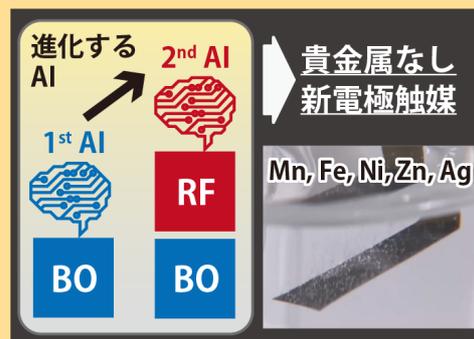


特集：○○○○○○○○○○○○

AI 駆動による白金族元素を使用しない OER 電極触媒探索

田村亮, ^{a, b} 坂牛健 ^{a, §}



1. はじめに

「化学実験を AI で最適化する!」, これを叶える一つの手段が「ブラックボックス最適化¹」である。ブラックボックスは、コンピュータサイエンスの分野において、何か入力を与えると出力が得られるが、内部構造がわからない装置やプログラムのことを指す。内部構造がわからないため、機械学習による予測モデル(代理モデルと呼ばれる)を活用することによって、良い出力が得られるブラックボックスへの入力を探索する。一般的に、ブラックボックスの出力を得るコストが大きい場合を考えるため、できるだけ少ないブラックボックスの読み込み回数でよりよい入力を見つきたい。これをブラックボックス最適化と呼び、ブラックボックス最適化を行う手法として最も有名であり、汎用的に利用できるのがベイズ最適化^{2,3,4}である。化学実験を、「実験・合成条件を入力、出力は合成後に測定される特性値としたブラックボックス」と見なすことで、化学実験の最適化をベイズ最適化で実施できる。ベイズ最適化では、「良い出力が期待できるブラックボックスの入力」を予測することでブラックボックスを最適化していく。これは、「良い特性値が期待できる実験・合成条件」の提案と言えるため、次に行うべき実験・合成条件をコンピュータが教えてくれるという化学実験における AI として使える。本稿では、まずベイズ最適化をどのように化学実験に適用するかを議論する。続いて、ベイズ最適化を利用した水電解装置用の電極触媒探索結果⁵を紹介する。さらに、電極触媒探索では、研究者の“気づき”を元に AI 手法に改良を加えることで、より電気化学特性の高い電極触媒の発見に繋がった。この工夫について紹介し、研究者と AI の密接な連携がどのように化学研究の発展に寄与していくかを議論したい。

2. ベイズ最適化

ブラックボックスの入力は、整数値や実数値のベクトルであり、入力ベクトルを \vec{x} とする。そして、 \vec{x} をブラックボックスに入力すると出力として、 $y(\vec{x})$ が得られるとする。このとき、ブラックボックスからは、関数形や勾配といった最適化計算に有用な情報を得ることはできない。そのため、ブラックボックスを近似する代理モデルを用いて最適化を実施する。代理モデルは入力から出力を予測するモデルを指し、ベイズ最適化ではガウス過程帰帰を利用することが一般的である。では具体的に、化学実験に対してベイズ最適化を実行する手順を以下に記す。

1, 実験条件候補リストの準備

まず初めに、ブラックボックスの入力に使用する実験条件候補をリストアップする。この入力は全ての実験条件において次元が同じである必要がある。もちろん整数値でも実数値でもよい。後述する電極触媒材料探索で使用した候補リストの例を Figure 1 にあげる。

Sc	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Zr	Ag	Sn	Ta
1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
0.5	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
1	0.5	1	1	1	0	0	0	0	0	0
1	1	0.5	1	1	0	0	0	0	0	0
1	1	1	0.5	1	0	0	0	0	0	0
1	1	1	1	0.5	1	0	0	0	0	0
0	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0
0	0.5	1	1	1	1	0	0	0	0	0
0	1	0.5	1	1	1	0	0	0	0	0
0	1	1	0.5	1	1	0	0	0	0	0
0	1	1	1	0.5	1	0	0	0	0	0
0	1	1	1	1	0.5	0	0	0	0	0
⋮										
⋮										

Figure 1. ベイズ最適化で利用する候補リストの例。ここでは、それぞれの元素に対する組成を実験条件候補としてリストアップしている。各行が組成を表す 11 次元のベクトルである。

2, 初期学習データの生成

用意した実験候補から無作為に入力を選び、ブラックボックスの出力を得る。化学実験では、選定された実験条件に従い材料を合成し、物性値を測定するところまでがここでのタスクとなる。全部で M 個の実験を実施すると、初期学習データとして、データセット $D = \{\vec{x}_i, y(\vec{x}_i)\}_{i=1, \dots, M}$ が得られる。

