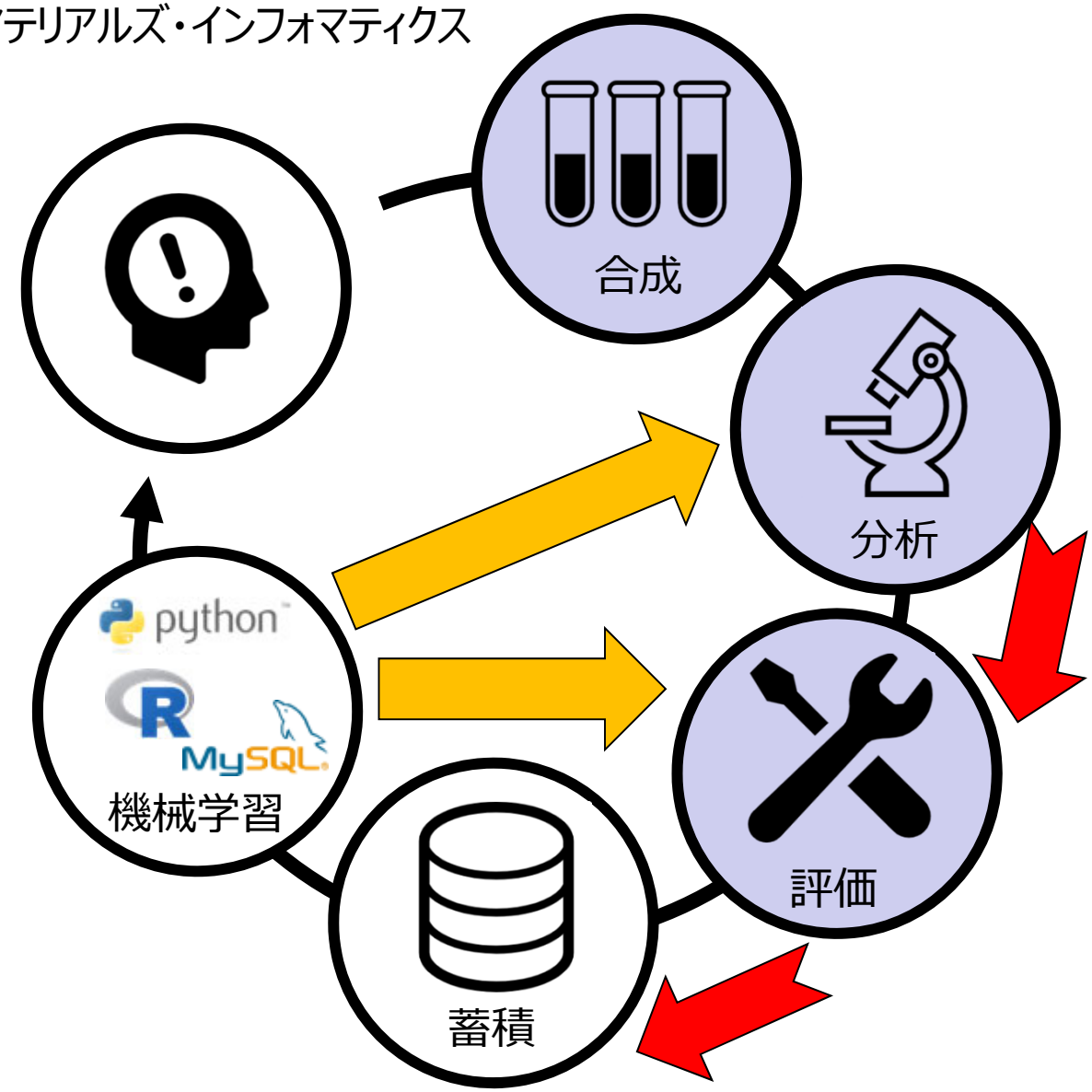
# コベルコ科研におけるデータサイエンスを用いた放射光計測・解析技術

株式会社コベルコ科研　技術本部
EV・電池プロジェクト室
森　拓弥

# 計測インフォマティクス

マテリアルズ・インフォマティクス

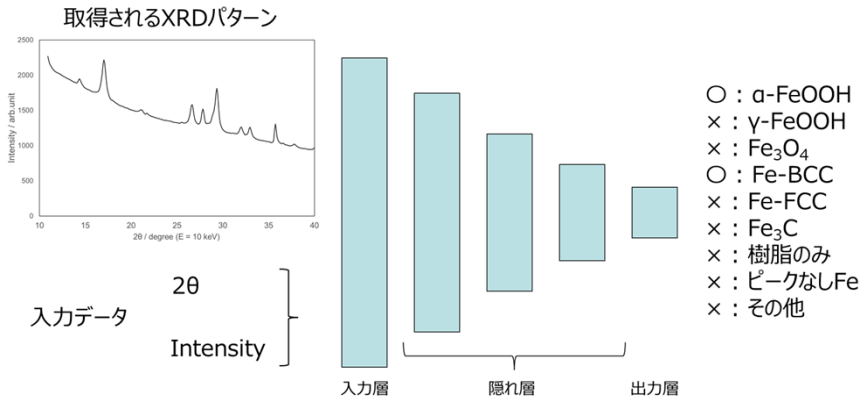



**計測インフォマティクスの適用**

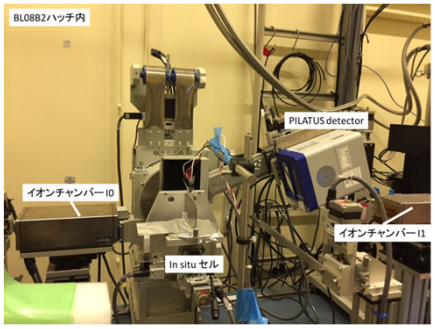
高効率でのデータ取得
多量データの高効率での解析
データの高品質化、高速計測

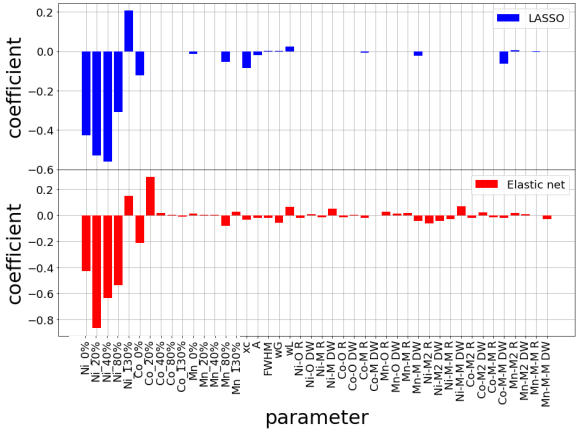
# コベルコ科研での放射光×計測インフォマティクス事例

**スペクトル分析の簡易AI実装**
**→高効率のデータ取得、**
**実験設計の最適化**




回帰分析によるその場分析データ
の因子推定
→多量データを用いたデータ分析



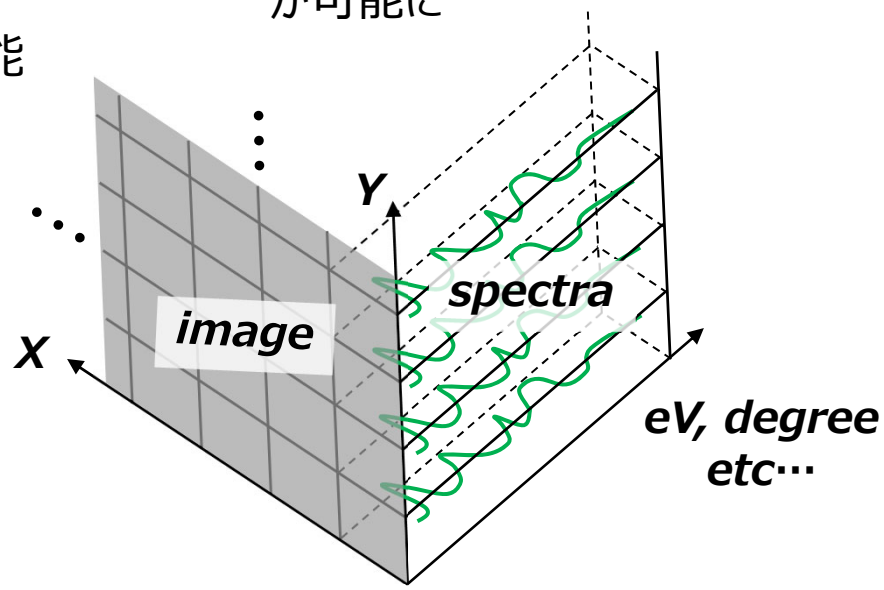




教師なし学習でのノイズ除去の
スペクトルイメージングデータへの応用
→データの高品質化

