

固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因③

○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



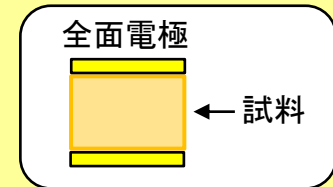
本講演の一部は、NEDOの委託事業および助成事業の結果得られたものです。

第62回 電池討論会 2021年12月2日（パシフィコ横浜 ノース）3E20

○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・5つ】

- 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（2014年に発表） [帰還電流経路を被測定物（試料）近傍に適正に確保](#) ← [2019年に発表](#)
※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 電極は「[試料の全面に、余白無く](#)」余白が測定誤差の要因に！
↑ [2020年に発表](#)



◆実際の測定現場では、インピーダンスアナライザ（専用機）が使用するのは少数派である！
（例：「充放電試験やCVも行うので、インピーダンス測定ができるポテンショスタットが便利」などの理由…）

【本実験の目的】

一旦基本に立ち帰り、使用する測定器の「タイプ」がインピーダンス測定に及ぼす影響を調べる。

○ Solartron 1260A / 1287Aを常時セットで使用されているユーザー向け情報

■ Solartron 1260A 単体（専用機）によるインピーダンス測定における注意点等（正しい使い方）

第60回電池討論会（京都） 3F07 2019/11/15

クオルテック・中島 他

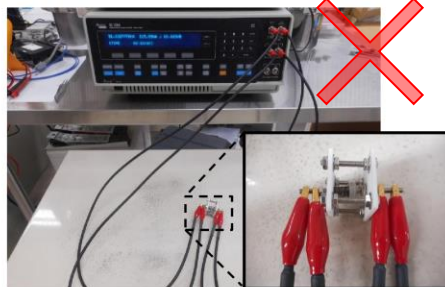
固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

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

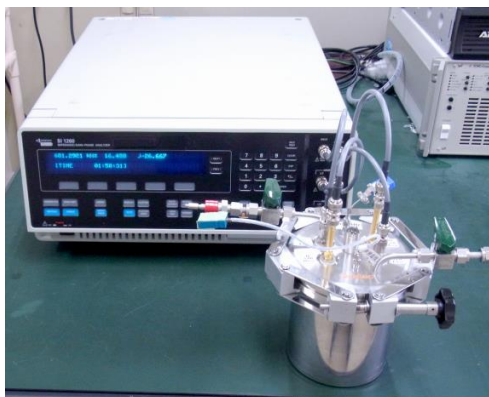


四端子対法

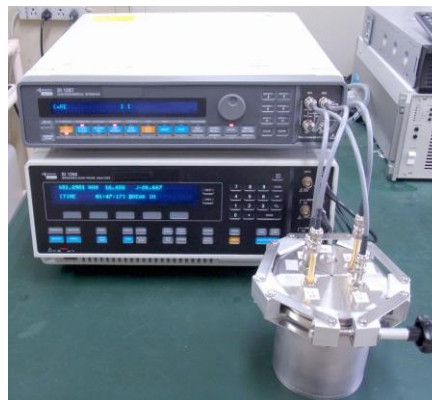
これまであちこちでお話してきたが、まだまだ専用機での測定は少ない（併用型や一体型が多い！）

○今回の発表では測定器の「タイプ」に着目

専用機



併用型



一体型

インピーダンスアナライザ
Solartron 1260A

測定治具

FRA（周波数応答アナライザ）
＜ゲイン・フェーズアナライザとして使用＞
Solartron 1260Aポテンショ・ガルバノスタット
Solartron 1287A

測定治具

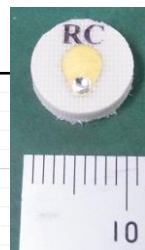
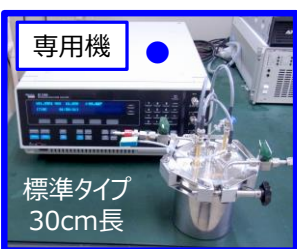
FRA内蔵型ポテンショ・
ガルバノスタット

測定治具

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

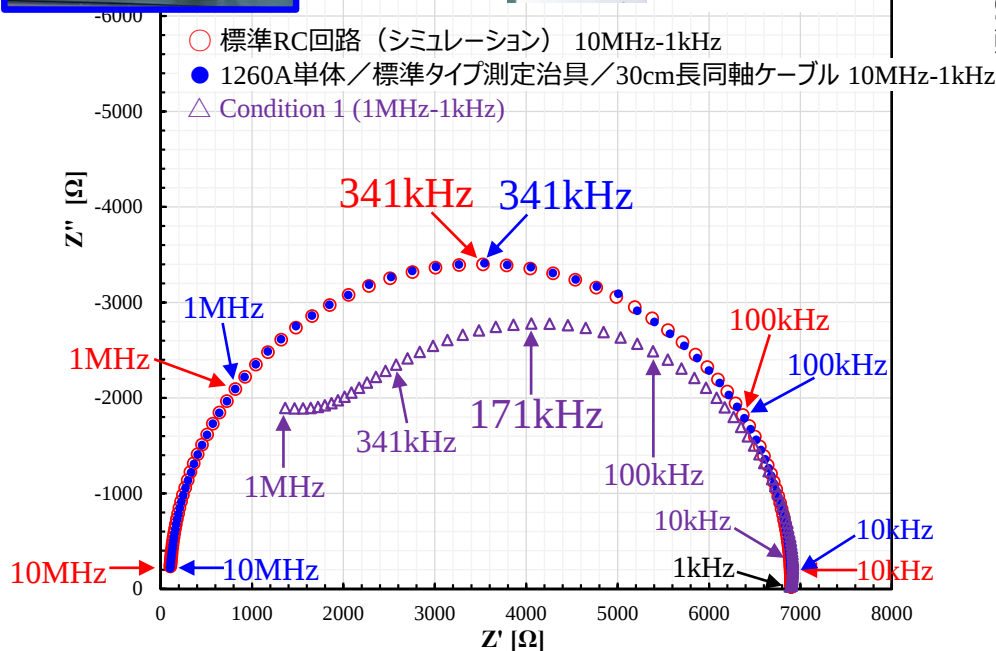
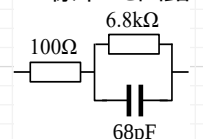
○ここで、皆さんに問題です…

■以下の測定結果「Condition 1」から、あなたはどのようなことを予想しますか？



* 固体電解質の特性を模擬したもの

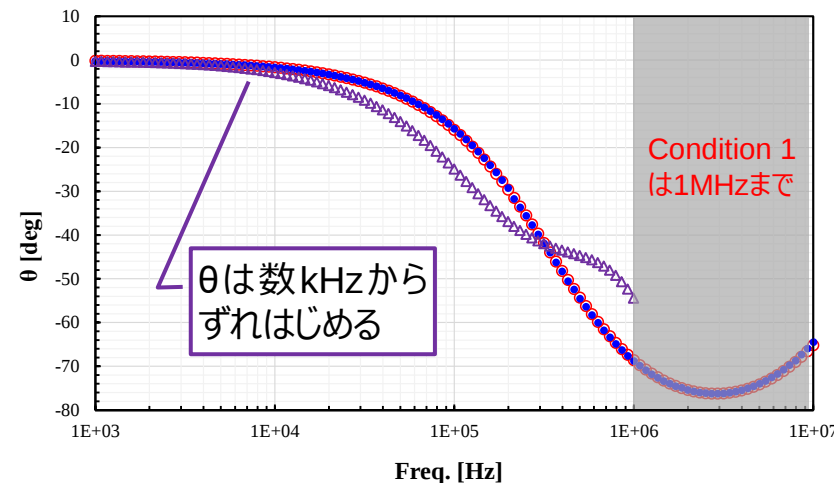
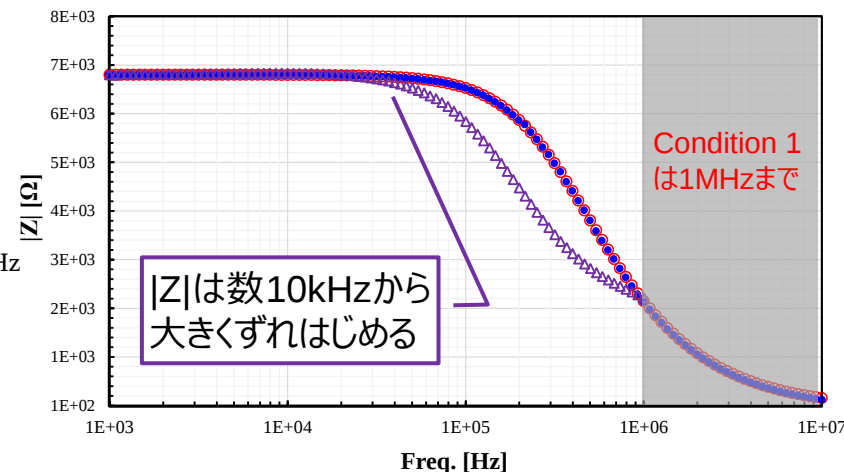
標準RC回路*



