

Title	メタンの酸化的カップリングに関するハイスループット実験と触媒インフォマティクス
Author(s)	NGUYEN, THANH NHAT
Citation	
Issue Date	2020-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/17004
Rights	
Description	Supervisor: 谷池 俊明, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	NGUYEN, Nhat Thanh		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 495 号		
学位授与年月日	令和 2 年 9 月 24 日		
論文題目	High-Throughput Experimentation and Catalyst Informatics for Oxidative Coupling of Methane		
論文審査委員	主査	谷池俊明	北陸先端科学技術大学院大学 准教授
		長尾祐樹	同 准教授
		西村俊	同 准教授
		ダム ヒョウ チ	同 准教授
		高橋啓介	北海道大学 准教授

論文の内容の要旨

Materials informatics (MI) is one rising area, which applies data-oriented approaches to the research and development of materials science. One of fundamental requirements for MI is the presence of a proper dataset in terms of consistency, distribution, and size. Once such a dataset is prepared, an appropriate learning method is selected from the toolbox. While enormous materials data have been accumulated in literature, they suffer from an insufficient scale, non-uniformity, and anthropogenic biases towards good data with the burial of poor data. Moreover, materials properties such as catalyst performance are highly sensitive to process conditions, while individual research groups have commonly employed their own conditions. In order to overcome the problem of the data scarcity in MI, high-throughput experimentation is considered to be the most promising and effective approach. In this thesis, I attempted to establish complete high-throughput experimentation for the generation of a proper dataset, and implement catalyst informatics to extract knowledge from the obtained dataset. The concept was demonstrated by taking oxidative coupling of methane (OCM) reaction as a case study, which is a long researched reaction toward industrialization.

In **Chapter 2**, a high-throughput screening instrument was successfully developed for automatic performance evaluation of 20 catalysts at a series of predefined conditions in a fixed-bed configuration. The catalytic test was done in steady states at 900 to 850, 800, 775, 750, and 700 °C. At each temperature, the total flow volume, the CH₄/O₂ ratio, and the Ar concentration were stepwise varied, leading to 216 conditions per catalysts and 4320 observations for 20 catalysts in a single automated operation. By only 3 operations, 59 catalysts of a Mn-Na₂WO₄/SiO₂ type were successfully evaluated in OCM, which enabled knowledge extraction using common visualization tools and machine learning techniques. It was found that the OCM reaction is generally sensitive to the process conditions, and catalyst design has a great impact on the process dependence. In

particular, the modification of Si-based support affects the performance of Mn-Na₂WO₄ in terms of the low-temperature activation of CH₄ and the selectivity tolerance against high O₂ concentration.

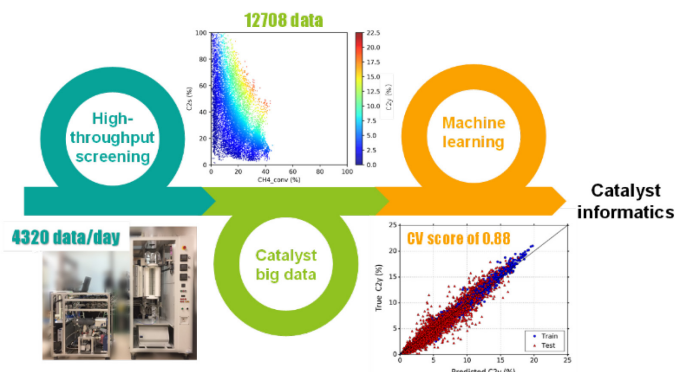


Figure 1. Concept of catalyst informatics achieved in this thesis.

In order to explore the origin of the low-temperature CH₄ activation, in **Chapter 3**, a series of catalysts were prepared by depositing the Mn–Na–W active phase on various Si-based supports which differed in the pore size, the structure, and the amount of foreign elements (Al, Ti). The OCM performance of these catalysts was acquired on the developed HTS instrument under various reaction conditions. It was found that high-silica supports were good supports in general, while mesoporous silica supports appeared to be superior at low temperature specifically. From the characterization results, it was elucidated that high-silica supports are advantageous in forming the α -cristobalite phase, which is known to stabilize tetrahedral WO₄²⁻ and Mn₂O₃ active species. The mesoporous silica offered the largest accessible surface area to improve the dispersion of the active phase.

