

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

(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

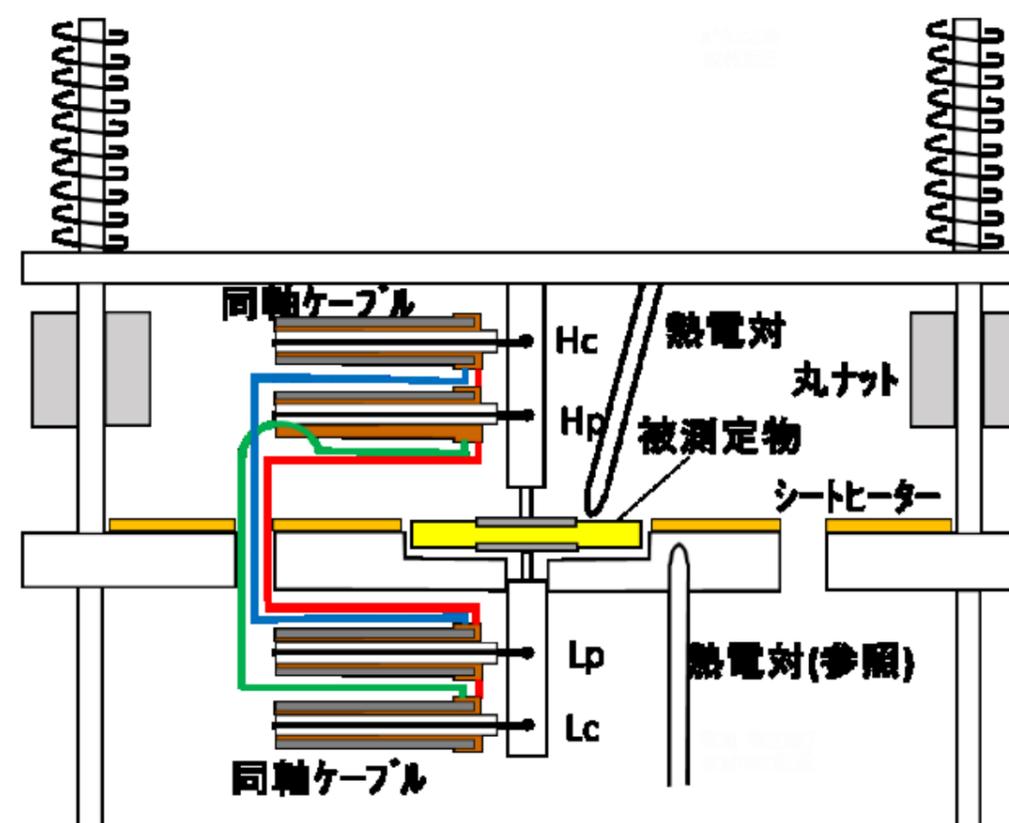
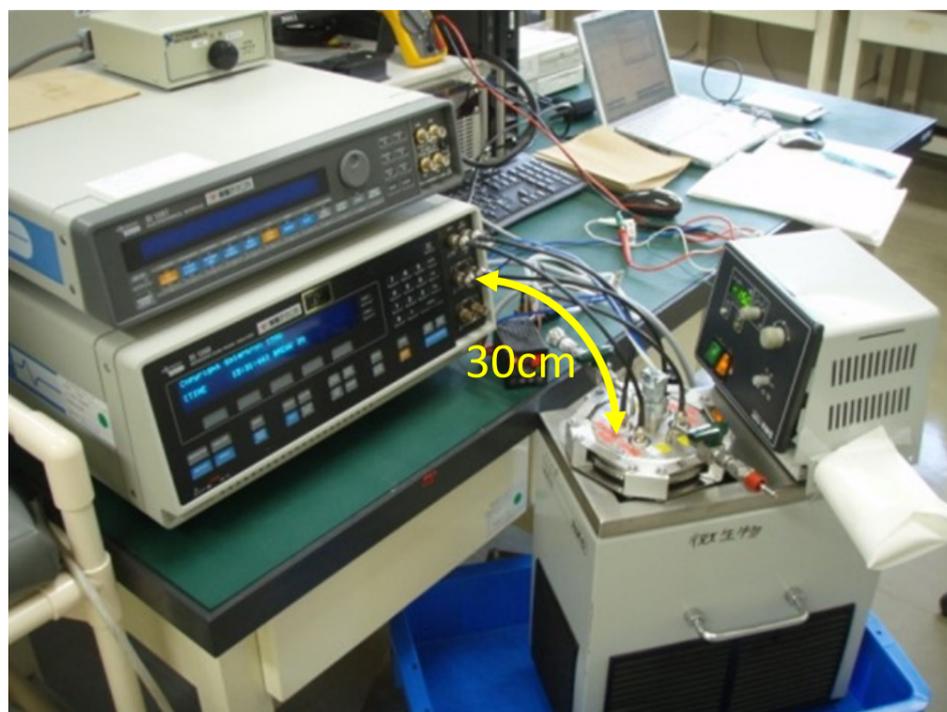
1. 背景
 2. 測定システムの開発
(測定時の様子をビデオで紹介)
 3. 固体電解質の実測例
 4. まとめ・今後の方針
- 謝辞

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

1. 背景

インピーダンスアナライザSolartron 1260と組み合わせて高精度で測定可能な測定治具の開発を行ってきた。その結果、下記が明らかとなった。

- インピーダンスアナライザ・測定治具間の同軸ケーブル長は短いほど良い。→ 実用上30cmは欲しい。
- 測定治具内のシールド配線が高周波特性に影響する。→ 被測定物を取り囲む必要あり



被測定物の周りに60° 間隔で開けた孔に3種類のシールド線を6本通す。

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

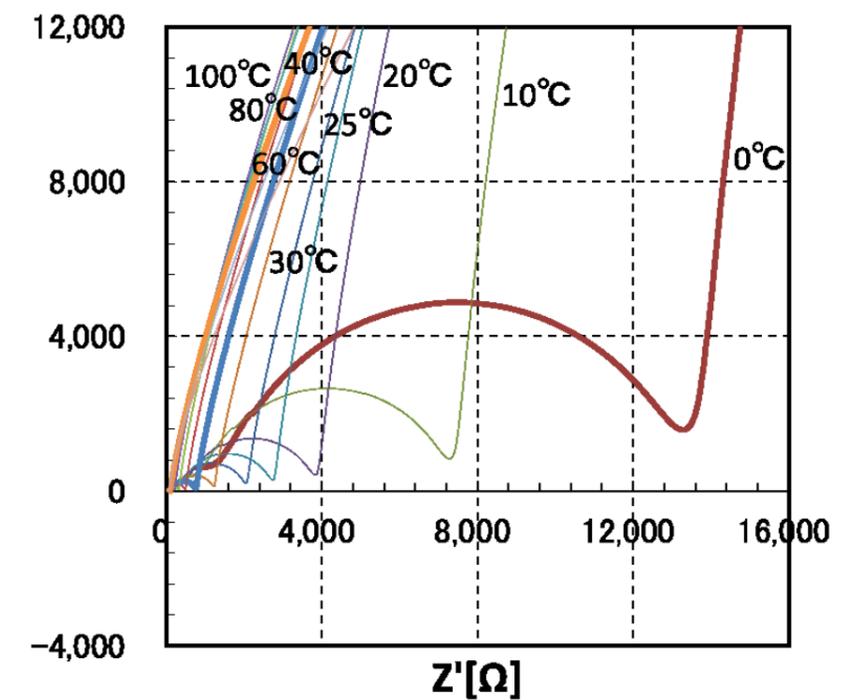
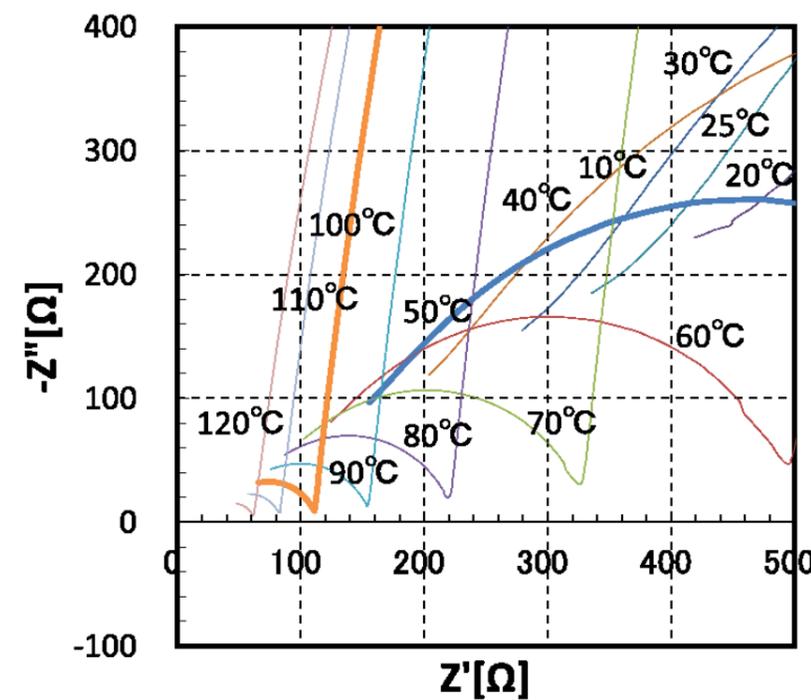
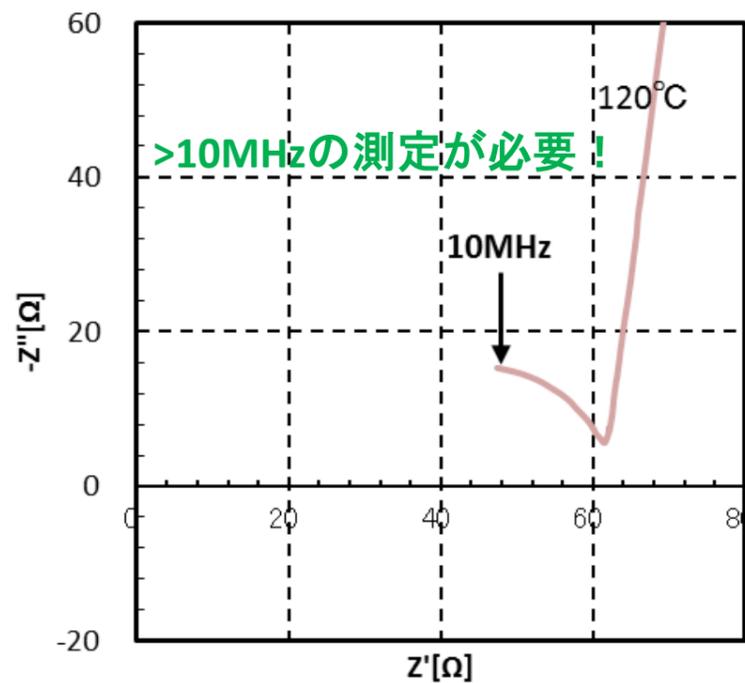
《測定治具2号機》

