

# テクノネットワーク

No.127  
2020/春号

企業と共に歩む技術支援の拠点をめざします。  
滋賀県工業技術総合センター

目次

研究紹介	
固体電解質向けインピーダンス測定システムの開発	1-2
技術解説	
動的粘弾性測定について「マヨネーズは液体? 固体?」	3-4
機器紹介	
新規導入機器の紹介	5-8

## 全固体リチウムイオン二次電池用

# 固体電解質向けインピーダンス測定システムの開発

滋賀県工業技術総合センターが有する高周波測定技術・自動制御技術などを活用し、株式会社クオルテックと共同で全固体リチウムイオン二次電池などに用いられる固体電解質の正確なインピーダンス\*測定を可能にするシステムを開発しました。本システムの測定周波数範囲は10mHz～100MHzで、上限周波数は従来方式と比較して2桁上回り、従来では不可能であった固体電解質のより詳細かつより正確な評価が可能となります。ここでは、本研究開発の概要や特徴などについて紹介いたします。

\*交流回路における電圧と電流の比 [単位:  $\Omega$ ] で、電流の流れにくさを表しています。

### 【開発の概要】

全固体リチウムイオン二次電池(リチウムイオン二次電池: Lithium Ion Secondary Battery, 以下LIBと略す)は「熱に強い」、「液漏れの心配がない」などの特長を有するため、特に車載用などの高い安全性が求められる次世代電池として研究開発が盛んに行われています。この電池の性能を大きく左右するキー材料が固体電解質です。固体電解質とは、内部をイオンが高速で移動できる固体物質を指します。液漏れの心配がある有機電解液を固体電解質で置き換えた電池が全固体LIBです。固体電解質の研究開発では、イオンがより高速で移動可能な物質を創成することが目標となります。その実現のためには、イオンの移動を阻害する要因を把握することが非常に重要となります。

この阻害要因を把握するためには、従来よりも高い周波数でのインピーダンス測定が必要となります(【技術解説】参照)。そこで、全固体LIB用固体電解質向けインピーダンス測定システム(写真1参照)を開発しました。本システムはその測定を可能にするもので、固体電解質やその材料の研究開発の加速化を図ることを目的としたものです。

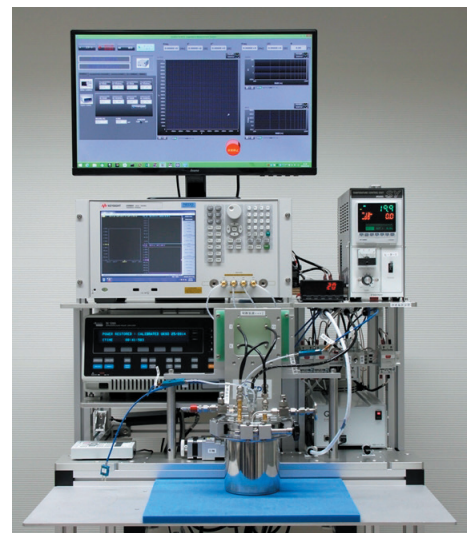


写真1 固体電解質向けインピーダンス測定システム

# 固体電解質向けインピーダンス測定システムの構成

本システムは、2台のインピーダンスアナライザ、1台の測定治具、切替装置および制御ソフトウェアで構成されています。

## 1) インピーダンスアナライザ (測定器)

固体電解質の評価で必要となる10mHz～100MHzの周波数範囲を1台で測定可能な測定器は市販されていません。また、固体電解質のインピーダンス測定では100MHzという高周波数までの測定が必要となるため、本システムでは、10mHz～10MHzはSolartron 1260Aを、100Hz～100MHzはKeysight E4990Aを用いて測定します。

## 2) 測定治具

測定治具(写真2参照)は、前述の1260AおよびE4990Aに適合した高周波特性を有する内部配線となっています。測定治具は密閉式でグローブボックス内に持ち込可能な大きさです。試料をグローブボックス内で測定治具にセットし、密閉します。これにより、グローブボックス内と同じ雰囲気を保つことができ、グローブボックス外へ取り出せません。また、測定治具内部には試料を最高300℃まで昇温可能なセラミックヒーターを内蔵しており、電気炉や恒温槽などを別途用意する必要はありません。

