

# 論文審査の結果の要旨

1

氏名

坂下幸雄

アルミナ担持硫化物触媒は、その高水素化能・高脱硫能により石油精製において広く使用されている。近年、軽油の超深度脱硫のニーズに伴い、水素化脱硫触媒の活性あるいは選択性の更なる向上が求められている。このような背景のもと、同触媒の機能とその微細構造との相関をより深く理解することが必要となってきた。本研究は複雑な実触媒をモデル化した2種類のモデル触媒を用いて、上記相関を明確したものである。本論文は7章からなる。

第1章では、(Co)MoS<sub>2</sub>触媒の活性点構造、それに対する担体種の効果、モデル触媒研究等の従来の研究を概説し、本研究の目的と意義について述べている。

第2章では、3種の面方位((100),(110),(001)面)のルチル単結晶基板上にMoO<sub>x</sub>を蒸着し、酸化および硫化処理した結果、基板の面方位、結晶性により、MoS<sub>2</sub>クラスターの微細構造(大きさ、組成等)を制御できる可能性を示した。また、MoS<sub>2</sub>クラスターの微細構造が、その前駆体であるMoO<sub>x</sub>クラスターに著しく依存することも見出した。

第3章では、実触媒で使用される多孔質 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモデルとして $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶薄膜の作製を試み、電子ビーム蒸着法により、3種の面方位((100),(110),(111)面)のスピネル単結晶基板上にそれぞれ同一方向に成長した平滑な $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>エピタキシャル薄膜が得られることを見出した。

第4章では、作製した3種の面方位((100),(110),(111)面)の $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶薄膜及びアモルファスアルミナ薄膜をモデル担体として用いたMoS<sub>2</sub>モデル触媒の構造をXPS、TEMで解析し、高温(773K)硫化後のMoS<sub>2</sub>クラスターの配向方向が、(111)面ではbasal-bonding、(100)面ではedge-bondingとなることを見出した。特にedge-bondingについては、世界で初めて確たる証拠となるTEM像を報告している。

第5章では、第4章の平板型モデル触媒研究から得られた知見が実用触媒にも適用できることを示すため、実用触媒に近い微粒子モデル担体として{110}面が支配的なベーマイト経由の板状アルミナ粒子、{111}面及び{100}面が支配的

な気相法による球状アルミナ粒子の2種類の微粒子担体触媒を用いた構造解析及び活性評価を行った。その結果、{110}面が支配的な板状アルミナ上には比較的大きな単層で basal-bonding な  $\text{MoS}_2$  クラスタが形成され、その触媒機能は水素化指向であり、一方、{111}面及び{100}面が支配的な球状アルミナ上には多層で basal-bonding な  $\text{MoS}_2$  クラスタあるいは高分散な  $\text{MoS}_2$  種が形成され、その脱流活性及び水素化活性とも板状アルミナ担持触媒より高く、その触媒機能は相対的に脱硫指向であることを見だし、モデル触媒研究で得られた結果が、商業触媒の設計に活かせる基礎情報を提供した。

第6章では、アルミナ以外の担体の代表としてチタニア微粒子を担体に用いた場合の  $\text{MoS}_2$  クラスタ形態制御、さらに触媒機能との相関について検討した。 $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  気流中、573-673K で硫化した場合は比較的大きな edge-bonding の  $\text{MoS}_2$  結晶が形成されることが分かり、その  $\text{MoS}_2$  結晶とチタニア粒子との界面の TEM 像を結晶学的に解析した結果、 $\text{MoS}_2$  結晶はチタニア粒子との格子配列が整合するように成長することを新規に見出した。

第7章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の課題について述べた。

以上、本論文では従来不明確であった担体の結晶性及び面方位と  $\text{MoS}_2$  クラスタ形態の相関を明らかにした。すなわち、 $\text{MoS}_2$  クラスタは担体に対しエピタキシャル成長するという仮説が正しいことを結晶学的に検証し、特に edge-bonding の  $\text{MoS}_2$  クラスタが作製できること、その触媒機能が特異なものであることを見出した。これらの成果は物理化学、特に触媒科学に貢献するところ大である。また、本論文の研究は、本著者が主体となって考え実験を行い解析したもので、本著者の寄与は極めて大きいと判断する。

従って、博士（理学）の学位を授与できるものと認める。