

【技術資料】 単結晶固体電解質のインピーダンス測定 ～「電極サイズ」がインピーダンス測定に及ぼす影響について～

滋賀県工業技術総合センター 電子システム係 山本典央
株式会社クオルテック 中島 稔



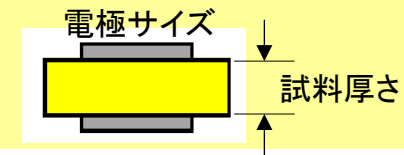
本実験結果の一部は、NEDOの委託事業および助成事業により得られたものです。

○背景

【固体電解質のインピーダンス測定に影響を及ぼす要因】

- 1) 測定器 低周波数用：Solartron 1260A、高周波数用：Keysight E4990A (or 4294A)
 ※測定したい周波数帯域（例：10mHz～100MHz）を網羅、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大きく左右する（= E4990A & 4294A）
- 2) 同軸ケーブルアセンブリ（ケーブル両端は同軸コネクタ仕様） ケーブルは短く！（1mでも長すぎる！！）
 ※恒温槽・電気炉などを使用する際は注意が必要！
- 3) 測定条件 掃引速度は遅く（高精度測定）、測定点毎に積算（平均化）、適切な電圧・電流レンジの選択
 ※測定時間と測定精度はトレードオフの関係
- 4) 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
 ※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。

- 5) 電極付き試料 高伝導材料では、「より厚い試料 & より小さな電極」



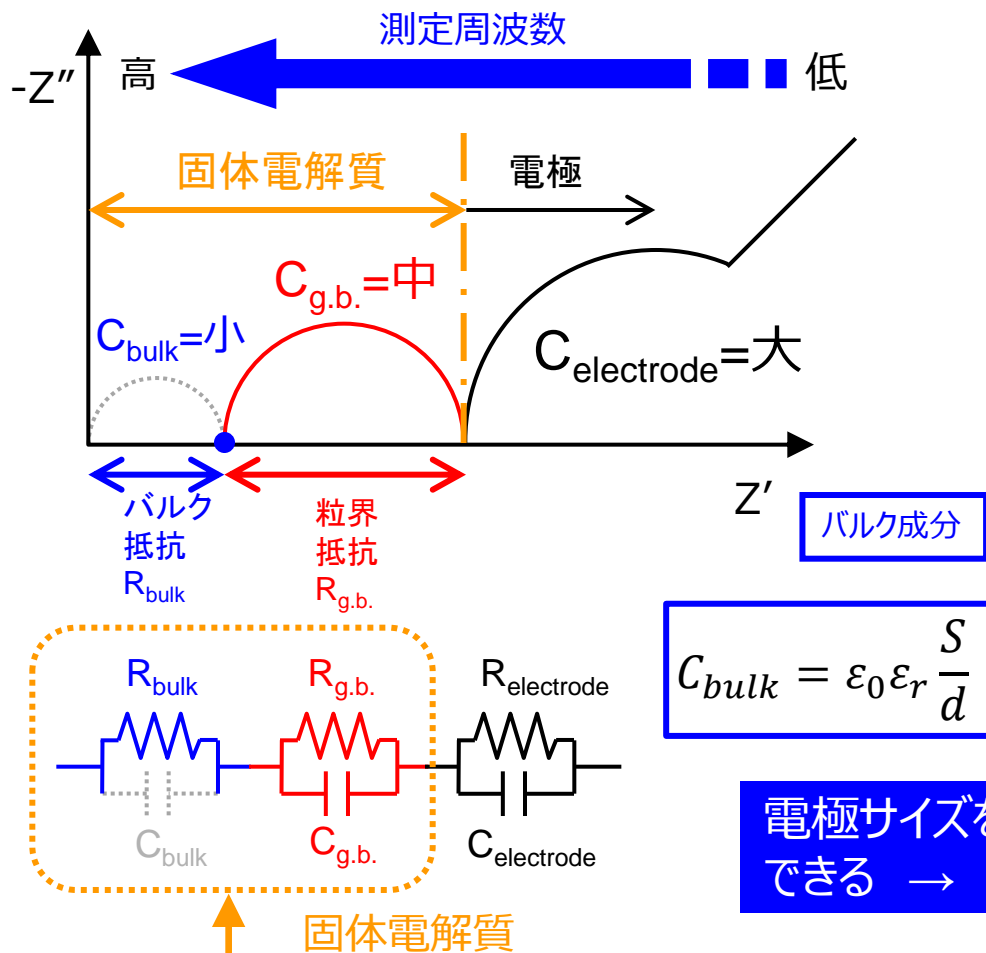
- ◆実際に見聞きする測定現場では、インピーダンス測定のことを考慮して「電極サイズ」が選ばれていない！（例：「試料をプレスするダイの直径が10mmだから、電極も10mmにしている。」などの理由…）

【本実験の目的】

一旦基本に立ち帰り、「電極サイズ」がインピーダンス測定に及ぼす影響を調べる。

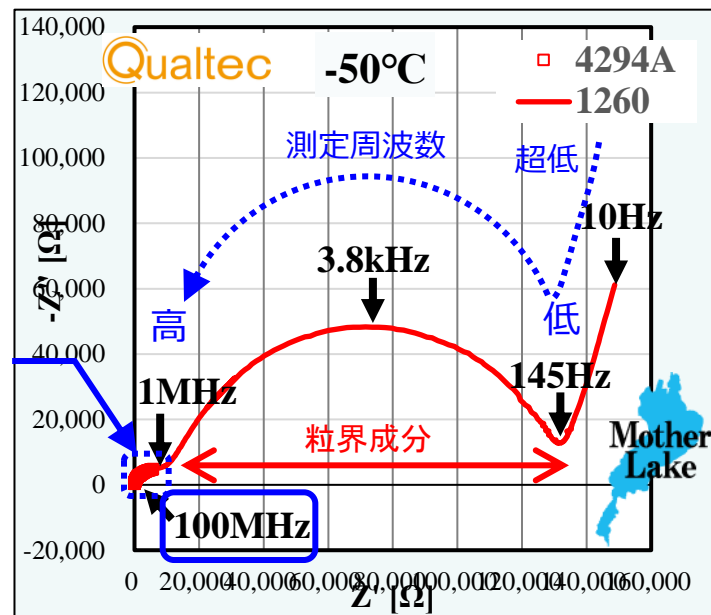
○「より厚い試料&より小さな電極に」する理由

■バルク（粒内）成分と粒界（界面）成分とを分離するため



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



電極サイズを小さく、試料を厚くすれば、 C_{bulk} は小さくできる → $C_{g.b.}$ との差を大きくすることができる。

C_{bulk} と $C_{g.b.}$ の差が2桁以上あれば、バルク成分と粒界成分の見分けがつく。

粒界成分 $C_{g.b.}$ は制御できない（試料の出来上がり具合に依存）



○実験方法

■実験に使用する試料の選定

試料は粒界成分が無い単結晶固体電解質を選択



酸化物系単結晶固体電解質 1mmt (左)・3mmt (右)

材料に関する開示情報：酸化物系 & 立方晶

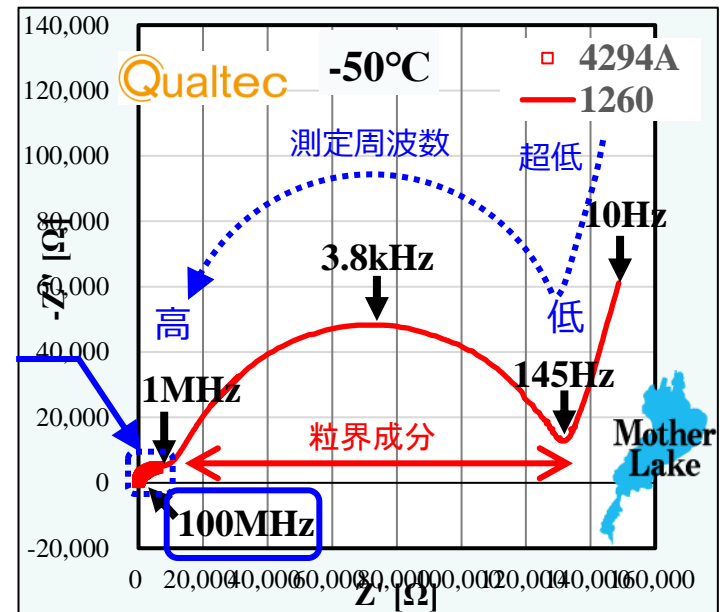
材料供給元からの要望により、本材料の製法や組成の情報は開示できません。

バルク成分

粒界が無ければ、電極サイズや試料の厚みのバルク成分への影響が分かりやすい！

粒界が無ければバルク成分の半円弧がしっかり見える！

多結晶材料ではバルク成分と粒界成分が重なる。



○実験方法

■実験に使用する試料について

X線回折による結晶性の確認

X線回折装置：Bruker社 D8 DISCOVER

- ・管電圧：40kV ・管電流：40mA ・2次元検出器：VANTEC-500
- ・X線入射角度：15°

酸化物系固体電解質単結晶
(立方晶)

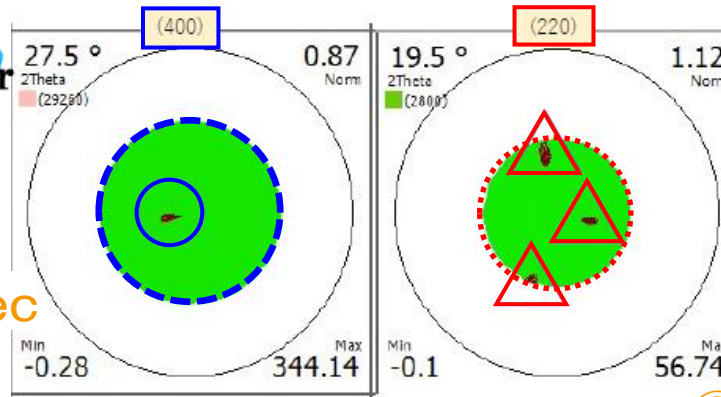


Mother Lake

Qualtec

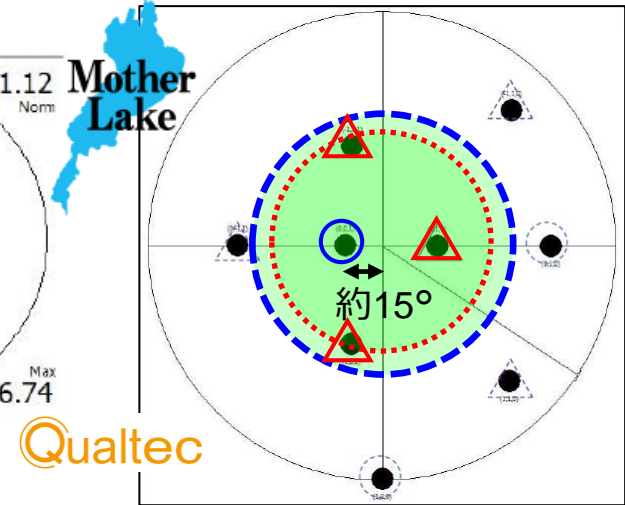
面方位は決めずに切断
Φ20mm×3mmt
<注>1mmtも同じ

《X線回折；極点図》



Bruker製X線回折装置
@滋賀県工業技術総合センター
(測定者：田中喜樹)

