

Accounts of Materials & Surface Research

Trends in Catalytic Steps on Metal Oxides Suggested by DFT and Machine Learning

Ken-ichi Shimizu^{a,*}, Yoyo Hinuma^b, Nobutsugu Hamamoto^c, Takashi Kamachi^c

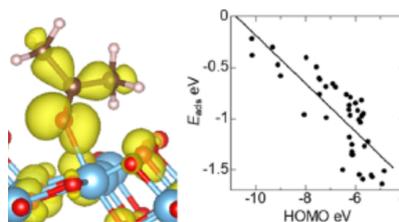
^aInstitute for Catalysis, Hokkaido University, N21, W10, Sapporo, 001-0021, Japan

kshimizu@cat.hokudai.ac.jp

^bDepartment of Energy and Environment, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

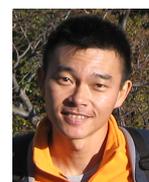
^cDepartment of Life, Environment and Applied Chemistry, Fukuoka Institute of Technology, Fukuoka 811-0295, Japan

This account summarizes our recent theoretical works on general trends in catalytically important steps on metal oxides. First, we show the relationship between the electronic states of various oxide surfaces and surface vacancy formation energies. The methodology is extended to the interface of an In_2O_3 surface and various metal nanoparticles. Next, we show the relationship between the electronic states of various molecules and their adsorption energies on perfect and defective TiO_2 surfaces. Aided by statistic and machine learning analysis, we discuss semi-empirical rules in the oxygen vacancy formation on various surfaces and adsorption of various molecules on TiO_2 surfaces.



Keyword: Heterogeneous catalysis, metal oxides, DFT, machine learning

Ken-ichi Shimizu has been a full Professor in Institute for Catalysis at Hokkaido University since 2015. He received his Ph.D. degree at Nagoya University in 2000. He began his career as a Research Associate at Niigata University in 2000, then moved to Nagoya University in 2004 as an Assistant Professor, and then moved to Hokkaido University as an Associate Professor in 2010. His main interest is in heterogeneous catalysis.



Yoyo Hinuma has been a senior researcher of the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) since 2021. He received his Ph.D. degree at Massachusetts Institute of Technology in 2008 and held positions at University of California, San Diego, Kyoto University, Chiba University, and Tokyo Institute of Technology. His main interest is first-principles calculations of ceramics with a focus on materials informatics of surface properties.



Nobutsugu Hamamoto has been a postdoctoral fellow in Fukuoka Institute of Technology since 2019. He received his Ph.D. degree at Kumamoto University in 2019. His main interest is theoretical calculations of physical properties derived from the electronic structures.



Takashi Kamachi received his Master's degree in 2002 from Kyoto University and his Ph.D. degree in 2007 from Kyushu University. In 2020, he was promoted to Professor at Fukuoka Institute of Technology. His main research interests are computational methods for application to surface science and enzymatic and organocatalytic reactions.



金属酸化物上での触媒素過程の一般則 DFT 計算と機械学習による考察

清水 研一^a 日沼洋陽^b 濱本信次^c 蒲池 高志^c

^a 北海道大学 触媒科学研究所

^b 産業技術総合研究所 エネルギー環境領域

^c 福岡工業大学工学部

1. 研究のねらい

マテリアルズインフォマティクス(MI)に高い期待が寄せられている。MI では、計算機中で多様な候補材の材料特性(融点・発光特性等)と電子状態を網羅計算し、構造・電子状態と特性の関係をデータ科学的手法により計算機に学ばせることにより望みの材料を「推薦」することを目指す。固体触媒の場合、以下の①-④の問題により、融点やバンドギャップ(計算可能データ)で性能が決まる物理材料分野の MI 手法は適用できない。①反応中に活性種構造が変化する。②触媒反応は複数の化学種の逐次・併発反応、物質移動を伴う複雑現象であるため、現在の計算化学では「触媒性能」の理論計算は不可能である。③バルクとは異なり表面モデルの作成は容易ではなく、網羅的な計算も困難である。④反応分子の多様性も考慮する必要がある。

我々は、固体触媒分野における MI の萌芽的取り組みとして、一般性の高い触媒素過程である酸素欠陥生成(2,3章)と Lewis 酸塩基相互作用(4,5章)に焦点を絞り、触媒表面・反応分子の構造・電子状態と各素過程の熱力学的な起こりやすさを網羅的に理論計算し、機械学習を併用したデータ解析を行ってきた¹⁻¹⁰。安定面上の単純な素過程に限定することで上記の①②の問題を回避した。各種酸化物表面の簡便なモデル化のアルゴリズムを日沼が作成し、③の問題を解決した。課題④に対する取り組みは4,5章で述べる。触媒分野における MI 手法の確立には程遠いが、本手法が触媒素過程の一般則の考察には利用できることがわかってきた。以下に具体例を述べる。

