

500℃超での高精度測定が可能な 交流インピーダンス測定システムの開発

(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、平野 真*
*現滋賀県庁

1. 背景
 2. 測定システムの開発
 3. 固体電解質の実測例
 4. まとめ・今後の方針
- 謝辞

【お願い】 予稿集の参考文献2)の下線部に講演番号**3G06**をご記入願います。

500°C超での高精度測定が可能な 交流インピーダンス測定システムの開発

1. 背景

固体電解質の評価の一環として交流インピーダンス測定を実施してきた。そして、2013年春にはインピーダンスアナライザSolartron1260と開発した測定治具の組み合わせで、下記を達成した。

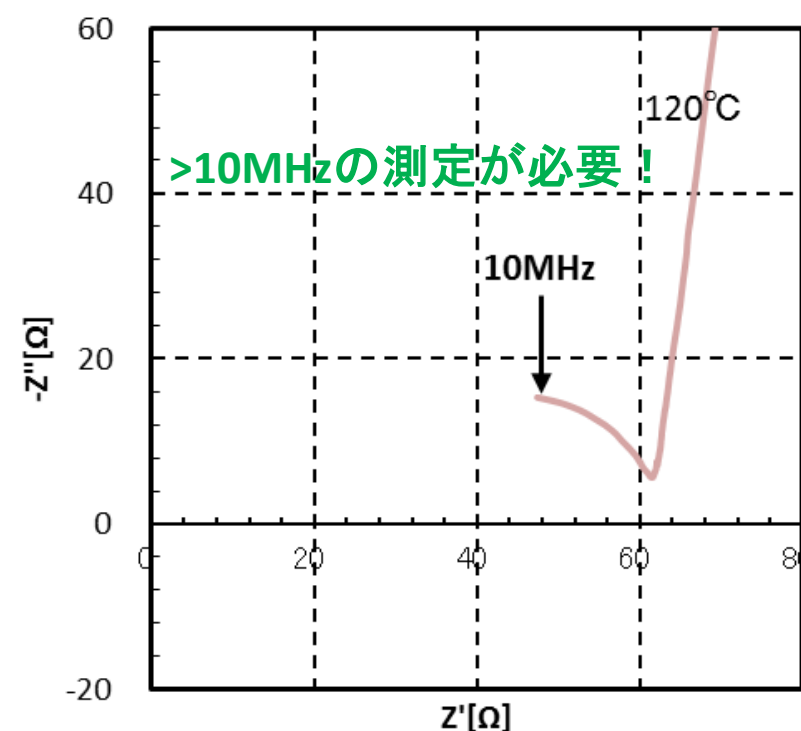
- ケーブル長**30cm**の時、**精度±5%**(位相; $\pm 4.5^\circ$)で測定可能範囲は、

1MHz **1Ω~10kΩ**
10MHz **20Ω ~ 1kΩ**

- 測定温度範囲は、**-40°C~120°C** ← シール線を半田付け

《実測例》 LICGC™(OHARA製)
φ5.5mm×0.26mm φ4mmAu電極

測定治具2号機



より高温、より高周波数で
測定できないか？

500℃超での高精度測定が可能な 交流インピーダンス測定システムの開発

1. 背景

- NEDO委託事業 平成26年度新エネルギーベンチャー技術革新事業（フェーズB）採択
「全固体電池・燃料電池向け**固体電解質の交流インピーダンス測定**治具・システムの開発」
- NEDO助成事業 平成27年度新エネルギーベンチャー技術革新事業（フェーズC）採択
「**500℃超**でも測定可能な**交流インピーダンス測定**システムの開発」

【目標】

全固体電池・燃料電池などに使用される固体電解質の交流インピーダンス測定を

（ i ） 広い周波数帯域（**10mHz～100MHz**） → 2台の測定器＋切替装置

（ ii ） 広い温度域（**-50℃～500℃超**） → 2種類の測定治具

標準タイプ（-50℃～**300℃**）、高温タイプ（室温～500℃超）

（ iii ） 高精度

《注》硫化物系では最高300℃で充分かつ
絶縁体としてポリイミドが使用可能な温度。

で実施できる測定システムを開発する。

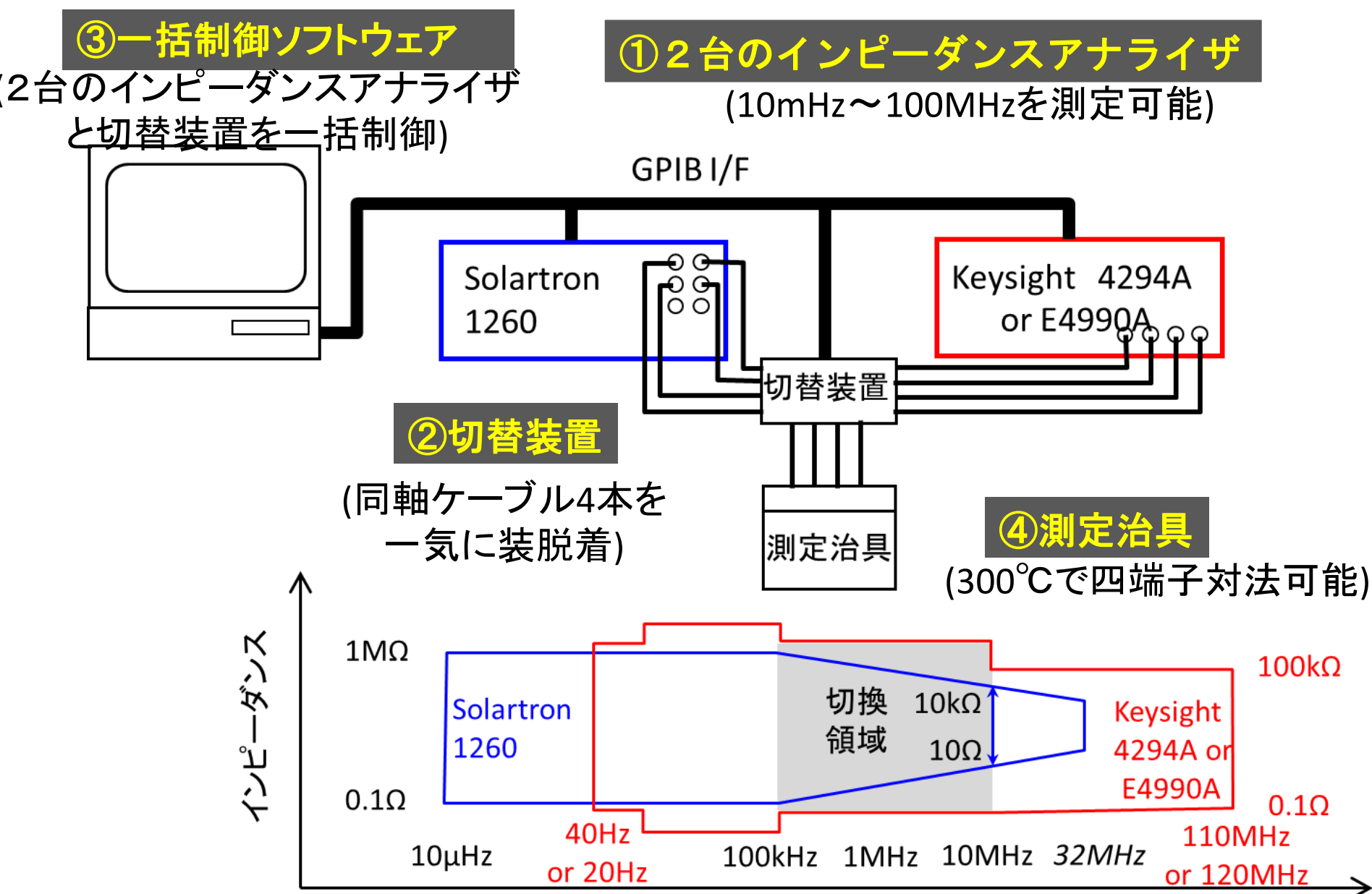
《参考》 JIS R1661(2004) ファインセラミックスイオン伝導体の導電率測定方法

