



非負値行列因子分解による リチウムイオン二次電池の反応不均一性の 視覚化

徐 宏坤
2020年12月21日(月)

研究概要

- リチウムイオン電池は、近年モバイルデバイスや電気自動車など電力貯蓄システムに使用され、充放電の過程において、空間的に不均一な反応が見られる。本研究では、リチウムイオン電池のCo-K端の2D-XASイメージに対して、**非負値行列因子分解**(Non-Negative Matrix Factorization; NMF)を用いて、**空間成分**とそれに対する**吸収スペクトル**に分解し、充放電の過程を可視化する。

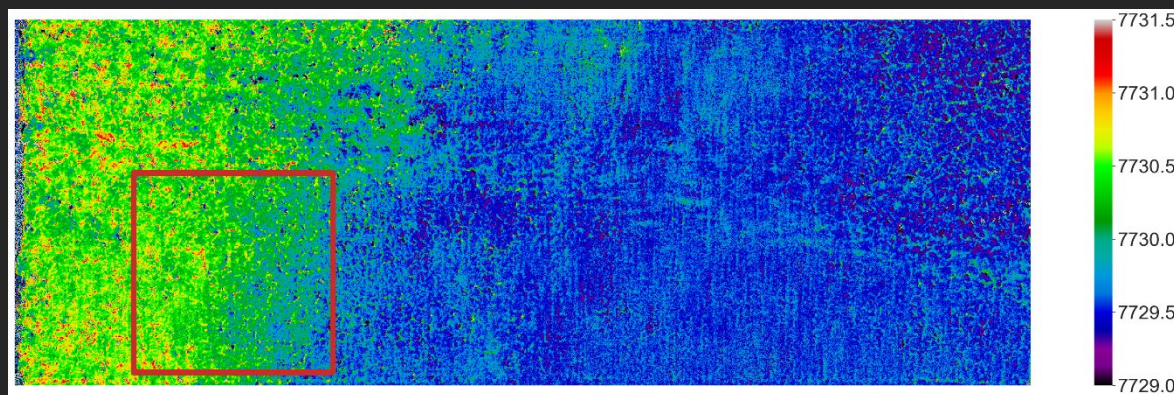


図 1 LiCoO₂ 電極のイメージングデータ。ピークトップエネルギーの値をもとに各ピクセルを色分けしている。赤で囲われた部分領域と全領域を用いて解析している。^[1]

先行研究

非負値行列因子分解(NMF)

- 非負値行列を2つの非負値行列の積で表現：

The diagram shows the equation $V = WH^T + n$ with dimensions indicated by colored text above and to the left of the matrices. Matrix V is blue, W is orange, and H^T is green. The dimensions are n (red), m (yellow), k (green), and n (red) for the noise term.

$$\begin{aligned} &\text{minimize} && \|V - WH^T\|_F^2 \\ &\text{subject to} && W_{i,j} \geq 0, H_{i,j} \geq 0 \end{aligned}$$

非負値行列因子分解(NMF)

