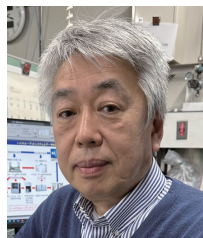


先進触媒研究におけるマテリアルインフォマティクス・プロセスインフォマティクスの基盤技術創出と将来展望

Creation of Fundamental Technologies and Future Prospects for Material Informatics and Process Informatics in Advanced Catalysis Research



産業技術総合研究所
触媒化学融合研究センター
藤谷 忠博



UBE株式会社
研究開発本部
橋口 雄太

1. はじめに

近年の材料開発の分野では、コンピューターや人工知能の進歩により、“経験と勘”に基づく従来の非効率な手法に代わる、良質なデータからインフォマティクスを用いて高速で材料開発を行うマテリアルズインフォマティクスが大きな潮流となってきた。このような背景の下、我々は、2016年から、計算・プロセス・計測の三位一体による機能性材料の高速開発を目指した NEDO 委託事業「超先端材料超高速開発基盤技術」を開始した。ここでは、有機系機能性材料をモデル材料として、①計算科学技術のマルチスケール化による材料物性予測技術の確立、②実サンプル試作の高速かつ自在な製造が可能な革新的プロセス技術の確立、③従来観測できなかった構造の精密観測や機能発現のその場観測等の先端計測技術の確立の三つの基本技術を融合して創出されるデータに基づいたデータ駆動型研究で、特定の材料物性の発現条件の予測技術確立を狙った(図1)¹⁾。この技術融合型の開発により、従来の延長線上にない新しい材料探索技術の確立と研究開発期間の短縮を目指し、先端素材高速開発技術研究組合と横浜ゴム(株)および UBE(株)との共同研究により、エタノール(EtOH)からのブタジエン(BD)合成触媒の開発およびフロー法によるPdコアPtシェル(Pd@Pt)触媒の合成法の開発を課題として進めた。ここでは、計算科学的アプローチに加え、触媒の自動合成、多連の反応器による迅速触媒性能評価、触媒物性の迅速測定等、触媒化学に重要な実験をハイスループット化し、大量のデータを迅速に取得することで、データ駆動型触媒インフォマティクスによる触媒の自動探索の取り組みについて述べる。

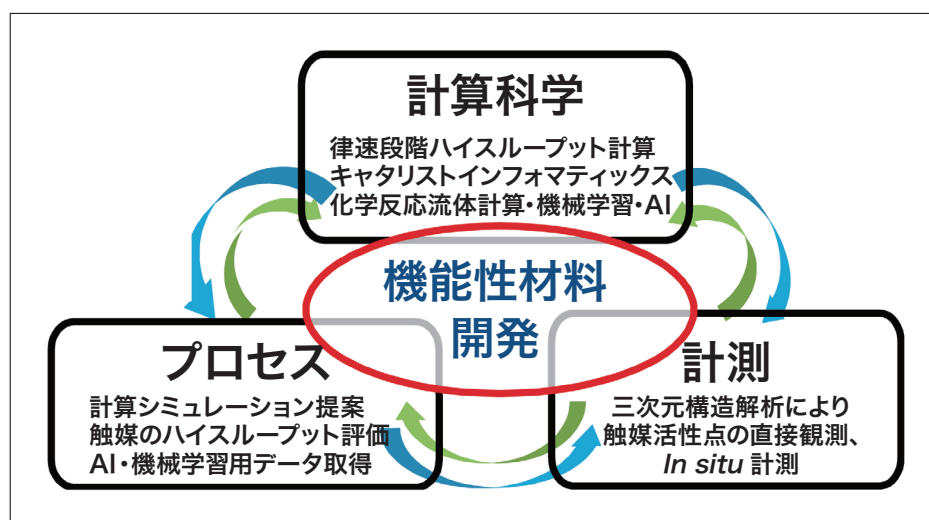
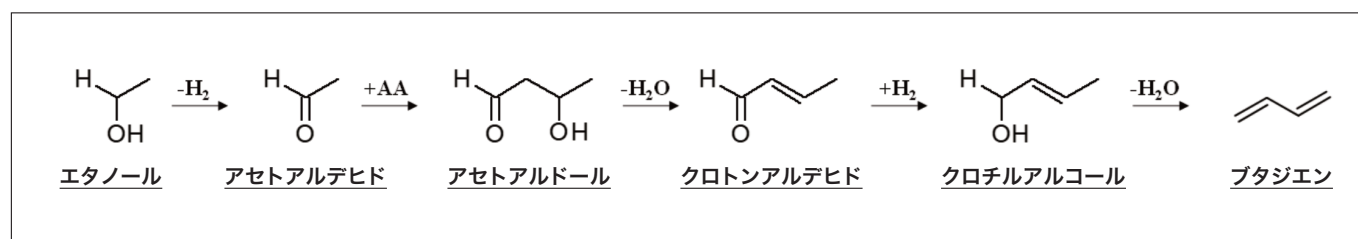


