

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 7 月 3 日(03.07.2014)



(10) 国際公開番号

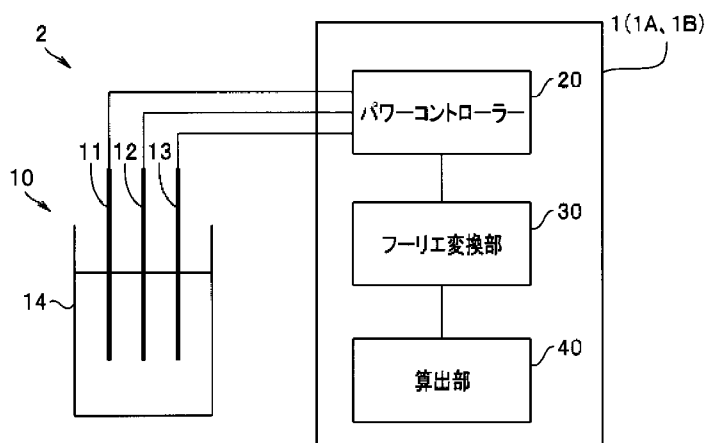
WO 2014/104188 A1

- (51) 国際特許分類:
G01R 27/02 (2006.01) G01R 31/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084877
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 26 日(26.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-285550 2012 年 12 月 27 日(27.12.2012) JP
- (71) 出願人: 学校法人早稲田大学(WASEDA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1698050 東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 〇 4 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 逢坂 哲彌(OSAKA Tetsuya); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 〇 4 番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 門間 聰之(MOMMA Toshiyuki). 横島 時彦(YOKOSHIMA Tokihiko). 向山 大吉(MUKOYAMA Daikichi). 奈良 洋希(NARA Hiroki).
- (74) 代理人: 伊藤 進(ITO H Susumu); 〒1600023 東京都新宿区西新宿七丁目 4 番 4 号 武蔵ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ELECTROCHEMICAL ANALYSIS DEVICE AND ELECTROCHEMICAL SYSTEM

(54) 発明の名称: 電気化学解析装置および電気化学システム

[図2]



20 Power controller
30 Furier transform unit
40 Calculation unit

(57) Abstract: An electrochemical analysis device (1) is provided with: a power controller (20) which generates a rectangular wave signal of a first frequency (f1) and applies the rectangular wave signal to an electrochemical cell (10) including a plurality of electrodes (11-13) and an electrolyte (14); a Fourier transform unit (30) which Fourier-transforms a response signal from the electrochemical cell (10) to the rectangular wave signal and calculates a frequency characteristic including the component of a second frequency (f2) that is an integral multiple of the first frequency (f1); and a calculation unit (40) which calculates the impedance characteristic of the electrochemical cell (10) on the basis of the frequency characteristic calculated by the Fourier transform unit (30).

(57) 要約: 電気化学解析装置 1 は、第 1 の周波数 (f1) の矩形波信号を発生し、複数の電極 11~13 と電解質 14 とを含む電気化学セル 10 に印加するパワーコントローラ 20 と、矩形波信号に対する電気化学セル 10 の応答信号をフーリエ変換して、第 1 の周波数 f1 の整数倍の第 2 の周波数 f2 の成分を含む周波数特性を算出する

フーリエ変換部 30 と、フーリエ変換部 30 が算出する周波数特性をもとに電気化学セル 10 のインピーダンス特性を算出する算出部 40 と、を具備する。

明 細 書

発明の名称：電気化学解析装置および電気化学システム

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、複数の電極と電解質とを含む電気化学セルの特性を測定する電気化学解析装置、および電気化学解析装置を含む電気化学システムに関する。

背景技術

[0002] 複数の電極と電解質とを含む電気化学セルのインピーダンス測定は、電気化学反応のメカニズム解明等のために広く使用されている。インピーダンス測定法として、測定対象の電気化学セルに、印加する正弦波信号の周波数を走査する交流インピーダンス法が知られている。

[0003] 交流インピーダンス法では、周波数特性分析器（F R A : Frequency Response Analyzer）とポテンショスタットとが用いられる。F R Aは、電気化学セルに所定の周波数の正弦波信号を印加するための周波数応答信号を出力する。ポテンショスタットは電気化学セルに印加する電圧（電流）をF R Aからの周波数信号に基づき制御する。

[0004] 正弦波信号の周波数を走査することで、複数の周波数におけるインピーダンス、すなわちインピーダンスの周波数特性が取得される。インピーダンスの周波数特性を、 Z' （実数インピーダンス）軸を抵抗成分、 Z'' （虚数インピーダンス）軸をリアクタンス成分（通常は容量性）とする複素平面図に表したインピーダンスの軌跡が、ナイキストプロット（コールコールプロット）である。

[0005] 図1に示したナイキストプロットは、電解質抵抗 R_s 、電荷移動抵抗及び被膜抵抗などから成る界面抵抗 R_{int} と、それらに付随する電気二重層などの容量 C と、及び電荷キャリアの拡散 Z_w と、を考慮した単純なモデルの場合である。すなわち、参照極を用いた電気化学セルでの単純な系の電気化学反応は、電解質中のイオンの移動、電極界面での電荷移動反応、それに伴うイオンの拡

散から構成される。なお、参照極を用いない電気化学セルでは、2つの電極（正極、負極）のインピーダンスが含まれるので、半円の軌跡は少なくとも2つの半円が重なった軌跡となる。軌跡を適当な等価回路モデルを用いて解析することで、電気化学セルを構成する複数の電極、及び電解質等の構成要素毎の特性を把握できる。

[0006] 例えば、界面抵抗 R_{int} を示す半円の径が大きくなった場合には、電気化学セルに変化が生じたことを示している。すなわち、二次電池では電池が劣化したことを示している。電気化学セルがリチウムイオン二次電池の場合では、結晶構造の変化など活物質自身の劣化のためや、電解質中のリチウムイオン電解質成分や有機溶媒が分解し、電解質分解生成物として負極及び正極の表面に有機物や無機物の形で堆積し、リチウムイオンの挿入脱離が阻害されるため、抵抗が上昇すると推察される。

[0007] 近年、普及が図られている、電気自動車等は、電気化学セルである二次電池を動力源としている。しかし、交流インピーダンス法にて特性を評価するために、それぞれの自動車に周波数特性分析器及びポテンショスタットを搭載することはコスト高となるため現実的ではない。

[0008] また、低炭素社会の実現に向けて、太陽光発電または風力発電といった再生可能エネルギーの導入が進められている。再生可能エネルギーを用いて安定した電力供給を行うためには、大規模蓄電システムが不可欠である。

[0009] 大規模蓄電システムは、大容量の二次電池を主要構成要素としている。大容量の二次電池は内部抵抗が非常に低い。このため、交流インピーダンス法にて評価するためには、非常に高価な大容量のポテンショスタットが必要である。例えば、二次電池の内部抵抗が $10\text{ m}\Omega$ の場合、電圧を 3 V に制御するにはポテンショスタットの信号電流は 300 A が必要となり、内部抵抗が $1\text{ m}\Omega$ の場合では信号電流は 3000 A が必要である。また、電圧コントロールも容易ではない。

[0010] なお、日本国特開 $2003-090869$ 号公報には、複数の周波数の正弦波を重ねた信号を電池に印加し、応答信号をフーリエ変換することで、

複数の周波数におけるインピーダンスを取得する測定装置が開示されている。

[0011] また、日本国特開2012-185167号公報には、複数の電池を有する蓄電装置において、一の電池から他の電池に擬似正弦波信号を印加することで、インピーダンスを測定することが開示されている

これに対して、本発明の実施形態は、電気化学セルのインピーダンス特性を取得できる簡単な構成の電気化学解析装置、および前記電気化学解析装置を含む電気化学システムを提供することを目的とする。

発明の開示

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の実施形態の電気化学解析装置は、第1の周波数の矩形波信号を発生し、複数の電極と電解質とを含む電気化学セルに印加するパワーコントローラーと、前記矩形波信号に対する前記電気化学セルの応答信号をフーリエ変換して、前記第1の周波数の整数倍の第2の周波数の成分を含む周波数特性を算出するフーリエ変換部と、前記フーリエ変換部が算出する前記周波数特性をもとに前記電気化学セルのインピーダンス特性を算出する算出部と、を具備する。

