

固体電解質に適した交流インピーダンス 測定治具および測定システムの開発2

滋賀県工業技術総合センター ○山本 典央
株式会社クオルテック 中島 稔
滋賀県モノづくり振興課 平野 真

本研究は、NEDOの委託事業および助成事業の結果得られたものです。

目次

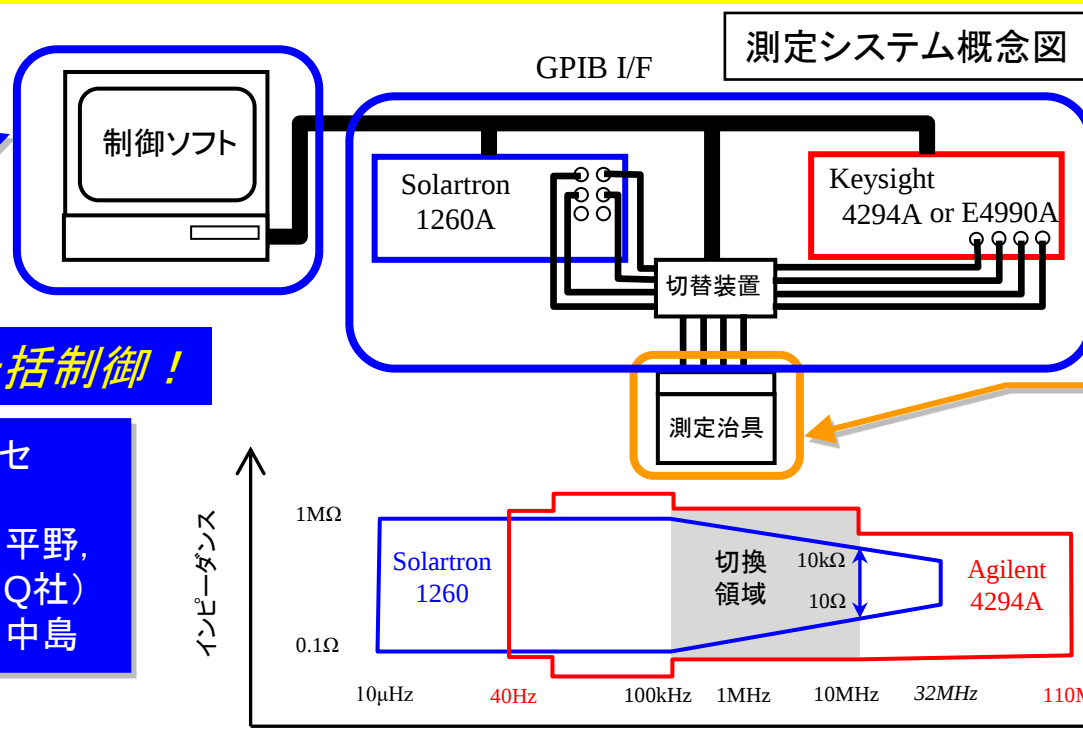
- ・ 昨年度開発したインピーダンス測定システムとは？
- ・ インピーダンス測定システムVer.2の改良ポイント
- ・ 制御ソフトウェアVer.2に追加した機能の紹介
- ・ 新規開発した500℃超対応測定治具の紹介

○固体電解質の評価には、1MHzを超える高周波数帯域での測定が必要

昨年度に100MHzまで測定可能なシステム（Ver.1）を発表

■開発コンセプト（Ver.1）

- 「測定周波数の下限は0.1Hzより低く、上限は100MHzまで」必要！
→ この範囲をカバーできる測定器はないため、異なる2台の測定器を使用
- 4本の同軸ケーブルのつなぎ替え作業が煩雑で、自動で全帯域の測定が出来ない
→ 自動的に測定器を切り替えるシステムが必要！



自動切替対応！

滋賀工技総セ・山本

100MHz対応！

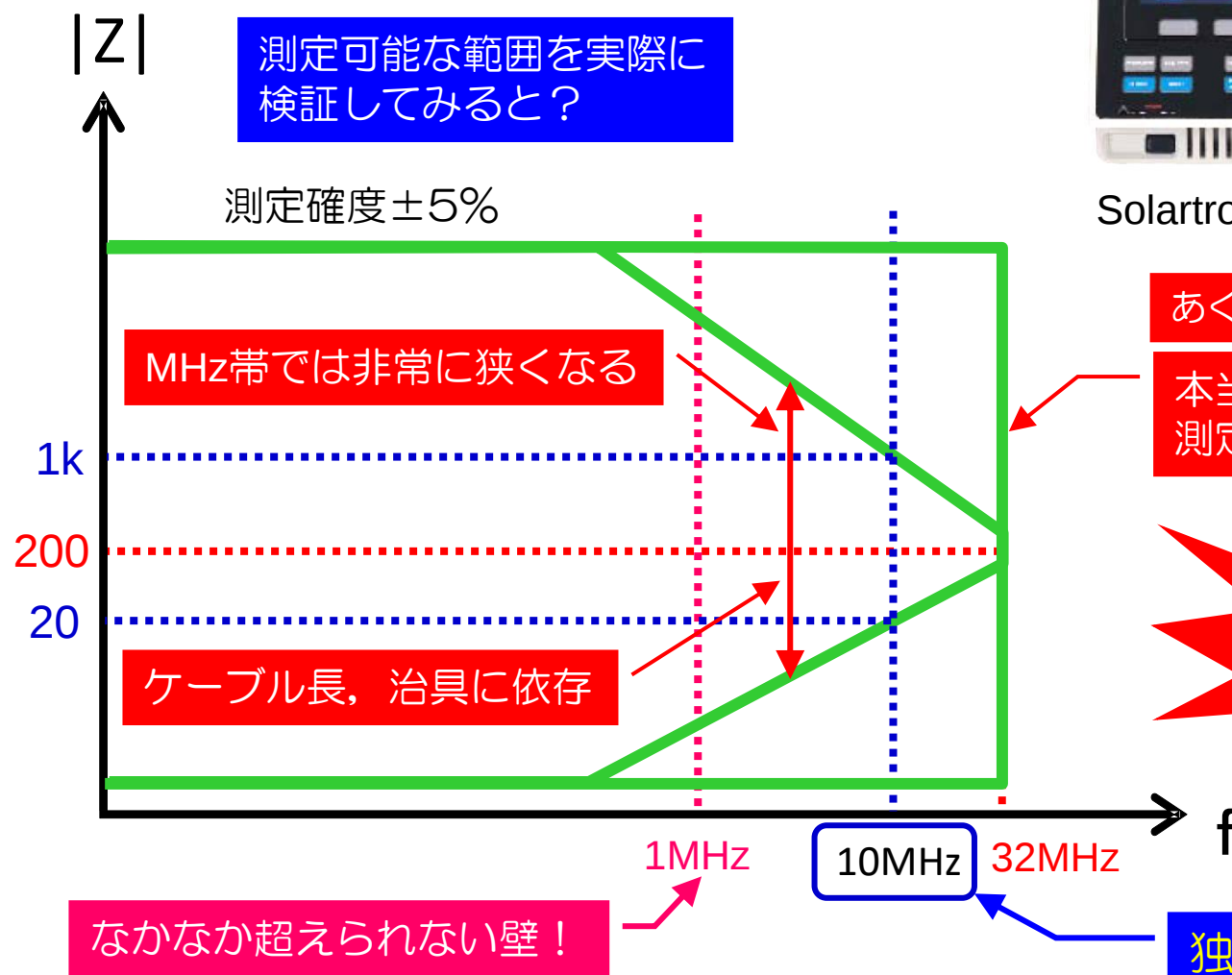
クオルテック・中島
滋賀工技総セ・山本

全自動一括制御！

滋賀工技総セ
作成：平野
仕様：山本，平野，
中島(Q社)
改良：山本，中島

OSolartron 1260Aインピーダンスアナライザ本体の特性と測定限界

■1260Aの測定可能範囲のイメージ



Solartron 1260A 10 μ Hz ~ 32MHz

あくまでスペック上の話

本当にこのような範囲の測定が可能なのか？

実用上10MHz
が上限

独自開発治具にて実現！

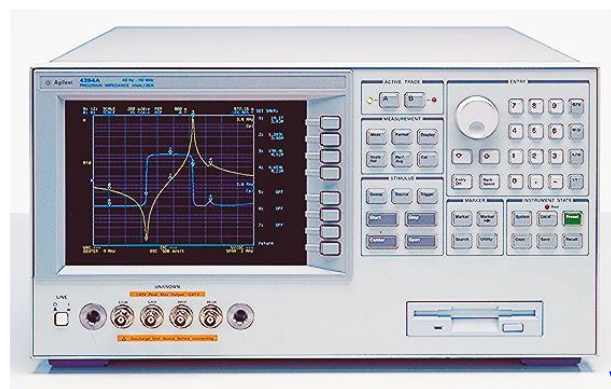
写真出典：Solartron Analytical社カタログより

○測定システムで使用するインピーダンス測定器

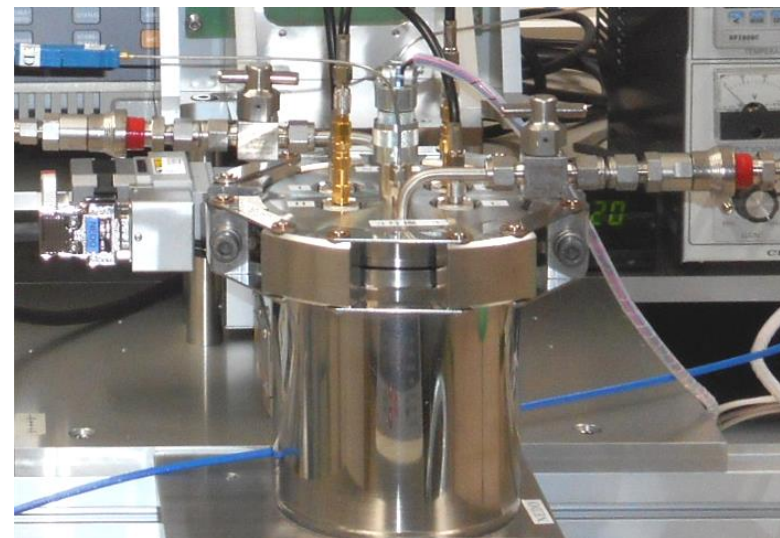


これまでの電気化学インピーダンス測定分野では世界標準器として君臨！！

SolartronA 1260 10 μ Hz ~ 32MHz (実用上10MHz)



