# 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℃～300℃、500℃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

　標準ﾀｲﾌﾟ（最高300℃、密閉）

　ｴｺﾉﾐｰﾀｲﾌﾟ（最高150℃、密閉）

　ｴﾝﾄﾘｰﾀｲﾌﾟ（室温、大気）

　高温ﾀｲﾌﾟ（最高600℃、密閉）

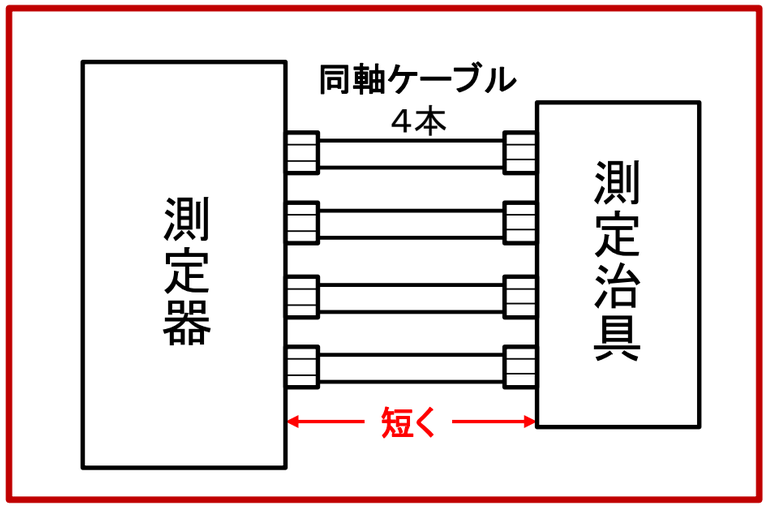
・標準RC回路

# 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】

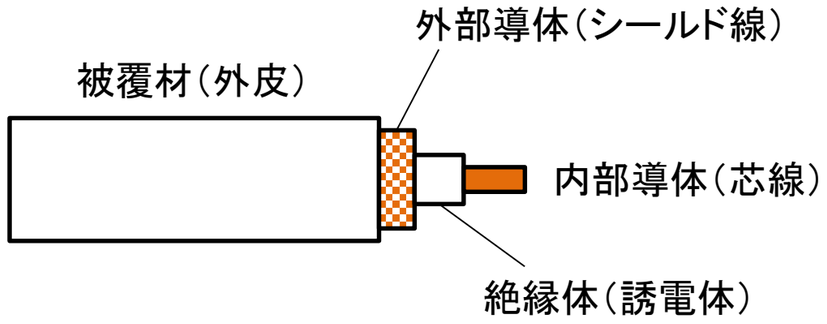



※四端子対法の結線
※測定治具はガス雰囲気、温度制御可

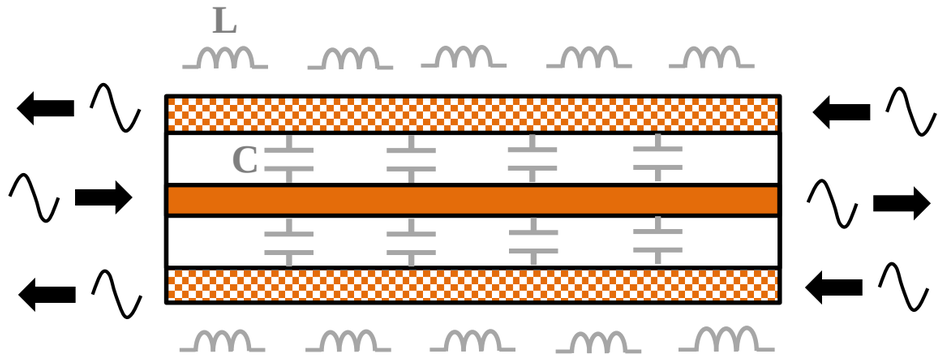
《測定器》

・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≦10mHzも必要
・逆掃引（高→低 周波数）
・測定点毎の積算(平均)化 など

《同軸ケーブル》




同軸ケーブル縦断面




L ; コイルのリアクタンス　　C ; コンデンサのキャパシタンス

◎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**

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

※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



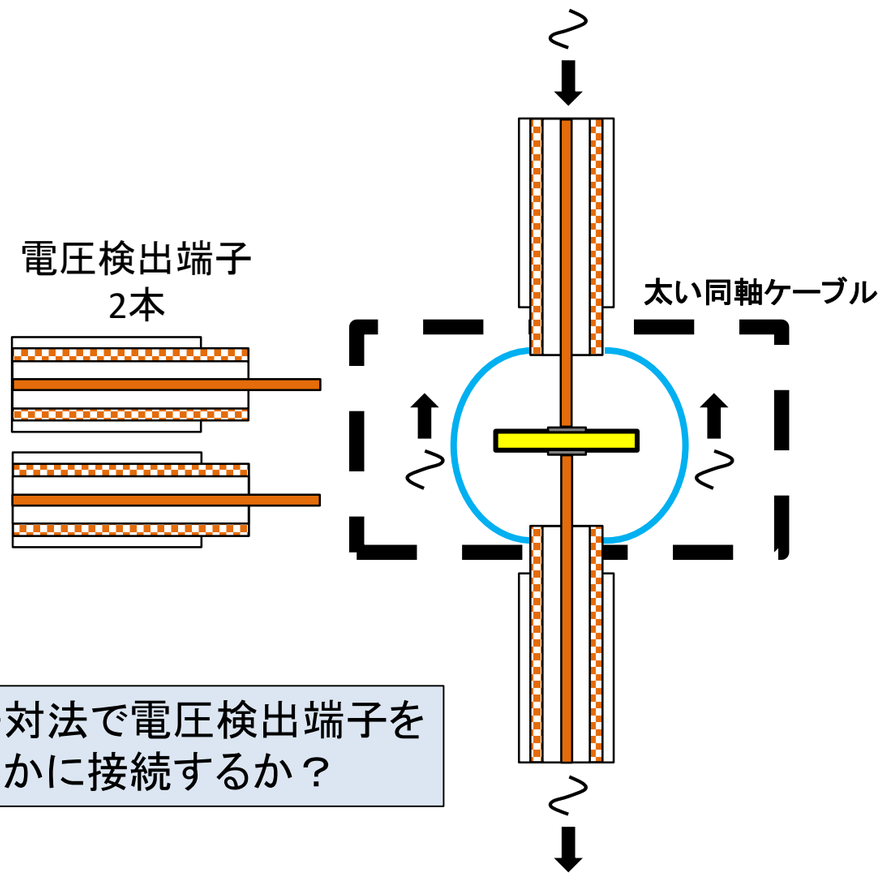
Qualtec

# 固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

## １．背景

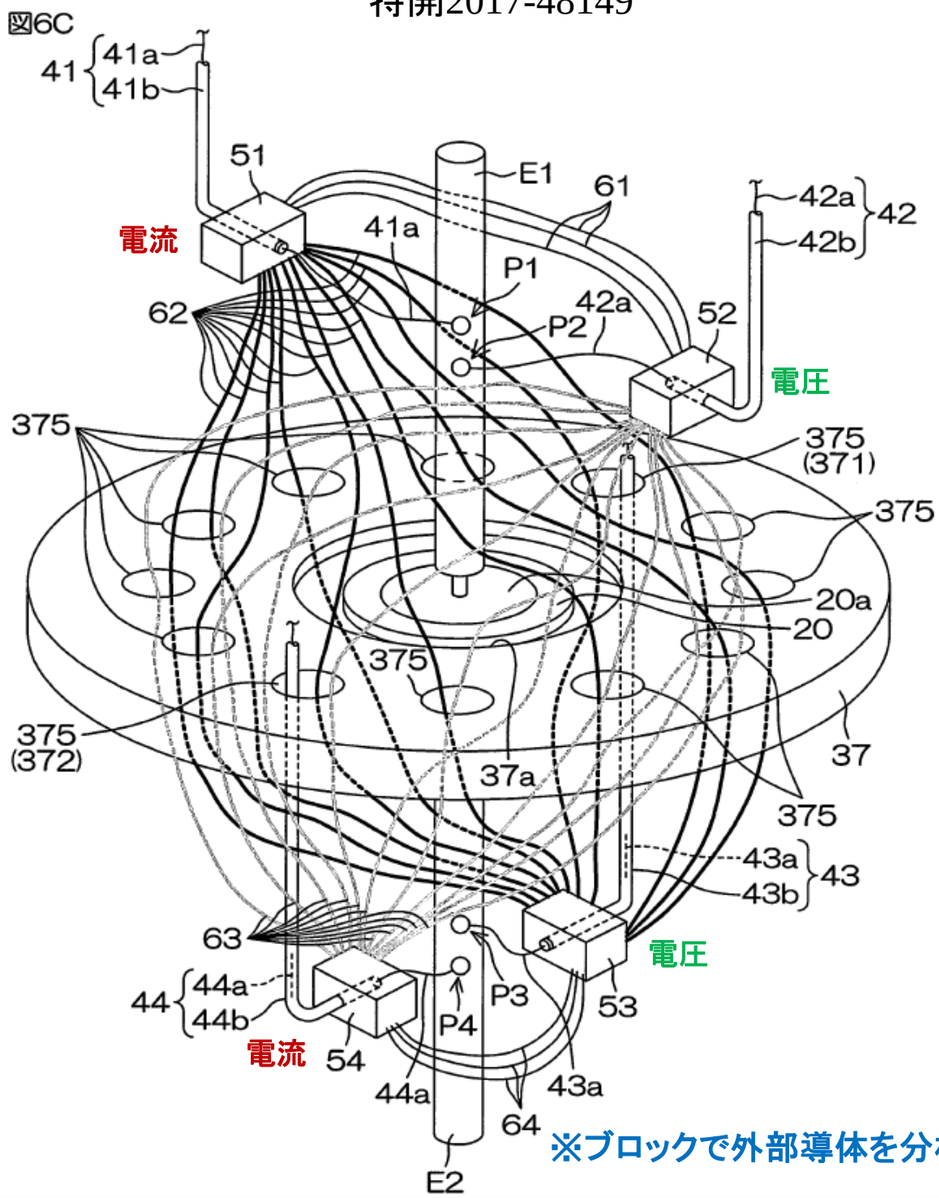
《測定治具》

**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



# 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】

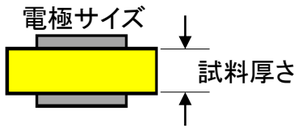
**●測定器**　低周波数用；Solartron1260A　高周波数用；KeysightE4990A(4294A)
※測定したい周波数帯域(例；10mHz～100MHz)を網羅し、高精度の測定器が望ましい。
※校正・補正の出来具合がデータ精度を左右する（Keysight製品など）

**●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！

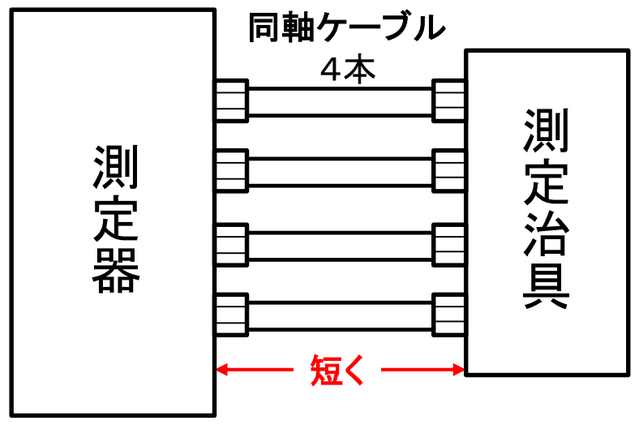
**●測定治具**　**帰還電流経路**を被測定物（試料）近傍に適正に確保
※ガス雰囲気および温度制御のため、適正な確保が困難になる場合あり。

