

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

(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

1. 背景
2. 実験方法および結果
 2. 1. Solartron1260Aの場合
 2. 2. KeysightE4990Aの場合
3. まとめ・謝辞

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

1. 背景 インピーダンス測定システムの開発 10mHz~100MHz、-50℃~300℃ 標準タイプ測定治具、切替装置、制御ソフトウェア 第56回電池討論会2F01(2015)講演資料より

Type I 1260+4294A



Type II 1260+E4990A



※Solartron 1260と測定治具間の同軸ケーブル長を最短にするため、切替装置をSolartron 1260の端子直前に配置！

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

1. 背景 インピーダンス測定システムの開発 10mHz~100MHz、-50°C~300°C、500°C超 高温タイプ測定治具、切替装置ver2、制御ソフトウェアver2 第57回電池討論会3G18(2016)講演資料より

Type I 1260+4294A



測定器2; Solartron 1260

測定器1; Keysight 4294A

Type II 1260+E4490A



測定器2; Solartron1260

測定器1; Keysight4 E4990A

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

1. 背景 インピーダンス測定システムの開発 10mHz～100MHz、-50℃～600℃ 【現在】



インピーダンス測定システムのパンフより

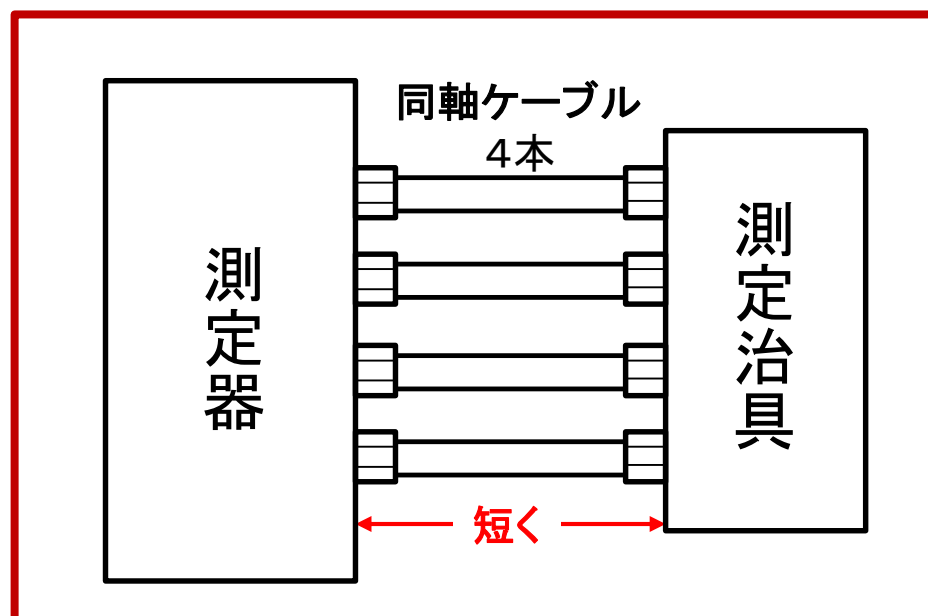
- ・移動可能
- ・測定者は立ち作業
- ・大型モニタ
- ・安全対策(漏電ブレーカーなど)
- ・測定治具
 - 標準タイプ(最高300℃、密閉)
 - エコノミータイプ(最高150℃、密閉)
 - エントリータイプ(室温、大気)
 - 高温タイプ(最高600℃、密閉)
- ・標準RC回路

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

1. 背景

講演依頼、測定場所への訪問などを通じて固体電解質のインピーダンス測定に関する質問を受ける機会があり、その際の回答例...

【測定系】

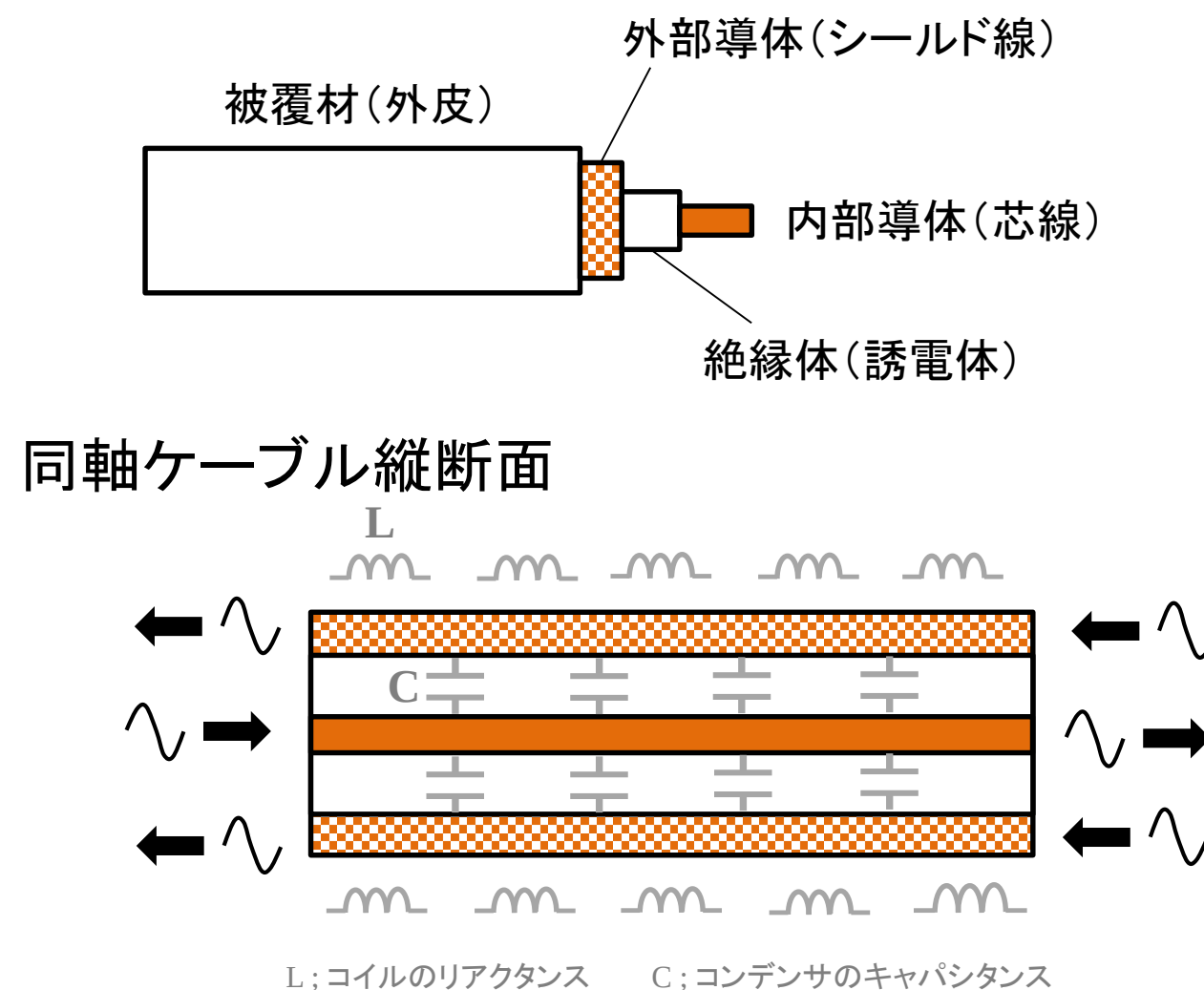


- ※四端子対法の結線
- ※測定治具はガス雰囲気、温度制御可

《測定器》

- ・広い測定周波数帯域
固体電解質向けには最高100MHzが必要
固体電解質向けには $\leq 10\text{mHz}$ も必要
- ・逆掃引(高 $\rightarrow$ 低 周波数)
- ・測定点毎の積算(平均)化 など

《同軸ケーブル》



- ◎外部導体(シールド線)には **帰還電流** が流れる!
- ◎外部導体(シールド線)は、**信号の伝播を遮蔽**する!

