

CURRENT TOPICS (2)

メスバウアー分光法による鉄含有触媒の
キャラクタリゼーション

薬袋佳孝

東京大学理学部化学教室 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1986年3月24日 受理)

Mössbauer Characterization of Iron-containing Catalysts

Yoshitaka MINAI

Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo
7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received March 24, 1986)

Recent studies on Mössbauer characterization of iron-containing catalysts are presented. Instrumental advances on Mössbauer measurement made possible insitu analysis of the catalysts under reactive atmospheres. With insitu Mössbauer analysis, the surface species produced via reactions with synthetic gas on iron catalysts were identified as various carbides (e.g. χ -Fe₃C₂). For iron-containing platinum-group-metal catalysts, existence of anchoring iron (III) was estimated and a schematic model for the surface structure was proposed. Good correlations between iron content and chemical states of iron in such bimetallic systems were also observed. Also introduced for their future potentiality are specific applications of Mössbauer effect, source experiment, ⁹⁹Ru Mössbauer spectroscopy, and depth-selective conversion electron Mössbauer spectroscopy which is a method for surface analysis like electron spectroscopy.

1. はじめに

γ 線の無反跳共鳴吸収(メスバウアー効果)を利用したメスバウアー分光法は物性物理学や無機化学などの広汎な分野で盛んに応用されており、本誌でも新庄により界面の研究への適用例が紹介されている¹⁾。メスバウアー分光法は核的性質に基づく分光法であるため、核四重極共鳴や振動角相関などと同様に適用し得る核種に制限がある。もっとも応用例が多い核種は天然同位体存在度約2%の⁵⁷Feで、これ以外の核種については¹¹⁹Snを除いて研究例は数少ない。しかし、鉄・スズの化合物についてはメスバウアー分光法は極めて有効な状態分析の手法として用いられており、錯塩構造化学などの分野では標準的な方法の一つとなりつつある。さらに、スペクトルの測定技術・解析技術の進歩により、固体表面での元素の存在状態や、反応中間体などの不安定化学種、また、複雑な混合物系(不均一系触媒や土壌などの環境試

料)などのキャラクタリゼーションが困難な系が研究の対象として採り上げられるようになり、⁵⁷Fe、¹¹⁹Sn以外の他核の利用とともに活発に研究が進められている。触媒のキャラクタリゼーションも近年盛んに研究が進展しつつある領域である。

シリカなどの担体上に担持された金属微粒子などの触媒物質は化学的には複雑な系を形成しており、担体表面での元素の存在状態や触媒反応でのその変化や反応への影響の把握は触媒化学的に重要であるが難しい問題である。清浄な金属表面などを対象とした電子分光などの表面分析法による研究も進められているが、実際に用いられている触媒の表面で起こっている現象はさらに複雑である。メスバウアー分光法は核種に対して高選択的であり、触媒のような混合系についても対象とする核種についての情報を選択的に得ることができる特徴がある。また、常法の透過法では試料雰囲気を高真空に保つ必要はなく、様々な反応ガスの共存下で容易に測定が可能であ

り、触媒のキャラクタリゼーションに適した手法の一つと考えられる。本稿では鉄添加不均一系触媒に関する研究例を中心に触媒化学へのメスbauer分光法の応用の最近の進歩について概説する。また、触媒物質を対象とした測定装置の開発の状況についても紹介する。

なお、メスbauer分光法の原理やスペクトルから得られる情報などについての一般的な解説は成書もあるもので²⁾、ここでは省略する。

2. 実験装置の進歩

メスbauer分光法の対象となる物質は一般には固体であるが、固体触媒にも酸化物や金属など様々な物質がある。酸化物などの空気に対して安定な触媒を対象として反応ガスとの接触も要しない場合には通常のメスbauer測定装置を用いればよい。問題となるのは空気に対して反応性がある場合や反応ガスとの反応条件下での測定を必要とする場合である。Fig. 1 にガスラインと結合させたメスbauer測定用セルの概略図を示す³⁾。反応容器には γ 線透過用の窓材が装着され、触媒の調製過程や反応ガスとの反応過程を室温以上の測定温度で追跡することができる。また、EXAFS 測定に兼用できるガラス製反応容器も用いられている⁴⁾。これらの装置は室温または 700 K までの in-situ 測定に用いられるが、メスbauer分光法ではむしろ低温での測定が必要となる場合が多い。たとえば、常磁性 Fe^{3+} による吸収は化学種による吸収位置の違いが僅かでスペクトルの同定が困難であるが、低温ではこの吸収がゼーマン分裂を示して帰属が容易となる場合がある。また、複数の化学種が共存している場合に各成分の量関係を求めるためには各成分の無反跳分率の相違が問題となるが、低温ではデバイ温度の異なる物質についても無反跳分率の違いが小さくなるので、より正確に量関係を求めることができる。反応容器中で調製された触媒試料を反応ガス中で密封し低

