

## 機械学習に基づく次世代光電エネルギー変換材料の探索と 合成した薄膜の構造解析

### Exploration of Next-Generation Photoelectric Conversion Materials and Analysis of Their Thin Film Structures Powered by Machine Learning and Synthetic Chemistry

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

<sup>a</sup>(国大)大阪大学 <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Osaka Univ., <sup>b</sup>JASRI

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あるいはマテリアルズ・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、独自の機械学習モデルとこれまでの合成化学・機能材料化学の知見をベースに新たな高分子を設計合成し、その薄膜構造を 2D-GIWAXS 測定にて解析した。その結果、高分子の表面自由エネルギー、特に極性成分が全高分子太陽電池の膜構造において重要な因子であることを見出した。

**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. 1a)。

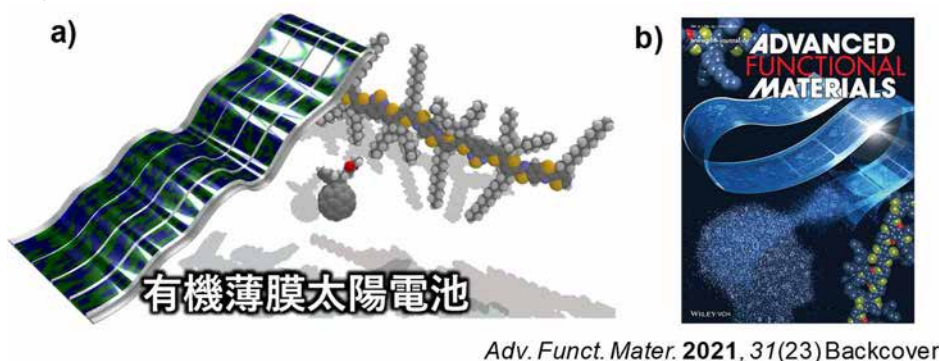


Fig. 1. 有機太陽電池の模式図

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一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]、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 (Fig. 1b) [3]。そこで今回は、機械学習モデルとこれまでの合成化学・物質機能化学の知見を基に、全高分子太陽電池の高分子開発を行った[4]。

### 実験：

高分子混合薄膜（約 50–500 nm）は、石英基板ないしガラス/ITO/ZnO 基板上に溶液をスピンド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 線をポリマー薄膜に照射し（入射角 0.12°）、散乱・回折 X 線を HUBER 社多軸回折装置の受光側に設置した PILATUS300K（カメラ長 174.4 mm）で検出した。太陽電池素子は ITO/ZnO/BHJ/MoOx/Ag の逆型構造もしくは ITO/PEDOT:PSS/BHJ/Ca/Al の順型構造を作成し、AM1.5G（100 mW/cm<sup>2</sup>）照射下での電流電圧 (JV) 特性を評価した。

### 結果および考察：

Fig. 2a に合成した 4 種類の高分子（P2T-0F, P2T-2F, P2T-2F:NDI-0F, NDI-2F）の化学構造式を示す。P2T-0F と P2T-2F はチオフェン 2 量体 (2T) を D 基、チオフェンで挟んだジオキソベンゾジチオフェンを A 基とする p 型ポリマーである。一方、NDI-0F と NDI-2F は 2T を D 基、ナフタレンジイミドを A 基とする n 型ポリマーである。ともに 2T にフッ素を導入したものを 2F と表記し、していないものを 0F と表記している。数平均分子量は 19.2–77.4 kg mol<sup>-1</sup>、分子量分散は 2.0–2.9 となり、いずれも十分な高分子量が得られた。P 型ポリマー（P2T-0F、P2T-2F）の最高占有分子軌道 (HOMO) 準位は -5.17 および -5.24 eV、最低非占有分子軌道 (LUMO) 準位は -3.37 および -3.46 eV となり、フッ素付加によって HOMO/LUMO 準位はやや深くなった。同様に n 型ポリマー（NDI-0F、NDI-2F）もフッ素付加によって HOMO/LUMO 準位が深くなり、HOMO 準位は -5.90 および -6.12 eV、LUMO 準位は -3.90 および -4.12 eV であった。それぞれ 2 種類の p 型ポリマーと n 型ポリマーを組み合わせることで合計 4 種類の BHJ 膜を作製し、OPV 素子評価を行った。

