OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Study on Development of Cobalt Phosphide Nanoparticle Catalysts for Environmentally-benign Hydrogenation Reactions
Author(s)	Sheng, Min
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/89641
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名	（　盛　敏　）
論文題名	Study on Development of Cobalt Phosphide Nanoparticle Catalysts for Environmentally-benign Hydrogenation Reactions （環境調和型水素化反応を指向したリン化コバルトナノ粒子触媒の開発に関する研究）

論文内容の要旨

持続可能な社会を実現するために、環境調和性の高い化学プロセスが求められている。そのためには、温和な反応条件下で効率よく高選択的に目的生成物を与える触媒の設計・開発が必要不可欠である。本論文は、化学工業において重要な、様々な液相水素化反応を効率的に促進させるリン化コバルトナノ結晶触媒の開発に関する研究成果を記述した。

第1章は、既報のリン化コバルトの合成方法と液相分子変換反応におけるリン化コバルトの触媒作用を体系的にまとめた。

第2章では、リン化コバルトナノ粒子触媒（nano-Co_2P）を調製し、常圧水素下という極めて温和な反応条件においてニトリルから一級アミンへの選択的水素化反応を進行させる世界初の非貴金属触媒となることを示した。種々の構造解析から、Coナノ粒子へのリン原子の導入により、電子リッチなCo^0種が形成され本反応が高効率で進行することを明らかにした。

第3章は、バイオマス由来フルフラール化合物の選択的水素反応に高活性を示すAl_2O_3担持nano-Co_2P触媒の開発に関して記述した。XAFS解析等から、本触媒中のコバルト種は隣接リン原子の配位子効果により大気中においても安定な低原子価状態であることを見出した。

第4章では、ロッド状のCo_2P ナノ構造触媒（Co_2P NR）を新規に開発し、カルボニル化合物から一級アミンへの還元的アミノ化反応における触媒作用を述べた。種々の構造解析により、表面に露出した配位不飽和性の高いCo–CoサイトがCo_2P NRの活性点であることを明らかにした。

第5章は、ハイドロタルサイト担持Co_2P NR触媒（Co_2P NR/HT）を開発し、世界で初めて非貴金属触媒によるアンモニアフリー条件下での高効率なニトリル水素化反応を実現した。本触媒系では、Co_2P NRと担体であるハイドロタルサイトとの協奏効果により、極めて高い触媒活性が発現することを見出した。

以上、本研究で開発したリン化コバルトナノ結晶触媒は温和な条件下において優れた水素化触媒機能を示すことを明らかにした。さらに、クリーンかつ高効率な次世代型触媒プロセスの構築に向けてリン化コバルトナノ粒子の触媒設計指針を示し、今後の展望について言及した。

様式７

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　　名　（　盛　　敏　）		
論文審査担当者	（職）	氏　　名
	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

本論文において、盛敏氏は現在の化学工業において汎用かつ最も重要な反応の一つ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、リンコバルトナノ粒子(nano-Co_2P)の調製法を開発した。さらに、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、既報のリン化コバルトの調製法について文献調査結果をまとめ、リン化コバルト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、リン化コバルトナノ粒子触媒（nano-Co_2P）を調製し、常圧水素下という極めて温和な反応条件においてニトリルから一級アミンへの選択的水素化反応を進行させる世界初の非貴金属触媒となることを示した。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）などを用いた構造解析から、Coナノ粒子へのリン原子の導入により、電子リッチなCo^0種が形成され本反応が高効率で進行することを明らかにした。

第3章では、nano-Co_2Pを酸化アルミニウムに担持したAl_2O_3担持nano-Co_2P触媒の開発と、バイオマス由来フルフラール化合物の選択的水素反応について記述した。XAFS解析等から、本触媒中のコバルト種は隣接リン原子の配位子効果により大気中においても安定な低原子価状態であることを見出した。

第4章では、新たにロッド状のCo_2P ナノ結晶（Co_2P NR）の調製法を新規に開発し、カルボニル化合物から一級アミンへの還元的アミノ化反応における触媒作用を記述した。種々の構造解析により、第3章で開発したnano-Co_2Pと結晶形の異なるCo_2P NRでは、表面に露出した配位不飽和性の高いCo–CoサイトがCo_2P NRの活性点であることを明らかにした。

第5章では、Co_2P NRを層状複水酸化物であるハイドロタルサイトに担持したCo_2P NR触媒（Co_2P NR/HT）の開発について述べた。さらに、本触媒を用い、世界で初めて非貴金属触媒によるアンモニア添加無しでの高効率、高選択的なニトリル水素化反応に成功した。Co_2P NRと担体であるハイドロタルサイトとの協奏効果により、極めて高い触媒活性が発現することを明らかにした。

本論文の特筆すべきポイントは、結晶形状の異なるリン化コバルトナノ結晶を選択的に調製する方法を開発した点、また、これらのリン化コバルトナノ粒子では大気中で安定な0価コバルト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反応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。