

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04168

研究課題名（和文）磁場計測による交流インピーダンススペクトルの推定と局所領域の電気化学反応評価

研究課題名（英文）Estimation of AC impedance by magnetic method and its application to the evaluation of electrochemical reaction in localize region

研究代表者

堺 健司（Sakai, Kenji）

岡山大学・ヘルスシステム統合科学学域・准教授

研究者番号：40598405

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は電池に外部から電流を流し、超高感度磁気センサで流れた電流が作る微小な磁場を検出しその磁場を解析することで電池の評価に適用する取り組みである。次世代の太陽電池として期待されている有機太陽電池を作製し提案手法が適用可能かを検討した結果、電池を破壊することなく電気的な特性の違いを評価でき、さらに1つの電池内部の電気特性の違いも評価できることが分かった。また、磁場の検出部を工夫することで、局所領域の磁場応答を取得し、限られた領域の特性を評価できる可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電池は我々の生活に欠かせないデバイスとなっているが、既存の電池評価手法で電池内部の評価を行うには、電池を破壊して解体し内部の状態を観察する必要がある。しかし、本研究の成果は電池を破壊することなく内部状態の評価が可能であるため、電池の製造段階から破棄するまでに電池を破壊することなく継続して内部の状態が評価可能となる。この評価結果は、高性能電池の開発に役立ち、高性能電池の実現は我々の暮らしをより豊かなものへと導くことができる。また、電池が動作する状態で電池内部の局所領域の状態が評価できれば、これまで困難であった電池内部の反応機構解明も期待でき、学術的な意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：In this study, the evaluation of battery by detecting a small magnetic field from a battery was investigated. This small magnetic field is generated from an electrical current flowing inside the battery and the small magnetic field was detected using highly sensitive magnetic sensor. Using the proposed method, the difference of electrical property in organic solar cell was able to evaluate. Moreover, the electrical property of localized region was possible to evaluate by improving the detection unit of magnetic field.

研究分野：計測工学

キーワード：電気化学インピーダンス SQUID 磁場分布 有機太陽電池 軟磁性体

1. 研究開始当初の背景

電気化学インピーダンススペクトル (Electrochemical impedance spectroscopy: EIS) 解析は、低周波から高周波までの幅広い周波数領域で交流インピーダンスを測定し、その周波数スペクトルから等価回路を求めることで、電子デバイスや電気化学反応の構成要素・界面の特性を評価可能である。従って、物性評価や電気化学反応の評価に幅広く利用され、新規デバイスの開発に重要な評価法となっている。しかし、一般的な EIS 解析では、測定対象に電極を取り付け、電極間に交流電圧を印加し、その際に流れる電流を計測している。この場合、測定で得られたインピーダンスは、電極間全体のインピーダンスであり、平均化された値となる。このため、測定試料がある程度の大きさを持ち、内部のある領域で特性が異なる場合でも、既存の EIS 解析ではこのような局所領域の変化を評価できない。

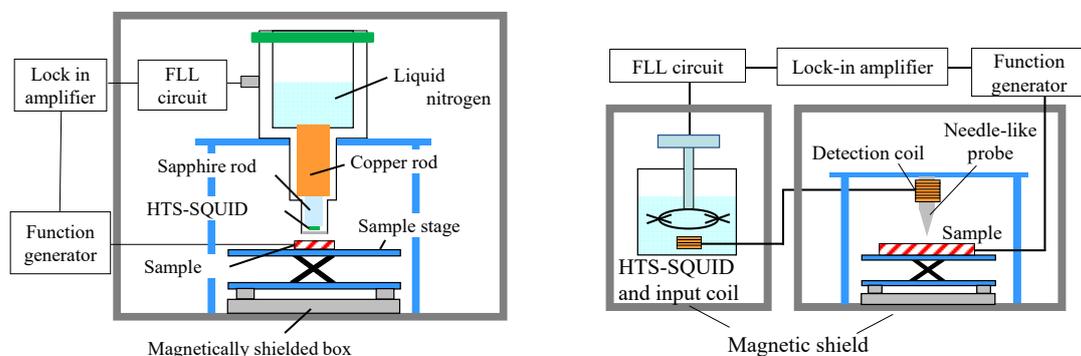
このような背景から、局所領域の電気化学インピーダンススペクトル (Localized EIS: LEIS) を評価する研究が 1990 年代から行われており、様々な LEIS の測定方法が提案されている。しかし、これまでに提案されている LEIS 法は、溶液に浸された測定対象に微小な電極を接触させ、表面電位の測定からインピーダンスを評価するものである。従って、測定対象は大幅に限定される。特に EIS 解析が有用である電池の解析では、実際の電池ではなく、測定用に作られた模擬電池を準備して特性評価を行う必要がある。そのため、実際の電池とは構造などが異なり、実用に供せられる状態の電池を評価することは不可能である。電池などの電気化学反応で動作するデバイスを破壊することなく局所領域の電気特性を評価できれば、様々なデバイスの特性改善やこれまでに明らかになっていない電気化学反応の解明が期待できる。しかし、これまでに非破壊で LEIS 解析を実現する手法は開発されていない。