# μビーム光学系利用によるスペクトルマッピング

放射光での微小ビーム光学系、検出器の多次元・高効率検出・・・
**局所のスペクトル取得、スペクトルマッピング**
が可能に

→様々な化学状態や結晶相、元素マッピングが可能




**スペクトルマッピングデータ**

・像(x, y)× スペクトル横軸(eV, degree等)
から成る三次元データ行列。

**→数万本のスペクトルからなる。**

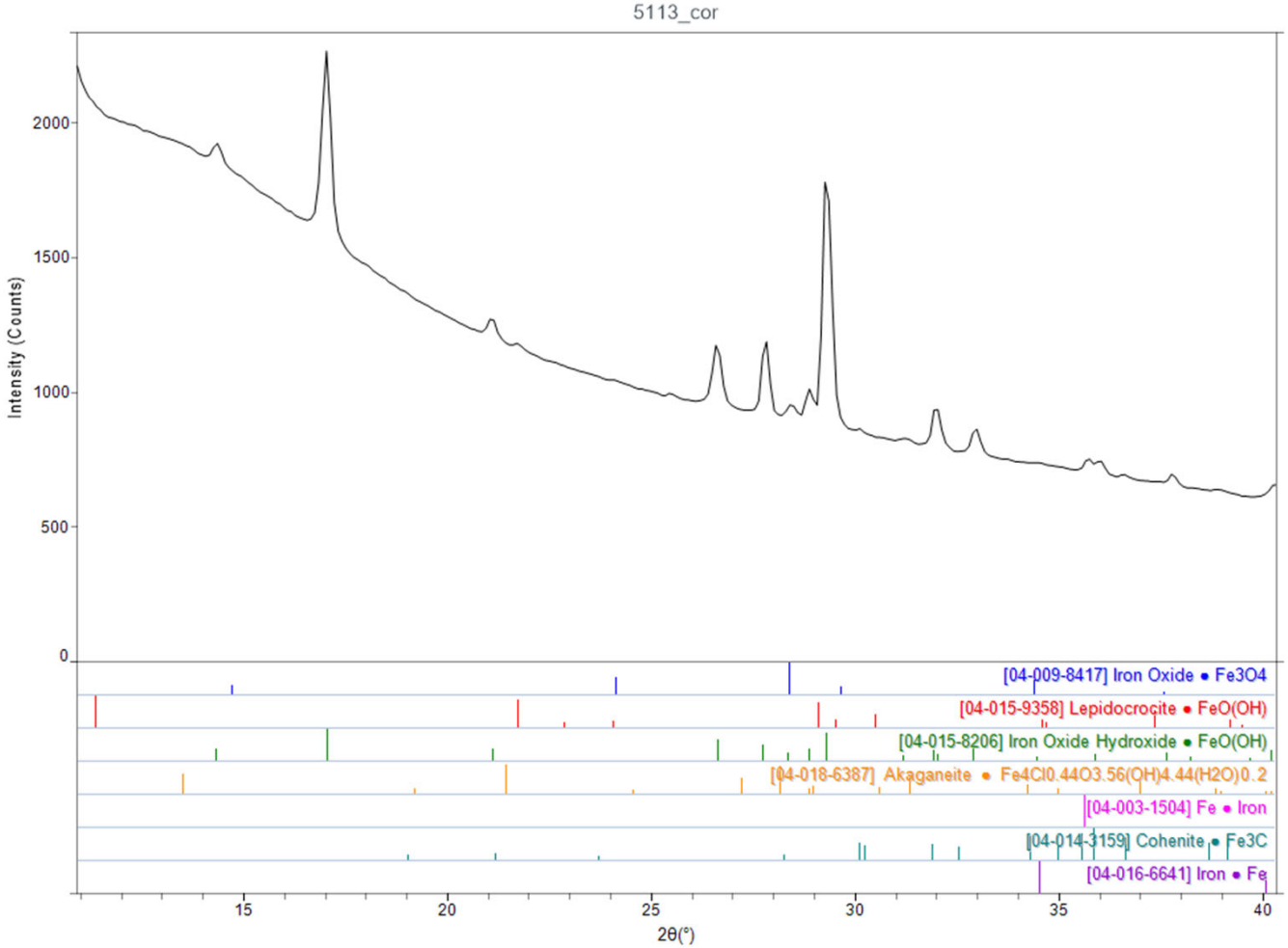
膨大なデータ量、解析が困難

SPring-8での実験だと・・・
・計測結果の答えを早く見て、今回の計測データが使えそうか知りたい!
→計測できているかは確認するが、そのデータの良し悪しまでが判断しきれず、持ち帰って解析したらダメなケースも・・・

**大規模なデータでもなるべく早く解析し、今回の結果を判断、マシンタイムを有効利用したい**

# Ex. XRDデータでのマッピング

μビームXRDデータの一例

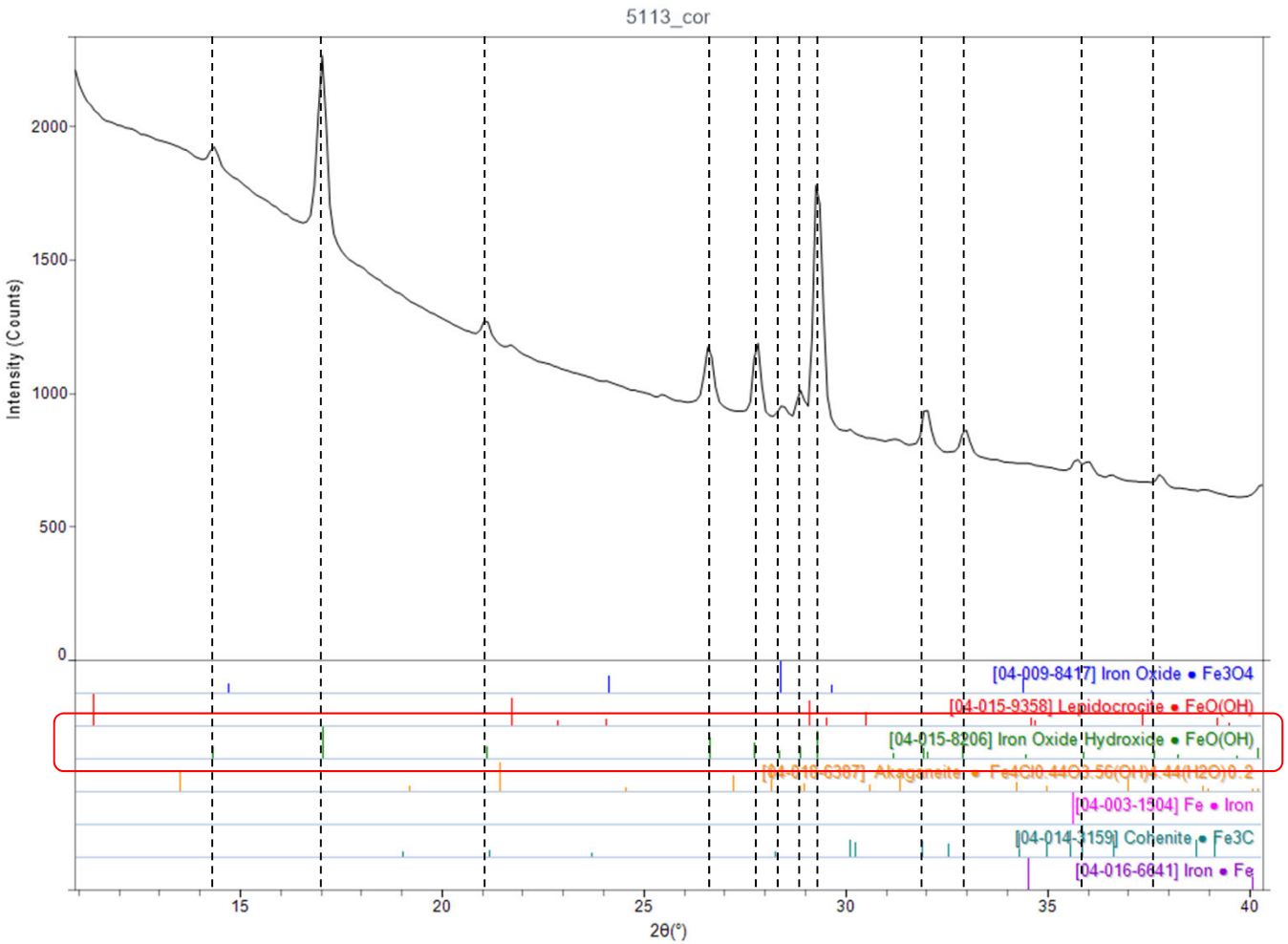



各点のXRDデータ
→複雑に複数のピークが混ざり合って存在する。

何でマッピングをする?

