

小型ポテンショスタット・ モジュールによる電気化学 測定システムの実装

アナログ・デバイセズ
井口 璞音



Agenda

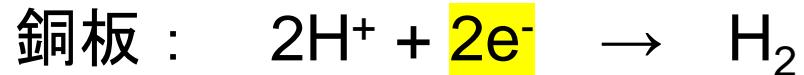
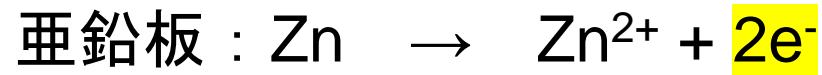
- ▶ 電気化学測定の概要
- ▶ ポテンショスタットとその構成
- ▶ 電気化学測定システムの実装
- ▶ 実用例：pH測定 / 飲料成分測定 [実演デモ]

電気化学測定の概要

電気化学の概要

電気化学のはじまりは「ボルタ電池」

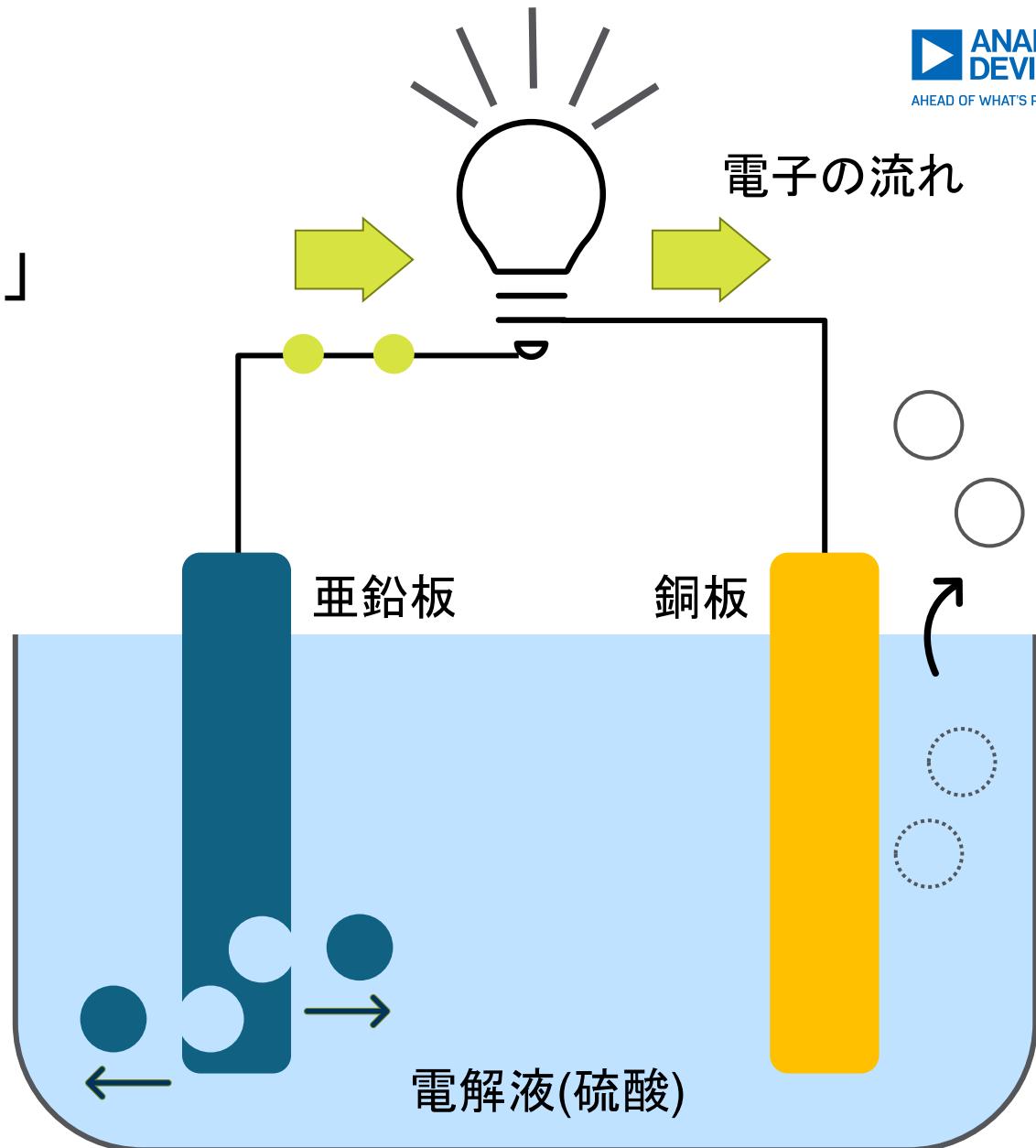
右図の反応式



⇒性質の異なる2つの板の間で
電子のやり取りが生じる

電気化学とは...

「物質間の電子のやり取りと、
それに伴う現象を扱う学問分野」



電気化学の応用分野

エネルギー



インフラ



素材開発



医療



電気化学測定とは...

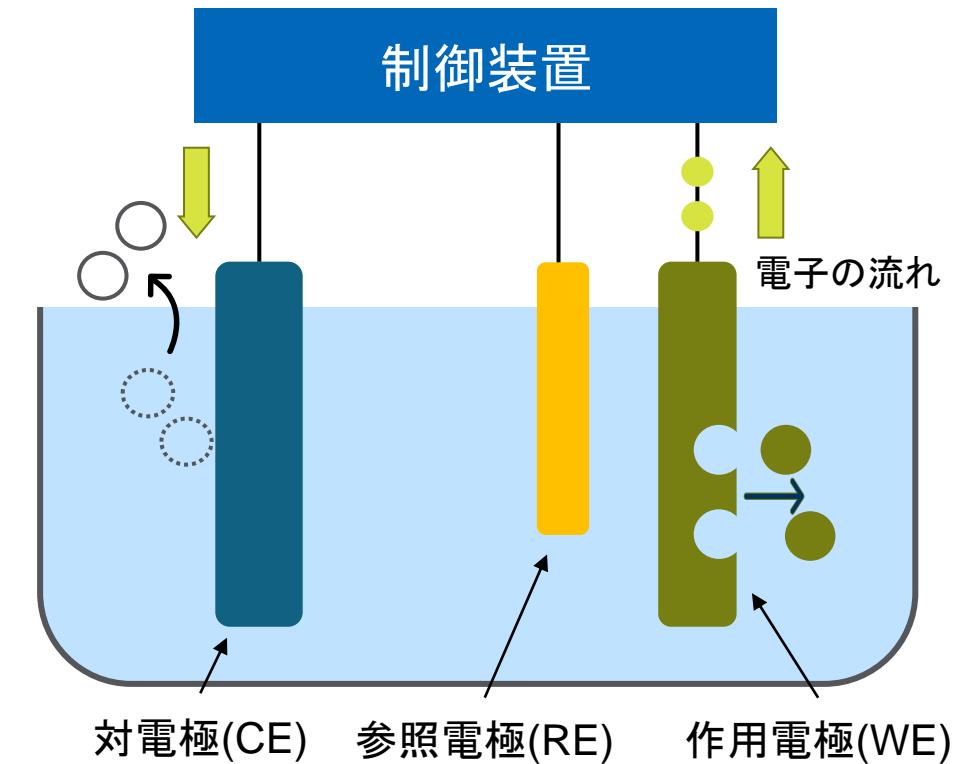
「測定対象物質に対して電気的な励起を行い、電気化学反応を通してその性質を調べる計測法」