Keysight 4294A 40Hz ~ 110MHz



300℃対応測定用試作治具外観図



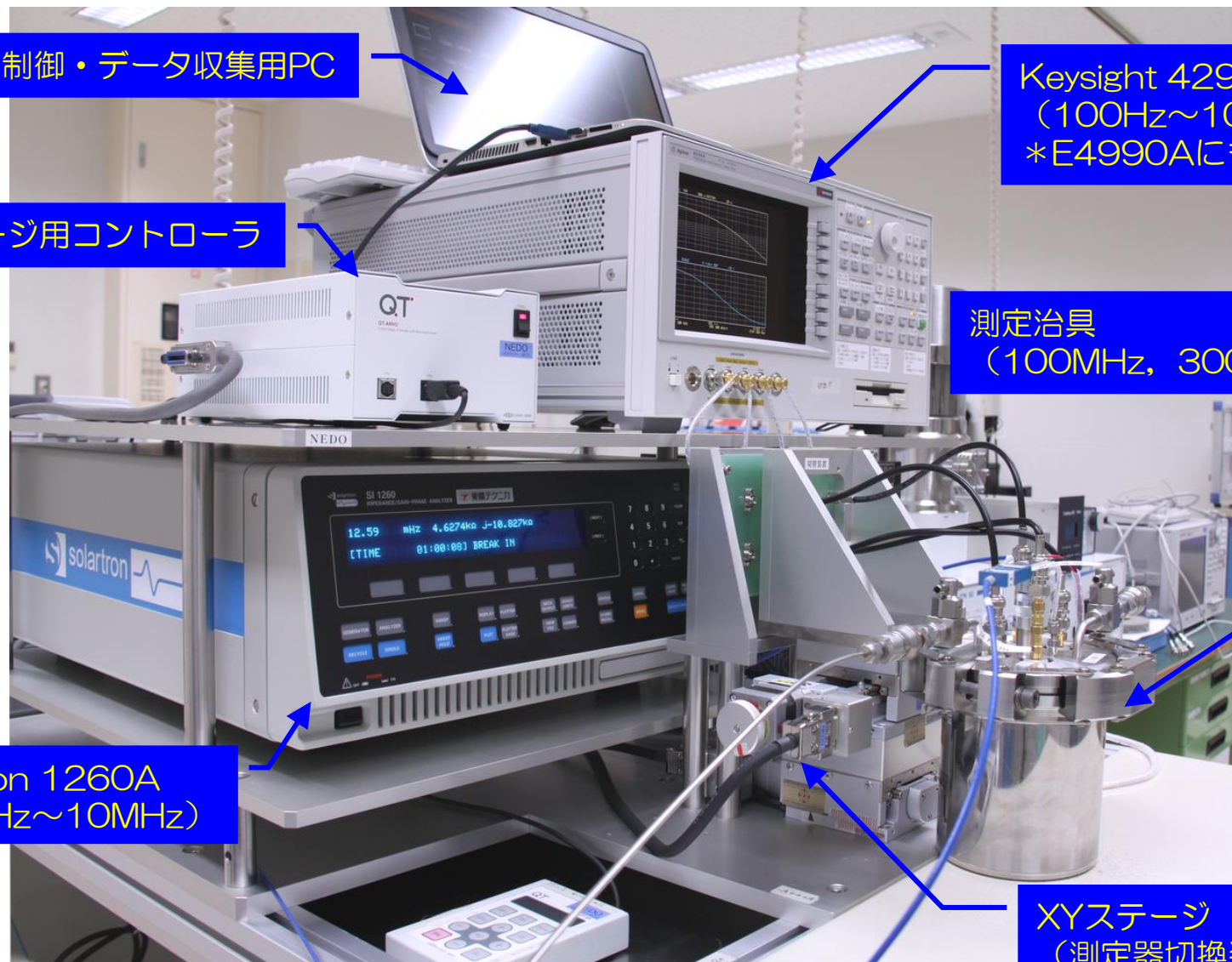
10MHz以上の高周波領域での電気化学インピーダンス測定で有望な機種

4294Aの後継機種が新たに登場

Keysight E4990A 20Hz ~ 120MHz

測定器写真出典：Keysight社，Solartron Analytical社カタログより

○インピーダンス測定システム全景 (Ver.1)



《平成27年9月に特許出願済》

④ スタートボタンを押すだけで測定開始！



測定条件設定画面



測定データ表示画面

○あたかも1台の測定装置の様に・・・

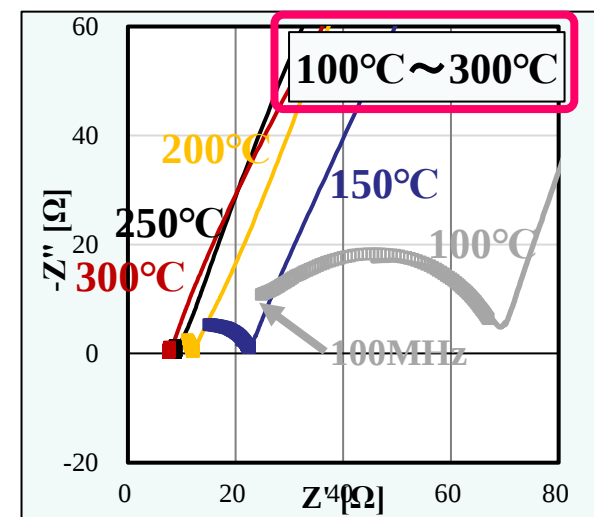
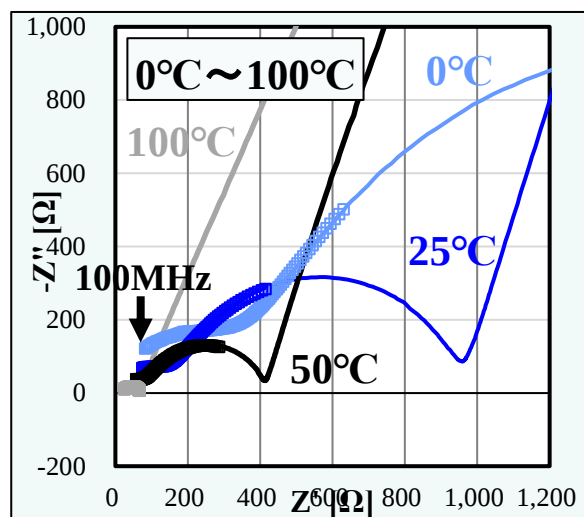
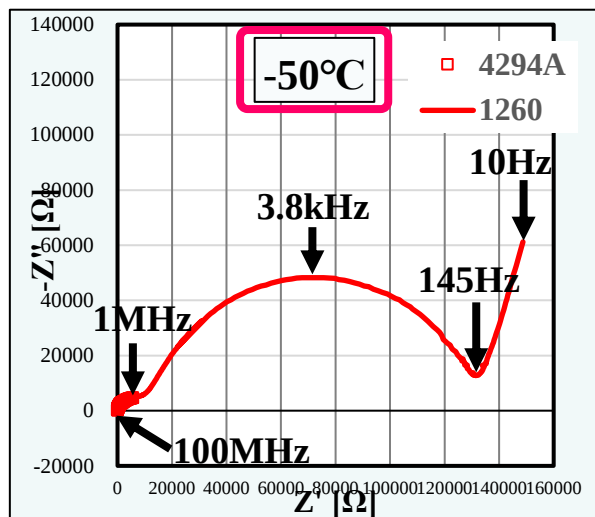
100MHz → 10mHzの広範囲な測定を全自動（一括制御）で実現！！

○インピーダンス測定システム (Ver.1) で測定したデータ (例)

Keysight 4294A (100MHz → 1MHz) + Solartron1260A (10MHz → 10Hz), 50 steps / decade

LICGC™ (OHARA製) $\phi 19 \times 0.26\text{mm}^t$ $\phi 6\text{mm}$ Au/Cr電極

10mV, (50mV@-50°C)



○1つの治具で & あたかも1台のインピーダンス測定器の様に測定を実現！！

○要望 & 課題

- さらに高い温度で測定したいとの要望有り
 - 500°C超対応治具の新規開発
 - 治具周囲に冷却装置を配置する必要がある (切替装置の改良)
- KeysightあるいはSolartron1260Aの片方のみで測定したい
 - 制御ソフトウェアに単独制御機能を追加

○インピーダンス測定システム（Ver.2）の開発

■開発コンセプト（Ver.2）

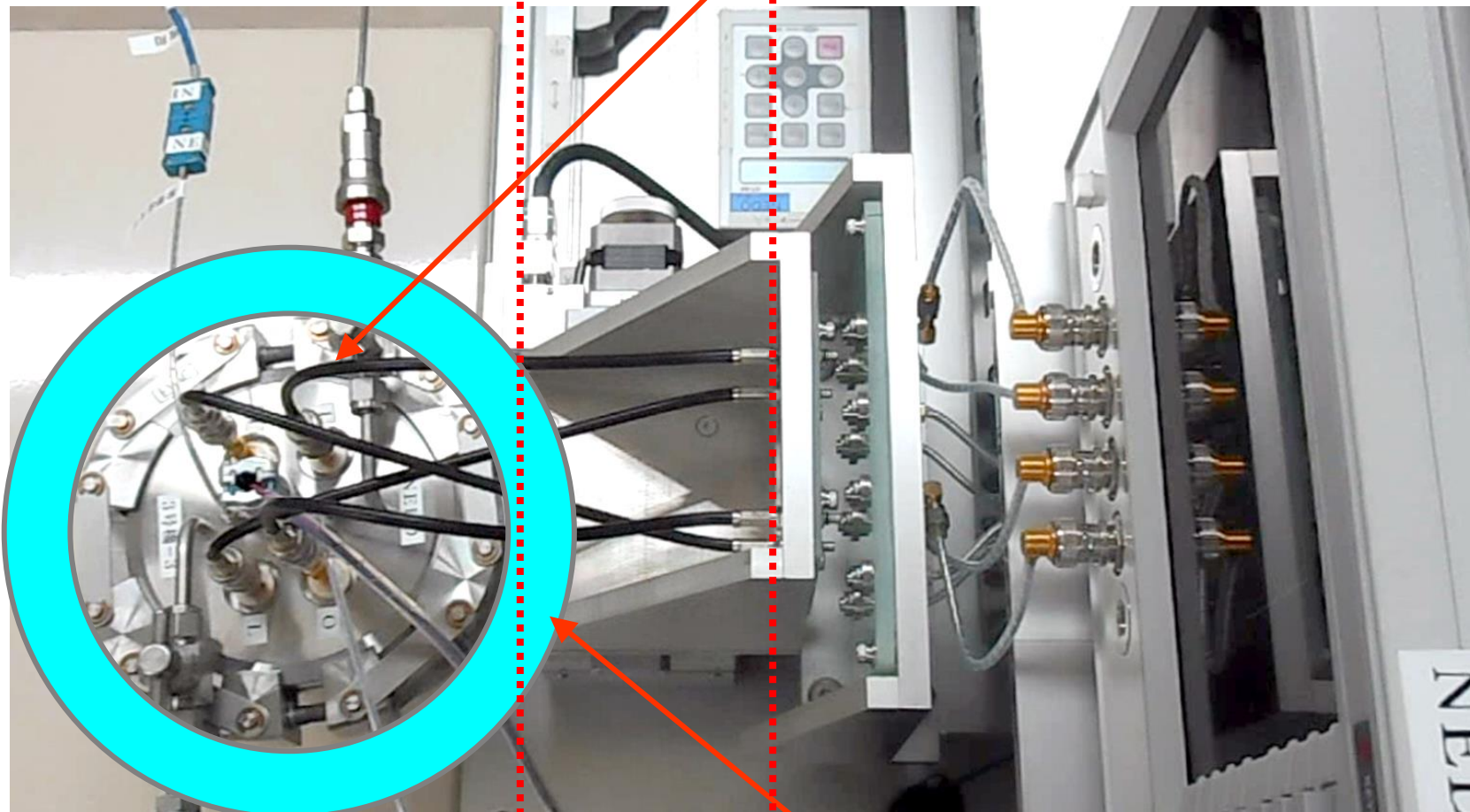
- 0) 500℃超対応新規治具の開発 → 治具冷却装置の併用（必須）
- 1) 治具冷却装置の配置可能な切替装置の開発
- 2) Keysight, SolartronA1260の一方のみの測定機能（単独制御機能）の追加
- 3) Keysight社測定器のケーブル長校正&治具補正実行機能の追加
- 4) 上記2台の測定器で得られたデータの結合（データ結合機能）の追加