3, 代理モデルの学習と獲得関数の計算

データセット D を学習データとして、ガウス過程回帰を学習する。その結果として、まだ実験をしていない全ての入力 \vec{x} に対して、予測値 $\mu(\vec{x})$ および分散値 $\sigma(\vec{x})$ を計算することができる。この分散は、予測の不確かさを表し、大きいところでは予測がうまくいっていないこと意味する。一般的に、実験を行っているデータが周りに少ない場合、分散値は大きくなる傾向がある。

4, 獲得関数の計算

予測値および分散値を利用し、獲得関数を定義し、獲得関数が最大となる入力 \vec{x} を次に検討すべき入力とする。予測値自体が大きいところは、大きな出力が得られると期待できる入力であり、次に検討すべきであろう。ベイズ最適化の文脈ではこれを「活用」と呼ぶ。一方で、周りにデータが少なく予測が不確かになっている入力は、大きな出力を示す可能性がある。これを「探索」と呼ぶ。ちょうどよく予測値も大きく、分散値も大きいところを選ぶことで、探索と活用が同時に実施できる。予測値も分散値もちょうどよく取り入れるために導入されるのが獲得関数であり、多くの参考となる文献^{2,6}があるため、ここでは詳細には立ち入らない。

5, 実験によるデータ増加

獲得関数が最大となる実験条件に従い、合成を実施し、特性を評価することで、 $(\vec{x}, y(\vec{x}))$ の組みが一つ増加する。これを学習データ D に加えることで、代理モデルがアップデートされ、次に実験条件を選定することができる。

以上の3-5のステップを繰り返す行うことで、ブラックボックスが最適化されていき、良い特性を持つ実験・合成条件を少ない実験回数で見つけることが可能となる。

このベイズ最適化を簡単に実施するための Python パッケージは多く開発・公開されている。例えば、Optuna⁷, GpyOpt⁸, BoTorch⁹, PHYSBO¹⁰ などが代表的である。これらを利用するには、マニュアルを参考にすれば良いが、Google 等の検索エンジンで、使い方を検索することでより明快なブログ記事を多く見つけることができるだろう。

3. ベイズ最適化による電極触媒探索

2020年にカーボンニュートラルが宣言され¹¹、二酸化炭素を出さないエコな水素を製造できる水電解装置の大規模導入が期待されている¹²。しかしながら、現行の水電

解装置では、高価かつ希少な白金族元素を使用した電極触媒材料が利用されており、大規模化への障壁が高い。そこで、安価かつ汎用的な元素を利用した電極触媒材料の開発が急務となっている。では、汎用的な元素で白金族元素と同様の特性を示す材料を作り出すことは可能なのだろうか？一つの可能性は、鉄など地球上に豊富に存在する汎用的な元素を複数組み合わせることによる多元系材料である。複数の元素を混ぜ合わせることにより、稀に高特性化する効果が得られる場合があり、この効果が電極触媒でも働くことが期待できる。しかし、汎用元素に絞ったとしても、元素の組合せや化学組成は無数にあり、最適な材料組成を発見するためには非常に多くの実験をする必要がある。そこで、ベイズ最適化を利用した、電極触媒材料探索研究を実施した。本探索研究では、酸素発生側の電極触媒に着目した。これは、水電解による水素発生には、酸素発生反応=Oxygen evolution reaction (OER) が伴うが、OER は反応速度が遅いという問題があり、これを速めるためには白金族元素が必須であると考えられていたためである。

ベイズ最適化による探索を実施する上で、まず実験条件候補リストを作成する必要がある。まず、汎用元素として、11個の元素 (Sc, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Ag, Sn, Ta) を使用することに決めた。このうち5つを使って、5元素の電極触媒材料を作成する際に、最も OER 活性がよくなる組み合わせを探索するという問題設定とした。このとき組成としては、全ての元素が同じ割合で混合させる場合 (1:1:1:1:1組成) および、一つの元素だけ混合量を半分とした場合 (1:1:1:1:0.5, 1:1:1:0.5:1, 1:1:0.5:1:1, 1:0.5:1:1:1, 0.5:1:1:1:1組成) の6通りを採用した。これにより、 ${}_{11}C_5 \times 5 = 2772$ 個の材料候補が用意できた。ここで、作成した実験候補を表すベクトル \vec{x} は図に示すような11次元のベクトルであり、各成分が11種類の元素の組成を表す。この成分が0となっている元素は、使わない元素として定義している。