特性インピーダンス

$$Z_0 = \sqrt{\frac{L}{C}} \quad [\Omega]$$

※測定系内では、
 $Z_0 = 50\Omega$
で統一する。

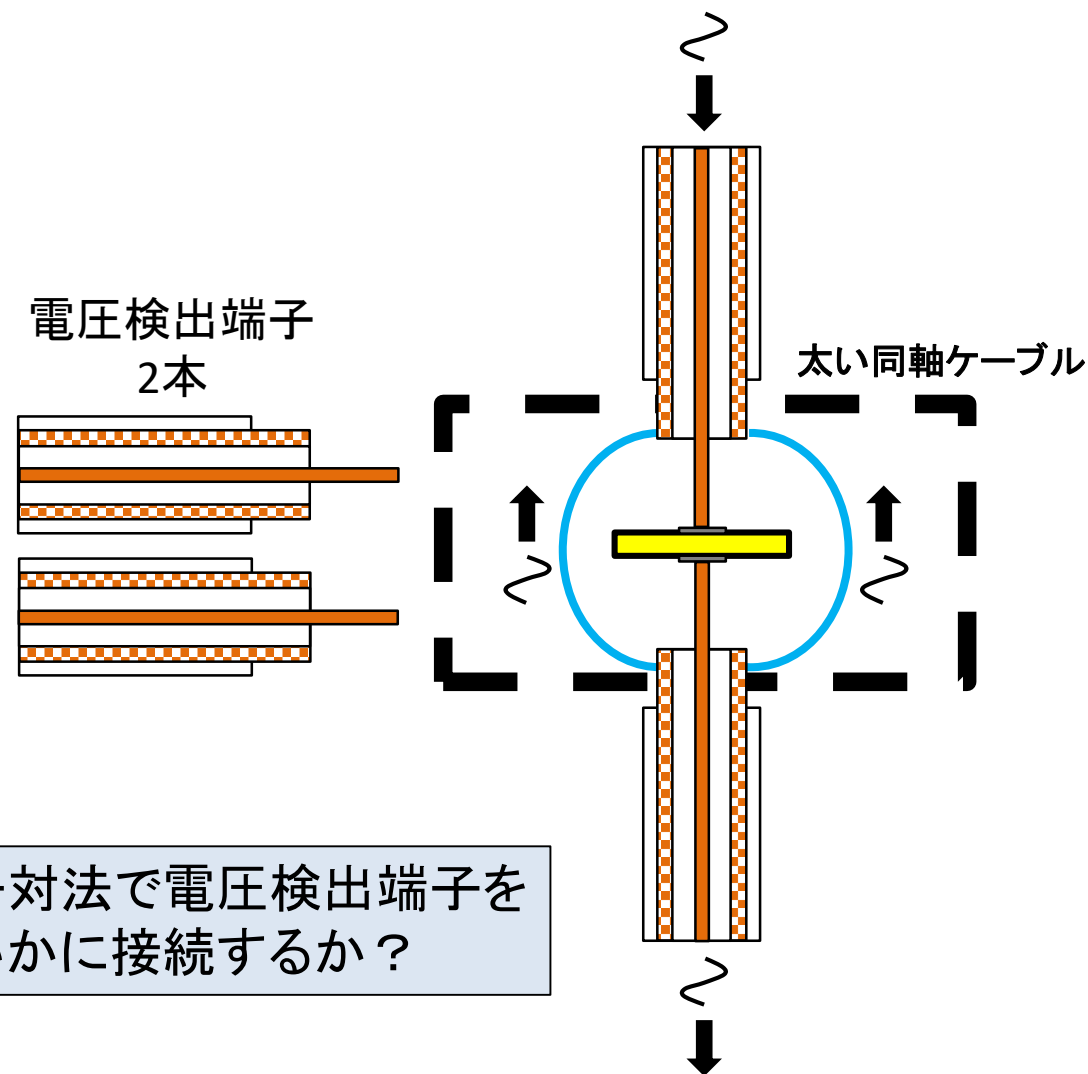
↓
同軸ケーブル
3D-2V, RG-58など

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

1. 背景

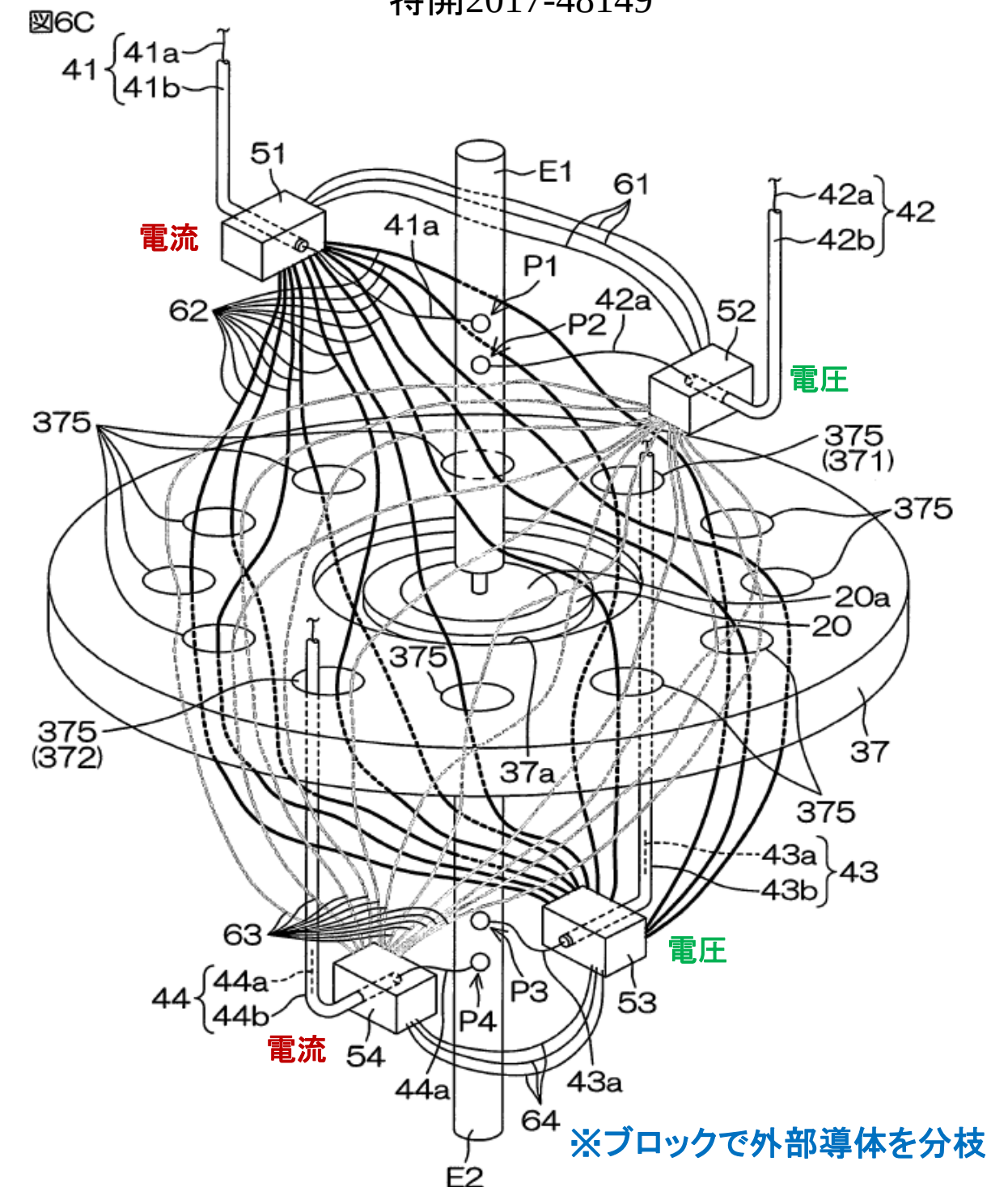
《測定治具》

測定治具内部のイメージ図



四端子対法で電圧検出端子を
いかに接続するか？

特開2017-48149



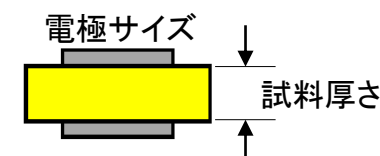
※ブロックで外部導体を分枝

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

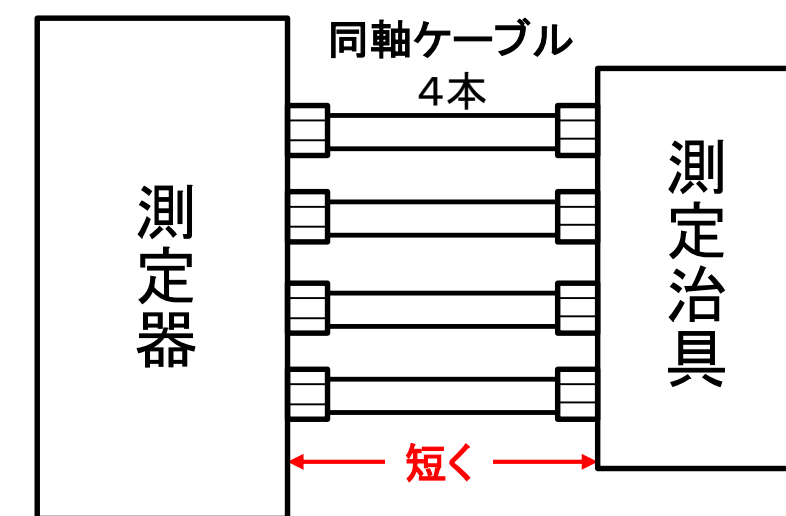
1. 背景

【固体電解質のインピーダンス測定に影響を及ぼす要因】

- **測定器** 低周波数用; Solartron1260A 高周波数用; KeysightE4990A(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)
- **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！
- **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。
- **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** 高伝導材料では、「より厚く、より小さな電極」



《測定系》



実際に見聞きする測定方法では、「**帰還電流経路**」が軽んじられている！

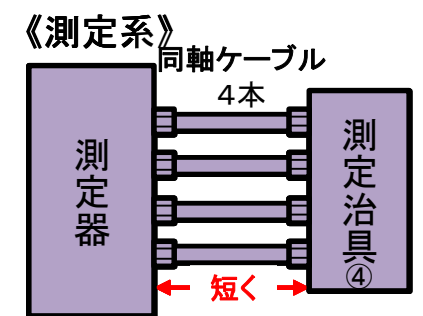
【本実験の目的】

一旦基本に立ち帰り、「**帰還電流経路**」がインピーダンス測定に及ぼす影響を調べる。

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

2. 実験方法および結果

【帰還電流経路の配置方法(同軸ケーブルアセンブリと測定治具)】

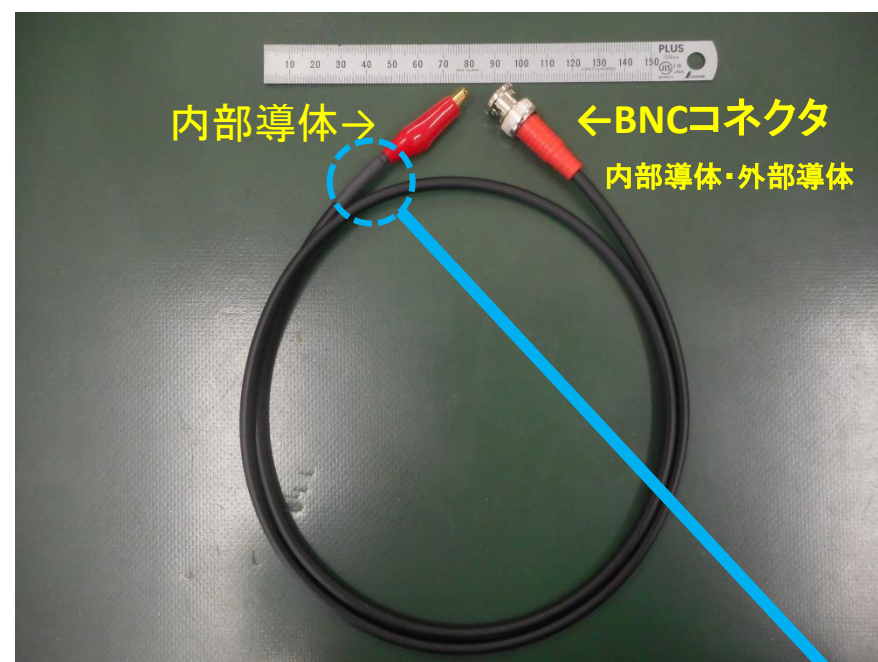


よく見かける

特殊 片端ワニ口同軸ケーブルアセンブリ

《参考》

汎用片端ワニ口同軸ケーブルアセンブリ

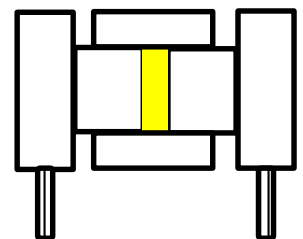


初歩的測定治具

帰還電流経路なし、ワニ口装着可
(ネジ6本、バネ1個、絶縁板2枚)



※プレス型と同等



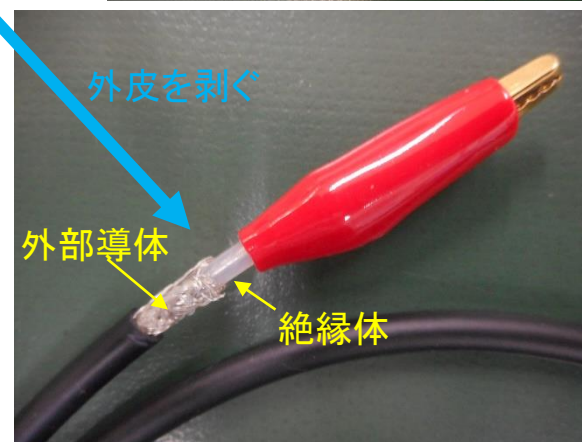
Qualtec製測定治具



※測定治具内に適正な
帰還電流経路を確保
→ ④適正

※外部導体の接続先なし
→ ①帰還電流経路なし

※BNCコネクタの外部導体同士を
接続して帰還電流経路を確保
→ ②測定器端面



※外皮を剥ぎ、外部導体同士を
接続して帰還電流経路を確保
→ ③測定治具直近

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

2. 実験方法および結果

【測定器】 Solartron1260A(FRA)およびKeysightE4990A(自動平衡ブリッジ)

《注意》

本日発表する測定結果などは「[インピーダンスアナライザ専用機](#)」として使用した場合です。

下記の場合には適用できません！

●ポテンショガルバナスタットとインピーダンスアナライザを**組み合わせた**場合

(例) **Solartron1287+1255B、1287+1260A** など

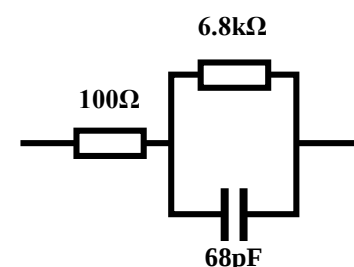
●ポテンショガルバナスタットにインピーダンスアナライザ機能を付加した**一体型**の場合

●測定器に両端同軸コネクタ付同軸ケーブルアセンブリを装着できない場合 など

【測定条件】

《被測定物》

(i)標準RC回路



※Nyquist線図で半円弧(左端100Ω、右端6.9kΩ、頂点3.4kΩ)が出現。

φ10mm×3.2mm^t

※標準RC回路は貸出も可。

(ii)抵抗器(1Ω^{*}、10Ω、100Ω、1kΩ、10kΩ、100kΩ、1MΩ) *; 10Ωを10個並列

《インピーダンス測定》

印加電圧; 10mV, 25mV, 100mV, 1V 測定周波数帯域; 10mHz~32MHz(1260A) 100Hz~100MHz(E4990A)

測定点数; 10点/桁 確度±5%($|Z|$ の±5%かつ θ_z の±4.5°)で評価

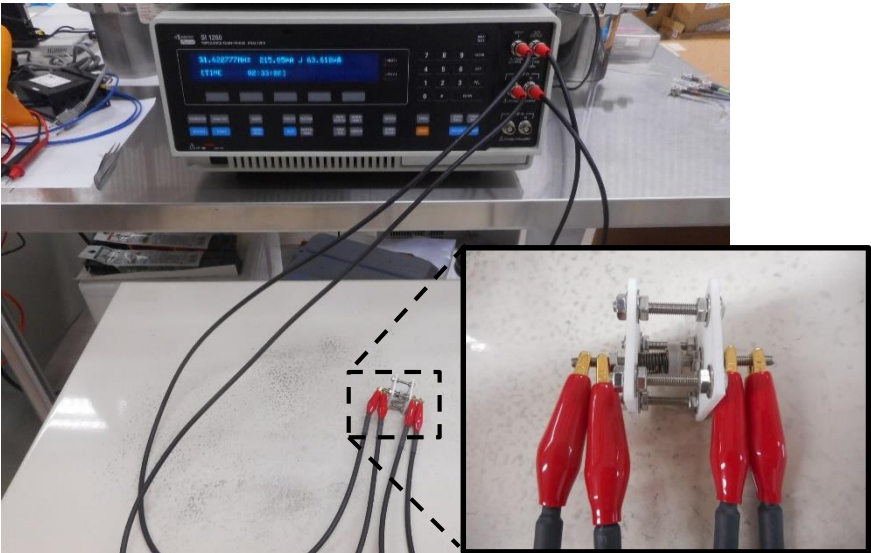
固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

2. 実験方法および結果

2. 1. Solartron1260Aの場合

帰還電流経路	①なし	②測定器端面	③測定治具直近	④適正（測定治具内）
測定治具	初歩的測定治具	初歩的測定治具	初歩的測定治具	Qualtec製測定治具
同軸ケーブルアセンブリ	特殊片端ワニ口	特殊片端ワニ口	特殊片端ワニ口	汎用両端BNC
同軸ケーブル長	1m	1m	1m	0.3m