3つの電極を使用する方式(右図)が一般的

作用電極(WE): 測定対象の電極

参照電極(RE): 電圧の基準となる電極

対電極(CE): 作用電極の対になる電極

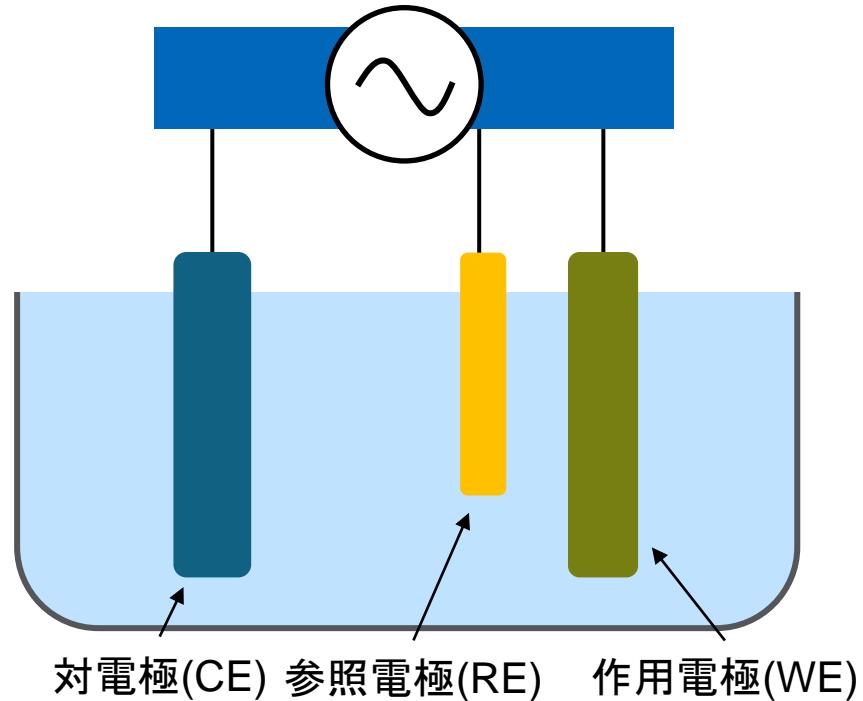


電気化学測定装置の分類

制御装置は、印可電圧/電流を制御する機能と作用電極の電位や電流を測定する機能を持ち、以下の2つに分類される：

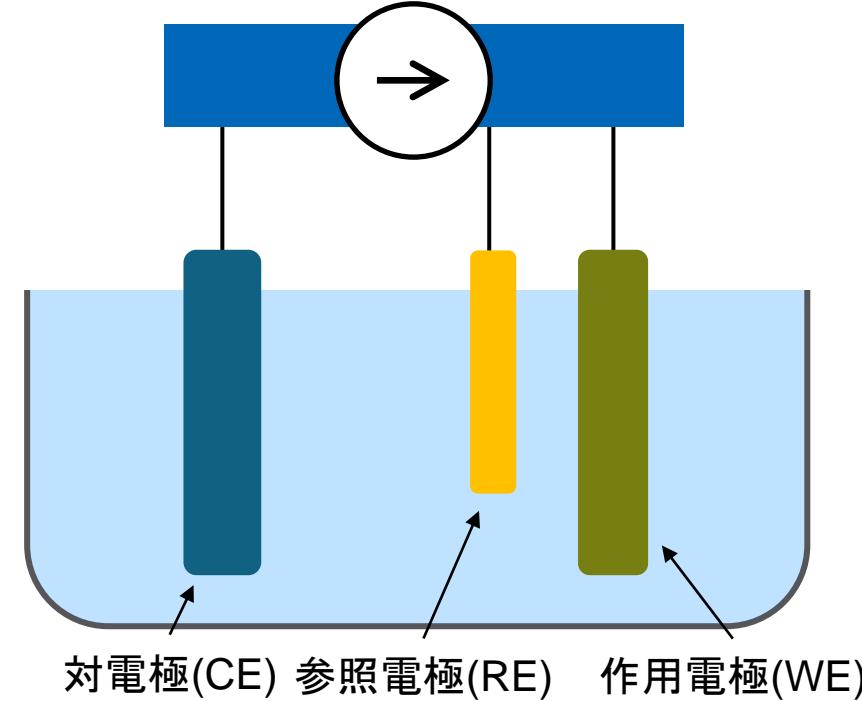
ポテンショスタット

定電位制御-測定装置



ガルバノスタット

定電流制御-測定装置



ポテンショスタットを用いた測定

電極への印可電圧やその時間変化によって様々な手法に分類される

主な測定手法：

■ サイクリックボルタンメトリー(CV)法

印可電圧を正負に振り、作用電極の反応を測定する
(例) 酸化還元特性調査、電池の研究開発

■ クロノアンペロメトリー(CA)法

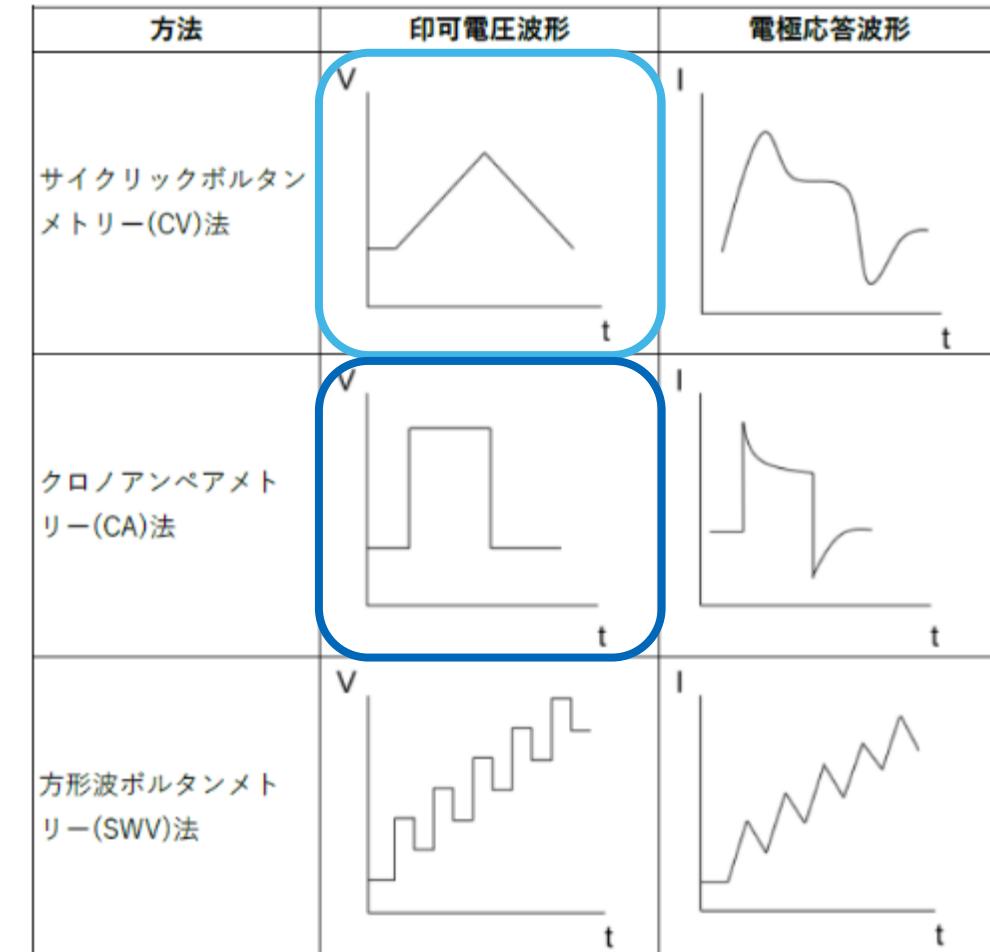
定電圧を印可し作用電極の電流を測定する
(例) 血糖値計(グルコースセンサ)

■ オープンサーキットポテンションメトリー(OCP)法

電圧を印可せずに溶液中で電極間の電圧を測定する
(例) pH測定、イオン測定

■ 交流インピーダンス測定(EIS)

周波数をスイープさせた交流信号を印可する測定
(例) 電池やセンサーの劣化診断



表：化学同人 2000年9月発行「ベーシック電気化学」

ポテンショヨスタットと その構成

ポテンショスタットの役割

電子の流れ：
電流の向き：

ANALOG
DEVICES
AHEAD OF WHAT'S POSSIBLE™

①作用電極の電位を参照電極に対して規制する

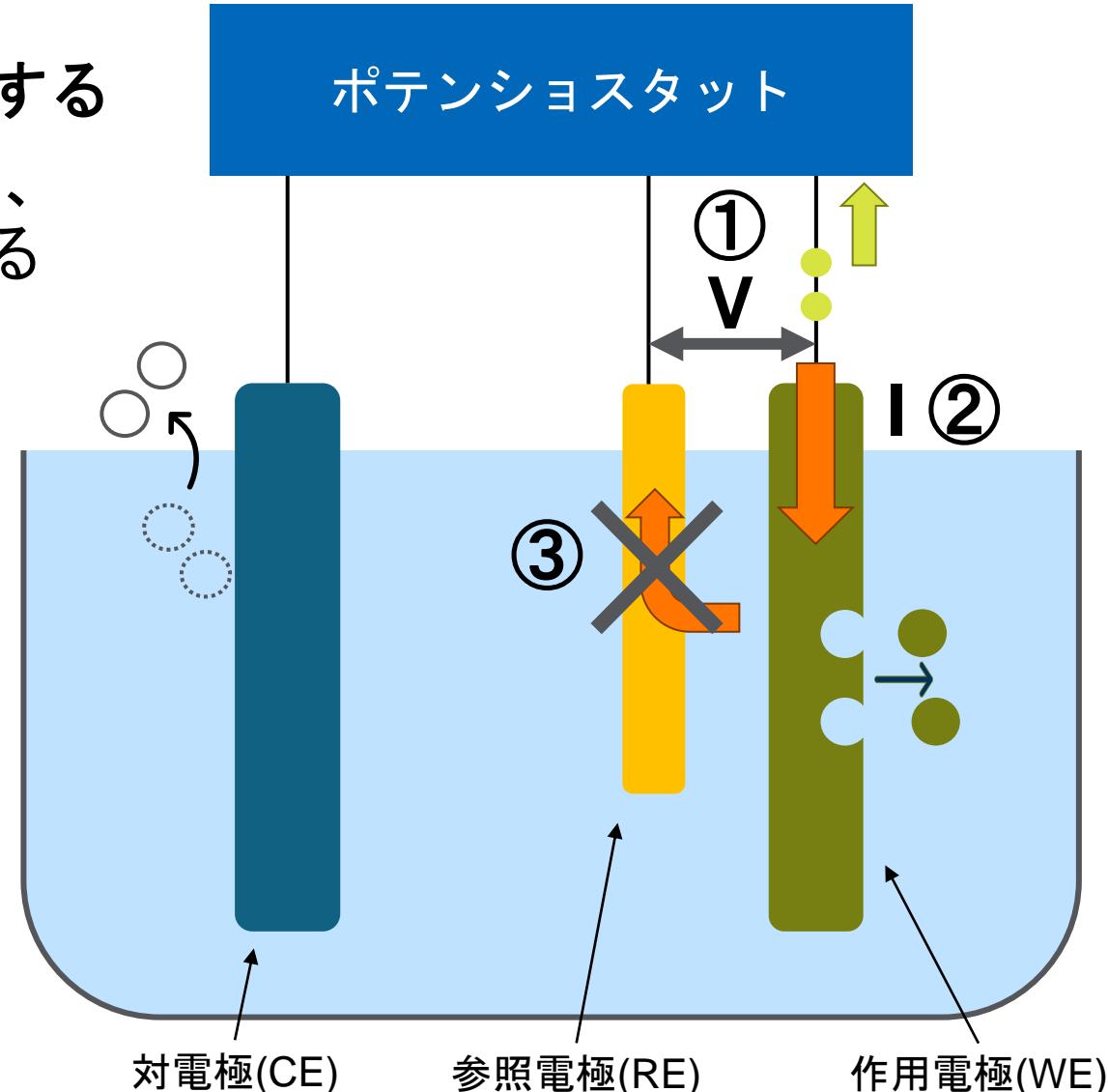
参照電極-作用電極間の電圧を一定に保ち、
作用電極で生じる反応をコントロールする