[0013] 本発明の別の実施形態の電気化学システムは、複数の電極と電解質とを含む電気化学セルと、第1の周波数の矩形波信号を発生し、前記電気化学セルに印加するパワーコントローラーと、前記矩形波信号に対する前記電気化学セルの応答信号をフーリエ変換して、前記第1の周波数の整数倍の第2の周波数の成分を含む周波数特性を算出するフーリエ変換部と、前記フーリエ変換部が算出する前記周波数特性をもとに前記電気化学セルのインピーダンス特性を算出する算出部と、を具備する電気化学解析装置とを含む。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]ナイキストプロットの一例を示す図である。

[図2]第1実施形態の電気化学システムの構成図である。

[図3]第1実施形態の電気化学システムのパワーコントローラーが発生する矩

形波信号を示す図である。

[図4]第1実施形態の電気化学システムの電気化学セルの応答信号（電圧）を示す図である。

[図5]第1実施形態の電気化学システムの電気化学セルの応答信号（電流）を示す図である。

[図6]第1実施形態の電気化学システムの電気化学セルの応答信号（電圧）をフーリエ変換したスペクトル（パワースペクトル表記）を示す図である。

[図7]第1実施形態の電気化学システムの電気化学セルの応答信号（電流）をフーリエ変換したスペクトル（パワースペクトル表記）を示す図である。

[図8A]フーリエ変換部により算出された入出力スペクトルからインピーダンスを算出する方法を説明する図である。

[図8B]フーリエ変換部により算出された入出力スペクトルからインピーダンスを算出する方法を説明する図である。

[図9]第1実施形態の電気化学システムのナイキストプロットを示す図である。

[図10]第1実施形態の変形例1の電気化学システムの矩形波信号を示す図である。

[図11]第1実施形態の変形例1の電気化学システムの矩形波信号を示す図である。

[図12]第1実施形態の変形例2の電気化学システムのナイキストプロットを示す図である。

[図13]第2実施形態の電気化学システムの構成図である。

[図14]第2実施形態の電気化学システムのナイキストプロットを示す図である。

[図15]第2実施形態の電気化学システムのナイキストプロットを示す図である。

[図16A]実施形態の電気化学システムの電池ユニットを示す図である。

[図16B]実施形態の電気化学システムの電池ユニットを示す図である。

[図16C]実施形態の電気化学システムの電池ユニットを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0015] <第1実施形態>

図2に示すように、第1実施形態の電気化学システム2は、電気化学セル10と電気化学解析装置1とを含む。電気化学解析装置1は、電気化学セル10に印加する信号を発生するパワーコントローラー20と、フーリエ変換部30と、算出部40と、を具備する。

[0016] 電気化学システム2は、ヘキサシアノ鉄の酸化還元反応を解析するためのシステムである。電気化学セル10は、グラッシーカーボンからなる作用極(WE)11と、白金線からなる対極(CE)12と、銀／塩化銀と3M-NaClとからなる参照極(RE)13と、電解質14と、を含む。電解質14は、5mMの $K_4[Fe(CN)_6]$ と5mMの $K_3[Fe(CN)_6]$ と0.5Mの KNO_3 とからなる水溶液である。

[0017] パワーコントローラー20は、第1の周波数 f_1 の電圧の矩形波信号を参照極(RE)13を基準に発生し、電気化学セル10の作用極(WE)11と対極(CE)12とに印加する。電圧に替えて電流を基準とする信号を用いてもよい。また、参照極(RE)13を使用せず、対極(CE)を基準に矩形波信号を発生し、電気化学セル10の作用極(WE)11と対極(CE)12とに印加してもよい。パワーコントローラー20は、電流の矩形波を印可しても良い。単純な矩形波信号を出力するパワーコントローラー20は、例えば、直流電源に所定の周期で動作するON/OFFスイッチを組み合わせただけの構成であってもよい。

[0018] フーリエ変換部30はパワーコントローラー20が印加した矩形波信号に対する電気化学セル10の応答信号をフーリエ変換し、第1の周波数(f_1)の奇数倍の第2の周波数($3f_1$ 、 $5f_1$ 、 $7f_1$ 、...)の成分を含む周波数特性(入力信号と出力信号のスペクトル)を算出する演算回路である。算出部40は、フーリエ変換部30が算出した入出力スペクトルをもとに電気化学セル10の複数の周波数におけるインピーダンスと位相差からなるイ

ンピーダンス特性を算出する演算回路である。フーリエ変換部30と算出部40とは、一体の回路、例えば、電気化学システム2の全体の制御も行う中央演算回路（CPU：Central Processing Unit）であってもよい。

[0019] 図3は、パワーコントローラー20が出力する第1の周波数（ $f_1 = 50 \text{ Hz}$ ）の矩形波信号を示している。中点電位は信号を印加しないときの作用極（WE）11と参照極（RE）13との間の電位（浸漬電位）の、 $0.221 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ である。電圧振幅は 10 mV である。

[0020] 図4及び図5は、矩形波信号に対する電気化学セル10の応答信号を示している。そして、図6及び図7は、フーリエ変換部30が応答信号から算出した入出力スペクトル（パワースペクトル表記）を示している。

[0021] 図6及び図7に示すように、フーリエ変換部30が算出したパワースペクトルには、第1の周波数（ $f_1 = 50 \text{ Hz}$ ）のピークに加えて、第1の周波数（ f_1 ）の奇数倍の第2の周波数（ $3f_1 = 150 \text{ Hz} \sim 23f_1 = 1150 \text{ Hz}$ ）のピークが含まれていた。すなわち、第1の周波数（ f_1 ）の矩形波信号を印加することで、第1の周波数（ f_1 ）よりも高い複数の第2の周波数（ f_2 ）の成分が取得される。

[0022] 図8Aは、電流矩形波を用いたときの算出部40の、周波数におけるインピーダンス（ Z' 、 Z'' ）を算出するフローチャートである。作成した矩形波信号をパワーコントローラーを用いて電気化学セルに印可し、入力信号電流及び出力信号電圧をサンプリングし、得られたデータをフーリエ変換により入力スペクトルIと出力スペクトルEを得る。またそのときのスペクトルの相互相関関数及び自己相関関数から、相互相関関数／自己相関関数により、それぞれの周波数におけるインピーダンス（ Z' 、 Z'' ）を算出する。

[0023] 図8Bは、電圧矩形波を用いたときの算出部40の、周波数におけるインピーダンス（ Z' 、 Z'' ）を算出するフローチャートである。作成した矩形波信号をパワーコントローラーを用いて電気化学セルに印可し、入力信号電圧及び出力信号電流をサンプリングし、得られたデータをフーリエ変換により入力スペクトルEと出力スペクトルIを得る。またそのときのスペクトルの

相互相関関数及び自己相関関数から、自己相関関数／相互相関関数により、それぞれの周波数におけるインピーダンス（ Z' 、 Z'' ）を算出する。

[0024] 図9は、電気化学セル10のナイキストプロットである。白丸は、フーリエ変換部30が算出した入出力スペクトルの第1の周波数（ $f_1 = 50\text{ Hz}$ ）、及び、11種類の第2の周波数 f_2 （ $3f_1 = 150\text{ Hz} \sim 23f_1 = 1150\text{ Hz}$ ）をもとにしたインピーダンスを示しており、黒丸は通常の交流インピーダンス法により取得されたインピーダンスを示している。なお、通常の交流インピーダンス法では、周波数特性分析器及びポテンショスタットを用いて、正弦波（電圧振幅：10mV）の周波数を100kHzから1Hzまで走査した。

[0025] 図9に示すように、実施形態の電気化学システム2により得られたナイキストプロットと、通常の交流インピーダンス法で得られたナイキストプロットとは非常に良く一致している。

[0026] 以上の結果から明らかなように、電気化学システム2は、周波数特性分析器及びポテンショスタットを有しない簡単な構成でありながら、交流インピーダンス法と同様の、電気化学セル10のインピーダンス特性が取得できる。取得されたインピーダンス特性を等価回路モデルを用いて解析することで、電気化学セル10を構成する電極及び電解質等の構成要素毎の特性等を把握できる。

[0027] なお、フーリエ変換部30が算出する入出力スペクトルにおける、 n 倍の第2の周波数の強度は、第1の周波数の強度の $1/n$ となる。このため、ノイズ成分が多い系では高周波成分の取得は困難となる。例えば、図7に示したパワースペクトルでは、周波数 $23f_1$ よりも高い周波数の成分は、ばらつきが大きく信頼性に欠けるため等価回路モデルを用いた解析に用いることはできなかった。

[0028] 少なくとも1つの第1の周波数（ f_1 ）の3倍の第2の周波数（ $3f_1$ ）の成分が取得されただけ、すなわち、2点のデータからなるナイキストプロットであっても、解析は不可能ではない。フーリエ変換部30が算出する入

