

令和元年5月29日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K21673

研究課題名（和文）基礎物理乗数に基づく先端エネルギーデバイス評価体系構築に向けた計測基準の開発

研究課題名（英文）Development of measurement standard for degradation diagnosis of energy storage devices

研究代表者

堂前 篤志（DOMAE, Atsushi）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：20357552

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、先端エネルギーデバイス（リチウムイオン電池など）の劣化評価で用いられる電気化学インピーダンス測定器の評価を行う際に、その評価の基準として利用可能な参照インピーダンス標準器を設計し、試作を行った。そして、試作した参照インピーダンス標準器の性能を定量的に明らかとするため、参照インピーダンス標準器に起因した不確かさの主要因と考えられる「経時変化に起因する不確かさ」と「温度変動に起因する不確かさ」をISOガイドに従い評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2018年以降、SI単位系は基礎物理定数を基にした新体系（新SI単位系）へ移行する見込みである。新SI単位系に基づく先端エネルギーデバイス（リチウムイオン電池など）の評価体系の構築を最終目的に、本課題ではその評価体系のキーデバイスとなる参照インピーダンス標準器を開発し、その性能（不確かさ）をISOガイドに従い評価した。不確かさが明らかな参照インピーダンス標準器を基準に電気化学インピーダンス測定器を評価することで、電気化学インピーダンス測定器を用いた先端エネルギーデバイスの劣化評価結果の信頼性を確保することが可能となる。

研究成果の概要（英文）：To evaluate the measurement instruments for degradation diagnosis of energy storage devices, reference impedance standard (RIS) was developed. Main source of measurement uncertainties of RIS, such as drift rate of the DC resistance and temperature coefficient of resistance, were precisely evaluated based on the ISO guide to the expression of uncertainty in measurement.

研究分野：精密電気計測

キーワード：電気計測

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池 (LIB) などの先端エネルギーデバイスにおいて、デバイスの劣化状態を的確に推定することが重要な課題となっている。デバイスの劣化評価の一手法として交流インピーダンス測定法が用いられている。この測定法では、測定対象に微小な交流信号を印加し、その信号周波数を広い範囲で変化させながら、デバイスの内部インピーダンスの測定を行う。測定された内部インピーダンスの変化から劣化状態の推定が可能となる。市販 LIB の劣化評価の先行研究では、この測定法に基づいた電気化学用の測定器 (本稿では電気化学インピーダンス測定器と記述) を用いて、信号周波数を 10 mHz から 100 kHz まで変化させながら、m オーダーの低インピーダンスの測定が行われている。

電気化学インピーダンス測定器を用いた先端エネルギーデバイスの劣化評価において、評価結果の信頼性を確保するには、広い周波数範囲 (10 mHz から 100 kHz) と低インピーダンス (m オーダー) の両方に対応した計量標準を用いて電気化学インピーダンス測定器を評価することが必要と考えられる。しかしながら、現状ではそのような計量標準は存在していない。

2. 研究の目的

基礎物理定数によって定義された新たな SI 単位系 (新 SI 単位系) に基づく先端エネルギーデバイスの評価体系の構築を最終目標に、本研究ではその評価体系のキーデバイスとなる参照インピーダンス標準器 (Reference Impedance Standard: RIS) を試作し、その性能を ISO ガイドに従い評価することを目的とする。