②作用電極に流れる電流を測る

電流値=電子の移動量から
作用電極における反応量を測定する

③参照電極には電流は流さない

参照電極の電位を安定させ、
意図しない反応を抑制する

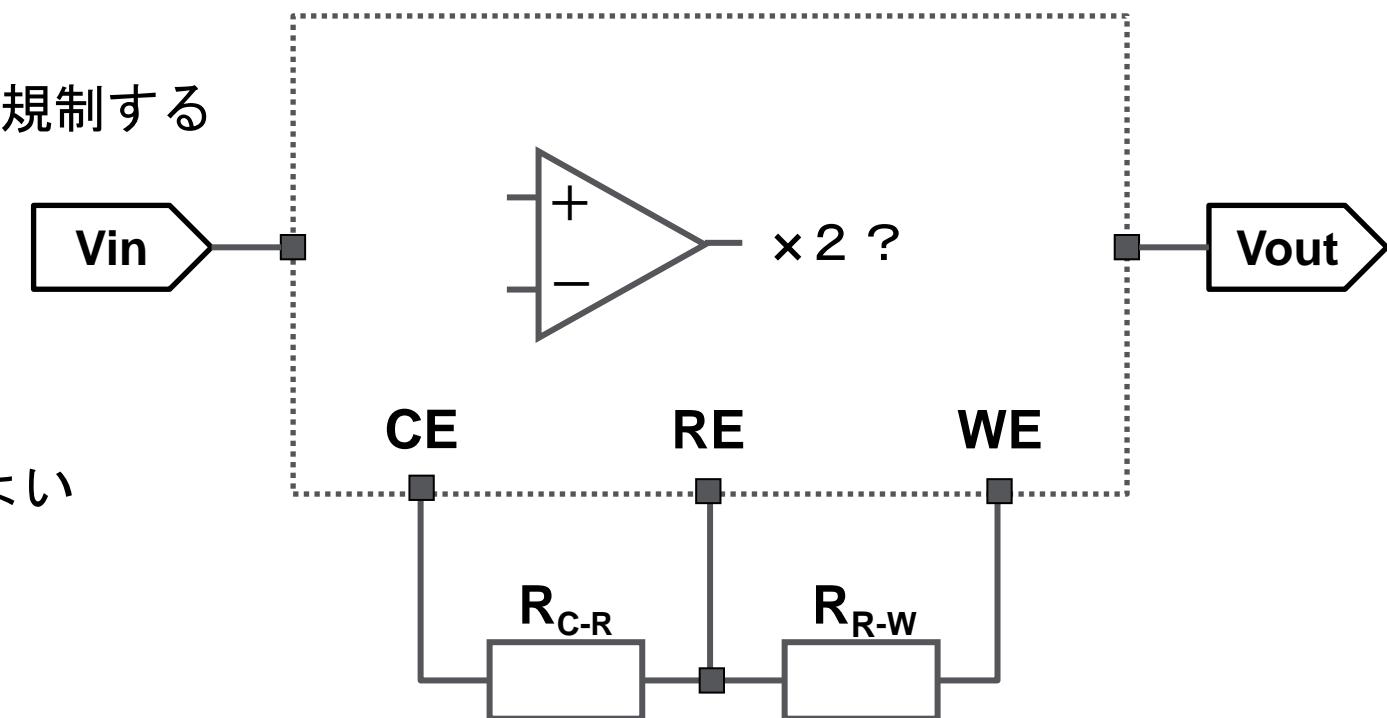


問題

オペアンプを2つだけ使用して以下の条件を満たす
ポテンショスタット回路を作成してください

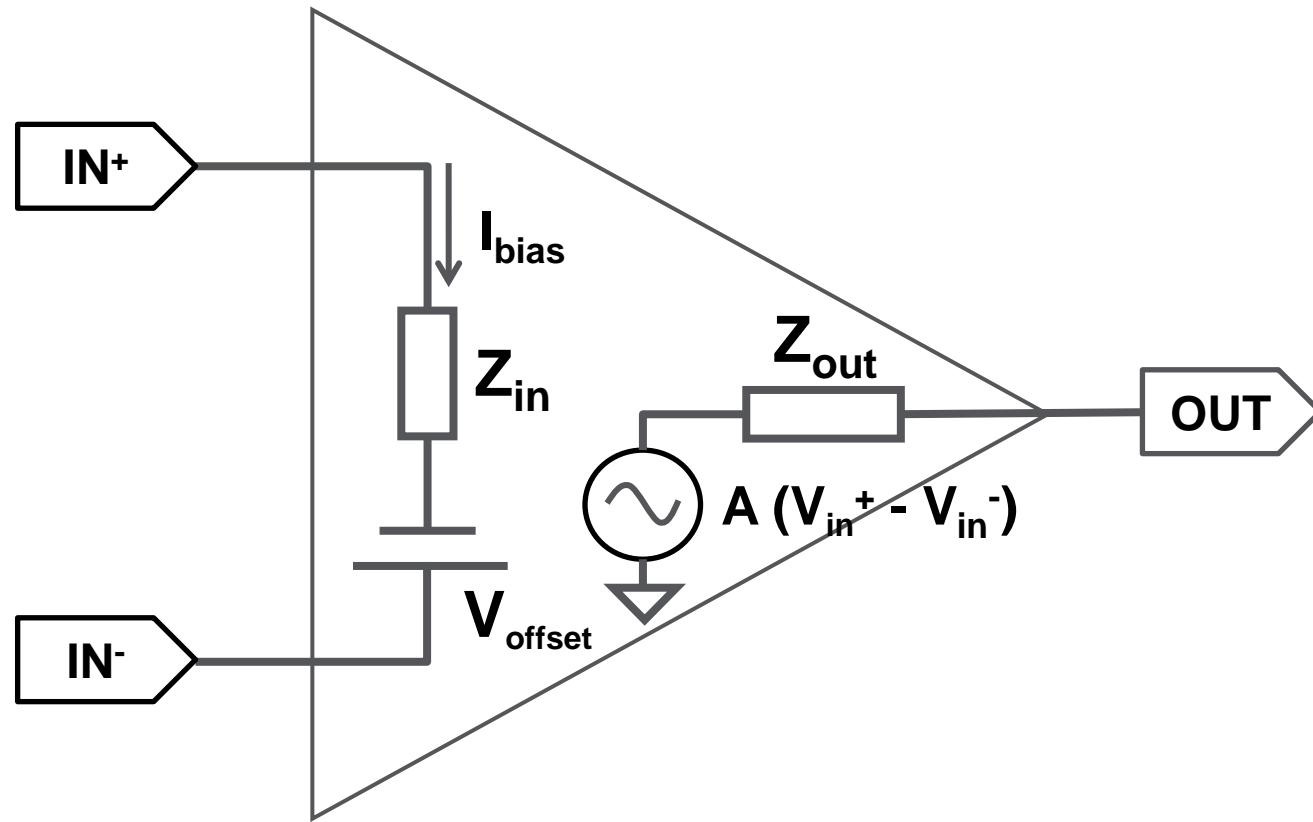
条件(ポテンショスタットの役割) :

- ①作用電極の電位を参照電極に対して規制する
- ②作用電極に流れる電流を測る
- ③参照電極には電流は流さない



※ただし、
 - 理想オペアンプと仮定してよい
 - 受動素子の数は制限しない

[参考] 理想オペアンプの特性



- ・入力インピーダンス $Z_{in} = \infty$
- ・出力インピーダンス $Z_{out} = 0$
- ・オフセット電圧 $V_{offset} = 0$
- ・バイアス電流 $I_{bias} = 0$
- ・電圧増幅度 $A = \infty$

