矩形波インピーダンス測定法の開発と電気化学デバイスへの応用

横島 時彦^a, 逢坂 哲彌^a

^a 早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構 (〒162-0041 東京都新宿区早稲田鶴巻町 513)

Development of Square-wave Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Application to Electrochemical Devices

Tokihiko YOKOSHIMA^a and Tetsuya OSAKA^a

^a Research Organization for Nano & Life Innovation, Waseda University (513 Waseda-tsurumaki-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 162-0041)

Keywords : Electrochemical Impedance Spectroscopy, Square-wave EIS, Lithium Ion Battery

1. はじめに

電気化学インピーダンス法は、非破壊で電極やセルの特性、さらにその構造を解析することが可能なため、現在、広く使われている測定法の一つである^{1)~3)}。入力信号として線形性を満たす電流もしくは電位・電圧の正弦波を用い、入力波に対する電位・電圧もしくは電流応答よりインピーダンスを得ることができる。幅広い周波数でのインピーダンスを測定することで、複数の時定数分離を行うことが可能となり、特に等価回路を用いた解析により電極やセルの構造、またその表面上で起こる電気化学反応プロセスの詳細な解析が可能となる。そのため、めっき析出界面の還元反応や腐食挙動解析をはじめとした様々な電気化学反応を伴う反応解析に広く用いられている。電気化学インピーダンススペクトルの測定には様々な方法があげられるが、現在は測定対象のセルにポテンシostat (Potentio/Galvano-stat, 以下 PGS) と周波数応答解析装置 (Frequency Response Analyzer, 以下 FRA) を用いた方法が、簡便にかつ精度良く測定可能なために広く行われている。

最近では、電気化学インピーダンス法の非破壊で解析が可能との特長を生かし、リチウムイオン電池 (LIB) などのエネルギー変換デバイスの評価及び運用に伴う劣化評価への適用について研究開発が進められ、一部で実用化が始まっている^{4),5)}。LIB 蓄電システムによる電力の効率活用は地球温暖化対策への切り札の一つであり、そのためには LIB の状態評価及び劣化評価は LIB 蓄電デバイスを安全・安心に運用するための必須な技術となっている。本分野への電気化学インピーダンス法の実用化のキーポイントは、LIB を取り外すことなく、いかに精度良く測定できかつ低コストに測定可能かである。また、一般的にインピーダンス測定は腐食測定から発展したために、測定対象のインピーダンスは数 kΩ 以上と比較的高いインピーダンスであるが、測定対象の LIB は 1 mΩ 以下と極めて低く、電位コントロールより電流コントロールを使用するなど、測定対象に合わせた測定技術が必要となっている。

本解説では、低コスト化と高精度化を両立させることを目的として我々が開発した矩形波インピーダンス法について、その開発の経緯から実デバイスへの応用について解説する^{6),7)}。

2. 矩形波インピーダンス法の開発の背景

SDGs に示されている 7: エネルギーをみんなにそしてクリーンになど⁸⁾、自然エネルギーの活用と、その効率運用を行うことは、今後の社会での達成すべき課題となっている。その中で電力を効率よく運用するためには電力を貯蔵する技術が必須であり、その有力な手段として蓄電池システムがあげられる。しかしながら、蓄電池は使用を続けると容量が低下する根本的な問題があることと、昨今の発火事故などに代表される安全性の問題があるため、長期にわたり蓄電池システムを安全・安心に運用するためには蓄電池の状態評価技術開発が強く求められている。インピーダンス法による蓄電池の状態診断は、そのインピーダンス解析における時定数からの反応分離が可能との特徴から、極めて詳細な内部データの取得が可能であり、他の手法に比べて最も精度の高い蓄電池の状態解析法である。そのため、電気自動車や定置用蓄電施設に使用されている LIB のインピーダンス測定が期待されているが、これらの LIB の測定には大きく分けて二つの問題点が挙げられる。

一つ目として、電気自動車や定置用蓄電施設に使用されている LIB の内部抵抗が数百 μΩ と極めて小さく、インピーダンス測定が容易ではないことがあげられる。インピーダンス測定時に、内部抵抗が小さい LIB には電圧信号の入力に対して大きな応答電流が流れるため、オペアンプを用いた PGS の仕組みにより精度よく入力信号を出力することが容易でない。そのため、良好な電圧-電流変化を得ることは難しくインピーダンス応答の高い精度が望めない。そのために、電流制御でのインピーダンス測定が用いられることも多いが、いずれの場合にも、低抵抗な LIB のインピーダンス測定が可能な PGS は極めて高価になってしまう。

