

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

(株)クオルテック ○中島 稔

滋賀県工業技術総合センター 山本 典央

国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学* 谷口 雄介*

地方独立行政法人大阪産業技術研究所** 高橋 雅也*,**

1. はじめに 要因1~3(報告済み)など
2. 要因① 測定器
3. 要因② 試料 サイズ
4. 要因③ 試料 硫化物系固体電解質
5. まとめ

特許第6675679号



この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託および助成事業の結果得られたものです。

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

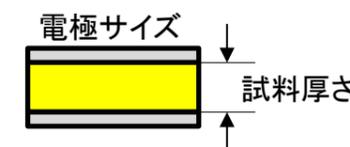
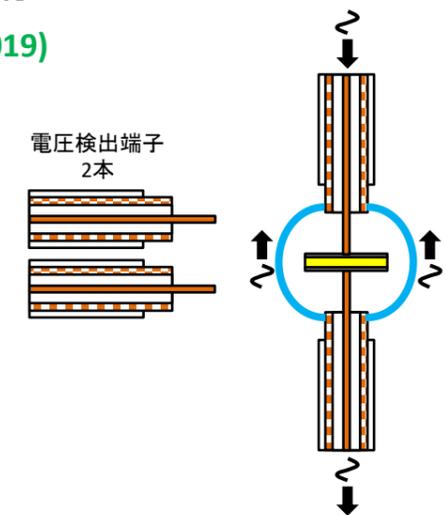
1. はじめに 要因1~3(報告済み)など
2. 要因① 測定器
3. 要因② 試料 サイズ
4. 要因③ 試料 硫化物系固体電解質
5. まとめ

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

1. はじめに 要因1~3(報告済み) I

常用測定範囲; **10mHz~100MHz**、温度・ガス雰囲気制御可能な測定システムが必要!

- **測定器** 低周波数用; Solartron1260A 高周波数用; Keysight E4990A(4294A)
 ※測定したい周波数帯域(例; 10mHz~100MHz)を網羅し、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左右する(Keysight製品など) 第56回電池討論会2F01(2015)、第57回電池討論会3G18(2016)
 《実態》ポテンショスタットにFRA(周波数応答解析装置)機能を付加した **一体型** の使用例が多数...
 → 高周波数帯域(>1MHz)の測定には、インピーダンスアナライザ **専用機** を使うべき。 第62回電池討論会3E20(2021)
- **同軸ケーブルアセンブリ(両端は同軸コネクタ付)** ケーブル長は**短く**、**1mでも長すぎる**。
 ※恒温槽・電気炉などをご使用の方は注意が必要! 耐熱同軸ケーブルアセンブリの活用
 第57回電池討論会3G18(2016)、第60回電池討論会3F07(2019)
- **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 第60回電池討論会3F07(2019)
 ※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。
- **測定条件** 掃引速度は遅く(高精度測定)、測定点毎に積算、電圧・電流レンジ、....
 ※**測定時間と測定精度はトレードオフの関係**
- **電極付き試料** 特に、高伝導材料では「より厚く、余白なし電極」
 第61回電池討論会2E16(2020)



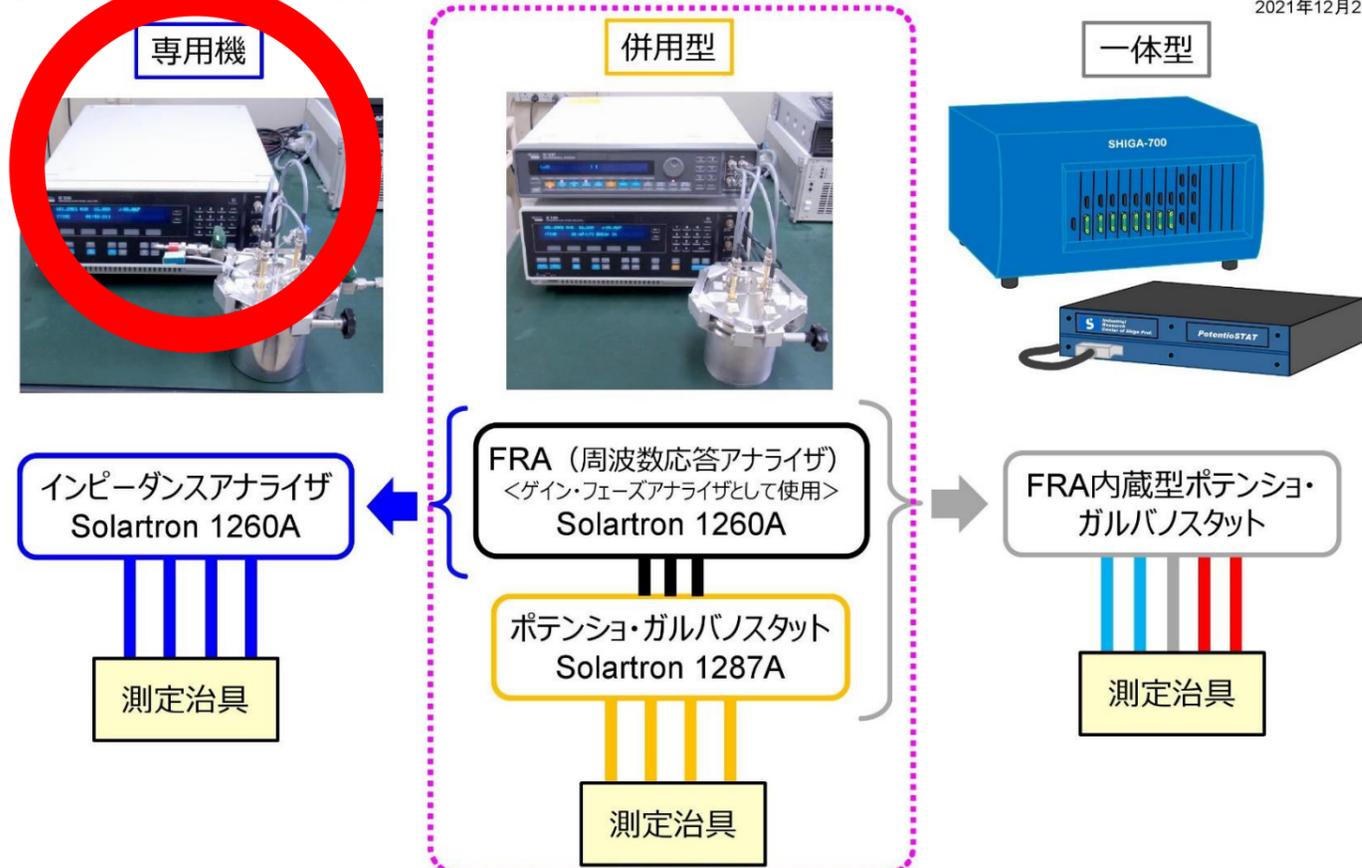
固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

1. はじめに 要因1~3(報告済み) II

●測定器

第62回電池討論会3E20(2021)

○今回の発表では測定器の「タイプ」に着目



併用型を用いて一体型を模擬し、一体型が固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす影響を調べる

第62回電池討論会 3E20
滋賀県工業技術総合センター・山本
2021年12月2日

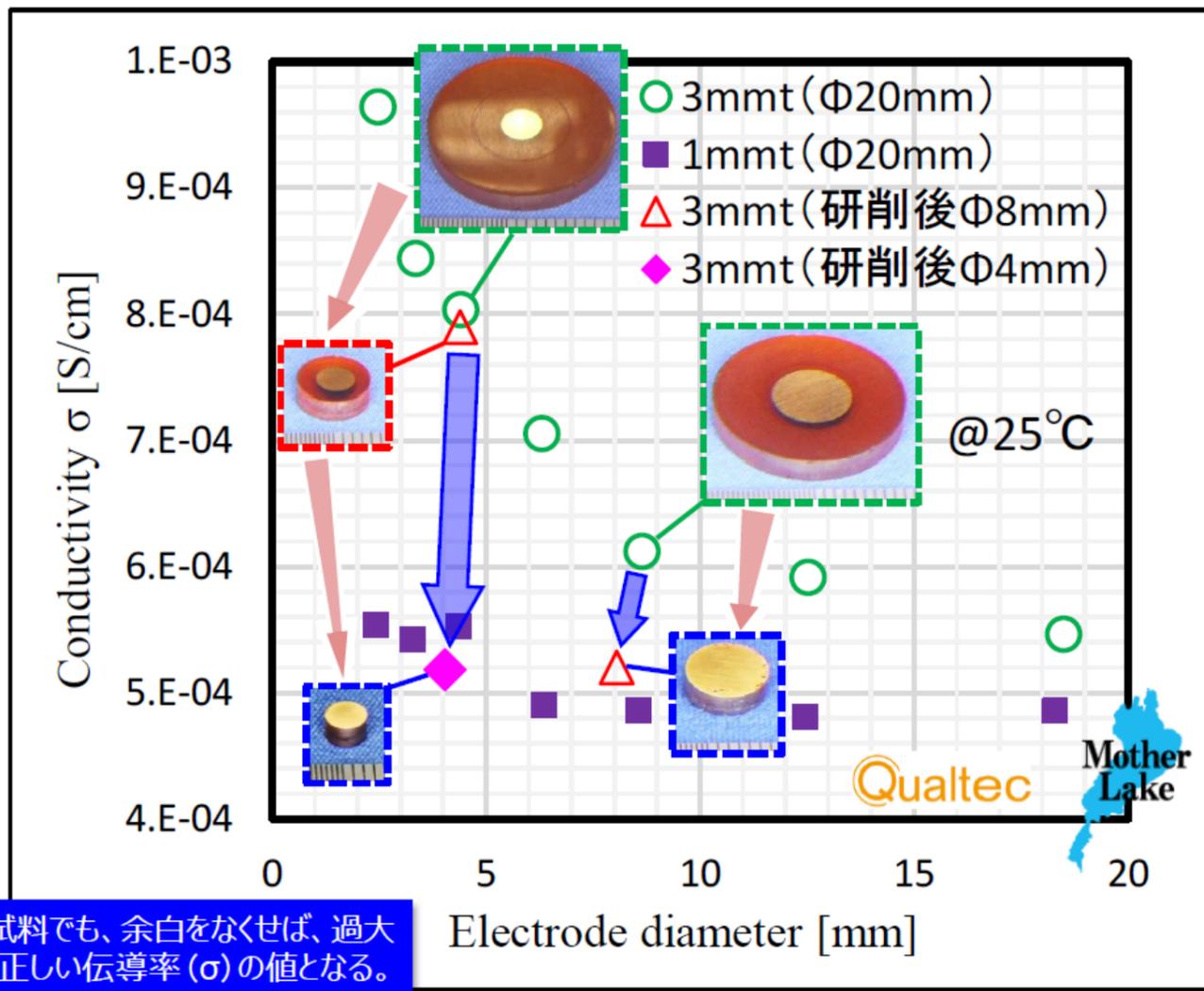
滋賀県工業技術総合センター
Industrial Research Center of Shiga Prefecture

2021 All rights reserved. 4

【出典】 滋賀県工業技術総合センターHP 技術資料
https://www.shiga-irc.go.jp/research_develop/researcher_db/ircs/denshi/yamamoto_norio/

●電極サイズ

単結晶固体電解質での実験



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。

高周波数帯域(>1MHz)の測定にはインピーダンスアナライザ **専用機** を使うべき。

併用型 では標準RC回路でさえ正しく測定できない。

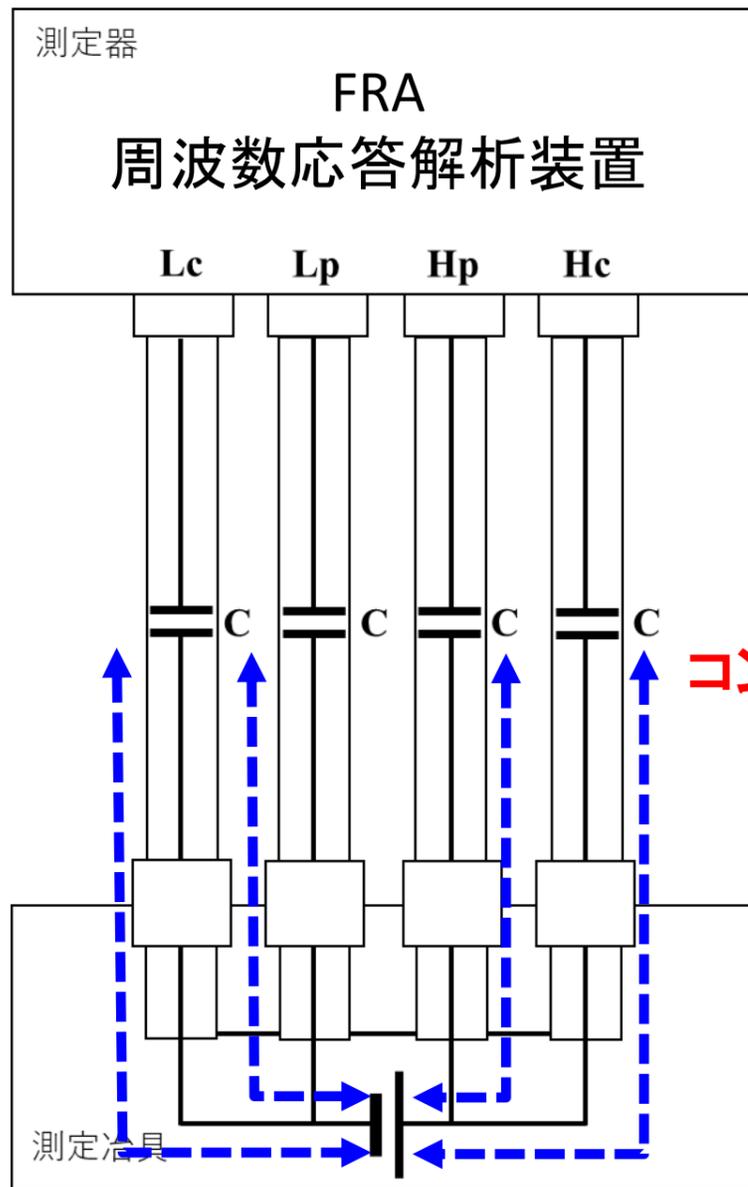
電極に余白があれば伝導度の過大評価となる！
伝導度2倍は電極サイズ変更で容易に達成可。

