

# 機械学習を用いた $\text{BiVO}_4$ 光電極の 光電流密度に寄与する重要因子の特定

## Identification of Important Factors Contributing to Photocurrent Density of $\text{BiVO}_4$ Photoanode Using Machine Learning

応用化学専攻 小林 和祈  
Applied chemistry KAZUKI Kobayashi

### 1. 緒言

近年、機械学習や深層学習は化学を含むあらゆる研究において有用なツールとなっている<sup>[1][2]</sup>。大量のデータがある場合、学習された関数は短時間で様々な物性を提供することができるが、ラボスケールでは実験データを大量に得ることは難しい。一方でそのために、ハイスループット実験が利用されている例もある<sup>[3]</sup>。このように、デバイス開発において、特に研究レベルで機械学習を適用するには、データが限られているという難点がある。材料/デバイス開発では、試料の作製に時間がかかり、試料数もラボスケールでは数十個程度が一般的であり、機械学習の適用が困難である。さらに、デバイスの性能は化学組成だけでなく、試料の厚み、粗さ、品質などの構造的、物理的パラメータで決まり、これらは実験操作パラメータ (温度、濃度、フラックスなど) によって変化する。これらの理由から、材料/デバイス開発において機械学習の適用例は未だに限られている。そこで、我々は、試料そのものの分析化学データを材料特性として利用し、機械学習と組み合わせることで性能を予測する方法を確立してきた。本研究では、この方法で光アノードとして注目されているバナジウム酸ビスマス ( $\text{BiVO}_4$ ) 光電極の光電流密度に寄与している重要な因子を特定することを試みた。

### 2. 実験

#### 2-1. $\text{BiVO}_4$ 薄膜の作製

$\text{BiVO}_4$  光電極は MOD 法により作製した<sup>[4]</sup>。硝酸ビスマス五水和物 (0.2 mol/L) を酢酸 (1.5 mL) に溶解し、バナジリアセチルアセトナート (0.03 mol/L) をアセチルアセトン (10 mL) に溶解させ、30 分間攪拌した。この 2 つの溶液を Bi と V が 1:1 の化学量論比になるように混合することで、 $\text{BiVO}_4$  前駆体溶液を得た。この前駆体溶液を FTO 基盤上に 1000 rpm で 20 秒間スピコートし、450 °C で 30 分間焼結することで  $\text{BiVO}_4$  の薄膜を作製した。この工程を 15 回繰り返した後、10 時間の焼結を行った。

#### 2-2. 特徴量の抽出

作製した試料の評価のため、リン酸緩衝液中 (pH 7.2)、Ag/AgCl 参照極と Pt 対極を用いた太陽光照射下で、PEC 測定を行った。その後、試料の材料特性の評価指数として、X 線回折分析 (XRD)、紫外可視吸収測定 (UV/vis)、ラマン分光測定、電気化学インピーダンス測定 (PEIS) を行った。

分析データから検出可能なピークをすべて選択し、その強度、位置、幅 (場合によっては傾きも含む) をそのデータの特徴量として偏りなく、事前情報なしで抽出した。分析データを記述子 (X) とし、PEC の予測では、特定の電圧における光電流値を目標値 (Y) とし、様々な機械学習モデルを用いて、記述子 X により Y を予測した。記述子の数は、影響のない記述子を計算から排除することで徐々に減らし、最終的に最も支配的な記述子を選択した。本実験では、cosine-similarity map<sup>[5]</sup>、主成分回帰 (PCR)、部分最小二乗回帰 (PLSR)、最小絶対縮小選択演算子 (LASSO)、部分最小二乗 (PLS)、ステップワイズ回帰、決定木回帰 (DT)、アンサンブル回帰、ガウス過程回帰 (GPR)、サポートベクター回帰 (SVR) を使用した。フィッティングの際、オーバーフィッティングを避けるために、5 分割交差検証 (5-fold cross validation) を行った。

### 3. 結果および考察

データの事前処理後、ピークの強度、位置、幅を主な特徴量として選択し、XRD、UV/Vis、Raman、PEIS からそれぞれ 26、16、17、4 個の特徴量を抽出した。抽出された全ての特徴量が等しく光電流値に影響を与えるわけでは

なく、選ばれた特徴量からより支配的なものを探索する必要がある。そのために様々な機械学習の関数を検討し、記述子の組み合わせを変えて回帰モデルを構築した。記述子の組み合わせを変えたときの目標値と予測値の光電流値の誤差の二乗和 ( $R^2$ ) をもとに最適な組み合わせを探索した。選択された記述子について、光電流値との相関係数を表 1 に示す。