温クライオスタットに装着する方法もあるが⁵⁾、空気などとの接触を完全になくすのは困難であり、液体ヘリウム温度など低温での測定例は数少ない。極低温 (4 K) から触媒調製時の高温 (700 K) に至る任意の温度で、in-situ 測定が可能な装置の開発がこれからの課題となる。

これらの装置は試料をメスbauer吸収体とする透過法による測定に用いられる。これに対して、メスbauer-共鳴に伴い試料表面から放出される内部転換電子やオーージュ電子を計数する散乱電子法がある。これらの電子のエネルギーは keV オーダーであるために、通常の電子分光法が対象とする電子に比べて飛程が大きく表面から数千 Å 程度の表層からの情報が得られる。従来は試料をガスフロー比例計数管に封入し計数ガス中に放出され

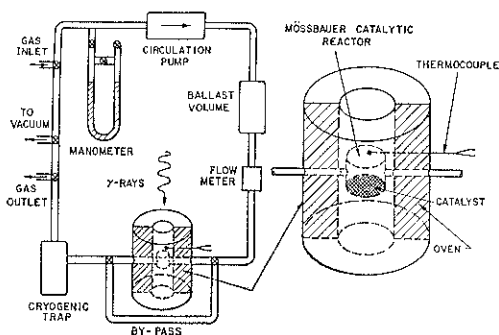


Fig. 1 "Mössbauer Catalyst Reactor" and circular systems for in-situ Mössbauer measurement³⁾.

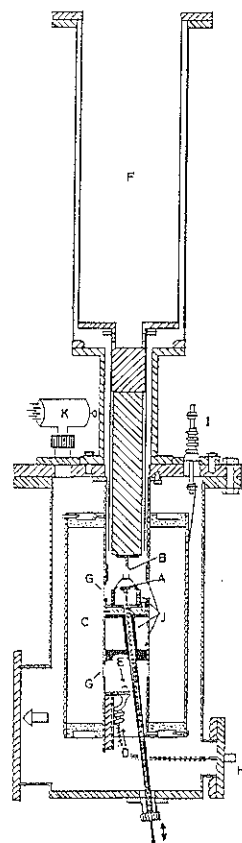


Fig. 2 Depth-selective conversion electron Mössbauer spectrometer for low temperature measurements⁶⁾. (a) ^{67}Co source, (b) sample, (c) cylindrical mirror analyzer, (d) Ceratron, (e) collimator, (f) cryostat, (g) grid, (h) BNC connector, (i) H.V. terminal, (j) lead shielding, (k) vacuum gauge

る電子を全て計数する方法が採られてきたが、最近これらの電子をエネルギー選別して表面から断層的な分析を行う装置が開発された (Fig. 2)⁶⁾。現在この方法は発展途上であり、鉄の腐食反応や鉄化合物表面での光反応などへの応用が試みられている⁷⁾。測定装置のエネルギー分解能の向上によって、より表面の状態を選択的に知ることが可能となれば、他の電子分光法と同様な対象を扱い得ることとなり、これらの方法と相補的な情報を与える触媒化学の有効な研究手法になると思われる。