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

1. はじめに **ポテンショスタットを使用しない** 実電池のインピーダンス測定 - 1 & 2 I

●原理

第63回電池討論会 3C17(2022)



同静電容量の
コンデンサを4個挿入

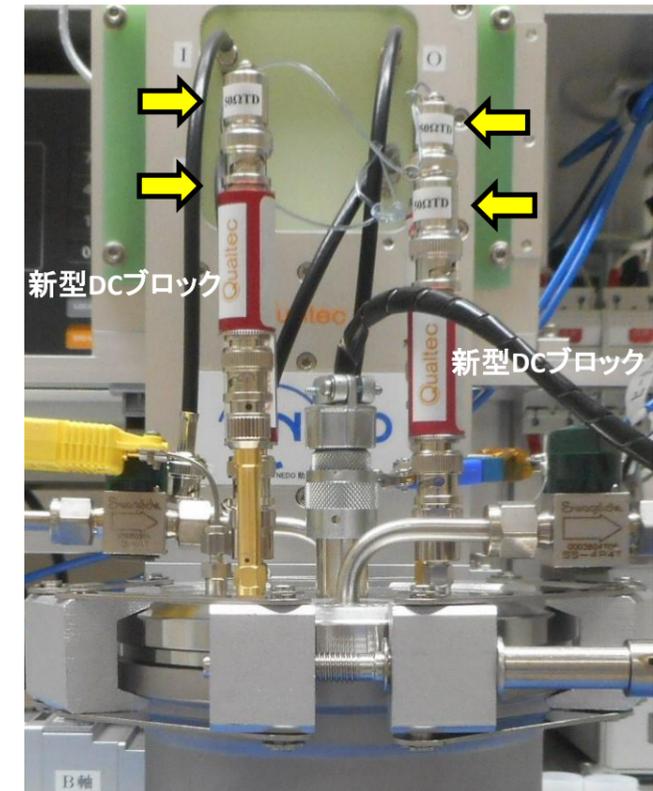
$\geq 1\text{Hz}$
 $\geq 100\Omega @ 100\text{mHz}$
 $\geq 1\text{k}\Omega @ 10\text{mHz}$

新型DCブロック & 50Ω終端器



特開2024-066292

【測定前】
 新型DCブロック &
 50Ω終端器
 装着で
 2h程度保持！



- ★コンデンサが**直流電流を遮断**！
- ★電池がコンデンサ4個と**自律的に電荷バランス**！

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

1. はじめに **ポテンショスタットを使用しない**実電池のインピーダンス測定-1&2 II

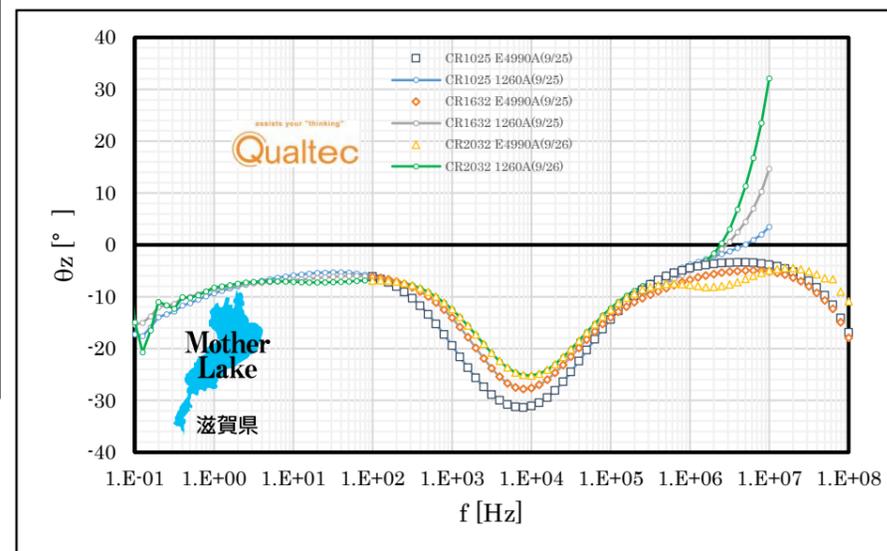
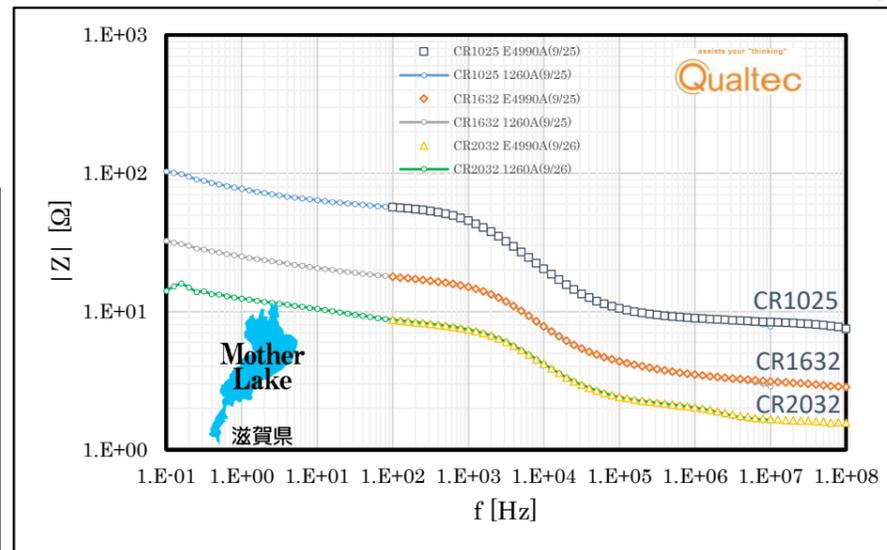
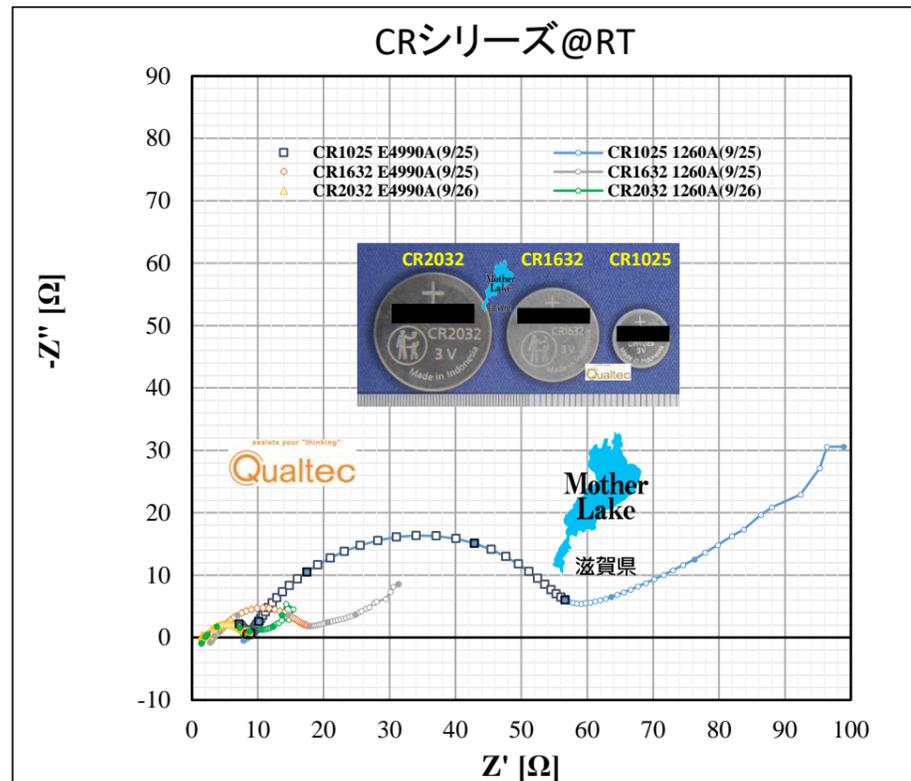
●実測データ

第64回電池討論会 3A20(2023)

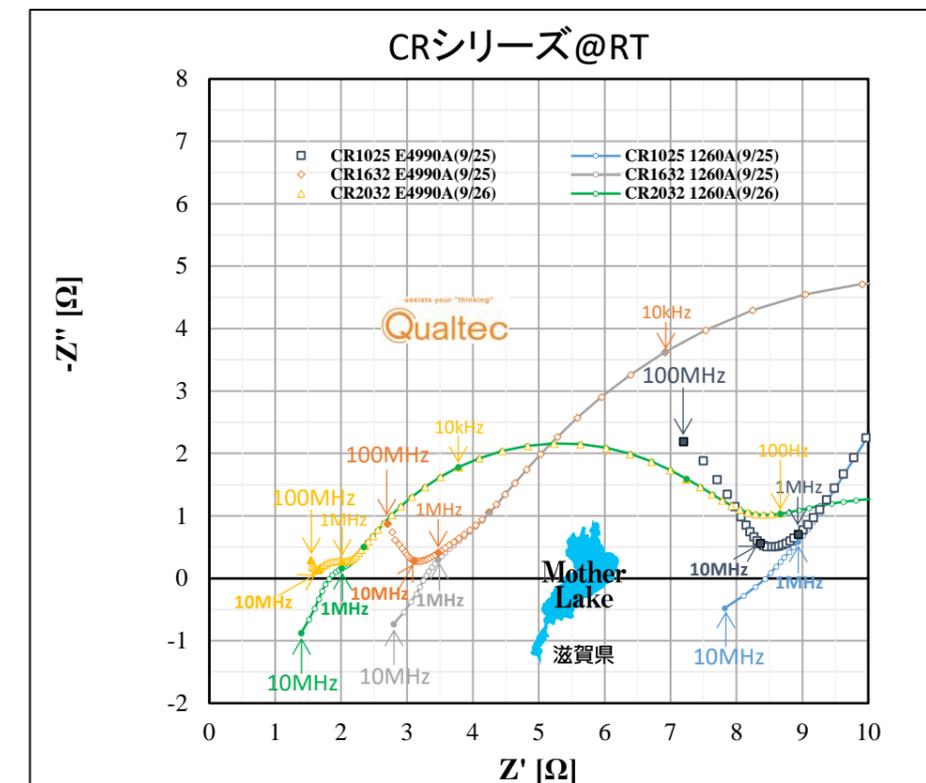
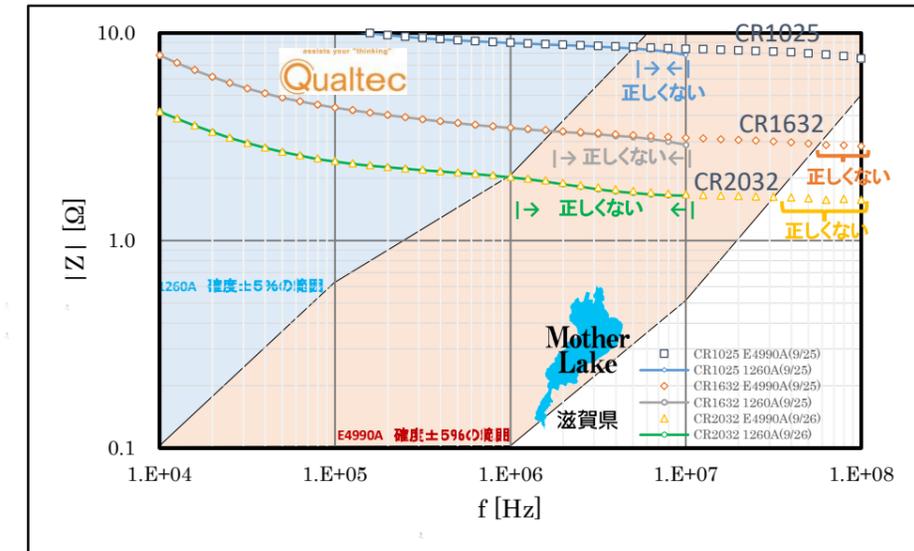
コイン電池(CRシリーズ;国内メーカー製) CR2032, CR1632, CR1025
1次電池 Li/有機電解液/MnO₂

100MHz~100mHz、10mV、10点/桁、RT

※封を切ってすぐ(新品)に測定



CR1025 ; KeysightE4990Aは正しい測定データ!



