

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「実験と理論・計算・データ科学を融合し  
た材料開発の革新」  
研究課題「触媒インフォマティクスの創成のための  
実験・理論・データ科学研究」

## 研究終了報告書

研究期間 2017年 10月～2023年 3月

研究代表者:清水研一  
(北海道大学触媒科学研究所、教授)

## §1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

理論データや機械学習を積極的に用いた触媒科学(触媒インフォマティクス)の創成、及び、本手法を活用した革新的固体触媒の開発を目的として CREST 研究を行ってきた。従来、触媒理論分野では計算の容易な金属表面を主たる対象としてきた。本研究の理論グループ(蒲池、日沼、濱本)は当該分野で未開拓な非金属系材料に系を絞り、表面理論研究の新規な方法論を開発してきた。理論 G の支援のもと、実験 G も理論計算の実力をつけた。実験 G(清水、前野)は、①理論 G のデータ・設計指針に基づいた水素化物触媒の開発、②外挿的触媒探索を目指した機械学習(ML)手法の開発、③合金触媒の理論計算・ML による触媒設計、④反応経路自動探索法による革新反応の開発の4テーマを推進した。

固体物理を専門とする日沼 G は、触媒分野における重要概念である欠陥に焦点を絞り、網羅的な理論計算を行ってきた。多様なモデル表面(酸化物、水素化物、炭化物、窒化物、硫化物)の電子状態と表面欠陥生成エネルギーを理論計算する方法論を確立し、多様な候補材の潜在的な触媒能を数値化した。適用範囲を高指数面や金属/担体界面に拡張し、理論先導の活性点探索の方法論・データを整えた。多様な非金属表面の欠陥生成と電子状態を同一の計算手法で網羅計算し触媒設計指針を構築する試みは世界に類を見ない。

理論化学を専門とする蒲池 G、濱本 G は、多様な官能基を有する小分子と酸化物、水素化物表面の相互作用に焦点を絞り、網羅的な理論計算を行ってきた。TiO<sub>2</sub>、欠陥含有 TiO<sub>2</sub>、及び TiH<sub>2</sub> 表面活性サイト上の多様な(41 種類)分子の吸着エネルギー、電子状態を理論計算した。データの ML も活用し、多様な分子と表面活性点の相互作用に関する新規な理論(拡張版フロンティア軌道理論)を提案した。理論先導の触媒作用予測の方法論を確立した。理論 G のデータは ML を経て「設計指針」に変換され、実験 G の研究テーマの立案につながった。

触媒化学を専門とする、清水 G、前野 G は上記理論データに基づく触媒開発を実施した。触媒分野で多用される金属・酸化物以外の材料の可能性探索に焦点を絞って実験を行ったところ、[InH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>、LaH<sub>3</sub>、TiH<sub>2</sub> 等の水素化物がアルカンの①脱水素、②メタセシス(C-C 結合形成)、③水素化分解(C-C 結合切断)に有効であることを発見した。いずれの系も欠陥サイトでの金属-水素結合の生成と脱離(水素欠陥生成)を繰り返す新規現象を原理として、強固な C-H 結合の切断と新たな結合形成を触媒する。本発見を基盤として、シェールガスや廃プラスチックを有用化学品に変換するための応用研究も進めている。

清水 G の鳥屋尾らは CREST チーム外の ML の専門家(理研、瀧川博士)の支援のもとで外挿的な触媒探索を目指した ML 法の開発に挑戦した。触媒組成を元素の特微量・組成の積として記述子化することで、元データ中の元素に縛られない触媒提案 ML 手法を開発した。ML 予測⇔実験のサイクルを 45 回繰り返すことにより、CO<sub>2</sub> 還元の世界最高レベルの低温活性を示す多元素触媒(Pt/Rb-Nb-Mo-Ba/TiO<sub>2</sub>)を開発した。また、ML による設計指針構築の方法論も開発した。ML 分野の未達成課題である、「外挿的探索」、「モデルの解釈性」を達成した意味において、マテリアルインフォマティクス分野を先導する成果である。

ML による指針構築をプロパン脱水素用の合金触媒設計に応用し、炭素析出による触媒劣化の克服方法を提案した。清水 G の古川らは金属間化合物 PtGe の Pt サイトを Co/Cu で、Ge サイトを Ga/Sn でそれぞれ置換したハイエントロピー金属間化合物触媒を初めて合成した。本触媒は多元素化による熱安定性向上と、表面 Pt の単原子化による炭素析出防止により、プロパン脱水素に対して世界最高の触媒寿命を示した。

清水 G の大学院生は北大 ICR/DD (WPI)の武次教授らの支援のもと、反応経路自動探索法による未知反応(CH<sub>4</sub>+O<sub>3</sub>)の経路・触媒候補探索を行い、CH<sub>4</sub> 燃焼触媒を理論先導で開発した。開発触媒(Si-Al 酸化物)は低濃度 O<sub>3</sub> 流通下 200°Cでメタン燃焼を達成した。本触媒は Pd 系ベンチマーク触媒に比べ 400 倍の反応速度を示す。

