

研究報告書

「化学反応における多元系のシナジー効果の評価と触媒探索への応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 27 年 12 月～平成 31 年 3 月

研究者: 小林 正人

1. 研究のねらい

近年の元素戦略プロジェクトにより、従来貴金属触媒を用いて行われていた反応を、クラーク数が比較的大きい元素で構成された触媒を用いて効率的に行う研究が盛んに進められている。元素戦略プロジェクトの研究では、もともと貴金属の果たしていた多彩な役割を単一の卑金属元素やありふれた材料で代替できる可能性は低く、合金やコアシェル構造、担持効果、助触媒といった形でいくつかの成分を組み合わせることにより、性能の劣らない代替材料の提案が行われている。このような多元系の触媒反応では、単に成分ごとに役割を担ってアディティブな働きをするだけではなく、独自の相互作用を通じて相乗的な性能の向上、すなわちシナジー効果を産む場合がある。このようなシナジー効果の予見は困難であるため、現状これらの触媒開発を支えているのは、組成や形状、条件などを変えて行われる絨毯爆撃的な実験である。近年では、様々な実装に基づく大規模系の電子状態計算が可能になってきたため、実験の代替として計算化学による精緻な予測も併用されつつある。しかし、パラメータの数が 2、3 程度であれば絨毯爆撃的な方法でも問題はないが、さらなる性能の向上のためには、成分の数を増やすなどにより複雑な系の構築が必要であるため、計算パワーに頼ったブルートフォースな研究は難しくなる。それだけでなく、多元系の触媒反応では、反応物が生成物に至る反応ネットワークが複雑化するため、これを適切に取り入れることも重要になる。これには、反応物と生成物を遷移状態で結びつけた反応経路が重要となるが、芋づる式に反応経路の探索を行う GRRM (Global Reaction Route Mapping) のようなプログラムが開発されてきたことにより、ある程度自動的に得ることができるようになってきた。そこで本研究では、反応に関する電子状態計算の結果と実験結果のデータベースを構築し、データ科学の手法を協働的に利用することで、吸着エネルギーや活性化エネルギーといった反応指標を予測し、その原因の特定を可能とし、さらには化学反応における多元系のシナジー効果を評価する手法を確立することを目指す。これにより、触媒開発のスループットを劇的に向上させるだけでなく、多くの化学現象で生じる多元系のシナジー効果を情報学的視点から解明することを目的とする。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、クラスター及び表面吸着分子の電子状態計算の結果、特に反応経路自動探索プログラム GRRM を用いて得られた反応経路データベースおよび既報の文献から得た実験条件・実験結果のデータベースを作成し、インフォマティクス的手法を利用することにより、活性要因の特定や吸着・反応・活性化エネルギーの予測を行った。

研究テーマ A では、触媒としての利用が注目される金属ナノクラスターの触媒活性因子をスパースモデリングの手法を用いて抽出することを試みた。我々の研究室では、金属ナノクラ

スターの触媒活性がクラスターサイズだけでなく、その形、つまり構造異性体に対しても大きく依存することを見いだしている。そこで、本研究では、銅ナノクラスター(Cu_{13})触媒による NO 解離反応を例に、GRRM プログラムを活用して得られた遷移状態構造データベースとスパースモデリングの手法を併用して触媒活性因子の抽出を行った。

研究テーマ B では、表面に対する金属クラスターの吸着エネルギーを電子状態計算フリーで予測する手法を開発した。活性の高い担持クラスター構造の設計のためには、広範なサイズ・吸着構造に対する系統的な計算が必要であるものの、クラスターの吸着構造はサイズが大きくなるにしたがって急激に増大してしまい、すべての吸着構造を考慮することは現実的ではない。そこで、電子状態計算を用いることなく(特により大きなサイズのクラスターの)吸着エネルギーを推定する手法を開発し、計算のプレスクリーニングに利用することを試みた。具体的な系として、水素発生や酸素還元反応に活性を示すとして注目されている Au(111)面上に六方晶窒化ホウ素(h-BN)ナノシートを載せた担体に、Au クラスターを担持させた触媒に対して適用した。

研究テーマ C では、表面分子吸着系に対する電子状態データベースを構築し、実験条件・実験結果データベースと組み合わせたデータ解析により触媒活性性能の評価と予測を行った。データベースは、最終的には様々な不均一触媒反応の解析に利用できるものを構築することを目的とし、このデータベースの活用例として、メタン水蒸気改質反応の中間生成物の表面吸着状態に対する電子状態計算結果と文献から得た実験条件(担体や反応温度など)を組み合わせ、触媒特性の予測と活性因子の特定を試みた。

