

平成21年 3月31日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18560744  
 研究課題名（和文） ニューラルネットワークによる固溶型アナターゼ光触媒の設計  
 研究課題名（英文） Design of anatase type solid solution photocatalyst by using neural network  
 研究代表者  
 服部 忠（HATTORI TADASHI）  
 愛知工業大学・工学部・教授  
 研究者番号：50023172

## 研究成果の概要：

ニューラルネットワークによる新規触媒設計支援システム開発の資とすることを目的として、触媒活性制御因子の解析システムを構築し、その妥当性を検証した。また、新規な固溶型アナターゼ光触媒を穏和な条件で直接合成し、水中有機物の光触媒分解を例として、光触媒活性を測定した。さらに、上記の解析システムを固溶型アナターゼ光触媒に応用し、実験化学者の感覚と対比しながら、触媒設計支援システムへの展開について考察した。

## 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,800,000	0	1,800,000
2007年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	510,000	4,010,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：ニューラルネットワーク、制御因子解析、触媒活性、チタニア、固溶型アナターゼ、光触媒

## 1. 研究開始当初の背景

触媒設計の概念が1967年に Dowden によって提唱されて以降、特に1980年代に我が国でもさかんに研究されたが、成果は各論的なものにとどまっており、触媒設計の方法や原理が確立された訳ではない。そのような中で、服部と鬼頭は、人工知能に着目して世界初の触媒設計支援エキスパートシステムを開発し、また、ニューラルネットワークにより触媒性能が予測できることを世界で始めて実証し、触媒設計支援ツールとして提案した。

最近では、ニューラルネットワークは、

コンビナトリアル・ケミストリーの要素技術として注目を集め、触媒設計への応用例の報告が急激に増えてきた。しかし、その用途はほとんどの場合に触媒組成の最適化に限られている。服部と鬼頭は、より高度な触媒設計のために、ニューラルネットワークによって触媒性能制御因子を解析する可能性を検討し、プロトタイプのシステムを試作して、その有用性を実証した。

一方、チタニア光触媒に関しては、非常に多くの研究が行われており、超親水性や防汚性材料としての実用化もされている。最近では、選択酸化反応等の合成的な応用

が注目されているが、どのような物性の触媒が適しているかは明確ではない。服部は名古屋大学在職中に水を酸化剤とする穏和な酸化反応の開発に携わり、また平野は従来知られていない広い組成範囲のアナターゼ型固溶体の合成に成功し、特にアモルファスSiO<sub>2</sub>とのナノコンポジットにより非常に高い光触媒活性が得られることを見出した。

## 2. 研究の目的

触媒活性や選択性は、触媒の成分、組成、構造などの非常に多くの因子に複合的に依存している。そのため、それら因子を制御して触媒性能を最大化することはおろか、主要な制御因子を知ることすら困難な場合が多い。

本研究では、前年度までに試作したプロトタイプ触媒性能制御因子を解明するニューラルネットワーク・システムを実用的なシステムとして構築し、アナターゼ型固溶体触媒の最適化を例として触媒設計を試行し、新規触媒設計支援システム開発の資とすることを目的とする。具体的には、以下の研究を行う。

### (1) ニューラルネットワークによる触媒性能制御因子解析システムの構築

触媒反応と触媒物性・構造に関する一連のデータを処理して、触媒性能の主要な制御因子を抽出し、それら因子の重みを解明するニューラルネットワーク・システムを構築する。すでにプロトタイプを試作したMLP型ニューラルネットワークに関しては、プロトタイプシステムの有効性を実証し、また、新規解析システムの試作・検証を行う。さらに、簡便性を高めるため、RBF型ニューラルネットワークへの展開を図る。

### (2) アナターゼ型固溶体の合成と光触媒活性の測定

上記システム試用の題材として、系統的なデータが得られやすいアナターゼ型固溶体上での光触媒分解を取り上げ、システム試用のための触媒活性及び構造データを測定する。

### (3) システムの応用による高活性触媒の設計と新規設計支援システムの概念設計

上記2)の実験結果を1)のシステムにより解析し、アナターゼ型固溶体の光触媒活性の制御因子及びそれらの重みを明らかにし、高活性アナターゼ型固溶体触媒設計の資とする。この結果をもとに、効率的に触媒設計するための実験的研究を支援するニューラルネットワーク・システムの概念設計を行う。

