

現在、実験・理論・計算により支えられた材料開発にデータサイエンス を組合わせPDCAサイクルを加速させる材料インフォマティクスが注目さ れている。このトレンドは分析においても同様で、今まで当社では、放射光 実験にベイズ最適化を組合わせた測定条件最適化1)、また、セマンテック セグメンテーションや敵対的生成ネットワークを用いた画像解析への応用 を始めている。ここでは、スペクトル解析へ機械学習を応用した取り組みに ついて紹介する。



計算科学センタ-世木 隆

技術本部 材料ソリューション事業部 応用物理技術部 山本 貴史

A-1 STEM-EELSの原子価マッピングへの応用²⁾

STEM-EELSは、固体を構成する原子の内殻-励起間遷移の微 細構造を調べる事で、サブナノオーダーの測定対象元素の原子価 が調べられる。第1図は、サイクル劣化後の放電状態におけるLi (Ni1/3Mn1/3C01/3)O2酸化物のSTEM像を示した。この結晶は通 常R3m構造を有しているが、充放電を繰り返すことで表層におい てFm3m構造を呈す変質相が形成され³⁾、そこに含まれるMn の原子価はMn4+とMn2+をそれぞれ示す。表層変質相である Fm3m相と内部に存在するR3m相の空間分布は、上述のMnの 原子価の違いを利用した任意のエネルギー範囲における面積強

度に従い求めることが出来るが、第2図の様に不鮮明な分離結果 が得られる場合もある。ここで名古屋大学 武藤氏、岐阜大学 志 賀氏らにより開発された非負値行列因子分解法²⁾を用いて分離し た結果を第3図へ示す。この方法は非負値になる様次元縮約され た基底スペクトル(第4図参照)が実スペクトルと線形結合の関係 を持つと仮定して重みを求めており、それをコンターへ示す事で、 従来困難であったスペクトル分離が可能になり、Mn4+とMn2+の 明瞭な分布が得られる様になった。





A-2 リチウムイオン二次電池の反応機構解析への応用⁴⁾

正極と負極、電解質から構成されるリチウムイオン二次電池は、 正極に含まれるリチウムイオンが負極側へ移動する事で充電す る。Li(Ni1/3Mn1/3C01/3)O2正極はNiが電荷補償を担うとされる が5)、これをデータ駆動により抽出する事は興味深い。ここでは、 SPring-8兵庫県有ビームラインBL08B2で実施したin-situ XRD/XAFS測定の結果から反応因子を抽出した試みを示す。 XRDから空間群や格子定数が得られ、XANESからNi、Mnそし てCoの電子状態が抽出できる。EXAFSは、各元素周辺の局所構 造に相当する情報を含む。これらから得られた44個の説明変数 (第1表参照)を放電状態から過充電領域までの16段階で収集

第1表 今回の実験で得られた説明変数群

XANES					XRD		EXAFS						
1	Ni0%	6	Co0%	11	Mn0%	16	XC	21	Ni–O R	29	Co–O R	37	Mn–0 R
2	Ni20%	7	Co20%	12	Mn20%	17	А	22	Ni–O DW	30	Co-O DW	38	Mn–O DW
3	Ni40%	8	Co40%	13	Mn40%	18	wG	23	Ni–M R	31	Co–M R	39	Mn–M R
4	Ni80%	9	Co80%	14	Mn80%	19	wL	24	Ni–M DW	32	Co–M DW	40	Mn–M DW
5	Ni130%	10	Co130%	15	Mn130%	20	FWHM	25	Ni–M2 R	33	Co–M2 R	41	Mn–M2 R
							26	Ni–M2 DW	34	Co–M2 DW	42	Mn–M2 DW	
							27	Ni–M-M R	35	Co–M–M R	43	Mn–M–M R	
							28	Ni–M-M DW	36	Co-M-M DW	44	Mn-M-M DW	

