

## インピーダンス標準とそれを応用した蓄電デバイス評価技術に関する調査研究

坂巻亮\*

(平成27年2月3日受理)

### A survey on impedance standards and their application for evaluation of battery devices

Ryo SAKAMAKI

#### Abstract

In this report, surveys on impedance standards for safe use of battery devices are summarized, and discussions on future research plans are presented. Though impedance spectroscopy is regarded as a promising method for monitoring of the batteries-under-operation, impedance standards supporting the measurement reliability are not fully established in the required measurement conditions. Precise low-impedance measurement techniques under low-frequency conditions, and fabrication of calibration apparatus for measurements of impedance in successive broadband-frequencies, should be considered in order to enhance the calibration capabilities to meet the required conditions.

#### 概要

蓄電デバイスの安全利用技術を支えるインピーダンス標準の現状と研究動向について調査し、今後の開発方針について議論する。交流インピーダンス法は蓄電デバイスのモニタリング手法として有望な手段であるが、測定の信頼性を支えるインピーダンス標準は未整備である。この領域に標準を拡張するために、①低インピーダンス・低周波数帯におけるインピーダンスの精密測定技術や、②広帯域周波数に連続的に拡張するための校正装置の確立を検討する。

#### 1. 調査背景

蓄電デバイスは電力平準化、電力回生、非常用電源、

瞬時電圧低下対策といった用途があり、電力系統から車載に至るまで、様々な場面で利用される。蓄電デバイスに要求される性能はその用途によって異なるため、それぞれに対応するために多様な蓄電デバイスが考案されている。蓄電デバイスに求められる特性として、大エネルギー容量と高出力を挙げる事ができる。電力平準化や非常用電源の用途では、長時間に渡って電力を供給するために、大きいエネルギー容量を持つ蓄電デバイスが望まれる。一方で、電力回生や瞬時電圧低下対策では、充放電応答が早く高出力である事が求められる。これらの幅広い用途に対応するためにも、様々な種類の蓄電デバイスが開発されている。社会の中で蓄電デバイスが利用される場面は増加傾向にあるが、同時に蓄電デバイスによる事故も発生しており、その安全利用が課題となっている。その対策の一例として、運用される蓄電デバイスのモニタリングを挙げる事ができる。工業製品のモニタリ

\*物理計測標準研究部門 電磁気計測研究グループ

ング手法は多岐に渡るが、電氣的評価手法は非破壊試験を実施し易く、蓄電デバイスのモニタリングに対しても寄与が期待できる。そのため、実施されるモニタリング手法に合わせて電気標準を整備することによって、計測標準の観点から蓄電デバイスの安全利用技術の向上に寄与する事ができる。そこで、本稿では蓄電デバイスの種類やモニタリングに適した検査手法の検討及び計測標準の観点からどのような寄与ができるのか検討した。

## 2. 蓄電デバイスの種類と評価手法<sup>1), 2)</sup>

### 2.1 蓄電デバイスの種類

蓄電デバイスに求められる特性として、エネルギー容量と最大出力を上げる事ができる。エネルギー容量は蓄電デバイスが放電できる総電力量を示し、『電力×時間』の単位を有する。蓄電デバイスによって動力を得るときは十分な電力が必要になるが、蓄電デバイスの内部抵抗が大きいと得られる最大出力が小さくなり、動力を得る事が難しくなる。そのため、最大出力も重要な特性となる。図1に代表的な蓄電デバイスとその特性をまとめた。図に示されたとおり、蓄電デバイスは種類によって異なった特性を示す。そのため、実用上は用途に応じて蓄電池の種類を使い分けている。

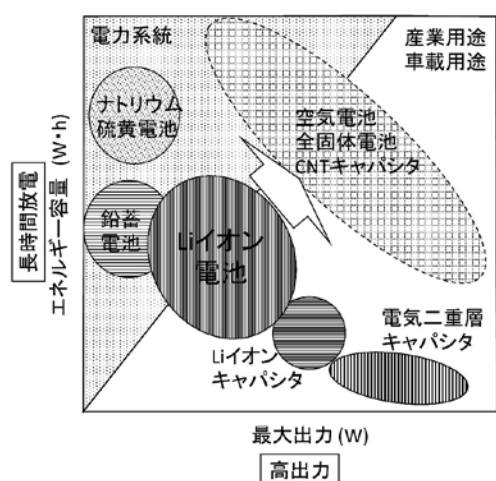


図1 蓄電デバイスの種類と特性。点線枠で示した空気電池，全固体電池，CNTキャパシタは研究段階である。CNTはCarbon Nano Tubeの略。

#### 2.1.1 Liイオン電池 (Lithium Ion Battery, LIB)<sup>1)</sup>

現行で最も広く使用されているのはLIBである。LIBでは正極に $\text{LiCoO}_2$ 、負極に炭素を用いている。充電時は $\text{LiCoO}_2$ から $\text{Li}^+$ が放出されて炭素の孔内に捕捉さ

れて $\text{Li}_x\text{C}_6$ となる。放電時は炭素に捕捉された $\text{Li}^+$ が再び $\text{LiCoO}_2$ に取りこまれる事によって、電荷移動が行なわれる。単セルのLIBは3～4V程度の起電力を示す。LIBは大エネルギー容量と高出力を両立している事から、モバイル端末から航空機に至る様々な用途で利用されている。

#### 2.1.2 鉛蓄電池<sup>1)</sup>

鉛蓄電池は車載のバッテリーに代表されるように比較的古くから利用される蓄電池である。両極に $\text{PbSO}_4$ を利用しており、Pbは+2価として存在している。充電時は正極に+4価、負極に0価の鉛(イオン)を発生させる事でエネルギーを貯蔵する。

#### 2.1.3 ナトリウム硫黄 (NAS) 電池<sup>3)</sup>

NAS電池は、負極には溶融Na、正極にはSが用いられ、電解質としては $\beta$ -アルミナが用いられる。Li系電池よりも材料が安価であり充放電効率も良い事から、電力貯蔵デバイスとして期待されている。しかしながら動作時にNAS電池は活物質であるNaとSを溶融状態にする必要がある。そのため作動温度は300～350℃であり、現状では定置型のデバイスに利用が限定される。また、金属Naを用いるため火災事故での難消化性が問題となっている。

#### 2.1.4 電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor, EDLC)<sup>1), 4)</sup>

化学反応を介して充放電を行なう蓄電池と異なり、EDLCは電極表面に形成される電気二重層コンデンサへの電荷の充放電を利用する。EDLCは正極と負極双方に多孔質な活性炭を用いる。充電時には電界を印加することによって、電極表面における電解質内の分子分極を誘起する。電解質としては水や高分子化合物が用いられる。EDLCは化学反応を利用せず析出物の発生のような劣化がないため、一般的に電池よりも高いサイクル特性を有する。また、化学反応によらないため、応答速度が速く高出力である。そのため、瞬停時の補助電源や、電気自動車の始動電力として用いられる。

また、研究開発レベルでは活性炭の代わりにカーボンナノチューブ (Carbon Nano Tube, CNT) を利用した蓄電デバイスも提案されている<sup>4)</sup>。CNT電極は集電体に対して鉛直方向に成長しているため電荷移動の物理的障害が小さく、多孔質な活性炭を利用するよりも速やかな電荷の授受が行なえるため、応答速度や出力を高める事ができる。

### 2.1.5 リチウムイオンキャパシター (Lithium Ion Capacitor, LIC)<sup>4)</sup>

LICは、LIBとEDLCの中間的な特性を有しており、高い電池容量と出力を兼ね備えている。負極にLiをあらかじめドーブした炭素、正極に多孔質な活性炭を用いる。充電時には電解質中のPF<sub>6</sub>が電極表面に電気二重層を形成し、さらに炭素と活性炭間のLi<sup>+</sup>の授受による電池反応も利用する。LIBとEDLC双方の蓄電機構を有する事で中間的な特性を実現している。

### 2.1.6 空気電池<sup>5)</sup>

次世代蓄電池として、空気電池が提案されている。例えばLi空気電池は空気中の酸素を化学反応種として利用する。電解質には水系電解質が用いられ、正極と負極の間にはLi<sup>+</sup>を選択的に通す固体電解質が配される。

質量電池容量は約5000 Wh/kgであり、これはLIBのおおよそ5倍の値である。電池起電力は2.9 VでありLIBより低い、高い実用性を期待できる値である。実用化への課題としては、正極から発生するLiOHによって固体電解質が腐食されてしまう事や固体電解質はセラミックスであるため衝撃に弱く大型化が難しい事がある。