(2) 詳細

研究テーマ A「スパースモデリング手法を用いた金属クラスター触媒活性因子の抽出」

数個から数十個程度の原子で構成される金属ナノクラスターは、新規触媒材料として注目されている。我々の研究室では、その反応性がサイズだけでなく、形状、すなわち構造異性体にも依存することを見いだしたが、触媒活性の決定的因子の解明は困難であった。本研究では、銅ナノクラスター(Cu_{13})触媒による NO 解離反応を例に、GRRM プログラムを活用して得られた遷移状態構造データベースと、LASSO をはじめとするスパースモデリングの手法を併用した触媒活性因子の抽出を行った。

具体的には、GRRM プログラムに実装されている人工力誘起反応(AFIR)法を用いて NO 解離の反応経路を探索し、NO 解離に対する 12 個の遷移状態(transition state: TS)構造を得て、これらに対してスパースモデリングを用いたデータ解析を行った。説明変数の候補としては、HOMO エネルギー(H)、LUMO エネルギー(L)、電気双極子モーメント(D)、各原子の自然電荷(N)、Mulliken 電荷(M)、 N または O に関連する結合距離(R_N と R_O)と Wiberg

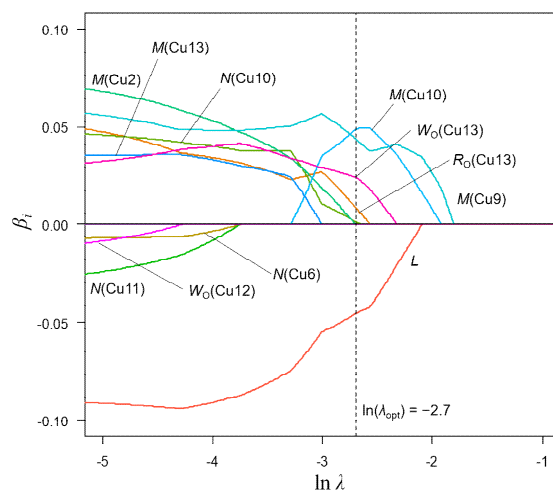


図 1. Cu_{13} クラスターでの NO 解離 TS エネルギーに対する LASSO 回帰係数の λ 依存性

結合指数(W_4 と W_6)の計 87 変数を用いた。

図 1 に、LASSO 回帰により Cu_{13} クラスタ上での NO 解離の TS 構造のエネルギーを推定した時の回帰係数の正則化パラメータ λ 依存性を示す。Cu の番号は、N-Cu 距離の昇順でソートした。 λ の広い範囲にわたって、LUMO のエネルギーが大きな負の相関を示していることが確認できる(ピアソン相関係数の上位は Cu9 の Mulliken 電荷(+)、Cu10 の Mulliken 電荷(+)、LUMO エネルギー(-)の順)。そこで実際に TS 構造の LUMO を見てみると、多くが NO の π^* 軌道のキャラクタを持つものであった。 Cu_{13} クラスタの価電子バンドと NO の π^* 軌道(SOMO)の相互作用により 2 つの準位が現れ、その大きさが大きくなるにつれ分裂幅も大きくなる。このうち占有軌道は、価電子バンドの深くに沈んでしまい、今回の記述子では表されていないが、仮想軌道は LUMO に現れるものが多かったため、LUMO がよい記述子となった。スパースモデリングによる解析は、このように量子化学計算結果をどのように解釈すればよいかの指針としても活用することができる。(論文発表 1)

研究テーマ B「金属クラスタの表面吸着エネルギーの推定」

金属クラスタ触媒は、実際には担体に担持されて活性を示す。活性の高い担持クラスタ構造の設計のためには、広範なサイズ・吸着構造に対する系統的な計算が必要であるものの、クラスタの吸着構造はサイズが大きくなるにしたがって急激に増大してしまい、すべての吸着構造を考慮することは現実的ではない。しかし、吸着エネルギーを求めるだけでも、吸着状態に対する量子化学計算、それも構造最適化計算を必要とする。量子化学計算を用いることなく(特により大きなサイズのクラスタの)吸着エネルギーを推定することができれば、プレスクリーニングに利用することができる。

そこで、クラスタ吸着状態のグラフ構造のみを説明変数として、電子状態計算により求める吸着エネルギーを推定する手法を開発した。具体的な系として、h-BN/Au(111)面上に Au_n クラスタ($n = 1 \sim 8$)を担持させた触媒に対して適用した。この系は、絶縁体の h-BN に不活性な Au(111)面を接合させて高い触媒活性が得られた現実の触媒として、近年注目を集めている。合わせて 635 個のクラスタ構造・吸着構造を電子状態計算により得て、吸着エネルギーを目的変数とした。グラフ構造に基づく説明変数としては、クラスタで結合不飽和となっている原子・結合・面・四面体の数、および表面近傍のそれらの数、そしてクラスタに最も近い原子種(N または O)を使用した。吸着に伴ってクラスタ構造が大きく緩和しない系では、これらの値はクラスタの安定構造をランダムに回転させて表面に載せるだけで簡単に得ることができる。