※ここでXANESは、予めクラスタリングによりSOC 0%, 20%, 40%, 80%, そして130%の結果を基底ベクトルとして選定し、次に、各基底ベクトル の線形結合で各SOCのスペクトルが表されると仮定した上で、各々における重みを説明変数として与えた。 XRDはピークをVoigt関数でフィットし、その時のピーク位置xc、強度A、ガウス関数・ローレンツ関数の重みwGおよびwLそして半値幅 FWHMを説明変数としている。

EXAFSについては従来のXAFS解析方法に基づき、原子間距離Rおよびデバイワーラ因子DWを近接原子MおよびO毎に求めた結果を与えた。



第3表 LASSO, Elastic NET, Random Forest, Extra Treesに よる決定係数

LASSO	Random Forest
0.993	0.895
Elastic net	Elastic net
0.970	0.970

※この値は、1:1交差検証の上ハイパーパラメータを調整し得られた決 定係数を示した。

し、それぞれの酸化還元電位を目的変数として回帰分析を行った (第2表参照)。この様な劣決定系の問題には線形多重回帰では なく、LASSO、Elastic Net、アンサンブル学習が適用できる。その 時に得られた決定係数を第3表へ示した。最も良好なLASSOに よる特徴選択結果について第5図へ示した。その結果酸化還元電 位は、Niの電子状態を反映するXANESによる因子が支配的で ありドメイン知識による結論と良く一致する。また、最近、Coの振る 舞いも実験的に注目されており6)、新しい電気化学的な解釈が期 待できる。

> ※ここで、第1列の数値は 第1表における説明変 数の数値と対応し、そし てセルの濃淡は数値の 大小に対応する。莫大な 量の「数値」を取り扱う データサイエンスの領域 では、この様なヒートマッ プの形でデータを表現 する事が一般的である。



A-3 Mössbauer 分光スペクトルの自動解析

データ解析の局面において、物性値を抽出する為に実験的に得 られたスペクトル Ψ をパラメータ π の関数 $\sigma(\pi)$ でフィッティングす る作業は非常に多い。従来この作業は最小二乗フィットで行う事 が多いが、充分複雑になると初期値として与えたπに依存して局 所解へトラップされたり発散したりし、合理的な収束解が得られる まで繰り返し作業が発生する。ここでは、Fe-57 Mössbauer分光 スペクトルの自動解析をマルコフ連鎖モンテカルロ(MCMC)で行 う取り組みを紹介する。プログラムはPython3で作成し、また、 PyMC3ライブラリによりMCMCの計算を実行している。この場合 加速装置としてGraphical Processor Unitが利用できるのはメ リットである。フィッティングパラメータπは、内部磁場Bint.、四極子 分裂QS、アイソマーシフトIS、面積強度Iとし、関数 $\sigma(\pi)$ は Fe-57核の無反跳核共鳴効果に従った物理モデルを与えた。πは 最大事後確率推定で与え、次にメトロポリス-ヘイスティング法か

らΨとσ(π)の最小二乗誤差最小を与えるπの平均値と分散を決 定した。サンプリング数は100万(burn-in期間90万)とした。 Fe₃O₄とα-Feが混在したスペクトルへ本法を適用した場合の正 解と推定(平均値と分散)を第6図と第4表へ示した。人工ノイズ が多い場合分散は増加するが、その平均値は正解と良く一致し た。このロバスト性の高さは、例えば、高温・短時間の極限環境や 微小試料、容易に分解する試料、従来計測が困難であった環境 への応用が期待できる。またモデル式を変えれば別の分析手法に も応用できる。しかしながら、推定結果が物理的に不合理な解を 与える場合もあり、データベースに基づいた事前分布の作成、結 晶学・磁性学に基づいたルールベースの解析プロトコルを取り 入れる工夫が必要になるだろう。これらは今後の課題として挙げ られる。



当社における計測インフォマティクス取り組みについて紹介した。データサイエンスを利用する事で、従来よりも短時間で物性値を求 めたり、データ解釈へ応用したり、そして従来見えなかった新しい付加価値の創出も可能になる。この様な取り組みを利用する事で新し いサービス創出につなげたい。