2. 各種酸化物表面の酸素欠陥生成エネルギーに影響する電子的因子⁵

金属酸化物の redox 触媒作用(Mars-Van Krevelen 機構)においては、触媒サイクルは還元剤による表面酸素の除去(欠陥生成)と欠陥上での含酸素分子の解離吸着(表面酸素の回復)の2サイクルで進行する。従って、各種酸化物表面の E_{Ovac} の理論値を網羅的に計算すれば理論先導型の触媒・担体探索が可能になる。しかしながら、周期的密度汎関数法(DFT)による多様な系の系統的な表面酸素空孔形成エネルギー(E_{Ovac})の計算は困難であり、先行例はほとんど無い。我々は日沼が開発した無極性かつ化学量論的に正しいスラブモデルの自動作成アルゴリズムを用いて、20種の酸化物(半導体・絶縁体)の32表面の E_{Ovac} 及び電子状態に関する記述子(バンドギャップ等)を第一原理計算により求めた。構造モデルの例を Figure 1a-d に示す。様々な記述子のなかでも、バンドギャップと酸化物生成エネルギーが E_{Ovac} と相関性があり(Figure 1e,f)、バンドギャップが小さいほど、また、生成エネルギーの絶対値が小さいほど酸素欠陥が生成しやすことがわかった。表面の O^2 を O として除去する場合、電子を価電子帯から伝導帯に2つ励起する必要があり、これにはバンドギャップの2倍のエネルギーを要すると考えると、 E_{Ovac} のバンドギャップに対する依存性が定性的に理解できる。酸化物生成エネルギー(バルクにおける金属-酸素結合強さ)と E_{Ovac} の相関も理解しやすい。