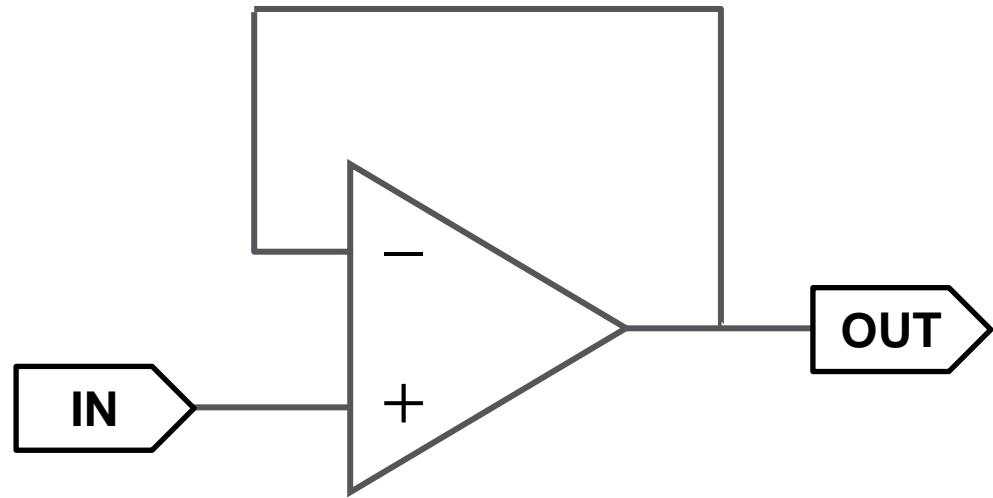
ポテンショスタット回路を理解するためのポイント：

入力端子に電流は流れない

入力端子間の電位差はゼロ

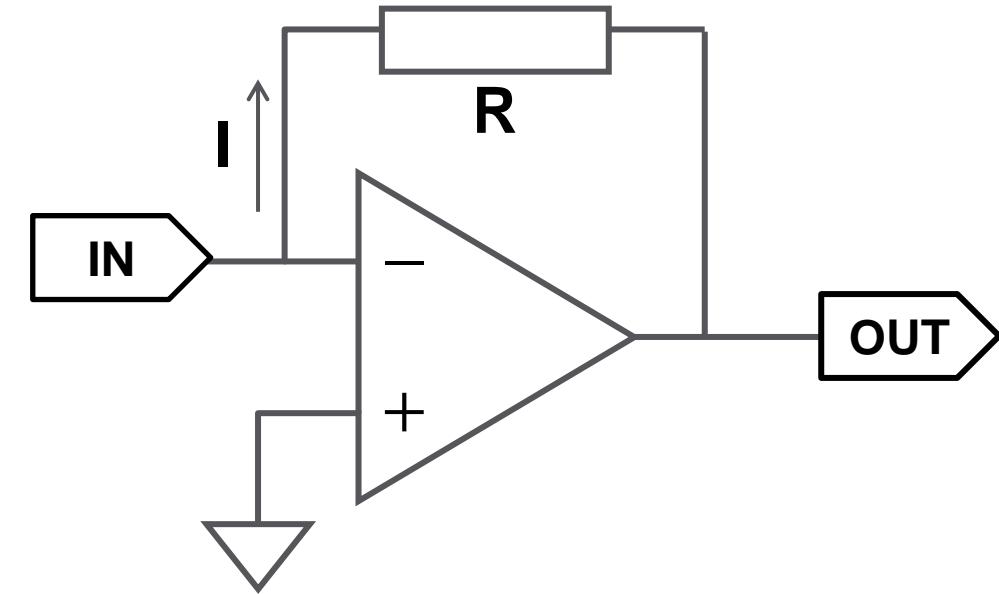
[参考] オペアンプの回路

ボルテージ・フォロワ



非反転增幅回路の応用で、
 $V_{out} = V_{in}$ かつ入力側と出力側の回路を
電気的に分離する(電流を流さない)。

電流-電圧変換回路



入力電流 I は入力端子には流れず、
出力電圧 V はオームの法則から
 $V = I \cdot R$ となり入力電流に比例する。

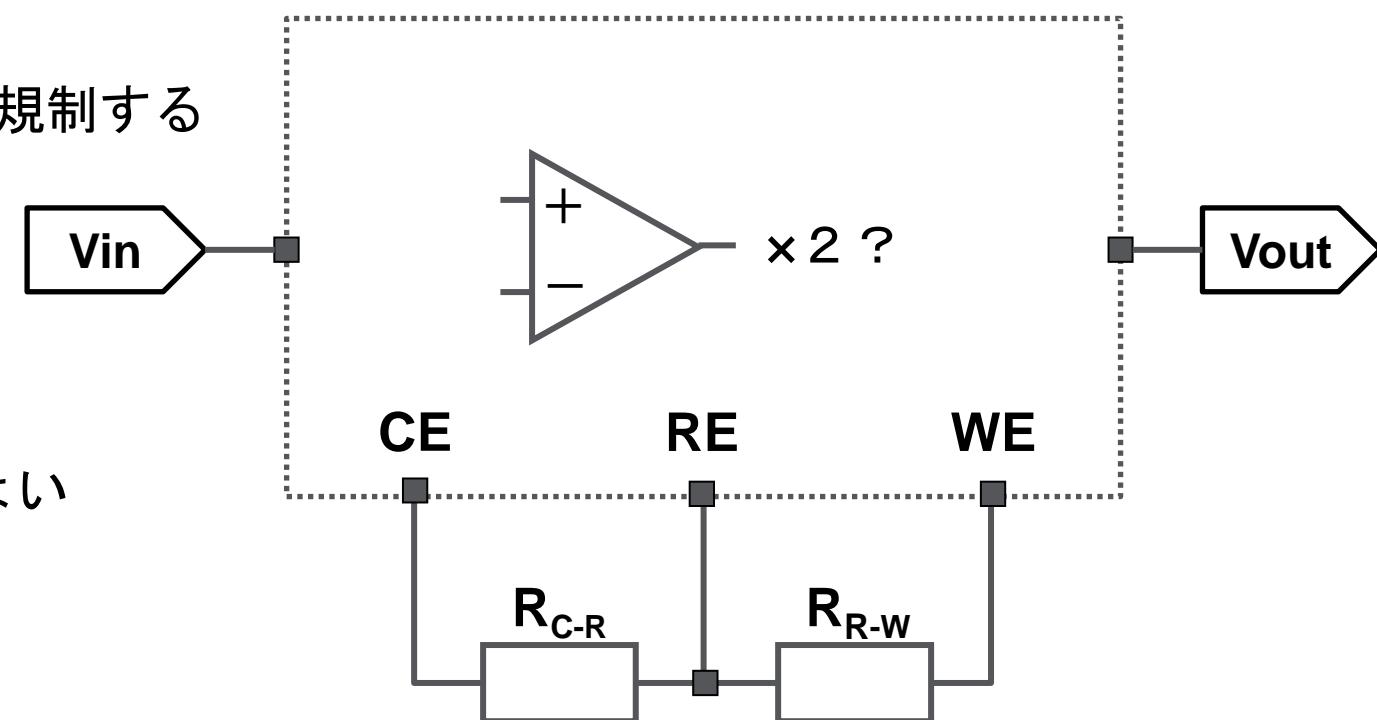
問題

オペアンプを2つだけ使用して以下の条件を満たす
ポテンショスタット回路を作成してください

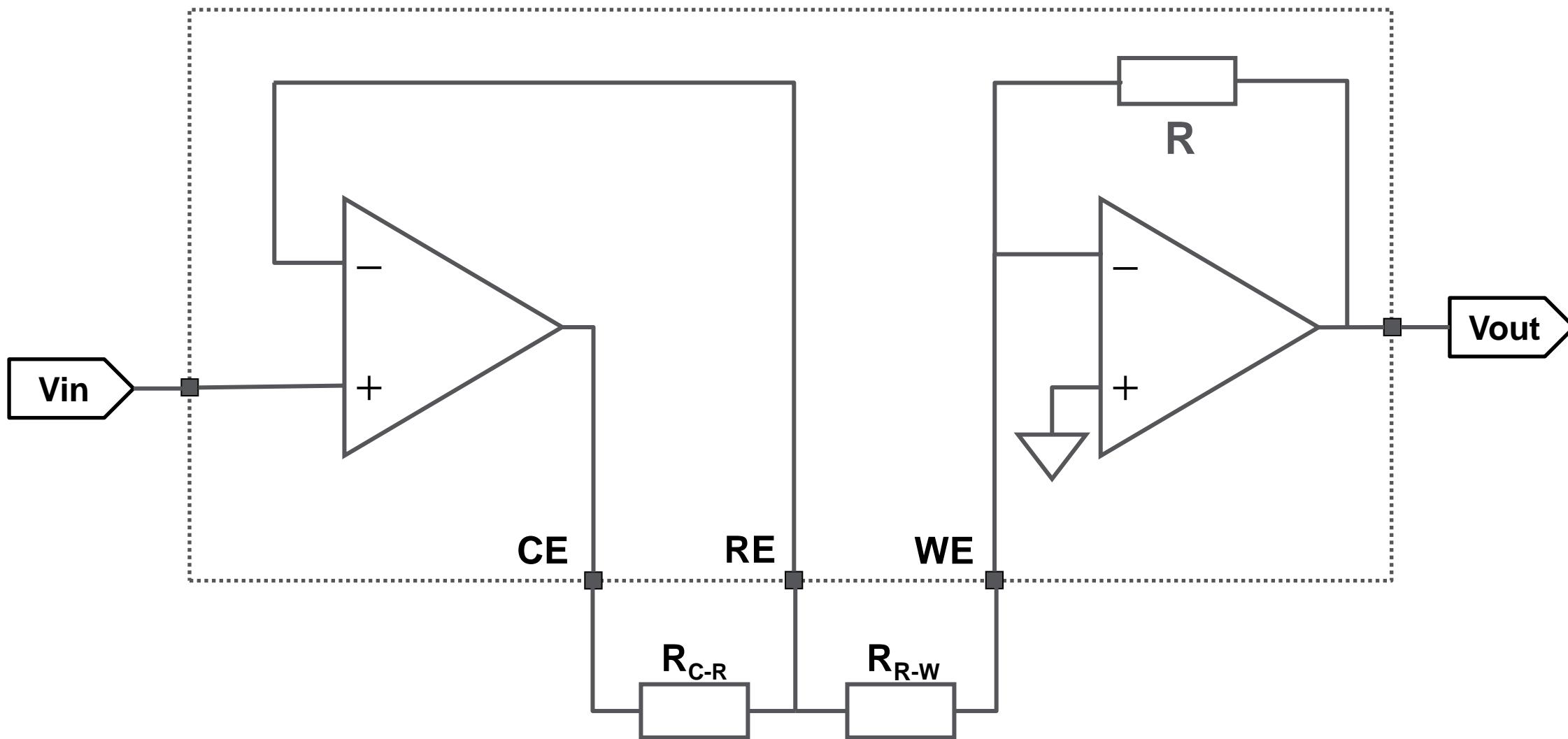
条件(ポテンショスタットの役割) :

- ①作用電極の電位を参照電極に対して規制する
- ②作用電極に流れる電流を測る
- ③参照電極には電流は流さない

※ただし、
 - 理想オペアンプと仮定してよい
 - 受動素子の数は制限しない

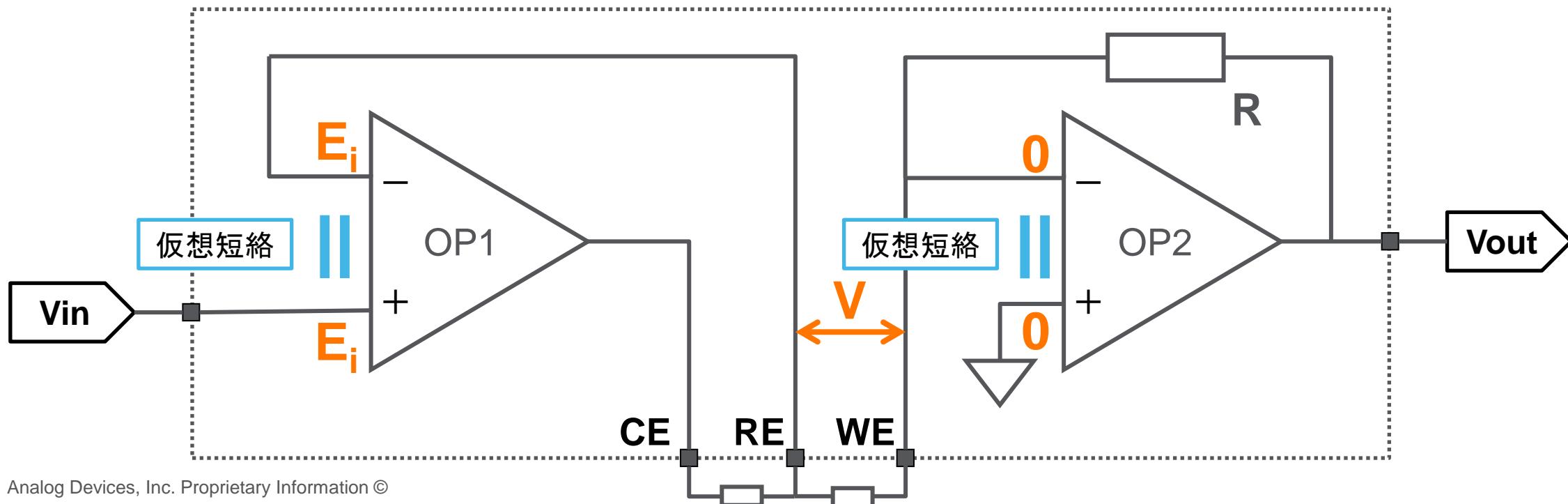


解答例



①作用電極の電位を参照電極に対して規制する

入力電圧によりOP1の+入力端子に印可される電位を E_i とする。このとき理想オペアンプの特性から入力端子間に電位差がないとすると、-入力端子の電位も E_i となる。またOP2について同様に、+入力端子は接地されているため、-入力端子の電位もゼロ。以上により、作用電極の参照電極に対する電位は $-E_i$ となり、この値は入力電圧によって制御することができる。

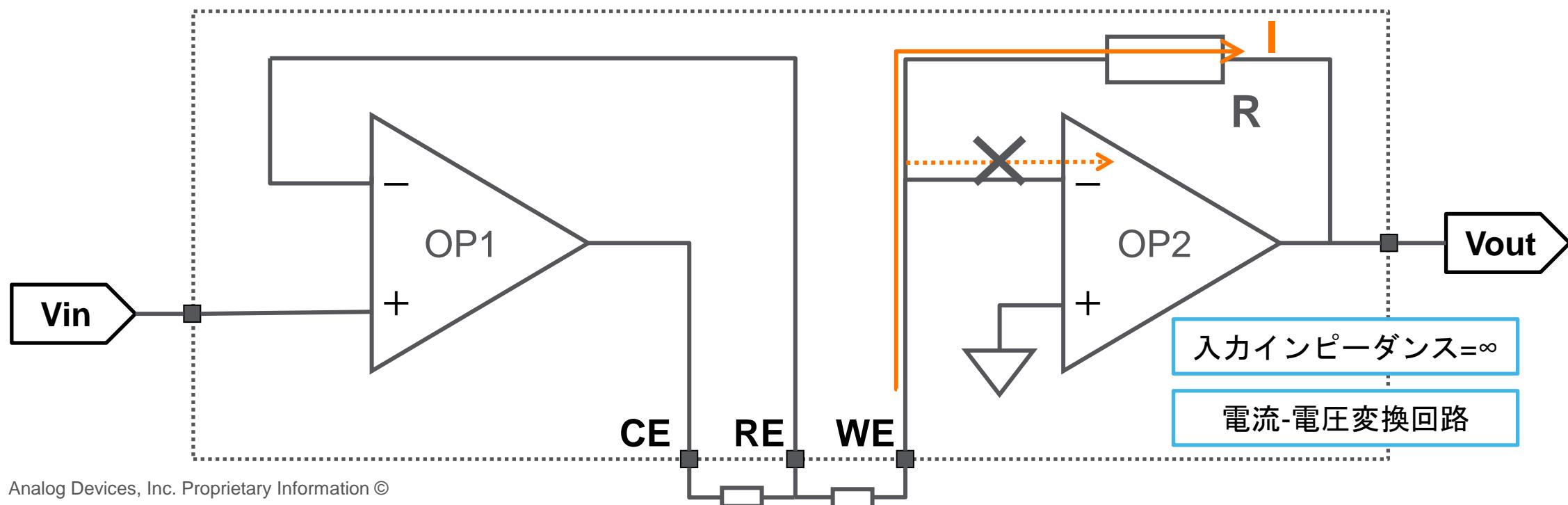


②作用電極に流れる電流を測る

OP2に注目すると、WEを入力端、 V_{out} を出力端とする電流-電圧変換回路の構成になっていることがわかる。

$V_{out} = I \cdot R$ となるので、WEに流れる電流は V_{out}/R によって求められる。

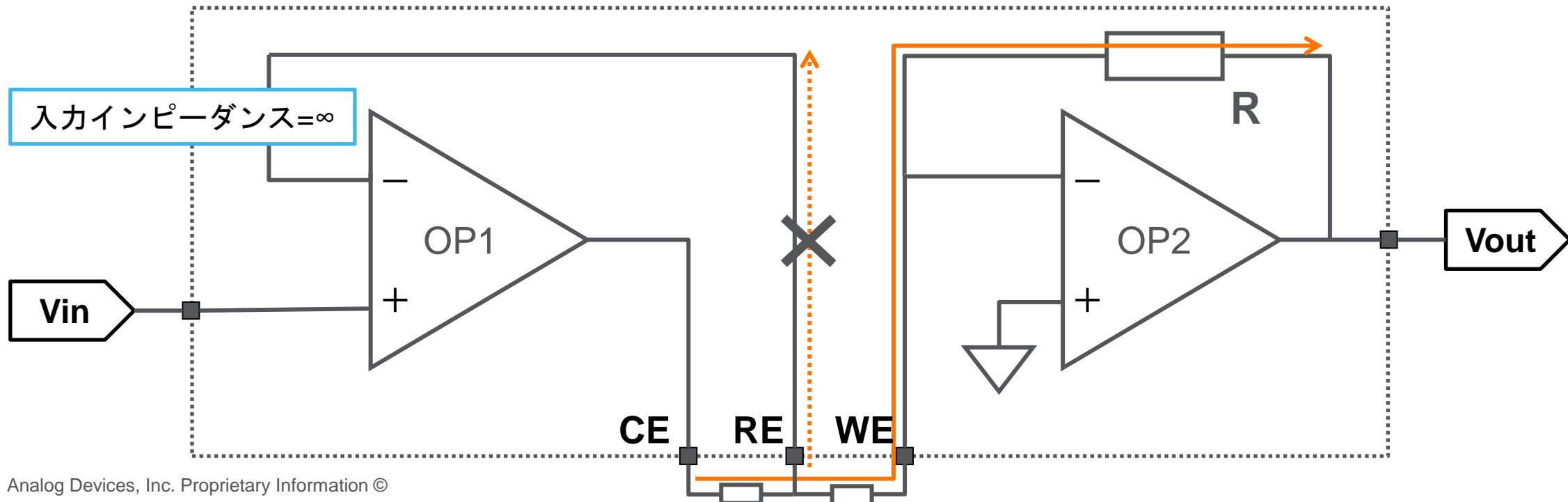
※抵抗Rはできる限り小さいほうが望ましいが、電気化学測定においてWEに流れる電流は非常に小さい場合が多いため出力電圧も小さくなってしまう。そのため、後段で出力電圧を増幅する必要がある。



