

令和 5 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15087

研究課題名(和文) 機械学習に基づくアルカリ水電解用酸化触媒の設計と高耐久水電解セルシステムの構築

研究課題名(英文) Design principle of metal oxides as electrocatalysts for alkaline water splitting based on machine learning and construction of durable water electrolyzer cell systems

研究代表者

菅原 勇貴 (Sugawara, Yuuki)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：10814791

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：機械学習による検討により、高活性な水電解用単金属酸化触媒 $A_xB_yO_z$ (A: 典型金属, B: 遷移金属)の設計指針を確立した。当設計指針を用いることで、水電解アノードの酸素発生反応に対する触媒活性が既報の遷移金属二元酸化物の中で最高値である、レイヤー構造のコバルト-マンガン酸化物/グラフェンハイブリッド触媒の開発に成功した。さらに、マンガンから成るナノスピネル $AMn_2O_4$ (A: 安価な典型金属または遷移金属)に着目し開発を進めた結果、活性の優れた $NiMn_2O_4$ ナノスピネルを報告した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、水電解用高性能電極触媒の開発および水電解による水素製造技術の高効率化に対して、結晶構造の観点から設計指針を提供することで当分野を大きく飛躍させると期待される。水電解反応に対する触媒作用と結晶構造の間に眠る法則を明らかにするという学術的な有用性に加えて、再生可能エネルギーと水からの水素製造のための水電解用触媒の開発は脱炭素ソリューションとしてのエネルギー変換技術の普及拡大に大きく貢献できる。

研究成果の概要(英文)：A design guideline for highly active multimetal oxide catalysts  $A_xB_yO_z$  (A: typical metal, B: transition metal) for water electrolysis has been established through a machine learning analysis. Using this design guideline, we succeeded in developing a layered cobalt-manganese oxide/graphene hybrid catalyst with the highest catalytic activity for anodic oxygen evolution reaction in the water electrolysis among the previously reported transition metal-based binary oxides. Furthermore, we focused on the development of nanospinel  $AMn_2O_4$  (A: inexpensive typical metal or transition metal) composed of manganese and reported highly active  $NiMn_2O_4$  nanospinel.

研究分野：エネルギー材料、電気化学触媒、化学工学

キーワード：アルカリ水電解 電気化学触媒 機械学習 酸素発生反応 金属酸化物 構造因子 密度汎関数理論 設計指針

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

環境問題・エネルギー問題の解決のため、今後は風力・太陽光などの再生可能エネルギーをより有効利用するべきであるが、これらの再生可能エネルギーは安定供給に問題がある。そのため、風力・太陽光発電の余剰電力から水素を製造し貯蔵・運搬することが提案されている。水素は重量エネルギー密度が高いクリーンなエネルギーキャリアとして魅力的である。水電解技術は、余剰電力を使い地球に無尽蔵に存在する水から水素を製造可能で、また CO<sub>2</sub> を排出しない手法であることから近年注目を集めている。したがって、水電解用の高活性な電気化学触媒の開発が求められている。

これまでに水電解用電極触媒として高い活性が報告されている白金、ルテニウム、イリジウムは、高価でかつ安定性が低いことが課題であり、安価で高活性と高耐久性を合わせ持つ触媒が必要である。アルカリ水電解は、酸環境では溶解する鉄などの卑金属の使用が可能であり、脱レア金属による抜本的な低コスト化が期待される。アルカリ水電解用の卑金属電極触媒として、複合酸化物であるペロブスカイトとスピネルが近年注目を集めている。しかしペロブスカイトとスピネル以外の酸化物材料については、その触媒活性の検討がほとんどなされておらず、また現状では高活性触媒開発のための元素組成の設計指針が確立されていない。

## 2. 研究の目的

本課題では、アルカリ水電解用の高活性な電極触媒の効率的な設計のため、データ科学に基づいた機械学習を活用する。機械学習により水電解における電極反応に対して高い活性を示す卑金属触媒の元素組成の予測を行い、予測性能を評価し最適な機械学習モデルを決定する。そして予測に基づき触媒として有望な材料の候補を選定し、候補とされた材料を実際に合成し触媒活性を測定することで本アプローチの有効性を証明する。

## 3. 研究の方法

本研究課題では、以下の(1),(2)により、機械学習を活用した水電解用電極触媒の開発を実施した。

### (1) 機械学習による高活性触媒材料の設計指針の確立

まず電極反応活性の指標である構造パラメータを機械学習にて予測した。触媒材料としては貴金属を含まない金属酸化物を検討した。文献やデータベースより材料に関する上記パラメータを収集し、それらの材料データを用いて線形回帰・非線形回帰を含む数種類の機械学習アルゴリズムにより学習を行った。以上の検討により、高性能水電解用電極触媒の設計論を提案した。