固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

1. はじめに ポテンショスタットを使用しない 実電池のインピーダンス測定 - 1 & 2 III

● 実測データ(追加) CR1025とほぼ同じサイズの別電池、**正極は共通!**

コイン電池(**LR**シリーズ; 国内同一メーカー製) **LR1120** 1次電池 **Zn/アルカリ水溶液/MnO₂**



【測定条件】

封を切ってすぐに測定治具に装着
100MHz~10mHz、10点/桁、25°C

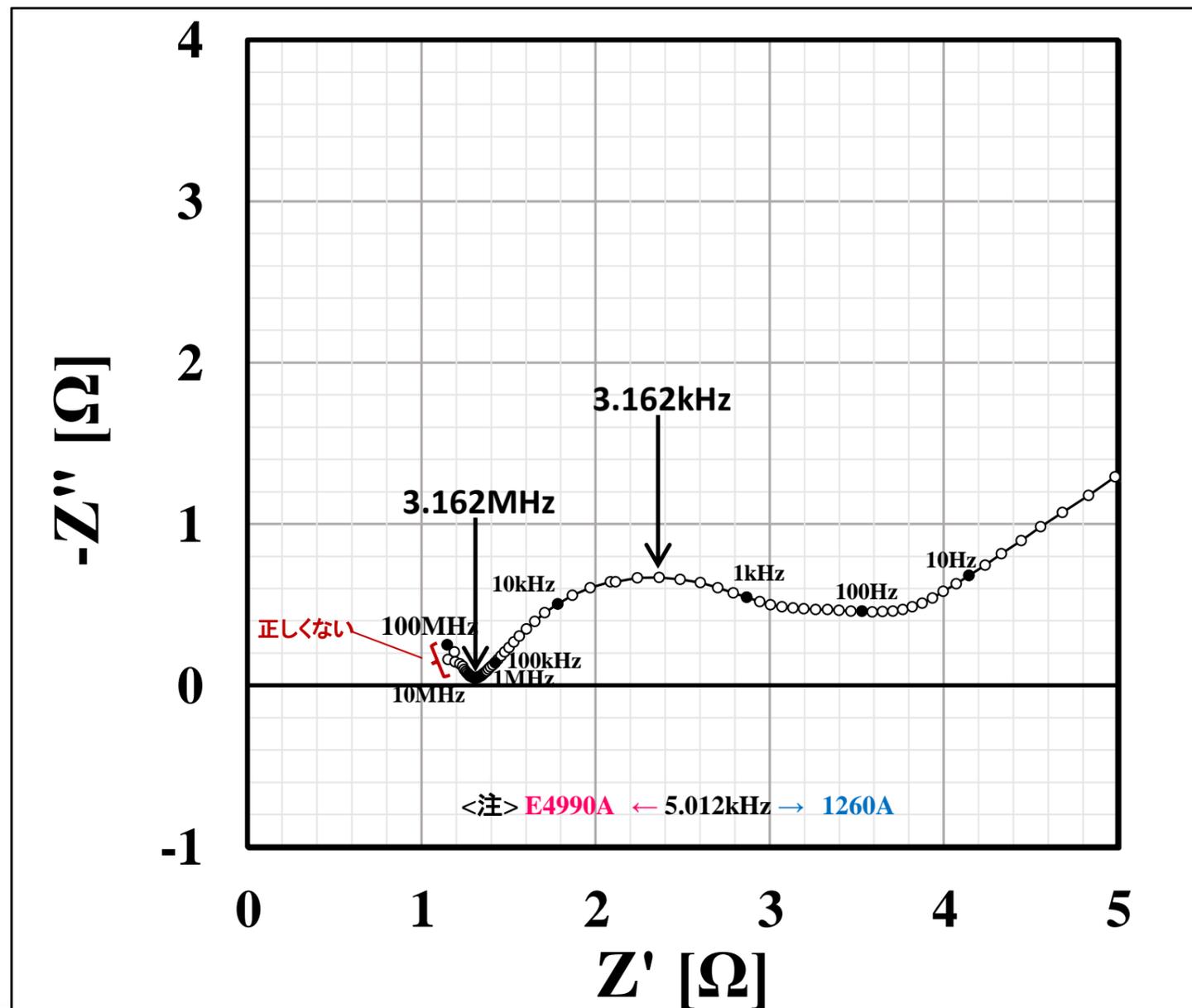
Keysight E4990A

20mV,
100MHz→100Hz

Solartron 1260A

20mV~500mV,
10MHz→10mHz

※新型DCブロック装着



絶対値は異なるが、CR・LRとも
正極(MnO₂)は同様な応答!
>4MHzで電解液の応答!

溶液系電池でも
最高100MHz
のインピーダンス測定が必要!

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

1. はじめに 要因1~3(報告済み)など
2. 要因① 測定器
3. 要因② 試料 サイズ
4. 要因③ 試料 硫化物系固体電解質
5. まとめ

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

2. 要因① 測定器 I

常用測定範囲; **10mHz~100MHz** → 測定器は **2台** (高周波数用と低周波数用) 必要

【適合機種を選定】“1ヶ月以上デモ利用”させていただいた機種のみで判別(写真は各社HPより抜粋)

●高周波数用; **100Hz~100MHz**



Keysight E4990A(新品・中古、2014年発売)



Agilent<現Keysight> 4294A(中古のみ流通、2014年製造中止)

の **2機種のみ**

●低周波数用; **10mHz~ \geq 1MHz**



Solartron1260A(新品・中古、1990年代発売) **10mHz~10MHz**で適合 **補正不要!**



Zürich Instruments MFIA(新品・中古) **10mHz~5MHz**で適合



Solartron ModuLab XM MTS(新品、中古) **10mHz~1MHz**で適合



NF回路設計ブロック ZM2376(新品、中古) **10mHz~1MHz**で適合

適合機種の拡大を図ってきたが、なかなか増えない....。

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

2. 要因① 測定器 II

2022年 Novocntrol(独) NEISYS を 日本国内で初めて デモ利用



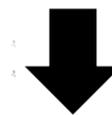
HPから抜粋

【特徴】

測定周波数帯域 **3μHz~100MHz*** *オプション
 ポテンショ(±10V)/ガルバノスタット(±500mA)機能付き
 小型・軽量、独自の補正法 等

半信半疑で調査

分類では**一体型**に属する
 ので高性能のはずがない。



**インピーダンスアナライザベース
 の唯一(?)の一体型測定器**

ポテンショOFFの状態では
 一部の問題があるが、
50MHz までなら適合

Novocntrolへは報告済み
回答「価格を考えてくれ。」
 最高100MHzは**2機種**のまま...

やっぱりな...
 でも、50MHzまで測定可なんてすごい!

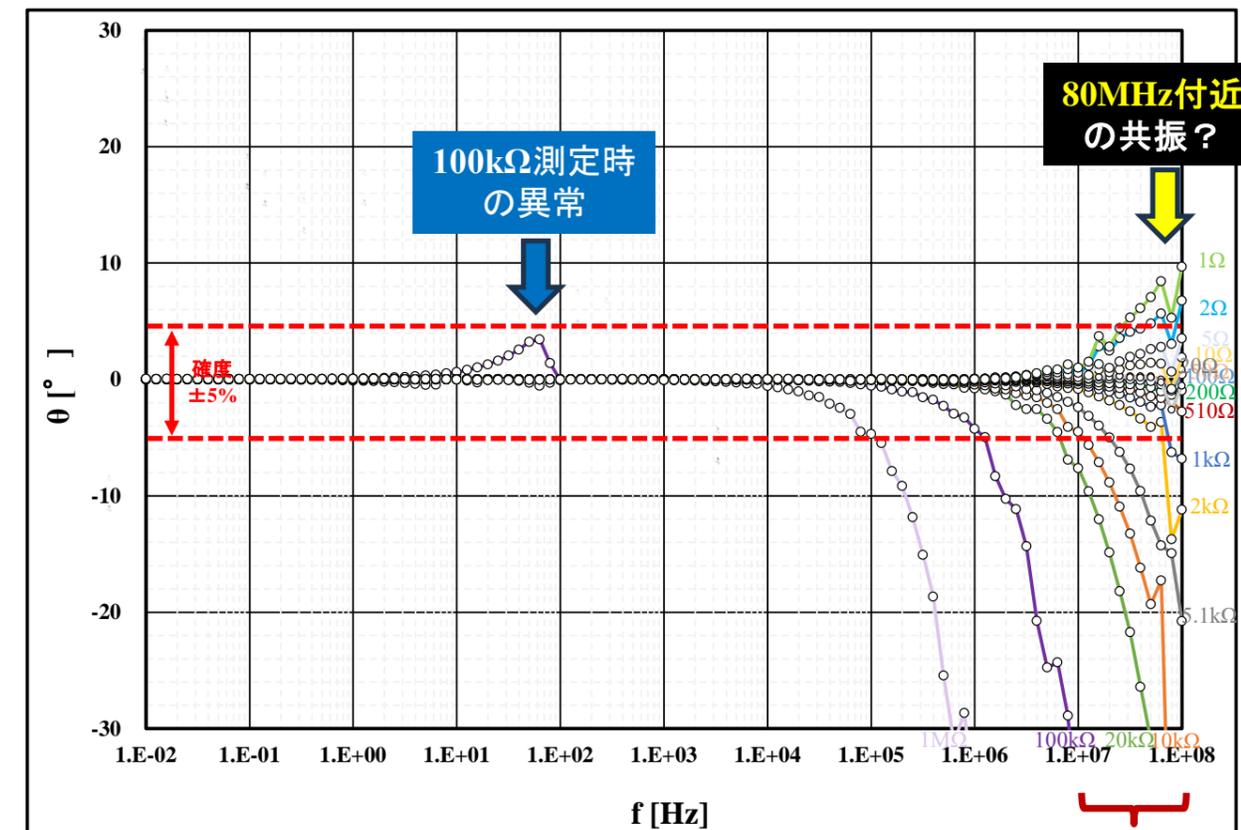
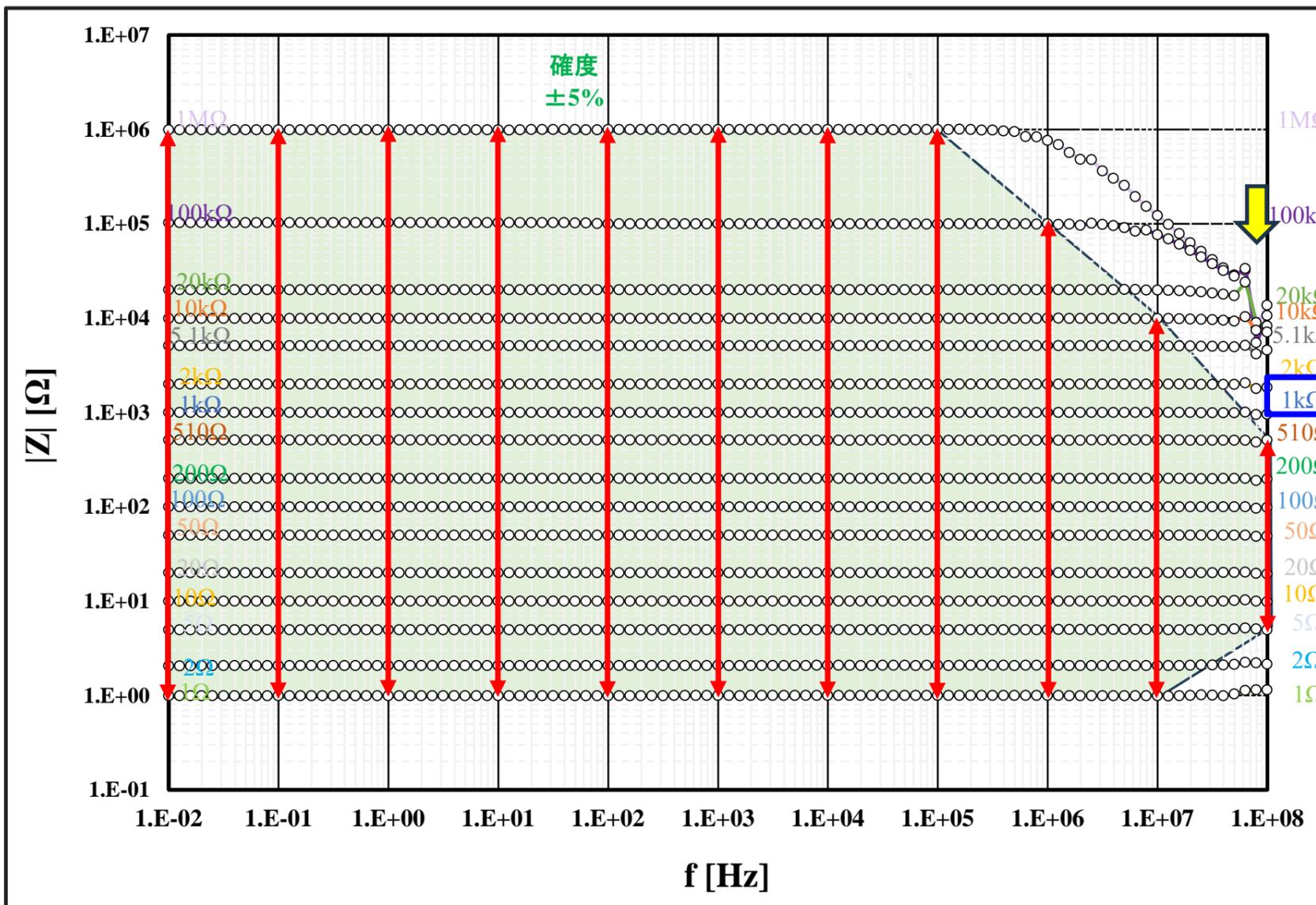
2024年 Novocntrol(独) NEISYS 改良版 再度デモ利用