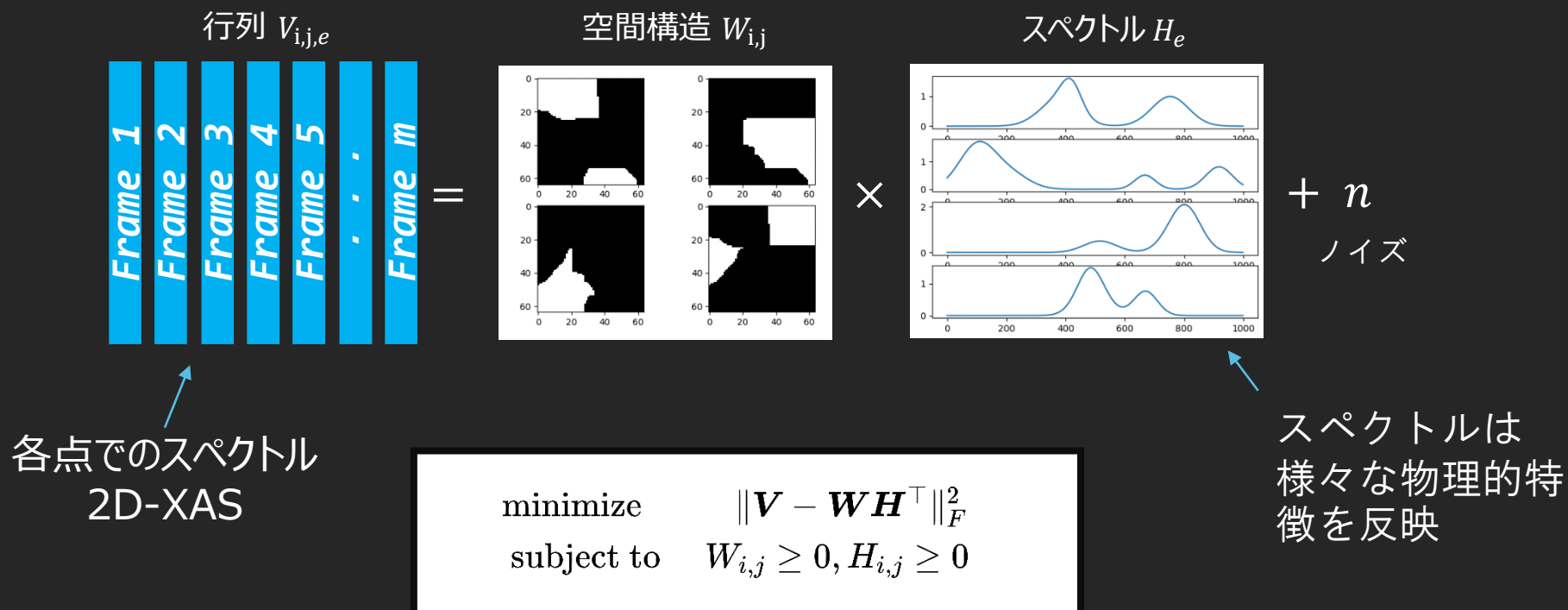
- 2DスペクトルデータへのNMFの適用：



各フレームはエ
ネルギーのスペ
クトル強度

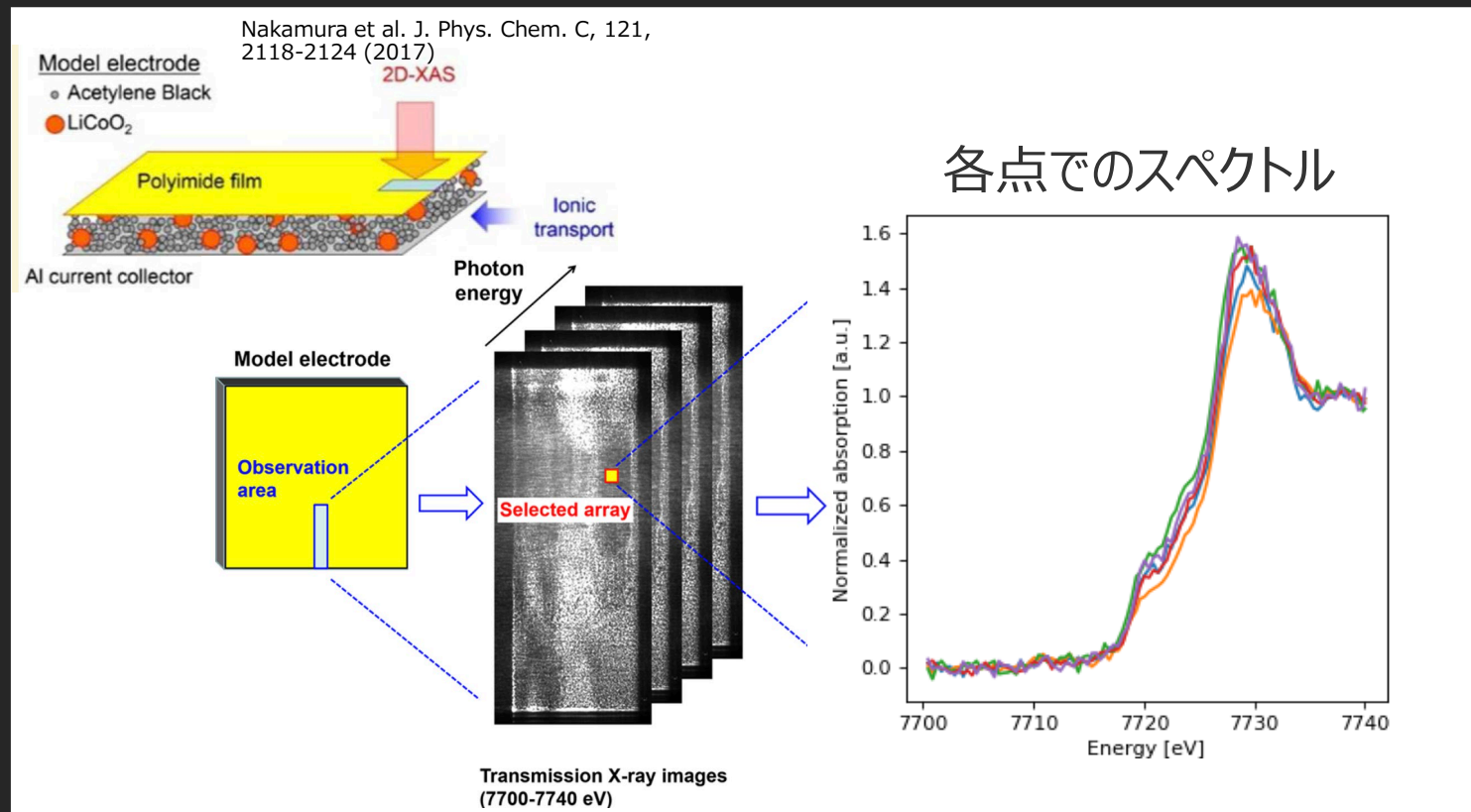
非負値行列因子分解(NMF)

- 2DスペクトルデータへのNMFの適用：



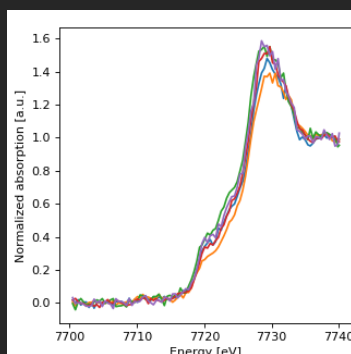
モデル二次電池の充電過程の2D-XASデータ

- 電池材料のSTEMやRamanデータにNMFを適用した例はすでに存在するが、本研究で対象とする2D-XASデータは、STEMやRamanと比べて、**スペクトル間の差異が少なく**、このままではNMFを適用することはできない。



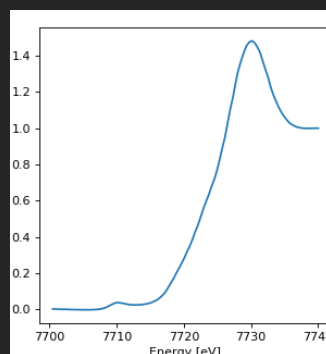
2D-XASイメージにおけるNMF法

- 改良型非負値行列因子分解(Modified NMF):