2. 研究の目的

本研究では、局所領域において電流が作る磁場の測定結果から電気特性を評価することを目指して研究を遂行した。評価する測定対象に交流電圧を印加し、測定対象内を流れる交流電流が作る磁場を測定し、交流電流の周波数を変化させた場合の磁気応答から交流インピーダンスと相関性のある情報を取得する手法を提案し、その実現可能性を検討した。この手法は測定対象から発生する磁場を外部に設置した磁気センサで検出するため、非破壊で測定が可能である。ただし、電池などの電気化学デバイス内を流れる電流は小さく、その結果、デバイス内を流れる電流が作る磁場も非常に小さくなる。そこで本研究では、微小な交流磁場を検出するため、超高感度かつ帯域幅が広い磁気センサの SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) を用いて電池内を流れる電流が作る磁場を検出した。SQUID を用いた交流磁場計測システムを作製し、新たに提案した磁場計測による交流インピーダンスの推定法が電池の評価に適用可能かを明らかにすること、および局所領域の特性評価に向けて、空間分解能を向上することの 2 点を目標とした。

提案手法が電池の評価に適用可能かを検討するには、電池の交流磁場応答を取得する必要がある。また、局所領域の特性の違いを評価するために、1 つの電池内で特性が異なる模擬試料を作製する必要がある。そこで、本研究では、有機太陽電池の一種である色素増感型太陽電池を測定試料とし、色素増感型太陽電池を構成する内部の材料を部分的に変えて、取得した磁気応答がどのように変化するかを明らかにすることを目指した。

また、空間分解能の向上を達成するため、磁場検出用に針状の磁束収束プローブを作製し、空間分解能の向上を目指した。



(a) SQUID のみを用いたシステム (b) 針状プローブと SQUID を用いたシステム

図 1 HTS-SQUID を用いた磁場検出システムの構成

3. 研究の方法

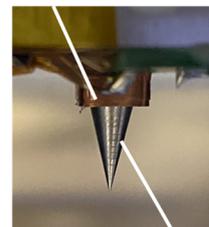
図 1 に本研究で作製した SQUID を用いた磁場分布計測システムの構成を示す。図 1 (a) は SQUID により直接磁場を検出する構成となっており、直流磁場、交流磁場の両方を計測可能である。しかし、このシステムで電流が作る交流磁場の測定を行った結果、検出磁場の空間分解能が 10 mm 程度であり、空間分解能の向上には SQUID 素子の設計自体から見直す必要があることがわかった。さらに、SQUID は液体窒素で冷却し超伝導状態で使用するため、サンプル上部に SQUID を配置するには、SQUID の冷却用デュワを設置する構造が必要になり、測定できるサンプル形状やサンプルの設置に制限があった。

そこで、これらの課題を解決するために、図 1 (b) に示すように入力コイルと検出コイルと用いて検出部を分離したシステムも開発した。開発したシステムでは、図 2 に示すように、検出コイル内に高透磁率材料で作製した磁束収束用のプローブを挿入し、高透磁率材料の片側の先端を針状に加工することで検出磁場の分解能の向上を実現した。また、SQUID の部分を分離することで、サンプルの設置に自由度が広がった。

図 1 (a) および (b) の装置を用いた計測では、測定サンプルに外部から交流電圧を印加し、交流電圧の周波数を変化させて、サンプル内を流れる交流電流が作る磁場の周波数応答を測定した。検出した磁場は SQUID により電圧出力となり、この電圧出力からロックインアンプを用いてサンプルに印加した電圧と同じ周波数成分の信号を取得した。

測定サンプルには、電気化学反応で動作する色素増感型太陽電池を用いた。局所的な電気特性の変化を作製した装置で評価するため、図 3 に示すように色素増感型太陽電池に使用する正極の触媒を変え、3 種類のサンプルを作製した。

