



## 逆解析を駆使した多元素ナノポーラス触媒の開発 -強酸環境での優れた耐酸性と触媒活性の発現-

### 【研究成果のポイント】

- 強酸中でも使える多元素触媒は、PEM 水電解用触媒として実用化が期待されているが、たくさんの元素の組み合わせがあり、最適化が困難だった。
- 本研究では、酸溶液を使って元素の選択を材料自体に行わせる、逆解析、というユニークな方法で効率的に元素を選び出した。
- 選ばれた8元素（Al・Au・Ir・Nb・Pt・Rh・Ru・Ta）は多元素ナノポーラス構造<sup>注1</sup>を自己形成し、従来の白金や酸化イリジウムよりもすぐれた触媒活性、耐酸性を有していた。

### 【概要説明】

多元素からなるナノ合金や酸化物触媒は、従来に比べて高い活性と優れた耐久性という触媒機能を持つため、実用化が期待されています。特に酸溶液における固体高分子形（PEM）水電解触媒として多元素触媒の活用が期待されています。多元素触媒は、貴金属の含有量を減らしコストを抑えるだけでなく、触媒の耐久性を大幅に向上させることができます。さらに、ナノポーラス構造を導入することで比表面積を増加させ、触媒活性を向上させることが報告されています。しかし、表面エネルギーが高いため、過酷な強酸環境下では触媒の溶解や表面構造の変化が起こり、失活してしまう問題がありました。そして、一般に、多元素触媒では元素の組み合わせが無数に存在するため、最適な元素の組み合わせを選択するのは困難でした。

最適な元素の組み合わせを発見する代表的な方法にマテリアルインフォマティクスなどの新手法がありますが、本研究では逆解析手法に着目しました。逆解析とは、特定の入力に対する出力や応答を観察することで、システムの未知のパラメータや特性を決定する分析手法です。従来の直接解析が既知のパラメータから結果を予測するのに対し、逆解析は観察された結果から基礎的なパラメータや特性を推測する方法です。

本研究では、耐酸性つまり強酸条件下で生き残れる金属に焦点を当て、23元素を含む超多元素ナノポーラス合金（HEA23）<sup>注2</sup>を用いた逆解析を採用することで多くの労力を最小化し、耐酸性多元素ナノポーラス触媒の創成に成功しました。本逆解析の方法は、非常に単純です。HEA23を強酸溶液中に長時間入れて、溶けずに残った材料に含まれている元素を分析するだけです。この逆解析を通じて、Al・Au・Ir・Nb・Pt・Rh・Ru・Ta（HEA8）の8成分が生き残って耐酸性ナノポーラス触媒を構成していることを見出しました。このHEA8は、酸性媒体における水素発生反応および酸素発生反応で高い触媒活性と電気化学的安定性を示し、市販の白金や酸化イリジウム触媒よりも優れていることが明らかとなりました。

## 【研究代表者】

高知工科大学 理工学群

藤田 武志 教授、Saikat Bolar 助教

筑波大学 数理物質系

伊藤 良一 准教授

## 【研究の背景】

多元素触媒は、従来の触媒と異なり、元素の乱れを持ち、さまざまな化学組成の組み合わせが可能なことから、触媒開発において革新的な可能性を秘めています。特に水電解電極としての実用化に期待が寄せられており、アーク溶解法、メカニカルアロイング法や化学合成法、スパッタリング法、脱合金化法などの多様な技術を用いて作製が可能です。中でも脱合金化法は、特定の元素を除去して高表面積のナノ多孔構造を形成できることが特徴で、触媒活性を高められることから、貴金属への依存や資源リスクを減らすために有効な手法とされています。高知工科大学 藤田武志研究室では、多様な用途に使用するため、最大 23 元素まで含む触媒(HEA23)の合成に成功していました<sup>注3)</sup>。しかし、多元素触媒の組成は膨大であり、最適な元素の組み合わせを選定するには困難が伴いました。これに対処するため、マテリアルインフォマティクスと機械学習を組み合わせた手法が多く提案されていますが、たくさんのトレーニングデータが同時に必要になるのが問題でした。