①帰還電流経路なし



四端子法

②測定器端面



四端子法

③測定治具直近



四端子対法

※被測定物の周囲は適正な
帰還電流経路では覆われていない。

④適正



四端子対法

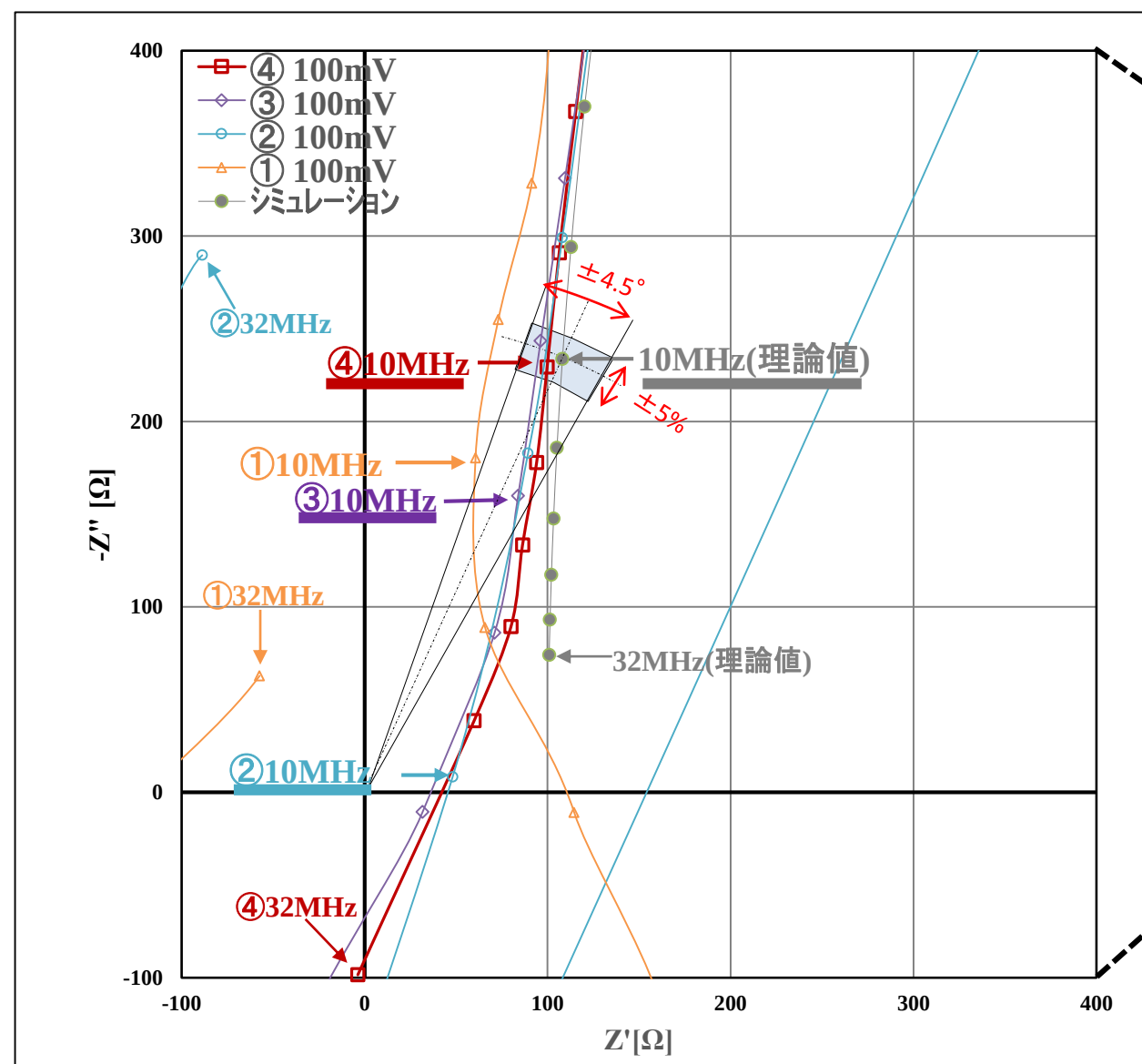
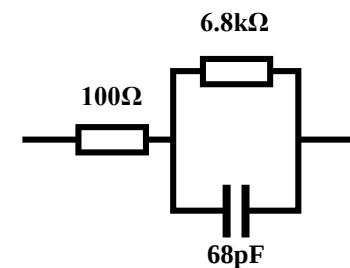
固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

2. 実験方法および結果

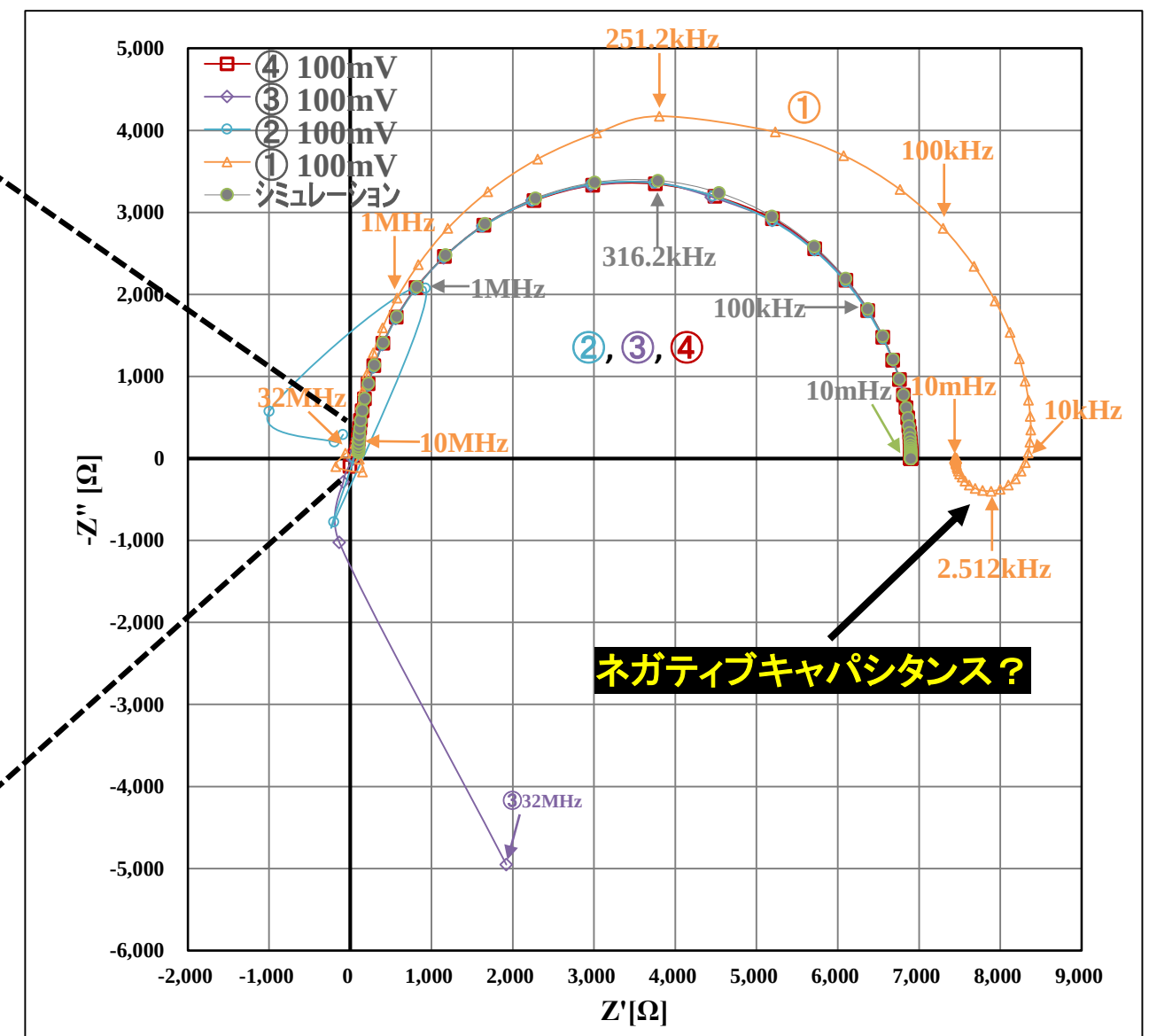
2.1. Solartron1260Aの場合

(i) 標準RC回路(印加電圧; **100mV**)

Nyquist線図



- ①帰還電流経路なし → 正しく測定可能な周波帯域なし
ネガティブキャパシタンス? 出現
- ②測定器端面 → 最高約3MHzでの測定可能 ※一応効果はあり
- ③測定治具直近 → 最高約4MHzでの測定可能
- ④適正 → 最高10MHzでの正確な測定可能



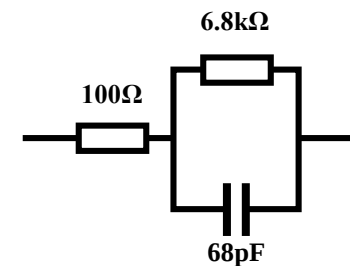
固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

2. 実験方法および結果

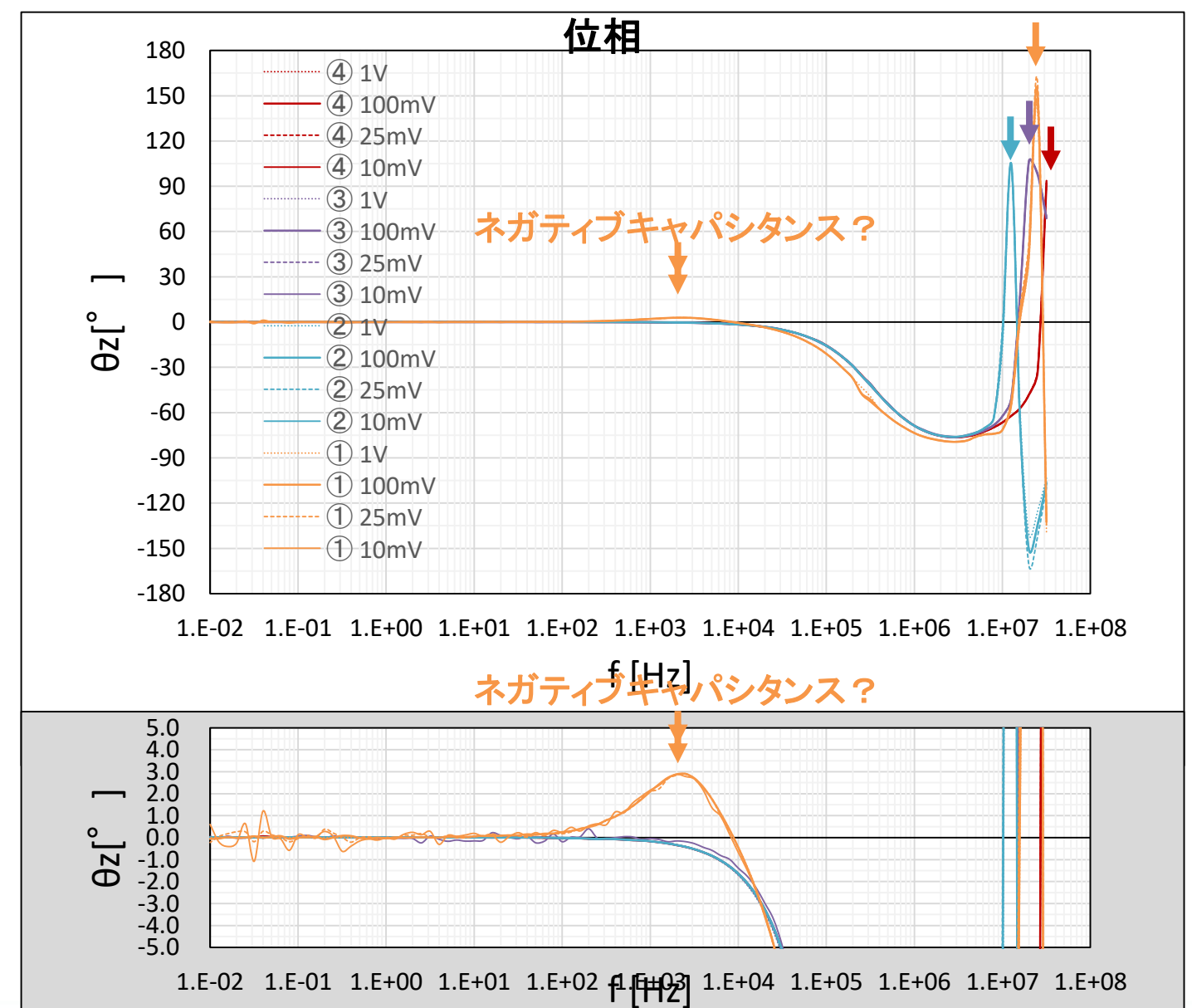
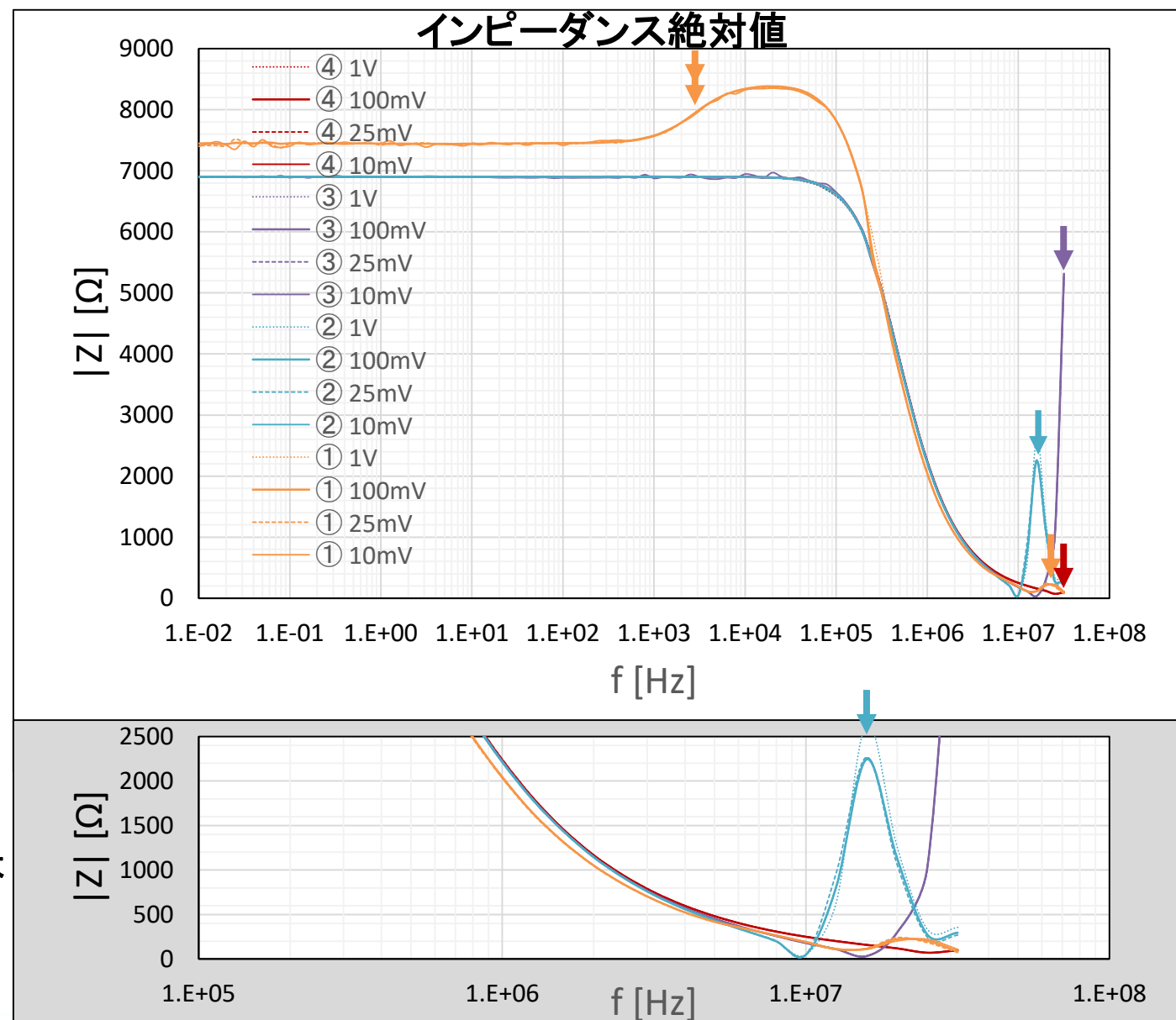
2.1. Solartron1260Aの場合

(i) 標準RC回路

Bode線図



- ① 帰還電流経路なし → $|Z|$ も θ_z も不正確
- ② 測定器端面 → 20MHz付近に共振ピーク?
- ③ 測定治具直近 → >30MHzに共振ピーク?
- ④ 適正 → $\gg 30\text{MHz}$ に共振ピーク?