10mHz~100MHz の測定が **1台** で可能! → 最高**100MHz** は **3機種**!

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

2. 要因① 測定器 III

【確度マップ(±5%) 10mHz~100MHz】 NEISYS+クオルテック製測定冶具



1kΩ@100MHzが正しくない!

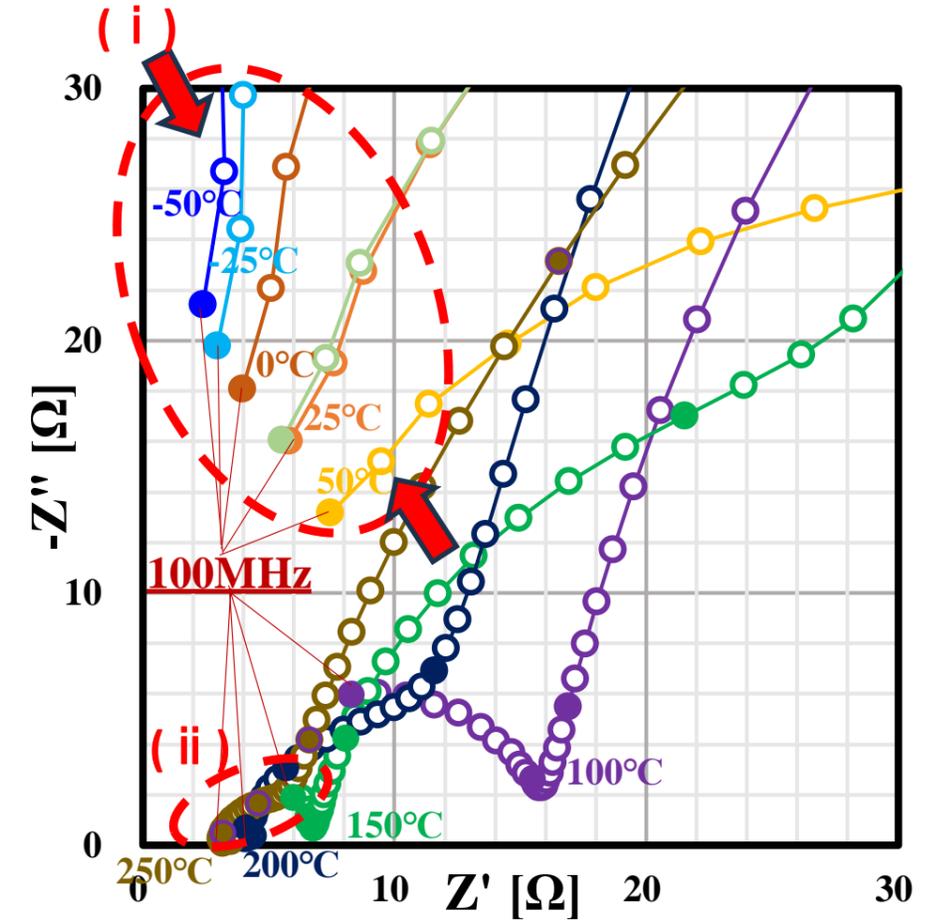
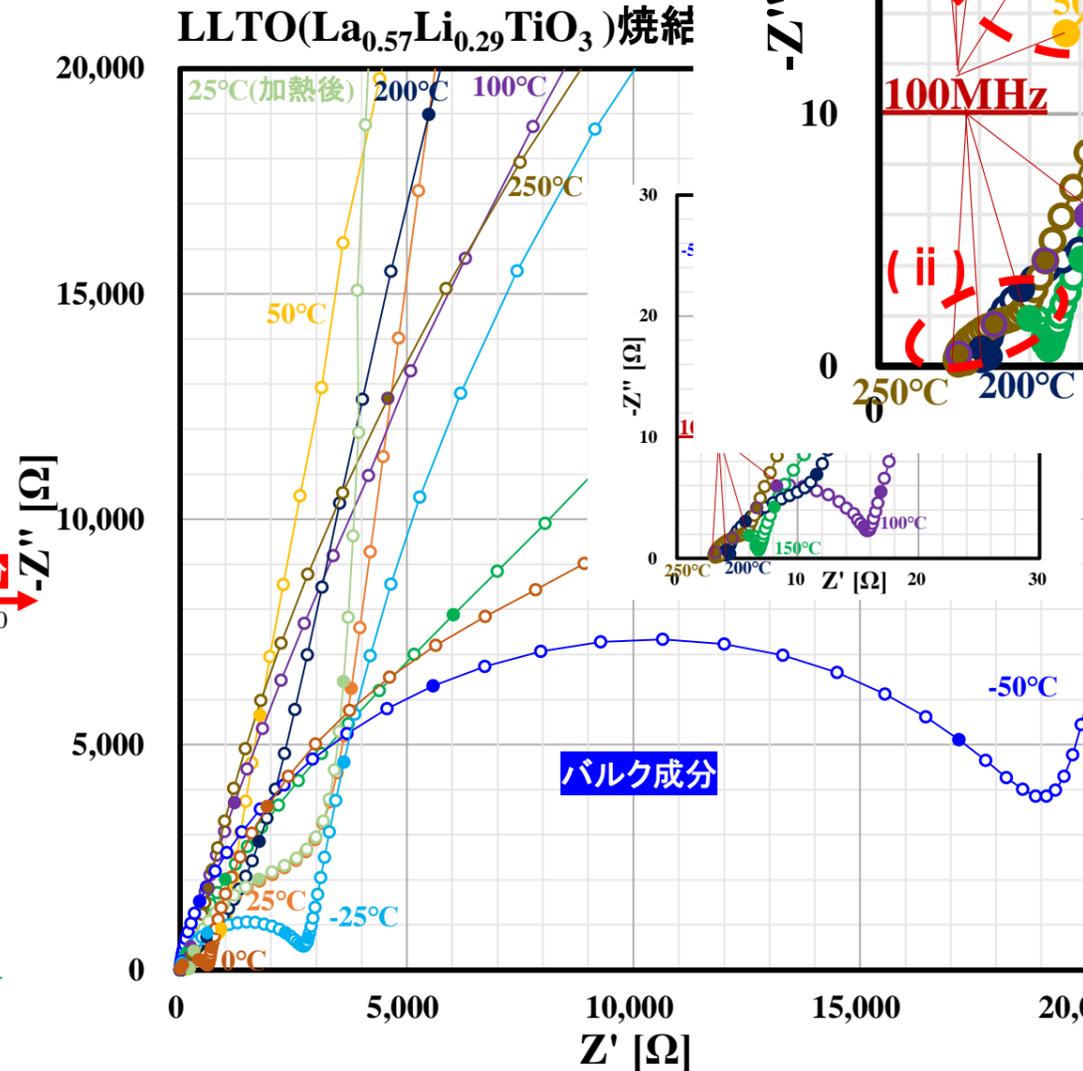
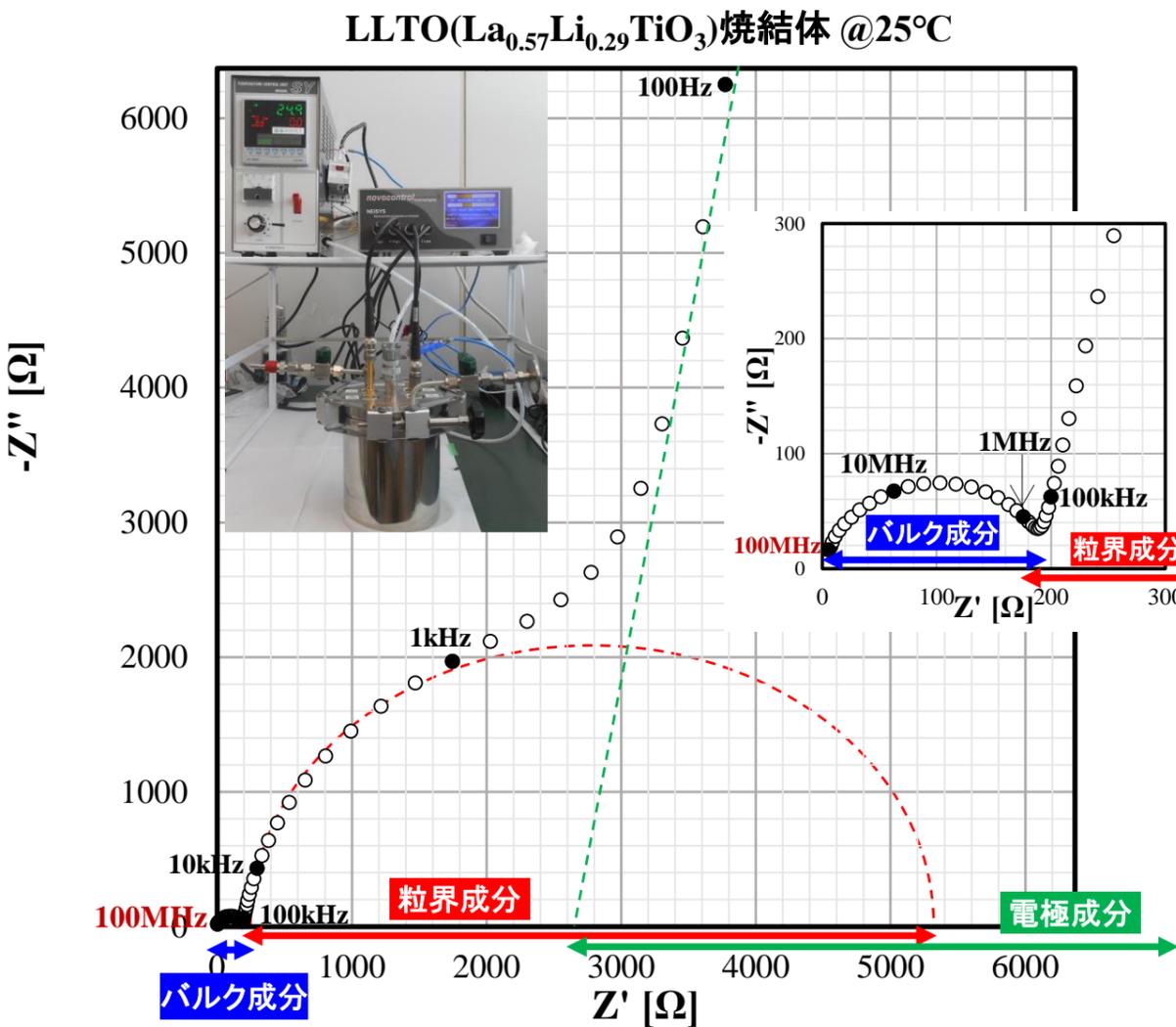
>10MHzで歪な位相変化

KeysightE4990A (4294A) + Solartron1260Aに匹敵する確度マップ

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

2. 要因① 測定器 IV

【NEISYS+クオルテック製測定治具での実測例*】 *パンフに掲載
LLTO™ (La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃)焼結体 -50°C~250°C



価格の差はあり!