図1 革新的な材料開発手法による機能性材料基盤技術開発

2. ハイスループット手法ブタジエン合成反応と触媒開発

EtOH から BD への転換反応 (ETB 反応) は複雑で、脱水素、アルドール縮合、Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) 還元、脱水の 4 つの過程から構成される (Scheme 1)²⁾。したがって、酸性と塩基性の反応サイトがバランス良く存在する触媒が、ETB 反応に対して最適な変換と選択性をもたらすと期待される。各反応の最適な触媒を探索するにあたり、検討すべき触媒の種類や反応条件の組み合わせが非常に多く、最適触媒や反応条件の系統的なスクリーニングには多大な時間とコストがかかる。そこで、本プロジェクトで導入したハイスループット装置群を利用し、多くのデータを蓄積し、触媒インフォマティクスに基づくデータ駆動型触媒開発を検討した。本研究では、触媒の調製、活性評価および物性評価にハイスループット装置を適用した。触媒調製には触媒自動合成装置 (BIG KAHUNA, UNCHAINED Labs, 図2A) を用い、50 種類の金属酸化物前駆体水溶液を担体である SiO₂ に含浸担持させた。担持量や焼成温度を変化させ、短時間で約 200 種の触媒を調製した。活性評価は、8 連式 (TS-14-8R, 太洋システム, 図2B) および 16 連式フローリアクター (Flowrence XR, avantium, 図2C) で評価した。データはオンラインのガスクロマトグラフィで解析され、EtOH の変換反応による生成物組成のデータを得た。ETB 反応は二段階に分け、一段階目の反応として EtOH からアセトアルデヒド (AcH) への変換、二段階目の反応として EtOH/AcH 混合物から BD への変換活性を主に調べた。