以上より、理論データ・機械学習を積極的に用いた触媒科学(触媒インフォマティクス)の方法論と萌芽的成果を得た。発見した革新触媒の社会実装に向けて、企業との共同研究を進めている。

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

#### 1. DFT による表面活性点のインフォマティクスの創成

多様なモデル表面(酸化物、水素化物、炭化物、窒化物、硫化物)の触媒素過程(欠陥生成)を理論計算する方法論を確立した。手法の適用範囲を高指数面や金属/担体界面に拡張し、理論先導の活性点探索の方法論を確立した。非金属の多様な表面の欠陥生成エネルギーと電子状態を同一の計算手法で網羅計算し触媒設計指針を構築する試みは世界に類を見ない。

#### 2. DFT による表面素反応のインフォマティクスの創成

TiO<sub>2</sub>、欠陥含有 TiO<sub>2</sub>、TiH<sub>2</sub> 表面サイト上の多様な(41 種類)分子の吸着エネルギー、電子状態を理論計算した。データの機械学習も活用し、多様な分子と表面活性点の軌道間相互作用に関する新規な理論(拡張版フロンティア軌道理論)を提案した。理論先導の触媒作用予測の方法論を確立した。

#### 3. 理論先導による革新的アルカン変換

理論 G からの提案に基づき、金属水素化物を用いた反応探索を行ったところ、[InH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>、LaH<sub>3</sub>、TiH<sub>2</sub> 等の水素化物が①エタンの脱水素、②プロパンのメタセシス(ブタン合成)、③ポリエチレンの水素化分解(メタン、エタン、プロパン合成)に有効であることを見出した。全ての系において、水素化物表面欠陥による特異なアルカン活性化を作用原理とする。現在、廃プラスチックのケミカルリサイクル等の応用研究も進めている。

### <科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

#### 1. アルカン脱水素触媒の開発

安価なシェールガスに含まれる、エタン、プロパンを化学原料(エチレン、プロピレン)に高効率に変換する2種の触媒材料(ゼオライト担持[InH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>、PtGaPb 規則性合金ナノ粒子)を開発した。従来材料の欠点(炭素析出)を回避する材料設計により、類似研究に比べて選択性と触媒寿命が大幅に改善された。理論計算・機械学習を鍵元素(In、Pb)の選択に活用する「データ駆動形触媒研究」の萌芽的事例を示した。企業との共同研究(企業による耐久試験)が進行中である。

#### 2. 外挿的触媒探索 ML 法による革新触媒の発見

ML は原理的に未探索の元素を提案(外挿的提案)することはない。我々は、触媒組成を元素の特徴量・組成の積として記述子化することで、元のデータセット中の元素に縛られない触媒提案 ML 手法を開発した。ML 予測⇔実験のサイクルを 45 回繰り返すことにより、CO<sub>2</sub> 還元で世界最高レベルの低温活性を示す多元素触媒(Pt/Rb-Nb-Mo-Ba/TiO<sub>2</sub>)を開発した。企業との共同研究を進めている。

#### 3. 反応経路自動探索を起点とする革新反応の発見

反応経路自動探索法による未知反応(CH<sub>4</sub>+O<sub>3</sub>)の経路・触媒候補探索を行い、CH<sub>4</sub> 燃焼触媒を理論先導で開発した。開発触媒(Si-Al 酸化物)は低電力型 O<sub>3</sub> 発生器で生じる低濃度 O<sub>3</sub> 流通下 200°C でメタン燃焼を達成した。本触媒は Pd 系ベンチマーク触媒に比べ 400 倍の反応速度を示す。SO<sub>2</sub>、水が共存する実条件で Pd 触媒は 10h で転化率 0%まで失活したが、本触媒は 170h、100%転化率を維持した。企業との共同研究を進めている。

### <代表的な論文>

#### 1. Density Functional Theory Calculations of Oxygen-Vacancy Formation and Subsequent

Molecular Adsorption on Oxide Surfaces, Yoyo Hinuma, Takashi Toyao, Takashi Kamachi, Zen Maeno, Satoru Takakusagi, Shinya Furukawa, Ichigaku Takigawa, Ken-ichi Shimizu, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 29435-29444

多様な金属酸化物表面のモデル化と各表面の電子状態の DFT 計算の方法論を開発した。電子状態、酸素欠陥生成エネルギー、小分子の活性化度合いの相関関係を示した。電子状態に関する記述子を用いた機械学習により、低い計算コストで欠陥生成エネルギーが計算できることを示した。欠陥生成エネルギーが様々な金属酸化物表面での各種分子の吸着・活性化の指標に利用できることも明らかにした。

2. Effect of Oxygen Vacancies on Adsorption of Small Molecules on Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> Surfaces: A Frontier Orbital Approach, Nobutsugu Hamamoto, Toshinobu Tatsumi, Motoshi Takao, Takashi Toyao, Yoyo Hinuma, Ken-ichi Shimizu, and Takashi Kamachi, *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125, 3827-3844

