

東京大学大学院新領域創成科学研究科
人間環境学専攻

修士論文

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

2012年1月26日提出

指導教員 岩田 修一 教授 印

学生証番号 47106730

中岡 俊介

目次

目次	1
第1章 序論	3
1.1 研究背景	4
1.2 材料設計とは	5
1.3 設計手法	6
1.3.1 第一原理計算	6
1.3.2 Discovery 法	7
1.4 設計手順の確立	7
1.5 材料データベースを用いた規則性探索	8
1.5.1 材料データベース	8
1.5.2 材料データの整理と分類	8
1.5.3 規則性探索	11
1.5.4 材料の探索	11
1.5.5 材料設計システムの開発	13
1.6 研究対象	14
1.7 電池	14
1.7.1 インターカレーション反応型二次電池	14
1.7.2 原理	15
1.7.3 ニッケル水素電池	15
1.7.4 リチウムイオン電池	15
1.8 研究手法及び、手順	17
1.9 研究目的	18
第2章 設計知識の手順化	19
2.1 材料設計の手順の SQL による記述と修正	20
2.1.1 過去の設計事例における LPF の問題点	20
2.2 手順化する対象	20
2.3 水素吸蔵物質探索の概要	21
2.3.1 設計指標となる概念	21
2.3.2 水素吸蔵物質の結晶構造	22
2.3.3 規則性探索の概要	23
2.4 水素貯蔵物質の材料設計法の構築	25
2.4.1 設計方針	25
2.4.2 データモデルの作成	25
2.4.3 SQL 文による構造マップの作成	26

2.4.4	相関直線の作成	28
2.4.5	設計知識の組み込み, 及び設計手順の確立	29
第3章	電子機能材料の規則性探索	32
3.1	既知の正極材料	33
3.2	リチウムイオン電池の正極材料の構成	33
3.3	頻出遷移金属元素酸化物	34
3.4	頻出遷移金属元素酸化物の結晶構造	34
3.5	規則性探索のガイドライン	36
3.6	Discovery ツールを用いた解析	37
3.7	規則性探索	38
3.7.1	融点における規則性探索	38
3.7.2	デバイ温度における規則性探索	43
3.8	得られた設計解	46
3.9	設計知識の組み込み	47
第4章	設計解の検討	48
4.1	検討	49
4.2	検討方針	49
4.3	比重からの検討	49
4.4	隙間の体積での検討	50
4.5	結晶モデルデータからの検討	51
4.5.1	CoO ₂ (CdI ₂ , hP3, 164)の結晶構造モデル	52
4.5.2	Cr 酸化物 (Cr ₈ O ₂₁ , aP29, 2)の結晶構造モデル	53
4.5.3	Zr 酸化物 (ZrO ₂ , tP6, 137)の結晶構造モデル	54
4.6	状態図からの検討	55
4.7	Electrical resistivity (電気抵抗率) のデータからの検討	57
4.8	検討結果	58
第5章	結論と展望	59
5.1	結論	60
5.2	展望	61
	参考文献	62
	謝辞	64
	付録	65
付録1	二元系化合物の特性	66
付録2	元素のパラメータ	68
付録3	入力データ (融点、デバイ温度)	70
付録4	Mendeleev Number	72

第 1 章 序論

1.1 研究背景

近年の人工物に対する要求仕様には、従前の用途にふさわしい性能向上といったことに加えて、環境調和性やサステナビリティ、安全性といった新しい社会文脈に依存した新しい要求が加わってきた。それでも前者の要求を、科学技術の進歩により、何とか満たしてきている。しかしながら後者については、20世紀末から、地球環境問題として、地球温暖化、化石燃料の枯渇といったことが言われるようになった。その原因の一つとして、人々が生活を豊かにするため、様々な人工物を開発した想定外の結果として、地球の生態系を変化させてしまったことにある。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[1]という概念も用いられているが、要求は多様化している。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、様々な環境ニーズを満たすことも考えなければならない。そして、これを満たすことを大前提として、目標としての要求仕様が決定し、その要求仕様を満たす為に、材料特性群が決定する。さらに、個々の材料特性を満たす為に、形状と構造が決定し、最後に、そのための内部構造を満たすように材料組成が決定される。

このように、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ことが成功すると、材料設計手法として確立されるのである。

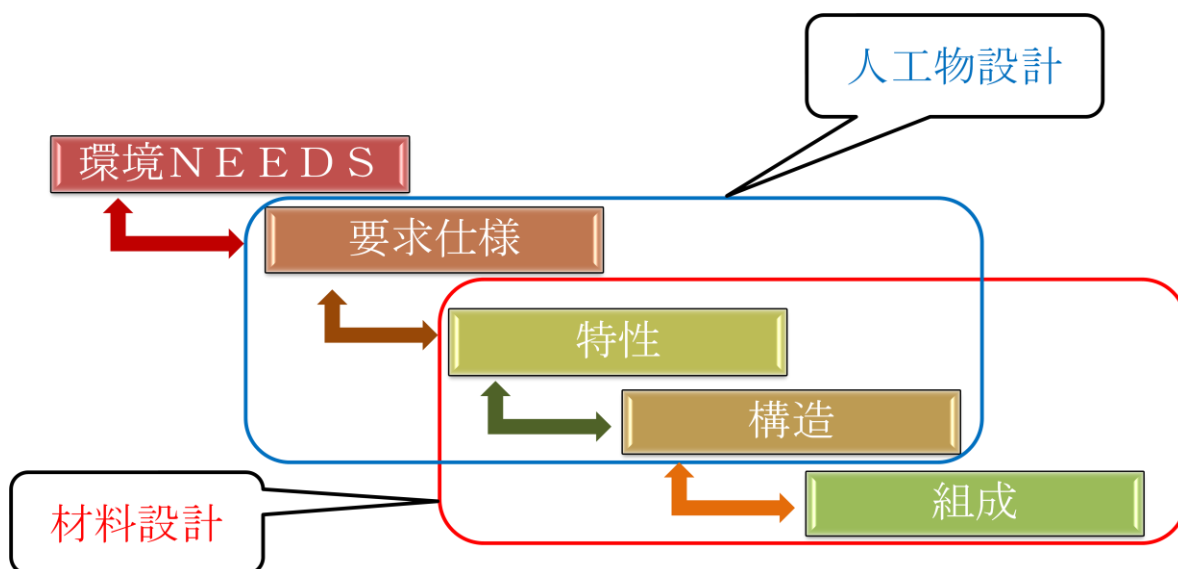


Fig.1.1 人工物設計と材料設計の概念図

1.2 材料設計とは

材料設計とは、材料利用者の要求に対し、材料設計者が研究開発によって得られた材料知識を統合し、系統的な判断を行い、要求仕様に適した材料を作ってみせるための手法を示すことである[2]。材料設計を効率的に実現させるためには、用途にふさわしい物性を發揮させる元素の組み合わせを選定することが第一歩となる。しかし、材料を構成する化合物の種類は、その構成元素数や組成に応じて、無数に存在する。そして、要求仕様を満たすための物性も複雑多岐に渡るため、戦略的な探索が必要である。

そして、そのための基盤として、近年では、情報技術の発達により、材料の基礎データを統合し、それらを俯瞰できるような本格的な材料データベースが開発されている。そして、これらの寄与により、材料設計は以前よりは系統的に行えるようになった。

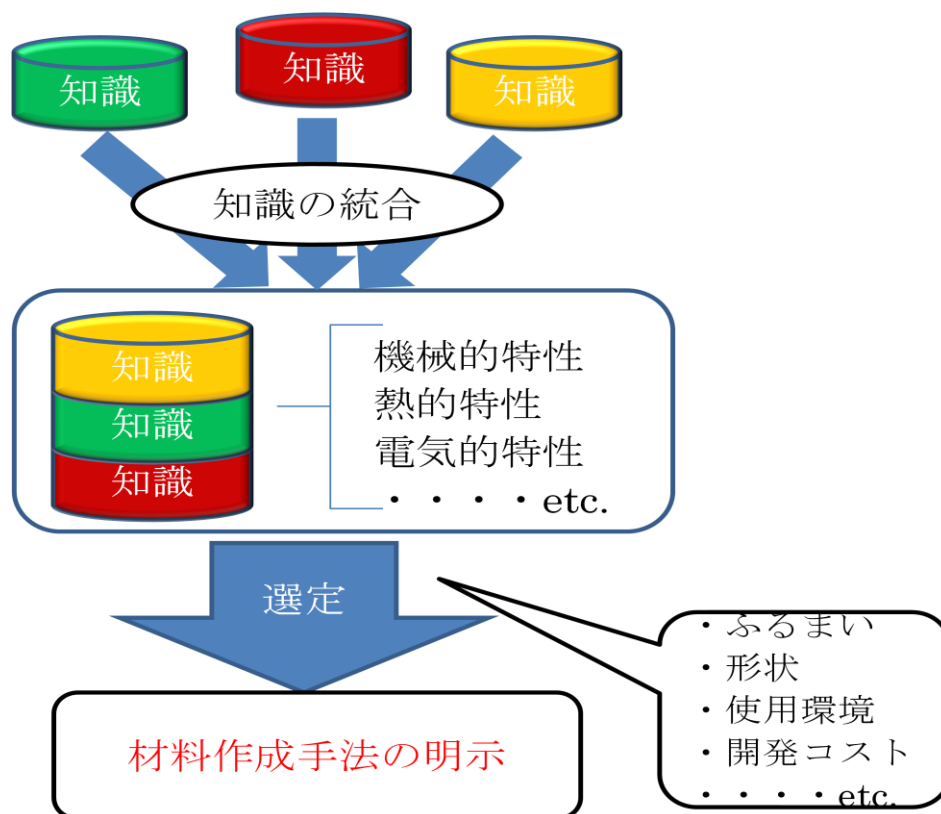


Fig.1.2 材料設計手順の概念図

1.3 設計手法

近年では急速なコンピュータの発達により，従来の実験手法だけではなく，第一原理計算や，状態図特性を予測する手法も確立されている．第一原理計算のように，量子力学を用いて物質の基礎物性の予測を行うことは，新たな設計方法論の基盤としては不可欠である．しかし，直接工学的な性能向上に繋がる量子力学の理論は存在しない．一方で，求める特性や構造を起点とし，材料組成を求める手法も存在している．それは，ある材料を構成する原子，ないしは分子の特性や構造が材料の特性に影響する，つまりこの構造－特性相間に着目し，考案された Discovery 法である．これは，Villars らによって開発され，第一原理計算のような順問題と異なる設計問題への応用が考えられていた．つまり，Discovery 法は逆問題を解くことに当たる．

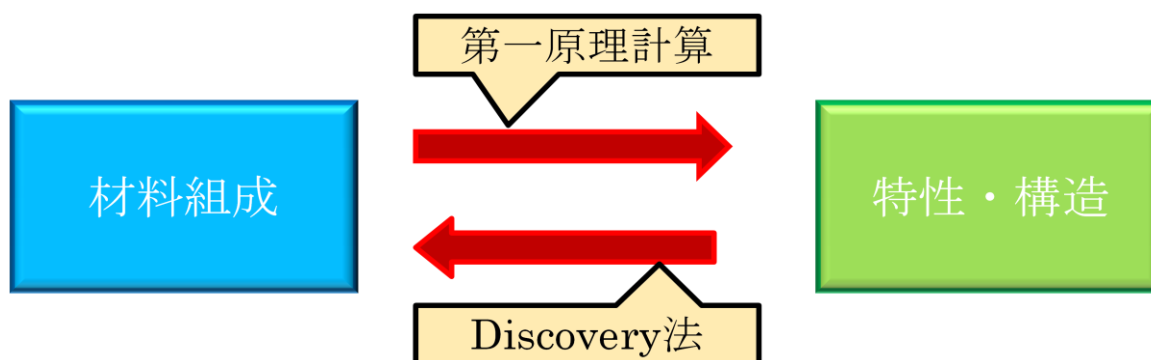


Fig.1.3 設計手法

1.3.1 第一原理計算

材料設計の計算科学的なアプローチとして，代表例としては第一原理計算がある．これは，原子種（あるいは核種）と原子配置のみを必要情報とし，電子状態計算から材料特性を精密に予測する方法である．この第一原理計算では，試行錯誤的な実験を行わずに，原子番号を与えるだけで新たな材料の設計開発を可能にすると期待されていた．しかし，前述したように，現在でも第一原理計算は，極めて少数の原子しか扱えないため，材料の結晶構造や，電子物性の解明や解析は行えるが，材料の力学的挙動や，複雑な化学反応等，関わる原子数のオーダーが増えるにつれ，それらを解析するのは困難になる．

1.3.2 Discovery 法

Discovery 法は、いくつかの化合物の特性と、それらを構成する元素の特性との間の関数関係を手法的に見つける方法である。二元系化合物の場合、二つの構成元素の基礎特性と化合物としての基礎特性には何らかの関数関係が存在するはずである。この関数関係は単純な四則演算といった数学表現により近似される。これらの組み合わせにより、結晶構造等、異なる特性を持つ化合物の分類を行い、解空間を定義し材料特性の予測を行う。

1.4 設計手順の確立

統計の良好な母集団材料群の規則性は、重回帰分析などの回帰式を用いた統計的手法によって、経験的に得ることができる。そして、これらの規則性を組み合わせて、設計手法が確立される。パラメータ数が正規化できた設計対象では、データ管理システムの SQL 文などの問い合わせ言語によって書き下すことが可能となった。(池田[3]) つまり、多変量のデータを整理、分解して解き易い部分問題へ展開する。以下の図は、こうした考え方に基づいて、山崎[4]らによって確立されたニッケル基超合金の設計手順例である。これにより、クリープ強度に優れた多くの合金開発を行った。

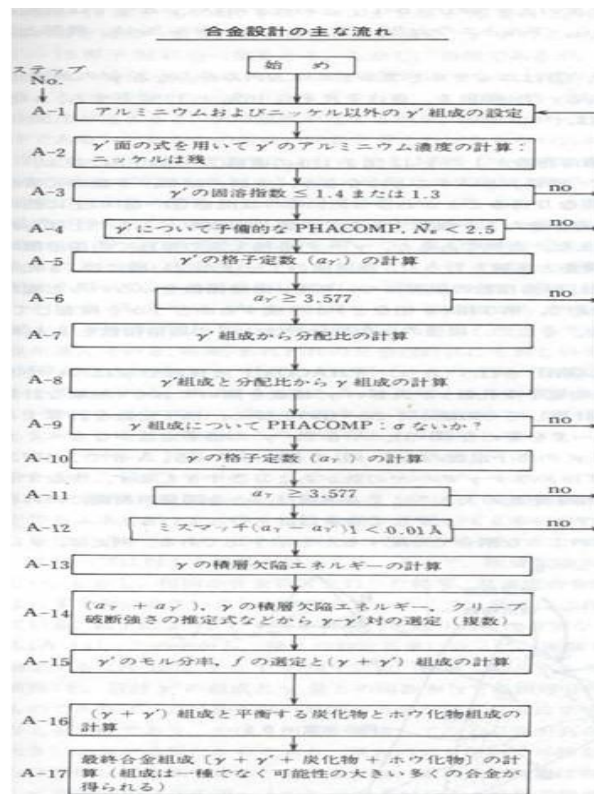


Fig.1.4 ニッケル基超耐熱合金の合金設計手順[3]

1.5 材料データベースを用いた規則性探索

1.5.1 材料データベース

材料設計のための材料データの有効利用という観点から、1960年代後半から幾つかの材料データベースの開発が始まった。現在は多種多様な材料データベースが手軽に、かつ独立に利用できる。ただし、未だにデータそのものの質・量ともに不十分であったり、インターフェイスが異なっていたりと、材料設計者にとって一元的に俯瞰できる材料データベースの実現には至っていなかった。

本研究では、そうした環境の中でも、多様な俯瞰機能を備えた大規模な物質・材料データベースである **Linus Pauling File (LPF)** を中心に利用した。

Linus Pauling File (LPF)[5]

Material Phases Data System 社(MPDS, スイス)および日本科学技術振興事業団(JST)によって開発された **Linus Pauling File (LPF)** は多様な俯瞰機能を備えた大規模な物質・材料データベースである。このデータベースは、効率よく新材料を発見する事を意識した GUI 環境の実現を試みたものである。LPF は、過去 100 年にわたる物質・材料の基礎性質に関するデータを格納したデータベースと、そのデータを閲覧・検索するためのツール群から構成されている。データベースには金属間化合物, 無機材料の状態図, 結晶構造, 物性値などのデータが格納されており、約 13 万件のデータが格納されている。データの保存形式は、**Structure Entries**, **Property Entries**, **Constitution Entries** の 3 つに大別される。**Structure Entries** には結晶構造に関するデータ, **Property Entries** には種々の物性値に関するデータ, **Constitution Entries** には主として温度—組成比による状態図に関するデータが格納されている。

1.5.2 材料データの整理と分類

材料データベースにおいて、その汎用性を高めるため、格納されているデータはそれぞれ独立性を持たなければならない。従って、データベース内の材料データは、それぞれが直行するように、整理・分類されている。

周期表

周期表は、元素を周期律に従って配列した表であり、1869年、ドミトリ・メンデレーエフによって提案された。メンデレーエフは原子量と酸化数を手がかりに周期表を作成し、未発見の元素とその性質を予測することに成功した。周期表上で元素はその原子の電子配置に従って並べられ、類似の性質を持った元素が規則的に出現する。

Hume Rothery 則 [6]

W. Hume-Rothery らは、構成原子の大きさ、電気陰性度、価電子数をもとに、ある合金が形成可能かどうかを予測する一般的な規則性としてヒューム・ロザリーの法則を提唱した。

PettiforMap [7]

Mendeleev Number (MN) は1984年にD. G. Pettifor が発案した番号である。原子の性質が似通った元素ができるだけ近くに来るように周期律表の各元素の並び替えを行い、のちにMendeleev Number と命名された。Pettifor はこのMNを用いて、化学量論的二元系化合物を二次元平面上で結晶構造別に分離する構造マップを作ることに成功した。(Fig.1.5.1)

さらに、Villars らは構造マップの軸をMNの比とMNの最大値とし、AET (Atomic Environment Type:局所的な原子配置環境) という結晶中のある原子を中心とし、その周りの近接原子の配位構造に対応するものに対して、1:1の化合物の原子配置パターンの分類を行った。この研究により二元系全体をマップ表示することが可能になり、AETによる構造の規則性を示せた。(Fig.1.5.2)

