

データベースを活用した規則性探索と電子機能材料の設計

106730 中岡 俊介
指導教員 岩田 修一 教授

The importance of material design has been growing every year to meet new regulatory and economic constraints for a sustainable society. So as to answer such need, various material design methods which have been developed in these 30 years can be applied. The purpose of this study is to try to discover a new regularity in electro functional materials such as battery electrodes and find a method to design strategy for it. In this study, it is a key for developing material design strategy to describe correlation diagrams between material structures and properties included in material database. Design solutions obtained by first approximation are discussed for the materials developments.

Key words: Material Design, Structure and Property, Discovery-method, Electro Functional Materials

1 緒言と目的

近年の人工物に対する要求仕様に、安全性や、用途にふさわしい性能向上といったことが挙げられる。科学技術の進歩により、これらの要求を満たしてきているが、年々厳しく新しい要求が示されるようになってきている。現在では、人工物を設計する際に、地球環境に配慮したグリーン・デザインという概念も用いられているが、要求仕様は必ずしも具体的でない。従って、多様化した要求がある中、人工物を設計する際に、まず環境負荷低減や資源の有効活用など、定義が明確でない様々な環境ニーズを満たすことから考えなければならない。そして、次の段階で材料に対する要望に応え、材料作成の方針・手順を示し、材料の要求物性を発揮させる為、材料設計手法が重要となる。本研究室で行われた過去の材料設計事例としては、小野²⁾は水素吸蔵物質における電気的特性の相関から、水素貯蔵合金の規則性を見出し、材料の絞り込みを行った例がある。また、陳³⁾は、メンデレーエフナンバーを軸にした構造マップや、非線形回帰モデル、拡張ディスカバリー法を用いて新規熱電素子材料の探索を行った。

本研究では、環境エネルギー問題に対し、可搬なエネルギー源の貯蓄・活用という機能の実現を目指し、研究対象を「mobility」とし、電気エネルギーが取り出せる二次電池に設定した。

そして、過去の設計例を参考にし、電池材料の設計を行うため、材料の特性、構造、組成の相関関係を明らかにし、新たな「電池材料と期待される」候補材料及び機能性の探索を試みることにした。

2 研究手法

2.1 目標材料

本研究の目標として、最も注目されているインターカレーション反応によって電気エネルギーを取り出す電池材料に設定した。インターカレーション反応とは、原理的には電極材料が陽イオンの格納・放出を繰り返し行える反応であり、これにより充放電可逆性に優れた電池を構成できる。主に、ニッケル水素電池やLiイオン電池がそれにあたる。

2.2 データベース構築

材料設計を行うためには、大規模なデータベースが必要となる。本研究室では、Linus Pauling File(LPF)⁴⁾と呼ばれる無機物質材料データベースを所有しており、そこから電極に使用する材料の結晶構造や特性等の基礎データを抽出した。また、構成元素の、原子半径、電気陰性度、価電子数等の基礎データを(独)物質・材料研究機構の物質・材料データベースから抽出した。

そして、これらのデータを関連づけ、任意にソート、ブラウジングを行うためオープンリレーショナルデータベース管理システム Oracle Database 11g Express Editionを使用した。これにより、設計知識を形式化可能な部分をSQL文に書き下し、材料設計手順の確立を試みる。

2.3 Discovery法

Discovery法は、いくつかの化合物の目標とする容量や強度特性と、それらを構成する元素の基本特性との隠れた相関関係の発見を逆問題で考え、関数関係を系統的に見つける方法である。

本研究では、Discoveryを用いて、材料の構造—特性間の相関関係を見出し、規則性探索を行う。

3 設計知識の手順化

3.1 LPFの問題点

先述したように、LPF内には無機材料の状態図、結晶構造、物性値などの基礎データが格納されている。ここで、過去に行われた材料設計の観点から、LPFの問題点を挙げる。

- i) 関数関係が組み込まれていないため、材料抽出ができて、設計知識に組み込むことができない。
- ii) LPFのデータシステムは閉鎖的であり、他の関連データを新たに組み込むことができない。

などである。これらの問題を解決するため、相互運用可能性の高いOracleのデータベース管理ソフトを用いる。そして、LPF内のデータを移行し、設計知識を、SQL文を用いて手順化し、材料設計法の確立に向けて準備することにする。