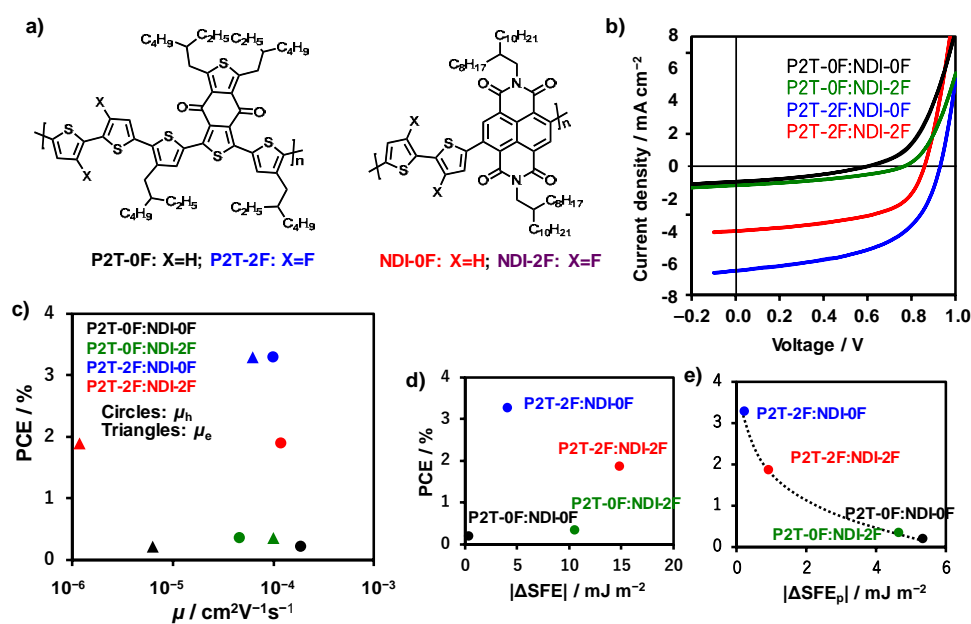


Fig. 2. a) 合成した高分子構造。b) OPV 素子の JV 曲線。c) SCLC 電荷移動度と PCE のプロット。d) |ΔSFE| と PCE のプロット。e) |ΔSFE<sub>p</sub>| と PCE のプロット。

最高の光電変換効率 (power conversion efficiency: PCE) を示した素子の JV 曲線を Fig. 2b に示す。P2T-2F:NDI-0F、P2T-2F:NDI-2F、P2T-0F:NDI-2F、P2T-0F:NDI-0F の順にそれぞれ、3.28、1.88、0.35、0.21% となった。PCE を決定する支配因子を明らかにするため、空間電荷制限電流 (space-charge-limited current: SCLC) 法に従ってホール移動度 ( $\mu_h$ ) と電子移動度 ( $\mu_e$ ) を評価した。それらを PCE に対してプロットしたものが Fig. 2c である (○は  $\mu_h$ 、△は  $\mu_e$ )。しかし、これらには特に明確な相関は観測されなかった。また、移動度の比 ( $\mu_h/\mu_e$ ) も PCE に対してプロットしたが、明確な相関は観測されなかった。移動度の比は 1 に近いほど電荷輸送のバランスが優れるため、1 付近で PCE が最大になることが予想される。最高 PCE を示した P2T-2F:NDI-0F では  $\mu_h/\mu_e = 1.6$  となり、他の混合膜 ( $\mu_h/\mu_e = 0.46\text{--}98$ ) と比べると最も 1 に近いものの、すべての素子を統一的に説明するには至らなかった。原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy: AFM) 図では、最も低い PCE を示した P2T-0F:NDI-0F では 1  $\mu\text{m}$  スケールの凝集体が観測されたものの、他の混合膜では比較的良い膜構造であったため、morphology だけでも PCE の支配因子は不明であった。