予想： バルク成分と粒界成分の分離に成功！？

いえいえ、試料は上図の標準RC回路ですけど…

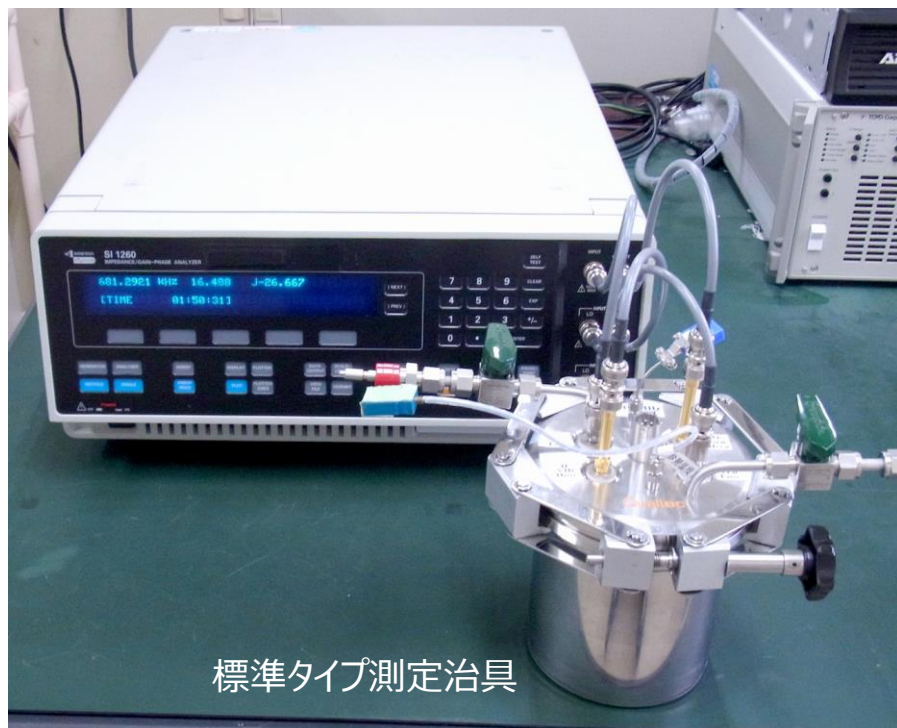
この答えは後程…



○今回の実験での測定条件

■標準タイプ測定治具で「専用機」と「併用型」での測定比較（試料は標準RC回路）

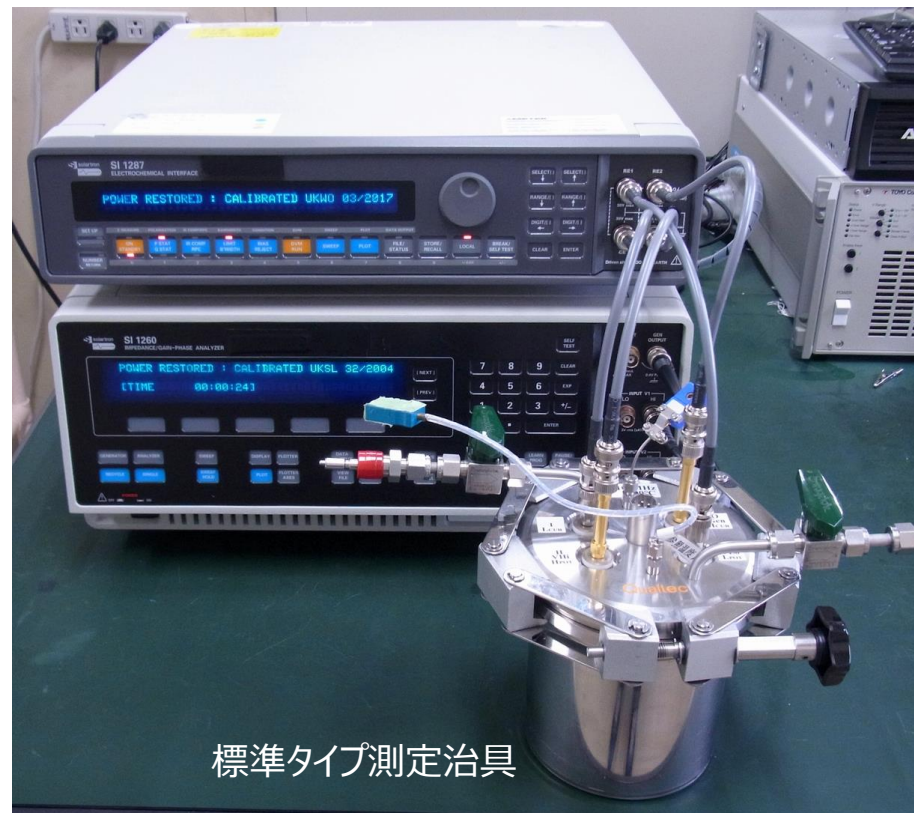
専用機



標準タイプ測定治具

Solartron 1260A
(10MHz-1kHz, 30点/桁)

併用型

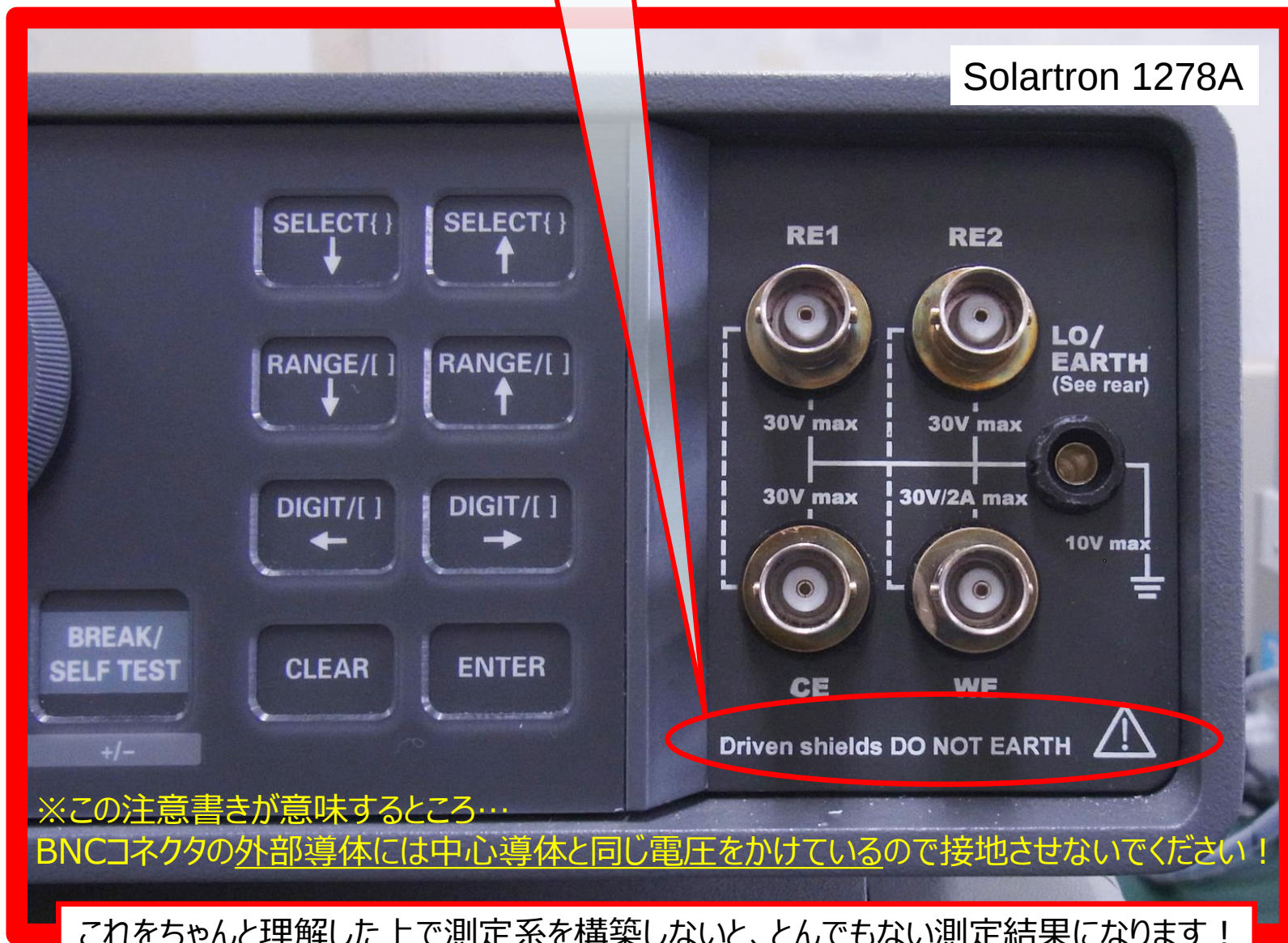


標準タイプ測定治具

Solartron 1287A/1260A
(1MHz-1kHz, 30点/桁)

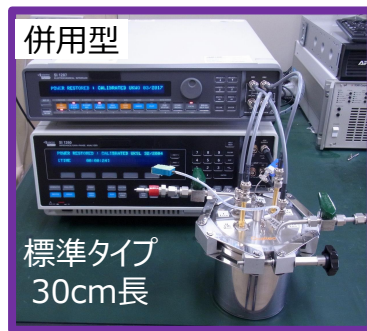
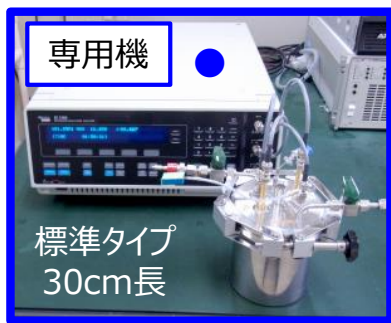
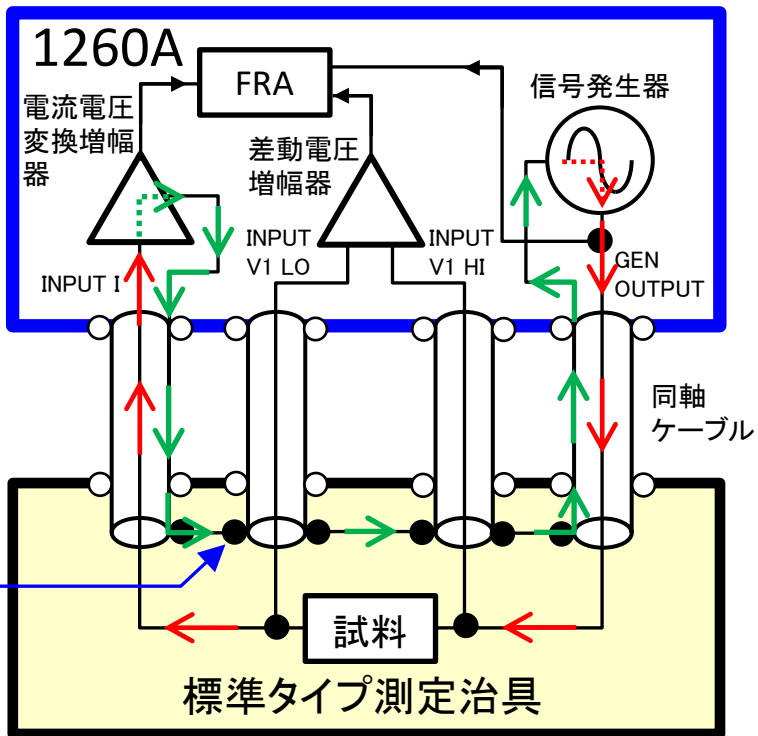
注) 標準タイプ測定治具は専用機用として設計したもので、ポテンショスタットに適合するものではない

皆さん、気づいていますか？ 1287Aのフロントパネルの注意書き...