0) 500℃超対応新規治具の開発については
燃料電池 3F18 にて報告
(本日 14:40～)

Oインピーダンス測定システム (Ver.1) の切替装置の課題

切替装置～治具間ケーブルは30cmより短く出来ない！

30cm長ケーブルでも若干突っ張ってしまう！



短くしたい！！

デュワー瓶等の冷却装置を設置出来ない。
(※500℃超対応治具には必須)

○インピーダンス測定システム (Ver.2) 全景



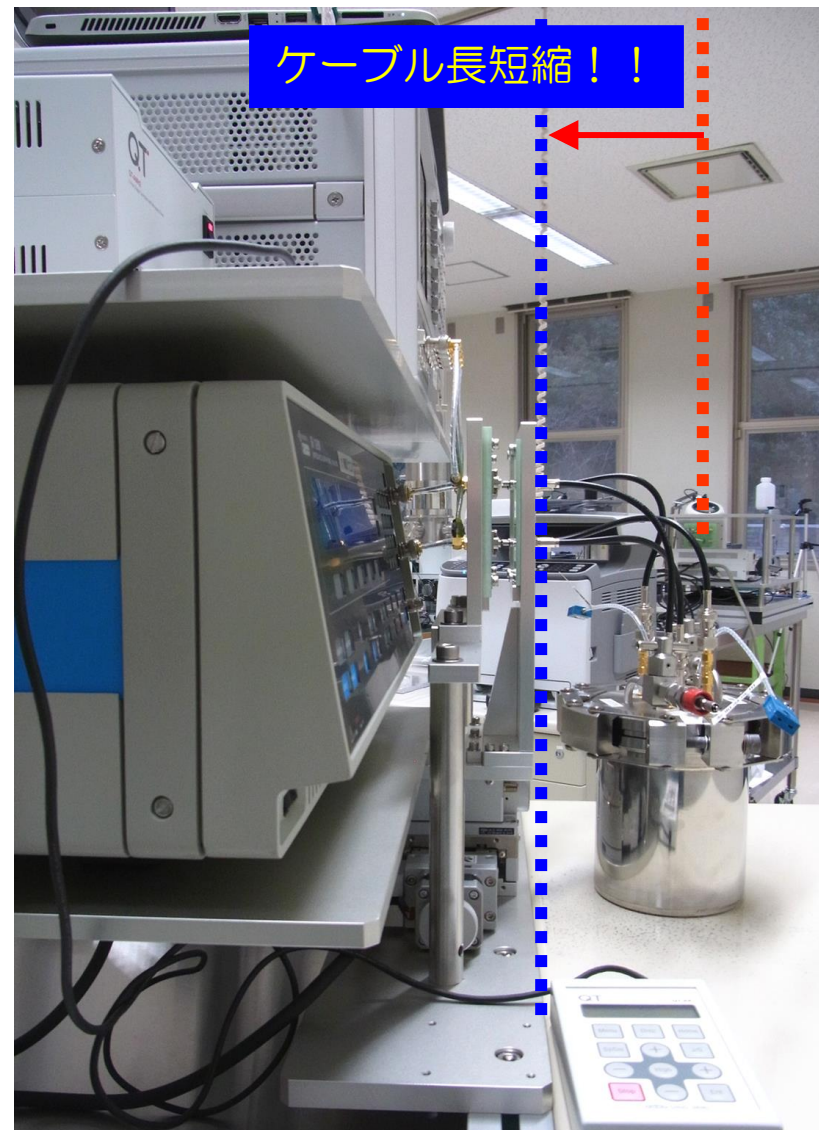
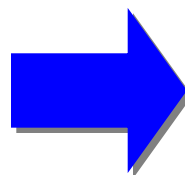
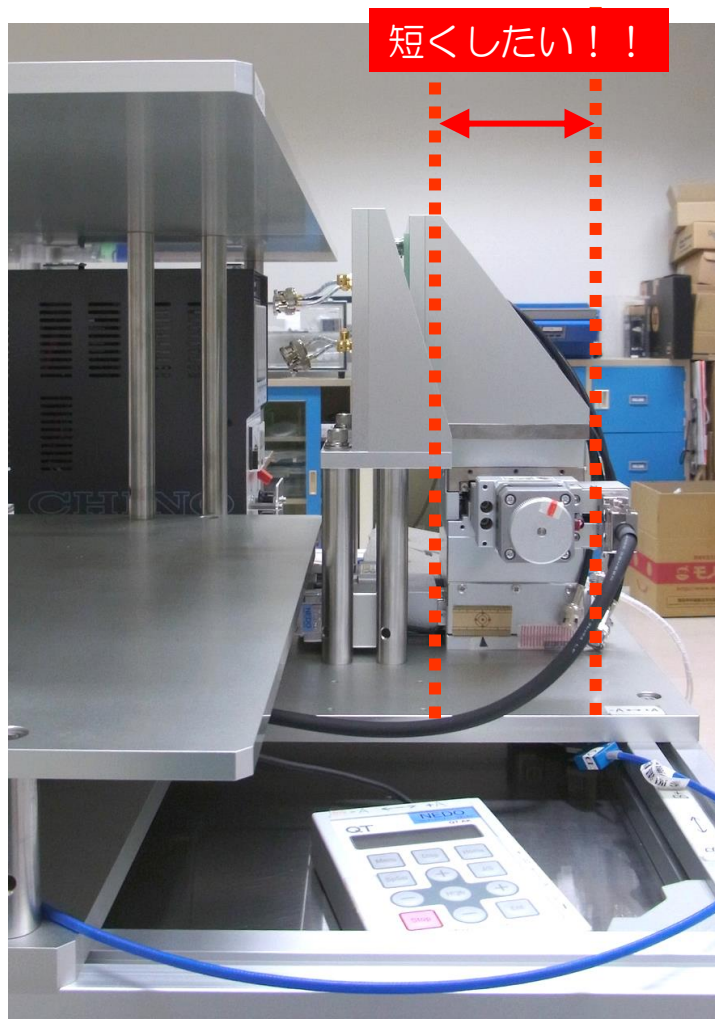
○切替装置のVer.1とVer.2の比較

【Ver.2】

【Ver.1】

25cmの測定器～治具間ケーブルを使用可

測定器～治具間ケーブルは30cm以上必要



○インピーダンス測定システム制御ソフトウェア（Ver.2）一括制御モード

測定条件設定画面と測定データ表示画面を1つのウィンドウで構成

⑤ スタートボタンを押すだけ！

① Keysightの測定周波数範囲選択

② Solartronの測定周波数範囲選択

④ 測定電圧値の入力 [mV]

③ 測定点数入力 [steps / decade]

