

固体電解質のインピーダンス測定を行うための 基礎知識と注意点

滋賀県工業技術総合センター ○山本 典央
平野 真
株式会社クオルテック 中島 稔



本研究は、NEDOの委託事業および助成事業の結果得られたものです。

2018年電気化学秋季大会ランチョンセミナー 2018年9月25日 @金沢大学

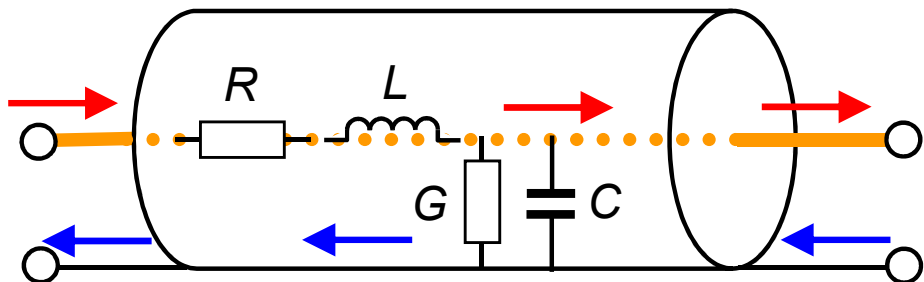
目次

- 同軸ケーブルは伝送線路（特性インピーダンス Z_0 とは？）
- 固体電解質のインピーダンス測定評価
- 1260を使用し1MHzを超え、10MHzを達成（STEP1）
- FRAと自動平衡ブリッジの回路構成
- 1260にも対応、E4990Aにて100MHzを達成（STEP2）
- 測定システム（＝測定治具を含めた測定系）の検証の重要性
- 開発した測定システムを使用した実測例（LLTO）

電子計測・高周波数計測屋の目から見た、
あらたな電気化学インピーダンス測定方法の提言

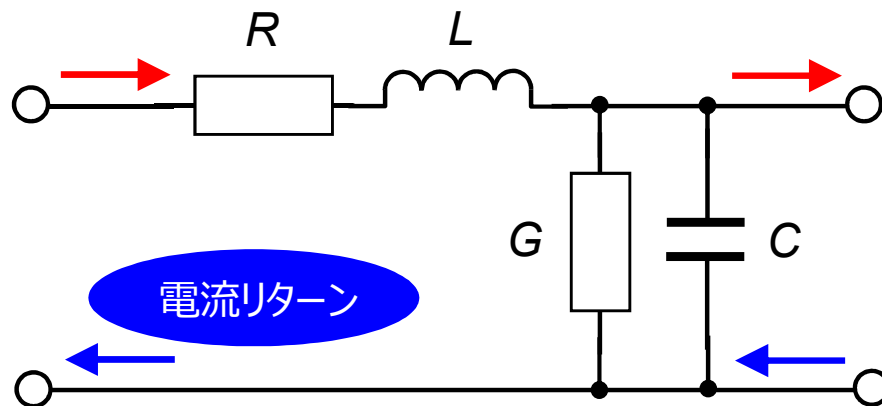
○同軸ケーブル＝伝送線路

単なる”シールドケーブル”ではない！！



RG58C/U : $Z_0=50\Omega$, 253nH/m , 101pF/m
RG59B/U : $Z_0=75\Omega$, 377nH/m , 67pF/m

分布定数線路 (RLGC)



Z_0 : 特性インピーダンス (characteristic impedance)

$$Z_0 = \sqrt{\frac{Z}{Y}} = \sqrt{\frac{R + j\omega L}{G + j\omega C}} \approx \sqrt{\frac{L}{C}} \quad \begin{matrix} \omega L \gg R \\ \omega C \gg G \\ R = G = 0 \end{matrix}$$

$$Z = R + j\omega L$$

$$Y = G + j\omega C$$

Z : 直列インピーダンス (series impedance)

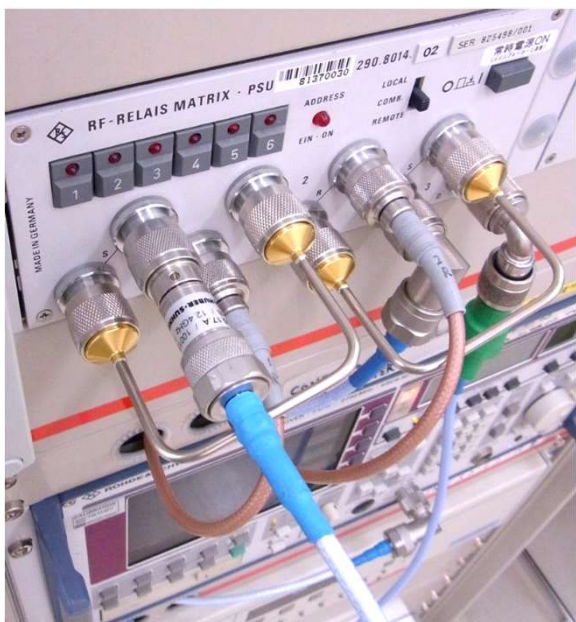
Y : 並列インピーダンス (parallel impedance)

R : 直列抵抗 (series resistance)

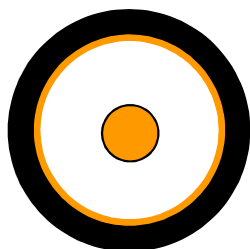
L : 直列インダクタンス (series inductance)

G : 並列コンダクタンス (parallel conductance)

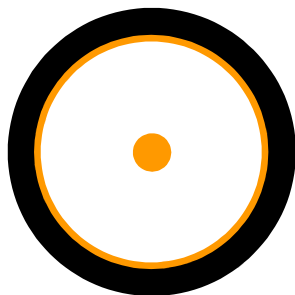
C : 並列キャパシタンス (parallel capacitance)



高周波の配線は同軸ケーブル



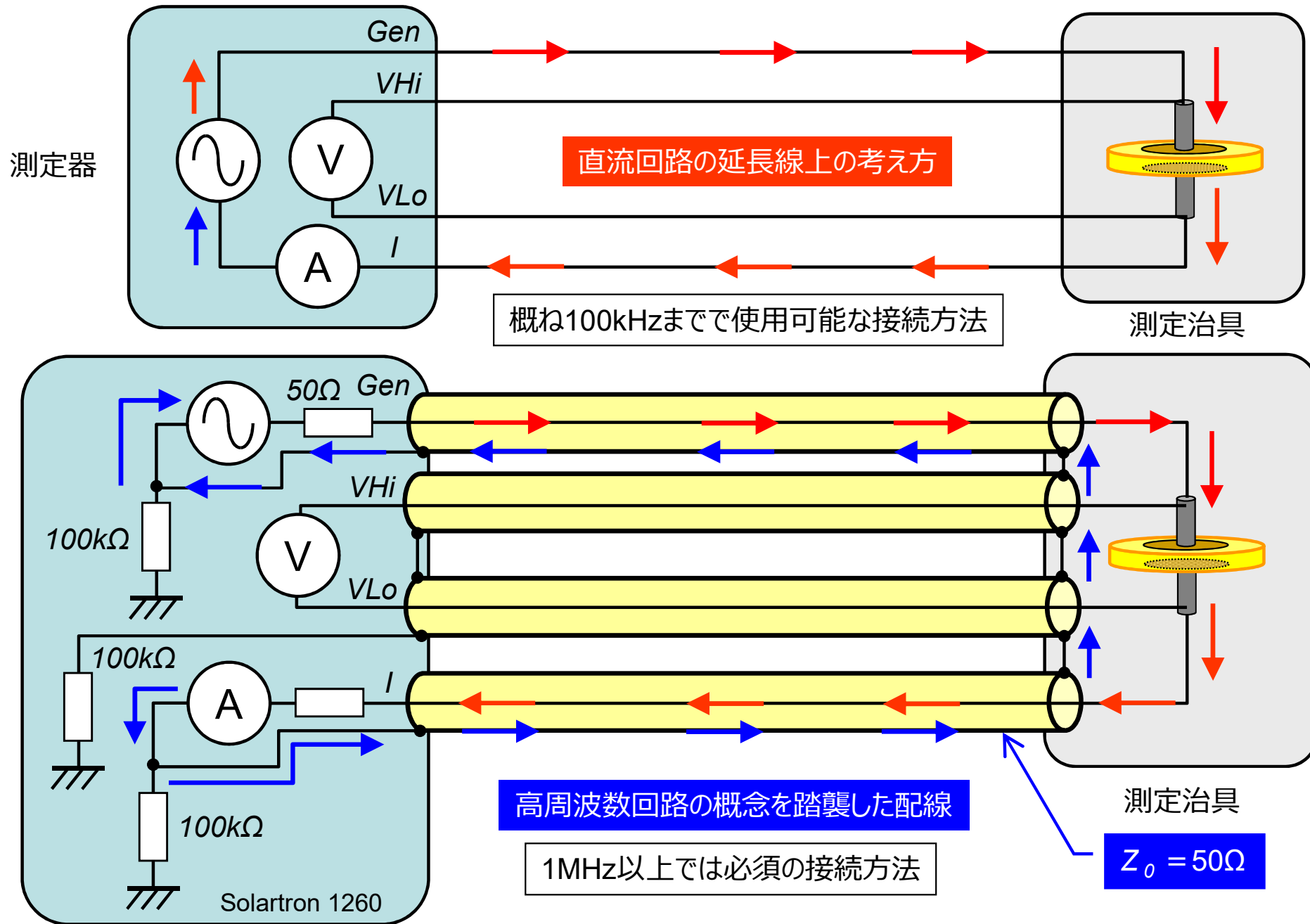
RG58C/U



RG59B/U

○直流～100kHzまで*と1MHz以上でのケーブル接続方法の相違

(* 溶液系の電気化学測定に多い周波数範囲)



○1MHz以上の測定には好ましくない同軸ケーブルの例

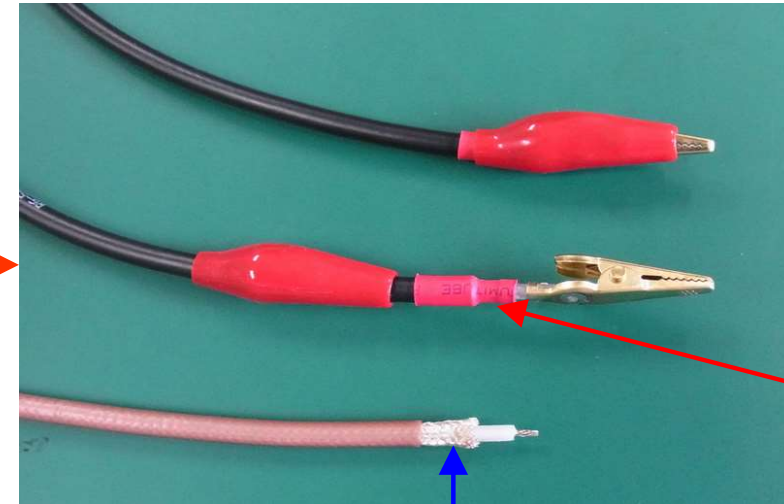


電気化学の研究室でよく見かける同軸ケーブル

とある同軸ケーブルの例
(BNCオス - ワニ口クリップ X1)

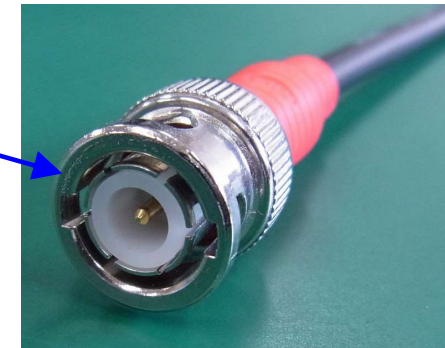
ケーブル先端がワニ口クリップ1個の場合は、測定治具側でシールド線同士の接続ができないため、高周波数計測には不適用！

左の同軸ケーブルの末端処理



シールド線が未結線

同軸ケーブルのシールド線
= BNCコネクタの外側のシェル

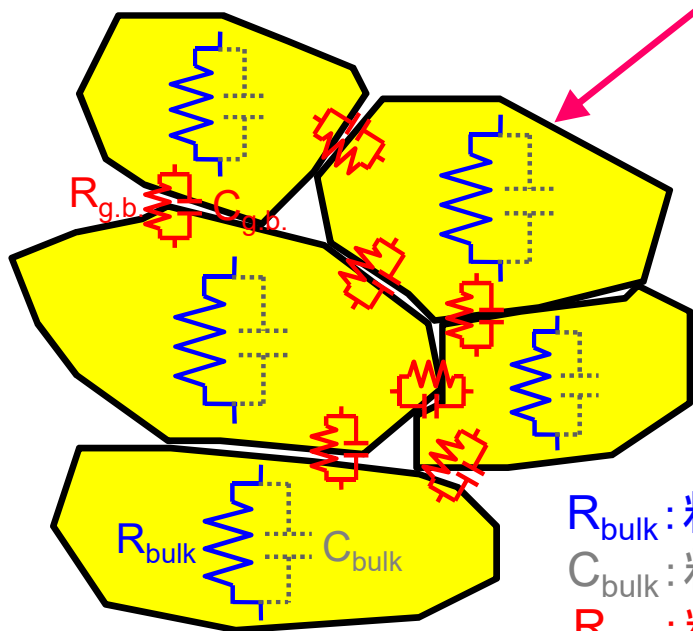


高周波数計測では、測定治具側でのシールド線の結線が非常に重要！

○作製した固体電解質の良し悪しの要因を探るためには・・・

固体電解質を拡大して見ると？

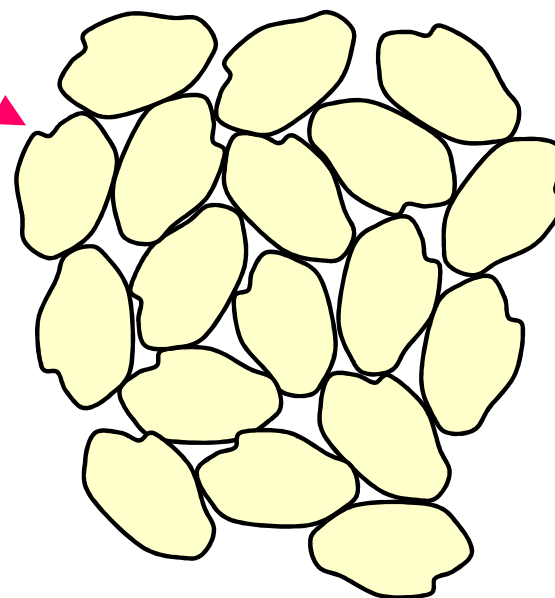
ところで・・・炊いたご飯を拡大して見ると？



実際は粒の集まり

Z_c : コンデンサのインピーダンス

$$Z_c = \frac{1}{2\pi f C}$$

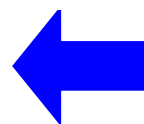


R_{bulk} : 粒内抵抗
 C_{bulk} : 粒内容量(小)
 $R_{g.b.}$: 粒界抵抗
 $C_{g.b.}$: 粒界容量(大)

○固体電解質の特性を改善するためには・・・

- ・プレスや焼結方法を改善すべきか？
- ・粉末（材料）そのものを改善すべきか？

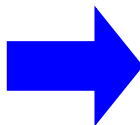
同様に



○ご飯の美味しさを改善するためには・・・

- ・炊き方を改善すべきか？
- ・米粒そのものを改善すべきか？

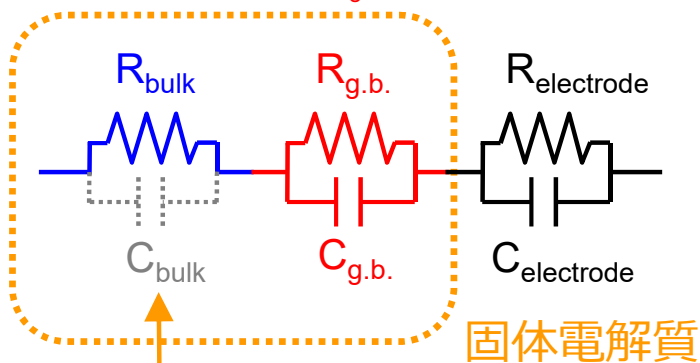
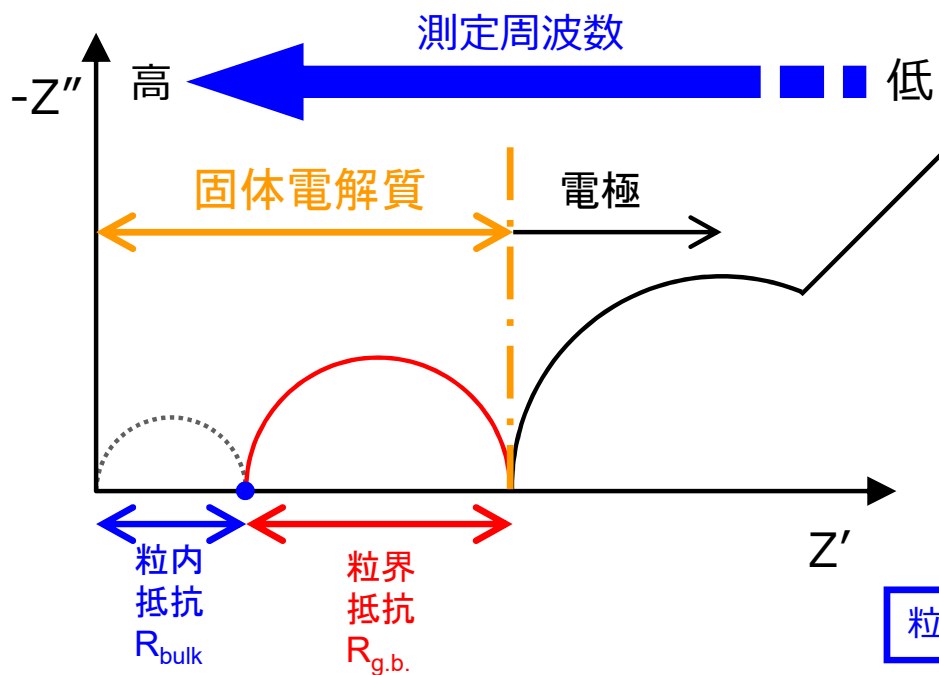
コンデンサのインピーダンス Z_c は周波数で変化



固体電解質のインピーダンスの周波数特性を測れば、何を改善すべきかが把握可能になる！

○高周波数計測が必要な理由

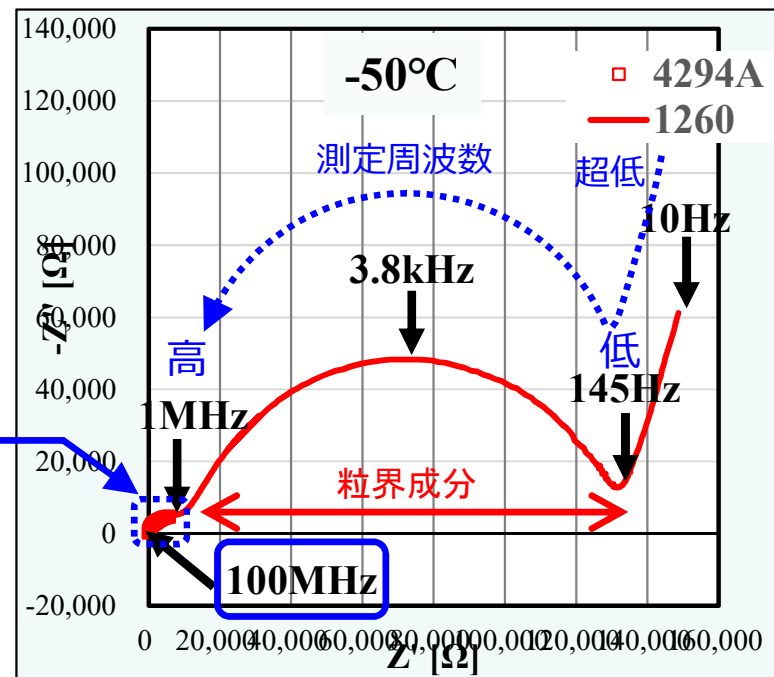
■ 粒内成分と粒界成分とを分離したい



C_{bulk} は非常に小さい！ (pFオーダー)

