

研 究 報 告 書

「超高速スクリーニング法を駆使したエネルギー変換材料の探索」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 12 月～2019 年 3 月

研 究 者: 佐伯 昭紀

1. 研究のねらい

次世代エネルギー変換素子として期待されているバルクヘテロ(BHJ)型有機薄膜太陽電池 (organic photovoltaics: OPV) の変換効率 (power conversion efficiency: PCE) は、電子供与性基(D)と電子吸引性基(A)の連結による分子内電荷移動を利用した低バンドギャップ高分子によって大きく向上してきた。しかし、DA 型高分子は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。すなわち、新規 π 共役ユニットの開発に加え、アルキル鎖の選択、D・A ユニットの組合せなど多くの選択肢が存在し、高分子の単純なバリエーション数は研究者の数とスルーブットの積をはるかに超える状況にある。したがって、効率的な材料探索の手法が強く望まれる。本研究者はこれまでに Xe-flash lamp からの白色光パルスを光源とし、GHz マイクロ波をプローブとする時間分解マイクロ波伝導度 (time-resolved microwave conductivity: TRMC) 法を開発し、BHJ 層の電極レス直接評価手法として、迅速かつ簡便な有機太陽電池プロセス・材料スクリーニング法を確立した。さらに温度軸・周波数軸・複素伝導度軸を拡張することで、実部と虚部からなる複素伝導度の周波数変調評価法を開発し、DC～AC までの光電気物性を包括的に評価できる手法を確立した。

そこで本課題では、独自開発したマイクロ波評価法を基軸とした OPV およびペロブスカイト太陽電池 (perovskite solar cell: PSC) 材料の設計・合成・基礎物性評価とマテリアルズ・インフォマティクス (MI) の手法と融合させ、相関・法則の帰納的解明から新たな高性能材料の探索を目的とする。再結合・電荷キャリア移動度・トラップ・周波数分散・温度特性といった基礎物性を個別に評価できる独自のマイクロ波分光装置・解析法を駆使し、鍵となる物性からデバイス性能 (PCE 等) を包括的に記述する。さらに、この超高速スクリーニング法の特徴を活かし、次世代エレクトロニクス材料の探索と実デバイス化に向けたプロセス開発を行い、次世代エネルギー変換材料のブレークスルーとなる種を探索する。

2. 研究成果

(1) 概要

MI と実験的超高速スクリーニング法 (TRMC 法) を融合した研究手法を確立し、OPV や PSC といった次世代エネルギー変換材料および機能材料の開発を行った。研究項目として、「機械学習と実験スクリーニングによる高分子太陽電池の開発」、「統計的解析手法を用いたペロブスカイト太陽電池のホール輸送層の研究」、「超高速実験スクリーニングによる非鉛半導体の探索」「セレンディップな着想に基づく機能材料の開発」の 4 つを掲げ、評価・合成・機械学習 (データ科学) を組み合わせた研究を遂行した。

機械学習には可能な限り多くの正確なデータが必要であるが、OPV に特化したデータベ

スは存在しないため、既報の学術論文データを収集し、それを基に新規高分子の変換効率を予測するモジュールを構築した。高分子物性に加えて分子構造を説明変数としたランダムフォレスト分類器を作製したところ、高分子骨格に加え、従来の計算科学では不可能であった、溶解性を付与するアルキル鎖の選別も可能になった。さらに新規分子構造を分類器によって選別し、それらの素子性能の予測と実際の合成・評価法を確立した。次に、PSC に必要なホール輸送層の評価法の確立を試みた。TRMC 信号の減少量を解析することで正孔移動収率の時間変化を定量し、得られた実験変数に対してデータ科学的統計解析手法を適用した。その結果、(初期移動収率 × 移動速度定数) が素子性能に最も相関することを見出した。この指標を用いることで、今後の正孔輸送材開発と評価が格段に容易になり、高効率化に向けた研究を加速できるようになった。また、TRMC 法を用いて 200 種類以上の非鉛半導体をスクリーニングしたところ、硫化ビスマス(Bi_2S_3) 粉末が高い性能を示すことを見出した。続いて、TRMC 評価を基に前駆体や溶媒・プロセスを検討し、光電気特性と膜平坦性を兼ね備えた高品質 Bi_2S_3 薄膜を形成することに成功した。その結果、従来のプロセスで作製した Bi_2S_3 薄膜に比べて、素子の光応答性能を 1~2 桁向上させることができた。また、PSC 材料開発において、前駆体溶液に極性分子を添加することで下部臨界溶解温度が発現し、さらに紫外線照射下において、低温で青色、高温で緑色の発光スイッチングが起こる特異な現象を見出した。この現象の発現メカニズムを解明し、基礎科学的に興味深い結果とともにユニークな温度応答機能材料を実現した。