出力スペクトルには、複数の第2の周波数（ f_2 ）の成分が含まれていることが好ましく、3以上の第2の周波数（ f_2 ）の成分が含まれていることが特に好ましい。

[0029] なお、電気化学システム2においては、第1の周波数（ f_1 ）が、5～50 Hzでは、第2の周波数 f_2 として、第1の周波数 f_1 の23倍の周波数（ $23 f_1$ ）まで取得可能であった。すなわち、合計12種類の周波数におけるインピーダンスが取得できた。これに対して、 $f_1 = 250$ Hzでは、第2の周波数 f_2 は7 f_1 まで取得可能であり、 $f_1 = 500$ Hzでは第2の周波数 f_2 は3 f_1 しか取得できなかった。

[0030] 第2の周波数 f_2 をもとにしたインピーダンス応答を安定して得るためには、高いサンプリングレートでの測定が好ましい。サンプリングレートが高いほど、高周波数の f_2 の測定が容易である。サンプリングレートは第1周波数 f_1 の100倍以上あることがより好ましい。

[0031] 高い周波数での f_1 では、パワーコントローラ20での電流の正負が反転する部分にてノイズが発生しやすい。ノイズが発生した場合には電位または電流値をオフセットして電流の正負が反転しないようにすることが好ましい。

[0032] すなわち、電気化学解析装置2のパワーコントローラ20は、交流電源よりも安価な直流電源を用いることができる。さらに、直流矩形波を発生するパワーコントローラ20は、所定の電位または電流値の信号を単にON/OFF制御する簡単な構成でもよい。

[0033] パワーコントローラ20での電流値が0付近では、十分な電流値が得られる領域とは異なる電流波形を示すことがある。このような場合には電圧または電流値をオフセットして電流が0にならないようにすることが好ましい。

[0034] また、フーリエ変換部30が算出する入出力スペクトルには、第1の周波数（ f_1 ）の奇数倍の周波数（3 f_1 等）の成分だけが含まれていた。これに対して、第1の周波数（ f_1 ）がより高くなると、セル10の応答速度の

影響から、第1の周波数(f_1)の整数倍の周波数($2f_1$ 、 $4f_1$ 、...)が含まれてくる場合もある。

[0035] すなわち、フーリエ変換部30が算出する入出力スペクトルには、第1の周波数(f_1)の整数倍の周波数の成分が含まれていてもよい。

[0036] パワーコントローラー20が出力する矩形波信号は、立ち上がりが非常に急峻な波形に限られるものではない。パワーコントローラー20が出力する矩形波信号も、周波数を上げていくと、ある傾きで変化する、いわゆる鋸波と見なされる。また、パワーコントローラー20が出力する矩形波信号は、立ち上がり立ち下がりが非常に急峻な波形に限られるものではない。パワーコントローラー20が出力する矩形波信号も、周波数を上げていくと、ある傾きで変化する、いわゆる三角波と見なされる。すなわち、本実施形態における矩形波とは、鋸波や三角波も含む概念である。

[0037] 更には、パワーコントローラー20が出力する矩形波信号を、LC回路等の遅延回路を用いて、積極的に鋸波信号としてもよい。

[0038] 鋸波や三角波などでは、フーリエ変換部30が算出する入出力スペクトルには、第1の周波数(f_1)の整数倍の周波数の成分が含まれる。

[0039] <第1実施形態の変形例1>

本変形例の電気化学解析装置1A(電気化学システム2A)では、パワーコントローラー20が、第1の周波数(f_1)の矩形波信号により構成された、第1の周波数(f_1)よりも低い第3の周波数(f_3)の信号を印加し、フーリエ変換部が、第3の周波数(f_3)の成分を含む入出力スペクトルを算出する。

[0040] フーリエ変換部30が矩形波信号の第1の周波数(f_1)の成分、第1の周波数(f_1)よりも高い奇数倍の周波数($3f_1$ 、 $5f_1$ 、 $7f_1$ 、...)の成分、及び、第1の周波数(f_1)よりも低い第3の周波数(f_3)の成分を含む入出力スペクトルを算出する。更に第3の周波数(f_3)の奇数倍の周波数の成分も入出力スペクトルには含まれている。

[0041] 例えば、図10に示すように、パワーコントローラー20は、第1の周波

数 (f_1) の矩形波信号により構成された、第 1 の周波数 (f_1) よりも低い第 3 の周波数 (f_3) の擬似正弦波信号を生成する。

[0042] 本変形例の電気化学解析装置 1 A (電気化学システム 2 A) は、電気化学解析装置 1 (電気化学システム 2) が有する効果に加えて、第 3 の周波数 (f_3) にもとづく周波数成分も検出できるため、よりインピーダンス解析の精度が高くなる。

[0043] なお、図 1 1 に示すように、例えば、第 1 の周波数 (f_1) が、第 3 の周波数 (f_3) よりも十分に高い場合には、擬似正弦波は、正弦波と見なすことができる。すなわち、低周波のインピーダンスを取得する場合には、パワーコントローラー 2 0 を正弦波発生装置として使用することもできる。

[0044] パワーコントローラー 2 0 のバイポーラー機能によっては、擬似波形が交流波形の場合に、正電圧から負電圧に切り替えるとき、及び負電圧から正電圧に切り替えるときに、ノイズが発生することがある。また、パワーコントローラー 2 0 のバイポーラー機能によっては、擬似波形が交流波形の場合に、正電流から負電流に切り替えるとき、及び負電流から正電流に切り替えるときに、ノイズが発生することがある。ノイズを発生させたくない場合には電圧または電流値をオフセットして電圧または電流の正負が反転しないようにすることが好ましい。

[0045] なお、第 3 の周波数 (f_3) をより低周波化することにより、ナイキストプロットから電荷キャリアの拡散 Z_w 、すなわち、ワールブルグインピーダンスの解析も可能である。

[0046] <第 1 実施形態の変形例 2>

本変形例の電気化学解析装置 1 B (電気化学システム 2 B) では、パワーコントローラー 2 0 が、複数の第 1 の周波数 f_{1A} 、 f_{1B} 、の矩形波信号を印加し、フーリエ変換部 3 0 が、複数の第 1 の周波数のそれぞれの奇数倍の第 3 の周波数の成分を含む入出力スペクトルを算出する。

[0047] 図 1 2 には、パワーコントローラー 2 0 が、 $f_{A1} = 5 \text{ Hz}$ 、 $f_{B1} = 50 \text{ Hz}$ 、 $f_{C1} = 250 \text{ Hz}$ 、 $f_{D1} = 500 \text{ Hz}$ の 4 種類の第 1 の周波数

の矩形波信号を順に出力したときに、フーリエ変換部30が算出した入出力スペクトルから取得されたデータを白丸でプロットした電気化学セル10のナイキストプロットである。黒丸は図9に示したのと同じ、通常の交流インピーダンス法により取得されたデータである。

[0048] すなわち、入出力スペクトルから、 $f_{1A}=5\text{ Hz}$ 、 $3f_{1A}=15\text{ Hz}$ 、 $5f_{1A}=25\text{ Hz}$ 、 $7f_{1A}=35\text{ Hz}$ 、 $9f_{1A}=45\text{ Hz}$ 、 $f_{1B}=50\text{ Hz}$ 、 $3f_{1B}=150\text{ Hz}$ 、 $5f_{1B}=250\text{ Hz}$ 、 $7f_{1B}=350\text{ Hz}$ 、 $9f_{1B}=450\text{ Hz}$ 、 $f_{1C}=250\text{ Hz}$ 、 $3f_{1C}=750\text{ Hz}$ 、 $5f_{1C}=1250\text{ Hz}$ 、 $7f_{1C}=1750\text{ Hz}$ 、 $f_{1D}=500\text{ Hz}$ 、 $3f_{1D}=1500\text{ Hz}$ の合計16種類の周波数におけるインピーダンス Z' 、 Z'' が取得された。

[0049] 本変形例の電気化学解析装置1B（電気化学システム2B）は、電気化学解析装置1（電気化学システム2）が有する効果に加えて、より多くの周波数における精度の高いインピーダンスが取得可能である。

[0050] なおパワーコントローラー20が出力する複数の矩形波信号の周波数は、その奇数倍の周波数が同じにならないように設定することが好ましい。すなわち、複数の矩形波信号の周波数の奇数倍の周波数が同じになった場合に、その周波数で取得される成分の誤差からインピーダンス解析が不安定になることがある。更に、周波数が同じにならないように設定することにより、より多くの周波数におけるインピーダンスが取得可能である。