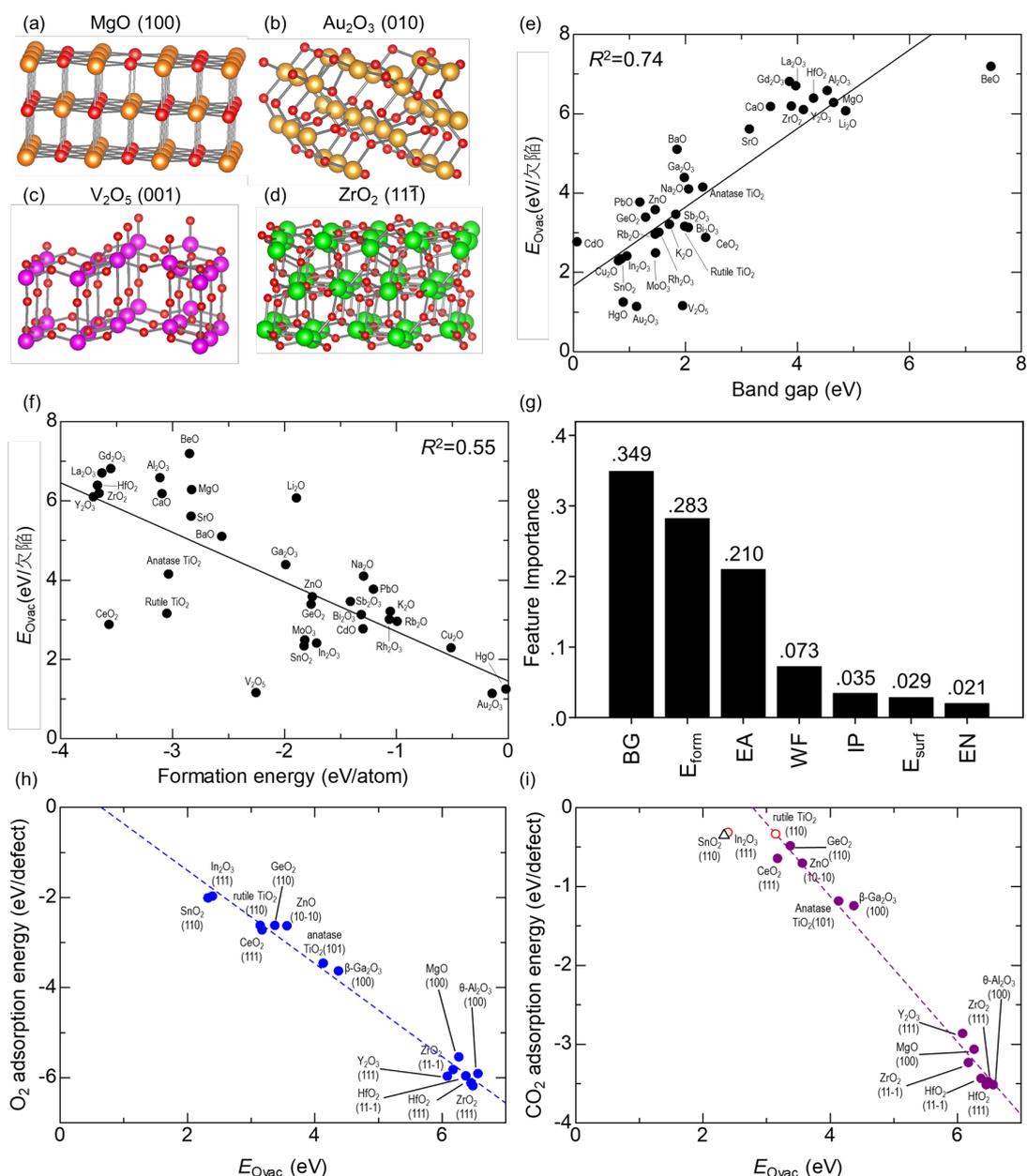


Figure 1. (a-d) Examples of surface models. Correlation between E_{Ovac} and (e) band gap (BG) and (f) bulk formation energy (E_{form}). (g) Feature importance of various descriptors of E_{Ovac} . E_{Ovac} dependence of (h) O_2 and (i) CO_2 molecule adsorption energy on a O vacancy site. The adsorption mode is all dissociative adsorption in (h), and in (i), \circ is physical adsorption, \bullet is dissociative adsorption, and \triangle is others.

機械学習(Extra Trees Regression)を利用して各種記述子の重要度を定量的に比較したところ (Figure 1g)、バンドギャップ(BG)、生成エネルギー(E_{form})以外にも、電子親和力(EA)、仕事関数(WF)等も比較的重要な因子であることがわかった。将来、様々な酸化物表面の E_{Ovac} と記述子の網羅的計算データが取

得できれば、計算コストの低い記述子の計算と機械学習により短時間で新規材料候補の E_{Ovac} を計算することが可能になる。次に、上述の表面の一部について、酸素欠陥に O_2 あるいは CO_2 を吸着させた場合の吸着エネルギーを計算し、 E_{Ovac} との相関を求めた(Figure 1h,i)。 O_2 分子は必ず side-on 吸着し、片方の

O が O 空孔サイトに入り、もう片方の O は担体の金属原子に近接する。O 空孔への O₂ 分子吸着エネルギー (E_{O_2ads}) は E_{Ovac} と強く相関し、酸素欠陥が熱力学的に生成しにくい表面ほど、生成した欠陥上での吸着 O₂ 種は安定である。すなわち、 E_{Ovac} を各種酸化物表面での分子の吸着しやすさの指標に用いることができる。CO₂ では、ほとんどのケースで解離吸着が起こり (●点)、CO₂ 分子の片方の O が O 空孔を埋め、残った CO 分子の C が金属原子に近接する。この場合も O₂ 同様、O 空孔への CO₂ 分子吸着エネルギー (E_{CO_2ads}) は E_{Ovac} と強く相関する。 E_{Ovac} が小さい系では (○点)、CO₂ が分子状吸着 (非解離吸着) する。SnO₂ では (△点)、CO₂ 分子が折れ曲がり、C が空孔サイトに入った CO₂ 分子の O、分子の残りの O、そして担体の O の合計 3 つの O と sp^2 結合するため、解離吸着と物理吸着の中間の吸着形態であった。以上より CO₂ 分子の吸着において、 E_{Ovac} の大きさが CO₂ の吸着形態 (解離の有無) の指標に用いることも可能である。他の分子 (NO、CO、H₂) の場合でも同様の傾向が得られた。 E_{Ovac} をもとに吸着エネルギーと吸着分子構造の予測が可能である。

様々な金属酸化物の E_{Ovac} がバンドギャップやバルク生成エネルギー等の物性値を記述子に用いた機械学習により低い計算コストで予測可能であること、 E_{Ovac} 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がわかった。今後、さらに広範な物質においても同様の検討を行えば、様々な候補材料上での様々な反応分子の吸着・活性化に関する計算機スクリーニングが可能となるはずである。

3. 酸化物と金属ナノ粒子の界面活性サイト⁷

金属/酸化物担体の境界(perimeter)サイトでは、担体表面の電子状態が隣接金属により変化するため、触媒特性が変化する。担体 (In₂O₃) と金属ナノ粒子の perimeter モデルとして、In₂O₃ (111) 上に各種金属 (Ag、Au、Cu、Ir、Pd、Pt、Re) のナノロッドを吸着させた構造