## 3. 研究の方法

本研究では、服部（触媒設計学）、鬼頭（情報工学）、平野（無機材料化学）の3者が、下記のように役割分担しつつ、密接な協力のもとに、ニューラルネットワークによる触媒性能制御因子の解析システムを構築し、固溶型アナターゼ光触媒への適用を通じて、新たな触媒設計支援システムの概念設計に至る研究を遂行する。

服部 忠（触媒設計学）

- ・制御因子解析システムの検証と応用
- ・触媒設計論の展開

鬼頭繁治（情報工学）

- ・MLP型制御因子解析システムの試作と試用
- ・RBF型制御因子解析システムの試作

平野正典（無機材料化学）

- ・アナターゼ型固溶体触媒の合成
- ・同触媒の構造および活性評価

## 4. 研究成果

### (1) ニューラルネットワークによる触媒性能制御因子解析システムの構築

#### ① システムの提案・試作

服部と鬼頭は、一連の実験結果から主要な活性制御因子を抽出できれば、触媒設計の強力なツールになると考え、ニューラルネットワーク（以後、ANN）の結合重みを利用する制御因子解析システム（以後、結合重み法）を試作し、その可能性を検討してきた。

使用したANNは、入力層、中間層、出力層の3層からなるMLPモデルである。出力（触媒活性）に対する入力データ（制御因子） $i$ の寄与（ $C_i$ ）を、学習済みネットワークの結合の重みから、次式により計算した。

$$C_i = \sum a_{ij} \cdot b_j$$

ここで、 $a_{ij}$ と $b_j$ は入力ユニット $i$ と中間ユニット $j$ および中間ユニット $j$ と出力ユニットの結合の重みである。

本研究では、この方法に加えて、学習済みネットワークの出力を個々の入力データで偏微分した値で $C_i$ を評価する方法（偏微分法）を新たに提案し、結合重み法と合わせて、その妥当性を検討した。

さらに、より簡便な解析のために、RBFモデルANNへの展開を目指し、プロトタイプ解析システムを試作し、原理的可能性を確認した。

## ② 触媒データによる検証

上で提案した触媒活性制御因子解析システムの妥当性を検証するため、つぎの4つの触媒物性活性相関データに上記2つの方法を適用した。

- ・金属酸化物触媒上でのプロピレン酸化
- ・希土類酸化物触媒上でのブタン酸化
- ・金属触媒上でのギ酸分解
- ・希土類酸化物触媒上でのメタン酸化

前2者では、触媒活性は触媒成分の特定の物性に対して単調に変化するのに対して、後2者では火山型の依存性を示すことが実験的研究により明らかにされている。

一例として、金属触媒上でのギ酸分解の制御因子の解析結果を示す。この例では、触媒活性が金属のギ酸生成熱 ( $\Delta H_f$ ) に対して火山型の依存性を示すことが知られている。本研究では、真の因子の他に、最近接原子間距離 (nnd)、密度、融点をダミーの因子として与え、提案システムが4つの因子から真の因子を同定できるかを試した。その結果を表1に示す。

表1 各種制御因子候補の相対重要度<sup>a</sup> (%)

	$\Delta H_f^b$	nnd <sup>b</sup>	密度	融点
結合重み法	62	9	22	7
偏微分法	55	19	17	9

<sup>a</sup> 金属触媒上でのギ酸分解。<sup>b</sup> 本文参照。

$\Delta H_f$ の相対重要度は、他の因子に比べて充分に大きく、データに含まれる実験誤差とデータ数の少なさを考慮にいれば、真の因子の同定に成功したと言って良い。他の3つの場合にも、同様の結果が得られた。さらに、制御因子が2つの場合の例として、白金触媒上でのプロピレン酸化に対する担体と助触媒効果の解析に適用した場合にも、実験的研究で明らかにされた2つの主要な因子(担体の酸強度と助触媒イオンの電気陰性度)の同定に成功した。