開発した測定システムを使用した実測例

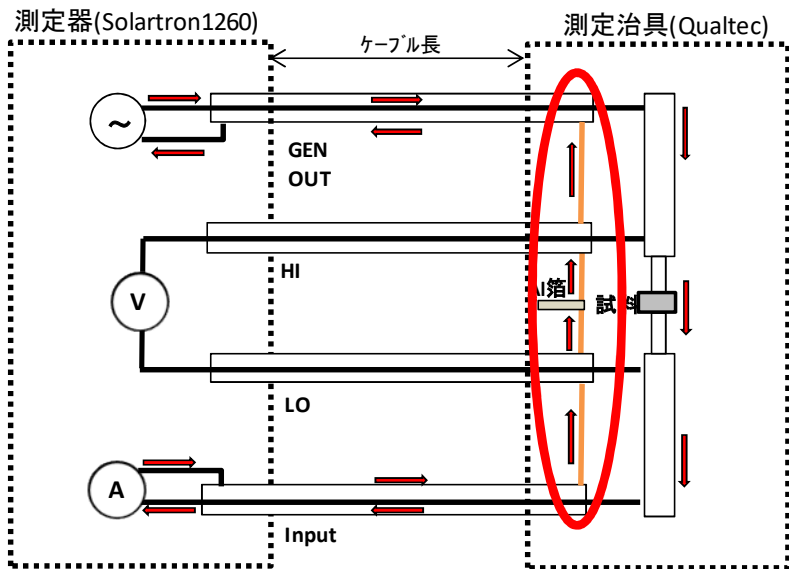
LICGC™ (OHARA製) $\Phi 19 \times 0.26\text{mm}^t$
 $\Phi 6\text{mm Au/Cr}$ 電極 測定電圧：50mV



1MHz~100MHzの領域の測定が必要！！

$$Z_c = \frac{1}{2\pi f C}$$

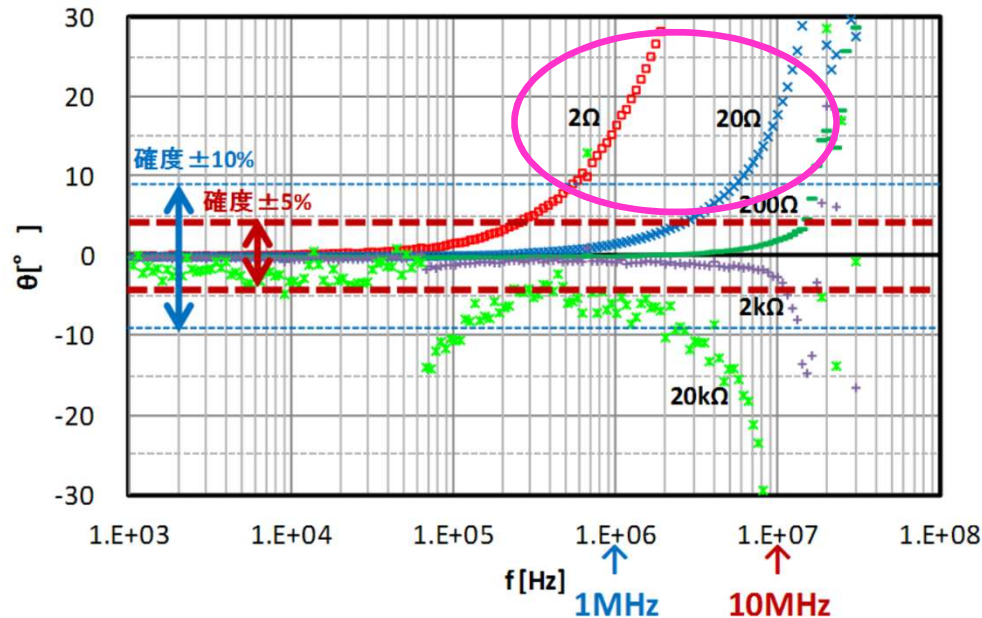
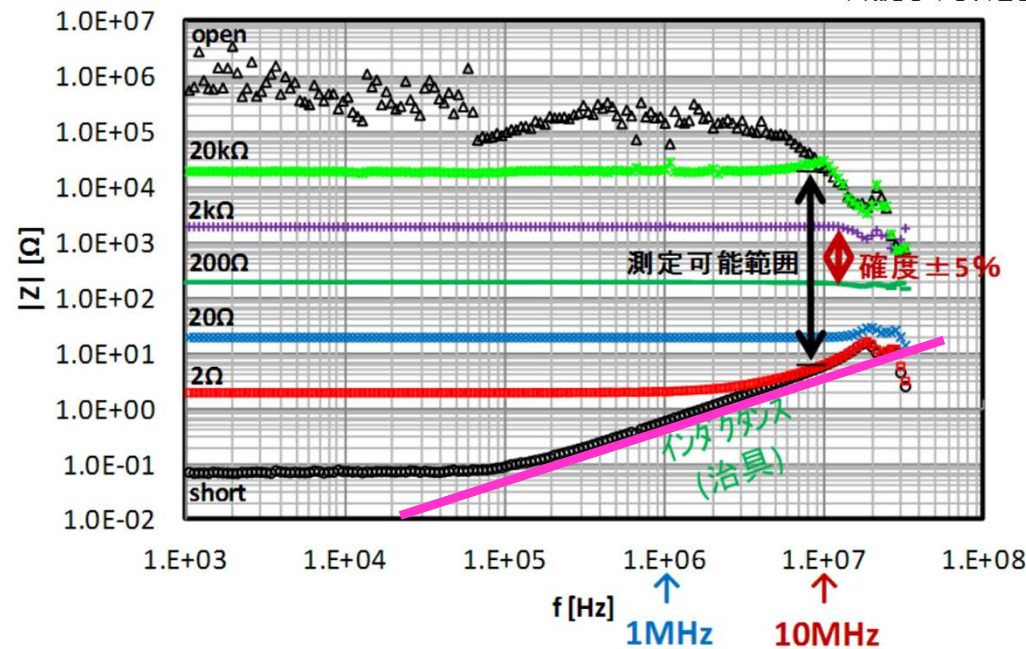
○測定治具の試作と測定限界の把握 (STEP0) ← 100MHzシステム開発前夜! ?



測定治具内電流リターン経路を1本のみにした場合



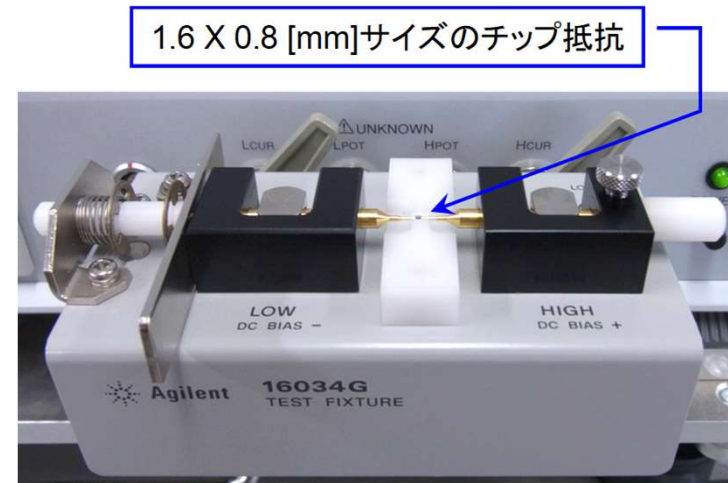
測定限界評価の例 (試作1号機)



○Solartron1260と他社製高周波対応測定治具との接続例とその評価

ここで、あらためて確認しておきますが...

インピーダンス測定系 = 測定器 + ケーブル + 測定治具



■測定器

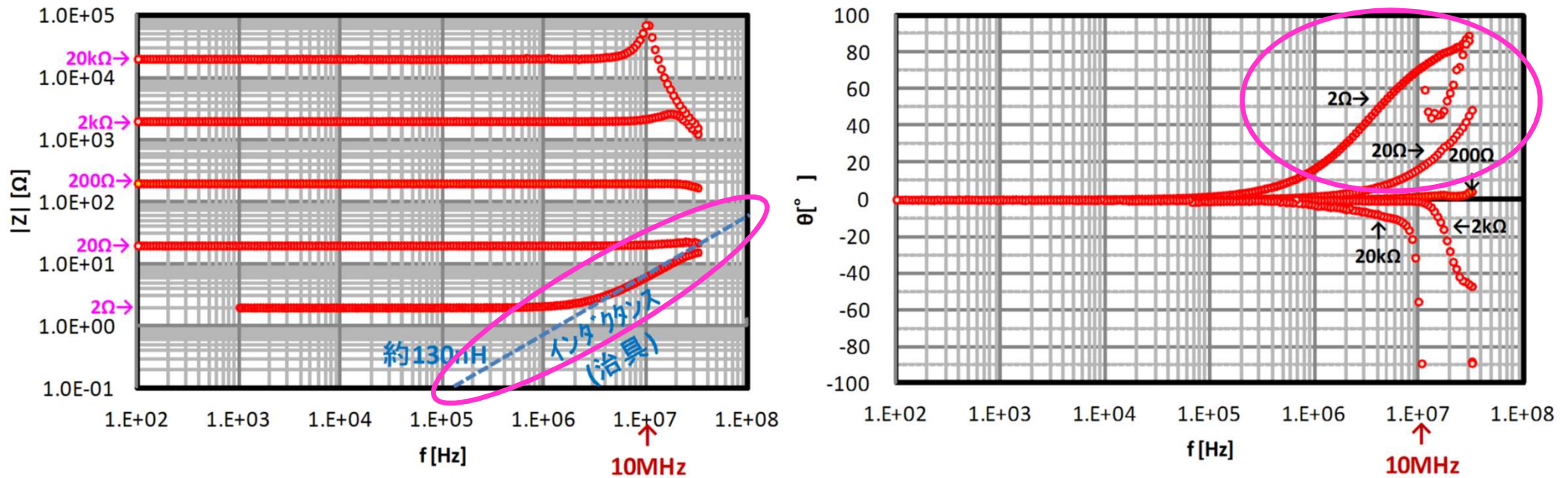
メーカー：ソーラトロン
型式：1260
周波数：10 μ Hz～32MHz
接続：4端子対（BNC）

■測定治具

メーカー：キーサイト
型式：16034G
周波数：DC～40MHz
（オープン/ショート/ロード補正時は110MHzまで）
接続：4端子対（BNC）

○1260と他社製高周波対応測定治具時のインピーダンス測定範囲

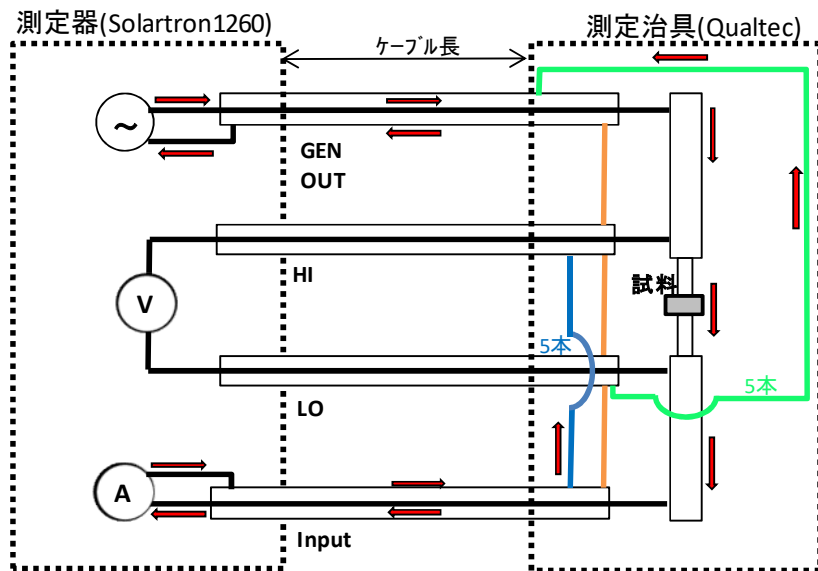
Solartron1260 + Keysight16034Gの組み合わせ



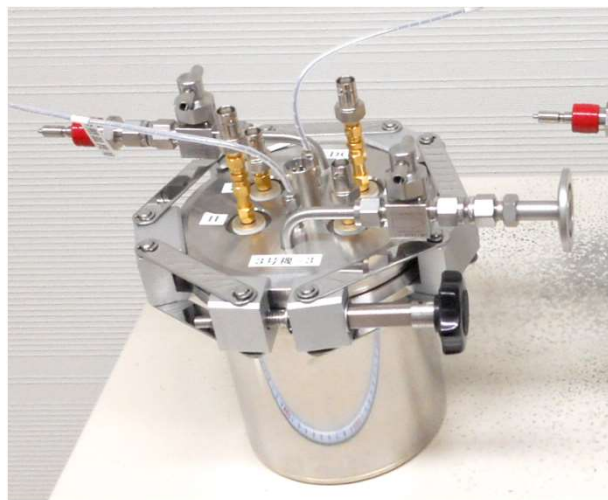
※この結果から分かったこと・・・

- ・測定系の上限周波数は、使用する測定器と測定治具のスペック通りにはいかない。
- ・測定系の上限周波数は、使用する測定器と測定治具の相性もある。
- ・Solartron1260の能力を引き出す治具は、自分たちで作るしかない！！
- ・測定系のインピーダンス範囲は、自分たちで測定・評価するしかない！！

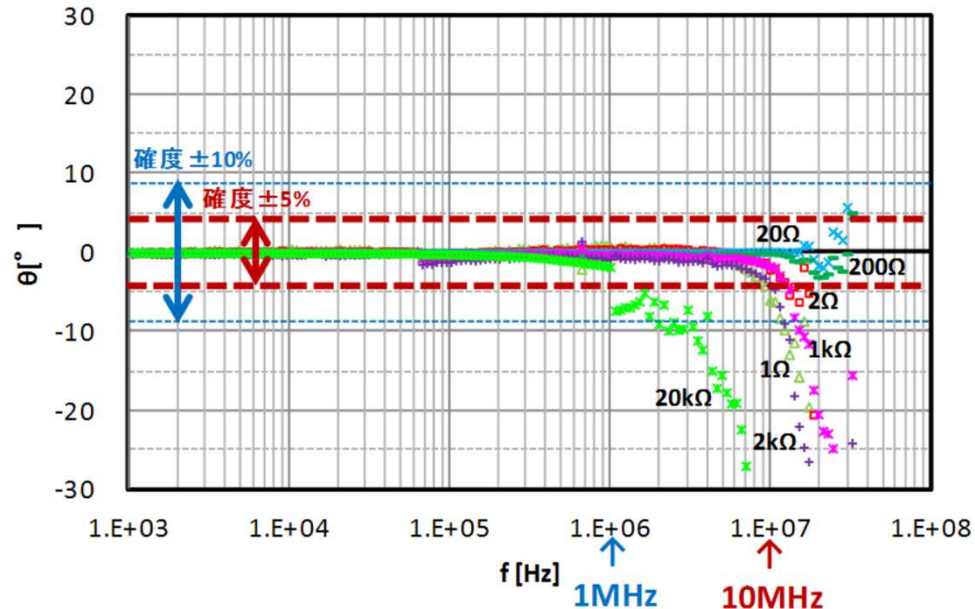
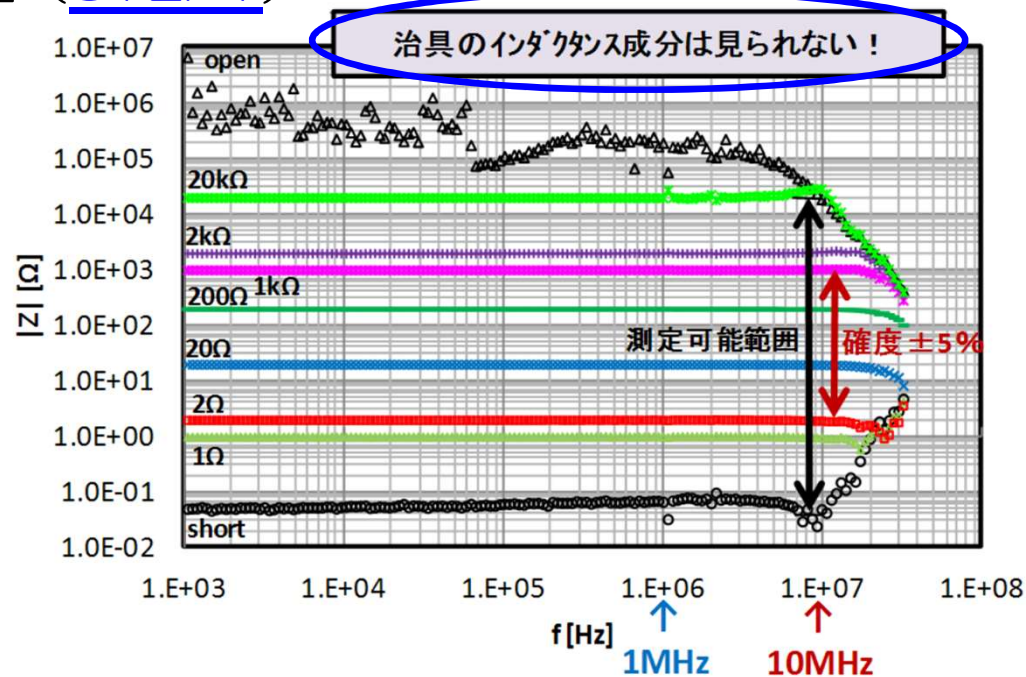
○測定治具試作2号機作製と測定限界の把握 (STEP1)



測定治具内電流リターン経路を
複数本 & たすき掛け配線に変更



測定治具外観例 (写真は試作3号機)