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

1MHz	1Ω~10kΩ
10MHz	20Ω~1kΩ
- 測定温度範囲は、**-40℃~120℃**。 ← シールド線を半田付け



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



最高測定周波数100MHz、最高測定温度300℃*を新たな目標に設定した。

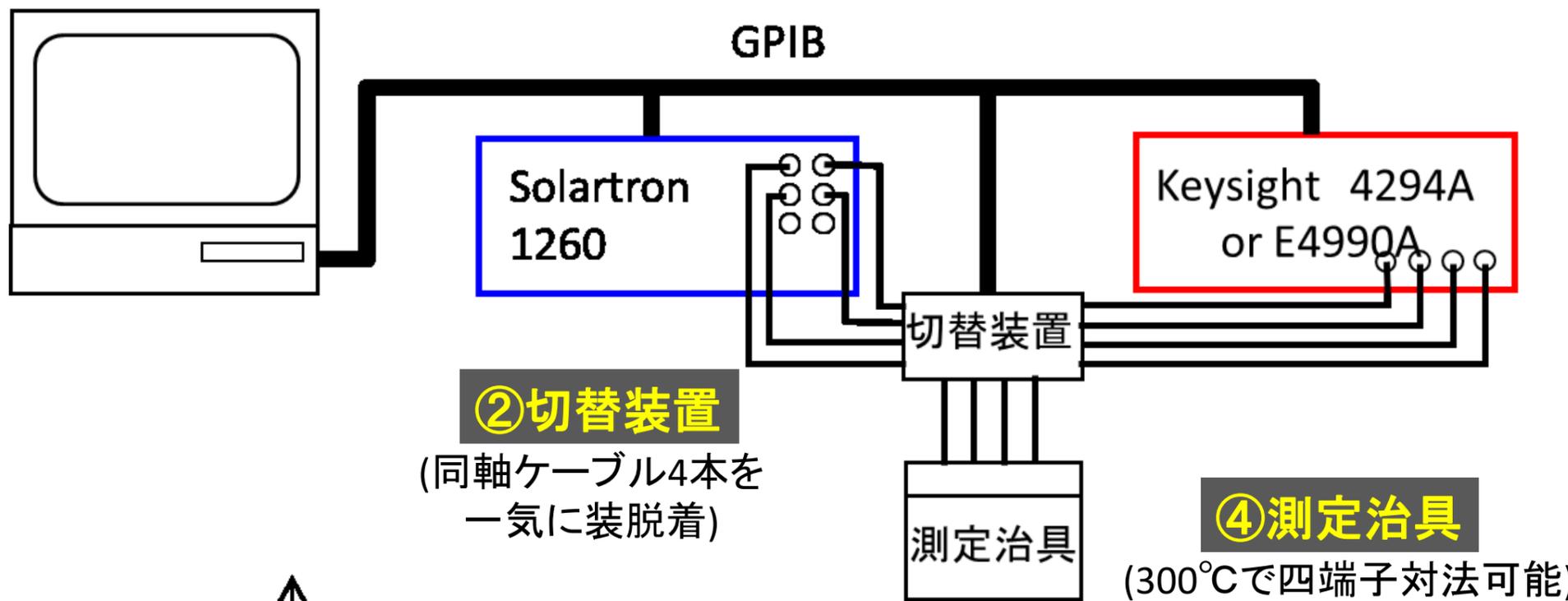
*; 硫化物系固体電解質の使用最高温度であり、かつ絶縁材としてポリイミドが使用できる最高温度である。

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. 測定システムの開発

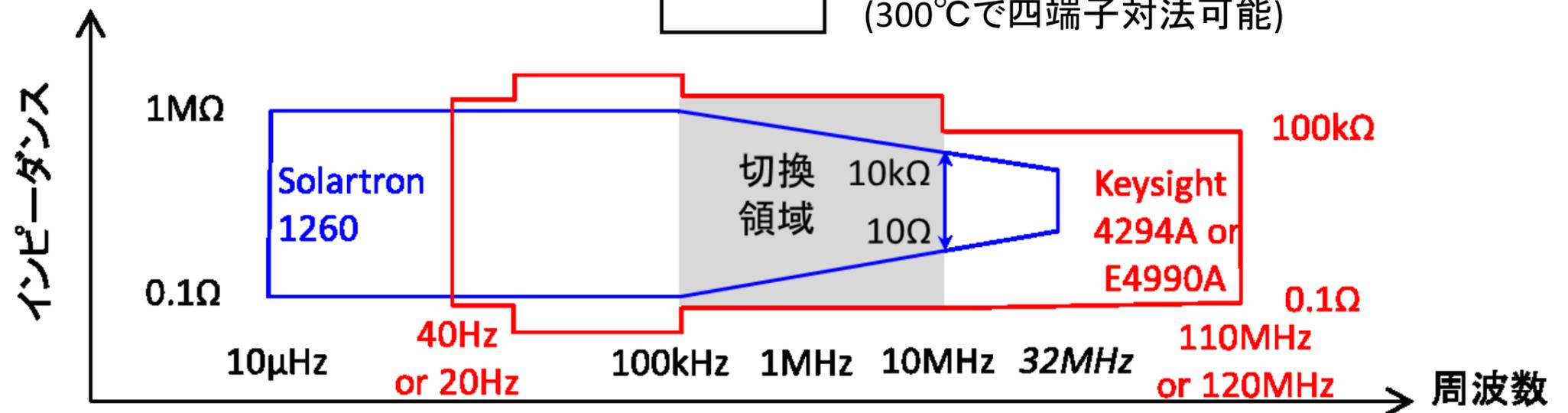
③一括制御ソフトウェア
(2台のインピーダンスアナライザ
と切替装置を一括制御)

①2台のインピーダンスアナライザ
(10mHz~100MHzを測定可能)



②切替装置
(同軸ケーブル4本を
一気に装脱着)

④測定治具
(300°Cで四端子対法可能)



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. 測定システムの開発

① 2台のインピーダンスアナライザ

《必要要件》 10mHz～100MHzで測定可能

低周波数帯域 ; Solartron 1260 (事実上の標準機)

高周波数帯域 ; Solartron 1260に準ずる機能

- (i) 最高測定周波数 100MHz以上
- (ii) 四端子対法が適応可能
- (ii) 高→低周波数への掃引可能
- (iii) 測定点毎の平均化が可能
- (iv) 多くのユーザー など



	Solartron 1260	Keusight 4294A (Keysight E4990A)
測定方式	周波数応答解析法	自動平衡ブリッジ法
周波数帯域	10μHz～32MHz	40～110MHz (20～120MHz)
四端子対法	可 (O,I,H,L)	可 (Hc,Lc,Hp, Lp)
高→低周波数掃引	可	可
測定点毎の平均化	Auto Integration ; 3回 時間	回数
校正・補正	なし	ケーブル長校正 open-short-load補正
国内販売台数	>500	>1000 (?)