《極点図シミュレーション》



Qualtec

@Bruker

- ・(400)と(220)反射がスポットで出現。
- ・単結晶と呼んで差し支えない。(格子定数の場所によるバラツキは否定できない)
- ・切り出し面<極点図中心>と(100)面とは約15°のズレ

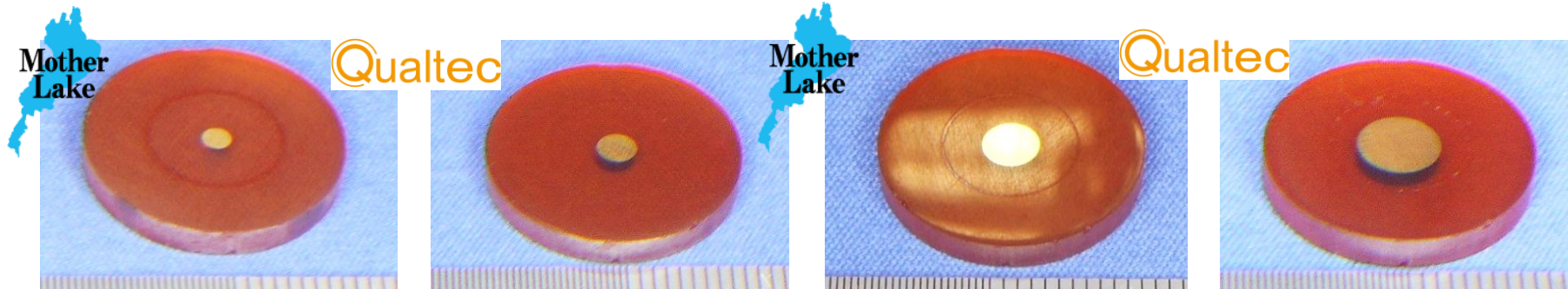
○実験方法

■ 固体電解質に形成した電極

試料直径：20mm 厚さ：1mm, 3mm

両面 Au：400nm（下地 Cr：20nm）

抵抗加熱方式真空蒸着装置：サンヨー電子（株）SVC-700TMSG / 7PS80

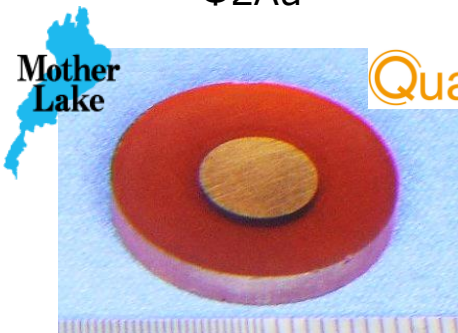


Φ2Au

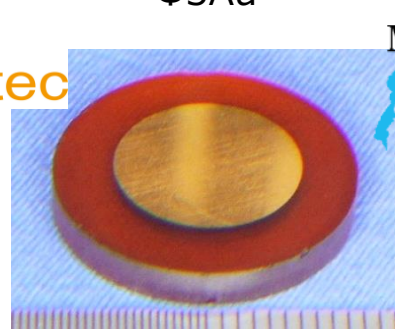
Φ3Au

Φ4Au

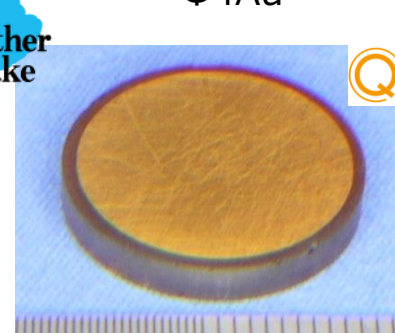
Φ6Au



Φ8Au



Φ12Au



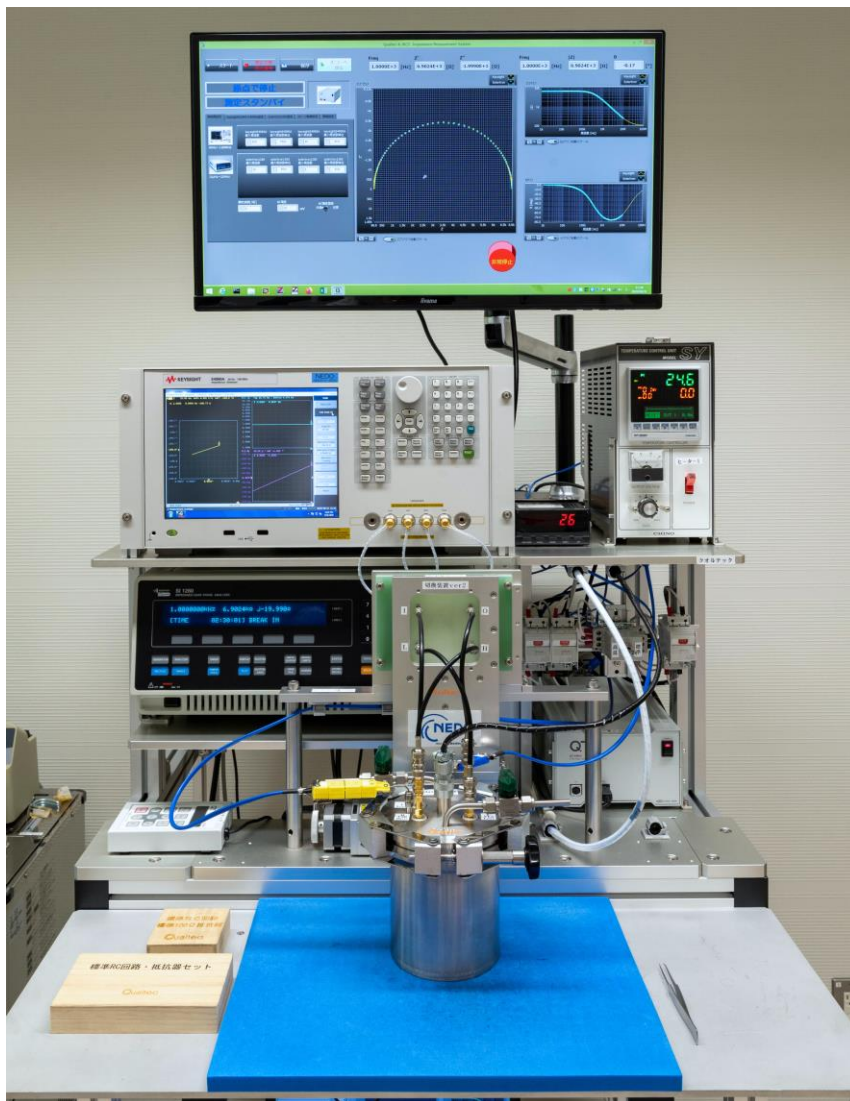
Φ18Au

※写真は3mmの試料
 ※1mmも同様に電極を形成

※金電極Φ2mmの場合、Φ2Auと表記する。

○実験方法

■測定装置および測定条件



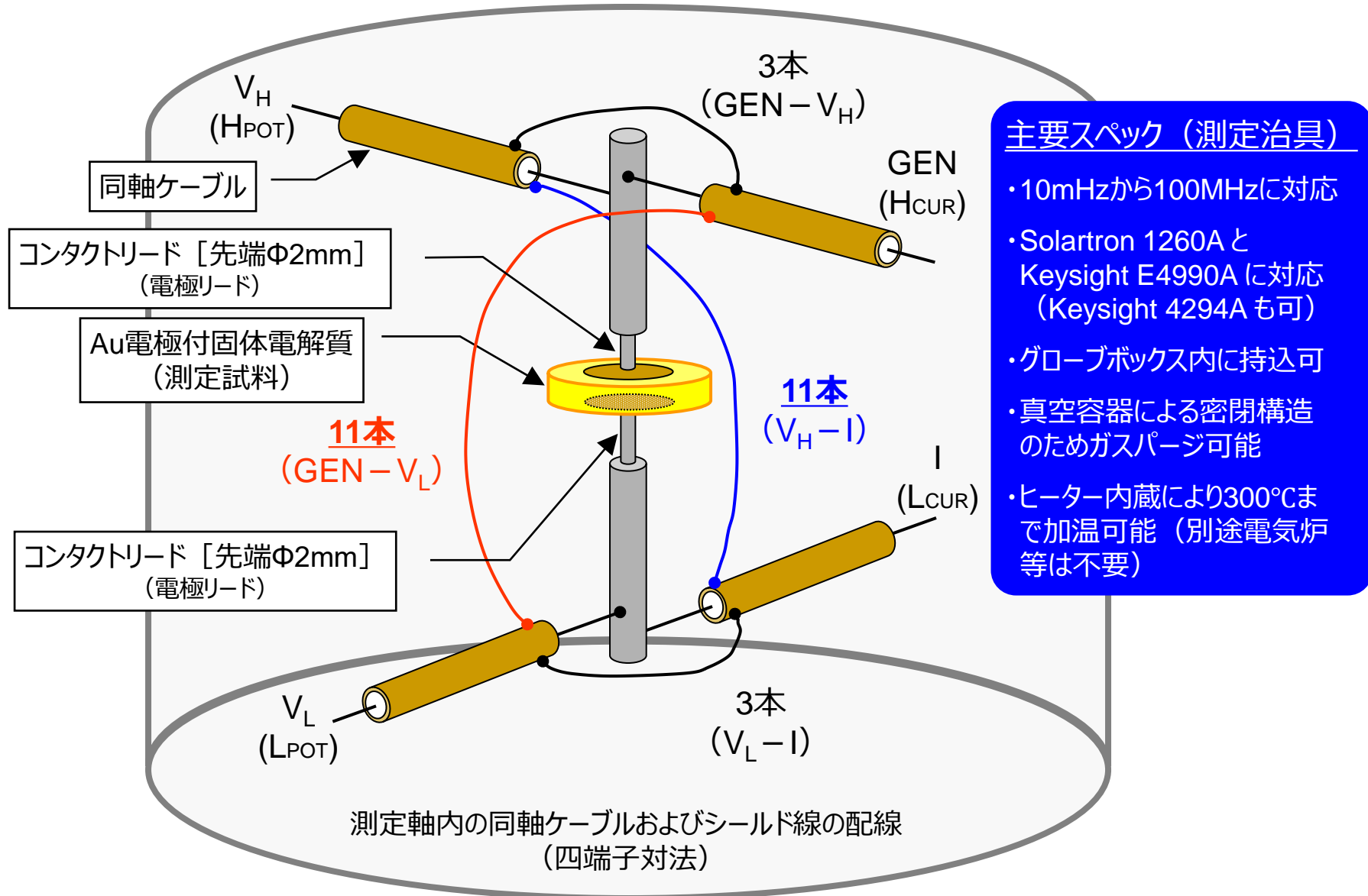
特許第6675679号

- インピーダンスアナライザ
 - ・Keysight E4990A
- 測定治具
 - ・四端子対方式
- 測定条件
 - ・測定周波数範囲：100MHz → 100Hz
 - ・掃引方法：Log掃引，DOWN掃引
 - ・測定点数：30点/decade
 - ・印加交流電圧：25mV
 - ・測定温度：25℃

