

# 研 究 報 告 書

## 「はく離挙動を制御する指針の確立によるナノシート材料の機能設計」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016 年 10 月～2020 年 3 月

研 究 者: 緒明 佑哉

### 1. 研究のねらい

本研究は、設計された構造と機能を有するナノシート材料を得るために、層状化合物の構成単位である層を化学的にはがす「はく離」の挙動を制御するための包括的な指針を、実験・計算・データの連携によって見出すことを目指した。ナノシート材料は、高比表面積、2次元異方的な形態、柔軟性、量子サイズ効果など、特異な構造・形状に由来した様々な特性から、近年、「2次元材料」として期待されている。しかし、一般に、層状物質を前駆体として、層をはがす(＝はく離)プロセスによってナノシート材料の合成が行われているものの、このような「壊す」プロセスの制御性は高くない。すなわち、ナノシート材料の問題点として、収率が低いこと、サイズ制御が容易ではないこと、分散性・表面修飾の制御が容易ではないことなどが課題として挙げられる。特に、遷移金属酸化物などの層状物質では、はく離手法に限られており、特異な機能や様々な応用が期待されているものの、構造制御されたナノシートを効率的に得ることが容易ではなかった。我々の研究グループでは、「剛直な層状物質」としての層状無機化合物の層間にゲスト有機分子を導入することで「柔軟な層状物質」を得て、これを有機溶剤中へ分散させてナノシートを得る新しいはく離手法を開拓してきた。本手法では、層間ゲストと分散媒の組み合わせを変えることで、収率やサイズを含めたはく離挙動の制御を行える可能性がある。そこで、本研究提案では、マテリアルズインフォマティクス(MI)を活用し、ナノシート材料の予測に基づいた収率の向上やサイズの制御を第1のねらいとした。

本はく離手法は我々の研究グループ独自の系であり、MI を適用するための十分な量のデータを文献値などから取得することは難しい。すなわち、自前で取得した小規模な実験データに MI を適用する必要がある。一般に、化学や素材に関連した研究開発では、特に実験値を主体としている場合などは、必ずしも大規模なデータがあるとは限らない。そこで、本研究提案では、ナノシート材料に関する自前の小規模実験データへどのように MI を適用するかを検討し、より一般に適用できる方法論として確立することとその実践例を提示することが第2のねらいである。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

電荷を帯びたホスト層と層間ゲストイオンで構成された層状遷移金属酸化物を対象とし、MI を活用したナノシート材料の設計指針の確立を行った。我々がこれまで開拓してきた手法により、層間にゲストとして有機分子を導入することで柔軟な層状有機無機複合体を得て、これを有機溶剤中へ分散させてナノシートを作製した。このとき、ゲストと分散媒の種類を約100通り変化させてナノシートを合成し、収率の実測値を取得した。この収率を目的変数とし、層間ゲストと分散媒に関連した少数の本質的なパラメータ(記述子)で収率を予測することを目指し

た。機械学習によるスパースモデリングと我々実験者・研究者の考察を融合し、少数の記述子を用いた単純な収率予測モデルを構築した。この収率予測モデルを使い、未知のホスト層化合物、未知のゲスト・分散媒の組み合わせにおいて、高収率および低収率を実現する条件を探索した。このとき抽出された高収率および低収率となる条件で実験を行うと、予測に近い収率でナノシートを最小実験数で得ることができた。このように、自前の少数実験データに対してスパースモデリングと研究者の考察を融合した予測モデルの構築により、ナノシートのサイズやその分布の制御も可能となった。これらの結果は、はく離によるナノシート材料の合成において、設計・予測に基づく制御に近づいたことを意味している。