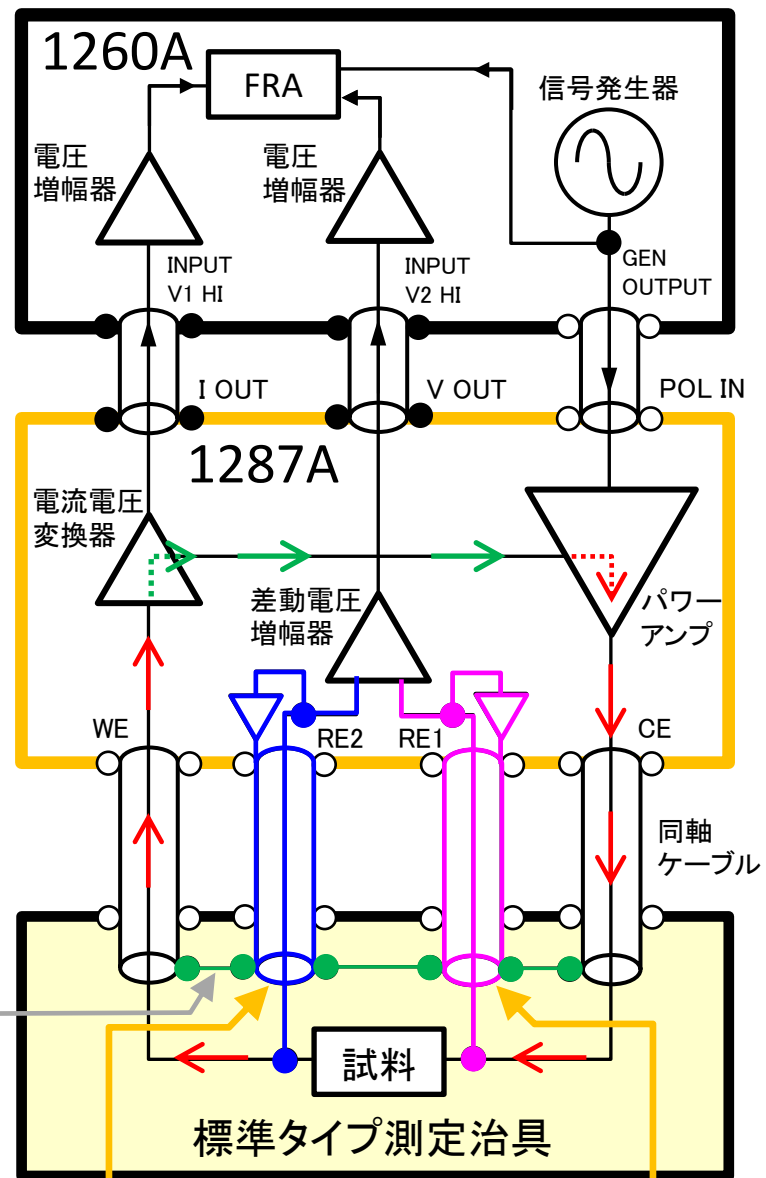
○1260Aおよび1287Aの帰還電流経路について

専用機



同軸ケーブルの外部導体が帰還電流経路となっていることがポイント！

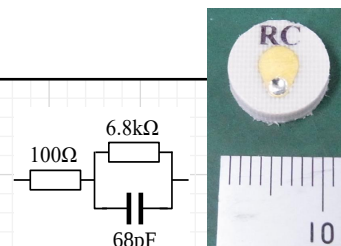
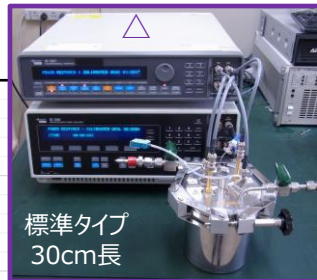
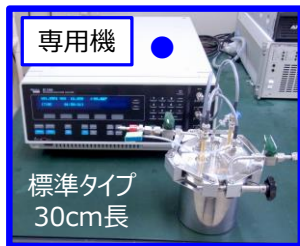
併用型



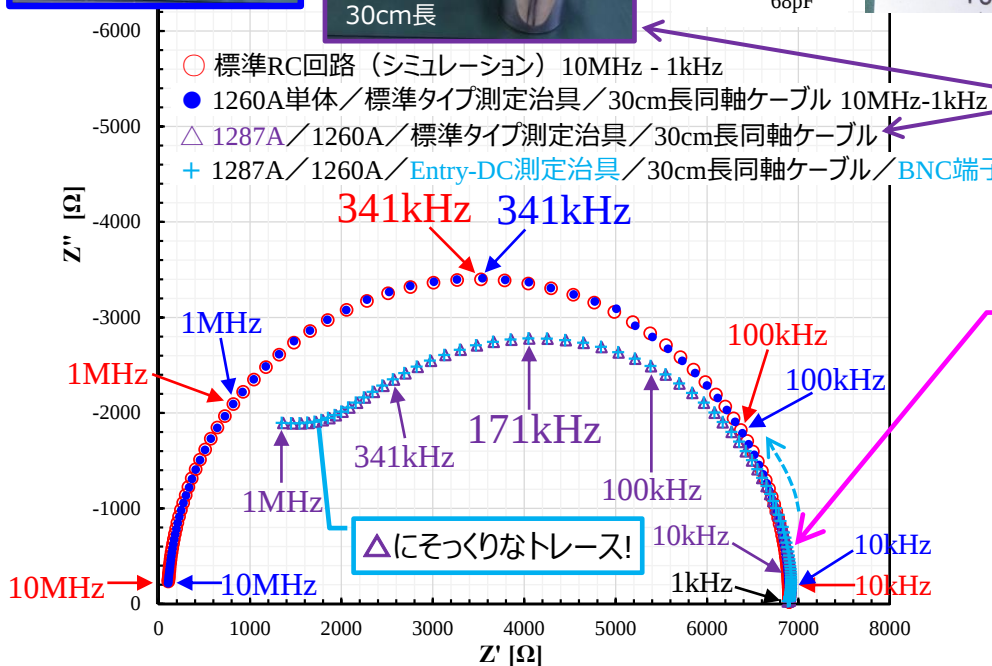
同軸ケーブルの外部導体が**ドリブンシールド**
(アクティブシールド) されていることがポイント！

○先ほどの問題の答え…

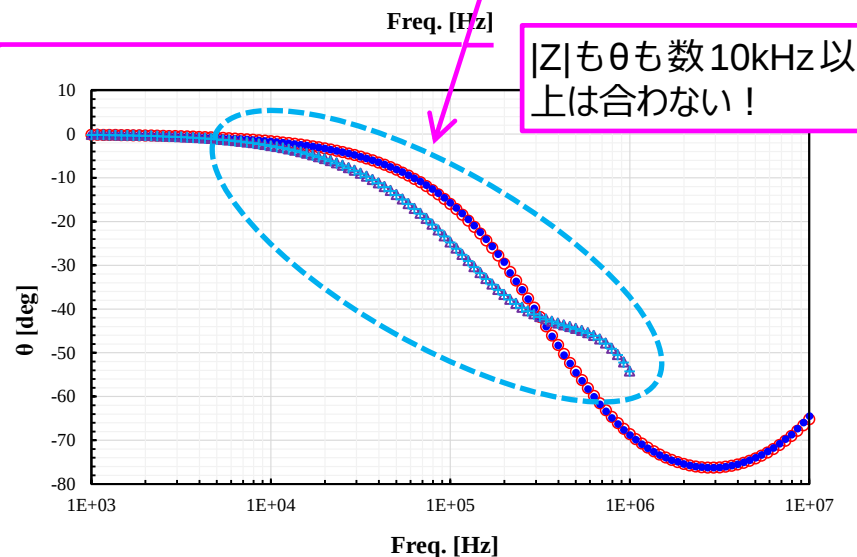
■専用機と併用型での測定比較 (@標準タイプ測定治具)



標準タイプ測定治具は1287A前面のBNCコネクタにハンダ線を巻きつけることと同じ結果になる



最も高価な組み合わせが良くない!



Fitting	○	●	+	△
Rs [Ω]	100	96.2	1296*	1321*
C [pF]	68.0	68.6	160*	165*
Rp [Ω]	6800	6798	5621*	5597*

*△は398kHzから1kHzでフィッティングを実施

ドリブンシールドされている測定器では、外部導体同士を接続してはいけない!

○併用型でどのような測定系を組めばよりマシになるのか？

■ 併用型（1287A/1260A）の使用上の注意点

併用型

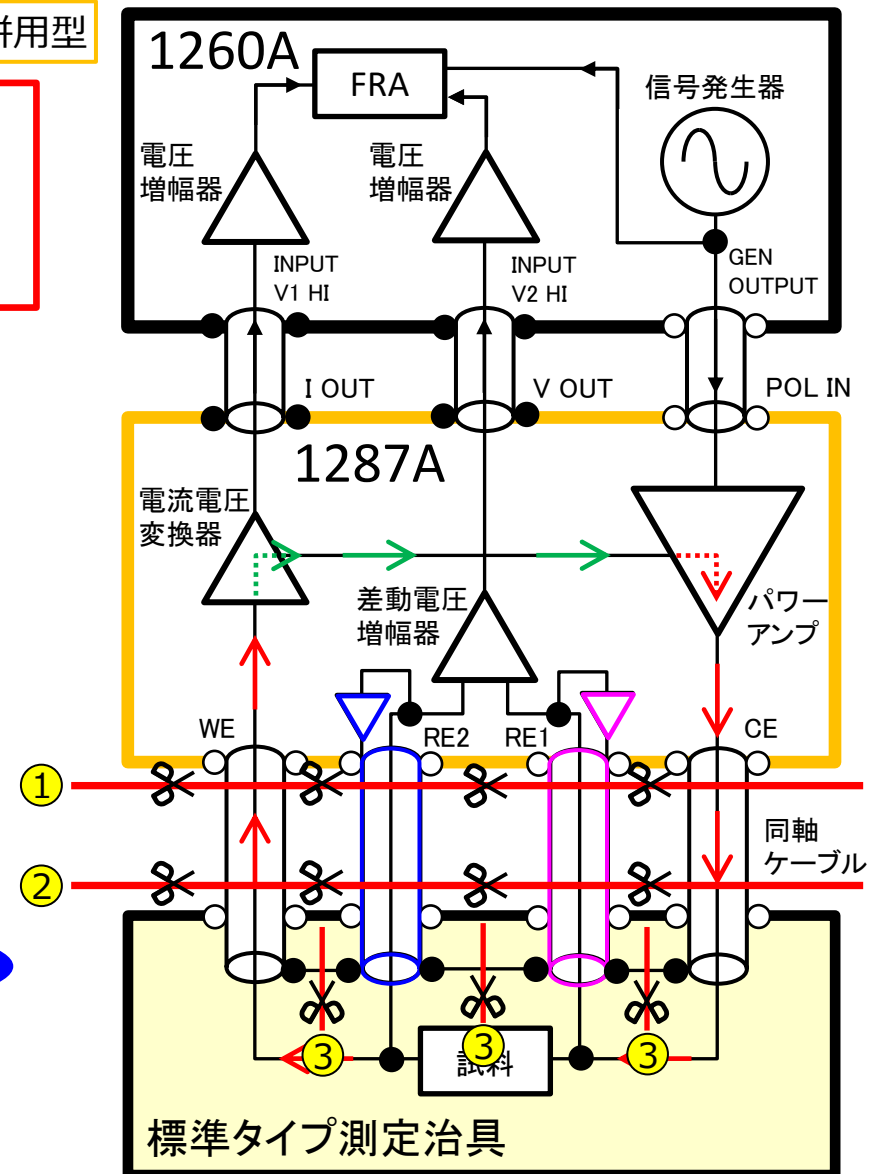
- 1) 測定治具内の外部導体同士を接続させてはいけない！
- 2) フロントパネルのBNCコネクタにハンダ線を巻くのは論外！
＜理由＞外部導体がドリブンシールドされているため