検出コイル



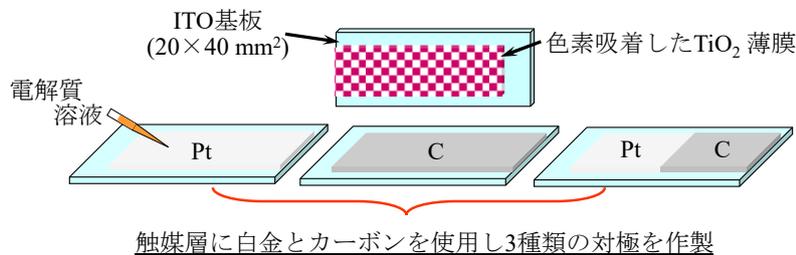
針状プローブ

4. 研究成果

(1) 色素増感型太陽電池に交流電圧を印加した際の磁場応答

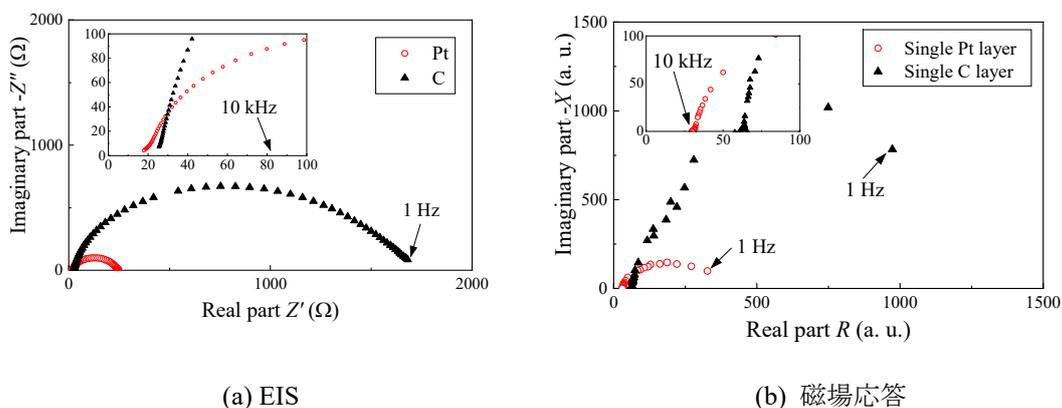
まず、各周波数の交流電圧を印加した際にサンプルから発生する磁場応答と電気化学インピーダンスとの相関性を調べるため、Pt のみ C のみの触媒で作製した太陽電池の EIS と磁場応答の測定結果を比較した (図

図 2 図 1 (b) に示したシステムの磁場検出部



触媒層に白金とカーボンを使用し3種類の対極を作製

図 3 作製した太陽電池の構造



(a) EIS

(b) 磁場応答

図 4 1 種類の触媒で作製した太陽電池の EIS と磁場応答

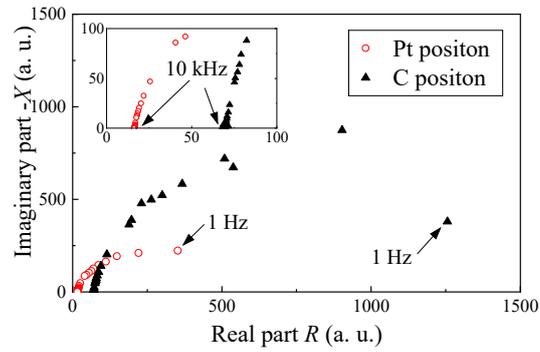


図5 2種類の触媒を含む太陽電池の各触媒上で測定した磁場応答

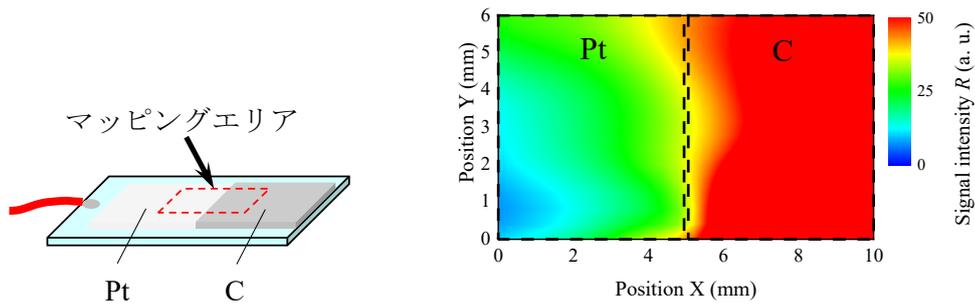
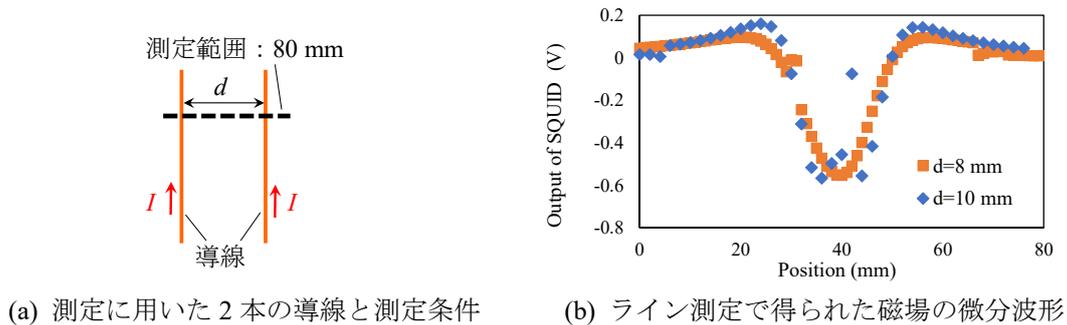