図 2 に、ランダムフォレスト回帰により予測された吸着エネルギー(横軸)と量子化学計算により得られた実際の吸着エネルギー(縦軸)の相関を示す。まず、クラスタサイズ $n = 1 \sim 7$ のうち 200 構造を訓練データセットとしてランダムに選んで、ランダムフォレスト回帰器を作成

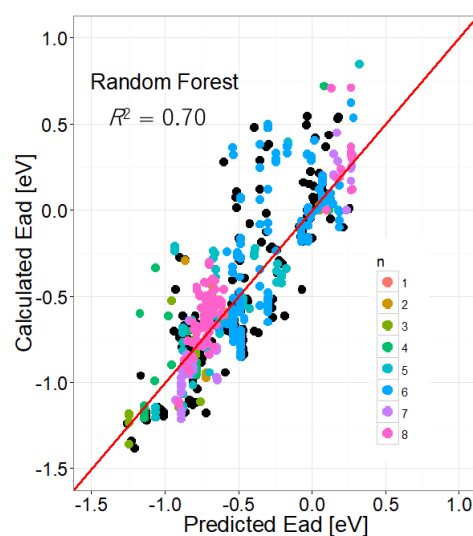


図 2. Au_n クラスタ($n = 1 \sim 8$)の h-BN/Au(111) 表面への吸着エネルギーの予測値(横軸)と計算値(縦軸)の相関

し、 $n = 8$ のデータを含む 435 構造(テストデータセット)に対して、このランダムフォレスト回帰器の予測性能を調べた。図中の灰色の点が訓練データセット、色のついた点がテストデータセットに含まれるデータである。負の吸着エネルギー値は、吸着に伴い安定化することを意味している。より大きなサイズのデータが含まれるテストセットに対しても、訓練セットとほぼ変わらない予測性能を示していることがわかる。本手法は、量子化学計算フリーのプレスクリーニング手法として利用することができることが示された。(主要な学会発表 4 ほか)

研究テーマ C「表面吸着電子状態データベースの作成と実験条件を考慮した触媒活性評価」

本研究の開始当初より、メタン水蒸気改質反応の実験結果に関するデータベースを収集してきた。さらに、インフォマティクスを活用してこの触媒活性の予測と要因の特定に利用するため、実験条件に対応する表面(清浄表面と合金系表面)に対して中間生成物が様々な形で吸着した状態に対する電子状態計算をほぼ自動で投入し、結果を収集してデータベース化するプログラムも開発した。これらのデータベースを組み合わせ、主触媒に対する吸着状態については計算データベースから、実験条件に関しては実験データベースから得て、スパースモデリングの手法を利用することにより、複合的な要因を考慮した触媒特性の予測を行った。

計算データベースからは、遷移金属およびその合金の fcc(111)、(100)面に H、C、O を含む化学種(H、C、O、HO など)の吸着状態の電子状態計算結果を取得して統計的に処理したものを、実験データベースからは反応温度、担体の仕事関数、担体の比表面積、導入ガスの S/C 比を説明変数として利用し、目的変数にはメタン転化率を採用した。図 3 にスパースモデリングの一種で

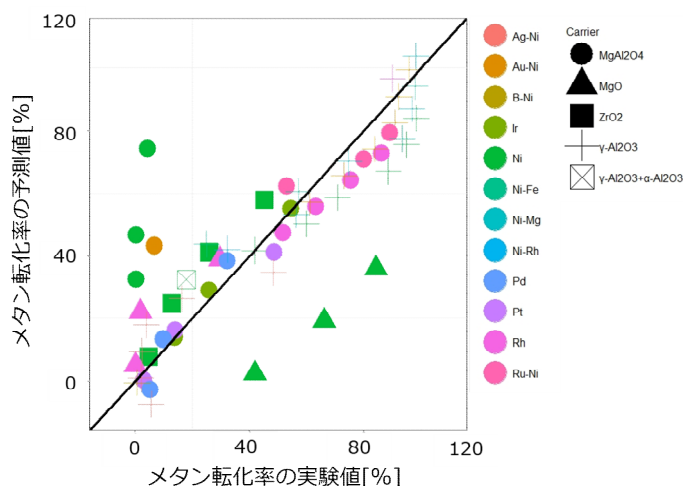


図 3. MC_s法を用いたメタン転化率実験値の推定

ある MC_s法を用いて回帰したメタン転化率と実験値との相関を示す。一部大きく外れているデータが見受けられるが、これらは同じ論文から得た一連のデータが多く、実験条件の不均質性によるものと考えられる。また、選択された説明変数には担体の仕事関数と反応温度が大きな回帰係数で含まれており、実験・計算データベースを相互に利用してはじめて高い相関の結果が得られたことが分かった。(主要な学会発表 3 ほか)