### 2.1.7 全固体電池<sup>6), 7)</sup>

全固体電池は液体を利用しないため、既存の蓄電池より高い化学的安定性を有する。また、パッケージングが容易で小型化が可能である。全固体電池の実現には固体電解質が欠かせない。現状では、固体電解質は液体電解質よりも導電性が低いため、これを改善する研究が多くなされている。

2.1.1で触れたとおり、LIBは最も幅広い用途で利用されている。そこで本稿ではLIBに着目して議論を進めることとする。また、本稿では標準への応用という観点から最も有望な全固体電池について第5章で触れる。

## 2.2 蓄電デバイスの評価手法

蓄電デバイスの評価手法として様々な方法が考案されている(表1)。以下に各評価手法について説明する。

表1 蓄電デバイス評価手法

分類	測定手法	参考規格
電気化学	サイクリックボルタンメトリー	
	充放電試験法	JIS D 1401
	交流インピーダンス	
機械	釘刺試験	JIS C 8714
	圧壊試験	JIS C 8714
熱	熱サイクル試験	JIS C 8714
その他	X線回折法	
	顕微鏡観察手法	

### 2.2.1 サイクリックボルタンメトリー (CV) 法<sup>8)</sup>

酸化還元反応は反応種によって異なる特定の電位差を与えた時に進行し、反応に寄与するイオンの数や価数に基づいた電流を生じる。従って、電位をスイープさせながら電流をモニタリングすることによって、電流のピークにおける電位から、測定系においてどのような反応が起きるのか、同定する事が可能である。

### 2.2.2 充放電試験<sup>9)</sup>

充放電試験では、実際に蓄電デバイスの充放電を行ない、その時の充放電挙動を解析することによって、蓄電池の検査を行なうものである。EDLCの充放電試験については『ハイブリッド電気自動車用電気二重層キャパシタの電気的性能の試験方法』と題したJIS規格が発行されている(JIS D 1401)。

### 2.2.3 交流インピーダンス測定<sup>8), 10) -12)</sup>

交流インピーダンス法は測定対象に周波数を変えながら交流を印加し、その時のインピーダンスの実部( $Z'$ )と虚部( $Z''$ )を測定する手法である。交流インピーダンス法は、①各電荷移動反応の時定数の違いを利用した複合反応の分離、②系を乱さない測定、③他の電気化学操作と同時に進めるin situ測定が可能、という特徴を有している。

交流インピーダンス法では、得られたインピーダンス測定値を、インダクタンスL、キャパシタンスC、抵抗Rの各素子を直並列に配した等価回路でフィッティングする事で解析する。なお、 $Z'$ - $Z''$ プロットをナイキスト線図と呼び、 $Z'$ - $Z''$ - $f$ (周波数)プロットをボード線図と呼ぶ。

交流インピーダンス法を実施するうえで、測定系は①測定中に不可逆反応等により電極表面状態が変化しないこと（不変性）、②入力に対して応答が生じ、ある時刻 $t$ での応答はそれ以前の入力信号で決まり、 $t$ 以後の入力信号では左右されない事（因果性）、③測定条件において $V-I$ の線形性が成り立つ事（線形性）が求められる。③に関して、電気化学セルの $V-I$ 特性は非線形である事が多く、電圧振幅が大きくなると電圧変調範囲における線形性が保てなくなる。そこで、電圧振幅を極力小さくして疑似的に線形的と認められる範囲で測定を行なう必要がある。

交流インピーダンス法によれば、蓄電デバイス内部の複合した電荷移動反応を分離して解析できるため、これまで多くの研究がなされている。例えば Karden らのグループは鉛蓄電池の充電状態（State of Charge, SOC）とインピーダンス挙動の関係性について詳細に調査している<sup>13) -15)</sup>。図2に所定のSOCから充電或いは放電してSOCを変えた時のナイキスト線図を示す（例えば『0.625 A Charge』は所定のSOCから0.625 A充電した後にインピーダンス測定を行なっている）。特に低周波側の円弧がSOCによって変化している事が分かる。従って、交流インピーダンス法によって蓄電池の内部状態を検査する際には、SOCの制御が欠かせない。

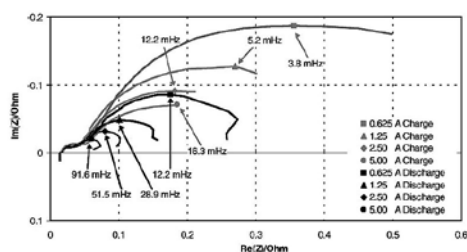


図2 SOCとインピーダンス挙動の関係性。それぞれ所定のSOCから充電或いは放電した時のナイキスト線図を示す。図内に示された周波数は低周波側円弧の緩和周波数を示す。<sup>14)</sup>

## 2.2.4 JIS C 8714の安全評価手法<sup>16)</sup>

蓄電池の安全評価法に関する規格としてJIS C 8714がある。このJIS規格では単電池における圧壊試験や外部短絡試験、外部加熱試験、強制内部短絡試験が規定されている。これらの試験は機械的・熱的に大きな負荷をかける試験であり、破壊試験である。

## 2.2.5 X線回折法(XRD)によるin-situ評価<sup>17)</sup>

蓄電池は充放電によって電極に $\text{Li}^+$ が入り出す。そ

のため、 $\text{Li}^+$ によって結晶格子が歪む。この結晶格子の歪みをXRDによって評価することで充放電評価を行なう事ができる。XRDは非破壊検査であり、蓄電池に実際に充放電をしながらin-situ評価を行なう事ができる。しかし十分な測定強度を得る事ができるX線発生装置は小型化が難しい事から、研究用途に限定されて使用される。

## 2.2.6 顕微手法によるin-situ評価<sup>18)</sup>

蓄電デバイスに充放電を行ないながら電極表面を光学顕微鏡等の顕微手法によって観察することで蓄電池の劣化を検査する手法である。断面観察ができる専用の試験セルを用いて実施されるため、研究用途で利用される。

以上のように、蓄電池の評価手法として様々な方法が考案されている。しかし、モニタリングという観点からは、①非破壊検査であり、②測定信号による蓄電池状態変化が小さく、③産業利用が可能である必要がある。JIS C 8714に規定される試験方法はいずれも機械的な負荷を与える破壊試験である。また、CV法や充放電試験は、試験のための入力信号によって蓄電デバイスの内部状態が変化する。XRDや顕微手法による評価は、車載という厳しい環境で実施するのは困難である。交流インピーダンス法は微小な入力信号によって非破壊評価が可能であるため、蓄電デバイスのモニタリングに適した評価手法と考えられる。従って、以降では交流インピーダンス法による蓄電デバイスの評価手法について議論する。

## 3. インピーダンス計測手法と標準のトレーサビリティ

蓄電デバイスの実用段階においては、交流インピーダンス法による評価は、1 Hz ~ 10 kHz程度の範囲で行なわれ、かつその時のインピーダンスは10 mΩ ~ 10 kΩ程度となる事が多い。この領域は、測定中の電極表面状態の変化や接触抵抗といった外乱要因が多いため測定が難しい。そのため、測定の確からしさを確認するための計測標準の供給が求められている。そこで、インピーダンスの計測手法とインピーダンス標準の整備状況について調査した。

### 3.1 インピーダンス計測手法<sup>19)</sup>

インピーダンスの計測手法には図3に示したような手法があり、測定対象と周波数帯によって、適切な手法を選択する必要がある。以下に各評価手法について説明

する。

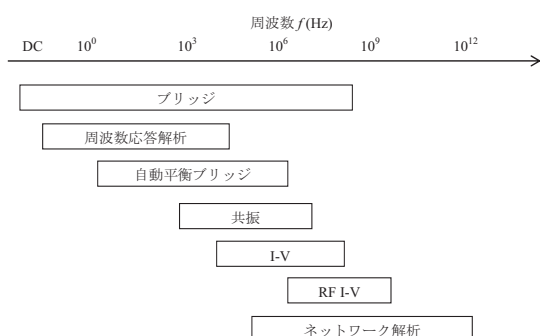


図3 各種インピーダンス解析手法が有効な周波数帯域

### 3.1.1 ブリッジ法<sup>19),20)</sup>

ブリッジを用いてインピーダンスを測定する手法である。ブリッジにはホイートストンブリッジに代表されるように様々なブリッジが考案されており、測定対象と周波数に合わせて適したブリッジを用いることにより広帯域周波数に対応する事ができる。また高精度測定が行なえるため、NMIJの標準の校正装置にも広く採用されている。しかし、装置単体では狭い周波数範囲しか測定を行なう事ができないため、広帯域周波数の標準を確立するためには、多数の校正装置を構築する必要がある。