二つ目としては、使用している LIB の数が膨大なため、

インピーダンス測定を行うことが物理的に困難なことがあげられる。機器へ組み込まれている LIB への PGS 及び FRA を取り付けての測定、もしくは LIB を取り外しての測定はいずれも現実的な測定法とはいえなくなる。また、システムに組み込むためには膨大な測定装置が必要となり、この方法についても現実的とはいえない。どちらの問題点を解決するためには大きなコストがかかり、インピーダンス測定による LIB の診断技術を実用化するには、従来からの PGS と FRA を用いた電気化学インピーダンス法にかわる電気インピーダンスの測定法が必要とされる。

そこで我々は、PGS 及び FRA を使用しないインピーダン

ス測定法の開発に着手した。インピーダンス応答を得るには測定信号の入力が必要なため、蓄電池の充放電を行うパワーコントローラを信号源として着目した(図1:新規蓄電池評価方法参照)。一般にインピーダンス測定では、微小な正弦波を測定時に重畳しそのときの応答信号からインピーダンスを算出する(図2上段)。それに対し、パワーコントローラで合成が容易な矩形波を入力信号に用い、入力信号とその応答信号をフーリエ変換して、その応答信号を得る方法を創出した(図2下段)。電気化学インピーダンス法にフーリエ変換を用いる方法は1982年に電気化学FFTインピーダンス法として逢坂らにより論文発表して以来^{9)~13)}、測定時間を短縮す

図1 大容量蓄電システム用新規インピーダンス測定システムのコンセプト

図2 矩形波インピーダンス測定のコセプト

る方法、特に電気化学反応中の *in situ* 測定方法として実用化されている。また、矩形波はフーリエ変換すると、基本周波と複数の高調波成分が得られるため、一つの周波数を入力するだけで理論上は入力信号より高い周波数ドメインのインピーダンスが複数得られる。つまり、パワーコントローラの性能が低く入力周波数が低くても、高い周波数のインピーダンスが得られる可能性があり、より低コストでのインピーダンス測定が可能となる。そこで、従来のフーリエ変換を用いたインピーダンスの迅速測定とは異なる、簡便な装置でのインピーダンス測定を目指し、単純な波形である矩形波を入力信号に用いる電気化学インピーダンス法『矩形波インピーダンス法』の開発を行った。

3. 矩形波インピーダンス法の原理と実証

3. 1 フーリエ変換を用いた電気化学インピーダンス法¹³⁾

図3に、フーリエ変換を用いたインピーダンス法の概念図を示す¹³⁾。入力した任意の信号は種々の周期を持つ三角関数の和によって近似できる、すなわちフーリエ級数展開が可能であり、図中の時間ドメインで示されている(a)の入力関数 $f(t)$ は、(b)に示す周波数ドメインでの周波数 f を含む三角関数と連続関数 $F(f)$ との積の f の積分と示すことができる、すなわちフーリエ変換が可能である。詳細は割愛するが、任意の波形はフーリエ変換により特定の入力波を三角関数の和で示すことができるため、所望の周波数のインピーダンス応答に対応する正弦波が含まれた入力波を用いてその応答を測定すれば、測定結果をフーリエ変換することで所望の周波数の応答信号が得られるため、その結果より所望の周波数のインピーダンスを得ることができる。フーリエ変換を用いた電気化学インピーダンス法は入力波の設計により以下の測定方法が実用化されている。

一つ目は、マルチサイン法と呼ばれる測定対象の周波数の正弦波を重畳して作成した入力信号を用いてインピーダンス応答を測定する方法である。マルチトーン法やFFT法とも

呼ばれている。図4において、(a):測定周波数の選択、(b):重畳した入力波を作成、(c):電流電圧応答の測定、(d):フーリエ変換により応答信号の取得、入力波、応答波よりインピーダンスを算出する。一般的に、本手法は測定時間を短縮する手法として広く実用化されている。