③参照電極には電流を流さない

REはOP1の入力端子に接続されている。理想オペアンプにおいて入力インピーダンスは無限大とみなすことができるので、REに電流が流れることはない。

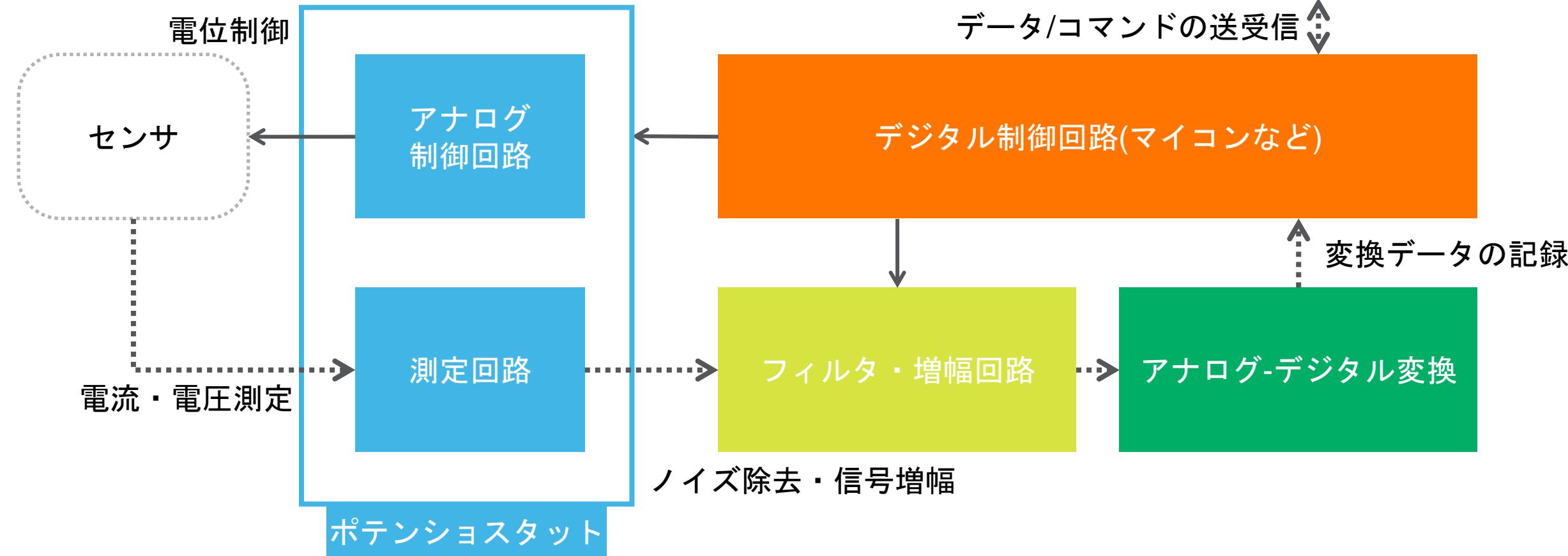
※応答性向上の為、REがもつインピーダンスは小さいほうが良い。もしREのインピーダンスが大きいと帯域幅が狭くなってしまい不安定化の要因になる。



電気化学測定システム の実装

電気化学測定システムの概略図

測定データの流れ :>



精度の高い電気化学測定を実現するには、

ポテンショスタッフの性能 = オペアンプの性能が非常に重要となる

モジュールを使用して実装するメリット おすすめ



それぞれの回路を
ディスクリートで設計する場合



- ・たくさんの部品を選定する必要がある
- ・基板設計やソフトウェア開発も必要
- ・高精度の実現にはコストがかかる

モジュール・タイプの
ICを用いて設計する場合



- ・設計コストを大幅に下げる
- ・実装面積を抑え小型化を実現
- ・精度が保証されている

ADIの電気化学測定アナログ・フロントエンド(AFE)を紹介

実装例① ADuCM355を使用する場合

マイコン搭載電気化学AFE

AD5940にCortex-M3 MCUを搭載し、
システムレベルの省電力と小型化を実現

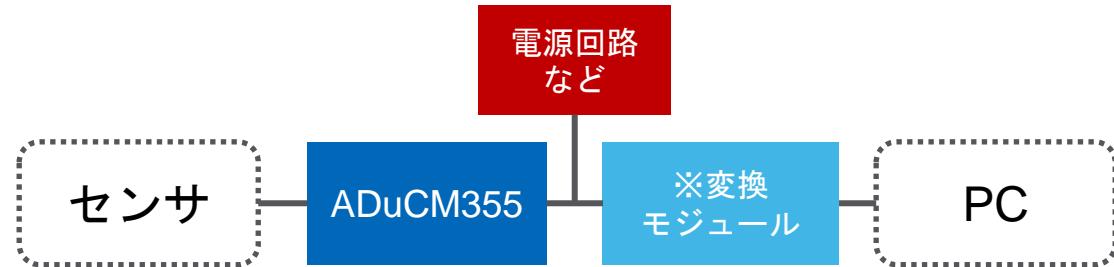
特徴:

- ・ ポテンショスタット～マイコンまで
がひとまとまりに
- ・ 入力は2チャンネル
- ・ 内部にメモリを搭載



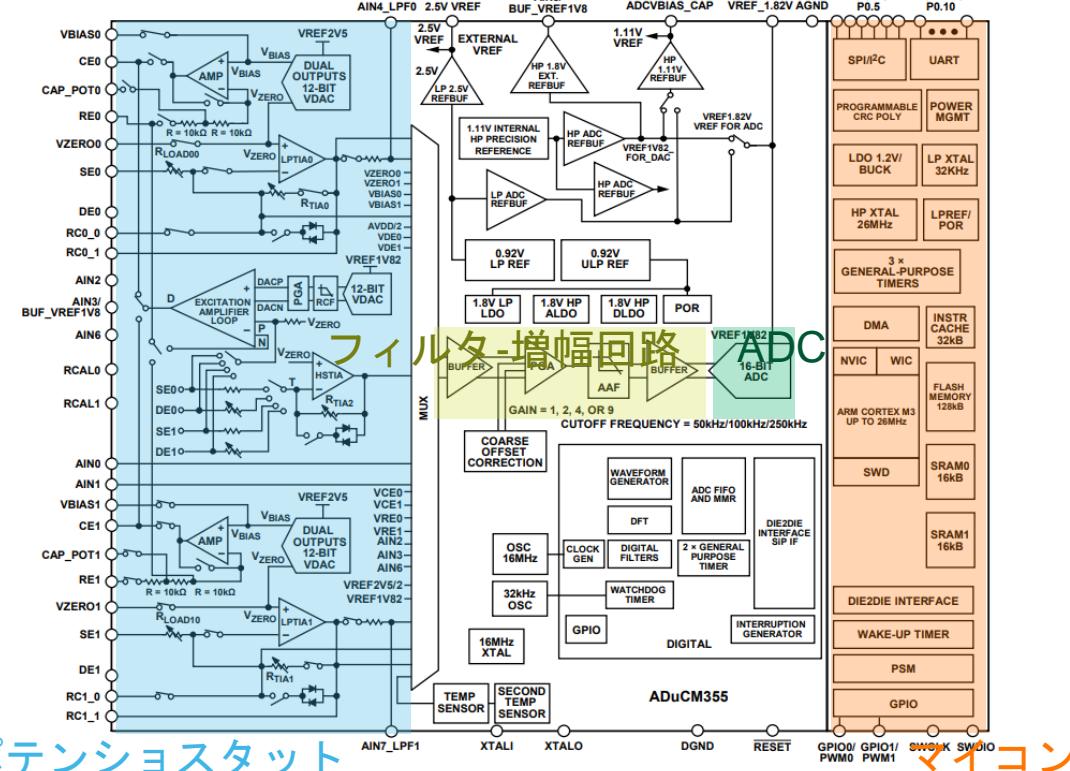
概要 :

制御電圧 : (センサに対して) $\pm 2.2V$
電流レンジ : $50\text{pA} \sim 3\text{mA}$
電源電圧 : $2.8V \sim 3.6V$
サイズ : $6\text{ mm} \times 5\text{ mm}$



実装時のイメージ

※PC接続時にはUSB変換モジュールなどが必要



ポテンショスタット

内部回路の概略図

実装例② AD5940を使用する場合

高精度な電気化学AFE

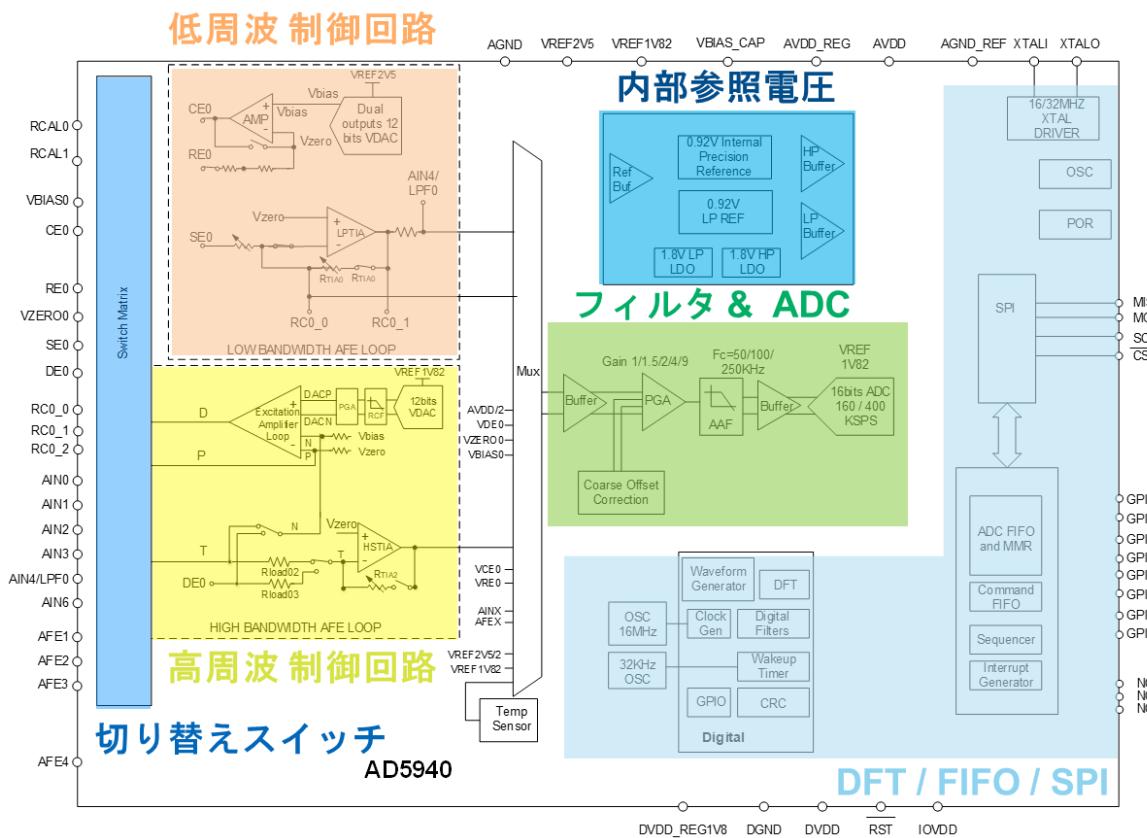
低消費電力かつ高精度な電気化学
測定用のアナログ・フロントエンド

特徴 :