## 3) 切替装置

本システムは、測定治具1台に対して測定器が2台であるため、切替装置を備えています。この切替装置により、設定した周波数で自動的に4本の同軸ケーブルを同時に切り替えることを実現しています。

## 4) 制御ソフトウェア

本ソフトウェアでは、測定条件の設定(2台の測定器の測定周波数範囲、印加電圧、測定点数など)、測定データの取得、測定結果のグラフ化および測定データ保存などが行えます。なお、本ソフトウェアは切替装置の制御も担っており、10mHz～100MHzの広範囲なインピーダンス測定を全自動で行えます。

## 5) その他

本研究では、固体電解質の等価回路を模擬した標準RC回路デバイス(写真3参照)も開発しました。このデバイスを用いることで、測定器のみならず測定治具やケーブルを含めた測定系全体での測定確度の評価が容易に可能となります。

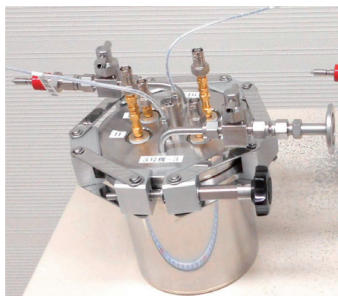


写真2 測定治具外観

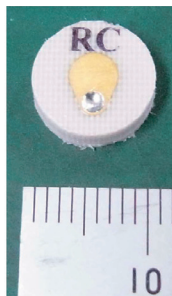


写真3 標準RC回路

# 【技術解説】

現行のリチウムイオン二次電池(現行LIB)には有機電解液が用いられており、「熱に弱い」、「液漏れの心配がある」などの課題があります。現行LIB関連のインピーダンス測定では、例えば下限は10mHzから上限はせいぜい1MHzまでの範囲で行われています。一方、全固体LIBでは以下の理由により上限周波数は少なくとも100MHzが必要となります。

全固体LIBの性能は、固体電解質内のリチウムイオン(Li+)の移動抵抗の値に大きく左右されます。固体電解質は、例えばセラミック粉体をプレスして成形する、あるいはプレス後に焼結することで作製されます。そのため、固体電解質中のLi+の移動経路は粉体中(粒内)と粉体と粉体の界面(粒界)の2種類となり、Li+の移動抵抗は粒内抵抗成分( $R_{bulk}$ )と粒界抵抗成分( $R_{g.b.}$ )の2成分となります(図1参照)。また、粒界にはコンデンサも形成されます(粒界容量: $C_{g.b.}$ )。固体電解質の研究開発においてはLi+の移動抵抗を小さくすることが目標となりますが、その実現には固体電解質の移動抵抗を $R_{bulk}$ と $R_{g.b.}$ に分離し、そのどちらが大きいか(Li+の移動を阻害しているか)を見極めることが非常に重要です。従来から行われている上限1MHzまでの測定では $C_{g.b.}$ が小さすぎて検出できず、2つの抵抗成分を分離することができませんでした。 $C_{g.b.}$ の大きさを考慮すると、上限周波数は少なくとも100MHzまで必要であり、10mHz～100MHzという広い周波数範囲での測定が必要となります。

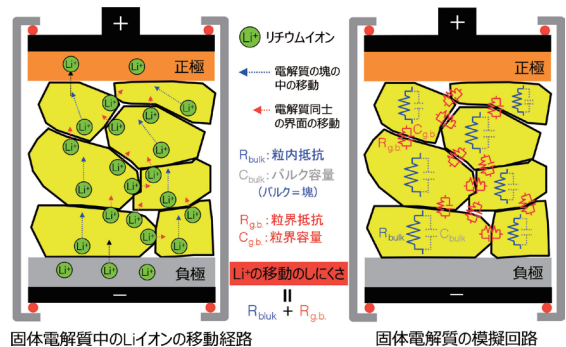


図1 固体電解質中のLiイオンの移動経路および模擬回路

当センターでは、企業や大学などと様々な共同研究を実施しております。自社のみでは解決が難しい課題などがありましたら、お気軽にご相談ください。

(電子システム係 山本)