図6 2種類の触媒を含む領域での磁場分布マッピング (周波数 1 kHz)



(a) 測定に用いた2本の導線と測定条件

(b) ライン測定で得られた磁場の微分波形

図7 図1(a)の装置を用いた2本の導線が作る磁場のライン測定

4)。EISは市販の電気化学インピーダンス評価装置を用いて測定し、磁場計測の測定結果は、ロックインアンプで測定した信号の逆数 $1/B (= R + jX)$ を求めた。図4(a)より、1種類の触媒で作製した太陽電池のEISは触媒に依存して異なることがわかる。また、図4(b)の $1/B$ も触媒の種類に依存して変化し、図4(a)と(b)を比較すると、触媒にPtを用いた場合に円弧が小さくなるなど、定性的に一致していることがわかった。この結果より、サンプル内に流れる交流電流の周波数を変え、その際に発生する各周波数の磁場を測定すると、サンプルの電気化学インピーダンスと相関性のある結果が得られることがわかった。

次に、1つの電池セル内に2種類の触媒を作製した太陽電池の $1/B$ を図5に示す。図5より、各触媒層の上部で測定した $1/B$ は異なる周波数特性を示すことがわかった。また、図4の結果と比較すると、それぞれの触媒直上で測定した $1/B$ は、各触媒に対応した変化を示しており、1つの電池内で触媒が異なる領域の電気特性の違いを反映していることがわかった。

そこで、2種類の触媒で作製した太陽電池で図6に示したように2つの触媒を含む領域で周波数を固定して磁場分布を測定した。図6に示したマッピングの周波数は、PtのみとCのみで作製したインピーダンスに変化が生じた1kHzで測定し、色の変化は $1/B$ の強度を示している。このマッピングは、触媒部分で強度が異なり、提案手法によりデバイス内の電気特性分布を評価可能なことが明らかになった。

(2) 開発したシステムの空間分解能向上

(1)の結果で示したように、測定サンプルを流れる電流が作る磁場分布を計測することにより、電気特性の違いを可視化できることがわかった。しかし、図1(a)の計測システムの空間分

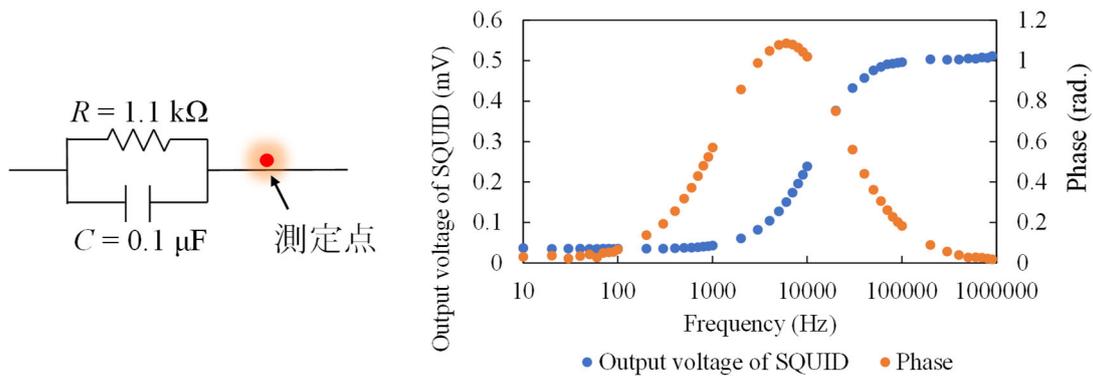


図 8 針状プローブを用いたシステムで測定した磁場の周波数特性

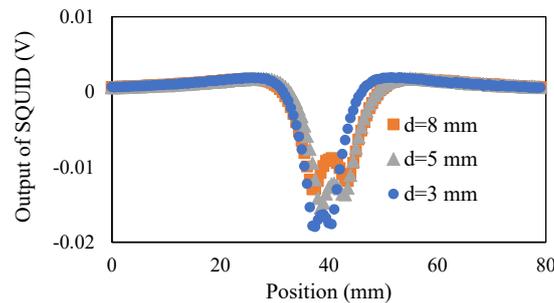


図 9 図 1 (b) の装置を用いた 2 本の導線が作る磁場のライン測定 (磁場の微分波形)