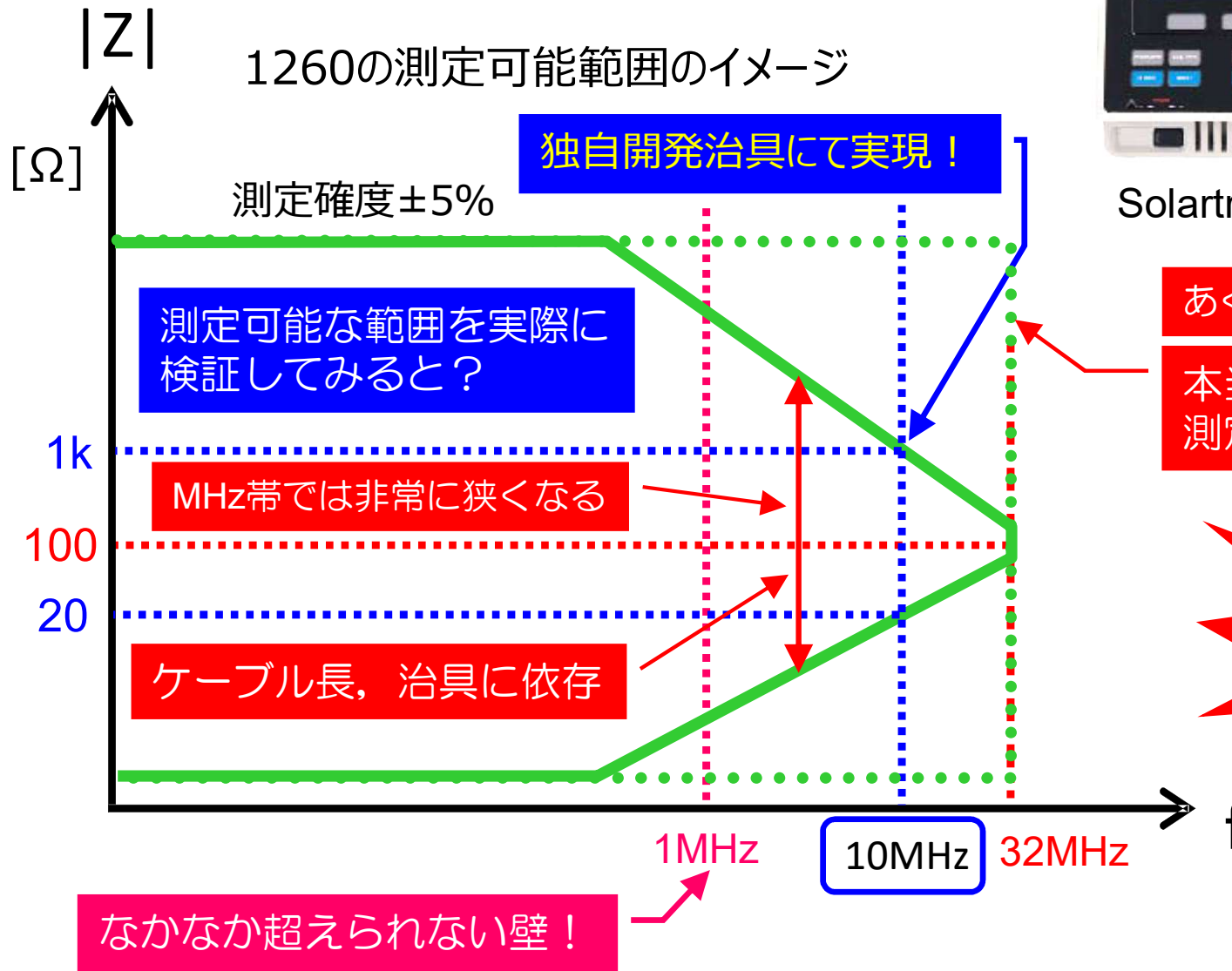


○インピーダンスアナライザ本体の測定可能範囲

■ Solartron 1260インピーダンスアナライザの場合



Solartron 1260 10 μ Hz ~ 32MHz

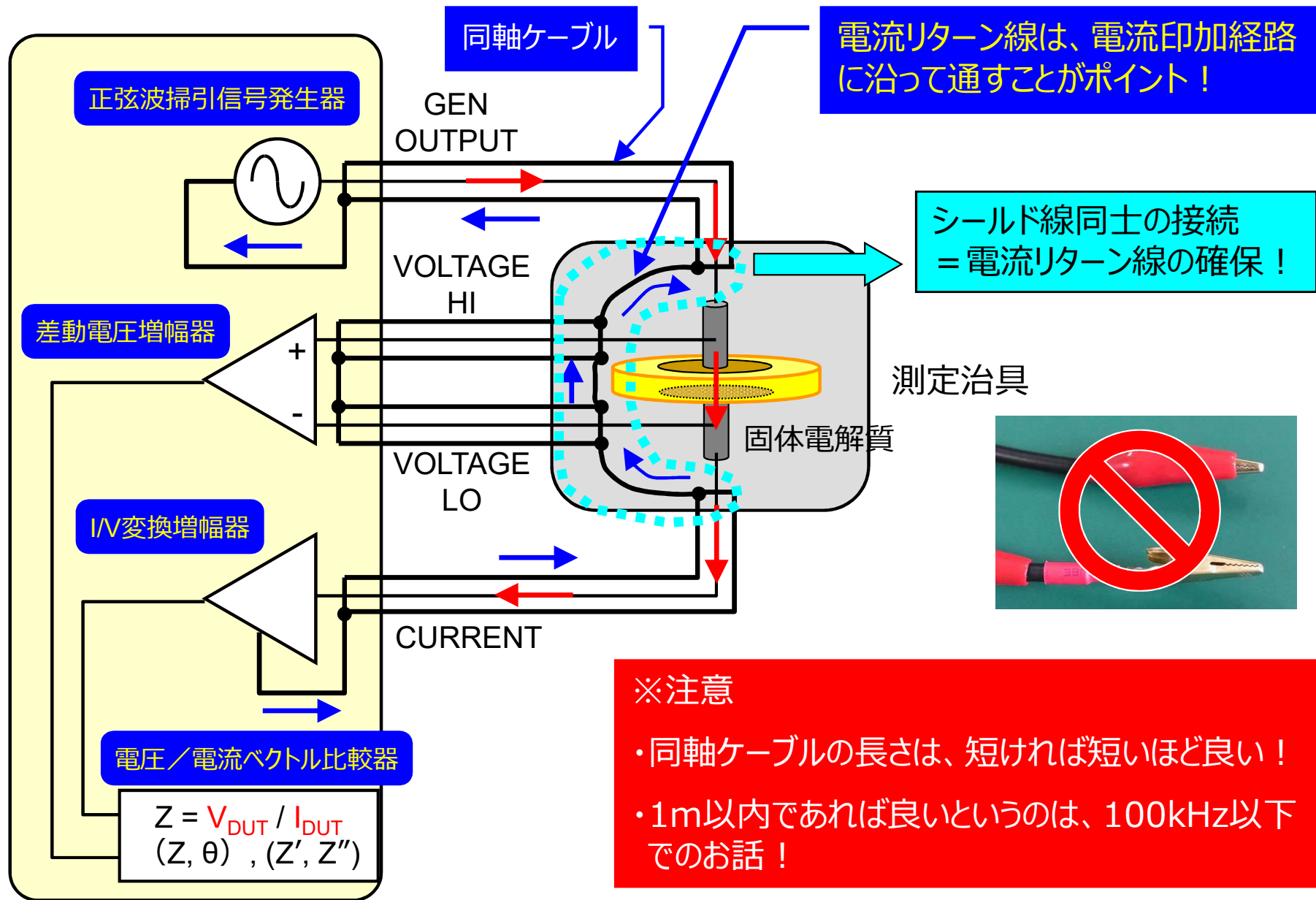


あくまでスペック上の話
本当にこのような範囲の
測定が可能なのか?

実用上10MHz
が上限

写真出典 : Solartron Analytical社カタログより

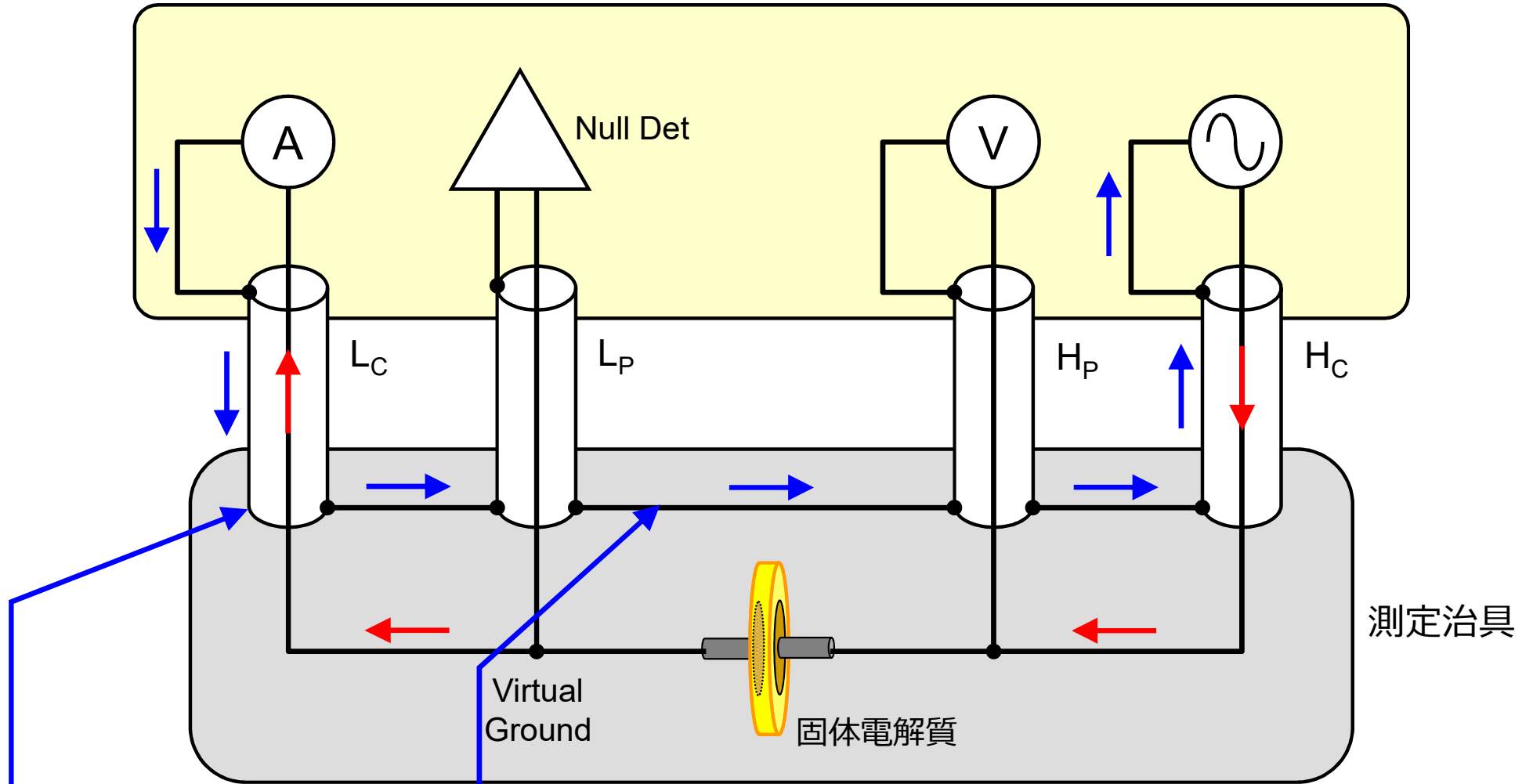
○FRAのブロック図と電流リターン経路の確保の例



Impedance Analyzer (Solartron 1260)

○自動平衡ブリッジ法測定器のブロック図と電流リターン経路の確保の例

自動平衡ブリッジ法インピーダンスアナライザ (Keysight社製)



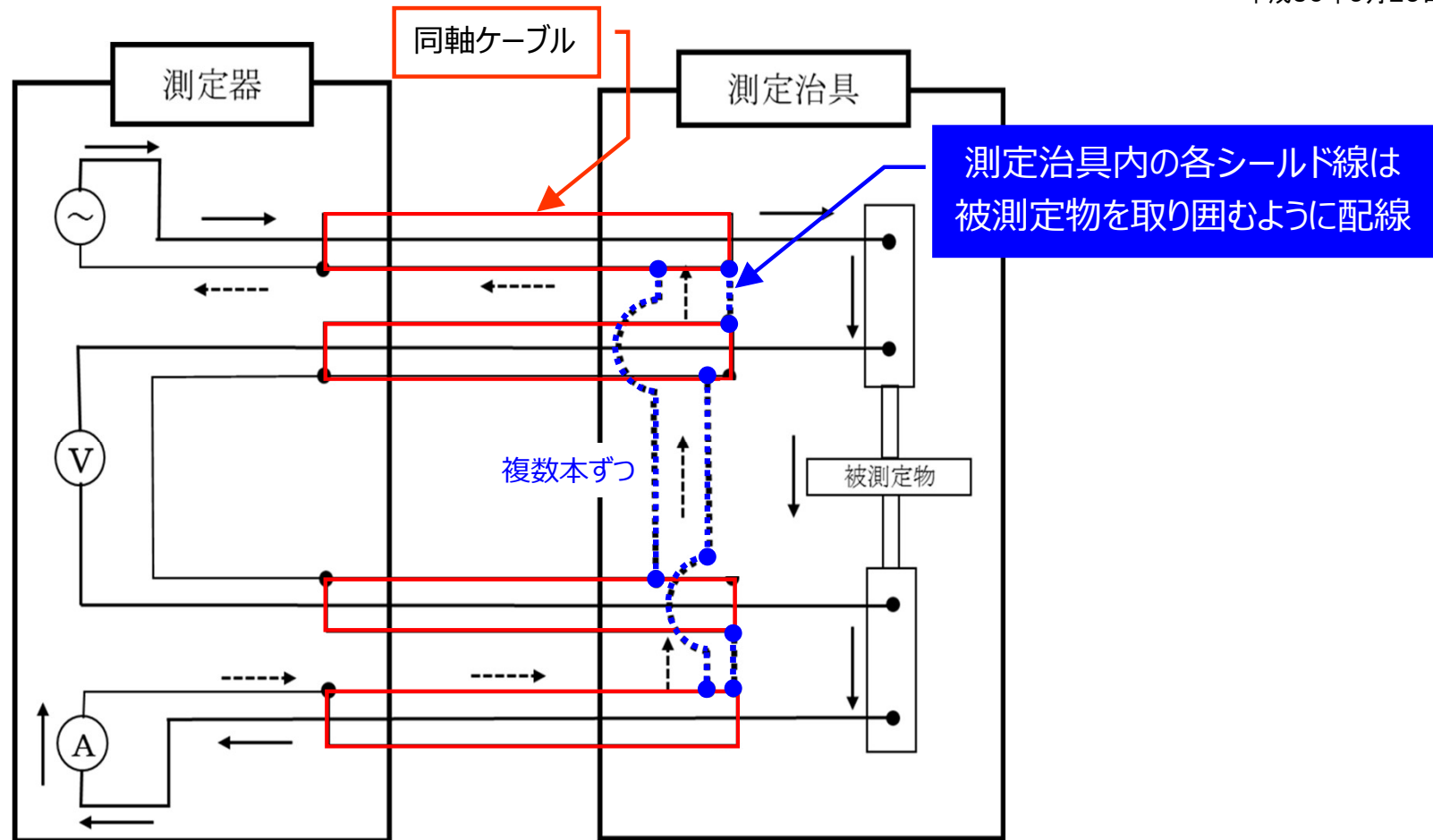
• 同じ特性のもの ($Z_0=50\Omega$)
• 同じ長さのもの

電流リターン線は、電流印加経路に沿って通すことがポイント！

シールド線同士の接続 = 電流リターン線の確保！

出典：「New Technologies for Accurate Impedance Measurement」Agilent PN 4294A Product Noteの図に加筆

○両方式に合致する同軸ケーブルのシールド線接続例 (STEP2)



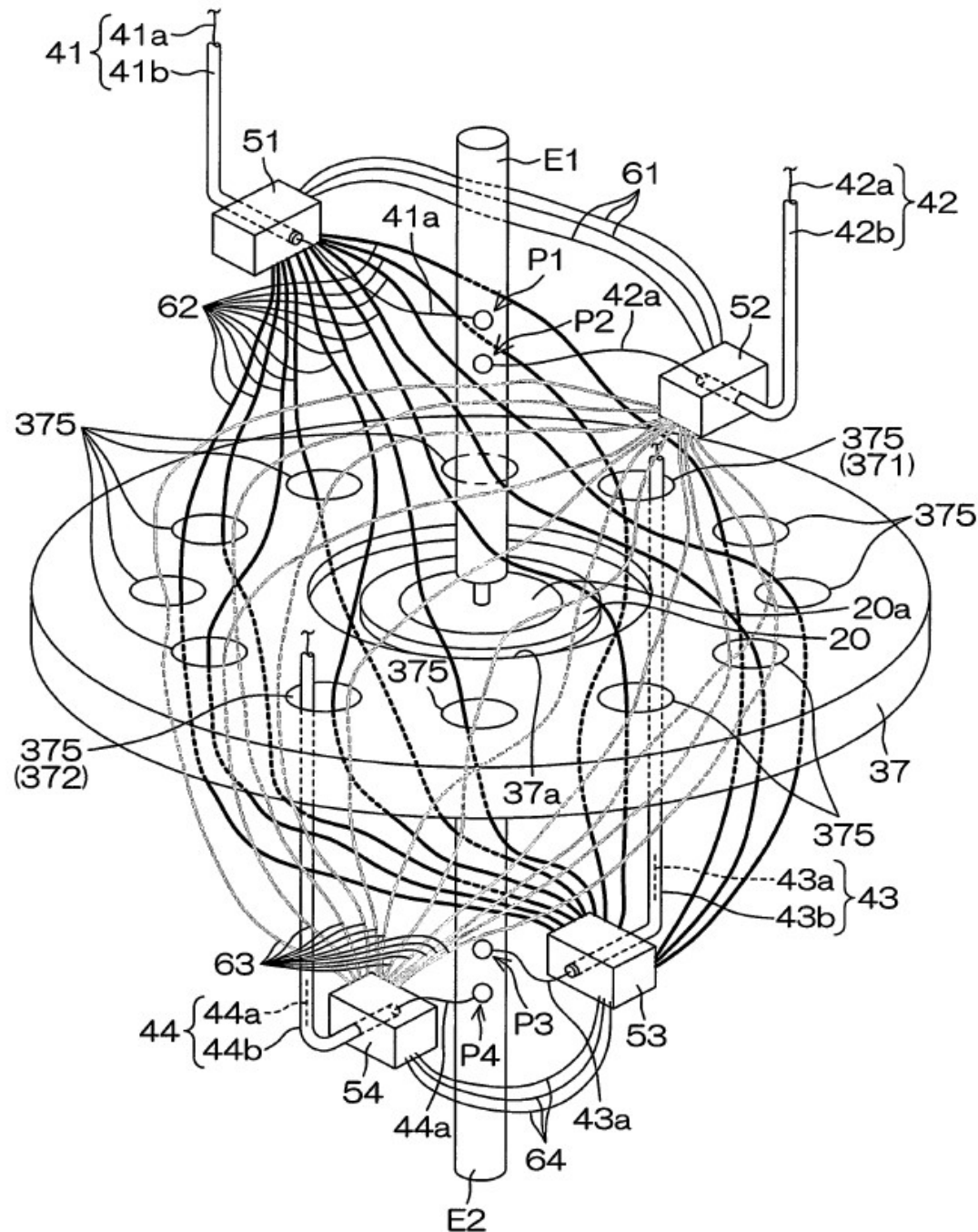
測定器のブロック図は一例としてFRAを図示

○開発した測定治具の最大の特長 (= 最も苦労した点)
FRAと自動平衡ブリッジ法の両方にマッチする配線の実現!