- (i) 80MHz付近の折れ曲がり
- (ii) >10MHzの歪な位相変化
- (iii) 1kΩ@100MHzが不正確
- (iv) 100kΩ測定時の異常

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

1. はじめに 要因1~3(報告済み)など
2. 要因① 測定器
3. 要因② 試料 サイズ
4. 要因③ 試料 硫化物系固体電解質
5. まとめ

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

3. 要因② 試料 サイズ I

Q; インピーダンス測定に適する試料サイズは？

A; 試料毎に異なる。高伝導度 なら 小径 & 厚め で、電極は全面に成膜する。

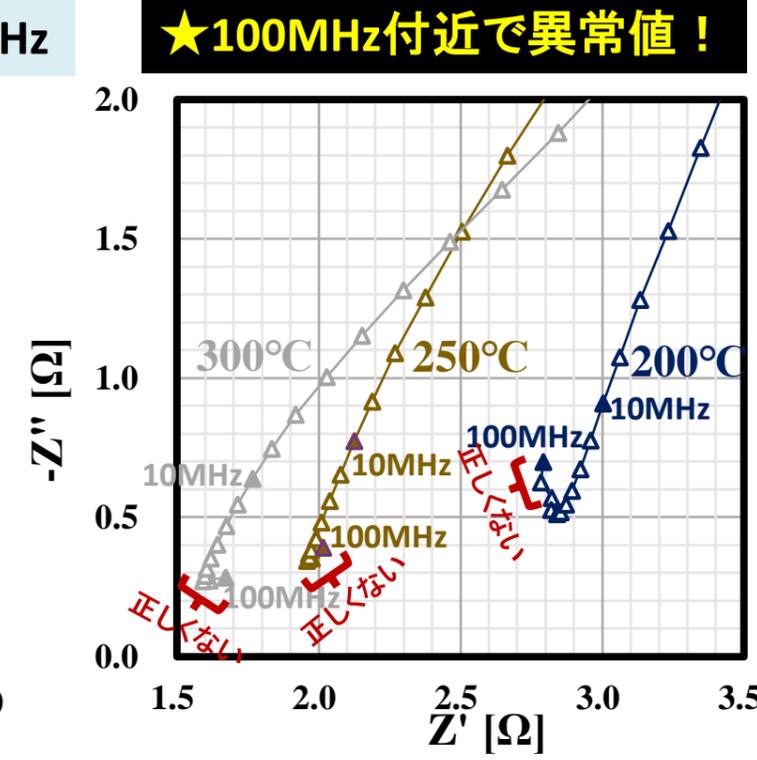
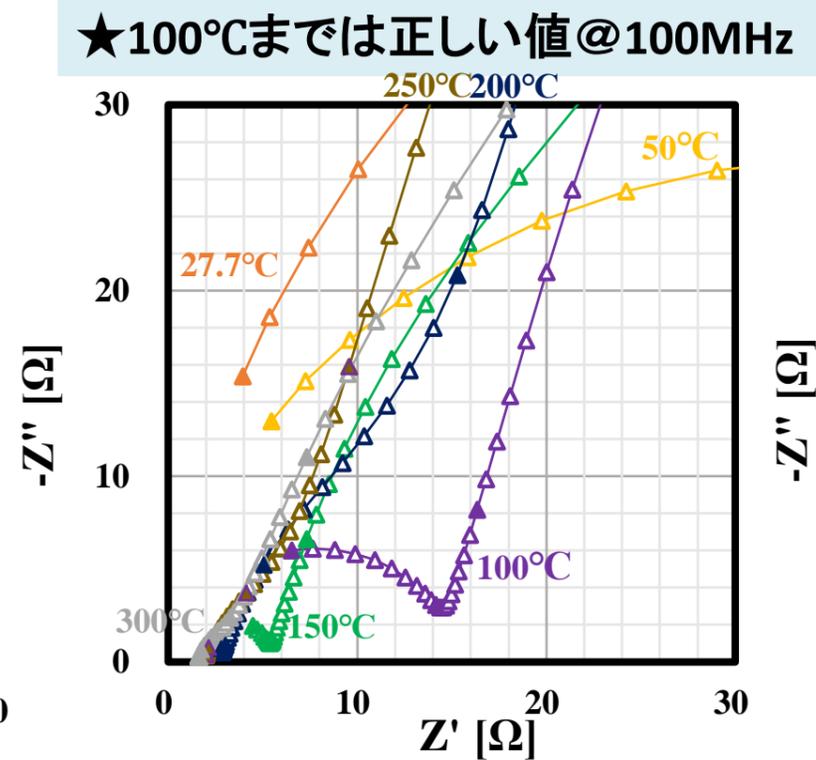
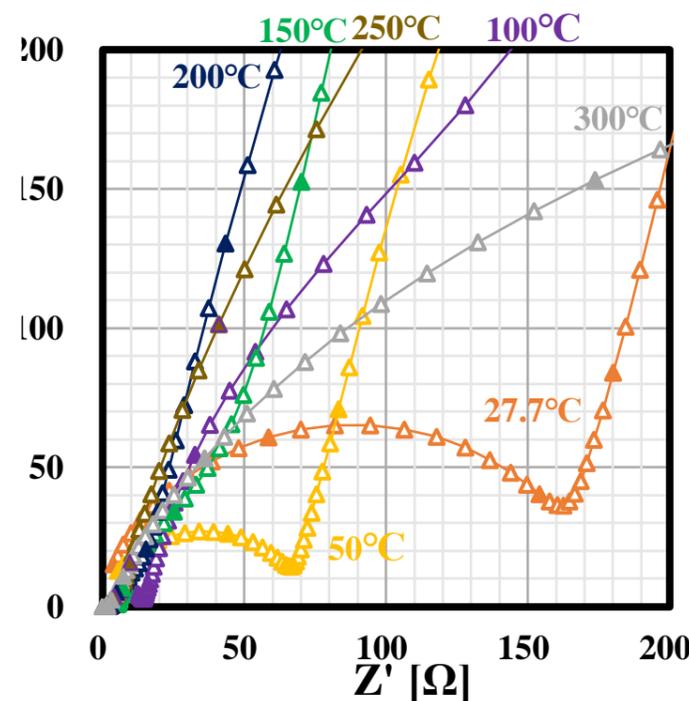
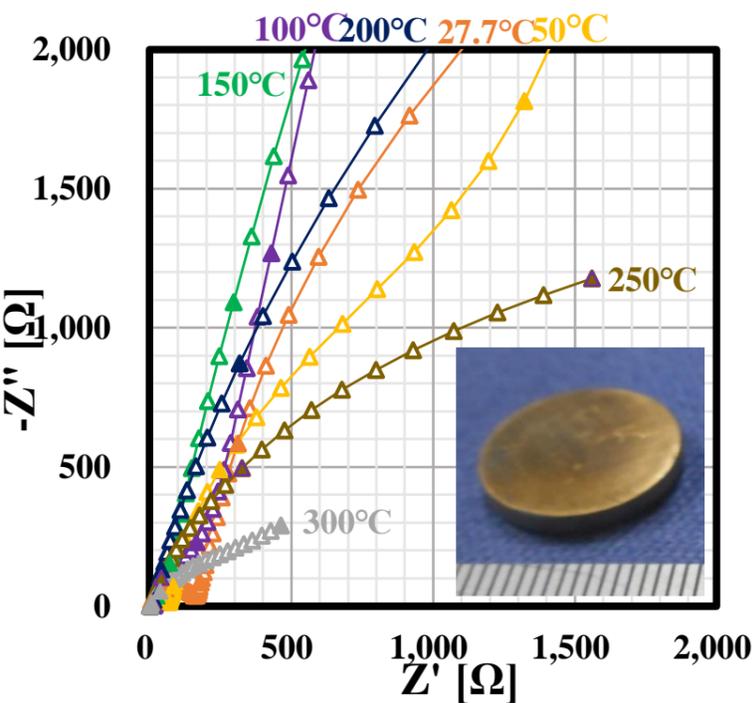
実際には 一度測定 して、最適な径と厚さを推測 する。

【例】 LLTO™ ($\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$) 焼結体 東邦チタニウム製粉末を焼結してペレット化

《インピーダンス測定条件》 KesyightE4990Aのみ使用、25mV、100Hz~100MHz、10点/桁

@25°C, 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C

(i) 約φ8mm × 約1mm^t <注>空調故障により最初の測定は27.7°C !



固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

3. 要因② 試料 サイズ II

LLTOTM (La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃)焼結体

(i) 約φ8mm × 約1mm^t

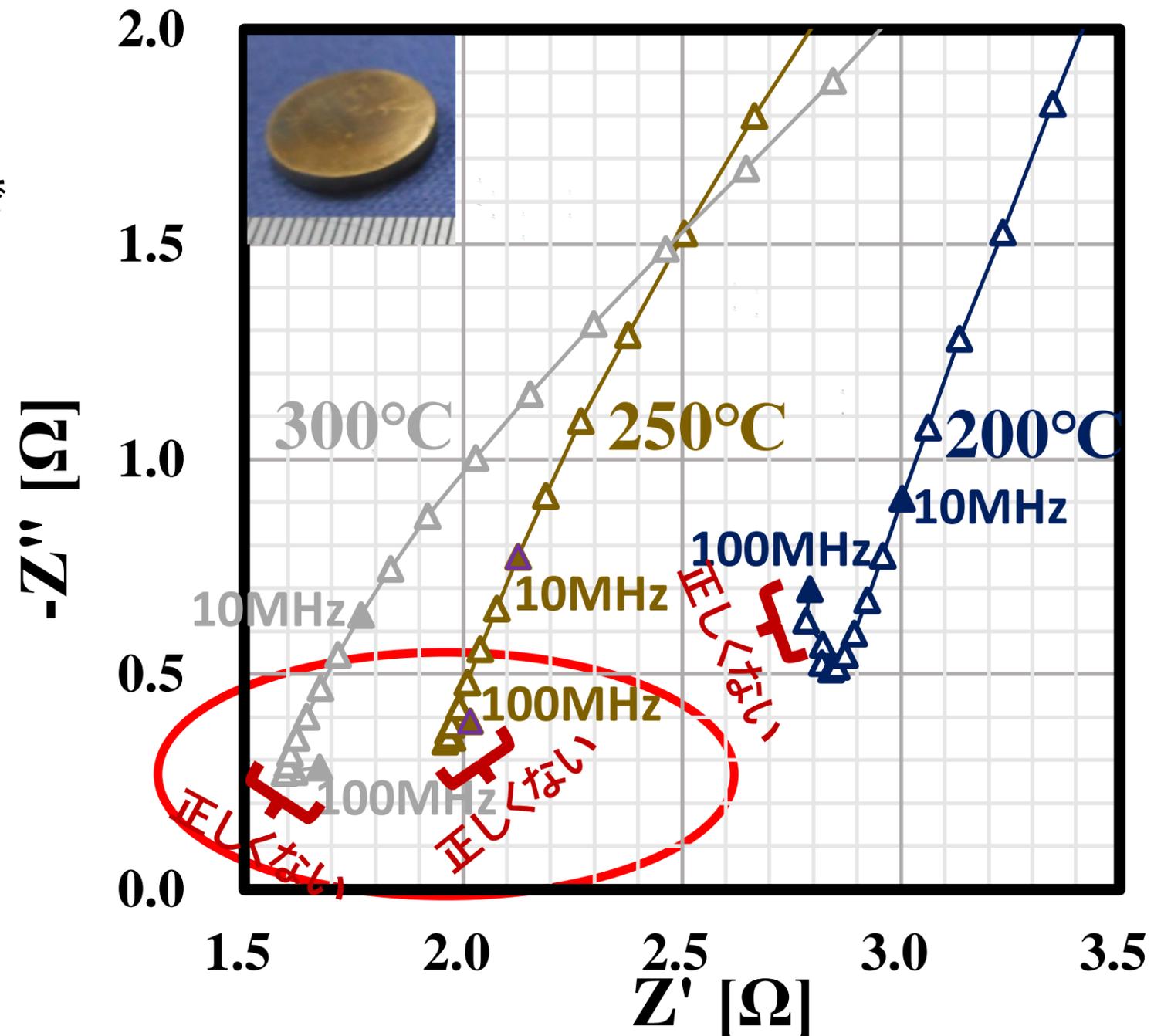
特に 250°C と 300°C では 100MHz付近で異常な挙動を示す。

《原因》 $|Z| < 5\Omega @ 100\text{MHz}$



より厚い試料の作製依頼

★100MHz付近で異常値!