(2) 詳細

研究テーマ A「機械学習と実験スクリーニングによる高分子太陽電池の開発」(成果リスト 3)

本研究者はこれまで、TRMC 法を用いたスクリーニング法を駆使し、新規 OPV 高分子の開発を行ってきたが、通常の方法合成・素子評価と比べると格段に効率的ではあるものの、実際の材料がなければ評価できないため、適用範囲は限られていた。そこで、研究者の勘・経験に依存せず、高分子太陽電池材料の選別に特化した MI の手法を開発するため、これまでに学術論文で報告されている高分子フラーレン混合膜太陽電池の化学構造とその素子性能に関わる物性値を集め、それらを基に新規高分子の変換効率を予測する機械学習の開発を試みた。

手動で収集したこれらのデータセット(~1200 個)を基に、人工ニューラルネットワーク(artificial neural network: ANN)とランダムフォレスト(random forest:

RF)を用いたモジュールを構築した。高分子のバンドギャップ(E_g)、分子量(M_w)、最高占有分子軌道準位(HOMO)に加え、分子構造の指紋キー(Fingerprint)を説明変数とし、PCE を目的変数として実験で得られた PCE との相関を検討した。その結果、AN より RF の方が高い相関係数が得られ、さらに従来の計算科学では不可能であった、溶解性を付与するアルキル鎖の

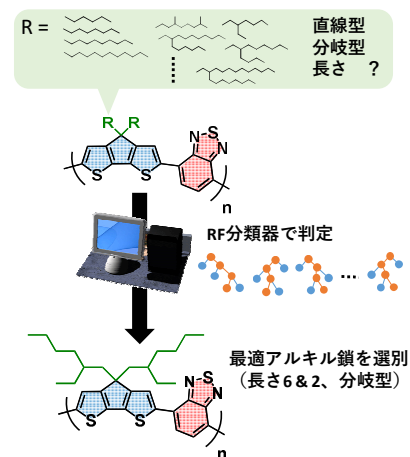


図 1. RF 分類器による OPV 高分子アルキル鎖選別のスキーム。

選別も可能になった点は大きな進展である(図1)。さらに RF 分類器を用いて分子構造を選別し、それらの素子性能の予測と実際の合成・評価法を示し、新規骨格とそれに最適なアルキル鎖を決定することができた。MI による OPV 高分子のスクリーニングと合成への応用は初めての試みであり、機械学習としては比較的少ない数のデータでも一定の正答率が得られたことは、今後の実験データに基づく MI を開発する上で意義ある成果である。

研究テーマ B「統計的解析手法を用いたペロブスカイト太陽電池のホール輸送層の研究」(成果リスト 1,4)

高効率を示す PSC が近年、注目を集めており、高いキャリア移動度、電荷再結合の抑制、室温エネルギー以下の低い励起子束縛エネルギーなどが明らかになってきた。しかし、素子性能にはペロブスカイト活性層だけでなく、高効率なホール輸送層 (hole transport layer: HTL) や電子輸送層 (electron transport layer: ETL) の開発も必要不可欠である。そこで、8 種類の高分子膜をペロブスカイト層に塗布し、TRMC 法を用いて電荷の時間挙動を評価したところ、HTL を塗布した 2 層膜ではマイクロ波信号は大きく減少し、減衰速度も速くなることが観測された(図 2a)。このマイクロ波信号の減少量を解析することで、正孔移動収率の時間変化を定量することができ、1 つの正孔輸送層につき 4 つの実験変数を抽出した。しかし、これらの HTL に対して、実験変数と素子性能の相関を検討したが、明確な相関関係は不明であった。そこで、実験変数を個々に扱うだけでなく、複数の和や積の組合せを準備し、データ科学的統計解析手法 (LASSO) を用いて解析を行った。その結果、(初期移動収率 \times 移動速度定数) が太陽電池素子の短絡電流密度と PCE に最も相関することを見出した(図 2b)。さらに、高分子の HOMO や分子構造と併せて検討した結果、正孔移動収率を高めるには、HOMO がペロブスカイトの価電子帯準位よりも 0.14 eV 以上浅いことと、高分子骨格中の窒素や硫黄の空間配置が高効率材料に重要であることが示された。今回明らかになった指標を用いることで、今後の新規な正孔輸送材開発と評価が格段に容易になり、高効率化に向けた研究を加速できる。