Solartron 1260 + Keysight Technologies 4294A or E4990A*

(10μHz～32MHz)

(40Hz～110MHz or 20Hz～120MHz*)

*2014年モデルチェンジした機種で、フルオプション時で上記の周波数帯域

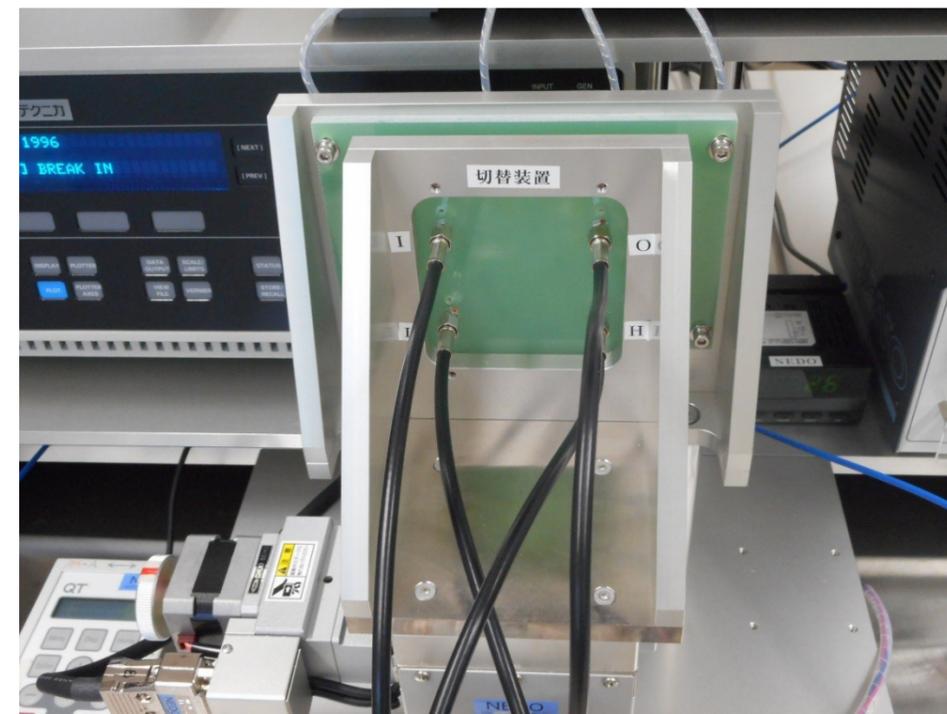
固体電解質に適した交流インピーダンス測定治具 および測定システムの開発

2. 測定システムの開発

②切替装置

《必要要件》 4本の同軸ケーブルを一気に装脱着可能

- (i) コネクタ・アダプタはプッシュオンタイプ
- (ii) フローティング式アダプタ ← 装着時の位置ずれ緩和
- (ii) コネクタ・アダプタを1枚の板に取り付け(計4組・8組)
- (iii) パソコン制御可能 など



③一括制御ソフトウェア

《必要要件》 2台のインピーダンスアナライザと
切替装置を一括制御

- (i) Windows7および8.1対応
- (ii) LabVIEW® 2014で作成
- (ii) 測定データはZview®形式で2ファイル など

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

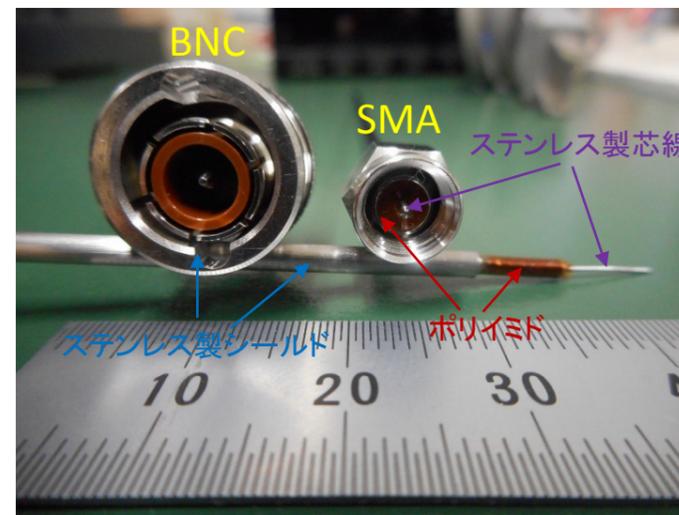
2. 測定システムの開発

④測定治具3号機

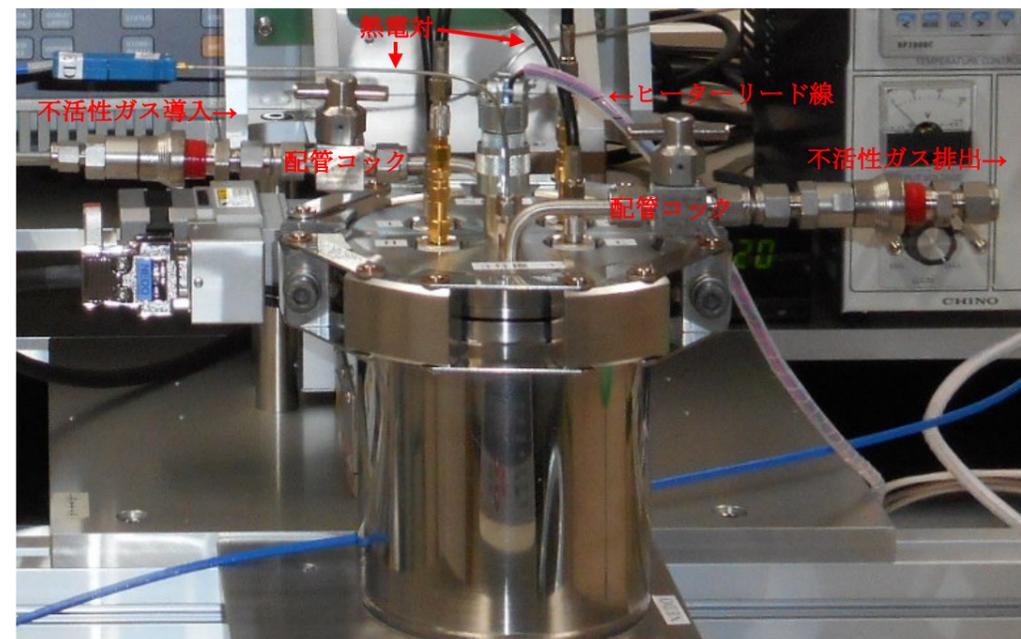
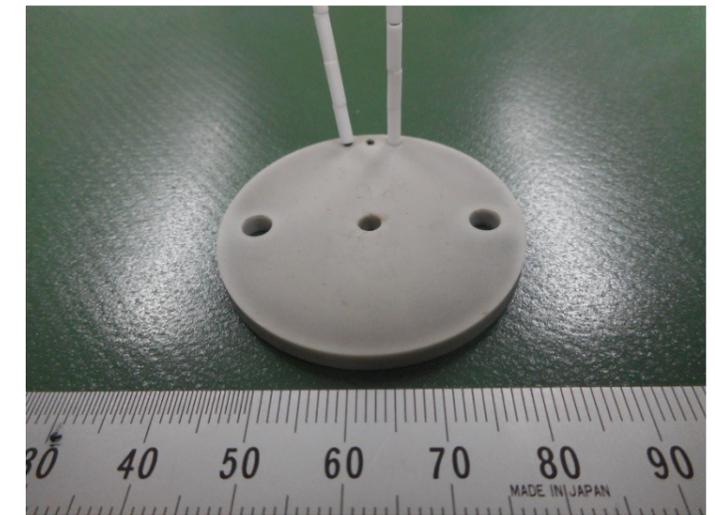
《必要要件》 300°Cで四端子対法が可能

- (i) グローブボックスに持ち込み可能な大きさ
- (ii) セラミックヒーター内蔵
- (ii) 測定治具内は300°C耐熱
 - 耐熱同軸ケーブル、カルレッツ® Oリング、耐熱クランプ、耐熱同軸フィードスルー他
- (iii) 被測定物；最大φ20mm×5mm^t
- (iv) 不活性ガス、真空雰囲気 など