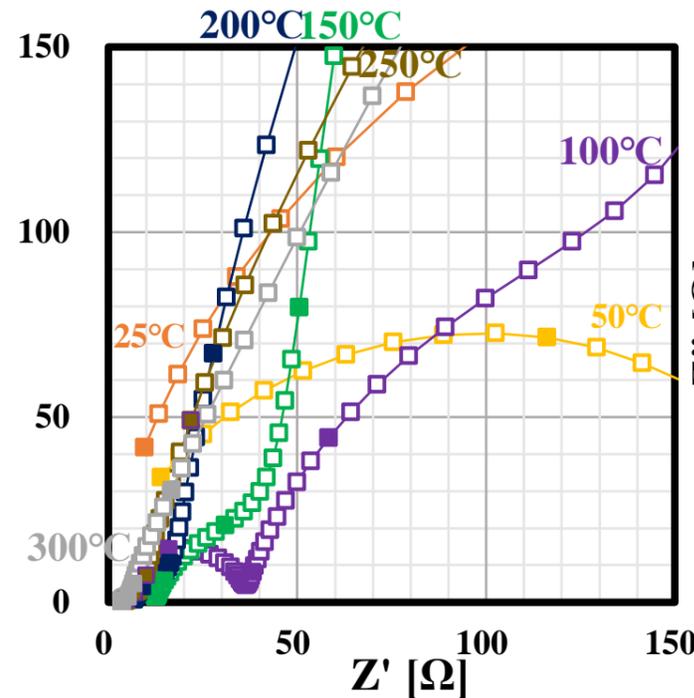
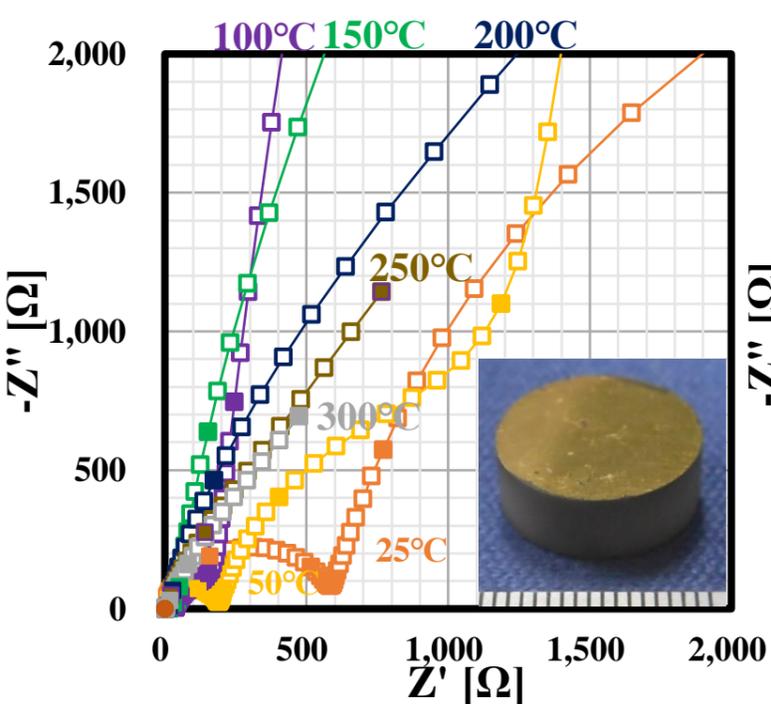


固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

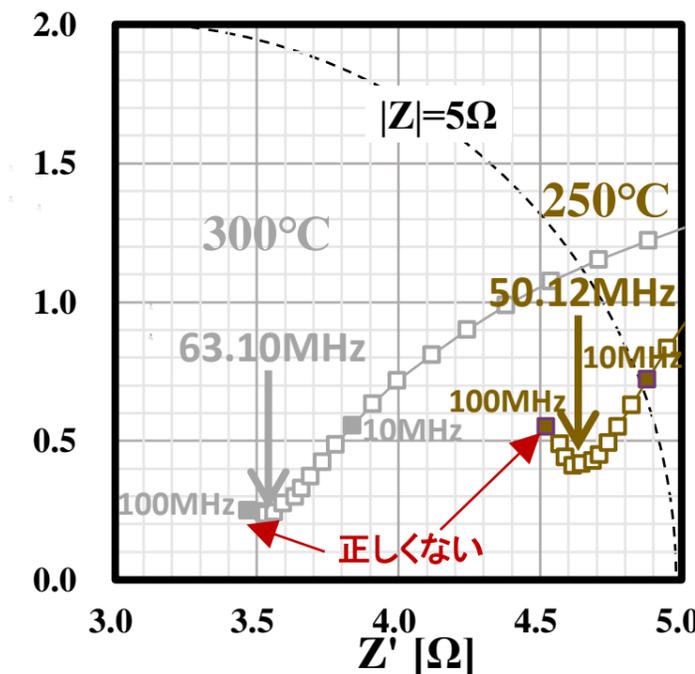
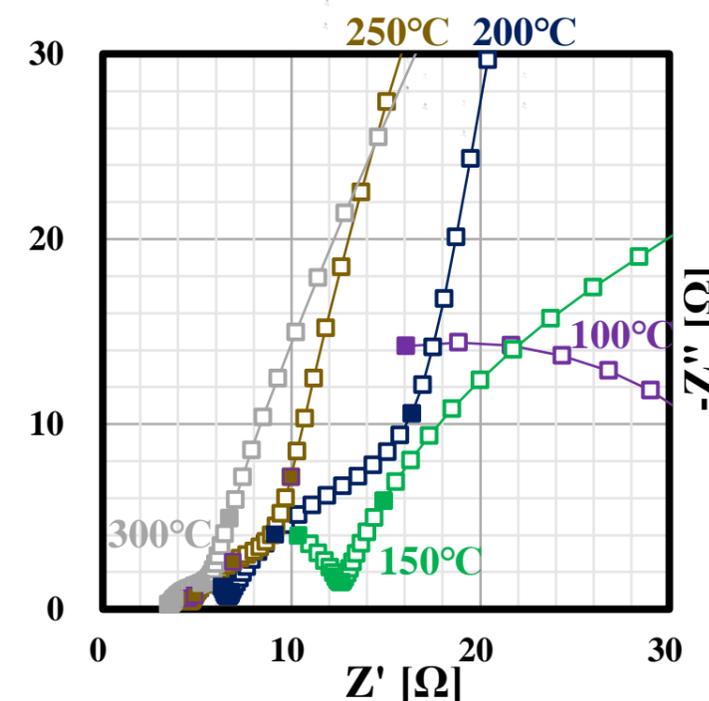
3. 要因② 試料 サイズ III

LLTO™ ($\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$) 焼結体

(ii) 約φ8mm × 約3mm^t



★200°Cまでは正しい値@100MHz



《原因》 $|Z| < 5\Omega @ 100\text{MHz}$

さらに厚い試料の作製依頼？ or 外径研削？

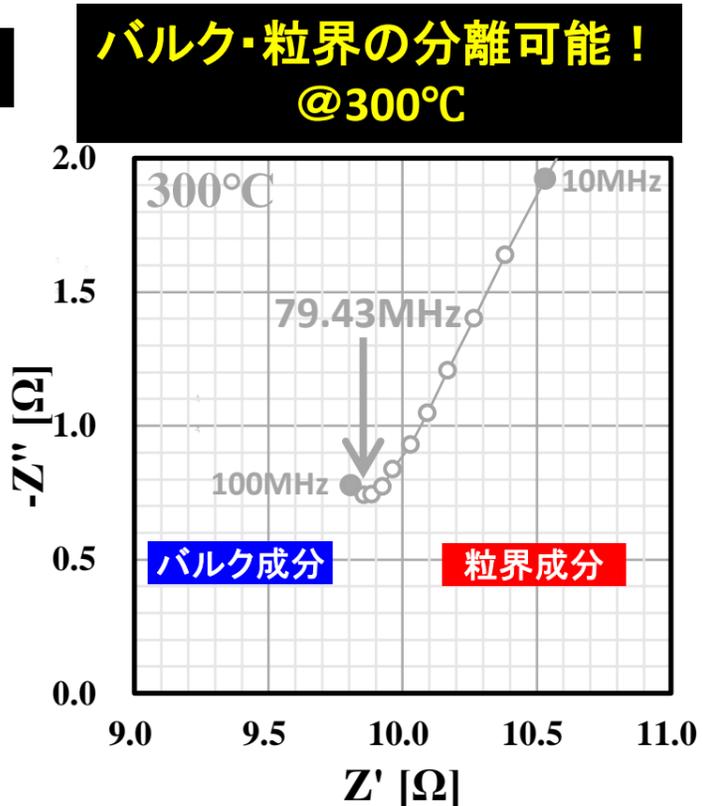
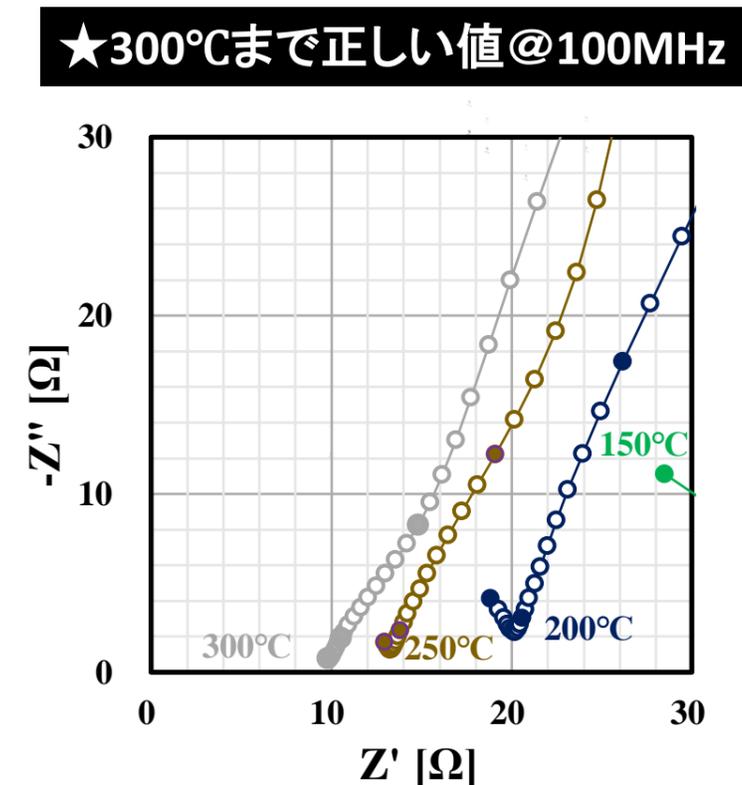
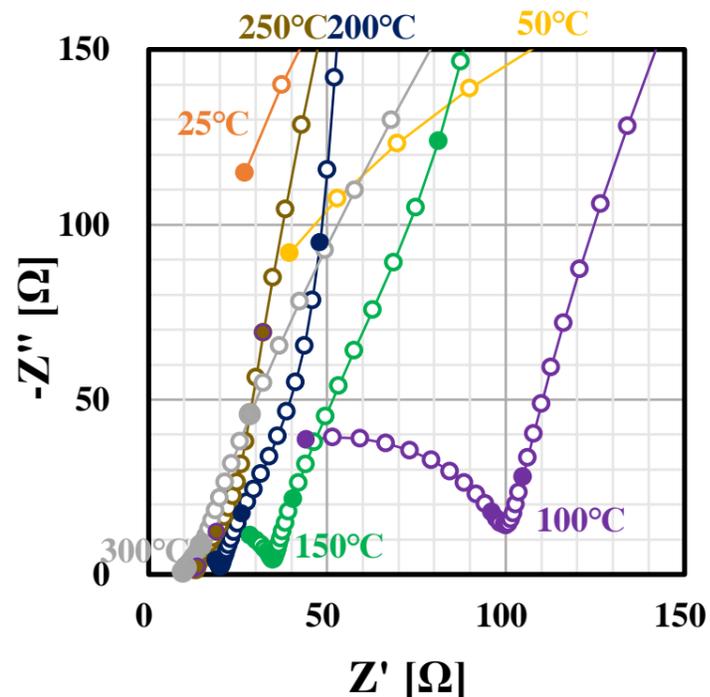
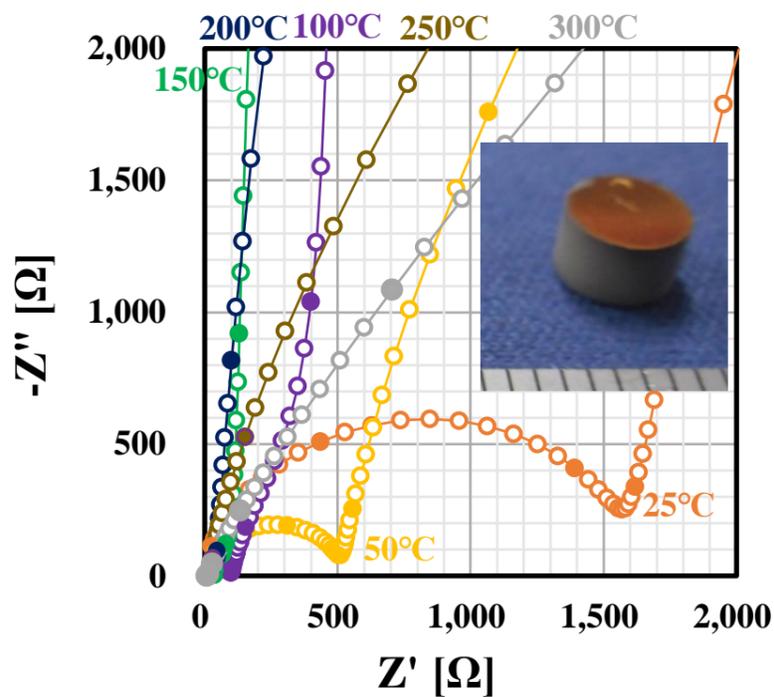
外径研削 を選択