以上のように、代表的な触媒物性活性相関の実験データを使って、触媒活性制御因子解析に関する結合重み法と偏微分法の妥当性を検証することができた。

## ③ モデルデータによる検証

上で用いた相関性は、比較的単純な系に限られていた。そこで、複数の因子に山型あるいは谷型の依存性を示す複雑な系への適用性をモデルデータを用いて検討した。

まず表2の(1)から(5)のモデル関数を用い

て2つの入力データ ( $X_1, X_2$ ) の寄与を求め、結果は  $X_1$  の相対寄与として表中に示した。

(1)の線型モデルでは、2つの方法の相対寄与は理論値(50%)に良く一致した。非線形モデルの内、(2)と(4)は、同様に、良好な結果を与えた。しかし、三角関数を含む(3)と(5)では、結合重み法の相対寄与は理論値と一致しなかった。

モデル(2),(4)と(3),(5)の違いをみるため、(6)~(8)のモデルについて同様の検討を加えた。(6),(8)は(3),(5)と同様に三角関数を含むが、出力は2つの入力に単調変化する。このような場合には、結合重み法による相対寄与は理論値に近くなった。モデル(2)と(7)においても、単調変化する(2)では良好な結果であったが、山型依存性のモデル(7)では結合重み法による相対寄与は理論値と一致しなかった。以上より、山(谷)型の依存性がある場合には、結合重み法には限界があることが明らかとなった。

なお、(9)のような1変数関数をモデルとした場合には、 $X_2$ としてダミーの入力データを加えても、 $X_1$ の相対寄与はほぼ100%になった。主要な制御因子が1つの場合には、山型の依存性であっても、結合重み法が適用できるものと考えられる。

表2 モデル関数

No	モデル関数	$X_1$ の相対寄与 / %	
		結合重み法	偏微分法
(1)	$X_1 + X_2$	50.7	51.2
(2)	$X_1^2 + X_2^2$	50.9	50.5
(3)	$\sin(\pi X_1) + \cos(\pi X_2)$	64.5	49.0
(4)	$X_1^2 \cdot X_2^2$	48.5	50.1
(5)	$\sin(\pi X_1) \cdot \cos(\pi X_2)$	38.9	48.7
(6)	$\sin(\pi X_1/2) + \cos(\pi X_2/2)$	46.3	49.8
(7)	$2(X_1 - 0.5)^2 + X_2^2$	68.9	49.5
(8)	$\sin(\pi X_1/2) \cdot \cos(\pi X_2/2)$	52.1	46.3
(9)	$\sin(\pi X_1)$	99.4	98.9

## (2) アナターゼ型固溶体の合成と光触媒活性の測定

平野は、わずかな紫外線でも有効に機能する光触媒を開発するため、組成制御され、微粒子ではあるが結晶性の高い酸化チタン光触媒の水熱法による低温かつ直接的な合成を目指した。具体的には、ジルコニウム、スカンジウム、ニオブなどを単独でドーブした、あるいはニオブとアルミニウムを共ドーブ

したアナターゼ型酸化チタン、およびシリカとアナターゼ型酸化チタンとの複合微粒子を水溶液プロセスにて直接合成し、光触媒能と吸着能とのハイブリッド化を試み、その結晶構造、微細構造、相安定性などの性質を明らかにしてきた。光触媒性能に関しては、メチレンブルーの光分解反応活性がニオブのドーピングにより向上すること、また、大量のアルミニウムを共ドーピングすることによりさらに向上することを見いだしている。

本研究では、ニオブとスカンジウムを共ドーピングしたアナターゼ型チタニアに関して同様の研究を行った。すなわち、オキシ硫酸チタン、塩化ニオブ、硝酸スカンジウムの混合水溶液から、尿素の加水分解による弱塩基性の水熱条件下 180°Cにおいて、新しいアナターゼ型の  $Ti_{1-2x}Nb_xSc_xO_2$  結晶粒子が、 $x=0\sim 0.20$  の範囲で、直接的に合成された。