Scheme 1 ETB反応の反応機構

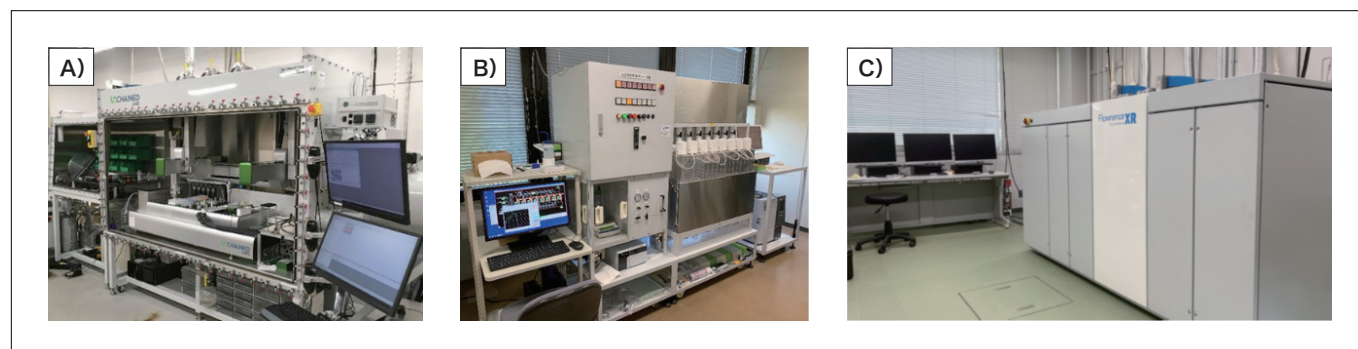


図 2 ハイスループット実験装置

A) 触媒自動合成装置, B) 8連式触媒活性評価装置, C) 16連式触媒活性評価装置

まず、一段目の EtOH から AcH への変換反応における有効な触媒のスクリーニングを行った。検討した触媒は、200 種類である。表1には、EtOH の変換反応結果の代表例 (触媒10種) を示す。SiO₂ 担持の CuO, Ag, SnO₂ 触媒では EtOH から AcH へ高い変換がみられ、一段目の反応に有効な触媒であることがわかる³⁾。ZnO 触媒の場合、AcH への変換とともに BD への変換もみられた。一方、IrO₂, MoO₃, Ga₂O₃, V₂O₅, Nb₂O₅ および NiO 触媒では、EtOH からエチレンが生成しており、EtOH の脱水が主反応となる。CuO, Ag, SnO₂ および ZnO 触媒が AcH 変換に効果的であったことから^{4,5)}、これらの触媒活性に及ぼす反応温度の影響を調べた。CuO 触媒は 623 K の低温でも高い活性を示したが、反応温度の上昇とともに活性は著しく減少した。Ag, SnO₂, ZnO 触媒の AcH 収率は、反応温度の上昇とともに増加した。特に、Ag/SiO₂ 触媒では、広い反応温度範囲で最も高い AcH 選択率と収率を示した。

表 1 ハイスループットシステムで調製した触媒のEtOH反応

Catalyst	EtOH conv. %	Selectivity / %						
		AcH	Ethylene	Crotonaldehyde	1-Butanol	Crotyl alcohol	BD	Others
CuO	74	95	0	0	0	0	0	4
Ag	55	94	1	1	0	0	0	3
SnO ₂	46	88	7	0	0	0	0	4
IrO ₂	37	68	29	0	0	0	0	2
ZnO	32	68	7	6	1	0	9	9
MoO ₃	53	37	48	0	0	0	5	10
Ga ₂ O ₃	52	36	23	0	0	0	6	35
V ₂ O ₅	32	45	45	2	0	0	3	5
Nb ₂ O ₅	19	68	31	0	0	0	1	0
NiO	12	70	20	1	2	2	1	5

EtOH: 0.03 mL/min, N₂: 10 mL/min, 反応温度: 623 K, 担体: SiO₂, 金属酸化物担持量: 5 wt%

表2には、二段階目の反応結果の代表例を示す。ここでも、200種類の触媒評価を実施した。EtOH/AcHの比は50/50とし、活性は623 Kで評価した。SiO₂担持のHfO₂, ZrO₂, Sc₂O₃およびNb₂O₅触媒では、高いEtOH転化率と高いBD選択率を示した³⁾。HfO₂やZrO₂は優れたETB触媒として知られていたが、新たにSc₂O₃もEtOH/AcHからのETB反応に有効な触媒成分であることがわかった。活性の高かったHfO₂, ZrO₂, Sc₂O₃およびNb₂O₅触媒について各種条件の最適化を行った。その結果、HfO₂担持量7 wt%, EtOH/AcHモル比が1.5, 反応温度673 Kにおいて、最高収率63%を得た。以上のデータを基に、EtOH/AcH原料での反応におけるBD収率予測モデルを作成した。学習データを180, テストデータを20としてランダムフォレスト法により検討した(図3)。BD収率には、金属酸化物の金属電子電荷が最も重要度が高く、次に、金属原子と酸素原子の距離もBD収率に重要な記述子であることがわかった。これは、金属部分が(+)電荷を有しLewis酸点として機能し、酸素部分が(-)電荷となりLewis塩基として働くと考えれば反応機構的にも妥当な結果と考えられる。

表2 ハイスループットシステムで調製した触媒のEtOH/AcH反応

Catalyst	EtOH conv. %	Selectivity / %					
		BD	Ethylene	Crotonaldehyde	1-Butanol	Crotyl alcohol	Others
HfO ₂	56	57	1	4	2	2	34
ZrO ₂	56	55	1	4	2	2	36
Al ₂ O ₃	49	32	40	3	0	2	24
Sc ₂ O ₃	39	36	3	14	4	4	39
Nb ₂ O ₅	33	35	11	15	1	2	36
Ga ₂ O ₃	31	34	25	7	2	0	32
Lu ₂ O ₃	25	20	2	26	2	1	50
Tm ₂ O ₃	27	14	1	28	2	1	54
Y ₂ O ₃	27	14	1	32	2	1	50
Er ₂ O ₃	26	14	1	33	2	2	49

EtOH/AcH: 50/50, 0.03 mL/min, N₂: 10 mL/min, 反応温度: 623 K, 担体: SiO₂, 金属酸化物担持量: 5 wt%