以上のような小規模実験データに基づく研究者主導の MI、すなわち機械学習と研究者の考察を組み合わせた手法を、より一般的な方法論として確立していくために、適用事例の追加を試みた。我々の研究グループで扱っていた別な材料系で、高分子材料の電気化学特性の向上への応用を試みた。具体的には、リチウムイオン二次電池の有機負極活物質の探索を行った。20 種類弱の低分子有機化合物の充放電測定を行い、充放電容量の実測値を取得した。この充放電容量を説明する少数のパラメータをスパースモデリングと考察の融合によって抽出し、充放電容量の予測モデルを構築した。得られた予測モデルに基づいて、電気化学特性が未知の低分子有機化合物の容量予測を行い、最少実験数で高容量を示す化合物を発見することができた。さらに、この化合物を重合・ナノ構造制御することで得られた高分子材料は、先行研究と比較して高い容量と耐久性を両立した有機負極活物質であることがわかった。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 「はく離挙動の制御によるナノシートの収率向上とサイズ制御」

本研究では、電荷を帯びたホスト層とゲストイオンの静電相互作用で構成された層状遷移金属酸化物を、ナノシート作製の対象物質とした。はく離を行う温度や時間といったパラメータがはく離挙動に与える影響は、研究者の経験や勘に基づいて推測できるため、後で実験的に最適化を行うこととした。まず、ホスト層を層状酸化チタンに決め、異なる 8 種類のゲストと 13 種類の分散媒の組み合わせ合計 104 通りの条件ではく離実験を行い、ナノシートの収率測定を行った(図1)。このとき、極端に収率が低い条件や生成したナノシートの凝集が進んでしまう条件は、収率の値および動的光散乱(DLS)による粒度分布測定の結果によるスクリーニングを行って除外した。このように、ゲスト・分散媒約 60 通りの組み合わせによる収率の値を目的変数として訓練データに取り入れた。次に、例えば分散媒の分子量や分極率など、収率の値を説明すると推定したゲスト・分散媒および双方に関係するパラメータ 35 個を説明変数として挙げた。以上の訓練データセットに対し、機械学習によるスパースモデリングと考察を融合し、少数の記述子を用いて収率を予測する単純なモデルの構築を目指した。スパースモデリングのための機械学習として、罰則項付きの線形重回帰分析の Minimax concave plus (MCP) および全状態探索を活用し、5 個の記述子による収率予測モデルを構築した。さらに、我々の研究者としての化学的な考察によって記述子を絞り込むことや、訓練データ内のデータの偏りを排除することで、最終的に 2 個の記述子による収率予測モデルを構築することができた。本収率予測モデルの予測精度は決して高くはないが、実験科学者が未知の条件に関して予測

を行うことで実験数を削減するには十分な精度であった。実際に、本収率予測モデルを用い、未知な条件におけるテストを行った。ホスト層を訓練データから変更して層状酸化マンガンを用い、未知なゲスト分散媒の組み合わせ 156 通りの条件において予測収率を計算した。これら 156 通りの条件から、高収率上位および下位 10 条件の合計 20 条件のみではく離実験を行うと、平均収率はそれぞれ 24.0 %および 7.09 %であった。他のホスト層に変えた場合であっても、同様に予測収率の上位と下位で有意な差を確認できた。さらに、同様の手法でサイズおよびサイズ分布の制御が可能であった。以上より、目的としていたナノシート材料の設計指針の一部が確立できたとと言える。研究テーマ A およびそこから派生した成果は、5. 主な研究成果リスト(3), (4), (5)の論文として公表している。