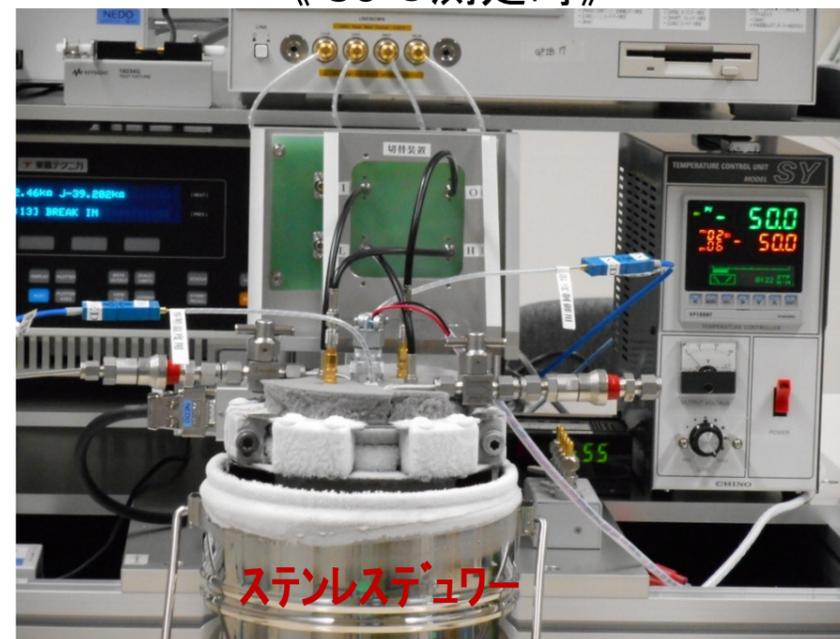
耐熱同軸ケーブルアセンブリ



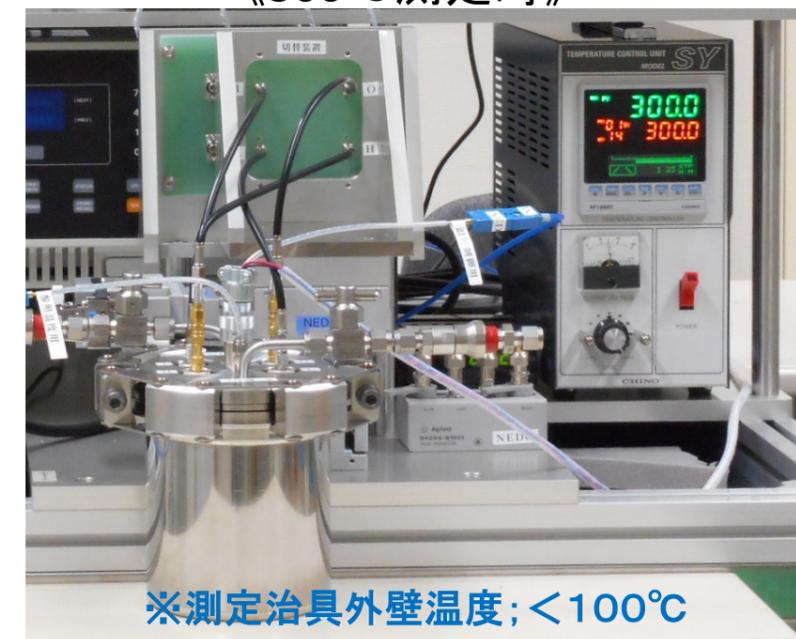
セラミックヒーター



《-50°C測定時》



《300°C測定時》



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. 測定システムの開発 【測定システム全景(専用架台上)】

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！

《注》 これ以降に提示する測定データは特に提示のない限り、Type I で測定した。

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

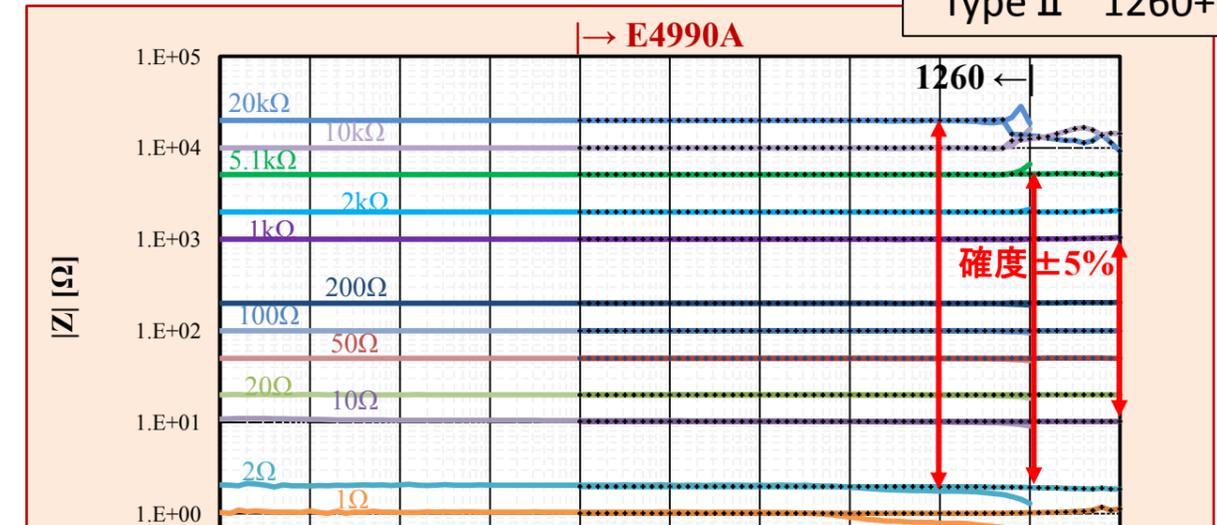
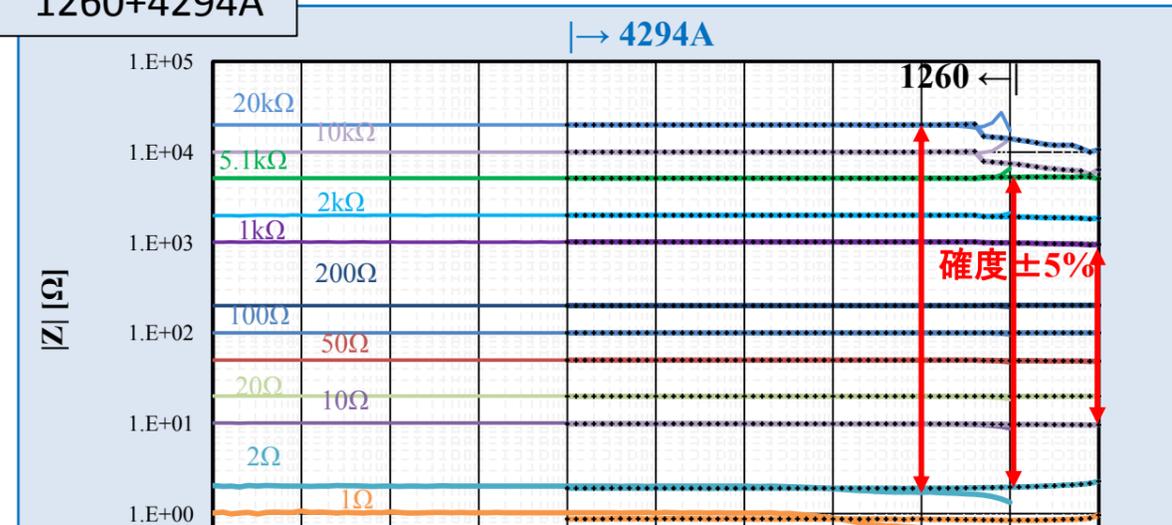
2. 測定システムの開発

【測定システムの基本性能 (Bode線図)】

Tyco Electronics製チップ抵抗 (1608サイズ)