この2772個のうち、まず初めに10個の材料を無作為に選定し合成、OER 特性の評価を行った。ここでは OER 特性として、電流密度が 10 mA/cm^2 のときの過電圧値を採用した。10個の材料において得られた過電圧値を Figure 2 に示す。過電圧が 2.0 V となっている材料は活性が全くなく、過電圧値を計測できなかった材料である。この初期点10点を学習データとして、ベイズ最適化を実施し、次に実験すべき2つの組成を提案させ、実験を実施した。ベイズ最適化の実行は PHYSBO を利用した。これを8回繰

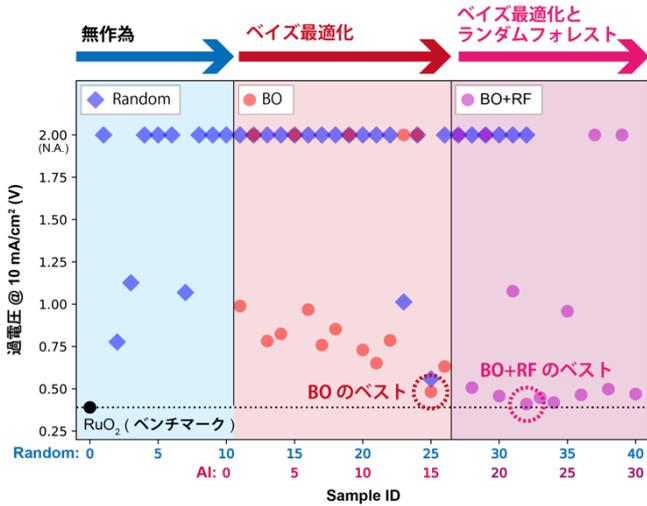


Figure 2. 過電圧値の最適化手法依存性. 最初無作為に 10 サンプルを合成・評価した. 次にベイズ最適化 (BO) により 16 サンプルを選定した. さらに, ベイズ最適化とランダムフォレスト (RF) を組み合わせた手法により 14 サンプルを選定した. ベンチマークとして RuO₂ (点線) の結果を示している. 文献 5 より一部変更の上で転載.

り返し, ベイズ最適化による提案により 16 個の材料を合成した. また比較のため, 無作為に 16 個の材料を選択し評価した. 結果は Figure 2 に示している. ベイズ最適化によって着実に活性の高い材料が提案されていることが一目でわかる. また無作為に選択した材料の多くが全く活性のない材料であり, ベイズ最適化は活性がよくなる材料を正しく見つけ出していることを示しており, 電極触媒材料探索に威力を発揮することがわかった. 一方で, これまでの OER 電極触媒材料の中で最も OER 活性が高い RuO₂ の結果を Figure 2 に示すが, ベイズ最適化で見つかった材料はこの値に近づいてはいるものの, 満足のいく材料とは言えない状況であった.

4. 研究者の気づきによる AI 手法の改良

ここまでのベイズ最適化探索結果 (Figure 2) を眺めていたところ, 我々はあることに気づいた. それは, 多くの材料が全く活性を持たないということである. この事実から AI 手法の改良を思いついた. つまり, 候補材料のうち予め全く活性を持たない材料を予測することができれば, 活性を持つと予測される限られた材料の中から, 過電圧値がさらに良い材料をベイズ最適化で探索することができ, 効率的に探索が実施できると考えた. そこで, この時点で得られていた全 36 データ (活性なし 20 データ, 活性あり 16 データ) を学習データとし, ランダムフォレストによる活性なし・ありを予測する分類モデルを構築した. ランダムフォレストモデルの学習は Scikit-learn¹³ を

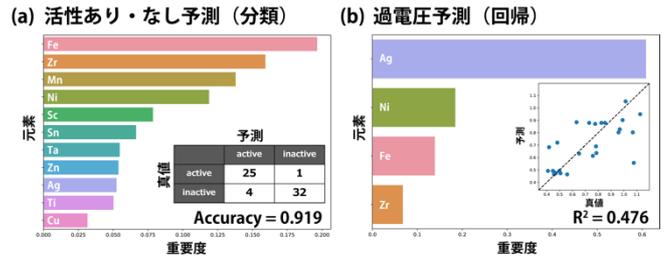


Figure 3. (a) 活性あり・なしを予測するランダムフォレスト分類器に対する元素の重要度と予測結果. (b) 過電圧値を予測するランダムフォレスト回帰器に対する元素の重要度と予測結果. 文献 5 より一部変更の上で転載.