炉内に試験片を置き、四端子法で**100Hz～10kHz**（少なくとも約100Hz、約1kHzおよび約10kHz）でインピーダンス測定を行う。

500°C超での高精度測定が可能な 交流インピーダンス測定システムの開発

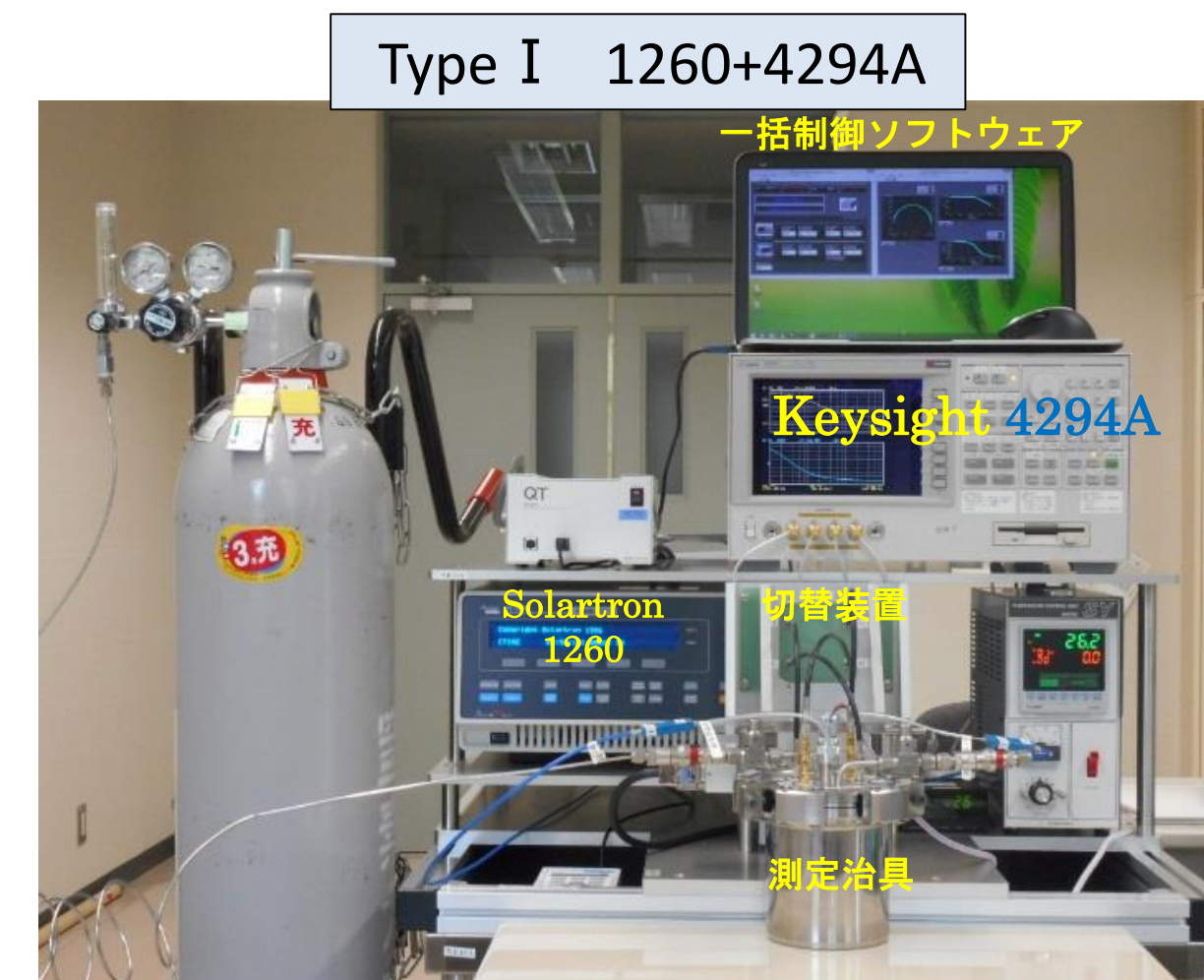
1. 背景

【交流インピーダンス測定システムの概念】



※第56回電池討論会2F01で報告済み

【交流インピーダンス測定システムの全景】



☆測定可能温度 ; -50°C～300°C

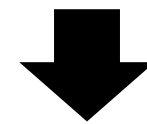
☆確度±5%での測定可能範囲は、

1MHz ;	2Ω～20kΩ
10MHz ;	2Ω～5.1kΩ
100MHz ;	10Ω～1kΩ

500℃超での高精度測定が可能な 交流インピーダンス測定システムの開発

1. 背景

2015年春、広い周波数帯域(10mHz～100MHz)、広い温度域(-50℃～300℃)で高精度測定が可能な交流インピーダンス測定システムが開発できた。



【新たな目標】

温度域を500℃超まで広げると共に、よりユーザーに優しい測定システムへと改良する。

①切替装置の改良

前面を平らにし、同軸ケーブル長短縮 & 作業スペース確保を図る。

②制御ソフトウェアの改良

- ・メニュー画面の追加
- ・単独制御機能の追加
- ・Keysight Technologies製測定器用open-short-load補正機能の追加
- ・データ結合機能の追加

詳細は今朝3G06で発表済み

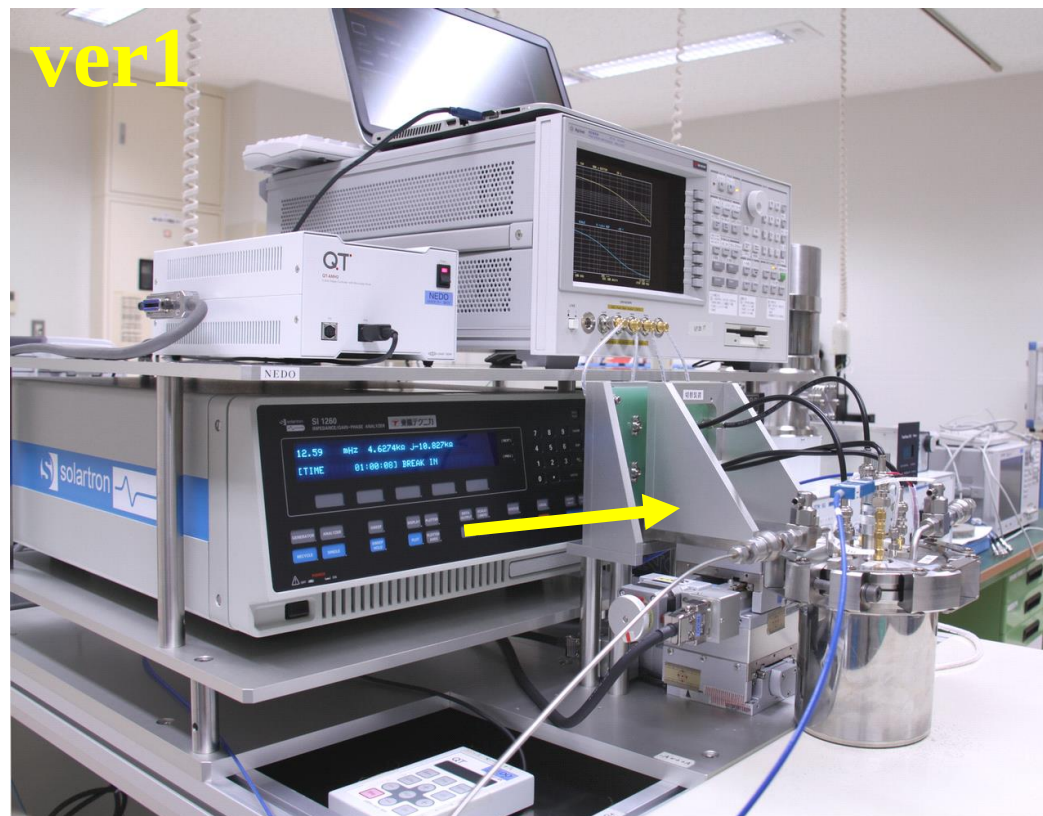
③高温タイプ(500℃超)測定治具の開発

500°C超での高精度測定が可能な 交流インピーダンス測定システムの開発

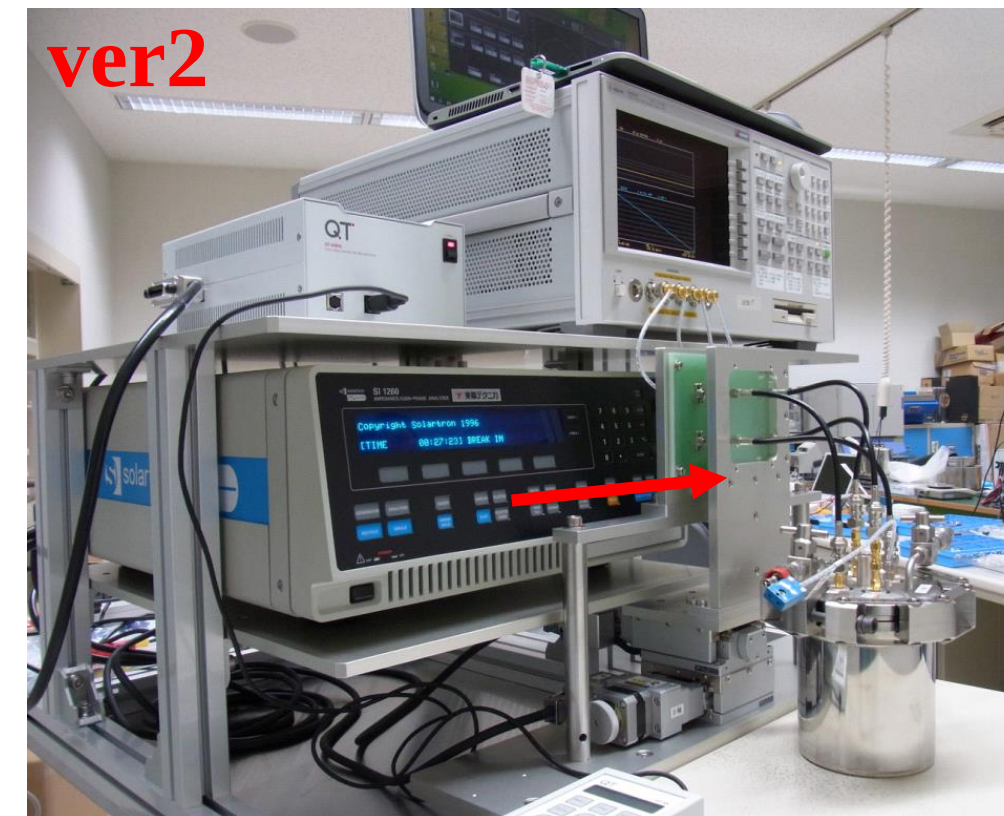
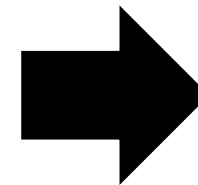
2. 測定システムの開発

温度域を500°C超まで広げると共に、よりユーザーに優しい測定システムへと改良する。

①切替装置の改良



強度優先設計のため、前面が出っ張っている。
→ 同軸ケーブルを短くできず、
作業スペース少ない。



前面をフラットに設計変更
→ 同軸ケーブルも短くでき、
かつ作業スペース多い。

500℃超での高精度測定が可能な
交流インピーダンス測定システムの開発

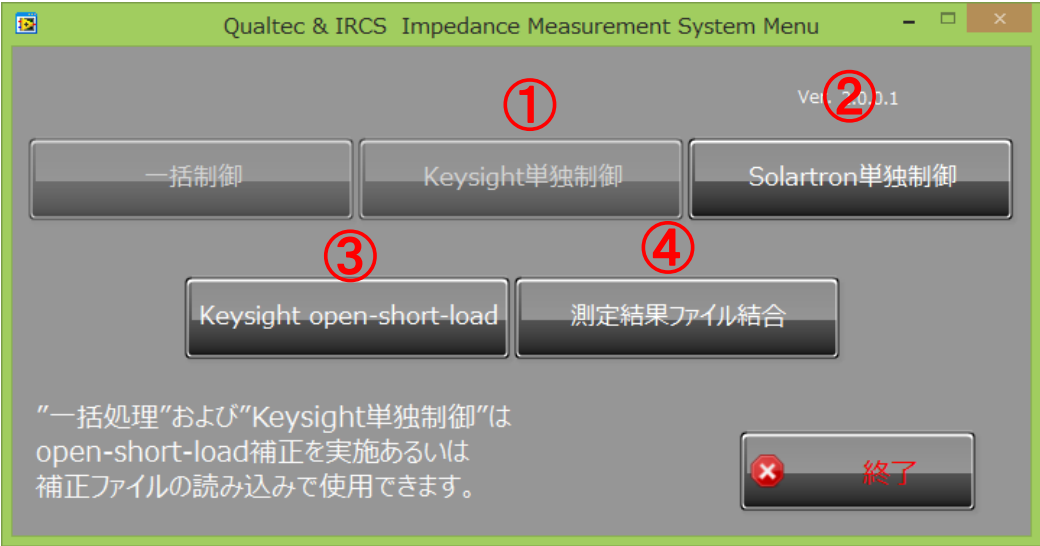
2. 測定システムの開発

②制御ソフトウェアの改良

温度域を500℃超まで広げると共に、よりユーザーに優しい測定システムへと改良する。

	2014年度	2015年度
ver1	一括制御のみ (Keysight → Solartron)	---
ver2	---	一括制御 単独制御 ①② 補正作業 ③ データ結合 ④

