

令和 3 年 4 月 24 日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15638

研究課題名（和文）データ科学を援用した高出力オールプラスチック二次電池の創出

研究課題名（英文）Fabrication of all-plastic secondary batteries utilizing materials informatics

研究代表者

畠山 歓（Hatakeyama-Sato, Kan）

早稲田大学・理工学術院・講師（任期付）

研究者番号：90822461

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、二次電池の全部材を高分子で構成した「オールプラスチック電池」の創出を目的に、実現に必要な理論や手法を究明した。データサイエンスの考え方に基づき、固体状態で電気を貯蔵・輸送可能な高分子を設計した後、実際にそれらを有機反応によって合成した。新しく得られた材料を用いながら、オールプラスチック電池をプロトタイプとして試作した。電卓などの電子デバイスの駆動も可能であり、将来的にはフレキシブルデバイスなどへの搭載も見込めることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体という、分子の熱運動性が著しく制限された条件下で、自在に電荷（電子とイオン）を移動・貯蔵可能な有機材料をすることは従来困難であったが、それを可能にする分子設計への道筋を本研究で見いだすことができた。一連の学術知見や技術を更に発展させることで、例えばラップフィルムのように薄くて柔らかい、そして透明な二次電池を作製できる可能性がある。このような次世代電池は、フレキシブル・ウェアラブルな電子機器など、様々な新規デバイスの電源用途で利用できる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：In this research, all-plastic batteries consisting of functional polymers were fabricated. New polymers that can store and transport electrical charges in solid states were designed using data science and synthesized via organic reactions. Prototyped all-plastic batteries were made using the polymers, and their characteristics were examined electrochemically. The cells could be compatible with incoming, flexible electronic devices.

研究分野：材料科学

キーワード：機能性高分子 有機二次電池 マテリアルズ・インフォマティクス

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現代の電子機器・エレクトロニクスの基盤技術とも言えるリチウムイオン電池の課題として、構成部材の資源制約があることに加え、「硬くて曲げるのが難しい」ことが挙げられる。研究開発が進むウェアラブル・フレキシブルエレクトロニクスの完全な実装に向けては、電源部のフレキシブル化も欠かせないが、コバルト酸リチウムや黒鉛などの粉末状の無機電極からなる二次電池では、屈曲に伴う部材の破断や剥離が問題となってきた。

無機材料に変わるアプローチとして、酸化還元活性を示す有機材料、特に高分子に着眼した電極が研究開始当初から注目されていた。柔軟・強靱・印刷可能・資源制約フリーといった特長がある一方で、動作には原則として電解液を用いる必要があり、液漏れなどの課題があった。社会実装に向けては、電池部材の全固体化、すなわちオールプラスチック電池の適用が好ましいものの、それを可能にする学術的な知見が限られていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、二次電池の全部材を高分子で構成した「オールプラスチック電池」の概念実証を目的として、動作の重要部材である電極並びに電解質を構成する機能性高分子合成と活用に着手した。本概念の実現の為には、高分子固体に対して電極に必要な機能—例えばイオンと電子の高速輸送・貯蔵、機械強度—などを付与する必要があり、分子設計の観点からも難度が高かったことから、一部データ科学などの手法も取り込み、課題に取り組んだ。

### 3. 研究の方法

報告者らがこれまで報告してきたレドックス活性ポリマーを基軸に、特に固体状態での電荷輸送と貯蔵に焦点を当てながら、オールプラスチック電池の実現に必要な分子設計を検討した。精密重合法などを用い、新規ポリマーを合成し、各種測定法を通じ、それらの構造—物性相関を解明した。またプロトタイプ電池の試作と評価を通じ、本研究が掲げる目標の概念実証を試みた。

### 4. 研究成果

#### (1) データ科学に立脚した分子設計の検討

機械学習を活用した分子設計の手法を検討した。例えば、分子構造と実測のイオン伝導度の関連を公知文献より収集し、それらの統計的な関係性を予測するモデルを構築した。転移学習の手法などを活用することで、一部タスクでは、ヒトを上回る精度で有機材料の応答を予測できることを明らかにした。本検討を通じ、従来の限界を超える速度と精度で分子スクリーンを実現するための基盤が整った。

#### (2) クリック反応によるポリエーテル類の合成

機械学習での高速化合物スクリーニングに適合した合成手法として、クリック反応によるポリエーテル類の合成に着手した。例えばリビング重合によりポリ(アリルグリシジルエーテル)を合成した後、チオール・エン反応を経て種々の塩構造を導入する方法を検討した。本手法により、例えば、イオン解離度の高いトリフルオロメタンスルホニルイミド基やイミダゾリウム基を高密度で有するポリグリシジルエーテルを容易に得られるようになった(図1)。ポリチオエーテル構造を主鎖骨格として持つレドックス活性ポリマーも合成し、固体状態でのイオン伝導性の発現にも成功した。