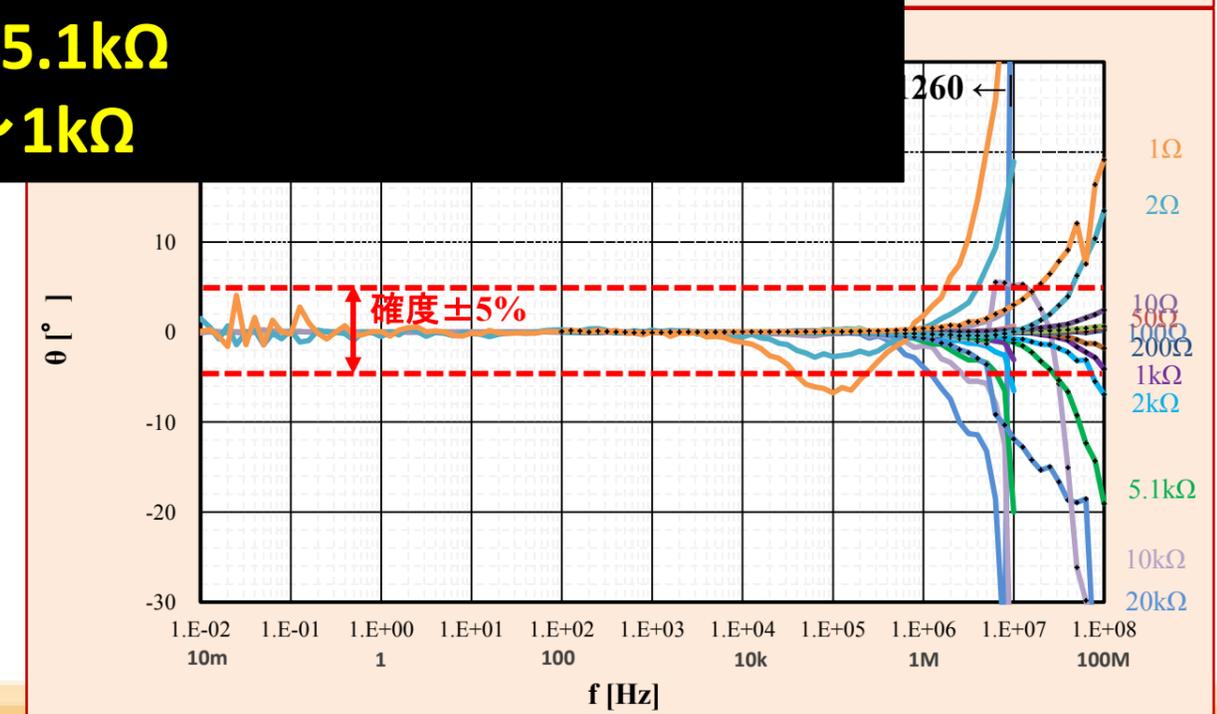
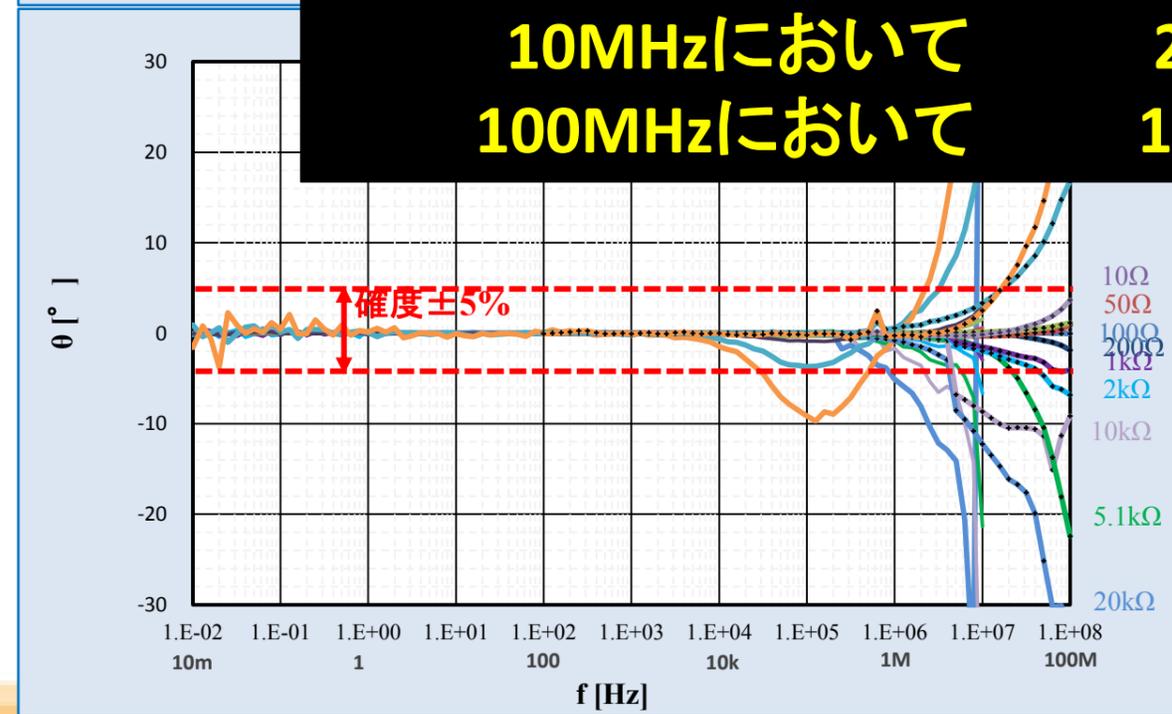
Type I 1260+4294A

Type II 1260+E4990A



★両システムとも確度±5%での測定可能範囲は、下記の通り。

1MHzにおいて	2Ω～20kΩ
10MHzにおいて	2Ω～5.1kΩ
100MHzにおいて	10Ω～1kΩ



《注》 50Ωと100ΩはKeysight供給品で、
1Ωと2Ωは10Ωを並列に半田付けした。

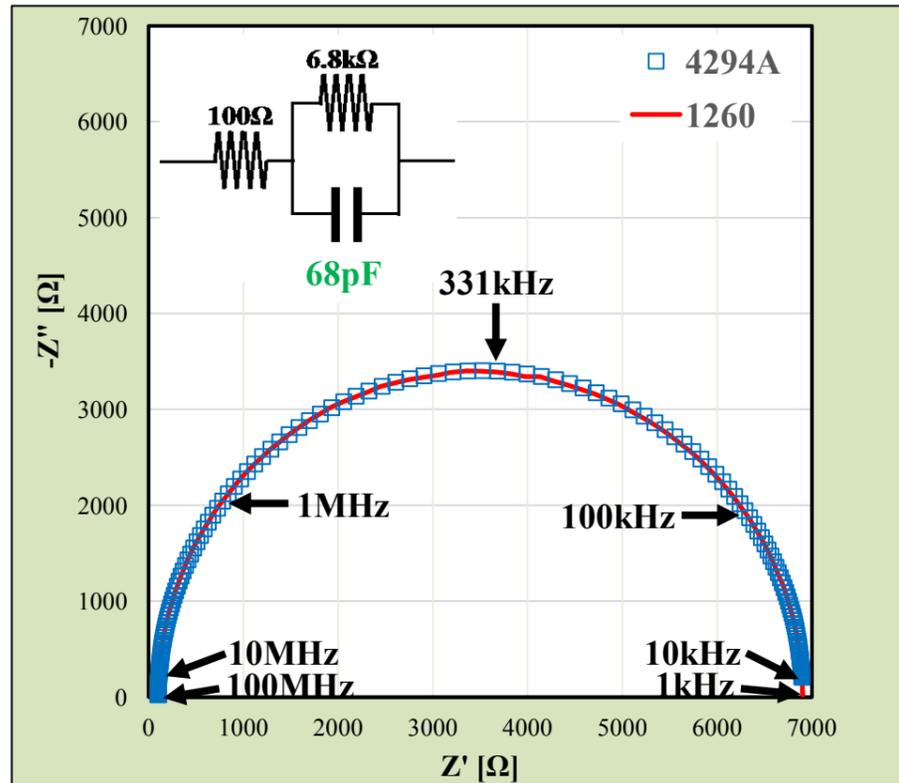
固体電解質に適した交流インピーダンス測定治具 および測定システムの開発

2. 測定システムの開発

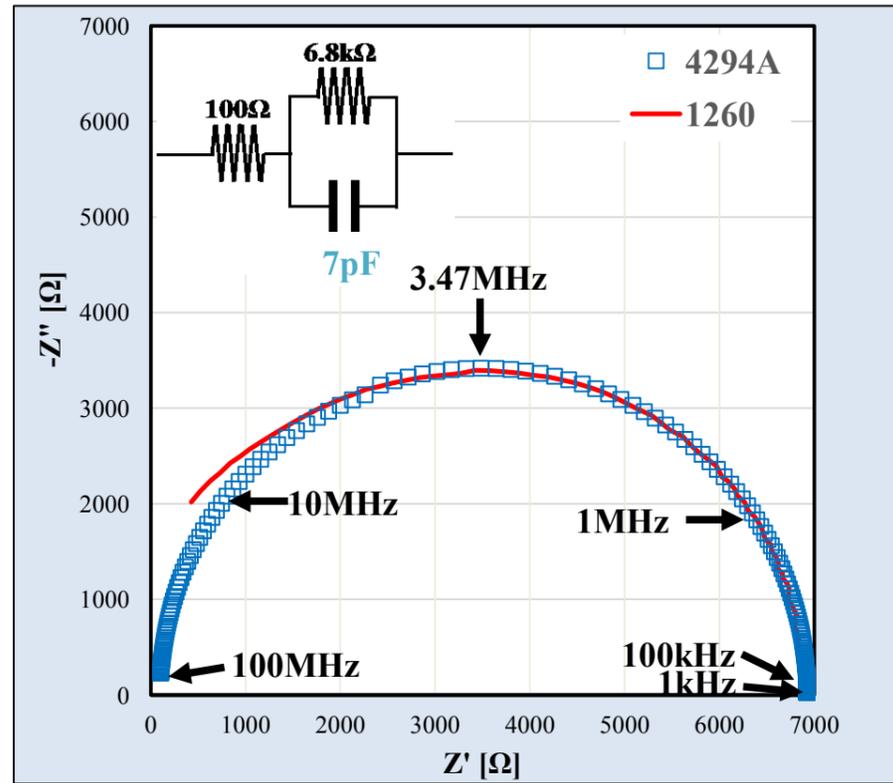
【標準RC回路 (Nyquist線図)】

Type I (30mV, 50 steps/decade, 100MHz→1kHz)