### 3.1.2 周波数応答解析 (Frequency Response Analysis, FRA) 法<sup>12)</sup>

FRA法は交流信号をDUTに入力し、その応答信号に対してフーリエ解析を行なって測定周波数におけるインピーダンスを解析する手法である。広帯域周波数の解析ができ、かつμHz程度の極低周波帯まで測定可能である。電極界面を含めた諸界面反応はHz帯以下でそのインピーダンス解析が行なわれる事が多いため、電気化学インピーダンス法ではFRAが頻繁に利用される。またFRA法は商用計測器が多く存在するが、その測定精度は比較的低い。

### 3.1.3 自動平衡ブリッジ法<sup>19)</sup>

自動平衡ブリッジ法はFRA法と同様に商用計測器で広く利用される計測手法である。その簡略化した回路図を図4に示す。Low Potential (LP) 端子における帰還によってLP端子の電圧を基準電位と等しくし、High Current (HC) 端子から交流信号をDUTに印加し、電圧計と電流計による測定を行なう。実際は電流計ではな

く、レンジ抵抗にかかる電圧を計測する。測定周波数帯は数十Hz～数MHz程度であり、広帯域の連続的なインピーダンス測定が可能である。なお、図4に示した回路図は後述の4端子対法に基づいた構成となっている。

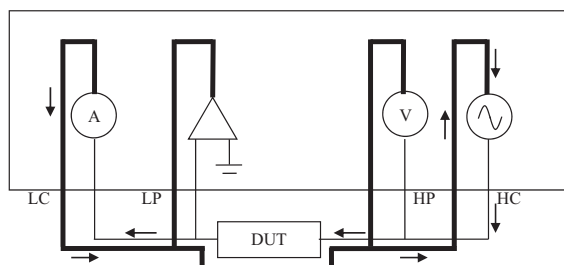


図4 自動平衡ブリッジ法の回路図。図内太線は外部導体、細線は内部導体を示す。HP: High Potential, LP: low Potential, HC: High Current, LC: Low Currentの略である。HC, LCの線路に示した矢印は所定の位相の時の電流の流れを示す。

### 3.1.4 共振法<sup>21)</sup>

共振法の回路図の例を図5に示す。共振法では、発信器から出力された信号により、 $R, C, L$ が共振する現象を利用してインピーダンスを測定する。下図に示した回路のインピーダンスは式(1)で与えられる。

$$Z = R + j\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right) \quad (1)$$

式(1)において、複素項が極大値となる周波数 $\omega_0$ (共振周波数)は式(2)で表せる。

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (2)$$

従って、 $L$ と $C$ のどちらかが既知であれば、共振周波数を測定する事によって、回路中の $C$ 或いは $L$ を測定する事ができる。

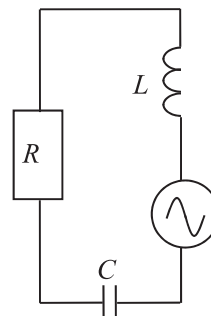


図5 共振法回路図

### 3.1.5 I-V法<sup>19)</sup>

I-V 法による測定回路を図 6 に示す。直流 I-V 法では、電圧計と電流計の測定値から未知の抵抗値を求める事ができる。インピーダンス測定では、抵抗  $R$  を低損失のトランスに置き換えられる。そのため、トランスの入力インピーダンスが十分に大きくなる高周波帯に利用が制限される。

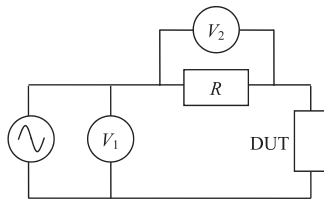


図 6 I-V 法回路図

### 3.1.6 RF I-V 法<sup>19)</sup>

RF I-V 法は基本的な測定原理は I-V 法と同じだが、高周波帯での測定精度を向上させるために、特性インピーダンスが  $50 \Omega$  に整合した回路と高周波用の同軸コネクタを有している点が異なっている。

### 3.1.7 ネットワーク解析法<sup>19)</sup>

入力信号の電力に対する測定対象の反射或いは透過した信号の電力を測定する事で測定対象の  $S$  パラメータを算出し、インピーダンスを算出する。分布定数回路理論に基づいた手法であり、主に MHz ~ GHz 帯において利用される。

ブリッジ法は高精度測定が可能であり、多くの電気標準で利用される。しかし、ブリッジ法は一つの校正装置で測定できる周波数帯に限られる。交流インピーダンス法では広帯域周波数での測定が必要である事を踏まえると、FRA 法や、自動平衡ブリッジ法を利用するのが望ましい。

## 3.2 計量標準総合センターにおけるインピーダンス標準の整備状況

### 3.2.1 トレーサビリティ体系

計量標準総合センター (National Metrology Institute of Japan, NMIJ) では  $1 \text{ kHz}$  を中心にインピーダンス標準を整備している。インピーダンスの構成要素である  $R$ ,  $L$ ,  $C$  について、それぞれ標準が整備されている。また、標準を拡張する上で必要不可欠な誘導分圧器 (Inductive Voltage Divider, IVD) 標準も整備されている。

図 7 に NMIJ におけるインピーダンス標準のトレーサビリティ体系図を示す。インピーダンス標準は量子化ホール抵抗 (Quantized Hall Resistance, QHR) 標準

にトレーサブルである。QHR 標準から交直差計算可能抵抗器を介し交流抵抗標準に値が移される。次に、交流抵抗標準から直角相ブリッジを用いてキャパシタンス標準に拡張される。交流抵抗標準とキャパシタンス標準はインピーダンス (キャパシタンス) ブリッジにより供給範囲の拡張が行われる。またインダクタンス標準はキャパシタンス標準から共振法によって拡張される。

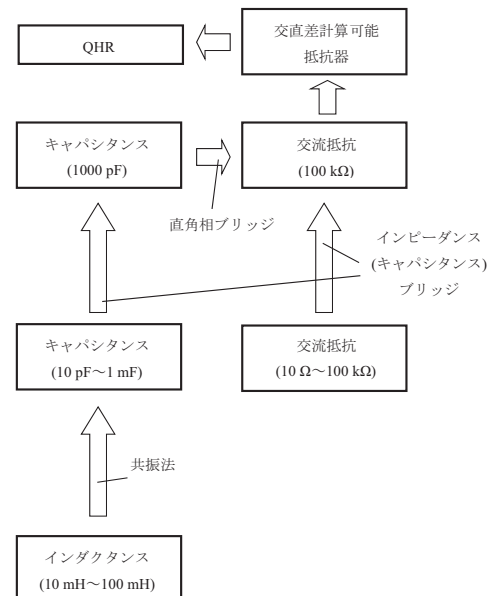


図 7 NMIJ におけるインピーダンス標準のトレーサビリティ<sup>20)</sup>

### 3.2.2 インピーダンス標準器

交流抵抗標準器 (図 8) は基板上に金属膜のパターンを描いた構造になっており、金属膜の長さや厚さを変えることによって、インピーダンスを調整することができる。交流抵抗標準は  $1 \text{ kHz}$  及び  $10 \text{ kHz}$  で整備されている。



図 8 交流抵抗標準器 ( $10 \Omega$ )<sup>21)</sup>

キャパシタンス標準は  $1 \text{ kHz}$  及び  $1.592 \text{ kHz}$  で整備

されている．容量としては，10 pF ～ 1 mF まで整備されている．10,100 pF は熔融石英コンデンサ，1000 pF には空気コンデンサが用いられる．0.01 μF ～ 1 mF の領域は積層セラミックコンデンサ（図 9 左）を利用している．また，インダクタンス標準は Genrad 1482 標準インダクタ（図 9 右）を利用している．