# 手動での解析

α-FeOOH

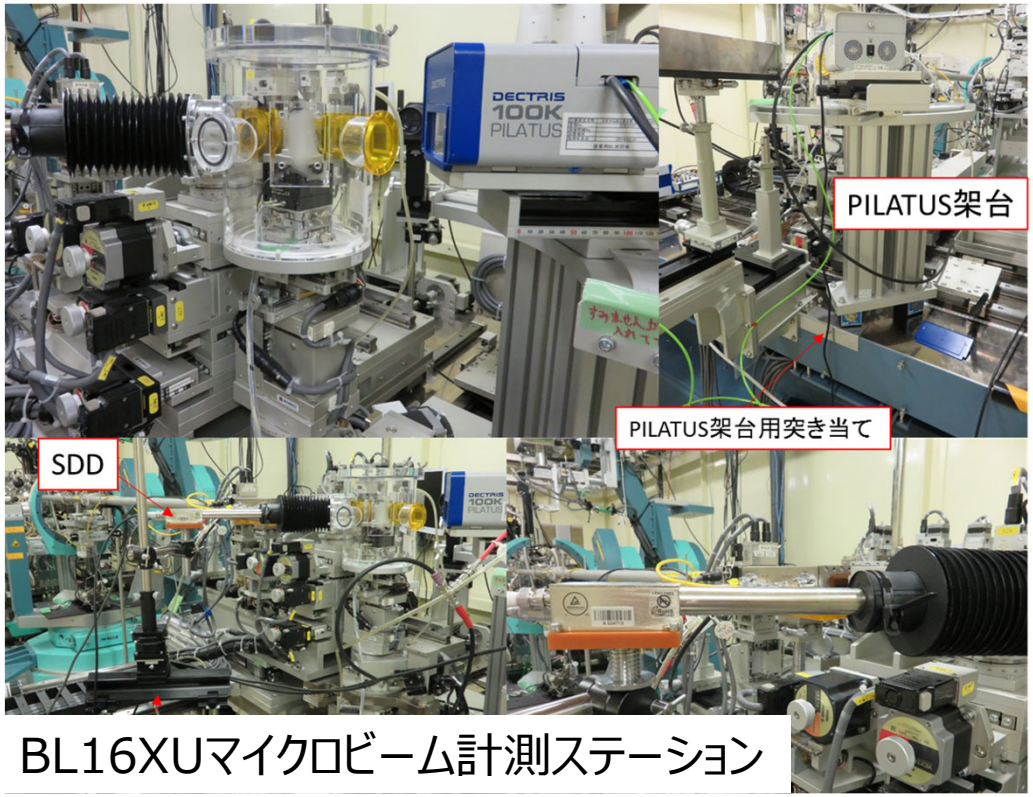



人の手で定性解析すると、ピーク位置からこのデータだとα-FeOOHがあると考える。
→この認識をAIにさせれば、含まれているかいないかのマッピングは可能?

# 実験方法

## 計測対象

樹脂埋めされた腐食試験片の薄片化加工品
→X線透過可能な厚みに調整
→腐食生成物部分の分布の可視化が目的



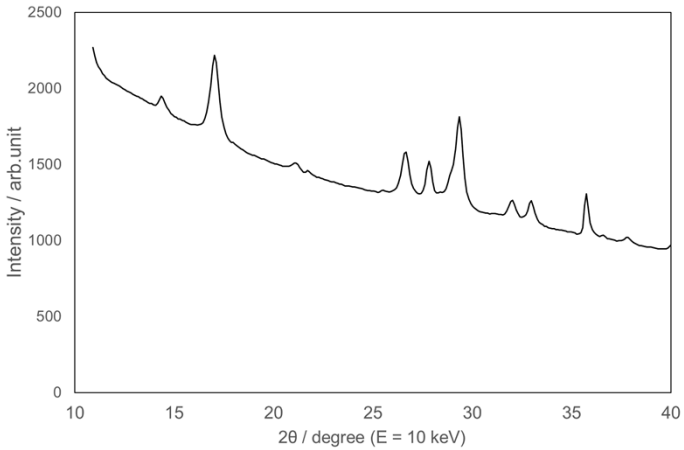

BL16XUマイクロビーム計測ステーション

## マイクロXRD実験

ビームライン：BL16XU
入射X線エネルギー：10 keV
集光方法：KBミラー
ビームサイズ：縦1.25μm,横2μm
検出器：PILATUS 100k
検出器設置角度：2θ = 25°
カメラ長：153 mm
＊本試験中はHeチャンバーは用いていない

# データ解析方法(ニューラルネットワーク)

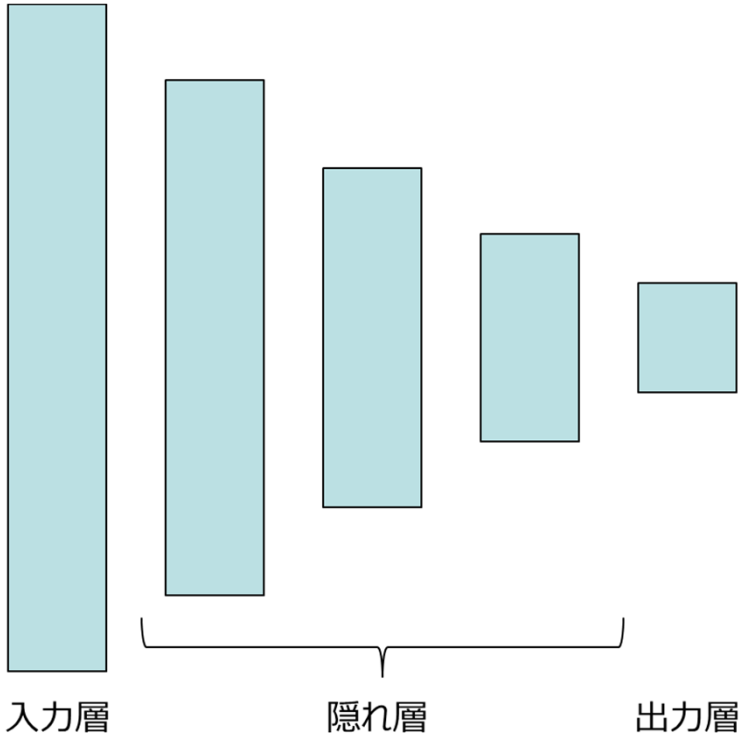
取得されるXRDパターン




入力データ

2θ

Intensity




○：α-FeOOH
×：γ-FeOOH
×：$Fe_3O_4$
○：Fe-BCC
×：Fe-FCC
×：$Fe_3C$
×：樹脂のみ
×：ピークなしFe
×：その他

サンプル数：15
総データ数：114,198

学習データ：81
確認データ：29
検証データ：29
計139点は手動で解析

残り点解析

モデル構築

# 検証データでの正誤表

青：正解、赤：不正解

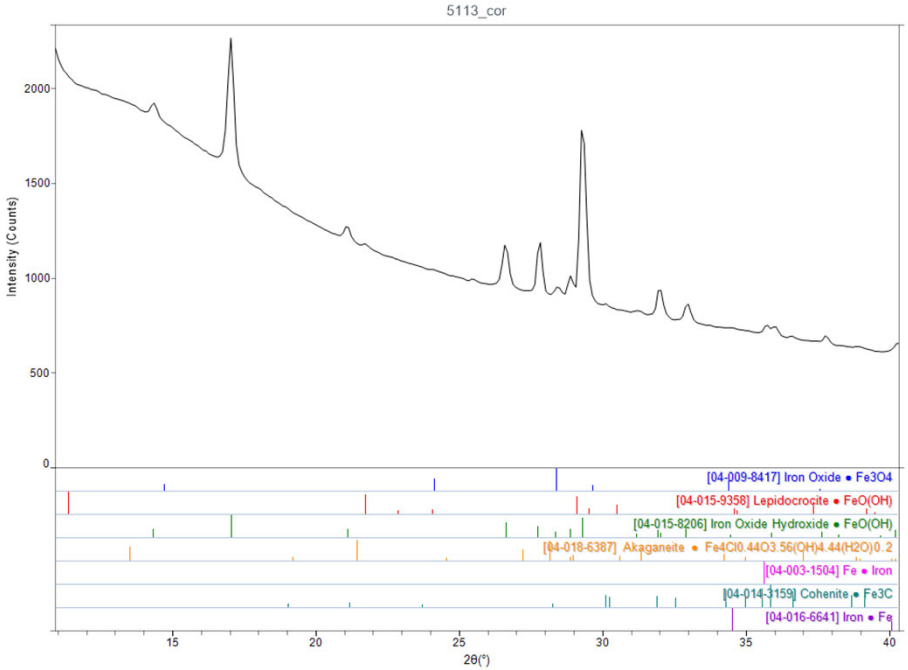
| | Fe3O4 | γ-FeOOH | α-FeOOH | Fe_BCC | Fe3C | Fe_FCC | 樹脂のみ | ピークなしFe | Other |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | |
| 21 | | | | | | | | | |
| 22 | | | | | | | | | |
| 23 | | | | | | | | | |
| 24 | | | | | | | | | |
| 25 | | | | | | | | | |
| 26 | | | | | | | | | |
| 27 | | | | | | | | | |
| 28 | | | | | | | | | |
| 29 | | | | | | | | | |

腐食生成物
→ 高正解率(97.7%)