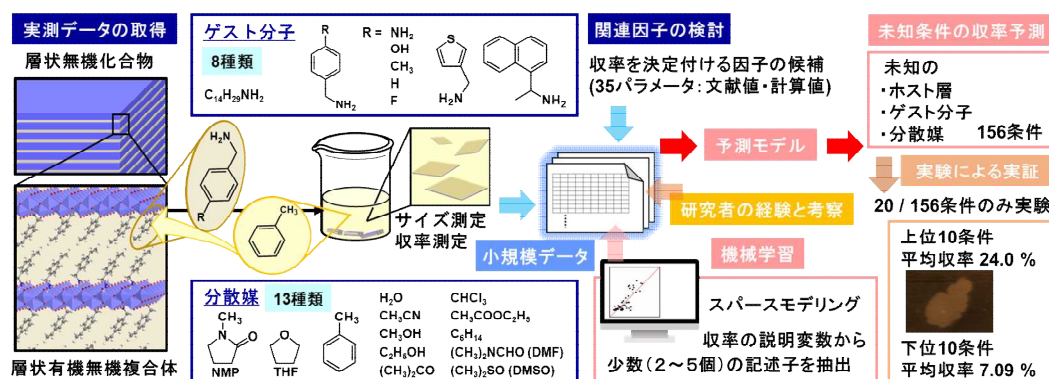


図1. 小規模実験データへの実験主導型 MI の適用によるナノシート収率の向上に関する研究成果の概要。同様の手法はサイズやサイズ分布制御にも有効である。

## 研究テーマB 「小規模実験データを活用した実験主導型MIの確立に向けた取り組み」

研究テーマAでは、実験科学者自前の小規模実験データに基づき、スパースモデリングと研究者の考察を融合することで簡易な予測モデルを構築し、これを活用することで未知なる系の予測を行い、最少実験数で目的の材料合成を達成していた。本手法の具体的な手順は、まず、自前の実験によって実験データを取得し、目的とする構造や物性を説明するパラメータを挙げる。次に、機械学習を活用したスパースモデリングと考察を経て、少数の記述子による予測モデルをくみ上げる。さらに、この予測モデルに基づいて、未知の系で目的とする構造や物性に関する予測を行った上で、目的を達成できると予測された条件に絞って最少実験数で実験を行う。本手法は、より多様な系へ適用可能であると考え、いくつかの機能材料の構造制御や特性向上への応用を試みた。ここでは、リチウムイオン二次電池の有機高分子負極活物質の探索への応用を紹介する(図2)。現在、リチウムイオン二次電池の電極活物質は無機材料が主流である。資源の枯渇などの問題から、有機材料の電極活物質に関する研究も行われている。有機電極活物質については、正極に関する分子設計の指針はある程度知られているものの、負極に関する設計指針は明確ではなかった。そこで本研究では、これまで経験的に言われてきた共役骨格とカルボキシ基をあわせ持つ化合物を中心に 16 種類弱の市販の低分子有機化合物を選び、充放電測定を行って容量の実測値を取得した。この充放電容量を説明するパラメータとして、対象としている低分子化合物の軌道順位や電解液との親和性などの 24 個の説明変数を準備した。研究テーマAと同様に、スパースモデリングと考察に基づき、3 個の記述子を使った容量予測モデルを構築した。この予測式を用い、負極と



しての性能が未知の11個の市販の低分子化合物の容量の予測値を計算した。その中で、予測容量の高かった3個の化合物について実験を行うと、100 mA g<sup>-1</sup>の高電流密度での充放電測定で、2個の化合物（benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (BdiTp) および trans,trans-1,4-diphenyl-1,3-butadiene) がそれぞれ 227 mA h g<sup>-1</sup> および 310 mA h g<sup>-1</sup> と、高容量を示すことがわかった。さらに、この BdiTp は重合によって高分子量化すると、容量が向上することも予測モデルからわかった。実際に、BdiTp 重合体を電解重合によって合成しナノ構造制御を行うと、電流密度 20 mA g<sup>-1</sup> の充放電で 933 mA h g<sup>-1</sup> の高容量と、1000 回の充放電を繰り返しても容量劣化が少ない高耐久性が両立できた。このような高容量と高耐久性の両立は、報告されている先行研究の中で最高性能に匹敵するものであった。本結果は、小規模実験データを活用した実験主導型MIが有効な手法であり、様々な材料系へ適用できる可能性を示唆している。以上の研究テーマ B およびそこから派生した成果は、5. 主な研究成果リスト(1), (2)の論文として公表されている。