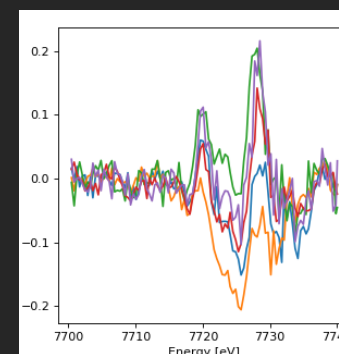
各点でのスペクトル

—



基準スペクトル $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$

=



差分スペクトル

基準スペクトルとの差分を求めることで、差異を強調



非負性が失われる



スペクトルを表現する因子行列の非負性を緩和したModified NMFを行う

2D-XASイメージにおけるNMF法

- 改良型非負値行列因子分解(Modified NMF):

$$V = \sum_{k=1}^r \mathbf{w}_k \mathbf{h}_k^T + \varepsilon \quad \min_{\mathbf{w}_k \mathbf{h}_k} \left\| \mathbf{V}^{(k)} - \mathbf{w}_k \mathbf{h}_k^T \right\|_2^2$$
$$\mathbf{V}^{(k)} = \mathbf{V} - \sum_{k' \neq k} \mathbf{w}_{k'} \mathbf{h}_{k'}^T$$

HALSアルゴリズム[3]を用いて各行列の更新則を推定する

$$\begin{aligned} \mathbf{w}_k &\leftarrow \left[\mathbf{u} - \frac{\mathbf{W}^{(k)T} \mathbf{u}}{\mathbf{W}^{(k)T} \mathbf{W}^{(k)}} \mathbf{W}^{(k)} \right]_+ \\ \mathbf{h}_k &\leftarrow (\mathbf{VW})_k - \mathbf{H}(\mathbf{W}^T \mathbf{W})_k + \mathbf{h}_k \mathbf{w}_k^T \mathbf{w}_k \\ \mathbf{u} &= (\mathbf{VH})_k - \mathbf{W}(\mathbf{H}^T \mathbf{H})_k + \mathbf{w}_k \mathbf{h}_k^T \mathbf{h}_k \end{aligned}$$

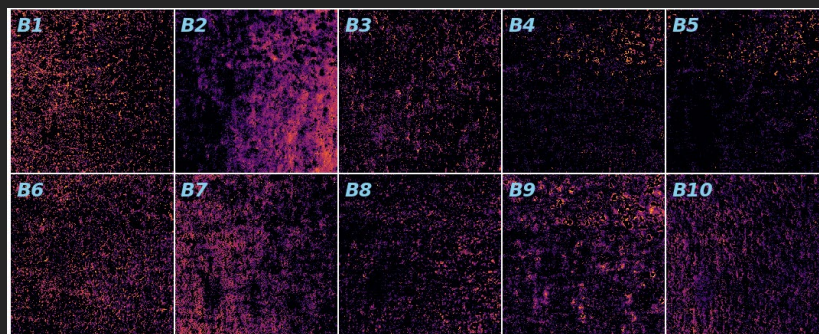
ここで $[\cdot]_+$ は $[x]_+ = \max(x, 0)$ で \mathbf{w}_k の非負制約である。上記の更新則で $\mathbf{w}_k, \mathbf{h}_k$ を交互に更新することで、最適化を行う。

2D-XASイメージの部分領域におけるNMF法

- 改良型非負値行列因子分解例：

W

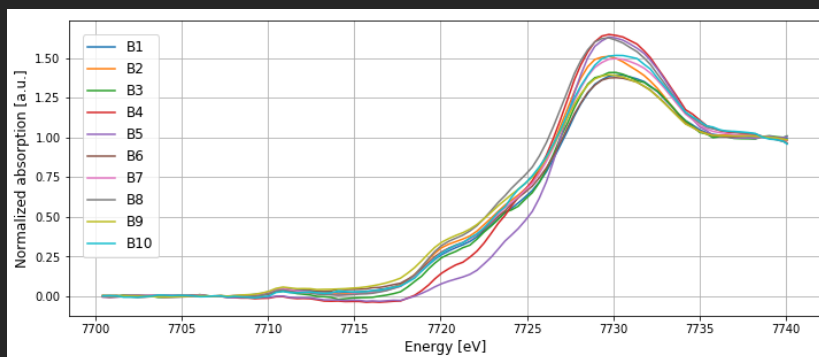
差分スペクトル \approx



$\times H^T$

$W^T V$

吸収スペクトル:



V : 各点でのスペクトル

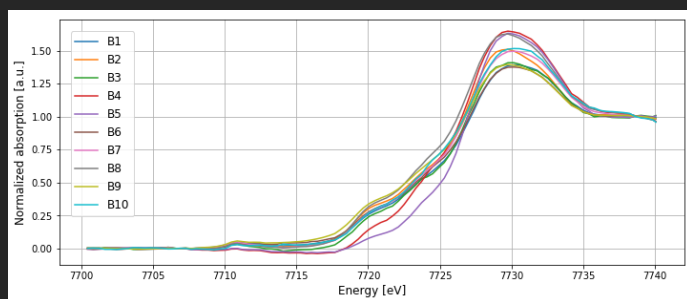
今後の展望

1. 本研究の最終目的はModified NMFを2D-XASイメージの全領域に適用。

- 全領域での解析はとても重い → より速い解析方法が必要

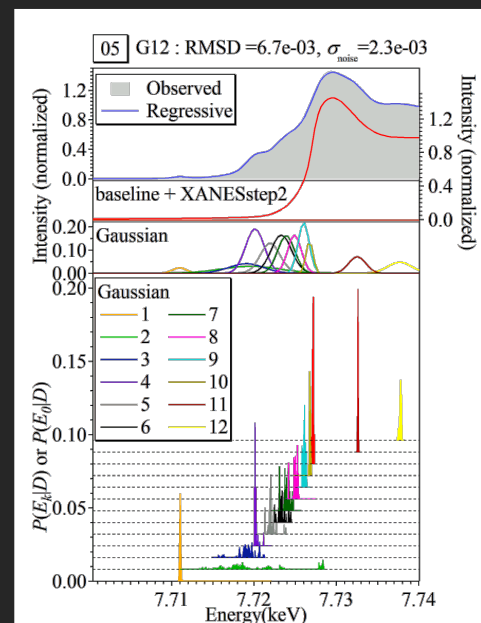
2. Bi-Cross-Validation(BCV)を用いてModified NMFのモデル選択を行い、要素数(ランク)を決定。

3. 得られた吸収スペクトルに対し、ベイズ分光などの手法を用いて共同研究者と一緒により詳細な解析を行う。



吸収スペクトル

ベイズ分光



物理的解釈

参考文献

- [1] Hiroki Tanimoto, Masaichiro Mizumaki, 妹尾 与志木, 赤井 一郎, Toru Aonishi. リチウムイオン二次電池の2D-XASイメージの非負値行列因子分解, 電子情報通信学会ニューロコンピューティング研究会, 信学技報, Vol. 119, No. 453, pp. 113-118, Feb. 2020.
- [2] D. D. Lee and H. S. Seung. "Algorithms for non-negative matrix factorization". Advances in Neural Information Processing 13 (Proc. NIPS*2000). MIT Press, 2001.
- [3] Andrzej CICHOCKI, Anh-Huy PHAN, "Fast Local Algorithms for Large Scale Nonnegative Matrix and Tensor Factorizations", IEICE Transactions on Fundamentals of Electronics, Communications and Computer Sciences, 2009, Volume E92.A, Issue 3, Pages 708-721
- [4] Tanimoto Hiroki, Mizumaki Masaishiro, Seno Yoshiki, Kimura Yuta, Amezawa Koji, Akai Ichiro, Aonishi Toru. "Non-Negative Matrix Factorization for 2D-XAS Images of Lithium Ion Batteries." arXiv: 2009.02873, 2020.

ご清聴ありがとうございました