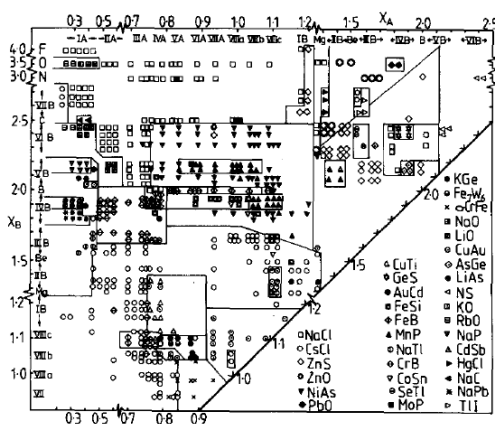


Fig.1.5.1 二元系 AB 型の PrttiforMap[7]

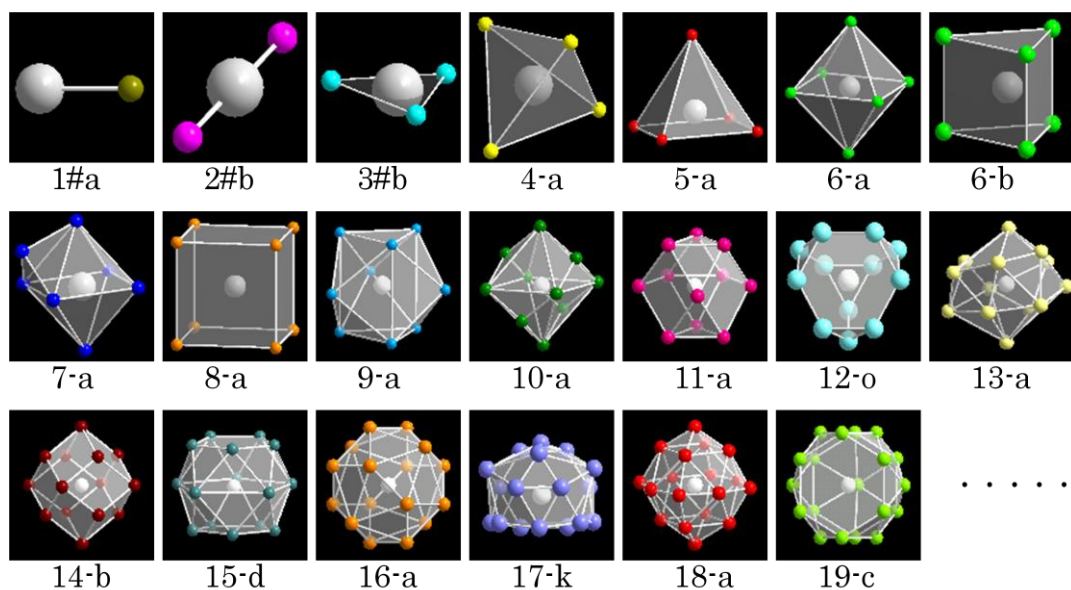


Fig.1.5.2 AET の分類[5]

QSD (Quantum structure diagram) [8]

Villars らは 998 個の二元系金属間化合物を構造マップ上に結晶構造ごとに分類するために、それぞれの構成原子の元素特性値の合計、差、積などの計算値を用いて、Zunger の擬ポテンシャル半径、Martynov-Batsanov の電気陰性度、価電子数の合計の三つが最もよい分類を得ることを示した。これにより Villars らは結晶構造をよく分類された領域を定義することに成功した。

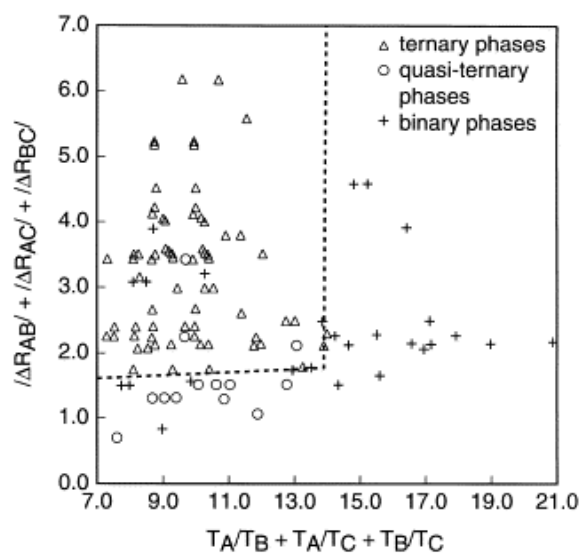


Fig. 1.5.3 Quantum stability diagram[8]

1.5.3 規則性探索

材料設計において、こうした材料データベースを利用した、材料の規則性探索が行われている。実際にデータマイニング法等により、物質設計を目指した研究、特に構造 - 元素間の相関に構造マップを用いた規則性探索事例はいくつかある。

小林[9]は材料データベース LPF 中に格納されている特性データに着目し、価電子数、半径比、価電子密度、電気陰性度といった元素特性や、対応する単元素物質の融点を用い、CsCl 型や NaCl 型などの結晶構造を持つ化合物の融点、体積弾性率、エネルギーギャップなどの化合物の特性値を予測した。

和田[10]は、精密に構造マップを用いて、原子・イオン半径値を LPF 中の構造データを分析し、価数変化を考慮して元素のイオン半径値を再定義した。

茂木[11]は、広範な組成の二元系化合物に対する Single, Double, Triple AET まで含めた化合物の分類を行い、上記の様なマップ表現による規則性探索が可能であるかどうかを明らかにした。さらに、AET を用いて延性を持つ CsCl 型の物質予測を行った。

鈴木[12]は、多元系の結晶構造における規則性を構造マップから探索した。さらに、いくつかの構造に対して、二元系化合物と三元系化合物の構造関連性について調べた。

1.5.4 材料の探索

小野[13]は、データマイニング手法を用いて、水素貯蔵物質における平均電気陰性度と平均価電子数の強い相関を明らかにして、LPF のデータから、新規水素貯蔵物質の探索法を提案した。

具体的には、経験的に水素吸蔵合金の電気陰性度の差と電気陰性度の平均による相関マップ、水素吸蔵合金の価電子密度と平均電気陰性度による相関マップを作成することにより、既存の水素吸蔵合金のマップ上に存在する領域ないし、線形的な規則性を読み取り、材料の絞り込みを行った。図 1.5.4 に相関マップの例を示す。

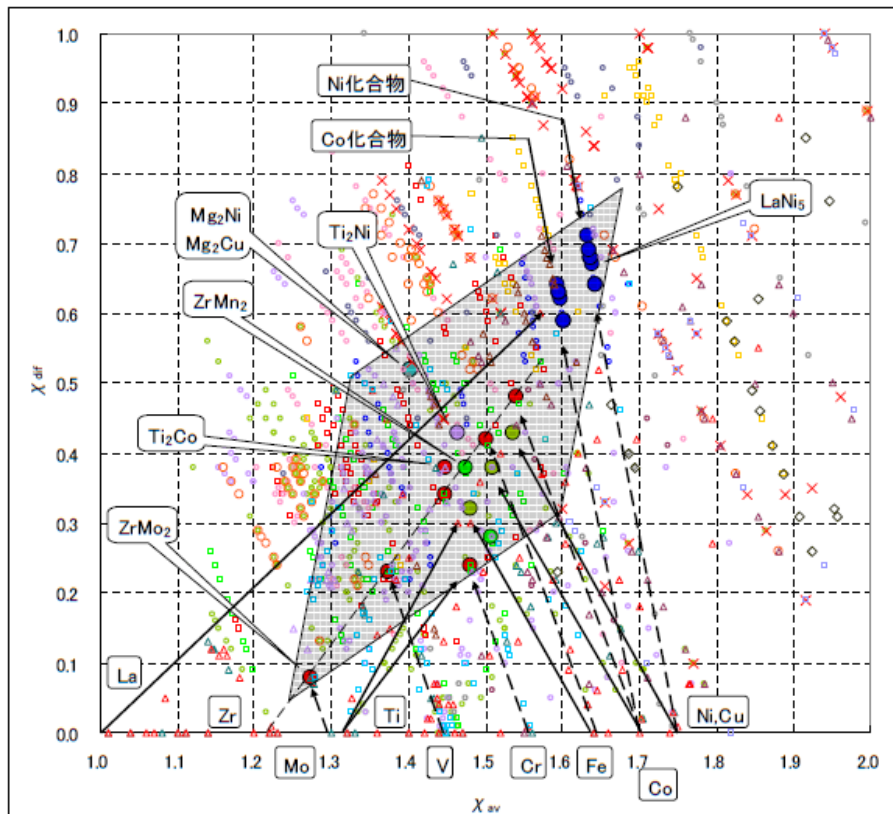


Fig. 1.5.4 電気陰性度の平均(X_{av})と電気陰性度(X_{dif})の差による相間マップ

陳[14]はデータマイニング手法を用いて新規熱電素子材料の探索を行った。具体的にはメンデレーエフナンバーを軸に構造マップを作成し半導体を抽出した。さらに非線形回帰モデルを用いて化合物のバンドギャップを予測し、拡張ディスカバリー法によって機械的にクラスタリング分けを行うことで、LPF データから約 100 個の新規熱電素子材料を抽出した。

1.5.5 材料設計システムの開発

池田[3]は、Ni 基超合金データを基にして、利用可能な材料データベースを統合し、状態図や特性に関する基礎データなど、既知データを用い、実験が行われていない他合金の設計を試みた。超合金は、融点の高い添加元素を多量に、固溶させることで強度を上昇させている。また、Ni 超合金の場合、界面に転位網が形成されることで高強度を実現している。従って、池田は、i) Ni 超合金の微細組織の L12 構造であること、ii) 高温強度、iii) 固溶体硬化が可能であることの 3 点に着目し、二元系化合物における材料抽出を行った。具体的には、SQL 文により、これらの設計規則を関数として手続き的にまとめた。また、相関分析、統計解析から、線形回帰推定式を作成し、将来的な材料設計システムのプロトタイプを提示した。以下に、そのシステムの概念図を示す。

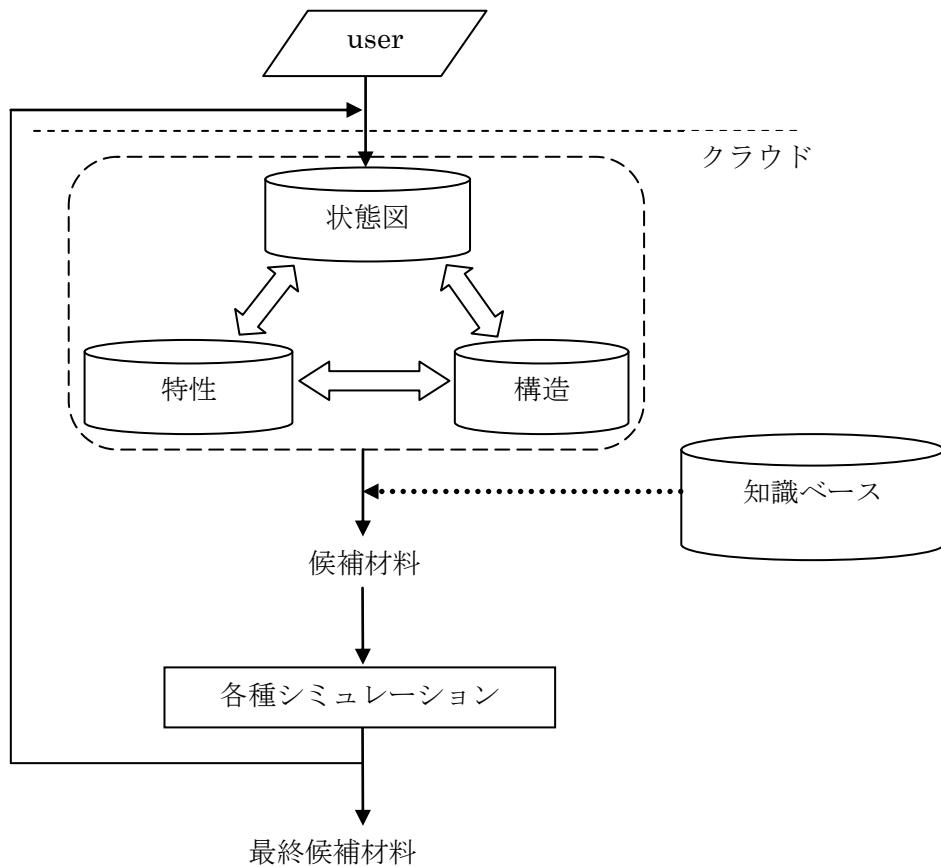


Fig.1.5.5 材料設計システムの概念図

1.6 研究対象

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・活用を目指して、機能を「mobility」とし、材料設計問題としては電気エネルギーが取り出せる二次電池に設定した。

1.7 電池

1880年にボルタ電池が開発されて以来、電池は多様な進化を遂げてきた。日本において、電池との関係は深く、日本で新たなポータブル電子機器を開発される度、電池の長寿命化、軽量化等の性能向上も要求されていった。そのため、多くの日本企業が電子製品開発と共に、新たな電池開発を重要視してきた。その結果、現在でも電池における世界市場では、日本は世界トップクラスの技術を有し、そのプレゼンスを維持している。

こうした電池研究で、最も重要視されてきたのは、電池の容量と寿命の2点である。なぜならば、マンガン電池からアルカリ電池へと高容量化し、そして充電可能で長期利用を可能にした二次電池へと電池が進化していく過程を観察すれば、その理由は明白である。一方、昨今の世界的な環境問題に対する意識の高まりから、高容量・長寿命化だけではなく、限りある資源の有効活用を目指し、レアメタルフリーな電池開発も着目されている。

1.7.1 インターカレーション反応型二次電池

本研究では、設計課題としてインターカレーション反応型二次電池を選定した。この電池は、両極間において陽イオンの授受により、電流を流し、また充電をすることで、繰り返し使用が可能な電池である。この際、陽イオンをゲスト（客）、陽イオンを受け入れる材料をホスト（宿主）と呼ぶ。既に市販化されているインターカレーション反応型二次電池に、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池が挙げられる。どちらも、水素イオン H^+ やリチウムイオン Li^+ といった陽イオンの授受により充放電が行われている。また、近年ではリチウムよりも資源が豊富なナトリウムに着目した、ナトリウムイオン Na^+ をやり取りするナトリウム・硫黄電池が開発されている。さらに、水素やリチウムイオンが一価であるのに対し、二価のマグネシウムイオンに着目した研究開発も行われている。これにより、電気容量の増加が期待されている。このように、インターカレーション反応型電池に対する性能向上への様々な工夫は、現在でも精力的に行われている。

1.7.2 原理

前述したように、インターカレーション反応を利用した電池は、陽イオンの授受によって充放電がなされる。インターカレーション反応は可逆性に富むため、充放電可逆性に優れた電池の構成が可能であり、両極の組み合わせ次第で特性が決まる。このインターカレーション反応を起こす為には、両極で使用される材料は共に、外的要因に左右されにくい安定した空隙構造を持つ必要がある。加えて、イオンのやり取りがおこなわれるため、電気的中性を保つよう、価数変化が可能な遷移金属元素を含む必要がある。

1.7.3 ニッケル水素電池

インターカレーション反応を起こす材料の例として、ニッケル水素電池の負極として利用されている水素吸蔵合金を挙げる。水素吸蔵合金とは、水素吸蔵能力と放出能力の両方の性質を持った合金を指している。この両方の性質を生み出すため、合金は、水素に反応しやすい金属と、反応しにくい金属で構成されている。理由として、第一に、水素を吸蔵するために水素化合物を容易に生じやすい金属元素を用いる必要がある。次に、水素を放出するために、水素と反応しにくい金属元素を用いることで、水素を放出する性質を得ることができるためである。

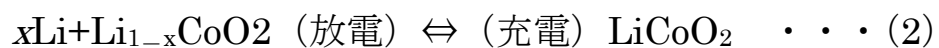
水素貯蔵合金が水素を吸収するときは発熱するが、逆に水素化物となった合金は適当に加熱することにより水素を取り出すことができる。(式(1))



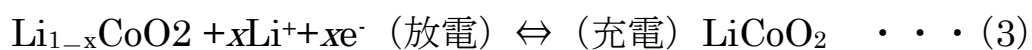
1.7.4 リチウムイオン電池

リチウムイオン電池で使用される正極・負極共に、ニッケル水素電池の負極と同様に、リチウムイオンの格納・放出というインターカレーション反応により電流を流している。一般的に、リチウムイオン電池の典型例として正極材料に $LiCoO_2$ 、負極材料にグラファイトを使用したものが挙げられる。 $LiCoO_2$ は $150\sim 160mAh/g$ の容量を持つ一方、グラファイトは $350\sim 370mAh/g$ と正極材料と比較して重量当たり 2 倍以上の高容量が実現されている。ここ近年では、負極材料に関してグラファイト、ハードカーボン等高容量化に対する改善が行われている。しかし、依然として正極材料の高容量化に関して明確な方向性がない。つまり、リチウムイオン電池の容量向上のためには、正極材料の改善が必要とされている。

全反応；



また，放電で電子を出す負極反応は



となっている。

現在使用，研究されている正極材料の一部を，表 1 に示しておく。

Table1 正極材料

Co 系	LiCoO2	Fe系	LiFePO4
	LiCoMnO4		LiFe0.5Mn1.5O4
	LiCoSiO4		LiFeSiO4
	LiCoVO4		LiFeSO4F
	Li2CoPO4F		Li2FeP2S6
	Li2CoSiO4		Li2FePO4F
Ni 系	LiNiO2	Mn系	Li2FeSiO4
	LiNiPO4		LiMnO2
	LiNiSiO4		LiMnPO4
	LiNiVO4		LiMnSiO4
	Li2NiSiO4		Li2MnPO4F
	LiNi0.5Mn1.5O4		Li2MnSiO4

1.8 研究手法及び、手順

本研究では、電子機能材料を目的とした材料設計を行う。そのために、まず過去の材料探索の研究事例をデータベース化し、多面的に俯瞰可能な情報環境を整備し、体系化方策を検討することにした。以下、作業手順を示す。

- (1) 材料設計を行うための基盤となる、材料の特性、構造、状態図のデータを LPF から抽出した。また、元素特有の物性値を独立行政法人物質・材料研究機構 (NIMS) のデータベース[15]から抽出する。
- (2) 研究ツールとして、まず、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 を使用する。これにより、設計知識を SQL 文に書き下し、材料設計手順の記述を試みる。
- (3) 材料の組成、構造と特性との実数関係を得るためのツールとして、Discovery を使用し、評価する。
- (4) Discovery によって得られた設計解を、LPF などの材料基礎データを用いて、順問題の立場から検討を行う。

1.9 研究目的

本研究では、環境ニーズを捉えた材料に焦点を当て、そして、目標となる材料特性を發揮するための、材料の内部構造、さらには組成を見出し、そこで確立された構造—特性相間、規則性を集積して材料設計法の確立を試みる。

従って、まず本研究目的に対する予備検討として、小野[13]が行った設計事例を参考にし、データベース管理システム上で、その設計知識の手順化を行う。その上で、材料の特性、構造、組成の間の相関関係を明らかにし、新たな「電池材料と期待される」規則性探索、及び電子機能材料の設計を試みる。

第 2 章 設計知識の手順化

2.1 材料設計の手順の SQL による記述と修正

第 1 章で述べたように、材料特性を発揮するための、規則性を体系化することで、材料設計手法は確立される。本研究では、研究目的に対する予備検討として、小野[13]が行った水素貯蔵物質の材料設計法を SQL 文で書き下し、材料設計法を関係代数によって形式的に記述できる部分と、記述できない部分に分けた。本研究では、これを設計知識の手順化と定義する。

2.1.1 過去の設計事例における LPF の問題点

先述したように、LPF には無機材料の状態図、結晶構造、物性値など材料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はできない。

ii) LPF は相互運用可能性が弱い独立したシステムであるため、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、本研究では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。

これにより、LPF のデータの移行が行え、関連の作成が容易になる。また、他のデータベースからデータを統合できるようになり、データベースの拡張性が確保される。そして、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。

2.2 手順化する対象

本研究に対する予備検討として、小野[13]が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されていないため、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。

2.3 水素吸蔵物質探索の概要 (小野[13])

小野は, LPF 内に存在しない水素貯蔵性という物性に対し, 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.