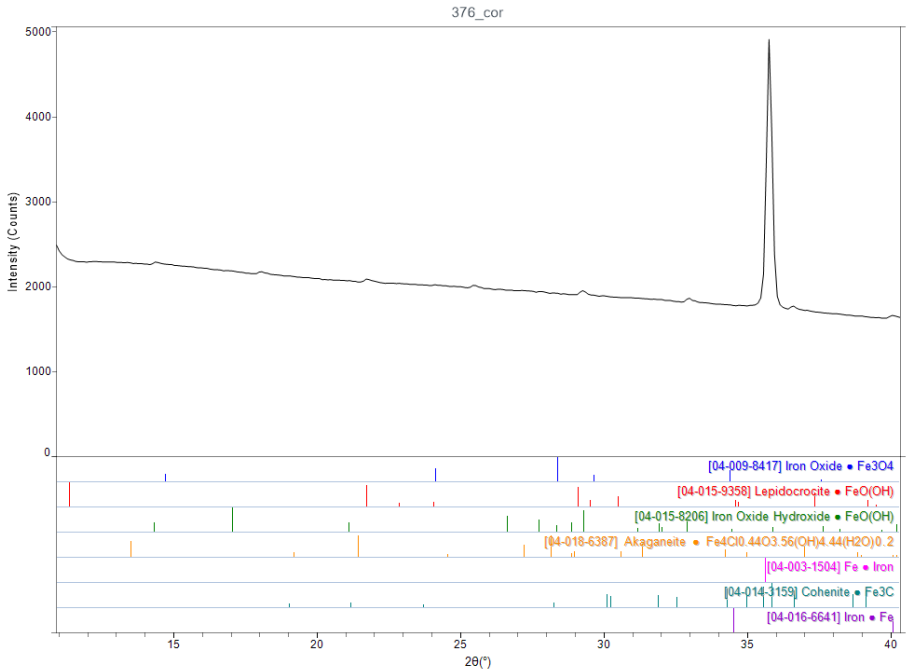
基材
→ 正解率低め(88.5%)

# XRDパターンの特徴

α-FeOOH




Fe-BCC




腐食物 → 複数ピーク存在

基材 → ピークが単一、
結晶性が高くピーク強度のばらつき大
(ピークなしもある)

**特徴が多いものほど分類しやすい傾向にある**

# ニューラルネットワークによる予測結果(確率値)

15種類のうちの一つのマッピング結果

当日ご紹介いたします。

各分類の確率像

出来たモデルでの推論は
**1～2秒**で完了
簡単にマッピングができる。

簡易AIを実装できれば、
SPring-8実験中でも簡易
的に解析可能といえる。

より高精度にするには、苦手
そうな低確率点の解析結果
を加える。
→解析数の省力化

# 結晶性腐食物相の分布

当日ご紹介いたします。

表層にγ-FeOOH, 地鉄に近い側で$Fe_3O_4$, 内部にα-FeOOHが存在する。
→腐食物生成物分布の直接的な可視化が可能となった。

# 本技術の目指す姿：AIとの対話的解析、AIの成長

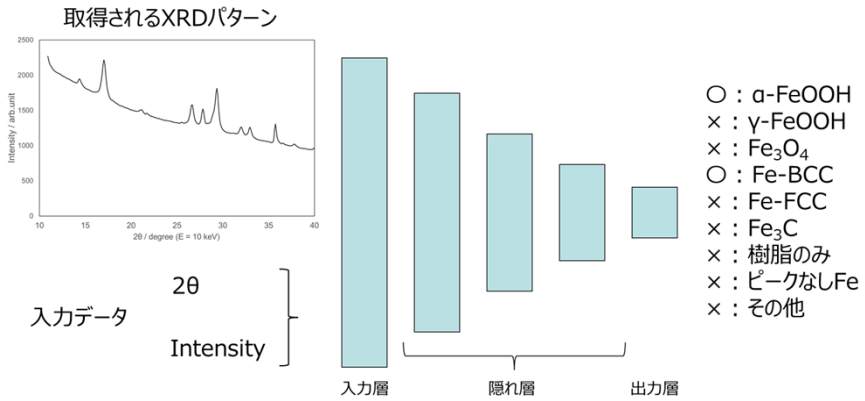
AIの苦手な点を追加解析し高精度化

→対象とする問題にAIの解析結果のフィードバックを受けて対話的に解析を行う。

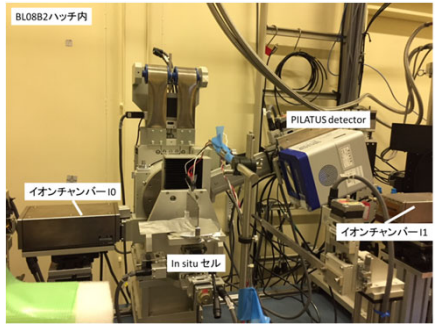
**データの蓄積によるAIの成長**
**→繰り返し実験での解析スピードの向上**
**→短時間で比較的高精度のアウトプット**