測定条件設定エリア

測定データ表示エリア

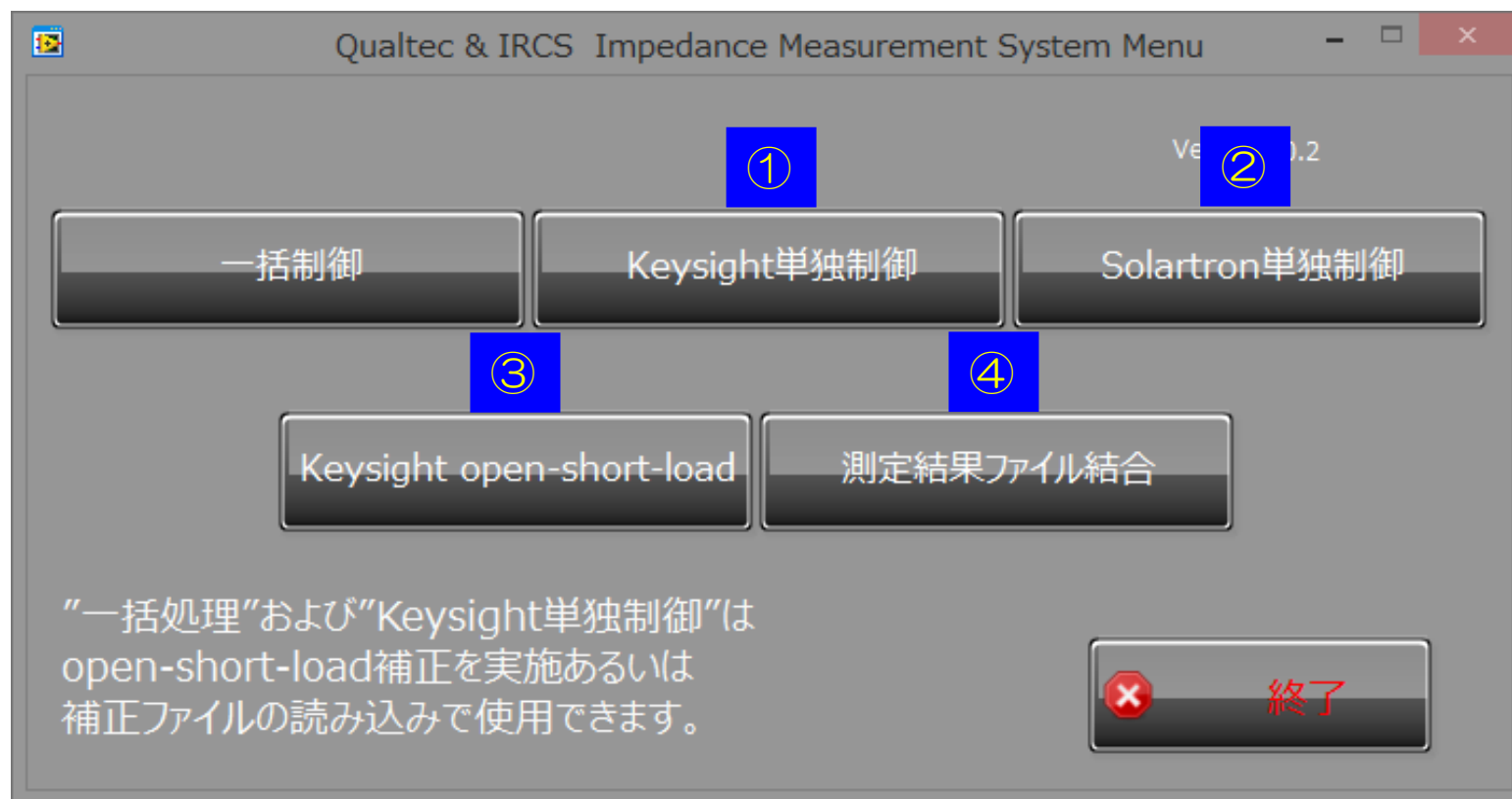
非常停止

ナイキスト線図 (Z' と Z'')
を限りなく大きく表示

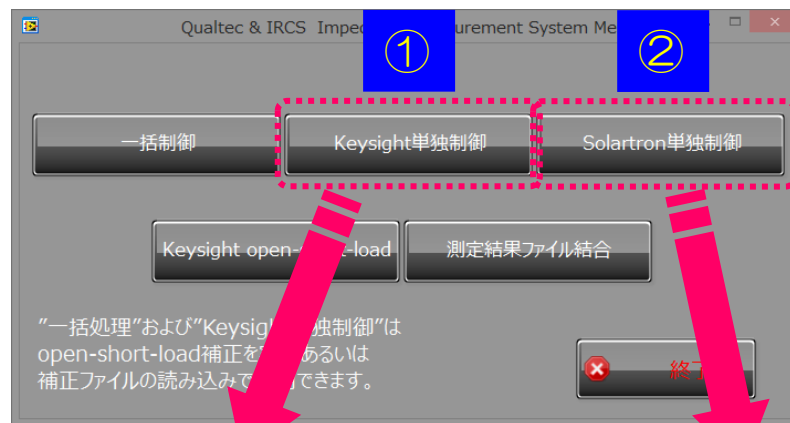
使い方はたったの5ステップと非常にシンプル！

○インピーダンス測定システム制御ソフトウェア（Ver.2）

機能の追加のよりメニュー画面を新たに設けた



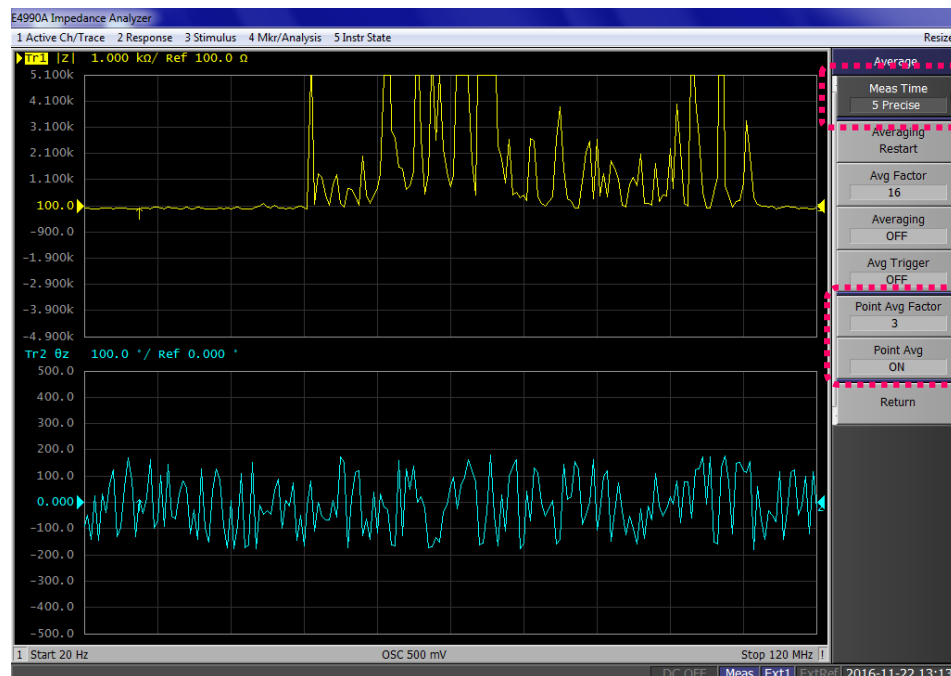
○単独制御機能



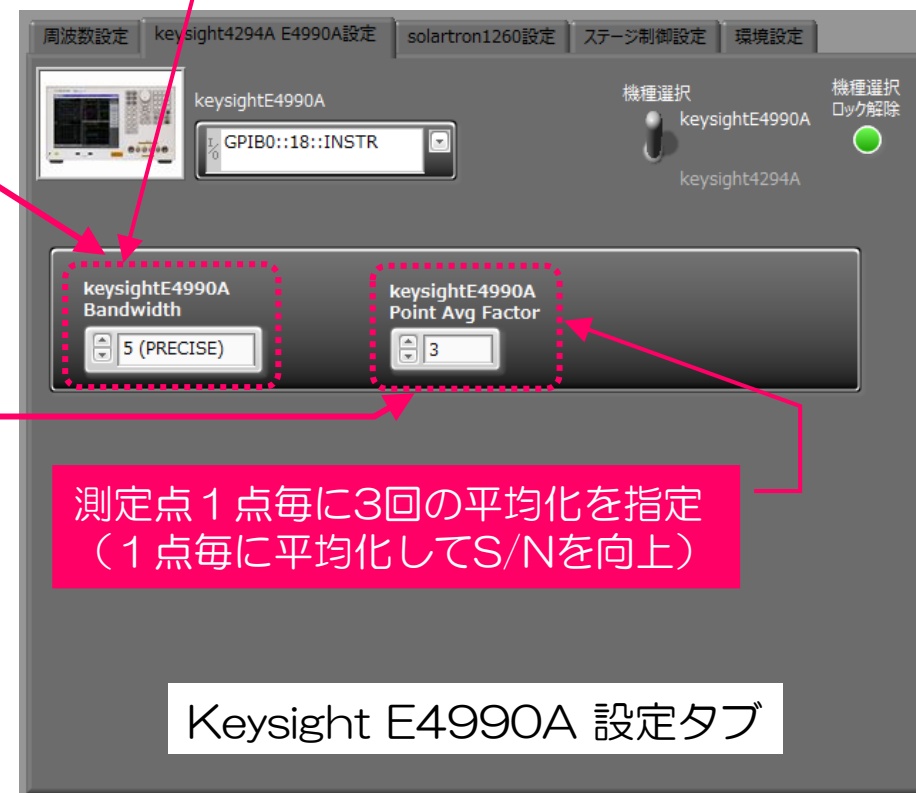
Keysight (E4990A or 4294A) 測定条件設定タブ

- 高精度測定に必要な設定項目を抽出
- 高精度測定に最適な設定をデフォルトで入力済み

IFの帯域幅を最小に指定
(狭帯域にしてS/Nを向上)



Keysight E4990Aの画面



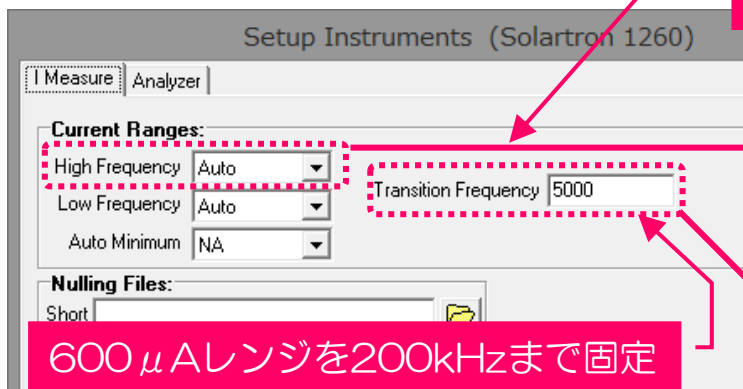
測定点1点毎に3回の平均化を指定
(1点毎に平均化してS/Nを向上)

Keysight E4990A 設定タブ

☆ スイープ・アベレージではなく、ポイント・アベレージであることが重要！

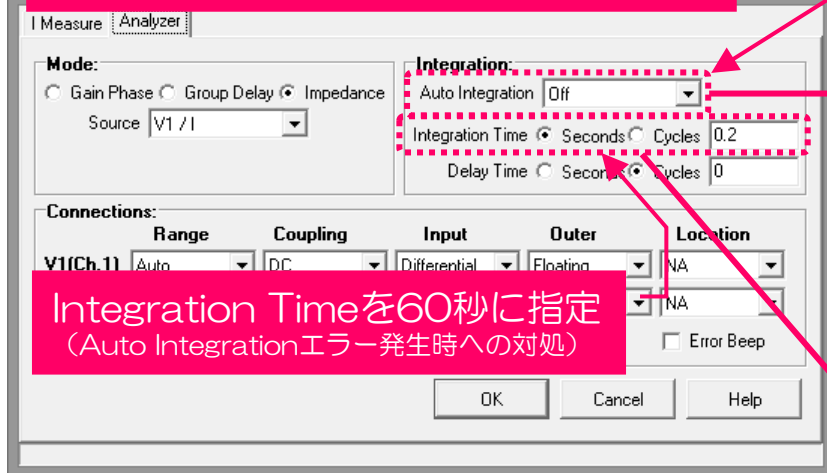
OS1260A測定条件設定タブ

電流アンプのレンジを600 μ Aに指定
(高周波数領域：数100kHz以上)



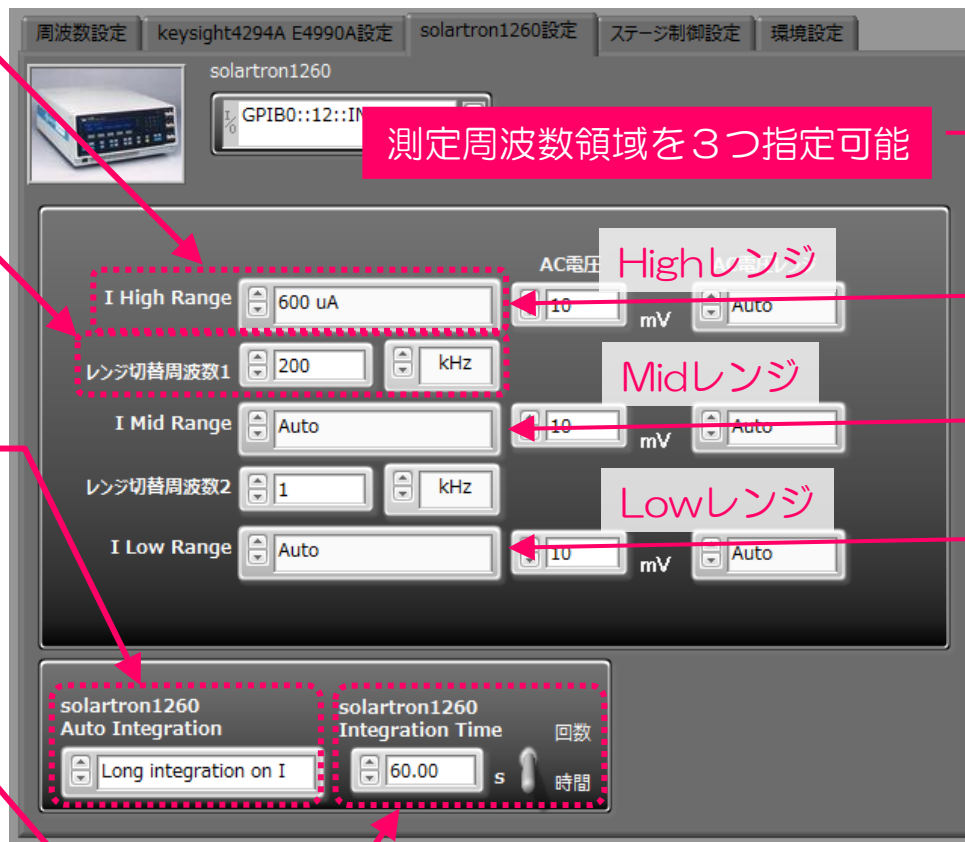
600 μ Aレンジを200kHzまで固定

Long Integration on I に指定
(誤差=読み値の $\pm 1\%$ +フルスケールの $\pm 0.001\%$)



