

「実験自動化ロボット＋機械学習」 による新規電解液探索システム

物質・材料研究機構
エネルギー・環境材料研究拠点
二次電池材料グループ
主任研究員 松田翔一

2020年6月18日

従来技術とその問題点

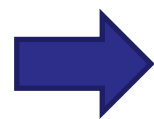
- 電解液添加剤に代表される、多数の化合物の組み合わせを考慮する必要がある材料探索において、その探索候補数は莫大である。
- 従来は研究者の経験やノウハウに基づいた人海戦術的な探索が行われてきた。

新技術の概要

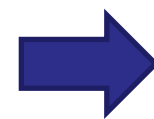
- 従来、人が行っていたときには 1日10種類程度の評価しかできなかった実験を、本実験自動化ロボットを用いることで1日1000種類以上の評価が可能になる
- 取得した大量の実験データに対して、ベイズ最適化に代表される機械学習の手法を適用することで、高い電池特性を示す電解液組成を予測することが可能となる

背景：マテリアルズインフォマティクス による材料開発の加速

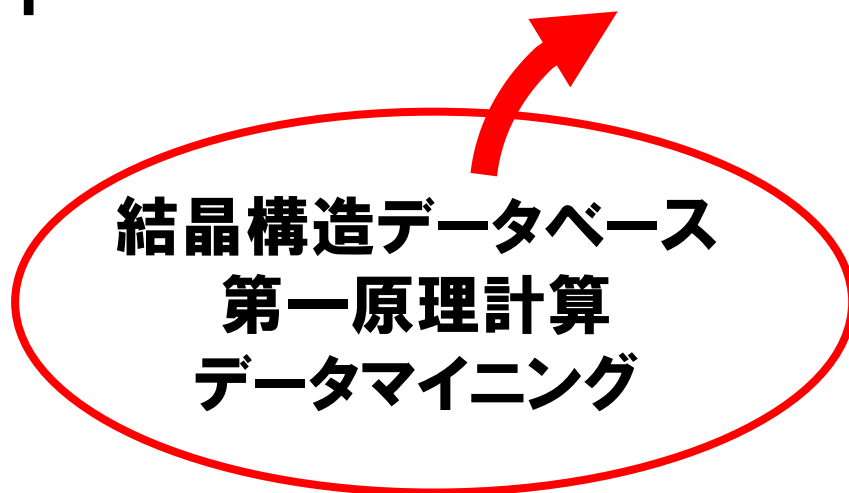
材料設計
コンセプト



候補物質の決定



合成方法の検討
電池特性評価



