ベイズ統計を用いた客観的な電気化学インピーダンススペクトル解析

Objective analysis of electrochemical impedance spectra using Bayesian statistics

東工大物質理工 [1]、東工大情報理工 [2]、JST さきがけ [3]、産総研 [4]、東工大科創院 [5]
○(B)宮崎 優 [1]、安尾 信明 [2]、渡邊 佑紀 [1]、中山 亮 [1]、清水 亮太 [1,3]、西尾 和記 [1]、
安藤 康伸 [4]、関嶋 政和 [2,5]、一杉 太郎 [1]

Tokyo Tech[1, 2, 5], JST-PRESTO[3], AIST[4]
°Yu Miyazaki[1], Nobuaki Yasuo[2], Yuki Watanabe[1], Ryo Nakayama[1], Ryota Shimizu[1, 2],
Kazunori Nishio[1], Yasunobu Ando[4], Masakazu Sekijima[2, 5], Taro Hitosugi[1]
E-mail: miyazaki.y.al@m.titech.ac.jp

[序]: 電気化学インピーダンス法とは、電気化学反応系を抵抗(R)と、電気二重層に対応する静電容量、もしくは定位相要素(CPE)で表した等価回路に置き換えて解析することにより、電気化学反応の知見を得るための重要な手法である。しかし、従来の解析では、Fig. 1 に示すような Nyquist プロットにおける円弧形状から**研究者の主観によって等価回路とパラメータの初期値を決定しており、客観性に欠けるという課題**があった。そこで本研究では、ベイズ統計で確率モデルの妥当性を表す自由エネルギーと、これを近似するために近年考案された”広く使えるベイズ情報量基準(WBIC)”[1]という 2 種類の基準で**客観的に等価回路モデルを評価し、インピーダンススペクトル解析において妥当な等価回路モデルを選択する手法の開発**を試みた。

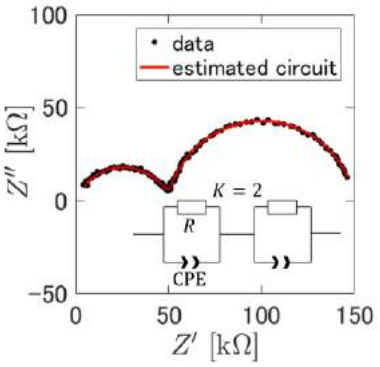

Fig. 1: Artificial test data set (black dots, K = 2) and the impedance estimated from mean parameters at β = 1/ln n (red line, K = 2).

[手法]: 2 個の R–CPE 並列要素(並列要素数 K = 2)から計算されたインピーダンスにノイズを付加することで人工的なデータ(Fig. 1、黒点)を作製した。このデータを用いて、R–CPE 並列要素数(K = 1 – 4)の等価回路モデルに対して交換モンテカルロ法を用いて事後分布を作成した。モデル選択基準として、(1): 自由エネルギーと(2): WBIC を用いる場合の 2 種類を検討した。(1)の場合、自由エネルギーの数値的な計算には複数の逆温度(β)での事後分布を必要とするため[2,3]、区間[0, 1]の範囲から選んだ 24 個の逆温度で事後分布を作成した。一方、(2)の場合、逆温度β = 1/ln (n はデータ数)n での対数尤度平均として定義される WBIC[1]を求めるために、区間[0, 1/ln n]の範囲から選んだ 6 つの逆温度で事後分布を作成した。(1)と(2)のどちらの場合のマルコフ連鎖もステップ数は 1×10^5、burn-in は 7×10^4 とした。

[結果]: 等価回路モデル選択の結果を Tbl. 1 に示す。自由エネルギーを数値的に求めた際のモデル選択の正答率(70%)よりも WBIC を計算した際の正答率(83%)の方が高く、さらに 2 倍以上高速であることが明らかになった。また、WBIC をモデル選択に用いた場合において、逆温度β = 1/ln n での事後分布の平均をパラメータの推定値として描画した結果を Fig. 1(赤実線)に示す。推定されたモデルから計算されたインピーダンスは、用意したテストデータに対して良い一致を示しており、十分な確度でパラメータを推定できることが分かった。以上より、客観的にデータ解析することに成功した。

Tbl. 1: Model selections by (1) free energy, and (2) WBIC. K is the number of R–CPE circuit elements. The correct answer is K = 2.

method	frequency				time
	K=1	**K=2**	K=3	K=4	(min)
(1)	0	**21**	5	4	57.9
(2)	0	**25**	5	0	26.9

参考文献

[1]: S. Watanabe, *J. Mach. Learn. Res.*, **14**, 867-897 (2013)
[2]: Y. Ogata, *Ann. Inst. Statist. Math.*, **42**, 403-433 (1990)
[3]: K. Nagata *et al.*, *Neural Networks*, **28**, 82-89 (2012)

© 2019年 応用物理学会