[0051] <第2実施形態>

図13に示すように、第2実施形態の電気化学解析装置1C（電気化学システム2C）は、第1実施形態の電気化学解析装置1（電気化学システム2）と、基本構成は類似している。このため、同じ機能の構成要素の説明は省略する。

[0052] 電気化学システム2Cでは、電気化学セル10Aが大容量二次電池（以下、「電池」という）10Cであり、パワーコントローラー20Cは、当業者にはインバーターと呼ばれている。電池10Cは、例えば、リチウムコバル

ト酸化物等を含有する正極 11C と、炭素材料等を含有する負極 12C と、
LiPF₆ を環状及び鎖状カーボネートに溶解した電解質 14C と、を含むリ
チウムイオン電池である。なお、電気化学セル 10A は、電気を一時的に蓄
えることのできる蓄電部であってもよい。

[0053] そして、電気化学システム 2C は、電力システム 100 の大規模蓄電シ
ステムである。電力システム 100 では、風力発電部、太陽光発電部等の発電
部 50 からの発電電力量が、工場、家庭等の負荷部 60 の電力消費量では不
足したときに、電気化学システム 2C の電池 10C から負荷部 60 に電力が
供給される。これに対して、発電電力量が電力消費量を上回ったときには、
電池 10C が充電される。

[0054] なお、電気化学システム 2C が電気自動車の蓄電システムの場合には、モ
ーターが発電部 50 及び負荷部 60 となる。すなわち、電力が供給されると
モーターは駆動され、モーターの回転を利用して発電も行われる。

[0055] 図 14 及び図 15 は、電気化学システム 2C により取得された電池 10C
のインピーダンス特性を白丸で、通常の交流インピーダンス法で取得された
インピーダンス特性を黒丸で表示しているナイキストプロットであり、電池
10C の充電率 (SOC : State of Charge) が 90% ~ 10% の場合の 5 種
類のナイキストプロットを示している。そして、図 14 は、新品の電池 10
のナイキストプロットであり、図 15 は充放電試験を 200 サイクル行った
後 (劣化電池) のナイキストプロットである。

[0056] なお、電気化学システム 2C では、パワーコントローラー 20C が、50
Hz の矩形波信号 (オフセット電流 = 0.5 A、振幅 ± 0.5 A) の信号を
、電池 10 に印加した。通常の交流インピーダンス法では、周波数特性分析
器及び大容量ポテンショスタットを用いて、正弦波 (オフセット電流 = 0.
5 A、振幅 ± 0.5 A) の周波数を 100 kHz から 1 Hz まで走査した。
ただし、電池 10C は、内部抵抗が 10 mΩ と極めて低いため、通常の交流
インピーダンス法での測定は容易ではなかった。

[0057] 図 14 及び図 15 から、電気化学システム 2C により取得された電池 10

Cのインピーダンス特性は、通常の交流インピーダンス法で取得されたインピーダンス特性と良く一致している。すなわち、電気化学セルが電池10の電気化学システム2Cにも、第1実施形態の電気化学システム2と同様の効果が得られる。更に、電池10Cは、内部抵抗が10mΩと極めて低いが、電気化学システム2Cではインピーダンス特性の取得は容易であった。

[0058] そして、図15では半円の径(R_{int})が図14よりも増加しており、内部抵抗が増加したことを示している。すなわち、算出部40はインピーダンス特性から更に電池10Cの劣化を定量的に検出できる。また、算出部40は、等価回路を用いて解析することで、正極11C、負極12C、及び電解質の劣化度を分離して検出することもできる。更に、算出部40は、電池10Cの劣化が変化しない状態では、電池10Cの充電率を検出することもできる。

[0059] 電気化学システム2Cは、電池の内部抵抗が10mΩ以下であってもインピーダンス特性の取得が容易である。更に、通常の交流インピーダンス法では測定を行うことが極めて困難な内部抵抗が1mΩ以下の電池であってもインピーダンス特性の取得が容易である。

[0060] また、説明を簡単にするため、電気化学システム2Cは電気化学セルとして、1個の電池10Cを有していた。しかし、電気化学セルが、図16Aに示す複数の電池10Cが直列接続された電池ユニット10D、図16Bに示す複数の電池10Cが並列接続された電池ユニット10E、又は図16Cに示す複数の電池10Cが直列及び並列に接続された電池ユニット10Fであっても、電気化学セルに信号を印加することで、複数の電池10Cからなる電池ユニット10Eの全体としての特性変化を検出することもできる。

[0061] 特に、電池を並列接続した電池ユニット10E、10Fの内部抵抗は、それぞれの電池10Cの内部抵抗よりも低くなるが、電気化学システム2Cによれば、インピーダンス特性の取得が容易である

更に、電気化学セルとしては、電気を蓄電できる蓄電デバイスであれば、リチウム二次電池に限られるものではなく、様々な二次電池やキャパシタを

用いることもできる。

[0062] 本発明は、上述した実施形態等に限定されるものではなく、本発明の要旨を変えない範囲において、種々の変更、改変、例えば、実施形態の構成要素の組み合わせ等が可能である。

[0063] 本出願は、2012年12月27日に日本国に出願された特願2012-285550号を優先権主張の基礎として出願するものであり、上記の開示内容は、本願明細書、請求の範囲、図面に引用されたものとする。

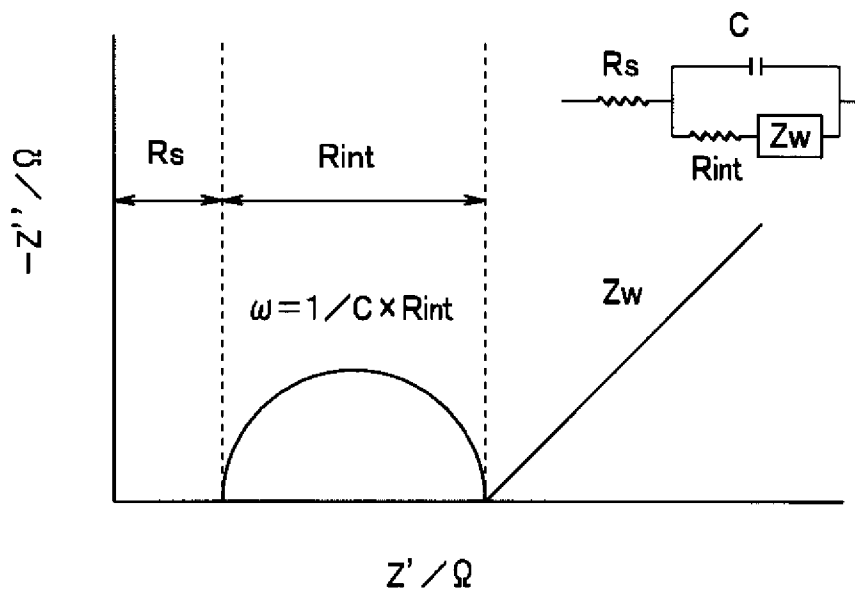
請求の範囲

- [請求項1] 第1の周波数の矩形波信号を発生し、複数の電極と電解質とを含む電気化学セルに印加するパワーコントローラーと、
前記矩形波信号に対する前記電気化学セルの応答信号をフーリエ変換して、前記第1の周波数の整数倍の第2の周波数の成分を含む周波数特性を算出するフーリエ変換部と、
前記フーリエ変換部が算出する前記周波数特性をもとに前記電気化学セルのインピーダンス特性を算出する算出部と、を具備することを特徴とする電気化学解析装置。
- [請求項2] 前記第2の周波数が、前記第1の周波数の奇数倍の周波数であることを特徴とする請求項1に記載の電気化学解析装置。
- [請求項3] 前記パワーコントローラーが、複数の前記第1の周波数の矩形波信号により構成された、前記第1の周波数よりも低い第3の周波数の信号を前記電気化学セルに印加し、
前記フーリエ変換部が、前記第3の周波数の成分を含む周波数特性を算出することを特徴とする請求項2に記載の電気化学解析装置。
- [請求項4] 前記パワーコントローラーが、複数の周波数の矩形波信号を前記電気化学セルに印加し、
前記フーリエ変換部が、前記複数の周波数のそれぞれの整数倍の周波数の成分を含む周波数特性を算出することを特徴とする請求項2に記載の電気化学解析装置。
- [請求項5] 前記複数の矩形波信号の周波数が、その奇数倍の周波数が異なるように設定されていることを特徴とする請求項4に記載の電気化学解析装置。
- [請求項6] 前記電気化学セルが蓄電デバイスであることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の電気化学解析装置。
- [請求項7] 前記算出部が、前記インピーダンス特性から更に前記蓄電デバイスの特性変化を検出することを特徴とする請求項6に記載の電気化学解