2.3.1 設計指標となる概念

この研究において, 設計指標となった概念を以下に示す

i) 原子半径

原子の周りの電荷分布は剛体球的な境界を持たない. それにもかかわらず, 原子半径の概念は原子間距離を予測するときに役に立つことが多い. 水素貯蔵性の規則性を探索する一つの指標として, 格子中の隙間の体積を見積もるのに原子半径を用いている.

ii) 電気陰性度

電気陰性度にはさまざまな定義がされているが, 水素貯蔵合金に多いとされるランタノイド元素のデータ数も豊富な Allred-Rochow の電気陰性度を使用している.

Allred-Rochow の電気陰性度の定義は,

$$X_{AR} = 0.744 + \frac{0.3590Z_{eff}}{r_{Cov}^2} \quad \dots (4)$$

なお, Z_{eff} は LUMO の有効核電荷, r_{Cov} は共有結合半径である. それぞれの係数は Pauling の電気陰性度に合うように設定されている.

iii) 価電子数

原子の最外殻に存在する電子の数を指している. 価電子は化学反応など変化においてやりとりがしやすく, このためこの戸数が元素の性質を大まかに決定する要因であると考えられている.

2.3.2 水素吸蔵物質の結晶構造

この研究では、以下の表に示す結晶構造を持った物質を基に、規則性探索が行われた。

Table2 結晶構造と水素貯蔵物質

結晶構造	Pearson symbol	Space group number	既知水素貯蔵物質
CaCu ₅	hP6	191	LaNi ₅ ,LaCo ₅ ,CaNi ₅ ,CeNi ₅ ,GdCo ₅ ,GdNi ₅ , NdCo ₅ ,NdNi ₅ ,PrNi ₅ ,SmCo ₅ ,SmNi ₅ ,ThCo ₅ , YbNi ₅ ,YCo ₅ ,YNi ₅
CsCl	cP2	221	TiFe,TiNi,TiCo
Mg ₂ Cu	oF48	70	Mg ₂ Cu
Mg ₂ Ni	hP18	180	Mg ₂ Ni
MgCu ₂	cF24	227	ZrV ₂ ,ZrCo ₂ ,ZrFe ₂ ,ZrCr ₂ ,TiCr ₂ ,Ti ₂ Co
MgZn ₂	hP12	194	ZrMn ₂ ,TiMn ₂
Ti ₂ Ni	cF96	227	Ti ₂ Ni
NaCl	cF8	225	未確認
Cu ₃ Au	cP4	221	未確認
Mn ₅ Si ₃	hP16	193	未確認
W	cI2	229	未確認
Mg	hP2	194	未確認
TiI	oS8	63	未確認
Th ₃ P ₄	hR36	166	未確認
CaF ₂	cF12	225	未確認
AlB ₂	hP3	198	未確認
Cr ₃ Si	cP8	223	未確認
NiAs	hP4	194	未確認
ZnS	cF8	216	未確認
FeS	cP12	205	未確認
PuNi ₃	hR36	166	未確認

2.3.3 規則性探索の概要

①MendeleevNumber(MN)による構造マップ

MN は元素の性質を系統的に似たものが並ぶように周期律表を並べ替えたものである。AmBn という物質があったときに、A 原子の MN を横軸に、B 原子の MN を縦軸において、存在する物質の構造データをプロットする。この構造マップにより、既知の水素貯蔵物質の構成元素から、Rh, Ir 等も構成元素になる可能性があることを示した。

②間隙の体積 v.s. 電気陰性度平均による構造マップ

水素貯蔵設計において、よく紹介される経験則が 3 つ存在する。

1 つ目は、1972 年フィリップス研究所の Miedema らによる法則で、水素貯蔵物質の水素化物の安定性を予測できる半経験的な「安定性逆転の法則」である。これは、物質の安定性が低いほど、それを水素化して生成する水素化物はより安定であるという説である。

2 つ目は、結晶格子体積が大きいほど水素化乖離圧が低下するという関係である。

3 つ目は、水素は 0.04nm 以下のサイズの格子間隙には侵入することができず、水素-水素間距離が 0.21nm 以上離れていなければならないという、Westlake の基準である。ただし、これらの経験則は LaNi5 などの CaCu5 型の結晶構造の水素貯蔵物質にのみ成立する経験則であり、適用できない水素貯蔵物質が大半である。この点に注意しつつも、これらの知見をヒントにし、規則性発見のパラメータ選びが行われた。

侵入型水素貯蔵合金では原子状の水素を格子内の隙間で捉えて貯蔵していると考えられる。従って、隙間の体積と貯蔵能力には何らかの相関があると期待される。ある化合物 AmBn があるとする。m, n はそれぞれの原子の単位格子中の原子数である。隙間の体積は、

$$V_{space} = V_{cell} - \frac{4\pi}{3} (m \times r_A^3 + n \times r_B^3) \dots (5)$$

のように計算される。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 AmBn の A, B それぞれの原子数である。

また、分子や化合物の構造や物性を構成元素にさかのぼって考えるとき、電気陰性度を用いることが多い。水素貯蔵物質においても、電子の吸いやすさと水素の親和性には何らかの相関があることが期待され、この概念も軸の 1 つに用いられた。

以上のことから、横軸に隙間の体積、縦軸に平均電気陰性度を取り、構造マップが作成された。この構造マップから、既知の水素貯蔵物質は電気陰性度の平均値が 1.36 から 1.65 の間に来ることが確認された。

③電気陰性度差 v.s. 電気陰性度平均による構造マップ

一般的に金属性化合物は構成原子同士の電気陰性度差は少なく、逆にイオン性化合物では電気陰性度差は大きい。このように電気陰性度の差を軸に用いることによって、化合物の大まかな分類が可能である。

作成された構造マップから、イオン性化合物と金属間化合物、さらに半導体の分類が可能であることが示された。

④価電子平均 v.s. 電気陰性度平均による構造マップ

水素の吸収・放出能力は物質の電子状態が深く関与していると考えられる。その足掛かりとし、電子状態に関する軸として、単純化したものとして価電子数がとられた。価電子数は結合に関与する電子の数であるから、ある物質の全価電子数を原子数で割った平均価電子数は、一原子あたりの結合に関わる電子数ということになる。

平均価電子数を横軸に、平均電気陰性度を縦軸にとった構造マップから、既知の水素貯蔵合金に関する相関直線を作成し、この相関直線に近い距離にあるものを新規水素貯蔵物質の候補として挙げられた。なお、この時に作成された相関距離との距離を $L1$ とする。

⑤価電子数密度 v.s. 電気陰性度平均による構造マップ

水素が空隙に侵入することを考えると、全価電子数を格子体積で割った荷電指数密度の方がより高い相関が得られると期待される。実際に、一原子価電子数を横軸に、平均電気陰性度を縦軸に立った相関図を作成した。④と同様に、既知の水素貯蔵物質に関して相関直線を作成し、この時の相関直線からの距離を算出した。なお、この時に作成された相関距離との距離を $L2$ とする。

⑥定圧モル比熱を用いた新規水素貯蔵物質候補の絞り込み

⑤までは構造マップを作成し、候補材料の絞り込みが行われたが、化合物の物性に着目し、候補の絞り込みが行われた。LPF 内の既知の水素貯蔵物質の物性データの内、データ数が多く、かつ水素貯蔵性と関係する可能性のある物性値として定圧モル比熱が用いられた。これにより、少数ではあるが、新規水素貯蔵物質の候補を挙げる事ができた。

2.4 水素貯蔵物質の材料設計法の構築

2.4.1 設計方針

2.3 より水素貯蔵物質の規則性探索の結果，得られた設計方針は，

- i) 結晶構造が，Table2 で挙げられたものであること
 - ii) 一原子あたりの隙間の体積が 1~5[Å]内であること
 - iii) 2.3.3 の④と⑤で作成された相関直線との距離の合計値 (L1+L2) が，0.0079 未満であること
- の 3 点である．

これらを，Oracle のデータベース管理ソフトを用いて，手順化し材料設計法の構築を試みる．

2.4.2 データモデルの作成

データモデルとして，簡単に①化合物名とその結晶構造，格子体積（構成元素とその組成比含）と，②元素特有のパラメータ（原子半径，価電子数，電位陰性度等）の 2 つのデータテーブルを用いて，結果を表示するように構成した．以下はそのデータモデルである．

The figure shows two screenshots of database tables. The left screenshot is titled 'HYDROGEN STORING MATERIAL' and the right is titled 'ATOM PARAMETER'. Both tables have columns with checkboxes and data types.

Table	Column Name	Column Type
HYDROGEN STORING MATERIAL	ID	?89
	ENTRYCODE	A
	FORMULA	A
	STRUCTURE_TYPE	A
	PEARSON_SYMBOL	A
	SPACE GROUP NUMBER	?89
	CELL_VOLUME_PUBL Å ³	?89
	ATOM...	A
ATOM PARAMETER	ID	?89
	ATOM_NAME	A
	ATOMIC_NUMBER	?89
	MENDELEEV_NUMBER	A
	GROUP NUMBER	A
	ELEMENT_SYMBOL	A
	DENSITY_GCM3	A
	MOLAR VOLUME G/CM3	A

Fig2.1 データモデル

2.4.3 SQL 文による構造マップの作成

設計法を構築するため、準備作業として 2.3.3 の規則性の概要から、①～⑤までの構造マップを作成する。これら各構造マップを作成するための、SQL 文を以下に示す。

①MendeleevNumber(MN)による構造マップ

```
select    distinct
          H."FORMULA" as "FORMULA",
          H."STRUCTURE_TYPE" as "STRUCTURE_TYPE",
          H."ATOM_A" as "ATOM_A",
          A."MENDELEEV_NUMBER" as "MENDELEEV_NUMBER",
          H1."ATOM_B" as "ATOM_B",
          A1."MENDELEEV_NUMBER" as "MENDELEEV_NUMBER"
from      "ATOM PARAMETER" A1,
          "HYDROGEN STORING MATERIAL" H1,
          "ATOM PARAMETER" A,
          "HYDROGEN STORING MATERIAL" H
where     A."ELEMENT_SYMBOL"=H."ATOM_A"
and       H1."FORMULA"=H."FORMULA"
and       H1."ATOM_B"=A1."ELEMENT_SYMBOL"
```

②間隙の体積 v.s. 電気陰性度平均による構造マップ

```
Select   distinct
          H."FORMULA" as "FORMULA",
          H."STRUCTURE_TYPE" as "STRUCTURE_TYPE",
          H."CELL_VOLUME_PUBL"Å3
          -4*3.14159/3*(H."RATIO_A"*POWER(A."ATOMIC_RADIUS",3)+H1."RATIO_
          B"*POWER(A1."ATOMIC_RADIUS",3))as"Vspace",
          (A."ARE"*H."RATIO_A"+A1."ARE"*H1."RATIO_B")/(H."RATIO_A"+H1."RAT
          IO_B")as "Xav."
from      "ATOM PARAMETER" A1,
          "HYDROGEN STORING MATERIAL" H1,
          "ATOM PARAMETER" A,
          "HYDROGEN STORING MATERIAL" H
where     A."ELEMENT_SYMBOL"=H."ATOM_A"
```

```

and    H1."FORMULA"=H."FORMULA"
and    H1."ATOM_B"=A1."ELEMENT_SYMBOL"

```

③電気陰性度差 v.s. 電気陰性度平均による構造マップ

```

select  distinct
        H."FORMULA" as "FORMULA",
        H."STRUCTURE_TYPE" as "STRUCTURE_TYPE",
        (A."ARE"*H."RATIO_A"+A1."ARE"*H1."RATIO_B")/(H."RATIO_A"+H1."RATIO_B")as "Xav.",
        ABS(A."ARE"-A1."ARE")as "Xdif."
from    "ATOM PARAMETER" A1,
        "HYDROGEN STORING MATERIAL" H1,
        "ATOM PARAMETER" A,
        "HYDROGEN STORING MATERIAL" H
where   A."ELEMENT_SYMBOL"=H."ATOM_A"
and     H1."FORMULA"=H."FORMULA"
and     H1."ATOM_B"=A1."ELEMENT_SYMBOL"

```

④価電子平均 v.s. 電気陰性度平均による構造マップ

```

select  distinct
        H."FORMULA" as "FORMULA",
        H."STRUCTURE_TYPE" as "STRUCTURE_TYPE",
        (A."ARE"*H."RATIO_A"+A1."ARE"*H1."RATIO_B")/(H."RATIO_A"+H1."RATIO_B")as "Xav.",
        (A."VALENCE_ELECTRON_NUMBER"*H."RATIO_A"+A1."VALENCE_ELECTRON_NUMBER"*H1."RATIO_B")/(H."RATIO_A"+H1."RATIO_B")as "VEav."
from    "ATOM PARAMETER" A1,
        "HYDROGEN STORING MATERIAL" H1,
        "ATOM PARAMETER" A,
        "HYDROGEN STORING MATERIAL" H
where   A."ELEMENT_SYMBOL"=H."ATOM_A"
and     H1."FORMULA"=H."FORMULA"
and     H1."ATOM_B"=A1."ELEMENT_SYMBOL"

```

⑤価電子数密度 vs. 電気陰性度平均による構造マップ

```
Select distinct
  H."FORMULA" as "FORMULA",
  H."STRUCTURE_TYPE" as "STRUCTURE_TYPE",
  (A."VALENCE_ELECTRON_NUMBER"*H."RATIO_A"+A1."VALENCE_ELEC
TRON_NUMBER"*H1."RATIO_B")/H."CELL_VOLUME_PUBLÅ³" as
"VE/Vcell",
  (A."ARE"*H."RATIO_A"+A1."ARE"*H1."RATIO_B")/(H."RATIO_A"+H1."RATI
O_B")as "Xav."
from   "ATOM PARAMETER" A1,
       "HYDROGEN STORING MATERIAL" H1,
       "ATOM PARAMETER" A,
       "HYDROGEN STORING MATERIAL" H
where  A."ELEMENT_SYMBOL"=H."ATOM_A"
and    H1."FORMULA"=H."FORMULA"
and    H1."ATOM_B"=A1."ELEMENT_SYMBOL"
```

2.4.4 相関直線の作成

小野の論文内には相関直線の式が提示されていない。従って、2.4.3 で作成した④と⑤の表から、相関直線の式を求める。なお、どちらの表も両軸共に無次元化されている。

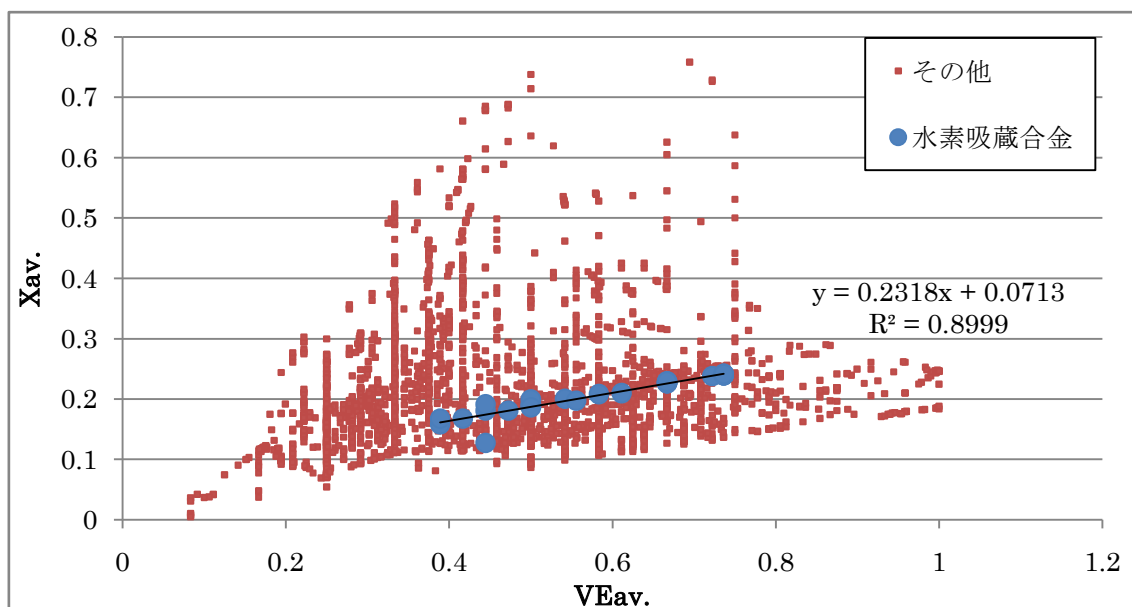


Fig.2.2 平均価電子数(VEav.) vs. 平均電気陰性度(Xav.) (無次元化)