固体電解質向けインピーダンス測定システム

○実験方法

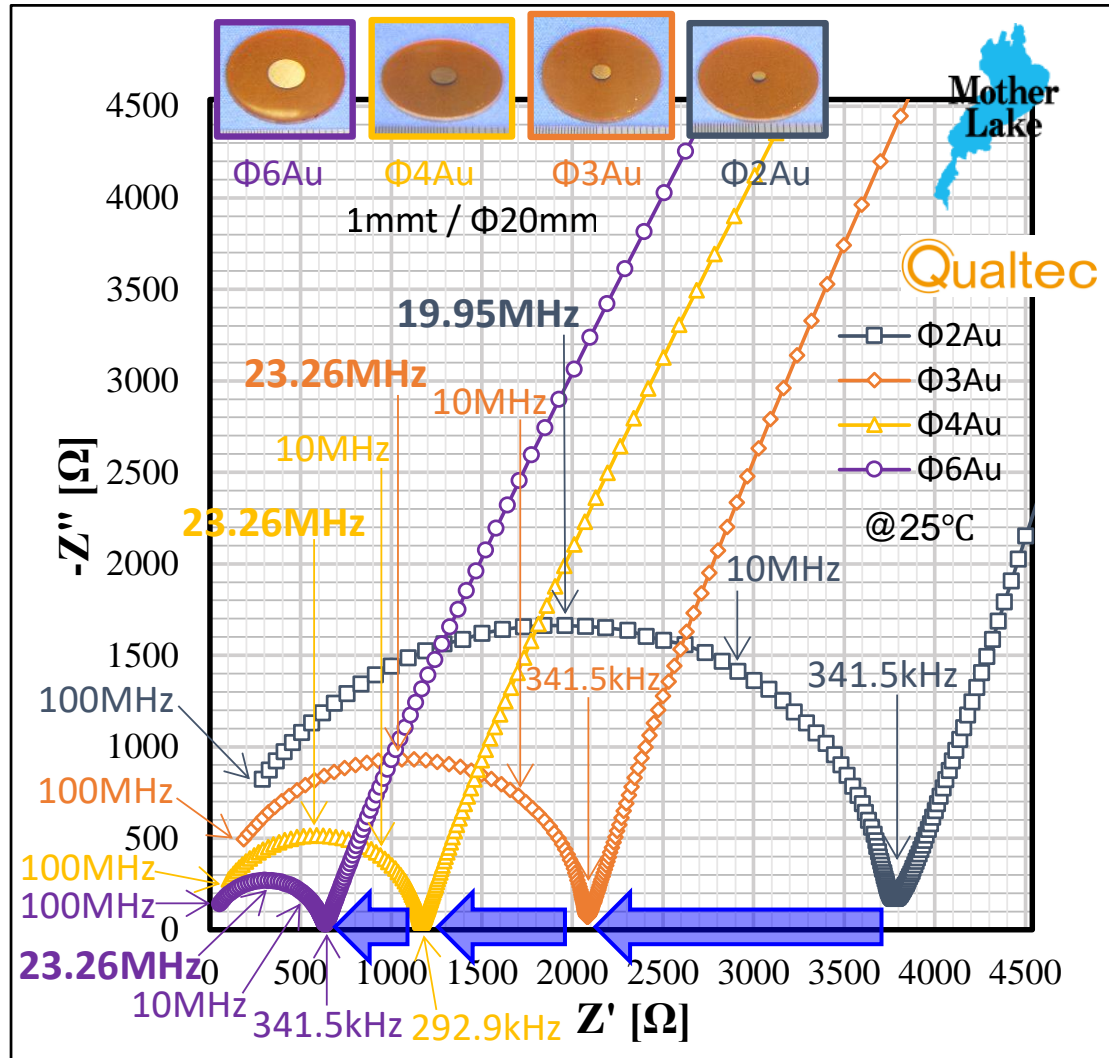
■測定治具の内部配線



主要スペック (測定治具)

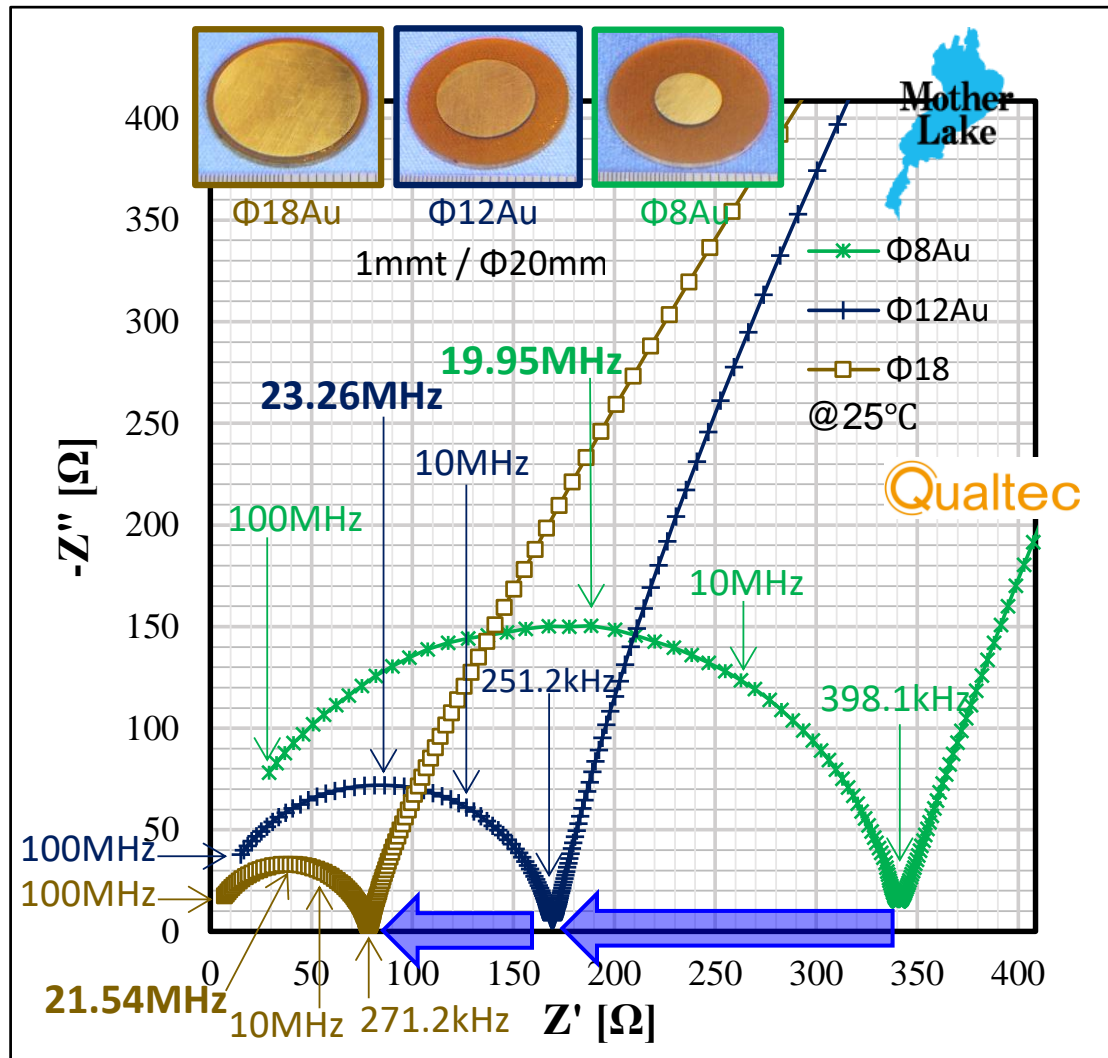
- ・10mHzから100MHzに対応
- ・Solartron 1260AとKeysight E4990Aに対応 (Keysight 4294Aも可)
- ・グローブボックス内に持込可
- ・真空容器による密閉構造のためガスパーズ可能
- ・ヒーター内蔵により300℃まで加温可能 (別途電気炉等は不要)

○測定結果

■インピーダンス測定結果 (1mmt) $\Phi 2\text{Au}$, $\Phi 3\text{Au}$, $\Phi 4\text{Au}$, $\Phi 6\text{Au}$ 