そこで単膜の接触角測定を行い、そこから表面自由エネルギー (surface free energy: SFE) を求めた。各ブレンド膜での p 型ポリマーと n 型ポリマーの SFE の差の絶対値を  $|\Delta\text{SFE}|$  とし、PCE に対してプロットしたものが Fig. 2d である。 $|\Delta\text{SFE}|$  が小さいほど相溶性が高まり、PCE が向上すると考えられるが、このプロットにおいても統一的な相関は見られなかった。しかし、SFE を極性成分 (polar component) と分散成分 (dispersion component) に分解し、これらを使って  $|\Delta\text{SFE}|$  を計算したところ、極性成分 ( $|\Delta\text{SFE}_p|$ ) が PCE と良い相関を示すことが分かった (Fig. 2e)。フッ素を導入することで極性成分が大きく変化し、それが要因となって BHJ 構造と電流値を増減させていると推測できる。

Fig. 3 には単膜 (上部) と混合膜 (下部) の 2D-GIWAX 像を示す。P2T-2F は P2R-0F より高い face-on 配向を示し、高いホール移動度が得られたことを支持している。同様に NDI-0F は NDI-2F より高い face-on 配向を示した。したがって、高分子配向の点からも、face-on 配向を示した P2T-2F と NDI-0F の混合膜が最も高い PCE を示すこと一致した。

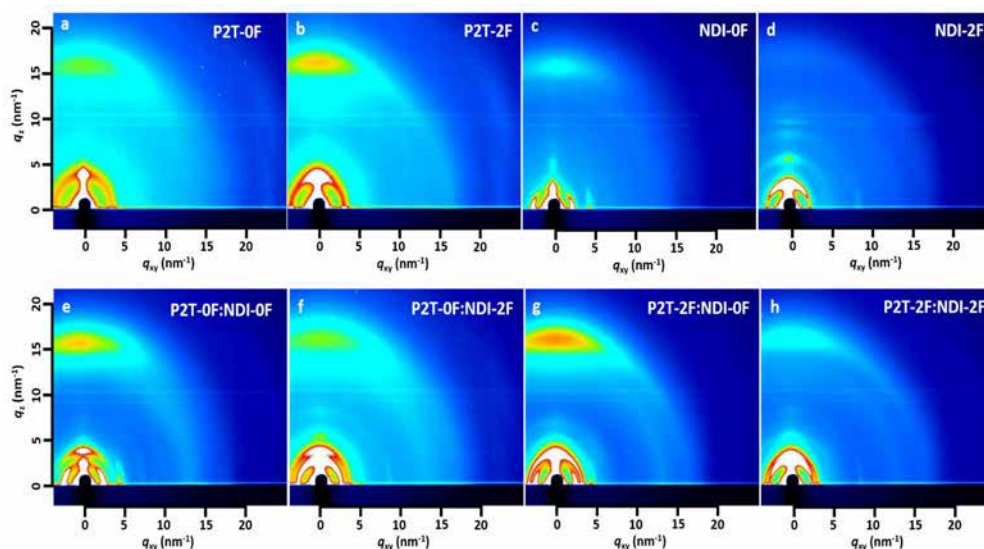


Fig. 3. 合成した高分子単膜 (上段)、高分子 : 高分子混合膜 (下段) の 2D-GIWAX 像。

#### 参考文献 :

- [1] S. Nagasawa, E. Al-Naamani, A. Saeki, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 2639.
- [2] Y. -C. Lin, Y. -J. Lu, C. -S. Tsao, A. Saeki, J. -X. Li, C. -H. Chen, H. -C. Wang, H. -C. Chen, D. Meng, K. -H. Wu, Y. Yang, K. -H. Wei, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 3072.
- [3] K. Kranthiraja, A. Saeki, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2011168.
- [4] K. Kranthiraja, A. Saeki, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, 3, 2759.