**●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。



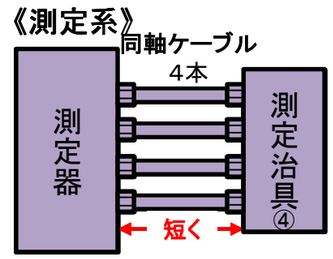
Qualtec

# 固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

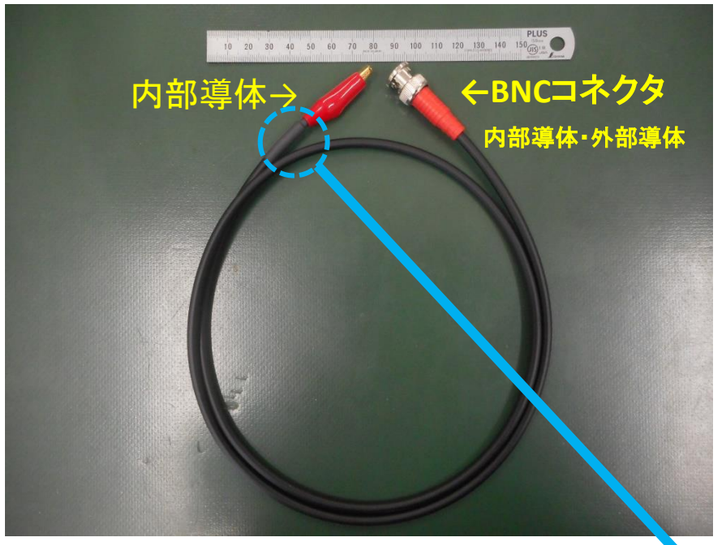
## ２．実験方法および結果

### 【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）】

《測定系》



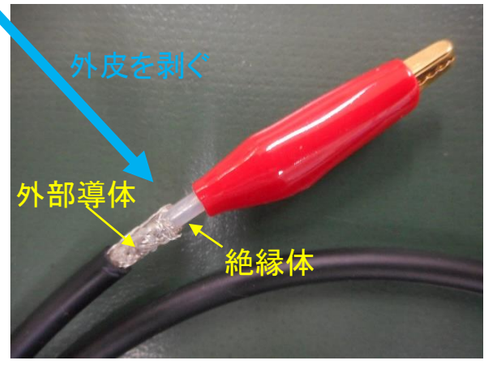

よく見かける
**特殊**片端ワニ口同軸ケーブルアセンブリ




※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

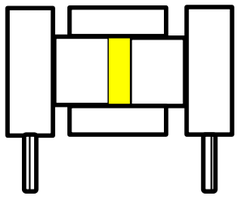
《参考》
**汎用**片端ワニ口同軸ケーブルアセンブリ



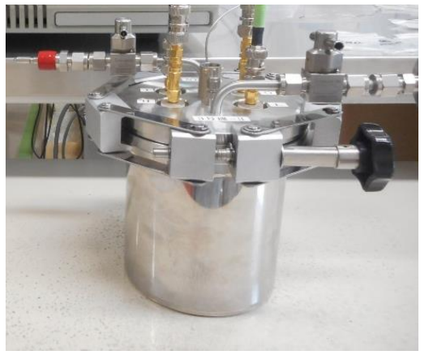

※外皮を剥ぎ、外部導体同士を
接続して帰還電流経路を確保
→ ③測定治具直近

初歩的測定治具

※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

# 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)

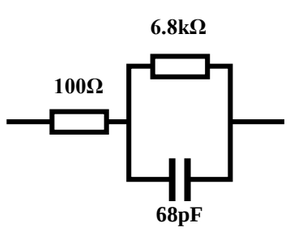
《注意》
本日発表する測定結果などは「インピーダンスアナライザ専用機」として使用した場合です。

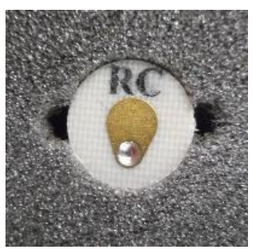
**下記の場合には適用できません！**
- ●ポテンショガルバノスタットとインピーダンスアナライザを**組み合わせた**場合
  (例) **Solartron1287+1255B**、**1287+1260A**　など
- ●ポテンショガルバノスタットにインピーダンスアナライザ機能を付加した**一体型**の場合
- ●測定器に両端同軸コネクタ付同軸ケーブルアセンブリを装着できない場合　など

【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θzの±4.5°)で評価

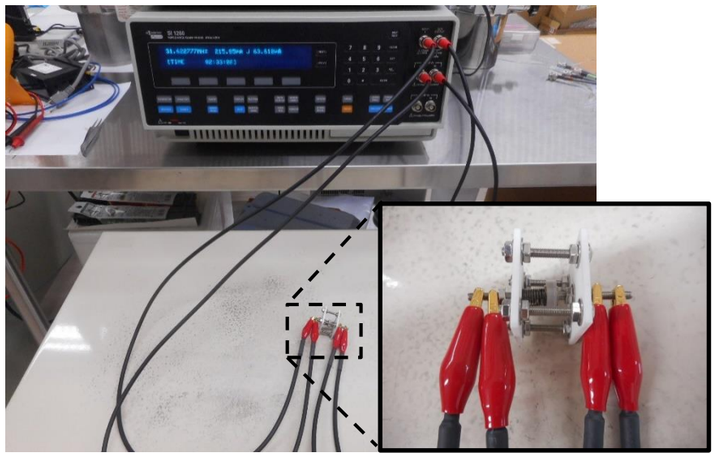
# 固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

## ２．実験方法および結果

### 2．1．　Solartron1260Aの場合

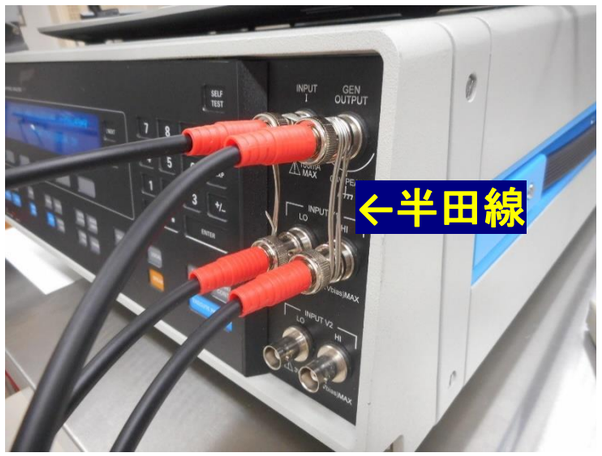
| 帰還電流経路 | ①なし | ②測定器端面 | ③測定治具直近 | ④適正（測定治具内） |
|---|---|---|---|---|
| 測定治具 | **初歩的**測定治具 | **初歩的**測定治具 | **初歩的**測定治具 | **Qualtec製**測定治具 |
| 同軸ケーブルアセンブリ | **特殊**片端ワニ口 | **特殊**片端ワニ口 | **特殊**片端ワニ口 | **汎用両端BNC** |
| 同軸ケーブル長 | 1m | 1m | 1m | **0.3m** |