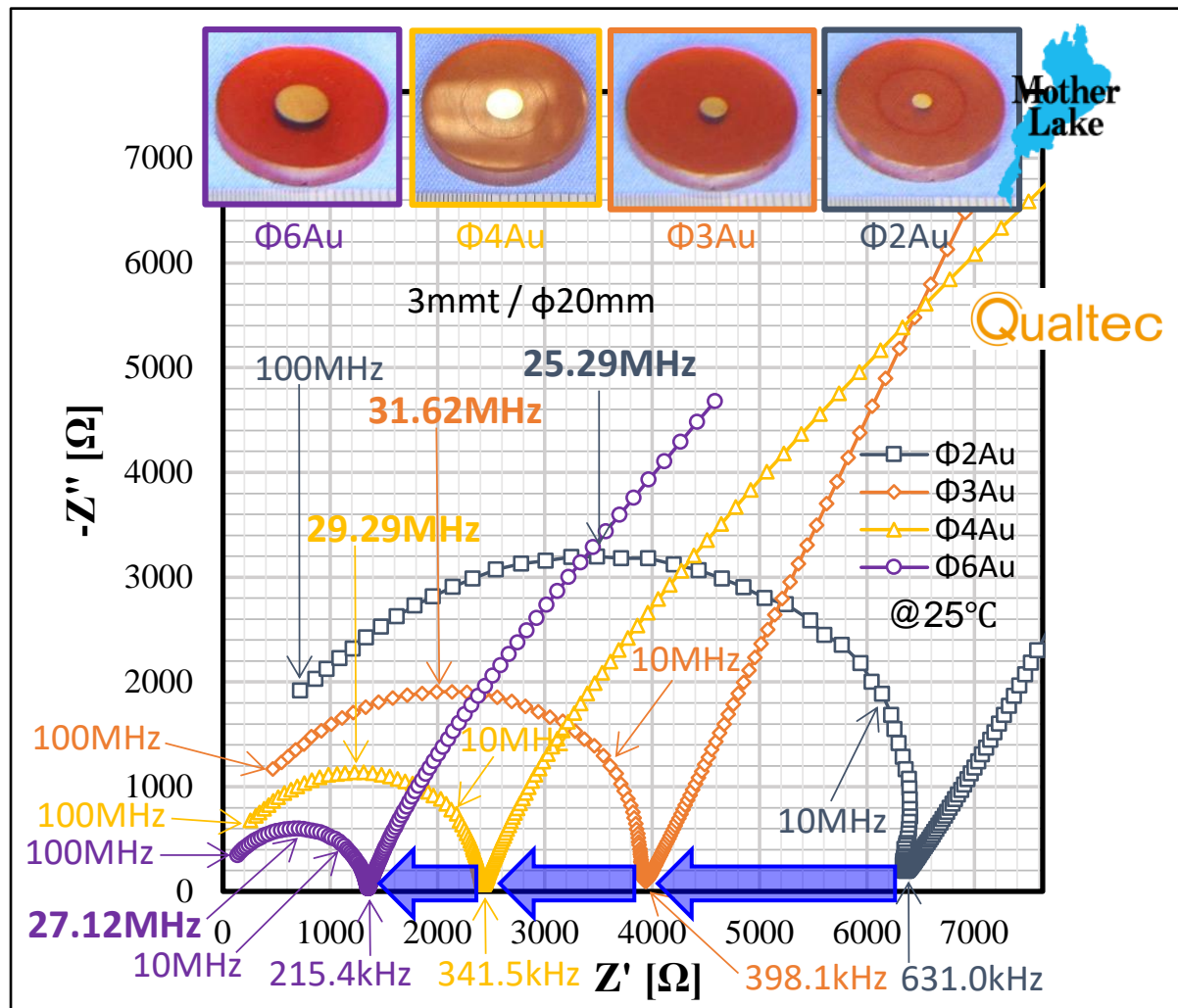
電極サイズを小さくするにしたがって、バルク抵抗の値が小さくなる

○測定結果

■インピーダンス測定結果 (1mmt) $\Phi 8\text{Au}$, $\Phi 12\text{Au}$, $\Phi 18\text{Au}$ 

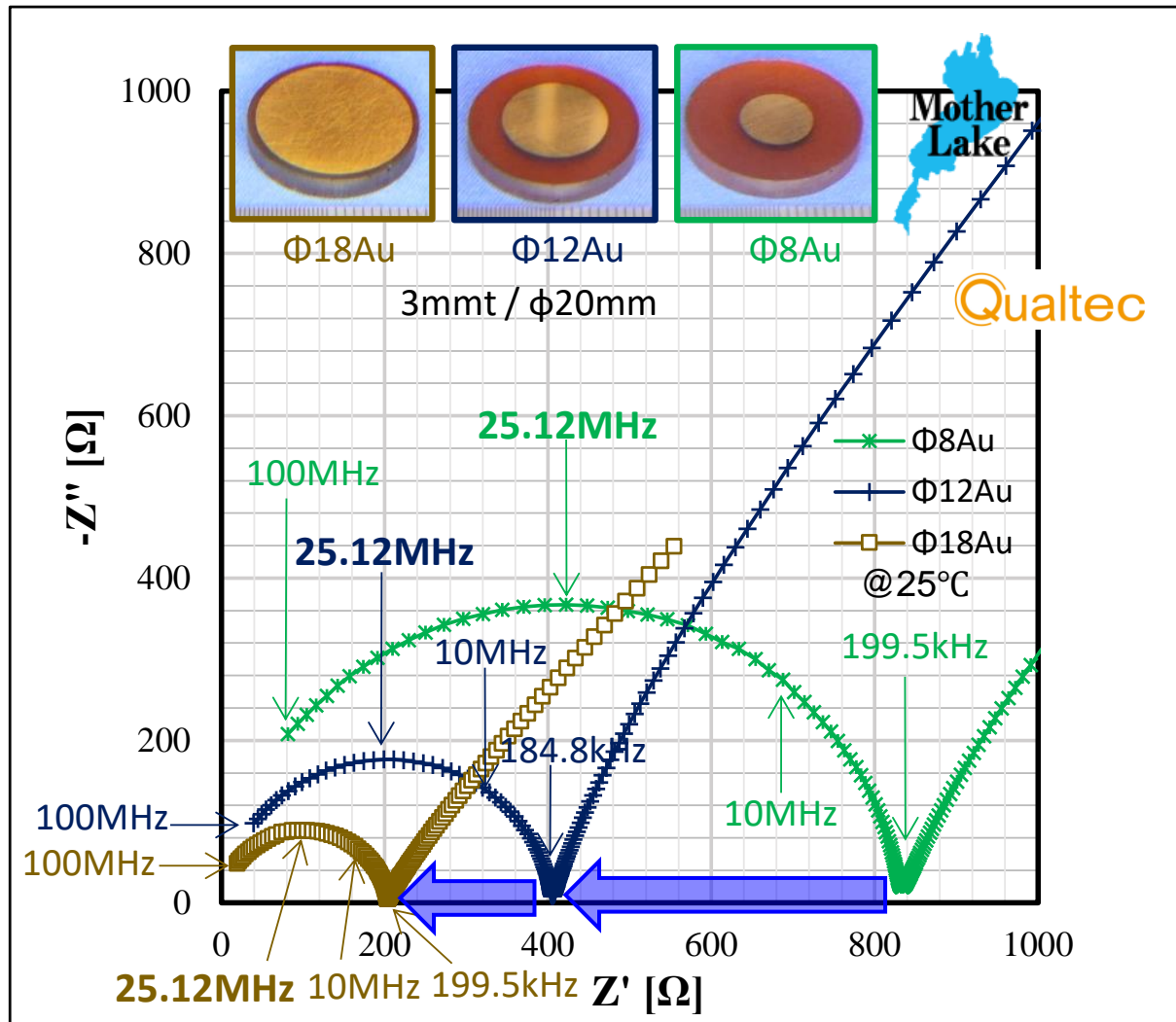
電極サイズを小さくするにしたがって、バルク抵抗の値が小さくなる

○測定結果

■インピーダンス測定結果 (3mmt) $\Phi 2Au$, $\Phi 3Au$, $\Phi 4Au$, $\Phi 6Au$ 

電極サイズを小さくするにしたがって、バルク抵抗の値が小さくなる

○測定結果

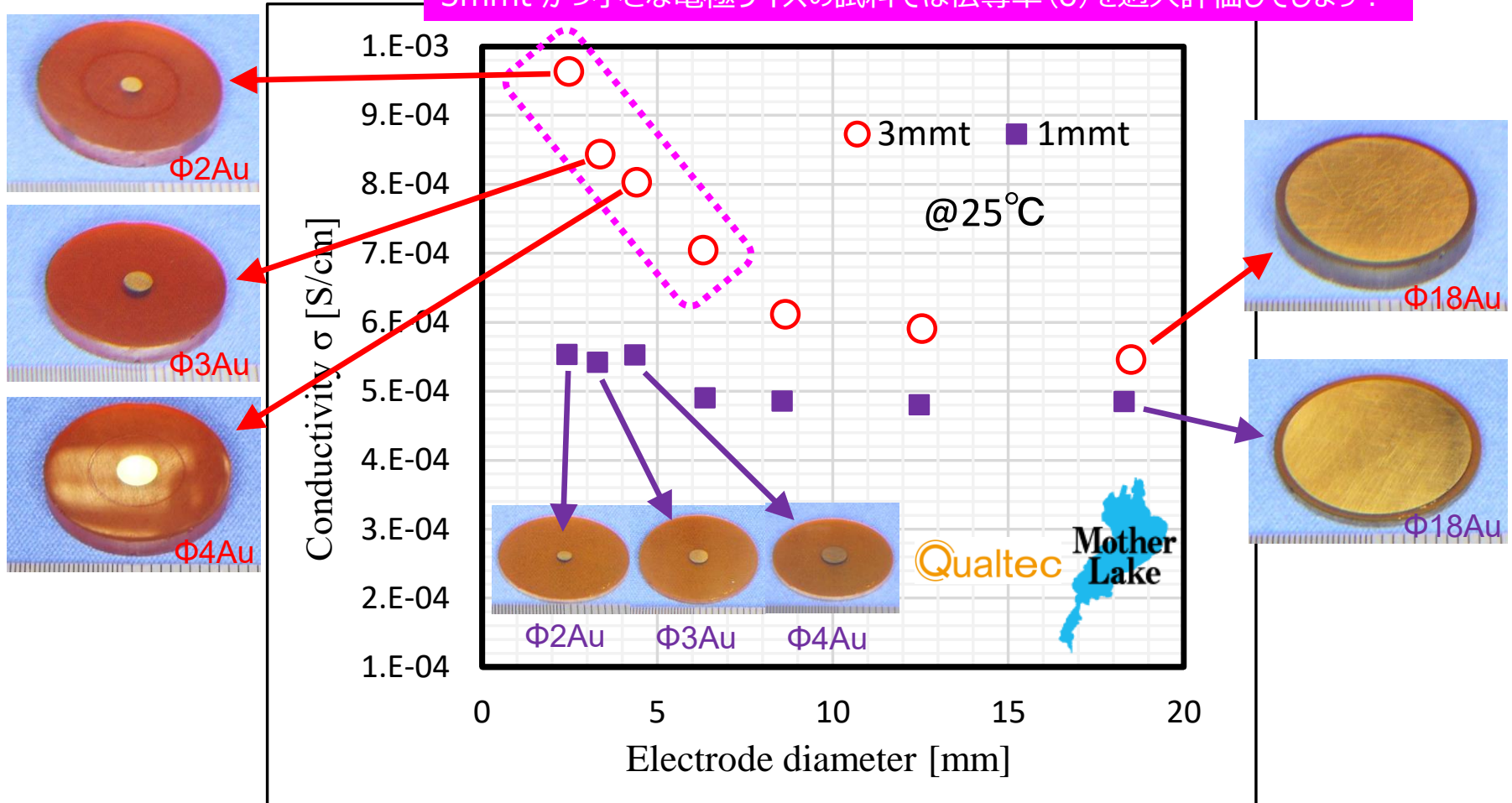
■インピーダンス測定結果 (3mmt) $\Phi 8\text{Au}$, $\Phi 12\text{Au}$, $\Phi 18\text{Au}$ 

電極サイズを小さくするにしたがって、バルク抵抗の値が小さくなる

○測定結果

■伝導度 (1mmt, 3mmt) $\Phi 2\text{Au}$, $\Phi 3\text{Au}$, $\Phi 4\text{Au}$, $\Phi 6\text{Au}$, $\Phi 8\text{Au}$, $\Phi 12\text{Au}$, $\Phi 18\text{Au}$
試料直径 $\Phi 20\text{mm}$