を作成した (Figure 2)。

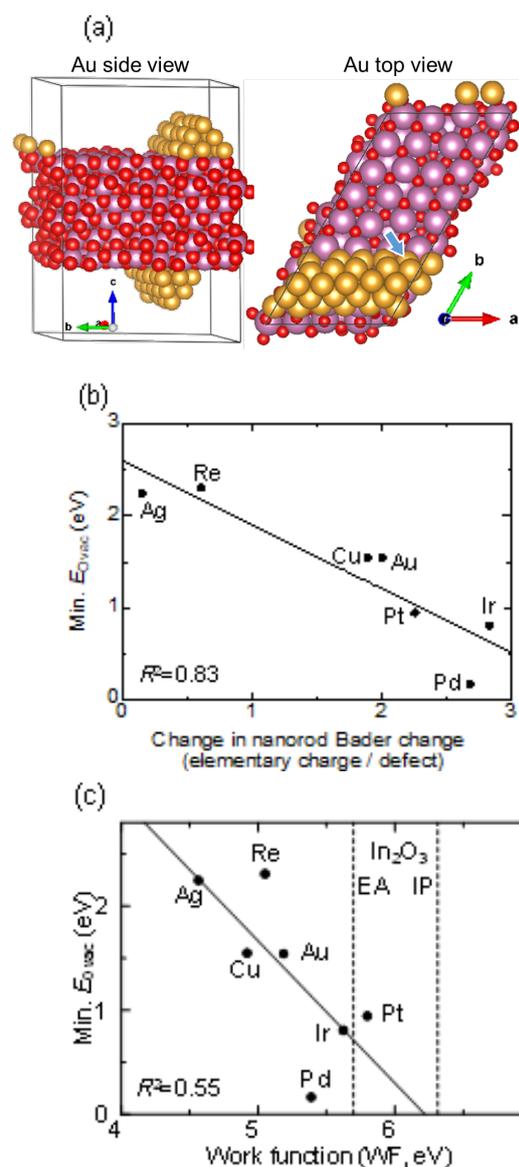


Figure 2. (a) Example of a nanorods-on-slab model. Purple, red, and orange dots indicate In, O, and S, respectively. Plot of minimum E_{Ovac} against (b) Bader charge transfer to the nanorod upon O desorption and (c) support work function. The minimum E_{Ovac} was attained by removing the O atom under the Au atom shown by the arrow in (a). A positive value in the horizontal axis in (b) shows that the nanorod gain electrons (become reduced). In (c), the electron affinity (EA) and ionization potential (IP), which are the positions of the conduction band minimum (CBM) and valence band maximum (VBM) against the vacuum level, respectively, of the In₂O₃ (111) slab are also shown.

金属のフェルミ準位が表面の O 空孔の欠陥エネルギー準位よりも深い場合、金属に近いサイトから O が除去されると、金属が過剰な電子を受け入れる電子スカベンジャーとして機能する。各モデル上の E_{Ovac} の最小値は、O 除去に伴うナノロッドへの Bader 電荷の変化量と非常に強い相関があり、金属が電子スカベンジャーとして強く機能すると、最小 E_{Ovac} が下がることが示された。このため、金属ごとの最小 E_{Ovac} は、金属の仕事関数(フェルミ準位の位置)の増加とともに減少する。また、担体の価電子帯よりも高いエネルギー準位に、吸着した金属と担体の表面 O の化学的結合がある場合、この O を抜いた際の E_{Ovac} は小さくなる傾向があった (Figure 3)。上記の知見は、金属/酸化物界面サイトを設計する際の指針となる。

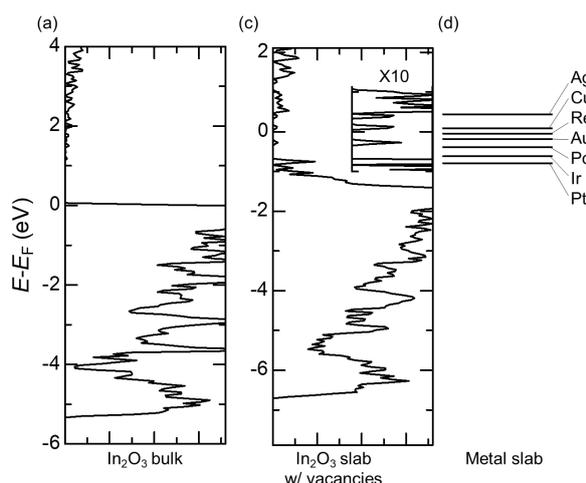


Figure 3. Site-projected DOS of (a) In₂O₃ bulk, (b) In₂O₃ slab with one O vacancy on each side that minimizes E_{Ovac} , and (c) WF of M.