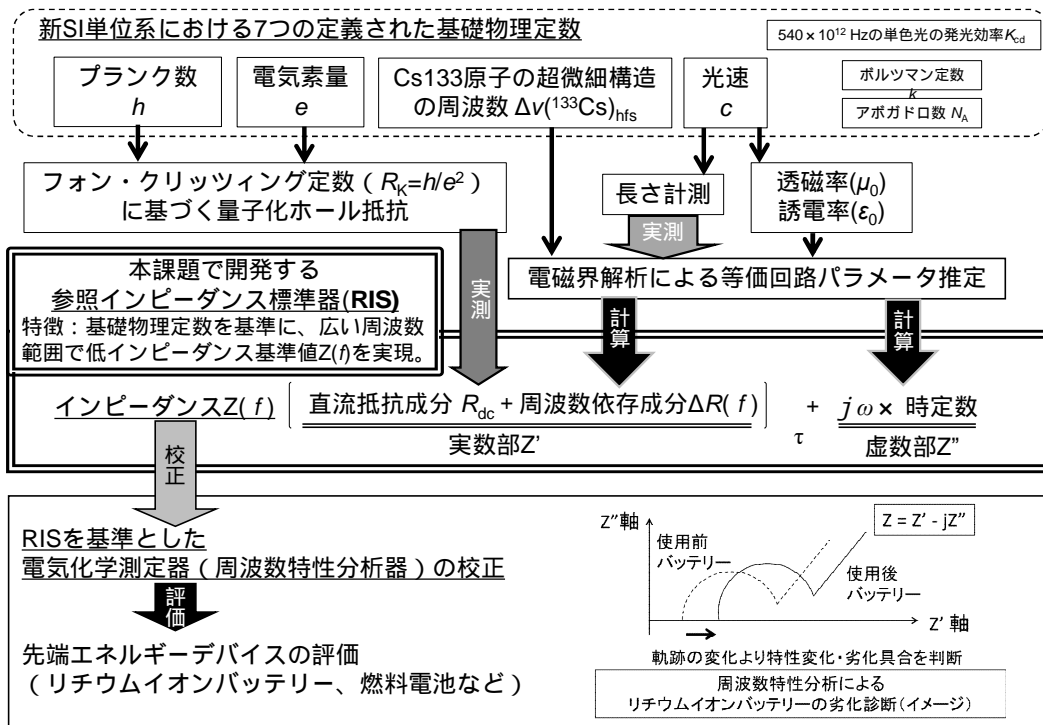


図1 先端エネルギーデバイスの評価体系

最終目標とする評価体系 (図1) では、基礎物理定数を基に RIS を評価し、RIS で先端エネルギーデバイス評価に使われる測定器 (電気化学インピーダンス測定器) を校正することを想定している。一連の流れで、新 SI 単位系に基づく先端エネルギーデバイス評価を可能にする。本研究では、公称インピーダンスが m レンジ、周波数帯域が mHz ~ kHz オーダーの参照インピーダンス標準器 (RIS) を設計・製作する。そして、製作した RIS が電気化学測定器評価に十分な性能を有するか評価するため、RIS に起因した測定の不確かさを定量的に評価する。具体的には、RIS のインピーダンス値の経時変化・温度特性を評価し、それら結果から不確かさを ISO ガイドに従い推定する。

3. 研究の方法

本研究の実施方法は RIS の「設計・製作」と「評価」の2つに分割できる。本研究実施の流れを図2にまとめる。

RIS の設計・製作では、応募者がインピーダンス標準器の製作で培った知見、および予備研

究の結果をもとに進めた。

RIS の評価では、応募者の所属機関が維持・管理する高精度測定器群を活用した。RIS の製作ではこれら評価機器を用いて適宜製作途中の RIS の評価を行い、RIS に起因した不確かさの低減を目指した。

