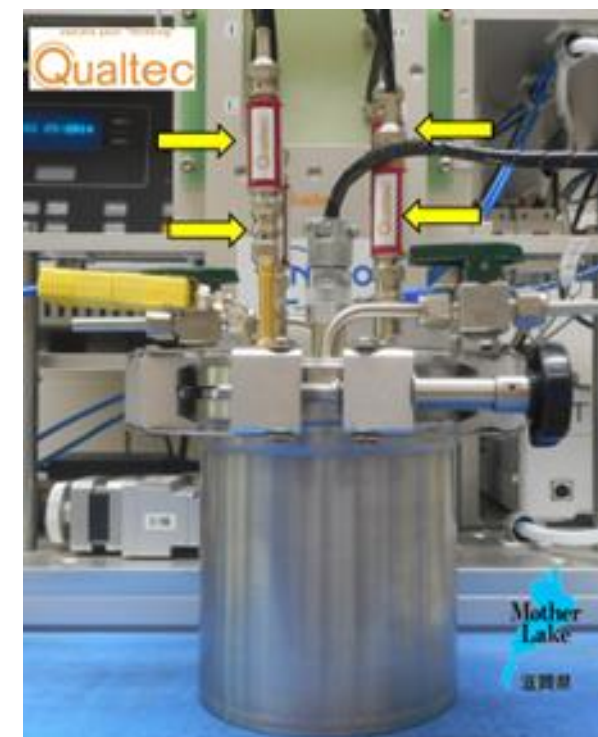
【交流インピーダンス測定条件】 すべて25°C、10点/桁

KeysightE4990A 10mV, 100MHz→100Hz

Solartron1260A 10mV ; 10MHz→1Hz

100mV ; 794.3mHz→10mHz

<注> 新型DCブロックは電池測定の際のみ装着

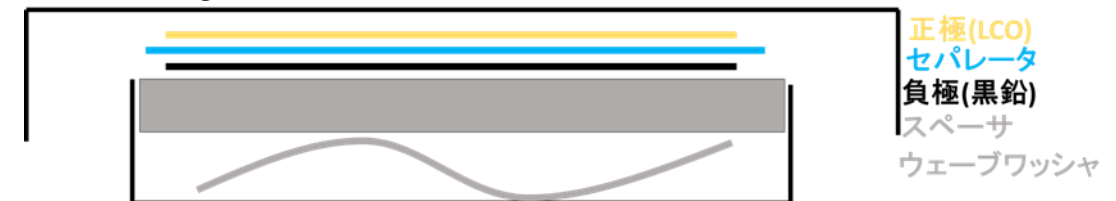


ポテンショスタットを使用しない実電池(LIB等)の交流インピーダンス法の提案

3. 実験② 電池の交流インピーダンス測定

3.3. 自作LIB(2次電池) 2032サイズ(Graphite/1M-LiPF₆ in EC:DEC=3:7/LiCoO₂)