Nb と Sc を固溶したアナターゼ型酸化チタンの格子定数、結晶子径、バンドギャップは、Nb と Sc 含有量の増加に伴い徐々に増大した。また、これらの固溶体結晶は、大気中 900°Cまで安定であり、さらに高温に加熱すると相転移し、新しいルチル型の固溶体となった。ドーピング量の増加に伴い、相転移開始温度は高温側に、相転移終了温度は低温側へシフトした。

これらの物性の変化の傾向は、ニオブとアルミを共ドーピングしたアナターゼ型チタニアと同様であったが、光触媒活性に関しては、逆の傾向を示した。すなわち、ニオブとアルミを共ドーピングした場合には、ドーピング量が少ない ( $x=0.05$ ) 場合にいったん活性が低下するが、それ以上にドーピング量を増すと活性が向上し、 $x=0.10$  以上で未ドーピング試料より活性が高くなった。これに対して、ニオブとスカンジウムの共ドーピングでは、ドーピング量が少ない場合に活性は2倍程度に向上するが、さらにドーピング量を増すと活性が低下し、未ドーピング試料と同程度の活性を示すにとどまった。

### (3) システムの応用による高活性触媒の設計と新規設計支援システムの概念設計

上記(1)で構築したニューラルネットワーク制御因子解析システムを上記(2)のアナターゼ型固溶体光触媒に応用し、高活性光触媒設計の資とするため、光触媒活性の制御因子及びそれらの貢献度の解明を試みた。

最初に、触媒組成、調製条件、アナターゼ型固溶体の構造特性、触媒量などの反応条件のすべてを入力因子、メチレンブルーの1次分解反応速度定数を出力として、上記(1)の方法を適用した。ニューラルネットワークの学習に関しては、leave one out法による出力の予測値は実測値と良く一致しており、一見妥当なものに見えた。しかし、上記(1)の方法で各入力因子の貢献度を解析したところ、触媒

量が負の影響を有していた。これは理論的に明白な誤りであり、ニューラルネットワークが的確に学習していないことを示している。

そこで、上記の相関を、触媒組成・調製条件と触媒構造の相関および構造因子と触媒活性の相関の2つに分けて整理することとした。この考え方は、触媒設計論において論理先導型設計法と呼ばれているものに近い。その結果、触媒活性は、結晶子径に負の依存性を持ち(結晶子径が大きくなると活性は低下する)、格子定数と触媒量には正の依存性を持つことが示された。一方、組成・調製条件と構造因子の関係については、結晶子径はニオブの濃度に正の依存性を持ち、格子定数はニオブ濃度に正、アルミ濃度に負の依存性を持つことが明らかとなった。

これらの結果のうち、ニオブ及び触媒量の影響に関しては、実験結果および理論と良く一致している。アルミに関しては、上記2つの相関を総合すると、アルミ濃度が増加すると、格子定数が低下し、それに伴って活性が低下するはずであるが、この結果は実験化学者の感覚と一致していない。不一致の原因をいろいろな観点から検討した結果、ニューラルネットワーク触媒設計支援システムの開発には、つぎの2つの課題が残されていることが明らかとなった。

第1は、ニューラルネットワークに学習させるデータ(教師信号)の数の問題である。上記(2)で述べたように、ニオブとアルミを共ドーピングした場合には、ドーピング量の増加に伴い、いったんは活性が低下するものの、さらなるドーピング量の増加によって活性は向上する。このような谷型(あるいは山型)の変化をニューラルネットワークにより解析する場合には、十分なデータ数が必要であるが、今回の解析では当該部分に4点有ったに過ぎない。第2は、実験者の個人差の問題である。今回使用したデータは複数年度にわたって集積されたものであり、その間に実験者も交代している。そのため、実験データの再現性は必ずしも保証されていない。

