

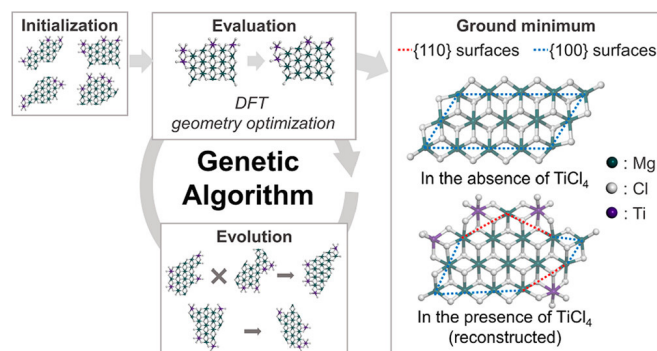
Title	機械学習によるチーグラール・ナツタ触媒一次粒子の非経験的構造決定と構造性能相関解明
Author(s)	高棹, 玄德
Citation	
Issue Date	2022-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/17768">http://hdl.handle.net/10119/17768</a>
Rights	
Description	Supervisor:谷池 俊明, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	高 棹 玄 徳		
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 530 号		
学位授与年月日	令和 4 年 3 月 24 日		
論文題目	Machine Learning-Aided Structure Determination for Ziegler-Natta Catalysts Primary Particles and their Performance Elucidation		
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 教授
		大 島 義 文	同 教授
		前 之 園 信 也	同 教授
		本 郷 研 太	同 准教授
		塩 野 毅	広島大学 教授

## 論文の内容の要旨

Heterogeneous Ziegler-Natta catalysts are the main catalysts for the industrial production of polyolefins. Their building unit, called primary particles, are composed of  $\text{MgCl}_2$  nanoplates whose lateral surfaces are capped by  $\text{TiCl}_4$  as the active site precursor and donors as the modifier. The detailed morphology and surface exposure of the primary particles are still unclear despite its importance for understanding the adsorption of catalytic components and catalytic performance. It is experimentally known that the structure of primary particles is not only nano-sized, but also defective. Such structural aspects are believed to cause the active-site distribution, namely the multisite nature, which is an essential feature of the Ziegler-Natta catalysts. However, these aspects have been hardly considered in previous computational studies. In this thesis, I developed a machine-learning aided structure determination program for a modeling of primary particles of heterogeneous Ziegler-Natta catalysts, and used these models to elucidate the origin of the multisite nature.

**In Chapter 2**, a non-empirical structure determination program for  $\text{TiCl}_4$ -capped  $\text{MgCl}_2$  nanoplates of Ziegler-Natta catalysts was developed by a combination of a genetic algorithm for global search and DFT geometry optimization for local optimization. The program was demonstrated for  $7\text{MgCl}_2$ ,  $15\text{MgCl}_2$  and  $15\text{MgCl}_2/4\text{TiCl}_4$  and their most stable structures were successfully obtained without pre-knowledge. The stable structure of bare  $\text{MgCl}_2$  was terminated by the  $\{100\}$  surface with the lowest coordinative unsaturation. In contrast, in  $\text{TiCl}_4$ -capped  $\text{MgCl}_2$ , the preferential adsorption of  $\text{TiCl}_4$  on the  $\{110\}$  surface reconstructed  $\text{MgCl}_2$  to expose small  $\{110\}$  terraces. Furthermore, the adsorption of  $\text{TiCl}_4$  greatly increased the variety of energetically accessible structures. Thus,  $\text{TiCl}_4$  reconstructs the  $\text{MgCl}_2$  skeletons and  $\text{TiCl}_4$  is intrinsically distributed as a combined consequence of non-ideal surfaces and structural diversity.



**Figure 1.** Program flow of a non-empirical structure determination program developed in this thesis.

**In Chapter 3,** I attempted to determine the structure of  $\text{TiCl}_4$ -terminated  $\text{MgCl}_2$  nanoplates of various sizes and compositions. The structure and charge distributions were analyzed for a million structures obtained in the process of structure determination. These systematic investigations revealed that  $\text{TiCl}_4$  prefer the monomeric adsorption on the  $\{110\}$  surface, but adsorption on the  $\{100\}$  surface cannot be ignored, and that there is a distribution of the steric environment and charge state of  $\text{TiCl}_4$  among the same adsorption mode. Such distribution of  $\text{TiCl}_4$  could cause the performance distribution, i.e., the primary structure distribution of the synthesized polymer. This chapter proposes a hypothesis for the origin of the multi-site nature of the Ziegler-Natta catalysts.