二つ目は、ノイズFFT法と呼ばれるデジタルノイズを入力信号として用いてインピーダンス応答を得る方法である、所望の周波数の範囲のみのノイズ(疑似ノイズ)を入力波に使用する。図4において、(b):所望の周波数が重畳しているノイズ波を準備、(c):応答信号の測定、(a)および(d):フーリエ変換により入力信号、応答信号の周波数ごとの信号を取得、その信号よりインピーダンスを算出する。必要な範囲の周波数を高速で得ることができること、他の電気化学測定と同時に行うことが容易なことから、*in-situ* 測定などの高速な応答を必要とする測定法として実用化されている。

二つの方法の違いは、所望の周波数の正弦波を用いて事前に入力波を設計するか、入力波の設計がノイズ入力によりあらかじめ設定されているかのみであり、重畳した信号を入力波に用いて応答信号を得たのち、フーリエ変換により周波数ごとの信号を算出したのちにインピーダンスを得ていることは同じである。以下、このようなインピーダンス測定法を電気化学FFTインピーダンスと呼ぶ。

3. 2 矩形波インピーダンス法の原理⁶⁾

矩形波インピーダンス法は矩形波等の単純な入力波形を入力信号として用いてインピーダンスを得る方法である。FFTインピーダンス法と同じ信号処理を用いており、矩形波インピーダンス法はFFTインピーダンス法の一つである。違いは入力波の設計にある。先に述べたように、大型蓄電システムでは、正弦波を入力できるシステムはなく、さらに正弦波及びその重畳した複雑な形状の波を入力することは当然できない。また、ノイズ信号を出力するシステムも内蔵されていない。

そのため、図1に示すように電源すなわちパワーコント

図3 時間領域および周波数領域の関係

図4 FFT インピーダンス測定の実データ処理ダイアグラム

ローラが作製可能な on/off 信号など単純な波形を使用することが必須となる。一般的に電源の出力変調で作成可能な単純な波形は、矩形波、三角波、鋸歯状波、逆鋸歯状波などがあげられる。そのなかでも、矩形波は最も単純な波形であること、パワーコントローラでの波形出力を考えたとき、on/off のくり返しなど電流 2 値のみを取れば良いことから、最も簡便にパワーコントローラで作成可能な波形である。波形が単純なため安価なシステムに使用されているパワーコントローラでも対応可能な可能性が高く、大容量 LIB や大量設置の LIB への応用が期待できる。以下に図 5 に示す矩形波電流のフーリエ級数展開を式(1)に示す。

$$I(t) = I_{0-p} \frac{4}{\pi} \left(\sin \omega t + \frac{1}{3} \sin 3\omega t + \frac{1}{5} \sin 5\omega t + \frac{1}{7} \sin 7\omega t + \dots + \frac{1}{2n-1} \sin(2n-1)\omega t \dots \right) \quad (1)$$

ここで、電流値 1 の保持時間 t_1 、電流値 2 の保持時間 t_2 として、 $t_1 = t_2$ 、電流値 1、電流値 2 を正負 I_{0-p} の 2 値入力とした単純な矩形波としている。入力可能な基本周波数は $f =$

図5 矩形波の設計

$1/(t_1 + t_2)$ で示されるようにパワーコントローラの電流の切り替えの早さで決定する。さらに、式より入力波(基本波)と同じ正弦波が得られるとともに、高調波成分が複数取得可能なことがわかる。理論上は、電流および電圧計のサンプリング速度を上げればそれだけ高い周波数のインピーダンスを取得できることになる。しかし、式に示されるように基本波に対して高調波の電流は、 $1/3$ 、 $1/5$ 、 $1/7$ 、 $1/9$ と小さくなっていくことから、測定できる周波数は電流及び電圧計の分解能にも依存することがわかる。したがって、入力した基本周波数はパワーコントローラの性能より決定されるが、測定可能なインピーダンスの周波数は電流計・電圧計すなわち外付けするデータロガーの性能にのみ依存し、パワーコントローラに依存することなく測定範囲を設定することが可能である。このことは、電源システムに変更することなく、外部に取り付けを行う装置のみで性能を決定できるため、極めて安価な測定機器として完成することが可能である。