3. 鉄含有触媒のキャラクタリゼーション

3.1 鉄触媒のキャラクタリゼーション

金属鉄自身は代表的な Fischer-Tropsch 反応 (CO の水素化反応) の触媒であり、炭化水素が触媒反応の主たる生成物である。金属鉄自身はこの反応条件下では不安定であり、炭化されて種々の炭化鉄を生成する。Fig. 3 に金属鉄の Fischer-Tropsch 反応によるメスバウアースペクトルの変化を示す⁸⁾。ほぼ 2.5 時間で元の金属鉄による 6 本の吸収は消失し、種々の炭化鉄の吸収のみが観察される。これらの吸収は χ -Fe₅C₂, ϵ -Fe_{2.2}C, Fe₂C (組成不明) の 3 成分に帰属されるが、反応条件によっては θ -Fe₃C⁹⁾ や ϵ -Fe_{2.2}C¹⁰⁾ の生成も報告されている。これらの炭化物の生成は鉄に特徴的であり、鉄触媒の活性部位として炭化物相や触媒表面の鉄-炭素-水素

の複合体が機能しているとする考えがある¹¹⁾。前者では炭化物生成量と触媒活性の時間変化は対応するが、後者では必ずしも対応しない。また、Fischer-Tropsch 反応に活性な Co や Ni では炭化物の生成がほとんどみられないことから、金属鉄自身が触媒活性に関与しているとするモデルも提出されている¹²⁾。この場合、触媒表面で CO の解離により生成した活性炭炭素は鉄の炭化と競合して水素と反応することとなる。最後のモデルが有力と考えられている¹³⁾、触媒の性質は反応条件や触媒の調製法によって微妙に変化するため、これらの要因を考慮しながら、メスバウアースペクトルなどによる触媒物質自体のキャラクタリゼーションと反応活性の測定結果を有効に組み合わせていくことが重要と思われる。

触媒活性の向上のためには比表面積の大きな微粒子となっていることが望まれる。鉄触媒のメスバウアースペクトルはシリカなどの担体上に分散した場合もバルクの鉄と同様にゼーマン分裂を示すが、約 100 Å 以下の微粒子が生成すると熱運動によるゆらぎが大きくなり常磁性の性質を帯びてくる。この現象は超常磁性といわれ、スペクトルにも磁気分裂 (ゼーマン分裂) は観察されなくなる。超常磁性は微粒子の粒径や温度に依存するので、スペクトルの温度変化などから微粒子の粒径に関する情報を得ることができる。鉄の場合、通常の場合ではこのような微粒子を調製して担持することは困難とされてきたが、多孔質の無定型炭素に含浸させることにより、78 K 以上で超常磁性を示す金属鉄微粒子が担持さ

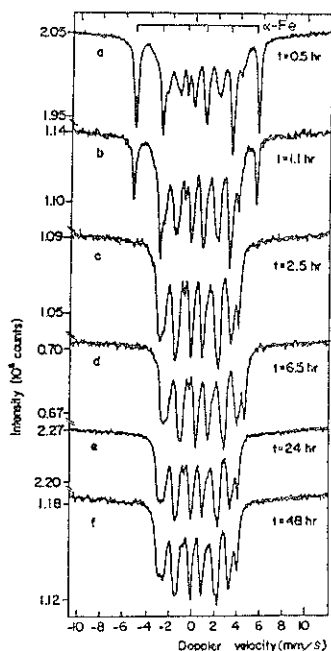


Fig. 3 Mössbauer spectra at 295 K of a metallic iron catalyst after Fischer-Tropsch synthesis at 513 K⁸⁾.

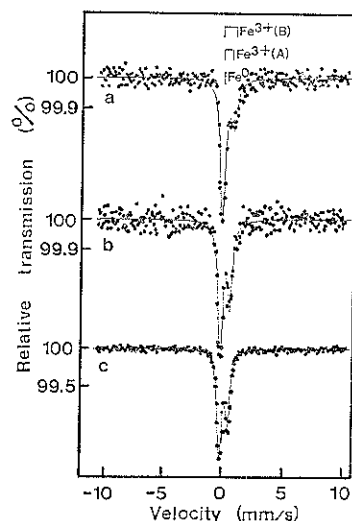


Fig. 4 In-situ Mössbauer spectra at 293 K of silica-supported Rh-Fe catalysts under H₂ atmosphere⁴⁾. (a) Fe/Rh=1, (b) Fe/Rh=0.3, (c) Fe/Rh=0.03

れた¹⁴⁾。この平均粒径はスペクトルから 2.5 nm と推定された¹⁵⁾。このような高分散の鉄微粒子は触媒化学の面からも注目されるが、表面磁性の研究にも有用と考えられている。