- ・ ポテンショスタット、フィルタ、
ADC、FIFOまでを含むモジュール
- ・ 入力は 1 チャンネル
- ・ (ADuCM355と比較して)バイアス電流
低減など精度向上

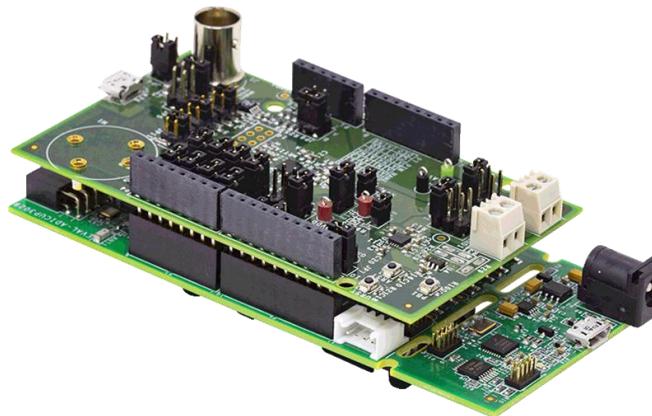
概要 :

制御電圧 : (センサに対して) $\pm 2.2V$
電流レンジ : $50\text{pA} \sim 3\text{mA}$
電源電圧 : $2.8V \sim 3.6V$
サイズ : $3.6\text{ mm} \times 4.2\text{ mm}$

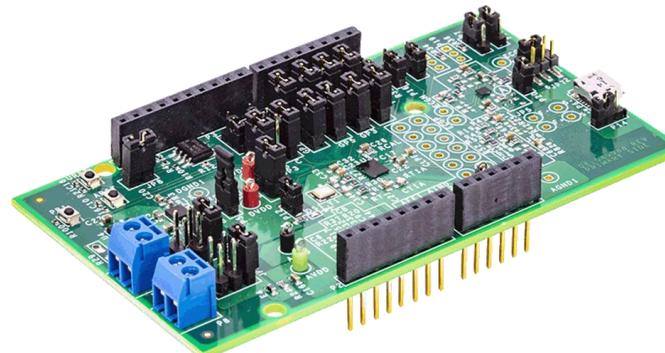


実装に役立つリファレンス・デザイン

AD5940やADuCM355を中心に構成された評価キットを提供
回路図、基板設計データやサンプル・プログラムも公開



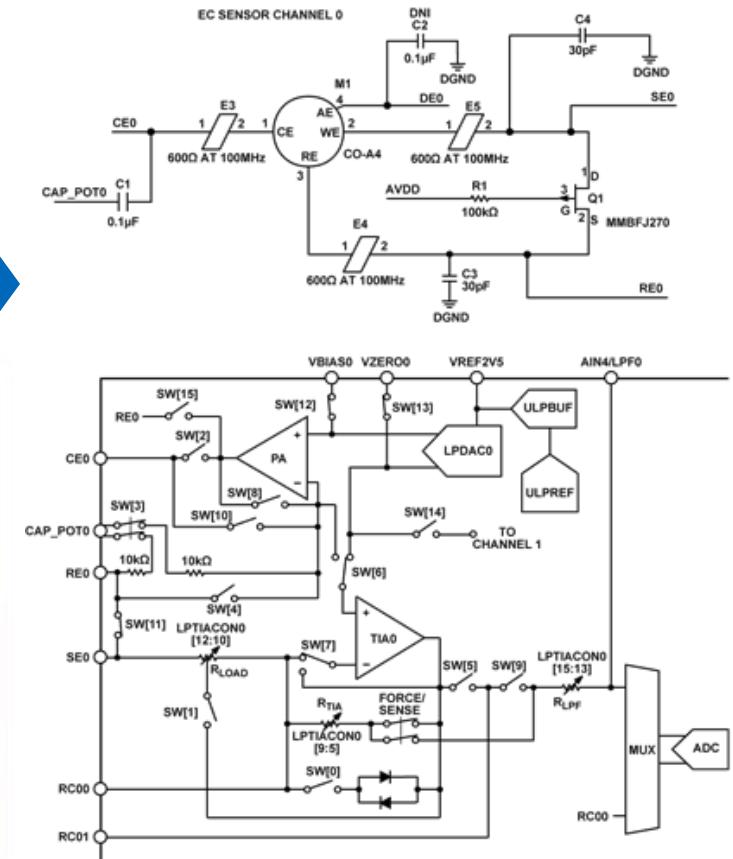
EVAL-AD5940ELCZ



EVAL-AD5940BIOZ



水質検査回路 (CN0428)



ガス検知回路 (CN0425)

実装例③ EmStat Picoを使用する場合

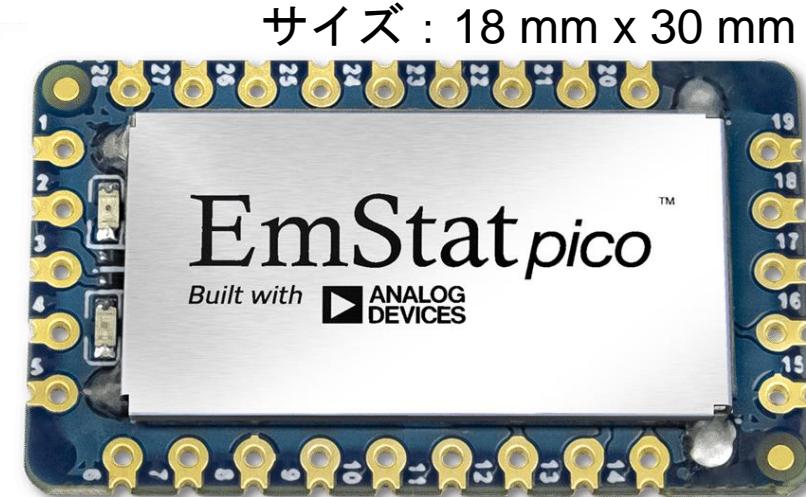
ポテンショスタットと
周辺回路を集積化した小型モジュール

ADuCM355を中心に電源などの周辺回路を含めすべて
をひとつにまとめたポテンショスタット・モジュール
制御用組み込みプログラム実装済み



実装時のイメージ

電源などの回路もモジュール内に含まれるため、
ADuCM355よりも実装が容易・コンパクト

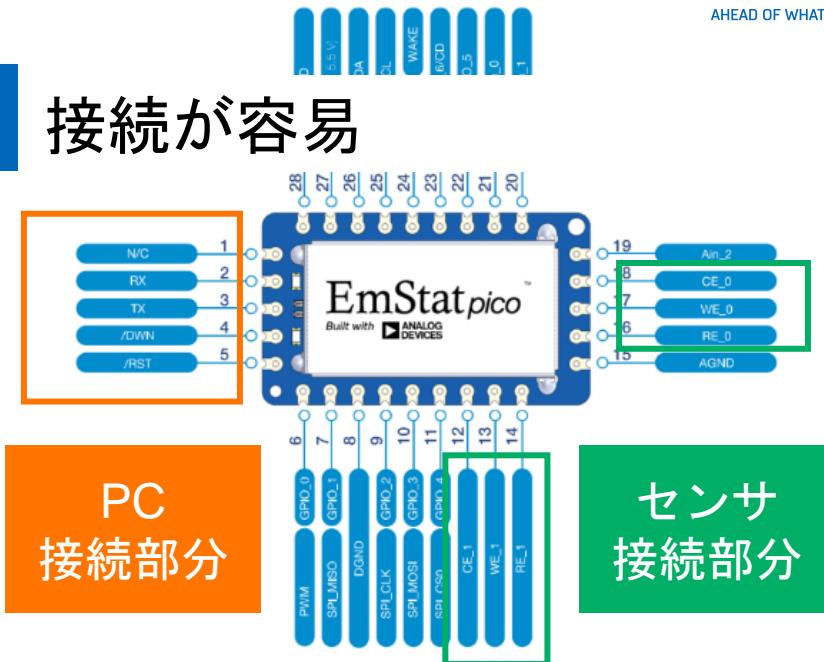


EmStat Pico の特徴

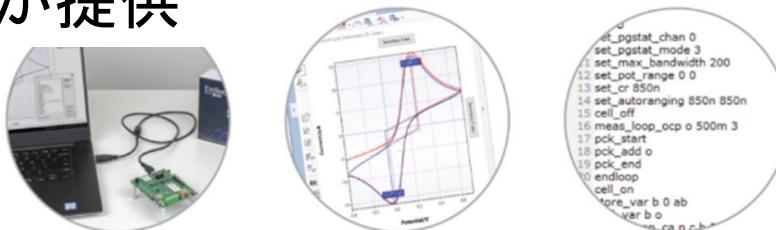
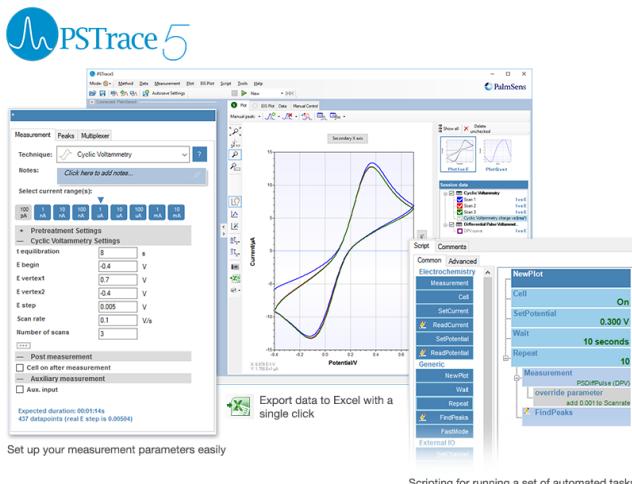
1 ADuCM355と同様に高精度・低消費電力