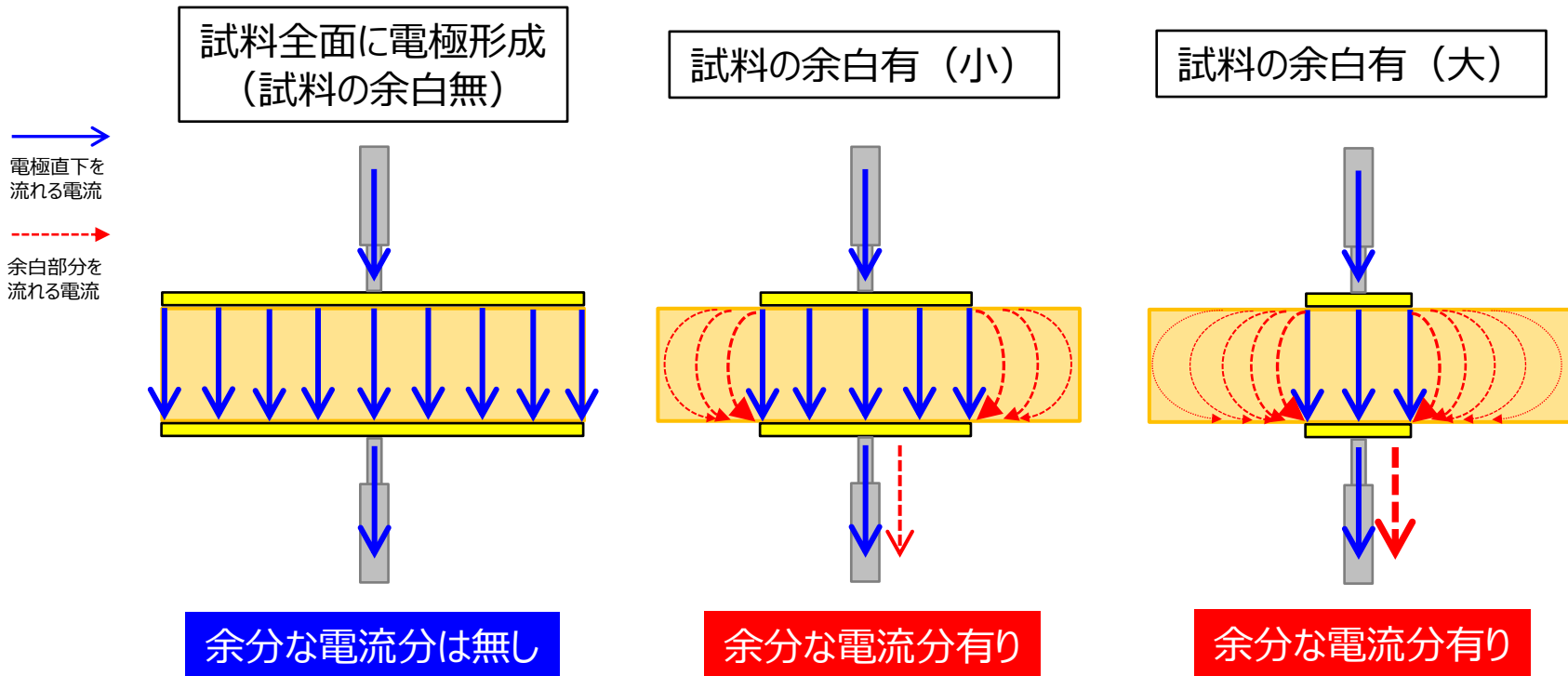
3mmt かつ小さな電極サイズの試料では伝導率 (σ) を過大評価してしまう！



1mmt の試料では電極サイズの伝導率 (σ) への影響は小さい。

○考察 1

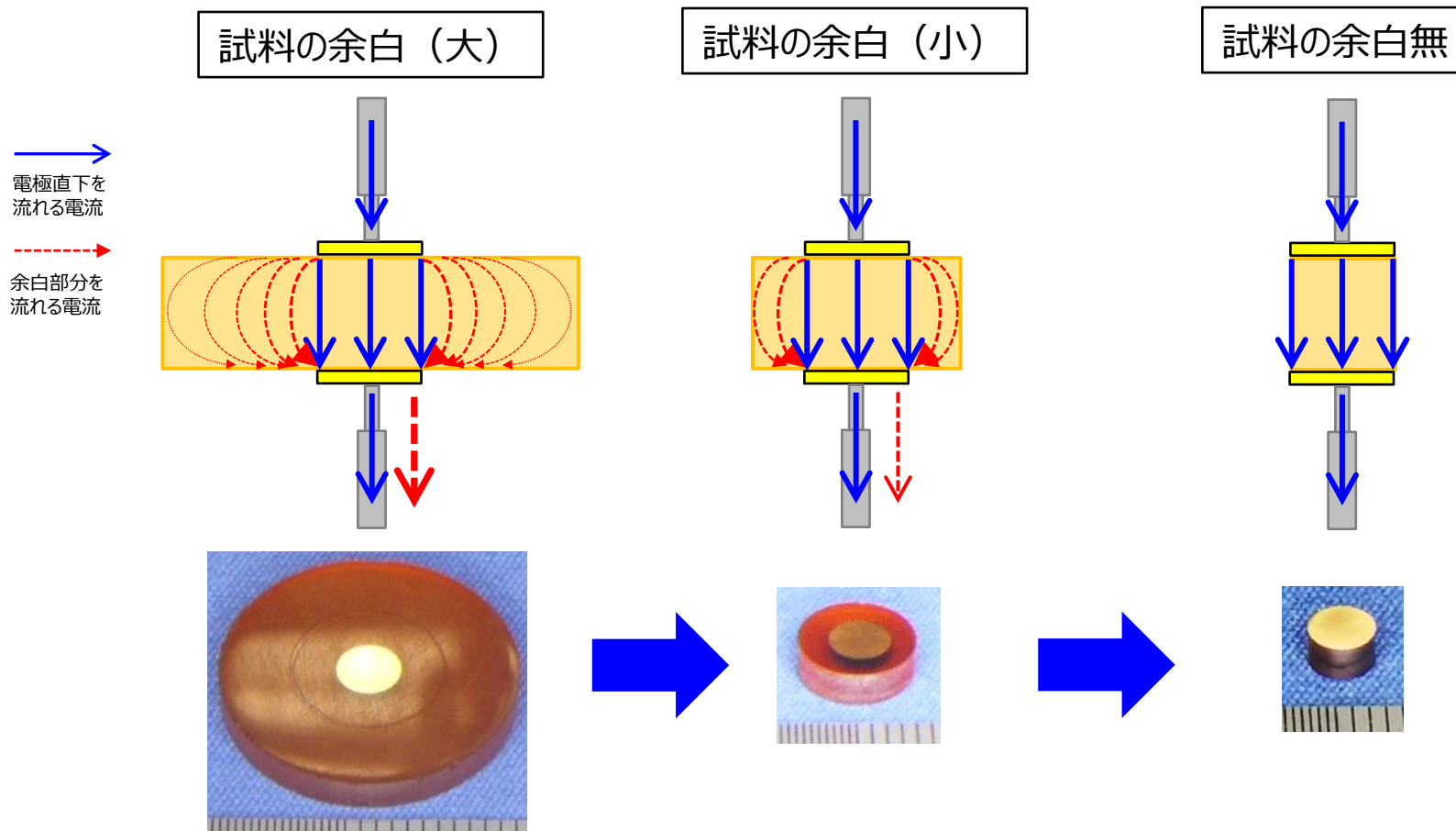
■ 電極サイズの違いによるバルク抵抗測定への影響



電極から試料がはみ出している場合、余分な電流分も測定されるため、バルク抵抗が過小評価となる！
 → 伝導率 (σ) を算出すると、過大評価になってしまう！！

○考察 1

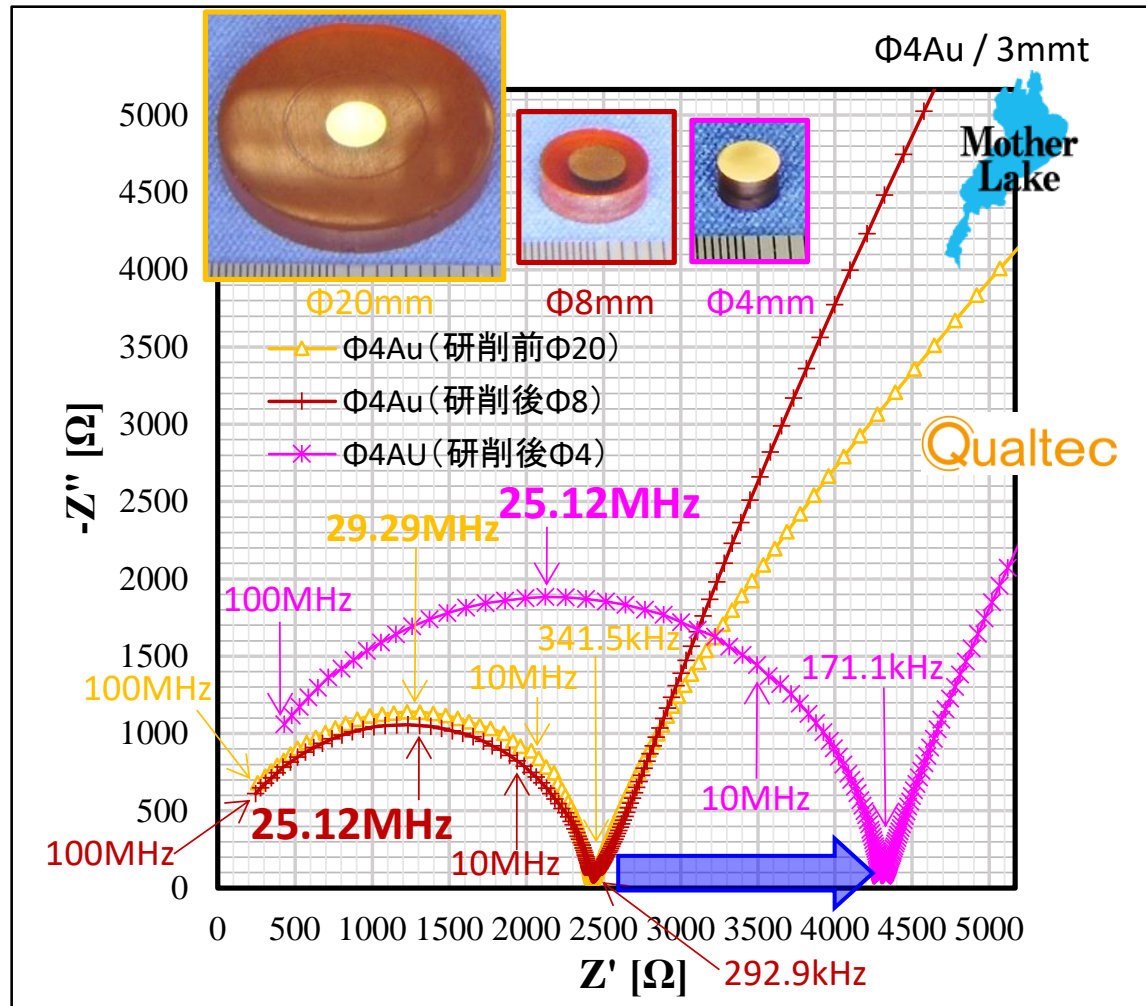
■ 試料の余白の違いによるバルク抵抗測定



(Φ4Au / Φ20mm / 3mmt) → (Φ4Au / Φ8mm / 3mmt) → (Φ4Au / Φ4mm / 3mmt)