Integration Timeを60秒に指定
(Auto Integrationエラー発生時への対処)

- 高精度測定に必要な設定項目を抽出
- 高精度測定に最適な設定をデフォルトで入力済み



測定周波数領域を3つ指定可能

ZPlot®セッアップ画面

Solartron 1260 設定タブ

業界標準であるScribner社インピーダンス測定ソフト「ZPlot®」でも実施不可能な機能を実装

○測定器の校正（Calibration）・補正（Compensation）作業

Keysight E4990A or 4294Aでは測定する前に必ず実施しなければならない作業

1) ケーブル長校正作業

測定器に接続する測定ケーブル先端までの位相とケーブルロスの補正（校正）

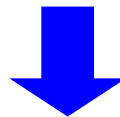
2) 測定治具の補正作業（Open-Short-Load）

治具電極（リード）の浮遊容量、寄生インダクタンス、基準抵抗値および基準位相値（ -90° , 0° , 90° ）を補正

課題

本来、これらの操作は、測定器本体のボタンを押して1つずつ行う作業

電子計測器に慣れた方以外には敷居が高い作業 → 出来ればしたくない！！



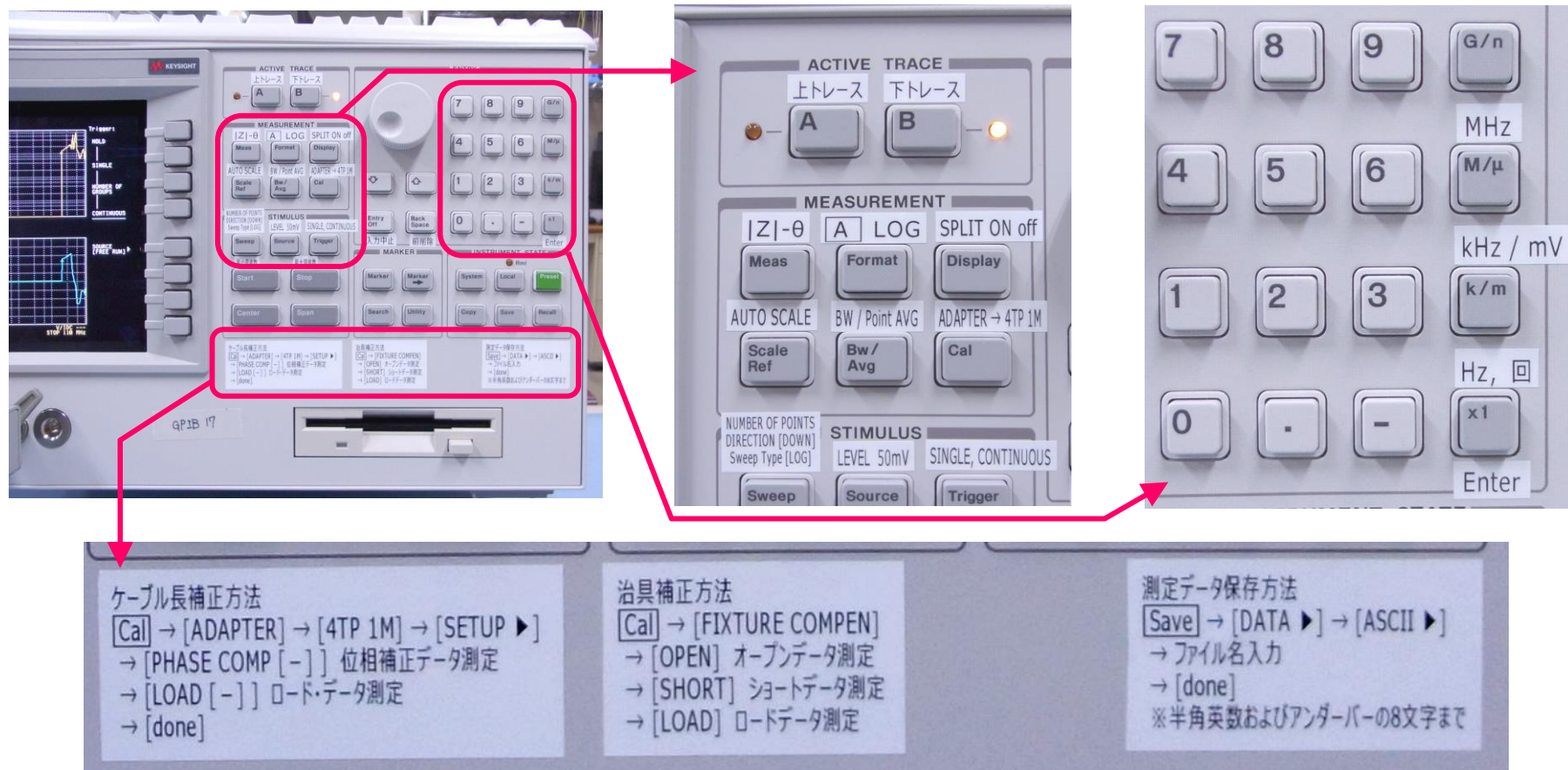
解決策

この校正&補正作業をソフト画面のボタン操作で実行可能な仕様とした
（測定器本体の各種ボタンを触らなくても良くなった！）

○測定器の校正（Calibration）・補正（Compensation）作業

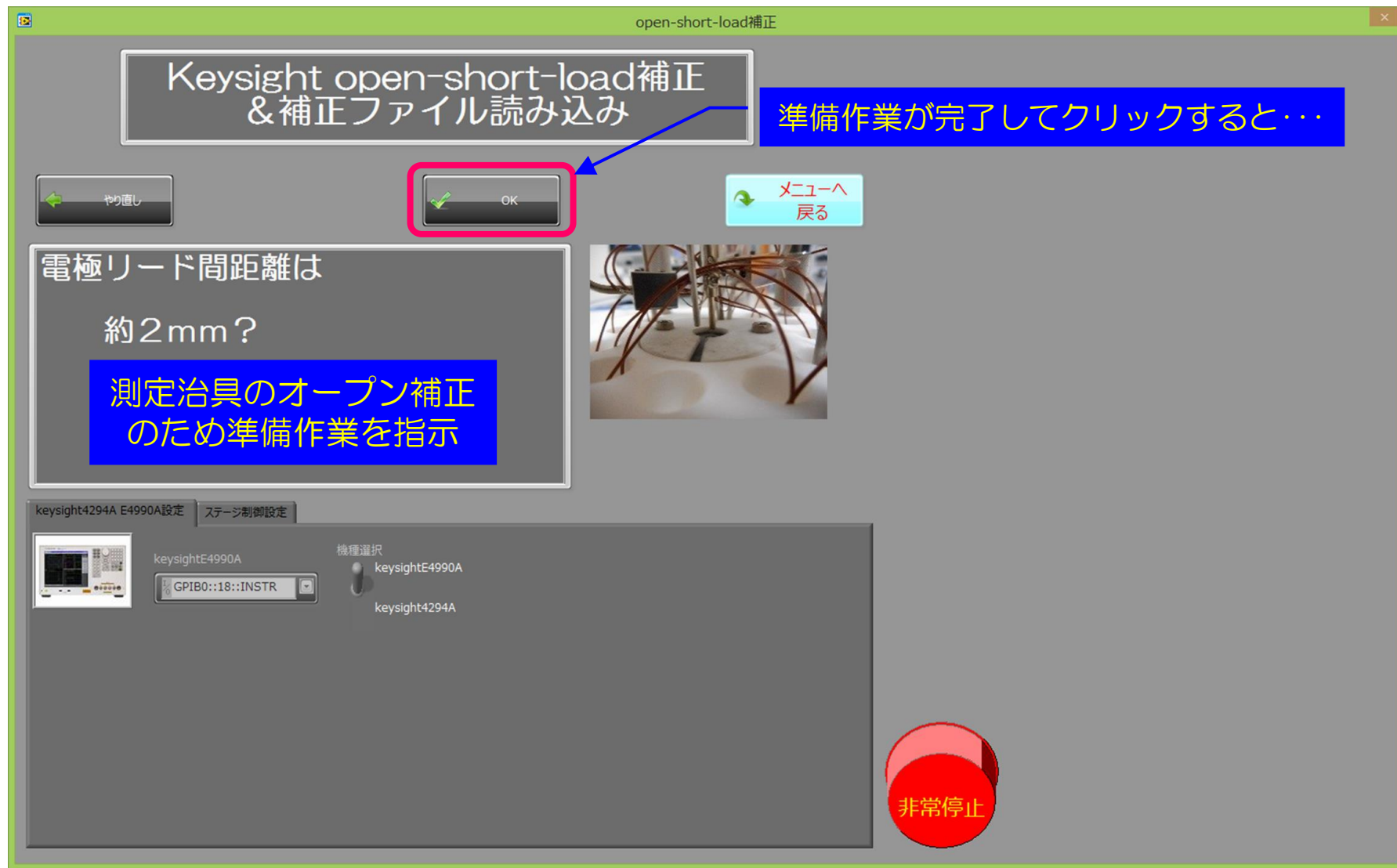
Keysight E4990A or 4294Aにて測定する前に必ず実施する作業