**①帰還電流経路なし**



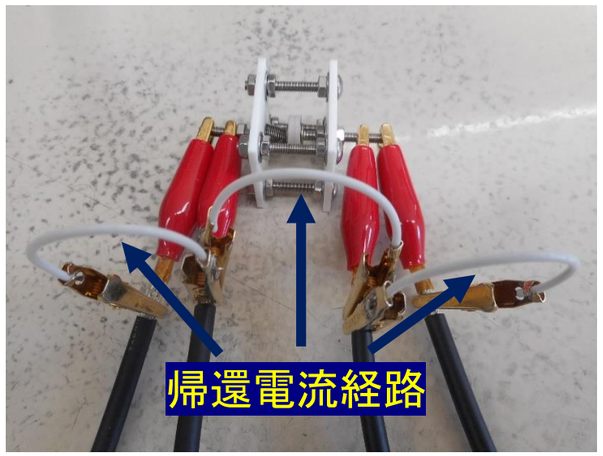
四端子法

**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**

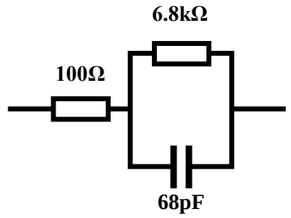
**四端子対法**

# 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**）



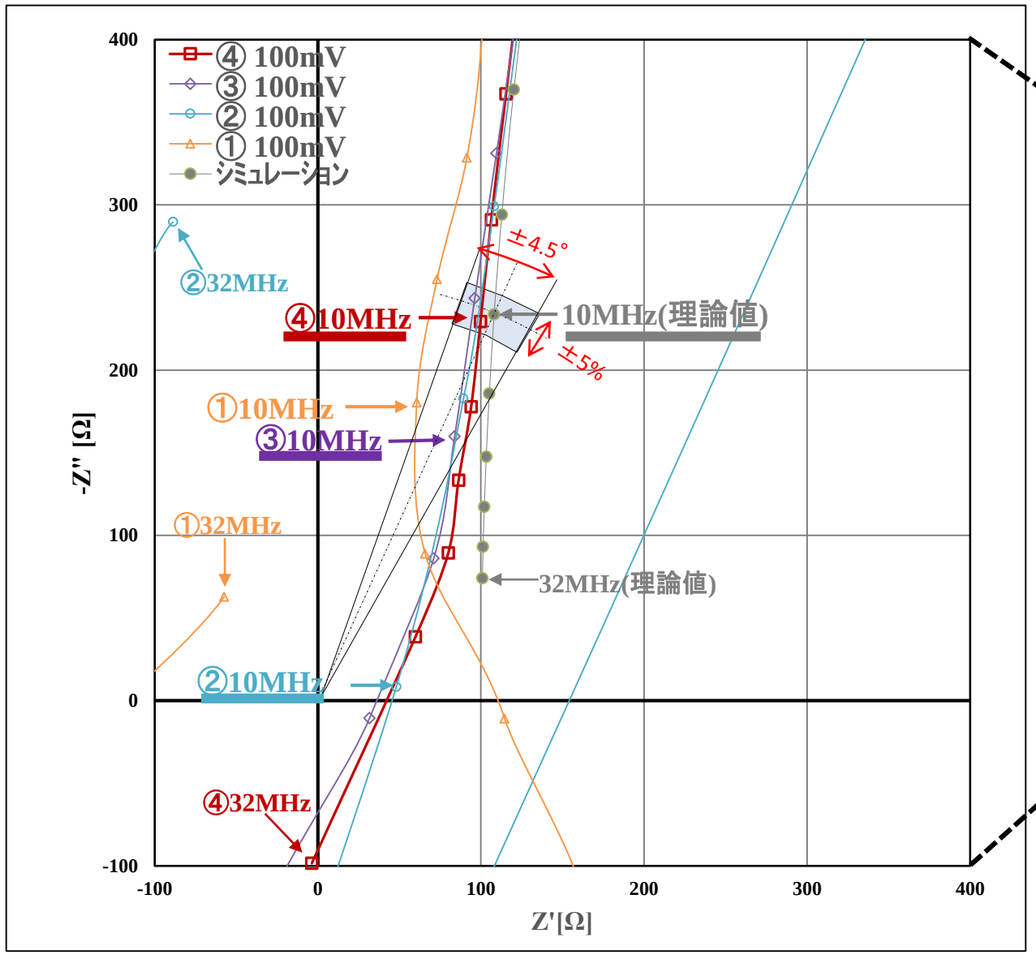

①帰還電流経路なし　→　正しく測定可能な周波帯域なし
ネガティブキャパシタンス？出現

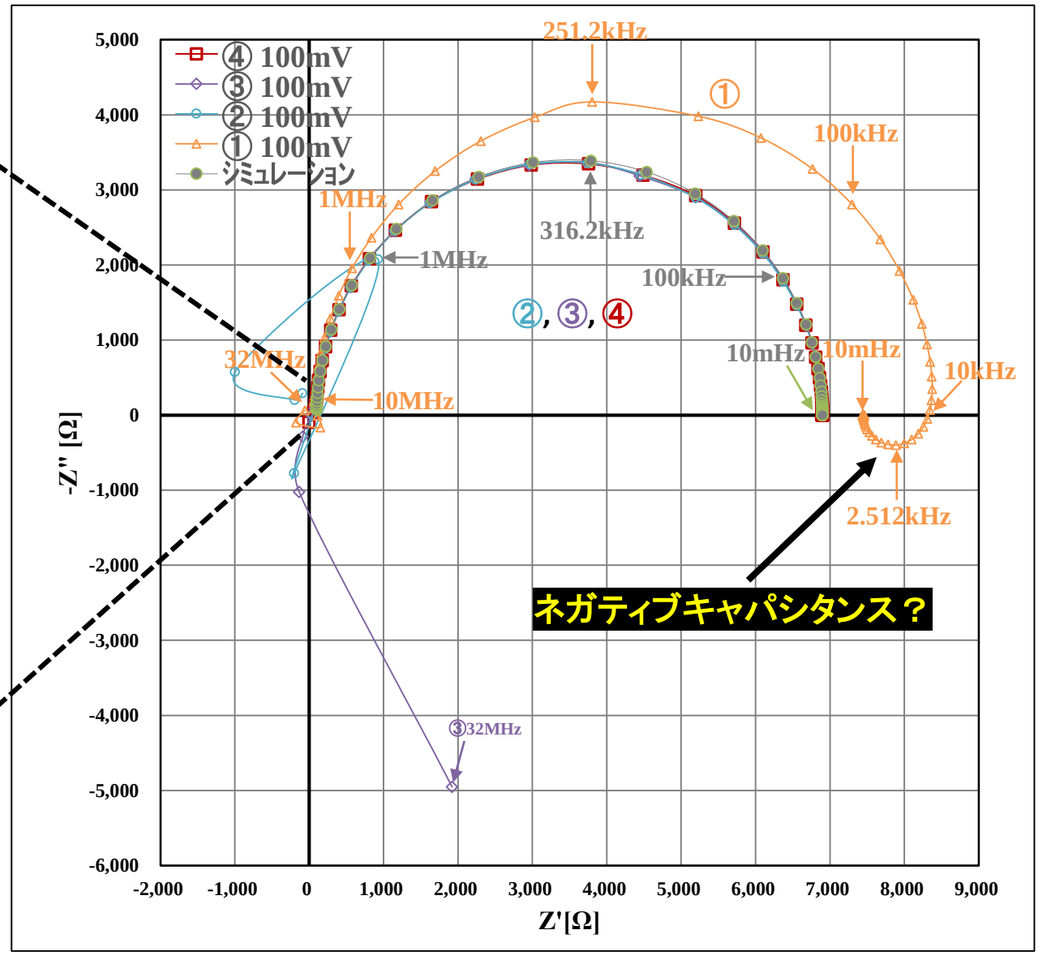
②測定器端面　→　最高約3MHzでの測定可能　※一応効果はあり

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

**Nyquist線図**





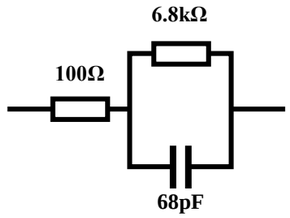

Qualtec

# 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

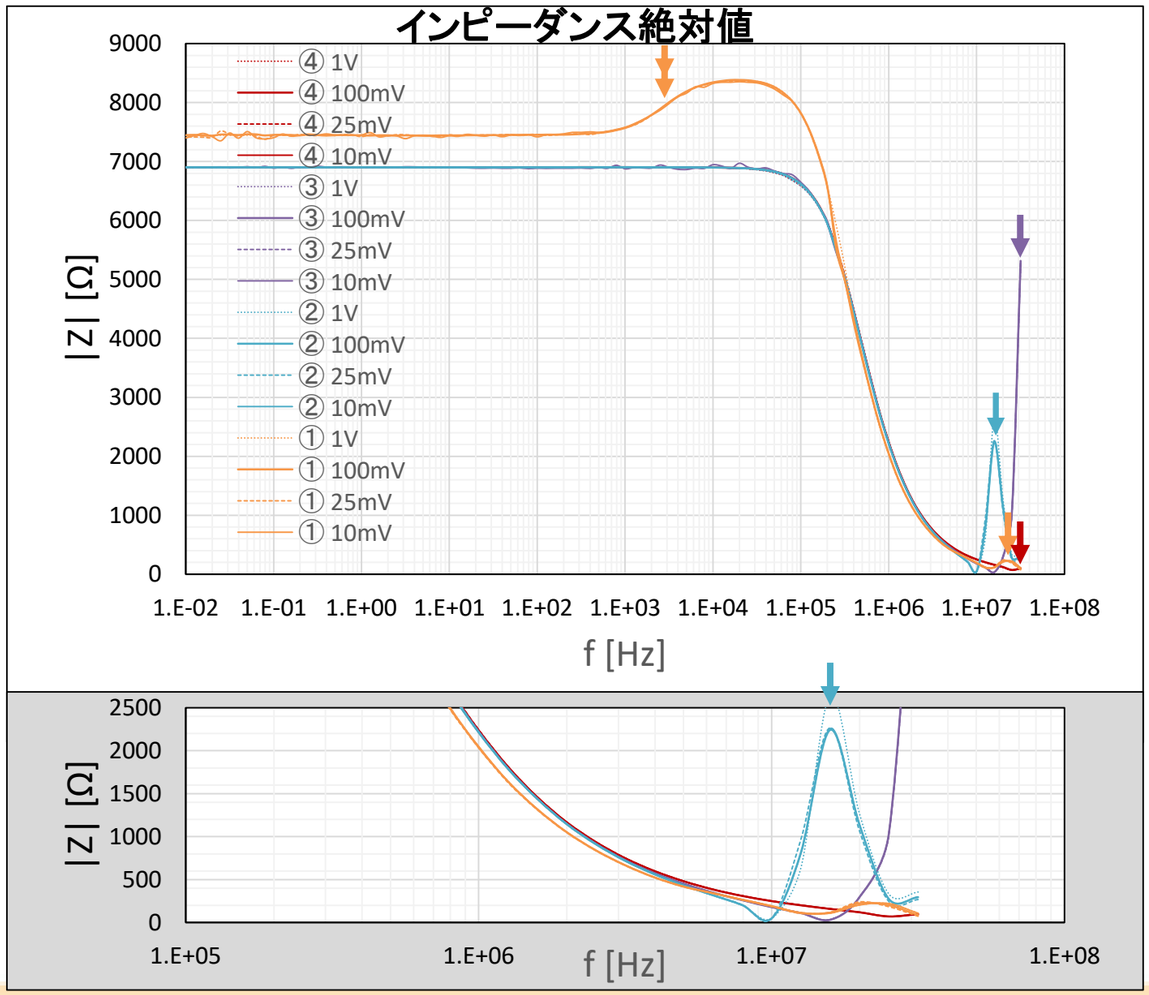
### 2．1．　Solartron1260Aの場合

(ⅰ)標準RC回路



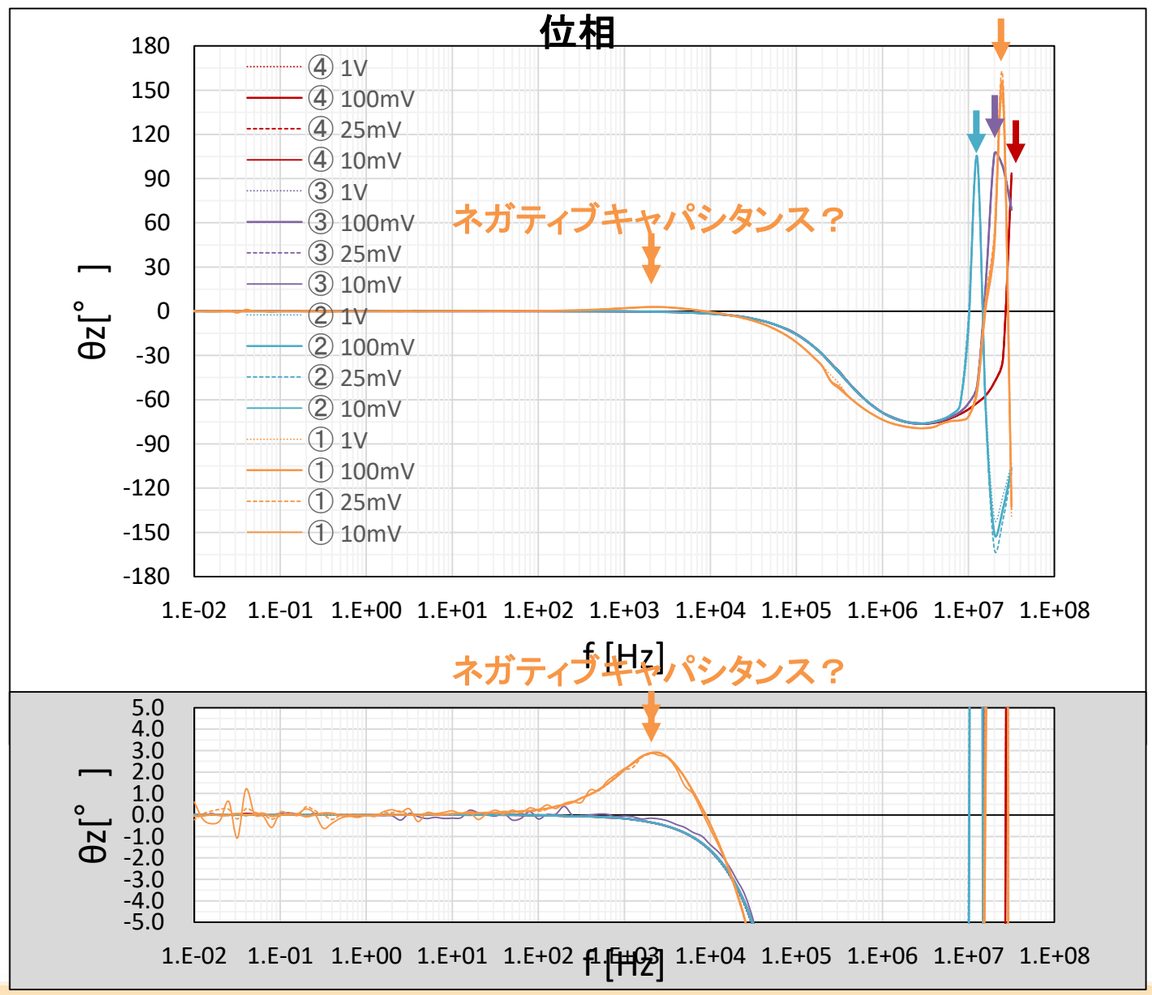

①帰還電流経路なし　→　|Z|もθzも不正確
②測定器端面　→　20MHz付近に共振ピーク？
③測定治具直近　→　>30MHzに共振ピーク？
④適正　→　≫30MHzに共振ピーク？