図 9 (左) キャパシタンス標準器 (1 μF) と (右) インダクタンス標準器 (10 mH)<sup>24)</sup>

### 3.2.3 校正装置

#### 3.2.3.1 インピーダンスブリッジ<sup>20), 25)</sup>

インピーダンスブリッジは，既知のインピーダンス標準器から供給範囲を拡張する際に用いられる校正装置である．インピーダンスブリッジの概略図を図 10 に示す．素子 1 のインピーダンスを  $Z_1=A_1(1+jD_1)$ ，素子 2 のインピーダンスを  $Z_2=A_2(1+jD_2)$  と表現すると，バランス時には式 (3) が成り立つ．式 (3) において，左辺は素子 1 と  $jX$  のインピーダンスを有する素子を通る電流の和，右辺は素子 2 に流れる電流を示す．式 (3) の実部と虚部をそれぞれ整理すると式 (4)，(5) が得られる．式より，素子 1 の未知のインピーダンスは，素子 2 の既知のインピーダンスと既知のリアクタンス  $A$ ，分圧比  $n$  と  $k$  によって決まる事が分かる．当ブリッジを用いて， $n$ ， $k$  を調節する事でブリッジバランスを取り，素子 2 から素子 1 へインピーダンス標準を拡張する事が可能である．この時，インピーダンスブリッジを用いられる分圧比  $n$  と  $k$  は精確に校正された値である必要がある．この分圧比は後述の誘導分圧器 (Inductive Voltage Divider, IVD) 標準によって校正される．

$$(1-n)UA_1(1+jD_1) + j(k-n)UX = nUA_2(1+jD_2) \quad (3)$$

$$A_1 = \frac{A_2 n}{1-n} \quad (4)$$

$$D_1 = D_2 + \frac{X}{A_2} \frac{n-k}{n} \quad (5)$$

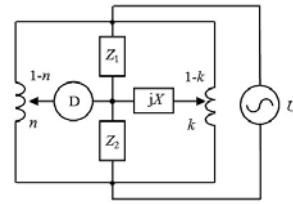


図 10 インピーダンスブリッジ概略図．

D は検流計を示す． $Z_a$  は素子  $a(a=1, 2)$  のインピーダンス， $n$  と  $k$  は IVD の分圧比， $X$  はリアクタンスを示す． $U$  は電源電圧である．

なお，図 10 に示したインピーダンスブリッジは 2 端子法に基づいている．2 端子法では，電圧測定と電流測定用の端子を区別しないため，接続に用いる導線の抵抗による電圧降下が測定誤差となる．この導線の抵抗を除去するため，電圧端子と電流端子を分けた 4 端子法による測定が有効である．しかし，4 端子法でも電流端子間のインダクタンスが測定誤差を与える．4 端子対法は，図 4 に示されたとおり，同軸線の内部導体と外部導体間に相反する方向に電流を流すことで，インダクタンスの発生を回避する事が可能であるため，より高精度の測定が期待できる<sup>19)</sup>．NMIJ が所有する 1:10 のインピーダンス比を与えるインピーダンスブリッジの回路図を簡略化した図を図 11 に示す．NMIJ のインピーダンスブリッジは 4 端子対法に基づいており，高精度の測定が可能である<sup>25)</sup>．また，図 4 に示した自動平衡ブリッジ法ではオペアンプに起因する測定誤差が生じるが，図 11 では受動素子で構成されており，より高精度の測定が可能である．また，インピーダンスブリッジは，既存のインピーダンス標準から拡張をしやすいという利点もある．なお図 11 は，回路を簡略化して 4 端子法に基づいた回路に書き直している．回路の詳細については文献 25 を参照されたい．NMIJ のインピーダンスブリッジにおいては，4 端子対法の定義条件 ( $I_{HP}=I_{LP}=0, V_{LP}=0$ ) を厳密に成立させる事が重要となる．この条件を満たすように電位を調整するための注入トランス (Injection Transformer, IT) と電位差を検出する検出トランス (Detection Transformer, DT) を有する．IT<sub>1</sub> と IT<sub>2</sub> は，図 10 中の分圧比  $k:1-k$  を与える IVD に相当する機能を有する．図 11 中の素子の HP ポートには 1:10 の電圧比を与える電圧巻線が接続されており，その分圧比は IVD 標準によって精確に校正されている．この電圧巻線は，図 10 中の分圧比  $n:1-n$  を与える IVD に相当する機能を有する．図 11 中のトランスは，実際の回路では後述の

2-stage 型 IVD の構成になっている。ブリッジを構成するために LC ポート同士を接続する必要があるが、この LC ポートへ流れる電流による電位降下によって  $V_{LP}=0$  を実現するのは困難である。Combining Network は電流を取らずに 2 つの LP ポート間を分圧する回路である。その分圧比を、各 HP ポートと接地間のアドミタンス(対地アドミタンスを含む)の比と等しくする事で、後段の検流計がこれらの電位降下に対して感度をもたないようにできる<sup>20), 25)</sup>。IT<sub>3</sub> は、Combining Network を調整する時に利用する。Combining Network を調整後、IT<sub>1</sub>、IT<sub>2</sub> を調整する事で、素子  $Z_1$  と  $Z_2$  に等しい電流を流し、その時に各 HP ポートの電圧値を検出する事でインピーダンス比を正確に求める事ができる。

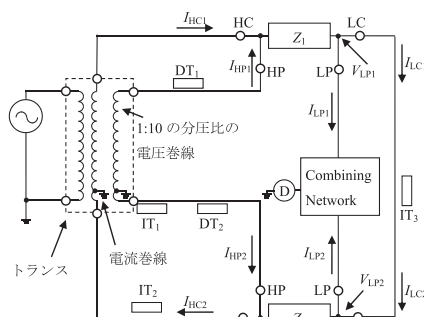


図 11 NMIJ のインピーダンスブリッジの回路の略図

### 3.2.3.2 誘導分圧器 (IVD)<sup>26)</sup>

IVD は高精度な分圧比を実現可能な器物である。NMIJ における IVD 標準の整備状況を表 2 に示す。

表 2 NMIJ における IVD 標準の整備状況

周波数	電圧
50 ~ 60 Hz	100 V
120 Hz, 200 Hz, 400 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz	10 V

IVD 標準の校正器物はパーマロイコアにホルマル線を巻きつけてコイルを形成し、所定の巻数ごとに出力端子を取り出した構造となっている。例えば出力端子を 11 個有する IVD 標準では、その IVD に印加された電圧を 1/10 刻みで取り出す事ができるような構成になっている。IVD の校正方法には様々な手法が知られており、National Physical Laboratory (NPL, 英) は比較的簡便だが精度が低い Bootstrap 法<sup>27)</sup>、Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB, 独) は Bootstrap 法より高精度な Straddling 法による校正方法を報告している<sup>28), 29)</sup>。NMIJ の IVD 標準は Thompson 法に基づ

いた手法で校正される<sup>26), 30), 31)</sup>。Thompson 法の特徴は、測定中の被校正 IVD の各タップの電位を一定に保つ事であり、被校正 IVD のタップの電位を変化させる他の手法と比べて高精度の評価が可能である。これを実現するためには被校正 IVD が無負荷状態で測定を行なう必要がある。そこで、電圧比較器 (Voltage Comparator, VC) とスペシャルコネクター (Special Connector, SC) と呼ばれるコネクターを利用する。SC はリレースイッチによって同軸の内部導体をオープンとショートに切り替える事ができる。オープンにした時に同軸の内部導体と外部導体で構成するキャパシタンスを介して流れる電流を別の電流源から打ち消すように電流を流すことでキャパシタンスの影響を低減する。VC は同軸作動トランスの原理に基づいて構成されているが、NMIJ の IVD 標準の校正装置は同軸作動トランスにさらに検出器巻線を付し、電位差を打ち消すように Injection Transformer を介して内部導体に電圧を注入してゼロバランスを得る事で電位差を計測する。また、2-stage 型 IVD の利用も特徴の一つである。IVD は入力電流によってコアに磁場を励起し、その磁場を介して分圧比を取り出す器物であるが、コアに磁場を励起するための電流によって、線材の抵抗成分やキャパシタンス成分による比誤差が生じる。そこで、2-stage 型 IVD ではコアに磁場を励起するための線路と分圧比を与える線路を分ける事によって、分圧比を与えるコイルに流れる電流を低減し、上述の誤差要因を低減している。断面構造を図 12 に示す。2-stage 型 IVD はそれぞれ異なる 2 つのコアを有しており、励磁巻線コイルはコア 1 に、分圧比巻線コイルはコア 1 とコア 2 の両方に巻き付けてある。パーマロイシールドは数 kHz 以下の周波数帯における磁束の漏れを抑制し、銅シールドは数 kHz 以上の高周波帯におけるシールド効果を得る事ができる。シールドが 1 ターンのコイルとして機能しないように重ね合わせの部分の絶縁に注意が必要である。