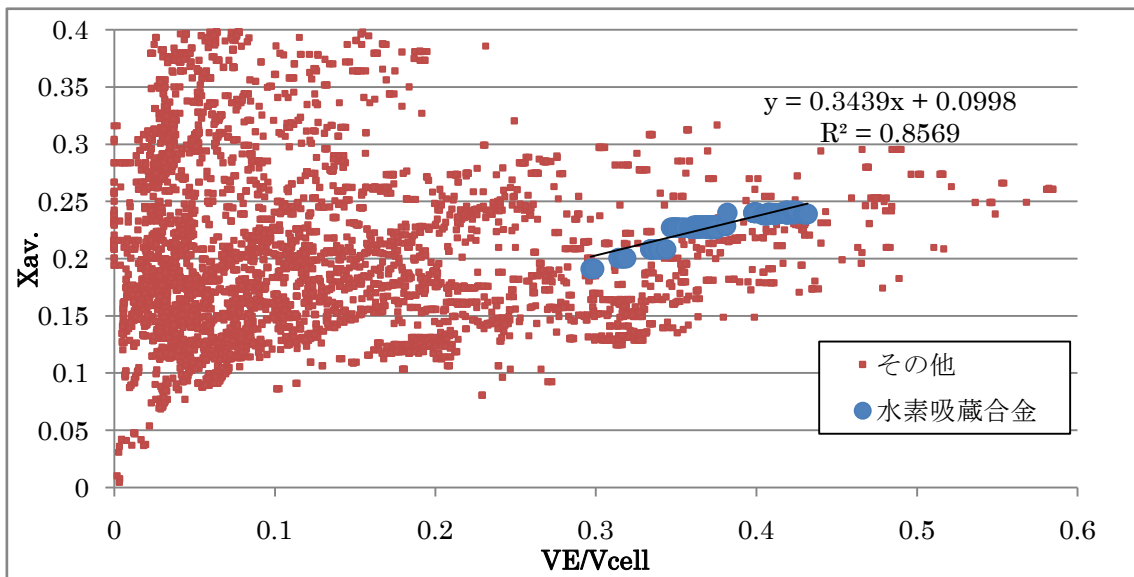


Fig.2.3 価電子数密度(VE/Vcell) vs. 平均電気陰性度(Xav.) (無次元化)

以上により L1, L2 を求めるための相関直線の式は, それぞれ

$$L1; y_1 = 0.2318x_1 + 0.0713 \quad \dots (6)$$

$$L2; y_2 = 0.3439x_2 + 0.0998 \quad \dots (7)$$

となった.

2.4.5 設計知識の組み込み, 及び設計法の確立

これまでの結果から, **HYDROGEN STORING MATERIAL** という, 水素貯蔵物質とその他物質のデータが格納されているデータテーブルに, 隙間の体積と, L1, L2 の距離を組み込み, データテーブルを更新する. そして, 作成したデータベースから, 2.4.1 の設計指標を手順化し, 設計手順の確立を行う.

以下は新たに作成したデータテーブルの一部データである.

Entrycode	Formula	Structure Type	Pearson Symbol	Space Group Number	Cell Volume	Atom A	Ratio A	Atom B	Ratio B	Vspace	L1	L2
S260784	ThNi5	CaCu5	hP6	191	81.85	Th	1	Ni	5	16.91971383	.00207807	.007336075
S260828	ErRh5	CaCu5	hP6	191	97.36	Er	1	Rh	5	24.09138205	0.89158786	.127145646
S260829	LaPt5	CaCu5	hP6	191	109.94	La	1	Pt	5	26.30117772	1.08091689	1.34794475
S260830	LaPd5	CaCu5	hP6	191	107.79	La	1	Pd	5	26.54435923	1.39667239	2.08800706
S260841	CePt5	CaCu5	hP6	191	109.38	Ce	1	Pt	5	27.96327885	1.09488985	1.38890137
S260865	ThFe5	CaCu5	hP6	191	91.66	Th	1	Fe	5	25.7400912	0.05898899	.02203227
S260886	Cu5Sm	CaCu5	hP6	191	91.36	Cu	5	Sm	1	22.84510441	.02179251	0.05810395
S260914	BkPt5	CaCu5	hP6	191	106.38	Bk	1	Pt	5	29.55300092	6.48382799	1.135942305
S260915	CfPt5	CaCu5	hP6	191	106	Cf	1	Pt	5	22.79826541	6.48382799	1.134452755
S260916	AmPt5	CaCu5	hP6	191	107.49	Am	1	Pt	5	29.55415694	6.48382799	1.140249309

Fig.2.4 更新後のデータテーブル

また、このデータテーブルにおいて作成した抽出条件のフローを図 2.5 に示す。

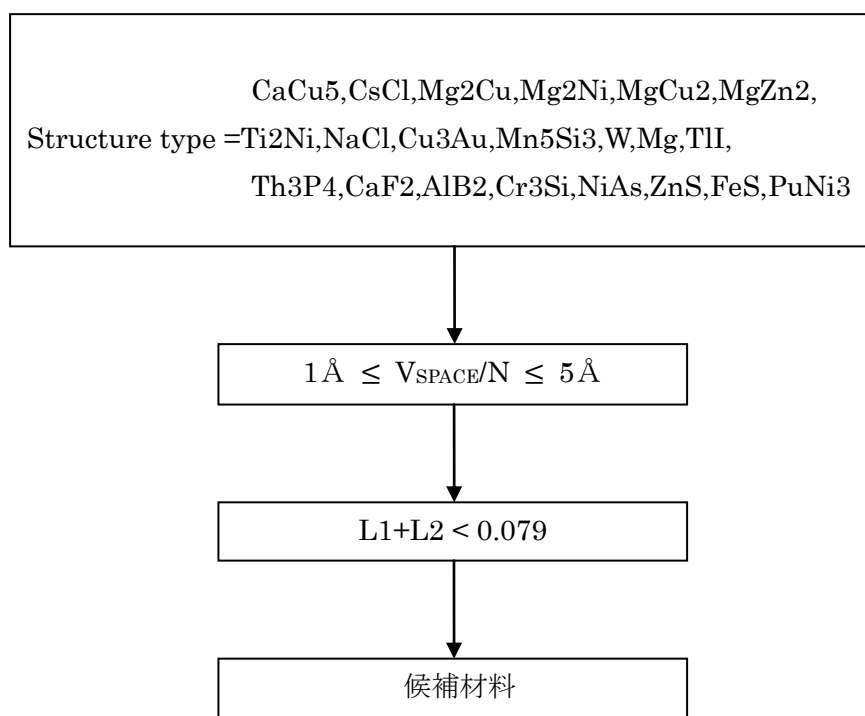


Fig.2.5 水素貯蔵物質の候補材料抽出フロー

また、図 2.5 の SQL 文を以下に示す。

```

select distinct
  C."FORMULA",
From
  "CANDIDATE COMPOUND" C
where
  (C."STRUCTURE_TYPE"='CaCu5' or C."STRUCTURE_TYPE"='CsCl' or
  C."STRUCTURE_TYPE"='Mg2Cu' or C."STRUCTURE_TYPE"='Mg2Ni' or
  C."STRUCTURE_TYPE"='MgCu2' or C."STRUCTURE_TYPE"='MgZn2' or
  C."STRUCTURE_TYPE"='Ti2Ni' or C."STRUCTURE_TYPE"='NaCl' or
  C."STRUCTURE_TYPE"='Cu3Au' or C."STRUCTURE_TYPE"='Mn5Si3' or
  C."STRUCTURE_TYPE"='W' or C."STRUCTURE_TYPE"='Mg' or
  C."STRUCTURE_TYPE"='TII' or C."STRUCTURE_TYPE"='Th3P4' or
  C."STRUCTURE_TYPE"='CaF2' or C."STRUCTURE_TYPE"='AlB2' or
  C."STRUCTURE_TYPE"='Cr3Si' or C."STRUCTURE_TYPE"='NiAs' or
  C."STRUCTURE_TYPE"='ZnS' or C."STRUCTURE_TYPE"='FeS' or
  C."STRUCTURE_TYPE"='PuNi3')
  
```

and

```
(C."VSPACE"/(C."RATIO_A"+C."RATIO_B") >= 1 and  
C."VSPACE"/(C."RATIO_A"+C."RATIO_B") <= 5)
```

and

```
C."L1"+C."L2" < 0.0079
```

結果, 約 10,000 件の二元系化合物データから, 以下に示す 5 つの候補材料が抽出された.

ThNi₅, TbNi₅, TbCo₅, ErCo₅, HoCo₅

これら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容易に行え, その抽出範囲の拡大, 縮小といった操作を行うことができる. 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, 材料候補は, 基礎データによる SQL 文の組み合わせで抽出可能である. また, 材料設計法はこうした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.

第 3 章 電子機能材料の規則性探索

3.1 既知の正極材料

本研究では、目標となる材料特性を発揮するための、構造—特性相間、及び規則性の探索を行い、それらを集積して、材料設計法の確立を試みる。今回、目標となる材料として、リチウムイオン電池の正極材料を挙げ、それらがインターカレーション反応型電池の電極材料として利用される要因を発見し、その規則性探索を行う。

従って、まず現在開発を終えた、もしくは開発段階のリチウムイオン正極材料のデータを文献など[16]~[18], [21]を用いて収集した。以下はその一覧である。

Table3 正極材料

Cathode Materials				
Li ₂ CoPO ₄ F	Li _{1.01} Cu _{0.32} Mn _{1.67} O ₄	LiFeSO ₄ F	Li _{2.5} Nb ₂ O ₅	LiTi ₂ (PO ₄) ₃
Li ₂ CoSiO ₄	LiCu _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	Li ₂ MnPO ₄ F	Li[Ni _{1/2} Mn _{3/2}]O ₄	LiTiS ₂
LiCo _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	Li ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Li ₂ MnSiO ₄	Li ₂ NiSiO ₄	LiTiS ₂
LiCo _{1/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li ₂ FeP ₂ S ₆	LiMn _{0.05} Ni _{0.05} Fe _{0.9} PO ₄	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	Li ₂ V ₂ (SO ₄) ₃
LiCoMnO ₄	LiFePO ₄	LiMn _{0.5} Ni _{0.5} O ₄	LiNiO ₂	Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃
LiCoO ₂	Li ₂ FePO ₄ F	LiMn _{2.2} Co _{0.27} O ₄	LiNiPO ₄	LiV ₂ O ₅
LiCoSiO ₄	Li ₂ FeSiO ₄	LiMn ₂ O ₄	LiNiSiO ₄	LiV ₃ O ₈
LiCoVO ₄	Li ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃	LiMnO ₂	LiNiVO ₄	LiVP ₂ O ₇
Li ₃ CrTi ₅	LiFe _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	LiMnPO ₄	Li ₂ PtO ₃	LiVPO ₄ F
LiCr _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	LiFePO ₄	LiMnSiO ₄	Li[Li _{1/3} Ti _{5/3}]O ₄	LiVS ₂
LiCrMnO ₄	LiFeSiO ₄	LiMoS ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	LiVWO ₆

3.2 リチウムイオン電池の正極材料の構成

Table3 から分かるように、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。市販されているリチウムイオン電池正極材料は LiCoO₂ となっている。しかし、リチウムは格納・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リチウム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。

3.3 頻出遷移金属元素酸化物

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、電氣的に中性でなければならない。従って、正解候補には、価数変化が行える遷移金属元素が含まれる事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。以下はその表である。結果、正極材料のデータ数にもよるが、主に Co を含む、Mn, Fe, Ni, Ti の 6 種類が頻出度の高い遷移金属元素であった。

Table4 頻出遷移金属元素

遷移金属元素	回数
Mn	19
Fe	11
Ni	10
V	10
Co	9
Ti	6
Cr	3
Cu	2
Mo	1
Pt	1
W	1

3.4 頻出遷移金属元素酸化物の結晶構造

先述したようにリチウムイオン電池の構成は主に Li-M-O といった構成になっている。従って、遷移金属元素の結晶構造について、結晶学的見地から考察する。今回は、頻出回数上位 6 種類の遷移金属元素酸化物の結晶構造データを LPF 内から抽出した。

その結果を図 3.1 に示す。

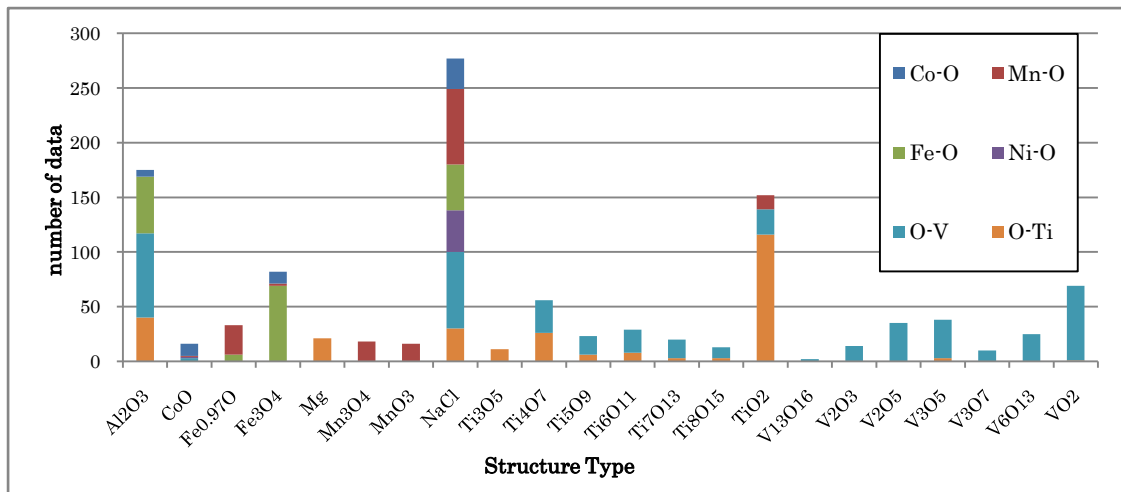
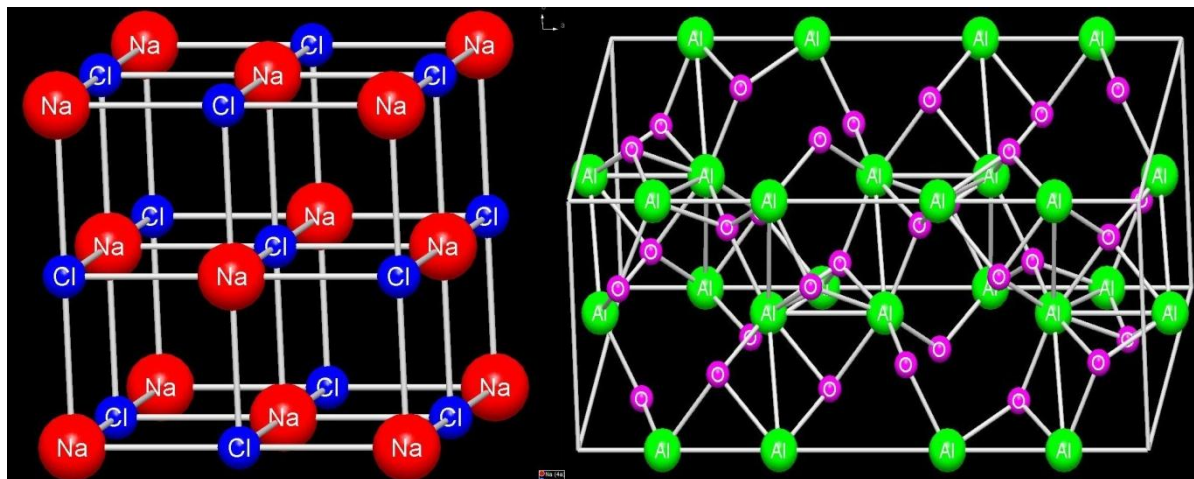


Fig.3.1 結晶構造のデータ数

図 3.1 から、各遷移金属元素酸化物の中で共通して多いのは、NaCl 型と Al₂O₃ 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、リチウム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する。以下は、NaCl 型と Al₂O₃ 型の結晶構造である。



(a)

(b)

Fig3.2 (a)NaCl 型, (b)Al₂O₃ 型

3.5 規則性探索のガイドライン

3.4 から、リチウムイオン電池の正極に使用される材料には、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。以下は、規則性探索のガイドラインの概要を表したものである。

Table5 規則性探索のガイドライン

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 }	?