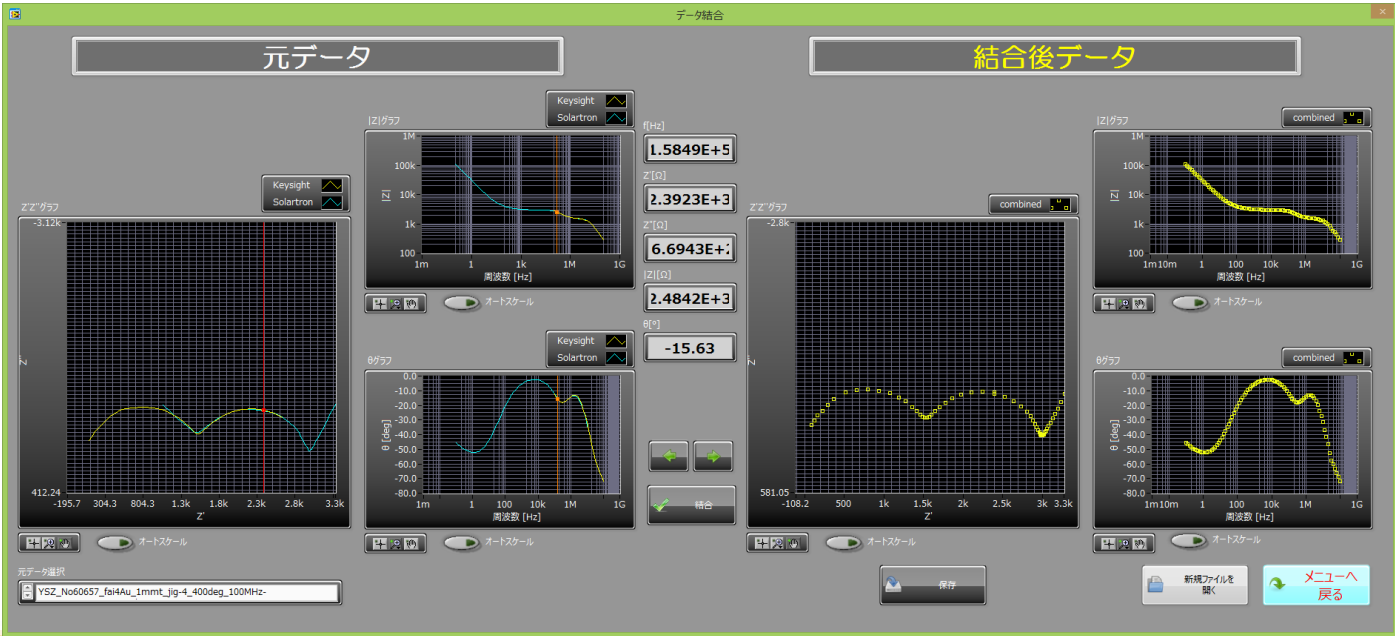
ver2 メニュー画面



ver2 一括制御画面



ver2 データ結合画面



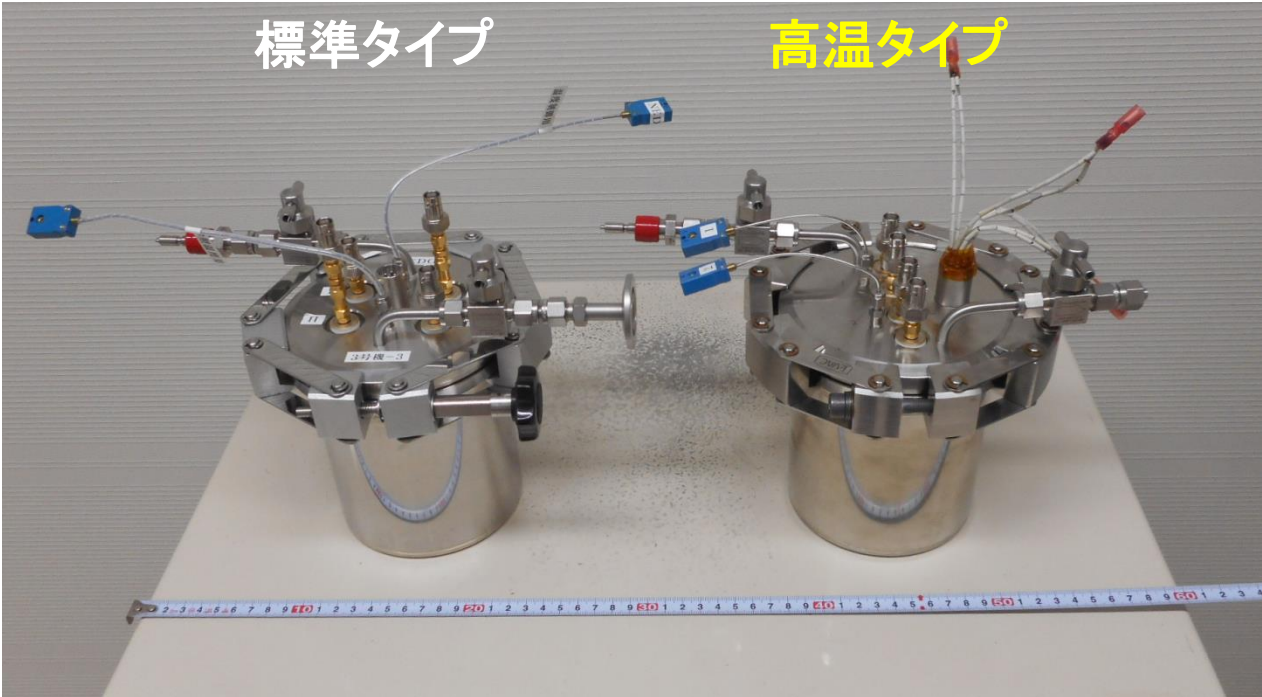
500℃超での高精度測定が可能な 交流インピーダンス測定システムの開発

2. 測定システムの開発 温度域を500℃超まで広げると共に、よりユーザーに優しい測定システムへと改良する。

③高温タイプ(500℃超)測定治具の開発

《注》 PI; ポリイミド、 SS; ステンレス鋼

	標準タイプ	高温タイプ
容器サイズ	NW100サイズ	NW100サイズ
フィードスルー	SMAタイプ(300℃耐熱)	SMAタイプ(300℃耐熱)
治具内同軸コネクタ	SMAタイプ(SS/PI/SS)	SMAタイプ(SS/PI/SS)
治具内同軸ケーブル	SMAタイプ(SS/PI/SS)	SMAタイプ(SS/SiO2/SS)
セラミックヒーター	1枚(最高約400℃)	2枚(最高約1000℃)
容器冷却	不要	必要
治具内配線など	PIチューブ被覆SS線等	アルミナチューブ被覆SS線等