○考察 1

■ インピーダンス測定結果 (Φ4Au / 3mmt) 試料外径 Φ20mm → Φ8mm → Φ4mm (研削)



$$\sigma = \frac{d}{R_{bulk} \times S}$$

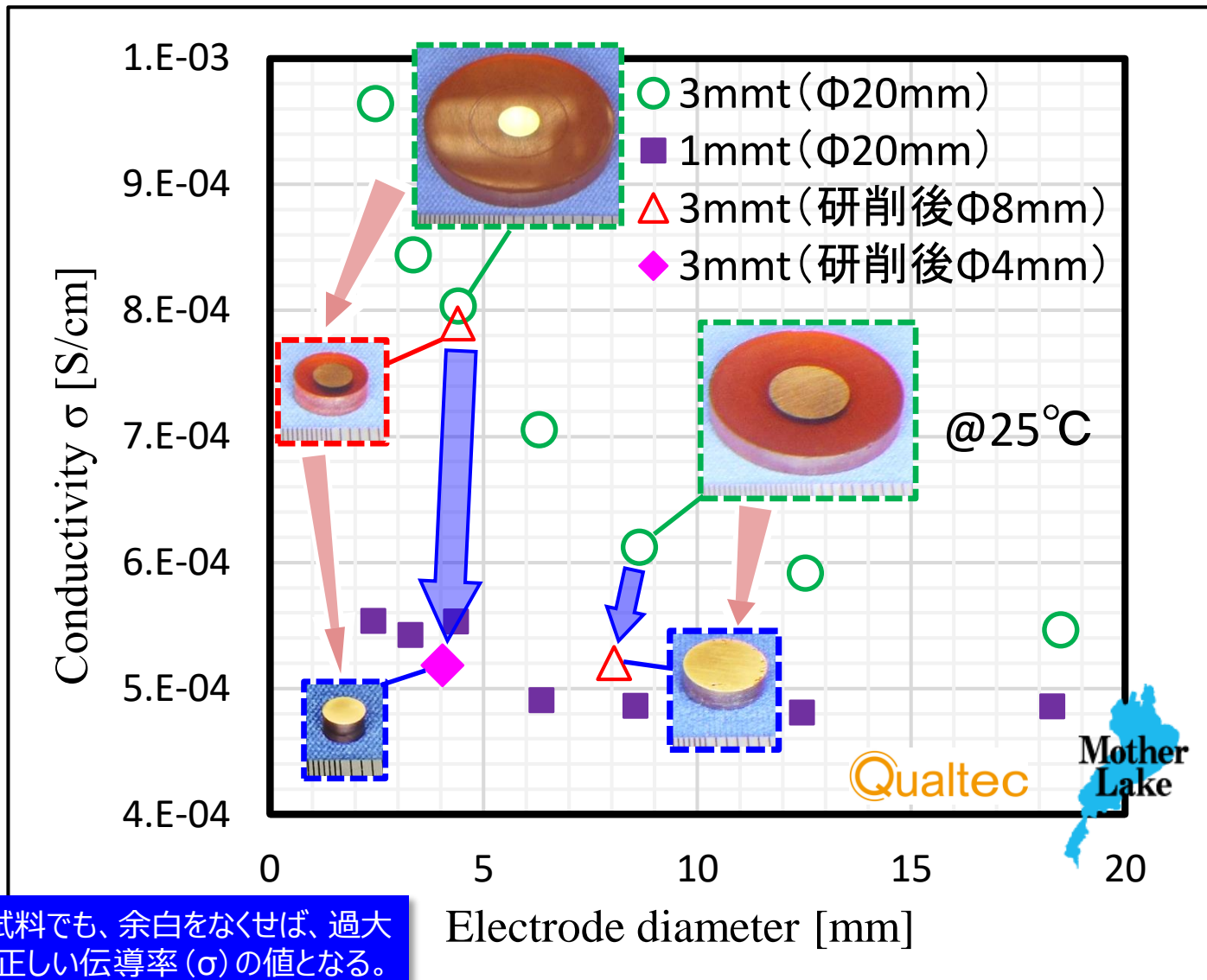
↓ 小

↓ 大

- ・余白小では、バルク抵抗値の変化はなく、半楕円弧の形状が変化した。
- ・余白無では、バルク抵抗値が大きくなった（約1.8倍）。

○考察 1

■ 試料研削前後での伝導率の変化 (3mmt) $\Phi 4\text{Au}$ (研削前後), $\Phi 8\text{Au}$ (研削前後)

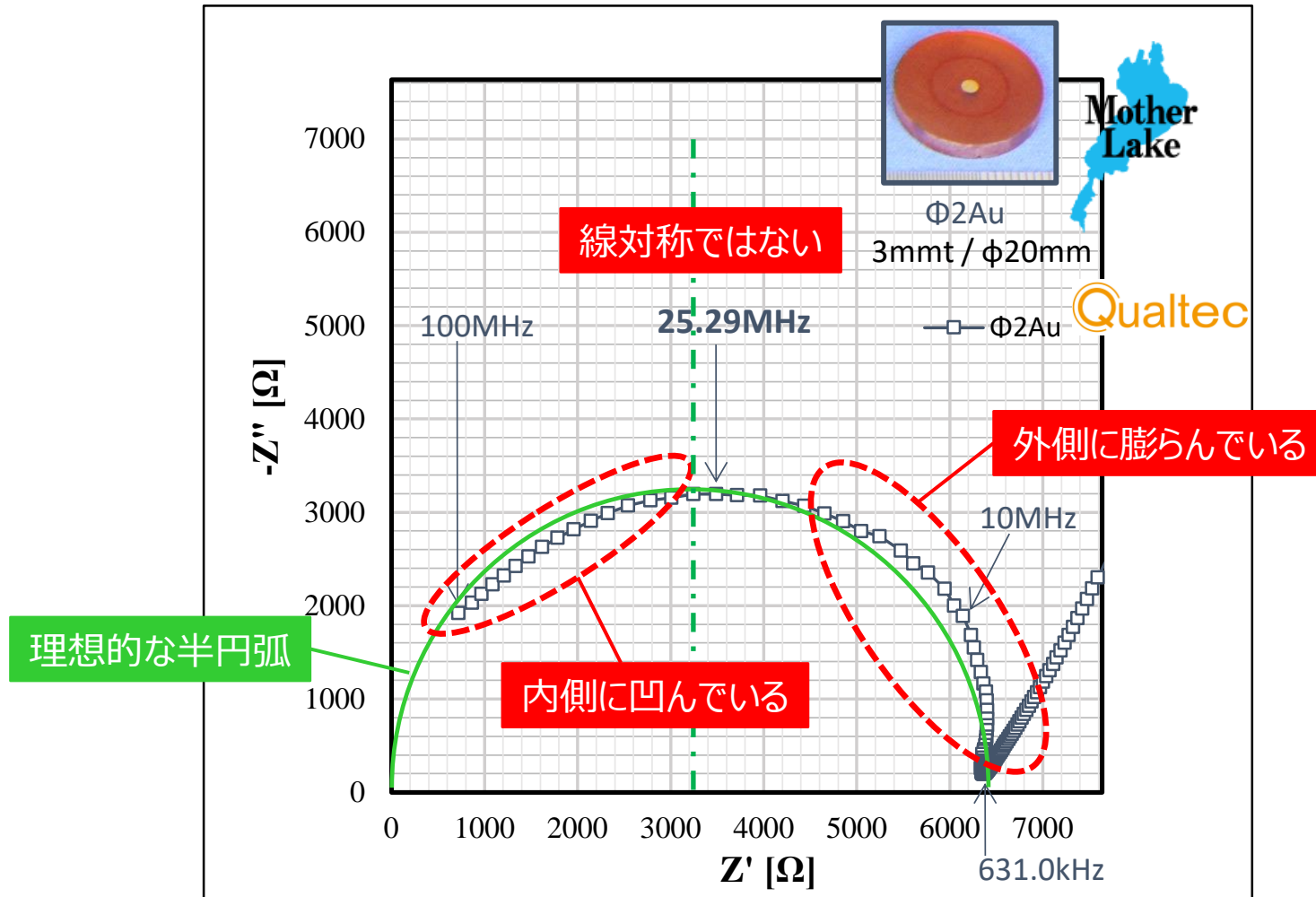


3mmt の試料でも、余白をなくせば、過大評価のない正しい伝導率 (σ) の値となる。

Electrode diameter [mm]