3. 今後の展開

研究テーマ B については、実際の $\text{Au}_n/\text{h-BN}/\text{Au}(111)$ 触媒の活性に関する検討を進めていく。すでに小さいクラスターについては報告が行われているが、サイズ・形状を変えた系統的検討は行われていないので、これを考慮する。

研究テーマ C で開発した表面吸着電子状態データベースに関しては、もともとメタン水蒸気改質触媒をターゲットとしたものであったため、吸着種や表面の種類が限られていたが、既存データの利活用と様々な触媒反応へと展開できる汎用性の拡大を目指して、吸着種・表面の

種類を拡張する検討を行っている。また、転化率の推定はある程度うまくいっているものの、選択率の推定にはまだ課題が残っている。本テーマに関しては、詳細な反応（特に遷移状態）についての検討を行っていない。不均一触媒系では、表面吸着エネルギーと活性化エネルギーの相関を利用した体系化が広く浸透しているが、特に選択率を議論する場合には遷移状態を検討することが欠かせないのではないか、と考えている。しかし、表面吸着系の反応遷移状態について、すべて直接的に取得しようとすると膨大な計算時間を費やすことになるため、モデル化についても検討を進めた上で選択率の推定へと展開して行きたい。

4. 自己評価

本研究の当初の目論見は、不均一触媒反応に対する既報の実験結果とそれに対応する計算結果データベースから、データ科学的なアプローチを活用して触媒活性の予測、特に「多元系のシナジー効果」を解明することであった。本研究により導入した計算機や計算資源を用いて、触媒反応系に対する系統的な計算結果を得ることができ、またこの結果に対して、要因をデータ科学的に特定したり、あるいは予測することが可能であることは示された。研究開始当初までデータ科学的アプローチを利用してこなかった自身としては、これも重要な成果であったが、実験結果と計算結果を組み合わせたデータ科学的アプローチ、特に触媒反応の選択性の予測が思いのほかうまくいかなかったのは残念であり、適切な記述子の生成やデータ科学的アプローチ自身に対する理解・経験不足を痛感した。しかし、これまでよりも密な実験研究者との共同研究やハイスループット実験・計測の活用により、実験条件の均質なデータを利用することができれば、本研究のアプローチをさらに実験研究へのフィードバックにまで展開できると手ごたえを感じており、実際に共同研究の輪がまさに広がっているところである。また、本さがけ研究により、領域内のみならずこれまで接することのなかった多くの研究者と知り合うことができた。領域会議でも多くの刺激を受けたが、自主開催した勉強会により得た知識で、自身のこれまでにやってきた研究に関する知見までも深めることができた実感している。現在は共同研究で実証している段階だが、その後は「計算×実験 触媒インフォマティクス」の社会への実装に貢献できるよう、本領域で得た経験を活かしていきたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Iwasa, T. Sato, M. Takagi, M. Gao, A. Lyalin, M. Kobayashi, K.-i. Shimizu, S. Maeda, and T. Taketsugu, An combined automated reaction pathway searches and sparse modeling analysis for catalytic properties of a lowest energy twin of Cu₁₃, J. Phys. Chem. A, *in press*.

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(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)

主要な学会発表

1. M. Kobayashi, Calculation, Analysis, and Prediction for Catalyst and Surface Adsorption

Systems with Informatics Techniques and Automated Reaction Path Search, 2nd International Workshop on Phase Interfaces Science for Highly Efficient Energy Utilization, Baltimore, USA, Nov. 2018 (invited).

2. 小林正人, 原渕祐, 堤拓朗, 小野ゆり子, 瀧川一学, 武次徹也, 機械学習を利用した第一原理MDトラジェクトリの自動分類, 日本コンピュータ化学会 2018 秋季年会, 弘前, 2018 年 11 月.

3. 小林正人, 小野田遼, 武次徹也, 量子化学計算と実験条件のスパースモデリングによる触媒活性評価, 第 122 回触媒討論会, 函館, 2018 年 9 月.

4. M. Kobayashi, T. Iwasa, M. Nakahara, M. Gao, A. Lyalin, M. Takagi, S. Maeda, T. Taketsugu, Study on Metal Nanocluster Catalysts Based on Quantum Chemical Calculation and Informatics, 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC2017), Munich, Germany, Aug. 2017.

5. M. Kobayashi, Analyzing Quantum Chemical Calculation Results with Informatics Techniques: Toward Application to Catalyst Development, International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (ISPAC2017), Ho Chi Ming City, Vietnam, Jun. 2017 (invited).

受賞

なし

著作物

1. 小林正人, 触媒・表面吸着系計算へのインフォマティクス応用事例, 化学工業, **69**, 27 (2018).

プレスリリース等

なし