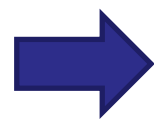
電池材料の合成・評価は
手間と時間がかかる…

バーチャルスクリーニング

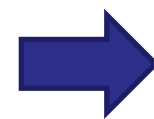
大量のデータがある材料系においては、データ科学的手法は有効

背景：マテリアルズインフォマティクス による材料開発の加速

材料設計
コンセプト



候補物質の決定



合成方法の検討
電池特性評価

大量の実験データセットに
対してMI手法を適用

ロボット技術
高速分析装置
オートメーション化

ハイスループット実験

大量のデータがない場合は、実験的にデータを取得する必要がある

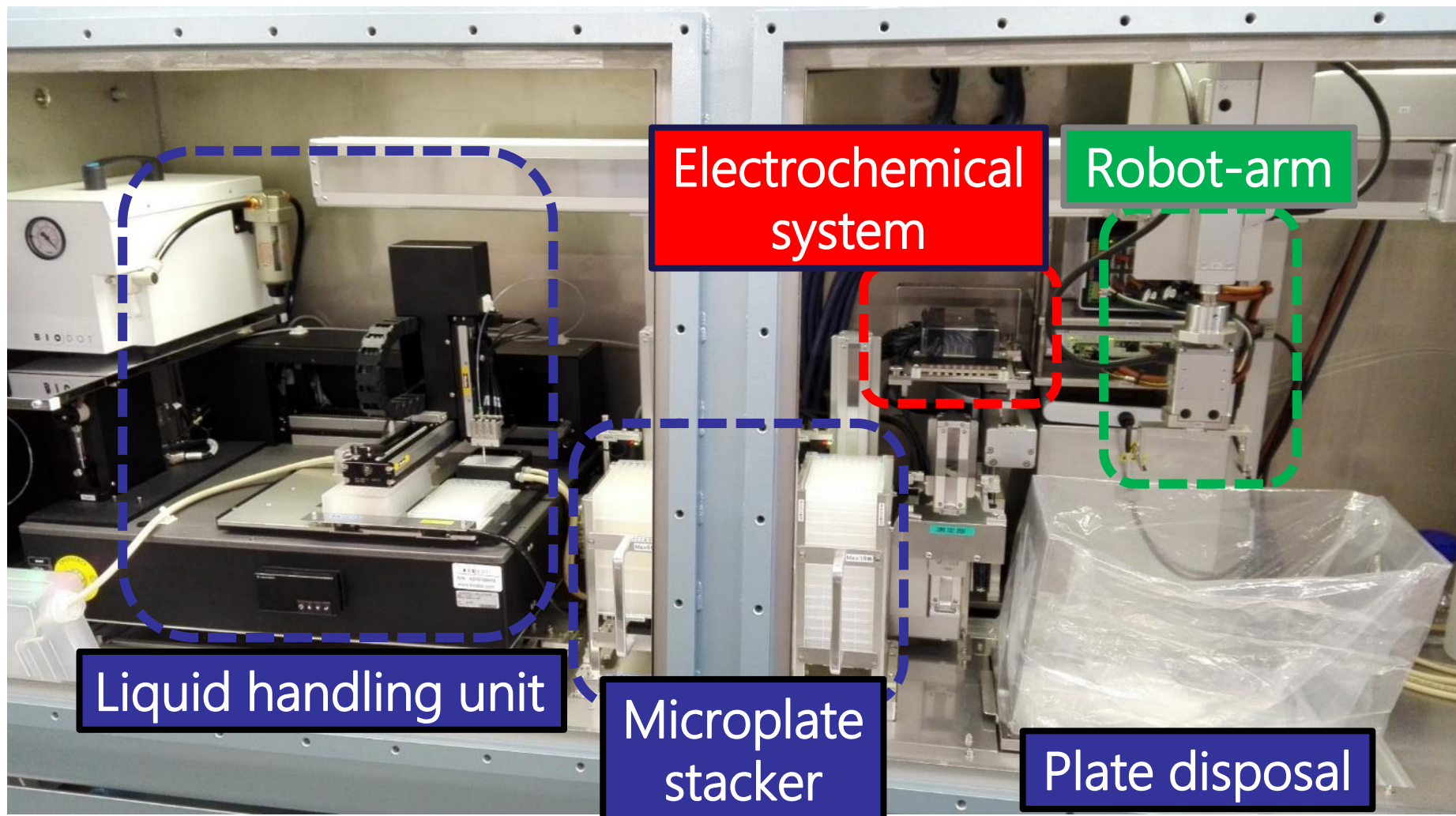
背景：マテリアルズインフォマティクス による電池材料開発状況

カテゴリ	用途	計算化学・データベース主導の バーチャルスクリーニング	実験主導のハイスループット スクリーニング
固体 (結晶性)	電極活物質 固体電解質	MIを用いた取り組みが 近年多数報告	PLD, スパッタによる薄膜サンプル 作成に関する取り組み
液体	有機電解液	計算コスト大 界面の取り扱いが困難 データベース不十分	ほとんど取り組まれていない