【各部材の交流インピーダンス測定】 ※新型DCブロックは装着せず

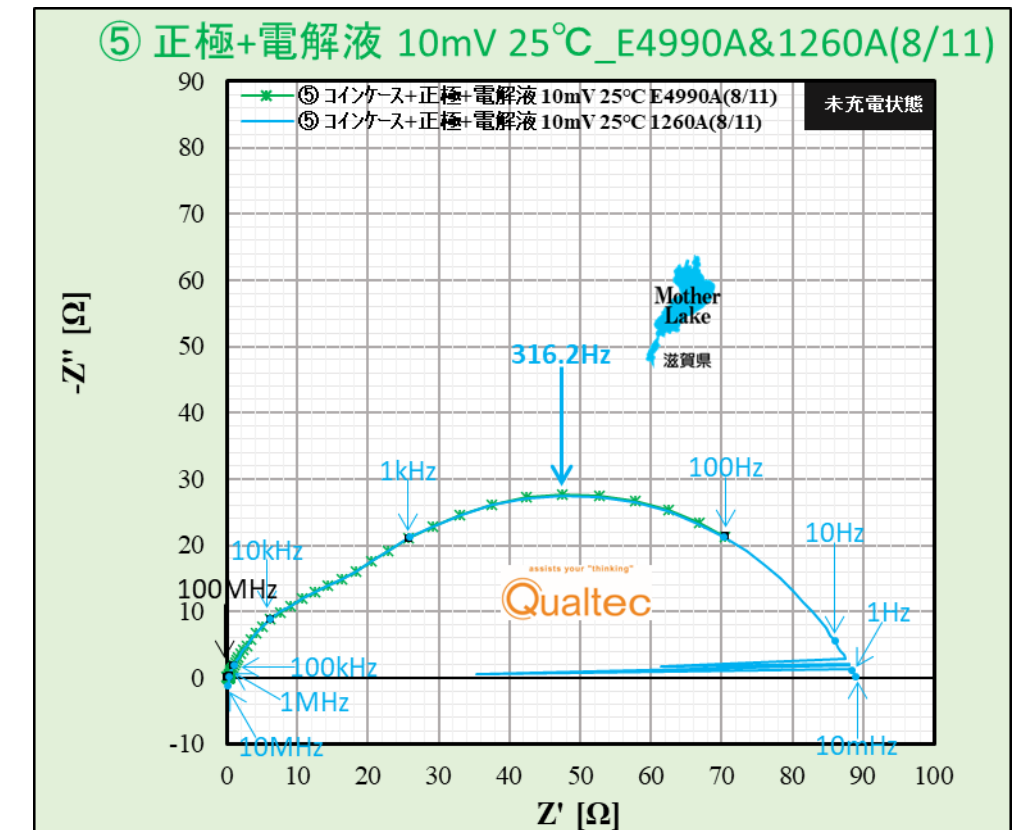
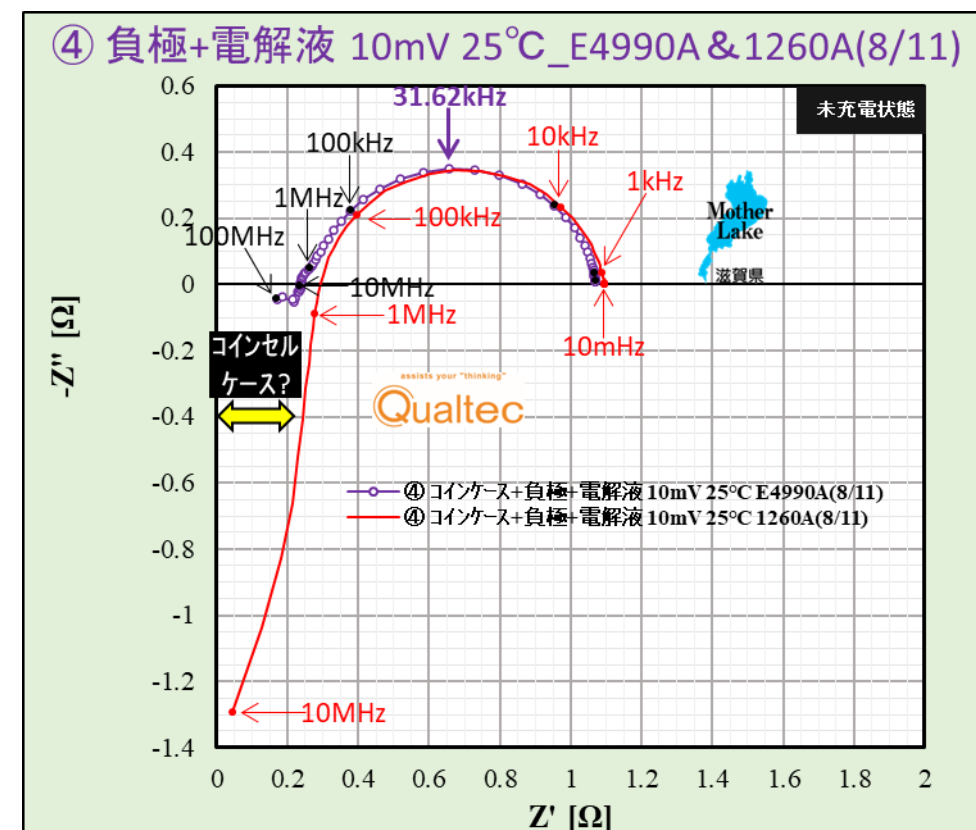
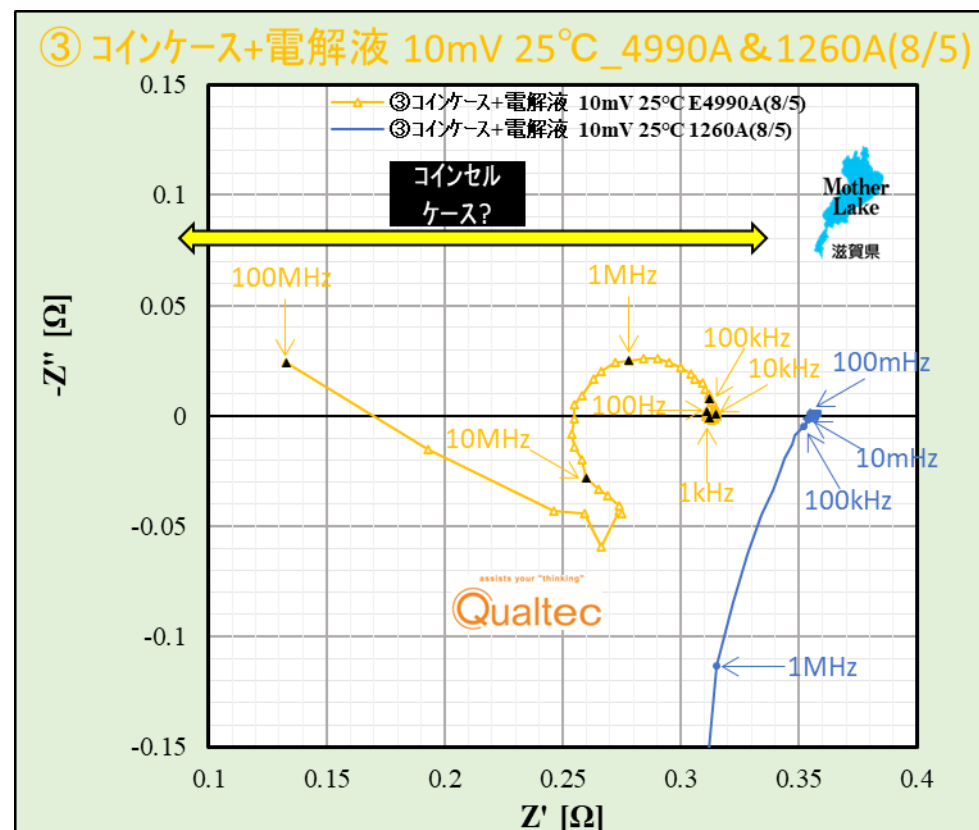