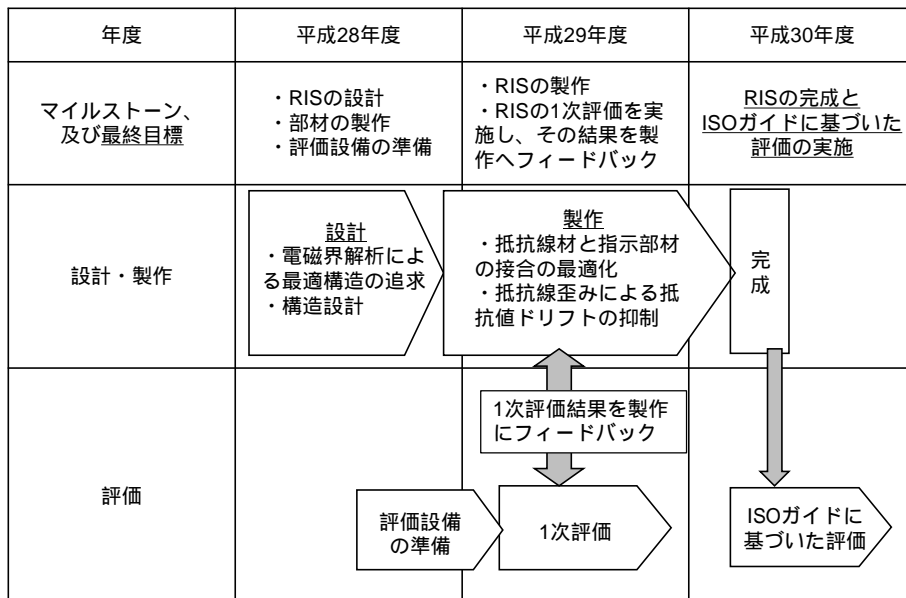


図2 本研究実施の流れ

#### 4. 研究成果

##### (1) RIS の製作：

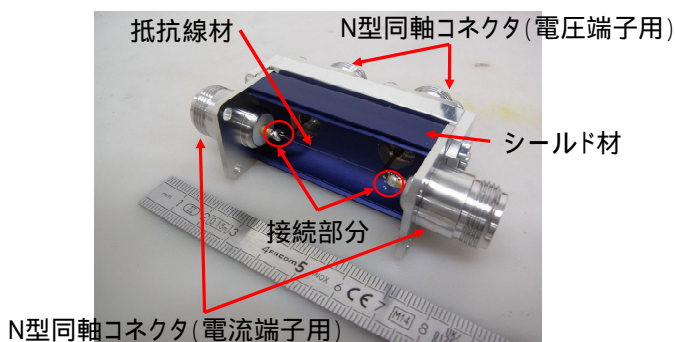


図3 製作した参照インピーダンス標準器 (RIS)

本研究で製作した RIS は、円筒形状のシールド材の中心軸上に抵抗線材を配置した構造とした。端子構造は、インピーダンス標準器で用いられている 4 端子対構造を採用した。抵抗線材は、公称インピーダンスが  $m$  レンジで適切なサイズの RIS が製作可能なこと、熱起電力が著しく大きくないことなどを考慮し、マンガニン線 (抵抗率:  $21.5 \mu\Omega/m$ 、直径:  $0.16 \text{ mm}$ ) を使用することにした。

た。抵抗線材にアニール処理を加えると、抵抗値の経時変化が小さく抑えられるという報告がなされている。しかしながら、今回の製作で使用した抵抗線材では、アニール処理を加えると抵抗値の経時変化は小さく抑えられるが、温度に対する抵抗値の変化が非常に大きくなる結果が予備測定にて得られた。そのため、製作に用いた抵抗線材にはアニール処理を加えないことにした。また、抵抗線材とコネクタとの接続部は、溶接、圧着、半田付けを検討し、サンプルを製作して評価した結果から、最終的に半田付けを選択した。接続端子として当初は BNC コネクタを使用したが、繰り返し測定時における値のばらつきが小さくなかったため、確実な接続が期待できる N 型同軸コネクタへ変更した。

図 3 に本研究で製作した RIS (公称値  $0.6 \Omega$ ) の写真を示す。図 3 では内部を紹介するためシールドが開放されているが、測定の際は RIS 全体をシールド材で覆った状態で使用する。シールド材は内径:  $20 \text{ mm}$ 、長さ  $50 \text{ mm}$  のアルミニウム製である。RIS の端子構造を 4 端子対構造とするため、シールド材の両端に電流端子用のコネクタを、側面に電圧端子用のコネクタをネジ止めで取り付けた。