■ 併用型での最善の測定系の実現のために…

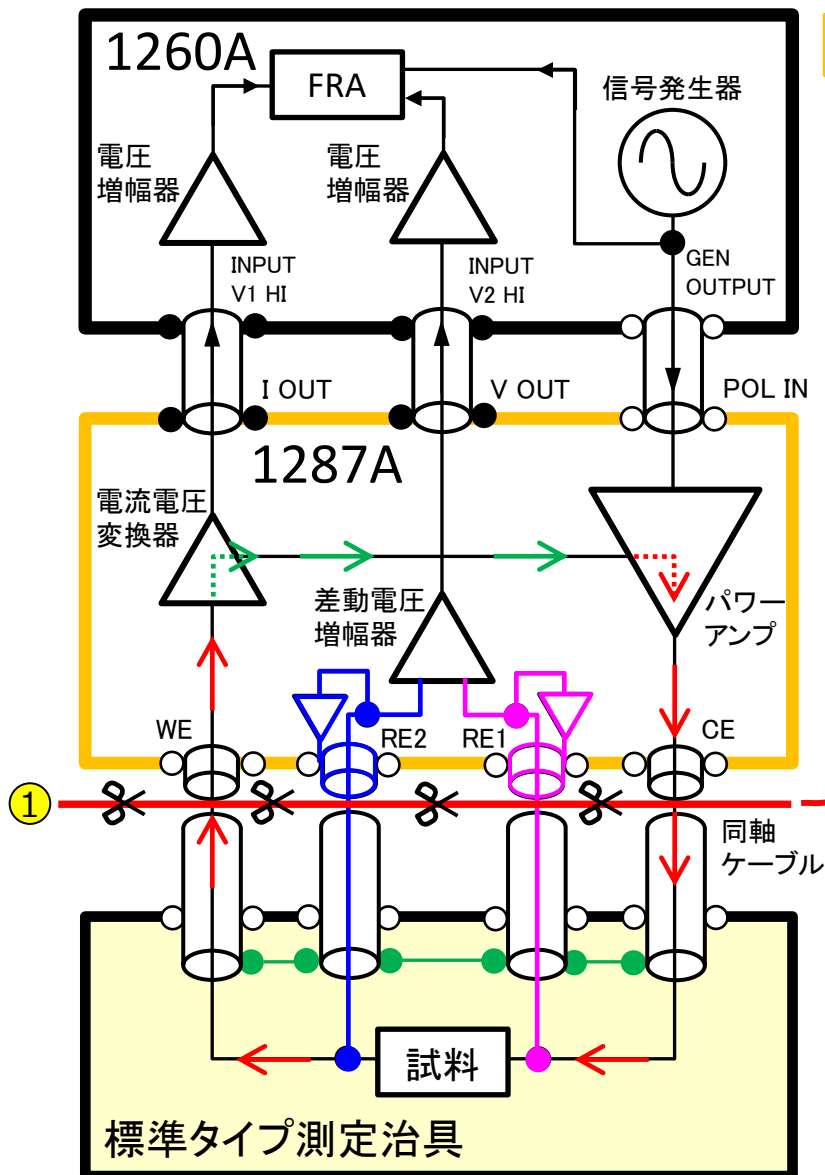
ドリブンシールドへの対策案

- ① 1287A直近で外部導体をカット
- ② 測定治具直近で外部導体をカット
- ③ 測定治具内で外部導体接続線をカット

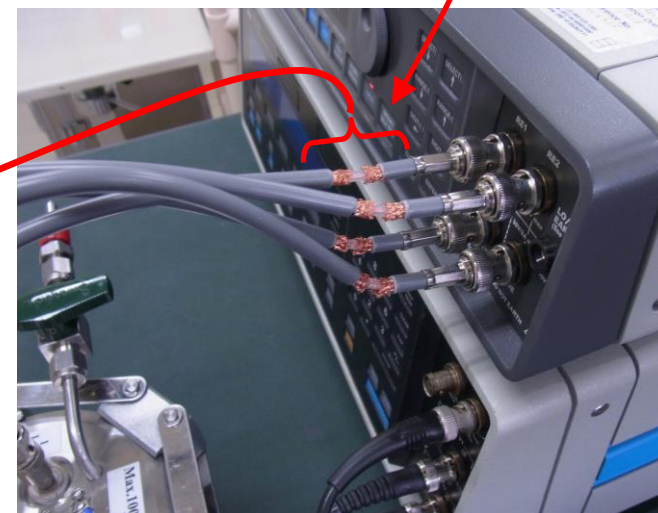
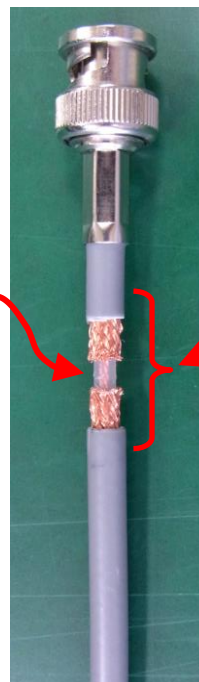
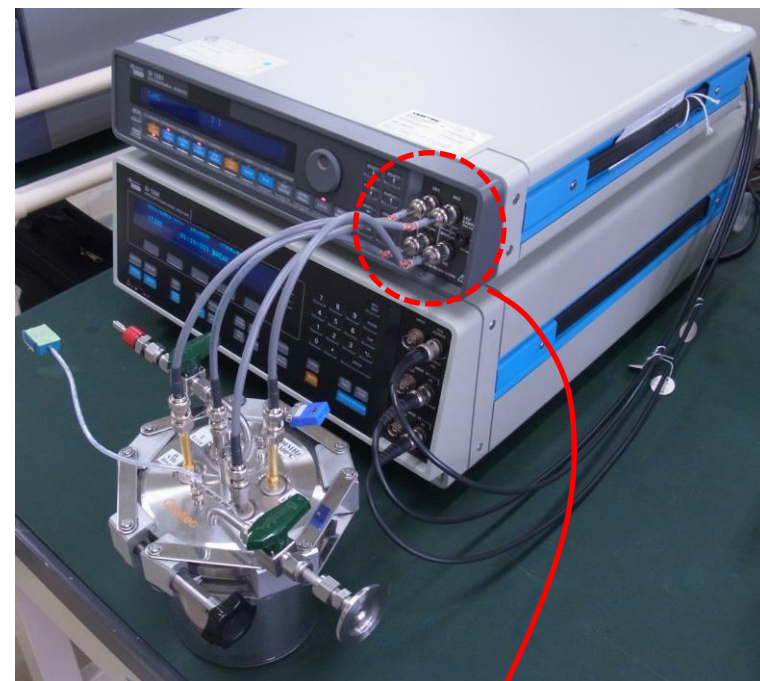
どの方法が最も効果的でしょうか？