本研究のターゲット

「実験自動化ロボット＋機械学習」による 新規電解液探索システム

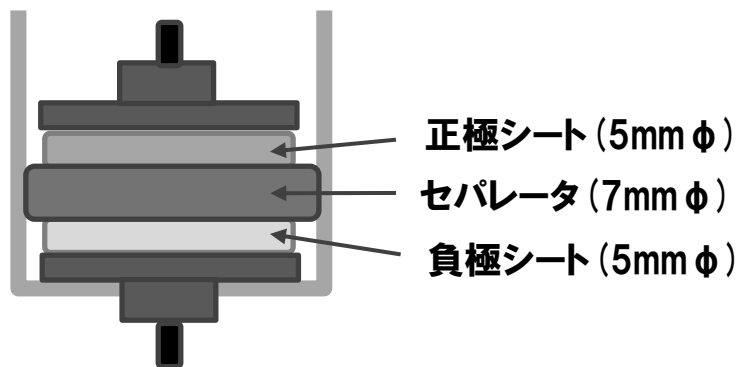
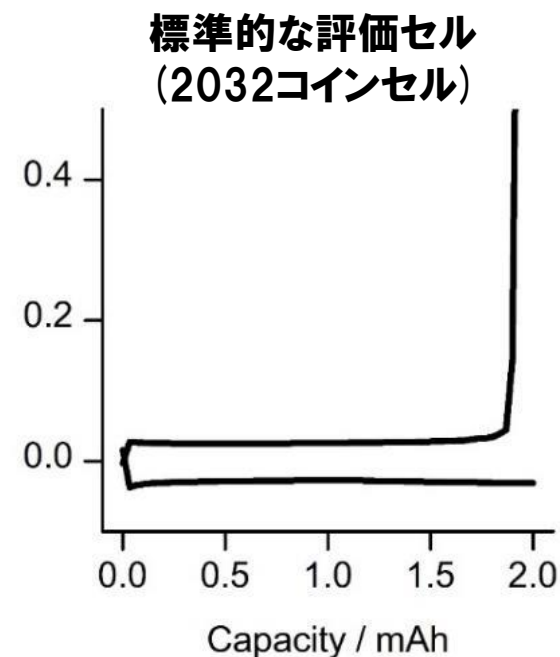
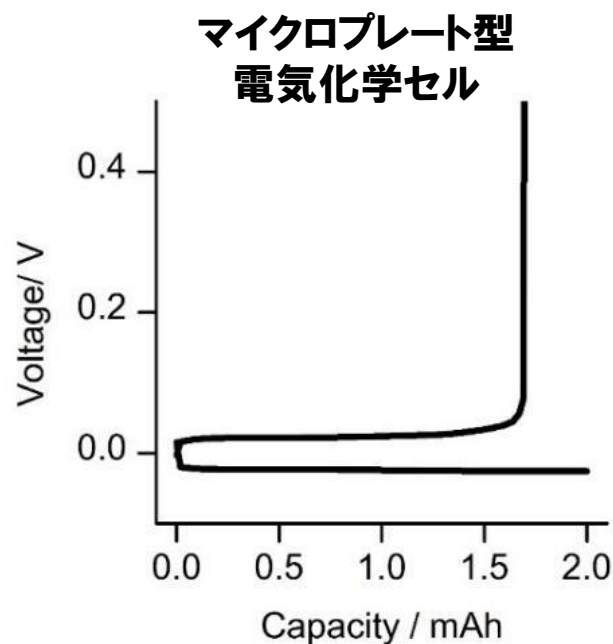
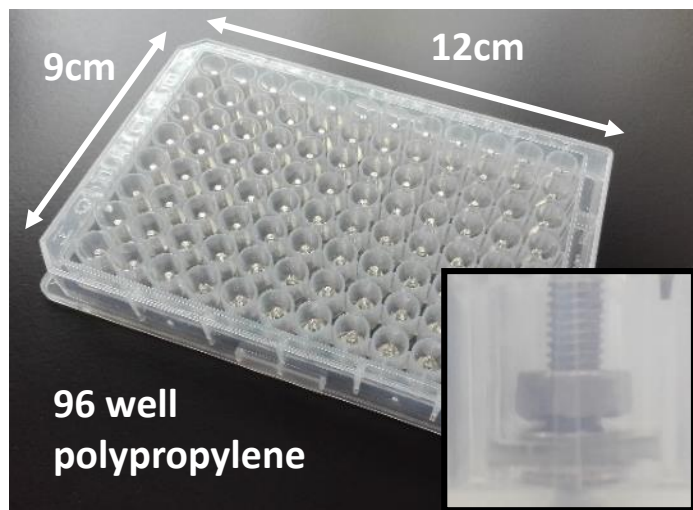


「実験自動化ロボット＋機械学習」による 新規電解液探索システム



探索スループット: 1000 sample/day

マイクロプレート型電気化学セル



正極シート (16mm ϕ)
セパレータ (18mm ϕ)
負極シート (16mm ϕ)