Phase 1

- i) 解空間を物質全体にある酸化物中に設定する。そこから、酸化物のある特性を固定し、遷移金属元素の酸化物がクラスターを形成する構造マップを作成する
- ii) 作成した構造マップから、その規則性を推察し、電子機能材料探索のための設計方針の一つとする。

Phase 2

- iii) 解空間を遷移金属元素酸化物に限定する。そして、設計解を、Li を含む、頻出遷移金属元素{Co, Mn, ...}の酸化物とし、再びこれらがクラスターを形成するような特性—構造マップを作成する。
- iv) ii) と同様に、構造マップから規則性を推察し、設計方針の一つとする。

Phase 3

- v) 解空間を遷移金属元素と、リチウム、その他非金属元素で構成される多元系化合物に広げる。そして、設計解を、{O, C, N, ... }等の正極材料を構成する非金属元素を含んだ多元系化合物にし、特性—構造マップを作成する。
- vi) ii) と同様。

Phase 4

vii) 解空間を、2 種類の遷移金属元素と、リチウム、酸素で構成される多元系化合物に設定する。また、設計解を頻出遷移金属元素{Co, Mn, ...}の酸化物とし、再びこれらがクラスターを形成するような特性—構造マップを作成する。

viii) ii と同様。また、解空間における非金属元素を置換し、繰り返し特性—構造マップを作成し、規則性を探索する。

Phase final

ix) 最終的に解空間を、遷移金属酸化物とリチウム酸化物で構成される化合物に設定し、その設計解を Co とした、特性—構造マップを作成する。

x) ii と同様。

以上の作業により、経験的に得られた規則性を設計知識に組み込み、手順化することで、電子機能材料の設計法の確立を試みる。この設計法から得られた解が、新たな電子機能材料の候補材料として挙げるができる。

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 Table5 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。

3.6 Discovery ツールを用いた解析

Discovery 法は、1.3.2 で記述したように、構造—特性間の相関関係を見出す方法である。二元系化合物であれば、二つの構成元素におけるその特性と、数学表現の組み合わせにより、結晶構造等、異なる特性を持つ化合物の分類を行う。

本研究では、特性—構造マップを作成する際、自動で解析を行う Discovery ツールを使用した。以下はその操作画面である。

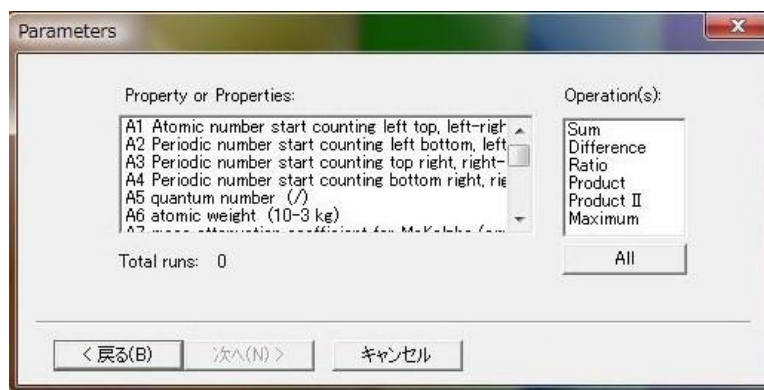


Fig.3.3 Discovery 操作画面

図 3.3 から、元素のパラメータと、数学操作を複数選択し、解析を行った。なお、元素のパラメータは[付録]に、数学操作は以下の 5 つである。なお、ある二元系化合物を A_mB_n とした場合、元素 A と B の特性値をそれぞれ A_p , B_p とする。

Table6 元素固有パラメータの演算内容

Operation name	expression
和算	$m \cdot A_p + n \cdot B_p$
差算	$ m \cdot A_p - n \cdot B_p $
割算	X_p / Y_p
	(if $A_p < B_p$ $X_e = m \cdot A_p$, $Y_e = n \cdot B_p$)
	(if $A_p > B_p$ $Y_e = m \cdot A_p$, $X_e = n \cdot B_p$)
掛算	$m \cdot A_p \cdot n \cdot B_p$
Max 算	$\text{Max}(m \cdot A_p, n \cdot B_p)$

3.7 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、そこから遷移金属元素酸化物と、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。

3.7.1 融点における規則性探索

リチウムイオン電池が可逆的に充放電を行えるためには、結晶の骨格構造が安定でなければならないと想定される (3.4)。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ことができる[19]。

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に、まず各酸化物における融点を、階層毎にそれぞれ分類する。そこから遷移金属元素が集合するような構造マップを作成する。なお、融点の階層分けは、以下の表のようになっている。十の位を四捨五入した後、百の位から四捨五入を行った。また、入力データは付録 3 融点参照。

Table7 階層分け

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

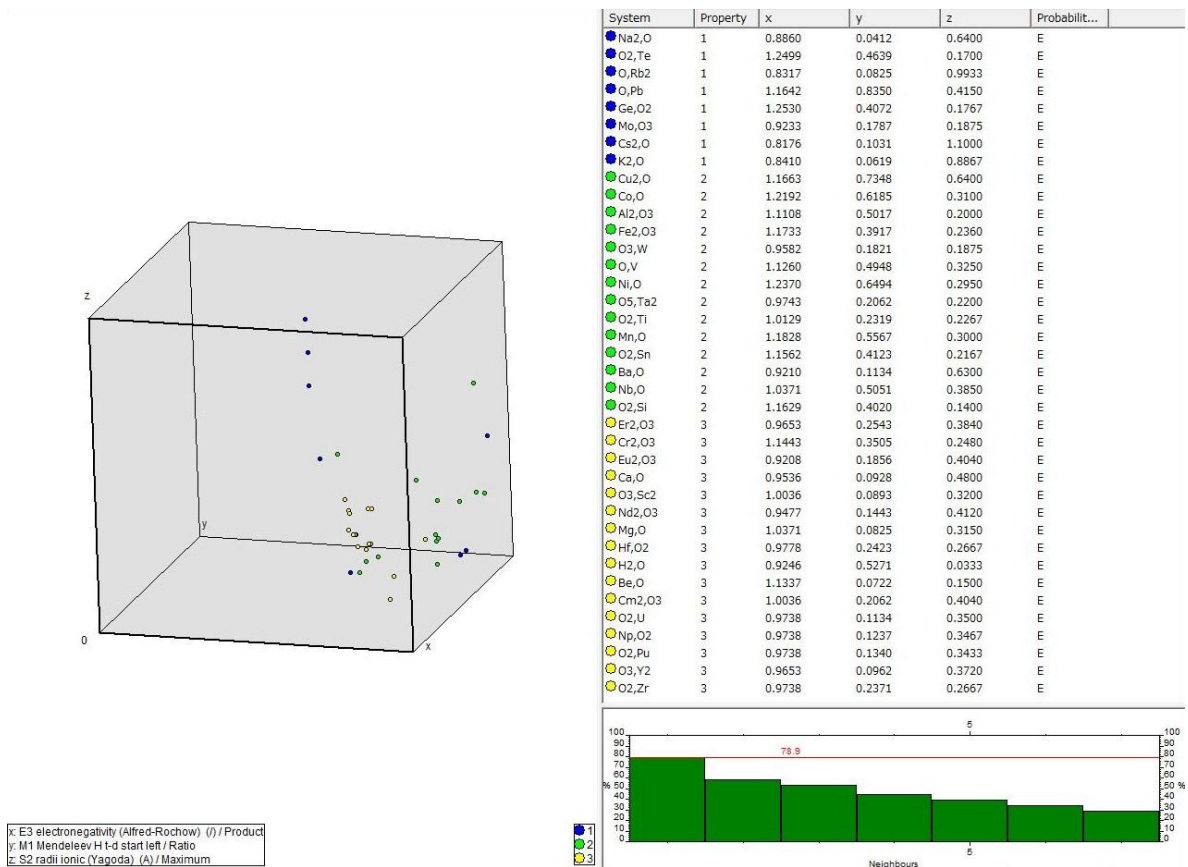


Fig.3.4 解析結果

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%)

この結果を考察するに当たり、3次元のグラフを2次元に射影し考察を行う。

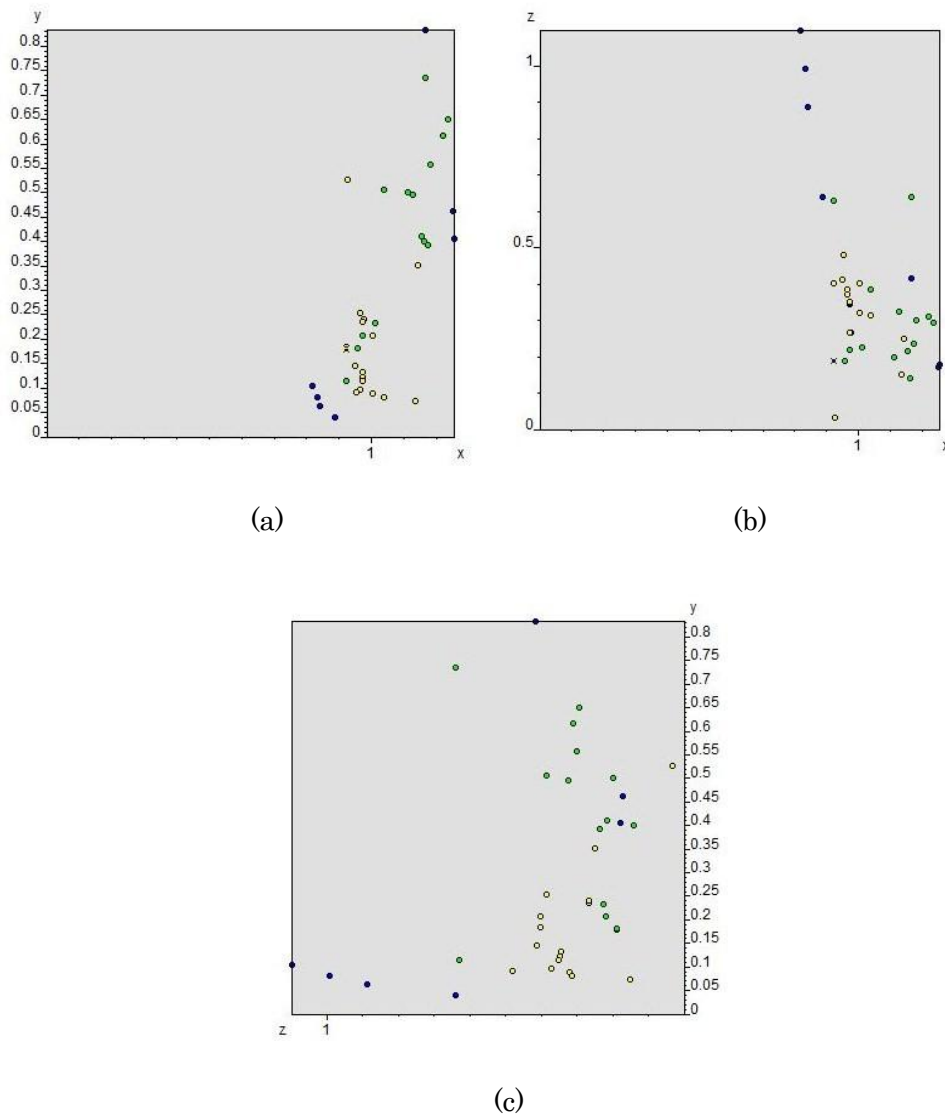


Fig.3.5 (a)x-y 平面, (b)x-z 平面, (c)z-y 平面

図 3.5 の(c)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 は電子的特性や, 半径が似通ったものであるほど値が近い. 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.

次に、今回得られた結果から、遷移金属酸化物とその他の酸化物との分類を行う。

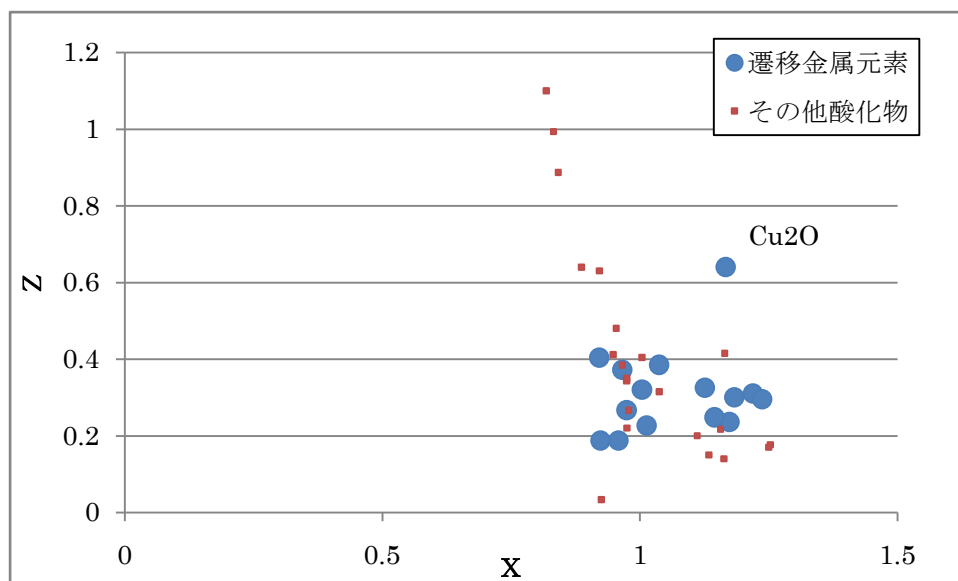


Fig.3.6 X-Z 平面

図 3.6 より、遷移金属元素は Allred-Rochow の電気陰性度の掛値が 0.9~1.2, イオン半径の最大値が 0.23~0.3 の範囲内に存在していることが分かった。遷移金属元素の中でも、構成元素のイオン半径の最大値が最も大きい化合物は、Cu₂O である。データ内の遷移金属酸化物はほとんどの場合、遷移金属元素と酸素の組成比が、1 : 2 や 2 : 3 となっている。Cu₂O の場合、Cu の組成は酸素に対し、唯一 2 倍となってしまったためであるのと、遷移金属元素の中でもイオン半径が大きかったためである。その 2 点が要因となり、他の遷移金属元素の集団から分離してしまったと考えられる。なお、データ内の遷移金属元素のイオン半径の表は以下のようにになっている。

Table 8 遷移金属元素のイオン半径

element	radii ionic (A)
Eu	1.01
Cu	0.96
Y	0.93
Zr	0.8
Sc	0.8
Nb	0.77
W	0.75
⋮	⋮

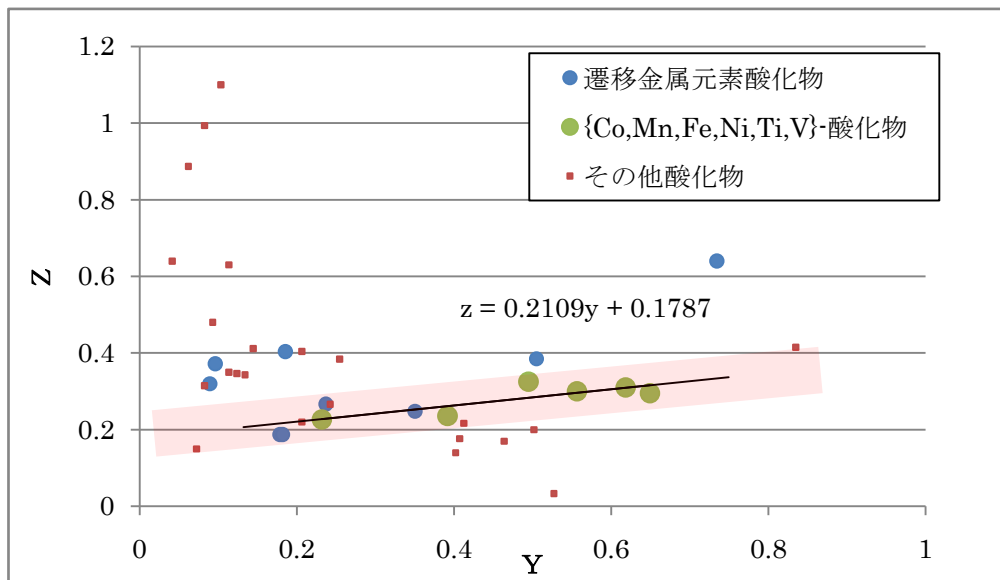


Fig.3.7 Y-Z 平面

図 3.7 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である{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. また, この相関直線との距離を L1 と定義する. 解の内 で最も L1 の値が大きかったのは, V 酸化物の 0.71 であった. 今回は L1 が 0.71 以下で, かつ Melting Temperature の段階が 2 以上のものでソーティングし, それを設計解として 得る.

結果として,



の 3 種類の酸化物が範囲内に収まり, これを設計解として得た.

これらの結果から, 巨視的に結晶の骨格構造の安定性を考える場合, Y-Z 平面上で両軸の 値が共に小さい遷移金属酸化物が好まれる. また, Y-Z 平面上の相関直線近辺にある遷移金 属元素には, 正極材料の候補元素として挙げられる可能性がある. こうした Discovery 法 を利用すれば, 融点のデータがない化合物でも, ある程度, 融点の予測が可能であると考 えられる.