■手動による校正・補正作業のために4294Aフロントパネルに貼り付けたラベルの数々…

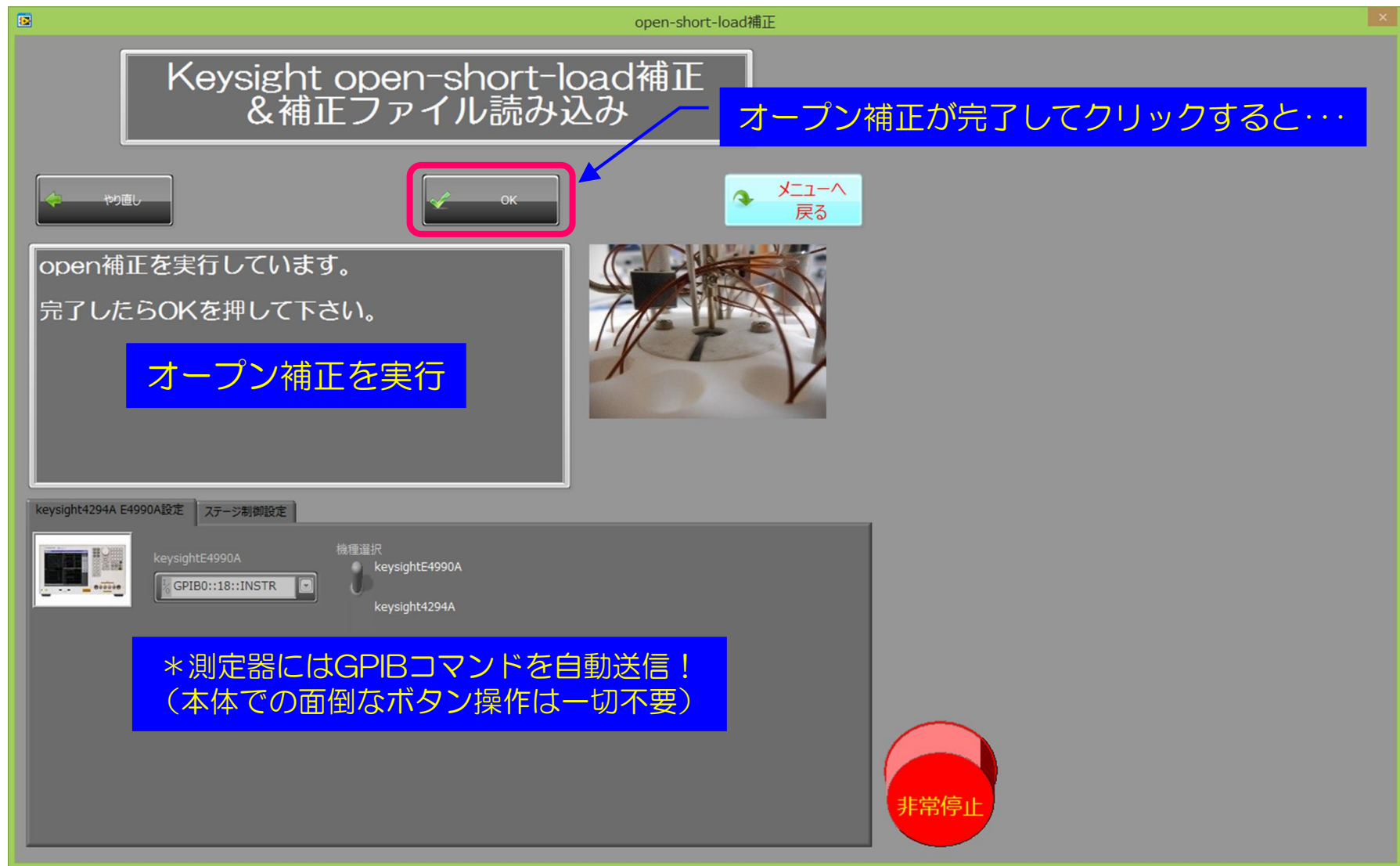


■課題：実施する作業が多く、また、階層メニューのため、校正・補正作業は非常に煩雑（面倒...）

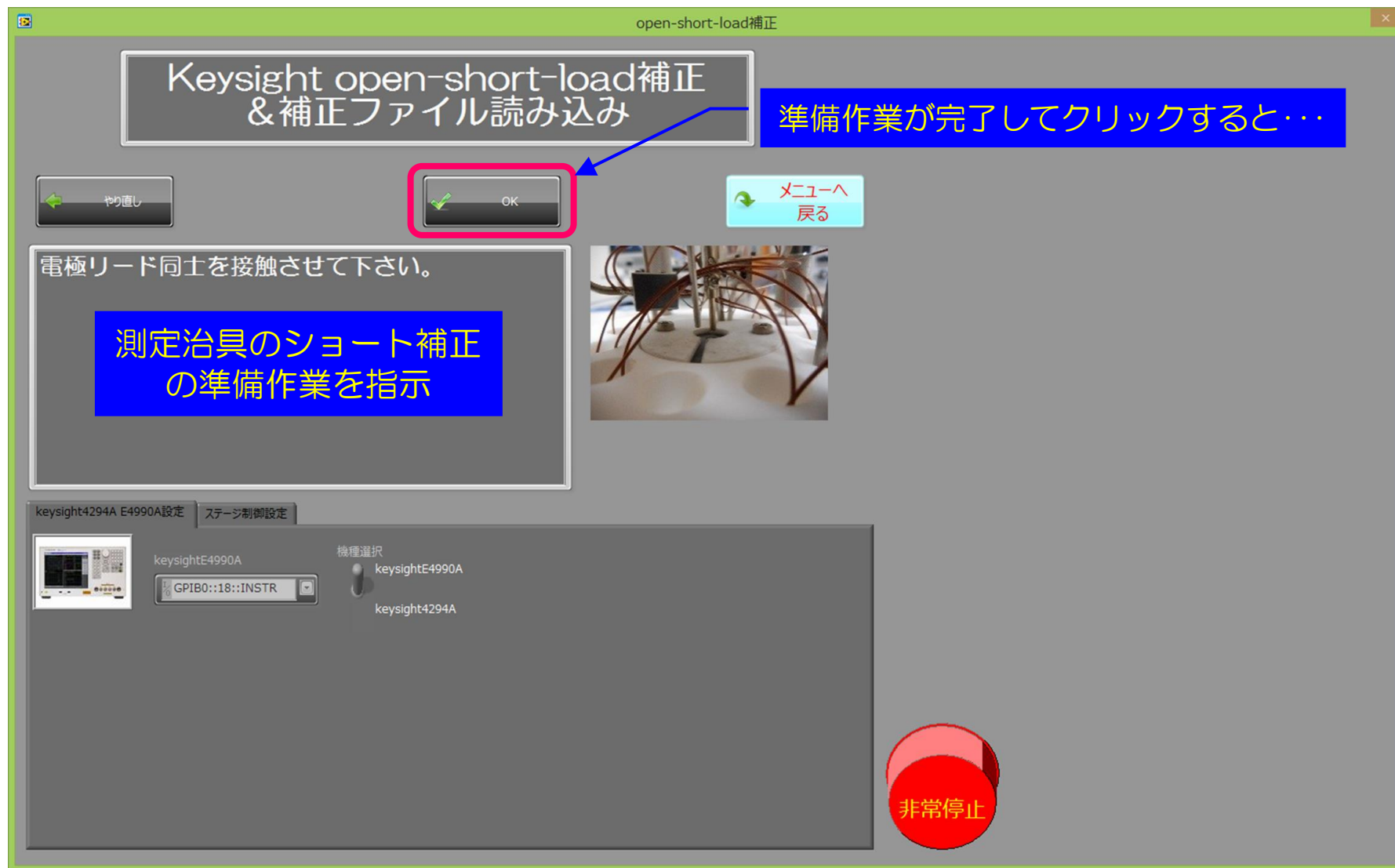
OKeysight 補正 (open-short-load) 実行画面抜粋(8/18)



OKeysight補正 (open-short-load) 実行画面抜粋(9/18)



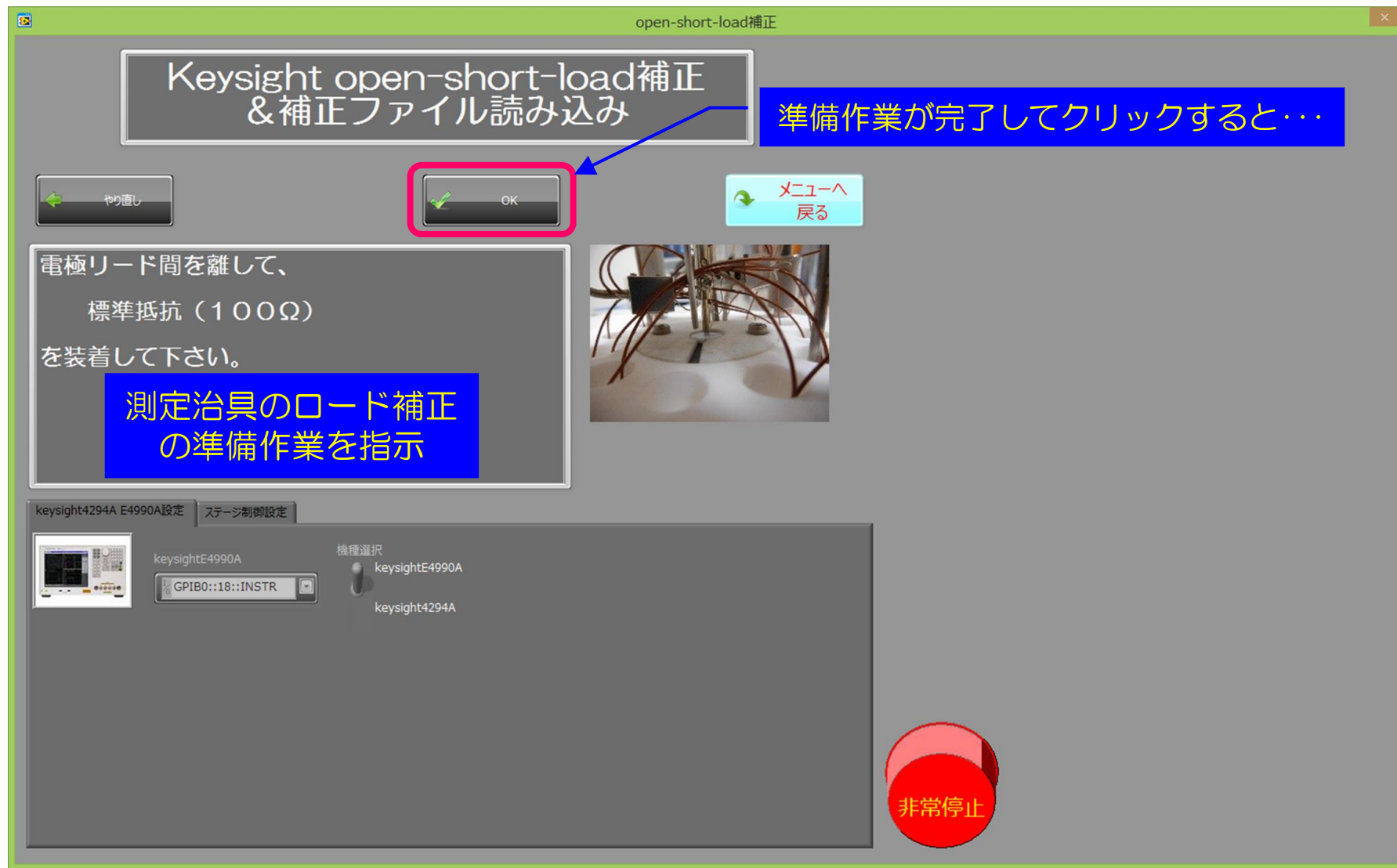
OKeysight補正 (open-short-load) 実行画面抜粋(11/18)



**Mother
Lake**



OKeysight補正 (open-short-load) 実行画面抜粋(14/18)



OKeysight補正 (open-short-load) 実行画面抜粋(15/18)

open-short-load補正

Keysight open-short-load補正 &補正ファイル読み込み

やり直し OK メニューへ戻る

load補正を実行しています。
完了したらOKを押して下さい。

ロード補正を実行

誰でも出来る仕様を実現！！

keysight4294A E4990A設定 ステージ制御設定

keysightE4990A GPIB0::18::INSTR 機種選択 keysightE4990A keysight4294A

***測定器にはGPIBコマンドを送信！
(本体での面倒なボタン操作は一切不要)**

ケーブル長補正方法
[Cal] → [ADAPTER] → [4TP 1M] → [SETUP] → [PHASE COMP [-]] → 位相補正 → [LOAD [-]] → ロードデータ測定 → [done]

治具補正方法
[Cal] → [FIXTURE COMPEN] → [OPEN] オープンデータ測定 → [SHORT] ショートデータ測定 → [LOAD] ロードデータ測定

測定データ保存方法
[Save] → [DATA] → [ASCII] → ファイル名入力 → [done]
※半角英数およびアンダーバーの8文字まで

ソフトに慣れると手動のやり方には戻れない！?