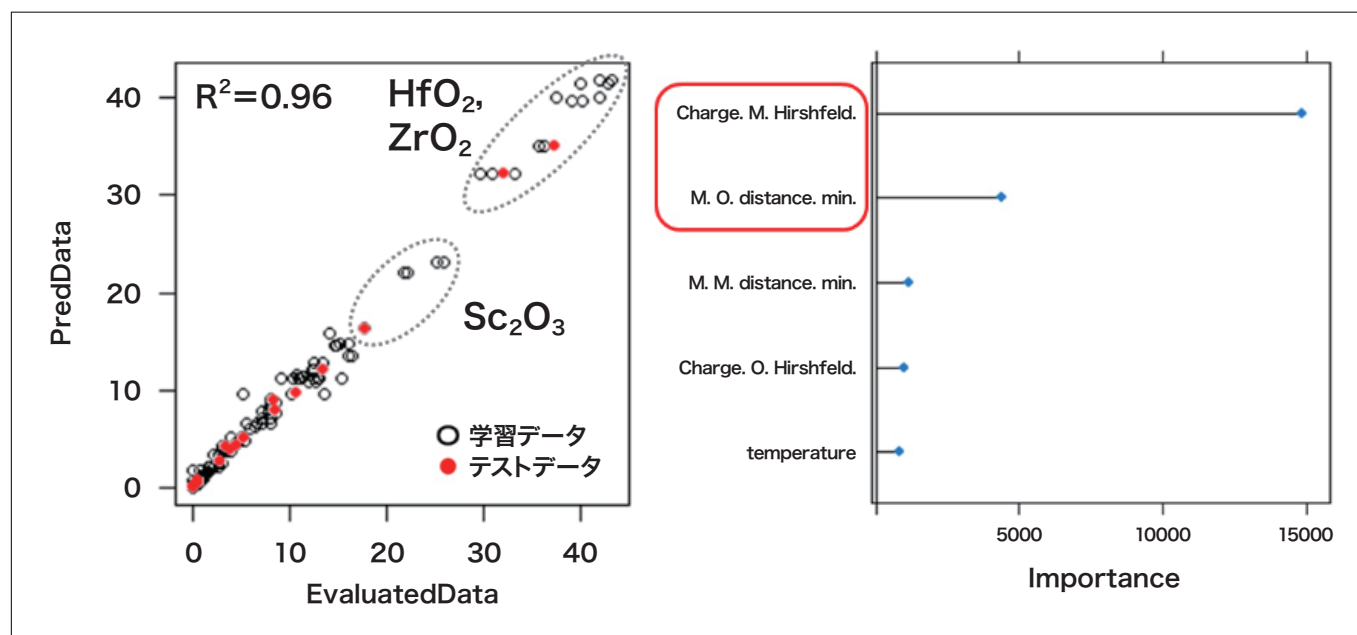


図3 EtOH/AcHの変換反応における金属酸化物触媒のBD収率予測

アルゴリズム: Random Forest, 学習データ: 180, 記述子: 5, テストデータ: 20

3. ETB反応プロセスの最適化

ここまでのハイスループット評価や、そこから得られた200程度のデータや理論計算データを用いた統計解析に基づき、一段階目ではAg/SiO₂触媒、二段階目ではHfO₂/SiO₂触媒が有効であることが明らかになった。そこで、タンデム型のフローリアクターを設計し、これらの金属種の組み合わせでの二段階反応でETBの活性を評価した結果を表3に示した。一段反応では、Ag/SiO₂とHfO₂/SiO₂の物理混合触媒、およびAgとHfO₂をSiO₂に同時担持した触媒は、BD選択性が低い値であった(48%)。また、ZnOとZrO₂をSiO₂に担持した触媒では、EtOH転化率が低い値であった(67%)。これに対して二段反応の場合には、反応温度をそれぞれの反応に最適な603と673 Kにすると、EtOH転化率99%、BD選択率63%を達成した³⁾。さらに興味深いことに、Ag/SiO₂+HfO₂/SiO₂(物理混合触媒)、Ag-HfO₂/SiO₂(同時担持触媒)およびZnO-ZrO₂/SiO₂(同時担持触媒)による一段反応では、いずれも反応の経過とともに触媒活性が大幅に低下したが、Ag/SiO₂とHfO₂/SiO₂による二段階反応プロセスでは、BD収率はほぼ安定しており、反応時間の経過に伴う触媒活性の低下が抑えられることがわかった。触媒寿命の観点からも二段階反応プロセスが有効なものであることが明らかになった。現在、これらの触媒の改良を進めるとともに、種々のエンジニアリングデータをハイスループット装置により取得し、プロセスインフォマティクスを活用しながら実用化に向けたスケールアップ検討を実施している。