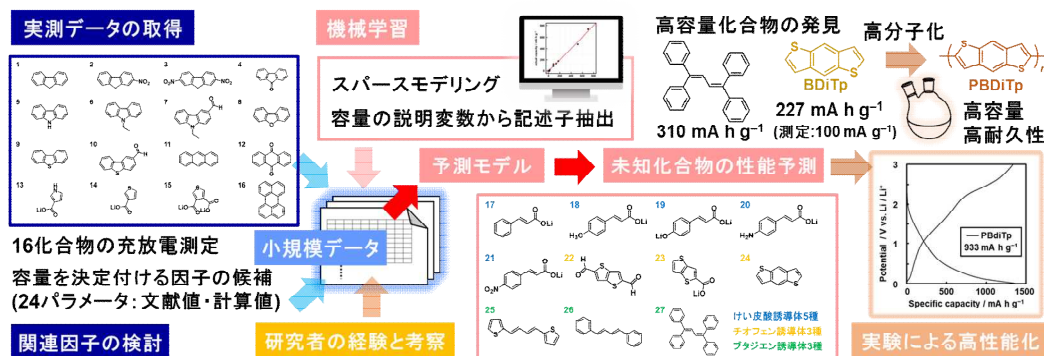


図2. 小規模実験データへの実験主導型 MI の適用によるリチウムイオン二次電池有機高分子負極活物質の新規高分子材料探索に関する研究成果の概要.

### 3. 今後の展開

本研究で確立したナノシートの収率向上およびサイズ制御に関する予測モデルは、様々な層状物質へ適用可能であると考えている。今後、得られた設計指針を、様々な層状物質や特にこれまで収率が低いことやサイズ制御が困難であった層状物質へ適用する。これらの取り組みにより、ナノシート材料を資源・環境・エネルギー分野へ応用することをより積極的に進める。

本研究は、小規模実験データに基いた機械学習によるスパースモデリングと研究者の考察を融合した「実験主導 MI」が、多様な実験研究へ適用可能であることを示唆している(図3)。一般的なMIは、大規模なデータを必要とすること、プロセスがブラックボックス化しやすいこと、結果の解釈が容易ではないことが課題であった。しかし、我々の実験主導MIでは、研究

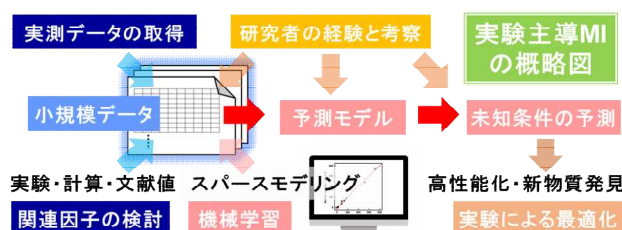


図3. 小規模データに機械学習と研究者の考察を融合させた実験主導 MI の概略図.

者の経験や考察を常に十分に活用することで、データが小規模であることを補完しつつ、結果やプロセスを解釈しながら単純なモデルを構築するため、実験科学者に即している点が特徴として挙げられる。本手法についてデータ科学的な妥当性を検証しながら、他の材料の合成プロセスの最適化や特性の向上・制御に応用することを積極的に進める。以上より、これまで小規模なデータのため適用が容易ではなかった系や、文献値やデータベースの値が利用しにくい系でも MI が適用できるようになり、研究開発の加速・高効率化が可能となる。

#### 4. 自己評価

本研究課題は、「マテリアルズインフォマティクスを活用したナノシート材料の設計指針の構築」が第1の目的であり、さらにその過程で確立してきた「小規模データを活用した実験主導型 MI」を他の機能材料の探索に応用することが第2の目的である。いずれも研究期間内に成果は挙げられ、付随した成果を含めて多くの論文を出すことができた(5. 主な研究成果リスト参照)。特に重要な成果は、論文のみならず JST から2件のプレスリリースも行い、合計6件の新聞報道などにも至った。さらに、MIに関連した解説記事の執筆依頼や招待講演の依頼を、化学および材料関係の学会、企業、関連団体等から受けるようになった。以上より、研究目的をほぼ達成でき、その社会への波及効果も大きかったと考えている。