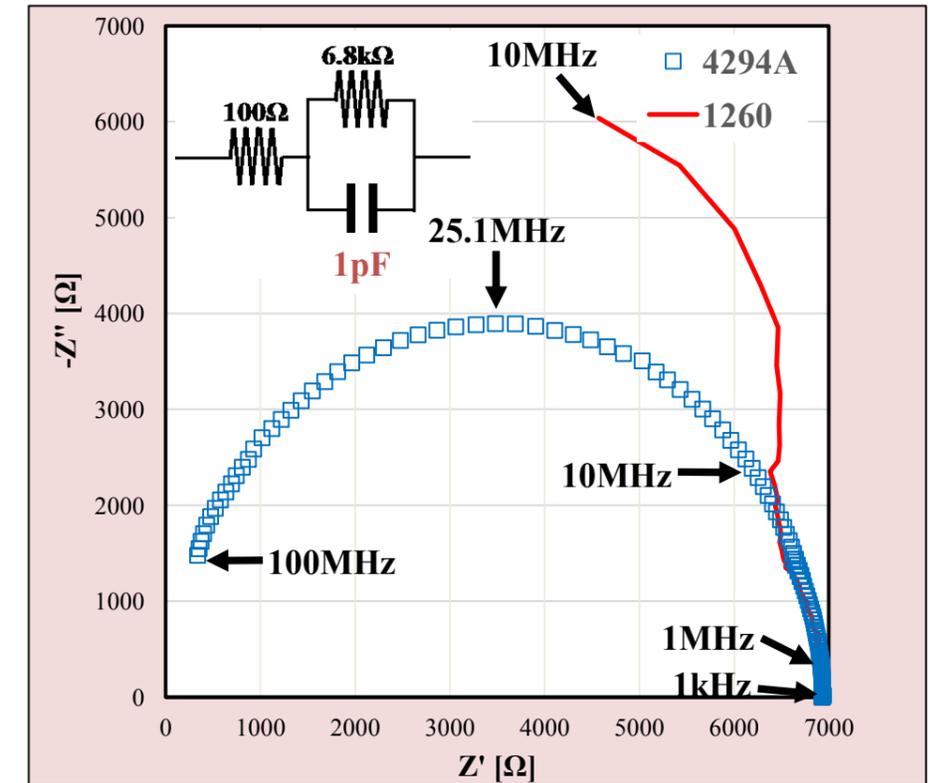
① 100Ω-(6.8kΩ, 68pF)



② 100Ω-(6.8kΩ, 7pF)



③ 100Ω-(6.8kΩ, 1pF)



《Zview®によるフィッティング》 (注) %表記はエラーで、赤字は正しく測定できている。

	4294A		1260	
R1 [Ω]	99.65	0.0180%	94.79	0.3570%
R2 [Ω]	6803	0.0120%	6802	0.0430%
C [F]	7.01E-11	0.0110%	7.07E-11	0.0570%

	4294A		1260	
R1 [Ω]	96.64	0.2926%	-77.3	9.2955%
R2 [Ω]	6827	0.0349%	6965	0.1108%
C [F]	6.88E-12	0.0110%	6.87E-12	0.2708%

	4294A		1260	
R1 [Ω]	-134.7	10.5880%	-14639	11.4890%
R2 [Ω]	7115	0.2486%	21519	7.7982%
C [F]	9.13E-13	0.6028%	1.58E-13	15.7200%

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. 測定システムの開発 【測定時の様子 標準RC回路① 100Ω-(6.8kΩ, 68pF) Type I (30mV, 50 steps/decade, 100MHz→1kHz)

2分版紹介ビデオ

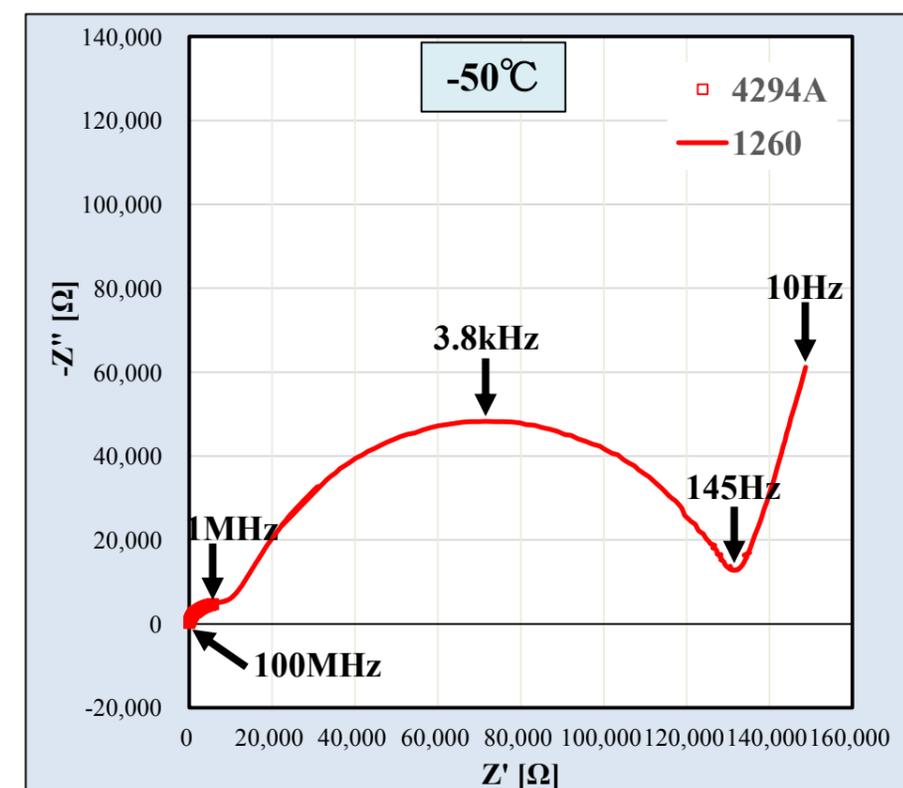
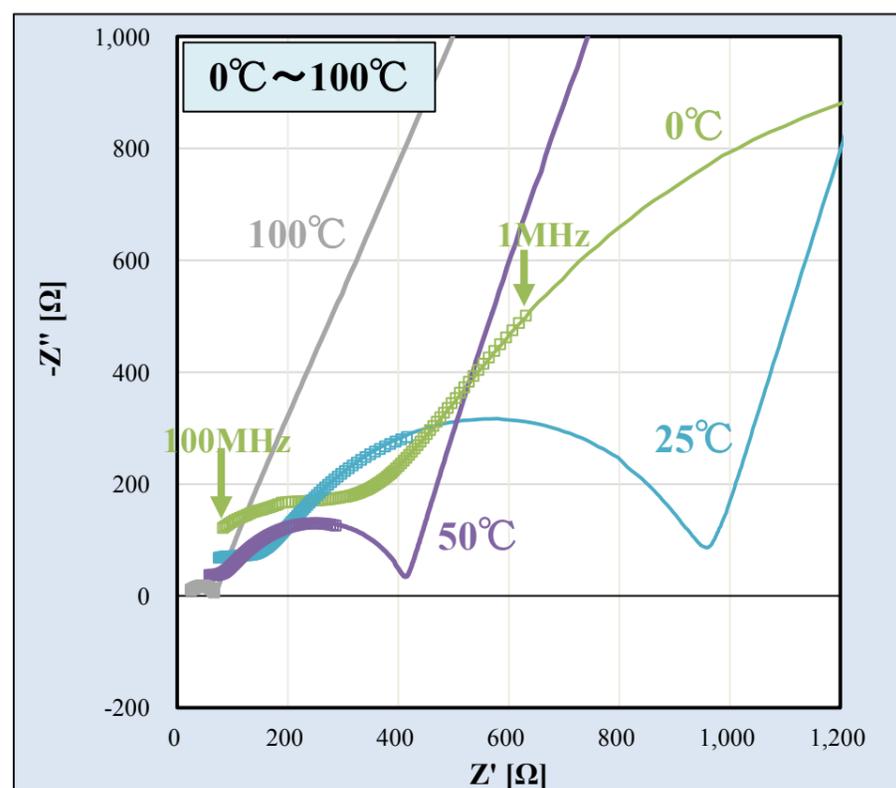
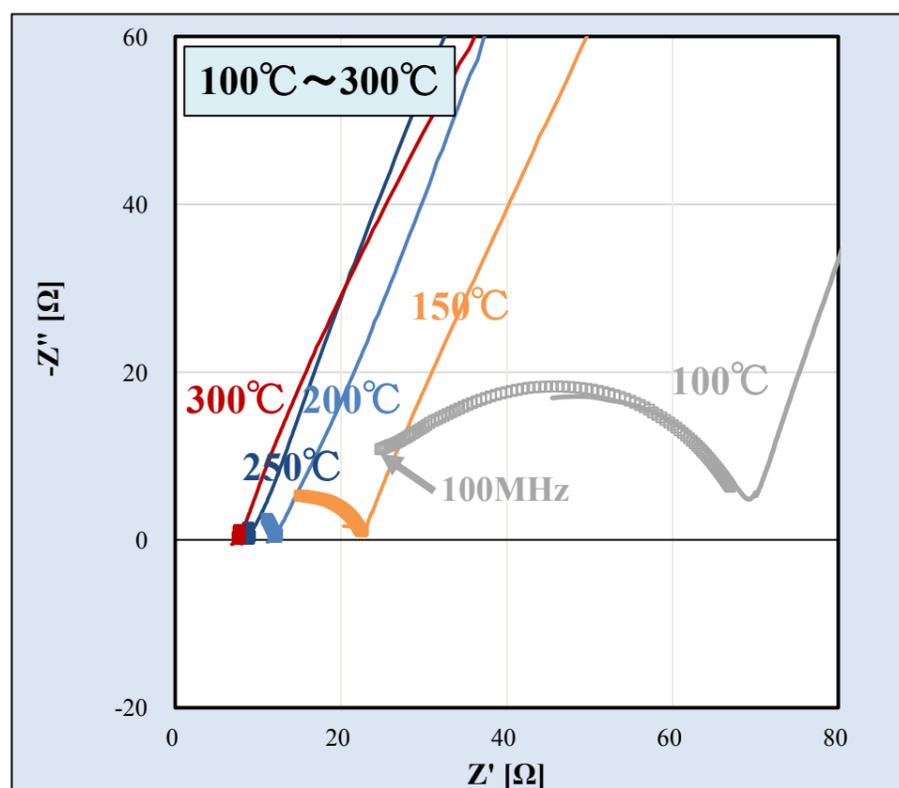
固体電解質に適した交流インピーダンス測定治具 および測定システムの開発

