

氏名	おう み やす のり 近江靖則
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料科学専攻
学位論文題目	触媒・機能材料分子設計のための固体表面のモデリングに関する研究
指導教官	東北大学教授 宮本 明
論文審査委員	主査 東北大学教授 宮本 明 東北大学教授 山田 宗慶 東北大学教授 遠藤 忠

論文内容要旨

第1章 緒言

本章では、本研究の意義、目的、および既往の研究例について述べた。触媒、半導体を含めた機能材料はエレクトロニクス、光学、エネルギー変換など様々な分野で幅広く活用され、新規機能材料の研究・開発が盛んに行われている。特に固体材料を用いて機能を発現させる場合、その表面状態が機能に影響を及ぼす場合が少なくなく、設計段階でその表面状態を制御することが新規材料の設計には不可欠である。また、これまで以上の精密さが材料の設計段階において要求されるようになってきており、原子、分子レベルでの機能制御が望まれている。計算化学に基づく材料設計手法は、従来の材料設計手法を理論的に基礎付けしながら展開する手法として、これまでも増して有用度を高めている。しかしながら、第4章で述べられているように従来のシミュレーション手法では取り扱いが困難であった系に対し、ほとんど報告例がほとんど無く、モデルの妥当性および方法論としての有為性も明らかではない。本研究の目的は、無機(第2章~第4章)、無機有機複合系(第5章、第6章)、ヘテロ界面系(第7章)の3つの系について、分子動力学法、密度汎関数法などの分子シミュレーション手法とモデリング手法を用いて触媒・機能材料の分子設計のための固体表面にモデリングに関する研究を行い、理論的基盤に立脚した全く新規な解析手法あるいは設計手法としての方法論を確立することである。

第2章 メタロシリケートの微細構造と酸性度

本章では、ゼオライトの妥当なモデルの構築方法およびその特性の予測法を確立することを目的として、分子動力学法および密度汎関数法を用いて、メタロシリケートの微細構造と酸性度について検討した。チタノシリケートの様々なモデルを構築し、格子膨張異方性の実験結果と比較・検討した結果、チタノシリケートの軸の異方性が再現でき、またTiの同型置換サイトを予測し、妥当なモデルの構築が行えた。同様な方法を用いることにより、他のメタロシリケートの同型置換サイトの予測に適用可能であると考えられる。構築したモデル化手法を用い、様々なメタロシリケートを作成し、その酸性度と電子状態について検討した。同型置換した金属+周りの4つの酸素の合計の電荷がメタロシリケートの酸性度の予測に有効であることがわかった。また静電ポテンシャル(MEP)による解析から、メタロシリケートの求電子性が明らかになった。

第3章 ゼオライトの耐熱性

本章では、様々な細孔内表面状態をモデリングし、その時の特性、耐熱性に及ぼす影響を明らかにすると

ともにその評価手法の確立を目的として、分子動力学法を用いてゼオライトの耐熱性について検討した。その結果、分子動力学法が耐熱性に関する研究に有効であることが示された。また耐熱性低下の原因として、結晶性が最も影響を与えることが明らかとなった。交換カチオンがAlと結合しているOに急激に接近することによって脱Alが促進され、結果として構造破壊が起こることがわかった。

第4章 ゼオライト外表面構造と吸着・拡散特性

本章では、ほとんど行われていないゼオライトの外表面モデルの構築および、その特性の予測を目的として、分子動力学法、モンテカルロ法、さらには開発した原子間力顕微鏡シミュレータを用いて、ゼオライト外表面の微細構造と吸着・拡散特性について検討した。ゼオライト外表面モデルを構築するために、モルテナイト(010)面について検討し、ゼオライト外表面は、外表面にあるSiの配位数が大きくなるように表面が出ることを明らかにした。また、吸着・拡散についても検討し、ゼオライト外表面が細孔内とは異なるポテンシャル場をつくり出していることを明らかとなった。ゼオライト外表面の状態や配向を制御することにより、今までになかったゼオライトの活用や新しい機能が見出されるものと考えられる。