○測定結果ファイル結合機能

- ・2台の測定器のデータを重ねて1つのデータに結合し ZView® 形式で保存可能

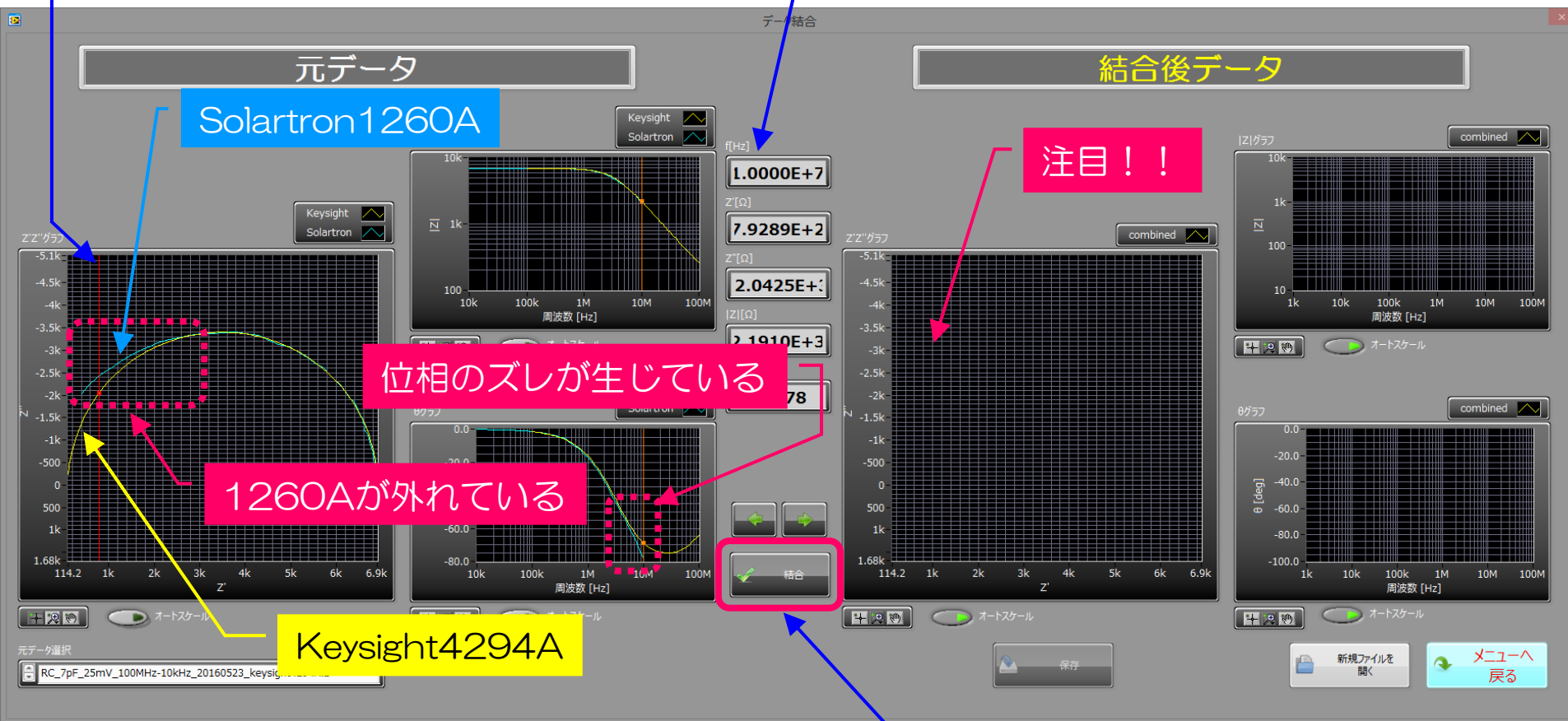


○測定結果ファイルの結合実施例 RC回路：100Ω- (7pF//6.8kΩ)

*各データの測定周波数範囲：Keysight4294A：100MHz-100kHz，1260A：10MHz-10kHz

結合周波数を10MHzに設定（カーソル位置）

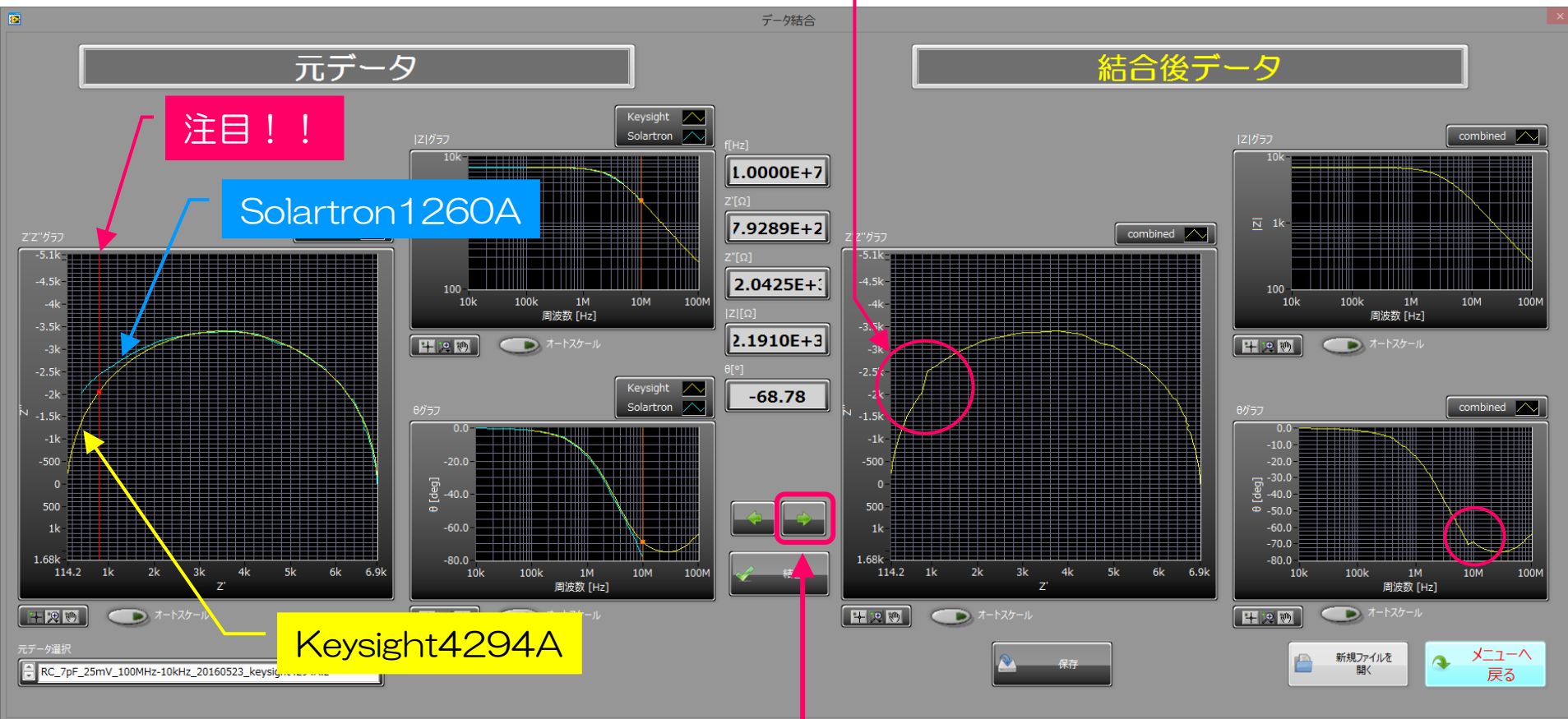
カーソル位置の周波数を表示



○測定結果ファイルの結合実施例 RC回路：100Ω- (7pF//6.8kΩ)

*各データの測定周波数範囲：Keysight4294A：100MHz-100kHz，1260A：10MHz-10kHz

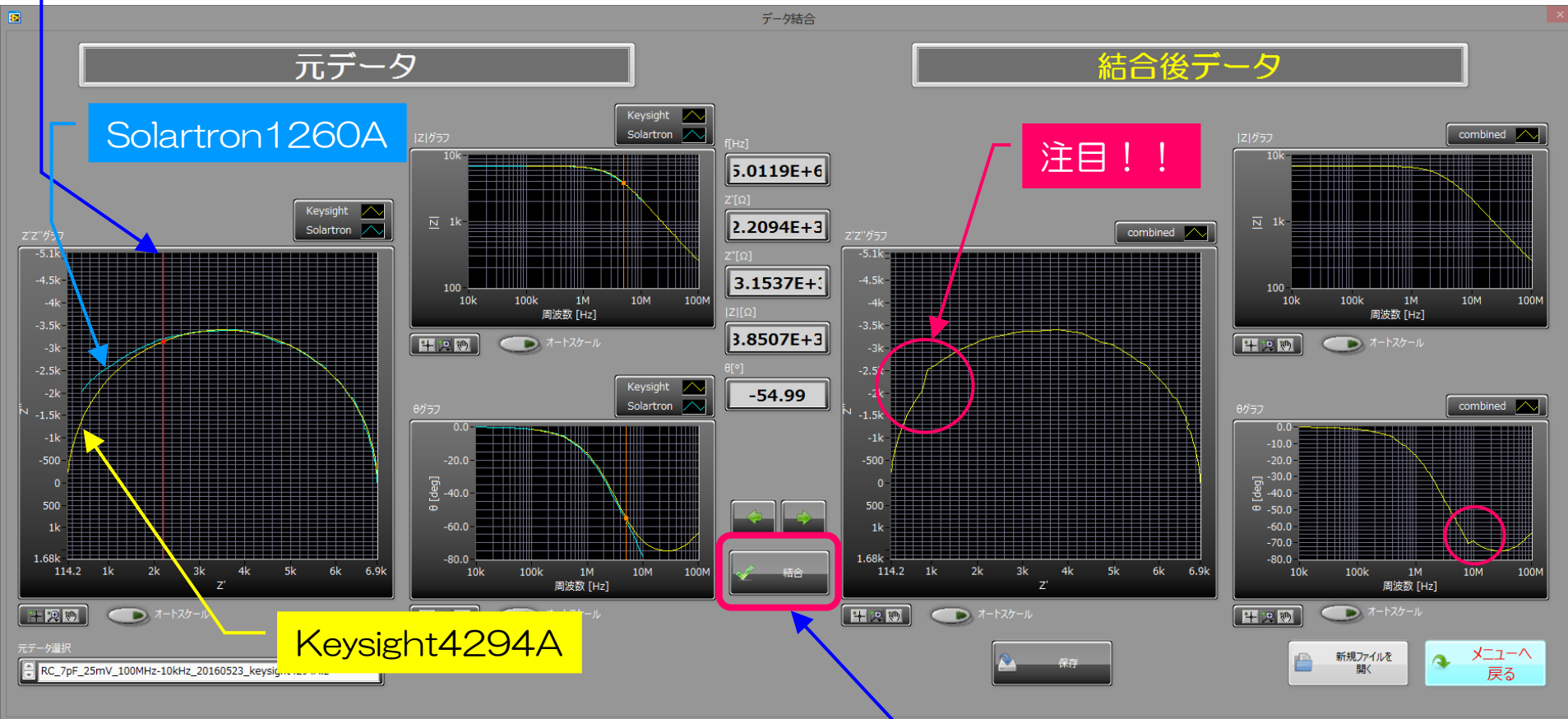
結合データに段差がある



○測定結果ファイルの結合実施例 RC回路：100Ω- (7pF//6.8kΩ)