コインセルと同等の電池特性を確認

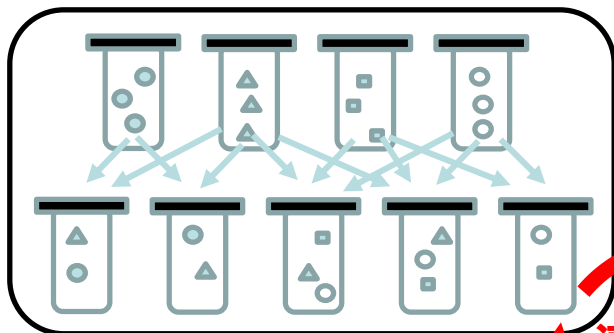
MI適用に不可欠な 高品質データの大量取得

ClassicalなOne-by-oneの探索
1日10サンプル→約3年

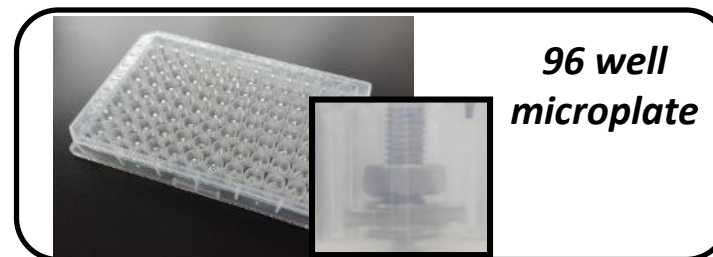


本研究での探索
1日1000サンプル→約10日

電解液ライブラリーの高速合成

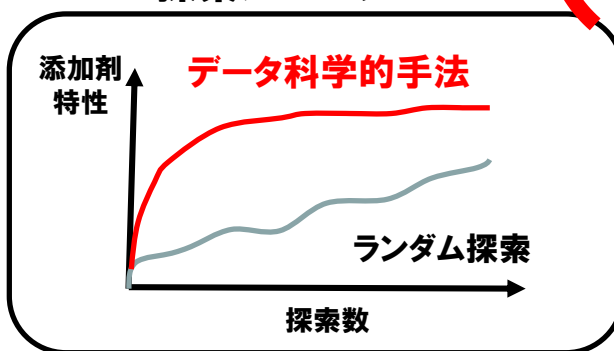


マルチ微小電極による高速評価

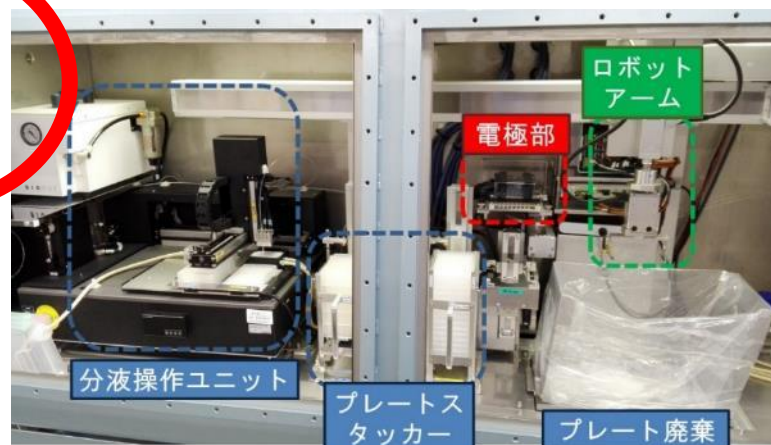


96 well
microplate

探索アルゴリズム



連動制御
自動化



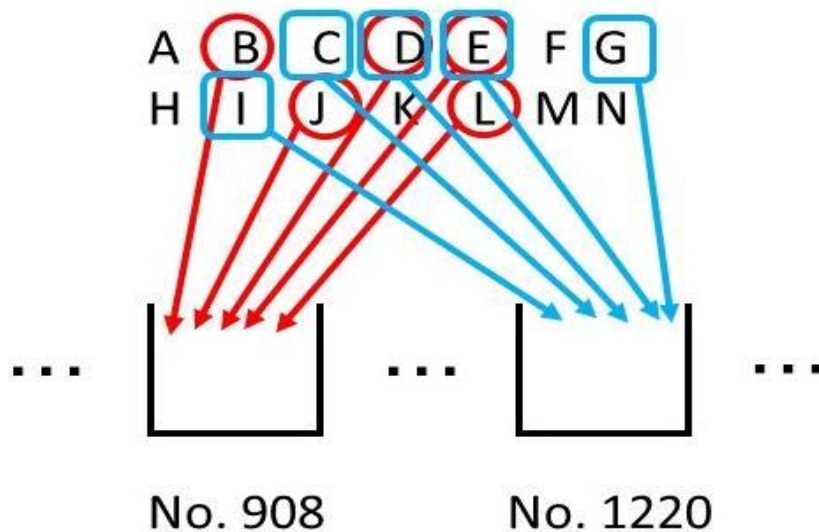
オートメーション運転(≒1週間)

探索実施例

$14C_5=2002$ 通りの網羅的評価

添加剤母液リスト

	Additive	Concentration
A	LiPF ₆	2 wt%
B	LiBF ₄	2 wt%
C	LiAsF ₆	2 wt%
D	LiClO ₄	2 wt%
E	LiBOB	1 wt%
F	Li ₃ PO ₄	1 wt%
G	LiBr	2 wt%
H	LiCl	1 wt%
I	LiF	1 wt%
J	PC	10 v%
K	DEC	10 v%
L	DMC	10 v%
M	VC	10 v%
N	FEC	10 v%



添加剤母液プレート



非接触分注操作

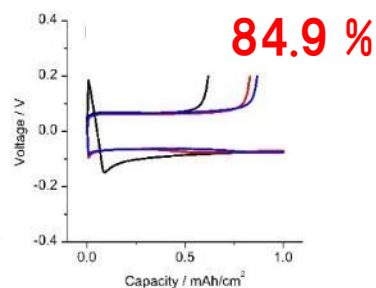
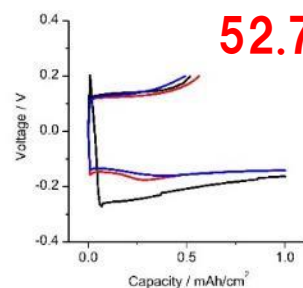
マイクロプレート型
電気化学セル



プレート搬送

電池特性評価

Ni基板上へのLi金属の析出溶解
