

機械学習による高分子太陽電池材料開発とその薄膜構造 Machine Learning-Driven Development of Polymer Solar Cell and Analysis of Their Thin Film Structures

佐伯 昭紀^a, Kakaraparthi Kranthiraja^a, 西久保 稜佑^a, 三宅 雄太^a, 小金澤 智之^b
Akinori Saeki^a, Kakaraparthi Kranthiraja^a, Ryosuke Nishikubo^a, Yuta Miyake^a, Tomoyuki Koganezawa^b

^a(国大)大阪大学 ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aOsaka Univ., ^bJASRI

無数の化学構造が想定される有機高分子と低分子からなる太陽電池材料の開発は、これまでは研究者の経験や勘を基に進められてきた。しかし、近年、大量の数値を扱う人工知能を用いた材料開発：マテリアルズインフォマティクスに期待が集まっている。そこで本研究では、独自に構築した機械学習モデルを用いて 20 万種類の高分子材料を探索し、実際に合成して太陽電池評価を行うとともに、その薄膜構造を 2D-GIWAXS 測定にて解析した。その結果、予測で得られた性能が膜構造と高分子配向に関連していることを実証した。

キーワード： 半導体ポリマー、配向、有機薄膜太陽電池、2次元微小角入射 X線回折 (GIWAXS)

背景と研究目的：

大気汚染・温暖化・異常気象への長期的対策と経済活動との両立は、地球全体の喫緊の課題である。ゆえに、ほぼ無尽蔵に降り注ぐ太陽光エネルギーを高効率・安価に電気エネルギーに変換できれば、上記課題に大きく貢献できると期待できる。このような状況の下、次世代再生可能エネルギー源としてバルクヘテロ接合 (bulk heterojunction: BHJ) 型の有機太陽電池 (organic photovoltaics: OPV) やペロブスカイト太陽電池 (perovskite solar cell: PSC) の研究が世界中で行われている (Fig. 1)。

OPV はドナー (D)・アクセプター (A) 型の p 型高分子の開発や ADA 型の高効率非フラーレンアクセプター (non fullerene acceptor: NFA) によって、現在の変換効率は 18%まで急伸している。しかし、DA 型高分子や ADA 型 NFA は従来のホモポリマーやフラーレンと比べて細やかな分子設計が可能である反面、設計自由度は飛躍的に増加する。また、素子評価においても DA 混合比や溶媒などのプロセス因子、さらには素子構造なども最適化しなければならないため、一連の開発と素子性能・物性評価には多くの時間と労力が必要である。非鉛 PSC においても、多くの元素やプロセス自由度があり、OPV 材料探索と同様の問題を有する。しかし近年、超効率的な材料探索法としてマテリアルズ・インフォマティクス (MI) の手法が登場し、学界だけでなく産業界でも機械学習による OPV 開発に期待が集まっている。

我々は太陽電池評価に特化した独自の超高速スクリーニング法に加え、高分子フラーレン OPV の機械学習を世界に先駆けて報告している[1]。さらに、高分子 NFA-OPV に展開し、高分子フラーレン OPV の予測性能 (相関係数 0.65) を大きく向上させた機械学習モデル (相関係数 0.85) の構築と実材料の正確な性能予測に成功し[2,3]、主成分解析から化学構造—素子性能の相関関係を明らかにしている[4]。そこで、独自に収集した DA 型高分子の機械学習モデルによる性能予想を行うとともに、収集した高分子構造を分割・再構築することで、20 万種類の高分子をバーチャル合成した。次に、代表的な NFA である ITIC とブレンドしたデータを機械学習モデルでスクリーニングし、合成と評価を行った (Fig. 2) [3]。

実験：

高分子：可溶性フラーレン (PCBM) /NFA 混合薄膜 (約 50–500 nm) は、石英基板ないしガラス/ITO/ZnO 基板の上に溶液をスピコートないしドロップキャストすることにより作製した。エネルギーを 1 Å に調整した X 線 (0.12°, カメラ長 174.4 mm) を、ポリマー薄膜に照射し、散乱・回折 X 線を HUBER 社多軸回折装置の受光側に設置した PILATUS 300K で検出した。太陽電池素子