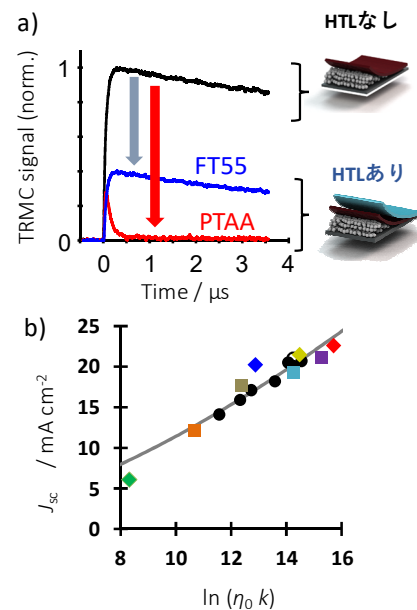


図 2. (a) 鉛ペロブスカイトへ HTL を塗布した 2 層膜の TRMC 信号。FT55、PTAA は高分子 HTL の名称。(b) 初期移動収率 (η_0) と速度定数 (k) の積の対数と素子の短絡電流密度 (J_{sc}) の相関。

研究テーマ C「超高速実験スクリーニングによる非鉛半導体の探索」(成果リスト 5)

鉛 PSC は最高で 23% の高い PCE を示すものの、鉛の使用と長期安定性は実用上、大きな課題である。数千万種類以上もある有機・無機およびハイブリッド材料の中には、優れた半導体が埋もれていると考えられるが、素子材料の性能を評価するには均一で平坦な薄膜を作製する必要があり、しかも最適な成膜方法は材料ごとに異なるため、一つ一つの成膜方法を開発して多くの材料を検討するには、膨大な時間と労力を要する。そこで本研究では、粉末で

も簡便に光電気特性を評価できる TRMC 法を用いて 200 種類以上の材料を評価したところ、硫化ビスマス (Bi_2S_3) 粉末が高い性能を示すことを見出した。しかし、従来の溶液成膜プロセスでは結晶性と膜平坦性の両者を満たすことができず、素子への応用が困難であった。そこで TRMC 評価を基に複数の前駆体と溶媒・プロセスを検討し、光電気特性と膜平坦性を兼ね備えた高品質 Bi_2S_3 薄膜を形成することに成功した(図 3a)。この新規プロセス(chemically-assisted spin-coat and crystallization: CASC)法を用いることで、従来のプロセスで作製した Bi_2S_3 薄膜に比べて、素子の光応答性能を 6 倍~100 倍以上向上させることができ、さらに大気下での高い長期安定性も実証した(図 3b)。

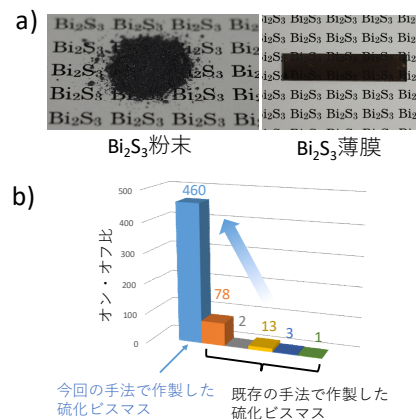


図 3. (a) Bi_2S_3 粉末と CASC 法で作製した薄膜写真。(b) 光検出器の On/Off 比。

研究テーマ D「セレンディップな着想に基づく機能材料の開発」(成果リスト 2)

有機無機ペロブスカイトは太陽電池だけでなく、発光ダイオード、レーザー、熱電変換などの機能を有している。一方で、水などの極性分子と容易に錯体を形成するため、環境安定性が欠点として挙げられる。しかし、本課題ではこの欠点を逆手に取り、有機・無機ハイブリッド材料の溶液中に、オレイン酸とメチルアミンを適量加えることで、30℃から 80℃までの温度領域で下部臨界溶解温度現象が発現し、さらに紫外線照射下において、低温で青色、高温で緑色の発光スイッチングが起こることを見出した(図 4)。本現象は太陽電池薄膜のプロセス検討過程で見出した特異な現象であり、その発現メカニズムを解明するため、光学特性や構造評価を行った。その結果、低温の溶液状態では 1 次元ワイヤーが青色発光を示し、温度上昇に伴って中間体が生成し、高温では 3 次元ペロブスカイト・ナノ粒子が形成していることが判明した。昇温速度を上げると、ナノ粒子の発光量子収率を 85%まで向上でき、さらにハロゲンアニオンを臭素・塩素・ヨウ素に置き代えることで、青色から赤色発光までを自在に制御した温度応答溶液を創り出すことに成功した。本研究で明らかになった分子・イオン複合体形成や高温での粒子形成過程は、新たな成膜プロセスへの適用が可能で、この基礎研究から応用研究への展開が期待できる。



図 4. 温度応答機能を示す有機無機ハイブリッド溶液(紫外線照射下、左より低温、高温、降温時)。

3. 今後の展開

機械学習による高分子フラーレン太陽電池の高分子材料の探索では、優れた骨格と最適なアルキル鎖の抽出が可能になったが、新規高性能材料の実現までは至っていない。問題の一つは、スクリーニングの対象分子が合成可能性と現実的分子設計には基づかないバーチャルな構造である点である。そこで、近年、高効率材料が報告されるようになった非フラーレンアクセプター(non-fullerene acceptor: NFA)を用いた高分子データを収集し、実在の高分子の構