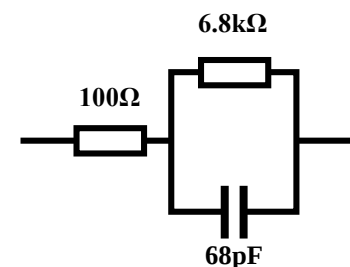


固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

2. 実験方法および結果

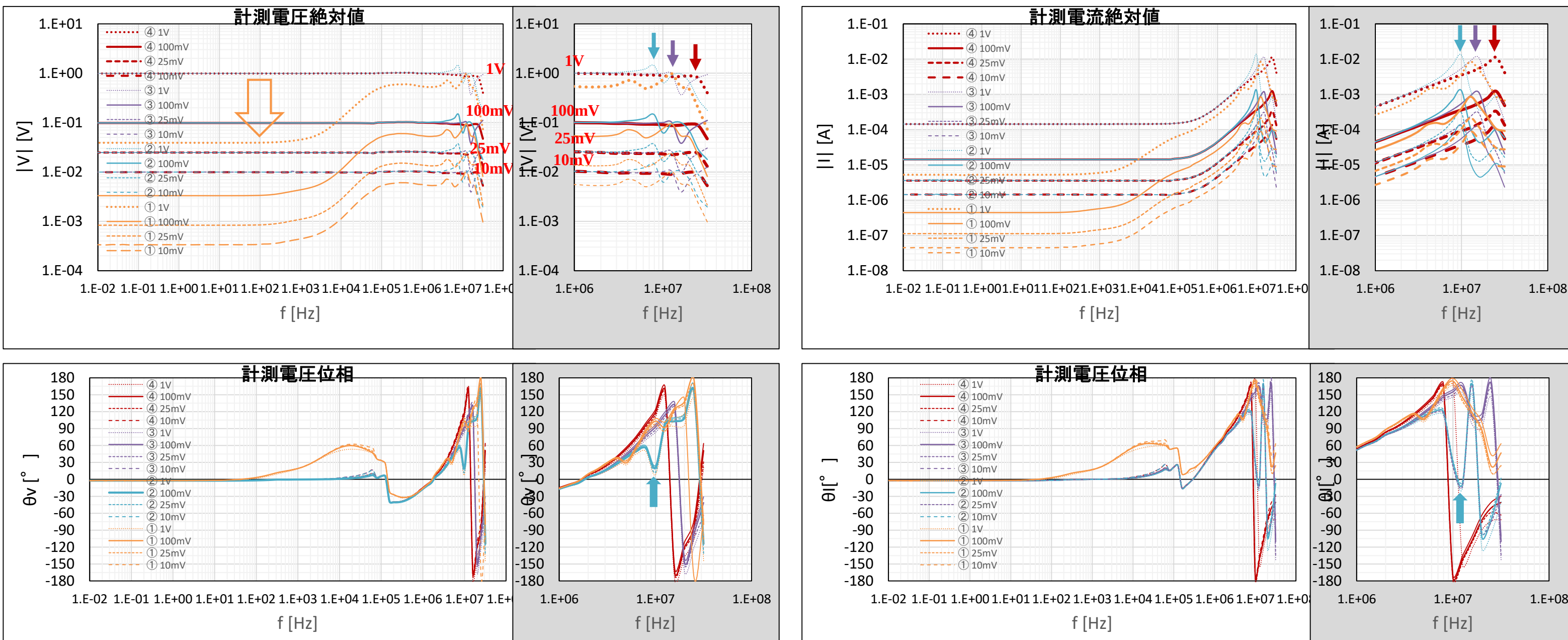
2. 1. Solartron1260Aの場合

(i) 標準RC回路(計測電圧、計測電流)



- ①帰還電流経路なし → 低周波数域で測定電圧が桁落ち
- ②測定器端面 → 9MHz付近で異常な測定電圧・位相変化有り
- ③測定治具直近 → >10MHz付近で異常な測定電圧・位相変化有り
- ④適正 → >20MHzで測定電圧低下

★★ 印加電圧 ≠ 計測電圧 ★★



固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

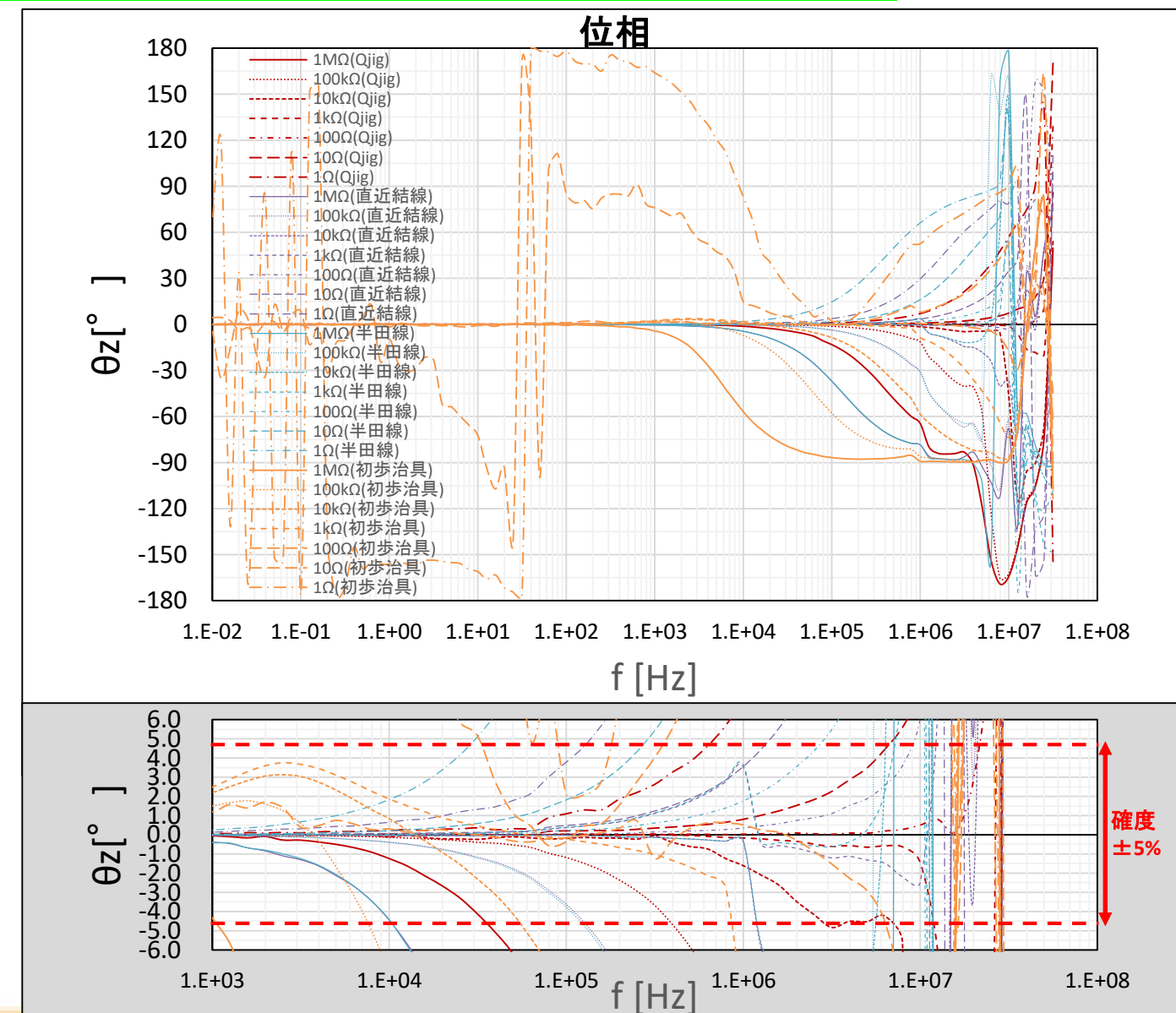
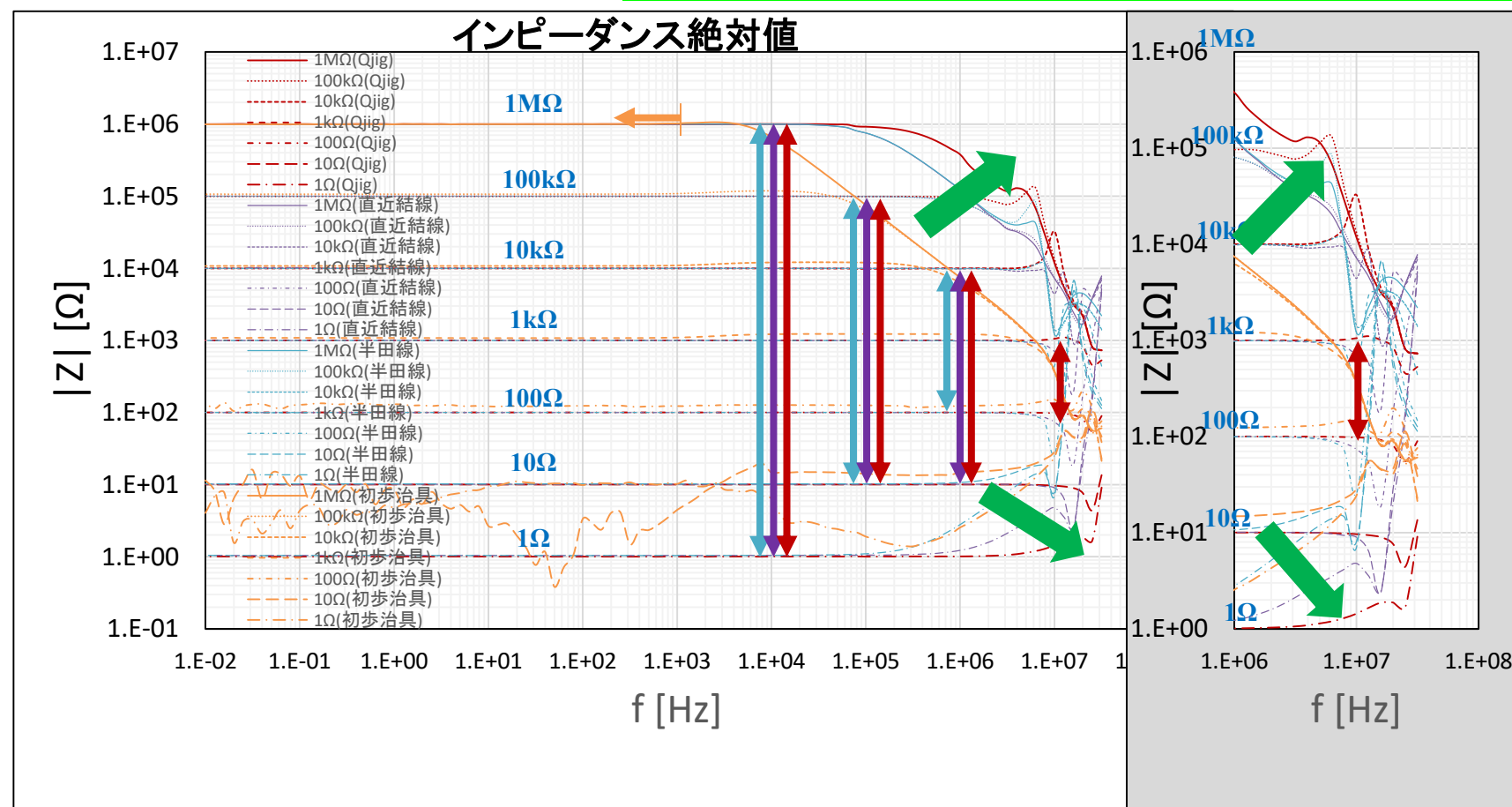
2. 実験方法および結果

2. 1. Solartron1260Aの場合 (ii)抵抗器

- ①帰還電流経路なし → $1\text{M}\Omega @ \leq 1\text{kHz}$
- ②測定器端面 → $100\Omega \sim 10\text{k}\Omega @ 1\text{MHz}$, $10\Omega \sim 100\text{k}\Omega @ 100\text{kHz}$, $1\Omega \sim 1\text{M}\Omega @ 10\text{kHz}$
- ③測定治具直近 → $10\Omega \sim 10\text{k}\Omega @ 1\text{MHz}$, $10\Omega \sim 100\text{k}\Omega @ 100\text{kHz}$, $1\Omega \sim 1\text{M}\Omega @ 10\text{kHz}$
- ④適正 → $100\Omega \sim 1\text{k}\Omega @ 10\text{MHz}$, $10\Omega \sim 10\text{k}\Omega @ 1\text{MHz}$, $1\Omega \sim 100\text{k}\Omega @ 100\text{kHz}$, $1\Omega \sim 1\text{M}\Omega @ 10\text{kHz}$