電解液: 1M LiTFSI in DME/DOL



探索実施例

${}_{14}C_5=2002$ 通りの網羅的評価

CEが高い順にリスト化

添加剤母液リスト

	Additive	Concentration
A	LiPF ₆	2 wt%
B	LiBF ₄	2 wt%
C	LiAsF ₆	2 wt%
D	LiClO ₄	2 wt%
E	LiBOB	1 wt%
F	Li ₃ PO ₄	1 wt%
G	LiBr	2 wt%
H	LiCl	1 wt%
I	LiF	1 wt%
J	PC	10 v%
K	DEC	10 v%
L	DMC	10 v%
M	VC	10 v%
N	FEC	10 v%

Additives					Sample No.	Coulombic efficiency			
						1st	2nd	3rd	Ave. (2 nd & 3 rd)
-	-	-	-	-	control	43.4	74.4	74.7	74.5
D	E	G	L	N	1588	64.2	87.4	89.7	88.6
F	G	K	L	N	1839	56.5	86.3	90.2	88.2
D	E	J	M	N	1620	70.6	88.3	87.8	88.1
B	D	E	F	J	884	65.1	86.3	89.2	87.8
B	E	I	J	L	1066	74.6	87.1	87.7	87.4
A	E	H	L	N	568	50.6	85.8	89.1	87.4
B	J	L	M	N	1209	72.4	86.1	88.5	87.3
A	D	F	K	N	446	65.5	85.9	88.5	87.2
D	J	K	L	N	1747	60.9	85.6	88.8	87.2
A	C	D	F	M	236	46.3	86.8	87.4	87.1
A	E	F	K	N	467	65.2	85.6	87.6	86.6
A	E	H	I	K	472	63.3	84.5	88.2	86.3