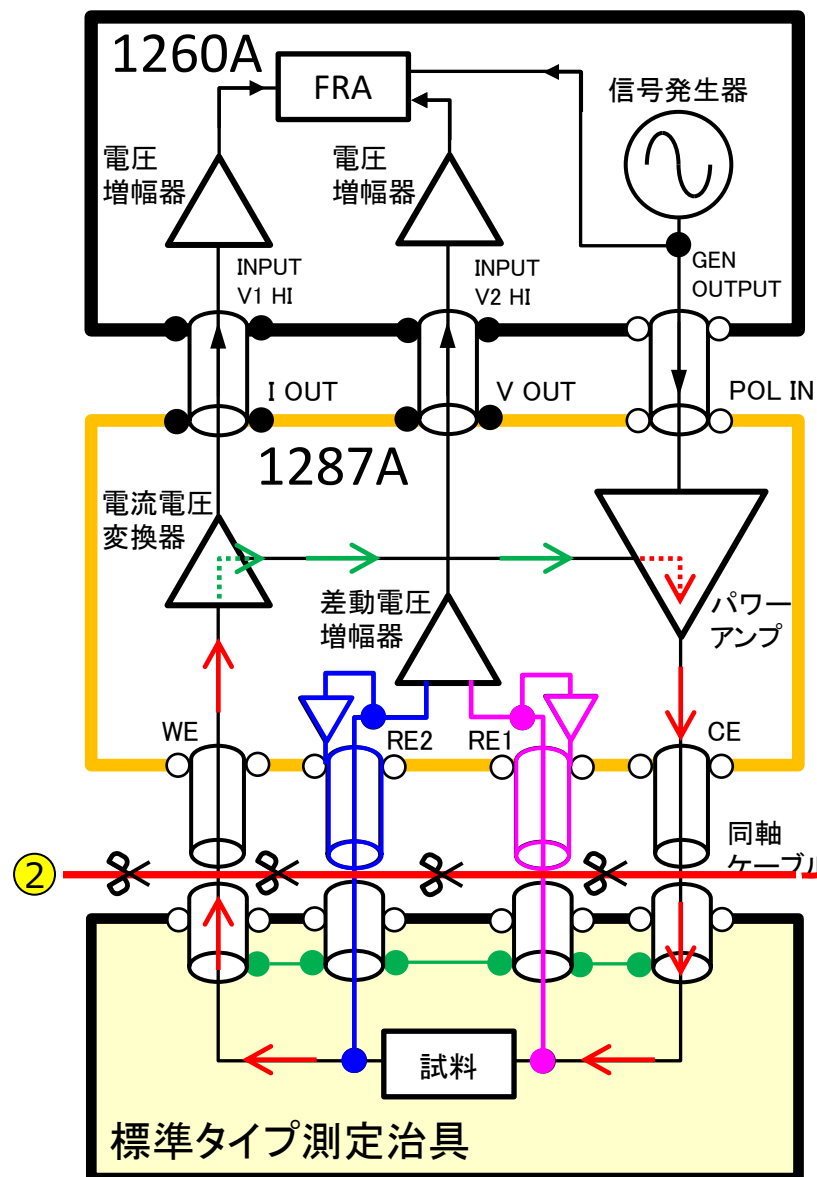
① 1287A直近で外部導体をカット



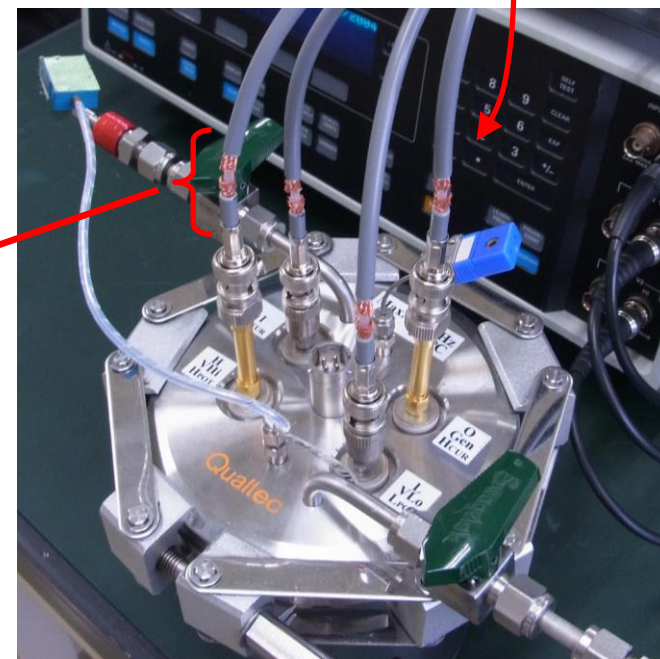
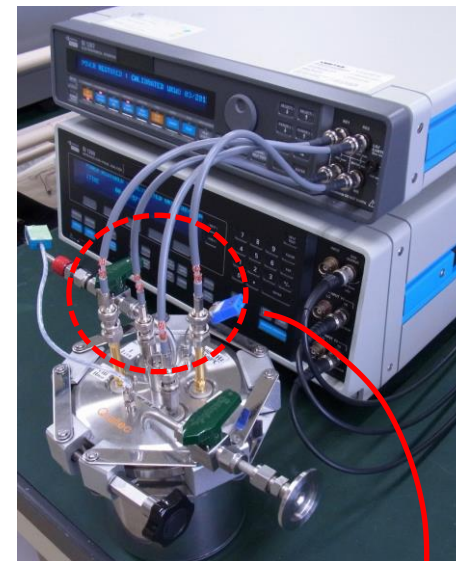
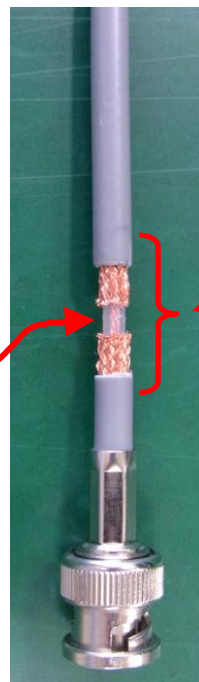
併用型



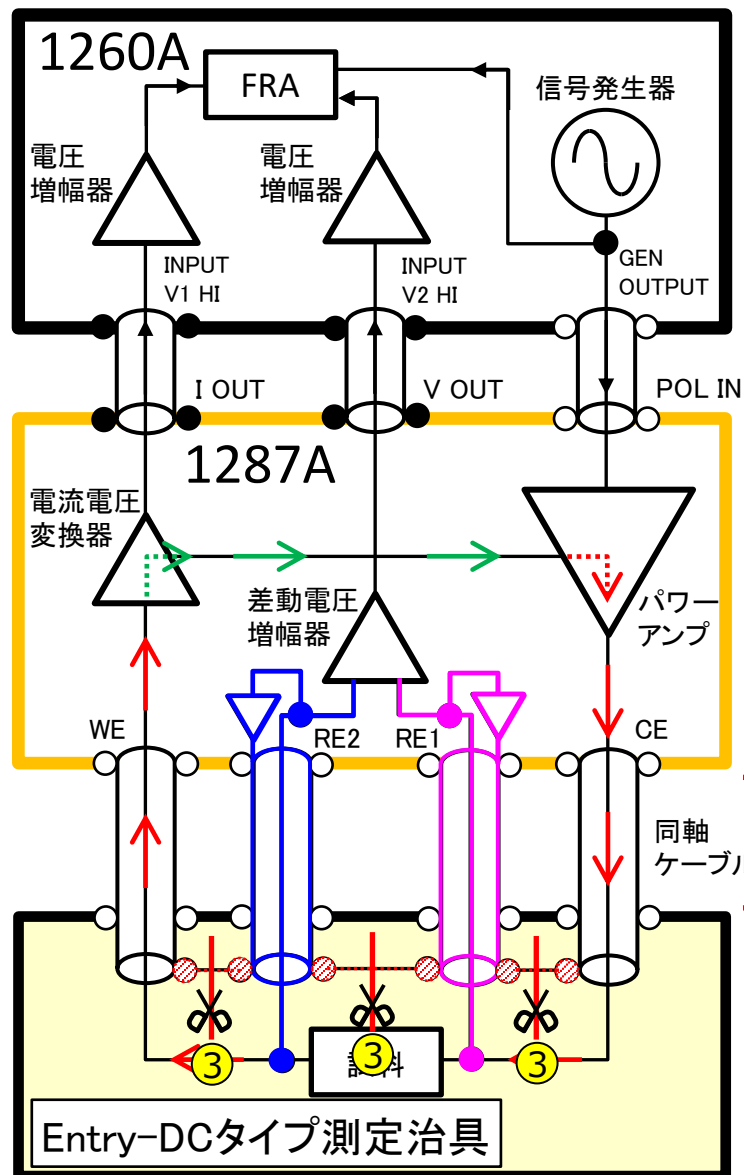
② 測定治具直近で外部導体をカット



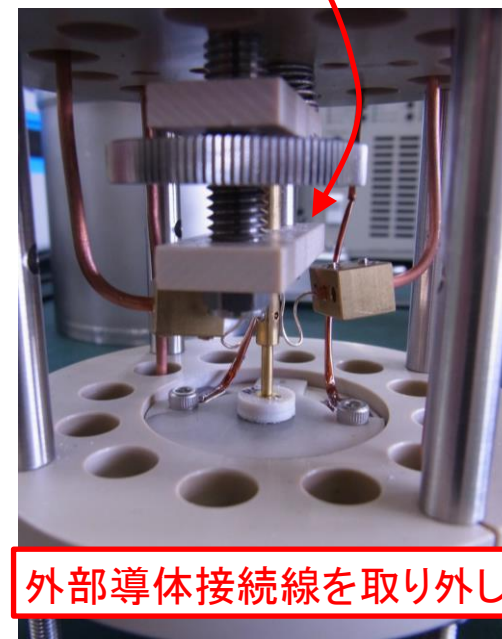
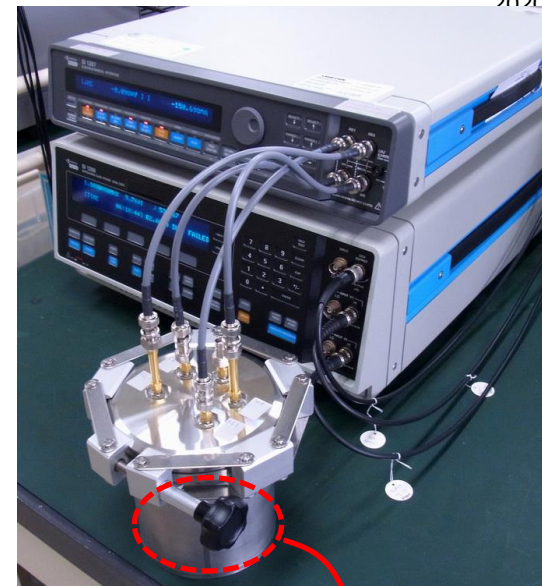
併用型



③ 測定治具内で外部導体接続線をカット



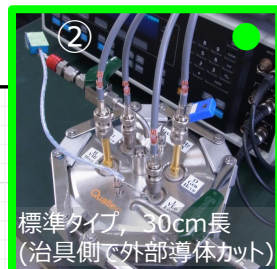
併用型



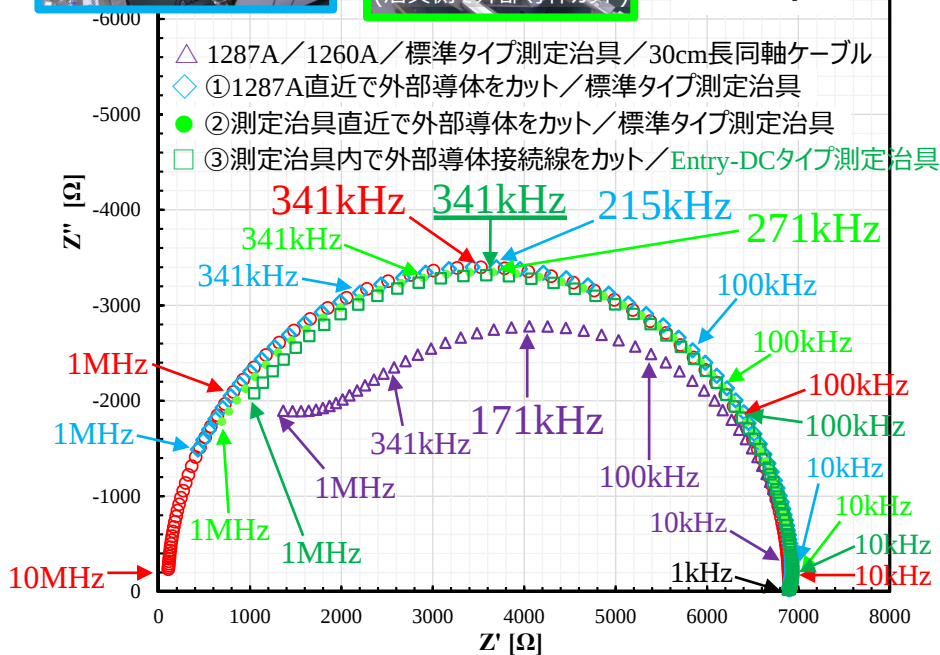
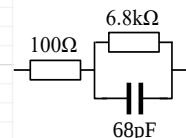
外部導体接続線を取り外し