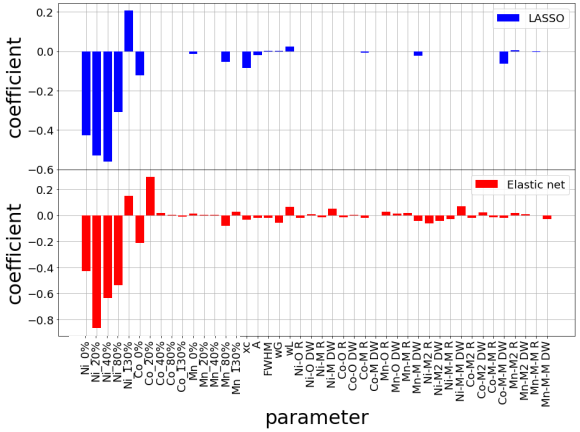
# コベルコ科研での放射光×計測インフォマティクス事例

スペクトル分析の簡易AI実装
→高効率のデータ取得、
　実験設計の最適化




**回帰分析によるその場分析データ**
**の因子推定**
**→多量データを用いたデータ分析**

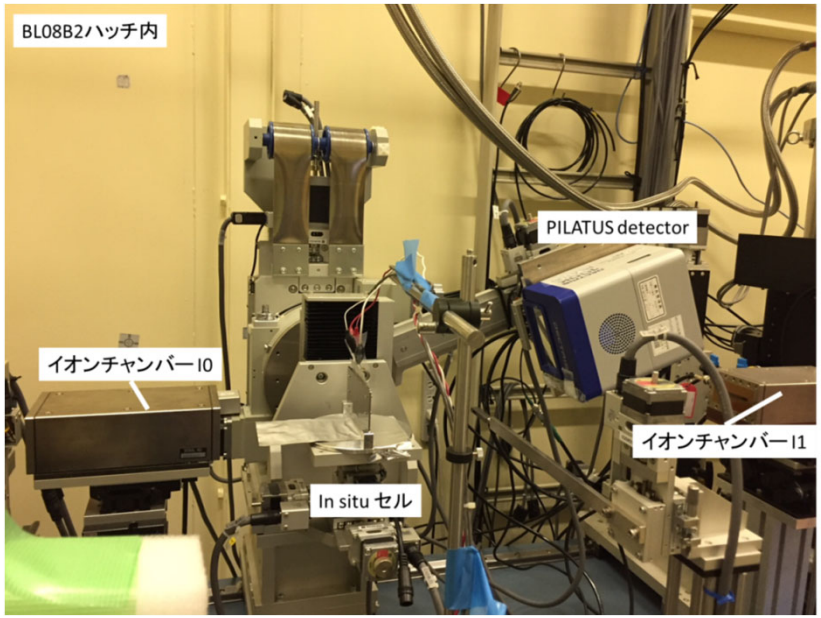


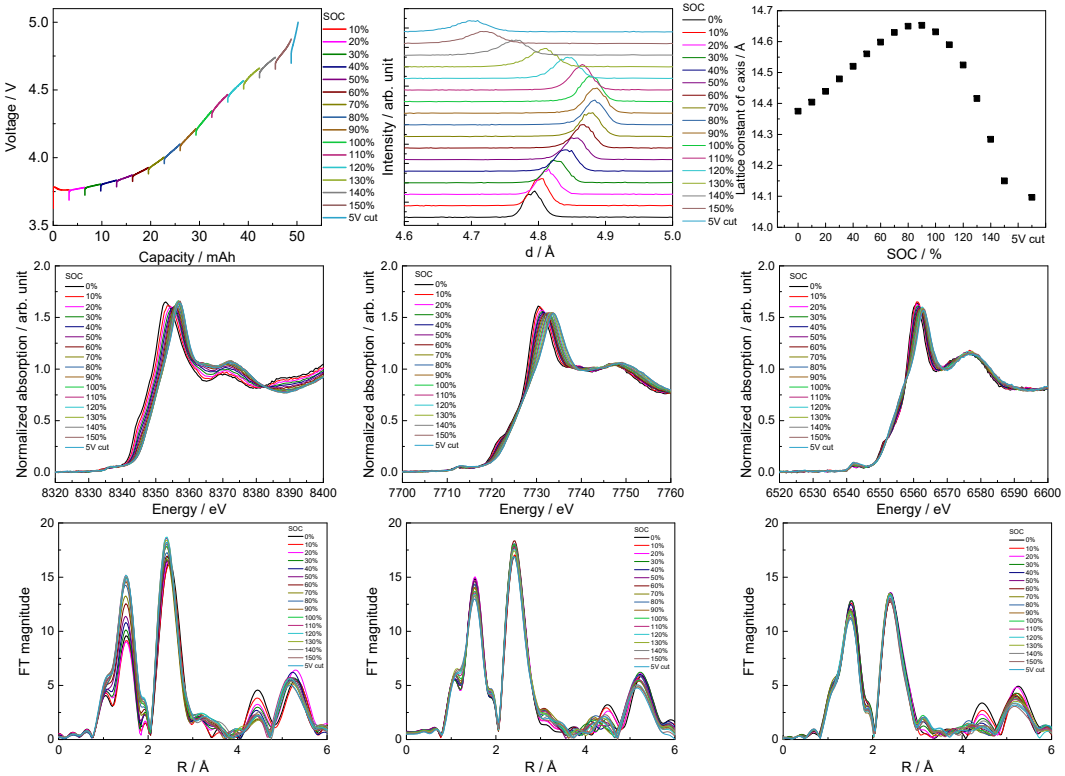

教師なし学習でのノイズ除去の
スペクトルイメージングデータへの応用
→データの高品質化

# 機械学習による深層特徴抽出の利用と本研究の目的

**その場測定により取得されたデータ ⇒ 複数のSOC状態での情報が多量に手に入る。**




今回のその場計測系と取得データ
XAFS, XRD両方が測定可能




一方で・・・

**・解析する研究者側が理解しアウトプットするまでの方が時間を要する。**

**・膨大なデータの中に気付けなかった特徴を見逃していないか？**

**本研究**

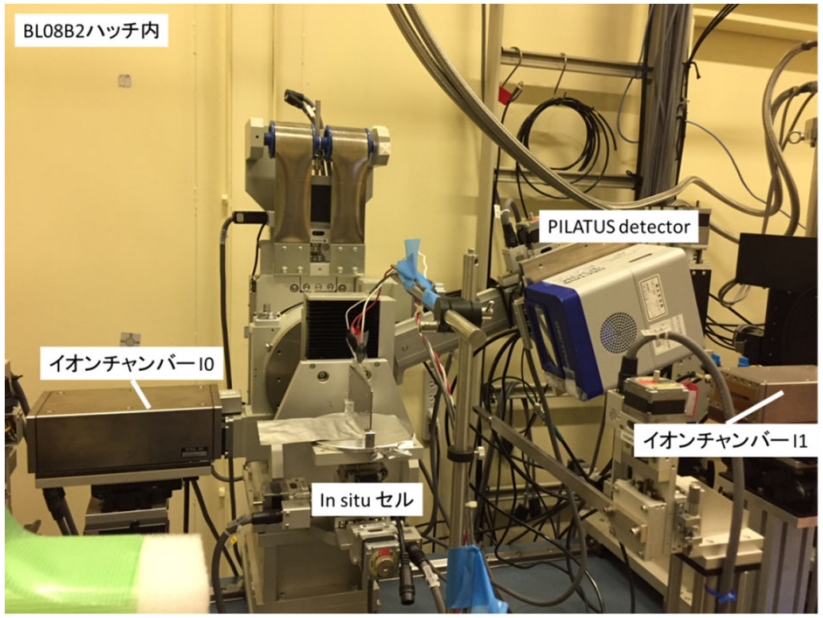
**データ解析への機械学習の適用、特徴抽出による酸化還元反応因子推定での検証**

# 実験条件

## 電池セル条件

リチウムイオン電池セル構成
正極： $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ：AB：PVdF = 86：8：6 (wt.%)　on Al
セパレータ：ポリプロピレン製セパレータ
負極：Li foil
電解液：1M $LiPF_6$ EC：DEC = 1：1 (vol.)
単層ラミネートセル

SOC10%毎で10分緩和後X線での測定を行った。
5V到達まで充電容量を変化させた。



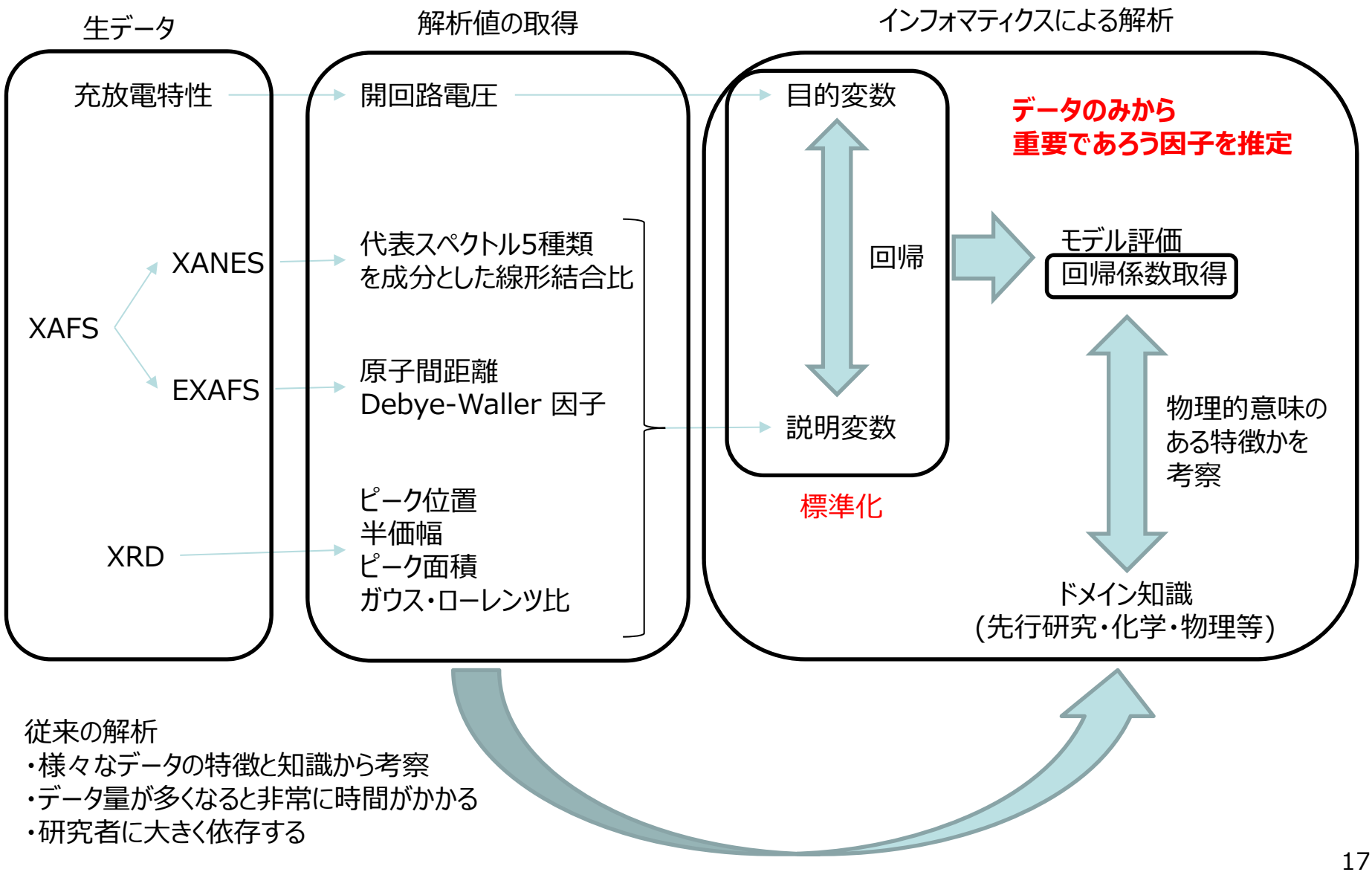

## X線分析条件

SPring-8 BL08B2にて実験

XRD
X線エネルギー：Ni K-edge XAFSの測定後のエネルギーで測定
測定時間：10sec.
角度範囲：中心角度±10°

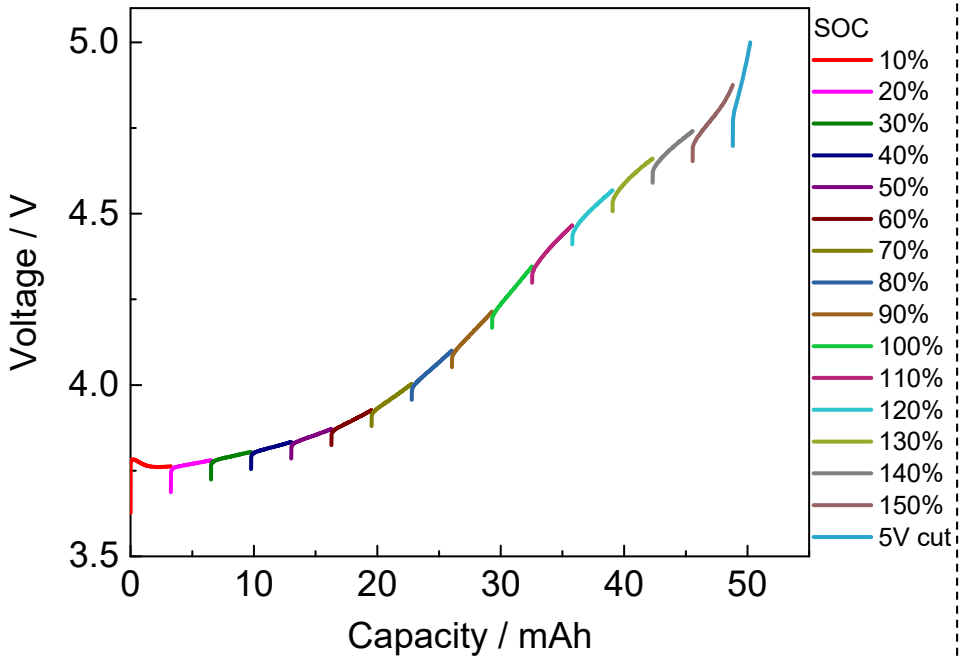
Ni, Co, Mn K-edge XAFS
測定時間：各1min.(Ni-Coは同時に測定)
フーリエ変換範囲：k = 2.0 – 11.5 $Å^{-1}$

