

我が国の2050年カーボンニュートラル実現に向けて、排出削減に寄与する効率的な材料探索が急務となっている。実験や計算データを蓄積し、機械学習をはじめとするインフォマティクスを利用して設計や運用条件の最適化を行う「データ駆動型開発」は、近年さまざまな分野において適用が進んでいる¹⁾⁻²⁾。中でも、マテリアルズ・インフォマティクス(Materials Informatics, MI)と呼ばれるアプローチでは、第一原理計算などの数値計算データベースと機械学習を組み合わせることで、最適材料やプロセスの候補を導き出す有力な方法として期待されている。一方、これらは複雑で困難な材料開発における「銀の弾丸」では決してなく、材料に関する知識をもとに、多くの前提条件や仮定を置いた上で、精巧に予測モデルを設計した上で適用されねばならない。

本報告では、自動車排ガスに含まれる一酸化窒素の直接還元触媒を例に、モデルの設計、データベースの構築、逆解析による材料候補抽出を行った事例を紹介する。また、いくつかの触媒材料候補について実際に試作・検証した結果を合わせて報告する。



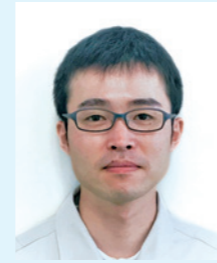
技術本部
計算科学センター

たかぎし 洋一



技術本部
高砂事業所
化学分析センター

やました たけし
山下 岳史



技術本部
計算科学センター

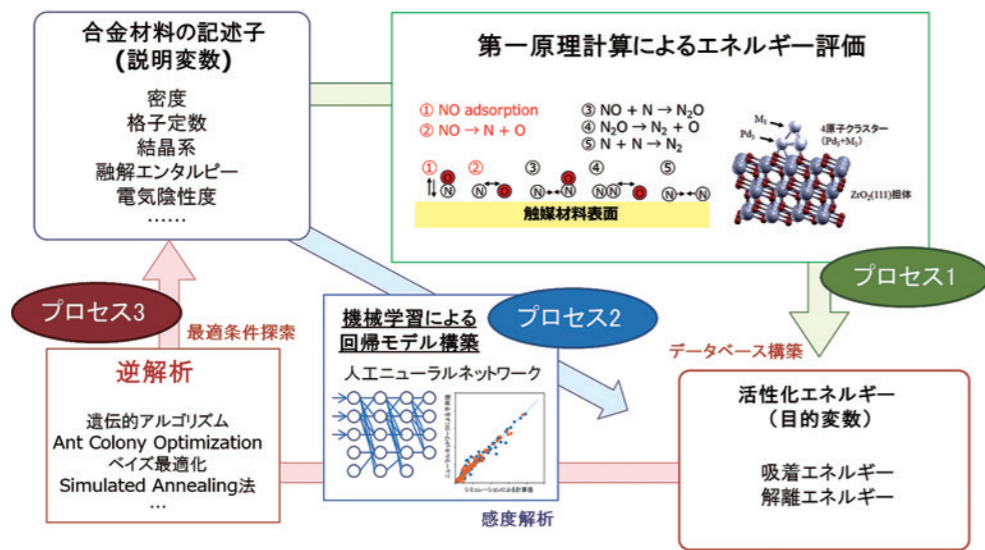
おおかわ てつや
大川 哲也

C-1 モデルの設計

自動車のエンジン排ガスには一酸化窒素(NO)、一酸化炭素、炭化水素類などの有害な成分が含まれており、無害化のために白金、ロジウム、パラジウムなどを主成分とする三元触媒が使用されている。これらはいずれも高コストな貴金属であるため、代替す

る合金材料の探索が進められているが、材料(元素)の組み合わせパターンは膨大となるため、効率的な探索方法が求められている³⁾。本検討では、NOの直接還元触媒を対象に、MIを活用した合金材料候補の探索および実測検証を行う。

第1図 NO直接還元触媒における本検討の流



MIでは数値計算のデータベースとそれらを回帰・逆解析するインフォマティクスを活用するが、数値計算には多くの仮定が必要である。そのため、想定する系の妥当性、記述子(説明変数)の選定などのモデル設計が、予測精度を高める上で重要となる。