### (2) 水電解用触媒の候補材料の合成と活性評価

続いて上記の機械学習で得られた設計論に基づき、高活性触媒として有望な材料の候補を推定する。上記でスクリーニングした候補材料をゾルゲル法、固相合成法、水熱法などにより実際に合成し、XRD、ICP、SEM、BETなどで構造・元素組成などを評価する。合成した材料の水電解の電極反応活性をポテンショスタットと回転ディスク電極により評価し、機械学習を活用した本提案の有用性を実証する。

## 4. 研究成果

### (1) 機械学習による高活性触媒材料の設計指針の確立

まず機械学習を用いて水電解アノードの酸素発生反応(OER)用の金属複合酸化物触媒を解析した。既報の論文 47 報から 154 種類の金属複合酸化物型 OER 触媒(A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, A:アルカリ土類金属または希土類, B: 遷移金属)の OER 過電圧の測定結果を手作業で抽出し、また各材料の結晶構造情報をも無機結晶構造データベースから取得した。そして結晶構造のパラメータ 30 種類を説明変数としてデータセットに加え、OER 過電圧を目的変数として様々な回帰モデルで解析した。本課題で実施した機械学習による解析の流れを Figure 1 に示す。

解析の結果、線形回帰と比べ非線形回帰によるモデルがより高い予測精度を発揮することが示された。さらに、最も予測精度の高かった extra trees regression での分析に関して、各説明変数の OER 活性に対する重要度を Shapley additive explanations (SHAP) 値により定量的に算出した。上述の機械学習で出力された SHAP 値のランキングを、高いものから 6 個まで Figure 2 に示す。A サイト金属が 1 種類の材料と 2 種類の材料も加えた分析の両方で、A サイト金属の構造に関するパラメータが上位に来ていることがわかり、以上の結果から、OER 活性への A サイト金属近傍の構造の重要性が示唆された<sup>1)</sup>。

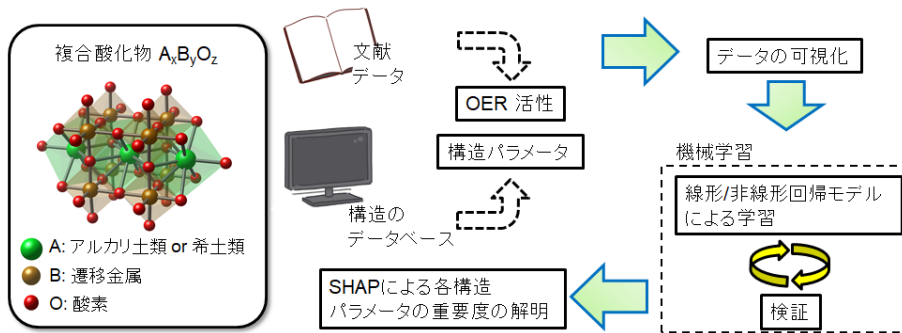


Figure 1 機械学習による OER 活性と構造パラメータの関係性の解析。

次に、安価な卑金属である鉄に絞り、鉄系複合酸化物の OER 活性を決定する結晶構造の因子の解明を行った。機械学習による回帰分析の結果、構造パラメータのうち Fe-O 結合長が OER 活性に対する最重要因子であることを見出し、Fe-O 結合長が短いほど OER 活性が向上するという、OER 活性に関する未知の法則を発見した。またこの法則は触媒材料の元素組成と鉄の価数に無関係であることを明らかにした。さらに、当法則は、Figure 3 のように Perovskite, Spinel, Brownmillerite, Stuffed Tridymite, M-type Hexaferrite, Ruddlesden-Popper 型を含む多様な構造カテゴリーの鉄系複合酸化物に適用可能であることも示した<sup>2)</sup>。以上のように、Fe-O 結合長というバルクの結晶構造のパラメータによって触媒粒子表面で進行する反応の活性を記述可能であることを明らかにし、鉄系複合酸化物の水電解電極反応の触媒作用に関する新規な法則を提案した。

当初本研究課題は Figure 4 に示すように、材料の元素組成の観点から高性能アルカリ水電解用触媒の開発を目指していた。機械学習により元素固有のパラメータを記述子として使い、優れた触媒活性を示す材料の元素組成の設計指針を確立する計画としていた。しかし本研究課題の遂行により、水電解反応の触媒活性における結晶構造の効果という、従来考えられてきた定説とは全く異なることを新たに見出した。一方で、元素組成の影響は構造に反映されるため構造のパラメータのみで活性に対する元素の影響も俯瞰できることを明らかにした。