**Bode線図**




一部拡大



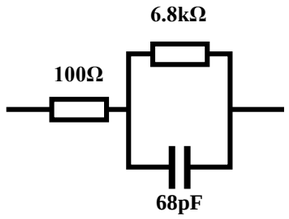



# 固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

## ２．実験方法および結果

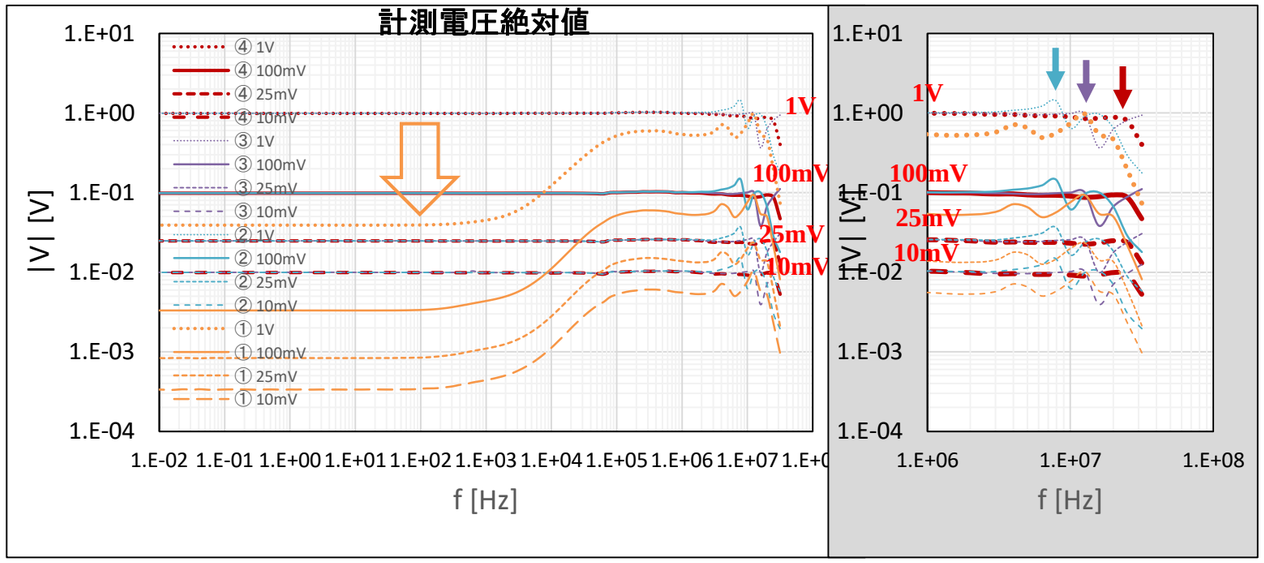
### 2．1．　Solartron1260Aの場合

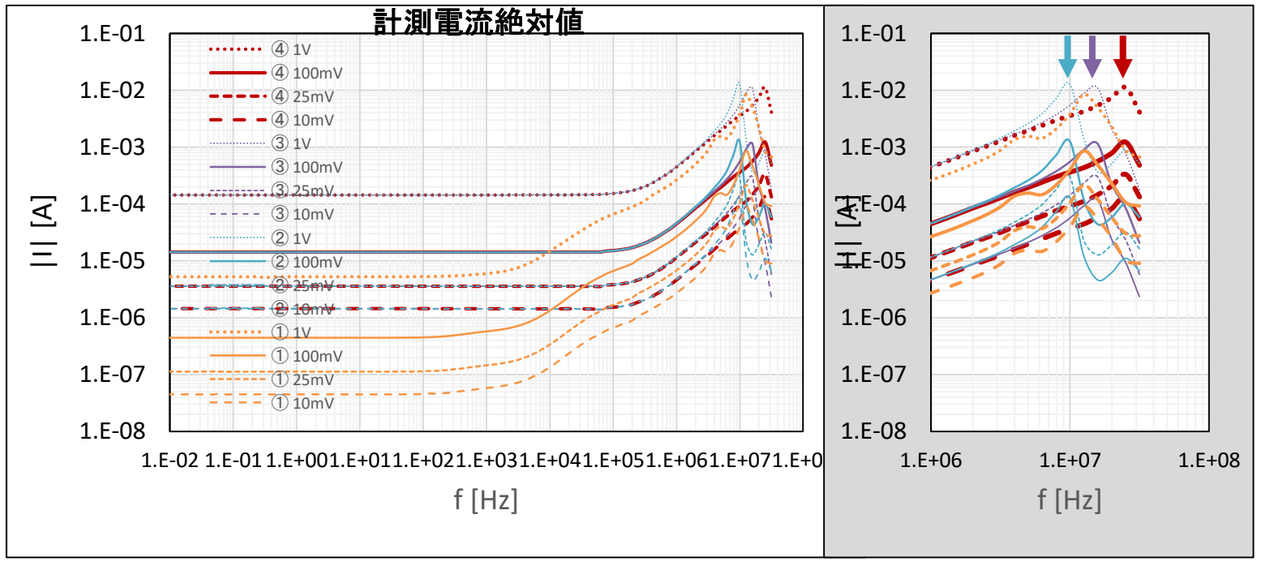
（ｉ）標準RC回路（計測電圧、計測電流）

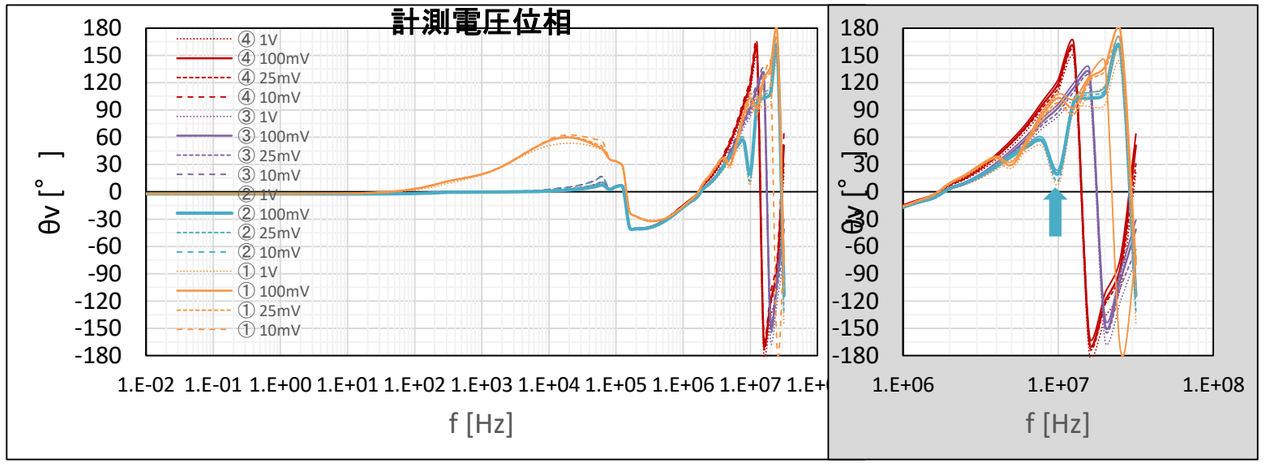


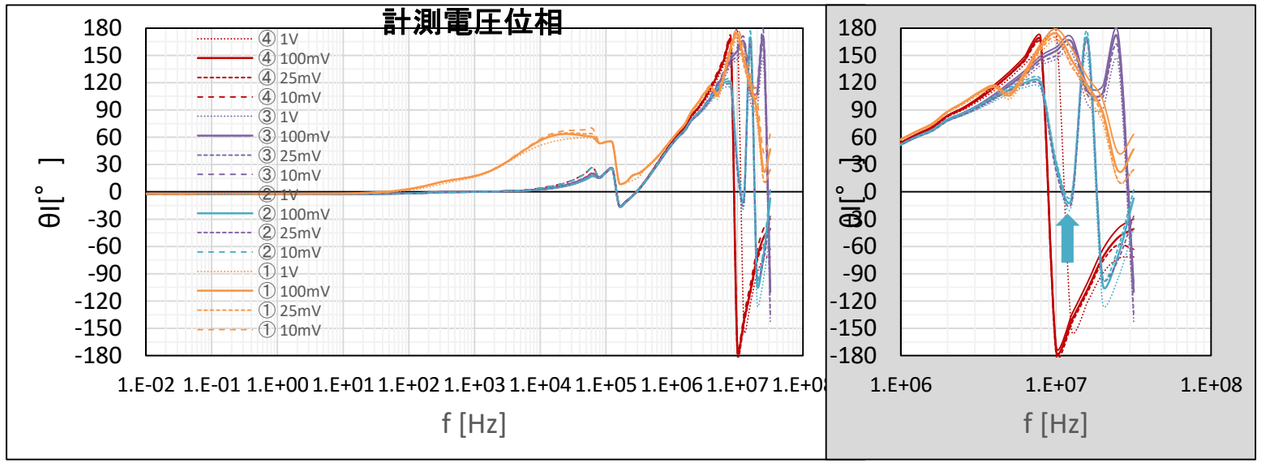

①帰還電流経路なし　→　低周波数域で測定電圧が桁落ち
②測定器端面　→　9MHz付近で異常な測定電圧・位相変化有り
③測定治具直近　→　>10MHz付近で異常な測定電圧・位相変化有り
④適正　→　>20MHzで測定電圧低下

★★　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

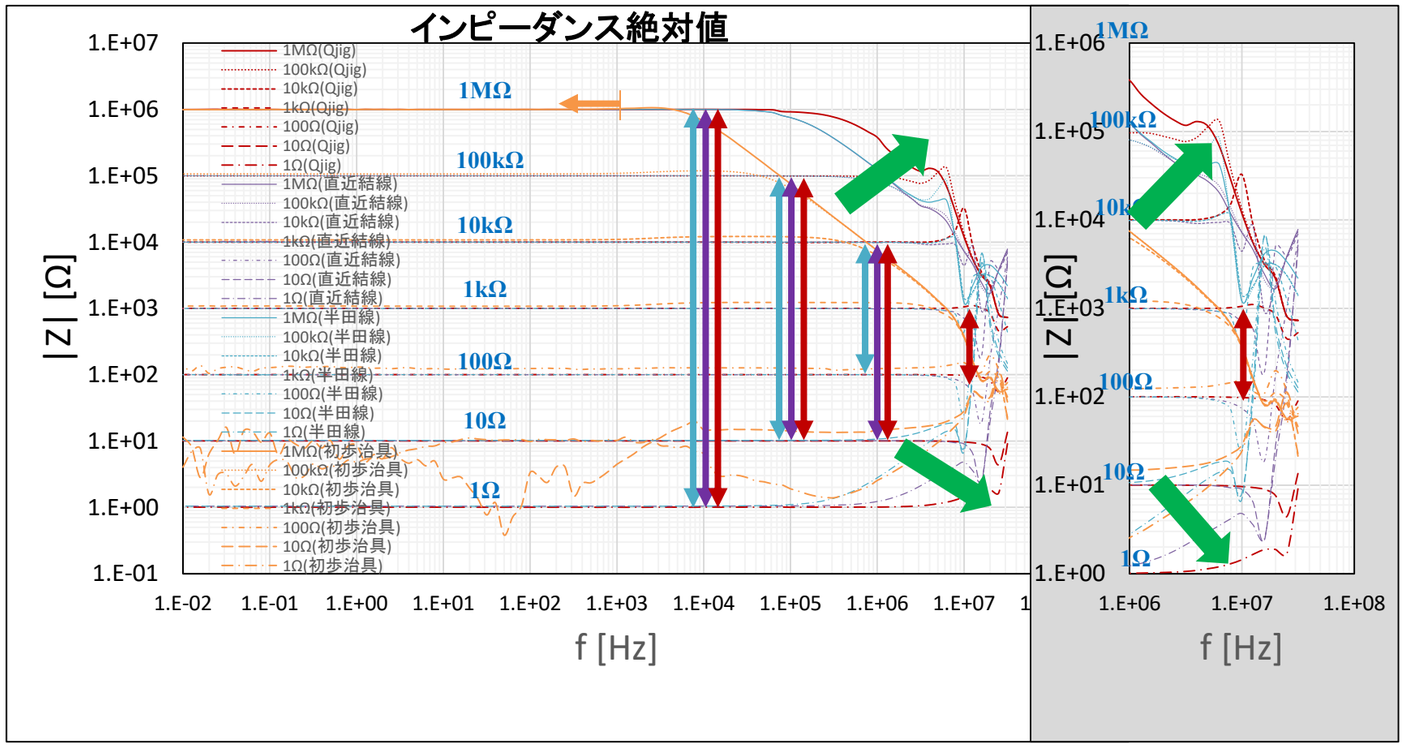
### 2．1．　Solartron1260Aの場合

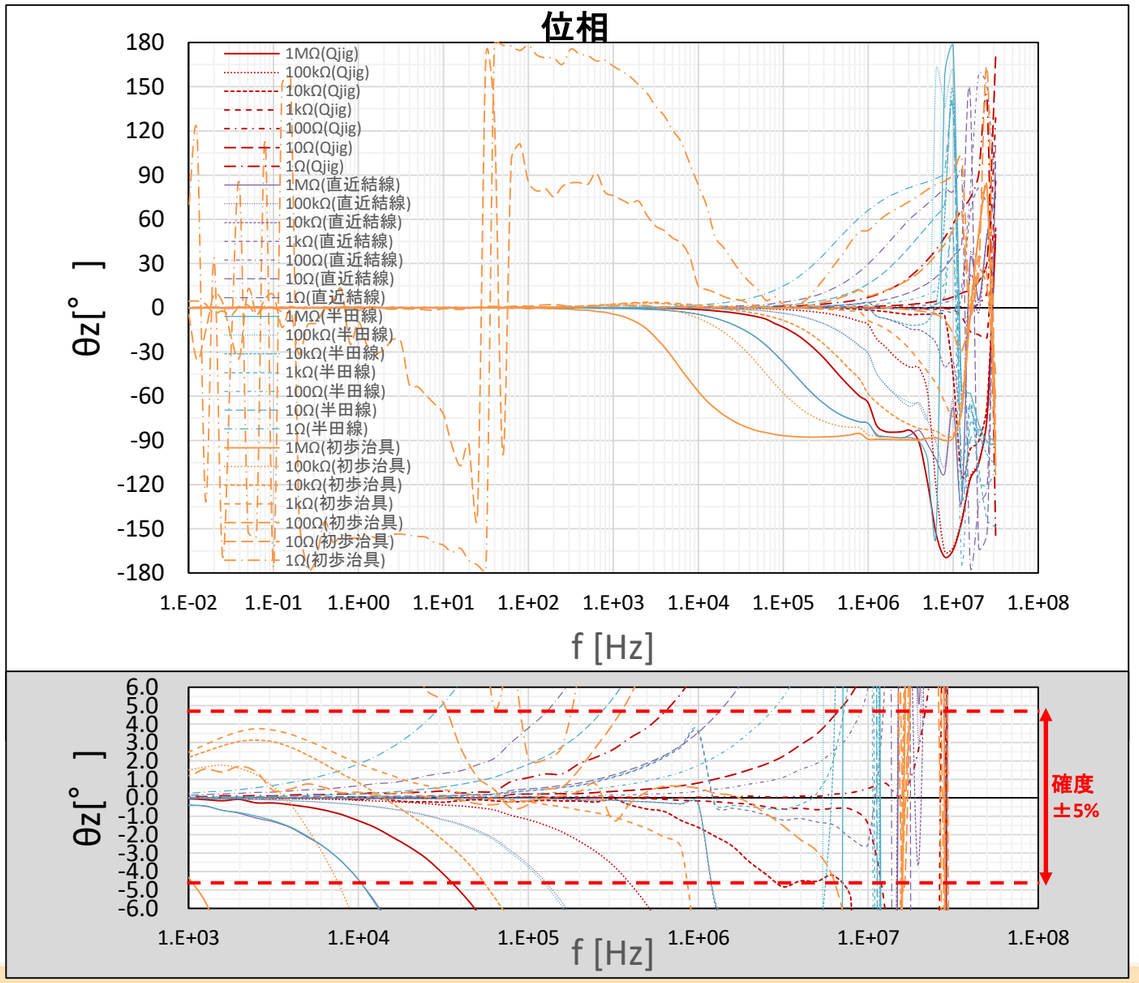
(ⅱ)抵抗器

①帰還電流経路なし → 1MΩ@≦1kHz
②測定器端面 → 100Ω～10kΩ@1MHz, 10Ω～100kHz@100kHz,1Ω～1MΩ@10kHz
③測定治具直近 → 10Ω～10kΩ@1MHz, 10Ω～100kHz@100kHz,1Ω～1MΩ@10kHz
④適正 → 100Ω～1kΩ@10MHz,10Ω～10kΩ@1MHz, 1Ω～100kHz@100kHz,1Ω～1MΩ@10kHz