高周波計測の良し悪しは、測定治具で決まる

出典：「全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセスの開発」PP466-475 (技術情報協会、2017) の図に加筆

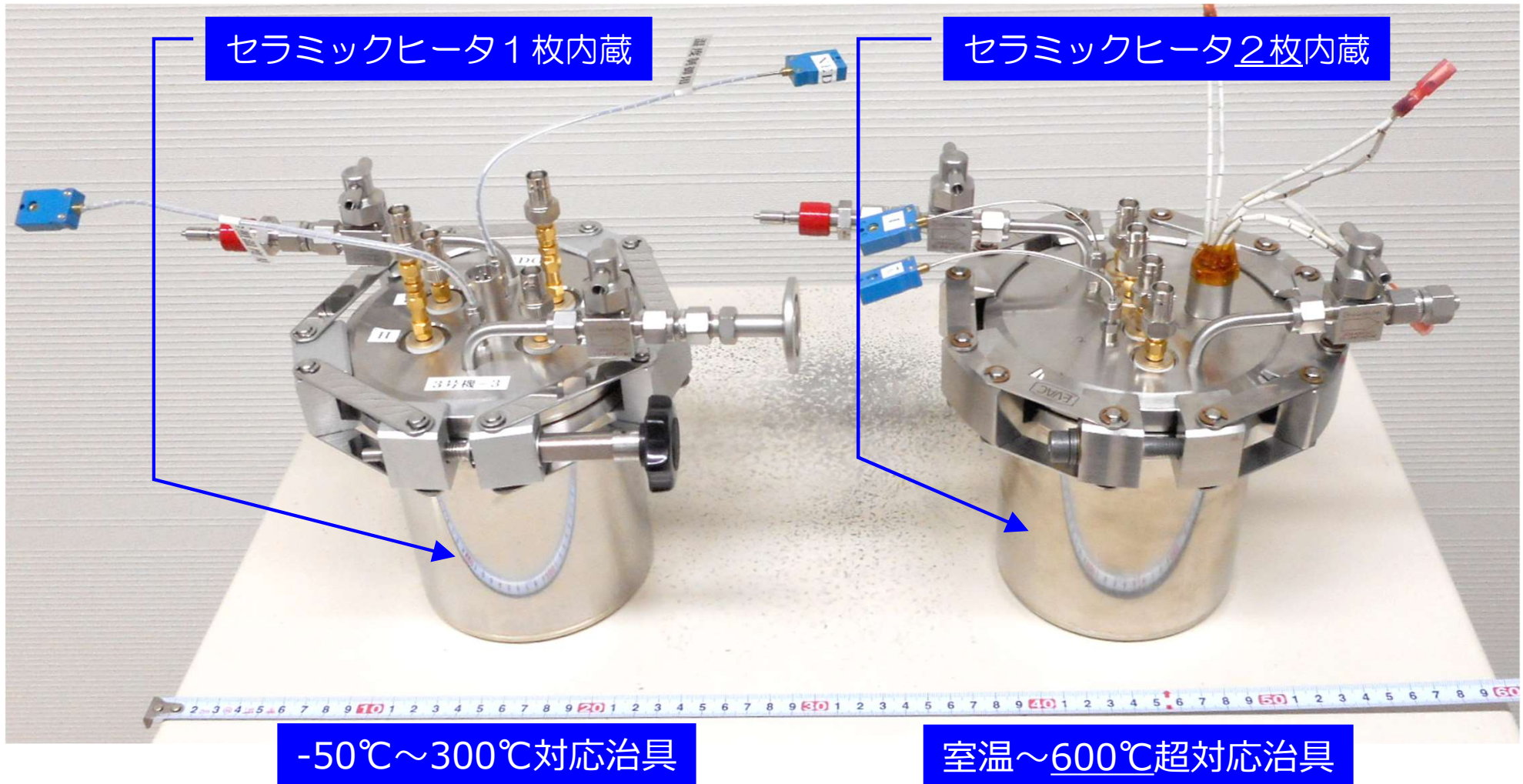
○開発した測定治具内での同軸ケーブルのシールド線接続例



実際の治具内配線は
こうなっています・・・

特開2017-049148

○開発した固体電解質向けインピーダンス測定用治具（外観）



○特長

- ・グローブボックスへ持込可能な大きさ
- ・真空容器使用により、不活性ガス置換可能
- ・1260Aと組合せて10MHzまで測定可能
- ・E4990Aとの組合せて100MHzまで測定可能
- ・ヒーター内蔵により、別途恒温槽が不要（30cm長と同軸ケーブルで測定器に接続可）

○開発したインピーダンス測定システム



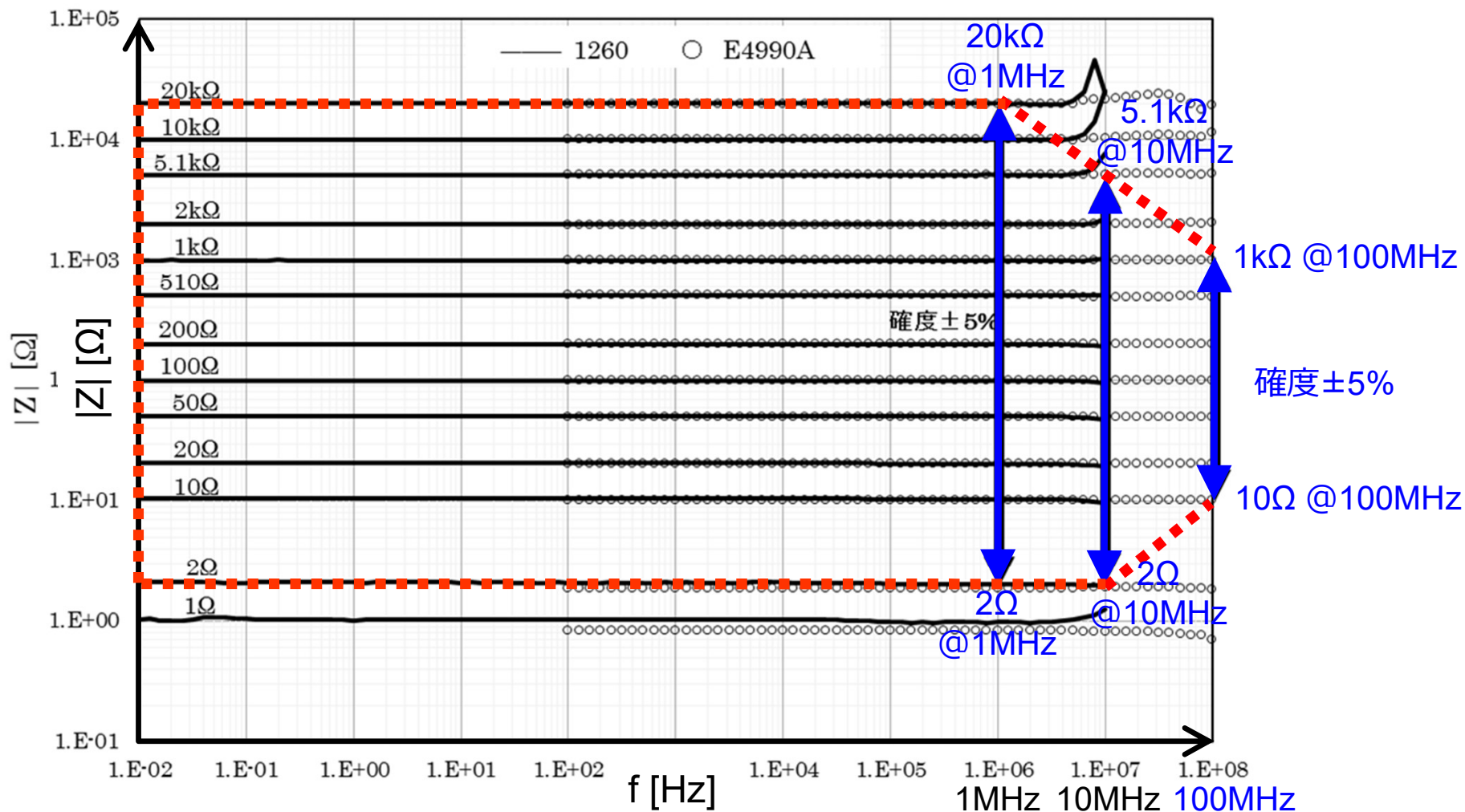
主要スペック

- 周波数
100MHz～10mHzまで自動掃引
 - ・100MHz～100Hz Keysight E4990A
 - ・10MHz～10mHz Solartron 1260
- 測定可能範囲 *
2Ω～20kΩ @1MHz
2Ω～5.1kΩ @10MHz
10Ω～1kΩ @100MHz
 - * |Z|および位相が確度±5%に入る範囲
 - * 1MHz以下の周波数では、|Z|の上限はさらに広がる
- 任意の周波数で測定器－測定治具間の同軸ケーブル4本を自動切替
- 試料加熱用セラミックヒータ
測定治具に内蔵（300℃*まで可）
（*600℃タイプの試作機も有）
- 真空・不活性ガス雰囲気
密閉容器（真空容器）構造のため可能
グローブボックス内に持込可能な大きさ
- オープン/ショート/ロード補正機能
測定治具内電極リードの移動により可能

○開発したインピーダンス測定システムの測定可能範囲の検証 1

■ チップ抵抗を用いた評価 $|Z|$ vs Freq. (10mHz ~ 100MHz)

正しく測定できる範囲を検証
・把握しておくことが重要！！



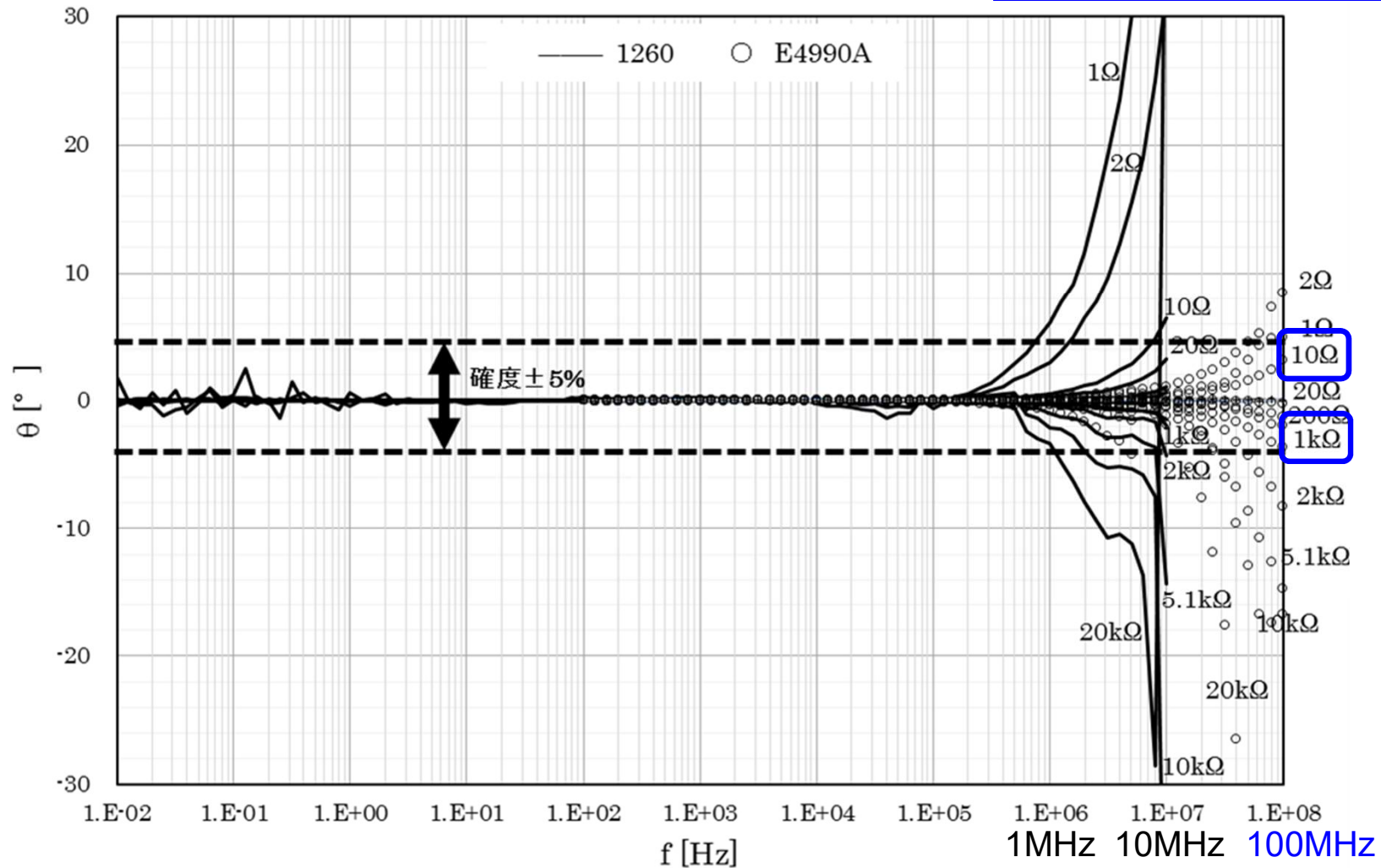
測定システムのチップ抵抗による評価 (Bode線図 ; $|Z|$ vs Freq.)

出典 : 「全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセスの開発」PP466-475 (技術情報協会、2017)

○開発したインピーダンス測定システムの測定可能範囲の検証1 (つづき)

貴研究室でお使いの測定治具の
ストライクゾーンを把握されていますか？

■チップ抵抗を用いた評価 θ vs Freq. (10mHz ~ 100MHz)

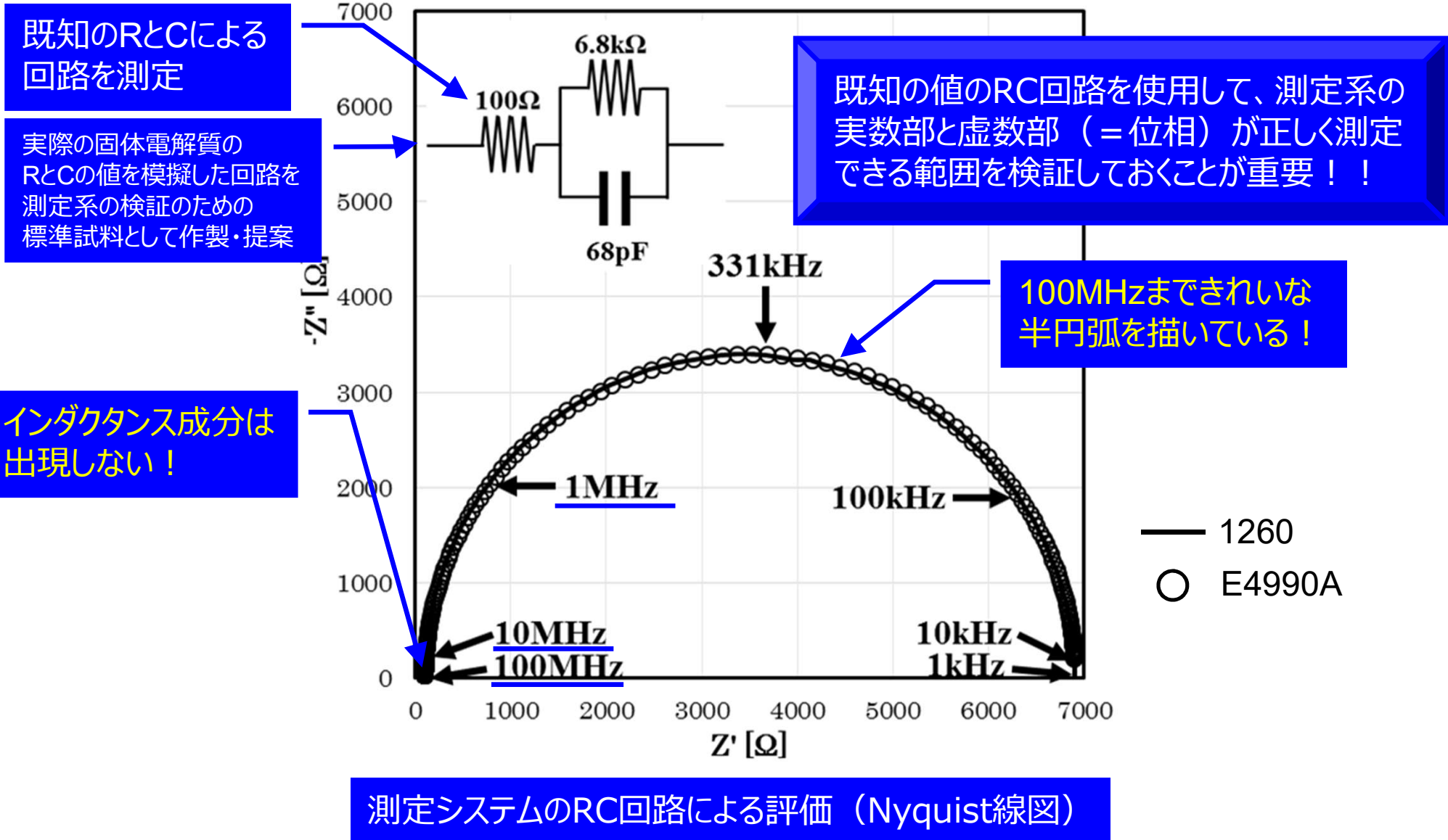


測定システムのチップ抵抗による評価 (Bode線図 ; θ vs Freq.)

出典 : 「全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセスの開発」PP466-475 (技術情報協会、2017)

○開発したインピーダンス測定システムの測定可能範囲の検証2

■RC回路を用いた評価 (ナイキスト線図) : 100MHz ~ 1kHz

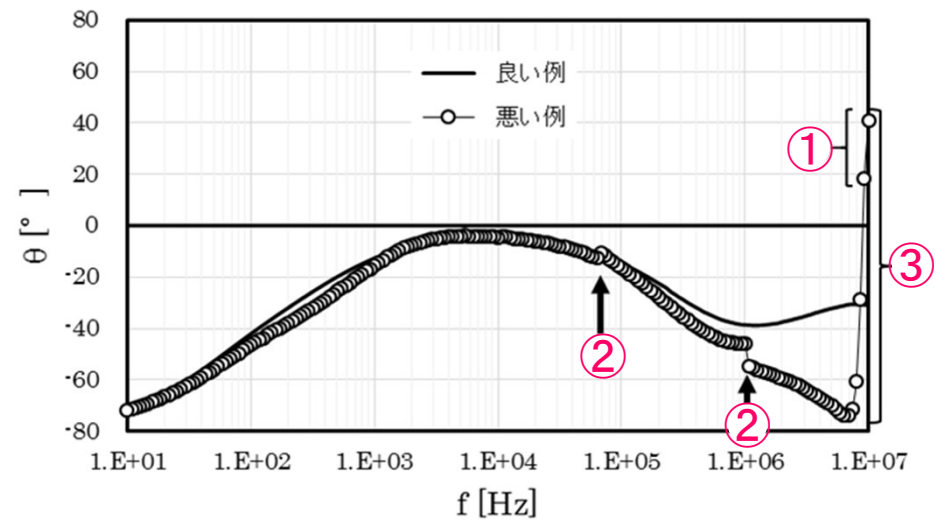
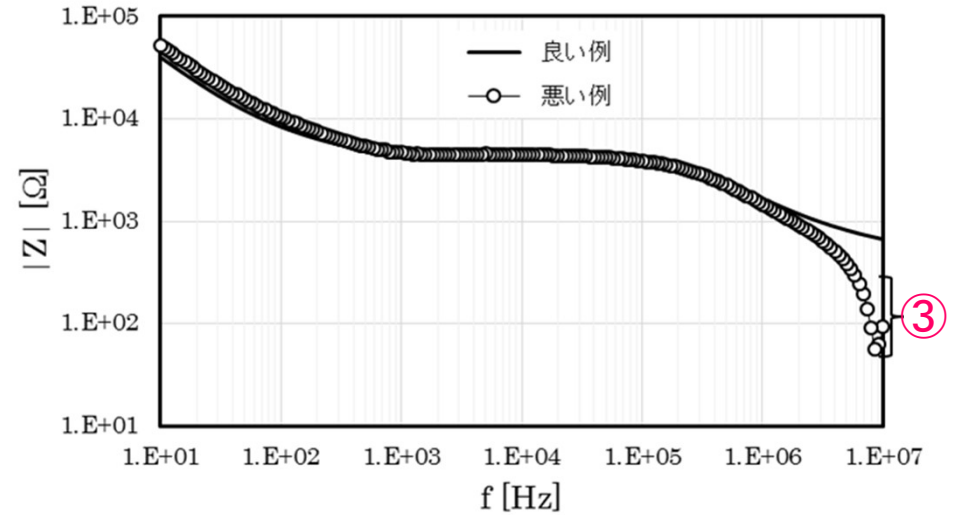
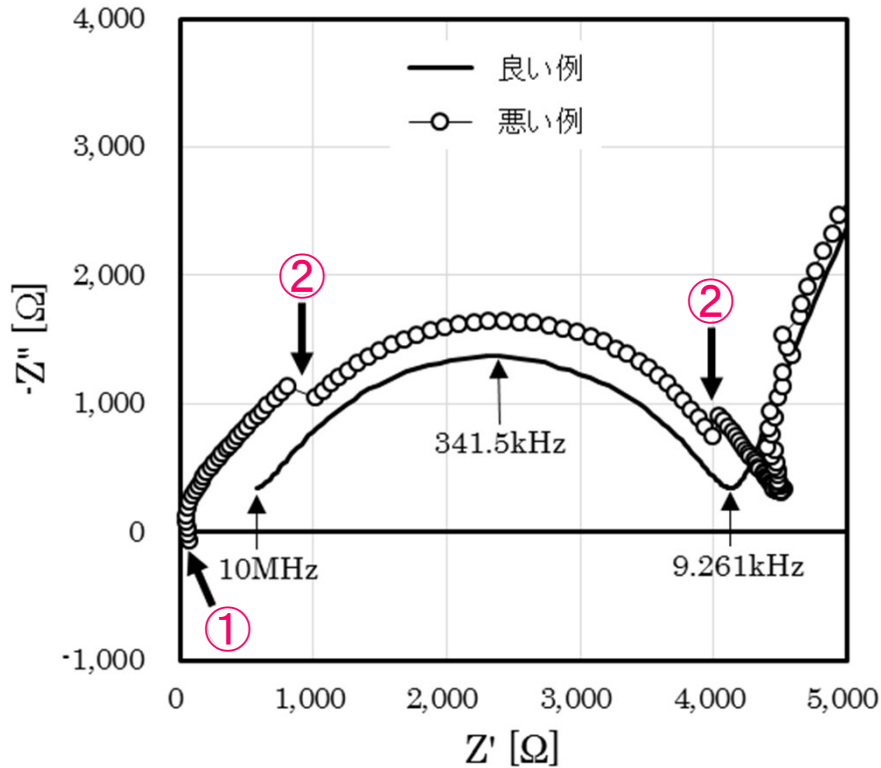