Bode線図

★★ 帰還電流経路をより適正に配置すると、測定可能な範囲が広がる。★★



固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

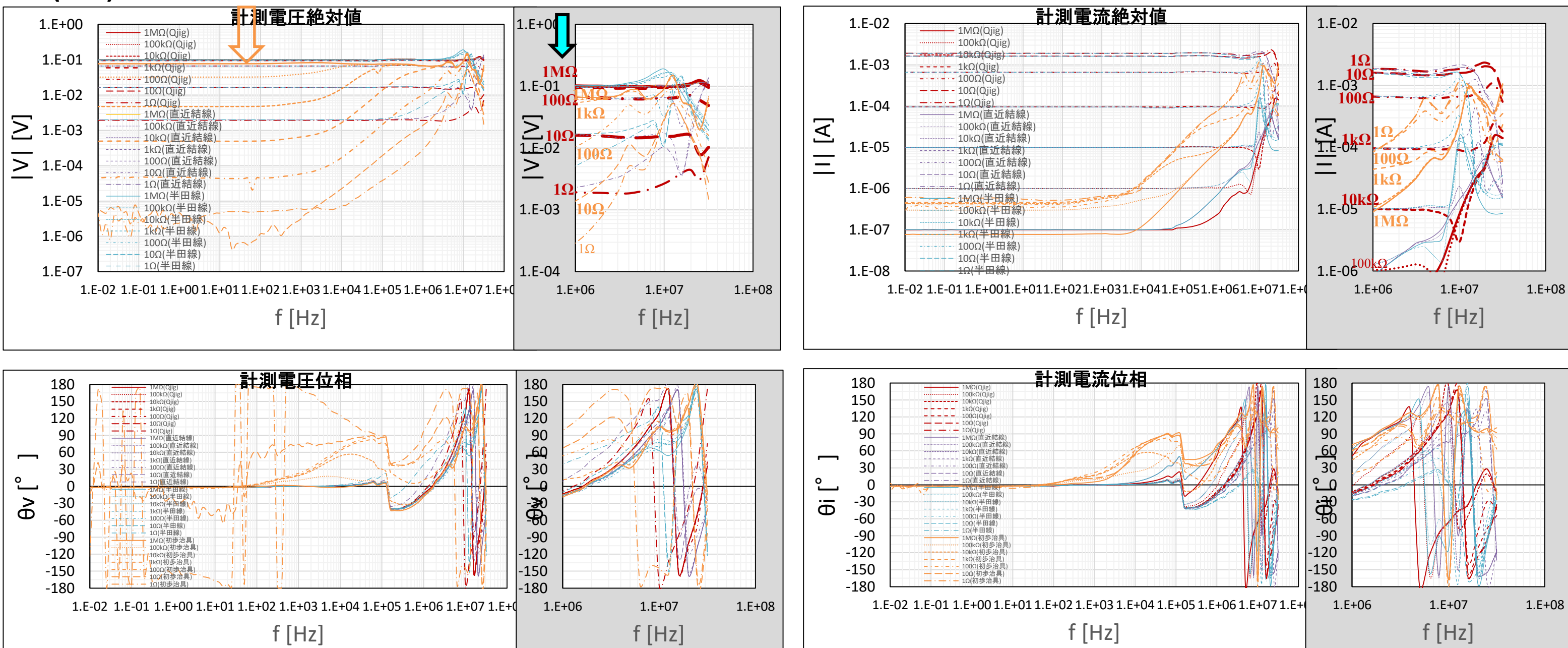
2. 実験方法および結果

2. 1. Solartron1260Aの場合

(ii)抵抗器(計測電圧、計測電流) 印加電圧; 100mV

- ①帰還電流経路なし → 低周波数帯域での電圧低下著しい!
- ②測定器端面
- ③測定治具直近
- ④適正

★★ 印加電圧 ≠ 計測電圧 ★★
低抵抗ほど電圧が低下!



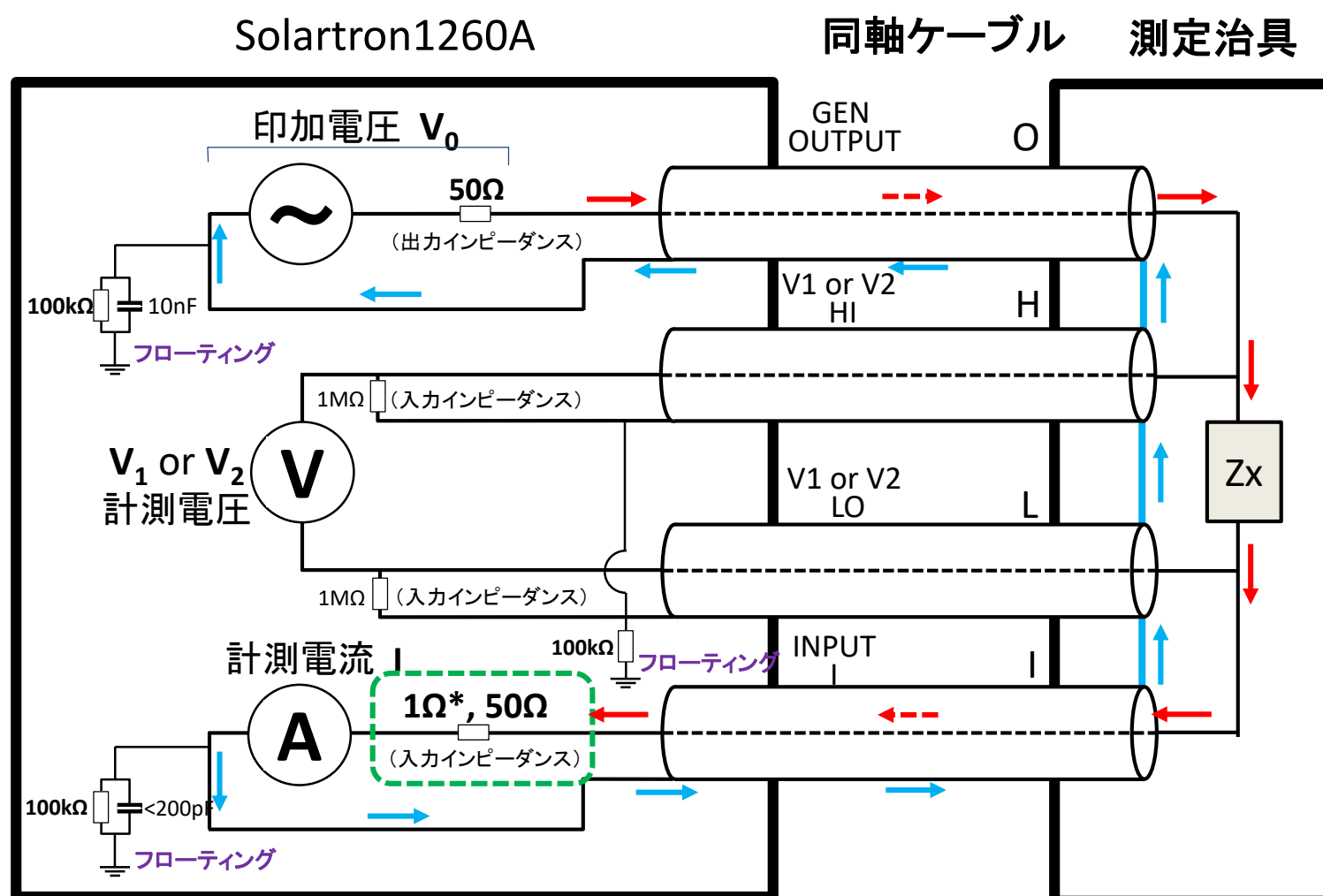
固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