鉄触媒については、触媒調製過程における鉄の存在状態の変化の追跡などにもメスbauer法は有効に用いられているが、幾つか総説¹⁶⁾もあるので省略する。

3.2 鉄-白金族触媒のキャラクタリゼーション

前項で述べたように高分散状態で金属鉄を担持することは困難であるが、他の金属と共に合金とすることにより、高分散状態が達成されることはよく知られている。合金化による鉄の存在状態の変化に着目した研究はメスbauer分光法により活発に進められており、総説¹⁷⁾にまとめられている。白金族との二元系触媒については、触媒としての性質に対する興味からも特に注目され、その後の進展が著しい。

Fig. 4 にシリカ担持 Rh-Fe 触媒のメスbauerスペクトルを示す⁴⁾。相対速度 0 mm/s 付近に強い吸収があり、0.6 mm/s 付近に弱い吸収がみとめられる。このようなスペクトルの形状は他の白金族触媒の場合も例外はあるがほぼ同様である。従来、この種のスペクトルは約 0 mm/s のバルクの鉄合金による吸収に表面の配位不飽和な鉄などによる吸収が重なりあったものと解釈されてきた¹⁷⁾。しかし、最近になって、バルクの鉄合金による吸収と高スピン Fe^{3+} による吸収に帰属する解釈が提出

された^{4,18)}。これは反応ガスとの接触によるスペクトルの変化からも推定されるが^{4,19)}、スペクトルの温度変化からこの帰属が強く支持された。Fig. 5 に Rh-Fe 触媒の 295, 77, 4 K のスペクトルを示す²⁰⁾。77, 295 K のスペクトルとは異なり、4 K では線幅の広い磁気分裂成分が観察される。このスペクトルは最大 450 kOe に及ぶ内部磁場の分布を示し、FeRh 合金や $\alpha\text{-Fe}$ の内部磁場に比べてはるかに大きい値をとる。高スピン Fe^{3+} ではこのような内部磁場は一般的であり、鉄は合金中の Fe^0 と高スピン Fe^{3+} の状態で担体上に存在していると解釈される。Rh 系以外の白金族触媒については 4 K のスペクトルは報告されていないが、室温のスペクトルは Pd-Fe 触媒を除いて類似しており^{13,21)}、同様の鉄の存在状態が予測される。

この吸収の帰属によれば、 Fe^0 と Fe^{3+} がともに水素雰囲気下で安定に存在していることとなる。 Fe^{2+} は触媒の調製過程で観測されるが¹⁸⁾、還元が十分に進んだ段階では Fe^0 となり観察されない。このような特異な鉄の存在状態をもつ触媒微粒子の構造や反応性ガスとの接触による変化は興味ある問題である。 Fe^{3+} については、担体であるシリカとの強い相互作用により、 Fe^{3+} が安定に存在している可能性がある¹⁹⁾。Rh-Fe 系についてスペクトル (Fig. 4) を更に詳細に解析すると、 Fe^{3+} の吸収は更に 2 成分に分割されることが示された^{19,21)}。各 Fe^{3+} 成分 (Fe^{3+A} , Fe^{3+B} とする) のパラメーターは Fe^{3+A} で異性体シフト (δ) ~ 0.4 mm/s, 四極分裂 (ΔE_Q) ~ 0.7 mm/s, Fe^{3+B} で $\delta \sim 0.5$ mm/s, $\Delta E_Q \sim 1.2$ mm/s であった。 $\text{H}_2 + \text{CO}$ 混合ガスあるいは CO ガスとの接触

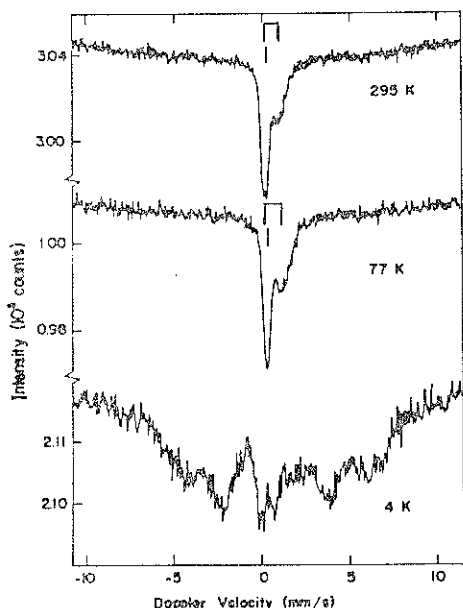


Fig. 5 In-situ Mössbauer spectra at 295, 77, and 4 K of an FeRh/SiO₂ catalyst after H₂ reduction²⁰⁾.