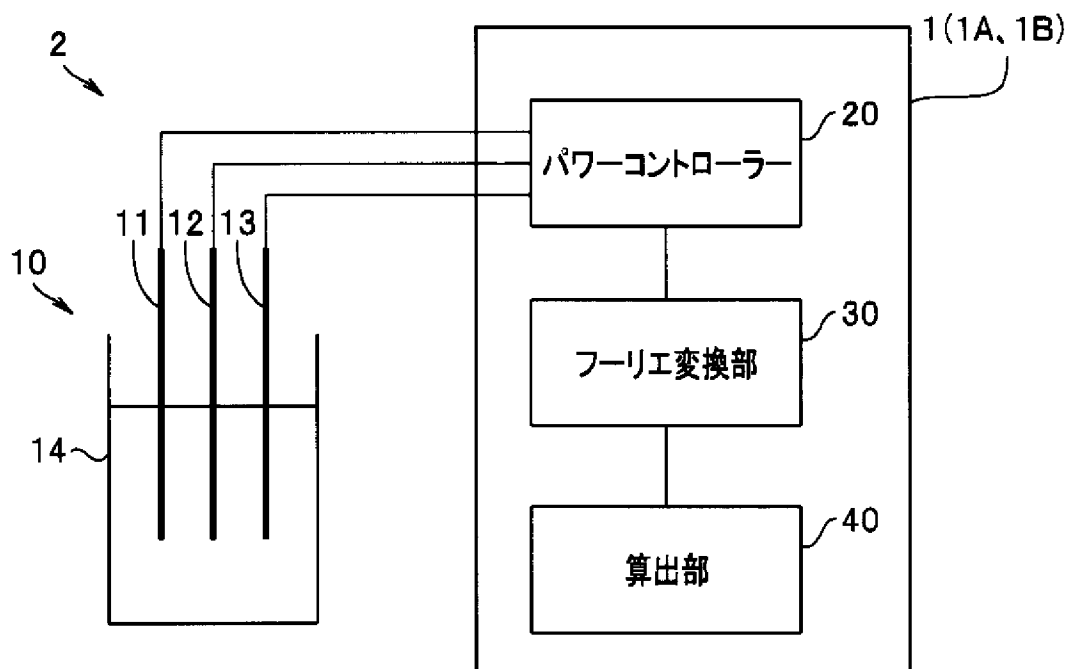
析装置。

- [請求項8] 前記パワーコントローラーが、互いに接続された複数の蓄電デバイスからなる蓄電ユニットに対して前記矩形波信号を印加し、前記算出部が、前記蓄電ユニットの特性変化を検出することを特徴とする請求項7に記載の電気化学解析装置。
- [請求項9] 前記蓄電デバイスが、二次電池であることを特徴とする請求項7、又は請求項8に記載の電気化学解析装置。
- [請求項10] 前記二次電池の内部抵抗が10 mΩ以下であることを特徴とする請求項9に記載の電気化学解析装置。
- [請求項11] 前記パワーコントローラーが発生する前記矩形波信号が直流であることを特徴とする請求項1から請求項10のいずれか1項に記載の電気化学解析装置。
- [請求項12] 請求項1から請求項11のいずれか1項に記載の電気化学解析装置と、
前記電気化学セルと、を含むことを特徴とする電気化学システム。

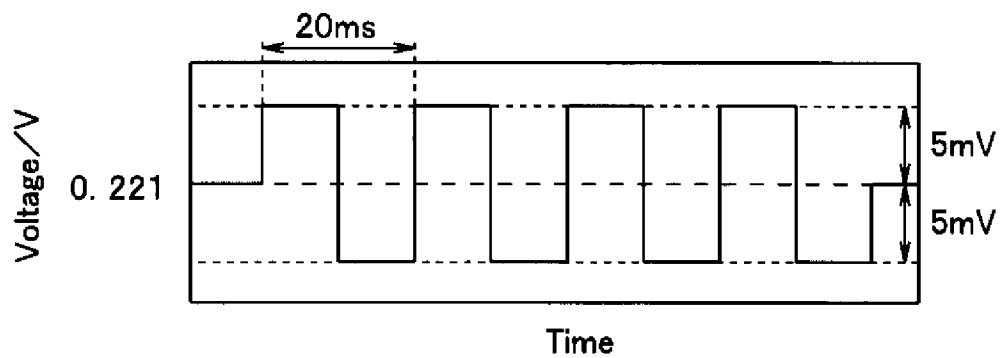
[図1]



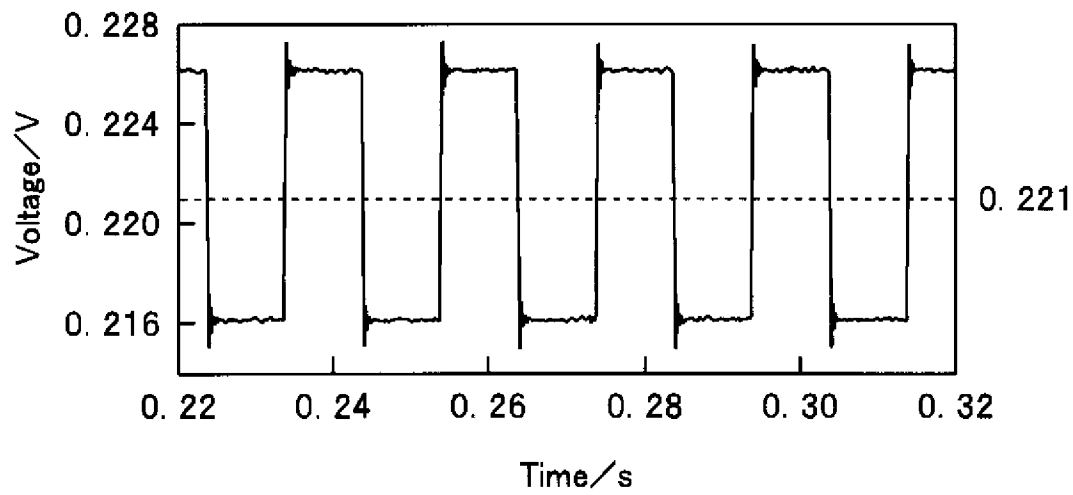
[図2]



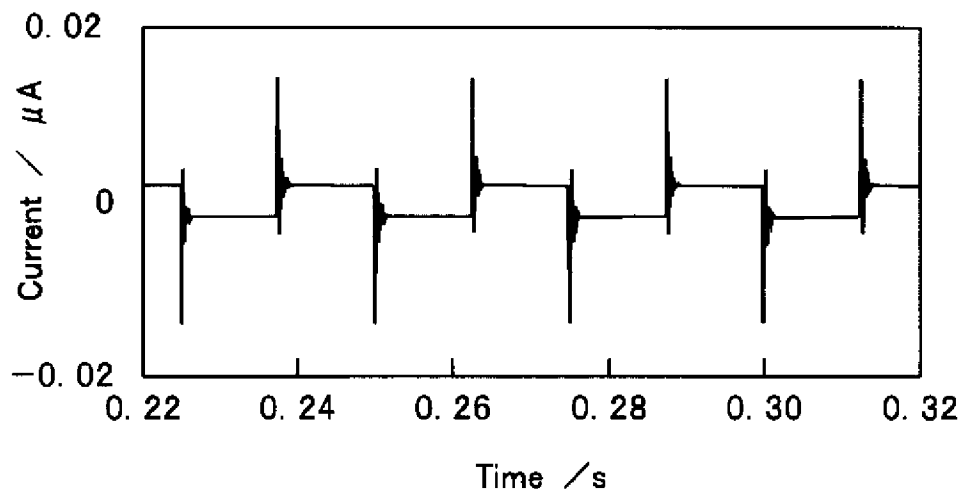
[図3]