利用した. このとき, 機械学習に利用した特徴量は, 組成情報そのものであり, ベイズ最適化で使用した実験候補を表すベクトル \vec{x} (Figure 1 を参照) と同じものである. この分類モデルを用いて, 候補材料を分類し, 活性ありと予測されたデータのみを利用したベイズ最適化を実施し, 2つの実験条件を選定し, 実験を行った. この実験結果を元に, 分類モデルを再学習し, 同様の手順で 7 回実験候補の選定を繰り返した. その結果を Figure 2 に示す. ベイズ最適化で見つかった最良材料よりも特性値のよい材料を見つけることができ, この材料の過電圧は RuO₂ に匹敵する値を示した. 具体的には最適な材料組成は, MnFeNiZn_{0.5}Ag であった. 本探索では, AI を途中で研究者の気づきを利用し進化させており, このように途中で AI を切り替えることでより良い探索を可能とする AI を se-AI (stepwise-evolving artificial intelligence) と名付けた. そして, 本電極触媒探索結果は, se-AI が材料探索研究においては非常に有効な手法であることを示している.

5. 探索結果のデータ駆動型考察

AI による電極触媒探索により, 非常に高性能な材料を発見することができた. ではなぜ AI による探索がうまくいったのであろうか? まず, 重要なのは, 過電圧が材料の組成を表すベクトル \vec{x} によって予測できるという点である. これが全く予測できないと, 代理モデルを利用した最適化は全く効力を発揮しない. それを確認するために, 本研究を通して取得された合計 62 個のデータを利用し, 代理モデルの予測精度を検証した. まず, 活性なし・ありを予測する分類モデルを, ランダムフォレスト分類器を利用して構築した際の予測精度および特徴量の重要度を Figure 3a に示す. 90%以上の確率で活性なし・ありを予測できることが確認されている. また, 特徴量重要度の結果から, Fe, Zr, Mn の組成が分類に大きく影響することがわかった. 逆に, Ag, Ti, Cu の組成は分類にはあまり重要でないという結果となった. 次に, 活性を示す 26 個のデータを使用し, 過電圧に対するランダムフォレスト回

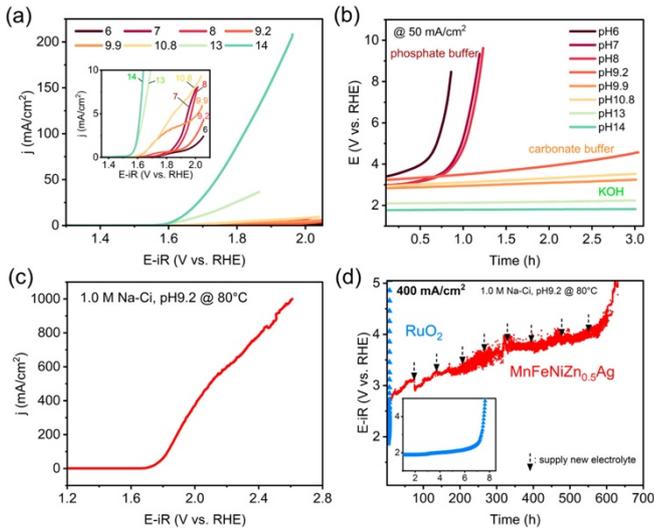


Figure 4. (a) 最適化材料 MnFeNiZn_{0.5}Ag の LSV 曲線. (b) CP 曲線. 電解液の異なる pH 領域 (pH6, 7, 8: 0.1M K-Pi, pH9.2, 9.9, 10.8: 0.1M Na-Ci, pH13: 0.1M KOH, pH14: 1M KOH) において室温 (25°C) で測定した結果である. (c) 1.0M の Na-Ci 電解液 (pH9.2) 中における高温 (80°C) での LSV 曲線. (d) 高電流密度 400 mA/cm² における CP 曲線. 挿入図は RuO₂ 電極触媒の結果. 文献 5 より転載.