重要な記述子を選択した後、5-fold cross validation により GPR 関数を用いてモデルを構築した。その結果を図 1 に示す。

トレーニングデータとテストデータの平均の  $R^2$  値はそれぞれ 0.80 と 0.72 であり、選択した記述子は予測に有効であることが分かった。使用した試料の PEC の標準偏差 (分布幅) は  $0.096 \text{ mA/cm}^2$  のところ、予測関数の平均絶対誤差 (MAE) はそれぞれトレーニングデータとテストデータでそれぞれ  $0.035$  と  $0.032 \text{ mA/cm}^2$  であった。モデル関数は有意に PEC を予測できており、構築されたモデルが、少ないサンプル数であっても、分析データから抽出された特徴量のみで十分な精度が得られていることが分かる。

表 1 光電流値に対して重要な記述子

Descriptor
XRD 9th peak intensity
UV 1st slope location
UV average intensity (380 nm to 390 nm)
EIS C2

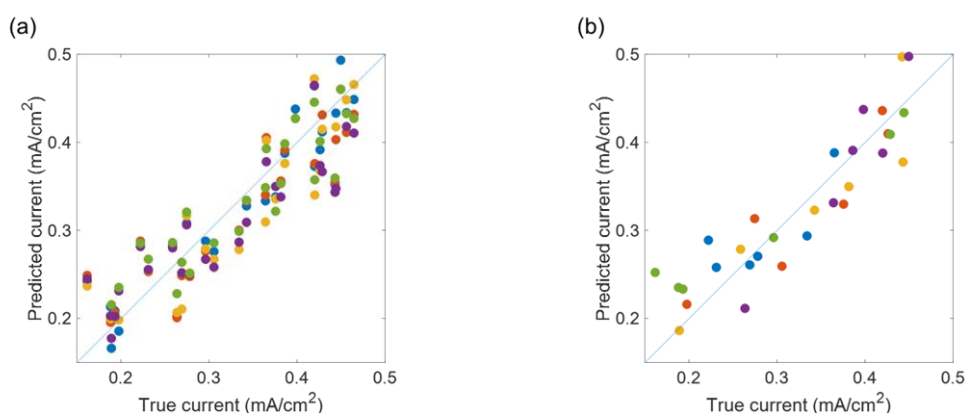


図 1 BiVO<sub>4</sub> 光電極の実際の電流と予測電流の関係

(a) トレーニングデータ、(b) テストデータ

選択された記述子は、XRD と 2 つの UV/Vis、そして PEIS の特徴量である。XRD のピークは (211) 面に対応する。BiVO<sub>4</sub> は (010) 面と (110) 面で還元反応と酸化反応の活性が異なるが、選択した表面と光電流の相関は報告されておらず、酸化・還元反応の活性と二次的な相関がある可能性がある。UV/Vis では傾きの位置と平均強度が選択された。相関係数から、380 nm ~ 390 nm では吸収が大きくなるはずである。これは、バンドギャップの吸収波長ではなく、より深いバンド間遷移に対応しており、光電流の関係性が明らかにされた例はない。C2 は溶液と BiVO<sub>4</sub> 電極間の静電容量を表し、トラップ準位の数に比例するものと思われる。C2 が小さいほど、光電流値は大きくなることから、この界面トラップ準位が少ないほど良いことを示唆している。

## 4. 結言

機械学習を用いて様々な分析データから BiVO<sub>4</sub> 光電極の光電流密度を予測することに成功した。記述子の組み合わせを変えて様々な機械学習のモデルを計算することで、解析データから支配的な記述子を選択した。その結果、選択した 4 つの記述子によって、決定係数  $\sim 0.8$  で光電流密度を予測することができた。このように機械学習を用いることで、BiVO<sub>4</sub> 光電極の光電流密度に寄与している重要な因子を特定することができた。

## 参考文献

- [1] A. C. Mater et al., J. Chem. Inf. Model., 2019, 59, 2545–2559.
- [2] D. Fooshee et al., Mol. Syst. Des. Eng., 2018, 3, 442–452.
- [3] S. Steiner et al., Science, DOI:10.1126/science.aav2211.
- [4] K. Sayama et al., J. Phys. Chem. B, 2006, 110, 11352–11360.
- [5] Y. Nagai and K. Katayama, Analyst, 2021, 146, 5045–5054.