は ITO/ZnO/BHJ/MoOx/Ag の逆型構造と ITO/PEDOT:PSS/BHJ/Ca/Al の順型構造を作成し、AM1.5G (100 mW/cm²)照射下での電流電圧 (*JV*) 特性を評価した。

結果および考察：

253 報の論文から 566 個の高分子：NFA 太陽電池データ（化学構造、電子準位、素子性能）を収集し、ランダムフォレスト (RF) アルゴリズムを用いて予測モデルを構築した[3]。交差検定から相関係数 0.85 が得られ、この値は以前の高分子：フラーレン太陽電池 (0.6–0.7) と比べて大きく向上させることに成功した。他にも、人工ニューラルネットワーク (ANN)、勾配ブースティング回帰 (GBR)、サポートベクターマシン (SVM)、カーネルリッジ回帰 (KRR)、k-近傍法 (k-NN) でも検証を行ったが、RF が最も高い相関係数を与えた。

次に、代表的な NFA 分子に適した高分子を仮想的にスクリーニングし、その予測変換効率 (PCE) のランキングを作製した (Fig. 2)。収集した高分子構造を、ドナー (D) -アクセプター (A) ポリマーが D ユニットと A ユニットに断片化し、その後、D および A カテゴリ中の重複ユニットを取り除き、その組み合わせから 20 万種類の高分子構造を仮想的に作成した。ただし、高分子骨格が同一であってもアルキル側鎖が異なるポリマーは、異なるポリマーと見なしている。これらの 20 万を超えるポリマーのうち、実際に合成され報告された構造はわずか 1000 種類程度 (≈0.5%) であり、高分子探索の余地が十分にあることを示している。

上位にランキングされた高分子を手動で検討し、実際に 4 種類を合成した。この高分子はベンゾジチオフェン (BDT) に塩素付加アルキルチオフェンが付加した D ユニットと、アルキルチオフェンで挟んだチアゾロチアゾール (Tz) を A ユニットとして共重合した構造である。Tz 横のアルキルチオフェンを 2-エチルヘキシル (EH)、ヘキシル (H)、2-ブチルオクタチル (BO)、2-ヘキシルデシル (HD) とした 4 つの PBDTTz 高分子：PBDTTzH、PBDTTzEH、PBDTTzBO、および PBDTTzHD を合成した。これらのポリマーは、1.5–3.3 程度の分子量分散を示し、溶解性に問題が無いことを確認した。予測変換効率は、n 型半導体として IT-4F を使用した場合、10.84% (PBDTTzH)、11.15% (PBDTTzEH)、11.10% (PBDTTzBO)、および 11.07% (PBDTTzHD) となった。実際に太陽電池を作製・評価した結果、PBDTTzH、PBDTTzEH、PBDTTzBO、および PBDTTzHD の最大変換は、それぞれ 2.15、10.10、3.98、および 2.34% となった。特に、PBDTTzEH の実験的 PCE (10.10%) は、ML 予測値 (11.15%) と比較的近い値が得られた。さらにその変換効率の順序 (EH > BO > HD > H) は実験値の順序と完全に一致し、従来は困難であった最適アルキル鎖の選別に機械学習が有効であることを実証した。2D-GIXRD では、最も効率の高かった EH は太陽電池素子に有利な face-on 配向を取り、その結晶性も最も高かった (Fig. 3)。変換効率はこの膜構造にほぼ相関しており、低い変換効率の PBDTTzH は、アモルファス性を示した。以上により、機械学習を実際の高分子材料開発に有効に使う手法を確立した。