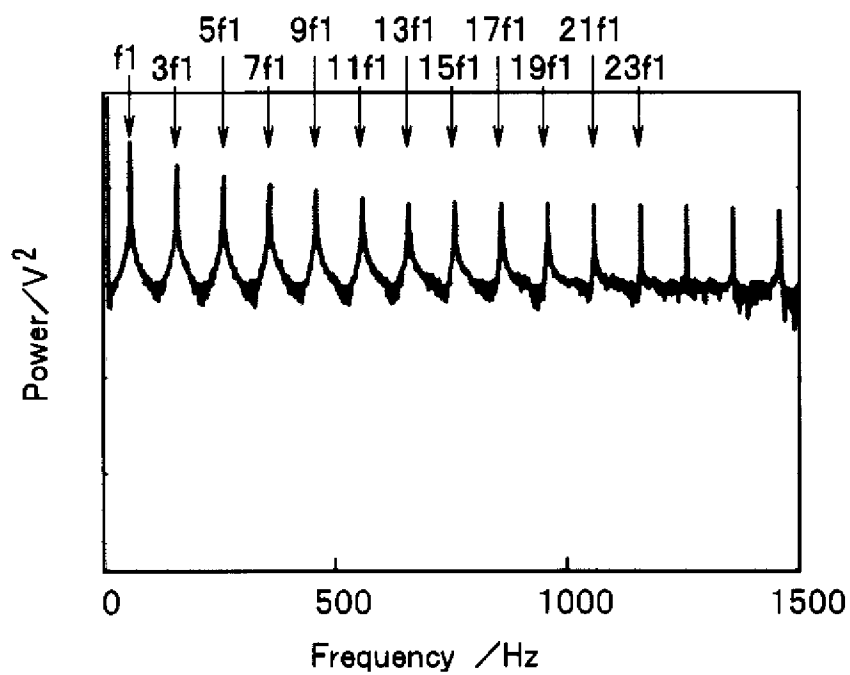
[図4]



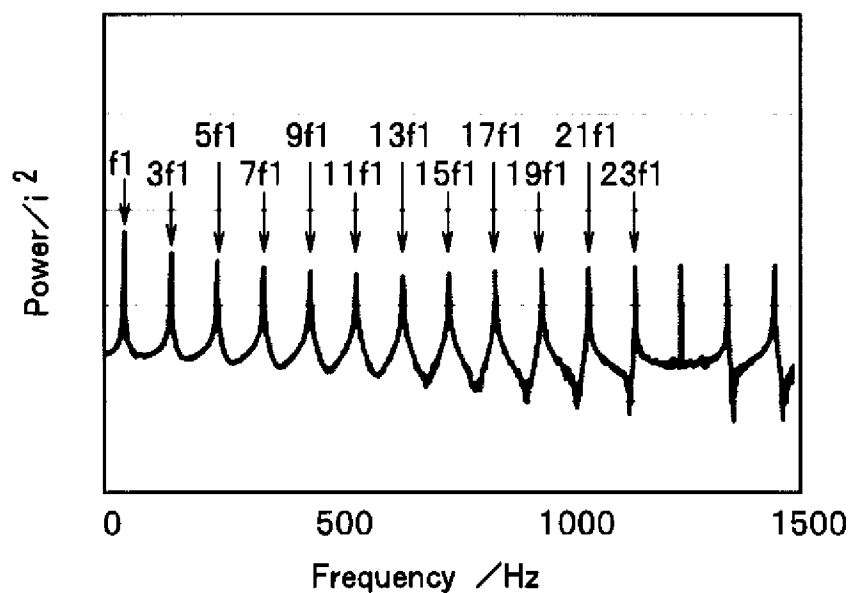
[図5]



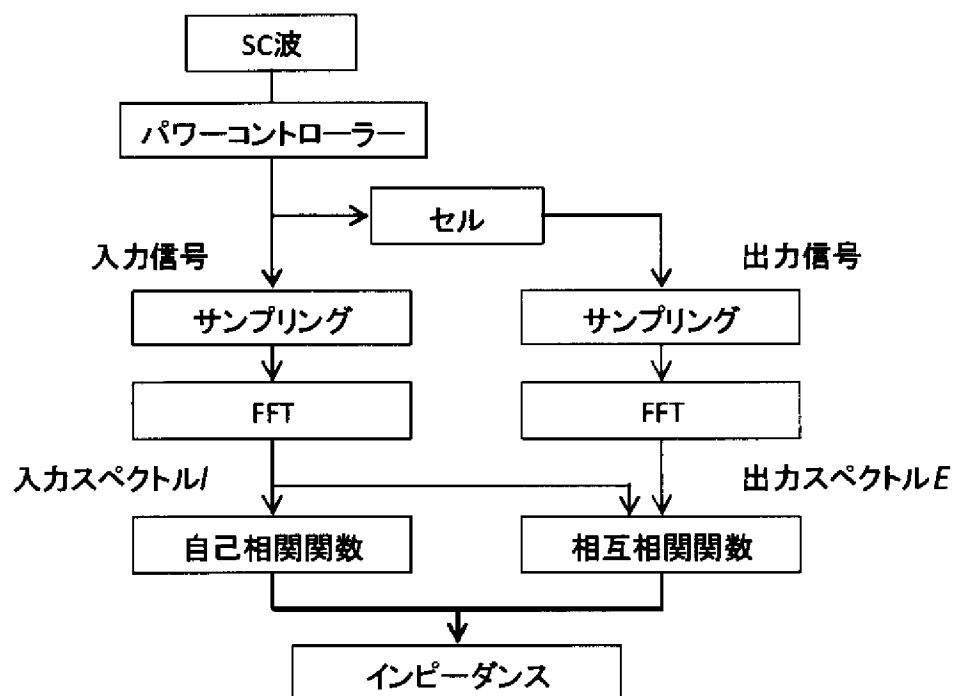
[図6]



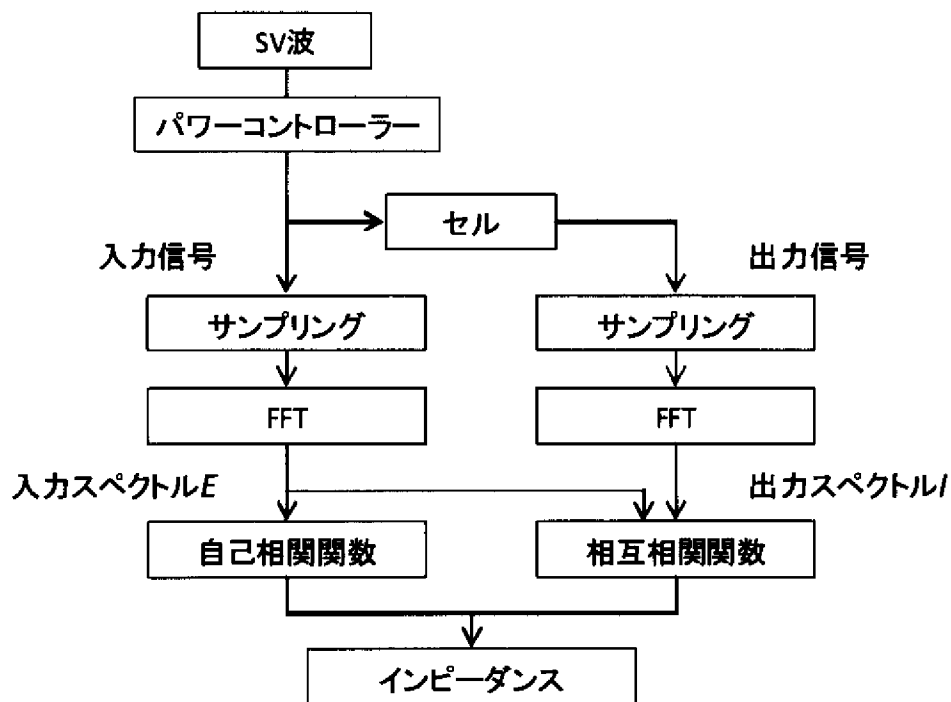
[図7]