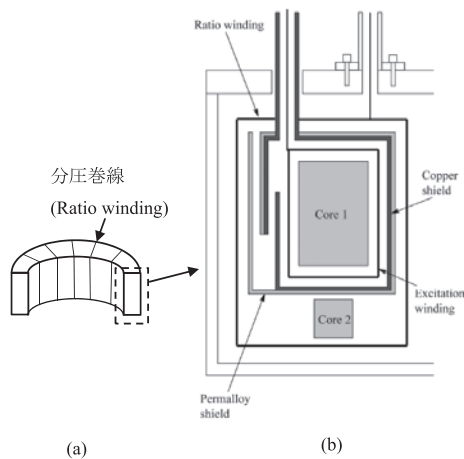


図 12 2-stage 型 IVD の断面構造.  
(a) トロイダル構造体 (b) トロイダル構造体の断面拡大図<sup>26)</sup>

NMIJ の校正装置の概略図と IVD の外観を図 13 に示す．装置は SC, VC の他，校正器物 (IVD1)，電位調整用誘導分圧器 (IVD2)，校正用仲介トランス (Calibrating Transformer, CT) から構成されている．NMIJ の校正装置は IVD1 の各タップと CT 間の電位差を測定する積み上げ測定法となっている．詳細な校正方法は引用文献 26 に記載されている．

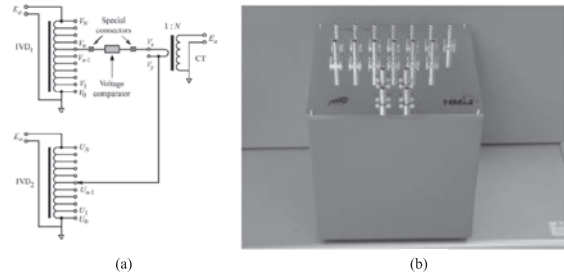


図 13 IVD 校正装置.  
(a) 回路図, (b) 外観<sup>26)</sup>

### 3.2.4 インピーダンス標準の供給範囲

インピーダンス標準 (交流抵抗, キャパシタンス) の整備状況を表 3, 4 にまとめた．これらの表は NMIJ 管理の品質マニュアルに基づいて記載した．二重枠線内は標準が整備されている事を示す．この他にも 1 kHz と 1.592 kHz において 10 mH, 1 kHz において 100 mH のインダクタンス標準が整備されている．蓄電池評価に利用される範囲 (太枠線内) と照らし合わせるとインピーダンス標準は，特に低周波・低インピーダンスの領域で未整備である事が分かる．そのため，この範囲のインピーダンス標準を整備することによって，蓄電池の評価技術の向上に寄与する事ができる．また，蓄電池は R, C, L が複合化したデバイスであるため，R, C, L を直並列に組み合わせた標準器を供給できれば望ましい．

表 3 交流抵抗標準の整備状況.

表内の塗り潰しは蓄電池評価に利用される範囲, 二重枠線内は標準が整備されている範囲

周波数	mΩ			Ω			kΩ			MΩ
	1	10	100	1	10	100	1	10	100	1
mHz	100									
Hz	1									
	10									
kHz	100									
	1									
	10									

表 4 キャパシタンス標準の整備状況.

表内の塗り潰しは蓄電池評価に利用される範囲, 二重枠線内は標準が整備されている範囲.

周波数	pF			nF			μF			mF
	1	10	100	1	10	100	1	10	100	1
mHz	100									
Hz	1									
	10									
kHz	100									
	1									
	10									

(表の補足)この他にも 1.592 kHz において 10 pF, 100 pF, 1000 pF, 0.01 μF, 0.1 μF, 1 μF の標準が整備されている．また, 100 μF については, 1 kHz の他に 60 Hz と 120 Hz でも整備されている．表記方法の都合上, 100 Hz まで整備されているように記載した．

### 3.3 他国のインピーダンス標準の整備状況

日本国はインピーダンス標準がQHR標準にトレーサブルであるが、他国では導体線材間のキャパシタンスを利用したクロスキャパシタ (Calculable capacitor) にトレーサブルな校正体系を整備している場合もある<sup>20)</sup>。クロスキャパシタはキャパシタンスを与える部位の長さを精確に計測する事で、キャパシタンスを可計算にしたものである。その際のトレーサビリティ体系の一例を図14に示す。例えば National Institute of Standards and Technology (NIST, 米) はクロスキャパシタにトレーサブルな標準体系を整備している。

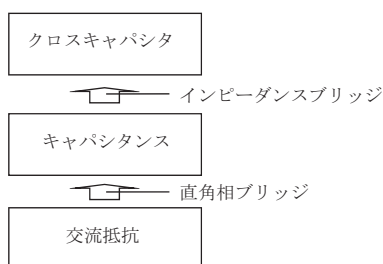


図14 クロスキャパシタにトレーサブルな標準体系<sup>20)</sup>

各国のインピーダンス標準の整備状況を表5～7に示す。これらの表はCMC登録状況に基づいて作成し

た。ただし表中の整備範囲は視覚的に分かりやすくするために実際の整備範囲の値を丸めて表記している。また、離散値で整備されている場合もあるので、正確な値は各国のCMCを参照されたい。PTB, Laboratoire National de metrologie et d'essais (LNE, 仏), National Measurement Institute of Australia (NMIA, 豪), National Research Council (NRC, 加) はNMIJよりも低インピーダンス側の交流抵抗標準が整備されており、LNE, NRCは高インピーダンス側の交流抵抗標準が整備されている。キャパシタンス標準は、PTB, LNE, NMIA, NIST, NRC, Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS, 韓) はNMIJより低キャパシタンス側の標準を整備しており、PTB, LNE, NRC, KRISSは高キャパシタンス側の標準を整備している。インダクタンス標準は各国ともにNMIJよりも広い範囲の標準を供給している。

全体的に各国ともNMIJよりも広いインピーダンス範囲の標準を供給している傾向がある。しかしNMIJの供給範囲は拡張不確かさが $10^{-5}$ 以下であるが、他国の標準は拡張不確かさが $10^{-2}$ 程度の場合もある。また日本では、より広範な標準を日本電気計器検定所 (Japan Electric Meters Inspection Corporation, JEMIC) が供給している。

表5 各国およびJEMICの交流抵抗標準の整備状況。

塗り潰しで示したのは整備範囲である。

NMI	$\mu\Omega$			m $\Omega$			$\Omega$			k $\Omega$			M $\Omega$		
	1	10	100	1	10	100	1	10	100	1	10	100	1	10	100
NMIJ															
JEMIC															
PTB															
LNE															
NMIA															
NIST															
NRC															
KRISS															

表6 各国およびJEMICのキャパシタンス標準の整備状況。

塗り潰しで示したのは整備範囲である。

NMI	fF			pF			nF			$\mu$ F			mF		
	1	10	100	1	10	100	1	10	100	1	10	100	1	10	100
NMIJ															
JEMIC															
PTB															
LNE															
NMIA															
NIST															
NRC															
KRISS															

表7 各国およびJEMICのインダクタンス標準の整備状況。

塗り潰しで示したのは整備範囲である。

NMI	μH			mH			H		
	1	10	100	1	10	100	1	10	100
NMIJ									
JEMIC									
PTB									
LNE									
NMIA									
NIST									
NRC									
KRISS									

#### 4. インピーダンス標準拡張の課題と研究開発動向

蓄電デバイスの特性上、交流抵抗標準とキャパシタンス標準は特に重要である。3.3節で述べたとおり、他国の標準機関はNMIJよりも低インピーダンスの標準を供給している傾向があるが、これは交流抵抗標準については他国の標準はシャント抵抗標準を含んでいるためである。シャント抵抗標準については文献32に詳細が調査されており、NMIJでも開発を進めている。キャパシタンス標準をみると、特にPTBは高キャパシタンス標準の整備が進んでいるため、PTBを中心に調査した。

低周波・低インピーダンス標準を実現する上でこれまで様々な研究が行われてきた。そこで、①測定装置の自動制御化、②低周波帯におけるトランスとIVDの入力インピーダンスの改善、③自動平衡ブリッジ法による標準の拡張、について調査・検討した。

##### 4.1 測定装置の自動制御化

mFクラスのキャパシタは測定信号を入力してから校正器物が平衡状態に達するまで時間がかかるため、自動的に校正できる測定系を構築する事が望ましい<sup>33)</sup>。これまで自動校正できるインピーダンスブリッジに関する研究が多くなされている。Tarach氏らはデジタルシンセサイザーと検出器を自動制御することで32 HzでのIVDの校正を行なう手法を提案している<sup>34)</sup>。こうした測定系では一般的にシンセサイザーと測定対象を、IVDを介さずに接続するが、シンセサイザーで発せられる高調波のため、IVDを介した校正方法と比べると不確かさが増大する。しかしそれでも、不確かさを数ppm程度に抑える事も可能である<sup>35)</sup>。また、PTBはマルチプレクサーや同軸スキャナを利用したRamSysシステム<sup>36)</sup>に基づいた自動校正装置によって、10 nFから10 mFの高キャパシタンス標準を実現している<sup>33)</sup>。