4. TiO₂ 表面 Lewis 酸点上での多様な分子の吸着に関するフロンティア軌道理論⁸

特定の酸化物表面における多様な小分子の活性化度合いの網羅計算の例として、アナターゼ(101)面とルチル(110)面への41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)の吸着エネルギーを周期的密度汎関数法により見積もった。汎関数は PBEsol¹¹ を用い、吸着エネルギーを正確に見積もるために Grimme の分散力補正¹² を加えた。これらの分子の HOMO と LUMO 準位のあいだに相関が全くなく、統計的に独立した変数であることが確認された。化学的性質の異なる多様な分子を選択した結果を反映している。

アナターゼ(101)面における吸着エネルギーは分子の HOMO のエネルギー準位とよく相関した (Figure 4)。一方、LUMO との相関は見られなかった。この結果は表面の吸着においてもフロンティア軌道 (HOMO の準位) が重要な役割を果たしていることを示す。

FMO 理論の摂動論に基づいた説明では、軌道間のエネルギー差が小さく、重なりが大きい場合に相互作用が大きくなる。Figure 5 に示すように TiO₂ 表面の conduction band minimum (CBM) と分子の HOMO のエネルギー差が小さい。さらに DOS の解析により、CB は主に Ti の *d* 軌道からなることがわかった。TiO₂ 表面の CBM と分子の HOMO のエネルギー差が小さく、分子の HOMO と CB の *d* 軌道との重なりが大きいため、特に HOMO の寄与が重要である。以上より、FMO 理論が示唆するようにフロンティア軌道のみで TiO₂ 上での多様な分子の吸着・活性化 (触媒素過程) を理解することができた (Figure 6)。

5. 欠陥を含む TiO₂ 表面における分子吸着のフロンティア軌道理論⁹

上述のように、安定表面の Lewis 酸点にお

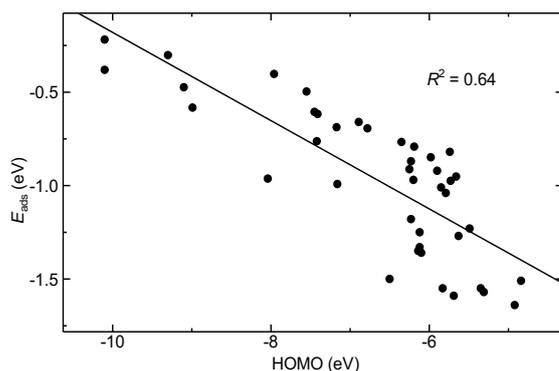


Figure 4. Adsorption energies (E_{ads}) of small molecules as a function of the HOMO level for an anatase (101) surface.

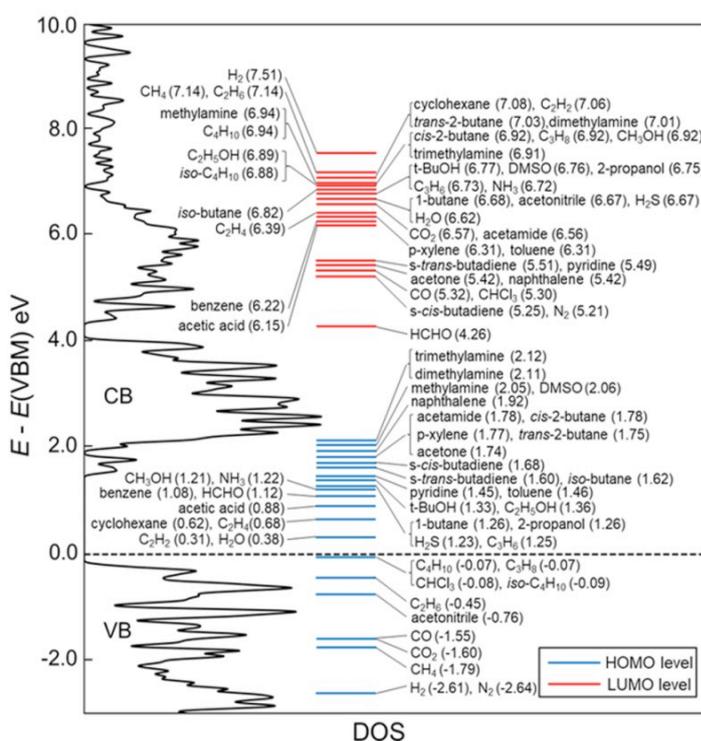


Figure 5. DOS of for an anatase $TiO_2(101)$ surface and the HOMO and LUMO levels of isolated molecules.

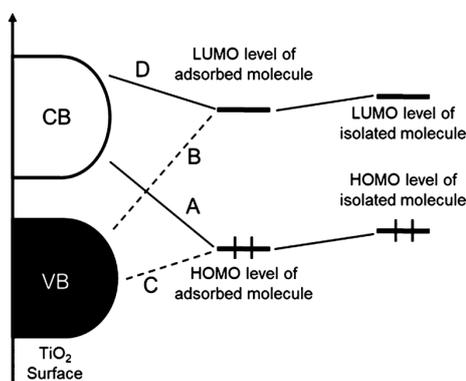


Figure 6. Schematic representation of the orbital interaction.