3.2 手順化する対象

本研究に対する予備検討として、小野²⁾の行った水素貯蔵物質探索の手順化を試みる。この事例を対象にした理由として、

- i) 本研究対象と同じ、インターカレーション反応型の電

極材料である水素貯蔵物質である。

ii)規則性探索は行われたが、材料設計法として手順化、つまりデジタルな知識のコレクションとなっていないため、設計知識の更新や変更が行えない。といった問題点があった。

3.3 水素貯蔵物質探索の概要

小野²⁾は、LPF内に存在しない水素貯蔵性という物質に対し、LPF内のデータと共に考慮し、構造マップを作成し、規則性探索や新規物質候補の絞り込みが可能であることを示した。

規則性探索を行った際、以下の5種類の構造マップが作成された。なお、本研究では、これらの構造マップを、SQL文を用いて作成した。

- ①MendeleevNumber(MN)による構造マップ
- ②間隙の体積 v.s.電気陰性度平均による構造マップ
- ③電気陰性度差 v.s.電気陰性度平均 による構造マップ
- ④価電子平均 v.s. 電気陰性度平均による構造マップ
- ⑤価電子数密度 v.s.電気陰性度平均による構造マップ

3.4 設計方針

構造マップの内の④と⑤から、既知水素吸蔵合金に関する相関直線が作成された。

$$y_1 = 0.2318x_1 + 0.0713 \quad \dots (1)$$

$$y_2 = 0.3439x_2 + 0.0998 \quad \dots (2)$$

x_1 は平均価電子数、 y_1 は平均電気陰性度、 x_2 は価電子密度、 y_2 は平均電気陰性度となっている。これらの相関直線からの距離をそれぞれ L_1 、 L_2 と定義する。そして、これらの結果から得られた水素貯蔵物質の設計方針は以下のようになっている。

- i)結晶構造が既知水素貯蔵物質と同様である
 - ii)一原子あたりの隙間の体積が $1 \sim 5[\text{\AA}]$ 内である
 - iii)④と⑤で作成された相関直線との距離の合計値 (L_1+L_2) が、0.0079 未満である
- の3点である。

3.5 材料設計法の確立

3.4 から得られた設計方針を SQL 文に書き下し、候補材料の抽出を試みた。

結果として、約 10,000 件の二元系化合物のデータから、以下に示す 5 つの候補材料が抽出された。



これらの化合物は小野の論文でも、水素貯蔵性の可能性がある物質として挙げられている。このように、データベース管理ソフトを用いることで、抽出結果からのフィードバックが行え、その抽出範囲の拡大、縮小が行える。そうした作業を繰り返し行うことにより、材料設計者が見落とすような特性を発揮する、新たな材料組成の新材料の発見が期待できる。

こうして、材料設計法は、データマイニング操作などで得られた既知となった経験則を、SQL 文で書き下し、再利用可能なように手順化することができる。

4 電子機能材料の規則性探索

4.1 Li イオン電池の正極材料の構成

正極材料は主に、Li-遷移金属元素 (1~3 種類) -O (もしくは非金属元素酸化物) といった構成になっている。一般的に、市販されている Li イオン電池正極材料は LiCoO_2 となっている。しかし、Li は格納・放出を可逆的に行っているため、実際の正極材料の構造は Li を除いたものと考えられる。従って、本研究の足掛かりとして、Co を含めた、その他遷移金属元素と酸化物における材料の構造、ないしは特性の評価を行い、その特徴及び規則性を探索する。

4.2 頻出遷移金属元素酸化物の結晶構造

インターカレーション反応を起こす電極材料は、陽イオンの授受を行うため、電気的に中性でなければならない。従って、構成元素の候補には、価数変化が行える遷移金属元素が含まれることが必須条件となっている。

そこで、既知の正極材料をそれぞれ元素毎に分解し、頻出度の高い遷移金属元素を抽出した。その結果、Coをはじめ、Mn, Fe, Ni, V, Ti の6種類が頻出度の高い遷移金属元素であった。まず、これらの遷移金属元素酸化物がどのような状態で安定するかを、結晶学的見地から考察するため、既知の正極材料で使用頻度の高い遷移金属酸化物材料の結晶構造に着目した。このソーティングを行った結果として、各遷移金属酸化物のなかで共通して多いのは NaCl 型と Al_2O_3 型であった。これらはイオン結合であり、結合エネルギーは大きく、結合に強い方向性を持っている。従って、ひずみにくく、脆性破壊を起こす。また、高融点で、低伝導性といった特徴がある。つまり、こうした特徴から、Li イオンなどの陽イオンが格納されても、結晶構造の相転移を起こしにくく、安定的に陽イオンの授受といった可逆反応が行えるものと考えられる。