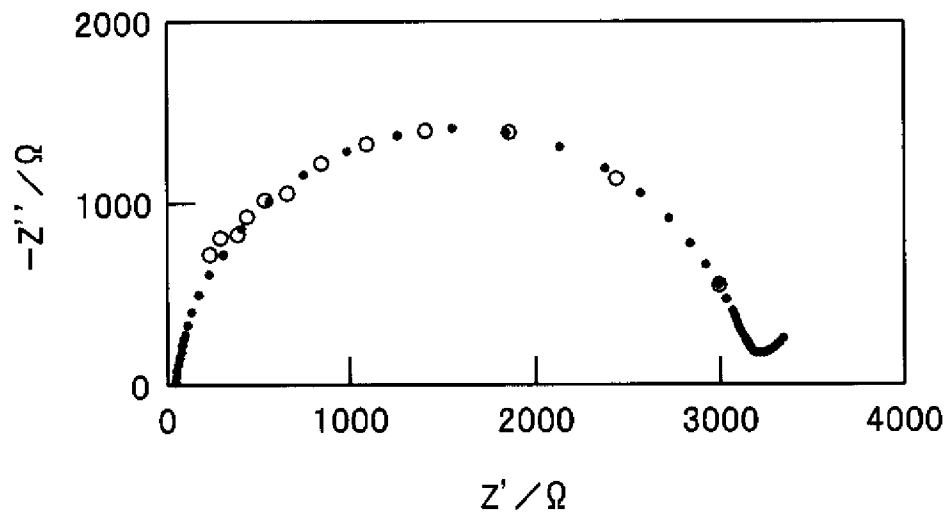
[図8A]



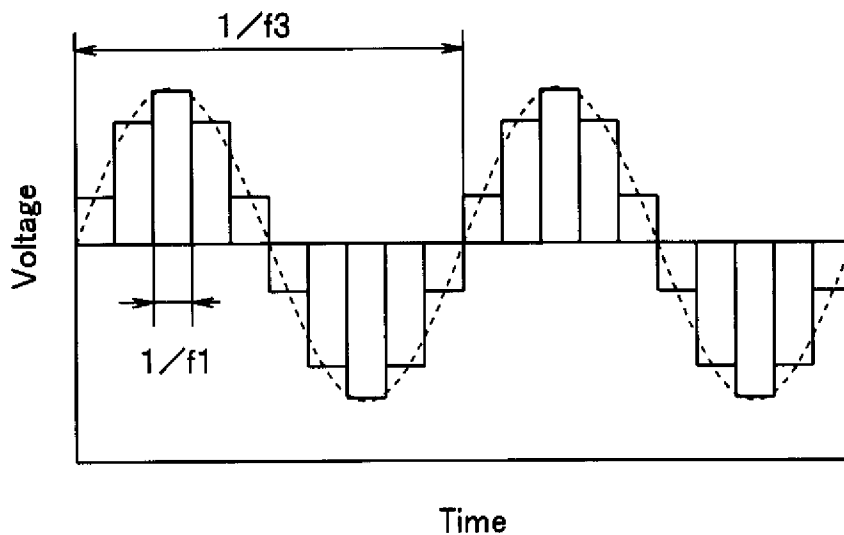
[図8B]



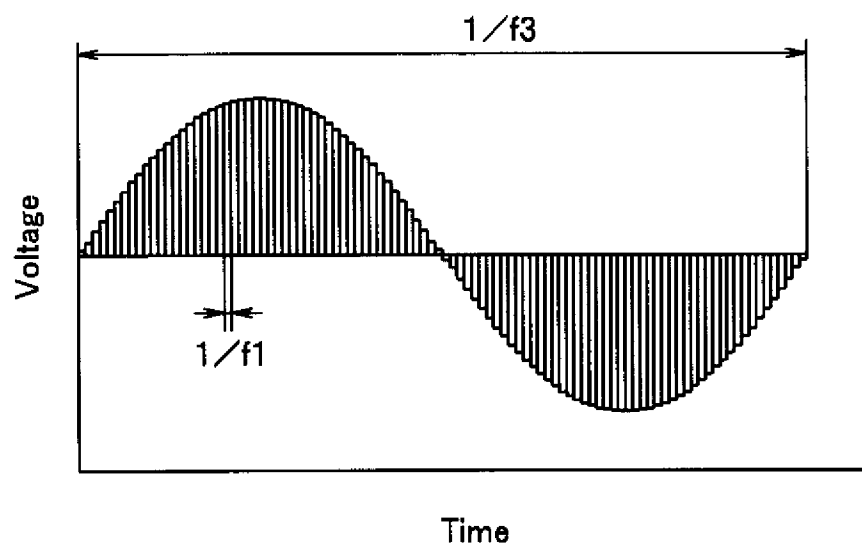
[図9]



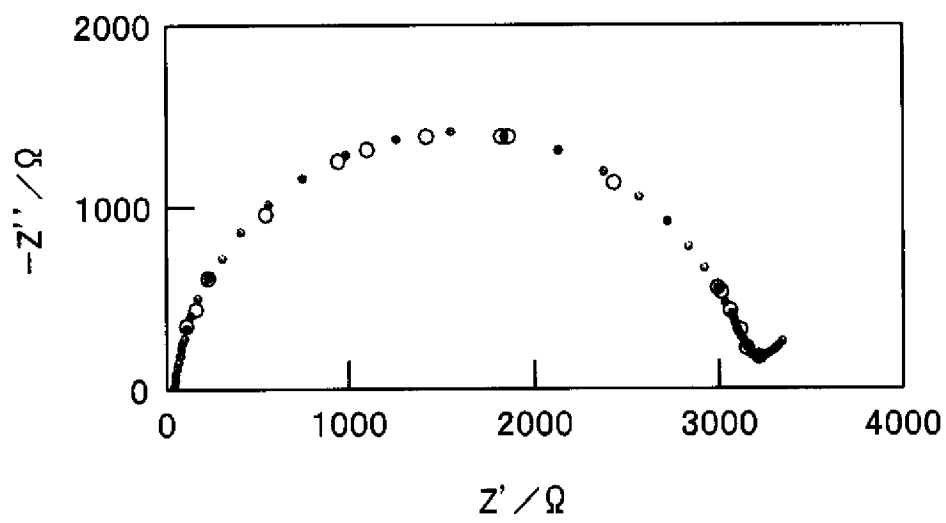
[図10]



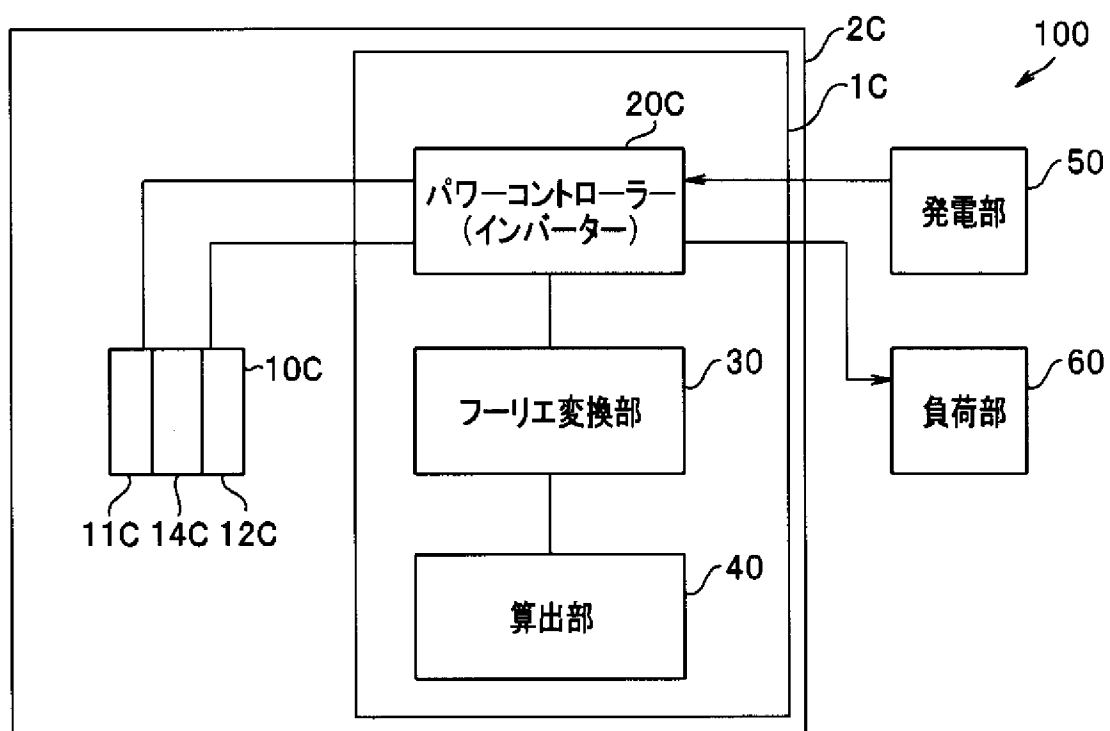
[図11]