さらに、触媒活性の法則を解明する対象として、金属酸化物から別の化合物群の調査へと拡大することにし、Metal-Organic Framework (MOF) を選択した。MOF は金属中心と有機リガンドから成り、有機リガンドの違いにより多様な構造を取ることが特徴である。今回は鉄とカルボン酸リガンドからなる MOF を合成・評価し、OER 触媒作用の支配因子を解明した。11 種類の構造

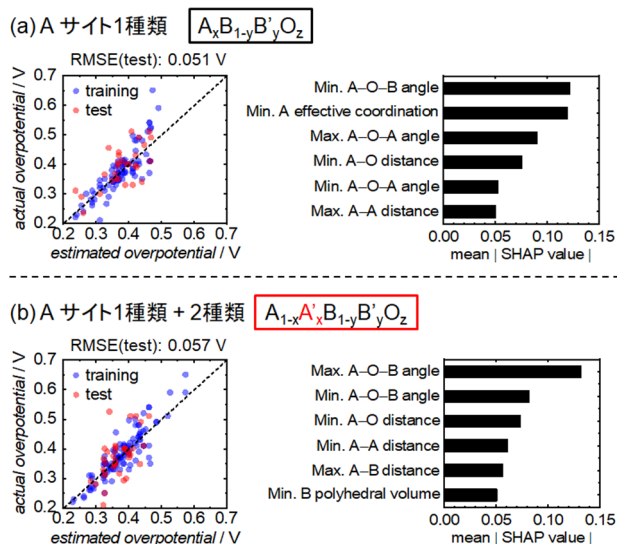


Figure 2 extra trees regression による機械学習で出力された SHAP 値の上位 6 個のパラメータ (a) A サイト金属 1 種類, (b) A サイト金属 1 種類 + 2 種類。

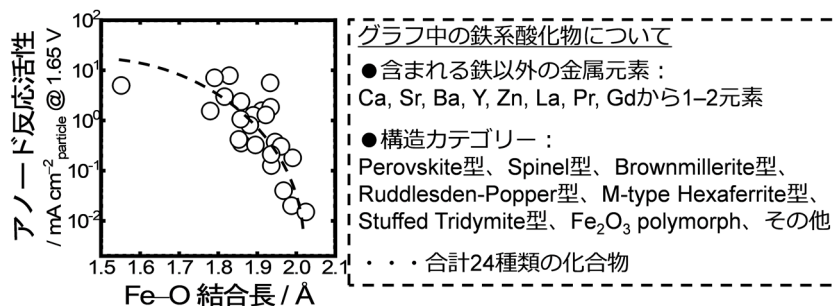


Figure 3 鉄系複合酸化物の OER 活性に対する構造効果

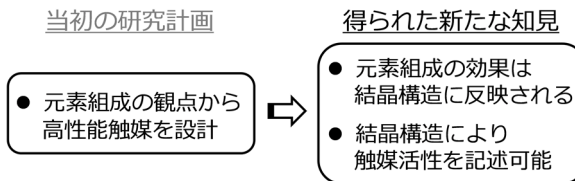


Figure 4 本研究課題で得られた新たな知見。

の異なる鉄系 MOF を合成し、構造の特徴と OER 活性の相関を分析した結果、 $\text{FeO}_x$  多面体の体積および Fe-O 結合長と活性に相関が見られ、金属酸化物と同様の傾向を示した。一方、有機リガンド分子の長さ(最も離れている炭素数)および分子量との相関も見られた。さらに機械学習により、MOF の OER 活性を表現する数式の導出も試み、構造のパラメータから成る簡便な式で活性を記述することができた。

## (2) 水電解用触媒の候補材料の合成と活性評価

続いて(1)で見出した結晶構造の観点からの高性能触媒の設計指針を用いて、水電解アノードの OER 用触媒の結晶構造の制御による高活性化を目指した。大きな金属-金属配位数から高い OER 活性が期待されるレイヤー型コバルト-マンガン複合酸化物(CMO)<sup>3)</sup>を高い比表面積を有する導電性担体であるグラフェンの表面から直接成長させることで微粒子化と分散化をさせ、新規な触媒(CMO/G)の開発を試みた。

CMO/G を合成し、アルカリ中での OER 活性を評価したところ、Figure 5 に示すように CMO とグラフェンを単に物理混合した場合と比較して質量あたりの活性が 66 倍に増加した。当質量活性は、既報の 3d 金属二元系酸化物触媒の中で最高の活性である。さらに窒素および水蒸気吸着測定の結果より、グラフェン表面が合成反応中に著しく親水化したことも活性の改善要因の一つであると推察された。以上のように、新規なワンポット合成による CMO の微粒子化、高分散化、表面の親水化で世界トップの触媒活性を発揮させることに成功した。