・本研究の一部は、NEDOの委託事業および助成事業の結果得られたものです。

## 動的粘弾性測定について

## マヨネーズは液体？ 固体？

突然ですが、「マヨネーズは液体？固体？」との問いにどのように答えればよいでしょうか。

辞書によると、液体とは体積一定であるが形状が定まっていないもの、固体とは体積および形状が一定であるもの、とあります。ところが、マヨネーズの場合、容器から絞り出すときは形状が変形して液体のようにふるまう一方で、食品にかけると固体のように一定の形状に留まります。この問いに答えるには「粘弾性」と呼ばれる概念を理解する必要があります。粘弾性は物質の三態（気体、液体、個体）を学んで間もない小学生の素朴な疑問に答える以外にも、製品開発や品質管理における非常に強力な評価ツールとして用いることができます。本項では、簡単な粘弾性の概念に加え、これを測定するための動的粘弾性測定について実例を交えて紹介します。



## 粘弾性とは

粘弾性は「粘性」と「弾性」を組み合わせた言葉です。粘性とは液体のようにふるまう性質を、弾性とは固体のようにふるまう性質を言います。以下、この2つの性質について少し掘り下げて説明します。

## 「粘性」

粗略な言い方をすると、粘性は材料の粘り強さを表します。容器に入ったジュースおよび水あめを棒でかき混ぜる時、ジュースは容易にかき混ぜることができますが、粘り強い水あめは抵抗が強くて素早くかき混ぜることができません。学術的に説明すると、粘性体は加えた変形速度とその荷重に比例関係があり、その直線の傾きを粘性率と呼びます。この粘性率の大きさをもって材料の粘り強さが説明されます。水あめはジュースより粘性率が高いため、かき混ぜにくくなっています。

## 「弾性」

弾性は材料に変形を加えたときに元に戻ろうとする性質、つまりバネの性質です。フックの法則に示されるように、弾性体は加えた変形量と元に戻ろうとする復元力に比例関係があり、その直線の傾きを弾性率と言います。この弾性率によって材料の弾性の大きさが説明されます。ちなみに、粘性体の場合は復元力が働かないので、変形を加えても元に戻りません。

粘弾性はこの粘性と弾性をあわせ持った性質のことを言います。基本的に我々の身の回りに存在する物質は粘弾性体です。つまり、全ての物質は液体の性質と固体の性質を併せ持っていて、そのバランスによって物質全体のふるまいが液体的か固体的か決まります。従って、冒頭の質問には「液体でもあり固体でもある」という玉虫色の回答が正解となります。

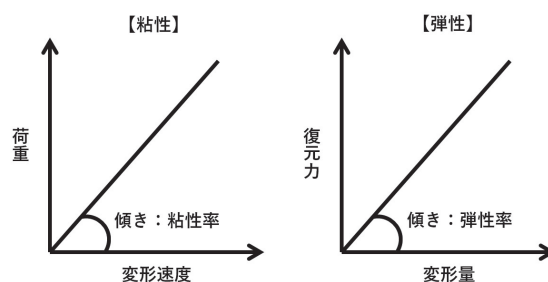


図1 粘性と弾性について

## 動的粘弾性測定装置

動的粘弾性測定装置は粘性と弾性のバランスを調べる装置です。具体的には、材料に周期的な動的変形(力)を加え、その時の応答力(変形)を検出します。この時、弾性成分は周期が遅れることなく応答が返ってきますが、粘性成分は一定量周期がずれて応答が返ってきます。従って、この周期の遅れを検出することで、弾性成分と粘性成分を切り分けて調べることができます。工業技術総合センターでは、

液体の動的粘弾性を測定する装置（レオメータ） および固体の動的粘弾性を測定する装置（DMA） を導入していることから、幅広い材料について様々な条件で動的粘弾性測定が可能となっています。

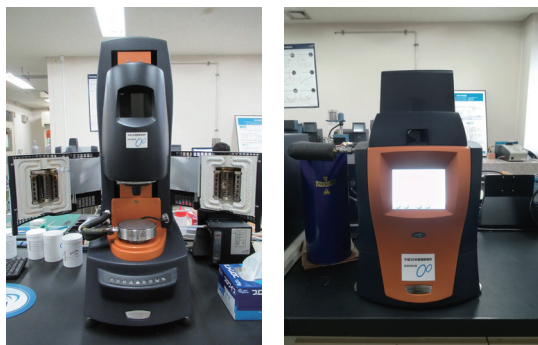


図2 レオメータ(左) およびDMA(右)