金属部材のみ
《コインセルケース》
0.5mm厚スペーサを追加
電解液添加

《負極》
コインセルケースを含む
電解液添加

《正極》
コインセルケースを含む
電解液添加

非ブロッキング		0.3~0.35Ω	非ブロッキング		約1.1Ω	非ブロッキング		約90Ω
---------	--	-----------	---------	--	-------	---------	--	------



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

3. 実験② 電池の交流インピーダンス測定

3.3. 自作LIB(2次電池) 2032サイズ(Graphite/1M-LiPF₆ in EC:DEC=3:7/LiCoO₂)

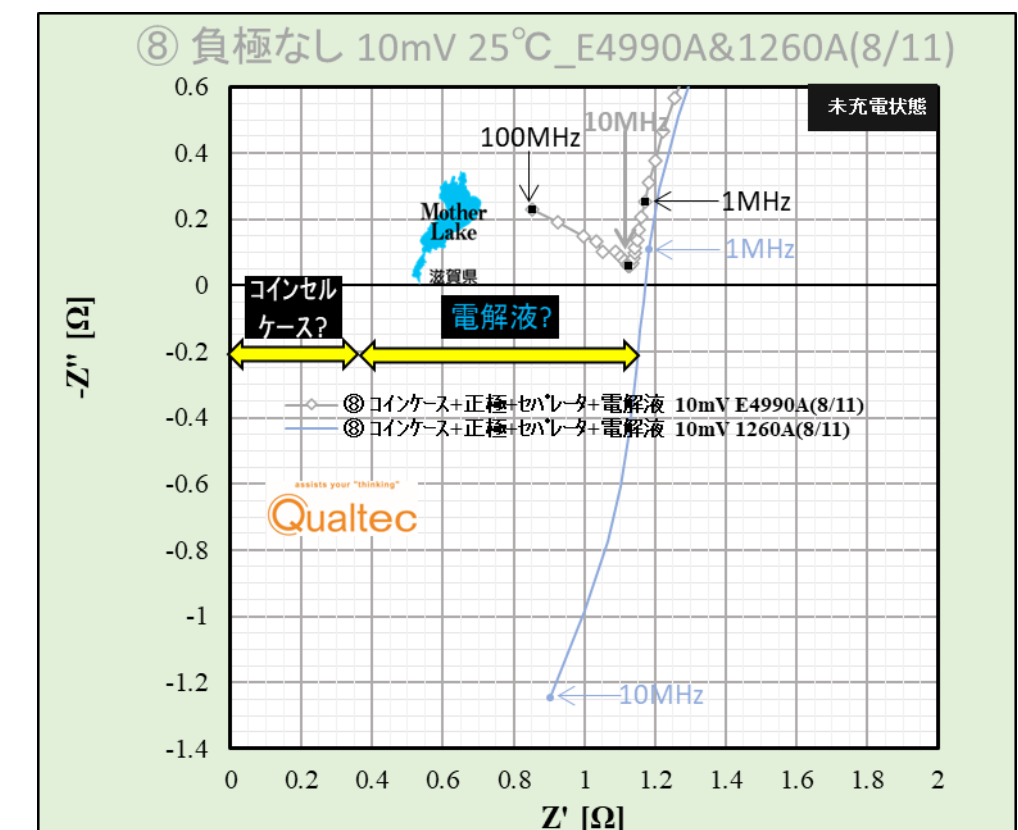
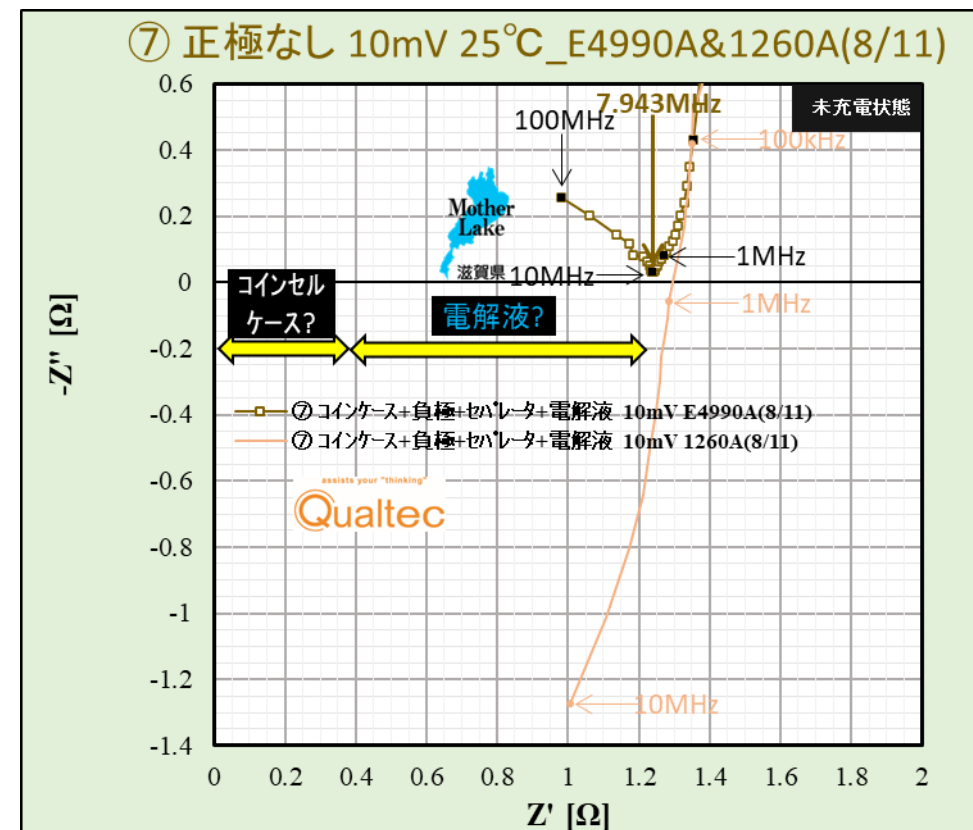
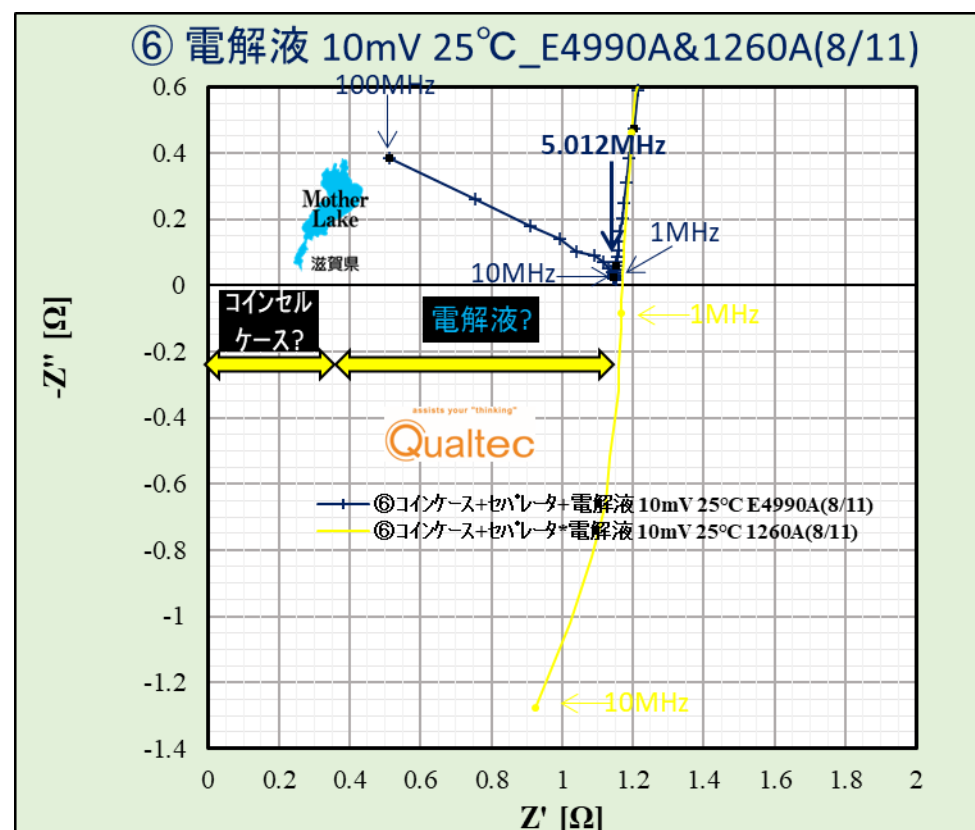
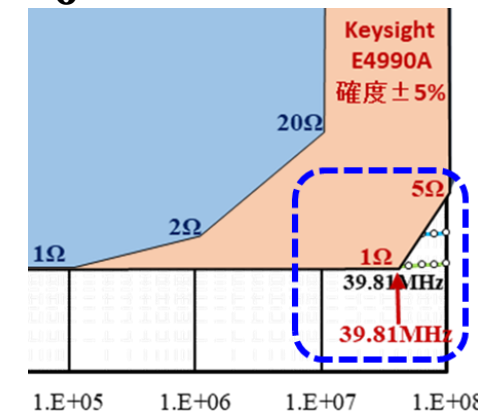
【各部材の交流インピーダンス測定】 ※新型DCブロックは装着せず