探索実施例

${}_{14}C_5=2002$ 通りの網羅的評価

添加剤母液リスト

	Additive	Concentration
A	LiPF ₆	2 wt%
B	LiBF ₄	2 wt%
C	LiAsF ₆	2 wt%
D	LiClO ₄	2 wt%
E	LiBOB	1 wt%
F	Li ₃ PO ₄	1 wt%
G	LiBr	2 wt%
H	LiCl	1 wt%
I	LiF	1 wt%
J	PC	10 v%
K	DEC	10 v%
L	DMC	10 v%
M	VC	10 v%
N	FEC	10 v%

Additives					Sample No.	Coulombic efficiency			
						1st	2nd	3rd	Ave. (2 nd & 3 rd)
-	-	-	-	-	control	43.4	74.4	74.7	74.5
D	E	G	L	N	1588	64.2	87.4	89.7	88.6
F	G	K	L	N	1839	56.5	86.3	90.2	88.2
D	E	J	M	N	1620	70.6	88.3	87.8	88.1
B	D	E	F	J	884	65.1	86.3	89.2	87.8
B	E	I	J	L	1066	74.6	87.1	87.7	87.4
A	E	H	L	N	568	50.6	85.8	89.1	87.4
B	J	L	M	N	1209	72.4	86.1	88.5	87.3
A	D	F	K	N	446	65.5	85.9	88.5	87.2
D	J	K	L	N	1747	60.9	85.6	88.8	87.2
A	C	D	F	M	236	46.3	86.8	87.4	87.1
A	E	F	K	N	467	65.2	85.6	87.6	86.6
A	E	H	I	K	472	63.3	84.5	88.2	86.3

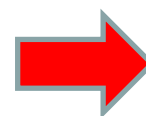
1M LiTFSI in DME/DOL + 2wt% LiClO₄ + 1wt% LiBOB
+ 1wt% LiBr + 10vol% DMC + 10vol% FEC

電池特性向上のメカニズム

添加剤の協調的効果による被膜形成

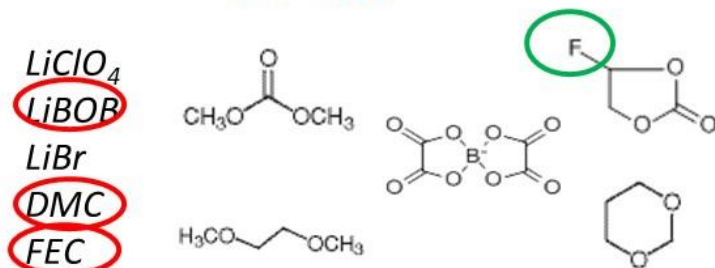
Sample	LiClO ₄	LiBOB	LiBr	DEC	VC	C.E.
(i)	○	○	○	○	○	88.6
(ii)	○	○	○	○		73.9
(iii)	○	○	○		○	78.6
(iv)	○	○	-	○	○	80.1
(v)	○	-	○	○	○	72.4
(vi)	-	○	○	○	○	77.6