**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

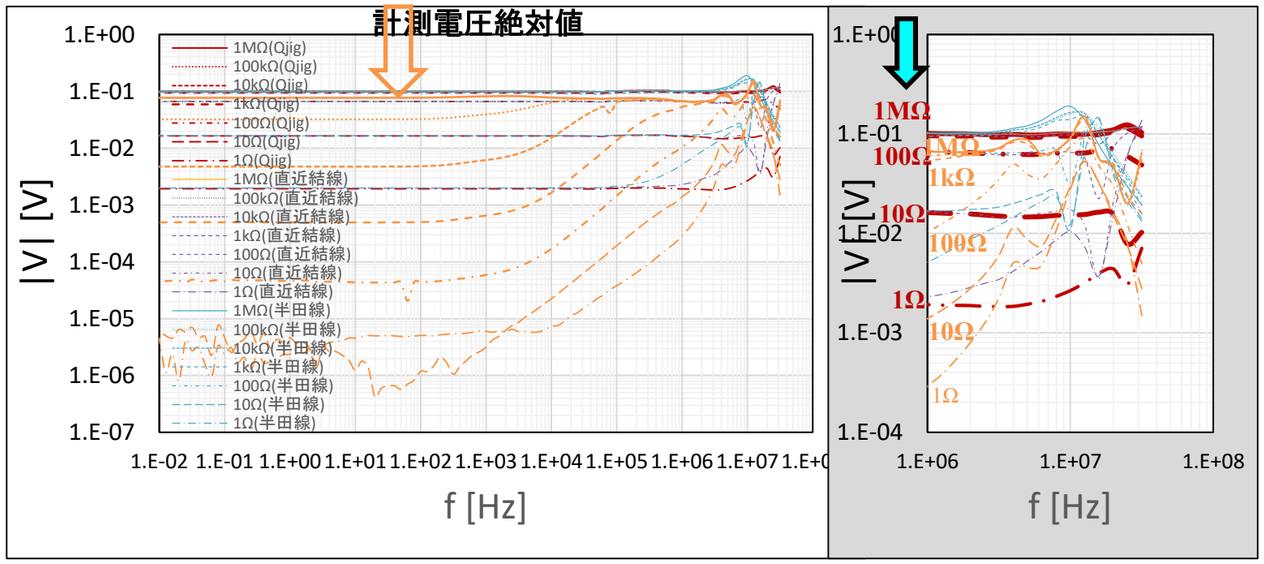
## ２．実験方法および結果

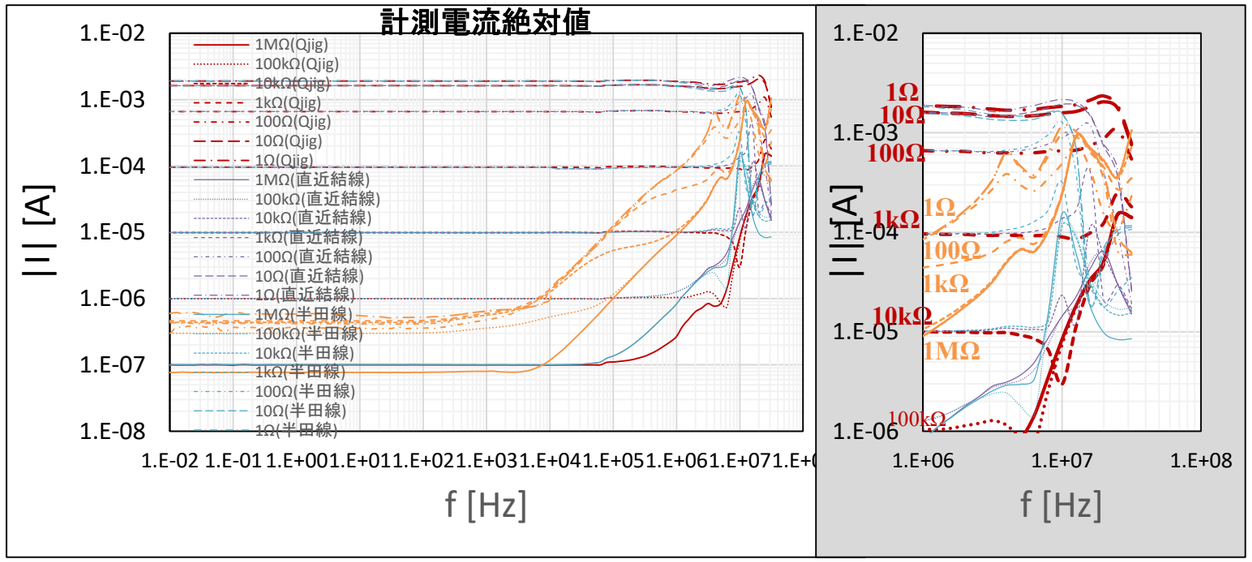
### 2. 1.　Solartron1260Aの場合

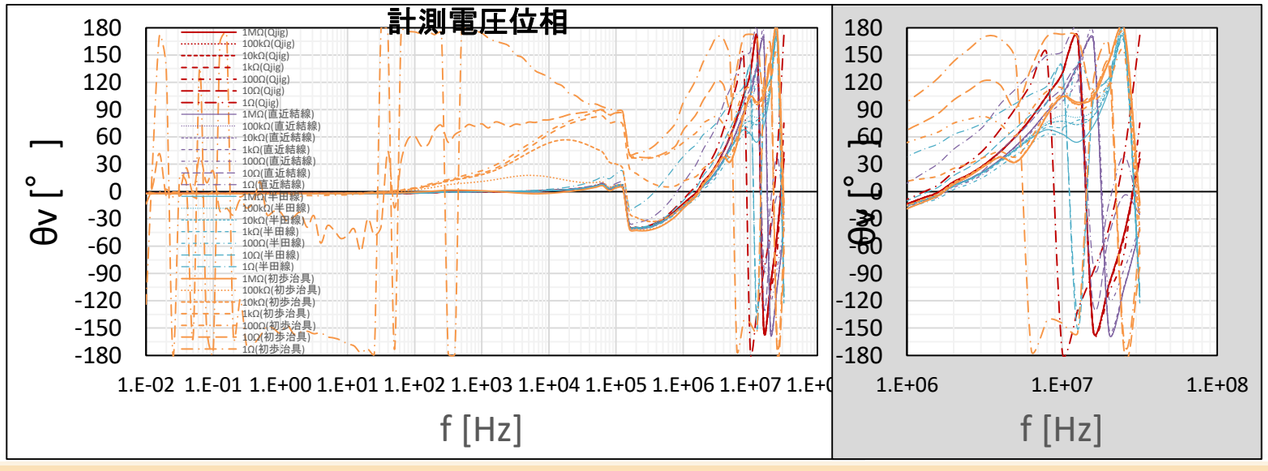
①帰還電流経路なし → 低周波数帯域での電圧降下著しい！
②測定器端面
③測定治具直近
④適正

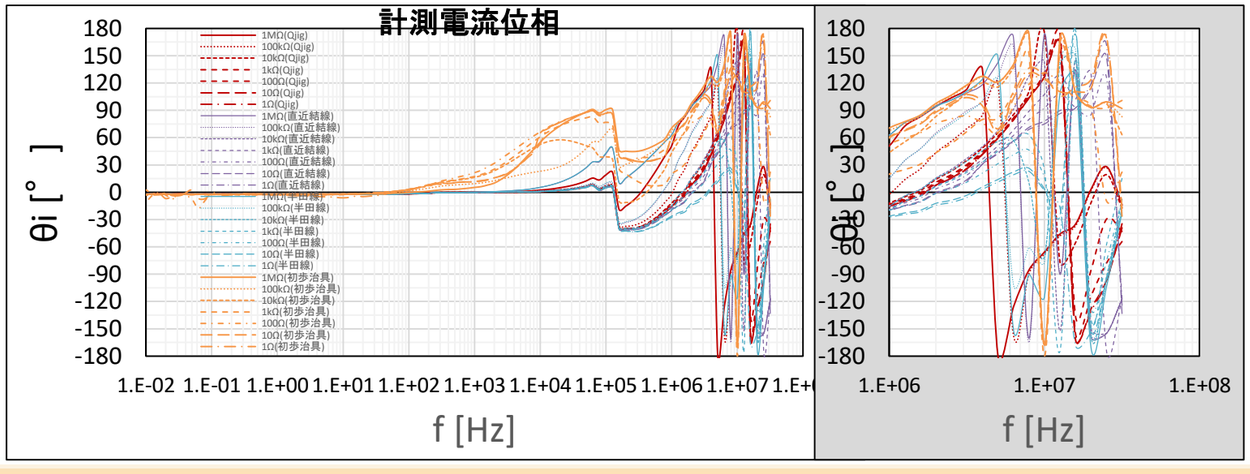
★★　印加電圧≠計測電圧　★★
低抵抗ほど電圧が低下！

(ⅱ)抵抗器（計測電圧、計測電流）　印加電圧；100mV



# 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

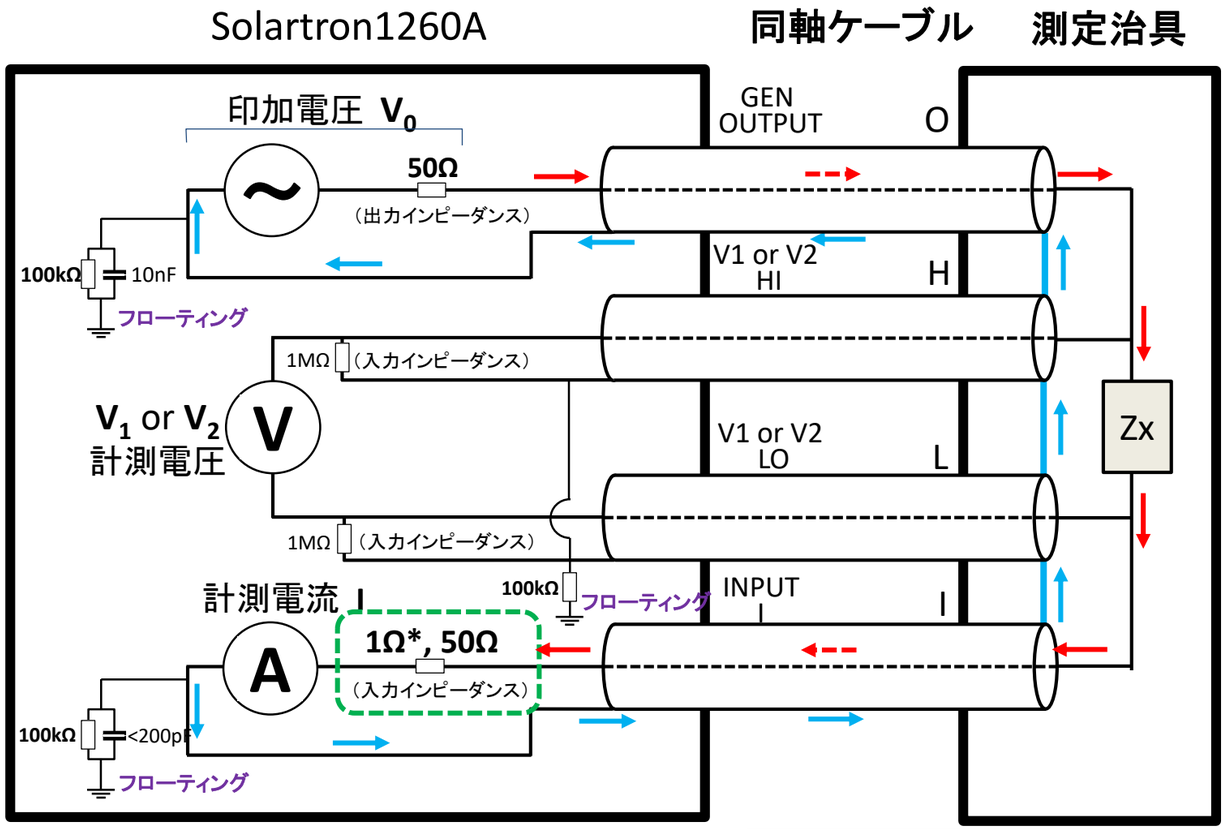
### 2. 1.　Solartron1260Aの場合

### (iii) 帰還電流経路有無の影響

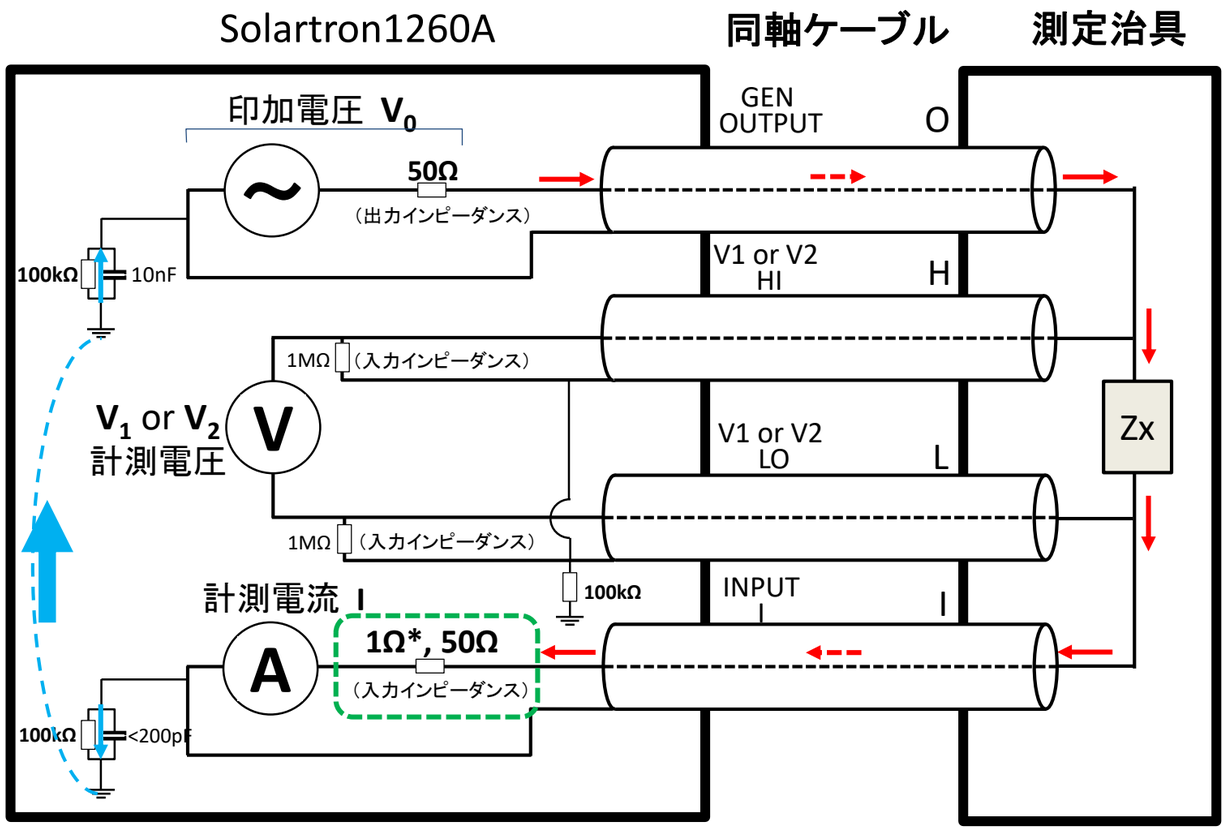
●帰還電流経路がない場合、測定器のグランドを通じて帰還電流が戻る。
→ フローティングでない（接地状態）。