電解液成分の周波数応答を検出可能!?

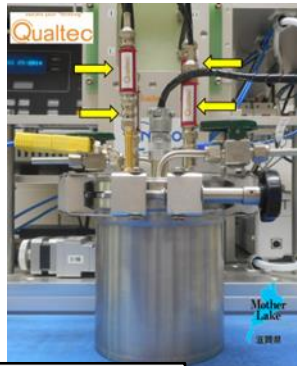
《電解液+セパレータ》
コインセルケースを含む

《正極なし》
コインセルケースを含む
電解液添加

《負極なし》
コインセルケースを含む
電解液添加



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



3. 実験② 電池の交流インピーダンス測定

3.3. 自作LIB(2次電池) 2032サイズ(Graphite/1M-LiPF₆ in EC:DEC=3:7/LiCoO₂)

【自作LIBの交流インピーダンス測定】

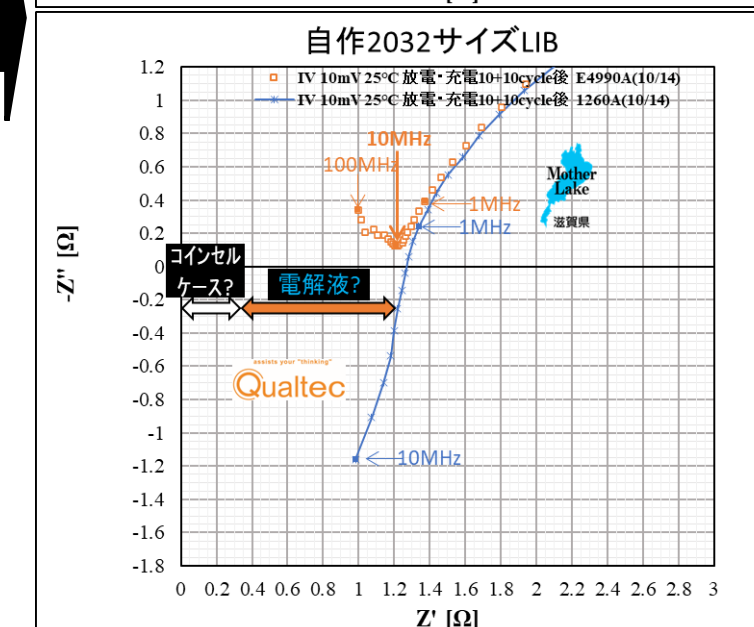
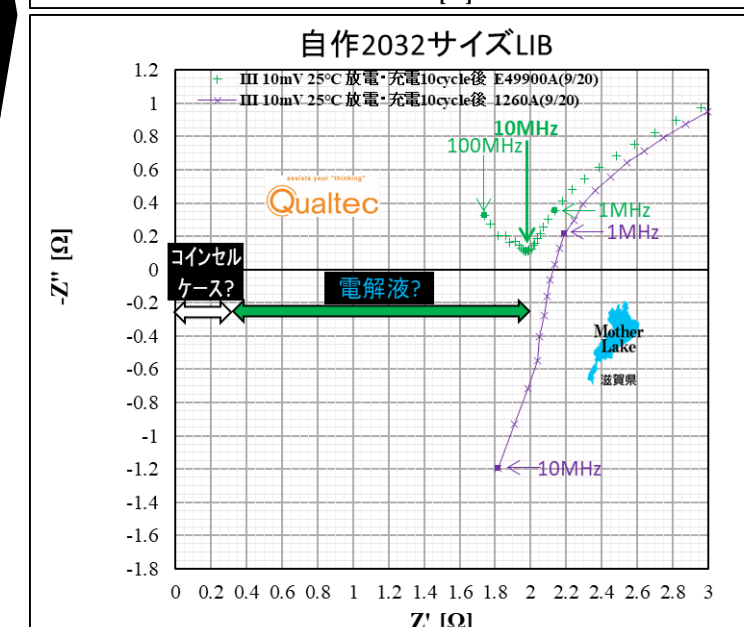
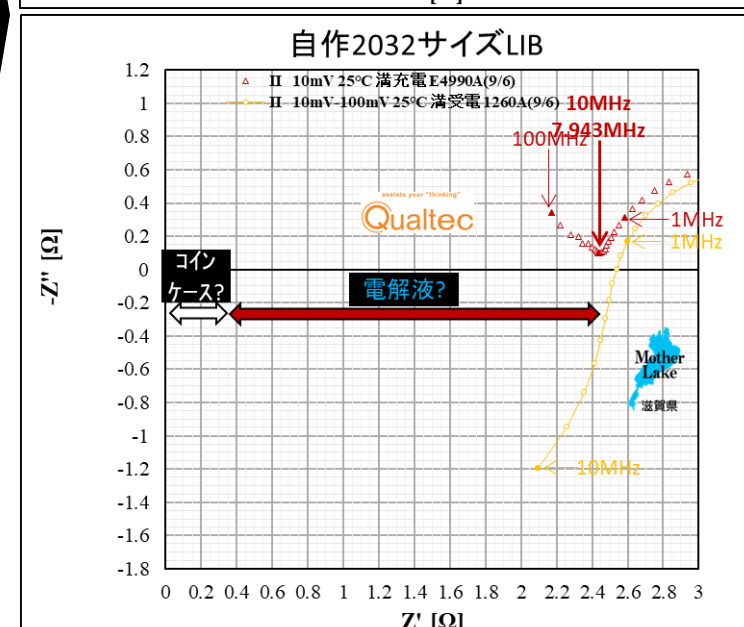
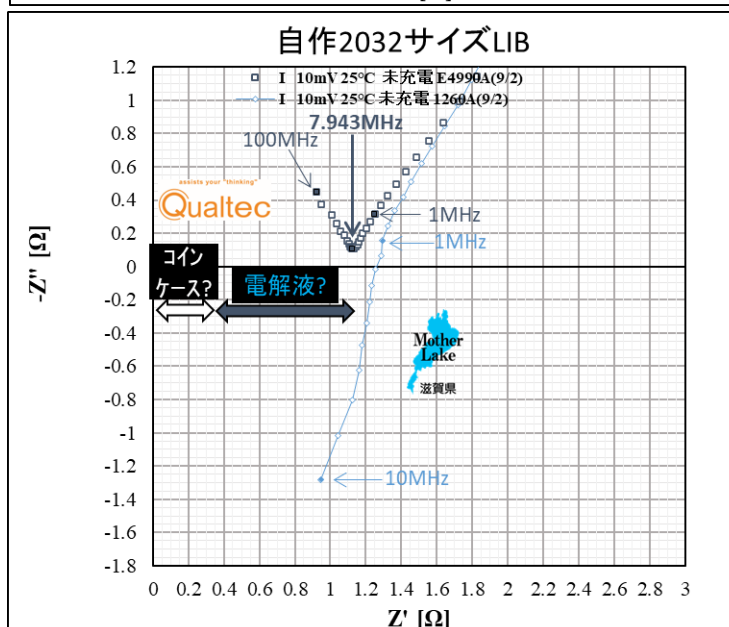
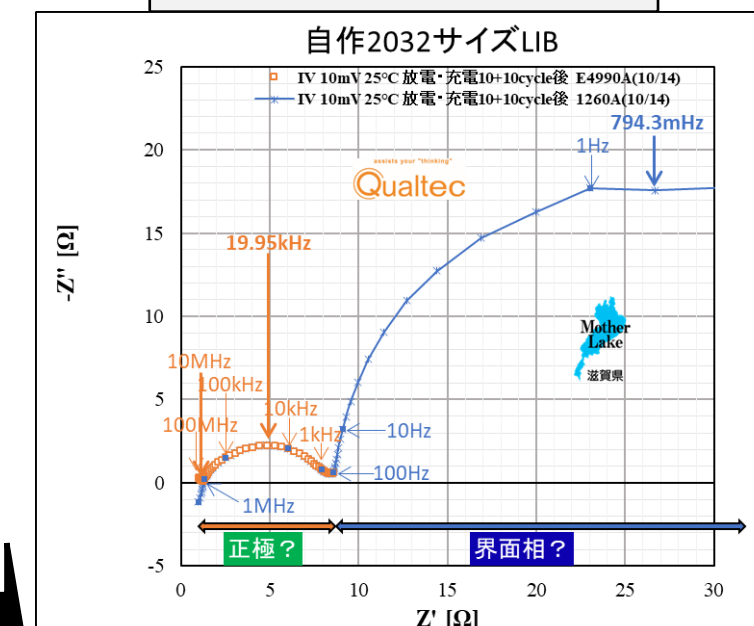
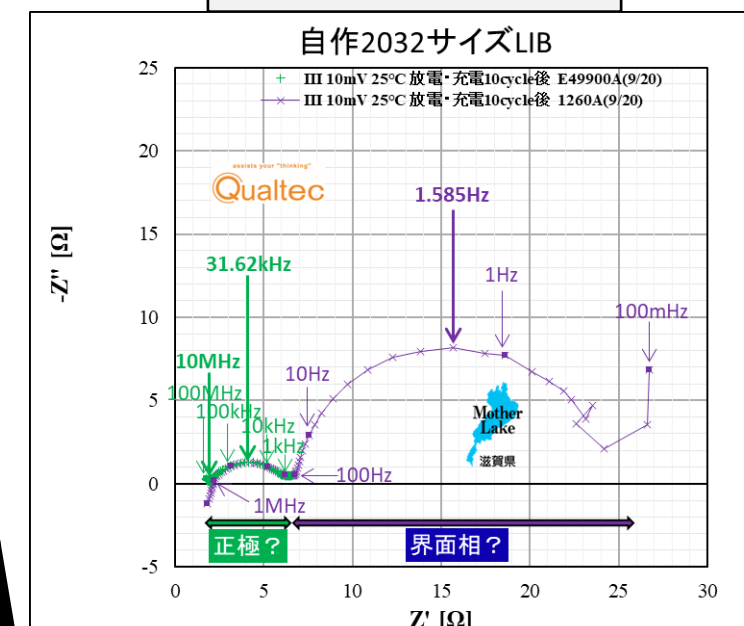
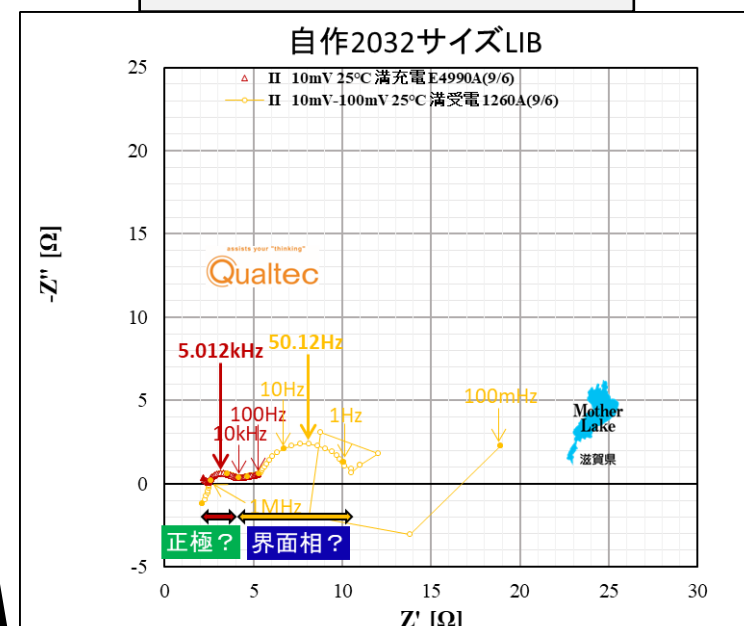
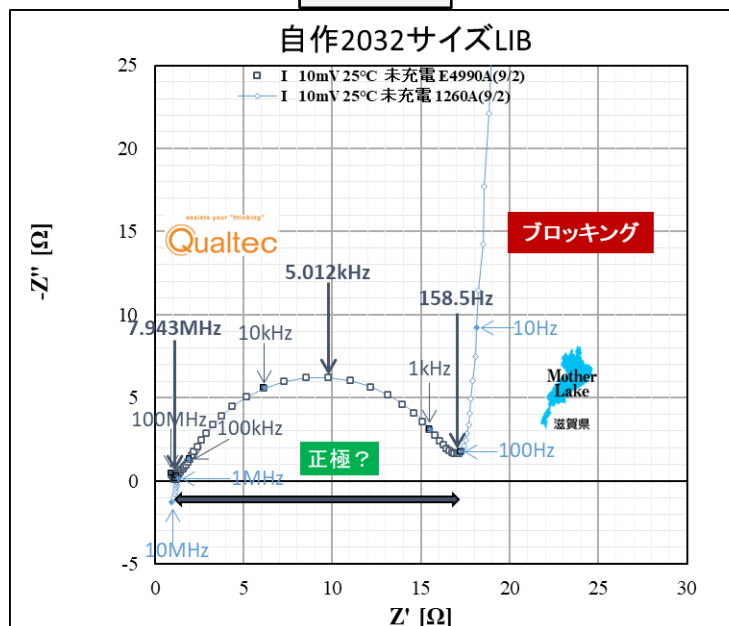