##### (2) RIS の経時変化に起因した不確かさの評価：

製作した RIS を空気恒温槽に収納し、その周囲温度を一定 ( $23 \text{ 度}$ ) に管理した状態で直流抵抗値の時間経過に伴う変化を長期間に渡って測定した。その結果から RIS の抵抗値の変化の割合 (抵抗変化率) を推定した。推定した抵抗変化率を基に、RIS を用いて電気化学インピーダンス測定器の校正を行う際の経時変化に起因した拡張不確かさ ( $95\%$  の信頼区間) を評価した。

図 4 に抵抗値変化の測定結果を示す。図 4 の横軸は RIS を製作してからの経過日数であり、

縦軸は製作直後の抵抗値からの相対変化を表す。抵抗値は製作から 20 日間は急激な変化を示したが、20 日経過後から測定終了（140 日後）までは直線状に変化する傾向がみられた。このため、20 日経過後から測定終了（140 日後）までの変化の傾向を直線近似して、RIS の抵抗変化率を 1 日当たり -1.0 ppm と推定した。

電気化学インピーダンス測定器の RIS を基準にした校正を行う場合、RIS の直流抵抗校正を開始してから電気化学インピーダンス測定器の校正が終了するまで 5 日間を要すると仮定する。このとき、RIS の抵抗変化率から、RIS の抵抗値の経時変化に起因した拡張不確かさを 5.9 ppm と見積もった。

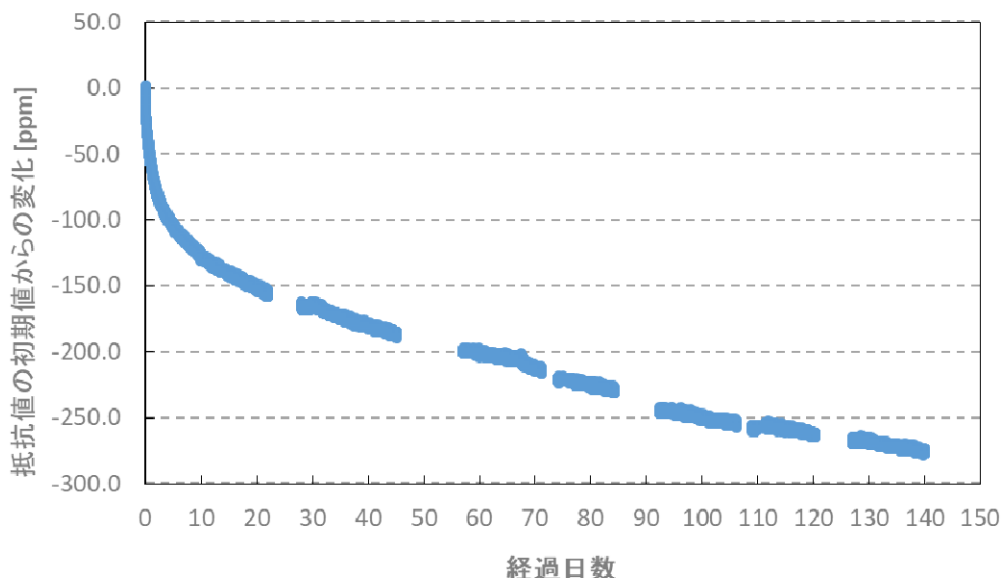


図 4 参照インピーダンス標準器(RIS)の直流抵抗値の経時変化

( 3 ) RIS の周囲温度変化に起因した不確かさの評価 :

製作した RIS を空気恒温槽に収納し、その周囲温度を 23 度から 26 度の間で変化させながら直流抵抗値を測定した。その結果から RIS の抵抗値の温度に対する変化の割合（温度係数）を推定した。そして、推定した温度係数を基に、RIS の周囲温度の安定度に起因した拡張不確かさ（95 %の信頼区間）を評価した。