##### 4.2 低周波帯におけるトランスとIVDの入力インピーダンスの改善

上述のとおり、インピーダンス供給範囲の拡張に利用されるインピーダンスブリッジや直角相ブリッジは、分圧比をIVD標準によって校正したトランスを利用する。IVDやトランスは主にインダクタンスで構成されているので、低周波で動作させると入力インピーダンスが極端に小さくなるため、低周波でも同じ電圧を印加すると大電流が流れてしまい、既存の設備だとアンプが正弦波を正しく出力できず、波形が歪む。正弦波の歪は校正装置を低電圧で動作させる事で抑制できる。1 kHzにおいて、電圧をIVDの校正業務が行なわれる10 Vから低下させた時の比誤差の測定結果を図15に示す。1 kHzにおいても0.1 Vで動作させると、入力信号のS/N比の低下により比誤差(Ratio error: 文献29中の $\epsilon_k$ に相当)が増大する。つまり、低電圧で動作させても比誤差が増大してしまう事が分かる。

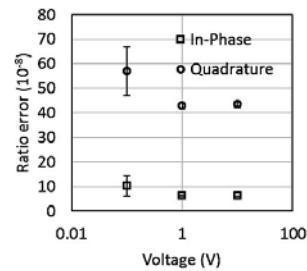


図15 IVD校正装置に1 kHz正弦波信号を印加したときの比誤差の電圧依存性。エラーバーは標準偏差

IVD標準は50 Hz～100 kHzで供給されているが、蓄電池評価技術の向上のためには、低周波帯に拡張をする必要がある。そこで、低周波帯での動作について調査した。2 Hzで正弦波信号が歪まないように電圧調整をすると0.01 V以下で動作をさせる必要がある。そこで、2 Hz、0.01 VでIVDのタップ間の比誤差測定を行なった結果を図16に示す。比較のため、校正業務が頻繁に行なわれる条件(1 kHz, 10 V)の結果についても示した。

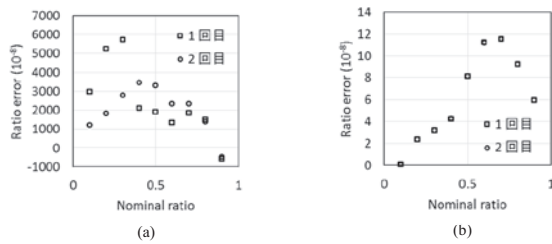


図 16 各条件における比誤差の測定結果. 2 回測定を行ない, それぞれの結果を示す.

(a) 2 Hz, 0.01 V における測定結果 (b) 1 kHz, 10 V における測定結果

1 kHz, 10 V は, 1 回目も 2 回目もほぼ同値で再現性が極めて高く, 1 回目と 2 回目のグラフが重なっている. 2 Hz, 0.01 V で動作させた時の測定結果は比誤差が極めて大きく, かつ再現性に乏しいため, 比誤差の測定は困難といえる. 従って, 既存の設備では印加電圧を低下させて低周波へ拡張するのは難しい. そこで低周波でも高いインピーダンスを保持することができる器物を開発する必要がある.

高い入力インピーダンスを有する IVD に関する報告はいくつかある. Fuhrmann らは帰還回路によって 10 Hz において入力インピーダンスが  $10^9 \Omega$  である IVD について報告している<sup>37), 38)</sup>. また, Hill は three-decade two-staged IVD を考案し, 周波数 10 Hz ~ 400 Hz において, 比誤差が  $5 \times 10^{-9}$  となる事を報告している<sup>39)</sup>.

### 4.3 自動平衡ブリッジ法・FRA 法によるインピーダンス標準の拡張

インピーダンス標準の拡張にはインピーダンスブリッジが多く用いられている. 3.1 節に述べたとおり, ブリッジ法は高精度測定が可能であるが, 一つの校正装置で測定できる周波数帯は狭く, 広帯域周波数の標準を確立するためには多くの校正装置を立ち上げる必要があり, 高コストとなる. そこで今回は FRA 法や自動平衡ブリッジ法による標準の拡張を計画している. これらの手法は広帯域測定が比較的容易であり, かつ市販計測器が販売されているため, 低コストで標準を立ち上げることが可能である. 自動平衡ブリッジ法を利用した市販計測器を用いたインピーダンス標準の拡張方法については, Aoki らや米永らによって提案されている<sup>40), 41)</sup>. FRA 法や自動平衡ブリッジ法のデメリットとしては, ブリッジ法と比べると低精度である事が挙げられる. そこで, ブリッジ法で離散的な周波数の値付けを行ない, 自動平衡ブリッジ法による連続的な値を補正する (図 17). ま

た, 自動平衡ブリッジ法による測定では 10 Hz 以下の測定は難しいため, FRA 法の利用も合わせて進める必要がある.

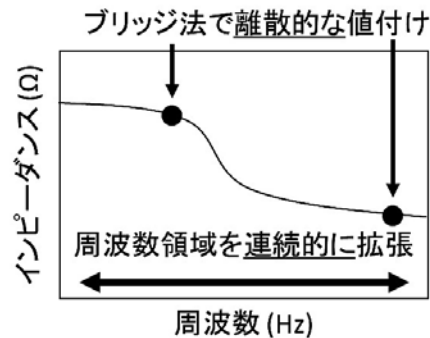


図 17 周波数領域に連続的な標準への拡張イメージ

### 4.4 標準の供給方法

本稿では 1 Hz ~ 10 kHz の周波数領域に連続的に低インピーダンス標準を拡張する方法について検討を行なった. その上で新規に開発すべき技術として①低周波・低インピーダンス計測可能なブリッジ法による自動校正装置の開発, ②自動平衡ブリッジや FRA による校正装置を挙げる事ができる. ②の校正装置はブリッジ法と比べると精度が劣るため, まず①で開発したブリッジ法によって R, C, L の各種校正器物に離散的な周波数におけるインピーダンスの値付けを行なう. そして, 値付けされた標準器を用いて R, C, L を直並列に配した回路 (図 18 中の模擬電池) を組み, ②の校正装置によって連続的な周波数におけるインピーダンスを計測し, ①のブリッジ法による離散的な周波数における計測値と比較する事で②の校正装置の測定確度を評価する. そして, ②の校正装置によって, 校正事業者が持ち込んだ校正器物に連続的な周波数におけるインピーダンスの値付けを行なう. そして校正事業者が, 工場等の現場で利用する汎用計測器評価用デバイスに連続的な周波数における値付けを行なう.

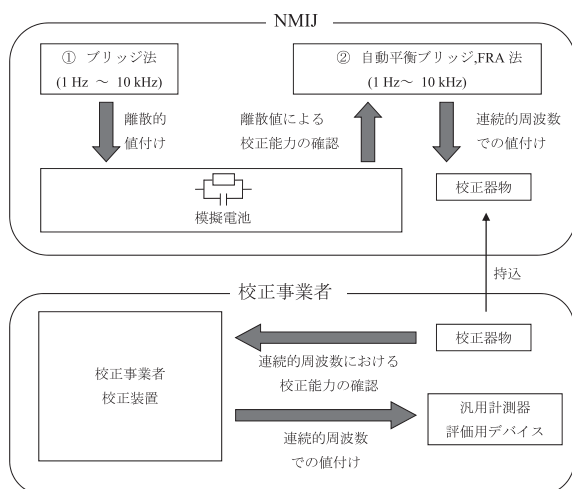


図18 想定される標準の供給方法の一例

## 5. 実用蓄電デバイスへの応用

### 5.1 蓄電池を利用した汎用計測器評価用デバイス

これまでインピーダンス標準は低インピーダンス側に10 Ωまで拡張されている。蓄電デバイス評価のためにはさらなる低インピーダンス化が必要だが、既存の校正器物で用いられている空気コンデンサやセラミックコンデンサではmFクラスの大容量化は困難である<sup>42)</sup>。

そこで、高キャパシタンスデバイスである蓄電デバイスを用いた汎用計測器評価用デバイスを検討した。蓄電デバイスとしては前述のとおりLIBやEDLCといったデバイスが知られている。しかしながら、これらのデバイスは液体電解質を用いているため、固体と比べると熱的・化学的に不安定である事が多い。そこでより安定的な全固体電池による計測器評価用デバイスを開発できないか検討した。