In **Chapter 4**, I aim to discover new catalysts by means of random sampling from a vast materials space, HTS, and data analysis. 300 M1–M2–M3/support catalysts were prepared and evaluated, where M1, M2, M3, and support were randomly selected from a given library. By statistical analysis, I successfully identified individual elements and their binary combinations which are positive for the OCM performance. Machine learning was employed to generalize the effective catalytic system for OCM. The results not only rediscovered known catalysts obtained in the past three decades, but also newly discovered novel combinations that have never been explored so far.

Based on all of these results, I successfully demonstrated the implementation and power of the MI in the research and development of OCM catalysts, where the presence of high-throughput experimentation was truly indispensable for obtaining a proper dataset.

Keywords: High-throughput experimentation, Catalysts informatics, Oxidative coupling of methane, Machine learning, Combination effect

論文審査の結果の要旨

マテリアルズインフォマティクス (MI) とは、機械学習などのデータ科学の方法論を駆使する材料科学の新興分野であり、材料科学のあり方を一新するものと期待されている。MI の大前提は、規模が大きく且つ揃った材料データの存在である。MI は計算科学の研究者が中心になって始まったが、計算科学がプロセスを未だ考慮し得ないことが問題となり、最近ではプロセスが担保された実験データに研究対象が推移している。文献に蓄積された実験結果を抽出することで、ある程度の規模のデータを取得することは可能である。しかし、従来の研究では、プロセスや材料系にオリジナリティを見出すことが重要視されてきたため、文献データはプロセスの統一性や材料系の分散に致命的な問題を抱える。そこで、大規模かつ斉一的な実験データを短期間で取得可能なハイスループット実験が再び脚光を浴びつつある。

本論文では、メタンの酸化的カップリング (OCM) を対象とし、ハイスループット実験による触媒インフォマティクスを世界に先駆けて実施した。OCM とは、豊富に存在するメタン (C1) を今日のリファイナリの基盤である C2 化合物に直接変換する触媒反応を指し、30 年間切望されながらも工業化の報告例が殆ど無い高難度反応である。まず、固定床流通型の触媒反応において、20 触媒の性能を予めプログラムされた温度・フロー条件で完全自動取得可能なハイスループット触媒評価装置を開発した。本装置は 1 回/日の自動運用で高精度な実験データを 4000 点程度与える前例の無い装置である。これを運用することで、59 触媒の性能を 216 条件で斉一的に評価した 12744 点の触媒ビッグデータを取得した。データを可視化ツール・ランダムフォレスト回帰などにより分析することで、気相での CO₂ 生成が OCM の最大の問題であること、担体の選択によって触媒のプロセス依存性が大きく異なること等を見出した。これを受け、反応管を非等温条件に制御し、担体選択を見直すことで C2 化合物の収率を、固定床流通型の最高値 (26%) まで向上させた。これらの成果は、僅か 4 回の装置運用で達成されたものであり、ハイスループット実験を前提とした MI が極めて強力であることを示した。さらに本論文では、28 元素から 3 元素を重複有りで選択し 9 つの担体のいずれかに担持することで得られる 36540 個の触媒を対象に、前知見無しでの触媒開発を実施した。乱数で決定した 300 触媒の OCM 性能を評価し、数多くの新規触媒を見出しただけでなく、触媒設計指針を決定木により学習することに成功した。

以上本論文では、ハイスループット触媒評価装置による触媒ビッグデータを前提とした MI を世界に先駆けて実践し、触媒開発や触媒設計指針を含む知識抽出における MI の真の威力を示すことに成功した。よって、博士 (マテリアルサイエンス) の学位論文として十分な価値あるものと認めた。