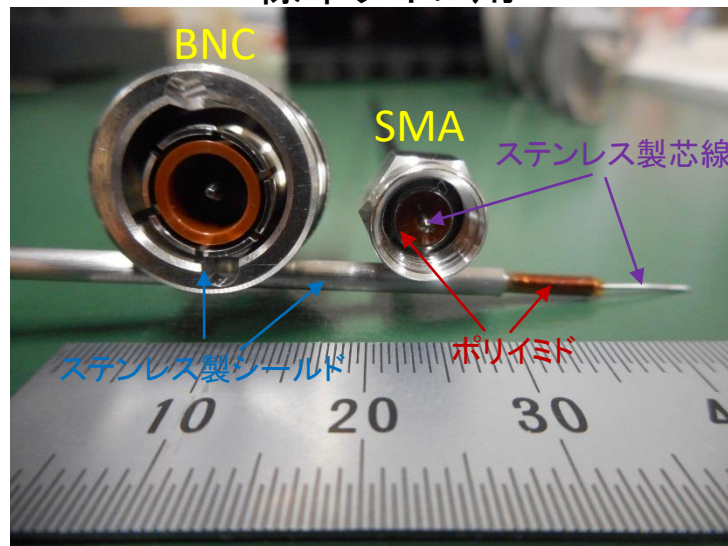
500℃超での高精度測定が可能な 交流インピーダンス測定システムの開発

2. 測定システムの開発 温度域を500℃超まで広げると共に、よりユーザーに優しい測定システムへと改良する。

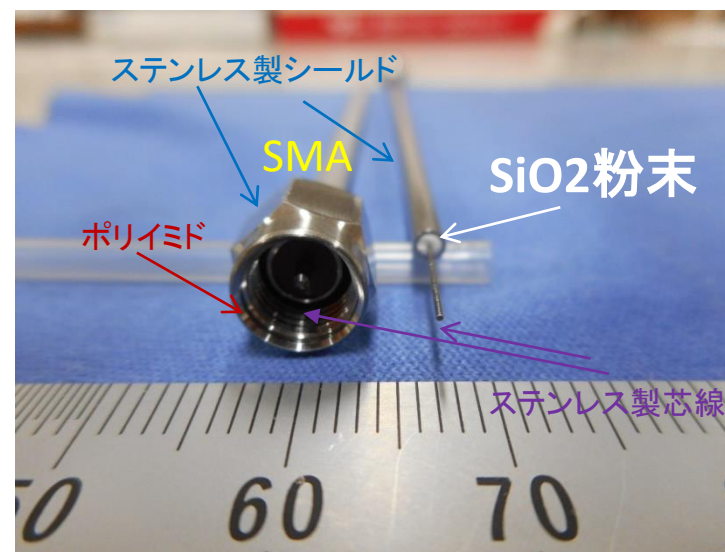
③高温タイプ(500℃超)測定治具の開発

【治具内同軸ケーブルアセンブリ】

標準タイプ用

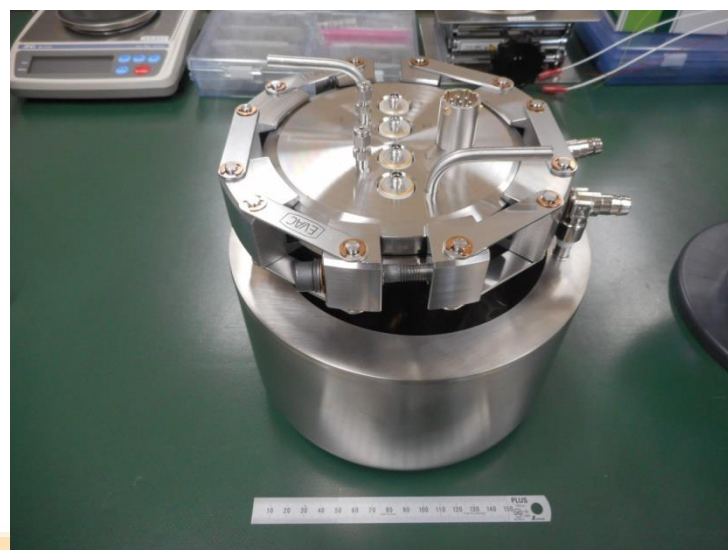


高温タイプ用



※絶縁体が粉末のため、曲げると
伝送特性が悪化する恐れあり！

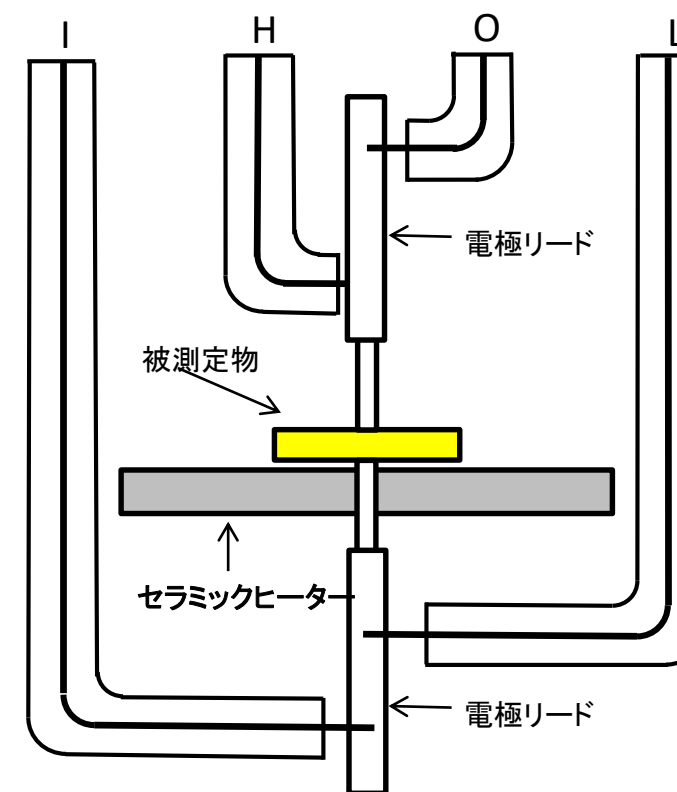
【水冷ジャケット】



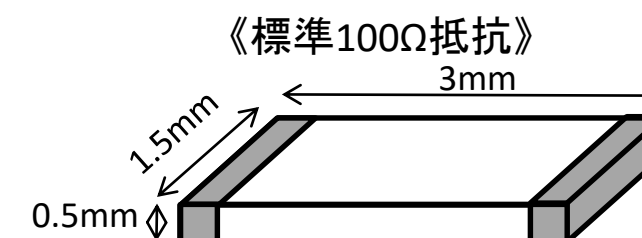
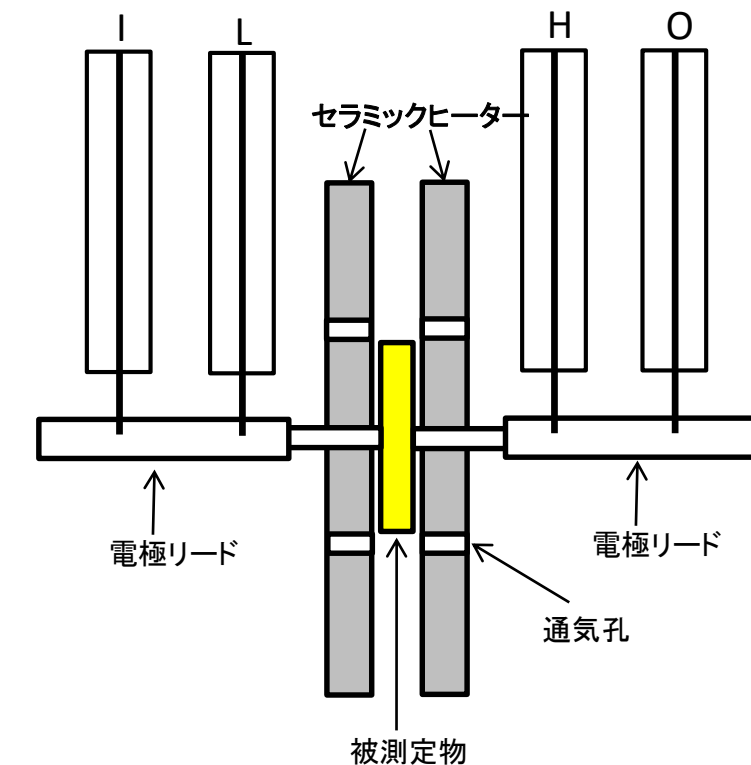
※800℃加熱時のふた表面
の温度は約180℃！

【内部概略図面】

標準タイプ用



高温タイプ用



標準100Ω抵抗の装着が困難！



open-short-load補正が実施不可？

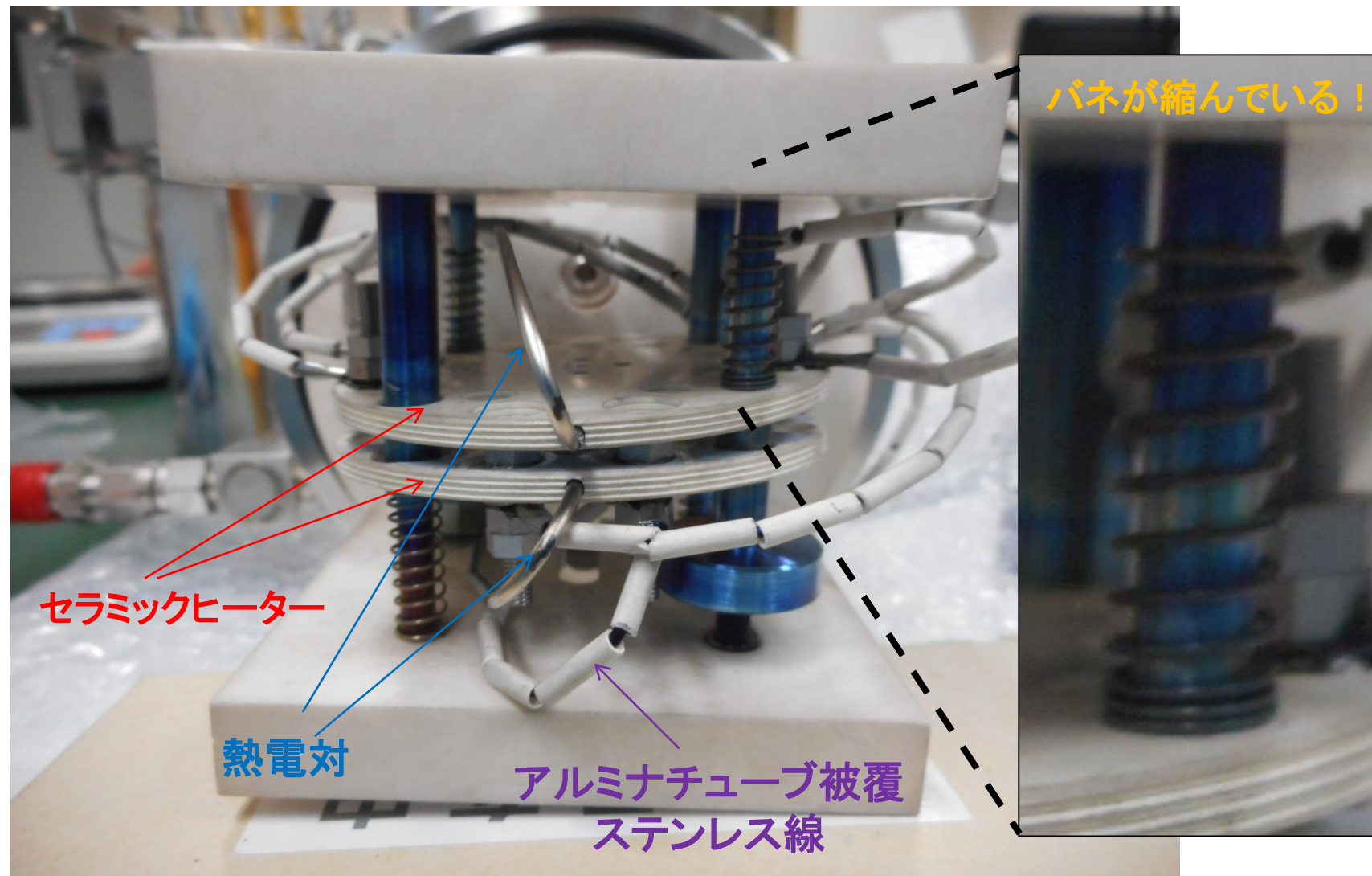
500℃超での高精度測定が可能な 交流インピーダンス測定システムの開発

2. 測定システムの開発 温度域を500℃超まで広げると共に、よりユーザーに優しい測定システムへと改良する。

③高温タイプ(500℃超)測定治具の開発

【予備加熱実験(Arガスフロー・最高800℃)】

《800℃加熱後、測定治具内部を底部より写真撮影》



★800℃加熱ではバネが使用不可！



繰り返し使用可能な 600℃ を最高温度とする！

※Arフローでは金属の変色が激しく、
以降は真空引きを伴うArガス置換で
加熱を行うことにした。

500℃超での高精度測定が可能な 交流インピーダンス測定システムの開発

2. 測定システムの開発

温度域を500℃超まで広げると共に、よりユーザーに優しい測定システムへと改良する。

【測定システム外観】

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

※この後に示す実測データはType II で取得した。

500℃超での高精度測定が可能な 交流インピーダンス測定システムの開発

2. 測定システムの開発

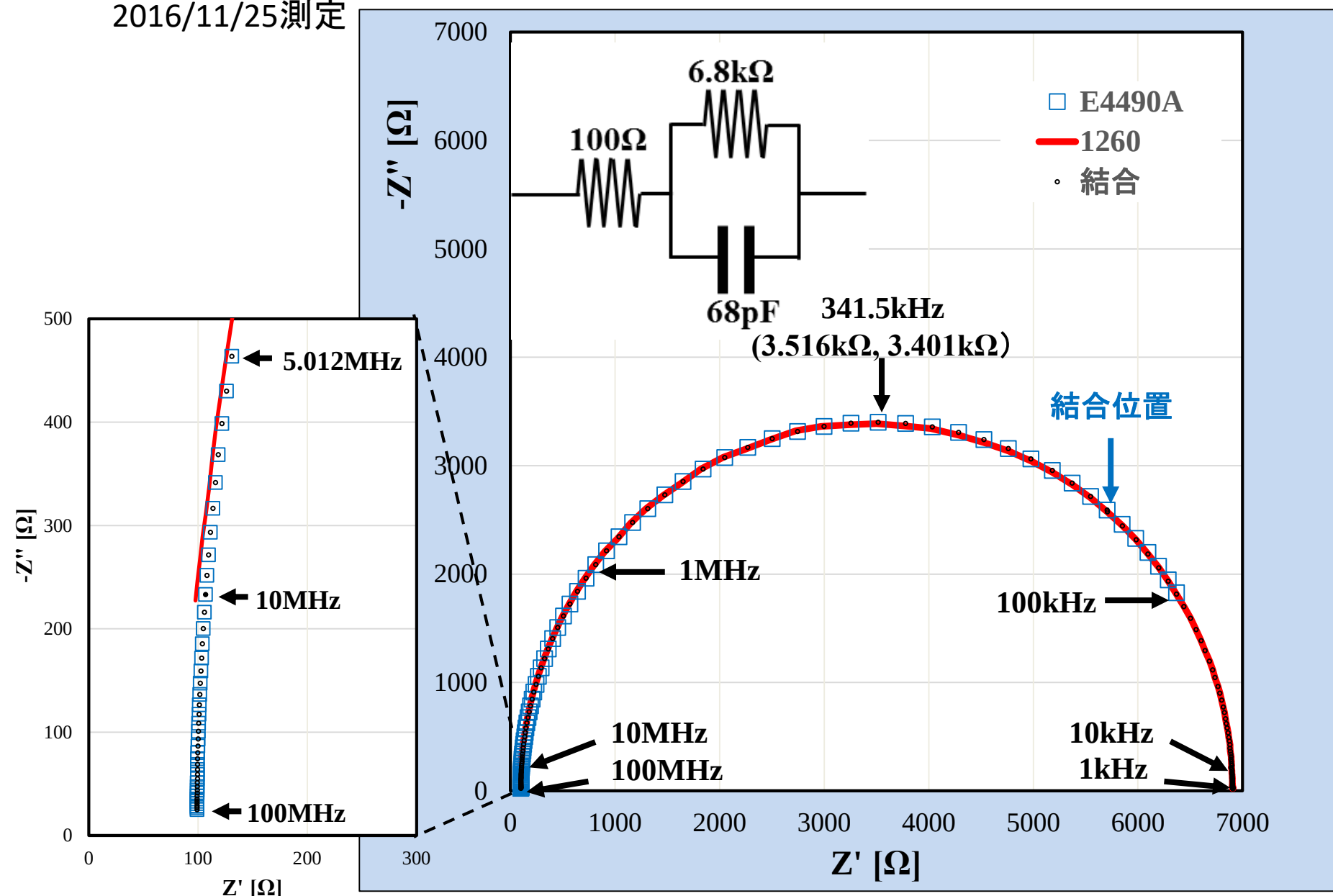
温度域を500℃超まで広げると共に、よりユーザーに優しい測定システムへと改良する。