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

3. 要因② 試料 サイズ III

LLTOTM ($\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$) 焼結体

(iii) 約φ5mm × 約3mm^t



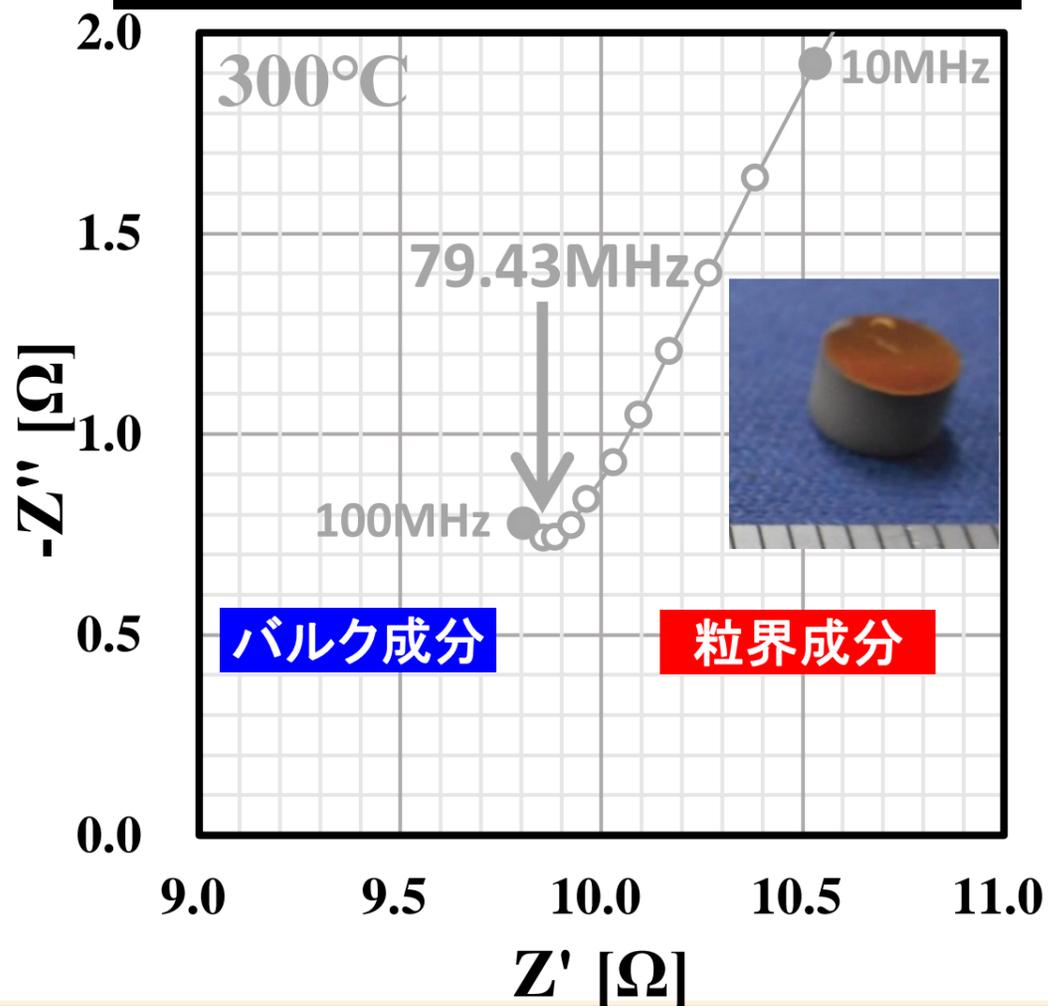
固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

3. 要因② 試料 サイズ III

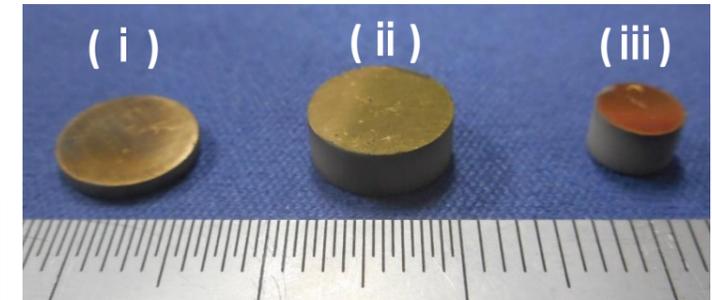
LLTO™ (La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃) 焼結体

(iii) 約φ5mm × 約3mm^t

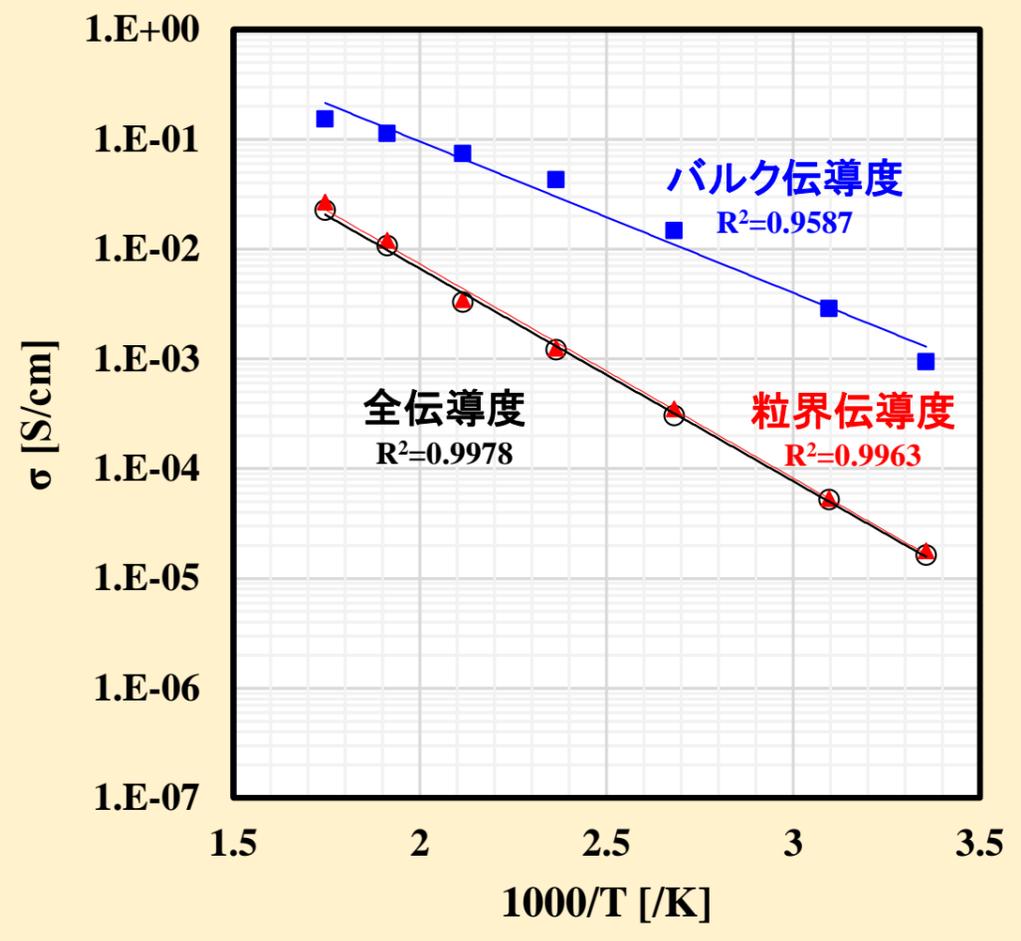
**バルク・粒界の分離可能！
@300°C**



最適サイズは、一旦測定して見つけるべき!?



LLTO™(La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃) 焼結体 約φ5 × 約3mm^t
アレニウスプロット (25°C ~ 300°C)



固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

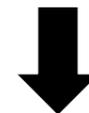
1. はじめに 要因1~3(報告済み)など
2. 要因① 測定器
3. 要因② 試料 サイズ
4. 要因③ 試料 硫化物系固体電解質
5. まとめ

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

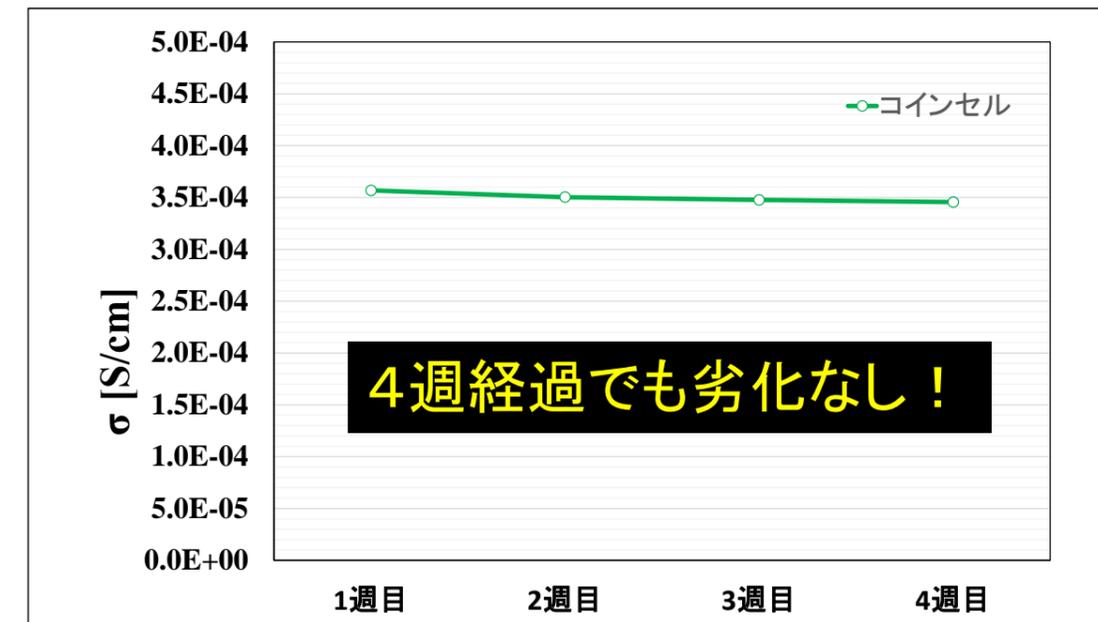
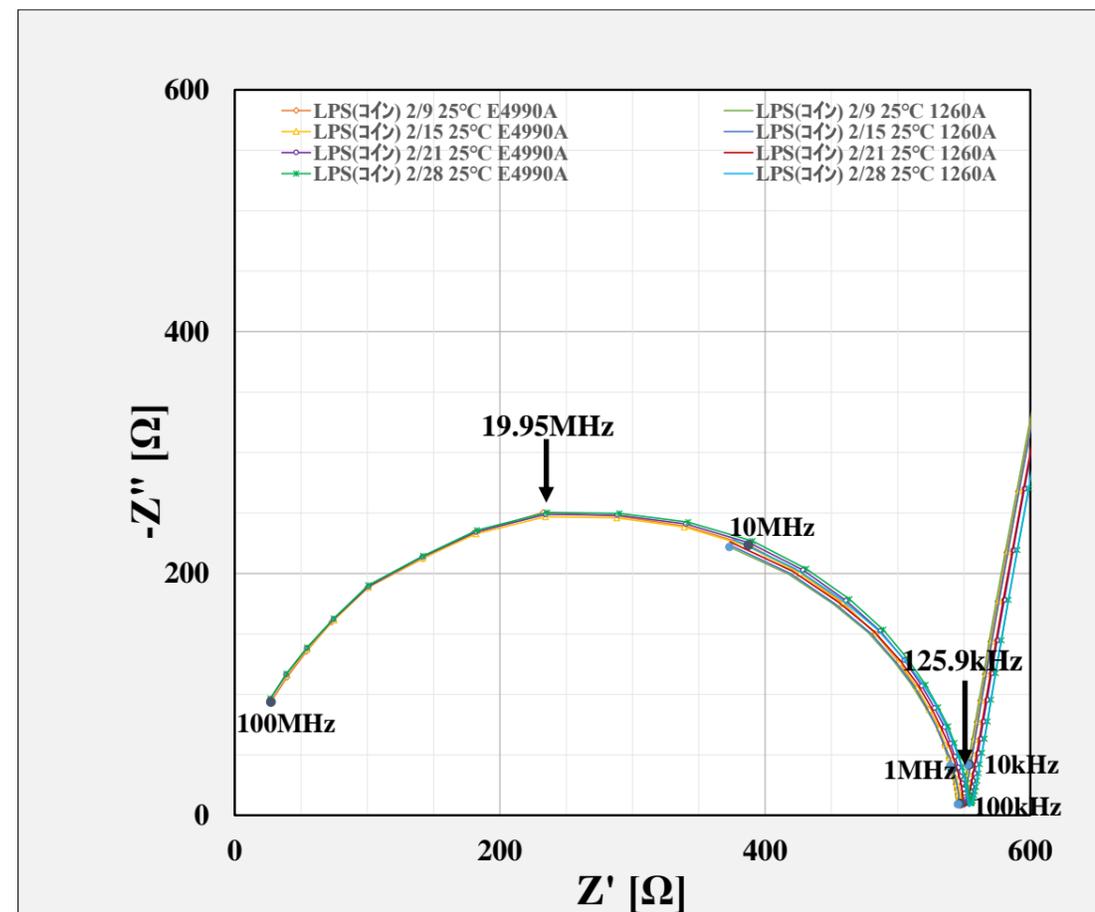
4. 要因③ 試料 硫化物系固体電解質 I