3.3 単純な電気化学系での実証⁶⁾

矩形波インピーダンス法の検証を、一般的な電気化学反応系である $10 \text{ mM} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 溶液を用いた酸化還元反応にて行った⁶⁾。矩形波入力機器及び測定機器として PGS と高性能データロガーを用いて sampling rate 100 kHz とし、図 6 に示すように電位制御にて矩形波の信号設計(a)、入力波測定(b)、応答測定(c)を行った。なお、このときのインピーダンスが得られるとする周波数は、事前に測定した正弦波を用いる一般的な交流インピーダンス法(以下、交流インピーダンス法と記載)との誤差が 3% 以下の値が得られる範囲としている。一般に交流インピーダンス法では測定周波数ごとにインピーダンス測定を行う必要があるため、周波数の異なるインピーダンスの数だけ測定を行う必要である。したがって、図 6 (d) に示す条件では 1 Hz–100 kHz の範囲にお

いて 51 点のインピーダンスを測定しているため、測定を 51 回する必要がある。一方、矩形波インピーダンス法では、40 Hz のみの矩形波入力に対して 40 Hz–3.5 kHz において複数のインピーダンスが得られ、単一周波数の入力信号のみで入力周波数及び高い周波数のインピーダンスが複数得られていることがわかる。矩形波インピーダンス法による測定結果は PGS による交流インピーダンス法での測定結果と一致しており、交流インピーダンス法と同等の性能を有することが示されている。しかしながら、基本周波数や数個の高調波は、40 Hz, 120 Hz, 200 Hz, 280 Hz と比較的疎であり、また、測定周波数は 10 Hz 程度からの測定が望ましいと思われる。そこで、5 Hz の信号を用いた測定を加えて行っている。5 Hz から 345 Hz までの幅広い範囲で、測定を実現しており、このように 5 Hz 及び 40 Hz の二つの基本周波数を用いることで、本実験系で求められる周波数範囲のインピーダンスを得ることが可能となっている。他の結果と併せて測定の精度は、基本周波数に対して 2 桁程度であることから、本系のように 3 桁程度の周波数範囲について測定が必要な場合は、複数の基本周波数に対して測定を行うことで求められる周波数範囲の測定が可能であることを証明している。

図6 矩形波インピーダンス法による $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 溶液のナイキスト図⁶⁾：

- (a) 矩形波入力電位プロファイルの理論値，
(b) 入力電位信号，(c) 応答電流信号，(d) ナイキスト図。

4. LIB 解析への適用

4. 1 LIB 単セルでの測定⁶⁾

矩形波インピーダンス法の蓄電デバイスへの適用を目指し、パワーコントローラとして充放電試験機、電流・電圧測定に汎用のデジタルマルチメータを用いた測定システムを構築して測定を行った⁶⁾。図7に矩形波インピーダンス法による 5 Ah のラミネート型 LIB の測定結果を示す。本測定例では、50 Hz, 0.5 Hz の矩形波信号、1 Hz, 0.1 Hz の疑似正弦波信号の 4 種の入力波を用い、入力信号は電流制御で行った。図に示すように、0.1 Hz–2.5 kHz の幅広い周波数領域でのインピーダンスが得られ、図中○で示す一般的な交流インピーダンス法で得られた値と同等の値を示した。本結果は、LIB のインピーダンス測定を簡便な装置にて取得する手法として、矩形波インピーダンス法が有用であることを示している。

4. 2 精度の検証⁷⁾

蓄電池システムでの測定を想定すると、入力信号を蓄電システムが有する電源を使用すること前提となり(図1参照)、その結果、入力信号の精度は蓄電池システムに依存する。通常の測定では入力信号は測定機器から入力するために、その入力信号の精度は測定機によって保証されるのが普通であるが、本系では入力波の精度は測定機では保証できない。したがって、高精度な電流・電圧計を接続したとしても測定が可能かどうかは入力信号に依存するため、精度の判定は難しく

図7 矩形波インピーダンス法によるリチウムイオン電池の測定例⁶⁾：

- (a) 5 Hz 電流入力信号，(b) 5 Hz 電圧応答信号，(c) 50 Hz 電流入力信号，(d) 50 Hz 電圧応答信号，(e) ナイキスト図。
○ 交流インピーダンス法による測定，
+，×，矩形波インピーダンス法による測定，
* 疑似正弦波によるインピーダンス測定。

なる。矩形波インピーダンス法では、入力波が設計値通りであることが前提となっており、設計値よりずれることは精度の低下を引き起こすこととなる。そこで、以下に入力波形が測定精度に及ぼす影響について示す。