出典：「全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセスの開発」PP466-475 (技術情報協会、2017)

○インピーダンス測定系の妥当性の見方

■インピーダンス測定の良い例と悪い例（1260の例）

LICGCT™ (OHARA製), 室温 (約28°C), 印加電圧 25mV



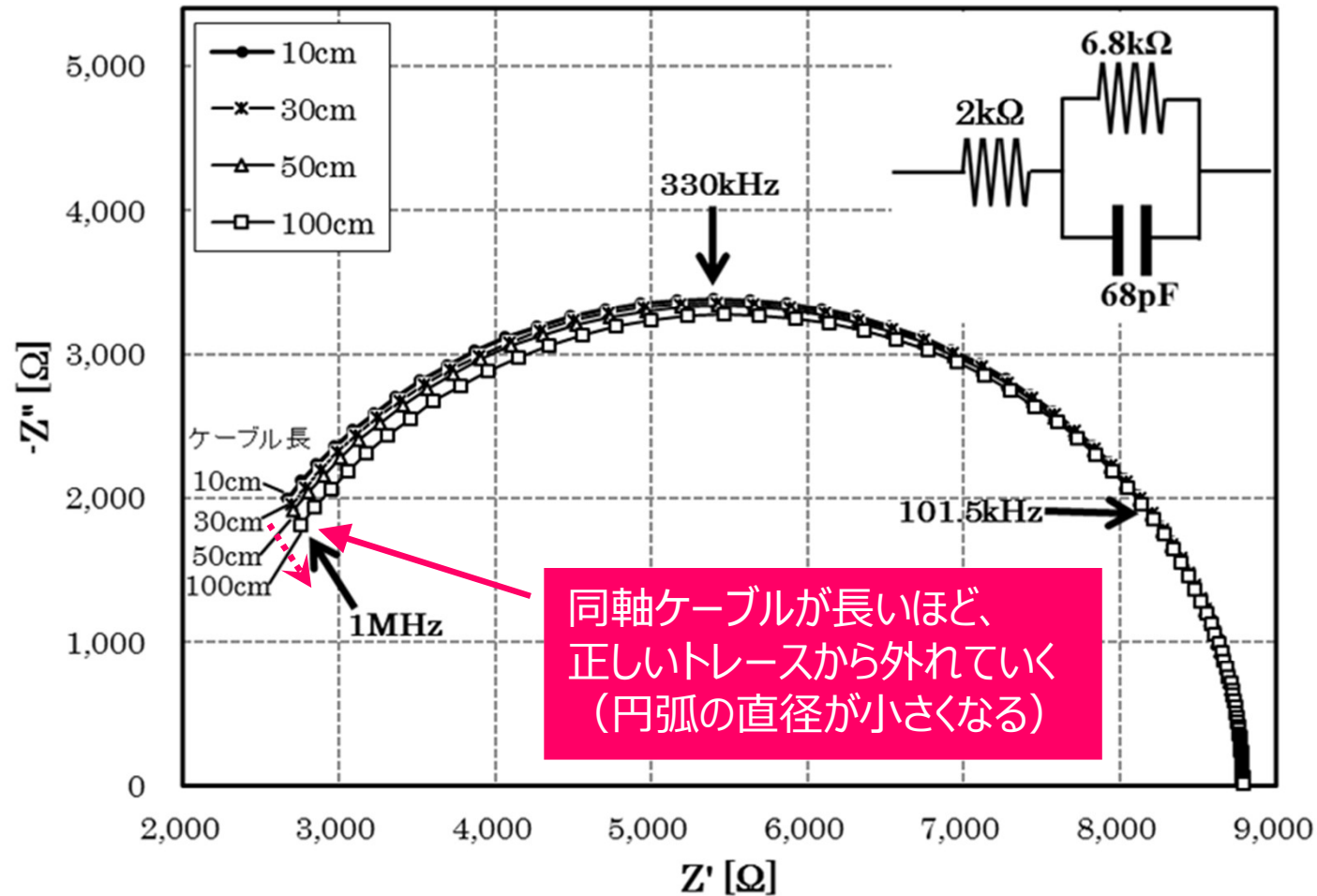
◆悪い測定系 (= 正しくないデータ) の見分け方

- ①インダクタンス成分の出現
(固体電解質では本来出現しない!)
- ②測定データの明らかな飛び(段差)の出現
- ③測定点数が十分に関わらず、急激なデータの変化の出現

出典: 「全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセスの開発」PP466-475 (技術情報協会、2017)

○インピーダンス測定に悪影響を及ぼす要因 1

■ 同軸ケーブル長の影響 (Solartron 1260の例)

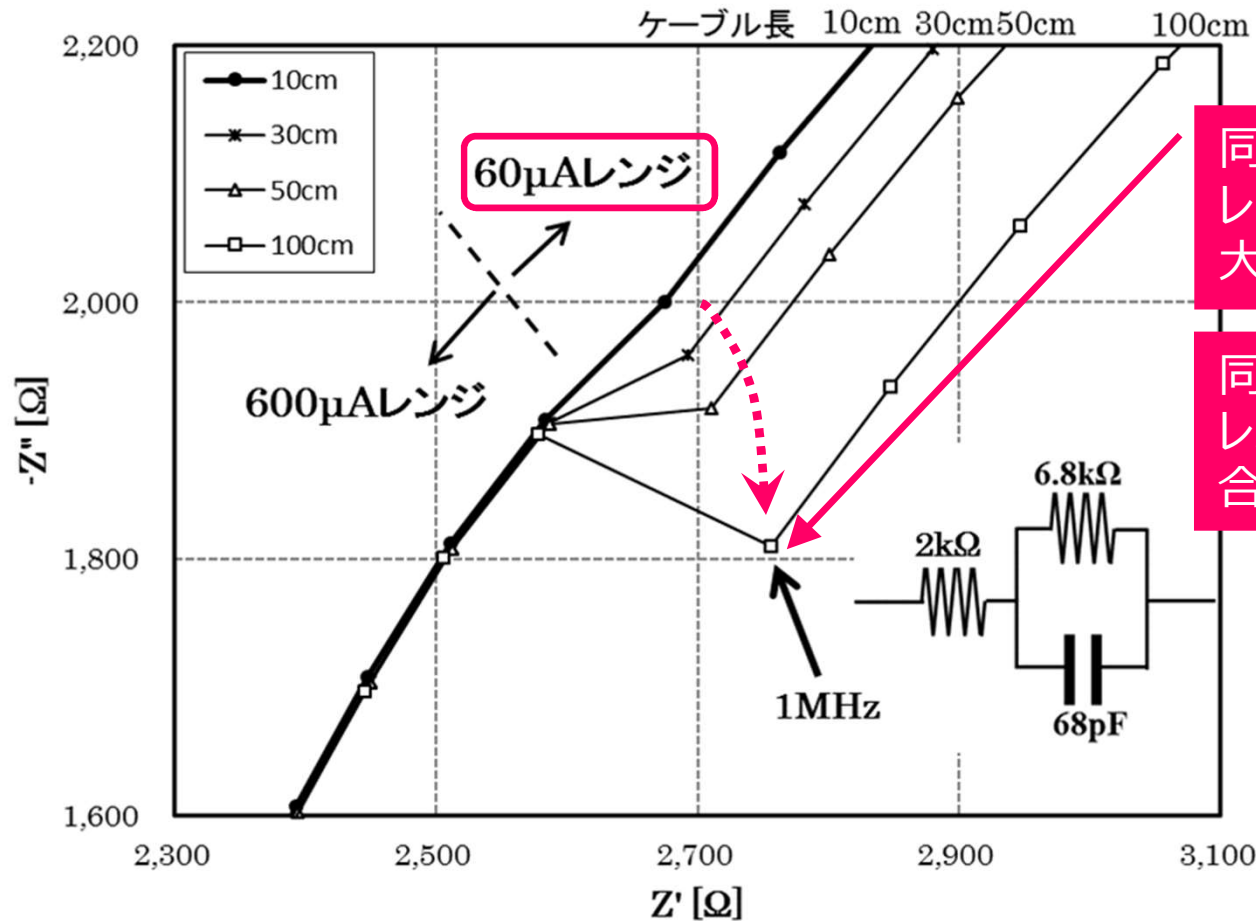


同軸ケーブル長を変えて測定したRC回路のNyquist線図

出典：「全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセスの開発」PP466-475 (技術情報協会、2017)

○インピーダンス測定に悪影響を及ぼす要因2

■測定器の測定レンジとケーブル長の影響 (Solartron 1260の例)



同軸ケーブルが長いほど、レンジ誤差による段差が大きく発生してしまう！

同軸ケーブル長の影響とレンジ誤差による影響との合併症！

RC回路測定時の1MHz付近の段差 (Nyquist線図)

◆正しい測定をする (= 段差のないトレースを得る) ためのポイント！

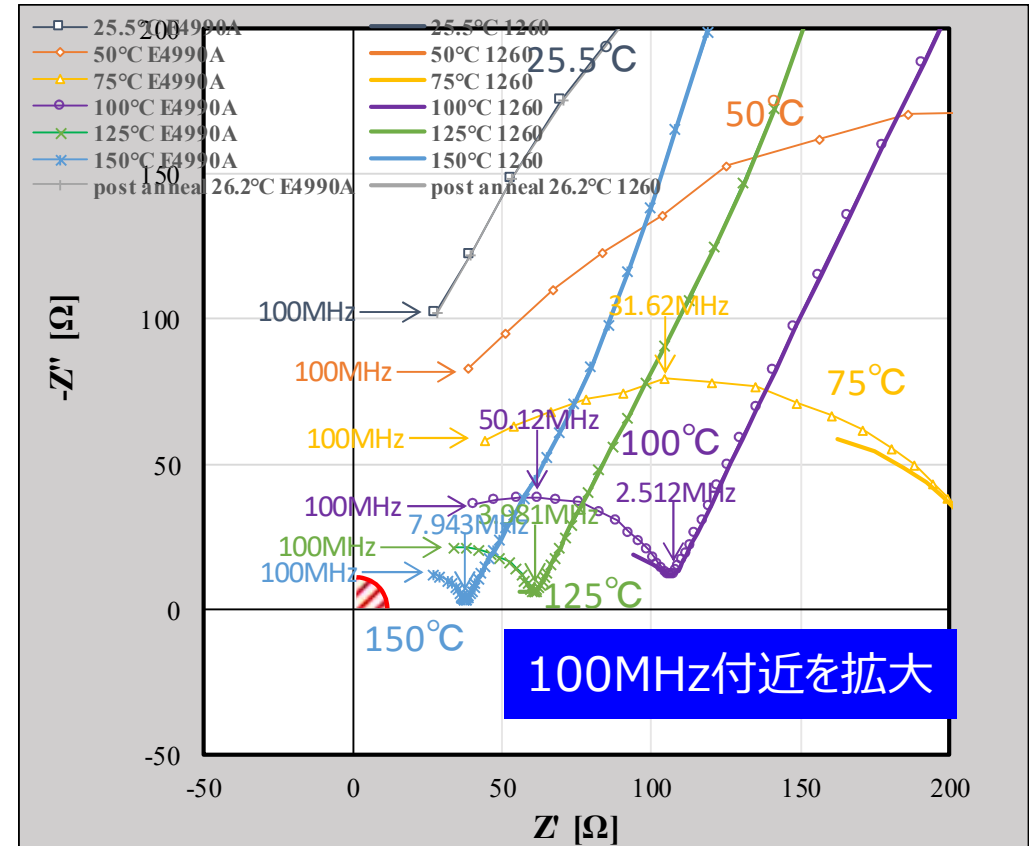
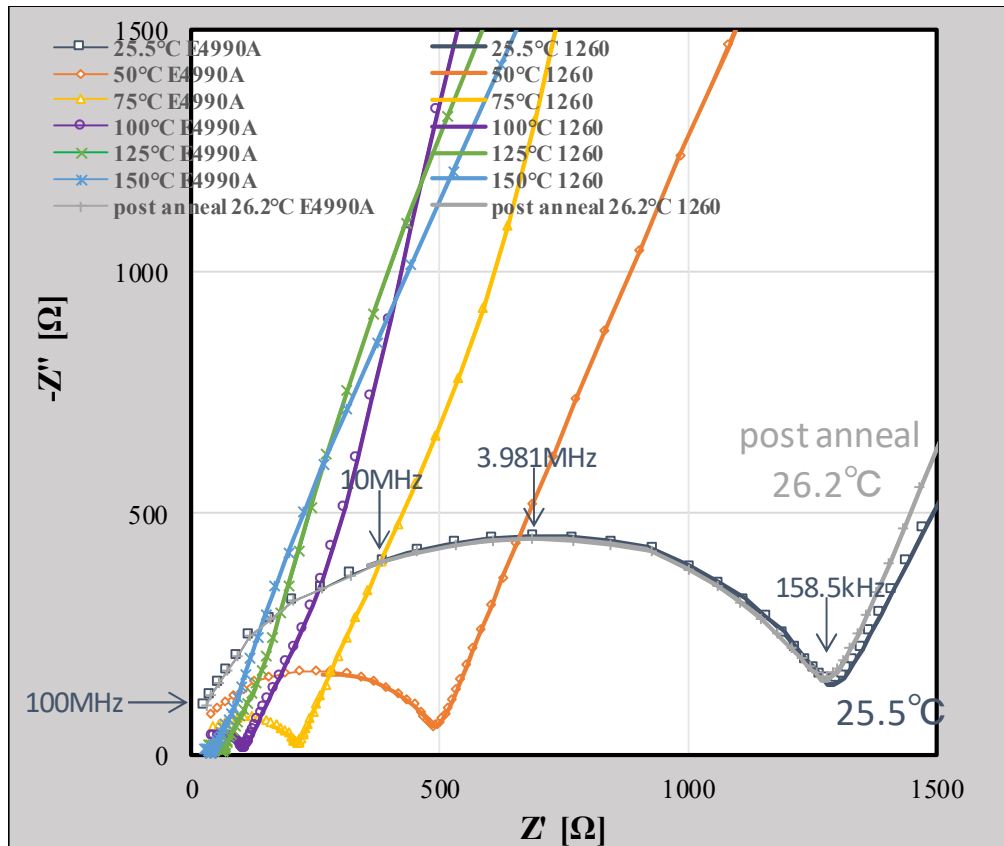
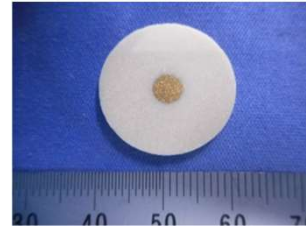
→ 電流レンジ切替はAuto設定ではなく、600μAレンジのまま100kHz付近まで引っ張ると段差が小さく出来る！

出典：「全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセスの開発」PP466-475 (技術情報協会、2017)

○開発したインピーダンス測定システムを使用した実測例 (LLTO)

Keysight E4990A (100MHz → 100Hz) + Solartron1260 (10MHz → 10mHz), 10 points / decade
25mV