●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。

**④適正な帰還電流経路あり**




**①帰還電流経路なし**




*；6mAおよび60mAレンジでは入力インピーダンス1Ω。

<注>　$V_0 \neq V_1$ or $V_2$
$Zx = V_1 / I$ or $V_2 / I$



Qualtec

# 固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

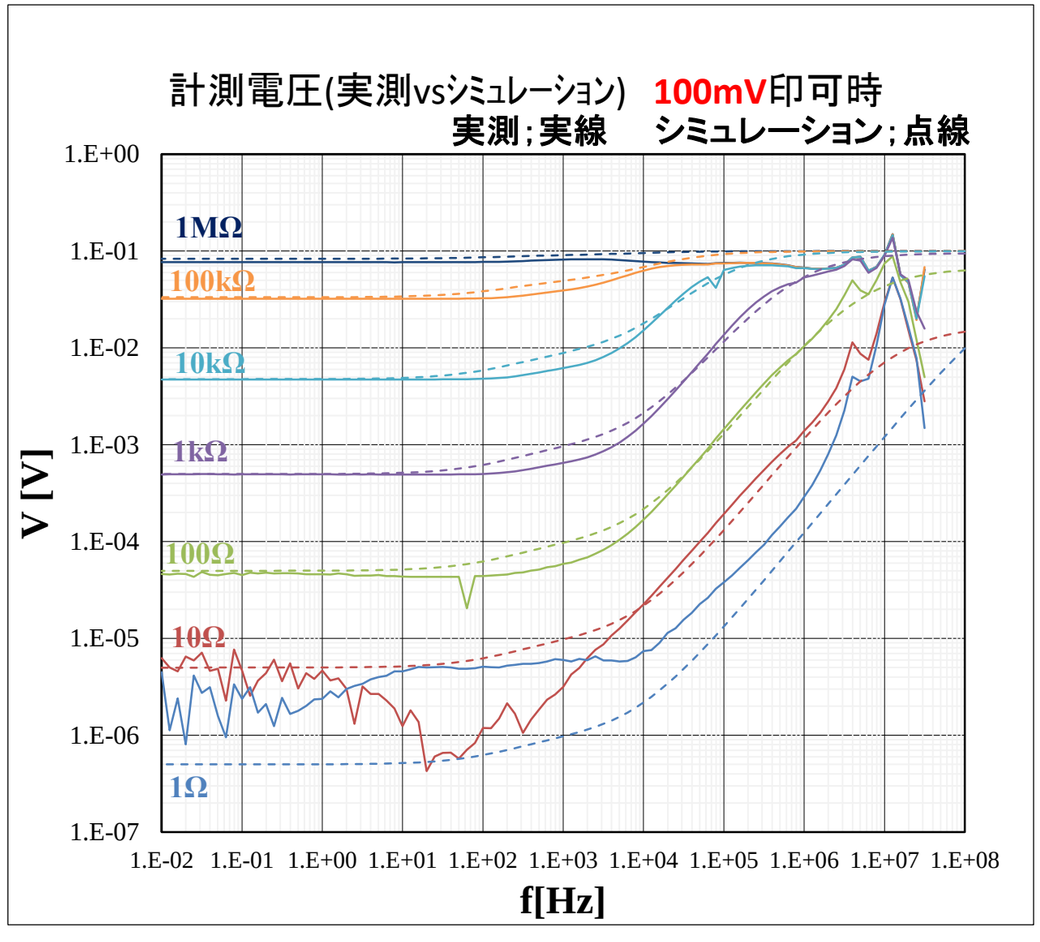
## ２．実験方法および結果

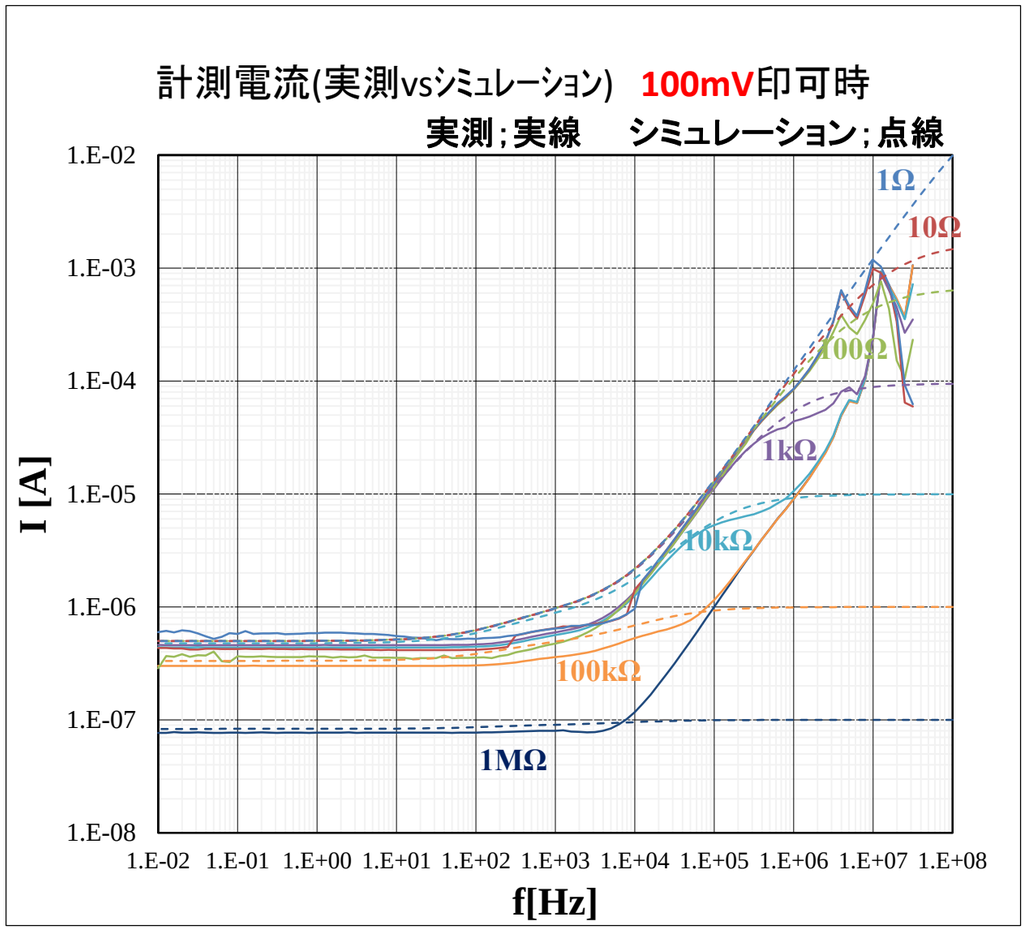
### 2．1．　Solartron1260Aの場合

#### (iii) 帰還電流経路有無の影響

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(≦10Ω)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。

**①帰還電流経路なし**



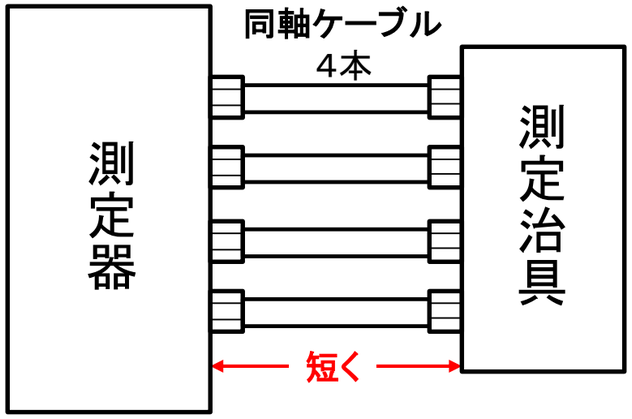



# 固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

## ２．実験方法および結果

### 2. 2.　KeysightE4990Aの場合

《測定前準備》




**ケーブル長校正**

↓ OK

open-short-load補正

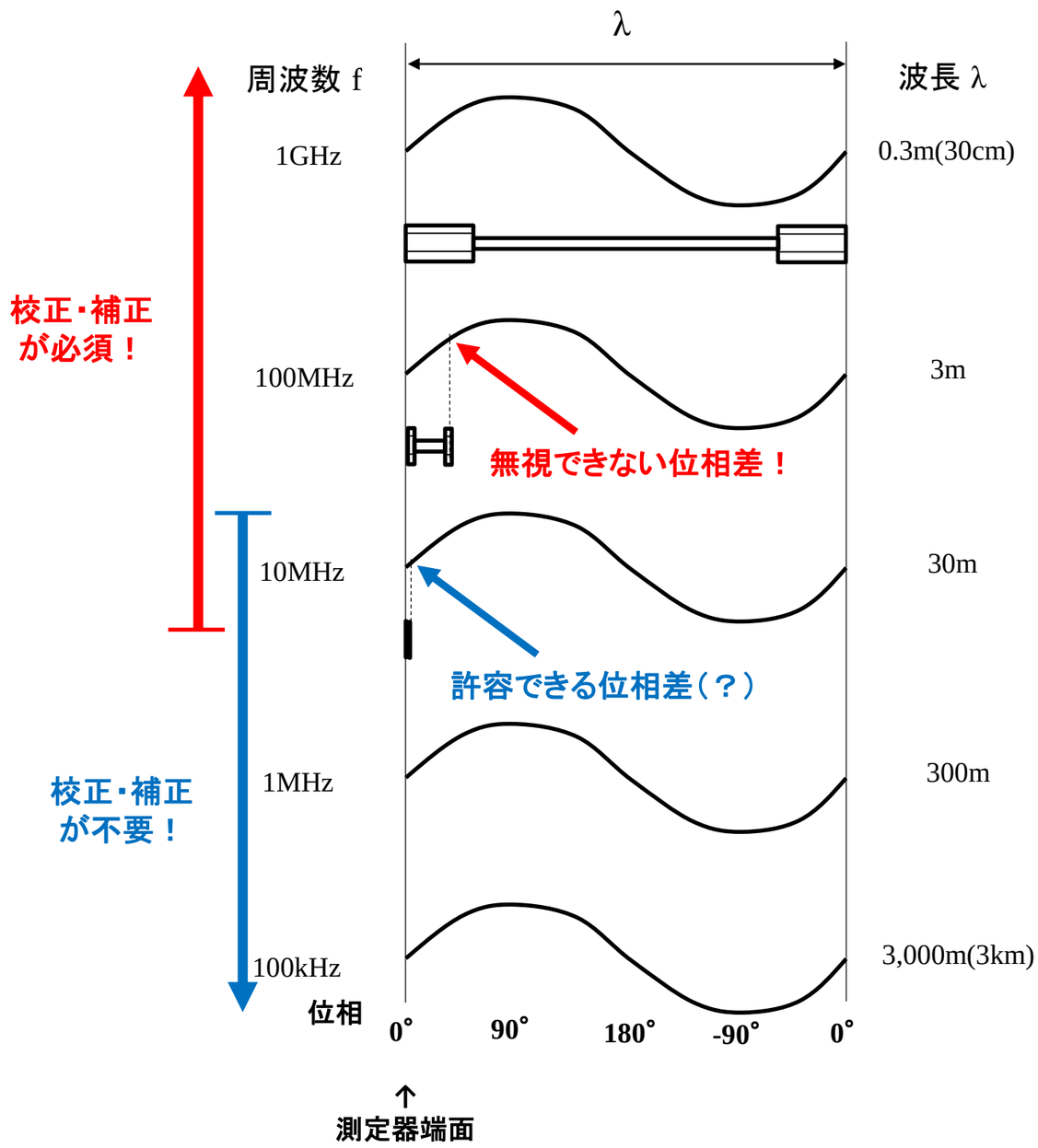
↓ OK

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**



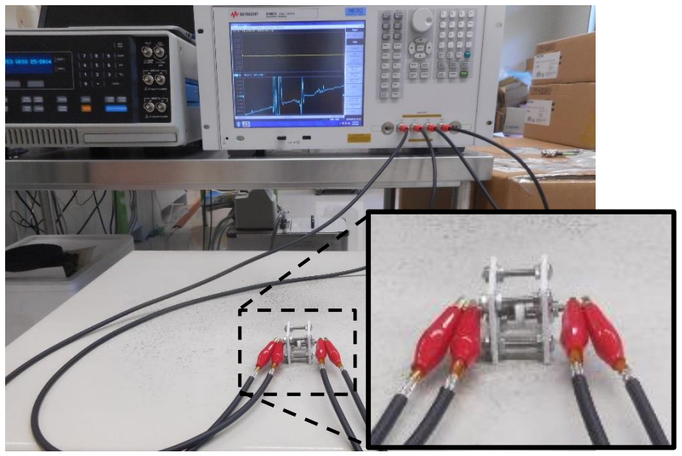
# 固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