2. 実験方法および結果

2. 1. Solartron1260Aの場合

(iii) 帰還電流経路有無の影響

④適正な帰還電流経路あり



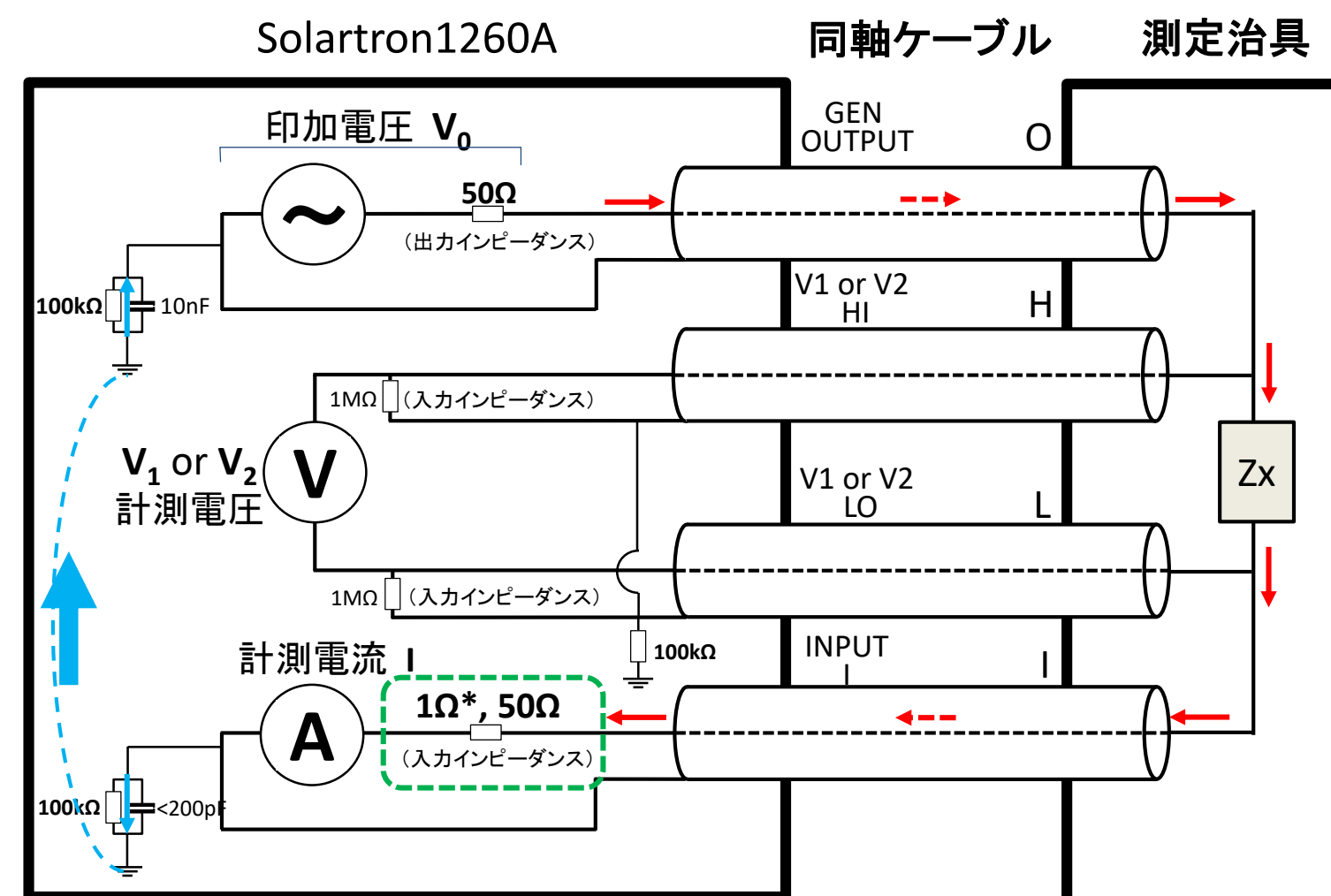
* ; 6mAおよび60mAレンジでは入力インピーダンス1Ω。

<注> $V_0 \neq V_1 \text{ or } V_2$
 $Z_x = V_1 / I \text{ or } V_2 / I$

●帰還電流経路がない場合、測定器のグランドを通じて帰還電流が戻る。
 → フローティングでない(接地状態)。

●入力インピーダンスによる電圧降下分だけ計測電圧は小さくなる！
 → 低インピーダンスの試料ほど影響は大きい。

①帰還電流経路なし



固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

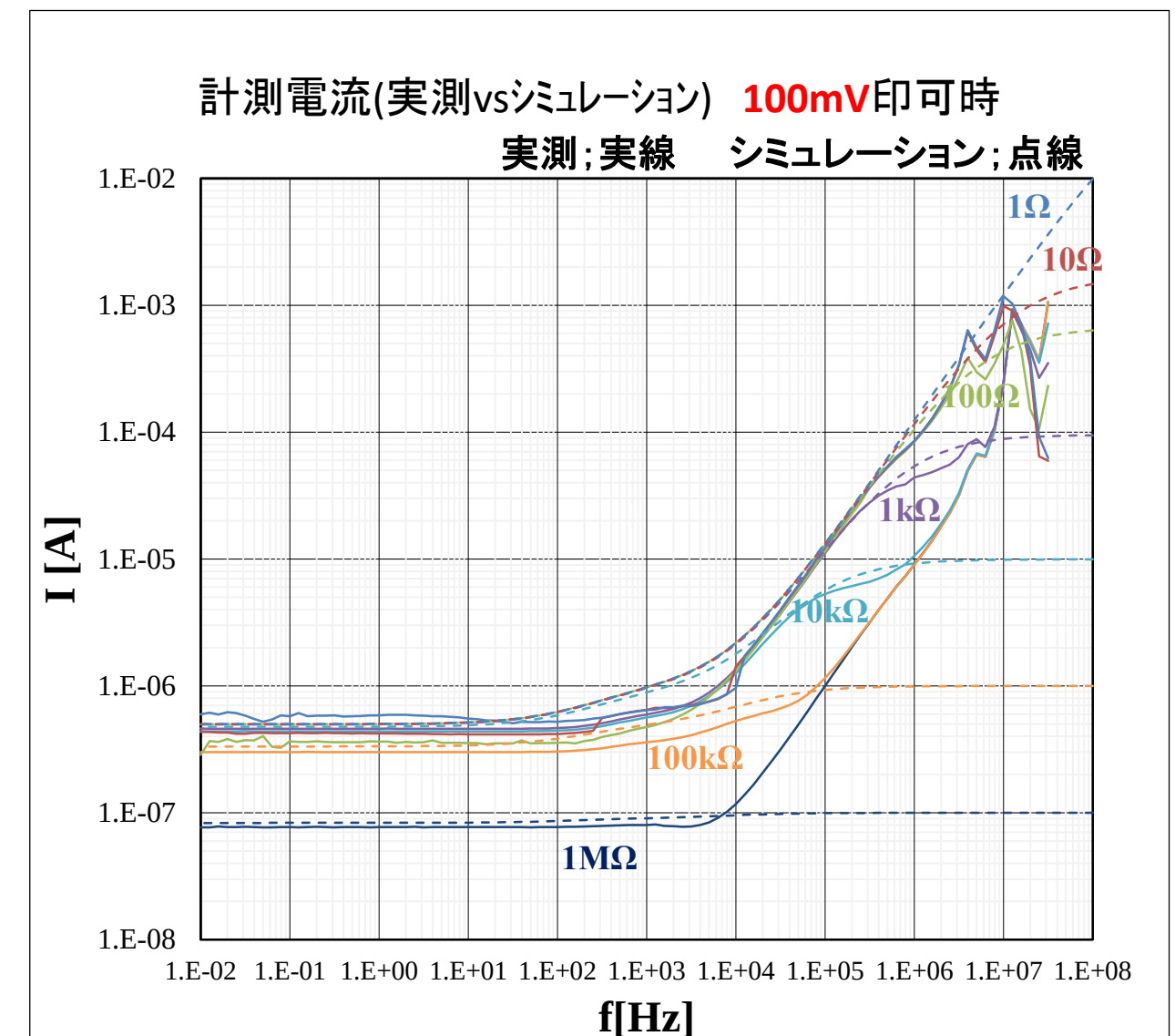
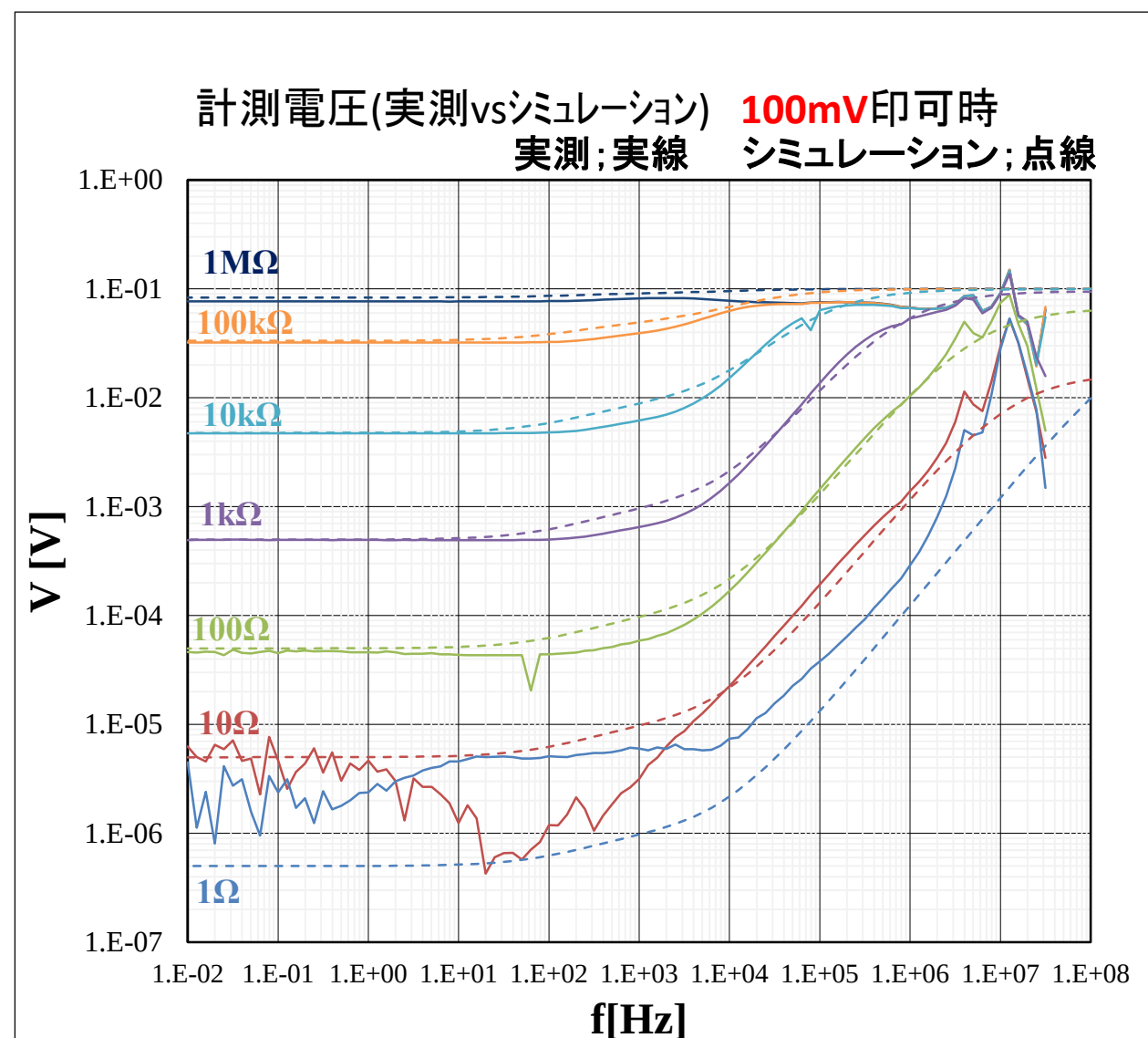
2. 実験方法および結果

2. 1. Solartron1260Aの場合

(iii) 帰還電流経路有無の影響

①帰還電流経路なし

帰還電流経路なし場合の計測電圧の低下は、簡単な計算によっても、高周波数帯域(>1MHz)および低インピーダンス($\leq 10\Omega$)を除き、
「帰還電流は測定器のグランドを通じて戻る。」
 で説明可能である。

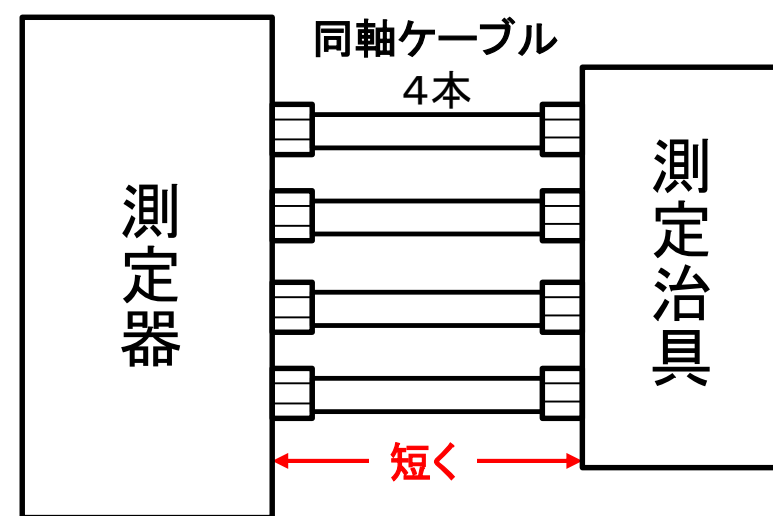


固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

2. 実験方法および結果

2.2. KeysightE4990Aの場合

《測定前準備》



ケーブル長校正

↓ OK

open-short-load補正

↓ OK

本測定

●すべて周波数で同じケーブル長に揃える。

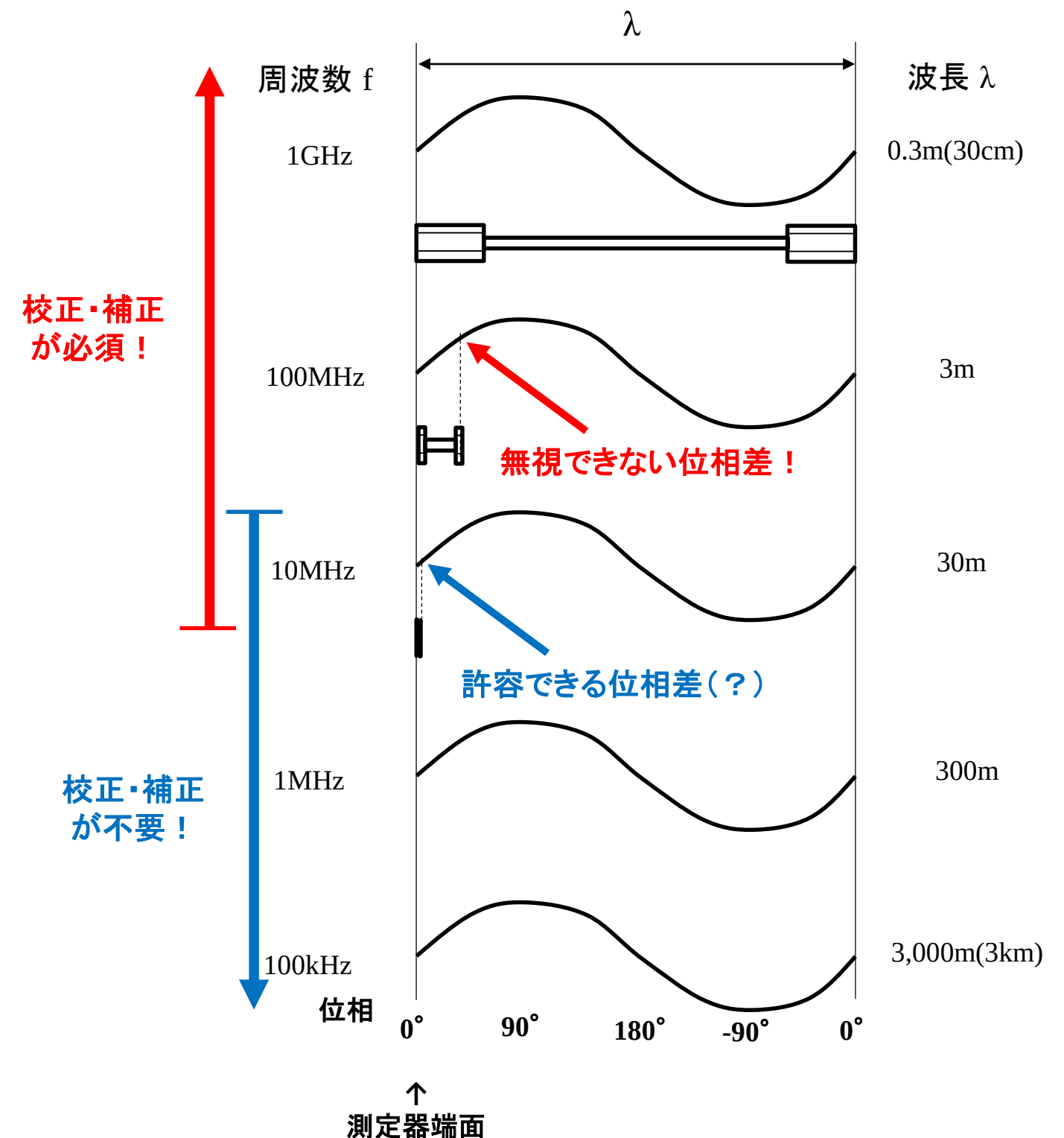
※位相変化は周波数に比例！

●open補正; 最高値を試料なし状態と規定

●short補正; 短絡状態をゼロと規定

●load補正; 規格値(100Ωなど)の測定値を規格値と規定

周波数毎の波長で規格化した時の同軸ケーブル(0.3m)の見える方



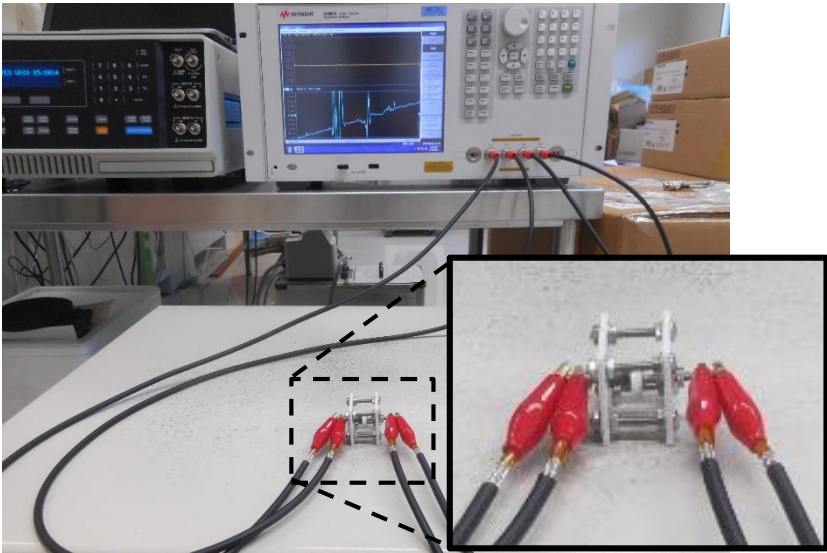
固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

2. 実験方法および結果

2. 2. KeysightE4990Aの場合

帰還電流経路	①なし	②測定器端面	③測定治具直近	④適正（測定治具内）
測定治具	初歩的測定治具	初歩的測定治具	初歩的測定治具	Qualtec製測定治具
同軸ケーブルアセンブリ	特殊片端ワニ口	特殊片端ワニ口	特殊片端ワニ口	汎用両端BNC
同軸ケーブル長	1m	1m	1m	0.3m