第1の問題に関してニューラルネットワークシステムの可能性を検討した結果、この問題の解決には実験データの追加が不可欠であり、追加実験の種類と範囲を示唆する機能をシステムに付与する必要があるとの結論に至った。第2の問題に関しては、データ数さえ充分にあれば、品質管理の方法に人工知能的な考え方を組み合わせることにより解決できる可能性を見いだした。今後、これら2つの考え方を検証し、新たな触媒設計支援システムの概念設計・試作に展開する予定である。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① T. Hattori, S. Kito, Analysis of Factors Controlling Catalytic Activity by Neural Network, *Catalysis Today*, 111, 328-332 (2006). 査読有り
- ② T. Hattori, S. Kito, Partial Differentiation of Neural Network for the Analysis of Factors Controlling Catalytic Activity, *Applied Catalysis A: General*, 327, 157-163 (2007). 査読有り
- ③ S. Kito, T. Hattori, Analysis of Catalytic Performance by Partial Differentiation of Neural Network Pattern, *Chemical Engineering Science*, 62, 5575-78 (2007). 査読有り
- ④ T. Hattori, S. Kito, Application of neural network to the analysis of factors controlling catalytic properties, *Complexity International on line*, 12, msid11 (2008). 査読有り
- ⑤ M. Hirano, T. Itoh, Direct formation of new, phase-stable, and photoactive anatase-type  $Ti_{1-2x}Nb_xSc_xO_2$  solid solution nanoparticles by hydrothermal method, *Materials Research Bulletin* 43, 2196-2206 (2008). 査読有り

[参考論文] (計2件)

- ① S. Kito, T. Hattori, Response to comment on "Design of a propane ammoxidation catalyst using artificial neural networks and genetic algorithms", *Industrial and Engineering Chemistry, Research*, 45, 8225-6 (2006).
- ② A. Satsuma, A. Gon-no, K. Nishi, S. Komai, T. Hattori, Contributions of three types of Ga sites in propane aromatization over  $Ga_2O_3/Ga-MOR$  catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 159, 257-260 (2006).

[学会発表] (計9件)

- ① S. Kito, T. Hattori, Analysis of Catalytic Performance by Partial Differentiation of Neural Network Pattern, 19th International Symposium of Chemical Reaction Engineering, P2 194, Potsdam, Germany, (2006. 9).
- ② 服部 忠, ニューラルネットワークによる触媒活性制御因子の推定: 構造活性相関とスペクトル活性相関、第98回触媒討論会A 依頼講演、富山 (2006. 9).
- ③ 服部 忠、鬼頭繁治, ニューラルネットワークによる触媒活性支配因子の解析、第37回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2I02、豊田 (2006. 11).
- ④ S. Kito, T. Hattori, Sensitivity Analysis of Factors Controlling Catalytic Activity by Neural Network, 4th Asia Pacific Congress on Catalysis, Singapore, Singapore、A4-P2 (2006. 12)

- ⑤ T. Hattori, A. Gon-no, K. Nishi, A. Satsuma, S. Kito, Structure-activity and spectrum-activity relationships in propane aromatization on  $Ga_2O_3/Ga-MOR$  as examined by neural network, 8th European Catalysis Forum, Turku, Finland, P16\_16 (2007. 8)
- ⑥ 服部 忠、鬼頭繁治, ニューラルネットワークによる触媒活性制御因子の推定: 構造活性相関とスペクトル活性相関、第100回触媒討論会A、3I19 (2007. 9)
- ⑦ T. Hattori, M. Hirano, S. Kito, Application of Neural Network to the Analysis of Factors Controlling Photocatalytic Activity of Doped Titania, Proceedings of 1st Regional Conference of Computer Science and Technology, pp349-353, Kota Kinabalu, Malaysia (2007. 11). 査読有り
- ⑧ T. Hattori, S. Kito, Applicability of Neural Network for the Analysis of Factors Controlling Catalytic Activity, 14th International Congress on Catalysis, Seoul, Korea, PII-22-04 (2008. 7)
- ⑨ T. Hattori, S. Kito, Applicability Test of Neural Network to Analysis of Factors Controlling Catalytic Activity by Using Model Data, 18th International Congress on Chemical and Process Engineering, Praha, Czech, P7.103 (2008. 8)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

服部 忠 (HATTORI TADASHI)  
愛知工業大学・工学部・教授  
研究者番号: 50023172

### (2)研究分担者

鬼頭 繁治 (KITO SHIGEHARU)  
愛知工業大学・経営情報科学部・教授  
研究者番号: 20023343

平野 正典 (HIRANO MASANORI)  
愛知工業大学・工学部・教授  
研究者番号: 60267883