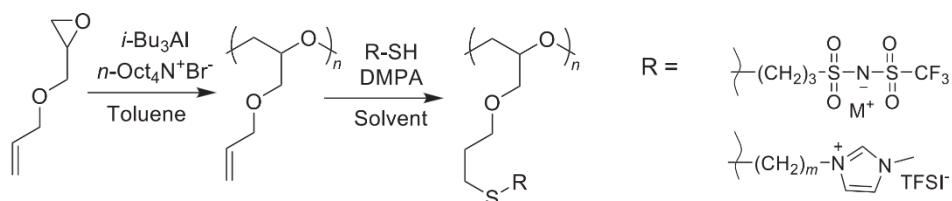


図1 ポリエーテルの合成

#### (3) オールプラスチック電池の動作検証

合成したポリエーテル類を用い、全固体条件で動作可能な有機二次電池も試作した(図2)。正負極には分子構造の最適化により、吸光状態も制御したレドックス活性なポリエーテルを適用した。例えば脂肪族ポリマーの利用や、芳香族構造に対する立体障害の導入により、ポリマーの着色状態を制御できることを明らかにした。正負極・電解質として機能するポリマー類を、厚み

数百 nm 以下のナノシートとしてそれぞれ積層することで、全体の厚みが  $1\ \mu\text{m}$  程度と非常に薄い蓄電デバイスが得られた。放電状態ではほぼ透明な蓄電デバイスとして機能した。試作電池は電卓などの電子デバイスを駆動可能であり、ウェアラブル・フレキシブルデバイスなどへの搭載に向けた展望が示された。

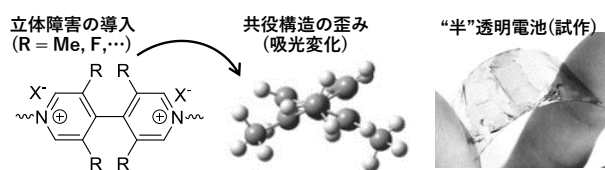


図 2 吸光状態を制御した電池の試作

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hatakeyama-Sato Kan, Tezuka Toshiki, Umeki Momoka, Oyaizu Kenichi	4. 巻 142
2. 論文標題 AI-Assisted Exploration of Superionic Glass-Type Li <sup>+</sup> Conductors with Aromatic Structures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 3301 ~ 3305
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b11442	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hatakeyama Sato Kan, Tezuka Toshiki, Ichinoi Rieka, Matsumono Satoshi, Sadakuni Karin, Oyaizu Kenichi	4. 巻 in press
2. 論文標題 Metal Free, Solid State, Paperlike Rechargeable Batteries Consisting of Redox Active Polyethers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.201903175	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hatakeyama-Sato Kan, Mizukami Ryusuke, Serikawa Takuma, Oyaizu Kenichi, Nishide Hiroyuki	4. 巻 8
2. 論文標題 A Highly Flexible Yet >300mAh <sup>2</sup> cm <sup>-2</sup> Energy Density Lithium Ion Battery Assembled with the Cathode of a Redox Active Polyether Binder	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Energy Technology	6. 最初と最後の頁 1901159 ~ 1901159
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ente.201901159	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hatakeyama-Sato Kan, Masui Tomomi, Serikawa Takuma, Sasaki Yusuke, Choi Wonsung, Doo Seok-Gwang, Nishide Hiroyuki, Oyaizu Kenichi	4. 巻 2
2. 論文標題 Nonconjugated Redox-Active Polymer Mediators for Rapid Electrocatalytic Charging of Lithium Metal Oxides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 6375 ~ 6382
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b01007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hatakeyama Sato Kan, Kimura Satoshi, Matsumoto Satoshi, Oyaizu Kenichi	4. 巻 41
2. 論文標題 Facile Synthesis of Poly(Glycidyl Ether)s with Ionic Pendant Groups by Thiol Ene Reactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications	6. 最初と最後の頁 1900399 ~ 1900399
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.201900399	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hatakeyama-Sato Kan, Akahane Tomoki, Go Choitsu, Kaseyama Takahiro, Yoshimoto Takuji, Oyaizu Kenichi	4. 巻 in press
2. 論文標題 Ultrafast Charge/Discharge by a 99.9% Conventional Lithium Iron Phosphate Electrode Containing 0.1% Redox-active Fluorofluorin Polymer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Energy Letters	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acseenergylett.0c00622	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 畠山 歙、松本 悟史、小柳 津研一
2. 発表標題 レドックス活性ポリエーテルを用いたオールプラスチック二次電池
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畠山 歙、手塚 稔季、木村 聡、小柳 津研一
2. 発表標題 深層学習に基づくイオン・電子伝導性高分子の高精度物性予測
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kan Hatakeyama-Sato, Satoshi Matsumoto, Toshiki Tezuka, Hiroyuki Nishide, Kenichi Oyaizu
2. 発表標題 Radical polymer/carbon nanotube hybrids for ultra-thin, stretchable, and solid-state batteries
3. 学会等名 Organic Battery Days 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関