*各データの測定周波数範囲：Keysight4294A：100MHz-100kHz，1260A：10MHz-10kHz

結合周波数（カーソル位置）が10MHzから5MHzに移動



○測定結果ファイルの結合実施例 RC回路：100Ω- (7pF//6.8kΩ)

*各データの測定周波数範囲：Keysight4294A：100MHz-100kHz，1260A：10MHz-10kHz

結合周波数：5MHz

結合データの段差が解消した



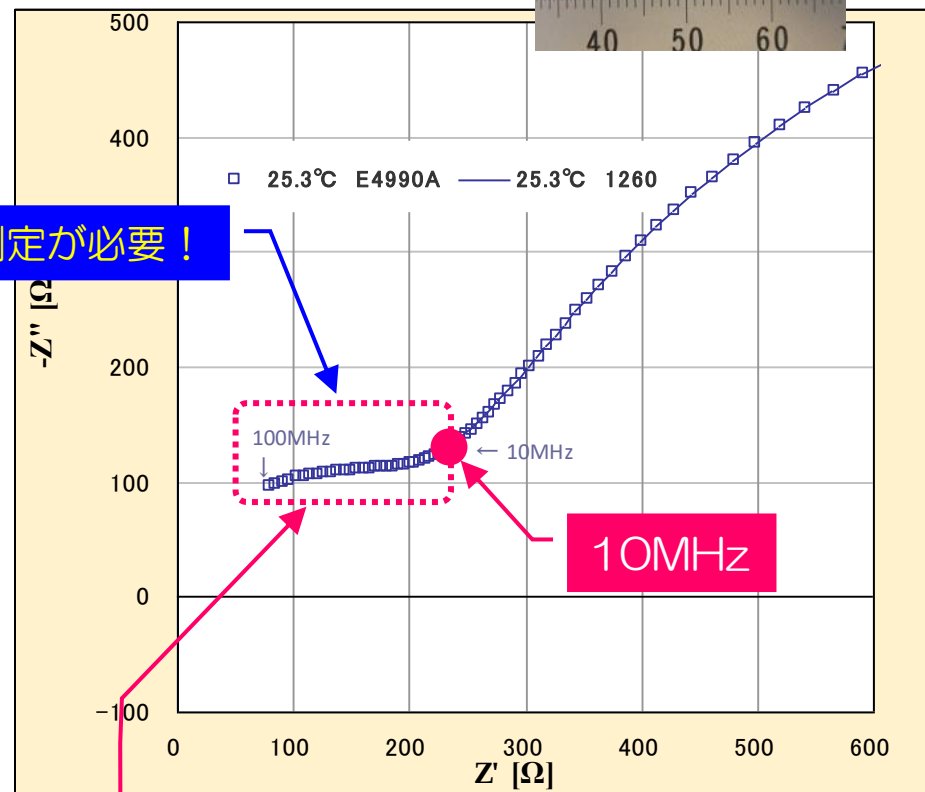
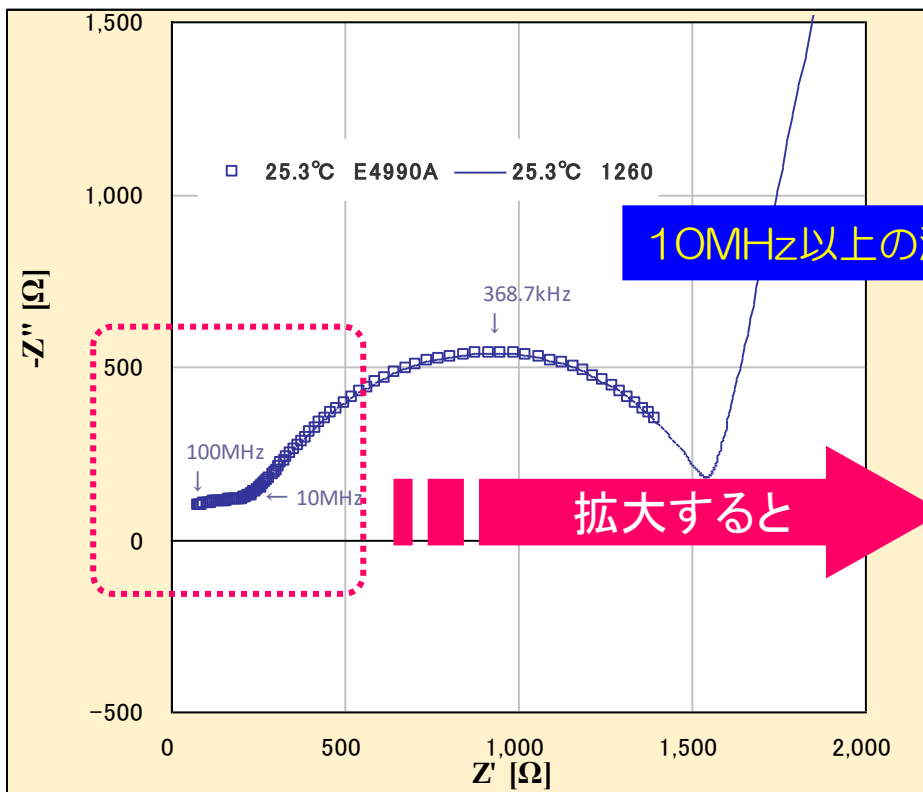
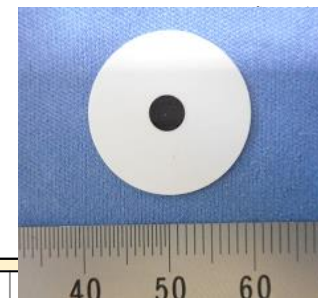
納得がいくまで何度でも結合周波数を移動させて結合させることが可能

結合データは ZView® 形式で保存可能

○インピーダンス測定システム (Ver.2) で測定したデータ (例)

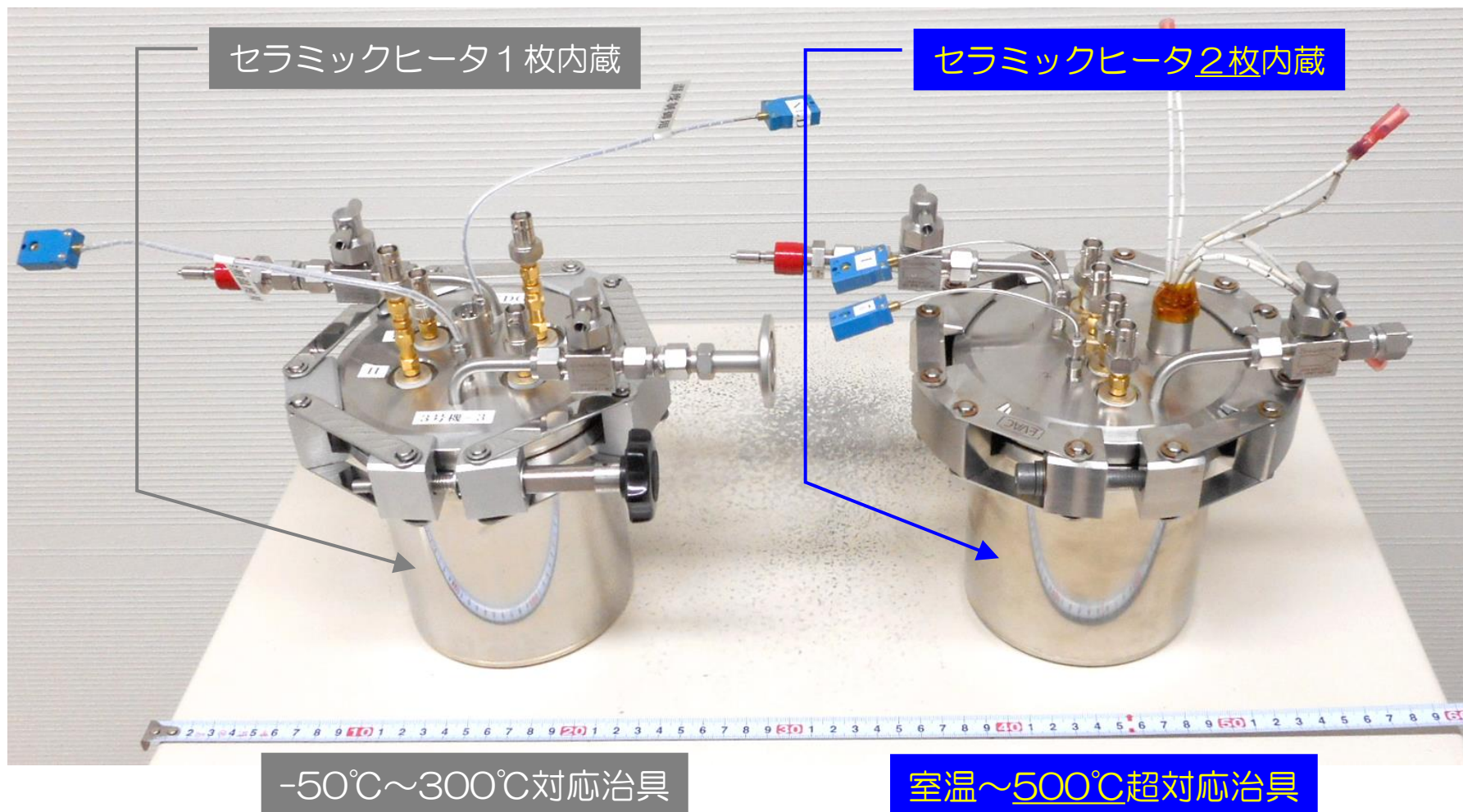
Keysight 4294A (100MHz → 100kHz) + Solartron1260A (10MHz → 10Hz)

LICGC™ (OHARA製) $\phi 20 \times 0.26\text{mm}^t$ $\phi 4\text{mm}$ Au/Cr 電極



1260Aのみ (上限10MHz) では、
もうひとつ円弧があるかどうか分からない！

○新規開発した500℃超対応測定治具（外観）



この治具を使用した測定例は 燃料電池3F18にて
本日 14:40～

○まとめ・今後の展開

◆ハードウェア

- ・切替装置Ver.2（改良）によりケーブル長を5cm短縮化
→ 短いケーブルで測定治具冷却用装置の配置が可能
（500℃超治具に対応，マイナス温度での高精度測定が容易）
- ・500℃超対応治具を新規に開発 → この後の 3F18 にて発表

◆ソフトウェア

- ・Keysight, Solartron1260Aの一方のみの測定機能（単独機能）を追加
- ・Keysight社測定器のケーブル長校正&治具補正実行機能の追加
- ・高精度測定のための各測定器設定条件をデフォルト値として入力済
- ・上記2台の測定器で得られたデータの結合機能（データ結合機能）の追加

◆今後

- ・他の測定器（特に1MHz以下の低周波側において）が使用可能かを検討
（＊1260に代わるもの）

謝辞：本研究は、NEDOの委託事業および助成事業の結果得られたものです。

ご清聴、ありがとうございました