①帰還電流経路なし



四端子法

②測定器端面



四端子法

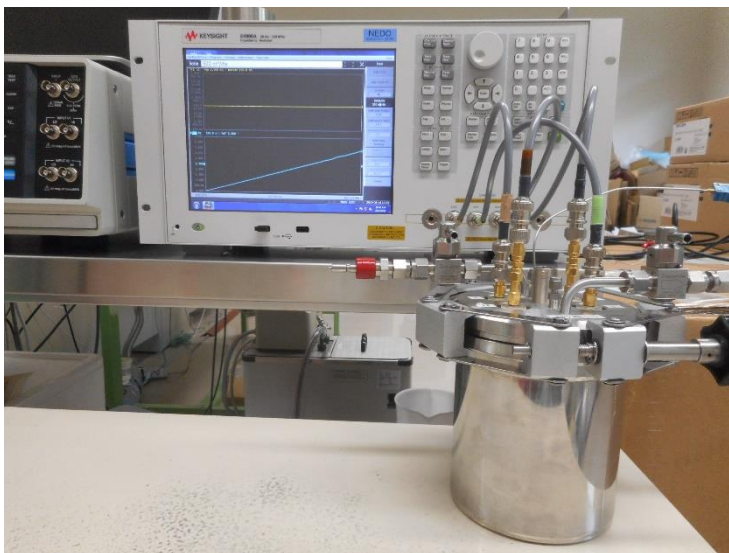
③測定治具直近



四端子対法

※被測定物の周囲は適正な
帰還電流経路では覆われていない。

④適正



四端子対法

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

2. 実験方法および結果

2. 2. KeysightE4990Aの場合

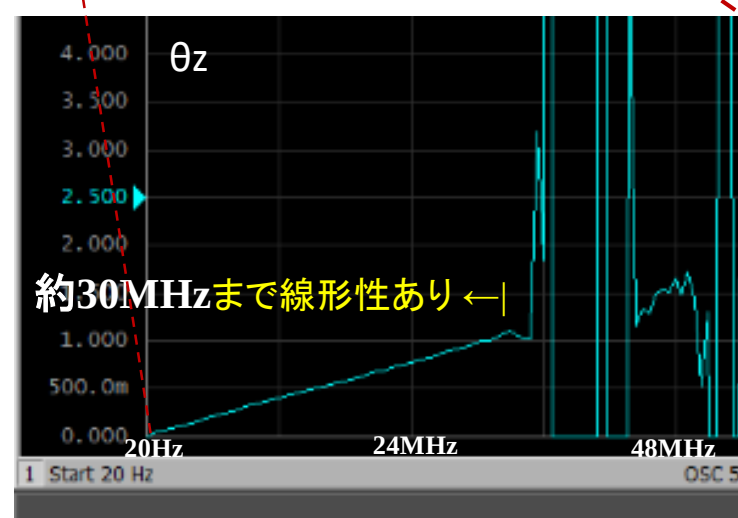
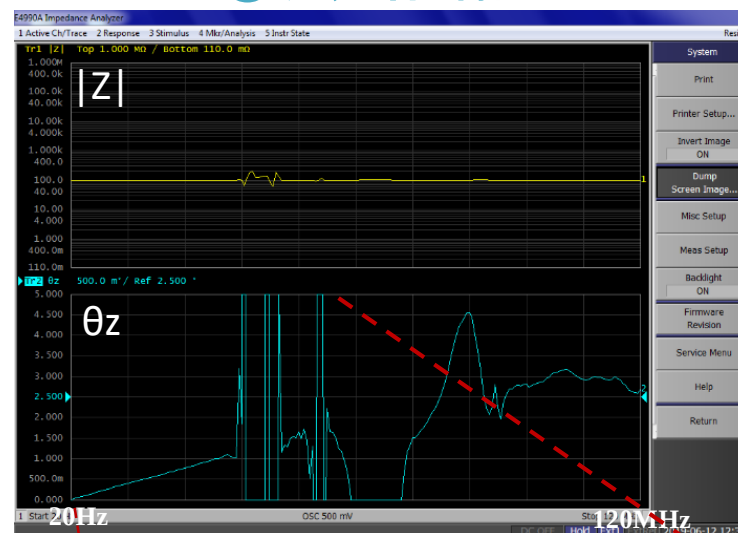
(i)ケーブル長校正結果

※周波数に対する位相変化は線形関係を有する！

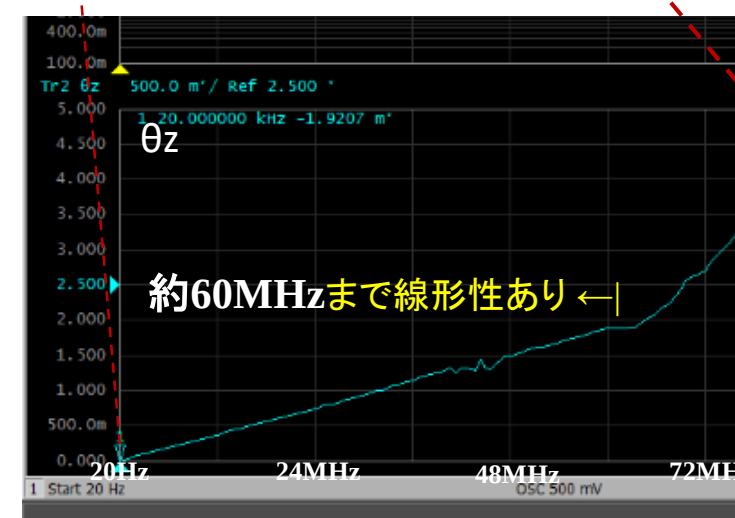
①帰還電流経路なし



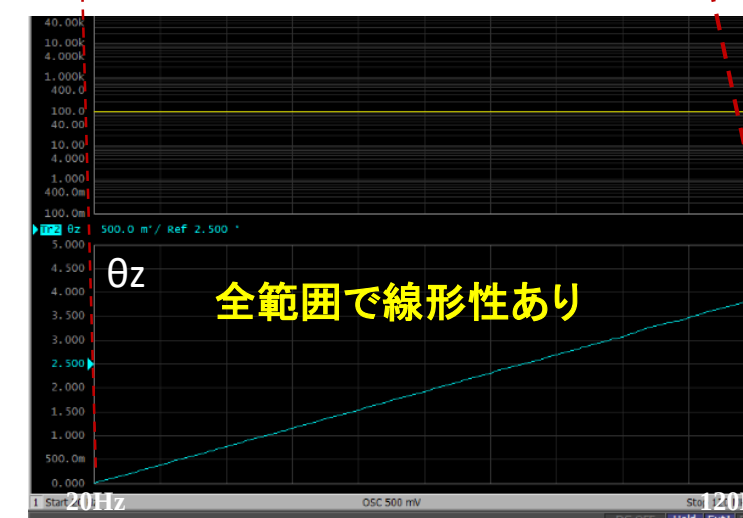
②測定器端面



③測定治具直近



④適正



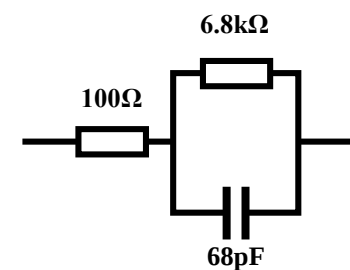
固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

2. 実験方法および結果

2. 2. KeysightE4990Aの場合

(ii)標準RC回路(印加電圧; **100mV**)

Nyquist線図

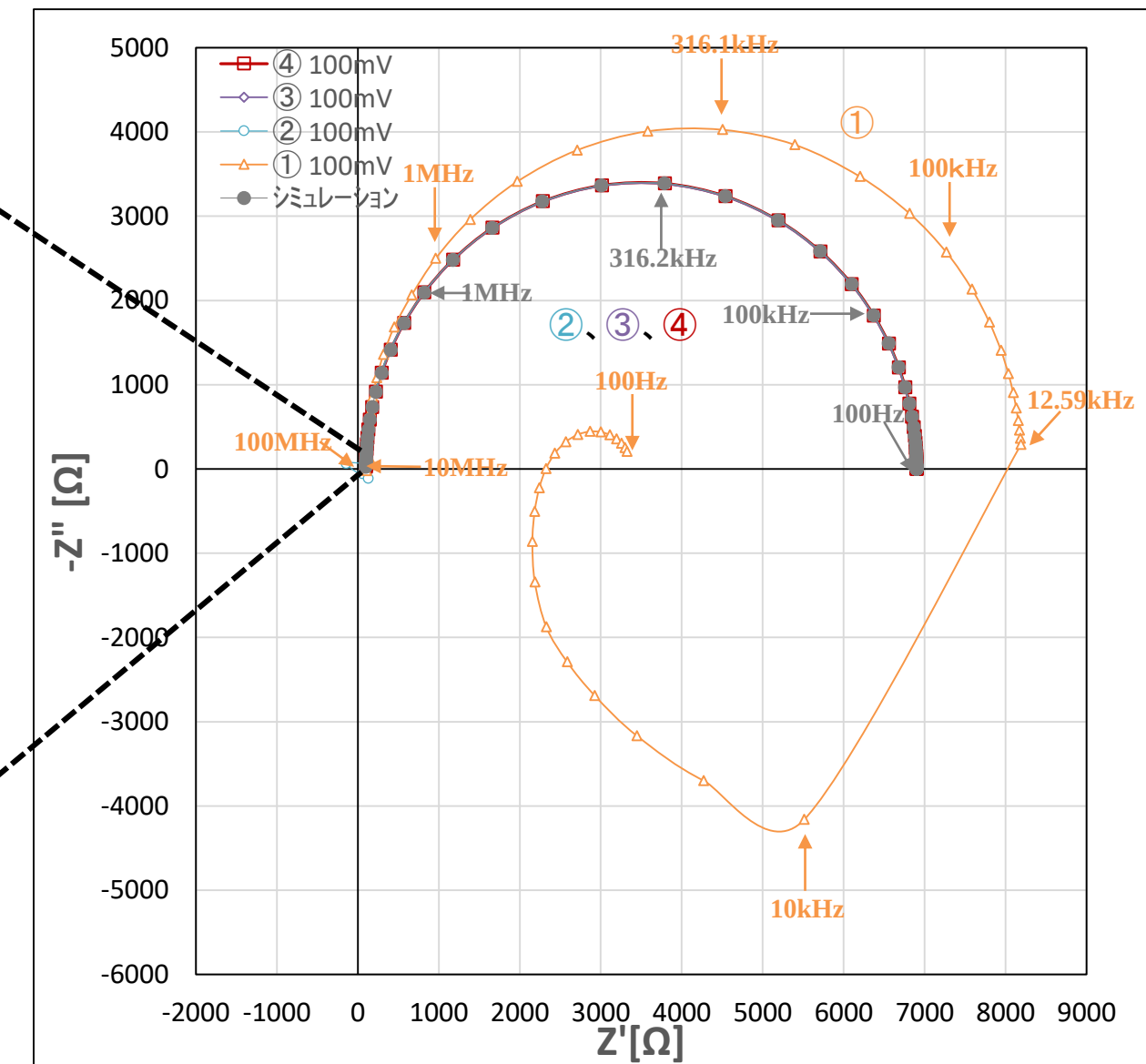
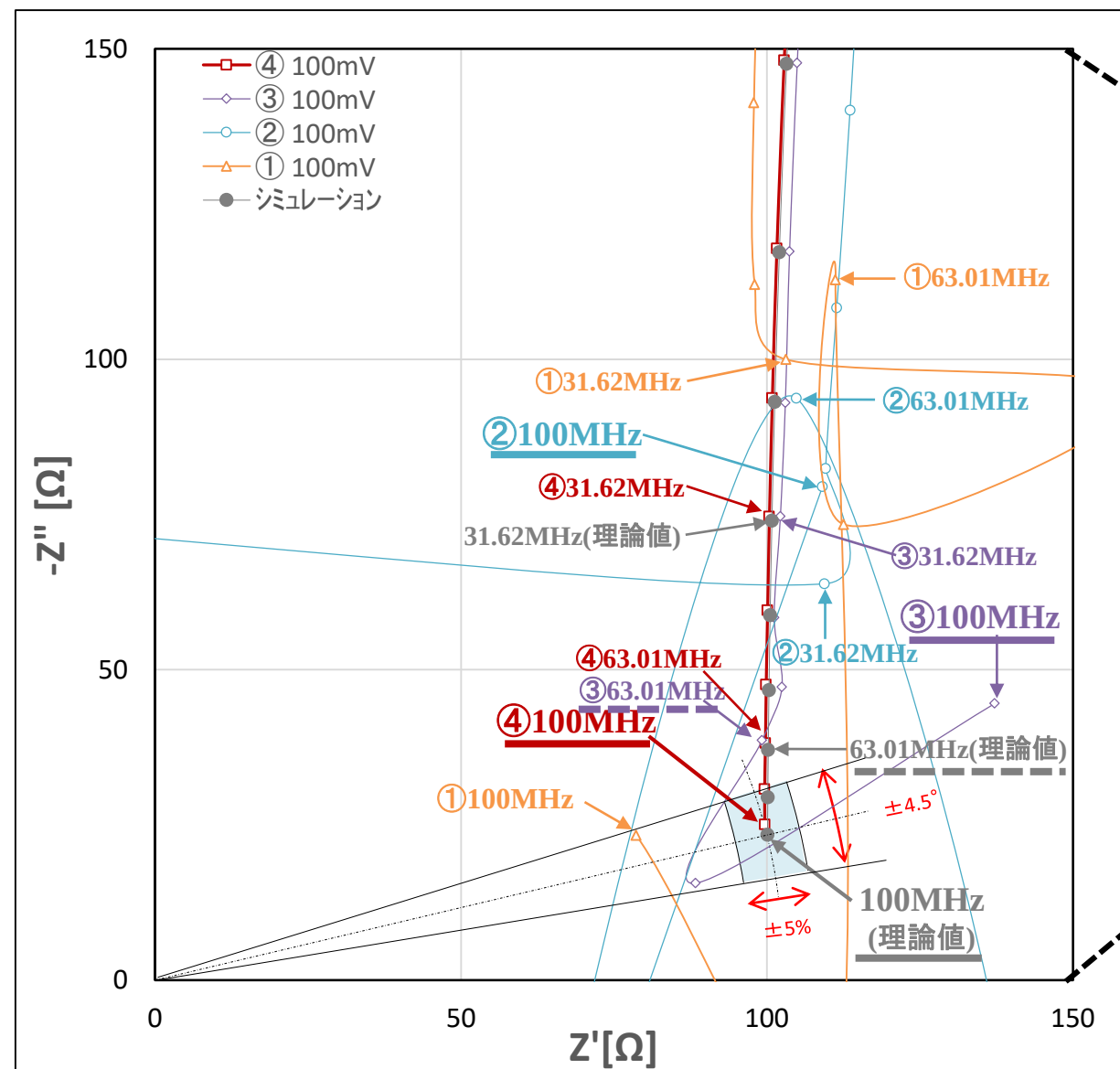


①帰還電流経路なし → 正しく測定可能な周波数帯域なし、半円弧2個

②測定器端面 → 最高約16MHzでの測定可能 ※一応効果はあり

③測定治具直近 → 最高約60MHzでの測定可能

④適正 → 最高100MHzでの正確な測定可能



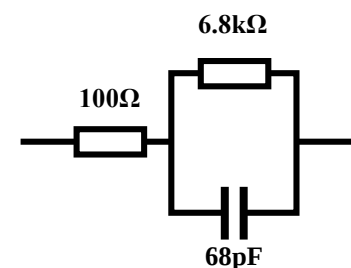
固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

2. 実験方法および結果

2.2. KeysightE4990Aの場合

(ii)標準RC回路(印加電圧;**100mV**)

Bode線図

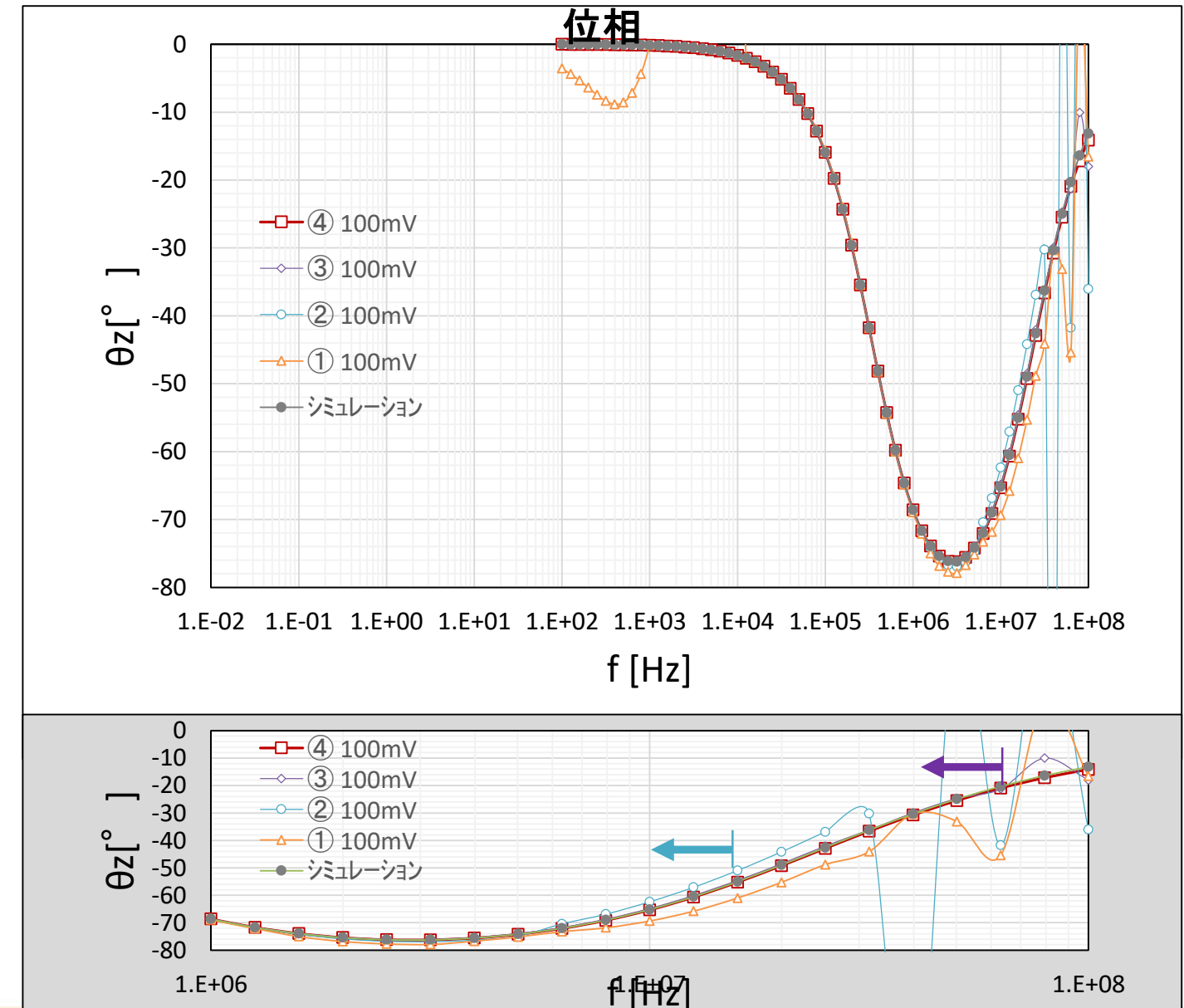
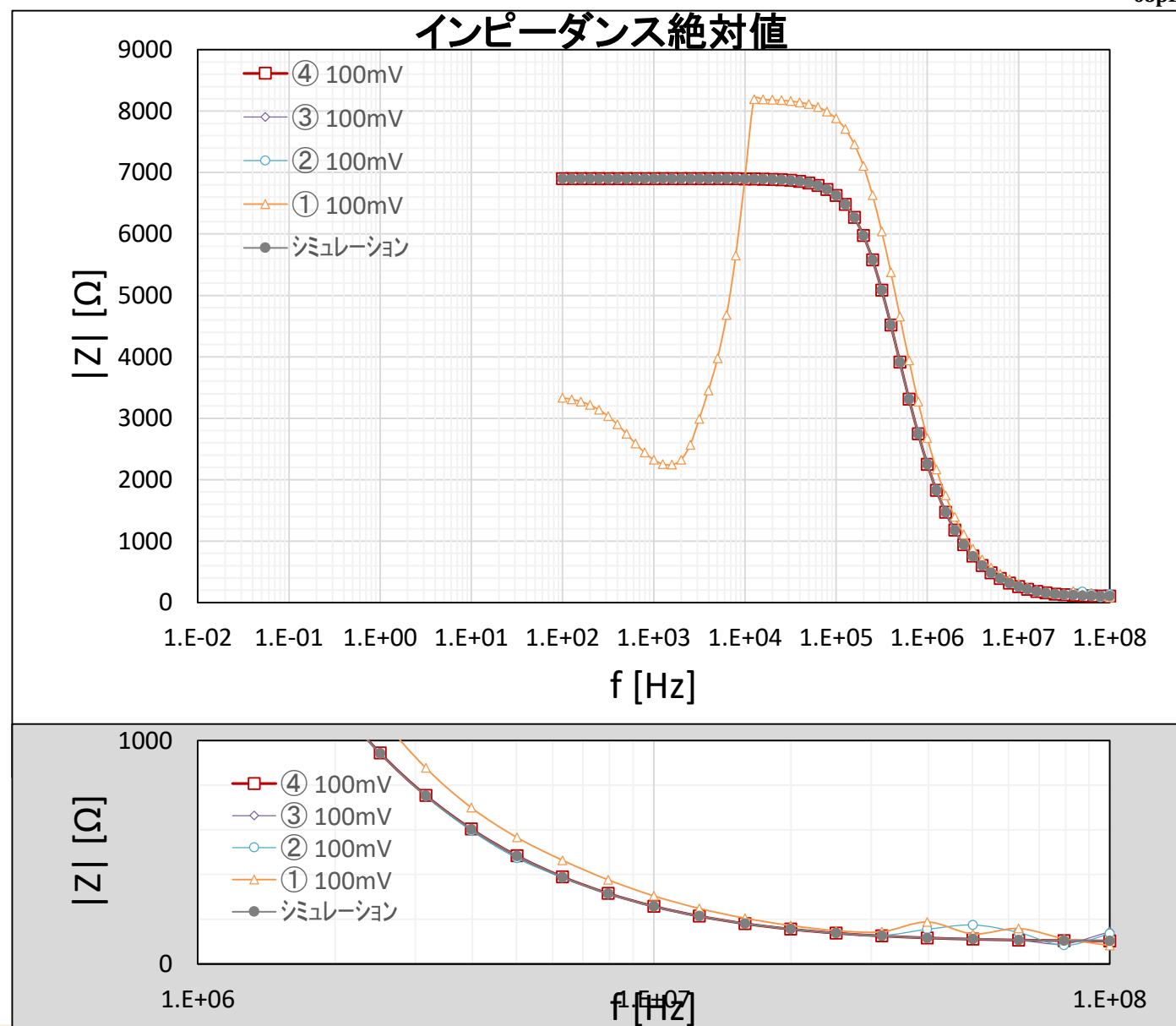


①帰還電流経路なし → 正しく測定可能な周波数帯域なし

②測定器端面 → 約16MHzまで正しく測定可能

③測定治具直近 → 約60MHzまで正しく測定可能

④適正 → 100MHzまで正しく測定可能



固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

2. 実験方法および結果

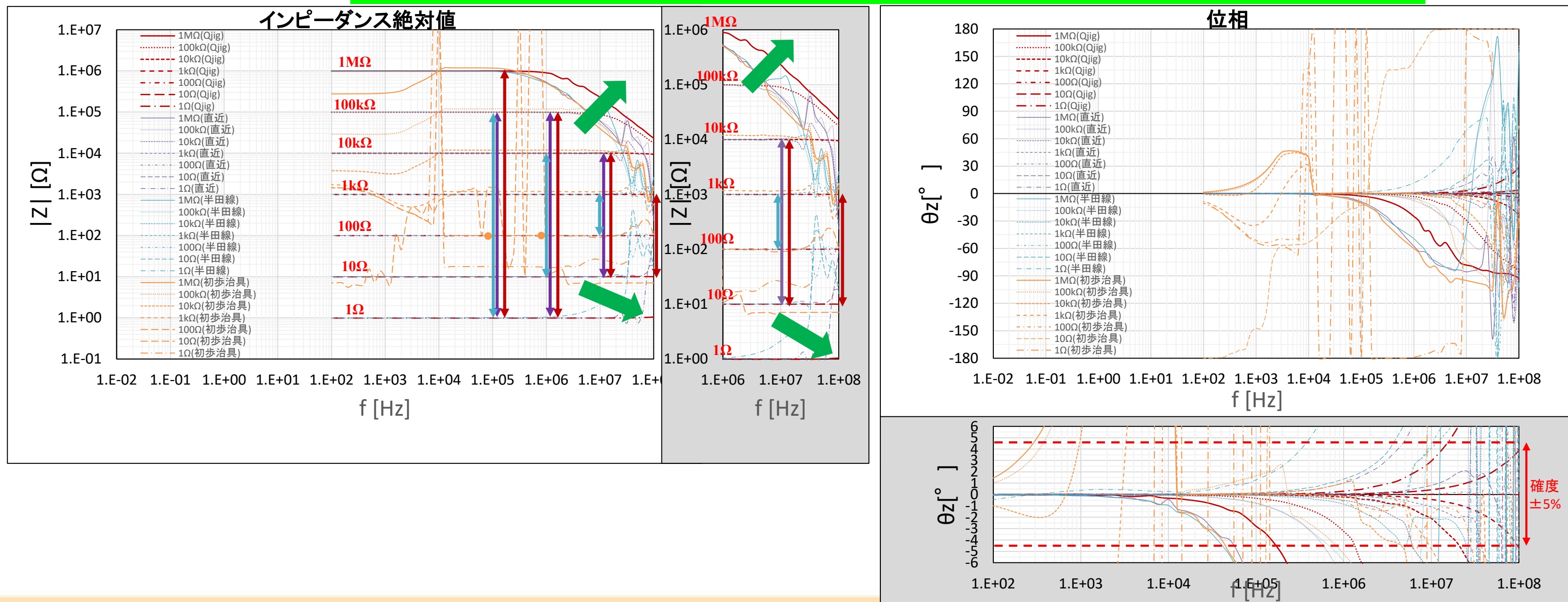
2. 2. KeysightE4990Aの場合

(iii)抵抗器 印加電圧; **100mV**

- ①帰還電流経路なし → $100\Omega @ 1\text{MHz}$, $100\Omega @ 100\text{kHz}$ (※load補正による合わせ込み)
- ②測定器端面 → $100\Omega \sim 1\text{k}\Omega @ 10\text{MHz}$, $10\Omega \sim 10\text{kHz} @ 1\text{MHz}$, $1\Omega \sim 100\text{k}\Omega @ 100\text{kHz}$
- ③測定治具直近 → $10\Omega \sim 10\text{k}\Omega @ 10\text{MHz}$, $1\Omega \sim 100\text{kHz} @ 1\text{MHz}$, $1\Omega \sim 100\text{k}\Omega @ 100\text{kHz}$
- ④適正 → $10\Omega \sim 1\text{k}\Omega @ 100\text{MHz}$, $10\Omega \sim 10\text{k}\Omega @ 10\text{MHz}$, $1\Omega \sim 100\text{kHz} @ 1\text{MHz}$, $1\Omega \sim 1\text{M}\Omega @ 100\text{kHz}$

Bode線図

★★ 帰還電流経路をより適正に配置すると、測定可能な範囲が広がる。★★

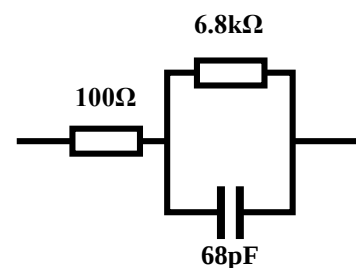


固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

3. まとめ・謝辞

固体電解質のインピーダンス測定において、

- 「**帰還電流経路**」を測定治具内に適正に配置することは極めて重要である。 ④
- 両端同軸コネクタ付同軸ケーブルアセンブリを使用することが望ましい。
たとえ片端ワニ口クリップを使用したい場合でも、外部導体は必ず接続しなければならない。 ③
- 標準RC回路**は、測定系の精度判定・日常点検などに活用可能である。



測定治具デモ機および標準RC回路デモ品は貸出可能です。
ご興味のある方はご連絡下さい。

《注意》

本日発表した測定結果などは「インピーダンスアナライザ専用機」として使用した場合です。

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。