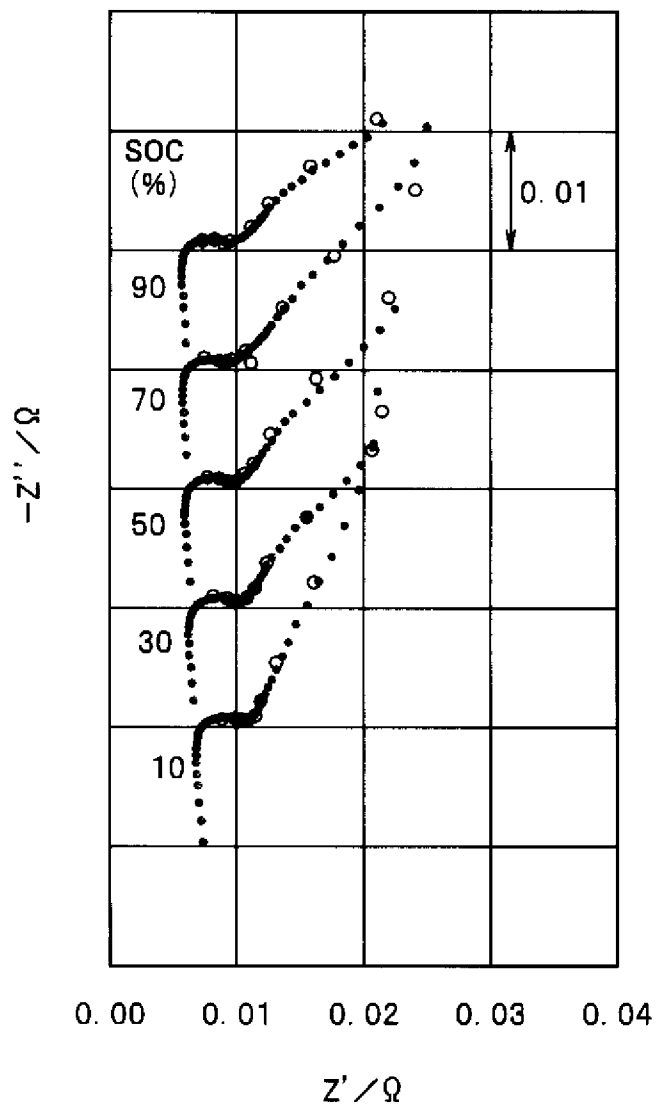
[図12]



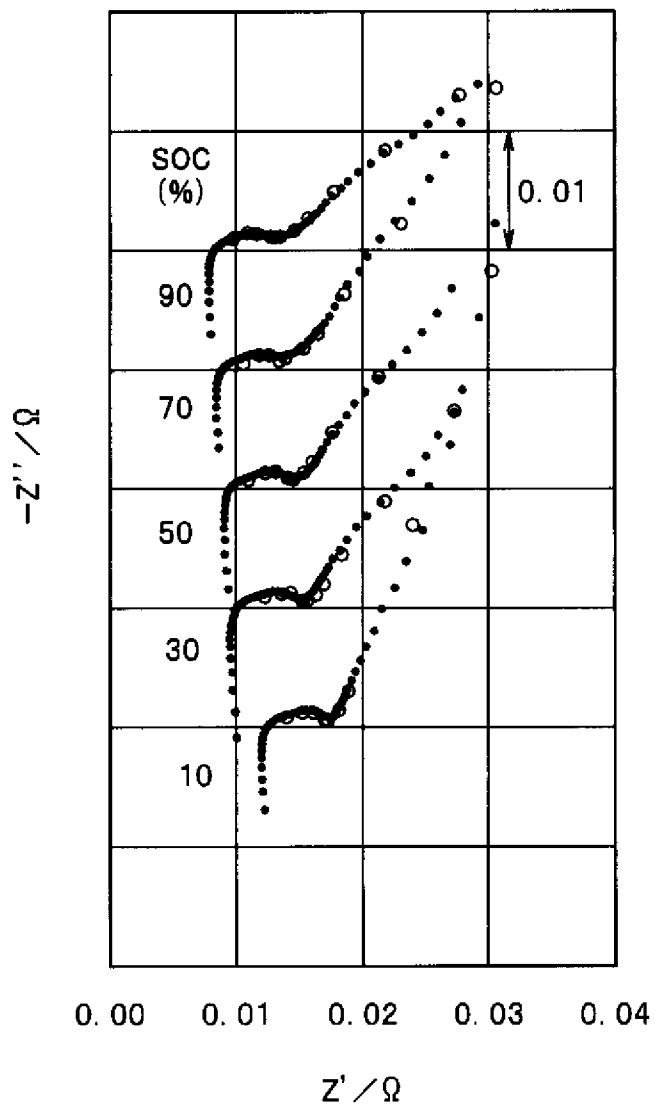
[図13]



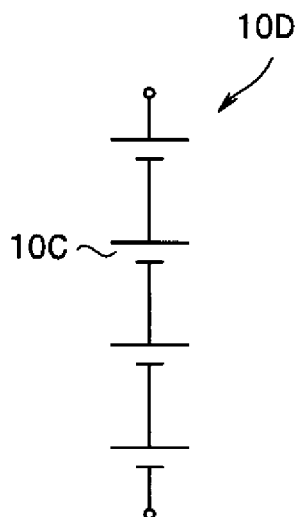
[図14]



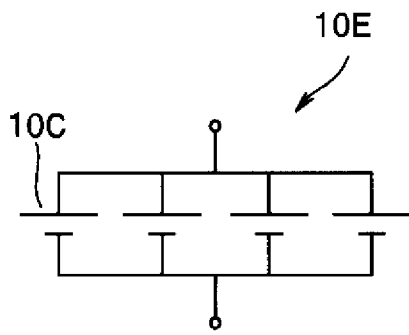
[図15]



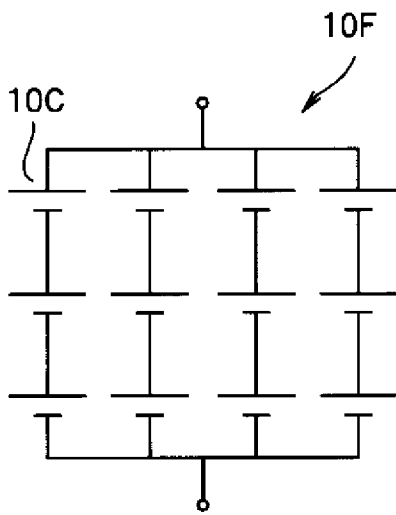
[図16A]



[図16B]



[図16C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01R27/02(2006.01)i, G01R31/36(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01R27/02, G01R31/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-180927 A (Horiba, Ltd.), 07 July 2005 (07.07.2005), paragraphs [0013] to [0039]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-2 4-12
Y	JP 2003-90869 A (Yokogawa Electric Corp.), 28 March 2003 (28.03.2003), paragraphs [0018] to [0035]; fig. 1 to 8 (Family: none)	1-12
Y	JP 2012-15932 A (Tamagawa Seiki Co., Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), paragraphs [0011] to [0026]; fig. 1 to 5 (Family: none)	1-3, 6-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
04 March, 2014 (04.03.14)

Date of mailing of the international search report
18 March, 2014 (18.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084877

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-167679 A (Advantest Corp.), 03 July 1989 (03.07.1989), page 2, upper left column, lines 5 to 14; fig. 5 & US 4947130 A & EP 321963 A1 & DE 3880648 A & DE 3880648 T	1-12
A	JP 2002-330752 A (Sanden Corp.), 19 November 2002 (19.11.2002), paragraphs [0019] to [0031]; fig. 1 to 6 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01R27/02(2006.01)i, G01R31/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01R27/02, G01R31/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-180927 A（株式会社堀場製作所）	1-2
Y	2005.07.07, 【0013】 - 【0039】, 【図 1】 - 【図 4】 (ファミリーなし)	4-12
Y	JP 2003-90869 A（横河電機株式会社） 2003.03.28, 【0018】 - 【0035】, 【図 1】 - 【図 8】 (ファミリーなし)	1-12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

菅藤 政明

2 S

5 2 6 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-15932 A (多摩川精機株式会社) 2012.01.19, 【0011】 - 【0026】, 【図 1】 - 【図 5】 (ファミリーなし)	1-3, 6-12
A	JP 1-167679 A (株式会社アドバンテスト) 1989.07.03, 第 2 頁左上欄第 5-14 行, 第 5 図 & US 4947130 A & EP 321963 A1 & DE 3880648 A & DE 3880648 T	1-12
A	JP 2002-330752 A (サンデン株式会社) 2002.11.19, 【0019】 - 【0031】, 【図 1】 - 【図 6】 (ファミリーなし)	1-3