## 【研究内容と成果】

本研究では、耐酸性電極材料の設計に逆解析を適用しました。23 元素を含むナノ多元素合金 (HEA23) を先に合成し、酸に 4 週間浸漬させ、浸漬後に分析するという材料駆動アプローチを採用しました。この方法は、耐酸性触媒の元素選択に役立ちます。手順は以下の通りです：

1. 23 元素を含むアルミ前駆合金を作製し、アルカリ溶液(0.5M 水酸化ナトリウム溶液)に浸漬することで HEA23 を作製  
含まれる元素：Al・Ag・Au・Co・Cr・Cu・Fe・Hf・Ir・Mn・Mo・Nb・Ni・Pd・Pt・Re・Rh・Ru・Ta・Ti・V・W・Zr
2. HEA23 サンプルを酸 (1M 硫酸溶液 50℃ 4 週間) に浸漬
3. 残留材料および構成元素を透過型電子顕微鏡 (TEM) と X 線分析で評価
4. 残留元素を含むアルミ合金の前駆体を新たに作製し、アルミを犠牲元素として脱合金化により多元素ナノポーラス触媒を作製
5. 作製された触媒の酸性条件下での酸素発生反応 (OER) および水素発生反応 (HER) における性能と耐久性を評価

この手順を通じて、8 元素 (Au・Ir・Nb・Pt・Rh・Ru・Ta および犠牲元素 Al) からなる耐酸性多元素ナノポーラス触媒 (HEA8) を開発しました。貴金属だけでなく、タンタル(Ta)やニオブ(Nb)が

強酸下で安定な酸化皮膜を形成しているがわかりました（図 1）。これは実験前には予想していなかったことです。HEA8 は、酸性媒体での水素発生極および酸素発生極の両方に対して従来の白金や酸化イリジウムより高い触媒活性と電気化学的安定性を示しました（図 2）。

### 【今後の展開】

今回見出された耐酸性多元素ナノポーラス触媒（HEA8）は脱合金化法で作られています。アルミ前駆合金（ $\text{Al}_{93}\text{Au}_1\text{Ir}_1\text{Nb}_1\text{Pt}_1\text{Rh}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1$  at.%）をアルカリ溶液（0.5M 水酸化ナトリウム溶液）にいれるだけです。したがって、大量生産も容易です。今後、この逆解析をさらに発展させることで、様々な使用環境に耐えられる触媒開発を進めていきます。

