

Title	Study on Catalysis of Nickel Phosphide Nanoparticles in Liquid-phase Hydrogenation Reaction
Author(s)	藤田, 周
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/82304
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏 名 (藤 田 周)

論文題名

Study on Catalysis of Nickel Phosphide Nanoparticles in Liquid-phase Hydrogenation Reaction
(液相水素化反応におけるリン化ニッケルナノ粒子の触媒作用に関する研究)

論文内容の要旨

持続可能な社会の実現に向けて、これからの化学工業においては環境低負荷型の反応プロセスを構築するために、温和な条件下で高効率かつ選択的に反応を進行させる新規触媒の開発が必須である。

本論文では、化学工業において重要な液相水素化反応におけるリン化ニッケルナノ粒子の触媒作用に関して記述した。第1章では、これまでに報告されているリン化金属の水素化精製触媒作用とその活性発現因子について概説した。さらに、リン化ニッケル触媒の液相分子変換反応への応用例について体系的にまとめた。第2章は、**Solvothermal**法により調製したリン化ニッケルナノ粒子(**nano-Ni₂P**)について、カルボニル、ニトリル、芳香族ニトロ化合物の選択的水素化反応における触媒作用を述べ、各種分光学的手法からニッケルナノ粒子をリン化することで、0価ニッケル種を大気中でも安定化することを明らかにした。第3章では、**nano-Ni₂P**表面上のNi-Ni金属結合サイトとリン酸種由来の酸点の協同効果により、**nano-Ni₂P**がバイオマス由来のフラン化合物からジケトンへの直接変換反応を高効率に進行させる世界初の非貴金属触媒となることを示した。第4章は、ハイドロタルサイト(**HT: Mg₆Al₂(OH)₁₈CO₃**)に担持した**nano-Ni₂P** (**nano-Ni₂P/HT**) が、高濃度の糖水溶液からアルコールへの選択的水素化反応を効率的に進行させる固体触媒となることを記述した。第5章では、スルホキンドからスルフィドへの脱酸素反応において、二酸化チタン担持**nano-Ni₂P** (**nano-Ni₂P/TiO₂**) が既報の非貴金属触媒を大きく上回る活性を示すことを明らかにした。**nano-Ni₂P**と二酸化チタンの酸素欠損サイトが協奏的に作用することで優れた触媒活性が発現することを示した。第6章では、酸化セリウム担持**nano-Ni₂P** (**nano-Ni₂P/CeO₂**) が、アルコールをアルキル化試剤と水素源の両方として利用する**borrowing hydrogen**法によるオキシインドールのアルキル化反応を高効率、高選択的に促進するリン化金属触媒となることを述べた。

さらに、以上の結果をまとめるとともに、リン化ニッケルナノ粒子を用いた高機能触媒の今後の設計指針と展望について言及した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (藤 田 周)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	水垣 共雄
	副 査	教 授	平井 隆之
	副 査	教 授	西山 憲和
	副 査	准 教 授	満留 敬人

論文審査の結果の要旨

藤田周氏は本論文において、現在の化学工業において汎用かつ最も重要な反応である液相水素化反応に着目し、従来用いられてきた貴金属ナノ粒子触媒を代替する非貴金属触媒の高機能化を図る手法として金属-非金属合金触媒の設計指針を打ち立て、リンニッケルナノ粒子(nano-Ni₂P)の調製法を開発するとともに、種々の分光分析や電子顕微鏡観察による構造解析を行い、各種水素化触媒機能を体系的に検討した。以下、本論文の各章の要点をまとめ、本論文の審査結果を示す。

第1章では、まず過去のリン化金属の水素化精製触媒作用について文献調査結果をまとめ、リン化金属の触媒活性発現因子を述べた。さらに、リン化ニッケル触媒の液相分子変換反応への応用例について体系的にまとめた。

第2章では、Solvothermal法を用いて組成、結晶構造が制御されたリン化ニッケルナノ粒子の調製法を開発するとともに、有機合成上、極めて重要なカルボニル、ニトリル、芳香族ニトロ化合物の選択的水素化反応における高い触媒作用を見出した。さらに、高分解能透過型電子顕微鏡、X線回折、X線吸収微細構造(XAFS)などから、ニッケルナノ粒子をリン化することで、0価ニッケル種が大気中でも安定であることを明らかにした。第3章では、nano-Ni₂Pがバイオマス由来のアルデヒド化合物からジケトンへの直接変換反応を高効率に進行させる世界初の非貴金属触媒となることを見出し、nano-Ni₂P表面上のNi-Ni金属結合サイトとリン酸種由来の酸点の協同効果とその特異な活性の要因であることを明らかにした。第4章では、塩基性の層状無機結晶性化合物であるハイドロタルサイト(HT: Mg₆Al₂(OH)₁₈CO₃)表面にnano-Ni₂Pを担持したnano-Ni₂P/HTを開発し、高濃度の糖水溶液から糖アルコールへの選択的水素化反応を効率的に進行させる他に例のない触媒作用を示すことを見出し、その要因がnano-Ni₂Pと塩基性担体の協奏効果によることを明らかにした。第5章では、二酸化チタン担持nano-Ni₂P (nano-Ni₂P/TiO₂)がスルホキンドからスルフィドへの脱酸素反応において、既報の非貴金属触媒を大きく上回る活性を示すことを明らかにした。ここでは、nano-Ni₂Pと二酸化チタン表面の酸素欠損サイトの協奏作用が優れた触媒活性の要因であることを示した。最後に第6章では、酸化セリウム担持nano-Ni₂P (nano-Ni₂P/CeO₂)を開発し、アルコールをアルキル化試剤と水素源の両方として利用するborrowing hydrogen法によるオキシインドールのアルキル化反応に適用し、nano-Ni₂Pと担体の塩基点との協同効果によって、従来のハロゲン化アルキルや無機強塩基を用いない、環境に優しい合成法を実現した。

本論文の特筆すべきポイントは、リン化ニッケルナノ粒子では大気中で安定な0価ニッケル種が表面に存在することを見出し、非貴金属リン化物ナノ結晶触媒を広範な液相有機合成に応用展開するための触媒設計指針を示した点にある。今後、本分野のさらなる発展に重要な指針を与える研究成果である。以上の理由により、本論文を博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。