3.7.2 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[20]。この資料[20]により、各元素のデバイ温度とヤング率（引っ張り弾性係数）の関係をプロットし、その相関関係が示された。

従って、3.7.1と同様に熱力学的な材料強度の観点から、デバイ温度に関して、Discovery法を適用してみる。次は階層分けの表と、その結果を示した図である。なお、入力データは付録3 デバイ温度参照。

Table9 階層分け

Debye temperature[K]	class
0~500	1
501~	2

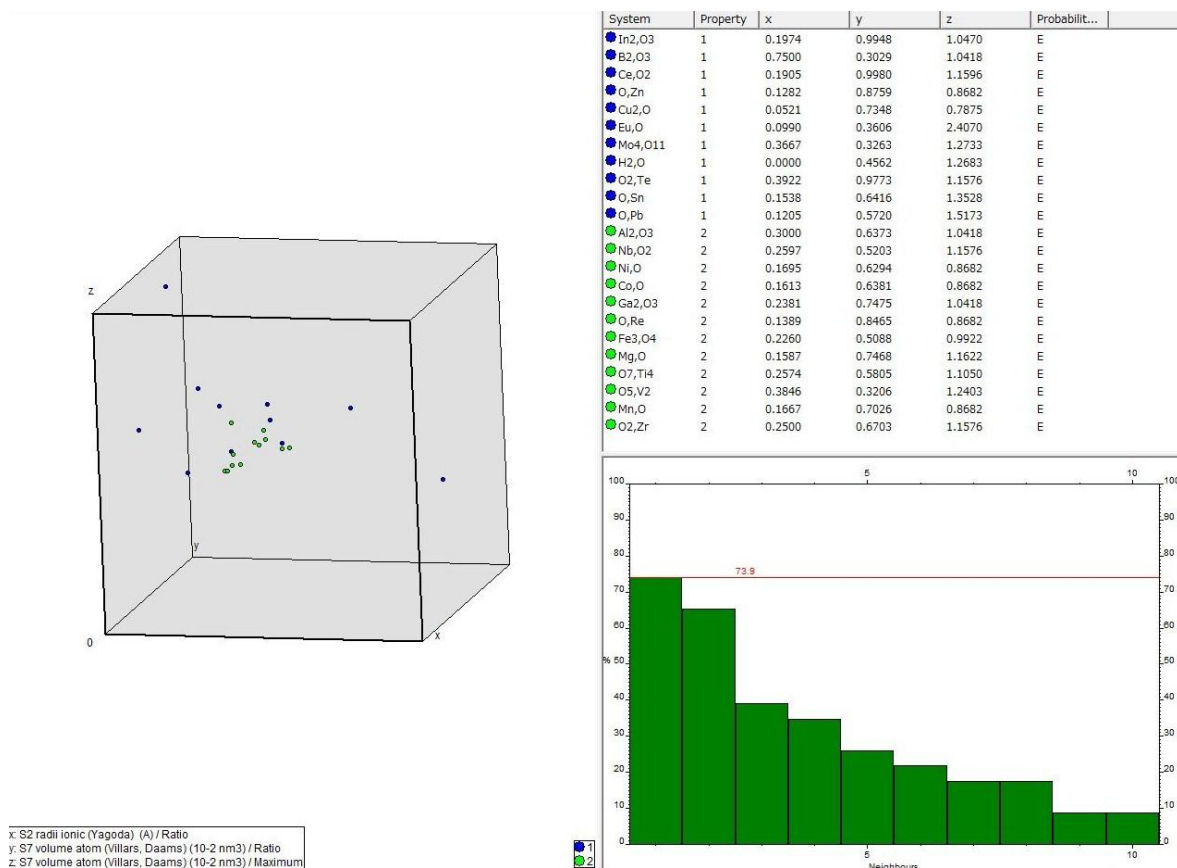


Fig.3.8 解析結果

この解析で、最も良く分類されたのは、

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

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

z: volume atom (Villars, Daams) (10⁻² nm³) / 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:73.91%, 10番目までの要素:8.70%)

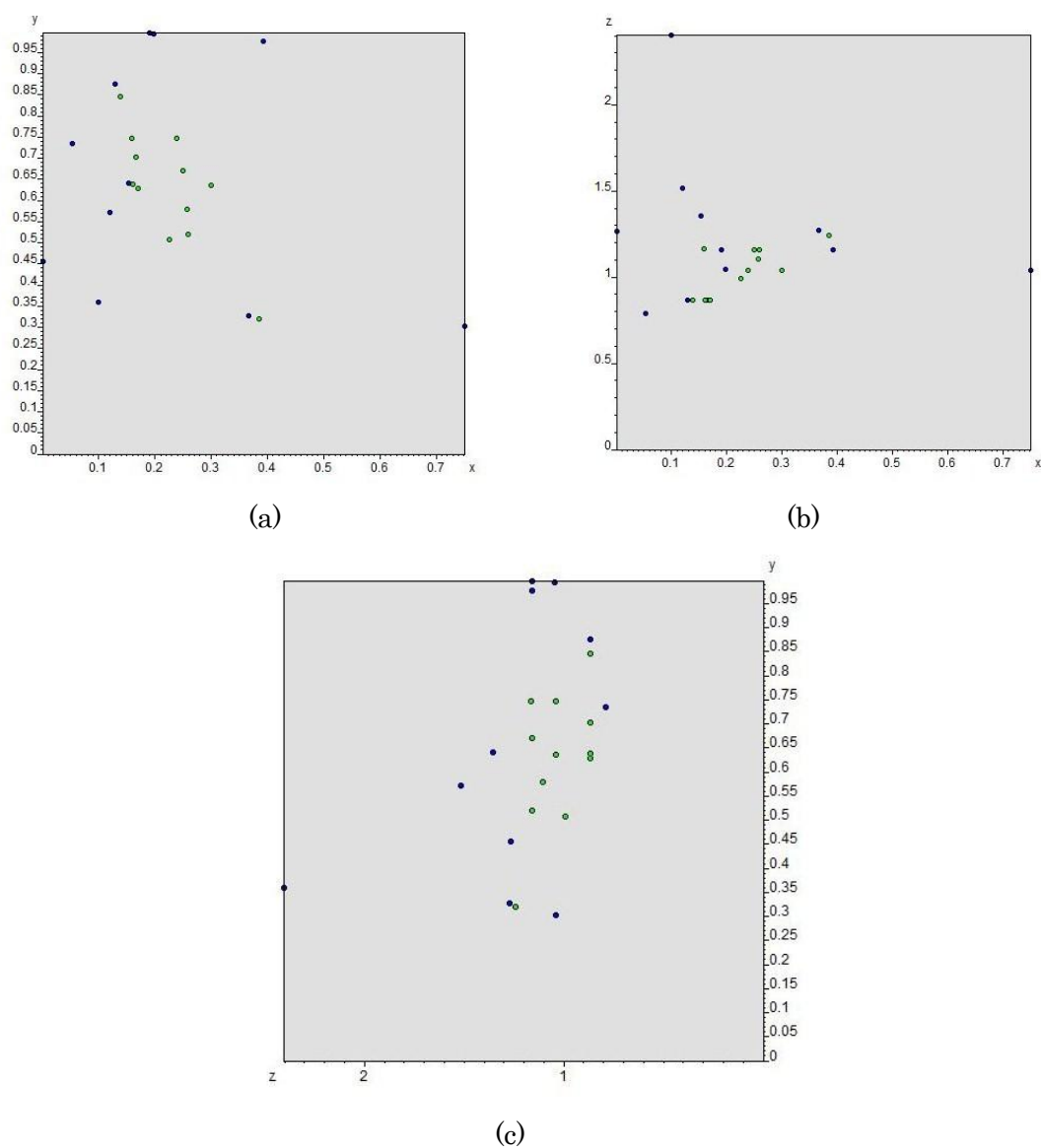


Fig.3.9 (a)x-y 平面, (b)x-z 平面, (c)z-y 平面

今回は、データ数が少ないため階層を2段階とし解析を行った。結果として、階層が2の空間内に、1の階層のデータがいくつか紛れ込んでおり、そのため前節のような明確な分類は行えなかった。

次に、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。

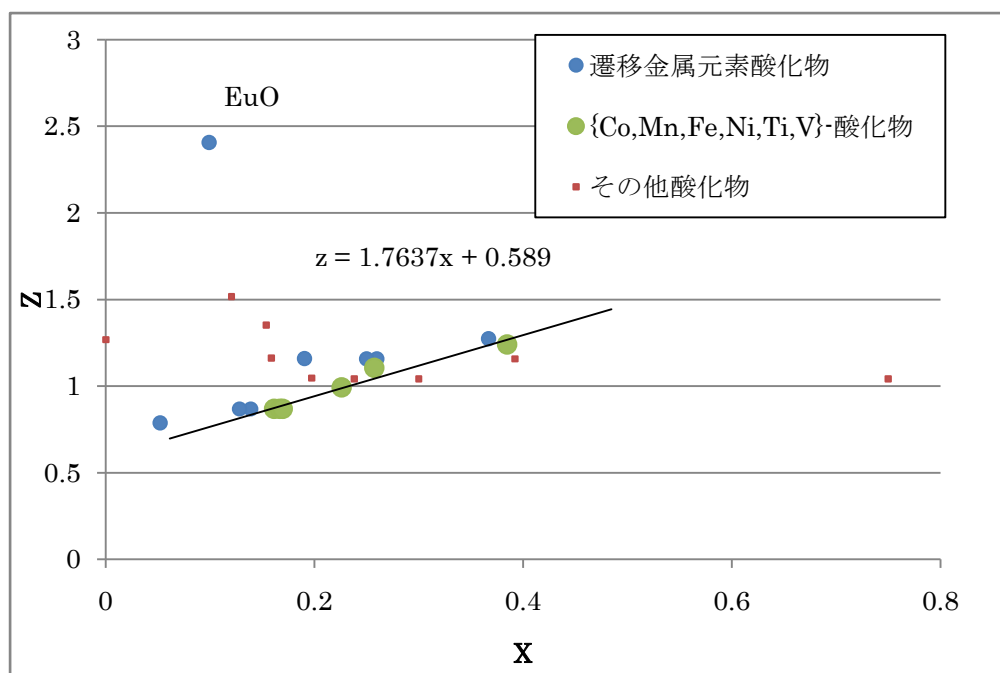


Fig.3.10 X-Z 平面

結果として、遷移金属元素酸化物とその他酸化物を明確に分類する2次元構造マップはえられなかった。しかし、図3.10のように、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。そこで、前節と同様に頻出遷移金属元素{Co, Mn, Fe, Ni, Ti, V}を解とした、6種類の元素の相関直線を作成した。この時、相関直線との距離をL2とした場合、解の中で最も値が大きかったのはTi酸化物の0.055であった。今回は、L2の値が0.055以下で、かつDebye Temperatureの段階が2のものでソートを行い、設計解を得る。

その結果,



のみの酸化物となり, これを設計解として得た.

なお, 唯一遷移金属元素酸化物群から大きく Z 軸方向に離れた位置に, **EuO** が存在している. これは, 縦軸が原子体積の最大値であり, **Eu** は他の遷移金属元素よりもその値が大きいためである (表 10).

Table10 原子体積

element	volume atom (Villars, Daams) (10^{-2}nm^{-3})
Eu	4.813
Ce	3.478
Zr	2.328
Nb	1.807
Ti	1.764
⋮	⋮

3.8 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,



デバイ温度において,



となった.

3.9 設計知識の組み込み

3.7 から得られた規則性から，表 5 に設計知識を組み込む．

まず，融点において，

i) 遷移金属元素酸化物は Allred-Rochow の電気陰性度の掛値が 0.9~1.2，イオン半径の最大値が 0.23~0.3 の範囲内に存在している．

ii) 横軸に MN の比，縦軸にイオン半径の最大値をとった構造マップから，相間直線

$$z=0.2109y+0.1787 \quad \dots(8)$$

との距離 L1 が 0.71 以下で，かつ Melting Temperature の段階が 2 以上の遷移金属元素を求める

次に，デバイ温度において，

i) 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構造マップから，相関直線

$$z=1.7637x+0.589 \quad \dots(9)$$

との距離 L2 が 0.055 以下で，かつ Debye Temperature の段階が 2 以上の遷移金属元素を求める

これらの操作を行い，設計解を得る．また，その設計解を，Table5 の多元系解空間である Phase3 に適用し，Discovery を使った規則性探索を行う．こうした操作を繰り返し行うことで，最終的にリチウムイオン電池の正極材料候補となる材料の探索が行える．

第4章 設計解の検討

4.1 検討

今回行った操作で得られた設計解は、それぞれ

融点において、{W, Cr, Zr}

デバイ温度において、{Re}

であった。

本章では、これらの設計解が、「電池材料として期待される」材料であるかを、順問題の立場から考察する。

4.2 検討方針

得られた設計解が、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 $\{\{\text{Co}, \text{W}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Re}\}, \text{O}\}$ に関する全てのデータから評価を行う。

LPF 内のデータでこれら酸化物に共通しているデータは、

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

④電気抵抗率の値のデータ

といった4点であった。これらのデータを利用し，設計解の検討を行う。

4.3 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，Co 酸化物よりも同等，もしくは軽い材料が好まれる。従って，まず設計解の酸化物における密度を求め，考察する。なお，比較対象の基準として CoO_2 を用いる。

まず，CoをはじめCr, Re, W, Zr 酸化物の1:2の組成比における密度を以下の表に記す。

Table11 遷移金属酸化物の組成1:2における密度

MO ₂	Density[Mg/m ³]
CoO ₂	5.17
CrO ₂	4.9
ReO ₂	11.45
WO ₂	10.85
ZrO ₂	5.82

表 11 から，CoO₂ を基準として比重をとった表を以下に示す．

Table12 CoO₂ を基準とした比重

MO ₂	specific gravity
CoO ₂	1.00
CrO ₂	0.95
ReO ₂	2.21
WO ₂	2.10
ZrO ₂	1.13

結果として，Cr, Zr の酸化物が近い値を CoO₂ と近い値をとった．電子機能材料として，エネルギー密度が高いほど電子機能材料として優れている．従って，これらの酸化物を対象に，更なる検討を行う．

4.4 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，隙間の体積を Cr と Zr 酸化物のそれぞれの結晶構造で求めた．また，陽イオンを格納・放出を行うためには適切な隙間が必要である．従って，それぞれの結晶構造における一原子あたりの隙間を求めた．なお，隙間を求める際に使用した式は(5)と同じである．

Table13 Cr-O の各結晶構造における隙間の体積，及び一原子あたりの隙間

Formula	Structure type	V[nm ³]	Vspace[nm ³]	Vspace/N[nm ³]
CrO ₂	TiO ₂ ,tP6,136	0.0571	0.0447	0.01489
CrO ₃	CrO ₃ ,oS16,40	0.2354	0.2213	0.05532
Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ ,hR30,167	0.2880	0.2649	0.05298
Cr ₂ O ₅	-	0.9603	0.9338	0.13340
Cr ₃ O	Cr ₃ Si,cP8,223	0.0938	0.0651	0.01629
Cr ₃ O ₈	Cr ₈ O ₂₁ ,aP29,2	1.6791	1.6386	0.14896
Cr ₅ O ₁₂	Cr ₅ O ₁₂ ,oP68,60	0.8088	0.7434	0.04373
Cr ₈ O ₂₁	Cr ₈ O ₂₁ ,aP29,2	0.4047	0.2971	0.01024

Table14 Zr-O の各結晶構造における隙間の体積及び、及び一原子あたりの隙間の体積

Formula	Structure type	V[nm ³]	Vspace[nm ³]	Vspace/N[nm ³]
ZrO	CaF2,cF12,225	0.1334	0.1146	0.05729
ZrO2	CaF2,cF12,225	0.1357	0.1151	0.03837
ZrO2	MnF2,tP12,111	0.1310	0.1104	0.03682
ZrO2	PbCl2,oP12,62	0.1186	0.0980	0.03267
ZrO2	ZrO2,oP12,29	0.0913	0.0707	0.02357
ZrO2	ZrO2,tP6,137	0.0694	0.0488	0.01627
ZrO2	ZrO2-a,mP12,14	0.1452	0.1246	0.04154
ZrO2	ZrO2-b,mP12,14	0.1410	0.1205	0.04016
Zr2O	Cu2O,cP6,224	0.1317	0.0957	0.03190
Zr3O	Fe3N,hP8,182	0.1427	0.0895	0.02237
Zr3O	FeF3,hR24,167	0.4279	0.3748	0.09369
Zr3O	Zr3O,hR48,155	0.2786	0.2254	0.05636

4.5 結晶モデルデータからの検討

正極材料を構成する物質には、陽イオンを授受するため通り道となる隙間が必要となる。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。今回用いる指標として、CoO2の一原子あたりの隙間は0.00587[nm³]である。この値が適切な隙間の範囲内にあると仮定した場合、Cr, Zr 酸化物において、この値に最も近い物質について検討を行う。従って、Cr 酸化物においては Structure Type のデータが Cr8O21,aP29,2, Zr 酸化物においては ZrO2,tP6,137 についてそれぞれ検討を行う。

なお、検討対象となる Cr8O21 と、ZrO2 の密度はそれぞれ、3.09[Mg/m³]と、5.82[Mg/m³]であった。

4.5.1 CoO₂ (CdI₂,hP3,164)の結晶構造モデル

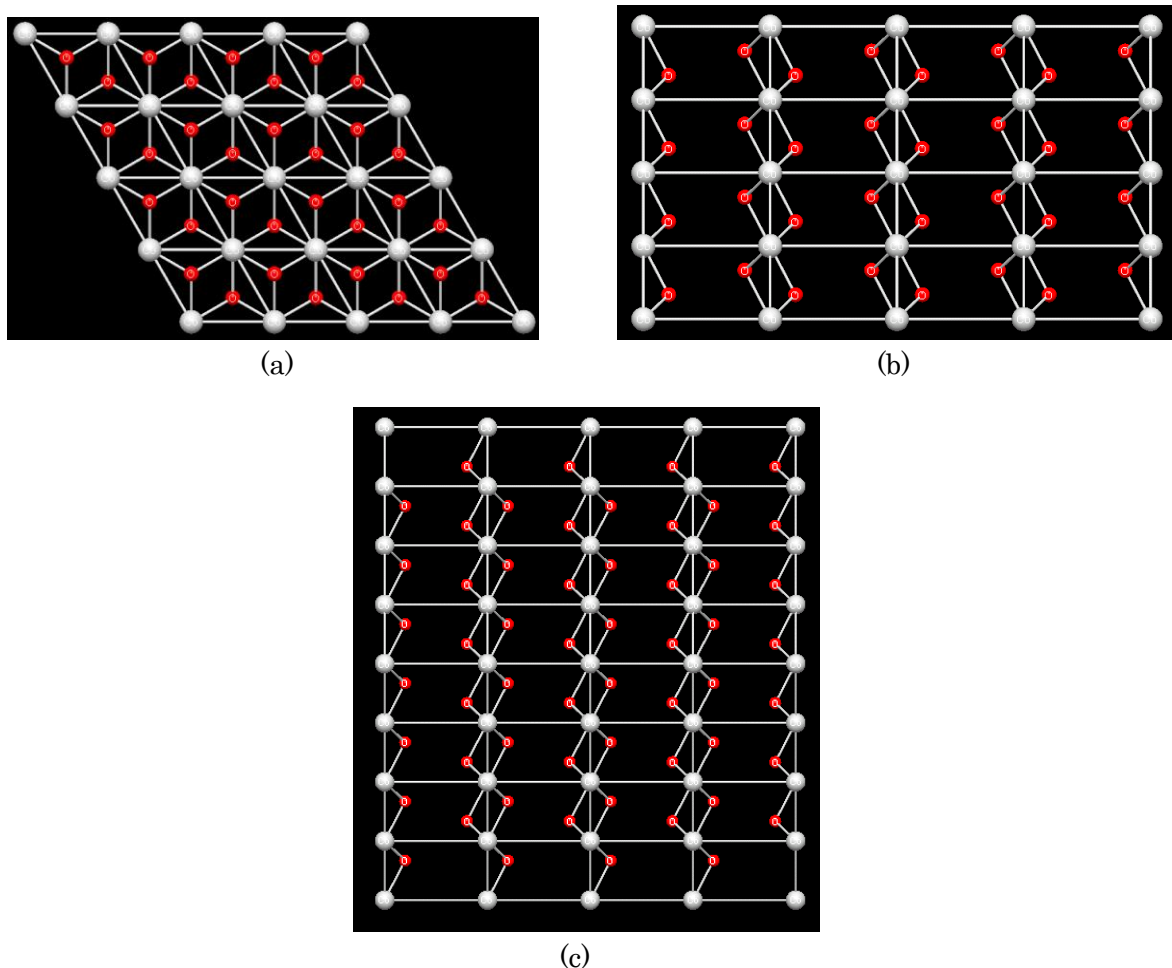


Fig.4.1 CoO₂(CdI₂,hP3,164)—(a)(0,0,1)面, (b) (1,0,0)面, (c)(1,1,0)面

図 4.1 は CoO₂ の結晶構造モデルである. これは層状岩塩型構造と呼ばれ, 立方晶岩塩型構造の $\langle 111 \rangle$ 方向に遷移金属とリチウムが規則配列して二次元平面を形成し, リチウムの二次拡散によって電池反応が進行する[21]. 図 4.1(b), (c)から分かるように, 結晶構造には隙間が存在し, また遷移金属元素の層にリチウムが不規則配列するため, 結晶構造はできるだけ不規則配列の少ないものが好まれる.