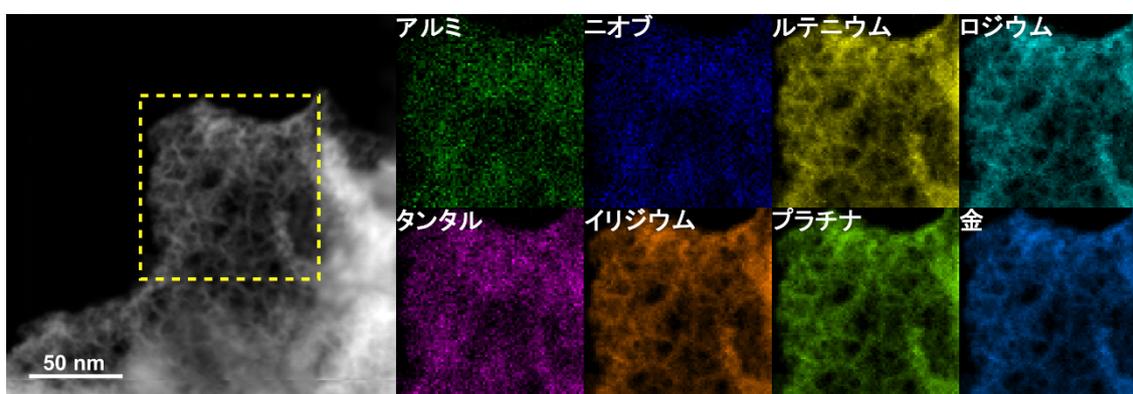


図 1 8 元素ナノポーラス触媒の X 線マッピング像

電子顕微鏡の X 線分析機能を使って、各元素の分布を調べた結果です。均一に元素が分布していることが確認できます。

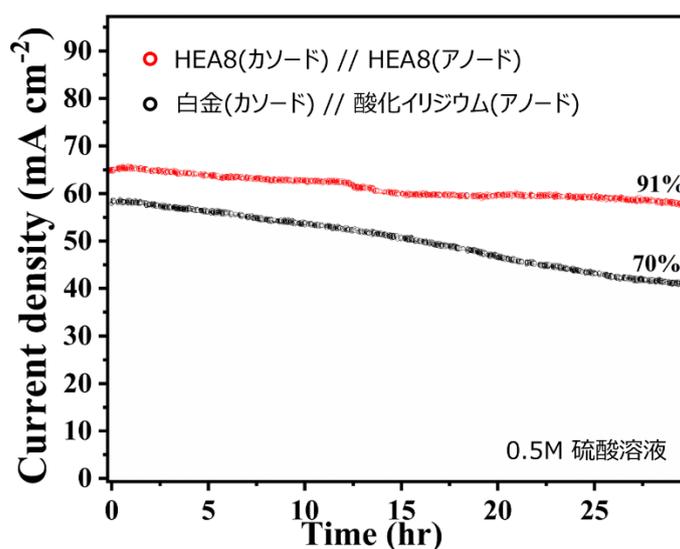


図 2 開発材(HEA8 両極)および市販の白金//酸化イリジウムの 2 V の印加電圧で得られたクロノアンペロメトリ曲線 30 時間後、白金//酸化イリジウムは使用により 70%に減少しているが、開発材(HEA8)は 91%を維持している。

## 【注釈】

### 注 1) 多元素ナノポーラス構造

ナノメートルスケールのサイズを持つ細孔（ポーラス）が無数に存在する材料で、複数の異なる元素で構成されていることが特徴である。一般的なナノポーラス材料は一種類または少数の元素で構成されるが、多元素ナノポーラス構造では、5種類以上の異なる元素がランダムまたは特定の割合で分散しながら構成される。このような構造は、高エントロピー材料（High-Entropy Materials）の一種とされ、優れた触媒性能、耐久性、電気化学特性などが期待されている。さらに、ナノポーラス構造は比表面積が大きく、反応活性サイトが豊富であるため、エネルギー変換や貯蔵、環境浄化、センサー材料など、幅広い応用分野で注目されている。

### 注 2) 超多元素ナノポーラス合金

通常の合金とは異なり、10種類以上の異なる元素を均一に含む「高エントロピー合金（High-Entropy Alloy, HEA）」の一種であり、さらにナノメートルスケールの細孔（ポーラス）構造を有する材料。

### 注 3)

参考文献はこちら

T. Yoshizaki, T. Fujita, Thermal stability and phase separation of nanoporous high-entropy alloys containing 23 elements, *Journal of Alloys and Compounds* **968** (2023) 172056. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172056>

## 【研究資金】

本研究は、科研費による研究プロジェクト（JP22K18929 and JP24H00478）、東北大学金属材料研究所新素材共同研究開発センター共同研究（Proposal No. 202312-CRKEQ-0005）の一環として実施されました。

## 【論文情報】

**タイトル** : Inverse analysis-guided development of acid-tolerant nanoporous high-entropy alloy catalysts for enhanced water-splitting performance (逆解析を活用した耐酸性ナノポーラス多元素触媒の開発と水分解性能の向上)

**著者** : Saikat Bolar, Chunyu Yuan, Samuel Jeong, Yoshikazu Ito and Takeshi Fujita

**掲載誌** : Journal of Materials Chemistry A

**公開日** : 2024年11月15日

**DOI** : <https://doi.org/10.1039/D4TA05756B>

**【研究に関するお問い合わせ先】**

高知工科大学 理工学群 教授 藤田 武志

TEL : 0887-57-2508

E-mail : fujita.takeshi@kochi-tech.ac.jp

<https://sites.google.com/view/fujita-lab/>

**【広報に関するお問い合わせ先】**

●高知工科大学 広報課

TEL : 0887-53-1080

E-mail : kouhou@ml.kochi-tech.ac.jp

●筑波大学 広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp