

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因 2

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

Influences on impedance measurement for solid electrolytes 2

Norio Yamamoto, Minoru Nakajima *

Integrated Industrial Research Center of Shiga Prefectural Government, 232, Kamitoyama, Ritto city, Shiga, 520-3004 JAPAN

*Qualtec Co., Ltd, 4-230, Snabo-cho, Sakai-ku, Sakai city, Osaka, 590-0906 JAPAN

Specimen thickness and electrode diameter are also key factors for precise impedance measurements on solid electrolytes. Thicker oxide solid electrolyte single crystal ($\phi 20\text{mm}$, 3mmt) and smaller electrode diameter ($\phi 2, 3, 4\text{mm}$) led to overestimation in ionic conductivity. Regardless thicker specimen and smaller electrode diameter are essential for separation of bulk and grain boundary capacitances in solid electrolyte poly crystals, those measurement conditions lead to inaccuracy such as distorted semicircles in Nyquist plots due to dielectric dispersion, too small capacitance, excess impedance, etc. We have to optimize those measurement conditions for each specimen.

1. 緒言

固体電解質のインピーダンス測定に必須である (i) 広い測定周波数帯域 (10MHz~100MHz)、(ii) 広い測定温度域 (-50°C ~ 500°C 超)、(iii) 広い測定インピーダンス値 ($10\Omega \sim 1\text{k}\Omega$ @100MHz) などを満たすインピーダンス測定システムを開発した^{1), 2)}。そして、昨年、インピーダンス測定に及ぼす要因の一例として、帰還電流経路の重要性を測定データを基に指摘した³⁾。今回は電極サイズや試料厚などに着目して測定を行い、それらの影響を調べた。

2. 実験方法

2.1. 被測定物 酸化物系“単結晶”固体電解質 ($\phi 20\text{mm} \times 1\text{mmt}$, 3mmt) を選択した (Fig.1.)。なお、X線回折極点図にて単結晶性を確認した。

2.2. 測定条件 試料厚さ; 1mmt, 3mmt、金電極サイズ; $\phi 2\text{mm} \sim \phi 18\text{mm}$ の7水準で比較した (金電極 $\phi 2\text{mm}$ の場合、 $\phi 2\text{Au}$ と表記する)。測定器 (インピーダンスアナライザ) として Keysight E4990A を用い、印加電圧: 25mV、周波数対数掃引; 100MHz $\rightarrow$ 100Hz、測定点数; 30 点/桁、温度; 25°C 、大気中でインピーダンス測定を実施した。なお、金電極の厚さは 400nm とした。

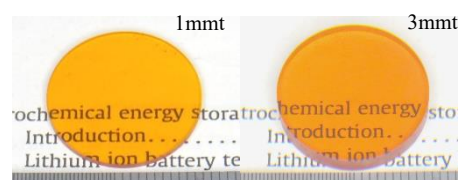


Fig. 1. Oxide solid electrolyte single crystals

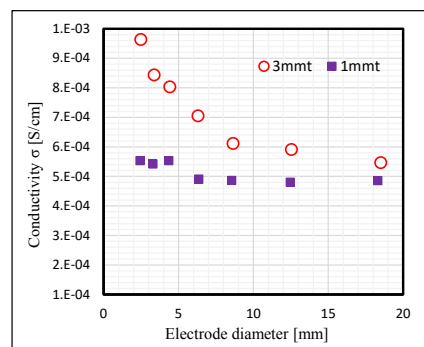


Fig. 2. Conductivity vs electrode diameters

3. 結果と考察

Fig.2.に電極サイズ、試料厚さの違いによる伝導率を示す。この結果から、1mmt では電極サイズの伝導率に対する影響はあまりない。一方、3mmt では小さな電極サイズでは伝導率が過大評価となる。

Fig.3.に 1mmt の試料における電極サイズの違いによる測定結果 (3 水準のみ抜粋) の Nyquist 線図を示す。いずれも頂点周波数は変わらない。

Fig.4.に試料厚さ 3mmt、 $\phi 8\text{Au}$ の測定結果および抵抗 R とキャパシタンス C の並列回路のシミュレーション結果を示す。これらの結果から、実測データは若干つぶれた半楕円弧である。すなわち、単純な RC 並列回路による解釈はできない。そこで、誘電分散 (周波数依存性) の概念を適用する。結果から算出された比誘電率 (ϵ_r) は 56.5@1MHz、46.0@10MHz、38.3@100MHz であり、明らかな誘電分散を示している。一方、一般的な多結晶材料の測定では、バルク成分と粒界成分を分離するためにバルク容量を小さく (電極サイズを小さく、試料厚さは厚く) する必要があるが、その場合、Fig.2.に見られる伝導度の過大評価やバルク容量の値が小さくなりすぎて正しく測定できないなどの課題もあるため、測定時には電極サイズと試料厚さの最適条件を探る必要がある。

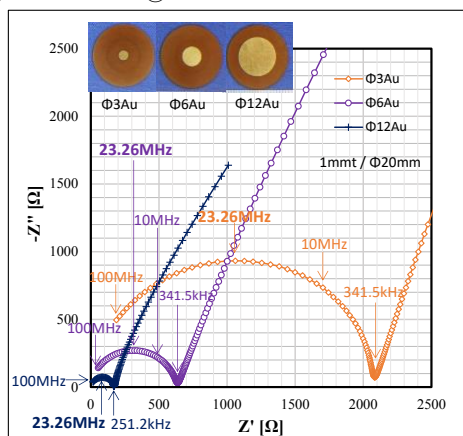


Fig. 3. Nyquist plots of various diameters of Au electrode on the oxide solid electrolyte single crystal.

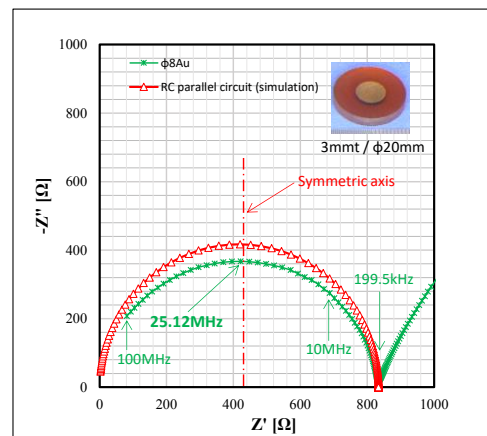


Fig. 4. Nyquist plots of the oxide solid electrolyte single crystal and the RC parallel circuit (simulation).

参考文献

- 第 56 回電池討論会 (2015) 2F01
- 第 57 回電池討論会 (2016) 3G06
- 第 60 回電池討論会 (2019) 3F07

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。