さらに、新規な材料群である粒子径 5–10 nm の極小ナノスピネル  $\text{AMn}_2\text{O}_4$  (A: 安価な典型金属または遷移金属)に着目し、前述で得られた知見により A の元素の違いによる OER 活性への効果を分析した。ナノスピネルは非常に大きな比表面積を有しており触媒として有望であるが、これまでに材料の元素組成と OER 活性の系統的な調査はなされていなかった。八面体サイトに Mn を持ち、四面体サイトの元素が異なるナノスピネルを合成しアルカリ中での OER 活性を評価したところ、Figure 6 のように、A が  $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Li} > \text{Cu} > \text{Mg}$  の順で活性が高いことが観察された。DFT 計算により、最高活性の  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  表面での反応が他の材料と比べエネルギー的に有利であることが示され、実験結果と一致した。さらにオペランド XAFS 測定で OER 中に  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  の構造が変化し、触媒表面に  $\text{NiOOH}$  が生じ反応の活性種となることが示唆された。以上のようにナノスピネルの OER における新規なメカニズムを発見した。

以上の本研究課題の遂行により、水電解用高性能電極触媒の開発および水素製造技術の高効率化に対して、結晶構造の観点から設計指針を提供した。また、当設計指針を活用し、高活性な有望触媒の設計開発に成功した。水電解反応に対する触媒作用と結晶構造の間に眠る法則を明らかにするという学術的な有用性に加えて、再生可能エネルギーと水からの水素製造のための水電解用触媒の開発は脱炭素ソリューションとしてのエネルギー変換技術の普及拡大に大きく貢献できる。

### 【参考文献】

- 1) **Yuuki Sugawara**,\* Xiao Chen, Ryusei Higuchi, Takeo Yamaguchi,\* submitted.
- 2) **Yuuki Sugawara**,\* Satomi Ueno, Keigo Kamata,\* Takeo Yamaguchi,\* *ChemElectroChem*, 9, (9), e202101679, 2022. (highlighted on the cover page & [the cover profile](#)) DOI: [10.1002/celec.202101679](https://doi.org/10.1002/celec.202101679)
- 3) **Yuuki Sugawara**,\*† Hiroaki Kobayashi,\*† Itaru Honma, Takeo Yamaguchi,\* *ACS Omega*, 5, (45), 29388–29397, 2020. DOI: [10.1021/acsomega.0c04254](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04254)
- 4) Hiroaki Kobayashi,\*† **Yuuki Sugawara**,\*† Takeo Yamaguchi, and Itaru Honma, *Chem. Commun.*, 57, (72), 9052–9055, 2021. (highlighted on the cover page) DOI: [10.1039/D1CC03152J](https://doi.org/10.1039/D1CC03152J)