○測定結果

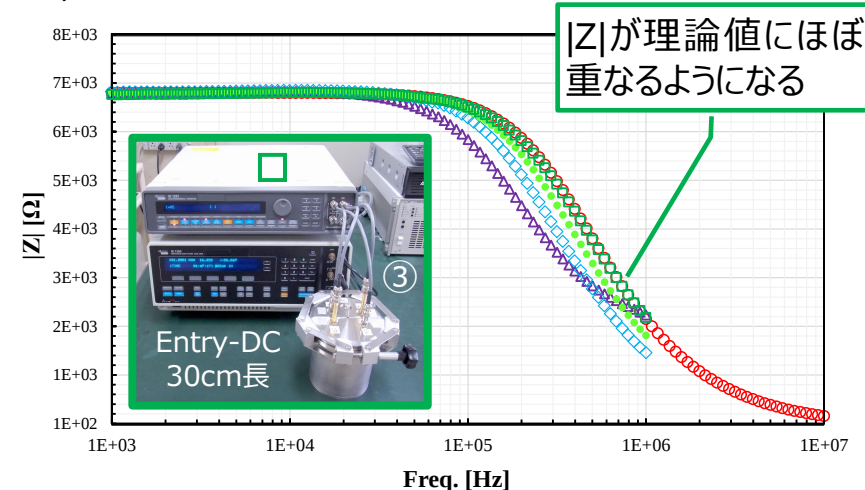
■ドリブンシールドへの対策案①②③の測定比較



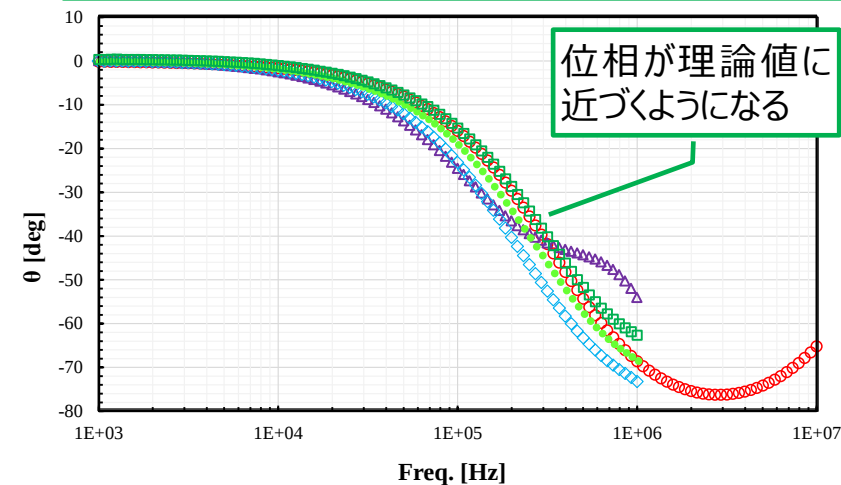
○ 標準RC回路 (シミュレーション) 10MHz-1kHz



Fitting	○	③ □	② ●	① ◇	△
Rs [Ω]	100	308.4	201	114.7	1321*
C [pF]	68	70.4 ←	84.2 ←	103 ←	165*
Rp [Ω]	6800	6616	6726	6816	5597*



□ ③測定治具内で外部導体接続線をカット／Entry-DCタイプ測定治具

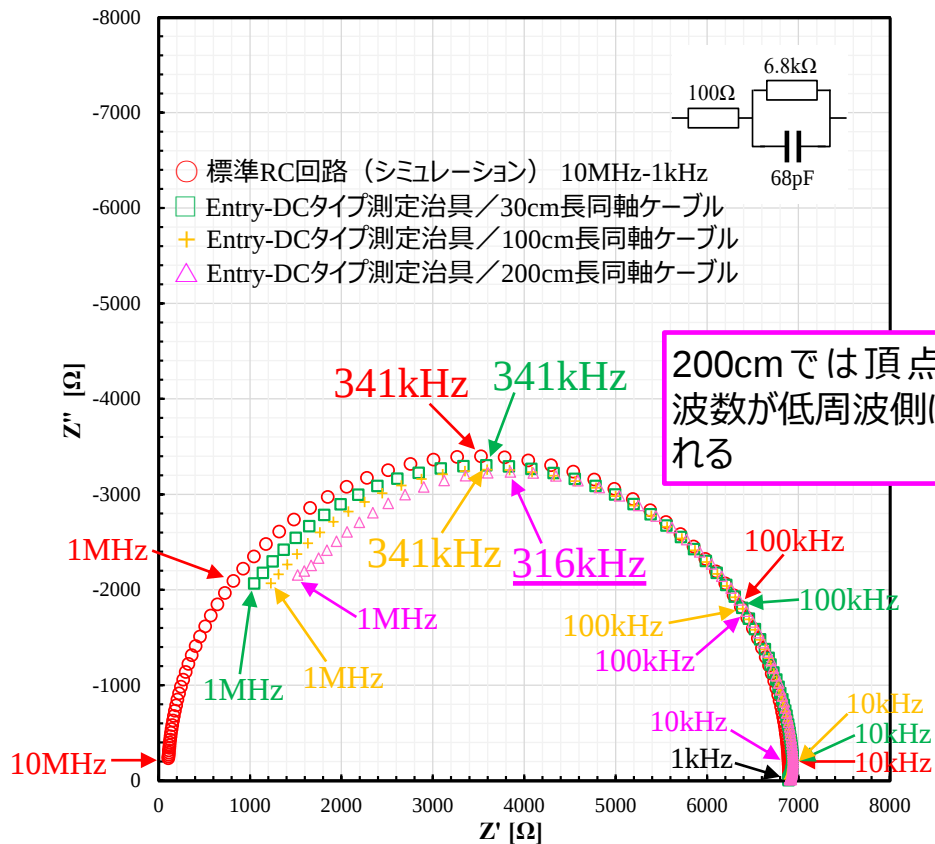


Cの値が理論値に近づき、頂点周波数が理論値となる

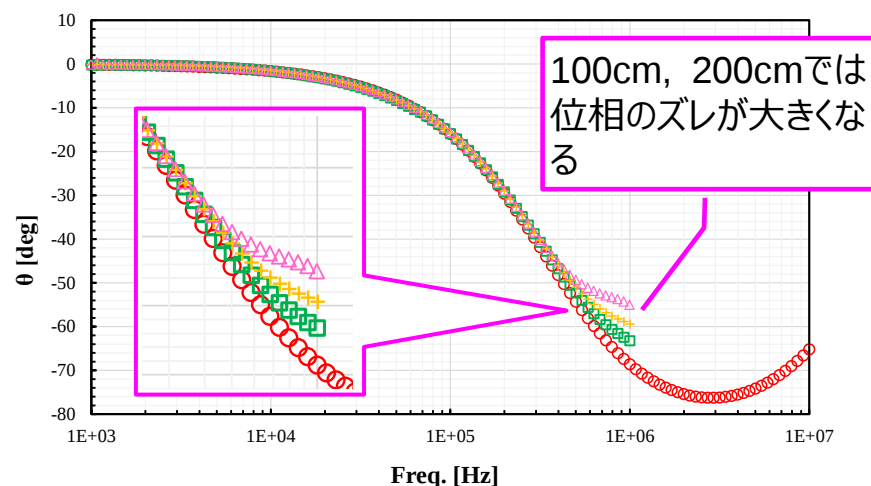
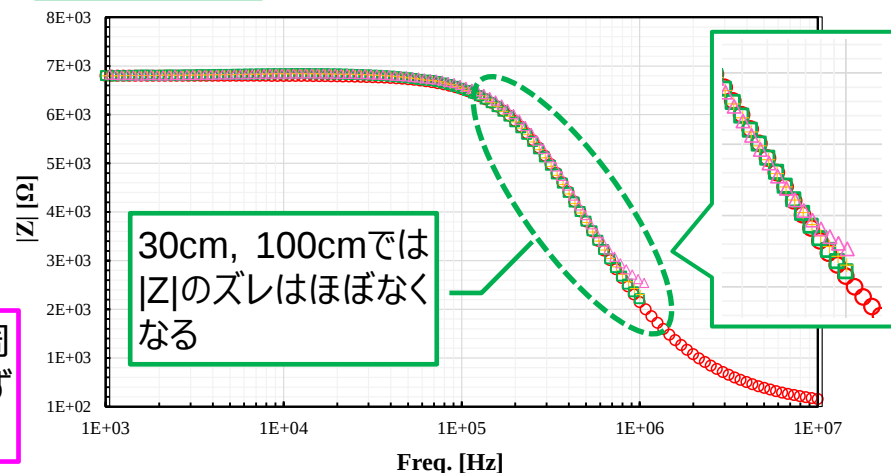
*△は398kHzから1kHzでフィッティングを実施

○測定結果

■ Entry-DC測定治具での同軸ケーブル長の違いによる測定比較 (30cm, 100cm, 200cm)



Fitting	○	□	+	△
Rs [Ω]	100	308.4	453	652
C [pF]	68	70.4 → 72.4 → 74.6		
Rp [Ω]	6800	6616	6479	6295