4.5.2 Cr 酸化物 (Cr₈O₂₁,aP₂₉,2)の結晶構造モデル

以下の図は、Cr₈O₂₁,aP₂₉,2 の結晶構造モデルである。

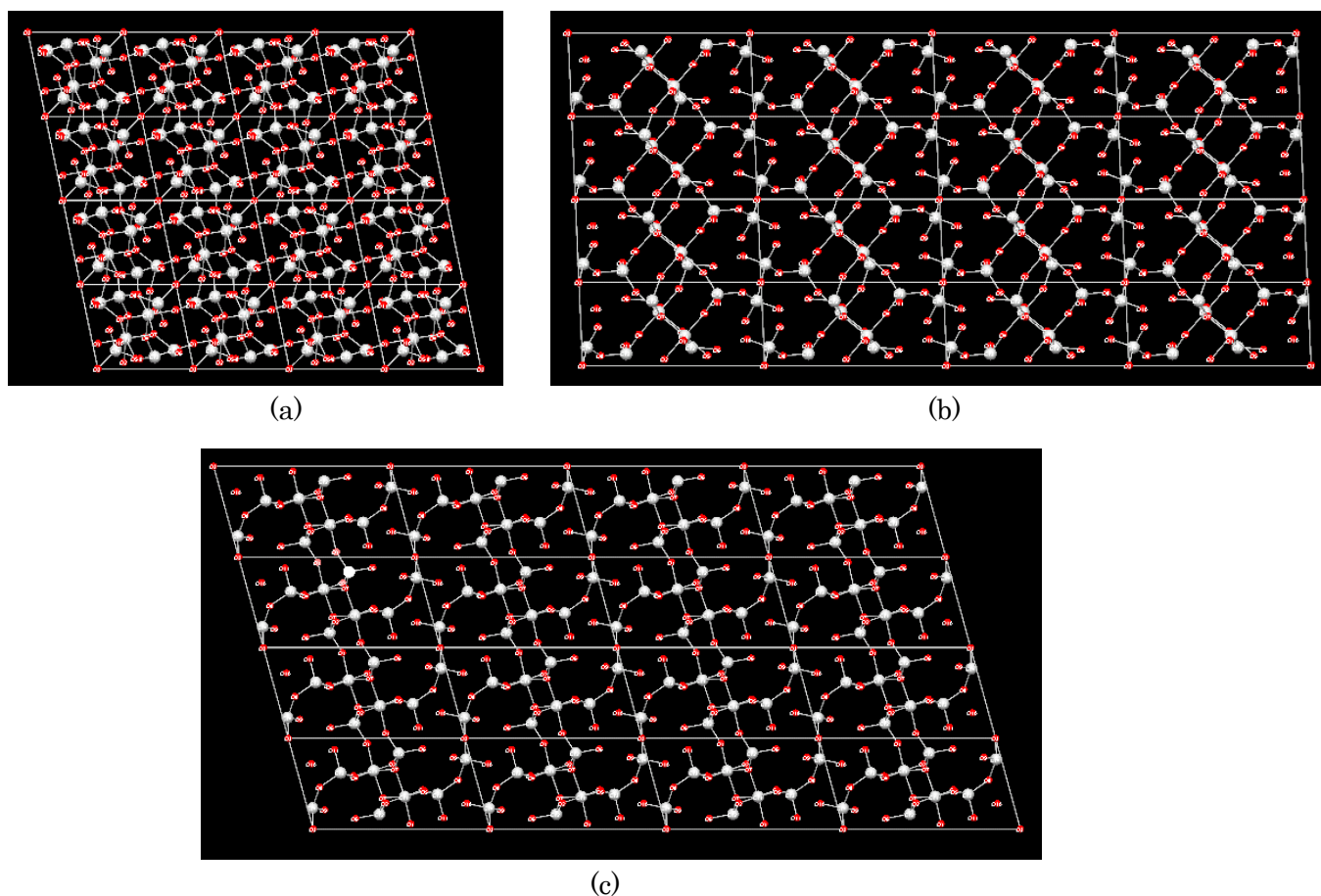


Fig.4.2 Cr₈O₂₁,aP₂₉,2—(a)(0,0,1)面, (b) (0,1,0)面, (c)(1,0,0)面

図 4.2 の(b), (c)から, 所々に酸素が散在している不規則構造を持っているが, ある程度の大きさの空洞が見られる. つまり, 不規則性を持った, この結晶構造は CoO₂ のものとは異なる. しかし, リチウムイオンを格納・放出するためには必ずしも二次元的な空間を要する必要はなく, 実際にスピネル型といった不規則構造を持ち, 三次元的にリチウムイオンを格納する材料も存在する. 従って, この図から, 一概に Cr₈O₂₁ 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.

4.5.3 Zr 酸化物 (ZrO₂,tP6,137)の結晶構造モデル

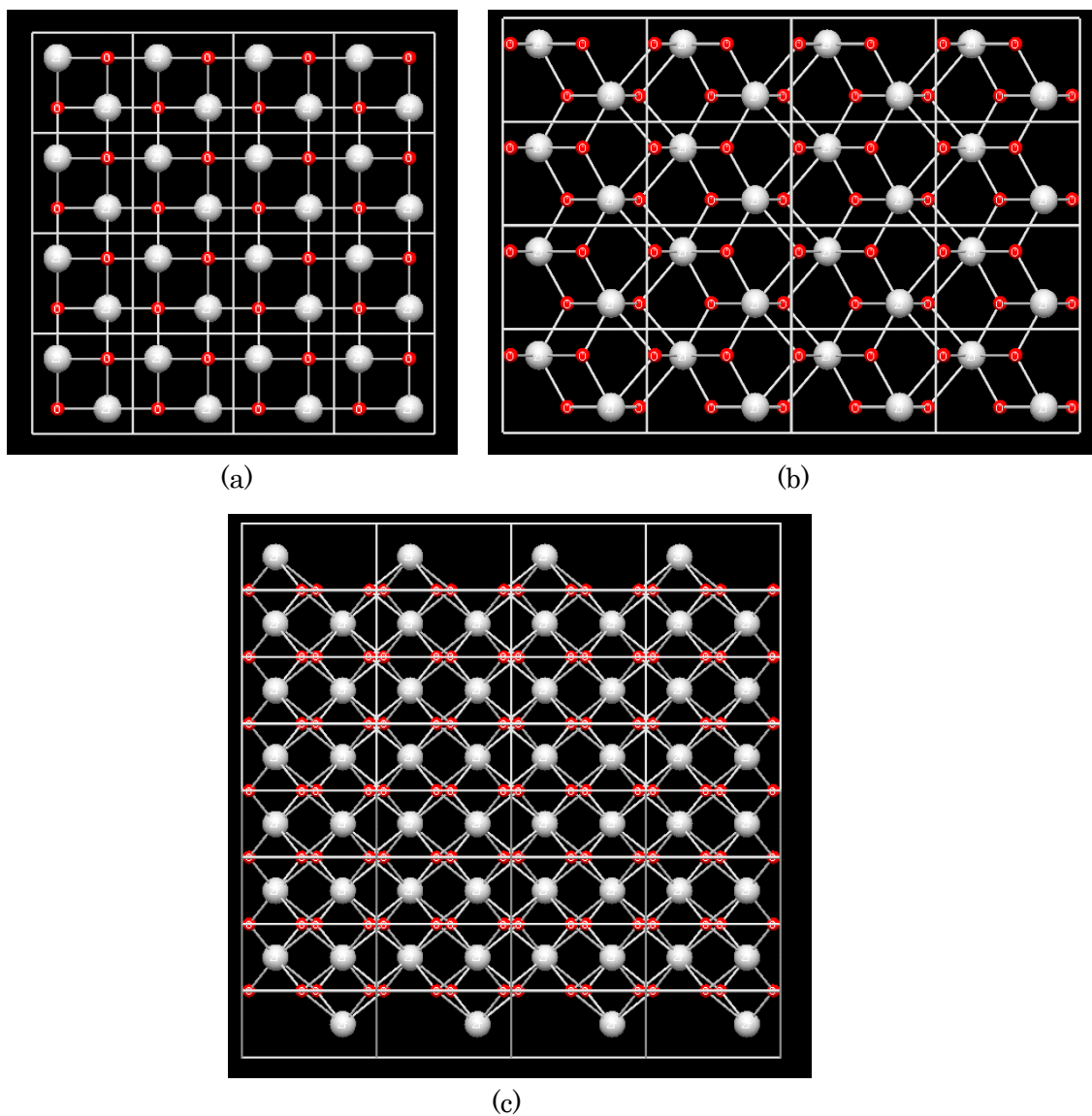


Fig.4.3 ZrO₂,tP6,137—(a)(0,0,1)面, (b) (1,0,0)面, (c)(1,1,0)面

図 4.3 から, この結晶構造は **Zr** と **O** が密に結合しており, リチウムイオンなどの陽イオンが通る隙間がないように見える. 従って, この結晶構造も, **CoO₂** の結晶構造とは異なり, かつ陽イオンが侵入しにくいような構造となっているのが視認できた.

つまり, **ZrO₂,tP6,137** は, 正極材料として使用できる可能性が低いと考えられる.

4.6 状態図からの検討

最終的な検討として、まず状態図において、Cr₈O₂₁ と、ZrO₂ の組成幅から、これら酸化物の安定性を評価する。

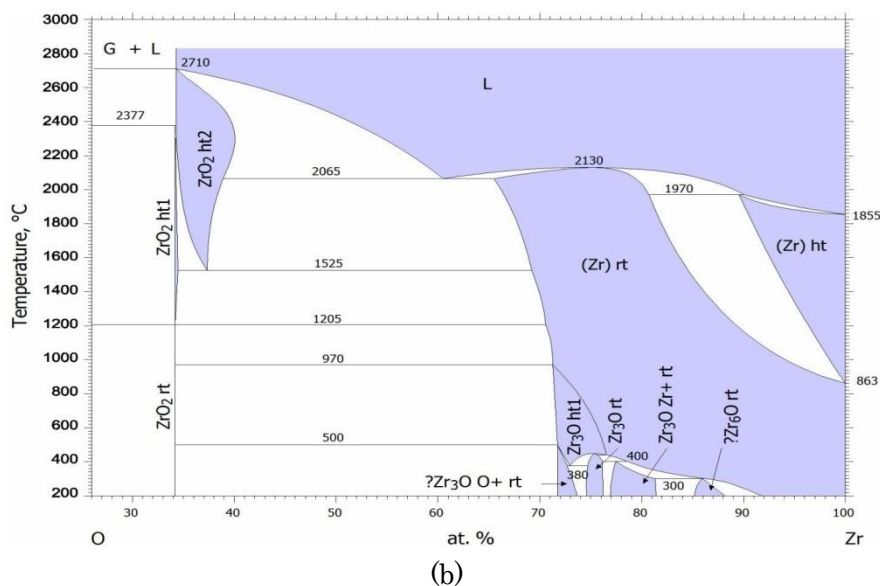
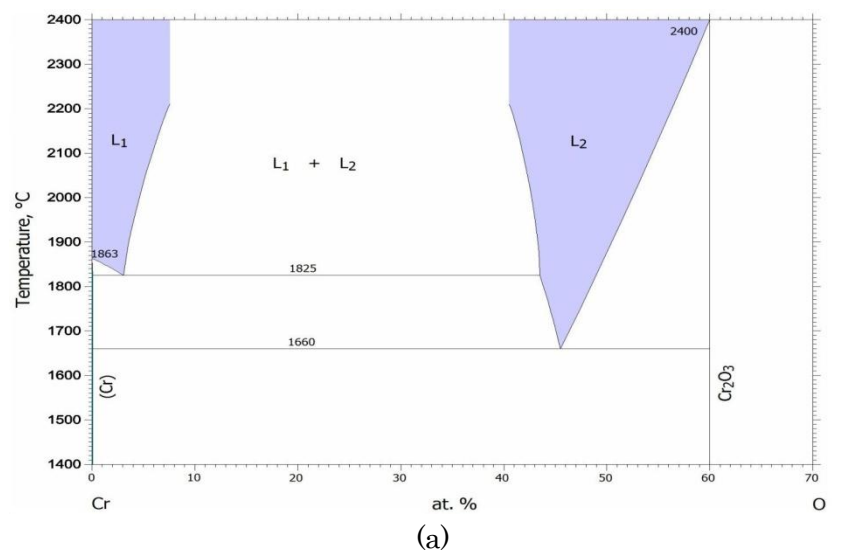


Fig.4.4 状態図-(a)Cr-O, (b)Zr-O

図 4.3 から、Cr₈O₂₁ においては、組成幅がなく、温度が向上するに従って、相変化が起こる。一方で、ZrO₂ は高温域である程度の組成幅を持ち、かつ温度が向上しても相変化を起こしにくいことが分かる。

結果として、これらの状態図から、1600 度以下であれば、どちらの材料も相変化を起こさない。また、それ以上の高温環境下でも安定的に使用できるのは、 ZrO_2 であると考えられる。ただし、電池材料が 1600 度以上の環境下で使用されることは考えにくいので、どちらの物質も候補材料として挙げられる。

また、Cr-Li と、Li-Zr の状態図から、Cr と Zr における Li の溶解度を調べる。

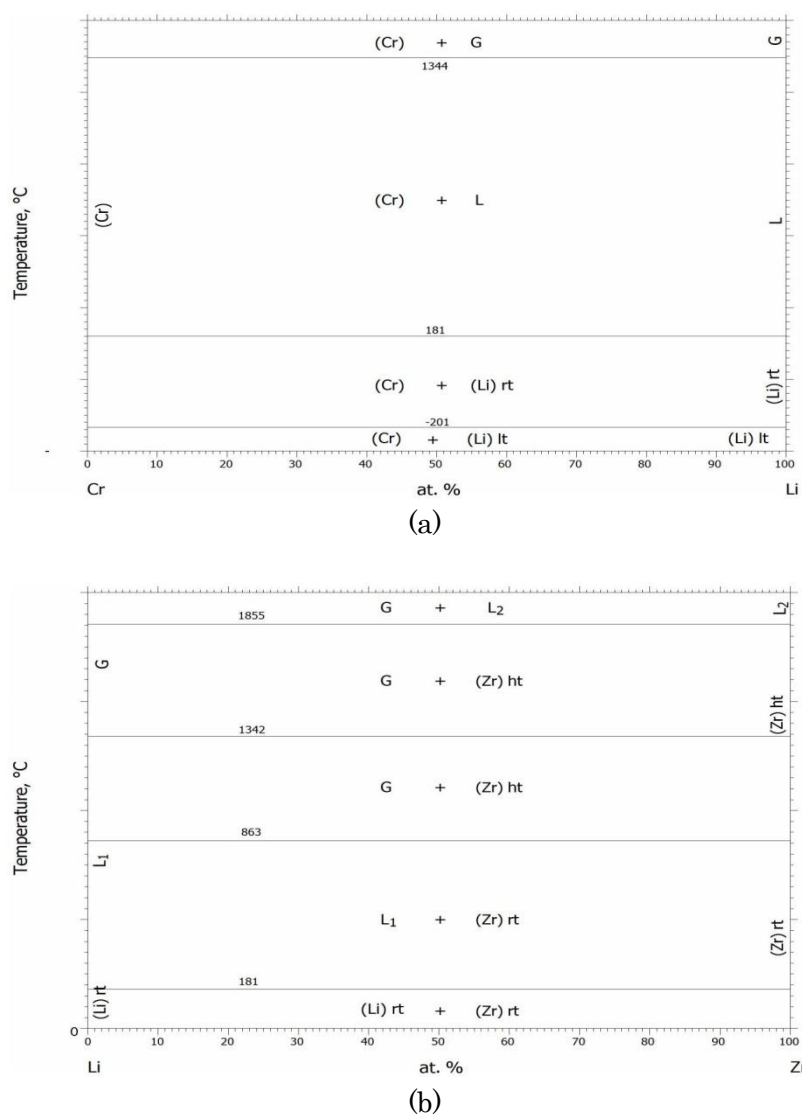


Fig.4.5 状態図-(a)Cr-Li, (b)Li-Zr

これらの状態図から、Cr, Zr 共に、Li に対して、溶解度を持っていないため、互いに他のために影響されることなく、別々に固有の融点において、各々の相変化を起こすことが分かる。従って、Cr, Zr の組成は、Li イオンの侵入による影響は出にくいと考えられ、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。

4.7 電気抵抗率の値からの検討

LPF 内で, $\{\text{Cr,Zr,Co}\}_2\text{O}_3$ の化合物で共通している特性値のデータは電気抵抗率の値であった. 以下にその表を示す.

Table15 電気抵抗率の値

Formula	Electrical resistivity [O m]	Temperature [K]
CoO	4.2×10^{-6}	523
	4.5×10^{-3}	690
Cr2O3	3×10^4	373
CrO2	1×10^{-6}	room temperature
Zr3O	1.85×10^{-6}	295
	3.0×10^{-6}	296
	1.4001×10^{-5}	873

電気抵抗率とは, どんな材料が電気を通しにくいかを比較するための物性値である. 表 15 から電気抵抗率は組成比や温度によって, その値が大きく異なり, 総じて電気抵抗率が低いのは Zr 酸化物であることが分かった. しかし, 今回の設計対象は安定な結晶の特性ではなく, イオンの移動や格子欠陥などを含む複雑な系を取り扱う. 従って, その評価のための LPF 内のデータ数が少ないのと, 温度によって値が変動することから, このデータを用いて, 電子機能材料の機能評価するのは困難である.