全固体電池は液体を利用しないため、既存の蓄電デバイスより高い化学的安定性を有する。また、パッケージングが容易で小型化が可能である。全固体電池は耐熱性が高く、かつ配線を行わずにR, C, Lを複合化した低インピーダンス基準値を得る事ができるため、蓄電デバイス評価に適した図18に示した汎用計測器評価用デバイスとして利用可能だと考えられる。また、車載計測器用などの計測標準器としての利用も想定される。

全固体電池の実現には固体電解質が欠かせない。Li系としては、これまでもLiIを電解質とした全固体一次電池が体内で使用するペースメーカーに採用されている<sup>6)</sup>。しかしながら固体電解質は液体電解質よりも導電性が低く、電池の内部抵抗が高くなり高出力を得る事がで

きない。そのため、これまで固体電解質の導電性の改善の研究がされてきた。その結果、昨今では液体電解質に匹敵する導電性を有する固体電解質が開発されるようになった。

Li系固体電解質として、これまで様々な材料が提案されている<sup>6), 43)</sup>。図19は各Li系固体電解質の導電率と動作温度の関係性を示す。Li系固体電解質は硫化物系と酸化物系に大別することができる。硫化物系は酸化物系よりも高い導電率を有する傾向がある。中でも $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ は室温で $10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上という液体電解質に匹敵する導電率を有する。そのため、全固体電池研究分野において硫化物系は酸化物系よりも多くの研究対象となっている。実用化に向けての障壁としては高い電極界面抵抗がある。既存の蓄電池では電極と電解質が固液界面を形成するため、電極材料が細孔構造を有するように工夫する事で表面積を大きくして電極界面抵抗を低減している。しかし全固体電池は既存の蓄電池と異なり、電極と電解質が固相界面を形成するため、接触面積が十分に確保できず、既存の蓄電池よりも高電極界面抵抗となってしまう。電極と電解質の接触面積を十分に確保するために分解析出反応を利用したその場電極形成の研究も盛んである<sup>44)</sup>。このように硫化物系全固体電池は蓄電池としての実用上は有望であるが、耐熱性や耐湿性に乏しく、安定性が求められる校正器物としては不向きである。そこで本稿では酸化物系固体電解質を利用した全固体電池型校正器物の開発を考えている。酸化物系固体電解質としては $(\text{Li}, \text{La}) \text{TiO}_3$  (LLTO)<sup>45) - 47)</sup>、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP)<sup>48), 49)</sup>、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{N}$  (LiPON)<sup>50) - 52)</sup>に着目している。これらの酸化物系材料は硫化物系材料と比べて高い熱的・化学的安定性を有する傾向がある。中でも、LLTOやLATPはLiPONより高導電率であるため、低インピーダンス化には好ましい。しかしながら、粒界抵抗や電極界面抵抗、さらには $\text{Ti}^{4+}$ の還元反応の問題が存在する<sup>43)</sup>。特に $\text{Ti}^{4+}$ の還元反応の問題は大きく、これを解決するためにTiを含まないガーネット型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO)といった材料も検討されている<sup>53)</sup>。一方でLiPONはLLTOやLATPと比べて低導電率であるが、スパッタ法による薄膜型のセルが商用化されており、全固体電池のセルを入手しやすい。そこで、LiPONを用いた全固体電池を用いて初期検討を行ない、更に低インピーダンス化を狙う手法の一つとして、全固体電池の面積積化や薄層化、さらにはLLTOやLATPの採用を検討する。

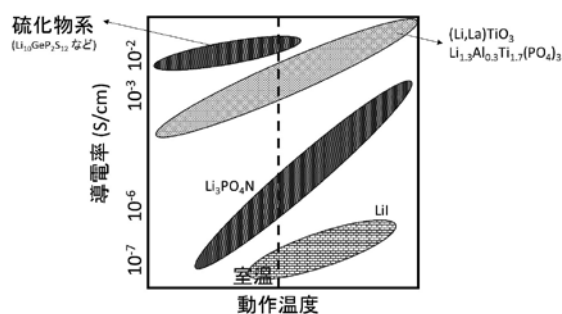


図 19 各種固体電解質の導電率と動作温度の関係

また、LLTO の解析には R と C の並列回路を用いた解析を行なった報告が多いが、一部の報告ではイオン伝導によるインピーダンスの周波数特性を表した Universal Dynamic Response (UDR) モデルを用いた等価回路で解析している<sup>54) -56)</sup>。このように固体電解質材料のインピーダンス挙動の解析は L, C, R を用いた等価回路の他にも固体のインピーダンス解析特有のモデルを含めて検討する必要がある。

## 5.2 蓄電モジュールの評価

電池の単セルは数 V 程度の電圧しか出せない。そのため、例えば電気自動車のようにモーターを駆動させる動力を得るためには複数のセルを配する必要がある。そこで、実用段階においては、蓄電池はセルを直並列に配した多セルのモジュールとして販売されている事が多い。しかし、多セルモジュール中の単セルが劣化し出力電圧が変化すると、劣化したセル以外のセルへの負荷が変化するため、モジュール全体の動作に影響を与えてしまう。そこで、モジュールの中から劣化した単セルを検知して交換できれば、モジュールの整備コストを低減することができる。また、インピーダンスの対周波数挙動を解析する事によってセルの劣化は検知できるが、実際に運用される蓄電池のインピーダンスは、温度、SOC の他にも充放電による電流値の影響も受ける。これらの諸条件を調整してインピーダンスを計測する技術開発が必要である。

さらに、5.1 で示した全固体電池は蓄電池でありながら熱劣化が少ないため、熱変化に対して可逆的なインピーダンス値を与えることができる。そのため、例えば車載するバッテリーテスター等のインピーダンス計測器に搭載される標準器として利用できる可能性がある。全固体電池の計測においては、温度や SOC が計測値に影響を与えるため、これらの環境条件の制御が必要不可欠

である。そこで、標準器として利用するために環境条件を制御しながら計測する手法の開発を行ない、標準を供給する事で車載用計測器の信頼性の向上に寄与する事ができる。このように、実用蓄電池モジュールの計測技術に対しても計測手法や過酷な環境条件で利用できる標準器の供給といった形で貢献できると考えられる。

## 6. 総括

本稿では蓄電池のモニタリング技術の向上を狙ったインピーダンス標準供給範囲とその手法について検討を行なった。蓄電池のモニタリングには交流インピーダンス法が適していると考えられるが、その測定条件範囲におけるインピーダンス標準は未整備である。そのため、標準供給範囲を拡張する事でモニタリング技術の向上に寄与する事ができる。また、蓄電池は R, C, L が複合化したデバイスであるため、これらの要素を複合させた標準を供給できれば望ましい。供給範囲を拡張する手法として、①低インピーダンス・低周波数帯におけるインピーダンスの精密測定技術や、②広帯域周波数に連続的に拡張するための FRA 法や自動平衡ブリッジ法を利用した校正装置の確立を検討する。

## 謝辞

本調査研究を行なうにあたり、ご指導・ご助言を頂きました金子晋久 量子電気標準研究グループ長、藤木弘之 応用電気標準研究グループ長、坂本憲彦 主任研究員、ならびに旧電磁気計測科の皆様へ深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 吉田隆：高性能蓄電池，NTS 出版，2009
- 2) 吉田隆：高性能リチウムイオン電池開発最前線，NTS 出版，2013
- 3) Y. F. Y. Yao and J.T. Kummer: Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta-alumina, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol.29, pp.2453-2475, 1967
- 4) 羽鳥浩章，棚池修，曾根田靖，児玉昌也：高速充放電型デバイス“キャパシタ”の開発，*Synthesiology*, Vol.6, No.4, pp.228-237, 2013
- 5) H. Kitaura, H. Zhou: Electrochemical performance and reaction mechanism of all-solid-state lithium-air batteries composed of lithium,