ける分子吸着エネルギーはFMO理論の拡張により半定量的に理解できた。次に、酸素欠陥(O_{vac})を有する TiO_2 表面に検討範囲を広げ、理論の拡張を試みた。 TiO_2 表面の O_{vac} はSTMなどの表面科学実験によって確認されており、多くの実験・理論研究が報告されてきた。しかしながら、欠陥を有する TiO_2 表面の分子吸着の研究は散発的な報告が多いため、包括的な理論は無い。我々は、 O_{vac} を含む TiO_2 表面上の様々な分子の吸着エネルギーを網羅計算し、 O_{vac} が及ぼす分子吸着への影響をフロンティア分子軌道理論の観点から考察した。

アナターゼ(101)面とルチル(110)面の O_{vac} 表面に対して、吸着エネルギーを周期的密度汎関数法により見積もった。吸着分子として、41種類の非ラジカル分子と、 O_{vac} 由来の表面過剰電子が影響を与えると推測されるラジカル (O_2 , NO , NO_2 の3種類)の計44種類を対象とした。

アナターゼ $TiO_2(101)$ 及びルチル(110)の欠陥表面に対する電子状態密度 (DOS) において、バンドギャップ内に清浄表面には見られなかった欠陥準位が存在していた (Figure 7)。これに対する分子軌道 (MO) を確認したところ、アナターゼ $TiO_2(101)$ では、 O_{vac} 部位に電子密度が大きく存在する電子状態であった。一方、ルチル $TiO_2(110)$ 面では、subsurface に過剰電子が局在している電子状態であった。分子吸着を検討したところ、アナターゼ表面では、ほとんどの分子が O_{vac} 部位に吸着する構造が最安定であったのに対し、ルチル表面では、

O_{vac} 付近ではなく、清浄表面と同様のサイトに吸着する安定構造が多数見られた。この結果は、欠陥準位の分子軌道 (MO) から予想されるように、アナターゼ型では、 O_{vac} 由来の過剰電子が分子吸着に大きく関与する一方、ルチル型では大きく関与しないためであると考察される。アナターゼ、ルチルいずれの場合も、全ての分子の吸着エネルギーが欠陥付与に伴って増加した。

欠陥付与に伴う各分子の吸着エネルギーの増加量は分子・表面により異なった。各系における表面と分子の相互作用を MO の観点で考察した。例として、各欠陥表面に、acetone または NO を吸着させた構造を Figure 8 に示す。acetone は、どちらの表面においても O_{vac} 部位に吸着する構造が安定であり、どちらの DOS においても、バンドギャップ内に欠陥準位がみられた。欠陥準位に対する MO を確認すると、アナターゼ型の場合、 O_{vac} に存在する Ti の 3d 軌道と acetone の C=O 結合由来の π^* 軌道間で結合性相互作用している描像が確認され (Figure 8a)、 O_{vac} 由来の過剰電子が表面欠陥の修復に重要な役割を果たしていることが理解できる。一方、ルチル型の場合、過剰電子は subsurface に局在したままであり (Figure 8b)、acetone との相互作用は見られなかった。しかし、ルチル型においても NO 吸着の場合については、 O_{vac} 由来の過剰電子との相互作用がみられた (Figure 8c) ことから、ラジカル種の吸着については、過剰電子が大きな影響を与えており、これは吸着エネルギー (E_{ads}) の大きさからも確認された。

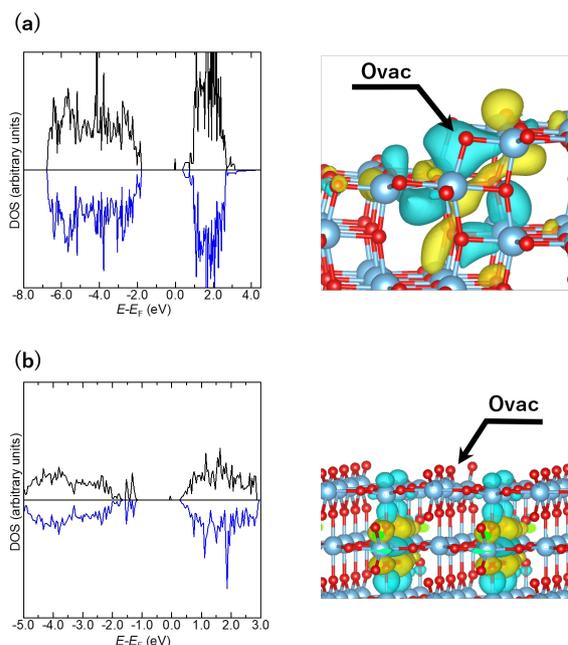


Figure 7. DOS plots and molecular orbitals for the defect level for (top) anatase (101) and (bottom) rutile (110) surfaces.