**In Chapter 4,** propylene polymerization simulations were performed based on  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  nanoplates derived in Chapter 3. The relationship between the structure of Ti active sites and their performance were investigated. The distribution of the active site structure led to a distribution of catalyst performance in propylene polymerization. Ti species having two stereocontrolling ligands, such as mononuclear species of Type 3 on  $\{110\}$  surfaces and dinuclear species on  $\{100\}$  surfaces showed isospecificity. Defective surfaces and a high coverage tend to produce such species.

**In Chapter 5,** I improved the search efficiency of the structure determination program by implementing an asynchronous distributed genetic algorithm with a migration operator from a structure database. The structure database holds all the structures and calculation results generated in different GA runs, and each GA adds structures from the database to the population. This implementation solved the premature convergence problem by preserving genetic diversity in the population of GAs and significantly improved convergence to the global solution. This resulted in structure determination for  $30\text{MgCl}_2$ ,  $50\text{MgCl}_2$ , and  $50\text{MgCl}_2/3\text{TiCl}_4$ , systems with sizes comparable to those of real catalysts.

Thus, this thesis has firstly achieved the modeling of the structural distribution of heterogeneous Ziegler-Natta catalysts by means of machine learning-aided structure determination. Simulations on the derived structure models clarified the origin of the active-site-performance distribution.

**Keywords:** Ziegler–Natta catalyst, genetic algorithm, structure determination, DFT, active site distribution

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、遺伝的アルゴリズムと密度汎関数計算 (DFT) を基盤とする非経験的構造決定法を用いて、不均一系 Ziegler-Natta 触媒のナノ構造と機能解明に挑んだ一連の研究結果をまとめたものである。

計算機及び DFT の進展は、材料の現実的なシミュレーションを可能とし、計算科学は今や材料科学研究の常用ツールになっている。一方、固体触媒のような複雑な材料系においては、インプットとしての分子モデルの精度が計算精度そのものの律速となっている。複雑な材料の分子構造を原子精度で推定することは大変難しく、可能な全ての構造を網羅的に計算することもまた不可能である。このような問題に対して、進化論的アルゴリズムによる広域構造探索と局所的な構造最適化を組み合わせた非経験的構造決定法が提案されたが、第一原理計算の精度で触媒等の実用材料に適用可能になったのは極近年のことである。

本論文では、独自に開発した遺伝的アルゴリズムと DFT を併用した非経験的構造決定法を用いて、不均一系 Ziegler-Natta (ZN) 触媒の一次粒子構造を決定し、その上で触媒機能の起源を明らかにすることに成功している。一次粒子とは、 $\text{TiCl}_4$  などの触媒成分で表面が終端された  $\text{MgCl}_2$  ナノプレートであり、機能発現の基本構造単位と考えられている。しかし、その表面構造や性状は実験分析し難く、また、計算科学的なモデリングも手付かずの状態であった。第二章では、化学吸着 ( $\text{TiCl}_4$ ) によって担体 ( $\text{MgCl}_2$ ) の構造が再構成することまでを考慮に入れた世界初の非経験的構造決定プログラムを開発することに成功し、その実証として  $15\text{MgCl}_2$  及び  $15\text{MgCl}_2/3\text{TiCl}_4$  ナノプレートの構造決定を行った。得られた結果から、 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  系がその非理想的な表面と熱力学的な性状により構造の分布を持つことを見出した。第三章では、様々なサイズと組成の  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  に対して検討を行い、Ti 種の構造・電子状態・分布のサイズ・組成依存性を明らかにした。第四章では、熱力学的に取り得る一連の構造に対して、プロピレン重合シミュレーションを行い、活性種や立体特異性の起源の特定に成功した。第五章では、非経験的プログラムが生成した構造をデータベース化し、移住操作により遺伝的アルゴリズムの局所収斂の問題を解決し、ほぼ実測サイズの  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  構造の決定も実現した。

以上、本論文は、計算科学を利用した不均一系触媒の高精度なモデリングという意味において新しく、触媒ナノ構造の非理想性を十全に考慮した構造決定と機能解明を実現した点において関連分野への貢献は極めて大きい。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価値あるものと認めた。