○考察2

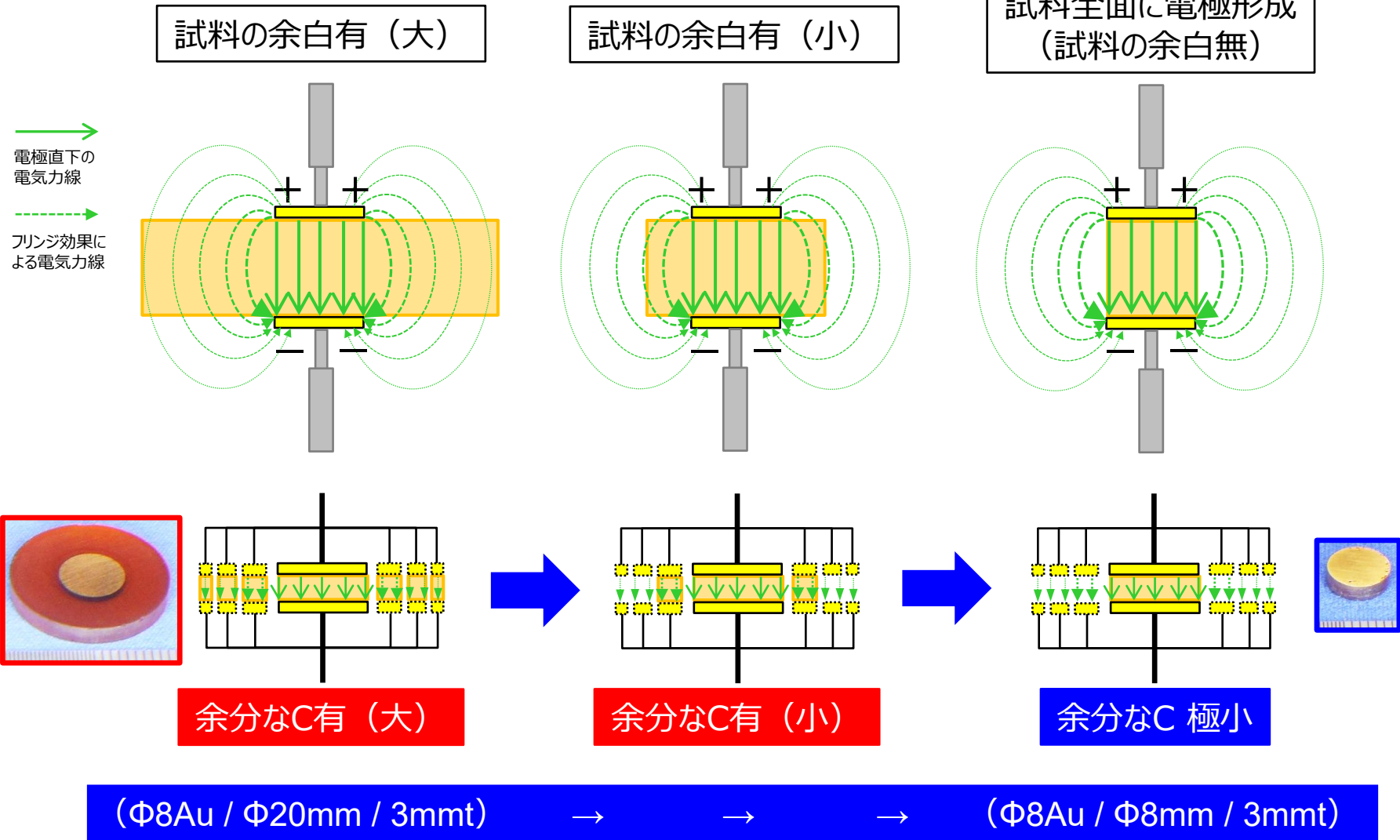
■理想的な半円弧からのズレ



試料の余白は、半楕円弧の形状に影響を及ぼすのでは？

○考察2

■電極サイズの違いによるバルク容量（誘電率）測定への影響



○考察2

■コンデンサと抵抗の並列回路のインピーダンスシミュレーションによる考察

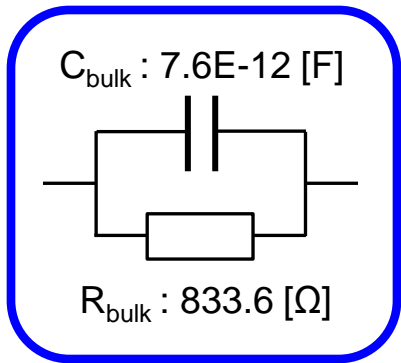
一般的によく用いられる方法・・・

頂点周波数 f_c とバルク抵抗値から
バルク容量値（暫定値）を算出

$$2\pi f_c \times R_{bulk} \times C_{bulk} = 1$$

$$R_{bulk} = 833.6 [\Omega] \quad f_c = 25.12\text{MHz}$$

$$C_{bulk} = 7.6\text{E-}12 [\text{F}]$$

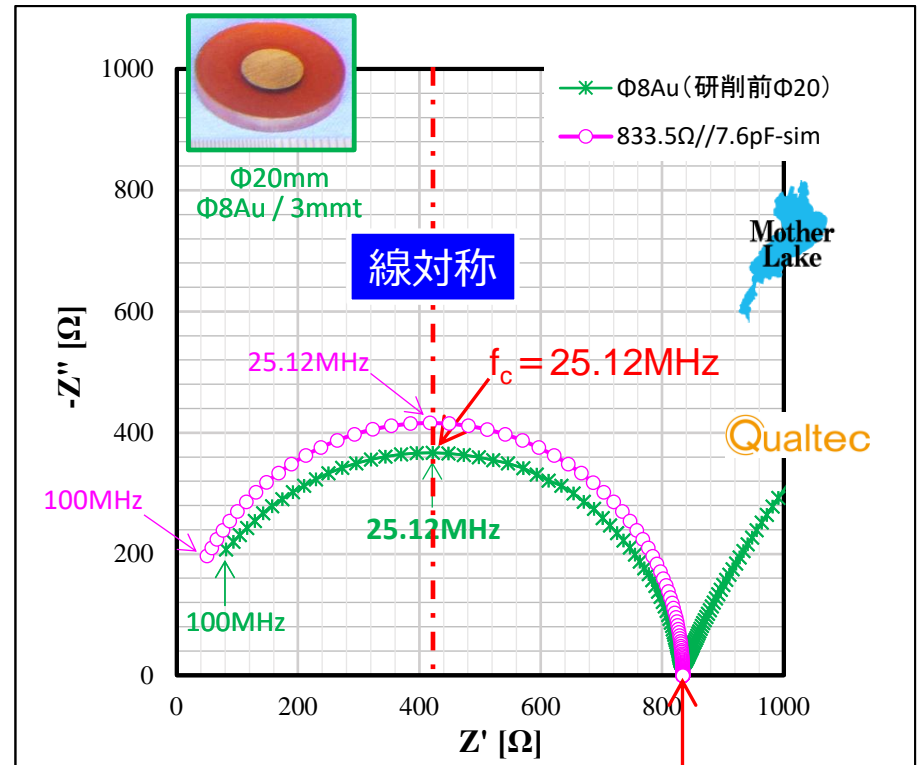


試料の単純な等価回路

このRC並列回路を
シミュレーション

試料の実測データは **完全半円弧** ではなく **半楕円弧**

測定系が悪い？ or 試料そのものの特性？

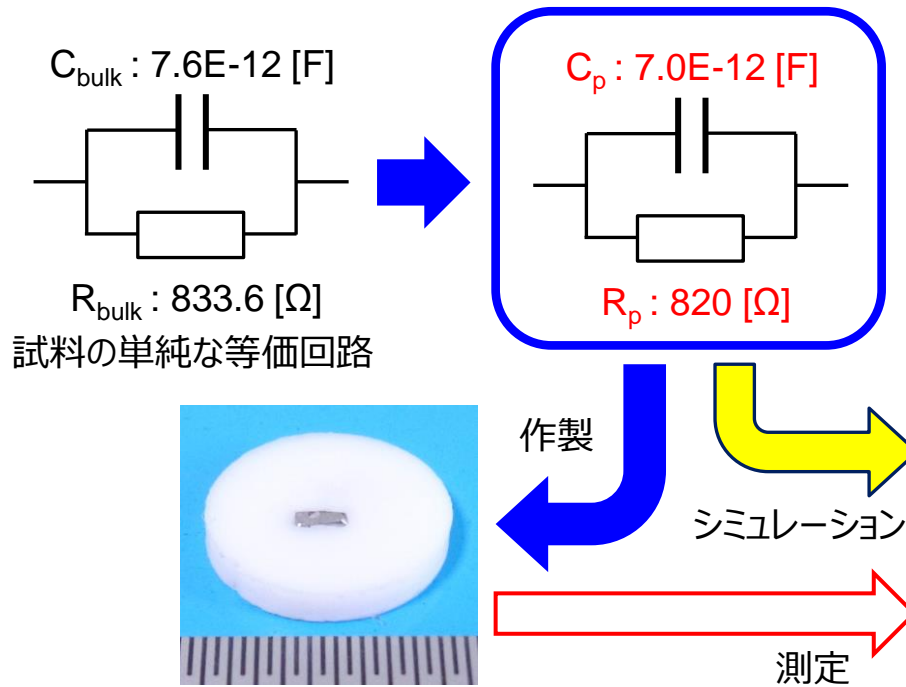


$$R_{bulk} = 833.6 [\Omega]$$

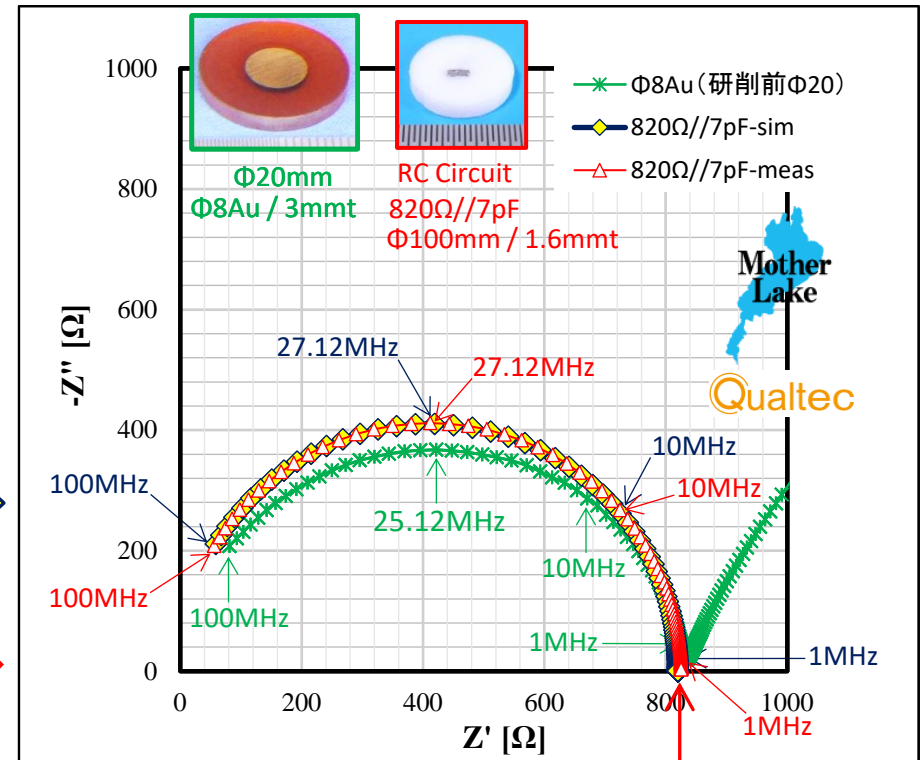
○考察2

■RC回路の作製と実測データおよびシミュレーションとの比較

試料の実測の値に近い電子部品でRC回路を作製



実際にチップコンデンサとチップ抵抗
でRC並列回路を作製して測定
($\Phi 10\text{mm} / 1.6\text{mmt}$)



- RC並列回路の測定結果は、シミュレーション結果と完全に一致（測定系 & 測定データは正確！）
- 試料の実測データは、単純なRC並列回路（ C_p と R_p が一定）では評価・解析できない。
- 測定した単結晶固体電解質は、**誘電分散**（周波数依存性）を有する材料である。