# 今回の解析のフロー

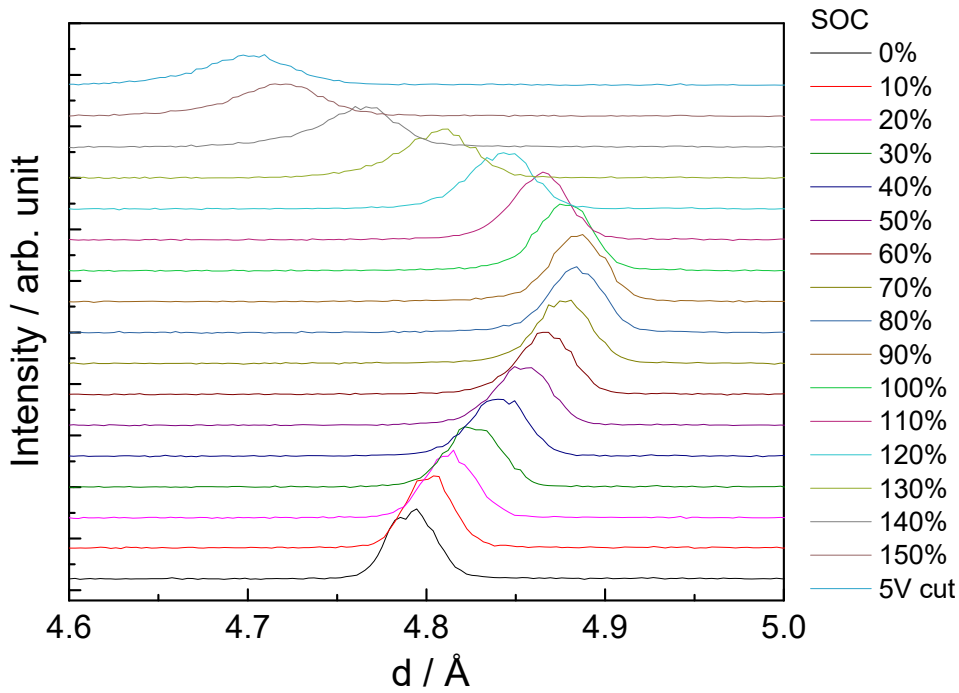



従来の解析
・様々なデータの特徴と知識から考察
・データ量が多くなると非常に時間がかかる
・研究者に大きく依存する

# 充放電曲線(材料特性)・XRD(結晶構造情報)




003ピークの回折線

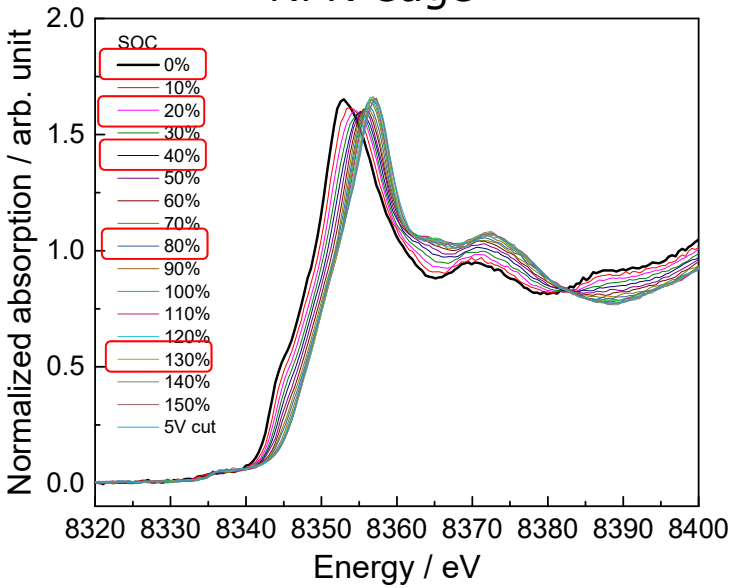



充放電曲線(間欠充放電測定結果)
⇒ 各SOCでの過電圧・開回路電圧

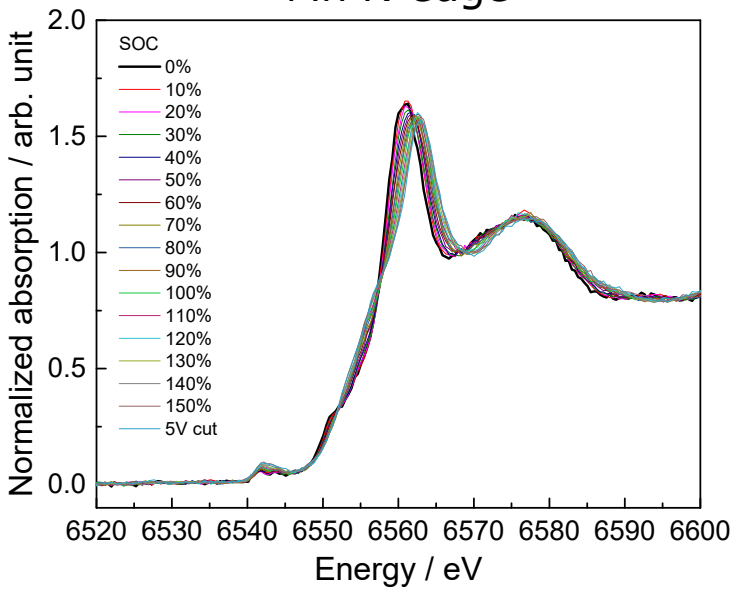
XRD：
ピーク位置(格子の変化)
半値幅、ガウス比・ローレンツ比、ピーク面積
(結晶性の変化)