【測定システム性能評価】

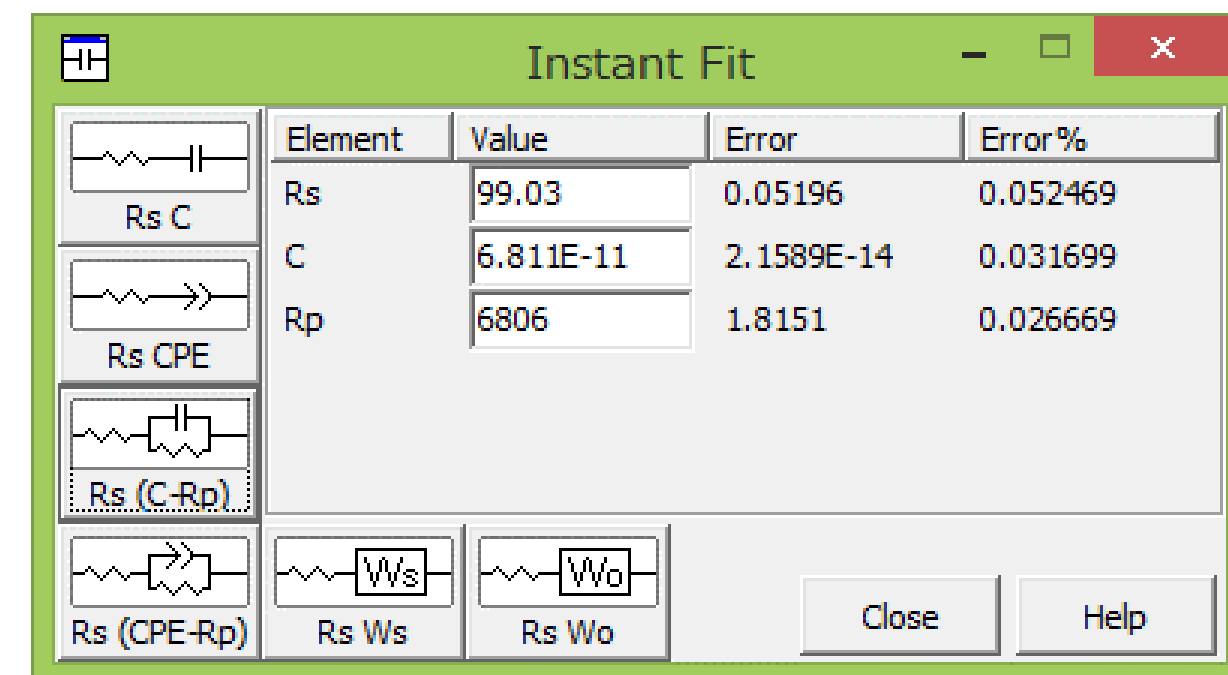
①標準RC回路を測定

E4990A ; 25mV, 100MHz→100kHz, 30points/decade
1260 ; 25mV, 10MHz→1kHz, 30points/decade

2016/11/25測定



②ZView®によるフィッティング



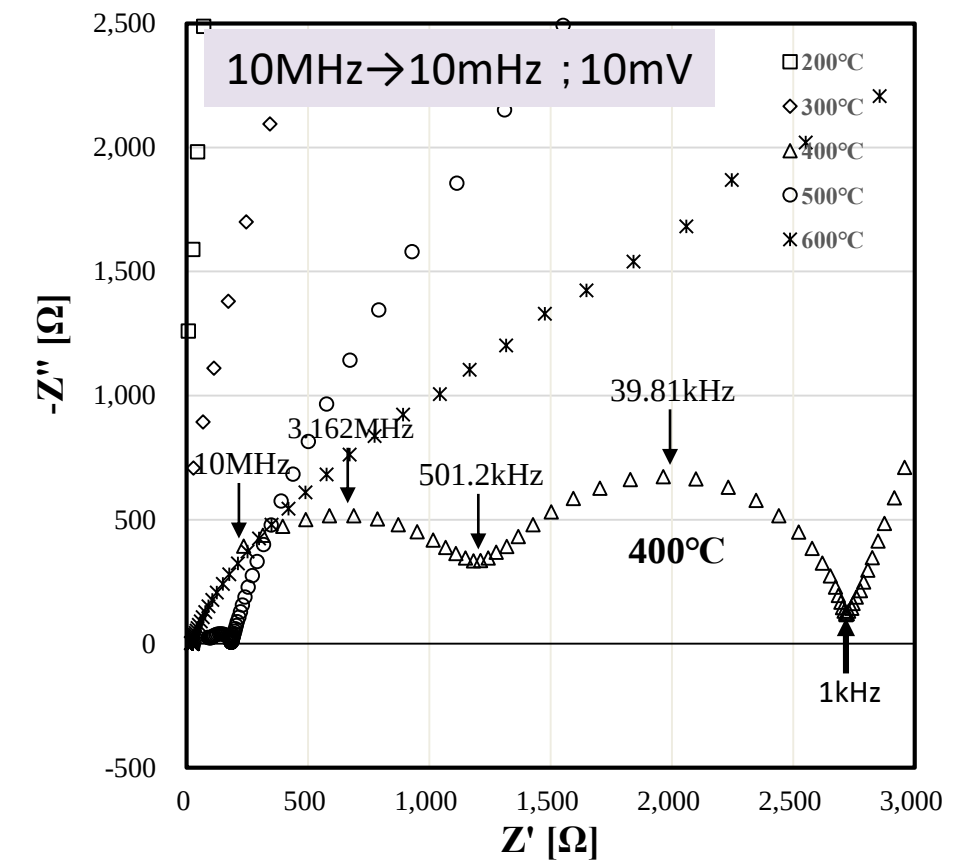
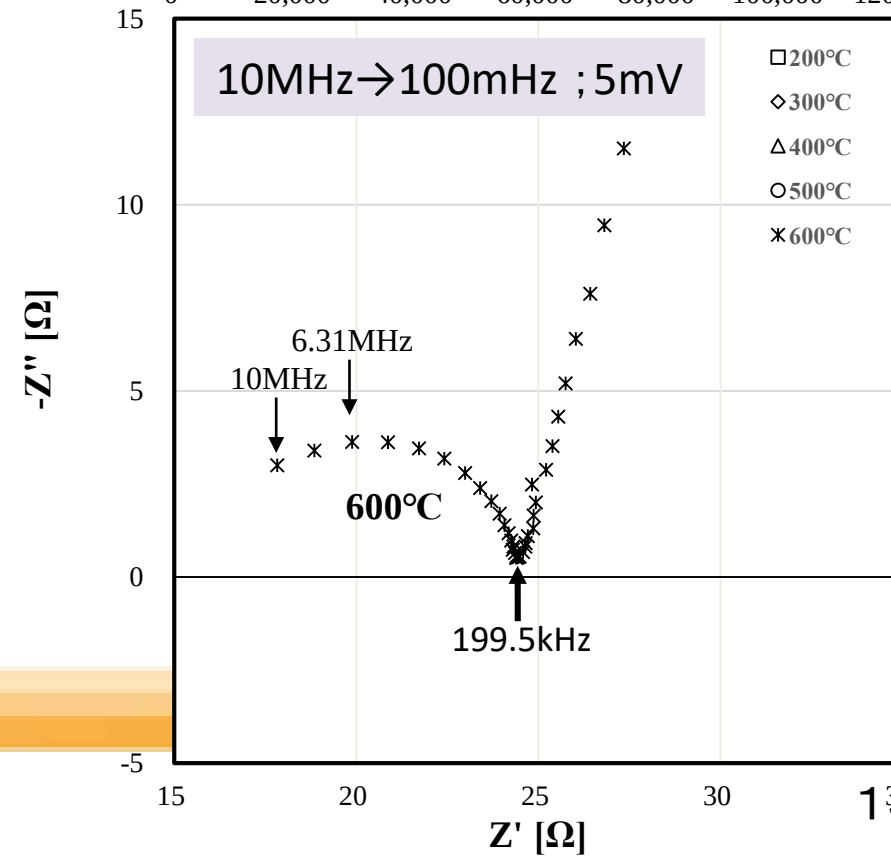
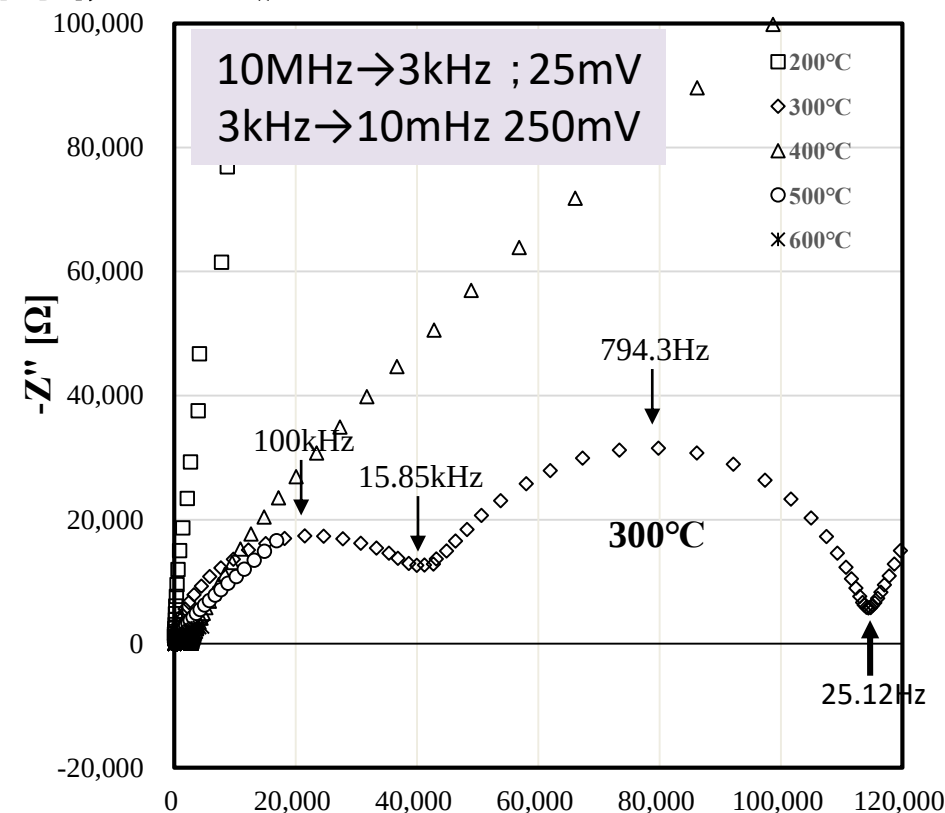
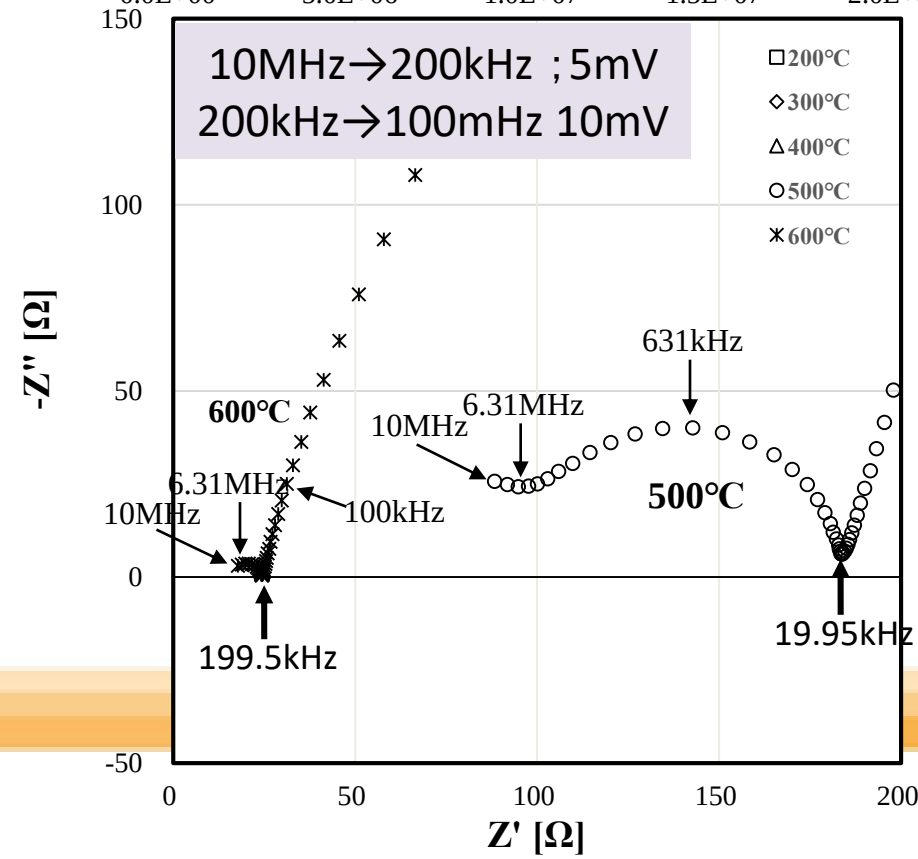
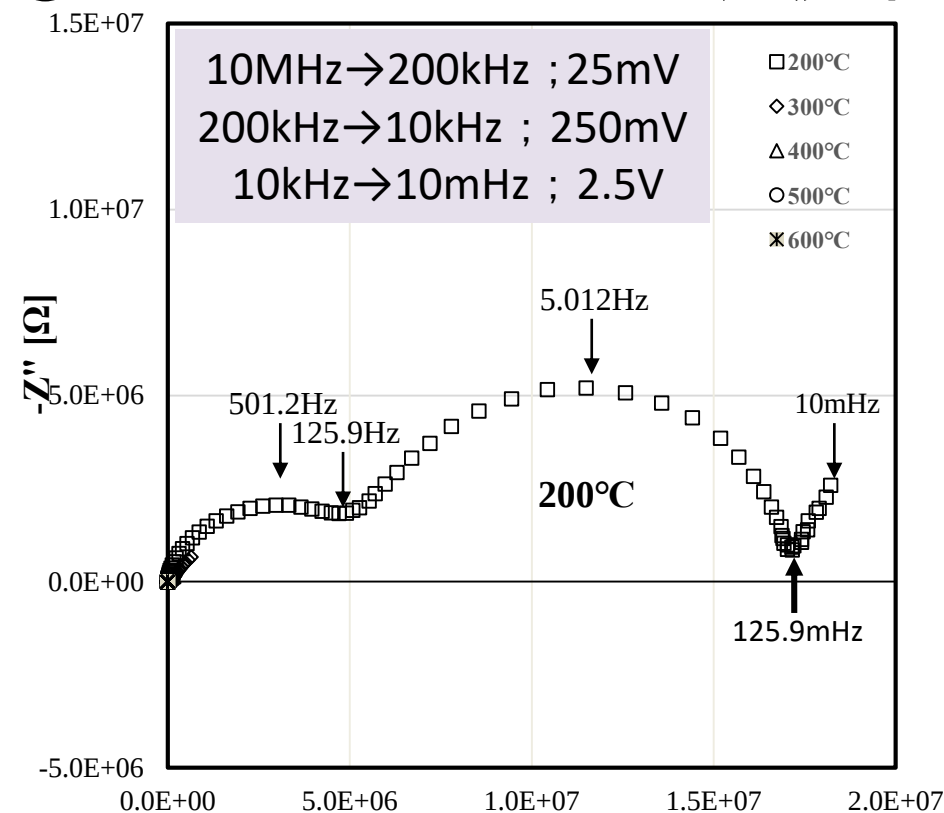
	公称値	実測値	フィッティング誤差[%]
R1	100Ω	99.03Ω	0.052469
C	68pF	68.1pF	0.031699
R2	6.8kΩ	6.806kΩ	0.026669