2 接続が容易



3 専用ソフトウェア開発環境が提供



STEP 1

EmStat Picoと
PCを接続する



STEP 2

GUI上で任意の
電気化学測定シ
ステムを構築



STEP 3

MethodSCRIPT™
でスクリプトを生成



STEP 4

作成したスクリ
プトでEmStat
Picoを制御

専用の開発環境以外にも対応



電気化学測定システムの実装：まとめ

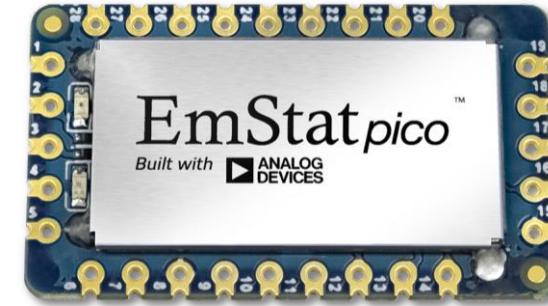


AD5940・ADuCM355

- ✓ 高精度かつ低消費電力
- ✓ リファレンス・デザイン提供
- ✓ 設計コストを抑えつつ自由度◎

既存のシステムのアップデート・
追加機能としての実装する場合に最適！

用途や設計、ビジネスに合わせて適切なAFEを選択することで
電気化学測定システムを簡単に実装



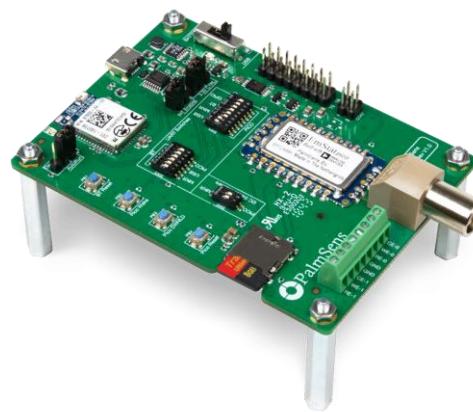
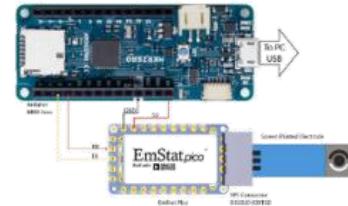
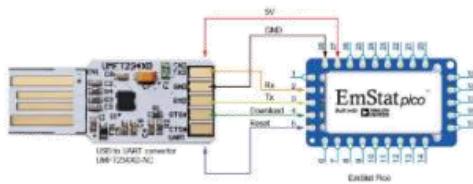
EmStat Pico

- ✓ 高精度かつ低消費電力
- ✓ 専用開発環境あり
- ✓ 設計コストが最小限

新規開発・設計の場合や
センサ開発時の試験用システムに最適！

実用例：
pH測定 /
飲料成分測定 [実演デモ]

EmStat Picoを用いた実用例



PC制御

USB変換モジュールで
PCとの通信を可能にする

マイコン制御

Arduinoなどを接続して
EmStat Picoを制御する

評価キット

USBやBluetooth、メモリなど
を搭載したキット

OEM製品Sensit Smart

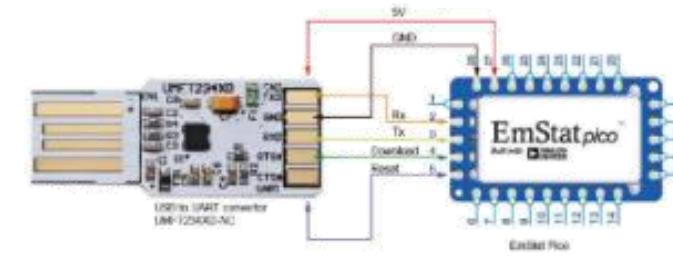
EmStat Picoを内蔵した
Android端末向け製品

使用環境に合わせて
カスタマイズしやすい

すぐに測定できる

PC制御での pH測定 • Sensit Smartを用いた 飲料成分測定 をそれぞれ紹介

pH測定



PC制御

USB変換モジュールで
PCとの通信を可能にする

実験の準備

センサ

エレファンテック社製 フレックス・プリント電極 2種類



線型センサ

参照電極(RE) : Ag/AgCl

作用電極(WE) : Auフラッシュ

対電極(CE) : Auフラッシュ

※Cu導線



丸型センサ

参照電極(RE) : Ag/AgCl

作用電極(WE) : カーボン

対電極(CE) : カーボン

※Cu導線

溶液

pH標準液 (pH4 ~ 10) ※温度によるpH変動が十分に小さいため温度校正なし



pH 4



pH 7

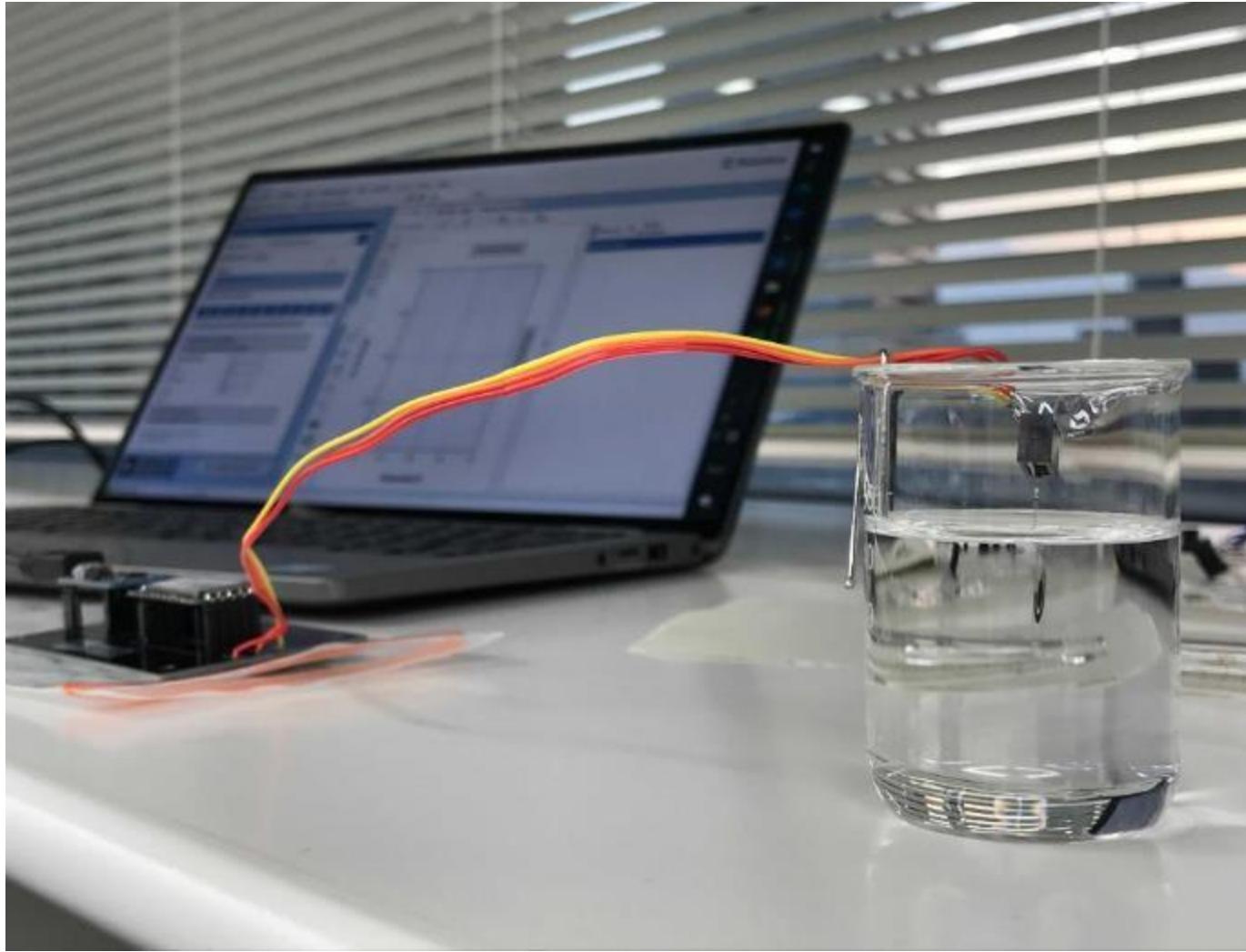


pH 9



pH 10

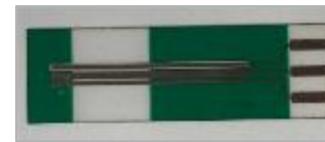
実験の様子



(左図) EmStat PicoをPCと接続して測定 (右図) センサが測定中に動かないように固定

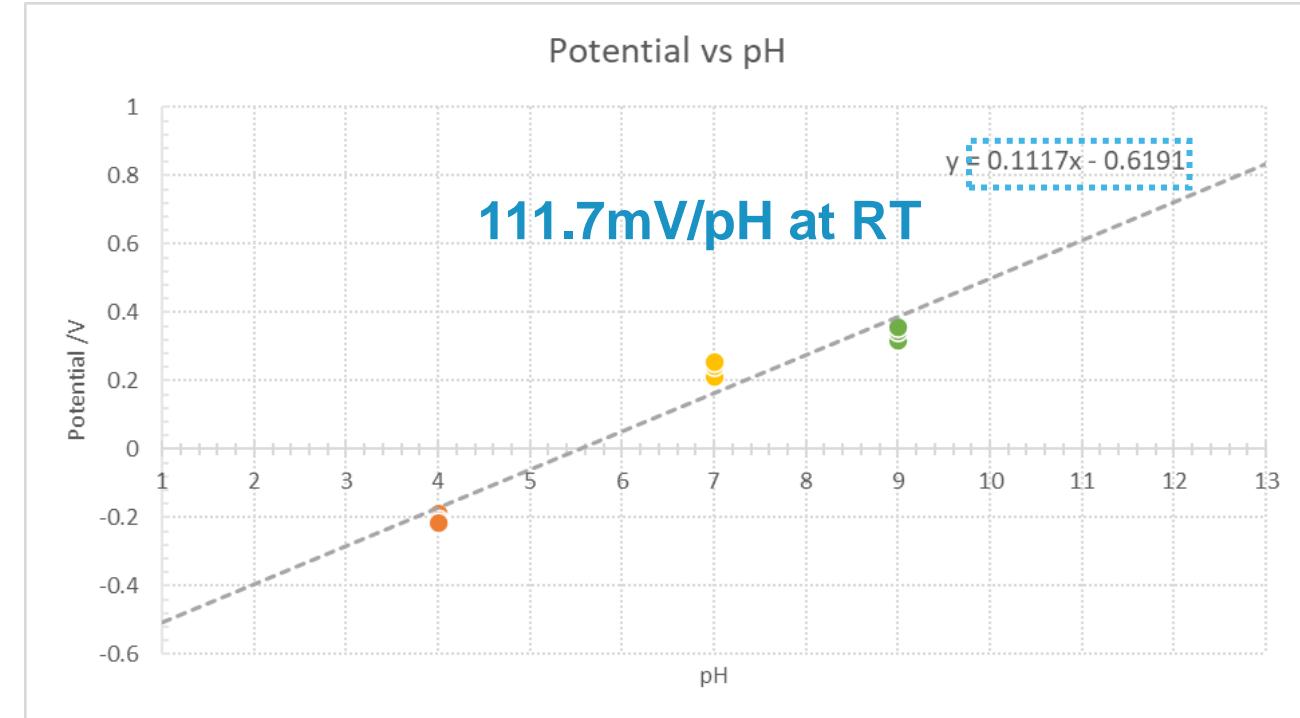
実験結果

線型センサの測定結果



各pH標準液を30秒間・3回ずつ測定した
結果からpH-Vグラフを作成(右図)

