



Rh L₃ 端 XANES 分光法による Rh/Al₂O₃ 触媒の化学状態解析

大山 順也
熊本大学

キーワード：軟 X 線, XAFS, ロジウム

1. 背景と研究目的

自動車排ガス浄化反応に Rh 触媒は有効であるが、Rh は希少であるため、その利用量削減技術が求められている。これまでの研究により、Rh 触媒の化学状態は雰囲気に応じて変化し、それに伴って触媒性能が変動することがわかっている。したがって、Rh 触媒の開発および効率的利用において、Rh 触媒の化学状態の雰囲気による変化を理解することが重要である。

Rh 触媒の解析では Rh K 端 X 線吸収端近傍構造(XANES)分光法がよく用いられるが、K 端励起では 1s 軌道から 4d 軌道への電子遷移が電気双極子禁制であるため、4d 軌道の電子構造、つまり、化学状態に対して感度が低い。一方、Rh L₃ 端 XANES では、2p_{3/2} 軌道から 4d 軌道への電子遷移が許容遷移であるため、化学状態をより詳細に評価することができる。

本研究では、Rh L₃ 端 XANES を用いることで、雰囲気による Rh 触媒の化学状態の変化について詳細に調べることを目的とした。以下では、水素還元処理後の Al₂O₃ 担持 Rh 触媒(Rh/Al₂O₃)について Rh L₃ 端 XANES スペクトルによって化学状態を調べた結果を報告する。

2. 実験内容

Rh L₃ 端 XANES スペクトル測定は BL6N1 で行った。Rh/Al₂O₃ の粉末を水素下で加熱することで還元した。その後、サンプルを大気に曝すことなく不活性ガス雰囲気下でカーボンテープを使ってサンプルプレートに固定し、BL6N1 用のトランスファーベッセルにセットした。サンプルのスペクトルは部分蛍光収量法によって取得した。参照として Rh 金属と Rh₂O₃ のスペクトルを全電子収量法によって取得した。Rh 金属はビームラインに設置されている試料であり、Rh₂O₃ は持ち込みの市販品(富士フイルム和光純薬)である。

3. 結果および考察

Fig. 1 に Rh/Al₂O₃ と参照試料である Rh 金属と Rh₂O₃ のスペクトルを示す。参照試料である Rh 金属と Rh₂O₃ のスペクトルを比較すると、Rh 金属の方が Rh₂O₃ よりも吸収端直後のピーク(white line)の強度が明確に小さいことがわかる。これは、Rh 金属の方が Rh₂O₃ よりも 4d 軌道にホールが少ないことに対応する。Rh/Al₂O₃ のスペクトルは、Rh 金属と同様の white line を示した。したがって、今回測定した水素処理後の Rh/Al₂O₃ は金属状態であることが明らかになった。

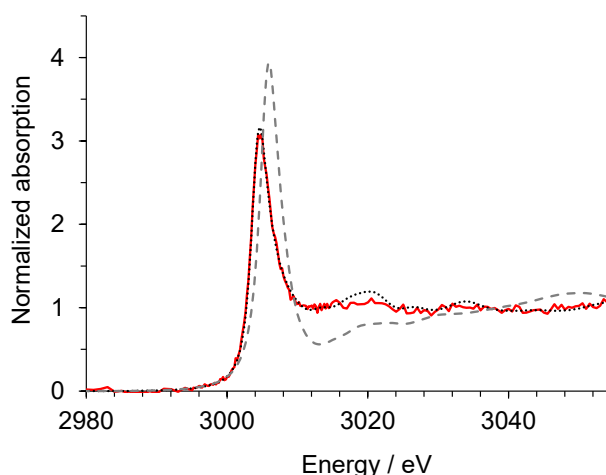


Fig.1 水素還元後の Rh/Al₂O₃ (赤実線), Rh 金属 (黒点線), Rh₂O₃ (灰破線)の Rh L₃ 端 XANES スペクトル.