帰器による予測精度を評価した (Figure 3b). その結果, 過電圧の予測には Ag, Ni, Fe, Zr の組成が重要な特徴量であることがわかった. 今回の探索で見つかった活性の高い材料の上位 5 つはどれも Ag を含んだ材料であり, Ag の組成が過電圧値を強く決めているというデータ駆動による解析結果は, 理にかなっている. 一方, 活性なし・ありとなる材料のどちらに Ag が多く含まれているかを確認したところ, ほぼ同数であった. そのため, Ag の組成が活性なし・ありを決めているわけではなく, 分類における Ag 組成の特徴量の重要度が低いことも納得できる (Figure 3a). このように今回用意した役割の異なる 2 つのモデルは, 組成のみからでも予測精度が高いため, 良い探索が実現できたと考えられる.

6. 探索結果の実験的考察

AI によって発見された MnFeNiZn_{0.5}Ag の OER 活性と安定性についてさらに詳しく実験検証を行った. まず, OER 活性の pH 依存性について示したものが Figure 4a である. 1M KOH 電解液中における高 pH 条件 (pH 14) では, 電流密度は 1.95 V vs RHE (可逆水素電極: reversible hydrogen electrode) で 200 mA/cm² に容易に達した. この結果は, 水酸化物イオン (OH⁻) が多量に存在し, OER に有利な速度論的環境のためである. 一方で 0.1M K-Pi および Na-Ci 電解液中における中性 pH および弱アルカリ性条件下では, 低活性となり低い電流密度 (< 10 mA/cm²) を

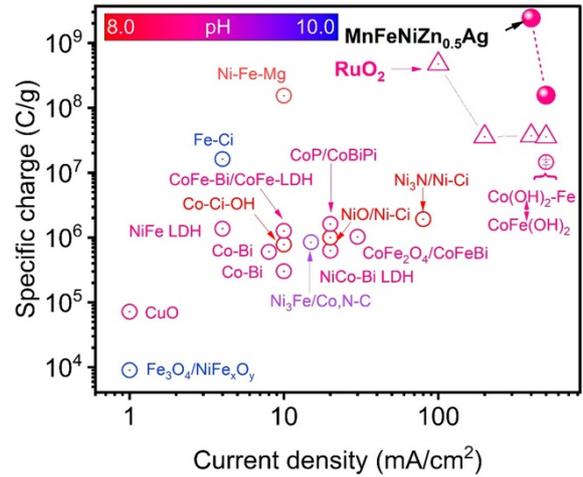


Figure 5. 代表的な OER 電極触媒と最適化材料 MnFeNiZn_{0.5}Ag のラゴンプロット (特性容量と電流密度の関係). pH が中性に近い電解液における結果をプロットした. 各 OER 電極触媒に関する文献は, 文献 5 を参照. 文献 5 より転載.

示した. これは, 逆に OH⁻ の濃度が低く速度論的に不利な環境であるからである. 次に耐久性に着目し, 50 mA/cm² の電流密度において, 3 時間の反応電位変化を調べたところ, 高 pH 条件 (pH13, 14) では, 安定であった (Figure 4b). さらに, pH を中性付近 (0.1 M Na-Ci, pH9.2–10.8) まで下げても比較的安定であるという結果が得られた.

1M の Na-Ci 電解液中における実験を行ったところ, OER 電流密度は 1000 mA/cm² にも達し, 400 mA/cm² で 600 時間以上安定であることがわかった (Figure 4c, d). ベンチマークとして, OER 活性が高い RuO₂ に関して同様の実験を行ったところ, 初期活性はわずかに高かったのに対し, 400 mA/cm² では 7 時間しか安定でなかった. この結果は, 安定性の低い RuO₂ と比較して, 本研究で見つかった MnFeNiZn_{0.5}Ag は優れた安定性を示していることがわかった. 最後にこれまで見つかった OER 電極触媒と比較するため, ラゴンプロット (特性容量と電流密度の関係) を作成したものが Figure 5 である. 中性に近い電解液中 (pH8–10) の結果を示しており, これまで開発されてきた電極触媒と比べて中性領域において MnFeNiZn_{0.5}Ag は並外れた電気化学的特性が得られることを示している.

