

ベイズ統計に基づいた単純な電気化学素子のインピーダンススペクトル解析 Bayesian statistics-based analysis of AC impedance spectra of a simple electrochemical device

東工大物質理工¹、東大物理工²、東工大情報理工³、JST さきがけ⁴、産総研⁵、東工大科創院⁶



○(PC)中山 亮¹、宮崎 優²、安尾 信明³、渡邊 佑紀¹、清水 亮太^{1,4}、

西尾 和記¹、安藤 康伸⁵、関嶋 政和^{3,5}、一杉 太郎¹

Tokyo Tech^{1,3,6}, Tokyo Univ.² JST-PRESTO⁴, AIST⁵

○(PC)Ryo Nakayama¹, Yu Miyazaki², Nobuaki Yasuo³, Yuki Watanabe¹, Ryota Shimizu^{1,4},

Kazunori Nishio¹, Yasunobu Ando⁵, Masakazu Sekijima^{3,6}, Taro Hitosugi¹

E-mail: nakayama.r.ad@m.titech.ac.jp

[序]: 交流インピーダンス法は、電気化学反応系を抵抗 (R) と静電容量もしくは定相要素 (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重要な手法である。従来の解析では Nyquist プロットから視覚的に等価回路モデルを決定しており、不正確な解析になる可能性がある。そこで、我々はベイズ統計に基づいた客観性の高いインピーダンススペクトルの解析法を提案した[1]。本手法を用いることで、人工的なインピーダンスデータに対しては 90% 以上の確率で正しくモデル選択できることが分かった。しかしながら、実際の電気化学素子に対する解析をまだ試みていない。そこで本研究では、Ni/Li₃PO₄(固体電解質)/Ni という単純な薄膜素子(Fig. 1)において実験的に得られたインピーダンススペクトルに対して、ベイズ統計に基づいた解析を行った。

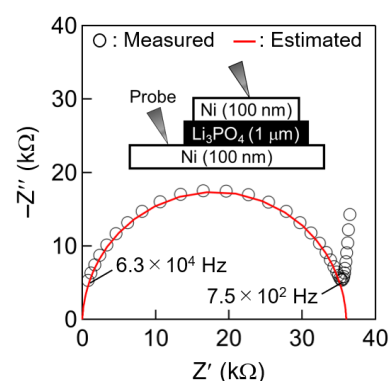


Fig.1 Impedance spectrum of Ni/Li₃PO₄/Ni. Inset shows the cross-sectional schematic of the device.

[手法]: スパッタ法により作製した Ni/Li₃PO₄/Ni 薄膜素子の電気化学インピーダンス測定を行った。得られたデータ(Fig. 1)のノイズが正規分布に従う確率モデルで表されると仮定した。本研究では、低周波数側(< 7.5 × 10² Hz)のブロッキング電極に由来する成分を除いて解析を行った。R-CPE 並列回路数(K)が 1-3 個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回路パラメータの事後分布を作成した。回路数 K 及びノイズの標準偏差 σ の推定には、確率モデルの妥当性を表すベイズ自由エネルギーを近似可能な"広く使えるベイズ情報量基準(WBIC)"[2]を用いた。

[結果]: ベイズ推定によって得られた $\sigma = 631$ での等価回路モデル選択の結果を Table 1 に示す。50 回中 35 回(確率 70%)、 $K = 1$ の等価回路モデルを選択した。逆温度 $\beta = 1/\ln n$ (n はデータセット数)での事後分布の平均から得られた $K = 1$ におけるパラメータの推定値を Fig 1(赤実線)に示す。推定結果は固体電解質のイオン伝導由来の成分に対応し、実験曲線と良い一致を示した。一方、30%の確率で $K = 2$ の等価回路も選択しており、界面層が存在する可能性を示唆する結果だといえる。

Table 1 Results of model selection.

	$K = 1$	$K = 2$	$K = 3$
Frequency	35	15	0

参考文献

[1]: 宮崎、中山、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、10a-W321-1 (2019).

[2]: S. Watanabe, *J. Mach. Learn. Res.*, **14**, 867-897 (2013).