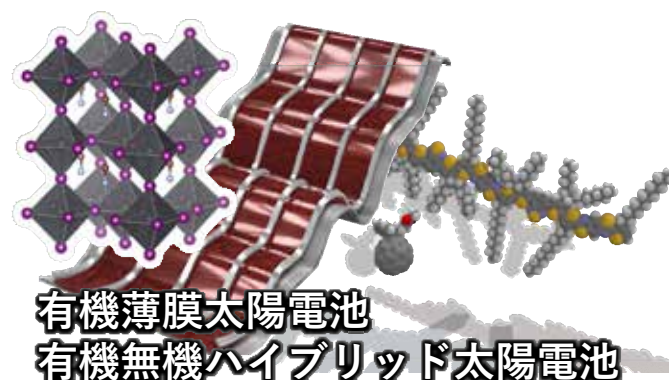


Fig. 1. 次世代太陽電池の模式図: 有機太陽電池やペロブスカイト太陽電池。

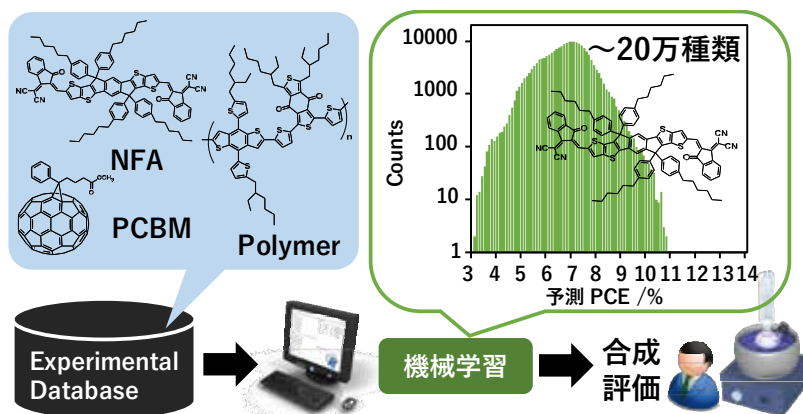


Fig. 2. 機械学習による高分子太陽電池の材料探索。

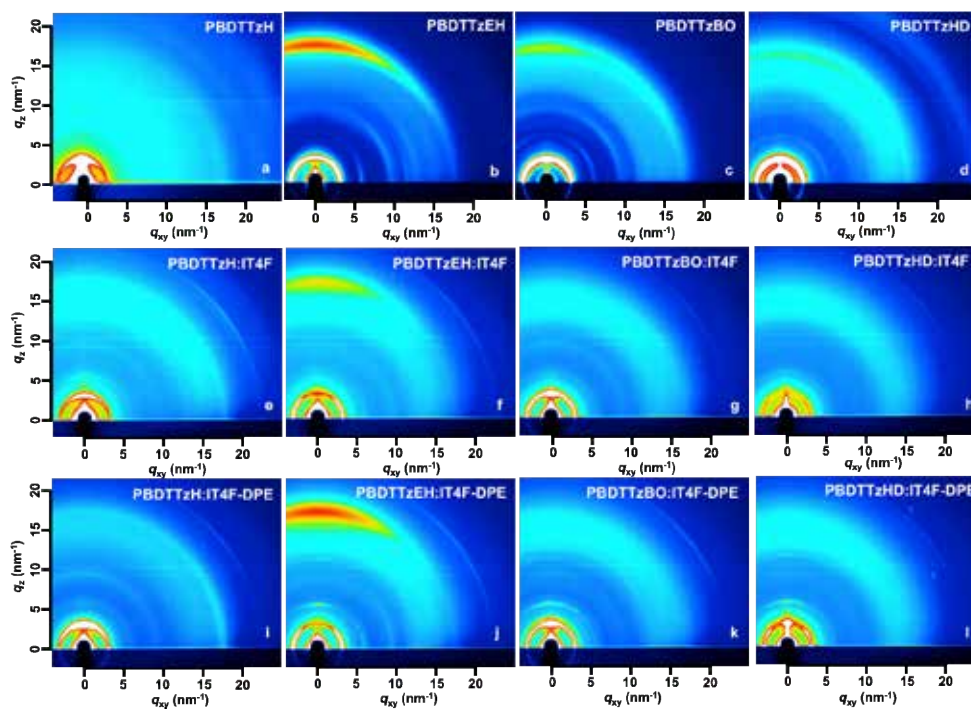


Fig. 3. 実際に合成した高分子単膜 (1 行目)、高分子:NFA 混合膜 (2 行目)、および添加剤 (DPE) を使って作成した高分子:NFA 混合膜 (3 行目) の 2D-GIXRD 図。

参考文献 :

- [1] S. Nagasawa, E. Al-Naamani, A. Saeki, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 2639.
- [2] Y. -C. Lin, et al., *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 3072.
- [3] K. Kranthiraja, A. Saeki, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2011168.
- [4] Y. Huang, et al., *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 12871.