3. 固体電解質の実測例

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

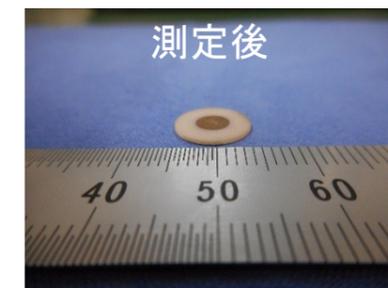
測定後に割れたため
写真撮影せず。

Type I 10mV (-50°Cのみ50mV), 50 steps/decade, 4294A;100MHz→1MHz, 1260;10MHz→10Hz)



- 大きな半楕円弧と小さな半楕円弧で構成される。← 単相でないことが原因か？
- 150°C以上で小さな半楕円弧が見えなくなっている。
- 200°C以上では100MHz付近のインピーダンスが小さすぎて、正しく測定できていない。
→ 大きなキャパシタンス成分を有する**“厚くかつ大口径の被測定物”**が必要！

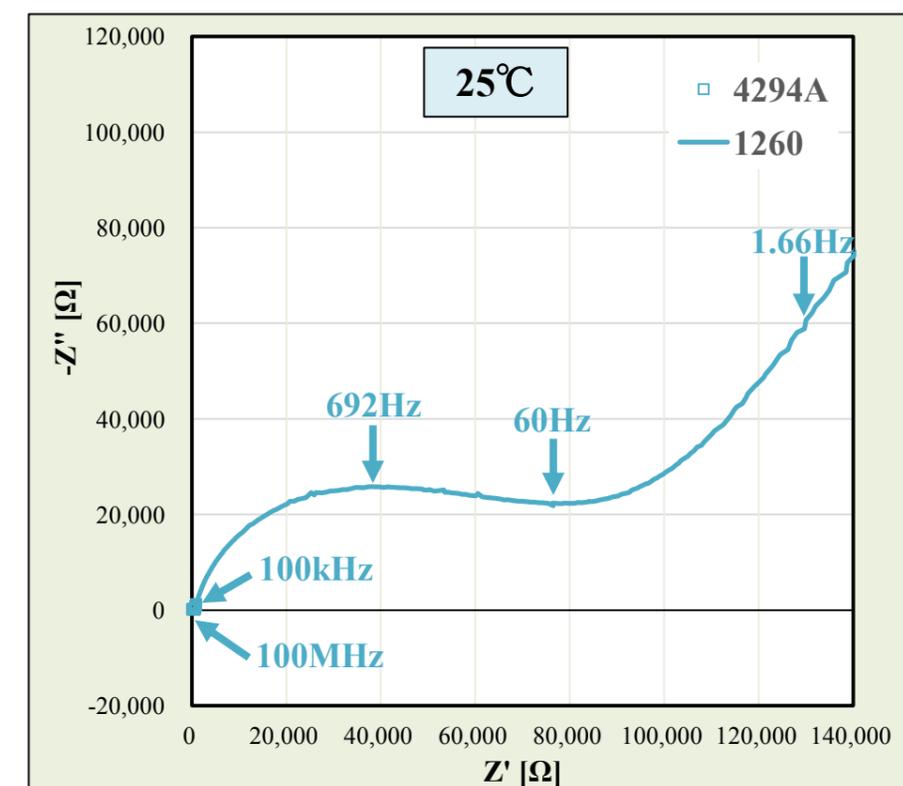
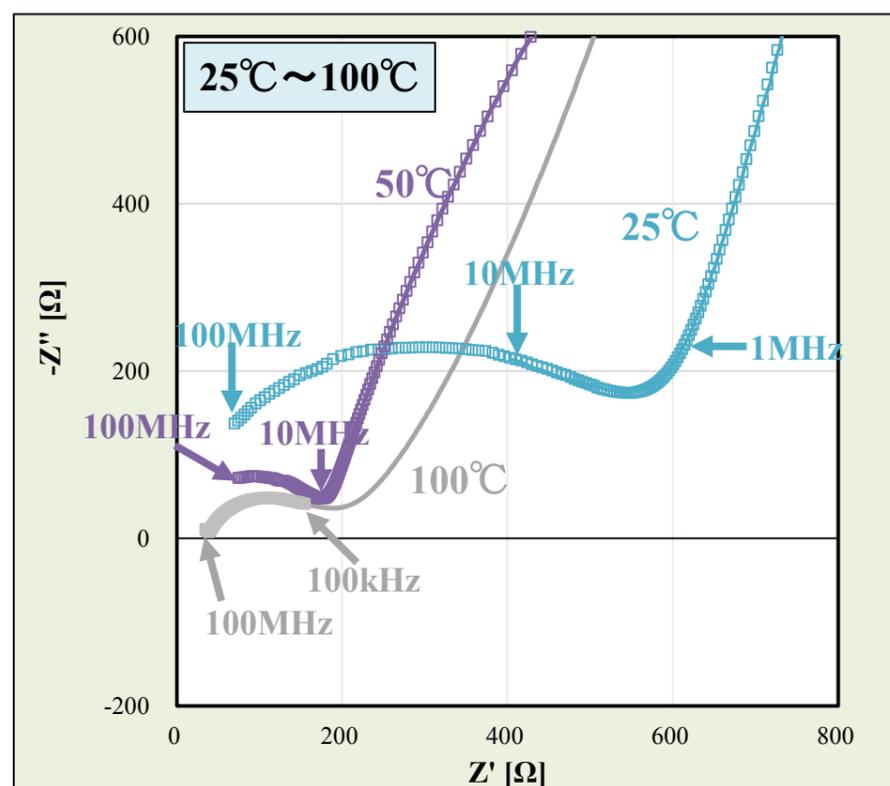
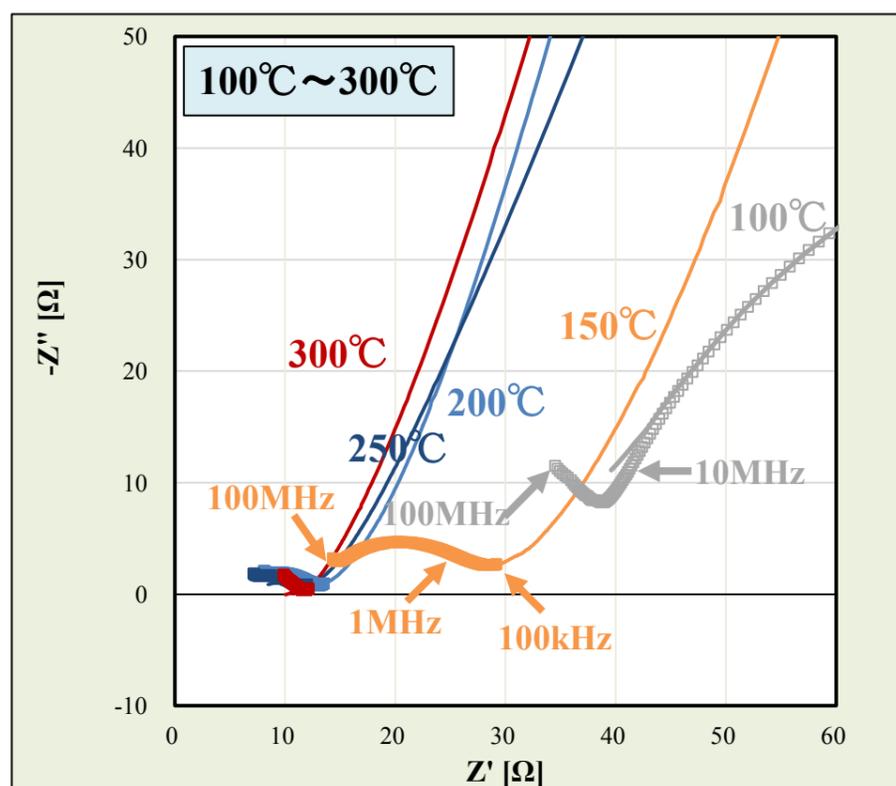
固体電解質に適した交流インピーダンス測定治具 および測定システムの開発



3. 固体電解質の実測例

3. 2. LLZ[®](豊島製作所製) $\phi 10\text{mm} \times 0.5\text{mm}^t$ $\phi 4\text{mm Au/Cr}$ 電極

Type I 10mV, 50 steps/decade, 4294A; 100MHz \rightarrow 100kHz, 1260; 10MHz \rightarrow 0.1Hz, 25 $^{\circ}\text{C}$ ~300 $^{\circ}\text{C}$