7. おわりに

本稿では, 化学実験を最適化するために利用できる AI として, ベイズ最適化の基礎および使い方を紹介した. ベイズ最適化を化学研究に利用したい場合, Figure 1 のような実験条件候補リストを用意するところからスタートすれば良いということが伝わると本望である. また, ベイズ最適化を応用した例として, 材料組成を実験条件候補と

した場合に、水電解装置用の電極触媒材料探索の応用例を紹介した。この応用例がうまくいった理由として、電気化学特性が組成と大きく関係しており、機械学習によって高精度な予測ができたことが挙げられる。ここで重要なもう一つの側面をこれまで述べてこなかった。組成と特性が正しく関係しているということは、組成以外の実験条件を正確にコントロールできていることを示唆している。これはひとえに組成が与えられた際に、複雑な実験を正確に実施できる有能な実験者が材料を合成・測定しているからこそ最適材料を探索することができたと言える。このように、有能な実験者とAIが連携することで初めて、できるだけ少ない実験回数で良い材料を見つけることができると我々は確信している。

最後に、機械学習を研究に導入する場合について、簡単に私見を述べたい。本研究で使用したAIは、Pythonパッケージとして実装されているものを有効に活用しながら開発した。現在多くのパッケージがすでに公開されており、自由に使うことができるようになってきている。そのため、AIや機械学習を利用する場合に、一からプログラムを作成する必要はなく、簡単なプログラムを読むことができれば、公開済みのパッケージを利用するだけで誰でも簡単に導入することができる。例えば、自律駆動型材料開発を支援するためのソフトウェアNIMO¹⁴では、複数のAI手法を選択するだけで他簡単に実行できるように整備されている。さらに、生成AI技術の発展により、ほぼバグのないプログラムを自動で生成してくれる時代になっている。では、機械学習・AIの導入に対して、なにが障壁となるだろうか？それは、いま行いたい研究に対して、どのような機械学習手法、AIが使えるかを正確に把握する必要があることだろう。本稿でも2つの手法を紹介しており、一つは良い特性を持つ材料を探索するためのベイズ最適化、二つ目は良い・悪いを分けるための分類手法である。目的によってもっと様々な手法が存在している。これらを目の前の研究に合わせて使いこなす知識がこれからは重要になってくるだろう。この知識を獲得するためにはどうしたら良いか？「こういう目的で機械学習を使った研究がしたい！」と周りで機械学習を利用した研究を実施したことのある研究者に相談するのがいちばんの近道である。もし私どもでよければご連絡お待ちしております。

文献

1. K. Terayama, M. Sumita, R. Tamura, and K. Tsuda, *Acc. Chem. Res.*, **54**, 1334 (2021).
2. 松井 孝太, 金森 研太, 豊浦 和明, 竹内 一郎, まてりあ, 58 巻 p. 12 (2019).
3. 一杉 太郎 編, マテリアル・機械学習・ロボット (現代化学増刊 48), 東京化学同 (2024).
4. Y. Motoyama, et al., *Comput. Phys. Commun.* **278**, 108405 (2022).
5. K. Sakaushi, W. Hoising, and R. Tamura, *ACS Cent. Sci.*, **9**, 2216 (2023).
6. E. Brochu, V. M. Cora, N. A. de Freitas, arXiv:1012.2599 (2010).
7. <https://www.preferred.jp/ja/projects/optuna/>
8. <https://sheffieldml.github.io/GPyOpt/>
9. <https://botorch.org/>
10. <https://www.pasums.issp.u-tokyo.ac.jp/physbo/>
11. https://www.meti.go.jp/shingikai/safety_security/suiso_nenryo/pdf/013_05_00.pdf
12. https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/suiso_tukurikata.html
13. <https://scikit-learn.org/stable/>
14. R. Tamura, K. Tsuda, and S. Matsuda, *Sci. Technol. Adv. Mater. Meth.* **3**, 2232297 (2023).

田村 亮 (国立研究開発法人 物質・材料研究機構 マテリアル基盤研究センター・チームリーダー)



1984年生。2012年3月東京大学大学院理学系研究科博士課程修了、博士(理学)。2012年4月より物質・材料研究機構 ICYSENGEN 研究員、研究員、主任研究員、主幹研究員を経て、2023年4月より現職。2021年日本物理学会若手奨励賞、2023年文部科学大臣表彰若手科学者賞受賞。専門分野：マテリアルズ・インフォマティクス。趣味：裏千家茶道、野球観戦(スワローズファン)。

坂牛 健 (国立研究開発法人 物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究センター・チームリーダー)



1985年生。2013年12月にPh.D.取得(ライプニッツ固体・材料研究所/ドレスデン工科大学)。2013-2015年マックスプランクコロイド界面研究所にて汎用元素型電極触媒の研究開発に従事。2015年にNIMS採用。2021年より現職。2010年ドイツ学術交流会奨学金、2013年マックスプランク協会奨学金、2019年PCCP Prize、2021年日本化学会進歩賞、2022年文部科学大臣表彰若手科学者賞。専門分野：物理電気化学・材料化学。趣味：古い電気化学の教科書・論文の蒐集、音楽。