図8に示すように、波形が、理想的な(a)から徐々に形状が変化し、矩形が崩された波形例(b) - (d)を示す。波形が設計値通りかどうかについては Attenuation ratio で評価することででき、Attenuation ratio が1に近いほど設計値通りである。今回の波形では、A：入力3周波すべての波形が設計値通り入力できている、B、C：100 Hz 以降、波形が設計値より乱れる。D：10 Hz 以降は、波形が設計値より乱れている波形を使用している。図9(a)は、測定1回のみ行った場合で、信号処理において移動平均の波形が、A から D へ乱れていくにつれインピーダンスの波形がだんだん乱れていくことが確認できる。したがって、理論値に近い波形が得られれば安

定したインピーダンス応答が得られるが、波形が理想形から離れていけばインピーダンス応答が得られにくくなっていくことがわかる。そこで、測定回数を5回(図9(b))、50回(図9(c))として平均化回数を増やす検討を行ったところ、5回、50回と回数を増やすことで、波形が理想的から離れてもインピーダンス応答が得られることが示されている。したがって、測定精度を測定時間で補うことができることが示された。このことは、コストと測定時間がトレードオフであることを示しており、低コスト化は測定時間を増やすことで対応できることを示している。なお、実際の信号が得られているかどうかについては、S/N 比(signal to noise ratio)を確認することで評価が可能である。今回の測定系では、積算を行わない場合は S/N 比 1000 程度、積算を行う場合は 100 程度有ればインピーダンスの取得が可能である。

図8 各電源を用いた 5 Ah LIB の 50 Hz の入力・応答波形(a) - (d)、S/N 比(e) - (h) 及び Attenuation ratio (i) - (l)⁷⁾;
 (a), (e), (i) : 波形 A : バイポーラ型精密直流電源,
 (b), (f), (j) : 波形 B : 充放電試験装置,
 (c), (g), (k) : 波形 C : 大電圧充放電試験装置(低電流モード),
 (d), (h), (l) : 波形 D : 大電圧充放電試験装置(大電流モード)。
 図中、△, ◇, ○は、それぞれ 0.5 Hz, 5 Hz, 50 Hz の波形を示す。

4. 3 大容量蓄電システムへの適用⁷⁾

矩形波インピーダンス法の応用として、合計 100 kW のパワーコントローラに、LIB (東芝製 SCiBTM, 2.3 V 20 Ah) を合計 960 個、44 kWh の容量を有する大容量蓄電システムの

図9 各電源を用いた 5 Ah LIB の 50 Hz のナイキスト図⁷⁾;
(a) 平均化処理無し, (b) 平均化処理 5 回, (c) 平均化処理 50 回。
第 201 高調波まで記載。

インピーダンス測定を試みた⁷⁾。図 10 に測定システムの概略図を示す。システムは早稲田大学 120 号館スマートエナジーシステム・イノベーションセンターの蓄電システムに蓄電池状態把握システム及び矩形波インピーダンス測定システムを組み込んだシステムである。本システムでは、LIB 24 個からなるモジュール単位、システム全体で LIB 240 個単位でインピーダンスを測定可能としている。なお、理論上、モジュール 10 個のインピーダンスの和がシステム全体のインピーダンスとなり、測定上もほぼ一致している。

図 11 (a) (b) に本システムに 50 Hz, 5 Hz, 0.5 Hz, 50 mHz の 4 種類の矩形波を入力信号として測定したインピーダンスを示す。1 回の測定で、モジュール 10 個、システム全体の測定を行っている。図 10 に示すように 50 mHz - 1 kHz と幅広い周波数範囲において、11 kWh の蓄電池盤全体およびモジュール (1.1 kWh, LIB24 個) 10 個の一括測定を実現している。なお、矩形波入力信号は、矩形波インピーダンス測定システムよりパワーコントローラに指令を出して矩形波入力信号を形成、測定にはデータロガーを用いており、大きな改造を行うことなくインピーダンス測定を実現している。図 10 のブロック図に示すように運用中のインピーダンス測定が可能ことから、蓄電システムを休止や取り外すことなく LIB のインピーダンス測定を実現している。

インピーダンスによる蓄電池システム内の蓄電池評価の検証例を図 11 (c) に示す。蓄電池システム内の 1 モジュールを電池の容量が 10% 程度減少している劣化したモジュールと入れ替え、そのモジュールが検出可能か否かについて検討を行った。図 11 (c) に、劣化したモジュールの有無でインピーダンス測定結果を示すが、スペクトルに変化が認められ、検出可能になることがわかる。劣化モジュールの波形は大きく異なっているため、残りの 9 個の正常なモジュールとの和となるシステム全体のインピーダンスにおいても十分に検出が可能であった。