表3 反応方式とETB反応結果

Catalyst	Reaction Stage	Reaction temp. K	EtOH conversion %	BD selectivity %
Ag/SiO ₂ + HfO ₂ /SiO ₂ ^{a)}	two	603 / 673	99	63
Ag/SiO ₂ + HfO ₂ /SiO ₂ ^{b)}	one	673	89	48
Ag-HfO ₂ /SiO ₂ ^{c)}	one	673	87	48
ZnO-ZrO ₂ /SiO ₂ ^{d)}	one	673	67	59

EtOH feed rate: 0.03 mL/min, N₂: 10 mL/min,

a) Ag およびHfO₂ 担持量: 7 wt%, b) 物理混合Ag/SiO₂ + HfO₂/SiO₂, Ag およびHfO₂ 担持量: 7 wt%, c) Ag およびHfO₂ 担持量: 7 wt%,

d) ZnO およびZrO₂ 担持量: 5 wt%

4. Pd@Pt触媒のフロー合成法

固体高分子形燃料電池用の正極の触媒として用いられている Pt の使用量低減が必要不可欠である。その解決策の一つとして最表面にのみ Pt を配置するコアシェル構造を利用した触媒開発の研究が活発に行われている。しかし、既存のコアシェル触媒合成法は、バッチ式プロセスであるため、生産性が低いことなどが実用化に向けた大きな問題点となっている。そこで、我々は、高い生産性および高度な触媒構造制御を両立した合成法の確立を目的として、コアシェル触媒におけるフロー合成法の開発を検討した。フロー合成においては、各種の Pt シェル形成条件を最適化して、Pt 単原子層の Pt シェル構造を持った Pd@Pt 触媒のフロー調製法の開発が求められる。我々は、図4に示すコアシェル合成用ハイスループットフロー合成装置を開発し、金属前駆体や反応剤、添加剤の種類、接触効率、滞留時間などのプロセス条件の最適化を迅速に実施した。この合成装置は、種々の金属原料および還元剤をオートサンプラーから送液ポンプを用いてリアクターに供給する。リアクターでは、まず、コア金属である Pd 前駆体を還元剤により還元し、Pd コア粒子を形成する。次に、二段目で Pt 前駆体と還元剤を混合する。ここで、還元された Pt 金属と Pd コア粒子から Pd@Pt 構造を持つ粒子を形成する。生成した Pd@Pt 粒子は、炭素スラリー中に供給され、活性炭に担持される。活性炭担持 Pd@Pt 触媒は、フラクションコレクターにより、それぞれのバイアルに保管される。本装置を用いることで、1日当たり約20種類の Pd@Pt 触媒の連続・自動合成が可能となった。