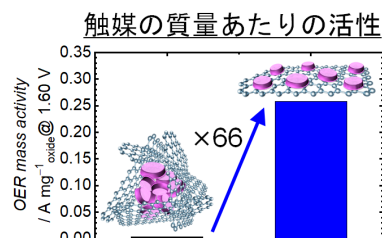


Figure 5 CMO + グラフェン物理混合と CMO/G の触媒活性の比較。

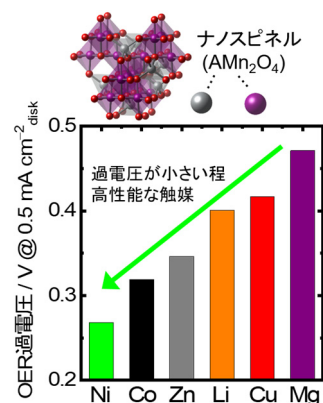


Figure 6 Mn 系ナノスピネルの OER 活性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kobayashi Hiroaki, Sugawara Yuuki, Yamaguchi Takeo, Honma Itaru	4. 巻 57
2. 論文標題 A cobalt-manganese layered oxide/graphene composite as an outstanding oxygen evolution reaction electrocatalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9052 ~ 9055
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CC03152J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sugawara Yuuki, Ueno Satomi, Kamata Keigo, Yamaguchi Takeo	4. 巻 9
2. 論文標題 Crystal Structures of Iron Based Oxides and Their Catalytic Efficiencies for the Oxygen Evolution Reaction: A Trend in Alkaline Media	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 e202101679
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/celec.202101679	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sugawara Yuuki, Kobayashi Hiroaki, Honma Itaru, Yamaguchi Takeo	4. 巻 5
2. 論文標題 Effect of Metal Coordination Fashion on Oxygen Electrocatalysis of Cobalt-Manganese Oxides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 29388 ~ 29397
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.0c04254	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 5件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 孫福幹太、菅原勇貴、山口猛央
2. 発表標題 アルカリ水電解における鉄系MOF触媒の構造効果の解明
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuuki Sugawara, Keigo Kamata, Satomi Ueno, Atsushi Ishikawa, Eri Hayashi, Mitsuru Itoh, Yosuke Hamasaki, Yoshitaka Tateyama, Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Crystal Structure-Controlled Electrocatalysis on Iron-Based Oxides Toward Oxygen Evolution in Alkaline Media: Trend and Mechanism
3. 学会等名 The 242nd Electrochemical Society Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅原勇貴
2. 発表標題 実験/計算/データの協働による水電解用触媒開発の高速化および結晶構造に基づく触媒設計論の確立
3. 学会等名 材料化学システム工学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅原勇貴、上野里美、鎌田慶吾、山口猛央
2. 発表標題 鉄系複合酸化物の結晶構造に基づく水電解アノード反応触媒の設計論の提案
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅原勇貴
2. 発表標題 実験と計算を活用した水電解用電極触媒の効率設計
3. 学会等名 化学工学会 2022 新潟大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅原勇貴
2. 発表標題 水素製造用電極触媒の結晶構造からの設計戦略 - 実験、計算化学、データ科学の活用
3. 学会等名 公益社団法人化学工学会エネルギー部会 第1回エネルギー部会シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菅原勇貴
2. 発表標題 実験・計算・データの協働による水電解用電極触媒開発および包括的結晶構造指標の提案
3. 学会等名 第6回東工大応用化学系次世代を担う若手シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuuki Sugawara, Hiroaki Kobayashi, Itaru Honma, Takeo Yamaguchi.
2. 発表標題 Development of Efficient Transition Metal Oxide-based Electrocatalysts toward Alkaline Water Electrolysis
3. 学会等名 Renewable Energy 2022 International Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 孫福幹太, 菅原勇貴, 山口猛央
2. 発表標題 アルカリ水電解における鉄系MOFの活性評価、構造効果の解明
3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅原勇貴, 上野里美, 鎌田慶吾, 山口猛央
2. 発表標題 鉄系複合酸化物の結晶構造に基づく水電解アノード反応触媒の設計論の提案
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroaki Kobayashi, Yuuki Sugawara, Itaru Honma, Takeo Yamaguchi
2. 発表標題 Rational structure design of oxygen electrocatalysis on cobalt-manganese bimetallic oxides
3. 学会等名 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菅原勇貴
2. 発表標題 実験/計算/データの活用による水素製造用高性能電極触媒の設計開発
3. 学会等名 2021年度アライアンス合同ウェブ分科会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅原勇貴, 上野里美, 鎌田慶吾, 山口猛央
2. 発表標題 鉄系酸化物の酸素発生触媒作用における結晶構造効果の解明
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年



〔図書〕 計2件

1. 著者名 菅原勇貴、山口猛央	4. 発行年 2021年
2. 出版社 株式会社技術情報協会	5. 総ページ数 14
3. 書名 マテリアルズ・インフォマティクスのためのデータ構築技術と材料開発へのアプローチ - モデル計算と第一原理計算を活用した燃料電池および水電解デバイスの触媒層・電解質膜の設計開発	

1. 著者名 菅原 勇貴、山口 猛央	4. 発行年 2023年
2. 出版社 (株)シーエムシー・リサー	5. 総ページ数 -
3. 書名 水電解技術の開発の基礎と応用 アニオン交換膜形水電解アノード反応に用いる高性能電極触媒の設計論	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>酸素発生反応に高い触媒活性を示す層状コバルト-マンガン複酸化物/グラフェン複合体のワンポット合成  <a href="http://five-star.tagen.tohoku.ac.jp/uploads/pdf/20210910_031511_1631254511.pdf">http://five-star.tagen.tohoku.ac.jp/uploads/pdf/20210910_031511_1631254511.pdf</a>          化学生命科学研究所 成果発表支援プログラム  <a href="http://www.res.titech.ac.jp/news/research/2021shien.html">http://www.res.titech.ac.jp/news/research/2021shien.html</a>          菅原勇貴 研究紹介 公式Youtube「持続可能な水素社会実現のための水素製造用電気化学触媒の開発」  <a href="https://www.youtube.com/watch?v=G-qdAe0gqil">https://www.youtube.com/watch?v=G-qdAe0gqil</a></p>
---

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------