- $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_y\text{Ge}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte and carbon nanotube air electrode, *Energy & Environmental Science*, 5, pp.9077-9084, 2012
- 6) 辰巳砂昌弘, 林晃敏: 全固体電池の最前線, 化学, Vol.67, No.7, pp.18-21, 2012
  - 7) 辰巳砂昌弘: 全固体電池の最前線, CMC 出版, 2011
  - 8) 電気化学会編: 電気化学測定マニュアル基礎編, 丸善出版, 2002
  - 9) 日本工業規格, JIS D 1401:2009
  - 10) 板垣昌幸: 電気化学インピーダンス法, 丸善出版, 2011
  - 11) J.R. Macdonald: *Impedance Spectroscopy Emphasizing solid materials and systems*, Wiley, 1987
  - 12) E. Barsoukov, J. R. Macdonald: *Impedance Spectroscopy Second Edition*, Wiley, 2005
  - 13) E. Karden, S. Buller, R. W. De Doncker: A method for measurement and interpretation of impedance spectra for industrial batteries, *J. Power Sources*, Vol.85, pp.72-78, 2000
  - 14) E. Karden, S. Buller, R. W. De Doncker: Frequency Domain approach to dynamical modeling of electrochemical power sources, *Electrochimica Acta*, Vol.47, pp.2347-2356, 2002
  - 15) S. Bullar, Marc Thele, Eckhard Karden, Rik W. De Doncker: Impedance-based non-linear dynamic battery modeling for automotive applications, *J. Power Sources*, 113 pp.422-430, 2003
  - 16) 日本工業規格, JIS C 8714:2007
  - 17) G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, and L. C. Kelvin:  $\text{CoO}_2$ , the end member of the  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  solid solution, *J. Electrochem. Soc.*, 14, p.1114, 1996
  - 18) F. Orsinia, A. D. Pasquier, B. Beaudoin, J. M. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuisen, E. D. Beer, and P. Notten: In situ Scanning Electron Microscope (SEM) observation of interfaces within plastic lithium batteries, *J. Power Sources*, 76, p19-29, 1998
  - 19) Agilent Technologies: インピーダンス測定ハンドブック, 2003
  - 20) S. Awan, B. Kibble and J. Schurr: *Coaxial Electrical Circuits for Interference-Free Measurements*, IET, 2011
  - 21) 大森俊一, 根岸照雄, 中根央: 基礎電気・電子計測, 朝倉書店, 2008
  - 22) 立花和弘: インピーダンスの測定ノウハウとデータ解析の進め方, 技術情報協会, 2009
  - 23) 堂前篤志: 交流抵抗標準, 産総研 TODAY, Vol.4, pp.34-35, 2006
  - 24) A. Yonenaga, Y. Nakamura: Simple Inductance Measurement Method Using a Commercial LCR Meter, *IEEJ Trans. FM*, Vol.125, No.6, pp.544-548, 2005
  - 25) 米永暁彦, 堂前篤志, 中村安宏: 四端子対インピーダンスブリッジを用いた標準キャパシタの校正法とその不確かさ, 産総研計量標準報告, Vol.6, No.2, pp.101-117, 2007
  - 26) 中村安宏: Two-stage 型誘導分圧器の校正と不確かさ評価, 産総研計量標準報告, Vol.4, No.1, pp.45-52, 2005
  - 27) J.J. Hill and T. A. Deacon: Voltage Ratio Measurement with a Precision of Parts in 10<sup>9</sup> and Performance of Inductive Voltage Dividers, *IEEE Trans. Inst. Meas.*, IM-7, No.4, pp.269-278, 1968
  - 28) K. Grohmann and T. L. Zapf: An International Comparison of Inductive Voltage Divider Calibration Methods Between 10 kHz and 100 kHz, *Metrologia*, Vol.15, pp.69-75, 1979
  - 29) R. Hanke: An Improved Straddling Method with Triaxial Guards for the Calibration of Inductive Voltage Dividers at 1592 Hz, *IEEE Trans. Inst. Meas.*, Vol.38, No.5, pp.974-978, 1989
  - 30) A. M. Thompson: Precise Calibration of Ratio Transformer, *IEEE Trans. Inst. Meas.*, Vol. IM-32, No.1, pp.47-50, 1983
  - 31) Y. Nakamura, A. Fukushima and Y. Sakamoto: Calibration of a 10 : 1 ratio transformer using Thompson's method, *Metrologia*, Vol.34, pp.353-355, 1997
  - 32) 昆盛太郎: シャント標準の現状, 計量標準報告, Vol.6, No.4, pp.201-214, 2007
  - 33) J. Kucera, T. Funck and J. Melcher: Automated Capacitance bridge for calibration of capacitors with nominal value from 10 nF up to 10 mF, *CPEM 2012 digest*, pp.596-597, 2012
  - 34) D. Tarach and G. Trenkler: Calibration of inductive voltage dividers at extremely low frequencies, *Metrologia*, Vol.32 pp.367-370, 1995/96

- 35) D. Tarach and G. Trenkler: High-Accuracy N-port Impedance Measurement by Means of Modular Digital AC Compensators, *IEEE Trans. Inst. Meas.*, Vol.42, No.2, pp.622-626, 1993
- 36) G. Ramm and H. Moser: From the Calculable AC Resister to Capacitor Dissipation Factor Determination on the Basis of Time Constants, *IEEE Trans. Inst. Meas.*, Vol.50, No.2 pp.286-289, 2001
- 37) B. Fuhrmann: Resistance measurements at frequencies below 10 Hz, *IEEE Trans. Inst. Meas.*, IM-23, Vol.4 pp.352-355, 1974
- 38) H. H. Emschermann and B. Fuhrmann: Low-Frequency One-Step Inductive Voltage Divider with Ratio up to 1:1000, *IEEE Trans. Inst. Meas.*, IM-24, Vol.4 pp.349-352, 1975
- 39) J. J. Hill: An Optimized Design for a Low-Frequency Inductive Voltage Divider, *IEEE Trans. Inst. Meas.*, IM-21, Vol.4 pp.368-372, 1972
- 40) T. Aoki and K. Yokoi: Capacitance Scaling System, *IEEE Trans. Inst. Meas.*, Vol.46, No.2, pp.474-476, 1997
- 41) 米永暁彦, 中村安宏: LCR メータと誘導分圧器のみを使用した四端子対インピーダンス校正法, *H18 年電気学会全国大会予稿集*, Vol.1, pp.120-121, 2006
- 42) 坂本憲彦: キャパシタンス標準の大容量化に関する開発計画, *NMIJ 直流低周波電気標準クラブ 第9回クラブ研究会*, 2009
- 43) P. Knauth: Inorganic Solid Li ion conductors: An overview, *Solid State Ionics*, Vol.180, pp.911-916, 2009
- 44) C. Yada, Y. Iriyama, T. Abe, K. Kikuchi, Z. Ogumi: A novel all-solid-state thin-film-type lithium-ion battery with in situ prepared positive and negative electrode materials, *Electrochemistry Commun.*, Vol.11, No.2, pp.413-416, 2009
- 45) Y. Inaguma: High Ionic Conductivity in Lithium Lanthanum Titanite, *Solid State Commun.*, Vol.86, pp.689-693, 1993
- 46) Y. Inaguma: Fast Percolative Diffusion in Lithium Ion-conduction Perovskite-type Oxide, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol.114, pp.1103-1110, 2006
- 47) Y. Inaguma: A rechargeable lithium-air battery using a lithium ion-conducting lanthanum lithium titanate ceramics as an electrolyte separator, *J. Power Sources*, Vol.228, pp.250-255, 2013
- 48) J. Fu: Superionic Conductivity of glass-ceramics in the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, Vol.96, pp.195-200, 1997
- 49) J. Fu: Fast  $\text{Li}^+$  ion conduction in  $\text{Li}_2\text{O}-(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ga}_2\text{O}_3)-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  glass-ceramics, *J. Mater. Sci.*, Vol.33, pp.1549-1553, 1998
- 50) J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck and J. D. Robertson: Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films, *Solid state ionics*, 53-56, pp.647-654, 1992
- 51) Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, B. Pecquencard, A. Levasseur: Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films, *Solid state ionics*, 177, pp.257-261, 2006
- 52) S. Oukassi, X. Gagnard, R. Salat, S. Bancel, J. P. Pereira -Rames, Above IC Micro-Power Generators for RF-MEMS, DTIP of MEMS & MOEMS, 0711.3296, 2006
- 53) R. Marugan, V. Thangadurai and W. Weppner: Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol.46, pp.7778-7781, 2007
- 54) Jonscher: The universal dynamic response, *Nature*, vol.267, pp.672-679, 1977
- 55) A. S. Nowick, A. V. Vaysleyb and I. Kuskovsky: Universal dielectric response of variously doped  $\text{CeO}_2$  ionically conducting ceramics, *Phys. Rev. B*, vol.58, No.13, pp.8398-8406, 1998
- 56) T. Teranishi, M. Yamamoto, H. Hayashi and A. Kishimoto: Lithium ion conductivity of Nd-doped (Li, La)  $\text{TiO}_3$  ceramics, *Solid state ionics*, Vol.243, pp.18-21, 2013