# XANES(電子構造・レドックス種)

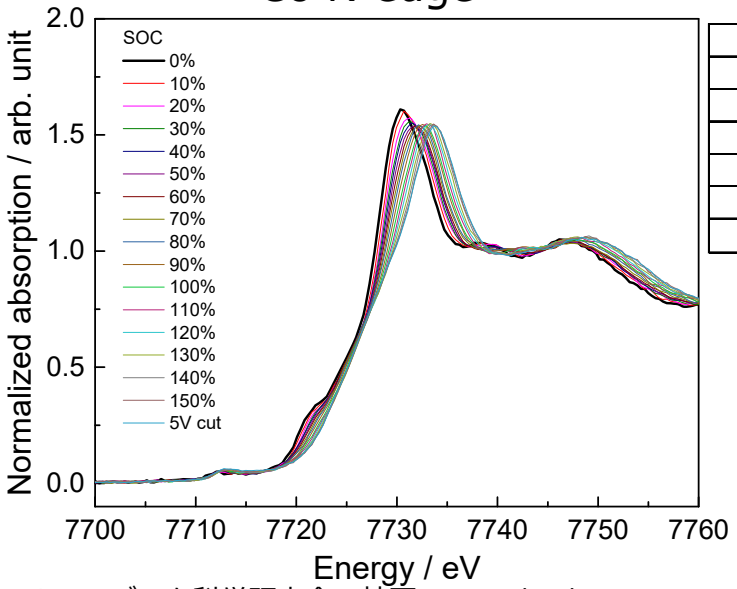
## Ni K-edge




## Mn K-edge




## Co K-edge



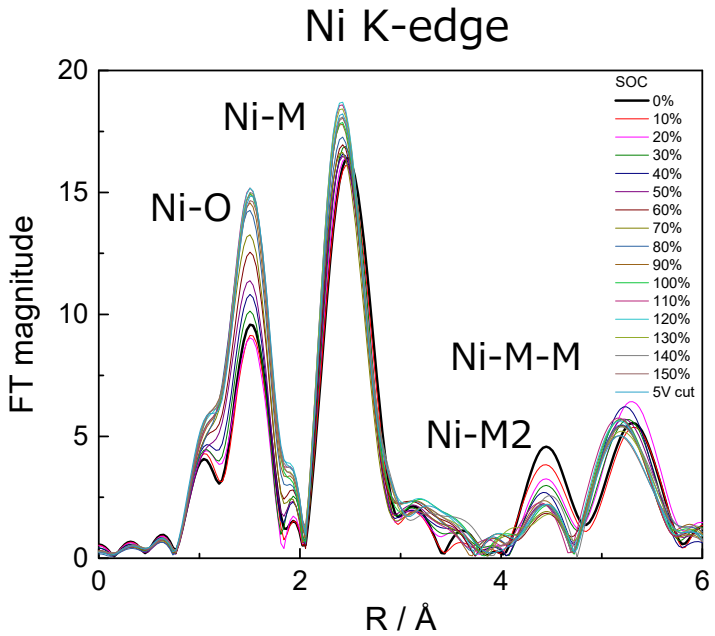

## ex. Ni K-edge XANESのスペクトル線形結合比

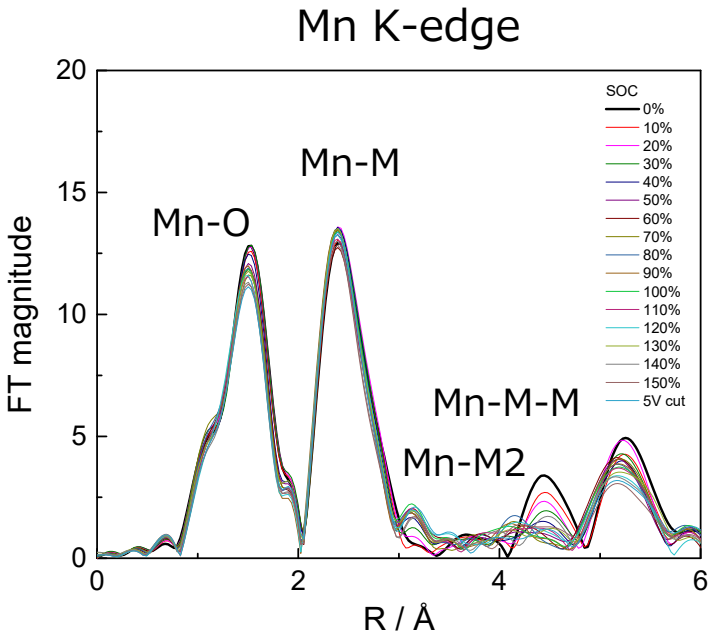
| Ni | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1.00 | 0.46 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 0.2 | 0.00 | 0.54 | 0.96 | 0.50 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 0.4 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.50 | 0.96 | 0.68 | 0.39 | 0.16 | 0.00 |
| 0.8 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.32 | 0.61 | 0.84 | 0.95 |
| 1.3 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.05 |
| $R^2$ | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.99 | 1.00 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 1.00 |

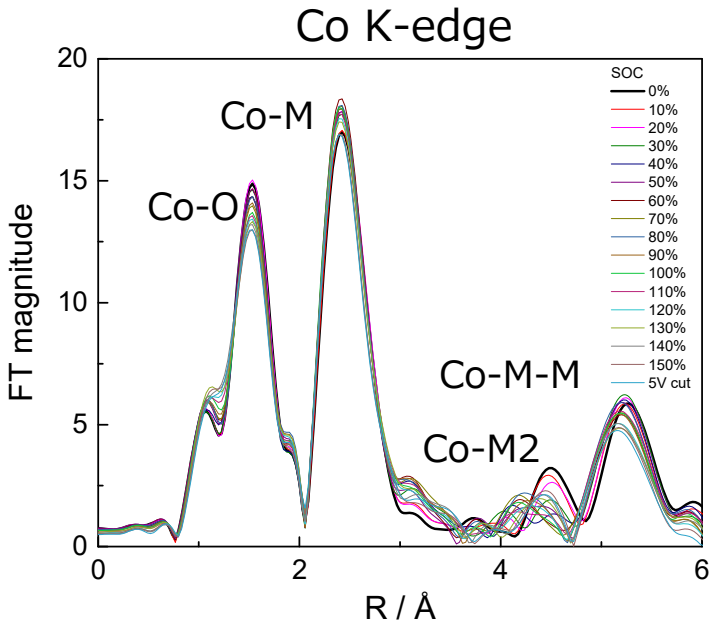
| Ni | 0.9 | 1 | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | 5V cut |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | -0.01 | -0.02 | -0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 |
| 0.2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 0.4 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 0.8 | 0.68 | 0.51 | 0.32 | 0.11 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 1.3 | 0.33 | 0.51 | 0.70 | 0.89 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.99 |
| $R^2$ | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.99 | 0.98 |

代表スペクトルの足し合わせ線形結合比で表現

# EXAFS(元素毎の局所構造)




k = 2.0 – 11.5 $Å^{-1}$

EXAFS：
各元素毎の結合距離とデバイ・ワーラー因子

# パラメータ整理

XANES　　XRD

| SOC | Ni0% | Ni20% | Ni40% | Ni80% | Ni130% | Co0% | Co20% | Co40% | Co80% | Co130% | Mn0% | Mn20% | Mn40% | Mn80% | Mn130% | xc | A | wG | wL | FWHM |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 30 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 40 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 50 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 60 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 70 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 90 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 100 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 110 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 120 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 130 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 140 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 150 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5V cut | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

開回路電圧

EXAFS

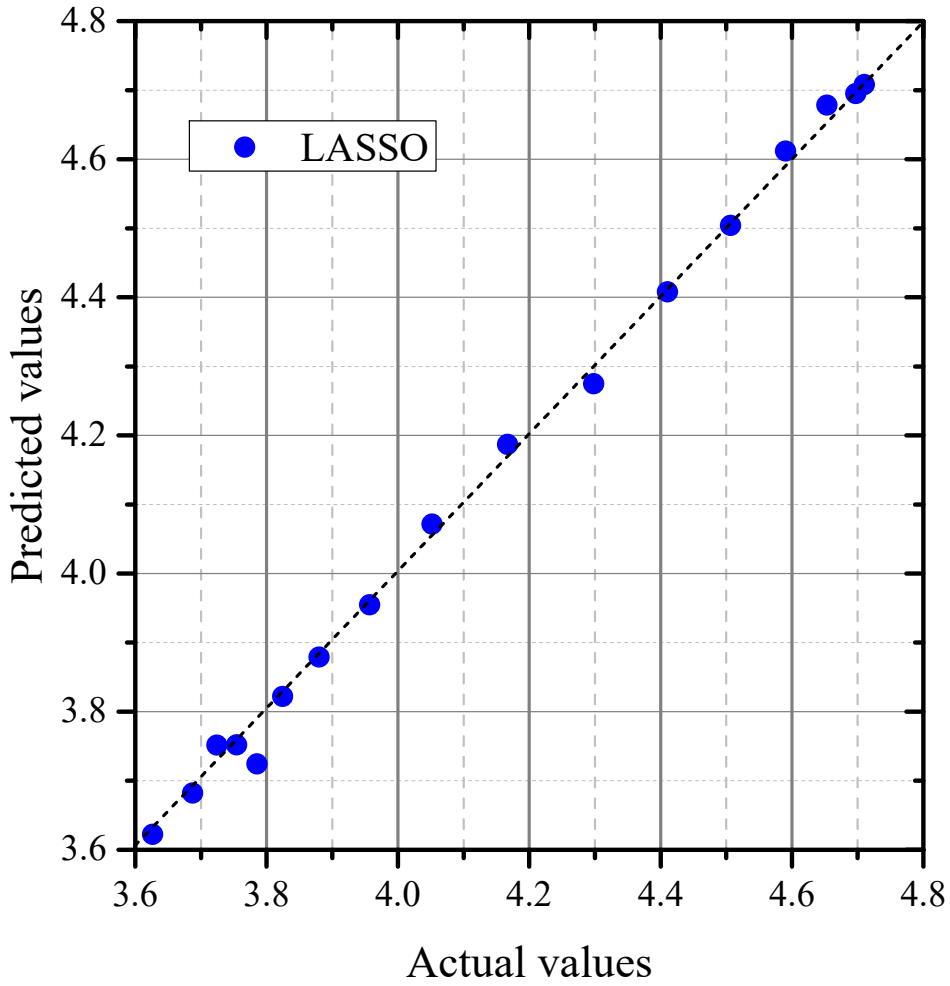
| SOC | Ni-O R | Ni-O DW | Ni-M R | Ni-M DW | Co-O R | Co-O DW | Co-M R | Co-M DW | Mn-O R | Mn-O DW | Mn-M R | Mn-M DW | Ni-M2 R | Ni-M2 DW | Ni-M-M R | Ni-M-M DW | Co-M2 R | Co-M2 DW | Co-M-M R | Co-M-M DW | Mn-M2 R | Mn-M2 DW | Mn-M-M R | Mn-M-M DW | Potential |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 30 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 40 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 50 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 60 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 70 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 80 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 90 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 100 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 110 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 120 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 130 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 140 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 150 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5V cut | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