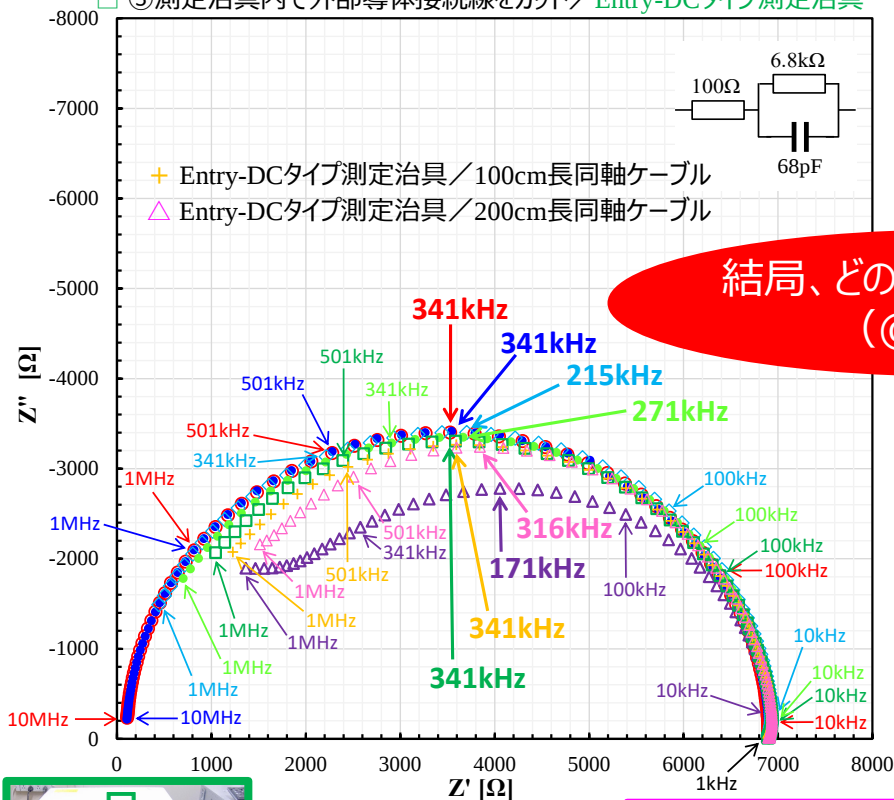


ケーブルが長いほどC及び頂点周波数のズレが大きくなる

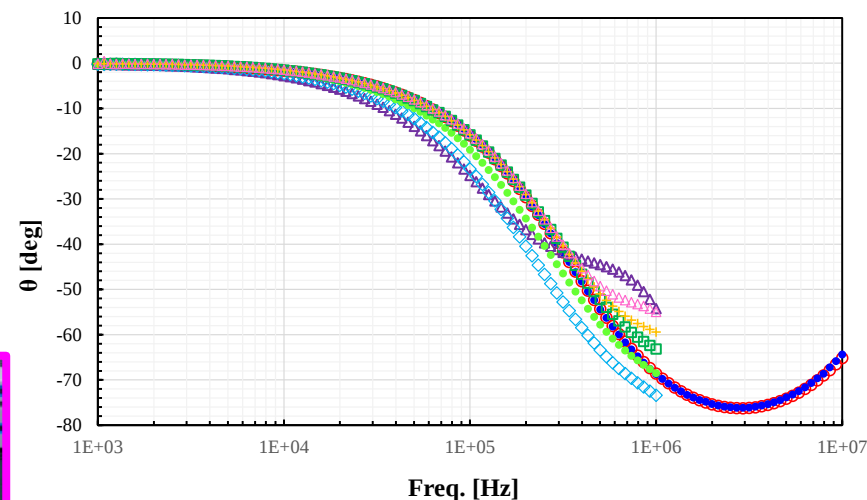
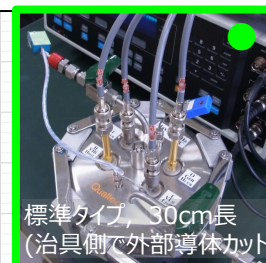
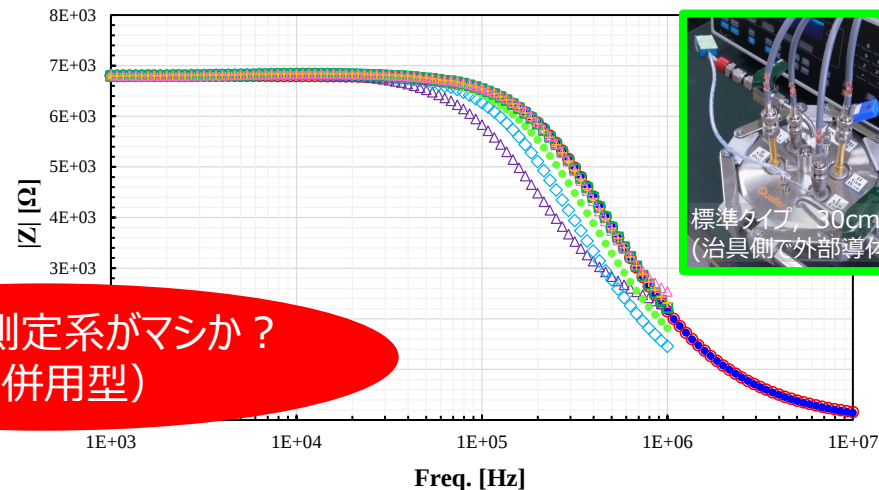
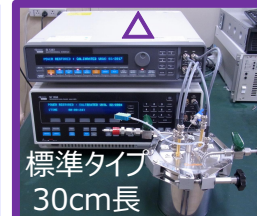
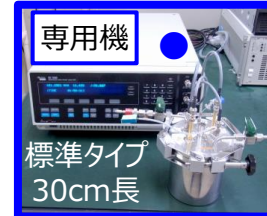
○測定結果

■これまでのすべての測定結果

- 標準RC回路（シミュレーション） 10MHz-1kHz
- 1260A単体／標準タイプ測定治具／30cm長同軸ケーブル 10MHz-1kHz
- △ 1287A／1260A／標準タイプ測定治具／30cm長同軸ケーブル
- ◇ ①1287A直近で外部導体をカット／標準タイプ測定治具
- ②測定治具直近で外部導体をカット／標準タイプ測定治具
- ③測定治具内で外部導体接続線をカット／Entry-DCタイプ測定治具



結局、どの測定系がマシか？
(@併用型)

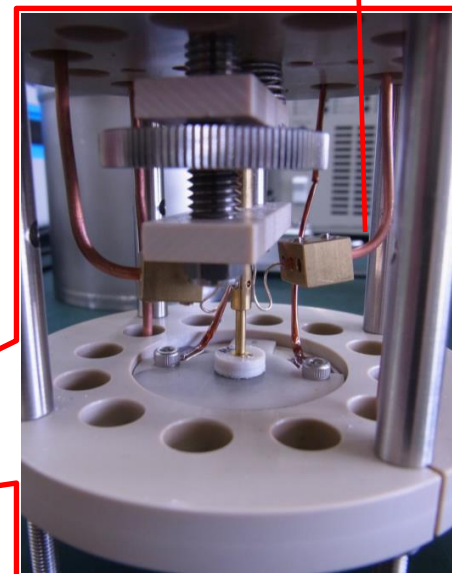


○1287A／1260A（併用型）で最もマシな組み合わせ

○ポイント

- ・同軸ケーブルは試料直近まで配線！
- ・外部導体同士は接続しない！
- ・ケーブル長は30cm！

試料直近まで同軸ケーブルで配線

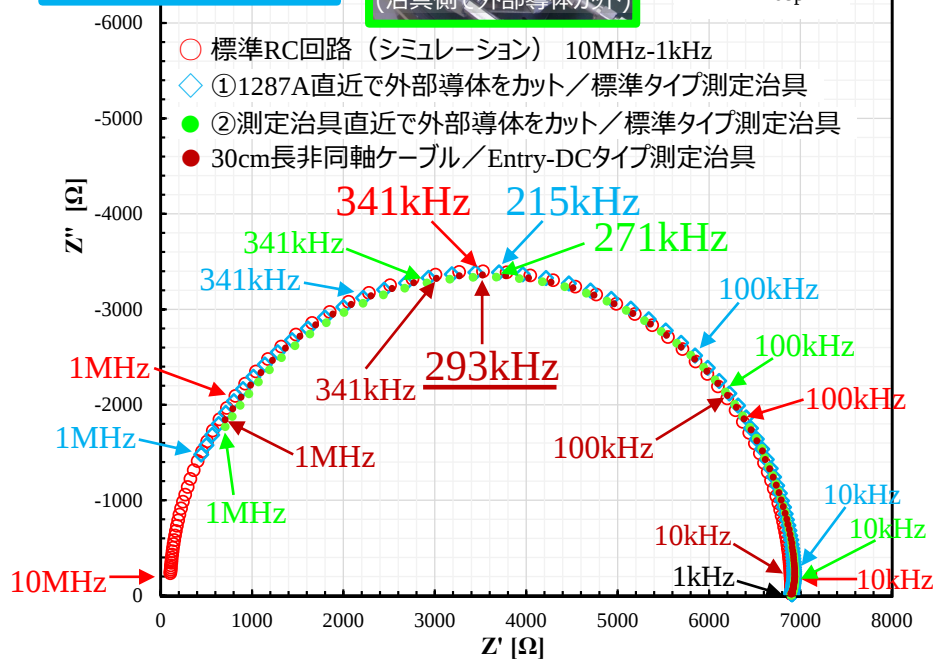
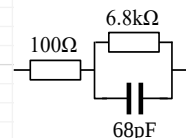
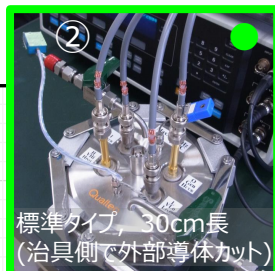