LLTO φ20mm x 2mm, φ4mm Au/Cr電極
東邦チタニウム社製 No.180322-1

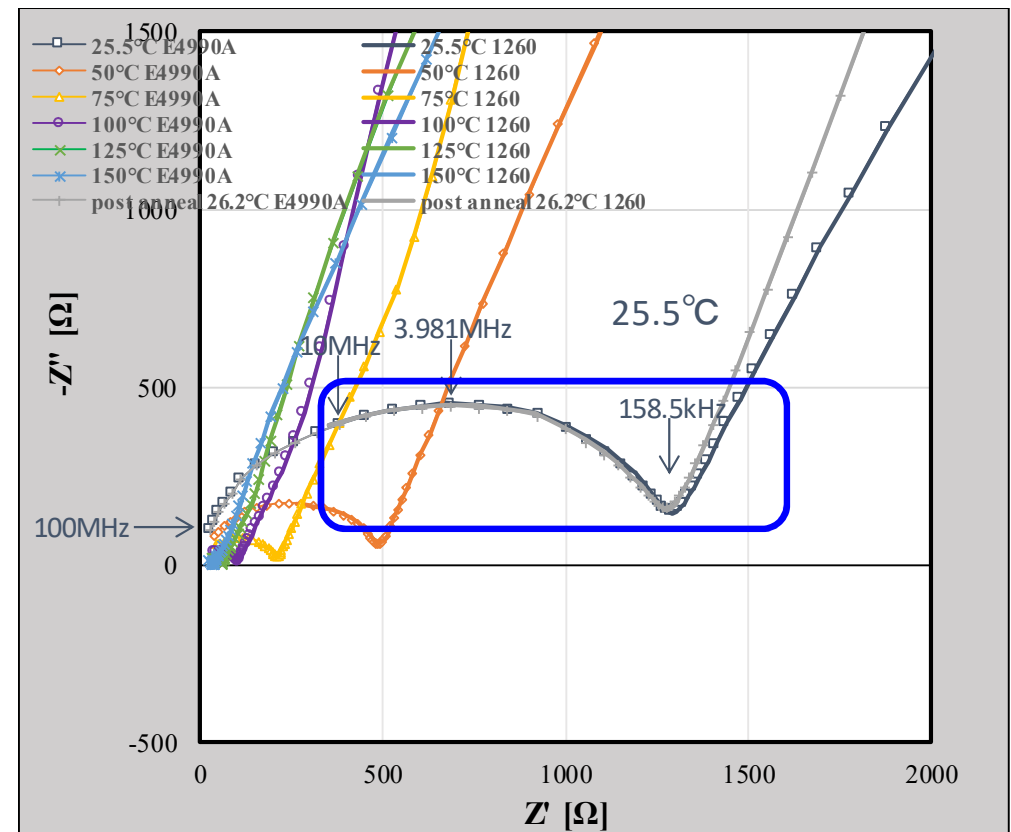
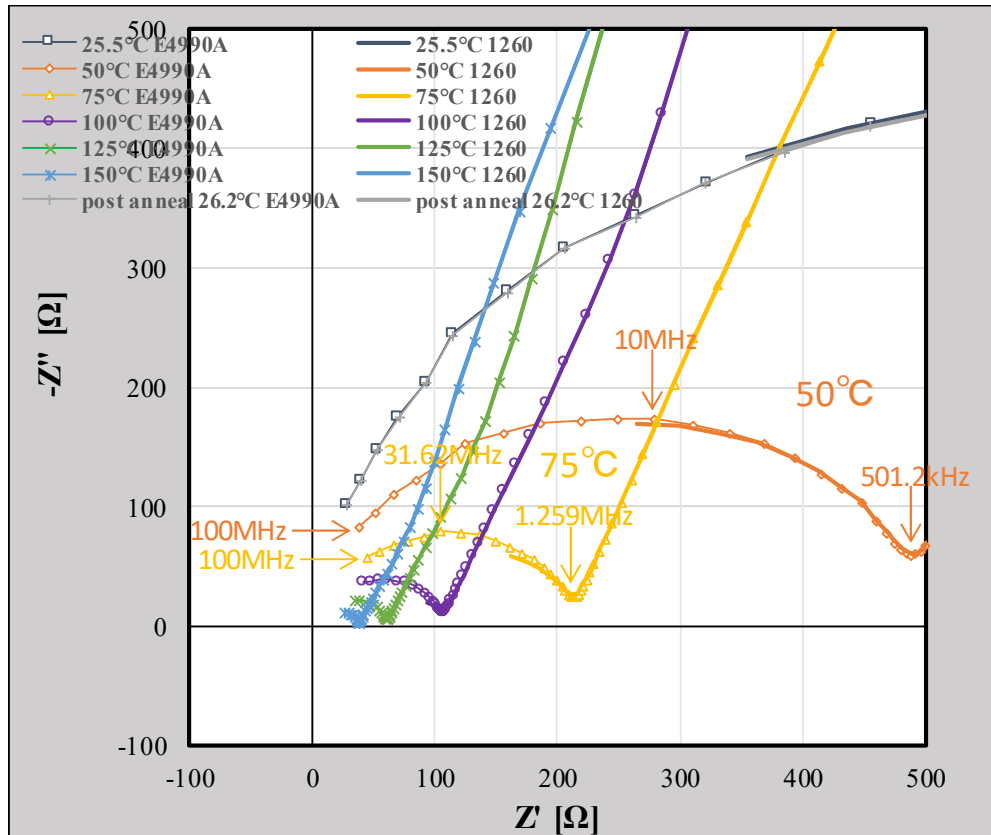
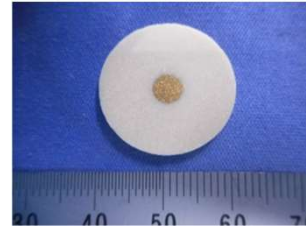


温度を変えて(室温～150°C)も100MHzまで正しく測定できている
(測定可能範囲 10Ω-1kΩ @100MHz : 確度±5%)

○開発したインピーダンス測定システムを使用した実測例 (LLTO)

Keysight E4990A (100MHz → 100Hz) + Solartron1260 (10MHz → 10mHz), 10 points / decade
25mV

LLTO φ20mm x 2mm, φ4mm Au/Cr電極
東邦チタニウム社製 No.180322-1

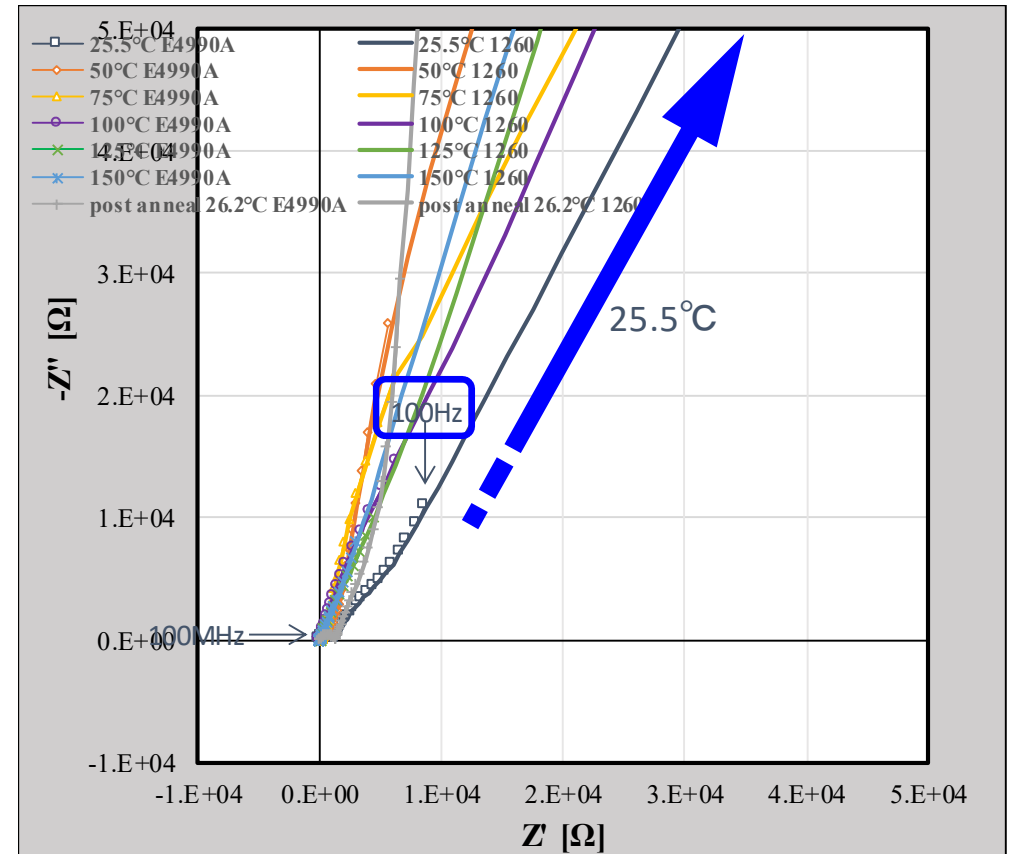
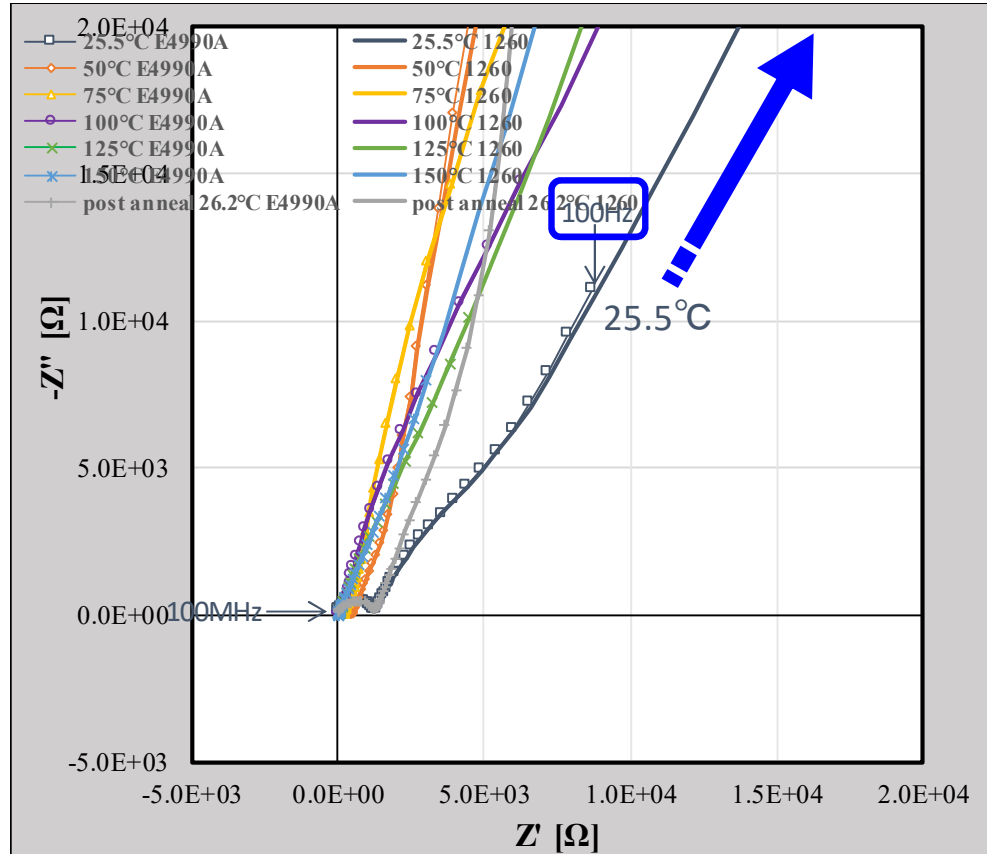
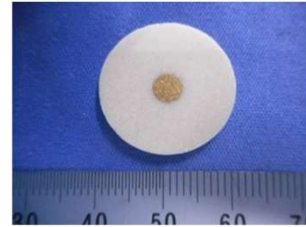


同一周波数でのE4990Aと1260の測定点の一致度が高い
(クロスチェック可 & 高安定度の証)

○開発したインピーダンス測定システムを使用した実測例 (LLTO)

Keysight E4990A (100MHz → 100Hz) + Solartron1260 (10MHz → 10mHz), 10 points / decade
25mV

LLTO φ20mm x 2mm, φ4mm Au/Cr電極
東邦チタニウム社製 No.180322-1

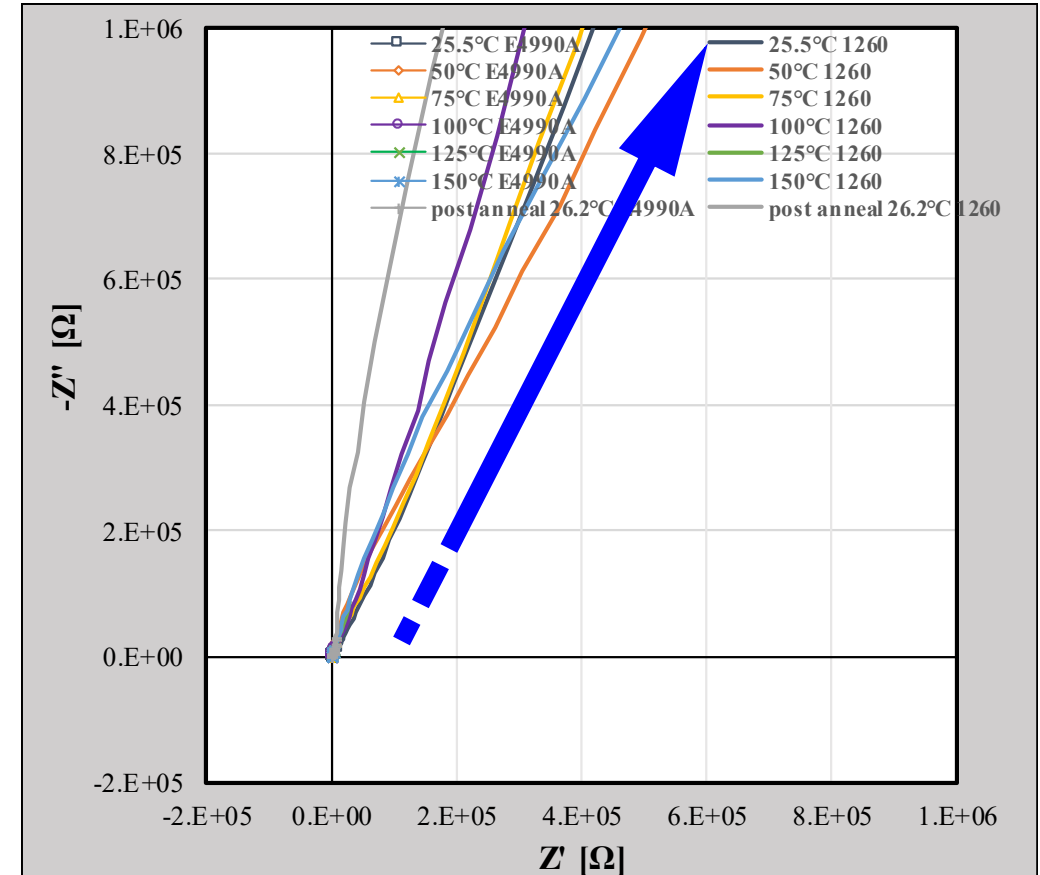
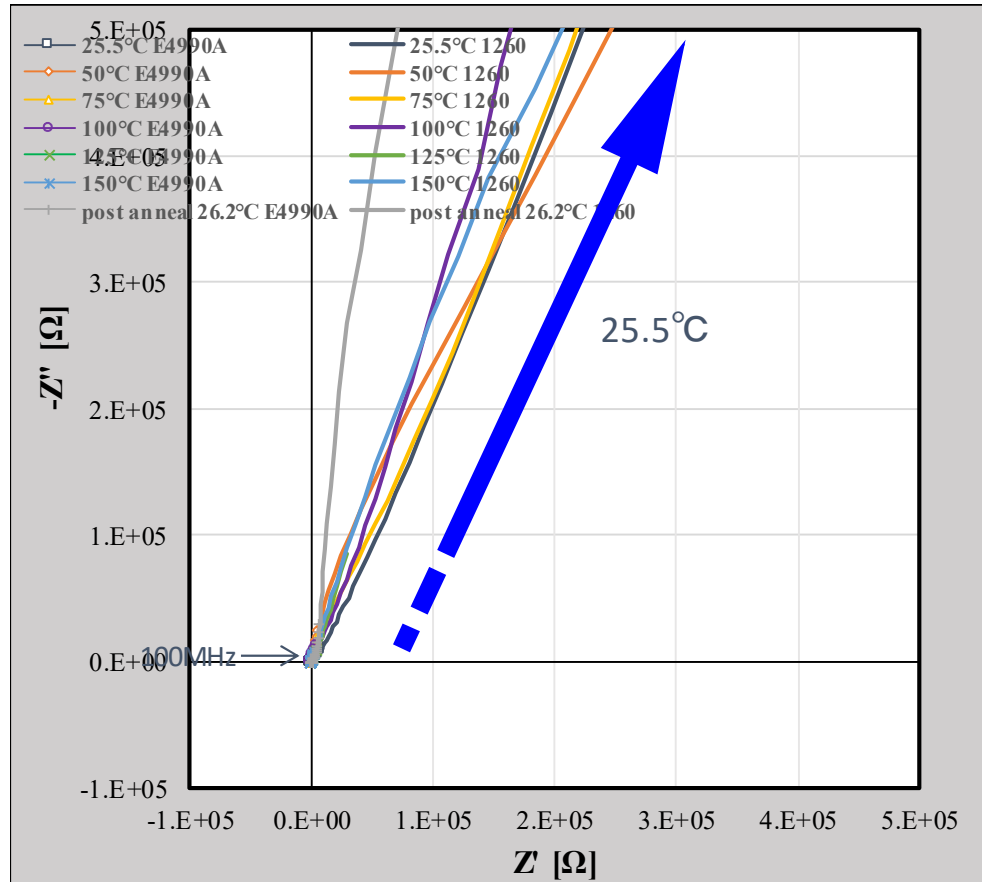
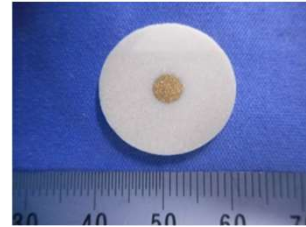


E4990Aの測定下限周波数以下の周波数は1260で測定可能

○開発したインピーダンス測定システムを使用した実測例 (LLTO)

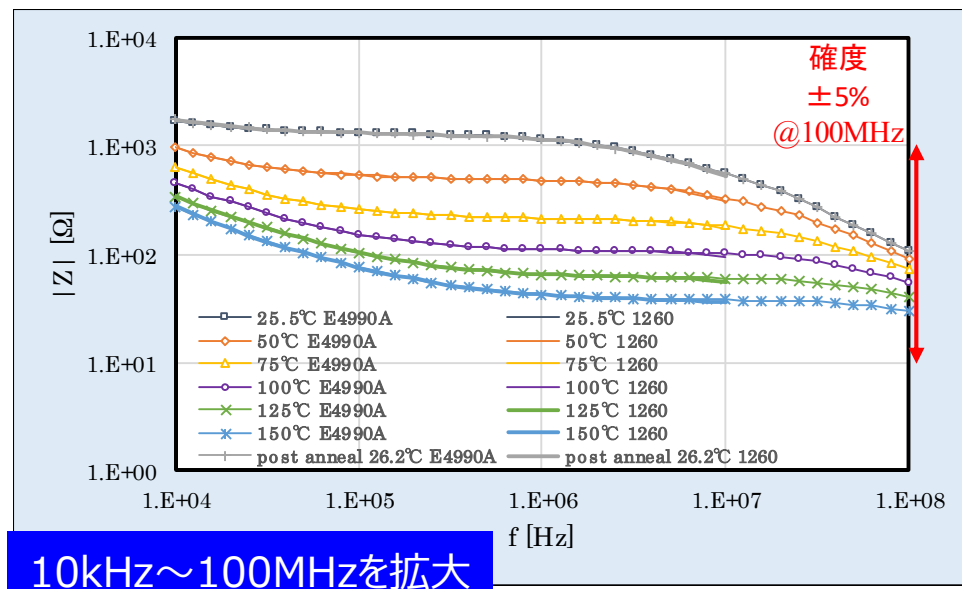
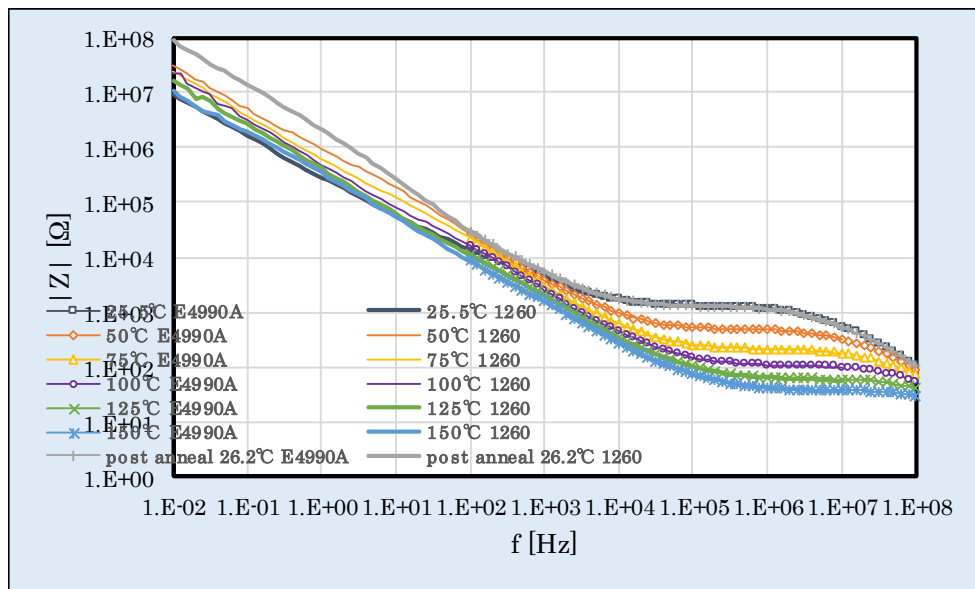
Keysight E4990A (100MHz → 100Hz) + Solartron1260 (10MHz → 10mHz), 10 points / decade
25mV