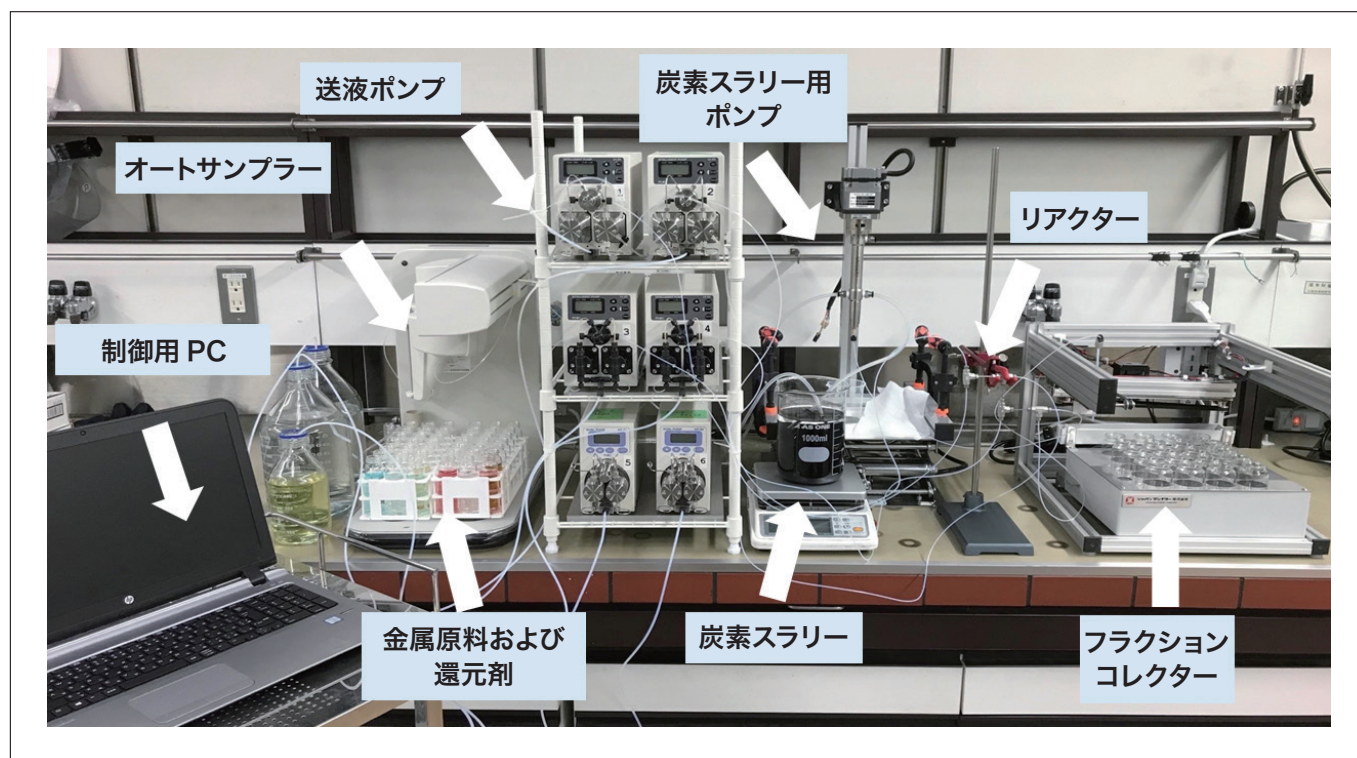


図 4 Pd@Pt触媒用ハイスループットフロー合成装置

最初に、Pt 前駆体を H_2PtCl_6 として、還元剤の種類が Pt シェル構造と触媒活性に与える影響を検討した。合成した Pd@Pt 触媒の Pt-Pt 配位数および Pt-Pd 配位数は、XAFS スペクトルを測定して、そのフィッティング解析から求めた。また、触媒活性は、酸化還元反応 (ORR) 活性を調べた。還元剤として 2-MePy $\cdot$ BH_3 を用いた場合、Pt-Pt および Pt-Pd 配位数は、それぞれ 6.8 と 2.5 と見積もられた。これは、単原子層の Pt シェルが形成した場合の理論値 ($N_{\text{Pt-Pt}} : 6, N_{\text{Pt-Pd}} : 3$) に近いことから、ほぼ 1 層の Pt シェル構造に制御された Pd@Pt 粒子が形成していることが考えられる。しかし、Pd@Pt 触媒中の白金有効利用面積 (ECSA)、Pt 重量当たり (MA) および Pt 表面積当たり (SA) の ORR 活性は、既存の銅-アンダーポテンシャル析出法 (Cu-UPD 法) により調製した Pd@Pt 触媒に比べて半分程度の値しか示していない。単原子層の Pt シェル構造を有しているにもかかわらず、Pt 表面積および ORR 活性が低いのは、図5に示すように、Pd@Pt 粒子同士が凝集しているためであることがわかった。

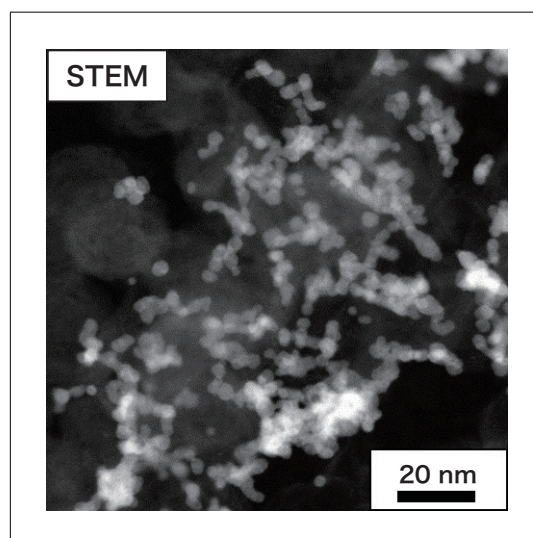


図 5 Pt前駆体を H_2PtCl_6 、還元剤を $2\text{-MePy}\cdot\text{BH}_3$ から合成したPd@Pt触媒のDF-STEM像