4.3 規則性探索のガイドライン

4.3 から、Li イオン電池の正極に使用されている材料には、なにかしらの法則があることが想定される。

従って、本研究では Discovery ツールを用いて、正極材料に使用される元素の規則性探索を行う。表 2 は規則性探索のガイドラインの概要を表したものである。

本研究では、二元系化合物の物質データを LPF から抽出している。従って、まず表 2 の黄色い部分である、二元系化合物の規則性探索を試みる。

Table2 the guideline for searching Regularity

Phase	Solution Space	Solution	Regularity
1	{ M, O }	{ Co, Mn, ... }	?
2	{ M1, M2 }	{ Co, Li, ... }	?
3	{ M, Li, Ex }	Ex={ O, C, N, ... }	?
4	{ M1, M2, Li, O }	{ Co, Mn, ... }	?
:	:	:	
final	{ MO, LiO }	{ Co }	?

4.4 規則性探索

本研究では、ガイドラインから、解空間を物質全体にある酸化物中に設定し、そこから遷移金属酸化物と、6種類の頻出遷移金属元素が設計解となる規則性を探索する。

4.5 融点における規則性探索

Li イオン電池が可逆的に充放電を行えるためには、結晶構造が安定でなければならないと想定される(4.3)。一般的に、結晶の安定性については、微視的には結晶化学の立場から、巨視的には熱力学の立場から定性的に述べる事ができる⁸⁾。今回は、まず熱力学の特性から、融点に着目した。これは、単純に融点が高いほど、結晶構造が安定すると考えるからである。構造マップを作成する際、融点を以下の階層に分類した。

Table3 classification

Melting temperature[K]	class
0~1400	1
1500~2400	2
2500~3400	3

Discovery ツールで解析を行った結果、階層毎で最も良く分類されたのは、

x: electronegativity (Alfred-Rochow) (I) / Product

y: Mendeleev H t-d start left / Ratio

z: radii ionic (Yagoda) (A) / Maximum

の3つの軸をとったものであった。(同じ階層における要素一つ一つに対し、最隣接要素:78.9%, 7番目までの要素:28.95%)

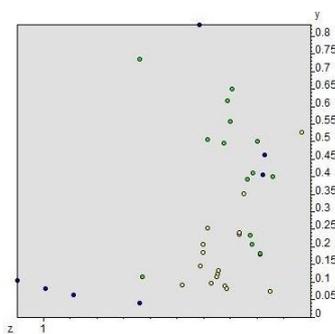


Fig.3 Z-Y plane

図3の結果から、Mendeleev Number(MN)の比が小さいほど、また二つの構成元素の内の最大イオン半径が小さいほど、融点は高まる傾向になっている。MNは電子的性質や、半径が似通ったものであるほど値に近い。また、MNの比が小さいということは、分母のMNは大きいものとなっている。従って、二元系化合物を構成する元素のMNは、MNの差が大きいもの、つまり性質が似ていないもの同士で、かつ構成元素の内の最大イオン半径が小さい方が、融点が高くなるということになる。

図4は横軸にMNの比、縦軸にイオン半径の最大値をとったものである。この図から、正極材料における頻出遷移金属元素{Co, Mn, Fe, Ni, Ti, V}を解として、この6種類の元素の相関直線を作成した。解の内、相関直線との距離が最も離れていたのはV酸化物であった。今回は