MIの流れの例を第1図に示した。プロセス1では、合金元素と触媒活性のデータベースを構築する。NO分子の還元プロセスは、主に①触媒粒子への吸着、②NOの解離、③N₂O生成、④N₂生成などで構成されるが、ここでは既報⁴⁾をもとに①と②を律速

C-2 第一原理計算によるデータ蓄積(プロセス1)

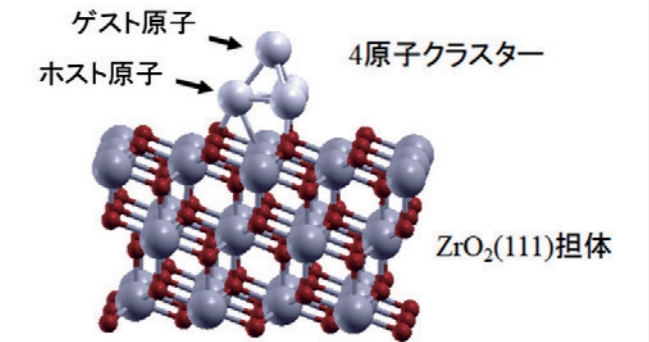
前述の通り、本解析ではNO分子の還元プロセスとして①触媒粒子への吸着および②NOの解離に着目し、これらの活性化エネルギーを第一原理計算により評価した。さまざまな元素における計算結果データを蓄積し、機械学習による回帰・逆解析に適用する。計算条件の概要を第1表、計算モデルのイメージを第2図にそれぞれ示した。ここではジルコニアの(111)面上に合金粒子が存在すると仮定し、さまざまな宿主原子およびゲスト原子の組み合わせを対象とした。ただし、単純化のため触媒粒子は4原子クラスター構造(四面体)とし、宿主3原子、ゲスト1原子とした。実際の触媒粒子はさまざまな原子数・構造を取り得るが、本モデルは合金組成と反応活性の本質的な関係を整理する上では十分であると考えた。第一原理計算法であるDFT(Density Functional Theory)に基づいた電子状態計算を行い、活性化エネルギーは始状態・終状態から、頻度因子および遷移状態における分子位置がそれぞれ不変と仮定するベル-エバンス-ポランニー則⁵⁾により推定した。

宿主およびゲスト原子は、周期表の3から7族(MgからNd)の43種(1849の組み合わせ)を対象とし、このうち代表的な260の組み合わせについて活性化エネルギーを計算した。ただし、安定して吸着しない場合はデータベースから除外した。残りの1589の組み合わせは、単結晶における密度、融解エンタルピー、電気陰性度などの基礎的な材料物性(説明変数)を含めたデータベースを使って機械学習により活性化エネルギー(目的変数)を予測した。

第1表 第一原理計算の条件

担体	ジルコニア(111)面
触媒粒子	四面体粒子(宿主3原子、ゲスト1原子)
使用ソフト	Quantum Espresso
k点メッシュ	ガンマ点
交換相関汎関数	GGA
カットオフエネルギー	470 eV

第2図 4原子クラスターモデルのイメージ



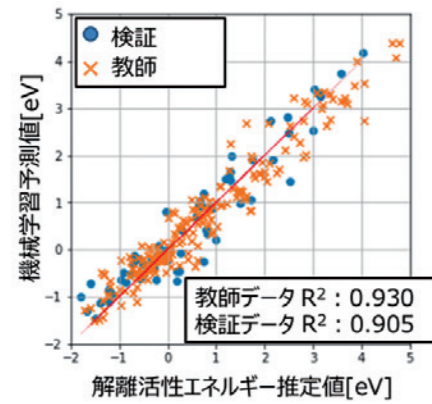
C-3 機械学習をもちいた順解析(プロセス2)および逆解析(プロセス3)