LLTO φ20mm x 2mm, φ4mm Au/Cr電極
東邦チタニウム社製 No.180322-1

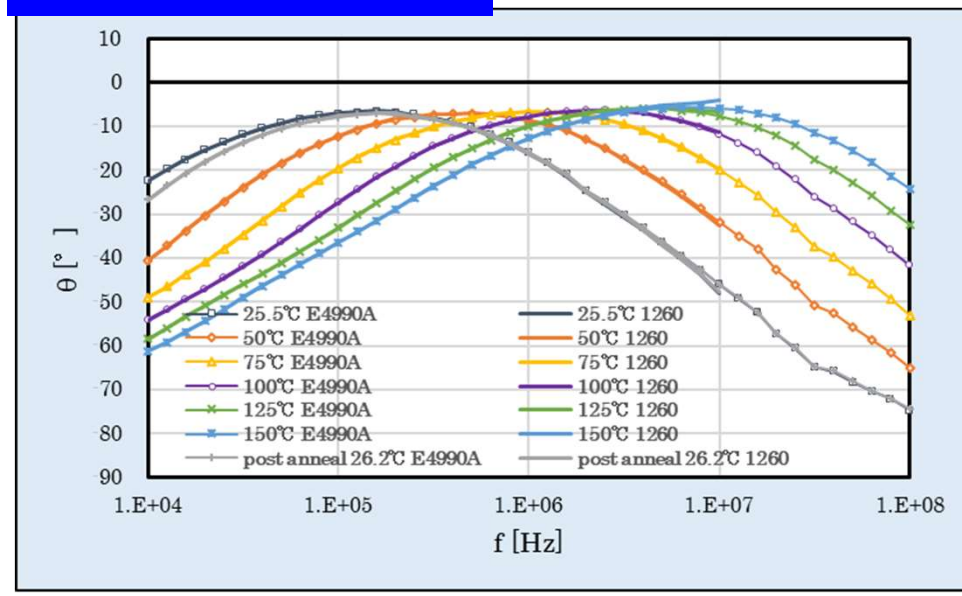
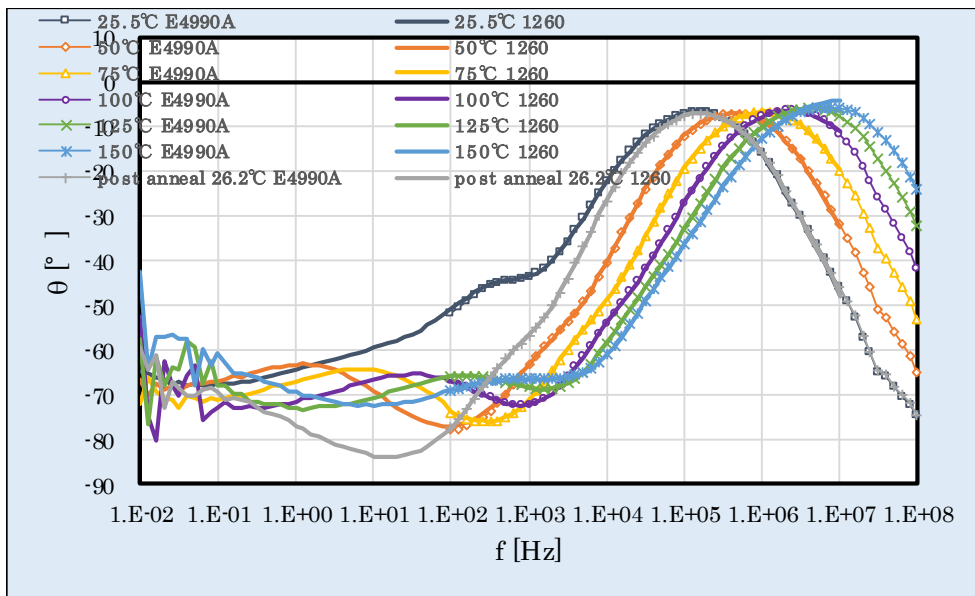


E4990Aの測定下限周波数以下の周波数は1260で測定可能

○開発したインピーダンス測定システムを使用した実測例 (LLTO) [Bode線図]
Keysight E4990A (100MHz → 100Hz) + Solartron1260 (10MHz → 10mHz), 10 points / decade
LLTO φ20mm x 2mmt, 東邦チタニウム社製 No.180322-1, φ4mm Au/Cr電極 25mV



10kHz~100MHzを拡大



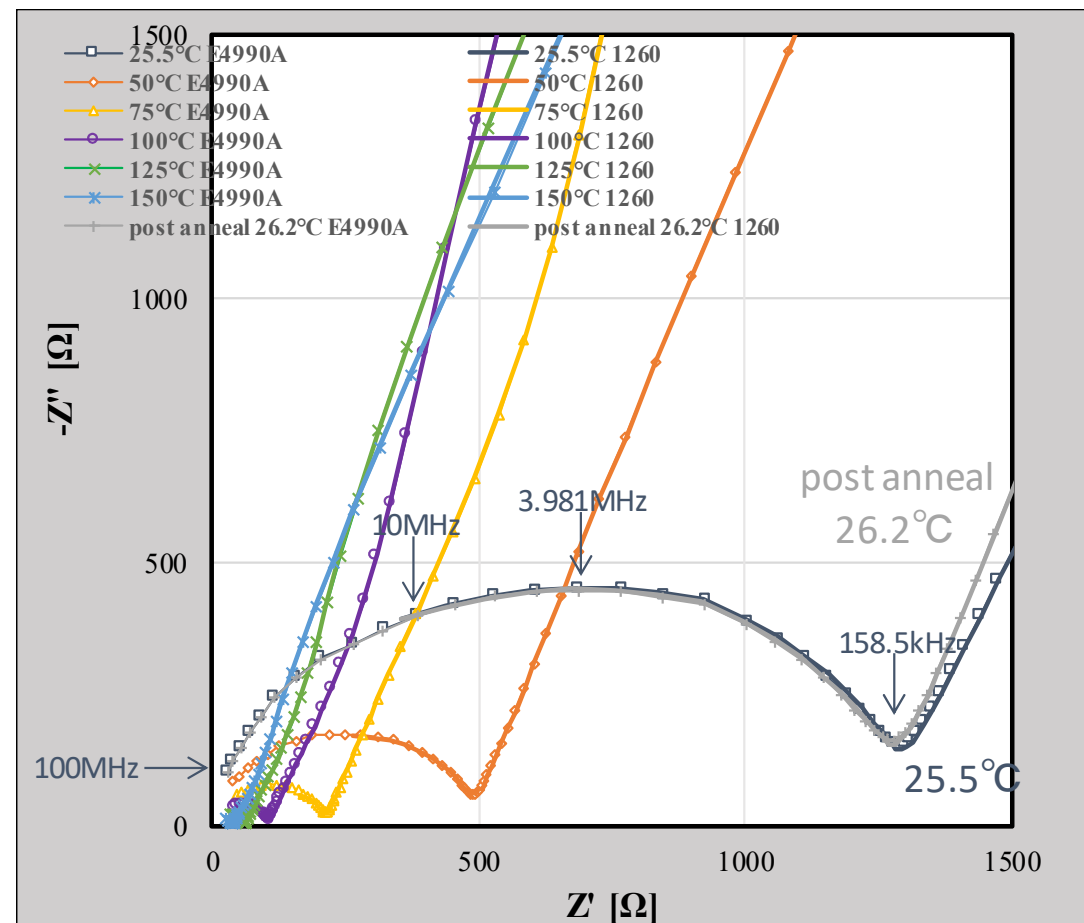
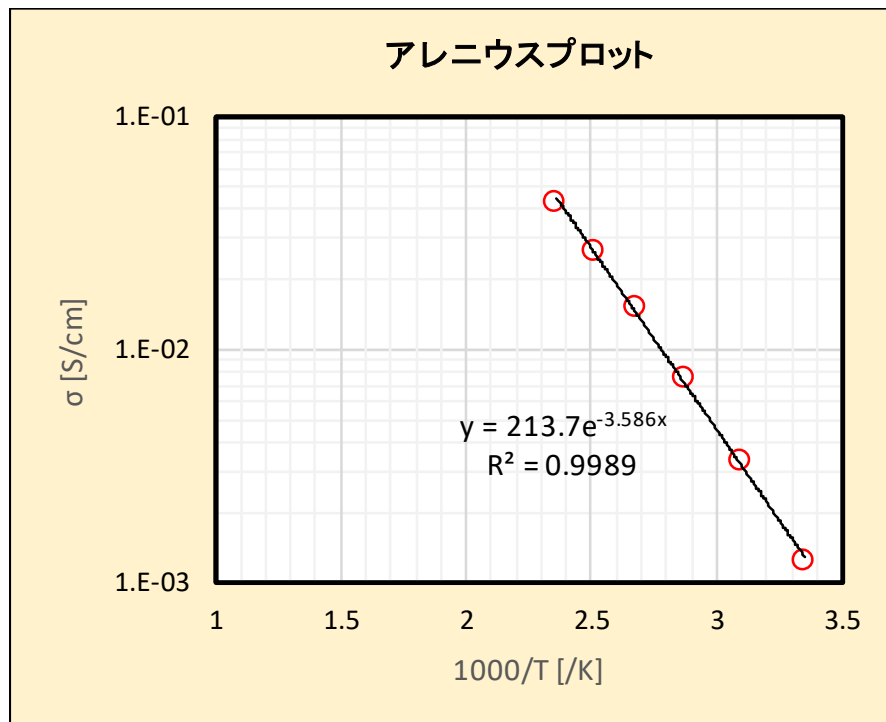
温度を変えて(室温~150℃)も100MHzまで正しく測定できている

○開発したインピーダンス測定システムを使用した実測例 (LLTO)

Keysight E4990A (100MHz → 100Hz) + Solartron1260 (10MHz → 10mHz), 10 points / decade

LLTO φ20mm x 2mmt, 東邦チタニウム社製 No.180322-1, φ4mm Au/Cr電極

25mV



〇まとめ

◆同軸ケーブルは？

- ・単なるシールド線ではない。高周波信号を伝達する伝送線路である。

◆なぜ高周波数計測が必要なのか？

- ・固体電解質が持つ容量成分がpFオーダーであるため

◆Solartron1260を使用し1MHzを超え、10MHzを達成（STEP1）

- ・同軸ケーブルシールドを使用して、電流リターン経路を確保すべし。
- ・測定治具内配線においても、電流リターン経路を確保すべし。

→ 世間で言われていた「1MHz」の壁は、1260のせいではない！

◆FRAと自動平衡ブリッジの回路構成

- ・偶然にも同軸ケーブルを4本使用するが、測定原理は似て異なるもの

◆Solartron1260にも対応し、E4990Aにて100MHzを達成（STEP2）

- ・両測定方式に適合する測定治具の開発は前例がない。

→ 開発にはとにかくやり続ける“しぶとさ”が肝要！？

◆開発した測定システムを使用した実測例（LLTO）

- ・温度を変えて(室温～150℃)も100MHzまで正しく測定できている
- ・同一周波数でのE4990Aと1260の測定値の一致度が高い



株式会社クオルテック（中島稔氏）との共同研究により結果得られたものです。

～共同研究メンバー～

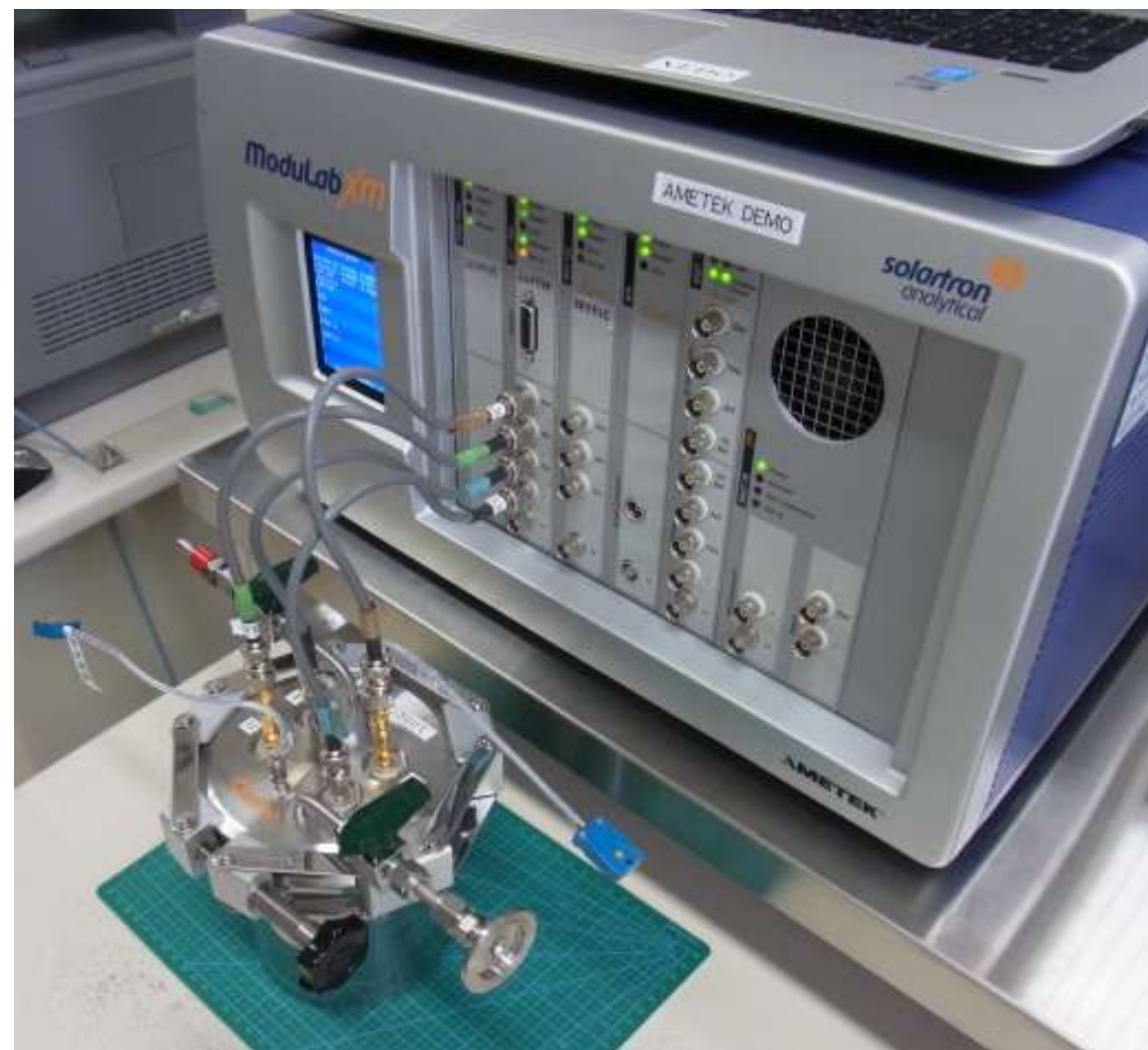
- ◆滋賀県工業技術総合センター
山本 典央
n-yamamoto@rit.shiga-irc.go.jp
平野 真
- ◆株式会社クオルテック
中島 稔

高周波数計測や測定治具等のご質問があれば、
お気軽にどうぞ！ by 山本

謝辞：本研究は、NEDOの委託事業および助成事業の結果得られたものです。

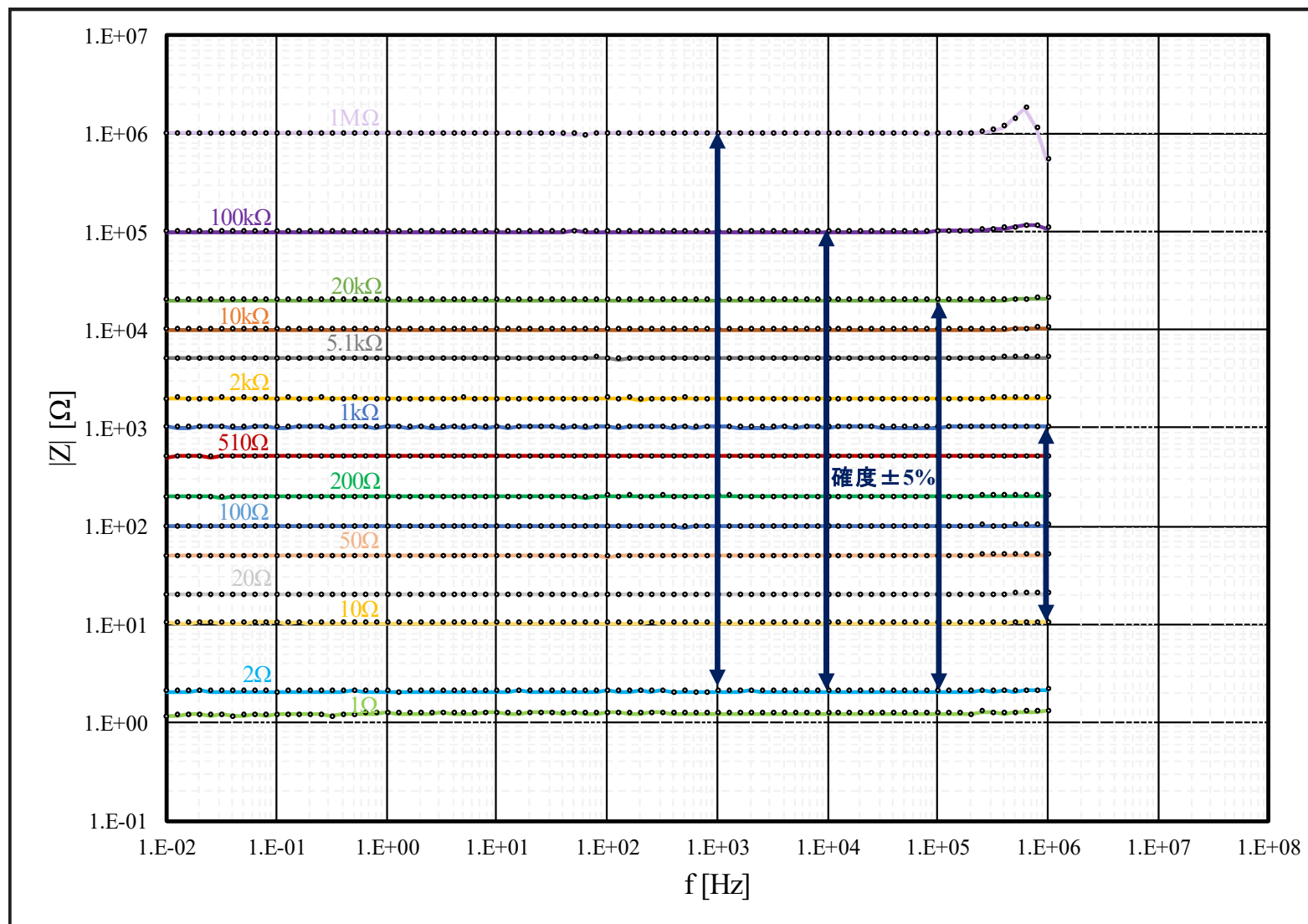
ご清聴、ありがとうございました

Solartron ModuLab XM MTS (10mHz → 1MHz)