【過去から課題】 グローブボックスを未保有でも硫化物系固体電解質のインピーダンス測定は可能か？

お客様からの「硫化物系固体電解質のインピーダンス測定をしたい」というご要望を断り続けてきたが...



硫化物系固体電解質 LPS(Li₃PS₄) ペレットを 2032コインセル容器 に装着して 机上放置して 4週にわたり測定



硫化物固体電解質試料はコインセル容器に封止してもらえばよい！

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

4. 要因③ 試料 硫化物系固体電解質 II

コインセル容器内に封止すれば
硫化物系固体電解質は、
高精度インピーダンス測定可能！



【応用事例】 硫化物系全固体コイン電池

《提供を受けた全固体コイン電池》

- ・約φ10mm × 約3mmt
- ・硫化物系固体電解質
- ・満充電状態

★提供元との協定により詳細は開示できません。
悪しからずご了承下さい。

電池提供者との合意により、
測定データの配布はできません。

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

4. 要因③ 試料 硫化物系固体電解質 III

《充放電条件》 CCCV, @25°C

充電 0.5C

放電 0.05C

電池を壊さないようなマイルドな条件...

1回目放電→2回目充電→...→5回目放電

★提供元との協定により詳細は開示できません。
悪しからずご了承下さい。

電池提供者との合意により、
測定データの配布はできません。

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

4. 要因③ 試料 硫化物系固体電解質 IV

電池提供者との合意により、
測定データの配布はできません。

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

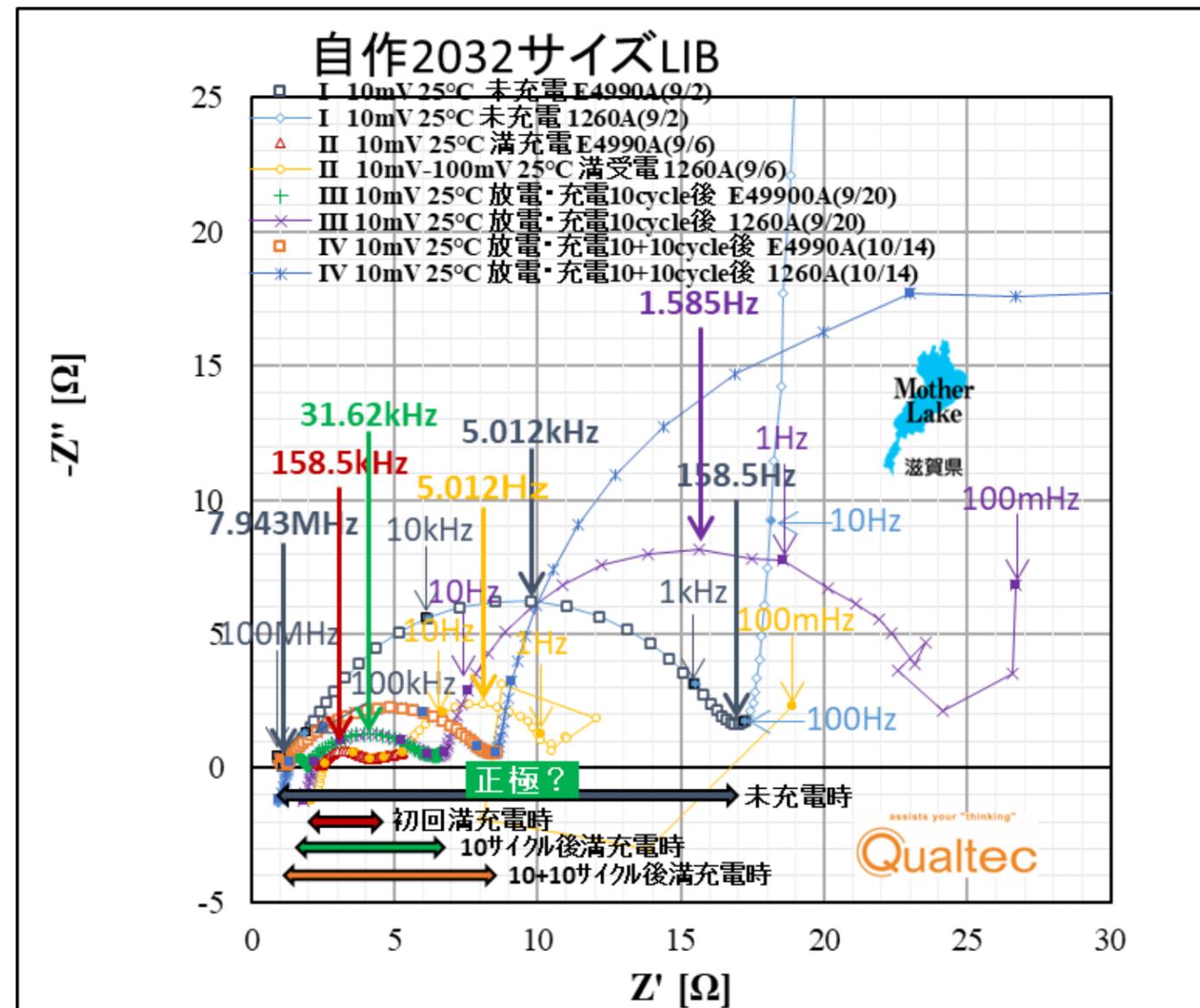
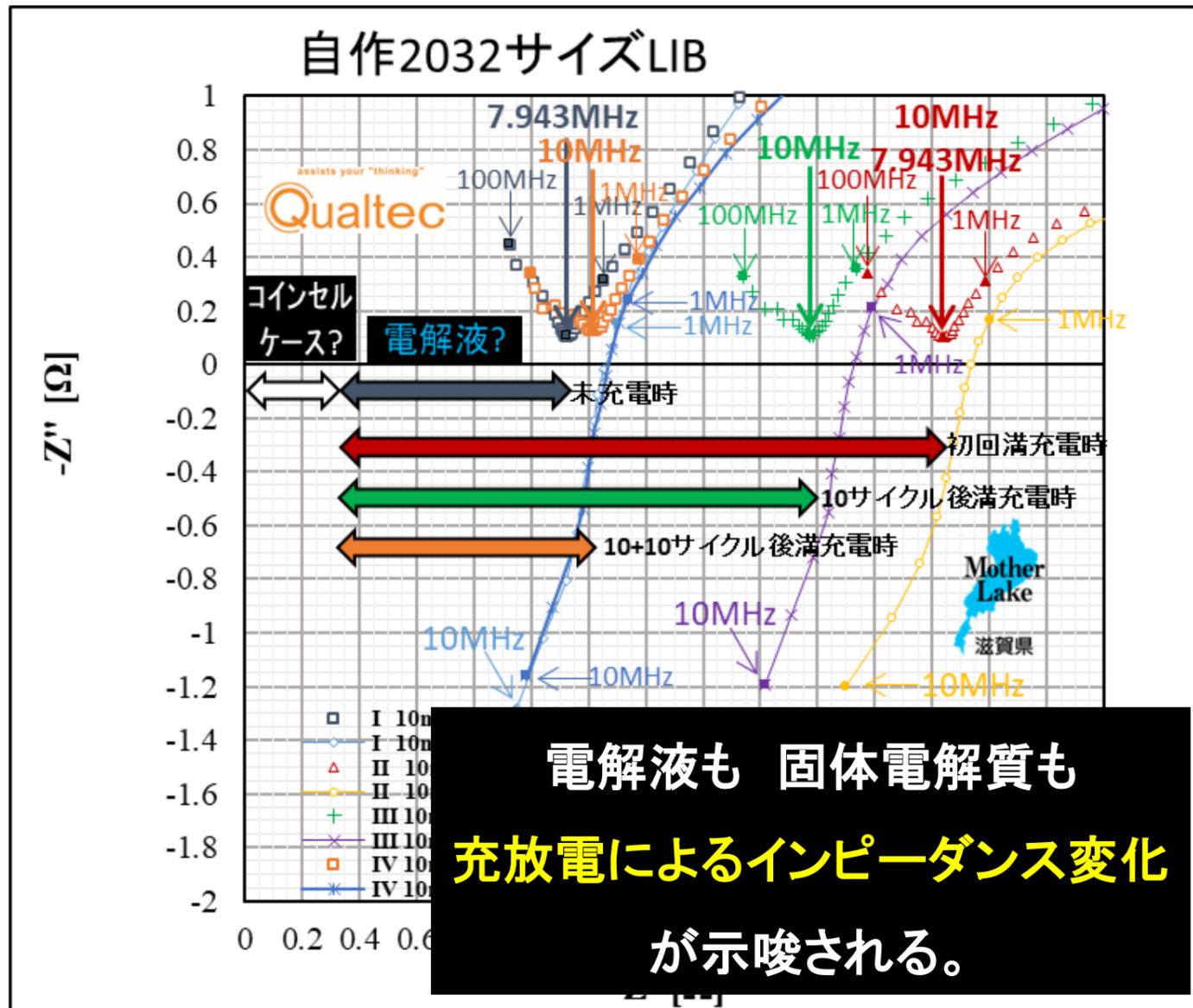
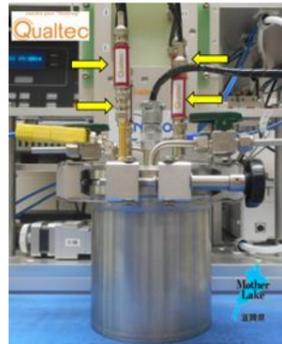
4. 要因③ 試料 硫化物系固体電解質 v

【参考】自作LIB(2次電池) 2032サイズ (Graphite/1M-LiPF₆ in EC:DEC=3:7/LiCoO₂)

《自作LIBの交流インピーダンス測定》



第63回電池討論会 3C17(2022)



固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

1. はじめに 要因1~3(報告済み)など
2. 要因① 測定器
3. 要因② 試料 サイズ
4. 要因③ 試料 硫化物系固体電解質
5. まとめ

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因4

5. まとめ 固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因に関して下記が新たに判明した。

①測定器

- 最高100MHz測定可能な機種に Novocontrol NEISIS* が加わり、3機種となった。

*インピーダンスアナライザベースの **一体型** で、森村商事様展示ブース(No.86、クロークそば)で実演展示中。

②試料サイズ

- 高伝導度物質・高温での測定時ほど、**小径・厚め**が望ましい。
最適なサイズは一旦測定しないとわからない....。

③硫化物系固体電解質

- 硫化物系固体電解質は**コインセル容器に封止**すると、高精度インピーダンス測定可能。
- 硫化物系全固体コイン電池**も高精度インピーダンス測定可能。
- 充放電中に硫化物系固体電解質はインピーダンス値が変化する。
溶液系コイン電池でも同様に電解液のインピーダンス値が変化する。

謝辞

Novocontrol NEISYSデモ機の使用に際してお世話になりました森村商事・杉田様、充放電試験に際してお世話になりました滋賀県工業技術総合センター・田中様に感謝の意を表します。