組立後

初回満充電後 OCV ; 4.141V

10cycle後 OCV ; 4.131V

さらに10cycle後 OCV ; 4.063V

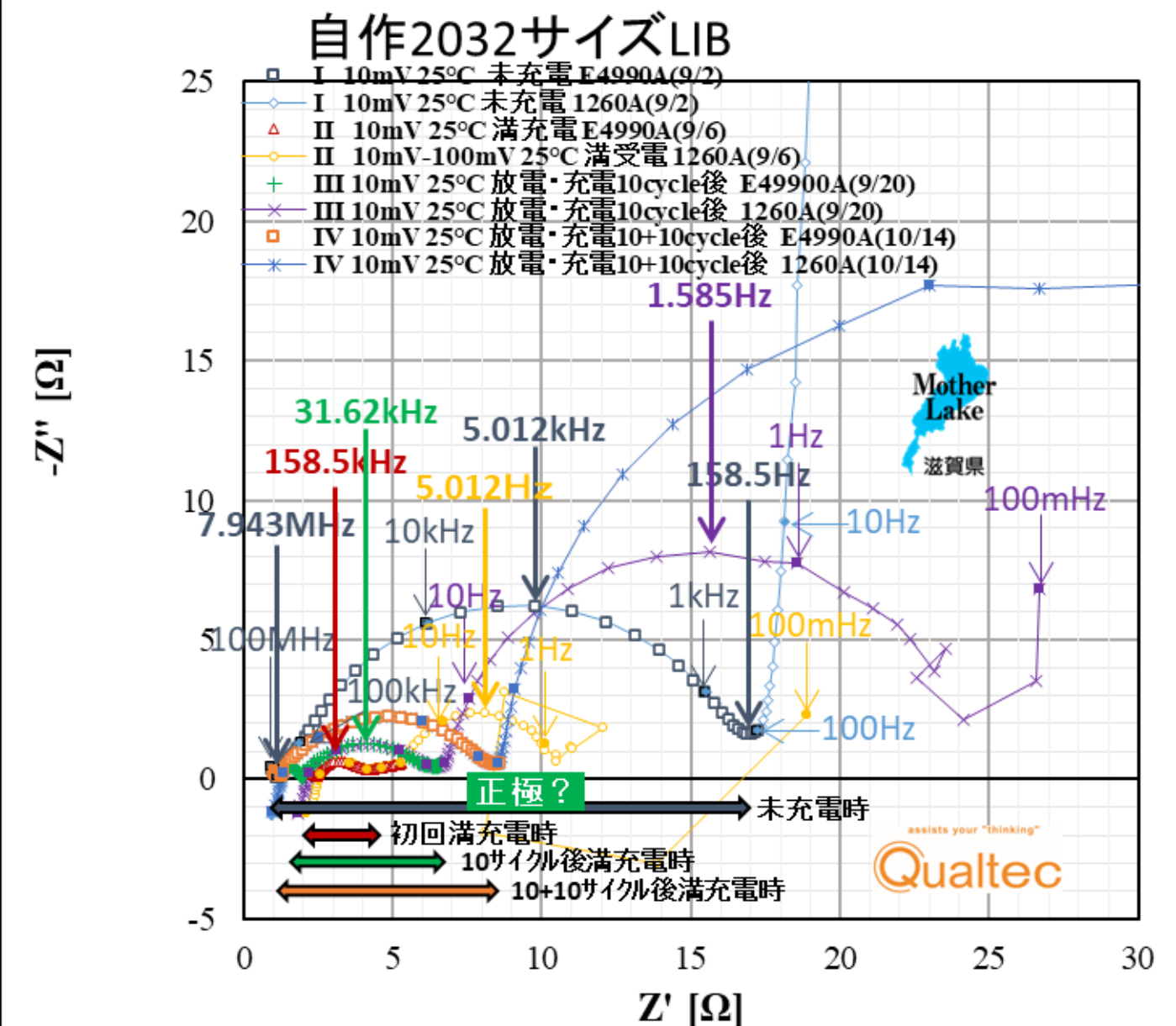
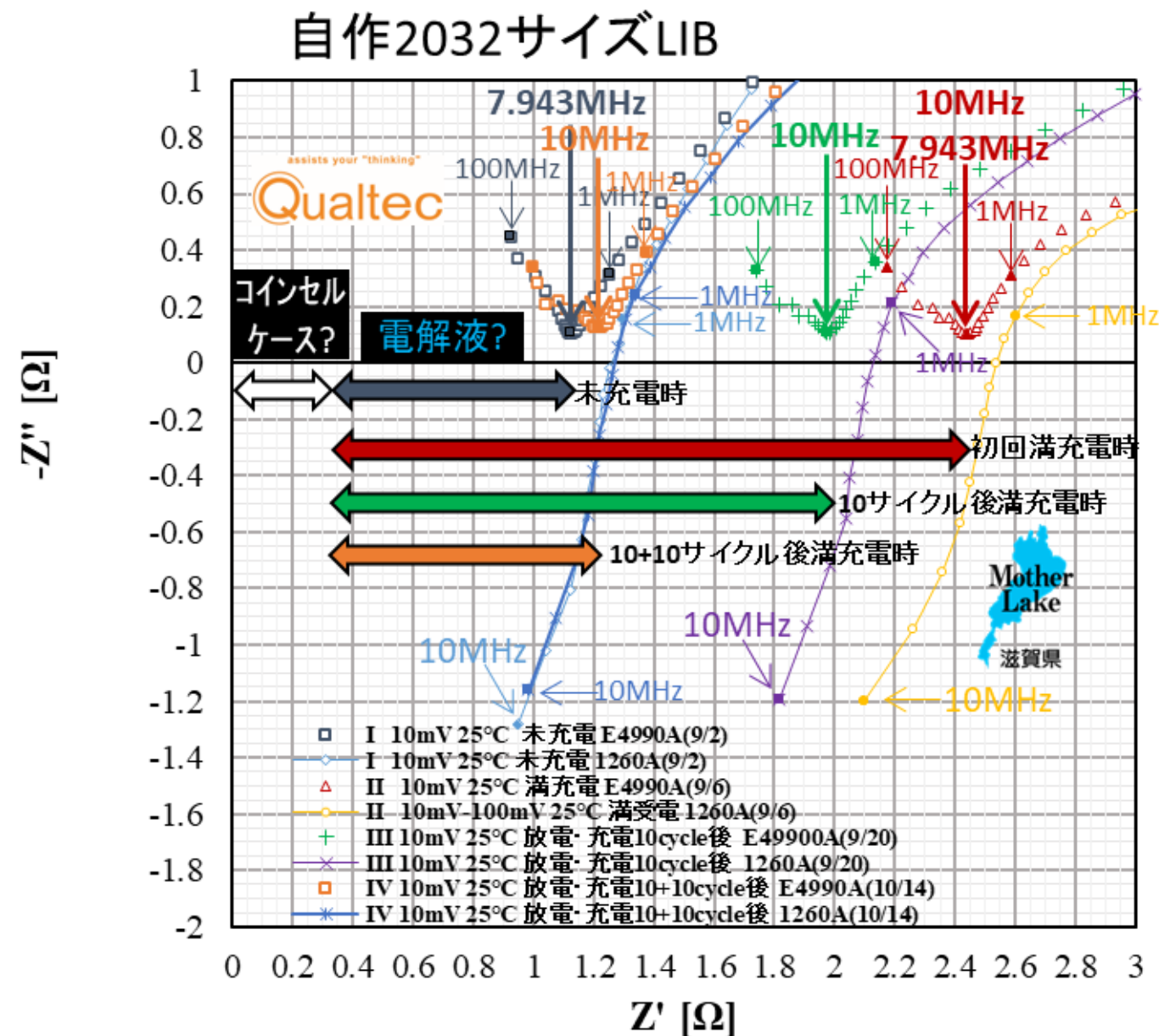
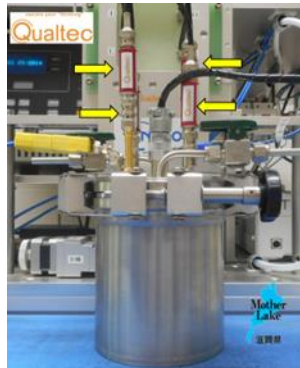
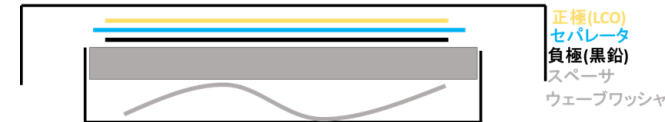