以上の実証検討より、矩形波インピーダンス法により、大

図 10 大型蓄電池状態把握システムのブロック図

図 11 大型蓄電池状態把握システムの 1.1 kW モジュール 10 個 (a) および 11 kW 蓄電池盤 (b) のインピーダンス応答, 劣化 LIB を含む 11 kW 蓄電池盤のインピーダンス応答 (c) ⁷⁾。

型蓄電システムに用いられてる LIB のインピーダンス測定が可能であることを実証している。現在、電気自動車の LIB の測定への応用についても検討を行っており ¹⁴⁾、さらに他の大容量 LIB への測定について研究を展開している ¹⁵⁾。入力信号を蓄電システムのパワーコントローラを用いているため、波形の確認や測定結果の検証など、そのときそのときの最適化が必要である。しかし、簡便かつ低コストなインピーダンス測定方法として、矩形波インピーダンス法が有効であることを実証し、測定法として完成させている ¹⁶⁾。

5. おわりに

矩形波インピーダンス法について、開発の動機から理論、実証、さらに大型蓄電施設への適用まで幅広く紹介した。矩形波インピーダンス法は、定置用蓄電施設のみならず、電気自動車などの大容量蓄電池への応用も可能であり、特に安価に測定できるメリットを生かして、様々な応用に向けて検討を進めている。また、FFT インピーダンス法が持つ短時間測定や動作条件下での測定など特長を生かした測定手法への展開についても研究を進めている。本手法を用いることで、例えば、めっき中の金属析出界面のインピーダンスも新たな電源を準備することなく測定が可能となり、さらに析出異常があれば速やかな検出などへの応用も期待できる。いままで高価な機器が必要で測定が容易ではないとされてきた電気化学インピーダンス法が、簡便かつ低コストに測定可能な矩形波インピーダンス法を用いることで、電気化学インピーダンス法が様々な分野に応用されることを期待したい。

(Received July 30, 2021)

文 献

- 1) E. Barsoukov, J. R. Macdonald (Eds.); *Impedance Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2005).
- 2) M. E. Orazem, B. Tribollet; *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008).
- 3) 板垣昌幸; 電気化学インピーダンス法第2版: 原理・測定・解析 (丸善出版, 2011).
- 4) 逢坂哲彌, 門間聰之, 横島時彦, 向山大吉, 奈良洋希; *Electrochemistry*, 84, (12), 979 (2016).
- 5) H. Nara, T. Yokoshima, T. Osaka; *Current opinion in Electrochem.*, 20, 66 (2020).
- 6) T. Yokoshima, D. Mukoyama, K. Nakazawa, Y. Gima, H. Isawa, H. Nara, T. Momma, T. Osaka; *Electrochim. Acta*, 180, 922 (2016).
- 7) T. Yokoshima, D. Mukoyama, H. Nara, S. Maeda, K. Nakazawa, T. Momma, T. Osaka; *Electrochimica. Acta*, 246, 800 (2017).
- 8) <https://www.un.org/sustainabledevelopment/sustainable-development-goals/>, sustainable development goals (SDGs), the United Nations.
- 9) T. Osaka, K. Naoi; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 36 (1982).
- 10) T. Osaka, K. Naoi, Y. Nagase; *Denki Kagaku (presently Electrochemistry)*, 50, 205 (1982).
- 11) T. Osaka, T. Kitai; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 759 (1984).
- 12) T. Osaka, T. Kitai; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 3386 (1984).
- 13) 逢坂哲彌, 小山昇, 大坂武男, 電気化学法基礎測定マニュアル, 講談社サイエンティフィク, pp169-173 (2011).
- 14) 向山大吉, 横島時彦, 逢坂哲彌, 小岩 馨, 高澤孝次, 五十崎義之, 内古閑修一, 江草 俊; 第60回電池討論会講演要旨集, 1MH17 (2019).
- 15) 横島時彦, 門間聰之, 逢坂哲彌; 第61回電池討論会講演要旨集, 1A01 (2020).
- 16) <https://www.toyo.co.jp/material/products/detail/Z-SW.html>, Z-SW, 矩形波インピーダンス解析システム, 東陽テクニカ.