外部導体接続線を取り外し

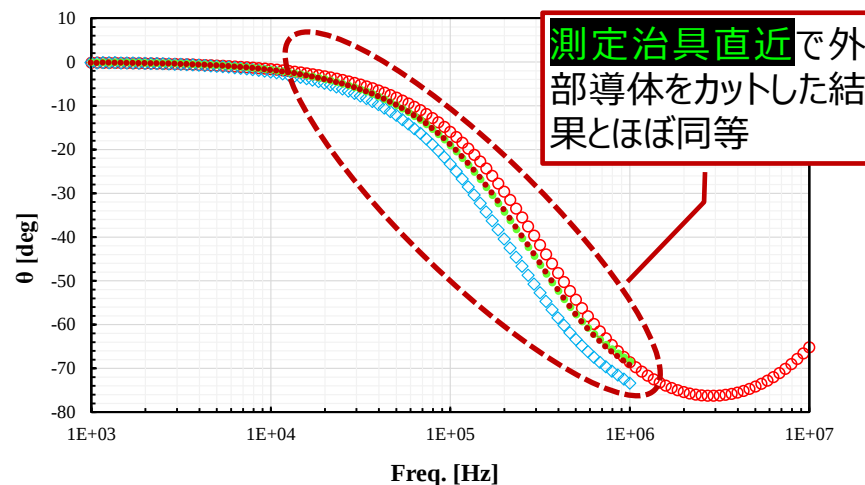
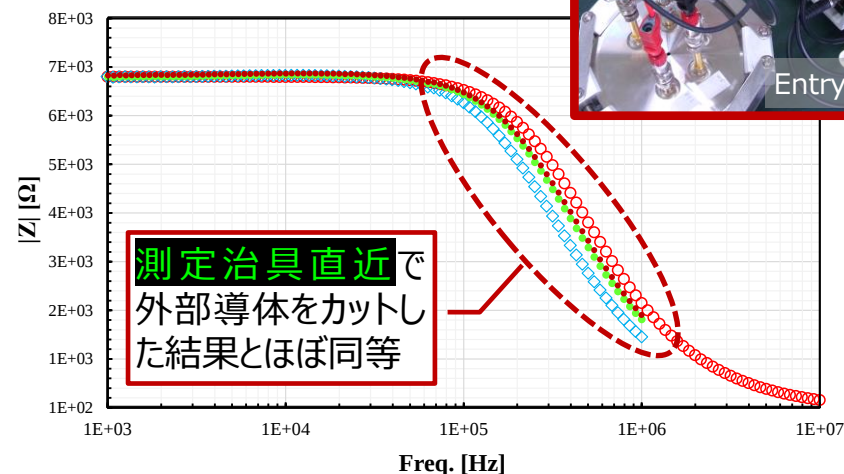
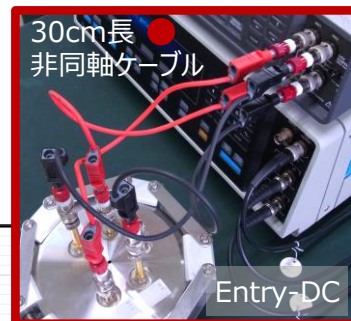
- ・Entry-DCタイプ測定治具
- ・30cm長同軸ケーブル

○非同軸ケーブルを使用した場合の測定結果（参考）

■「非同軸ケーブル」と「外部導体の一部を切断した同軸ケーブル」との測定比較



Fitting	○	●	●	◇
Rs [Ω]	100	160	201	114.7
C [pF]	68 → 80.4	84.2	103	
Rp [Ω]	6800	6764	6726	6816

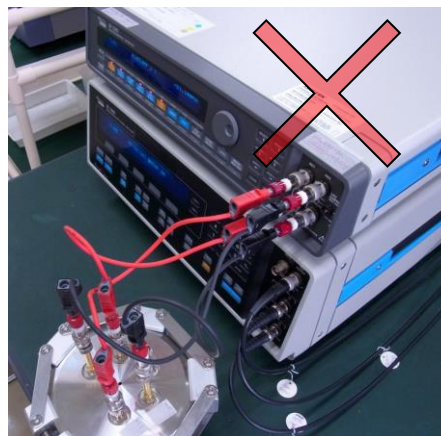


Cの値が理論値より大きく、頂点周波数が理論値よりも低くなる

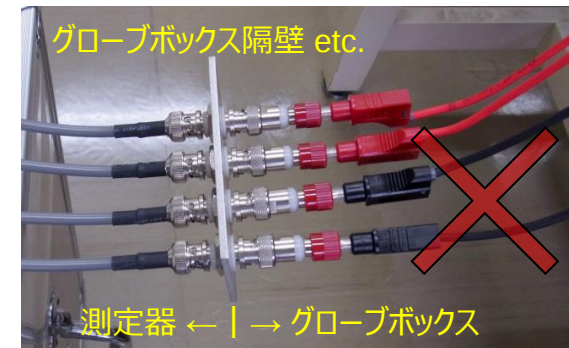
○非同軸ケーブルの使用について…



BNC-Φ4mmバナナソケット変換アダプターの使用

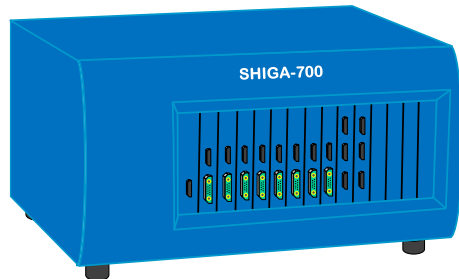


最初から非同軸ケーブルで配線

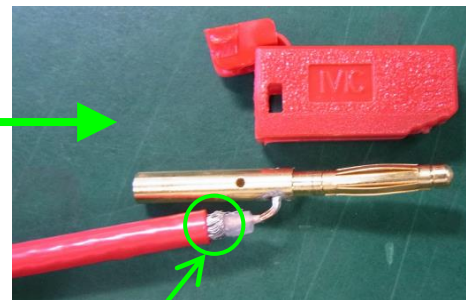


途中で同軸ケーブルから非同軸ケーブルに変換

■ところで、一般的なセルケーブルについて…



Φ2mmバナナプラグ
(セルケーブル先端)

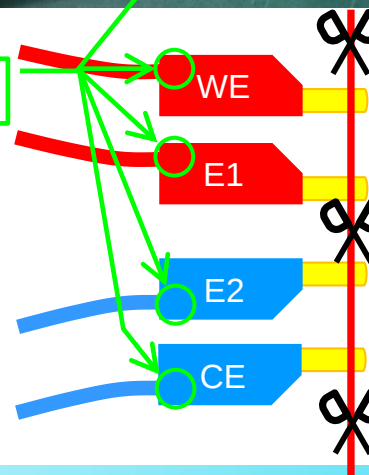


同軸ケーブルはココまで！

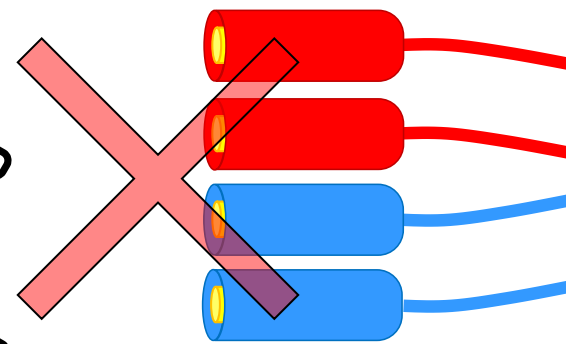


一体型

試料直近まで同軸ケーブルを使用できなければ
高周波数における正しい測定は困難！！



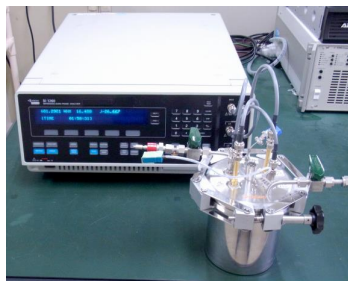
非同軸ケーブルによる配線



非同軸ケーブルによる延長は原理的に不可

○固体電解質のインピーダンス測定で使用されている測定器のタイプ

専用機



併用型



一体型



インピーダンスアナライザ

FRA

ポテンショ・ガルバノスタット

測定治具

(標準タイプ測定治具)

外部導体同士の接続が必須

<高周波数計測では…>

同軸ケーブルの外部導体が帰還
電流経路となっているか否かが
機種選定のひとつのポイント

測定治具

(Entry-DCタイプ測定治具)

外部導体同士の接続不可*

ポテンショ・ガルバノスタットベース*の測定系

ポテンショ・
ガルバノスタット

測定治具

(Entry-DCタイプ測定治具)

外部導体同士の接続不可*

*ドリブンシールドが適用されている測定器の場合

○まとめ

固体電解質のインピーダンス測定で必須となるMHz帯で正しく測定するには、測定器を正しく選ぶ必要がある。

- ・インピーダンス測定専用機を使用する
- ・測定器に合わせた測定治具を使用する

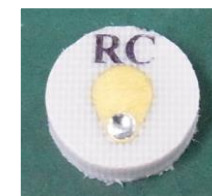
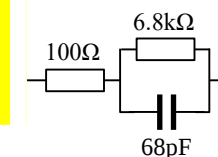
●ポテンショスタット（1287A）とFRA（1260A）の併用型のインピーダンス測定では...

- ・ドリブンシールドのために同軸ケーブルの外部導体同士を接続できない。

→ ただし、同軸ケーブルは試料直近まで配線しなければならない。

（例えば、Entry-DCタイプ測定治具）

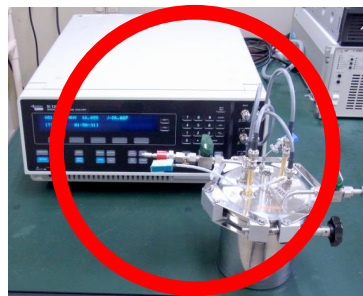
- ・同軸ケーブル長は30cm程度が限度。



標準RC回路

正しく測定するためには、専用機（1260A単体）で測定すべし！

等価回路を作成するのであれば、特性が既知である試料を一度は測定すべし！



○まとめ2（さらにまとめると...）

	専用機	併用型
直流測定	不可	可
測定治具内 外部導体同士の接続	接続必須 (帰還電流経路)	接続不可 ¹⁾
高確度で測定可能な 上限周波数	1260A 標準タイプ測定治具 30cm長同軸ケーブル $\leq 10\text{MHz}^{2)}$ Keysight E4990A (or 4294A) 標準タイプ測定治具 30cm長同軸ケーブル $\leq 100\text{MHz}^{2)}$	1260A+1287A Entry-DCタイプ測定治具 30cm長同軸ケーブル $\leq 600\text{kHz}^{2)}$

1) ドリブンシールドが適用されている測定器の場合

2) 標準RC回路を測定した場合

すべてのタイプの測定器に適合する測定治具はない！



つなげば良いってものではない！

測定器のタイプに適合する測定治具を使用することが重要！

本発表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、高周波計測や電子計測のご質問があれば、お気軽にどうぞ！ by 山本

謝辞：本講演の一部は、NEDOの委託事業および助成事業の結果得られたものです。

1287A単体の特性を調べている様子（予備実験）



ご清聴、ありがとうございました