謝辞

放射光実験における取り組みは、材料ソリューション事業部 森 拓弥博士、ならびに、兵庫県立大学 李 雷博士、横山 和司 様、兵庫県 福山 直樹様、情報統合型物質・材料開発イニシアティブ(MI2I)の関係各位のご協力を得て実施いたしました、感謝し ております。

第4表 MCMCにより得られた解析値と正解

化合物名		IS (mms ⁻¹)	QS(mms ⁻¹)	Bint.(T)	Ι							
正解												
Fe ₃ O ₄ (Fe ^{2.5+})		0.67	0.00	44.4	0.30							
Fe ₃ O ₄ (Fe ³⁺)		0.29	-0.10	48.8	0.15							
α-Fe	α-Fe		-0.04	33.0	0.55							
綺麗に測定した場合												
	平均值	0.68	0.02	44.4	0.31							
Fe3U4(Fe ^{2.3+})	分散	0.006	0.010	0.046	0.003							
	平均值	0.30	-0.37	48.8	0.14							
Fe ₃ O ₄ (Fe ³⁺)	分散	0.002	0.005	0.022	0.003							
e: 5a	平均值	-0.04	-0.08	33.0	0.55							
a-re	分散	0.002	0.003	0.009	0.003							
ノイズが多い場合												
$E_{0} \cap (E_{0}^{25+})$	平均值	0.66	-0.07	44.2	0.31							
re ₃ O ₄ (re ²³⁺)	分散	0.009	0.029	0.077	0.013							
	平均值	0.29	-0.10	48.9	0.16							
re304(re ^{s+})	分散	0.018	0.043	0.212	0.012							
er Eo	平均值	-0.02	-0.02	33.0	0.53							
a-re	分散	0.005	0.009	0.031	0.009							

参考文献 *1) 沓掛健太朗、神岡武文、世木隆、佐々木拓生、藤川誠司、高橋正光、"放射光X線回折パターンの特徴抽出と空間マッピング(II)"、第80回応用物理学会秋季 学術講演大会、北海道大学、2019年

*2) Motoki Shiga, Kazuyoshi Tatsumi, Shunsuke Muto, Koji Tsuda, Yuta Yamamoto, Toshiyuki Mori, Takayoshi Tanji, "Sparse Modeling of EELS and EDX Spectral Imaging Data by Nonnegative Matrix Factorization", Ultramicroscopy, 170, 43(2016).

*3) Masahiro Shikano, Hironori Kobayashi, Shinji Koike, Hikari Sakaebe, Yoshiyasu Saito, Hironobu Hori, Hiroyuki Kageyama, and Kuniaki Tatsumi, "X-ray absorption near-edge structure study on positive electrodes of degraded lithium-ion battery", Journal of Power Sources, 196, 6881 (2011).

*4) Takuya Mori, Takashi Seqi, Takayuki Tsubota, Lei Li, and Kazushi Yokoyama. "Data driven analysis of the redox factor of LixNi1/3Co1/3Mn1/3O2 based on feature selection from in-situ XAFS/XRD data by machine-learning", Materials Research Meeting 2019, Yokohama, (2019)

*5) 例えば、Won-sub Yoon, Mahalingam Balasubramanian, Kyung Yoon Chung, Xiao-Qing Yang, James McBreen, Clare P. Grey, and Daniel A. Fischer, J. Am. Chem. Soc., 127, 17479 (2005).

*6) Koji Nakanishi, Koji Kitada, Yoshiyuki Morita, Hajime Tanida, Yusuke Tamenori, Kazuki Tsuruta, Toyonari Yaji, Yuki Orikasa, Kentaro Yamamoto, Yoshiharu Uchimoto, Zempachi Ogumi, Toshiaki Ohta, Journal of Surface Analysis (in Japanese), 25, 90(2018).

計測インフォマティクスへの取り組み Technical Report A