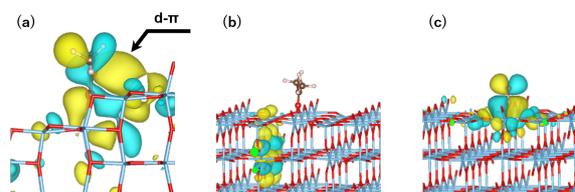


Figure 8. Molecular orbitals of adsorption structures for (a) acetone on an anatase (101) surface with an oxygen defect, (b) acetone on a rutile (110) surface with an oxygen defect, and (c) NO on a rutile (110) surface with an oxygen defect.

アナターゼ $TiO_2(101)$ 面の清浄表面と欠陥表面における E_{ads} と重要記述子 (各分子の電子状態) の相関関係を Figure 9 に示す。本研究ではラジカル種を加えたことで、HOMO (ラジカル種の SOMO を含む) に関する R^2 値は清浄表面、欠陥表面で各々 0.47、0.32 と、非ラジカル種のみ考慮した場合 (0.64 及び 0.45) より低くなった。この清浄表面に対する R^2 値は、LUMO に関する R^2 値 (Figure 9d) と比較すると十分に大きく、第 4 章で述べたように、ラジカル種の有無に依らず、吸着分子の HOMO と固体表面の伝導体 (CB)

間の相互作用（分子の電子供与能）が吸着力に大きく影響することを示す（Figure 10a）。一方、欠陥表面では、LUMO と E_{ads} 間の R^2 （Figure 9b）が HOMO に関する R^2 値（Figure 9a）より大きい。この結果は、欠陥表面では分子の HOMO と固体表面の CB 間だけでなく、分子の LUMO と固体表面の欠陥準位の相互作用も化学吸着に重要な役割を果たすことを意味する（Figure 10b）。

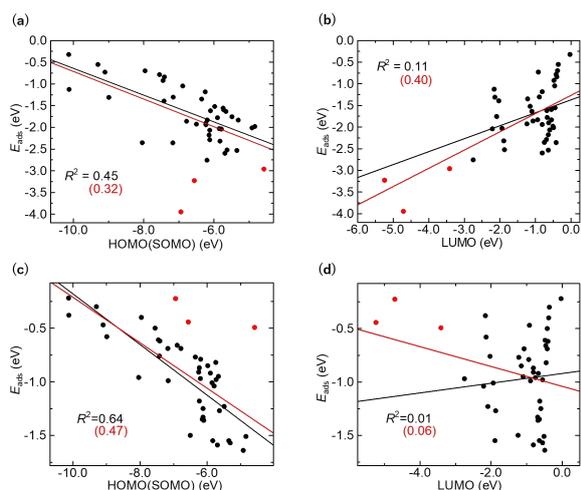


Figure 9. E_{ads} as a function of (a) the HOMO level and (b) the LUMO level for an anatase (101) surface with an O vacancy. The correlations of E_{ads} with frontier orbital (HOMO and LUMO) energies on the perfect surface are shown in (c) and (d), respectively. While the black line represents a regression line for the 41 nonradical molecules, the red line includes O_2 and NO_x species. The black and red circles show the 41 nonradical molecules and three radical species (O_2 and NO_x), respectively.

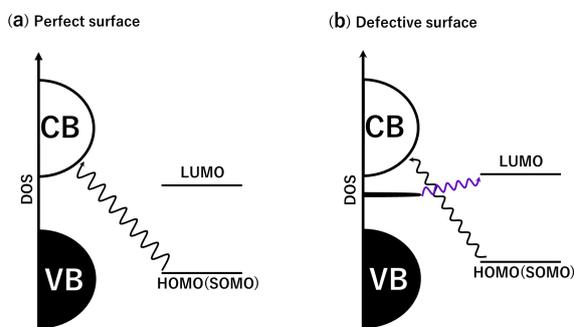


Figure 10. Schematic representation of the orbital interactions between the HOMO (SOMO) and LUMO of an isolated molecule and a TiO_2 surface with or without an O vacancy.