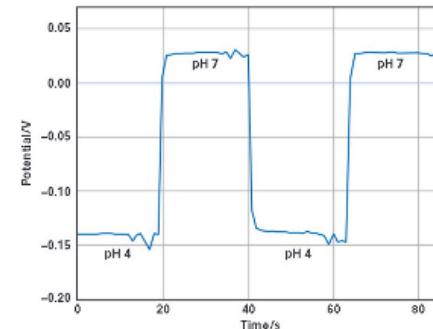
pHに対して電位が線形近似可能、
測定ができていることを確認



参考：ガラス電極による測定

広くpH測定に用いられるガラス
電極とEmStat Pico評価キットを
用いた実験の結果：

実験のセットアップ:
EmStat Pico 評価キット
pH 電極 : Voltcraft PE-03
溶液 : pH緩衝液 pH 7, pH 4



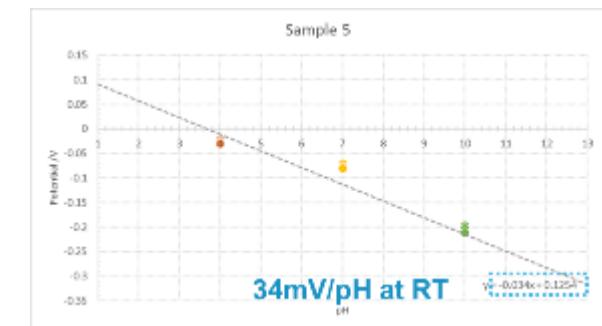
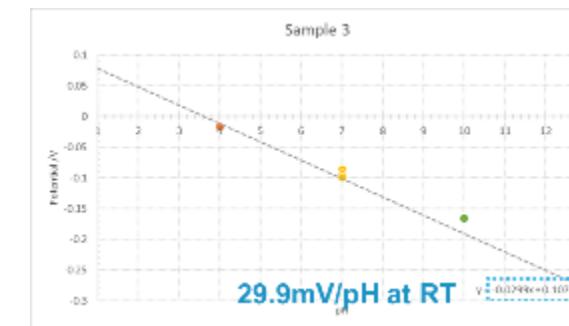
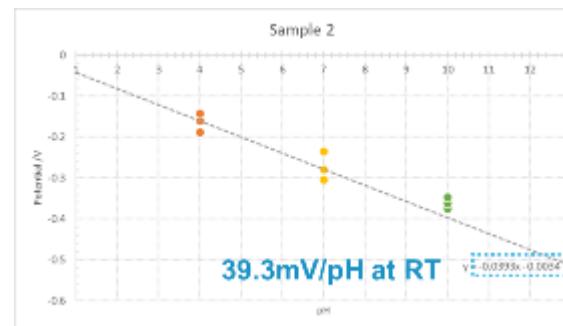
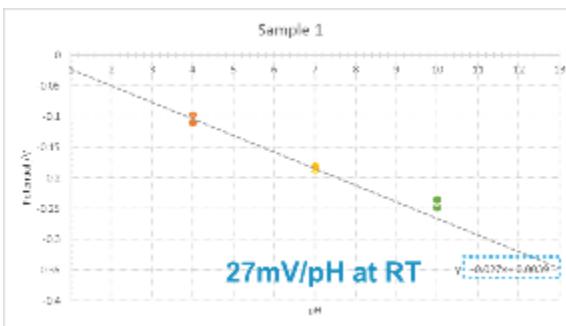
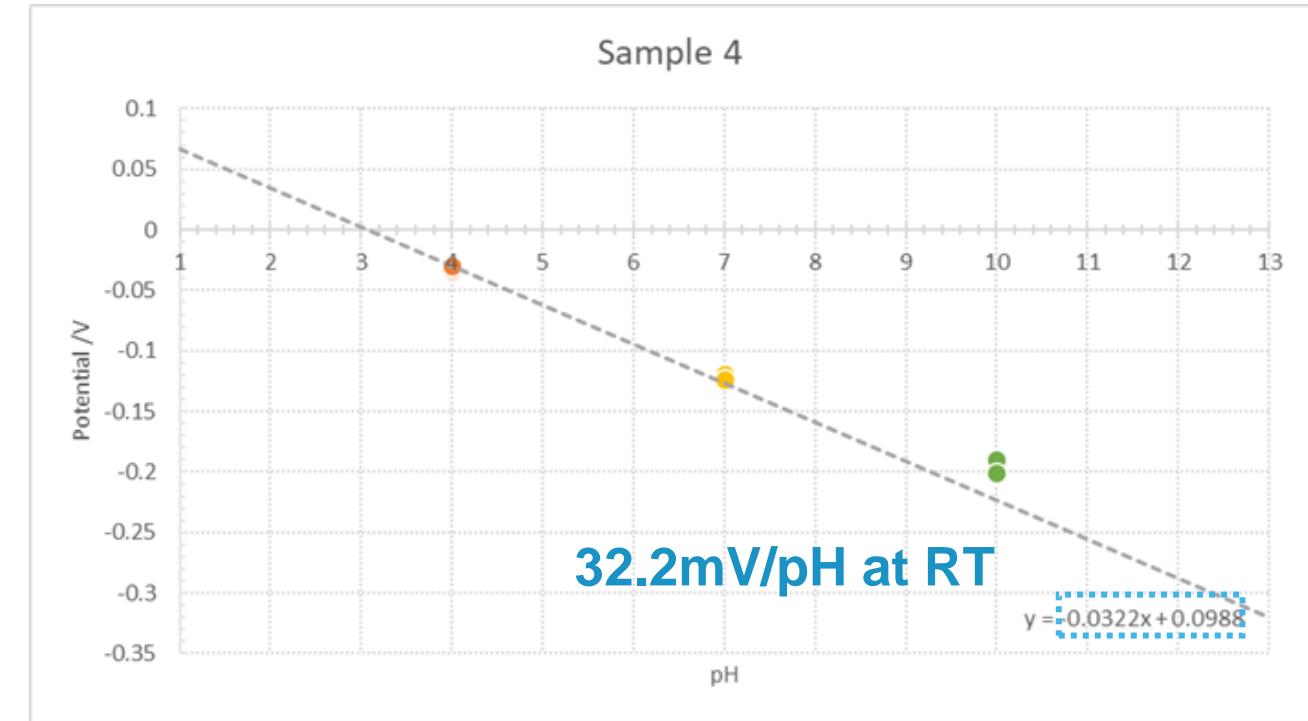
実験結果

丸型センサの測定結果



各pH標準液を30秒間・3回ずつ測定した
結果からpH-Vグラフを作成(右,下図)
※丸型は5サンプル分測定を実施

サンプルごとに傾きの差異は
あるものの電位の線形近似は可能、
線型センサとの違いも確認

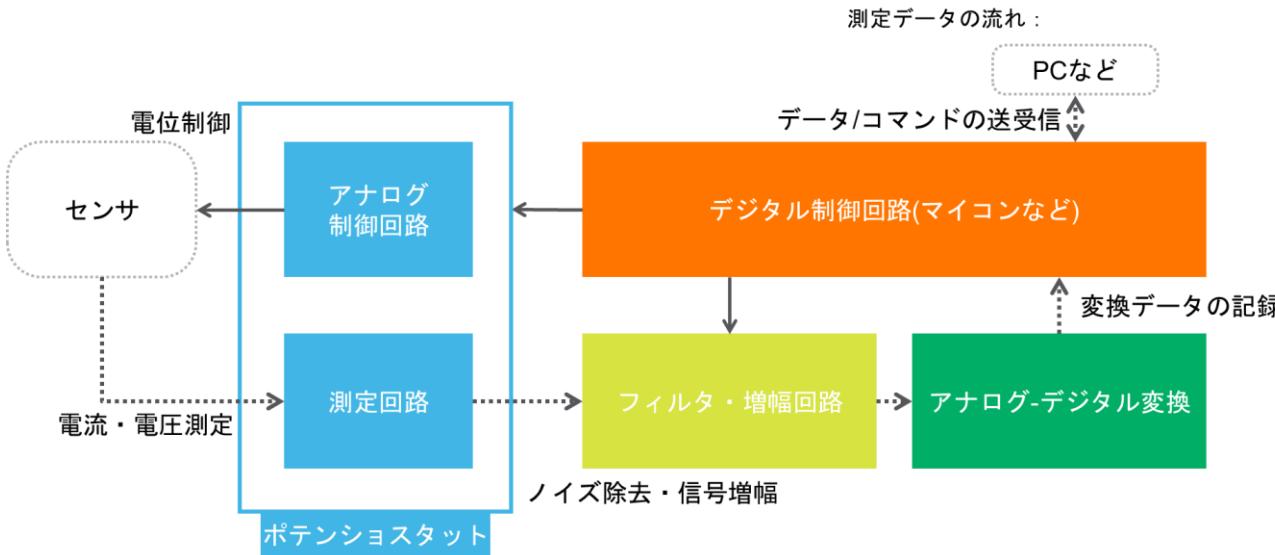


飲料成分測定



OEM製品Sensit Smart
EmStat Picoを内蔵した
Android端末向け製品

まとめ



AD5940・ADuCM355

- ✓ 高精度かつ低消費電力
- ✓ リファレンス・デザイン提供
- ✓ 設計コストを抑えつつ自由度◎

既存のシステムのアップデート・
追加機能としての実装する場合に最適！



EmStat Pico

- ✓ 高精度かつ低消費電力
- ✓ 専用開発環境あり
- ✓ 設計コストが最小限

新規開発・設計の場合や
センサ開発時の試験用システムに最適！

高精度の電気化学測定システムを効率的に実装するためには
モジュール・タイプのICを用いることが最適

小型電気化学モジュール EmStat Picoには電源などの周辺回路も内蔵、
専用開発環境が用意されているため最短でシステム全体の評価が可能

ありがとうございました

参考文献一覧

- 電気化学測定の概要
 - 1. 化学同人 2000年9月発行 「ベーシック電気化学」
 - 2. 電気化学測定法の原理と応用 | JAIMA 一般社団法人 日本分析機器工業会,<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/electrochem/principle/>
 - 3. 電気化学の歴史(<特集>電気と化学) | 化学教育 11巻,2号 公益社団法人 日本化学会,https://www.jstage.jst.go.jp/article/kagakukyouiku/11/2/11_KJ00003490093/_pdf/-char/ja
- ポテンショスタットとその構成
 - 1. ポテンショ・ガルバノスタットの動作原理と使用にあたり知っておきたいこと | 表面技術 68巻 5号 一般社団法人 表面技術協会,
https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj/68/5/68_270/_pdf/-char/ja
 - 2. 電気化学スタートアップ | ビー・エー・エス株式会社, <https://www.bas.co.jp/2339.html>

※一覧内のURLについて最終閲覧日はすべて 2021/08/30 18:00

参考文献一覧

■ 電気化学測定システムの実装

1. ADUCM355 データシートおよび製品情報 | アナログ・デバイセズ,
<https://www.analog.com/jp/products/ADUCM355.html>
2. AD5940 データシートおよび製品情報 | アナログ・デバイセズ,
<https://www.analog.com/jp/products/AD5940.html>
3. EmStat Pico Module | PalmSens, <https://www.palmsens.com/product/oem-emstat-pico-module/>

■ 実用例：pH測定

1. FPC P-Flex® 特長 | エレファンテック株式会社, <https://info.elephantech.co.jp/jp/p-flex-technologies>
2. EmStat Pico : 小型のソフトウェア対応ポテンショスタット・システム・オン・モジュールによる電気化学機能の組み込み | アナログ・デバイセズ,
<https://www.analog.com/jp/technical-articles/emstat-pico-embedded-electrochemistry-with-a-miniaturized-software-enabled-potentiostat-system-on-mo.html>

※一覧内のURLについて最終閲覧日はすべて 2021/08/30 18:00