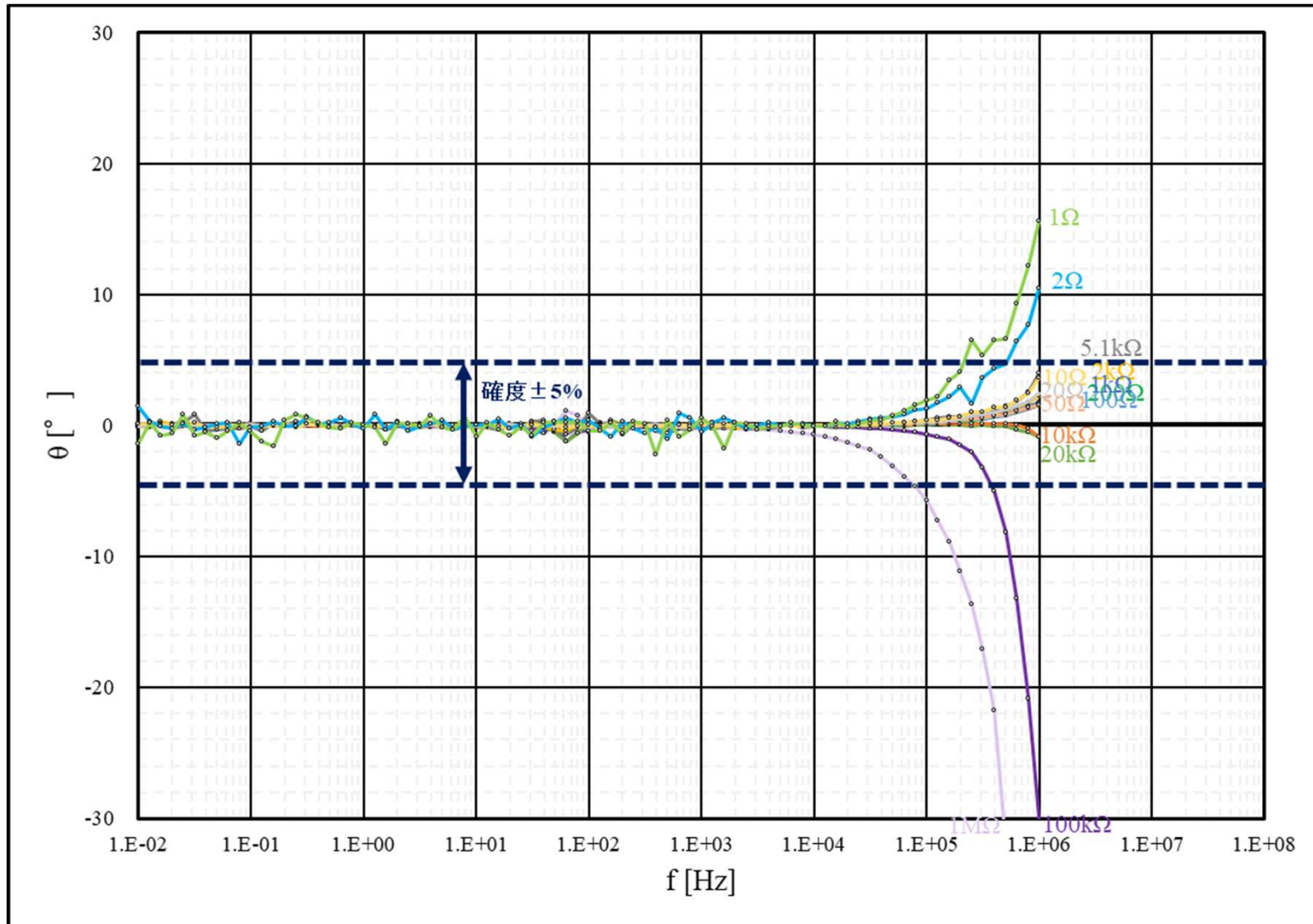
ModuLab XM MTS と測定治具 3 号機との接続

Solartron ModuLab XM MTS (10mHz → 1MHz)



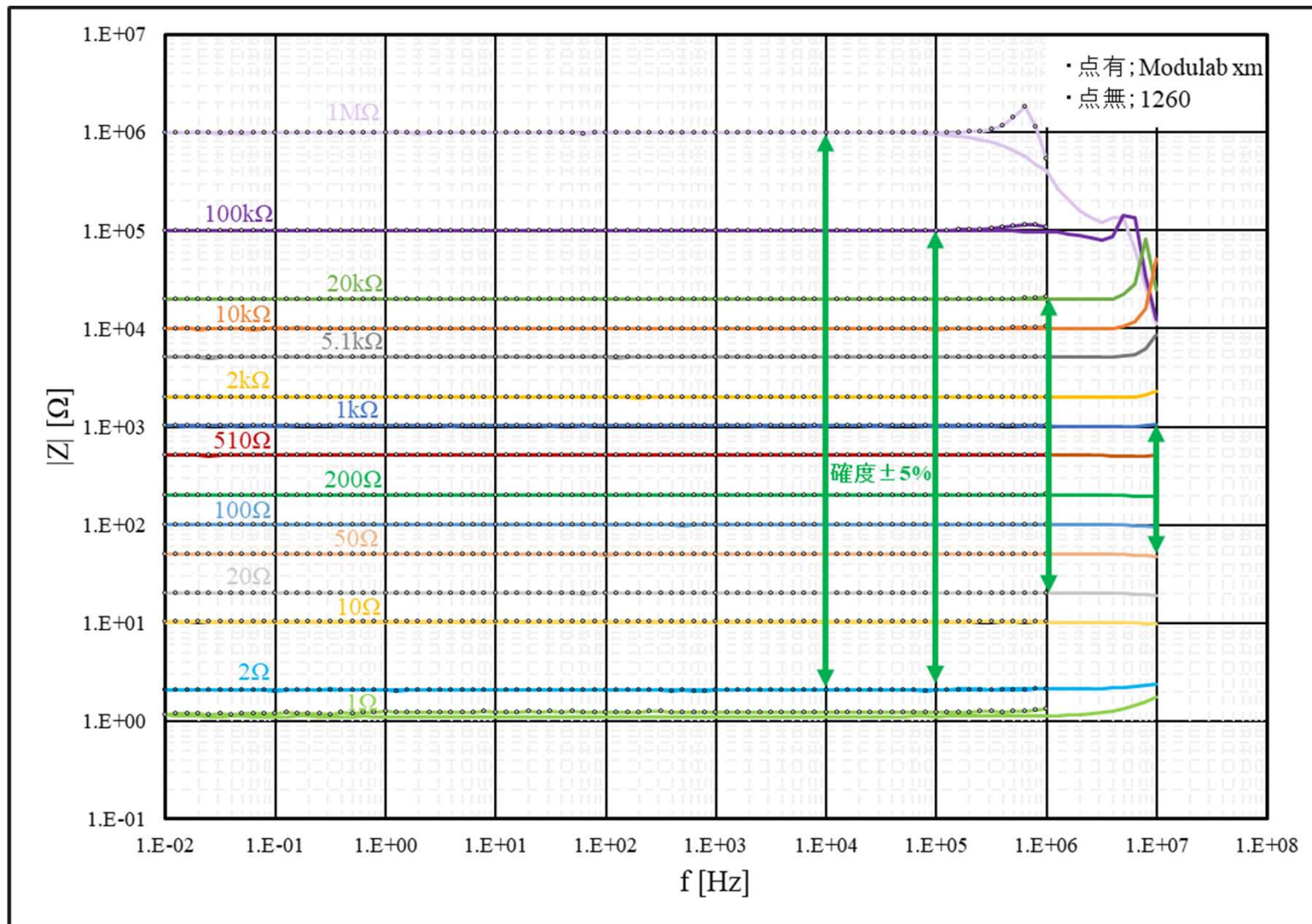
チップ抵抗による評価 (Bode線図 ; |Z| vs Freq.)

Solartron ModuLab XM MTS (10mHz → 1MHz)



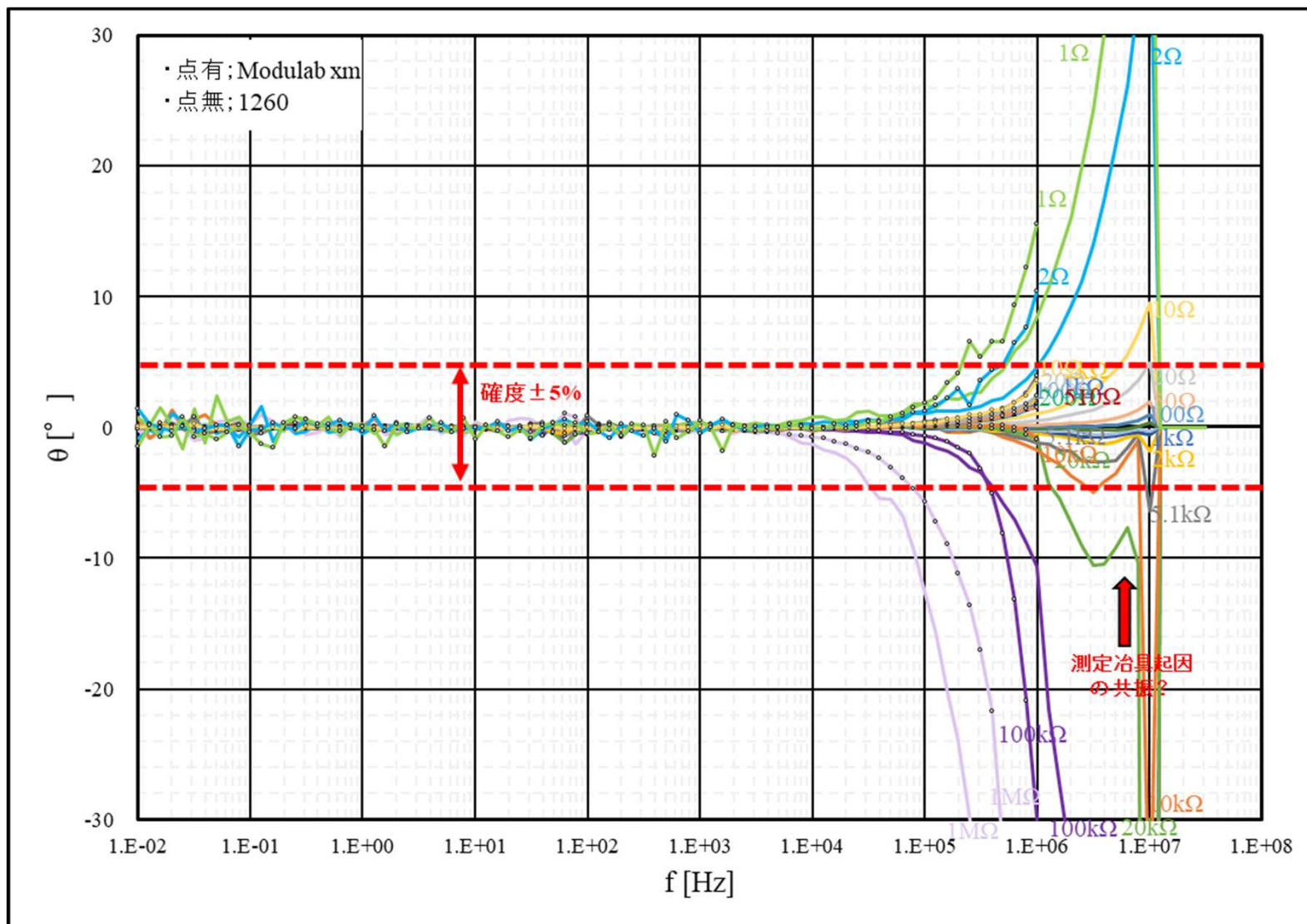
チップ抵抗による評価 (Bode線図 ; θ vs Freq.)

Solartron ModuLab XM MTS vs 1260 (10mHz → 1MHz) 測定治具3号機



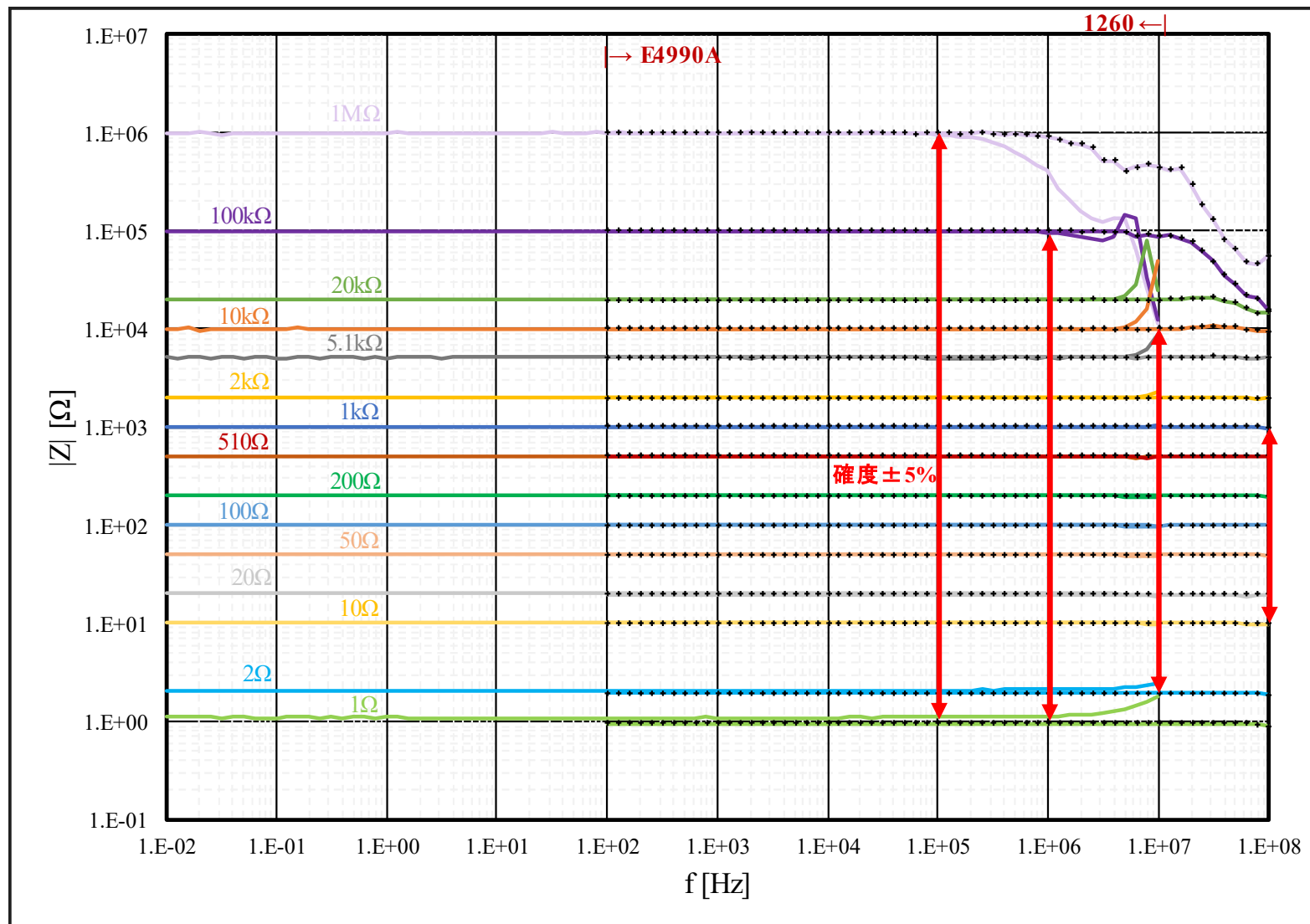
チップ抵抗による評価 (Bode線図 ; $|Z|$ vs Freq.)

Solartron ModuLab XM MTS vs 1260 (10mHz → 1MHz) 測定治具3号機



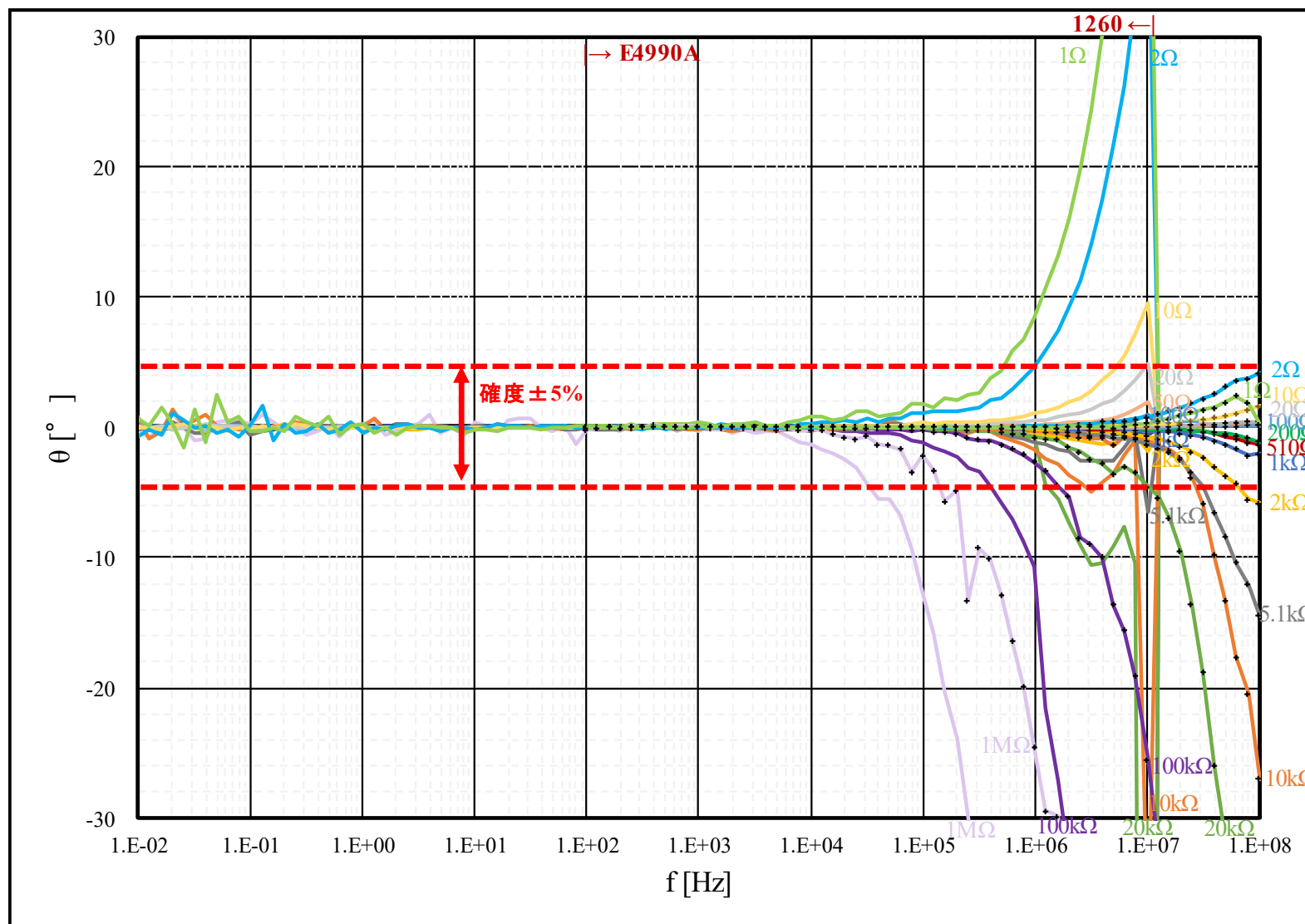
チップ抵抗による評価 (Bode線図 ; θ vs Freq.)

Keysight E4990A + Solartron 1260 (10mHz → 100MHz)



チップ抵抗による評価 (Bode線図 ; |Z| vs Freq.)

Keysight E4990A + Solartron 1260 (10mHz → 100MHz)



チップ抵抗による評価 (Bode線図 ; θ vs Freq.)