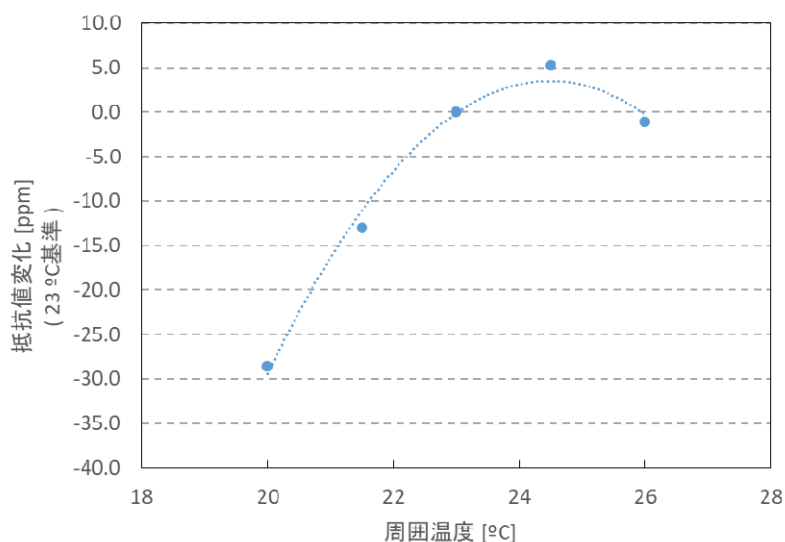


図 5 参照インピーダンス標準器(RIS)の抵抗値の温度に対する変化

図 5 に、RIS の周囲温度変化に伴う直流抵抗値の変化の測定結果を示す。図の横軸は RIS の周囲温度、縦軸は周囲温度 23 度における抵抗値を基準とした抵抗値の相対変化を示す。図中の各点は測定結果を表し、破線は測定結果の分布を 2 次曲線で近似した結果である。図 5 の変化の傾向から、RIS の 1 次および 2 次の温度係数を推定した。

電気化学インピーダンス測定器のRISを基準にした校正を行う場合、RISの周囲温度を23度 $\pm$ 1度に管理したと仮定する。このとき、周囲温度が $\pm$ 1度の範囲で一様に分布すると仮定して、RISの1次および2次の温度係数の推定値からRISの温度変動に起因した拡張不確かさを7.5 ppmと見積もった。

#### (4) 研究成果のまとめ

本研究では、電気化学インピーダンス測定器評価の基準として利用可能なRISを設計・製作した。そして、試作したRISの不確かさの主要因と考えられる経時変化に起因する不確かさと温度変動に起因する不確かさをISOガイドに従い評価した。不確かさが明らかなRISを基準に電気化学インピーダンス測定器を評価することで、電気化学インピーダンス測定器を用いたりチウムイオンバッテリー等の劣化評価結果の信頼性を確保することが可能となる。

#### 5. 主な発表論文等

##### [雑誌論文](計3件)

Atsushi Domae, Masahiro Horibe, New traceability concept in RF inductance measurements, Conference on Precision Electromagnetic Measurements 2018 Digest, 査読有, 2018.

DOI: 10.1109/CPEM.2018.8501064

堂前 篤志、参照インピーダンス標準器の開発、高速信号処理応用技術学会研究会 2018年研究会講演論文集、査読無、2018、3-4.

堂前 篤志、電気化学インピーダンス測定器の評価に適したインピーダンス標準器の検討、高速信号処理応用技術学会研究会 2017年研究会講演論文集、査読無、2017、36-37,

##### [学会発表](計5件)

堂前 篤志、坂本憲彦、電気化学インピーダンス測定器評価に適した参照インピーダンス標準器の開発、2018年度NMIJ成果発表会、2019.

Atsushi Domae, Masahiro Horibe, New traceability concept in RF inductance measurements, Conference on Precision Electromagnetic Measurements, 2018.

堂前 篤志、参照インピーダンス標準器の開発、高速信号処理応用技術学会研究会、2018

堂前 篤志、交流抵抗・キャパシタンス標準の計測技術とそれを基にした低インピーダンス標準器の開発、精密電気計測コンソーシアム第7回会合、2018.

堂前 篤志、電気化学インピーダンス測定器の評価に適したインピーダンス標準器の検討、高速信号処理応用技術学会研究会、2017.