最後に、目的変数に対する各説明変数の貢献度を調査する手法である SHAP (Shapley Additive exPlanations) を用いて、データの機械学習を行い、寄与度の高い3種の記述子（吸着分子の HOMO、LUMO、dipole moment）の E_{ads} に対する影響を定量化した（Figure 11a）。吸着分子の HOMO が統計的な基準値（ゼロ点）よりも高い（赤で表記）ほど吸着分子は安定、即ち分子と表面の軌道相互作用が大きく、HOMO が低い（青で表記）ほど吸着分子は不安定である。LUMO に関しては、多くの場合 LUMO が基準値より高い（赤で表記）ほど吸着分子は不安定である。ラジカル分子の場合（ O_2 、 NO_2 、 NO ）、LUMO の寄与度が例外的に高い。LUMO が基準値より低いほど吸着分子は顕著に安定化する（Figure 11b）。このように、DFT データに機械学習の解析を行うことで、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。DFT 計算だけでは Figure 11b のようにデータ群の示唆する意味を可視化することは困難であろう。

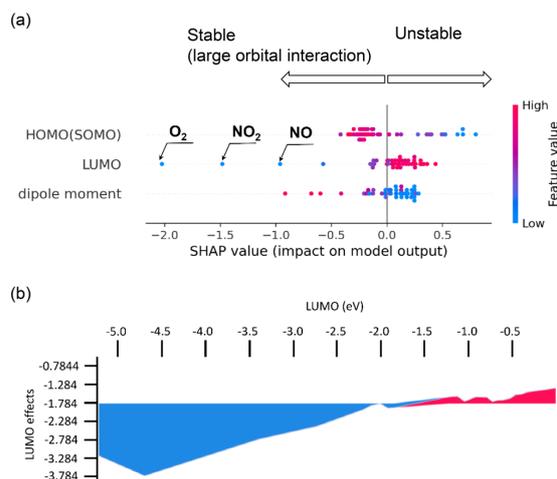


Figure 11. (a) SHAP value corresponding to several descriptors (HOMO (SOMO), LUMO, and dipole moment). (b) Force plot between the LUMO and LUMO effect on the prediction of E_{ads} .

6. まとめ

理論・データ科学を用いた固体触媒研究に関

する我々の取り組み¹⁻¹⁰の一部を紹介した。多様な酸化物表面の電子状態と欠陥生成エネルギーの相関を示し、同様の手法を酸化物担体と金属ナノ粒子の界面サイトの解析に拡張した。以上より、同一の計算手法で膨大な候補材料の理論計算を実施するための基盤を整えた。一方、TiO₂表面を例に、表面Lewis酸点上の多様な分子の吸着エネルギーと分子の電子状態の関係を理論的に解析した。データの機械学習結果も併せて、多様な分子と表面活性点の軌道間相互作用に関する半経験的な一般則を提案した。本手法を少し複雑な表面(欠陥含有TiO₂表面)に拡張し、幅広い金属酸化物上での小分子の吸着・活性化を理論的に予測するための方法論を確立した。上記の理論計算を幅広い触媒候補表面の多様な活性点と多様な分子の相互作用に拡張していけば、将来的には任意の反応に対して未探索の触媒材料を「推薦」が可能となるであろう。また、蓄積されたデータの機械学習により、一般則や触媒設計の指針を提案することも可能であろう。実験特有の問題点(データの条件・装置依存性、少数データからの仮説提案)を克服した、新たな触媒研究の展開を期待する。

4. 謝辞

本研究はJSTCREST(18K04692)の研究助成により遂行された。

参考文献

- 1) T. Toyao, Z. Maeno, S. Takakusagi, T. Kamachi, I. Takigawa, K. Shimizu, *ACS Catal.*, **2020**, *10*, 2260-2297.
- 2) I. Takigawa, K. Shimizu, K. Tsuda, S. Takakusagi, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 52587-52595.
- 3) T. Toyao, K. Suzuki, S. Kikuchi, S. Takakusagi, K. Shimizu, I. Takigawa, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 8315-8326.
- 4) K. Suzuki, T. Toyao, Z. Maeno, S. Takakusagi, K. Shimizu, I. Takigawa, *ChemCatChem*, **2019**, *11*, 4537-4547.
- 5) Y. Hinuma, T. Toyao, T. Kamachi, Z. Maeno, S. Takakusagi, S. Furukawa, I. Takigawa, K. Shimizu, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 29435-29444.
- 6) Y. Hinuma, T. Kamachi, N. Hamamoto, M. Takao, T. Toyao, K. Shimizu, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124*, 10509-10522.
- 7) Y. Hinuma, T. Toyao, N. Hamamoto, M. Takao, K. Shimizu, T. Kamachi, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124*, 27621-27630.
- 8) T. Kamachi, T. Tatsumi, T. Toyao, Y. Hinuma, Z. Maeno, S. Takakusagi, S. Furukawa, I. Takigawa, K. Shimizu, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*, 20988-20997.
- 9) N. Hamamoto, T. Tatsumi, M. Takao, T. Toyao, Y. Hinuma, K. Shimizu, T. Kamachi, *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*, 3827-3844
- 10) C. Liu, Y. Li, M. Takao, T. Toyao, Z. Maeno, T. Kamachi, Y. Hinuma, I. Takigawa, K. Shimizu, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124*, 15355-15365.
- 11) J. P. Perdew, A. Ruzsinsky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, *100*, 136406.
- 12) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, 154104.