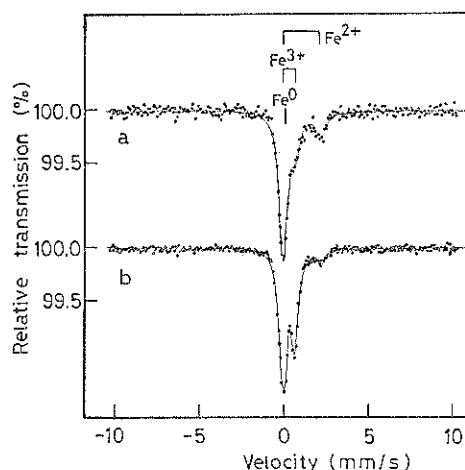


Fig. 6 In-situ Mössbauer spectra at 293 K of the silica-supported Rh-Fe catalysts under H₂-CO atmospheres⁴⁾. (a) Fe/Rh=1, (b) Fe/Rh=0.05

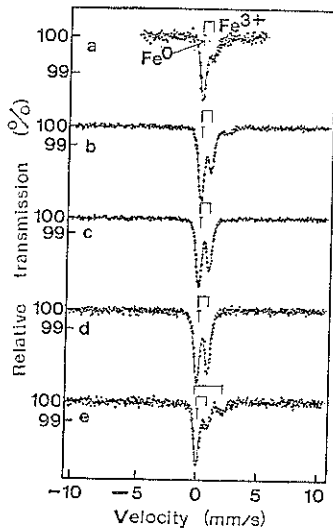


Fig. 7 Mössbauer spectra of the silica-supported Rh-Fe catalyst ($\text{Fe/Rh}=1$) before and after air-exposure and after regeneration with hydrogen contact¹⁹⁾. (a) before air-oxidation, (b) passivated to air for ca. 10 seconds, (c) exposed to air for 1 minutes, (d) exposed to air for 1 hour, and (e) exposed to hydrogen at room temperature after exposure to air for 1 hour.

に対して、 Fe^{3+}_B の吸収は減少し、それに対応して高スピン Fe^{2+} による吸収がみとめられるようになるが、 Fe^{3+}_A 、 Fe^0 成分の強度に変化はみられない (Fig. 6)⁴⁾。空気酸化によるメスバウアースペクトルの変化を空気との接触時間に対して追跡すると、空気との接触により Fe^0 がすみやかに酸化されていくことが示された (Fig. 7)^{19,21)}。1分と1時間でスペクトルの違いはほとんどなく、大部分の Fe^0 は1分で酸化されていることがわかる。このような反応ガスとの接触に対するスペクトルの変化から、 Fe^0 は空気と Fe^{3+}_B は CO と活性であるが、 Fe^{3+}_A は酸化雰囲気・還元雰囲気のいずれにおいても不活性であるとみられる。Fig. 8 にこの結果から推定されるシリカ担持 Rh-Fe 触媒の表面構造の模式図を示す¹⁹⁾。シリカに担持された Rh-Fe 微粒子表面の担体と接触している部分がシリカ表面の酸素と結合して強い相互作用を行ない、 Fe^{3+} として安定化されていると考えられる。この部分は Rh-Fe 合金におおわれているために反応ガスと直接接せず、不活性な状態になっていると思われる。FeRh 合金では表面エネルギーの相違から Fe が表面に濃集する傾向があるとみられる。1分程度で空気酸化が進む Fe^0 成分は触媒微粒子の中でも表面近傍にある部分と考えられる。 Fe^{3+}_B は CO に対する活

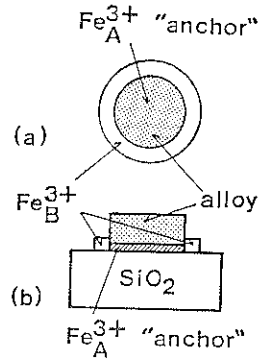


Fig. 8 Schematic model for the surface structure of the Rh-Fe bimetallic catalysts from above (a) and in cross-section (b)¹⁹⁾.