非常によく一致している！

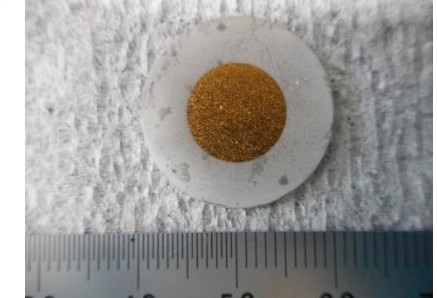
500℃超での高精度測定が可能な 交流インピーダンス測定システムの開発

3. 固体電解質実測例【YSZ(8mol%Y2O3); $\phi 20 \times 1\text{mm}^t$ 豊島製作所製】

①Solrtron 1260のみで測定《予稿集掲載データ》 ← 当初、高温タイプ測定治具ではopen-short-load補正不可だった.....。



《測定後の被測定物》



★600℃ではインピーダンス値が小さすぎる！

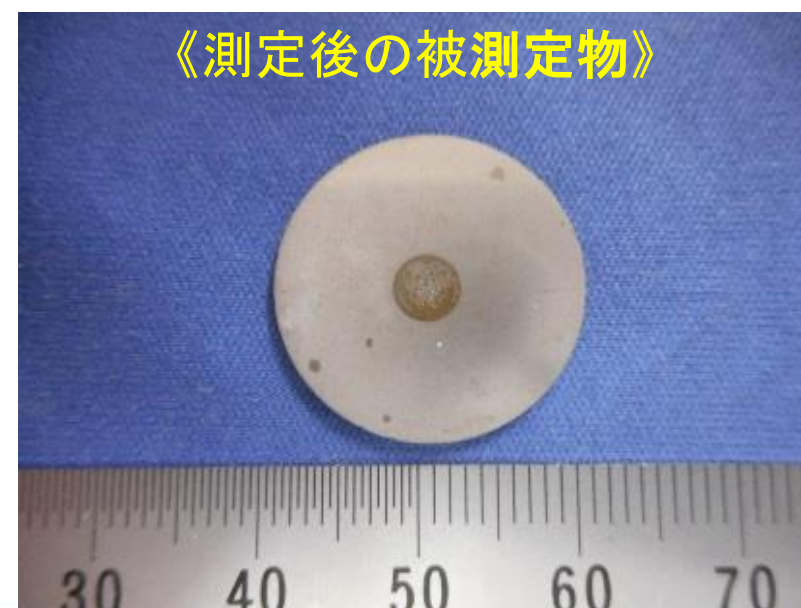
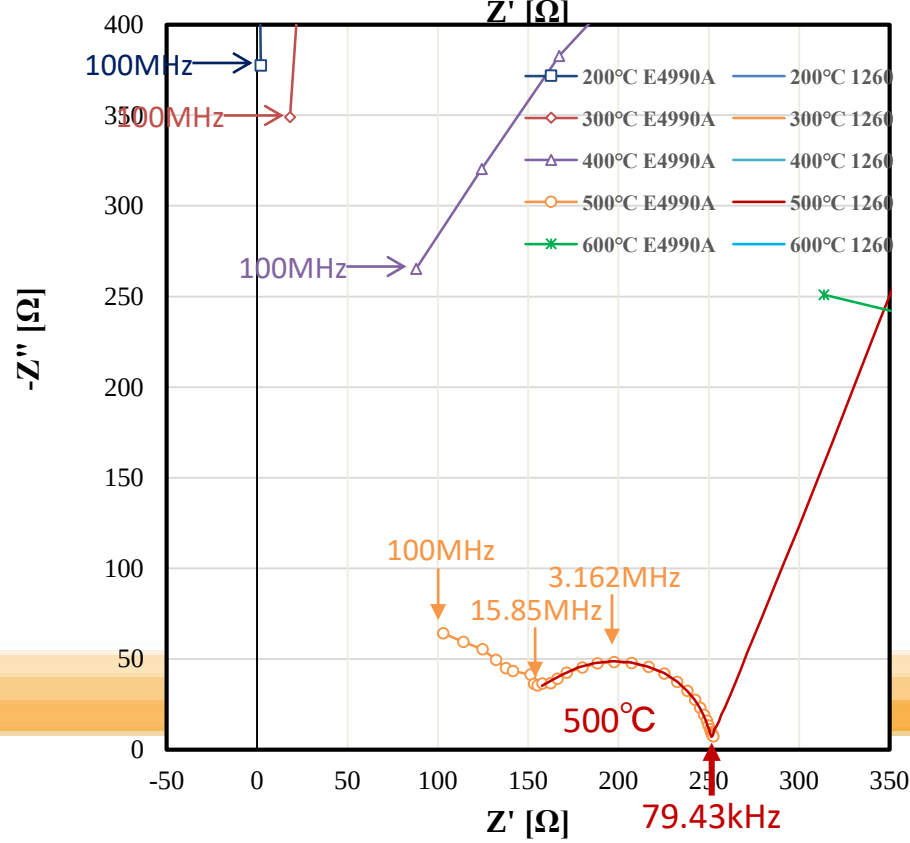
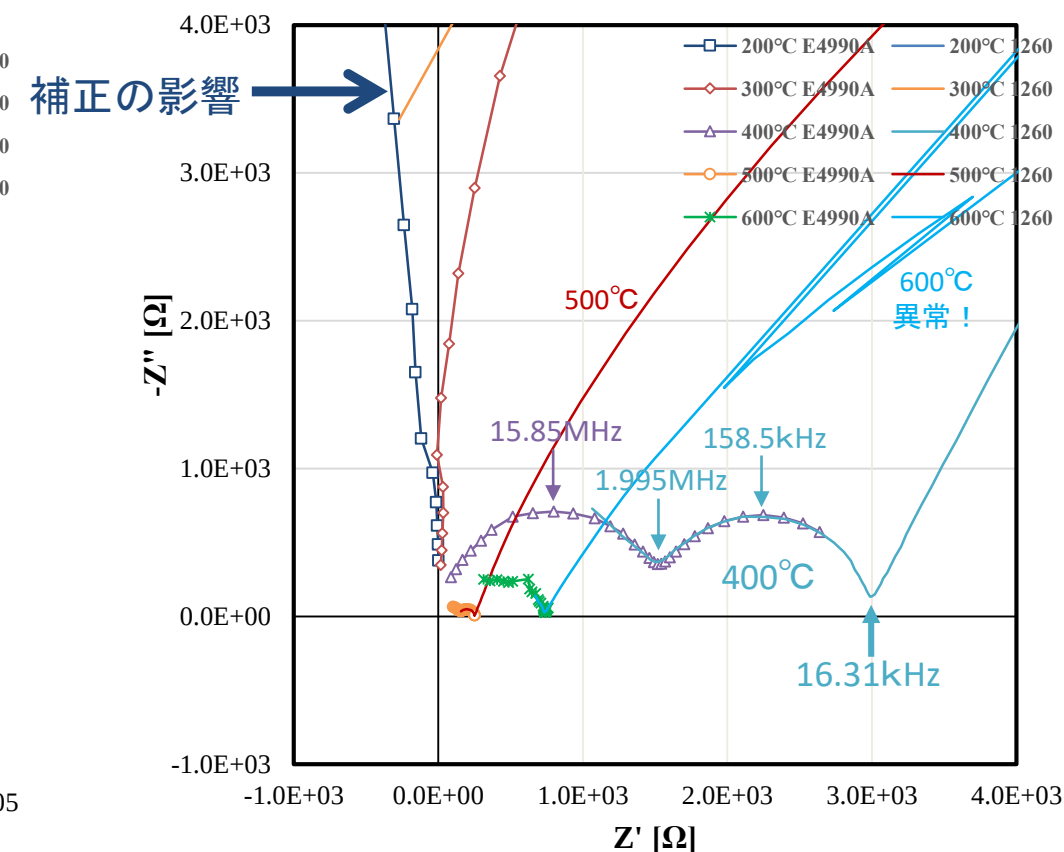
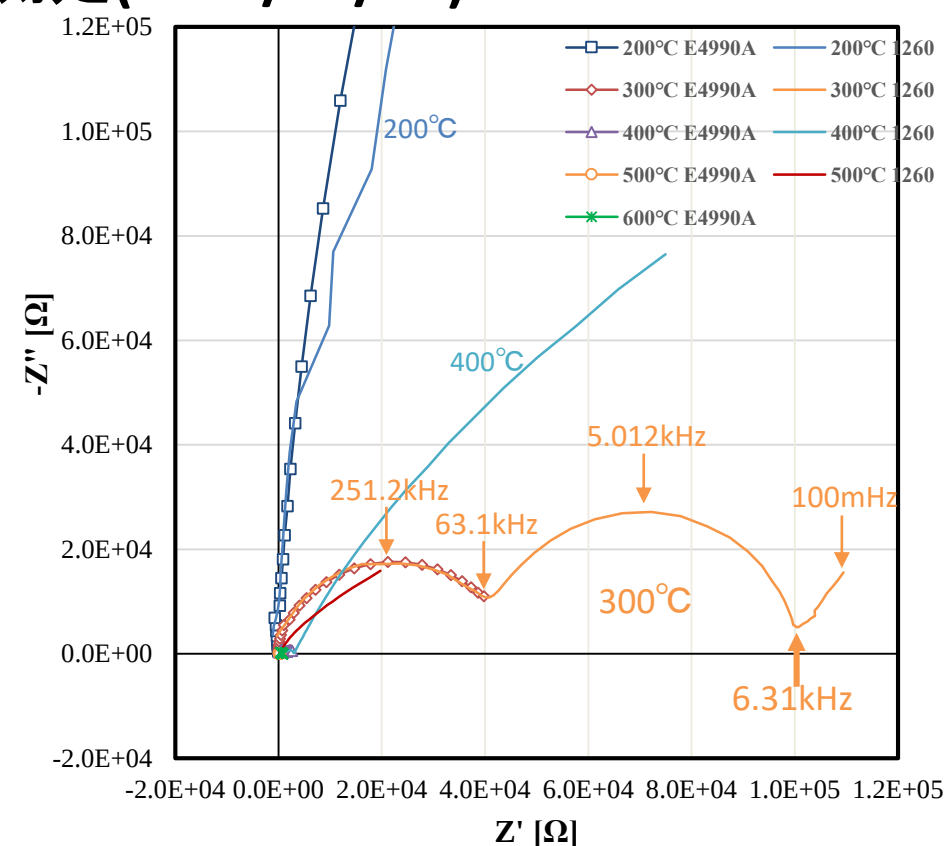