5. 保護剤によるPd@Pt粒子の分散性向上

Pd@Pt 粒子を分散させて活性炭上に担持するため、保護剤を使用する例が報告されている⁶⁾。窒素で Pt に配位するピリジン系化合物も保護剤として使用されている例があり⁷⁻⁹⁾、 $2\text{-MePy}\cdot\text{BH}_3$ 還元剤と Pt 前駆体の反応で生じる 2-MePy が保護材としての役割を持つことが考えられる。しかし、 2.1 当量の $2\text{-MePy}\cdot\text{BH}_3$ を Pt 前駆体の還元剤として添加した場合、Pd@Pt 粒子の凝集は全く抑制できていなかったため、添加量を増加させ Pd@Pt 構造におよぼす影響を検討した。EXAFS スペクトルのフィッティング解析の結果から得られた Pt-Pt 配位数、Pt-Pd 配位数と ORR 活性評価結果を表4に示す。 $2\text{-MePy}\cdot\text{BH}_3$ の添加量が 6.4 等量までは、Pt-Pt、Pt-Pd 配位数は単原子層の Pt シェル構造の理論値に近く、均一な単原子層の Pd@Pt 構造を保っていることがわかる。ECSA および MA は、還元剤の増加に伴い増大し、MA は 6.4 等量で 522 と最も高い値を示した。この値は、既存の Cu-UPD 法による Pd@Pt 触媒にほぼ匹敵する活性である¹⁰⁾。しかし、それ以上、 $2\text{-MePy}\cdot\text{BH}_3$ の添加量を増やすと MA は低下することがわかる。最も高活性であった Cat. 3 の TEM 写真を図6Aに示す。Pd@Pt 粒子は、Cat. 1 に比べ粒子の分散性が大きく向上していることが確認された。これは、ECSA の結果と一致しており、 $2\text{-MePy}\cdot\text{BH}_3$ の 2-MePy が分散剤として機能していることが明らかである。また、Pd@Pt の単一粒子を取り出し、EDS マッピング分析を行った結果(図6B)、球状 Pd 粒子上に均一に Pt (赤い部分) が分布していることが明確に示され、Pd コア-Pt シェル構造を有することが確認された。ここで、Pt シェル構造を詳細に検討するため、電子エネルギー損失分光ライン分析を行った結果を図6Cに示した。解析の結果、Pt シェルの厚さが約 0.25 nm と見積もられた。Pt の原子径は 0.28 nm であることから、局所構造としても 1ML の Pt シェルを有した Pd@Pt コアシェル粒子が合成されていることが明らかになった。これまでの結果から、 2-MePy の役割は、i) 単原子層の Pt シェル構造の形成、ii) 生成した Pd@Pt 粒子の凝集抑制である。これは、Pd コア粒子表面に析出した Pt 原子には 2-MePy が配位しており、この 2-MePy が Pt の結晶成長を阻害するため、単原子層の Pt シェル構造をもつ Pd@Pt 粒子が形成されるものと考えている。さらに、 2-MePy の量を最適化することで、Pd@Pt 粒子同士の凝集も抑制していることを示している。

表 4 Pd@Pt 触媒の構造および触媒特性に及ぼす $2\text{-MePy}\cdot\text{BH}_3$ 添加量の影響

Cat.	Amount of $2\text{-MePy}\cdot\text{BH}_3$ [eq.-Pt]	$N_{\text{Pt-Pt}}$	$N_{\text{Pt-Pd}}$	ECSA [$\text{m}^2 \text{g-Pt}^{-1}$]	MA@0.9V [A g-Pt ⁻¹]	SA@0.9V [$\mu\text{A cm}^{-2}$]
1	2.1	6.8	2.5	84	340	403
2	4.3	6.0	2.4	101	480	476
3	6.4	5.6	2.4	107	522	489
4	10.7	5.2	2.0	115	404	353
5	21.3	5.4	2.0	121	388	319