## 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**

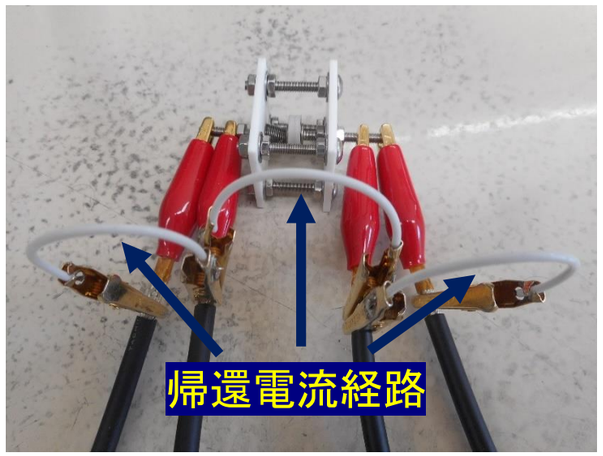


四端子法

**②測定器端面**

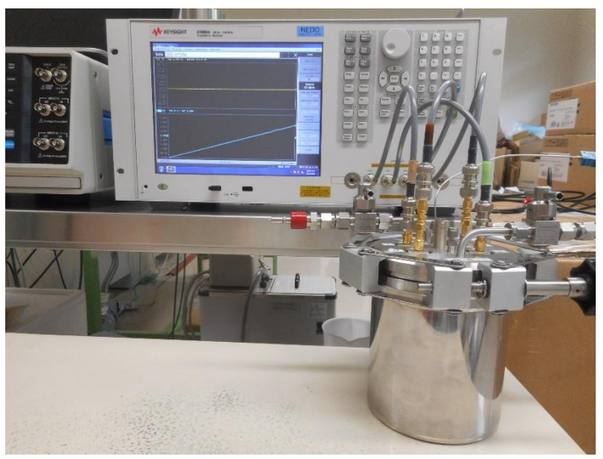
四端子法

**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

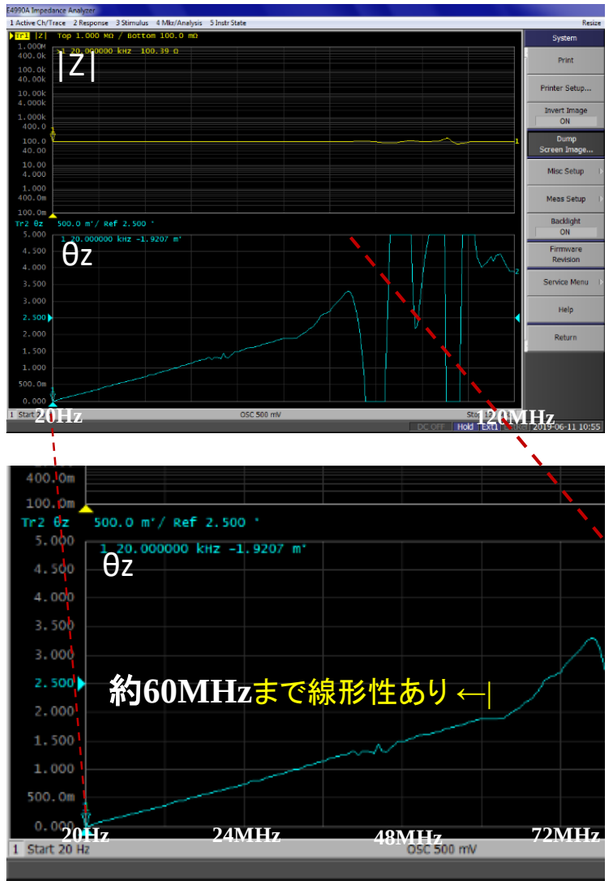
### 2. 2.　KeysightE4990Aの場合

(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！**

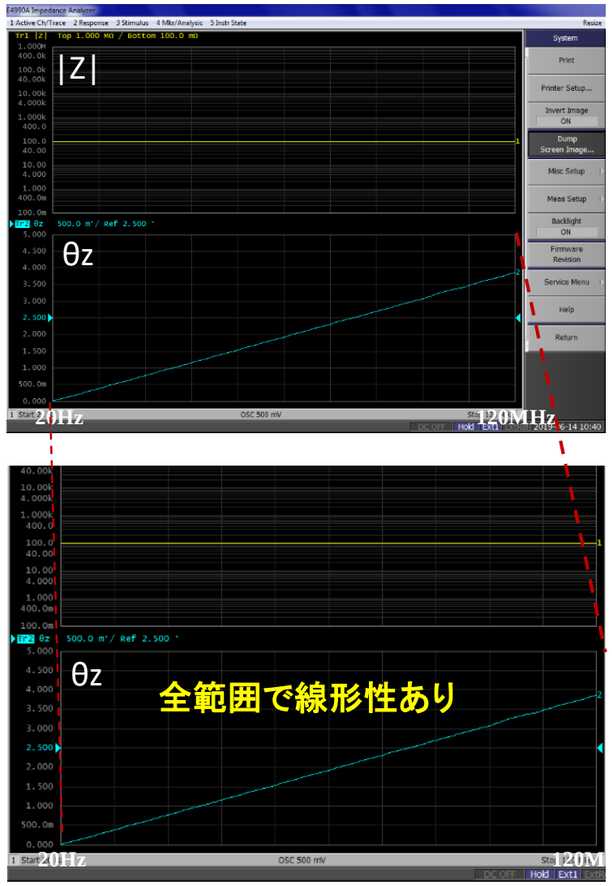
①帰還電流経路なし

②測定器端面

③測定治具直近




④適正

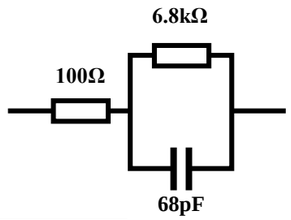


# 固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

## ２．実験方法および結果

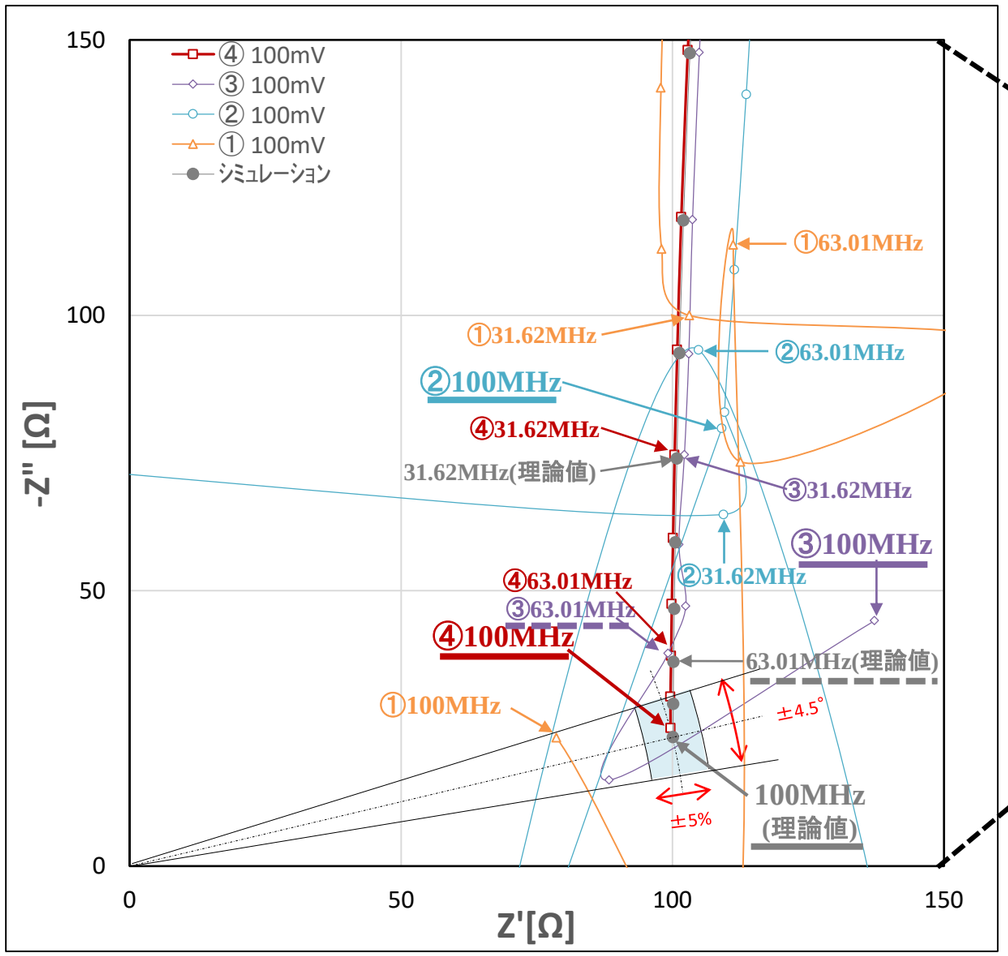
### 2. 2.　KeysightE4990Aの場合

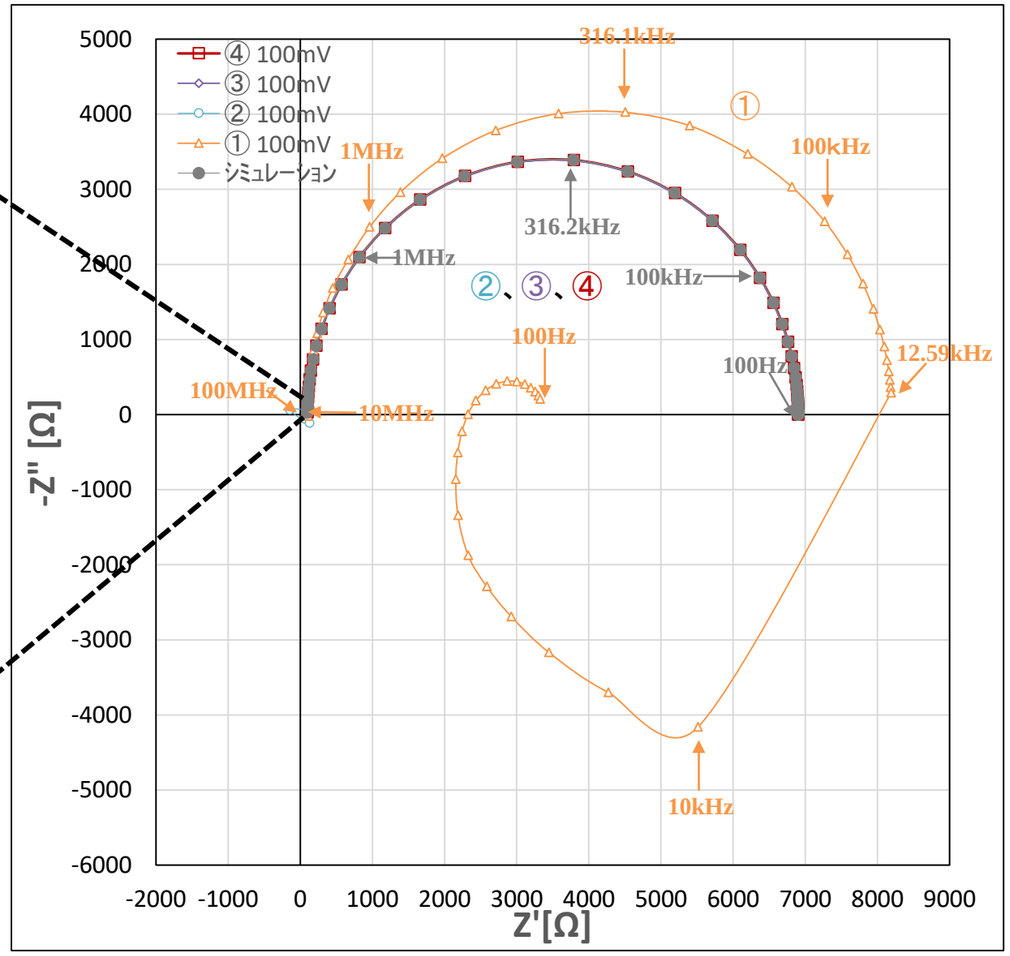
(ⅱ)標準RC回路(印加電圧;**100mV**)