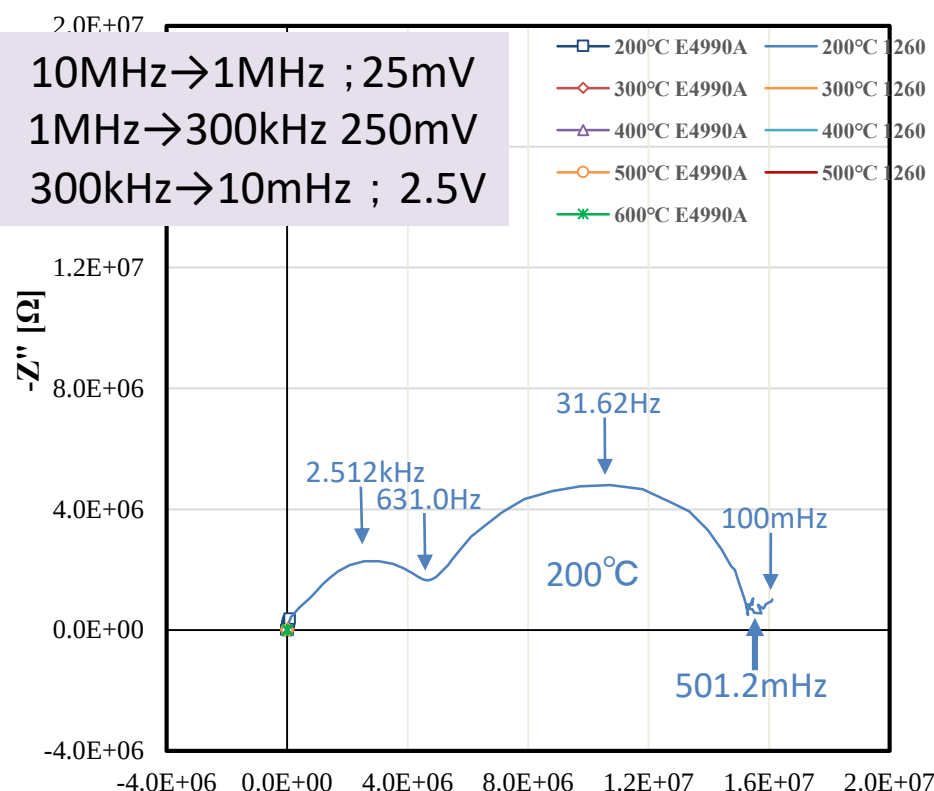


Au電極を小さくすべき！

500℃超での高精度測定が可能な 交流インピーダンス測定システムの開発

3. 固体電解質実測例【YSZ(8mol%Y₂O₃) ; φ20×1mm^t 豊島製作所製】

②KeysightE4490A＋Solrtron 1260で測定(2016/11/14)



※Au電極剥がれ！
↓
600℃のデータ異常の原因か???

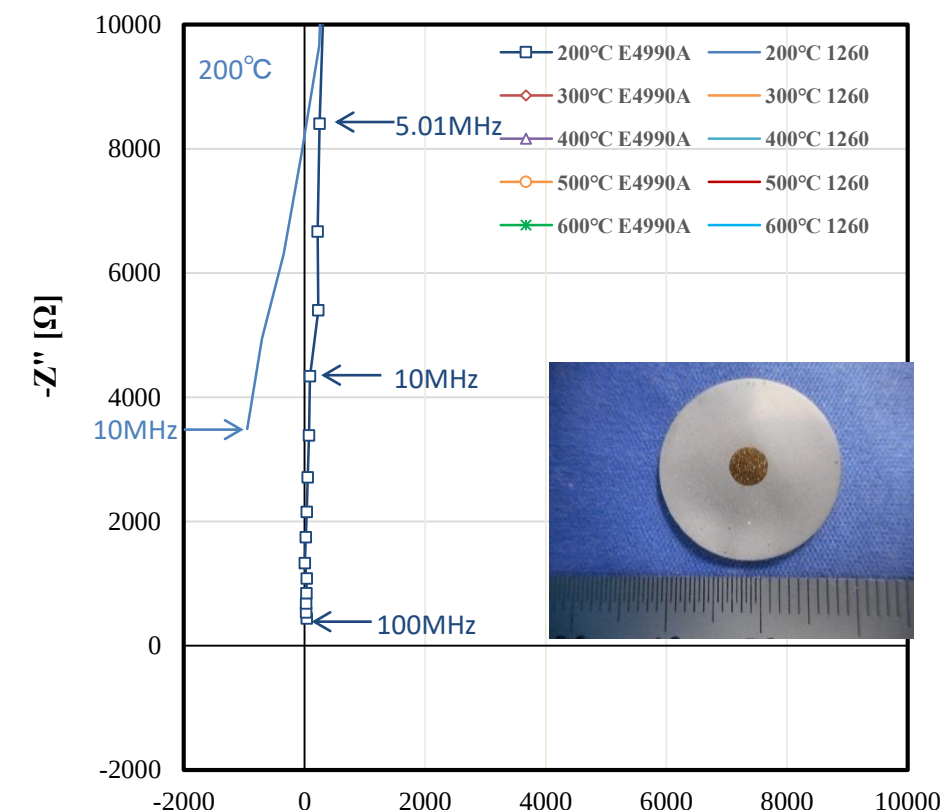
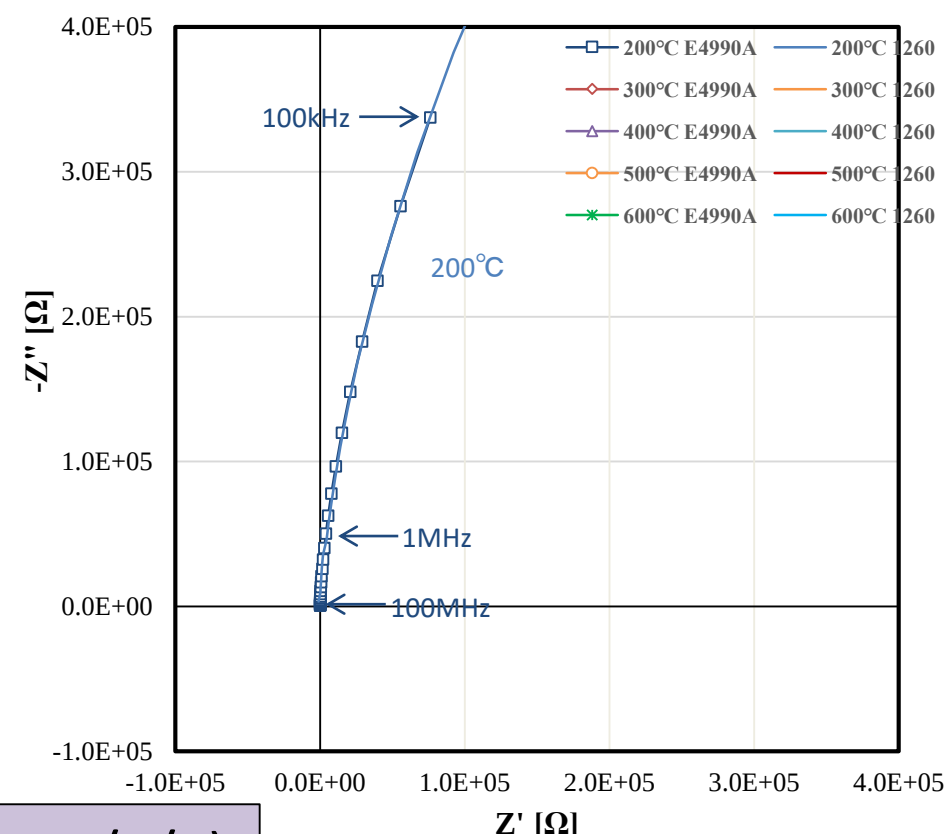
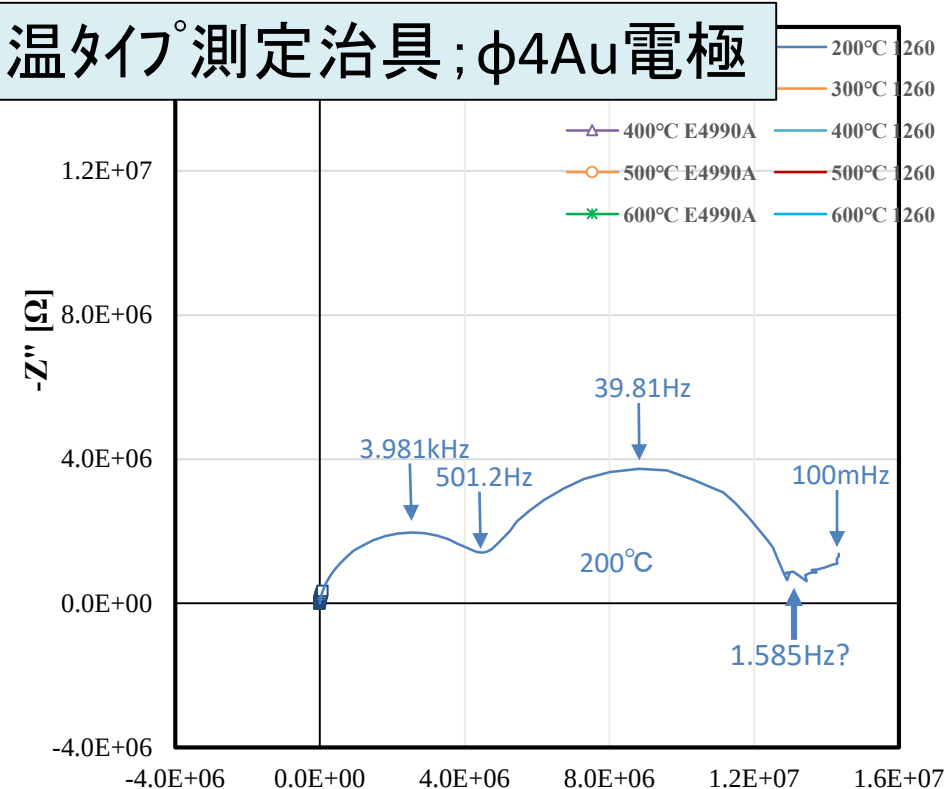
- ・600℃ではデータ異常が見られるが、測定は上々の結果を示している。
- ・open-short-load補正の完璧さの追求が必要！