＊色の濃淡は数値の大小関係を表す

# スパース推定による因子抽出方法の検討

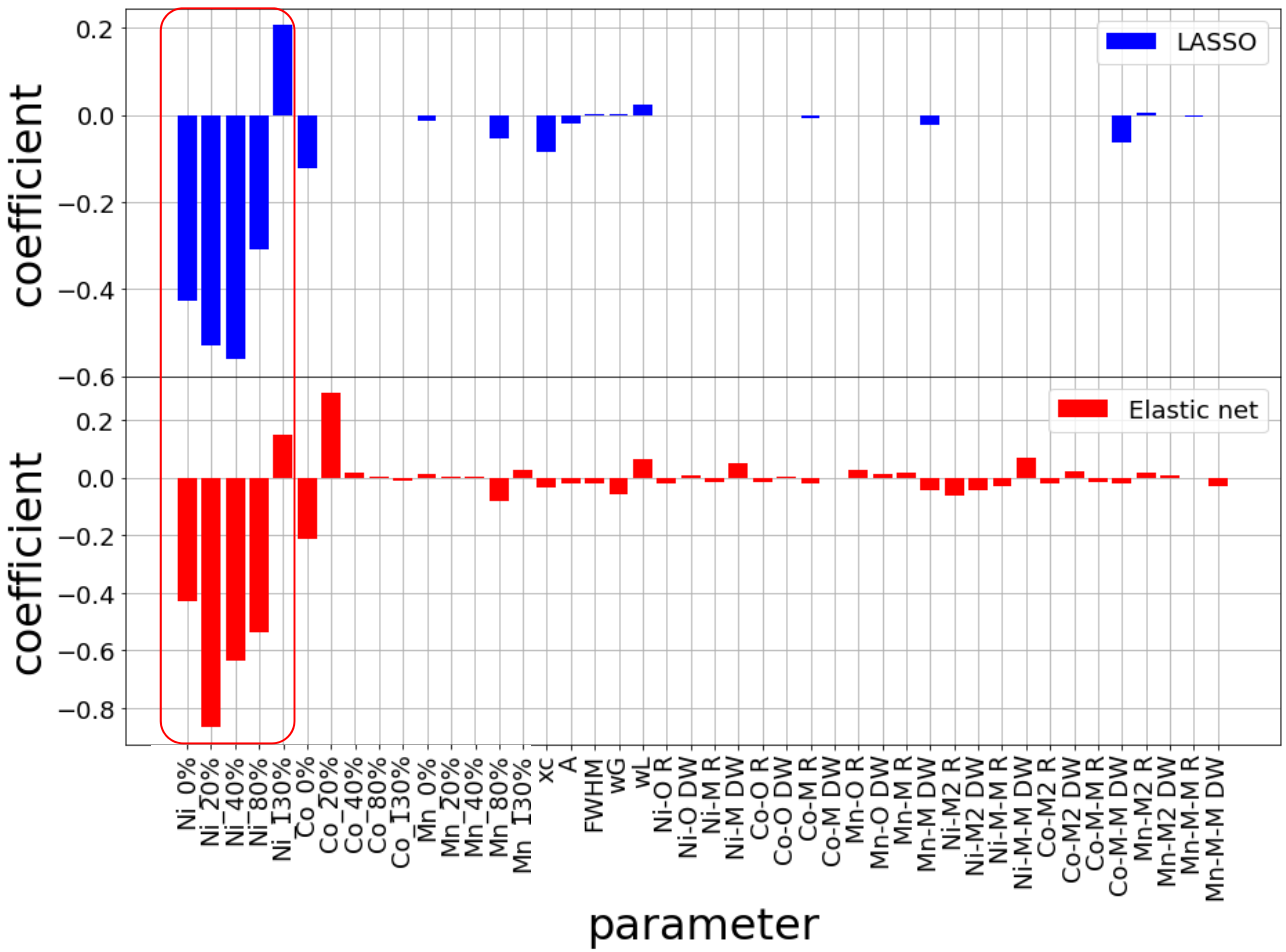
| LASSO | Elastic Net |
|---|---|
| 0.993 | 0.970 |

1:1交差検証による各種手法の決定係数 $R^2$



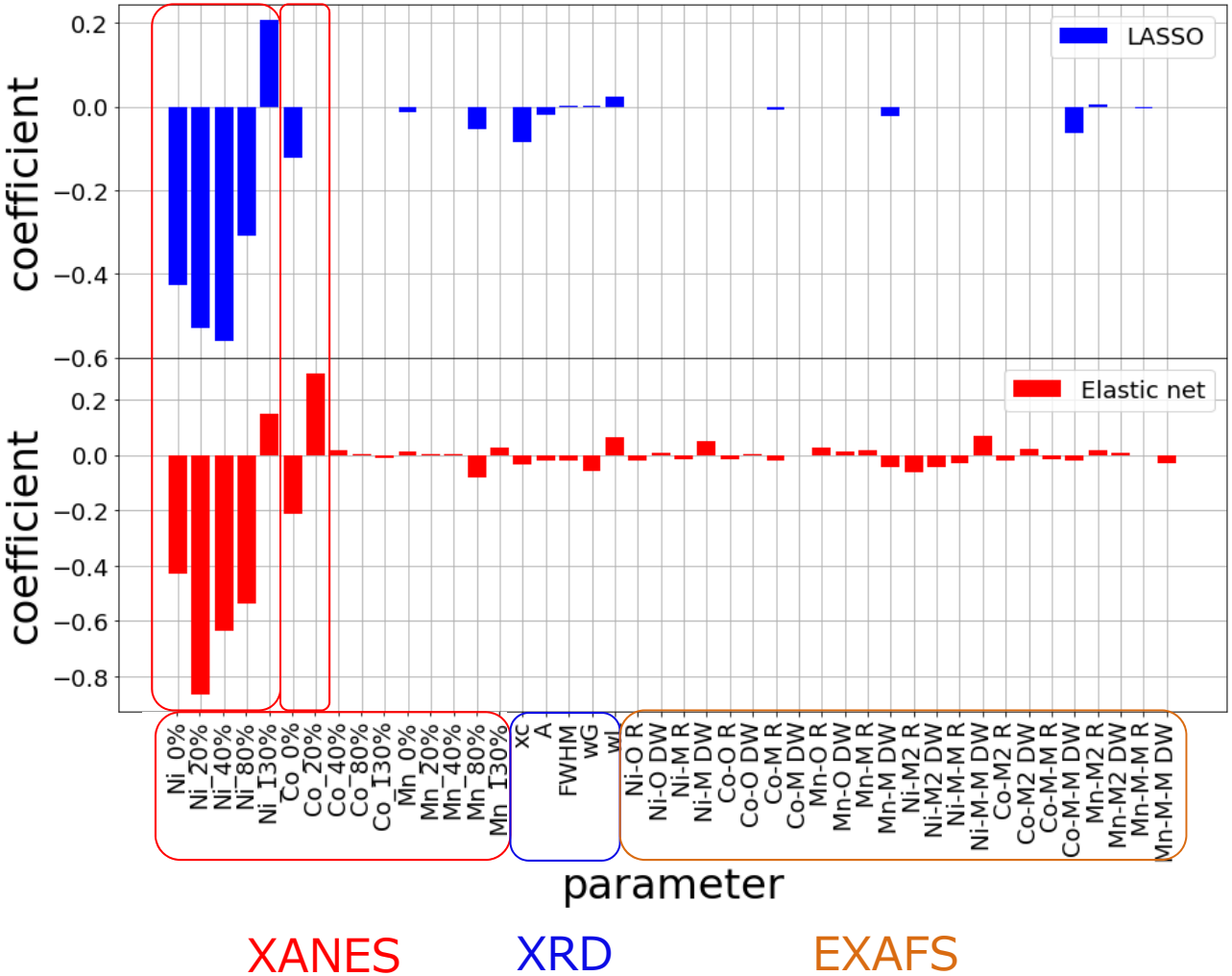

**選択された変数のモデルは高精度で電圧予測ができていると考えられる**

# スパース推定の結果




XANESが選択
①Ni K-edge
②Co K-edge が少し

# 結果のまとめ




電圧変化を表すには
①Ni K-edge XANES
②Co K-edge XANESの初期
が因子と推定

Niの電子構造が重要
→過去の研究結果と一致[1,2]

Coの電子構造のわずかな関与
→*operando*軟X線XAFSで
Coのわずかな変化の報告例あ
り[2]実験事実と一致

**データと電圧の関係性のみからの深層特徴抽出できた可能性**


[1]W.S. Yoon, M. Balasubramanian, K.Y. Chung. X-Q. Yang, J. McBreen, C. P. Grey, and D. A. Fischer, J. Am. Chem. Soc., 127, 17479-14787 (2005)
[2]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(2), 90-102 (2018)

# 終わりに

・高性能な計測機器、放射光の登場で数万点の計測データは容易に得られる。それに対し限られた時間の中でデータ解析を行う為には、従来の解析手法と機械学習・深層学習を利用したアプローチまで取り込んでいく必要性がある。

**Your best R&D Partner**