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

**Nyquist線図**





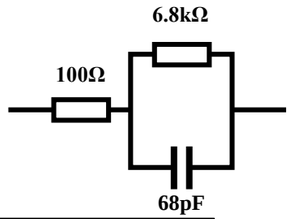

Qualtec

# 固体電解質のインピーダンス測定に及ぼす要因

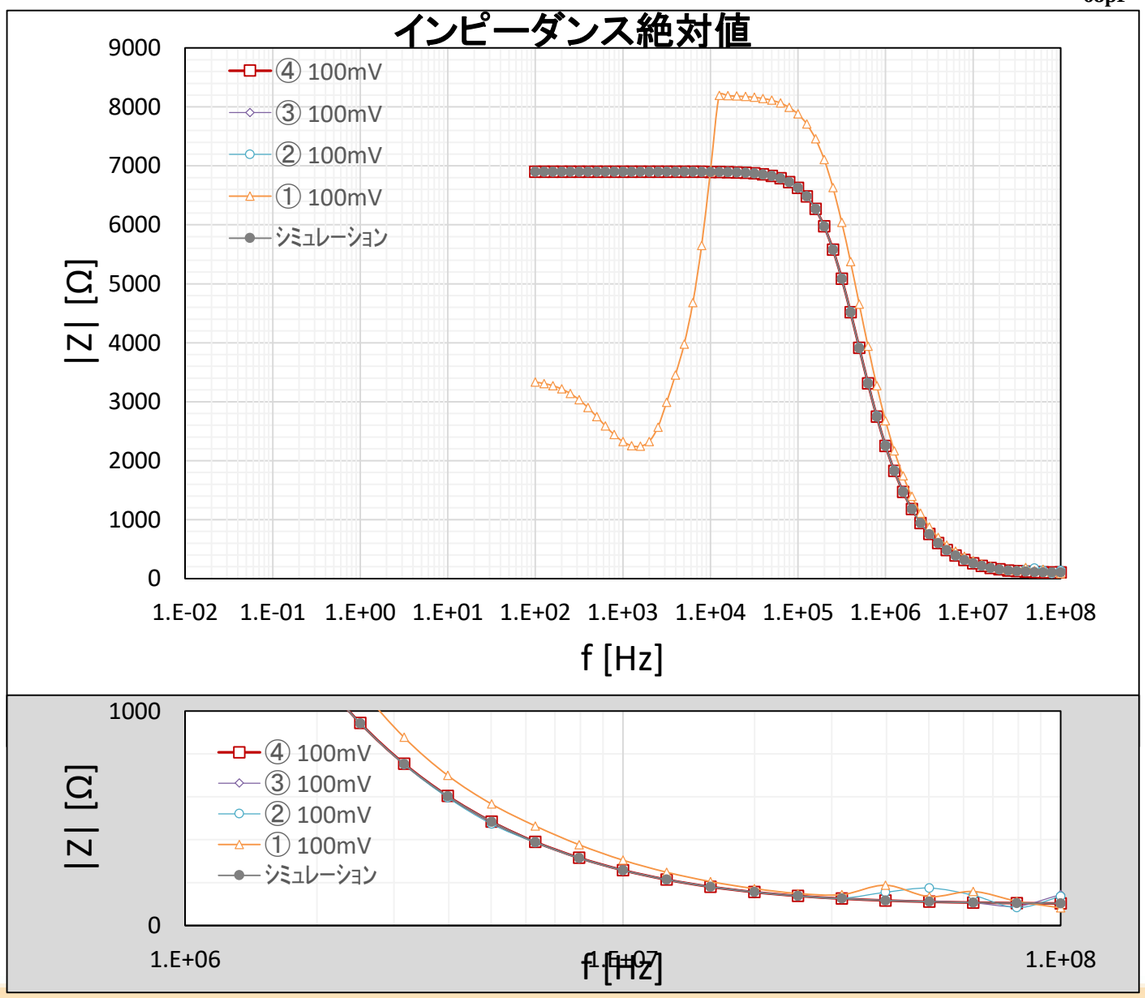
## ２．実験方法および結果

### 2. 2.　KeysightE4990Aの場合

(ⅱ)標準RC回路（印加電圧；**100mV**）

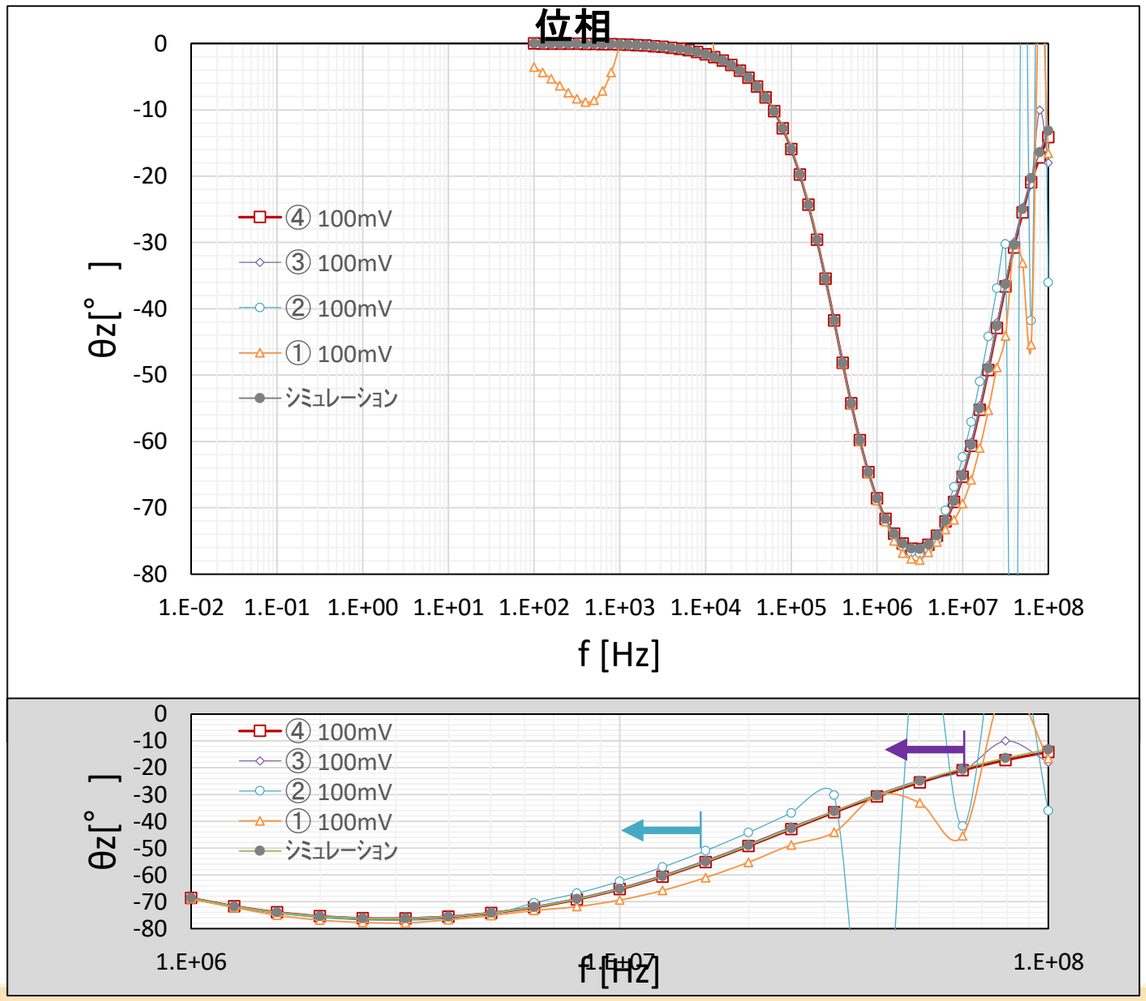



**Bode線図**













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



Qualtec

# 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

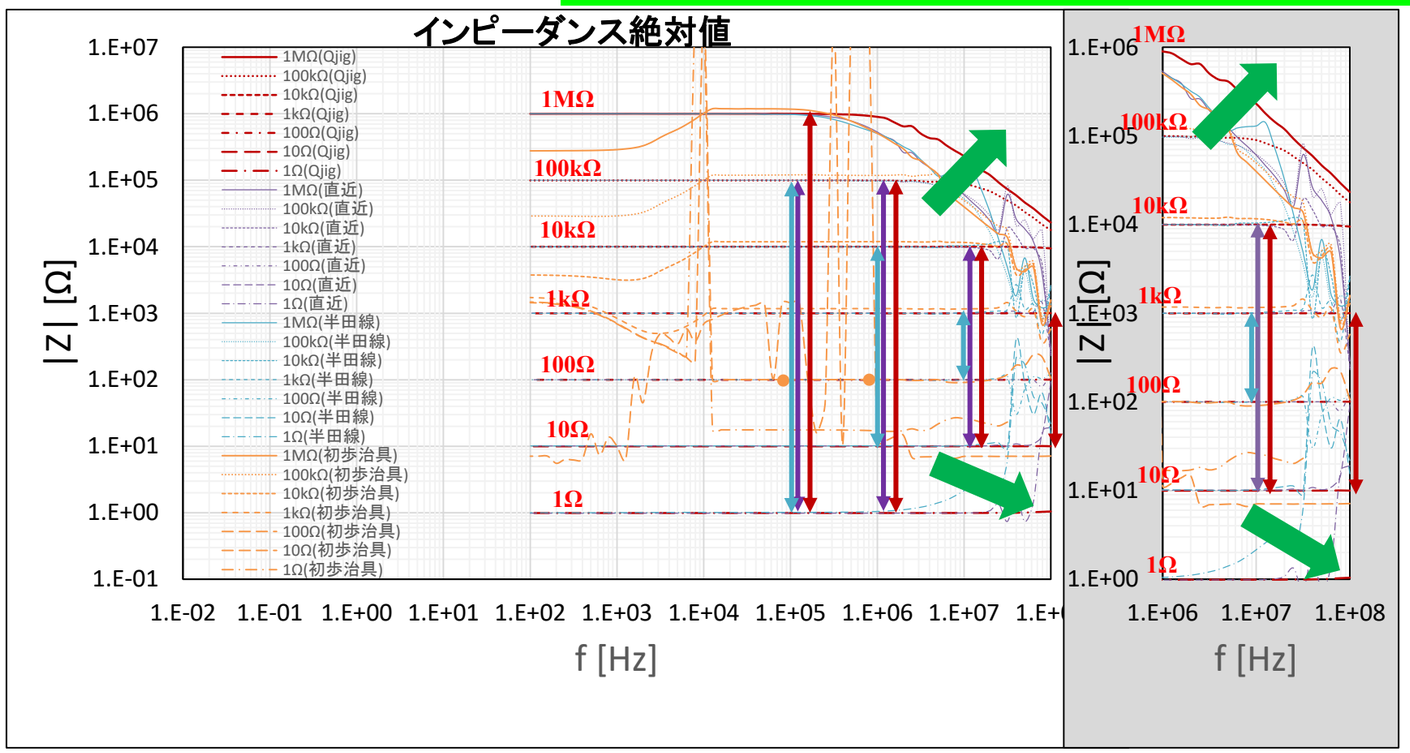
### 2. 2.　KeysightE4990Aの場合

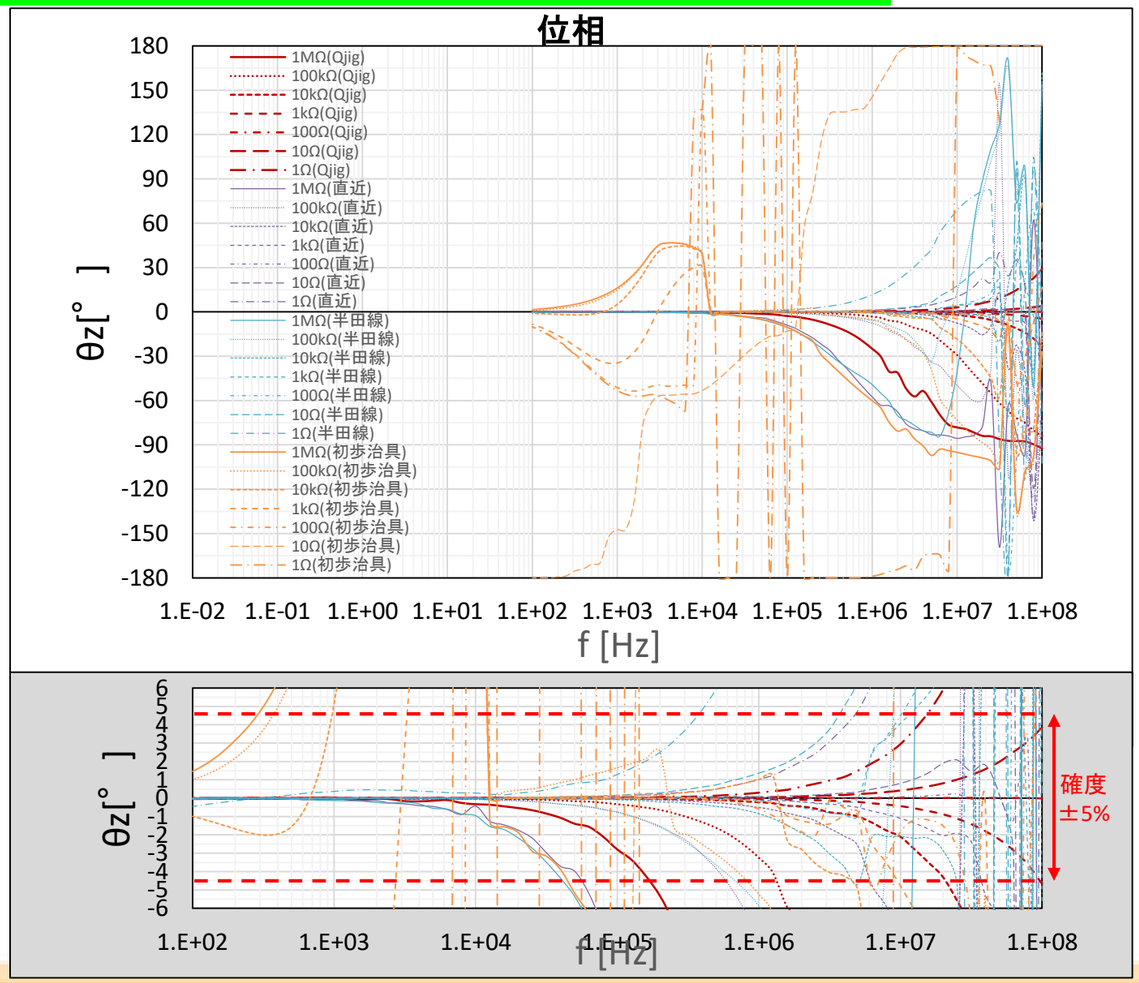
(ⅲ)抵抗器　　印加電圧；**100mV**

①帰還電流経路なし → 100Ω@1MHz , 100Ω@100kHz（※load補正による合わせ込み）
②測定器端面 → 100Ω～1kΩ@10MHz, 10Ω～10kHz@1MHz, 1Ω～100kΩ@100kHz
③測定治具直近 → 10Ω～10kΩ@10MHz, 1Ω～100kHz@1MHz,1Ω～100kΩ@100kHz
④適正 → 10Ω～1kΩ@100MHz, 10Ω～10kΩ@10MHz, 1Ω～100kHz@1MHz,1Ω～1MΩ@100kHz

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

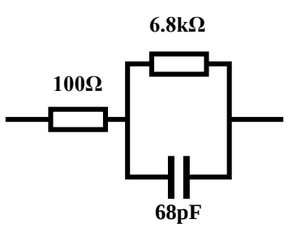
## ３．まとめ・謝辞

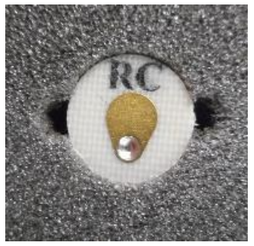
固体電解質のインピーダンス測定において、

●「**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。
たとえ片端ワニロ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。