成ユニットを用いた材料スクリーニングを検討していく予定である。この中から高効率な新規高分子を抽出し、MI が真に材料開発に有用であることを実証していく。また、非鉛半導体のスクリーニングで見出した Bi_2S_3 とその新規溶液プロセス法(CASC 法)を用いて、光検出器や太陽電池などのエネルギー変換素子への展開を行っていく。さらに、一連の太陽電池の研究からスピナウトした研究(異常誘電応答の発見やカスケード・アップコンバージョン)を発展させ、光電変換機能だけに捉われない研究領域を開拓していく。

4. 自己評価

本研究申請時に掲げた、超高速スクリーニング法(TRMC 法)を軸とする「機械学習を用いた高分子フラーレン太陽電池の開発」「ペロブスカイト太陽電池および電荷輸送層の探索」「データ科学的手法による分子設計指針の確立」および「各種エネルギー変換材料の探索」について、どの項目においても期間内に優れた成果があがったと考えている。さきがけ参画時、本研究者は人工知能・機械学習の知識はほぼなかったが、領域会議等で総括・アドバイザー・研究者との交流や研究発表を通じて学び、自身の研究に取り入れ発展できた点は、大きな収穫であり、成果につながった。また、初年度および2年目に、必要不可欠な測定装置を集中的に導入できたことで、2~4年目において研究をスムーズに展開でき、短期間の内に結果が得られた。本研究を通じて、高効率高分子太陽電池や非鉛ペロブスカイト太陽電池の実現に向け、新たな切り口と手法を世界に先駆けて提示できたと考えている。また、実験科学者がMIをどのように有効利用できるのかを実証できた点は大きな前進であり、太陽電池以外の材料開発、特に機能性有機材料の分野に波及できると考える。一方で、MIの得意・不得意分野も明確になってきた。不得意分野一つはセレンディップな発見と特異点の発見であろう。そのため、後半の研究ではTRMC法による実験的なスクリーニングを軸に、新規材料とプロセス開発を行った。さらに、太陽電池開発の本筋とは異なる観点から先駆的な機能開拓も行った。今後は、機械学習を単なる内挿・外挿手段や膨大な情報処理ツールとしてだけでなく、新規材料や機能を開発する上での多視点ツールとしても利用し、実験科学と人間の思考を組み合わせた包括的な研究遂行を目指す。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. N. Ishida, A. Wakamiya, **A. Saeki***, “Quantifying Hole Transfer Yield from Perovskite to Polymer Layer: Statistical Correlation of Solar Cell Outputs with Kinetic and Energetic Properties” *ACS Photonics* **2016**, 3, 1678–1688.
2. R. Nishikubo, N. Tohnai, I. Hisaki, **A. Saeki***, “Thermoresponsive Emission Switching via Lower Critical Solution Temperature Behavior of Organic-Inorganic Perovskite Nanoparticles” *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1700047/1–8.
3. S. Nagasawa, E. Al-Naamani, **A. Saeki***, “Computer-Aided Screening of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell: Classification by Random Forest” *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 2639–2646.

4. K. Yamada, R. Nishikubo, H. Oga, Y. Ogomi, S. Hayase, S. Kanno, Y. Imamura, M. Hada, **A. Saeki***, “Anomalous Dielectric Behavior of a Pb/Sn Perovskite: Effect of Trapped Charges on Complex Photoconductivity” *ACS Photonics* **2018**, 5, 3189–3197.
5. R. Nishikubo, **A. Saeki***, “Solution-Processed Bi₂S₃ Photoresistor Film To Mitigate a Trade-off between Morphology and Electronic Properties” *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 5392–5399.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(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)

- ・プレスリリース「次世代太陽電池の材料探索時間を10分の1以下に短縮！～データ科学と高速評価法を使って、次世代太陽電池の実用化を加速～」2016年8月4日(JST/阪大)
- ・プレスリリース「オーロラのようなゆらめきをする温度応答溶液を実現—イオンと分子が高温で析出する新たな特異現象を発見—」2017年4月18日(阪大/JST)
- ・プレスリリース「高分子太陽電池、人工知能で性能予測～1,200個の実験データから有効性を実証～」2018年5月30日(JST/阪大)
- ・プレスリリース「2段階の熱処理で高品質のビスマス系薄膜～光応答性能を向上、次世代太陽電池開発に期待～」2018年9月6日(JST/阪大)
- ・佐伯昭紀 “有機半導体” マテリアルズ・インフォマティクス, 情報機構 (2018) 145-153, ISBN 978-4-86502-147-9 (Total 237 pages)