ポテンショスタットを使用しない実電池（LIB等）の交流インピーダンス法の提案

3. 実験② 電池の交流インピーダンス測定

3. 3. 自作LIB(2次電池) 2032サイズ*(Graphite/1M-LiPF₆ in EC:DEC=3:7/LiCoO₂)

【自作LIBの交流インピーダンス測定】



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

4. まとめ

特許出願済み

★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測定の可能性を示した。

- ・**新型DCブロック**と測定系安定化措置(**50Ω終端器**活用)の組み合わせで実現した。

《課題》**低周波数帯域(<100mHz)・低インピーダンス値(<100Ω)**は正確な測定ができない。

- ・固体電解質用に開発した **弊社製測定治具** を本方法に活用可能である。

《仕様》電池サイズ **φ 20mm × 5mm^t以下**、耐電圧;**5V** ※**電池はコインセルケースに収納 or 裸のまま**

★市販コイン電池・自作コイン電池の交流インピーダンス測定の結果を示した。

- ・**有機電解液の周波数応答を $\geq 10\text{MHz}$ で検出**でき、充放電中の有機電解液の劣化評価が可能(?)
- ・有機電解液系電池でも最高100MHzでの交流インピーダンス測定が必要！

本発表のPDFは弊社HPにて後日公開予定です。