(公財) JKA 平成30年度補助物件

ここで、粘性・弾性のバランスは、測定する条件(変形(力)を加える速度、変形(力)の大きさ、温度など)によって異なります。先ほどの玉虫色、つまり見る立場によって解釈が異なるということが粘弾性測定にとって非常に重要かつ面白いポイントで、冒頭のマヨネーズの性質もこれで説明ができます。わかり易く説明する一例としてデボラ数という概念がありますが、恐縮ながら紙面の都合で割愛します。琵琶湖の位置が動いているか、それとも止まっていると言えるか。気になる方はデボラ数を調べてみてください。

## 製品開発事例

材料や製品を開発する際、粘性・弾性のバランスを巧みに調整することで、要求される性能を引き出すことができます。例えば、座椅子クッションのような適度な柔らかさと弾力が必要な材料が欲しい場合を考えます。粘性が強い材料の場合、変形が加えられると容易に変形します。身体形状にフィットするため快適であるものの、その変形は元に戻りにくく歪んだままとなるため、製品としての利便性が低下します。一方で、弾性が強い材料の場合、与えられた

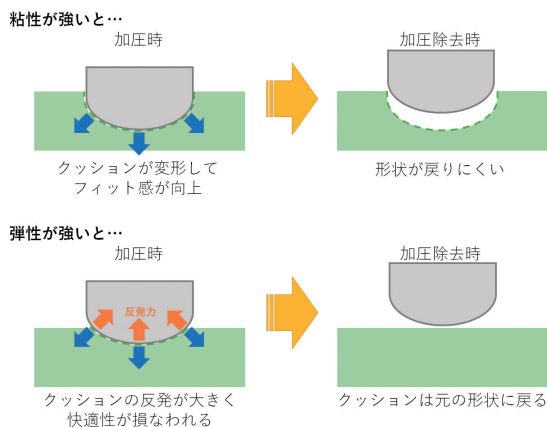


図3 クッションと粘性・弾性の関係

変形は弾性エネルギーとして材料に蓄えられるため元に戻りますが、そもそも硬い材料となってしまう快適性が損なわれます。そこで、粘弾性のバランスを調整することで、適度に变形しつつ弾力を持つクッションとしています。クッションのほかにも、耐衝撃性プラスチックやタイヤ、フィルム、粘着剤、塗料、複合材料など様々な工業分野で用いられる素材の開発において、粘弾性を考慮した製品設計が行われています。

また、化粧品や食品といった分野の開発においても粘弾性が重要で、粘弾性はファンデーションの塗り心地や食品の触感などに影響します。以下、例として食品分野の活用事例についてご紹介いたします。グラフはシート状にスライスされた2種類のチーズ(Aは通常のもの、Bは高温でとろけるチーズ)のレオメータによる測定結果です。横軸は温度、縦軸は固体成分(貯蔵弾性率:G')および液体成分(損失弾性率:G'')をプロットしています。AとBを比較すると、食品開発における製品設計の妙が見えてきます。まず、Aは温度が上がっても固体成分が液体成分より大きいのにに対し、Bでは逆転して液体成分が支配的となっています。これより、Aは温度が上がっても固形を保つのにに対し、Bは柔らかく液体の性質が強くなるのが分かります。しかしながら、Bは固体成分も相対的に十分存在することから、加熱調理時に液体のようにすぐに流れることなく、引っ張った時に糸引き状、つまりとろけた状態となります。次に、室温域における固体成分および液体成分を比較すると、両方で近い値となっています。これは我々が手に取った時の触感や取り扱いに差が無いように調整されていると言えます。加えて、Bの液体成分と固体成分の低下が大きくなる温度に注目すると、35℃付近となっています。これは、我々が手に持った時に体温で柔らかくなって垂れないよう、軟化する温度を調節しているためです。