構築した活性化エネルギーのデータベースに対し、機械学習に基づく回帰モデル(順解析)を構築した。これにより、宿主およびゲスト原子(基礎物性値)を指定すると、それを触媒とした場合のNO分子還元の活性化エネルギーを予測可能となる。予め教師データと検証データを7:3に分割し、教師データに対してk-fold法による交差検証を行った。回帰アルゴリズムとしてElastic net、ランダムフォレスト、サポートベクターなどを検討し、最も回帰特性の良い人工ニューラルネットワーク(Artificial Neural Network, ANN)を採用した。第3図はANNによる回帰特性である。決定係

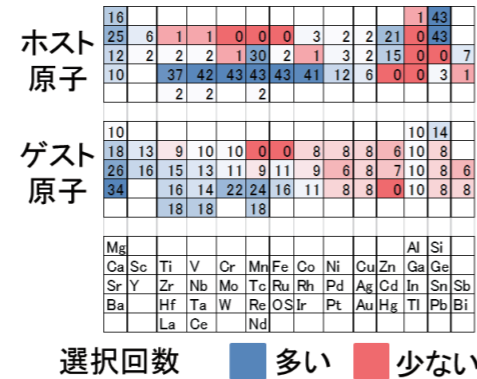
数スコアR²値は、教師データ・検証データいずれに対しても0.9を超えており、良好な特性を示している。

次に、構築した回帰モデルをもとに、逆解析により活性化エネルギーが小さくなる宿主・ゲスト原子の探索を行った。逆解析アルゴリズムとして、目的やデータによって遺伝的アルゴリズム、焼きなまし法などが採用されることも多いが、ここでは探索効率が高い手法の一つであるブラックボックス最適化にもちいられるベイズ最適化法⁶⁾を採用した。第3図(b)は、活性化エネルギーが低い530種類の組み合わせのうち、候補として選択された回数が多い元素

第3図



(a) ANNによる回帰特性



(b) 逆解析によるホスト・ゲスト原子の選択回数
多いものほど濃い青色、少ないほど濃い赤色で表記している。

および少ない元素を周期表に表示したものである。ホスト原子、ゲスト原子いずれも周期表の比較的左側の元素が使われる傾向(図中青色)が見られ、比較的右側の元素は選択回数が少ないことが分かる(図中赤色)。これは、電子供与性の高い元素が候補になり得ることを示している。例として、ホスト原子がNbである場

合の活性化エネルギーを整理すると、最も良い(低い)合金はNb-Wであり、最も悪い(高い)合金はNb-Sb、中間がNb-Geとなった。

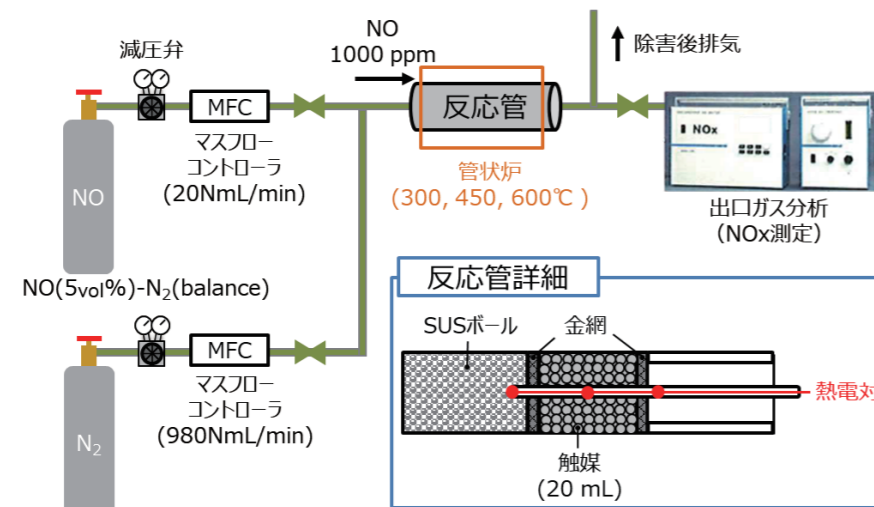
C-4 触媒試作・反応度評価と検証

前節にて候補となったNb系の合金を対象に、実際に触媒を試作し、NO分解率を測定した。活性アルミナ(φ2mm球状、平均孔径48Å)を担体とし、次の手順で触媒を調製した。