解能を評価した結果、約 10 mm であることがわかった。これは、図 7 (a) に示したような 2 本の導線が作る磁場に対してライン測定を行った結果から評価したものであり、図 7 (b) のライン測定の結果を微分した波形から、2 本の導線の間隔が 10 mm の時は 2 つの導線が作る磁場に起因する 2 つのピークが確認できた。一方、導線間隔が 8 mm の時は 1 つのピークしか確認できず、2 つの導線が作る磁場を分離できていないことがわかる。各種デバイスの局所領域における電気特性を評価するには、空間分解能の向上が必要と考えられる。そこで、図 1 (b) の計測システムを開発し、その特性を評価した。

開発したシステムを用いて交流電流が作る磁場を、交流電流の周波数を変化させて測定した結果を図 8 に示す。これは周波数応答が明らかな測定対象の一例として、CR 並列回路を流れる電流が作る磁場を図 8 に示した点で測定したものである。測定した磁場応答は、実部と虚部の周波数特性で示しており、この結果から、10 Hz から 1 MHz の周波数範囲で測定可能になることがわかる。今回の計測システムでは SQUID を制御するフィードバック回路の周波数特性により、高周波側でゲインが低下するが、図 1 (b) のように磁場の検出にコイルを使用することで、コイルの周波数に対する検出感度依存性により高周波領域の感度が改善し、1 MHz まで測定可能になったと考えられる。

次に、図 7 (a) に示した 2 本の導線が作る磁場を図 1 (b) のシステムで測定し、空間分解能を評価した。その結果、図 9 に示したように、導線の間隔を狭めた場合でも 2 つの導線による信号変化を分離できており、導線間の距離が 3 mm 程度までは十分に判別可能であった。これらの結果より、検出部に針状プローブの採用した場合、空間分解能が約 3 倍向上することがわかり、針状プローブの形状を最適化することで、さらに空間分解能の向上も期待できる。

以上の結果より、SQUID を用いた交流磁場分布計測システムの磁場検出部を改良することで空間分解能を向上し、局所領域の電気特性変化を評価可能になることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 堺健司
2. 発表標題 HTS-SQUID を用いた高感度交流磁場分布可視化システムの開発と電池評価への応用
3. 学会等名 2021年度 第3回超電導応用研究会シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenji Sakai, Ryota Aoki, JIn Wang, Toshihiko Kiwa
2. 発表標題 Development of HTS-SQUID based magnetic measurement system for detecting a localized magnetic field with a wide frequency range
3. 学会等名 34th International Symposium on Superconductivity（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青木良太, 王ジン, 紀和利彦, 塚田啓二, 堺健司
2. 発表標題 HTS-SQUIDを用いた超高感度磁気計測システムの開発と微小電流が作る磁場の周波数応答評価
3. 学会等名 2021年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堺健司, 青木良太, 王ジン, 紀和利彦, 塚田啓二
2. 発表標題 局所領域電気化学インピーダンス推定に向けたHTS-SQUIDによる微小領域磁場計測装置の開発
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kenji Sakai, Toshihiko Kiwa, Keiji Tsukada
2. 発表標題 Estimation of electrochemical impedance using HTS-SQUID based magnetic measurement system
3. 学会等名 10th East Asia Symposium on Superconductor Electronics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堺健司, 紀和利彦, 塚田啓二
2. 発表標題 磁気計測による太陽電池内の電流分布評価
3. 学会等名 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会平成30年度 第1回講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenji Sakai, Toshihiko Kiwa, Keiji Tsukada
2. 発表標題 Evaluation of localized electrochemical impedance for dye sensitized solar cell using magnetic measurement
3. 学会等名 Advanced Energy Materials World Congress 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 堺健司, 紀和利彦, 塚田啓二
2. 発表標題 HTS-SQUIDを用いた磁場計測装置による局所領域電気化学インピーダンスの評価
3. 学会等名 第79回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

先端医用電子工学研究室
https://www.okayama-u.ac.jp/user/eng_aemt/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------