酸素欠陥を有するアナターゼ(101)面とルチル(110)面への様々な分子(水素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、アンモニア、水、硫化水素、アルカン、アルケン、アルキン、アルコール、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、アミン、アミド、ニトリル、芳香族化合物など計 41 分子)の吸着エネルギーを DFT により見積もった。分子の電子状態を記述子とした機械学習を行うことで、分子と表面の軌道間相互作用に関する仮説や材料設計の方向性を引き出すことができる。

3. Analysis of Updated Literature Data up to 2019 on the Oxidative Coupling of Methane Using an Extrapolative Machine-Learning Method to Identify Novel Catalysts, Shinya Mine, Motoshi Takao, Taichi Yamaguchi, Takashi Toyao, Zen Maeno, S.M.A. Hakim Siddiki, Satoru Takakusagi, Ken-ichi Shimizu, Ichigaku Takigawa, *ChemCatChem* **2021**, 13, 3636-3655

メタンの C<sub>2</sub> 生成物への変換に関する文献から、説明変数(触媒組成、反応条件)と目的変数(C<sub>2</sub> 収率)のデータ 4200 点を収集し、C<sub>2</sub> 収率予測モデルを構築した。本モデルを用いた新規触媒の外挿的探索(データセットに無い組成を有する高活性触媒の推薦)の方法を構築した。一般的には機械学習はブラックボックスで「解釈性がない」と思われているが、「コンセプトの提案」にも応用可能であることも示した。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ①「清水」グループ

研究代表者: 清水研一 (国立大学法人北海道大学触媒科学研究所、教授)

研究項目:

- ・理論材料科学を用いた触媒設計指針の構築
- ・理論化学を用いた触媒設計指針の構築
- ・理論・データ科学の示唆に基づいた触媒開発
- ・文献データの機械学習に基づいた触媒設計

#### ②「蒲池」グループ

主たる共同研究者: 蒲池 高志 (学校法人福岡工業大学工学部生命環境化学科 教授)

研究項目:

- ・理論化学を用いた触媒設計指針の構築

#### ③「日沼」グループ

主たる共同研究者: 日沼 洋陽 (産業技術総合研究所 主任研究員)

研究項目:

- ・理論材料科学を用いた触媒設計指針の構築

#### ④「前野」グループ

主たる共同研究者: 前野 禅 (工学院大学先進工学部 准教授)

研究項目:

- ・理論・データ科学の示唆に基づいた触媒開発

#### ⑤「濱本」グループ

主たる共同研究者: 濱本 信次 (山陽小野田市立山口東京理科大学 助教)

研究項目:

- ・理論化学を用いた触媒設計指針の構築

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

- ・機械学習による触媒開発支援を目的に民間企業(2社)と共同研究を行っている。個別の触媒材料の実用化を目指して、民間企業3社と共同研究中である。
- ・清水 G の若手メンバー(鳥屋尾助教)が CREST の支援によりオランダ、Delft University of Technology の浦川教授の研究室に短期留学(2019年)し共同研究を開始した。鳥屋尾助教が科研費 国際共同研究強化(B) 事業に採択され浦川教授との共同研究を実施中である(課題名「Operando ME 分光に立脚した固体触媒反応場の設計と開発」(2020~2024))
- ・清水 G の大学院生がスイス、Paul Scherrer Institute (PSI)の D. Ferri 博士の研究室に短期留学(2019年)し、現在も共同研究を続けている。国内の研究者(5グループ)と共同研究を進めており、他グループとの共著論文も毎年発表している。
- ・清水 G は 2022 年度より北大 ICReDD (WPI)の武次教授との共同研究で、反応経路自動探索法を用いた反応・触媒開発を実施している。
- ・清水 G は 2021 年度より北大工学研究院の柴田准教授、中坂准教授との共同研究で、O<sub>3</sub> による低温 NO<sub>x</sub>浄化の研究を行っている。
- ・清水 G は 2021 年度より自動車用内燃機関技術研究組合(AICE)及び北大地球環境科学研究院の神谷教授の共同研究で、O<sub>3</sub> による低温メタン燃焼の研究を行っている。

- ・清水 G は領域内の山崎 T(九大)との共同研究が進行中であり、今後も継続する。
- ・蒲池 G は吉澤教授(九大)、阿部教授(NIMS)、山中教授(東工大)とメタン活性化の触媒インフォマティクスに関して共同研究を行った(2017-2020 年度)。
- ・蒲池 G は 2018 年度から基盤 B の共同研究で山本助教(九大)と高速かつ高精度な配座解析に基づいた新規有機分子触媒開発を実施している。
- ・日沼 G は 2021 年度から領域内の共同研究として、桂 T とドロネー四面体分割に基づく結晶構造タイプのクラスタリングおよび構成元素との関係の解析を実施している。
- ・日沼 G は 2021 年度～から森准教授(阪大)との共同研究として、科研費学術変革領域(B)「表面水素工学:スピルオーバー水素の活用と量子トンネル効果の検証」を推進している。