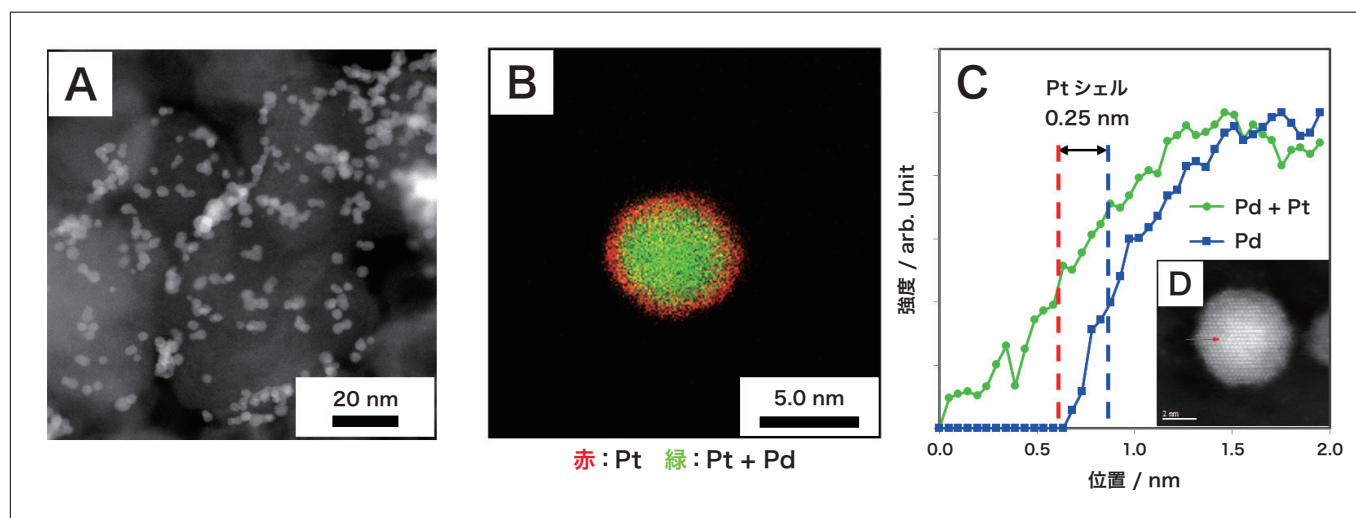


図6 Pt前駆体を H_2PtCl_6 、還元剤を2-MePy $\cdot\text{BH}_3$ (6.4 eq.-Pt)から合成したPd@Pt触媒(Cat. 3)のTEM像(A)、EDSマッピング分析(B)およびEELSライン分析(C, D)

6. おわりに

我々は、ハイスループット装置で触媒調製および性能評価を迅速化して良質な実験データを蓄積し、インフォーマティクス技術と組み合わせるデータ駆動型の触媒開発を検討してきた。その結果、高性能な触媒や新しい合成方法が短時間で開発できることがわかってきた。現在も、ハイスループット装置群の整備を積極的に進めており、様々な触媒反応に対し、ハイスループット化された触媒合成装置、触媒活性評価装置および各種分析装置で実験データの蓄積中である。さらに、装置群を充実させた触媒開発プラットフォームを産総研つくばセンターに整備した。ここで、多くの研究者にハイスループット装置を使用してもらい、データ駆動型の新たな触媒開発研究を発信できる研究施設としていきたい。

謝辞

本研究は、NEDOの支援を受けて実施された。関係各位に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) NEDO 超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト, https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100119.html
- 2) Luk, H. T., Mondelli, C., Ferre, D. C., Stewart, J. A., P-Ramirez, J., *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 1358 (2017).
- 3) Shinke, Y., Miyazawa, T., Hiza, M., Nakamura, I., Fujitani, T., *React. Chem. Eng.*, **6**, 1381 (2021).
- 4) Angelici, C., Velthoen, M. E. Z., Weckhuysen, B. M., Bruijninx, P. C. A., *ChemSusChem*, **7**, 2505 (2014).
- 5) Janssens, W., Makshina, E. V., Vanelderen, P., Clippel, F. De, Houthoofd, K., Kerkhofs, S., Martens, J. A., Jacobs, P. A., Sels, B. F., *ChemSusChem*, **8**, 994 (2015).
- 6) Campisi, S., Schiavoni, M., Chan-Thaw, C. E., Villa, A., *Catalysts*, **6**, 185 (2016).
- 7) Saito, M., Otsuka, H., *J. Jpn. Soc. Colour. Mater.*, **84**, 12 (2011).
- 8) Wan, J., Fang, G., Yin, H., Liu, X., Liu, D., Zhao, M., Ke, W., Tao, H., Tang Z., *Adv. Mater.*, **26**, 8101 (2014).
- 9) Fujigaya, T., Kim, C., Hamasaki, Y., Nakashima, N., *Scientific reports*, **6**, 1 (2016).
- 10) Hashiguchi, Y., Watanabe, F., Honma, T., Nakamura, I., Poly, S. S., Kawaguchi, T., Tsuji, T., Murayama, H., Tokunaga, M., Fujitani, T., *Colloids Surf. A*, **620** 126607 (2021).