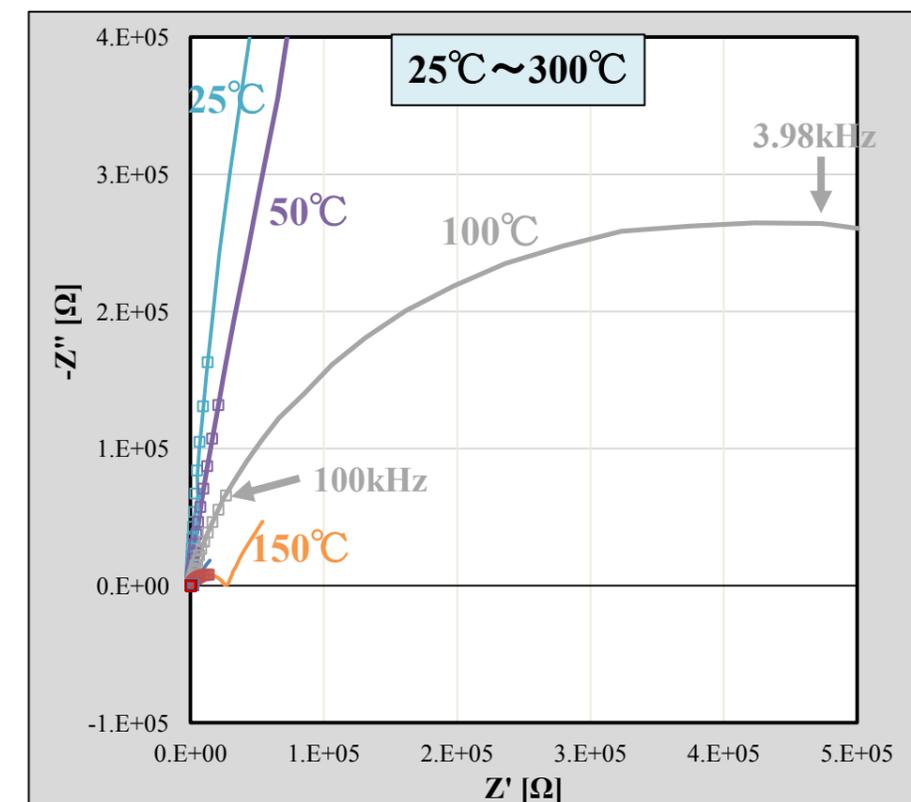
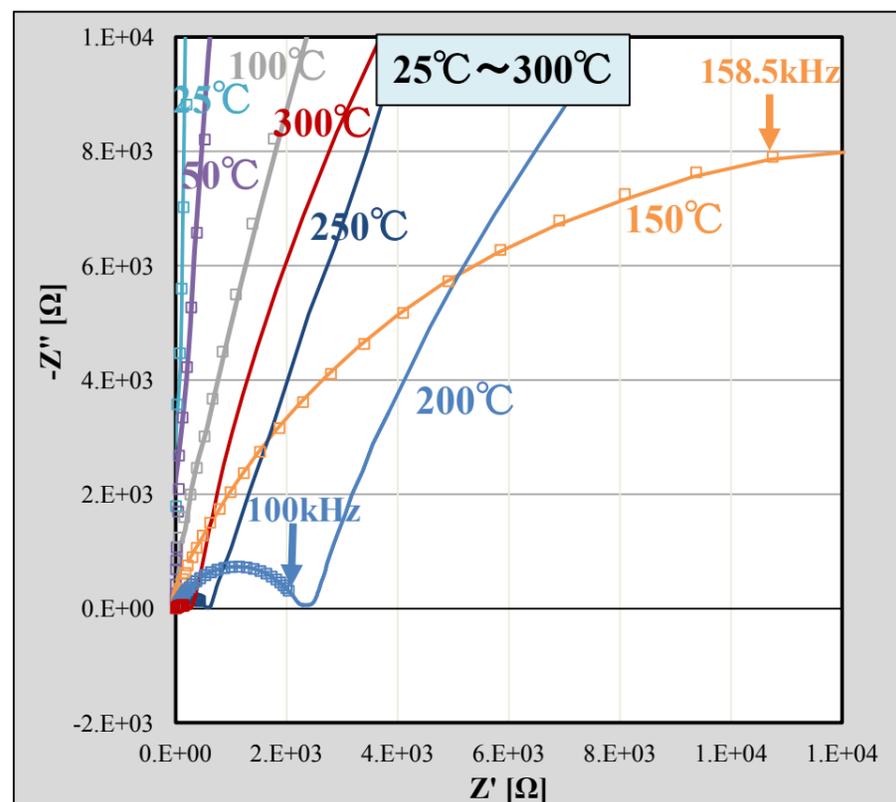
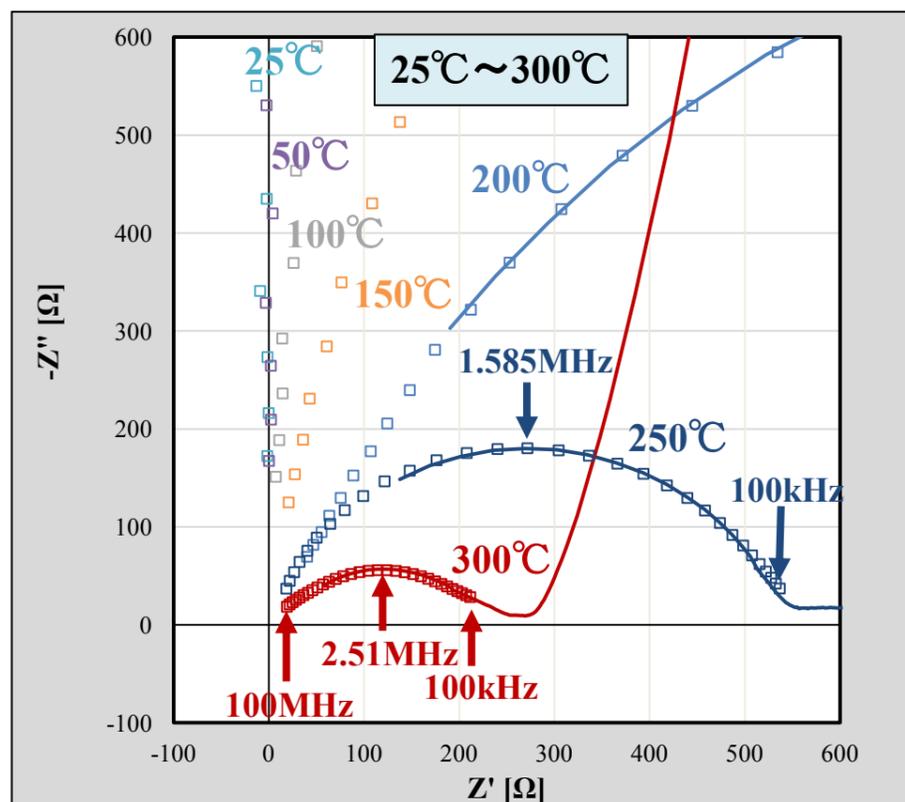
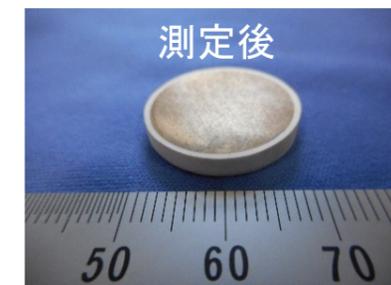
- 大きな半楕円弧と小さな半楕円弧で構成される。← 単相でないことが原因か？
- 200 $^{\circ}\text{C}$ 以上で小さな半楕円弧が見えなくなっている。
- 200 $^{\circ}\text{C}$ 以上では100MHz付近のインピーダンスが小さすぎて、正しく測定できていない。
→ 大きなキャパシタンス成分を有する“**厚くかつ大口径の被測定物**”が必要！

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

3. 固体電解質の実測例

3. 3. LLZO(豊島製作所製粉末をSPS焼結<500°C>)
φ20mm×2.9mm^t φ18mmAu/Cr電極

Type I 30~500mV, 10 steps/decade, 4294A;100MHz→1MHz, 1260;10MHz→10mHz)



- 200°C以上でも小さな半楕円弧が出現している。
- 大きなキャパシタンス成分を有する“**厚くかつ大口径の被測定物**”は高温測定に有効！
- 位相が-90°に近いとややバラツキが大きい。← open-short-load補正が関係か？

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

4. まとめ・今後の方針

- 300°Cまで加熱可能な専用の測定治具を有し、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開発した。
- 測定周波数帯域は**10mHz~100MHz**で、測定温度範囲は**-50°C~300°C**であり、確度±5%で測定可能なインピーダンス値には次の通りである。

1MHz	2Ω~20kΩ
10MHz	2Ω~5.1kΩ
100MHz	10Ω~1kΩ
- さらに高温の測定ができるシステムへと改良を加えていく予定である。

謝辞

SPS法を用いた焼結に際してお世話になりました滋賀県東北部工業技術センター・斧氏に感謝いたします。

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

お知らせ

◎本測定システムにご興味をお持ちの方へ

5分版ビデオ上映 ・A4版パンフレット配布

2F展示会場 宝泉様ブース 8F展示会場 東陽テクニカ様ブース

◎本測定システム実機をご覧になりたい方へ

オートモーティブワールド2016 2016/1/13-15 @東京ビッグサイト

弊社ブースにて実機展示予定