4.8 検討結果

今回得られた設計解は{W, Cr, Zr, Re}の4種類の遷移金属元素であった。
そして、LPF内のデータから、順問題として評価・利用できるものを用いて、

- (1)CoO₂を基準とした比重がCoO₂よりも軽い、もしくは同等.
- (2)一原子あたりの隙間がCoO₂の0.00587[nm³]に最も近い.
- (3)陽イオンの通り道である隙間が存在する.
- (4)高温状態での組成.
- (5)Liとの溶解度.
- (6)電気抵抗率の値.

といった、6点についての検討を行った。

結果として、設計解の中で、最も有力な候補としてCr酸化物のCr₈O₂₁があげられた。

LPF内のデータ数に限界があるが、Discoveryを利用し、データの補完を行うことで、材料設計解を得ることができた。今回得られた、Cr₈O₂₁という材料を電極材料として使用可能であるか、実験による物理的な検証を行うことで、材料の特性—構造、組成の間の隠れた規則性の裏付けが行える。そして、この検証によって得られた物性を再びデータベースに格納し、異なる切り口でのデータマイニング操作を行えば、また新たな設計解を得ることができる。

このように、材料物性データベースを活用し、設計知識を関数として組み込むことで、材料設計者は膨大な量のデータに埋もれることなく、材料設計が行えるだろう。

第 5 章 結論と展望

5.1 結論

本研究では、まず小野の設計例を参考にし、データベース管理システム上で、材料設計法の手順化を行った。具体的には、設計知識の形式化可能な部分を SQL 文で書き下すことで、候補材料を抽出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 を用いて設計知識を抽出しながら、候補材料の選定を行った。そして、既知の正極材料に代わる遷移金属酸化物の候補をあげ、検討を行った。

具体的には、

- 1)LPF 内のデータを抽出、改訂し、オープンリレーショナルデータベースを用いて、データベースの拡張性を向上させた。
- 2)1 で作成したデータベースから、小野の論文の補完作業を行い、設計知識の形式化可能な部分を手続き化することで、材料設計が行えるようにした。
- 3)本研究の目的となる電子機能材料探索へのガイドラインを作成し、その実行を試みた。
- 4)Discovery を利用することで、設計知識を抽出しながら、候補材料を選定した。
- 5)得られた設計解に対し、その検討作業を行い、候補材料のさらなる絞り込みを行った。といった内容である。

このように、設計知識の形式化可能な部分を再利用可能な形式で手順化し、データが補完できる環境下(第一原理シミュレーションや仮想実験環境)で材料設計を行うことで、「電池材料と期待される」機能性の探索、及び候補材料の検討作業が行えることを示した。

5.2 展望

本研究では、人の手で既存のデータを抽出・分解し、独立性を持たせうえで統合した。今回の研究を通して、この作業が自動で行えるようになれば、汎用性の高いデータベースが構築でき、材料設計を行う上で、多大な貢献が期待できると考える。また、Discovery を利用した規則性探索においては、材料特性値に関するデータ量が多ければ多いほどその精度も向上する。そして、それをより高度な統計処理を行うことで、さらなる規則性の発見が期待できる。また、得られた設計解に対し、実験を行うことで規則性の裏付けが行え、かつ得られた物性値をデータベースシステムに組み込むことで、さらに幅広くデータマイニング操作が行える。

材料データを扱って、材料設計を行うためには、材料基礎データの一元的な管理が求められる。しかし、閉鎖的なデータベースの場合、材料設計できる範囲が限られてしまうといった問題点がある。今回は材料設計を自在に行うため、オープンリレーショナルデータベース管理システムを用いて、LPF 内のデータや、NIMS 等のデータベースから材料基礎データを抽出し、統合を行った。これにより、材料データの補完が効果的に行えるのに加え、未知の物性値に対して、材料の組成や構造から予測できるようになった。さらに、新たな材料基礎データを逐次入力・更新し、新たな設計規則を確立すれば、より信頼性の高い材料設計法が構築されると考える。

参考文献

- [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] 三島良積，岩田修一：新材料開発と材料設計学，ソフトサイエンス社，(1985).
- [3] 池田祐樹：材料設計のための実践的手法の開発研究-超合金設計を範例にして-，東京大学新領域創成科学研究科人間環境学専攻修士論文，(2011).
- [4] 山崎道夫，合金設計の現状と未来，鉄と鋼，(1983).
- [5] P. Villars, M. Berndt, S. Iwata et al. : PAULING FILE CD-ROM, Binaries Edition, (2002).
- [6] W.Hume-Rothery : ATOMIC DIAMETERS, ATOMIC VOLUMES, AND SOLID SOLUBILITY RELATIONS IN ALLOYS, Acta metal. Vol.14, pp.19, (1965).
- [7] D. G. Pettifor : J. Phys. C, 19, pp285-313, (1986).
- [8] P. Villars : J. Less-Common Met, 92, (1983).
- [9] 小林弘幸：物質・材料データベースに基づく物質特性，東京大学工学部システム創成学科卒業論文，(2004).
- [10] 和田理：原子・イオン半径データに基づく構造規則性の導出，東京大学工学部システム創成学科卒業論文，(2005).
- [11] 茂木厚史：大規模物質・材料データベースを用いた構造規則性抽出，東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻修士論文，(2004).
- [12] 鈴木桃成：物質・材料データベースを用いた多元系化合物構造規則性の抽出，東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻修士論文，(2005).
- [13] 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，東京大学工学部システム創成学科卒業論文，(2005).

- [14] 陳浩：データマイニング手法を用いた熱電素子材料の探索，東京大学大学院新領域創成科学研究科人間環境学専攻修士論文，(2010).
- [15] (独)物質・材料研究機構：電子構造計算データベース(CompES)，(独)物質・材料研究機構，(2003).
- [16] Gerbrand Ceder：MRS BULLETIN VOLUME 35，pp. 693 - 701，(2010).
- [17] 金村聖志：自動車用リチウムイオン電池，日刊工業新聞社，(2010).
- [18] G.Pistoia：Lithium Batteries, Industrial Chemistry Library, Volume 5, ELSEVIER, (1994).
- [19] 泉富士夫：無機化合物の結晶構造の安定性と評価法，http://fujioizumi.verse.jp/rietan/crystallogr/inorg_compd.pdf，(2003).
- [20] 前義浩：周期表を図にすると，ブイツーツリビューション，(2010) .
- [21] 管野了次：構造からみたリチウム電池電極材料，GS Yuasa Technical Report, 3, pp.1-11, (2006).
- [22] M.F.Asby：Materials Selection in Mechanical Design, PERGAMON PRESS, (1992).
- [23] 清水要蔵：合金状態図の解説，アグネ，(1967).

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々にご指導、ご支援を頂きました。この場を借りてお礼を申し上げます。

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 人間環境学専攻 教授	岩田修一先生
東京大学 工学部 システム創成学科 助教	金田保則先生
研究室秘書	小山美奈子さん
	岩田研の皆さん
	家族

本研究の指導官であられる岩田修一教授には、この2年間を通して大変お世話になりました。最初にお会いした頃から、岩田先生の幅広い考えに、強く影響を受け、私の世界観は大きく広がっていきました。そして、岩田先生は私自身の至らない所を、的確にご指摘していただき、そして寛大に受け入れて頂きました。本当に感謝しております。

金田助教授には、お会いする機会は少なかったのですが、研究者としてのあり方を私達に教えて頂き、良い刺激を受けたことは鮮明に覚えております。また、研究室秘書である小山美奈子さんには、研究を進めるにあたり、様々な形でご支援して頂きました。お二人にも心から感謝を申し上げます。

岩田研の諸先輩方、特に一つ上の先輩であった池田祐樹先輩には、研究以外の面でも大変お世話になりました。また、同期入学をした中岸佑介君。研究活動を通して、彼と苦楽を共にした経験は忘れることはありません。そして、岩田研のB4の川野邊光君と西尾慶太君。彼らは、本論文を執筆するにあたり、さまざまな準備作業を手伝ってくれました。岩田研究室の皆さんにも、心から感謝しております。

そして、私を大学院まで進学させてくれ、生活の面でも支えてくれた両親、家族に感謝を申し上げます。これからは、自立し、支えられる立場から支える立場へと成長していきます。また、ここにお名前をあげていませんが、他にも様々な方のご支援を頂きました。おひとりおひとりに、心から感謝申し上げます。

付録

付録 1 二元系化合物の特性

D_m [Mg m ⁻³]	Mesured density
D [Mg m ⁻³]	Calculated Density
$P_{s, hp}$ [GPa]	Phase transition at high pressure
$P_{s, lp}$ [GPa]	Phase transition at low pressure
T_s , [K]	Phase transition at high temperature
T_s , [K]	Phase transition at low temperature
T_{ed} [K]	eutectoid temperature
T_{fus} [K]	congruent melting temperature
T_{pc} [K]	peritectic temperature
T_{pd} [K]	peritectoid temperature
mh [GPa]	microhardness
V_{hn} [GPa]	Vickers hardness
C_{11} [GPa]	elastic stiffness coefficient
C_{12} [GPa]	elastic stiffness coefficient
C_{44} [GPa]	elastic stiffness coefficient
kT [GPa ⁻¹]	isothermal volume compressibility
BT [Gpa]	isothermal bulk modulus
BT' [∕]	pressure derivative of isothermal bulk modulus
$\Sigma \Sigma$ [m s ⁻¹]	sound velocity
E [K ⁻¹]	linear thermal expansion coefficient
$\Delta_{trs} V/V$ [∕]	relative volume change at phase transition
Δf_H [kJ g ^{-at-1}]	enthalpy of formation
C_p [J K ⁻¹ g ^{-at-1}]	heat capacity at constant pressure
E [mJ K ⁻² g ^{-at-1}]	electric heat capacity coefficient
Θ_D [K]	Debye temperature
$\Delta_{trs} H$ [kJ g ^{-at-1}]	enthalpy change at phase transition
S [J K ⁻¹ g ^{-at-1}]	entropy
$\Delta_{trs} S$ [J K ⁻¹ g ^{-at-1}]	entropy change at phase transition
Δf_S [JK ⁻¹ g ^{-at-1}]	entropy of formation
S [μ V K ⁻¹]	thermoelectric power
λ_{th} [W m ⁻¹ K ⁻¹]	thermal conductivity
$E_{g, dir}$ [eV]	energy gap for direct transition
$E_{g, ind}$ [eV]	energy gap for indirect transition
dE_g/dp [meV GPa ⁻¹]	pressure derivative of energy gap

E [$\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$]	electrical conductivity
ρ [$\Omega \text{ m}$]	electrical resistivity
$\rho(T1)/\rho(T2)$ [/]	residual resistivity ratio (RRR)
RH [mEC^{-1}]	Hall coefficient
n_e [m^{-3}]	electron concentration
n_h [m^{-3}]	hole concentration
m_e^*/m_0 [/]	effective mass of electrons in conduction band
m_h^*/m_0 [/]	effective mass of holes in valence band
μ_e [$\text{mEV}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	electron mobility
μ_h [$\text{mEV}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	hole mobility
z^* [/]	effective charge
n [/]	refractive index
ϵ [/]	static permittivity
ϵ' [/]	high-frequency permittivity
T_C [K]	ferroelectric Curie temperature
χ [$\text{mEg}^{-\text{at}-1}$]	magnetic susceptibility
μ_{eff} [$\mu \text{ B}$]	effective paramagnetic moment
Θ_p [K]	paramagnetic Curie temperature
T_N [K]	Néel temperature
T_C [K]	Curie temperature
M_s [$\text{J T}^{-1} \text{ g}^{-\text{at}-1}$]	saturation magnetization
m_s [$\mu \text{ B}$]	saturation magnetic moment
m_0 [$\mu \text{ B}$]	spontaneous magnetic moment
M_0 [$\text{J T}^{-1} \text{ g}^{-\text{at}-1}$]	spontaneous magnetization
T_c [K]	superconducting transition temperature
$\lambda_{e\text{-ph}}$ [/]	electron-phonon interaction parameter

付録 2 元素のパラメータ

A1	Atomic number start counting left top, left-right sequence
A2	Periodic number start counting left bottom, left-right sequence
A3	Periodic number start counting top right, right-left sequence
A4	Periodic number start counting bottom right, right-left sequence
A5	quantum number (/)
A6	atomic weight (10^{-3} kg)
A7	mass attenuation coefficient for MoKalpha ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)
A8	mass attenuation coefficient CrKalpha ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)
A9	mass attenuation coefficient for CuKalpha ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)
A10	mass attenuation coefficient FeKalpha ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)
A11	atomic electron scattering factor at 0.5 (/)
E1	electronegativity (Martynov&Batsanov) (/)
E2	electronegativity (Pauling) (/)
E3	electronegativity (Alfred-Rochow) (/)
E4	electronegativity absolute (/)
E5	energy ionization first (kJ mol^{-1})
E6	energy ionization second (kJ mol^{-1})
E7	energy ionization third (kJ mol^{-1})
E8	chemical potential Miedema (/)
E9	work function (eV)
E10	$n_{WS}^{1/3}$ Miedema (a.u. $^{-1/3}$)
E11	nuclear charge effective Slater (/)
E12	charge nuclear effective (Clementi) (/)
G1	group number (/)
G2	valence electron number (/)
C1	temperature melting (K)
C2	temperature boiling (K)
C3	enthalpy vaporization (kJ mol^{-1})
C4	enthalpy melting (kJ mol^{-1})
C5	enthalpy atomization (kJ mol^{-1})
C6	enthalpy surface Miedema (kJ mole^{-1})
C7	enthalpy vacancies Miedema (kJ mole^{-1})
C8	energy cohesive Brewer (J mol^{-1})

C9	modulus compression (GPa)
C10	modulus bulk (GPa)
C11	modulus rigidity (GPa)
C12	modulus Young (GPa)
M1	Mendeleev H t-d start left
M2	Mendeleev H t-d start right
M3	Mendeleev H d-t start left
M4	Mendeleev H d-t start right
M5	Mendeleev Pettifor
M6	Mendeleev Pettifor regular
M7	Mendeleev chemists sequence
M8	Mendeleev t-d start left
M9	Mendeleev t-d start right
M10	Mendeleev d-t start left
M11	Mendeleev d-t start right
M12	Mendeleev H,Li,Na,Be,Mg as block t-d start left
M13	Mendeleev H,Be,Mg t-d start left
M14	Mendeleev H,Li,Na,Be,Mg t-d start left
S1	radii pseudo-potential (Zunger) (a.u.)
S2	radii ionic (Yagoda) (A)
S3	radii covalent (pm)
S4	radii metal (Waber) (A)
S5	distance valence electron (Schubert) (A)
S6	distance core electron (Schubert) (A)
S7	volume atom (Villars, Daams) (10^{-2} nm ³)
S8	$V^{2/3}$ Miedema (cm ²)
S9	atomic environment number (Villars, Daams)

付録3 入力データ (融点、デバイ温度)

融点

QSD

38

Al;2;O;3;2	Ba;1;O;1;2
Be;1;O;1;3	Ca;1;O;1;3
Cm;2;O;3;3	Co;1;O;1;2
Cr;2;O;3;3	Cs;2;O;1;1
Cu;2;O;1;2	Er;2;O;3;3
Eu;2;O;3;3	Fe;2;O;3;2
Ge;1;O;2;1	H;2;O;1;3
Hf;1;O;2;3	K;2;O;1;1
Mg;1;O;1;3	Mn;1;O;1;2
Mo;1;O;3;1	Na;2;O;1;1
Nb;1;O;1;2	Nd;2;O;3;3
Ni;1;O;1;2	Np;1;O;2;3
O;1;Pb;1;1	O;2;Pu;1;3
O;1;Rb;2;1	O;3;Sc;2;3
O;2;Si;1;2	O;2;Sn;1;2
O;5;Ta;2;2	O;2;Te;1;1
O;2;Ti;1;2	O;2;U;1;3
O;1;V;1;2	O;3;W;1;2
O;3;Y;2;3	O;2;Zr;1;3

デ바이温度

QSD

23

B;2;O;3;1

Ce;1;O;2;1

Cu;2;O;1;1

Eu;1;O;1;1

H;2;O;1;1

In;2;O;3;1

O;1;Pb;1;1

O;1;Sn;1;1

O;2;Te;1;1

O;1;Zn;1;1

Al;2;O;3;2

Co;1;O;1;2

Fe;3;O;4;2

Ga;2;O;3;2

Mg;1;O;1;2

Mn;1;O;1;2

Mo;4;O;11;1

Nb;1;O;2;2

Ni;1;O;1;2

O;1;Re;1;2

O;7;Ti;4;2

O;5;V;2;2

O;2;Zr;1;2

付録 4 Mendeleev Number

element	MN	element	MN	element	MN	element	MN
Li	1	Pu	26	Mn	54	Ge	79
Na	2	Eu	27	Tc	55	Sn	80
K	3	Am	28	Re	56	Pb	81
Rb	4	Gd	29	Fe	57	N	82
Cs	5	Cm	30	Ru	58	P	83
Fr	6	Tb	31	Os	59	As	84
Be	7	Bk	32	Co	60	Sb	85
Mg	8	Dy	33	Rh	61	Bi	86
Ca	9	Cf	34	Ir	62	S	88
Sr	10	Ho	35	Ni	63	Se	89
Ba	11	Es	36	Pd	64	Te	90
Ra	12	Er	37	Pt	65	Po	91
Sc	13	Fm	38	Cu	66	H	92
Y	14	Tm	39	Ag	67	F	93
La	15	Yb	41	Au	68	Cl	94
Ac	16	Lu	43	Zn	69	Br	95
Ce	17	Ti	45	Cd	70	I	96
Th	18	Zr	46	Hg	71	O	97
Pr	19	Hf	47	B	72	At	97
Pa	20	V	48	Al	73	He	98
Nd	21	Nb	49	Ga	74	Ne	99
U	22	Ta	50	In	75	Ar	100
Pm	23	Cr	51	Tl	76	Kr	101
Np	24	Mo	52	C	77	Xe	102
Sm	25	W	53	Si	78	Rn	103