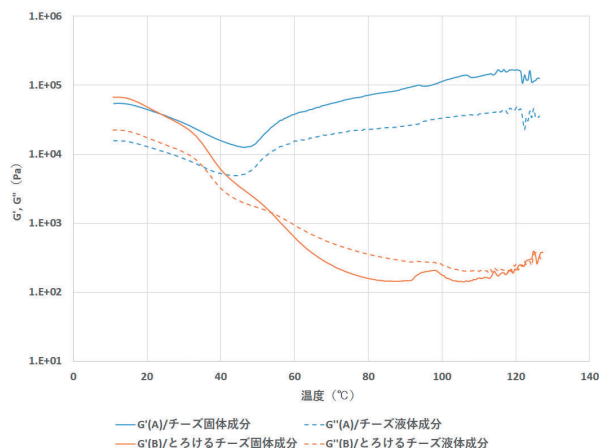


図4 スライスチーズの動的粘弾性測定結果

おわりに

今回は食品に関する事例を紹介しましたが、これ以外の材料開発においても様々な目的で利用できます。ご興味ございましたらお気軽にお問合せ下さい。

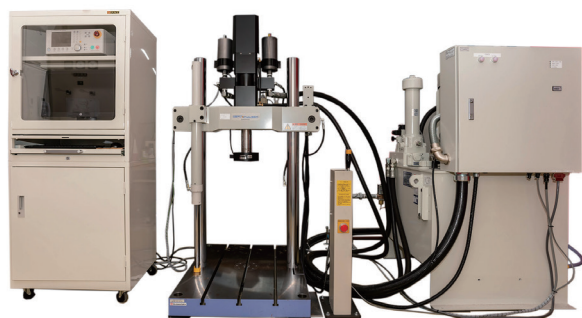
(有機材料係 大山)

高度モノづくり試作開発センター

## 新規導入機器の紹介-3

「高度モノづくり試作開発センター」および令和元年度に新規導入した機器をご紹介します。詳細は各担当者にお尋ねください。

### 疲労試験機



#### 用途・特徴

主に金属製品の試作品、機械部品などに油圧制御により繰り返し引張や圧縮荷重を加えることができる装置で、耐久性を予測することが可能となります。床置き定盤を備えているので、大型実物製品の疲労試験にご利用いただけます。

本装置の導入により、最大荷重が異なる疲労試験機が計4種類整備されましたので、多様な製品の耐久試験にご利用ください。

(機械システム係 斧)

#### 機種

メーカー：株式会社島津製作所  
型 式：EHF-UV100k2

#### 仕様

動的最大荷重：±100kN  
駆動ストローク：±50mm  
周波数：0～30Hz

### 高荷重高速摩擦摩耗試験機



#### 用途・特徴

物体と物体が擦れ合う摺動部の評価に必要な摩擦係数などの測定を行う装置です。回転型の摺動方式が特徴で、高荷重かつ高速環境下で安定した試験を行うことができます。JIS K7218『プラスチックの滑り摩耗試験方法』に適用する試験のほか、金属やセラミックスなど多様な材料の摩擦摩耗特性の評価にご利用ください。

(機械システム係 斧)

#### 機種

メーカー：株式会社エー・アンド・デイ  
型 式：Model EFM-3-H

#### 仕様

加圧荷重範囲：20N～5000N(ロードセル式)  
軸回転数：最大3350rpm  
適応試験片：リング、ディスク、ピン、ボール  
適応試験：リングonリング、リングonディスク、3ピンonディスク、3ボールonディスク  
試験片温度測定：0℃～300℃(本体側温度表示)  
試験温度：RT～+250℃

## 金属粉末積層造形装置 (DED方式)



### 用途・特徴

金属3Dプリンタの積層造形方法には様々な方式が存在します。

本装置は、ノズルからレーザーの照射と同時に粉末を吐出しながら積層造形を行うDirect Energy Deposition (DED: 指向性エネルギー堆積) 方式を採用しています。Powder Bed Fusion (PBF: 粉末床溶融結合法) では難しい異種材料の積層造形が可能となるなどの特徴を有しているため、従来の素形材産業技術などを活かした、新たな3Dモノづくりにご利用ください。

(機械システム係 斧)