V酸化物の距離を基準にし、この距離よりも近く、かつ融点の階層が2以上であるものでソーティングを行った。

結果として、{W, Cr, Zr}の酸化物を設計解として得られた。

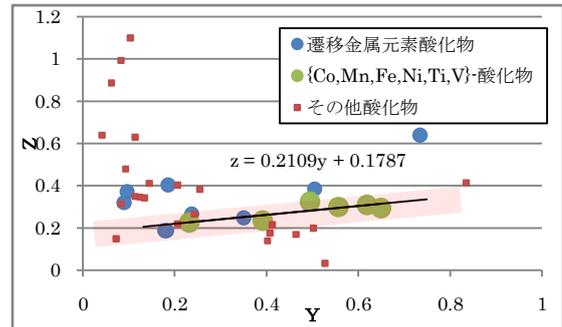


Fig.4 Y-Z plane

4.6 デバイ温度における規則性探索

デバイ温度とは、その元素中に存在する最大周波数(最大エネルギー)の格子振動に対応する温度である。従って、格子の結合の強さを表すとされる⁹⁾。

従って、4.6と同様に熱力学的な観点から、デバイ温度に関して、Discovery法を適用してみる。なおデバイ温度が0~500の間は階層1、501~は階層2とした。

この解析で、最も良く分類されたのは、

x: radii ionic (Yagoda) (A) (I) / Ratio

y: volume atom (Villars, Daams) (10⁻² nm³) / Ratio

z: volume atom (Villars, Daams) (10⁻² nm³) / Maximum

といった3つの軸をとったものであった。(同じ階層における要素一つ一つに対し、最隣接要素:73.91%, 10番目までの要素:8.70%)

これらのデータから遷移金属元素酸化物と、その他酸化物との分類を行った。

結果として、横軸にイオン半径の比と、縦軸に原子体積の最大値をとった平面上から、遷移金属元素酸化物における相関関係を見出した(図6)。そこで、前節と同様に頻出遷移金属元素6種類を解とした、相関直線を作成した。この直線から最も離れていたのは、Ti酸化物であり、この時の距離と、デバイ温度が2である酸化物でソーティングを行った。その結果、{Re}の酸化物のみ設計解として得られた。

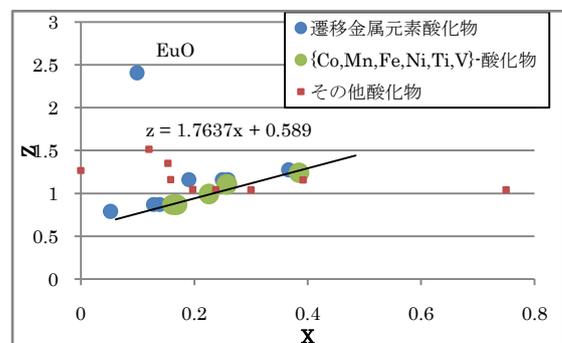


Fig.6 X-Z plane

4.7 得られた設計解

これらの操作を行い、頻出遷移金属元素以外で得られた設

計解は融点において, $\{W, Cr, Zr\}$
 デバイ温度において, $\{Re\}$ となった.

5 設計解の検討

5.1 検討方針

得られた設計解において, 順問題から評価を行い, 「電池材料として期待される」材料であるかの検討を行う.

まず, 得られた設計解において, 一般的な正極材料である CoO_2 と近い物性にあるかを検討する. 従って, LPF 内での $\{Co, W, Cr, Zr, Re, O\}$ に関する全てのデータから評価を行う. 以下はこれら酸化物が, LPF 内で共通しているデータである.

- ①密度, 体積, X線による回折データ
- ②結晶構造及び, 結晶モデルデータ
- ③状態図のデータ
- ④Electrical resistivity(電気抵抗率)のデータ

これらのデータを利用し, 設計解の検討を行う.

5.2 比重からの検討

本研究では, 求める機能を「mobility」に設定した. この機能性を高めるためには, CoO_2 よりも同等, もしくは軽い材料が好まれる. 従って, CoO_2 を基準として, それぞれの比重を計算した. 結果として, CrO_2 と ZrO_2 がそれぞれ 0.95 と 1.13 と CoO_2 に近い値をとった. 従って Cr 酸化物と Zr 酸化物に焦点を絞り, 議論を行う.

5.3 隙間の体積での検討

インターカレーション反応型電極材料には, 陽イオンを格子内の隙間で捉えていると考えられる. そこで, 水素貯蔵物質探索を例にとり, Cr と Zr 酸化物での隙間の体積を求めた. 以下は隙間の体積を求める式である.

$$V_{space} = V_{cell} - \frac{4\pi}{3}(m \times r_A^3 + n \times r_B^3) \quad \dots(3)$$

なお, V_{space} は隙間の体積, V_{cell} は格子体積, r_A, r_B は原子 A, B それぞれの原子半径, m, n 化合物 A_mB_n の A, B それぞれの原子数である. この隙間の体積を原子数で割った値は, 一原子あたりの隙間となる. 今回は CoO_2 の一原子あたりの隙間 $0.00587[nm^3]$ を指標とし, これら Cr, Zr 酸化物の結晶構造において, それぞれ値に近い $Cr_8O_{21}, aP29, 2$ と, $ZrO_2, tP6, 137$ について検討を行う.