本さがけ参画当初は、データ科学や機械学習の知見は皆無であったが、研究開始期に本さがけ1期生の物質・材料研究機構・袖山慶太郎主任研究員や北海道大学・小林正人講師の手ほどきが理解を進めるきっかけとなった。さらに、3期生の筑波大学・五十嵐康彦准教授との連携を通じ、データ科学的手法の活用やその解釈を大きく前進させることができたと考えている。また、領域会議での総括・アドバイザーの先生方や研究者との議論の中からも多くのヒントを得ることができた。このように領域内での連携や交流は、研究期間内のみならず今後の研究活動に対しても大きな意義があったと感じている。研究経費は、必要な大型機器を研究開始期に迅速にそろえられたことで効率的に実験を進めてデータを取得でき、研究期間の後半ではデータ科学的な取り組みに力を入れることができた。

最終的には、研究期間の後半で「小規模データを活用した実験主導型 MI」という形での発展性が見え始めた点は、予想外の収穫であった。実験科学者の自前実験データや産業界の研究開発部門にあるデータは必ずしも大規模でないが、本研究の方法論を応用することで、MIを使った研究開発の効率化が可能であると考えられる。また、機械学習のみに頼らず、研究者の経験・勘・考察を積極的に導入することが、MIを真に効果的に活用するために重要であることが見えつつあることも、重要な知見であると考えている。今後、本研究を出発点とし、MIに関する新しい学理を構築できるよう深化させること、より多くの適用例を見出す中から MI でしかできない材料や機能を実現すること、産業界との交流を深めることに重点を置いてより一層の発展に取り組んでいきたいと考えている。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. K. Watanabe, H. Imai, \*Y. Oaki, “Paper-based device of designer soft layered polymer composites for measurement of weak friction force” *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *8*, 1265.(裏表紙イラストに選出)
2. H. Numazawa, Y. Igarashi, K. Sato, H. Imai, \*Y. Oaki, “Experiment-Oriented Materials Informatics for Efficient Exploration of Design Strategy and New Compounds for High-Performance Organic Anode” *Advanced Theory and Simulations* **2019**, *2*, 1900130 (10 pages).(表紙裏イラストに選出、2018-2019 Top Downloaded Papers に選出)
3. S. Yano, K. Sato, J. Suzuki, H. Imai, \*Y. Oaki, “Amorphous 2D materials containing a conjugated polymer network” *Communications Chemistry* **2019**, *2*, 97 (Nature Research Chemistry Community にハイライトされる).
4. G. Nakada, Y. Igarashi, H. Imai, \*Y. Oaki, “Materials-Informatics-Assisted High-Yield Synthesis of 2D Nanomaterials through Exfoliation,” *Advanced Theory Simulations* **2019**, *2*, 1800180 (11 pages). (表紙裏イラストに選出)
5. G. Nakada, H. Imai, \*Y. Oaki, “Few-layered titanate nanosheets with large lateral size and surface functionalization: potential for the controlled exfoliation of inorganic-organic layered composites”, *Chemical Communications* **2018**, *52*, 244. (表紙裏イラストに選出)

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

発明者: 緒明佑哉, 佐藤宏亮, 矢野翔一郎, 鈴木惇平

発明の名称: グラファイト又はグラフェン様の層状構造を有する重合体

出願人: 学校法人慶應義塾

出願日: 2018/5/2

出願番号: PCT/JP2018/017519

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 【受賞】平成 30 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者 (2018 年 4 月).
2. 【プレスリリース】JST プレスリリース「マテリアルズインフォマティクスを活用しリチウム電池負極用の有機材料で世界最高水準の性能を達成～少ない実験データに経験知と機械学習を融合して～ (2019 年 9 月 6 日).
3. 【新聞報道】「MI 活用し有機負極材料 慶大・東大 最高水準の容量・耐久性」, 化学工業日報 (2019 年 9 月 6 日).
4. 【プレスリリース】JST プレスリリース「マテリアルズインフォマティクスを活用してナノシート材料の高効率合成が初めて可能に (2019 年 1 月 10 日).
5. 【新聞報道】「材料開発に AI 革命」, 日本経済新聞(日曜版) (2019 年 2 月 17 日).