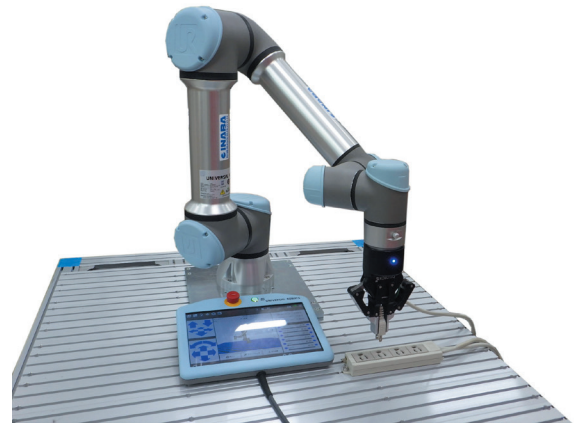
### 機種

メーカー：三菱重工工作機械株式会社  
型式：LAMDA200

### 仕様

稼働軸：XY(テーブル)、Z(ノズル)  
最大造形サイズ：200×200×200mm  
レーザー出力：最大2kW  
材料供給パウダフィーダ：2つ(2種材料混合可能)  
粉末粒径：約45～150μm  
材種：SUS、マルエージング鋼、インコネル、チタン合金など

## 耐久試験ロボット



### 用途・特徴

本試験機は一般的には協働ロボットに分類されるロボットで、6つの関節とグリッパー部、コントローラ部で構成され、掴む、離す、押す、引く、回すなどといった人間が行うような動作を、簡単なプログラムを作成することにより、繰り返し動作させることができます。様々な動作を含むような製品の寿命試験などにご利用いただけます。

(機械システム係 今田)

### 機種

メーカー：ユニバーサルロボット社  
型式：Eシリーズ UR-5e

### 仕様

可鍛重量：5kg(実質3kg程度まで)  
リーチ：850mm  
力センサ：Fx,Fy,Fzの3成分(測定範囲50N)  
Tx,Ty,Tzの3成分(測定範囲10Nm)  
自由度：6軸(ジョイント)  
位置繰り返し精度：±0.03mm  
標準TCP速度：1メートル/秒  
グリッパ：ROBOTIQ社製フレキシブルロボットグリッパー  
(開口部0～85mm)

## 恒温恒湿室



### 用途・特徴

大型機器等の温度・湿度耐性に関する評価試験を行う設備で、恒温室内に人が入り(別の試験機を持込むなど)、試験物の性能測定を行うこともできます。

(電子システム係 木村)

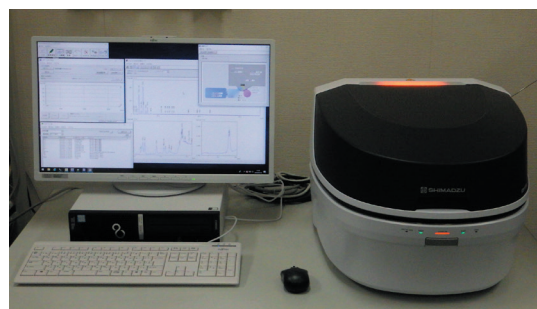
### 機種

メーカー：エスペック株式会社  
型 式：TBE-3EW6PZT

### 仕様

温度範囲：-40～+80℃  
湿度範囲：10～95% Rh(at+10～+80℃)  
温度降下時間：+80→-40℃まで0.4℃/分  
温度上昇時間：-40→+80℃まで1℃/分  
室内寸法：W3020×H2100×D1970[mm]  
扉寸法：W1400×H1800[mm]  
床耐荷重：6kPa(600kgf/m<sup>2</sup>)(但し等分布荷重の場合)  
室内コンセント電源容量：単相100V/15A(2ヶ)、  
三相200V/30A(2ヶ合計)  
室内コンセント形状：単相100V/接地付2Pプラグ(WF7515)  
三相200V/30A/4極引掛形(WF8430)

## エネルギー分散型 蛍光X線分析装置



### 用途・特徴

エネルギー分散型蛍光X線分析は、試料にX線を照射して発生する蛍光X線のエネルギー値と強度を解析することにより、試料に含有する元素の種類や量を調べる分析方法です。本装置では、固体および粉体、液体などの多様な試料の元素分析が可能です。

主な用途として、RoHS指令に対応した試料中の有害元素のスクリーニング分析や、固体中の異物分析(最小φ0.3mm領域の分析が可能)、粉体等の構成元素の同定などに利用できます。

(無機材料係 安達)