1. 活性アルミナにNb化合物の水溶液を含浸担持
2. 乾燥(115°C)
3. Nbを担持した活性アルミナに、Sb化合物の水溶液を含浸担持
4. 乾燥(115°C)

5. 空気流通下焼成(600°C、3時間)
 6. 焼成後、空気を流通させたまま冷却
- Sb化合物との比較のため、Ge化合物、W化合物も同様にNb化合物を担持した活性アルミナに含浸担持させて触媒を試作した。なお、アルミナ担体上のNb系材料における活性化エネルギーを計算し、ジルコニア担体上の値と相違ないことを確認した。

第4図 触媒をもちいたNO分解反応試験装置フロー

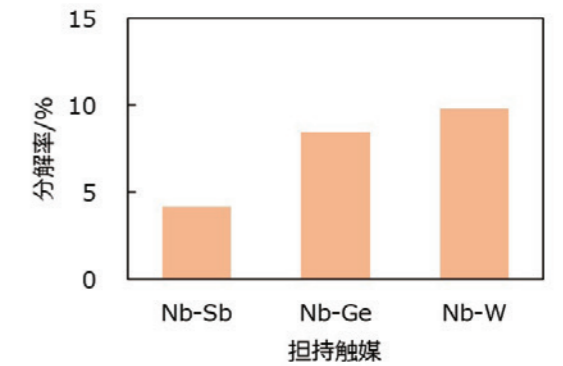


試作した触媒の反応性評価は以下のように実施した。
触媒を反応管に充填し、N₂ガスを流しながら所定温度に昇温した後、1000ppm-NO/N₂を流して出口NO濃度を測定し、分解率を評価した。第4図に試験装置のフローを示す。

各触媒のNO分解率を第5図に示す。分解率の高い順にNbW、NbGe、NbSbであり、MIで予測した傾向と一致した。ここでは一部の検証例であるが、数値計算データベースおよび機械学習を活用することで、ある一定の傾向を予測することの可能性が示唆された。

一般に触媒反応は活性種構造の変化を含む複雑なプロセスであり、かつ触媒はナノ粒子を形成するため、表面構造の考慮が不可欠となる。本取り組みではこれらをあらわに考慮しておらず、適用範囲は限定されると解釈すべきであろう。また、たとえ傾向の予測は可能であっても、ナノスケールで評価した活性化エネルギーから、マクロな分解率の絶対値を予測することは非常に困難と思われる。さらに、候補として挙げられた合金が合成可能であるかはまた別の問題となる。しかしながら、目的を明確化した上で、モデルの前提(仮定)、組み立て、データ構築、機械学習アルゴリズム選定を設計することで、MIにより合金の候補を抽出することが可能である点でMIを活用することは意義深いゆえ、材料に関するドメイン知識をもとに注意深く進めることが重要と考えている。

第5図 各触媒のNO分解率の比較



本報告では、自動車排ガスに含まれる一酸化窒素の直接還元触媒を例に、近年注目されるデータ駆動型開発の一つであるマテリアルズ・インフォマティクスの適用事例を紹介した。モデルの設計、データベースの構築、逆解析による材料候補抽出を行った事例を紹介し、触媒材料候補に対する試作・検証結果を議論した。触媒反応は活性種構造の変化を含む複雑なプロセスであることから、適用範囲を広げた予測は難しいものの、律速反応や触媒クラスター構造など数値計算上の仮定を明確にすることで候補材料の抽出に適用可能であることが示唆された。

参考文献 *1) 船津公人監修：データ駆動型の材料開発、p.141、NTS出版。
*2) K. Takahashi et al. : ChemCatChem, Vol.11, 4, p.1146 (2018).
*3) I. Takigawa, et al. : RSC Adv., 6, 52587-52595 (2016).
*4) 福田, 江原 : 第19回理論化学討論会予稿, (2016) 3B07.
*5) F. Jensen : Introduction to Computational Chemistry (Wiley, New York, 1999).
*6) P. I. Frazier : arXiv:1807.02811v1 (2018).