1成分でも欠損すると
電池特性は大きく低下



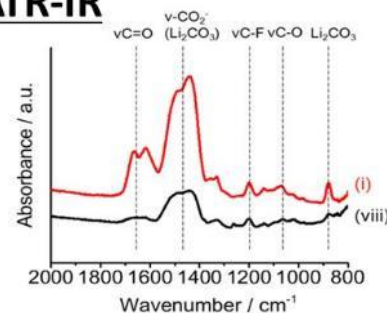
添加剤の協調的効果を示唆

1M LiTFSI in **DME/DOL** with 1wt% LiNO₃

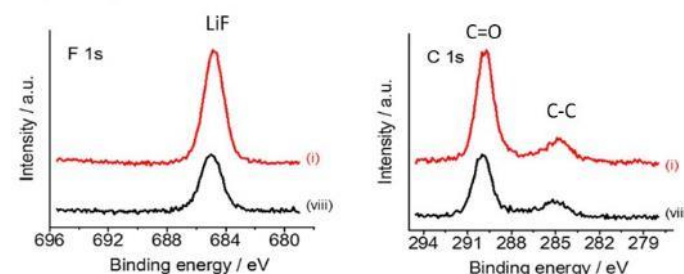


Possible origin of **LiF** and **organic compound**

ATR-IR



XPS



データ駆動型探索

化合物の協調的効果を検証するためには
検討すべき組合せの数は莫大

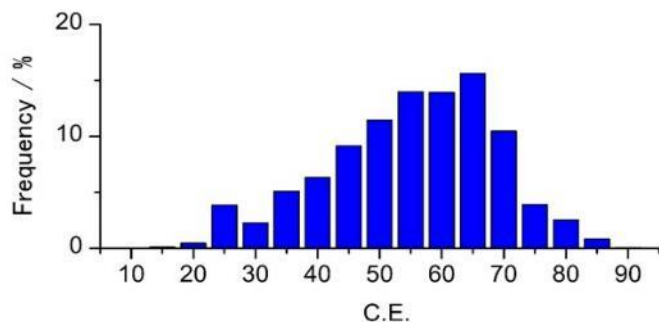
$${}_{14}C_5 = 2002 \text{ 通り}$$

$${}_{32}C_5 = 201376 \text{ 通り}$$

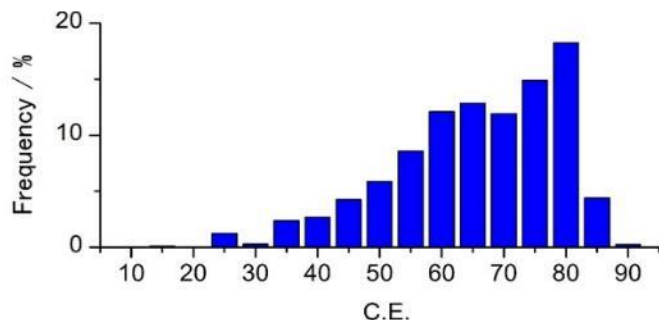
$${}_{96}C_{10} = 1279926456656 \text{ 通り}$$

■ 局所最適値探索

● ランダム探索



● 局所最適値探索



■ ベイズ最適化

これまでの測定データから、クーロン効率が大くなると予測される添加剤の組合せをベイズ最適化により提示し、優先的に実験



データ科学的手法を用いることで
高い電池特性を示す電解液組成を
多数発見することに成功

特願出願準備中

新技術の特徴・従来技術との比較

- 電解液添加剤に代表される、多数の化合物の組み合わせを考慮する必要のある材料探索において、その探索候補数は莫大である。
- 従来は研究者の経験やノウハウに基づいた人海戦術的な探索が行われてきた。
- 一方で、本技術を用いることで、探索効率の飛躍的向上が可能となる。

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、次世代蓄電池用電解液の探索に本技術を適用することで材料開発の加速が可能となる。
- 上記以外に、めっき浴の組成探索への本技術の適用が期待される。
- また、複数化合物の協調効果により機能が発現するような材料系の探索に、本技術を展開することも可能と思われる。

企業への期待

- 蓄電池用の電解液を開発中の企業や、メッキ浴組成の開発に関わる企業には、本技術の導入が有効と思われる。
- 実用的な電池開発技術やメッキ開発技術を持つ企業との共同研究を希望。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 電気化学測定システム、リアクタ、及びマイクロプレート
- 出願番号 : 特願2018-058785
- 発明者 : 中西周次、松田翔一

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 自動電気化学測定システム、および、電気化学特性を自動測定する方法
- 出願番号 : 特願2019-050783
- 発明者 : 松田翔一

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 電気化学測定システム、及び電気化学測定方法
- 出願番号 : 特願2019-087648
- 発明者 : 松田翔一

お問い合わせ先

国立研究開発法人物質・材料研究機構 外部連携部門 企業連携室

企業様向け総合窓口HP（スマホ対応）

<https://technology-transfer.nims.go.jp/>



企業様向けの総合窓口です。各種お問い合わせ・ご相談などお気軽にご連絡ください。



基礎研究を社会へつなげる

こちらは、企業様向けの総合窓口です。
NIMSは技術相談、共同研究、装置利用など、
企業様の多様なご要望に対応しております。



技術指導・業務実施

研究者からアドバイスが欲しい

試料貸与

NIMSの研究試料（サンプル）を
評価してみたい

装置利用

NIMSの持つ最先端設備を使って
評価・分析を行いたい

実施許諾

特許やノウハウをライセンスしてほしい

共同研究

NIMSの研究者と一緒に研究がしたい

その他