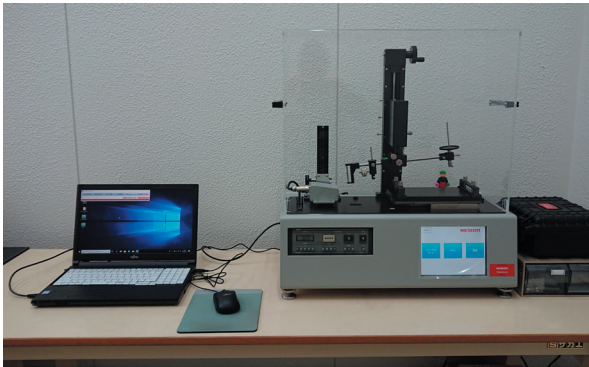
### 機種

メーカー：株式会社島津製作所  
型 式：EDX-8100

### 仕様

測定方式：エネルギー分散型蛍光X線分析  
測定範囲：6C～92U  
試料室寸法：最大300(W)×275(D)×約100(H)mm  
(R部は除く)  
最大試料質量：5kg(ターゲット使用時は200g/試料、  
総質量2.4kg)  
照射面積：φ0.3mm、φ1mm、φ3mm、  
φ10mm(4種自動交換)  
スクリーニング元素：RoHS(Cd、Pb、総Cr、Hg)、  
ハロゲン(Br、Cl)、アンチモン(Sb)  
測定雰囲気：大気、真空、ヘリウム  
サンプルチェンジャー：試料サイズφ32mm以下、  
12試料ターゲット

## 表面特性測定機



### 用途・特徴

本測定機は、試料表面と測定子を直線的に擦り合わせる直線摺動式の摩擦・摩耗試験機です。試料表面と測定子を繰り返し摺動させる摩耗試験のほか、広い速度範囲と移動距離を設定することが可能で、荷重変換機や様々な測定子と組み合わせることで幅広い摩擦摩耗試験に対応することが可能です。金属やセラミックスなど硬い試料以外にフィルムなどの軟質試料についても評価することが可能です。

(無機材料係 佐々木)

### 機種

メーカー：新東科学株式会社

型式：トライボギア表面性測定器 TYPE：14

### 仕様

荷重範囲：最大1,000gf

500g組分銅による不連続荷重設定

0～200gの連続荷重設定

分銅類は参照分銅のため校正は行っていません。

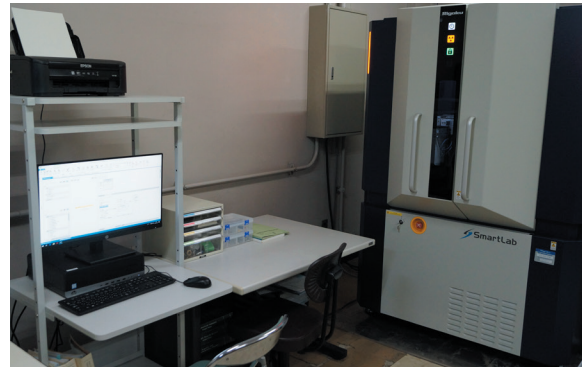
試料サイズ：最大200×100×5mm

試験距離：1mm～100mm

試験項目：静摩擦動摩擦試験、摩耗試験、剥離試験、引張試験、傷付性試験、鉛筆硬度試験、スチールルール試験

準拠規格：ASTM D1894、JIS P8147、JIS K7125、  
JIS K5600

## X線回折装置 (信楽窯業技術試験場の装置)



### 用途・特徴

粉末・バルク試料の結晶の種類やその比率などを測定する装置です。結晶の種類は熱膨張率や強度など材料の様々な性質に影響を与えます。具体的な用途としては鉱物の同定などがあります。

本装置の特徴は1次元検出器を備え、短時間で高強度の測定データを得られることです。また、解析ソフトを用いることで結晶相の同定に加え、結晶化度の解析やリートベルト解析による結晶相の定量を行うことが可能です。

(セラミック材料係 神屋)

### 機種

メーカー：株式会社リガク

型式：SmartLab SE

### 仕様

X線源：ガラス管球 (最大出力 2.0kW)

オートサンプラー：6試料

検出器：1次元検出器 (D/Tex Ultra 250)

測定・解析ソフト：SmartLab Studio II

サンプルホルダ：ガラス試料板・アルミ試料板  
・無反射試料板