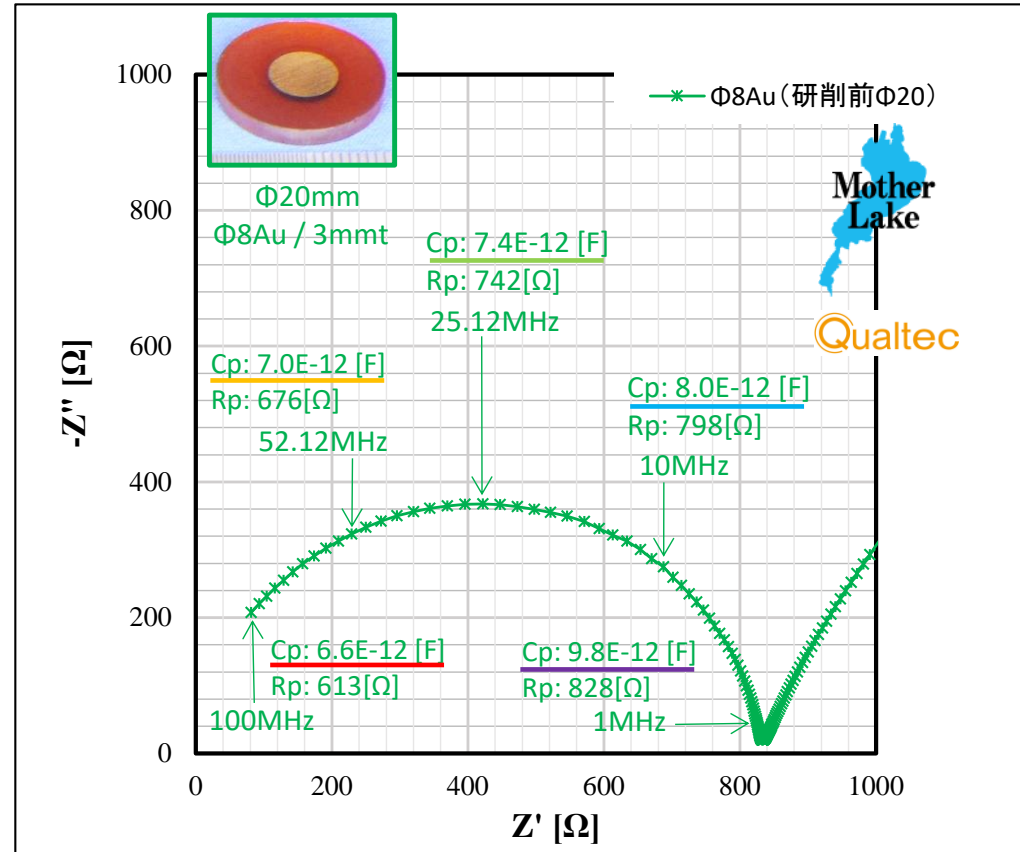
○考察2

■ インピーダンス測定結果（Φ8Au / 3mmt / Φ20mm）から各周波数での C_p 、 R_p の算出

周波数	C_p [F]	R_p [Ω]
100MHz	<u>6.6E-12</u>	613
52.12MHz	<u>7.0E-12</u>	676
25.12MHz	<u>7.4E-12</u>	742
10MHz	<u>8.0E-12</u>	798
1MHz	<u>9.8E-12</u>	828

$$R_p = \frac{1}{G} = \frac{Z'^2 + Z''^2}{Z'}$$

$$C_p = \frac{B}{\omega} = \frac{-Z''}{\omega(Z'^2 + Z''^2)}$$

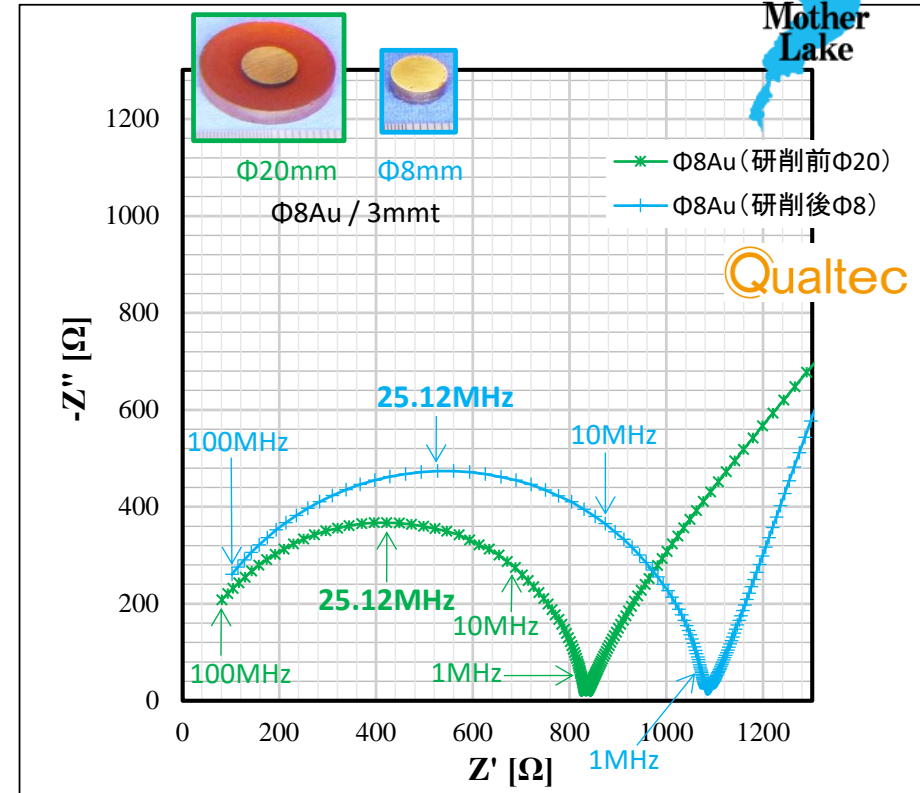


周波数が上がるとつれて C_p は減少 → **誘電分散** を有する物質では **半楕円弧** となる！

○考察2

■ $\Phi 8\text{Au} / 3\text{mmt}$ の試料外径を $\Phi 20\text{mm}$ から $\Phi 8\text{mm}$ に削り落とした場合の C_p 、 R_p の変化

	$\Phi 8\text{Au} / \Phi 20\text{mm}$		$\Phi 8\text{Au} / \Phi 8\text{mm}$	
R_{bulk}	833.6		1084.8	
周波数	C_p [F]	R_p [Ω]	C_p [F]	R_p [Ω]
100MHz	6.6E-12	613	5.3E-12	767
25.12MHz	7.4E-12	742	6.0E-12	953
10MHz	8.0E-12	798	6.5E-12	1026
1MHz	9.8E-12	828	7.9E-12	1076



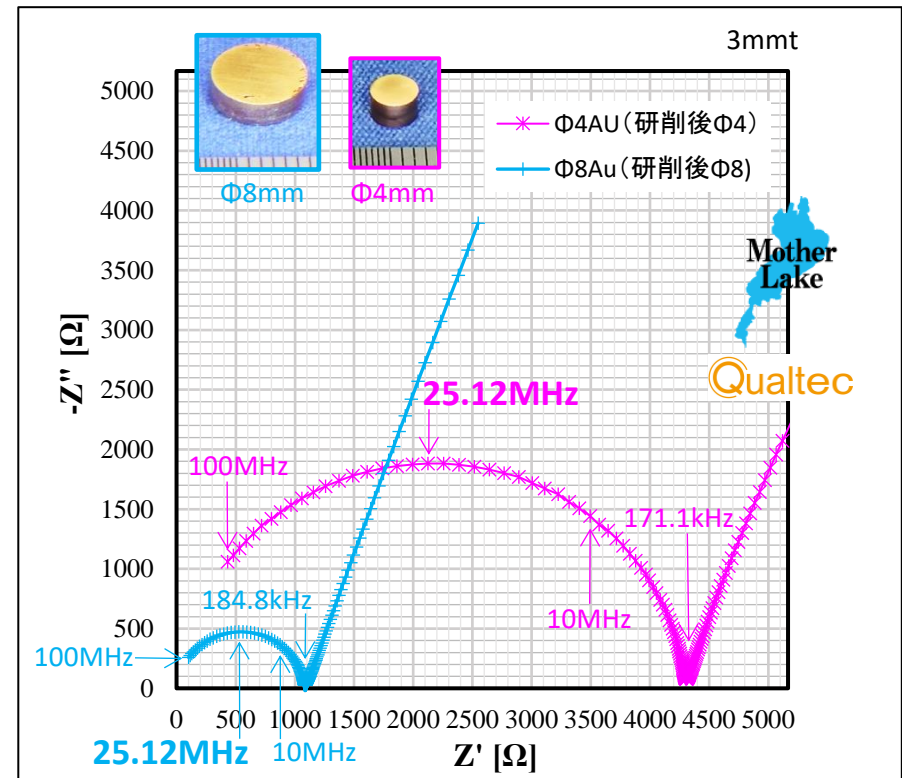
試料外径を電極サイズまで研削（＝余白無に）すると、

- ・バルク抵抗値は大きくなる（過小評価の是正）
- ・各周波数での容量は小さくなる（過大評価の是正）

○考察2

■ Φ8Au (研削後Φ8) と Φ4Au (研削後Φ4) における R_{bulk} 、 C_p の比較 (3mmt)

	Φ8Au / Φ8mm		Φ4Au / Φ4mm	
R_{bulk}	1084.8		4306.1	
周波数	C_p [F]	R_p [Ω]	C_p [F]	R_p [Ω]
100MHz	5.3E-12	767	1.3E-12	3041
25.12MHz	6.0E-12	953	1.5E-12	3794
10MHz	6.5E-12	1026	1.6E-12	4092
1MHz	7.9E-12	1076	1.9E-12	4281



電極直径を半分にする...

バルク抵抗は4倍

容量は1/4

$$R_{bulk} = \frac{d}{\sigma \times S}$$

$$C_p = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d}$$

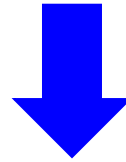
余白無 にすることで、電極サイズの違いによるインピーダンス測定値の変化を正しく測定可能に！

○まとめ

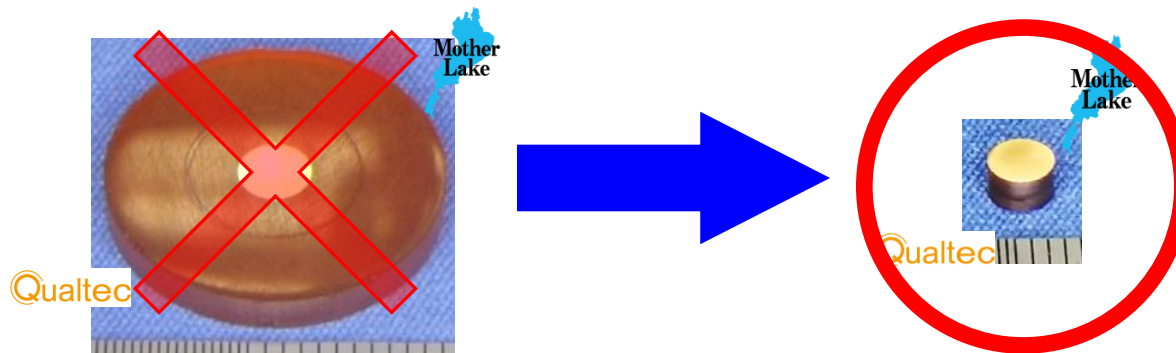
多結晶固体電解質のインピーダンス測定結果のナイキストプロットから、バルク成分と粒界成分を分離したい。そのためには、バルク容量を小さくしたい。

- ・試料厚みを厚くする
- ・電極を小さくする

- 余白のある試料では、
 - ・伝導率が過大評価となる（バルク抵抗値が過小評価となる）。
特に厚い試料の場合は、その傾向が顕著になる。
 - ・バルク容量が過大評価となる。



正しいインピーダンス測定のためには、電極は常に**試料全面**に形成すべし！



本結果は株式会社クオルテックとの共同研究により得られたものです。

～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
- ◆ 株式会社クオルテック
中島 稔

固体電解質のインピーダンス測定に関することはもちろんのこと、全固体電池のインピーダンス測定や高周波計測、各種電子計測に関するご質問等があれば、お気軽にご相談ください！ by 山本

謝辞：本実験結果の一部は、NEDOの委託事業および助成事業により得られたものです。