第五章 ゼオライト中の金属ポルフィリン錯体の微細構造と電子状態

本章では、ゼオライト細孔内表面の新たな利用の可能性を調べるために、分子動力学法、量子化学計算を用いることにより、ポルフィリン錯体をゼオライトへ内包したときの微細構造およびポルフィリンの電子状態や活性について検討した。その結果、ゼオライトに内包することによりポルフィリン錯体の酸化防止を妨ぐことがわかった。また、構造中の交換カチオンにより金属ポルフィリンの中心金属を突出させることがわかった。それらの結果を基に、酸素分子を吸着させることにより活性の評価を行ったところ、吸着構造、酸素分子の活性化にも変化が見られることがわかった。特に、NaY型ゼオライトに内包されたCoポルフィリンはより酸素分子を活性化した。均一系およびゼオライト中のCoポルフィリンに対する酸素分子の吸着状態が異なる理由として、(1)Coポルフィリンの対電子が存在する軌道の形状が異なる、(2)中心金属の突出や埋没によって金属原子周辺の窒素原子の位置も相対的に変わるので、違った角度から酸素分子が吸着できるようになる、(3)中心金属の突出によって6配位状態を安定にとれるようになる、の3点が考えられる。

第六章 不均一系メタロセン触媒の微細構造

本章では、複雑な要因を考慮する必要な有機錯体のモデリングおよび手法の有効性を調べるために、分子動力学法を用いて反応系全体から見たメタロセン触媒の理論的解析を行った。その結果、分子動力学法により、様々なメタロセン触媒の立体規則性を定性的に予測することが可能であり、新規高性能触媒設計の重要なツールとなりうることが示された。また、分子動力学法を用いて置換基を変えた時のポリマー鎖の成長末端のコンフォメーションへの影響について検討した結果、置換基とポリマー鎖末端の挙動には相関があること、さらには立体規則性とポリマー鎖末端の挙動にも相関があることがわかった。また均一系と不均一系では立体規則性が異なることも明らかにした。

第七章 新紫外発光レーザーZnOの界面構造および配向性

本章では、ヘテロ界面表面系のモデリング手法の確立を目指して、分子動力学法と密度汎関数法を用いて、アルミナ上のZnO量子ドットのポラリティと面内配向性について検討した。その結果、アルミナ上でのZnOの最表面構造とC面Oが最も安定であることがわかった。また、C面Oでは、アルミナに対して 0° 、 30° で配向した場合、安定に存在することも明らかとなった。これらの結果より、ヘテロ界面は、その基板の表面で支配的な原子との相互作用によって安定化する傾向があることがわかった。

第八章 総括

第2章から第7章において得られた結果を各章毎にまとめ、その結論を要約した。

論文審査の結果の要旨

近年、環境面、コスト面から、より迅速な製品開発競争が強いられるようになっており、高性能材料の開発も設計段階において、これまで以上の精密さが要求されるようになってきている。本研究は、モデリング化手法と分子シミュレーションを機能材料の設計に適用することで理論的基盤に立脚した見通しのよい設計概念を提供出来ると考え、モデリング化手法と分子シミュレーション手法の有効性、およびその適用に関する方法論の確立を目指したものである。本論文は、無機系、無機有機複合系、ヘテロ界面系に関する結果がまとめられており、全編8章からなる。

第1章は序論である。第2章～第4章では、無機系としてゼオライトについて分子動力学法、密度汎関数法、モンテカルロ法を適用し、ゼオライトの微細構造およびその特性を分子レベルで明らかにした。第2章では、分子動力学法によりバルクモデルの構築方法を確立した。第3章では、様々な表面状態での耐熱性を明らかにした。第4章では、AFMシミュレータを開発し、その外表面モデルの構築手法の確立し、またその表面の特性を予測した。第5章では、無機有機複合系としてゼオライト中のポルフィリン錯体の挙動を明らかにし、ゼオライト細孔内の利用の新たな可能性を示した。第6章では、不均一系メタロセン触媒に対して検討し、均一系と比較することによりそのポリマーの立体規則性の違いを明らかにし、反応系全体を考慮するためには分子動力学法が最も適していることを示した。第7章では、アルミナ上のZnO量子ドットのポラリティと面内配向性について検討し、配向性に関する研究には分子動力学法が有効であることを明らかにした。第8章は総括である。

以上、要するに本論文は触媒・機能材料の微細構造および特性予測が、分子シミュレーションという新しい手法によって可能であることを実証したものであり、新規触媒・機能材料開発の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。