5.4 結晶モデルデータからの検討

先述した通り, 正極材料を構成する物質には, 陽イオンを授受するための通り道が必要となる. 従って結晶モデルによる視覚情報から, 直観的に, 陽イオンの通り道になりうる隙間の有無を確認する.

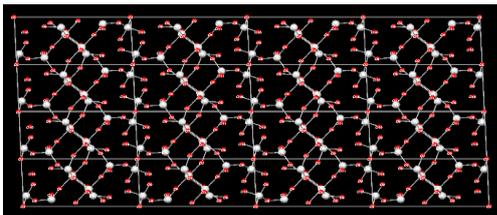


Fig.7 Structure model of $Cr_8O_{21}, aP29, 2$

図 7 は $Cr_8O_{21}, aP29, 2$ の結晶構造モデルである. CoO_2 は層状岩塩構造と呼ばれ規則配列をしている. 一方で, こ

の Cr_8O_{21} は, 所々に酸素が散在しており, 不規則な構造を持っている. しかし, Li イオンを格納・放出するためには必ずしも規則性を持った構造である必要はない⁵⁾. 従って, この図から一概に, Cr_8O_{21} は求める機能を発揮する電子機能材料ではないとは決定づけられない. なお, $ZrO_2, tP6, 137$ については, 隙間が視認できなかった.

5.5 状態図からの検討, 及び検討結果

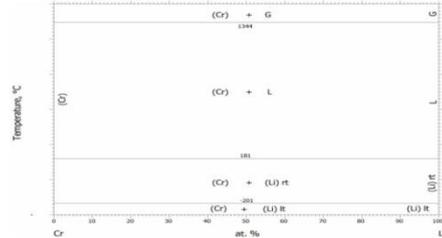


Fig.8 Phase diagram of Cr-Li system

図 8 は, $Cr-Li$ の状態図である. この状態図から, $Cr-Li$ は溶解度を持たず, 互いに影響されることなく相変化を行う. 従って, Li イオンの侵入による組成の変化は起きにくく, 安定的に Li イオンの授受といった可逆反応が行えると考えられる. これらの検討結果として, 今回有力な候補材料として Cr 酸化物の Cr_8O_{21} が挙げられた.

6 結言

6.1 結言

本研究では, まず過去の設計例を参考にし, 材料設計法の手順化を行い, SQL 文で材料候補を抽出でできることを示した. また, 電子機能材料の設計を行うため, ガイドラインを作成し, Discovery を用いて材料の特性, 構造, 組成の相関関係を見出した. そこから, 遷移金属元素酸化物の候補をあげ, 順問題からの検討を行った.

このように, 設計知識の形式化可能な部分を手順化し, データが補完できる環境下で材料設計を行うことで, 「電池材料と期待される」候補材料及び機能性の探索が行え, かつ検討作業が行えることを示した.

文献

- 1) 芝池成人: 環境調和性を考慮した設計に関する研究, (1997).
- 2) 小野正法: 材料データベースを用いた水素貯蔵物質の発見法, 卒業論文, (2005).
- 3) 陳浩: データマイニング手法を用いた熱電材料の探索, 修士論文, (2009).
- 4) P. Villars, M. Berndt, S. Iwata et al: PAULING FILE CD-ROM, Binaries Edition, (2002).
- 5) Gerbrand Ceder: MRS BULLETIN VOLUME 35, pp. 693 - 701, (2010).
- 6) 金村聖志: 自動車用 Li イオン電池, 日刊工業新聞社, (2010).
- 7) G.Pistoia: Lithium Batteries, Industrial Chemistry Library, Volume 5, ELSEVIER, (1994).
- 8) 泉富士夫: 無機化合物の結晶構造の安定性と評価法, http://fujiiozumi.verse.jp/rietan/crystallogr/inorg_c ompd.pdf, (2003).
- 9) 前義浩: 周期表を図にすると, ブイツーソリューション, (2010)