500℃超での高精度測定が可能な 交流インピーダンス測定システムの開発

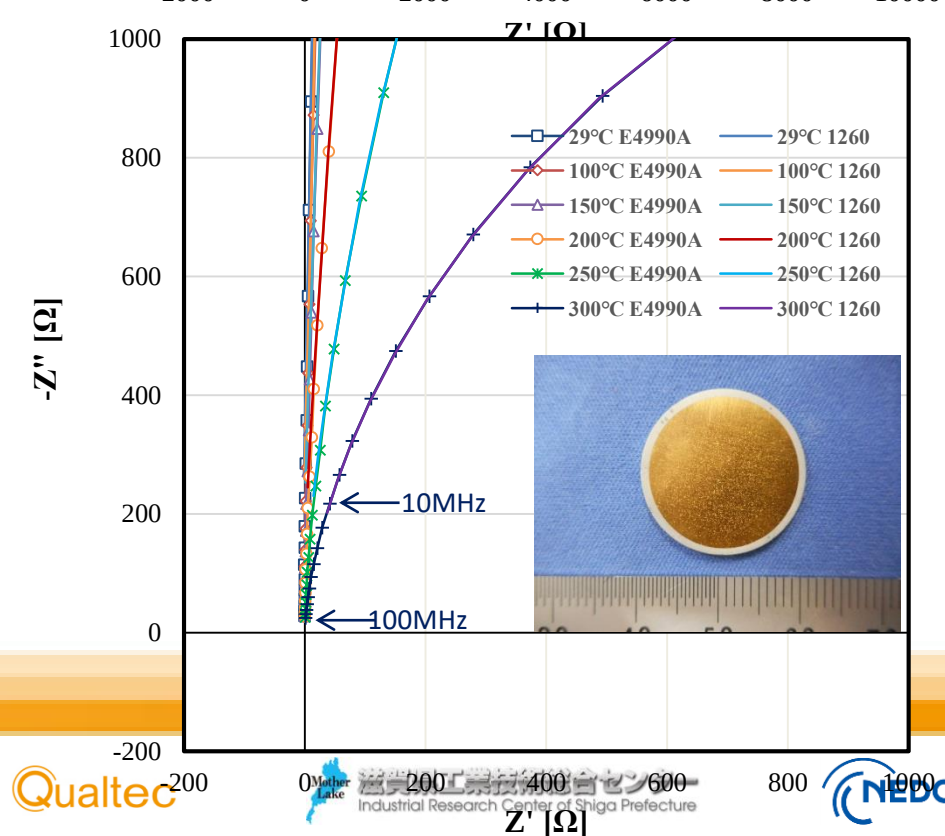
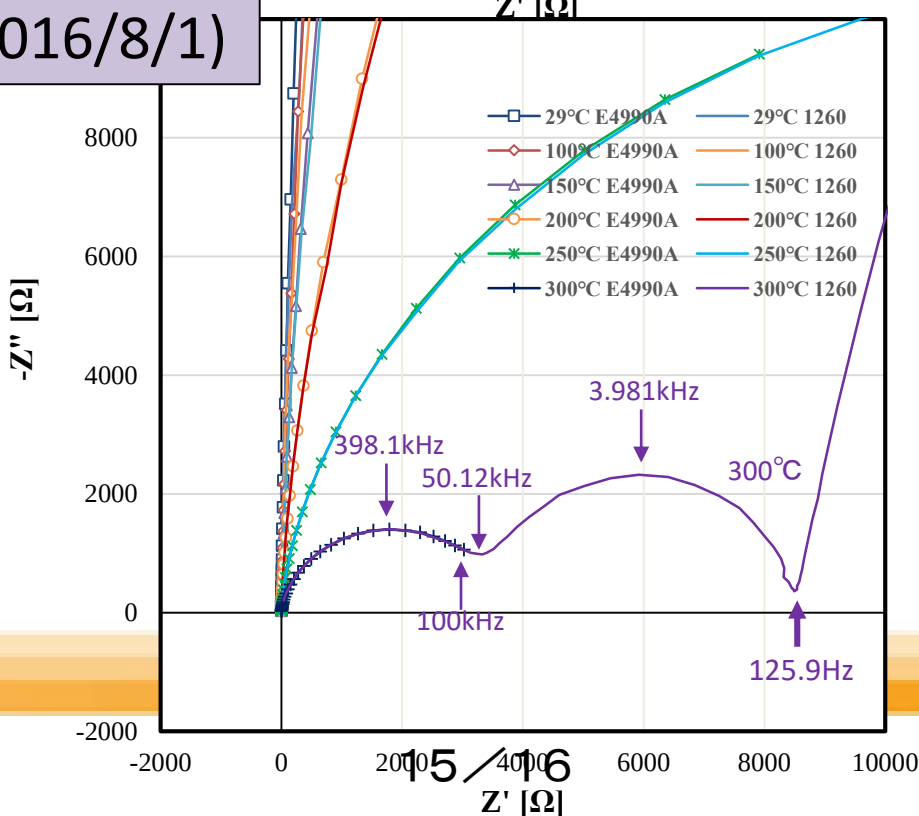
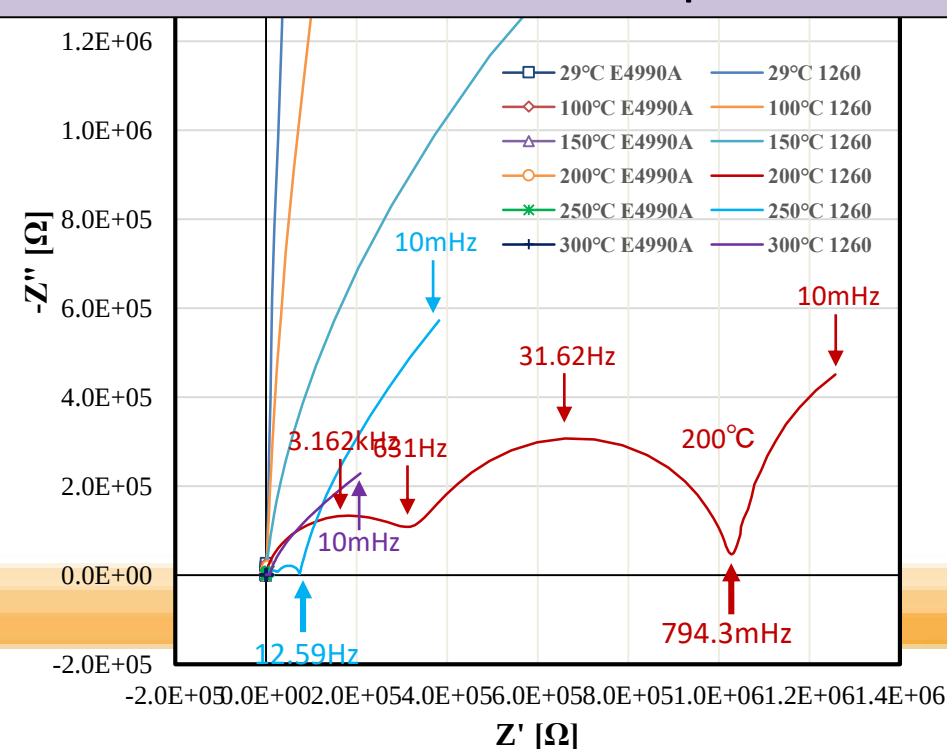
3. 固体電解質実測例【YSZ(8mol%Y₂O₃); φ20×1mm^t 豊島製作所製】

③open-short-load補正の完璧さに関して (2016/11/25)

高温タイプ測定治具; φ4Au電極



【参考】標準タイプ測定治具; φ18Au電極(2016/8/1)



500℃超での高精度測定が可能な 交流インピーダンス測定システムの開発

4. まとめ・今後の方針

- **600℃**まで加熱可能な専用の測定治具を新たに開発し、2台のインピーダンスアナライザ、切替装置、それらを一括制御できるインピーダンス測定システムを改良した。
測定治具は2種類 **標準タイプ**(**最高300℃**)、**高温タイプ**(**最高600℃**) →、試料により選択可能
- 上記の結果、測定周波数帯域は**10mHz～100MHz**で、測定温度範囲は**-50℃～600℃**である。
- 制御ソフトウェアの改良により**よりユーザーに優しい**測定システムとなった。
- YSZで600℃での高精度のインピーダンス測定が実施できそうである。
- 高温タイプ測定治具はopen-short-load補正の完璧さに課題もあり、設計変更も含めてさらなる改良が必要である。
- 全測定システム定ができるシステムの実用化を目指し、さらなる改良に取り組む。

謝辞

被測定物のYSZをご提供いただきました株式会社豊島製作所に御礼申し上げます。

本件は、平成26年度および平成27年度新エネルギー・ベンチャー技術革新事業(NEDO)より委託・助成を受けて実施したものです。関係各位に感謝いたします。