性から触媒の表面に位置するとみられ、触媒微粒子の周縁をとりまく形で存在している可能性がある。 Fe^{3+}_B については、 δ , ΔE_Q ともに Fe^{3+} としては大きな値をとるので、更に低酸化状態で存在していることもありうる。Fig. 5 の 4 K のスペクトルから Fe^{3+} の存在は確実とみられるが、更に詳細な解析によって、 Fe^{3+}_B 成分の酸化状態などについてもより明確な結論が導き出されると思われる。

以上、Rh-Fe 系のメスバウアースペクトルから推定された触媒の表面構造について述べてきたが、他の鉄添加白金族触媒もほぼ同様の表面構造をとるものとみられさらに研究が進められている²¹⁾。

3.3 鉄添加に伴う鉄-白金族触媒のスペクトルの変化

鉄含有触媒について最近注目されているトピックの一つに白金族触媒の鉄添加による反応活性や選択性の制御がある。白金族元素は CO の水素化反応などに有効な触媒であるが、 $\text{Fe} \cdot \text{Mn} \cdot \text{Ti}$ などの添加により触媒特性は大きく変化する。たとえば、少量の鉄添加によって Rh 触媒の CO の水素化反応でのメタノール合成の活性は著しく向上する²²⁾。また、Pd 触媒についても鉄添加に伴う触媒特性の著しい変化が報告されている²³⁾。このような触媒としての性質の変化は触媒の構造の変化を反映していると考えられる。Fig. 4 の Rh-Fe 触媒のメスバウアースペクトルにも Fe/Rh 比の増加に伴う $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{3+}$ 比の増加がみとめられる。

さらに著しい鉄の存在状態の変化が Pd-Fe 系については観察される。Fig. 9 に鉄添加によるシリカ担持 Pd-Fe 触媒のメスバウアースペクトルの変化を示す²⁴⁾。Fe/Pd 比 0.1 以下では 0.2 mm/s 付近に単一の吸収が現れ、これは低鉄濃度の Pd-Fe 合金に帰属される。同様な鉄含有量の触媒について比較すると、Rh-Fe 系では

Fe^{3+} が主成分であり (Fig. 4), Pd-Fe 系とは全く異なる傾向がみられる。Pd と Fe では表面エネルギーが近く、担体上で両者はよく混じり合った合金として存在しており、シリカと相互作用している鉄は僅かであると考えられる。Fe/Pd 比 0.3 では高速度側に吸収が尾を引いた形で広がるが、これは Rh-Fe 系と同様に Fe^{3+} 成分が現れてきた可能性がある。この Fe/Pd 比 0.3 と 0.4 の間では著しいスペクトルの変化がみられ、0.4 以上では磁気分裂成分の強い吸収が現れる。これらの成分は内部磁場 273 KOe, 332 KOe の少なくとも2成分で構成され、FePd, FePd₃ などの金属間化合物や α -Fe に帰属される。前者の吸収は Fe/Pd 比の増加とともに弱まり、後者の α -Fe によるとみられる吸収が強まる。鉄は CO の水素化反応で炭化水素の生成を促すが、Pd-Fe 系においても α -Fe 相の出現する Fe/Pd 0.4 付近から炭化水素の生成速度が著しく増加することが報告されており²³⁾、スペクトルから推定される鉄の存在状態と触媒活性には良い対応が見いだされる。

Mn・Ti などの鉄以外の添加物効果を示す元素に対してはメスバウアー分光法は直接には適用できないが、これらの系についても少量の鉄をプローブとして加えることにより添加物による触媒の構造変化に関する情報が得

られる。通常、メスバウアースペクトルの測定には%オーダーの鉄が含まれていることが望ましいが、同位体濃縮された ^{57}Fe を用いることによって感度は約 40 倍に向上するので、試料中の鉄が 250 ppm 程度で十分に測定を行うことができる。適用し得る元素の少ないことはメスバウアー法の欠点であるが、微量のメスバウアー核種をプローブとして用いることにより、この欠点はある程度緩和されると思われる。

4. 特殊な応用例

4.1 発光メスバウアー分光法への応用

以上で紹介した応用例はいずれも吸収体を試料とした透過メスバウアー法に依るものであるが、吸収体をステンレスはくなどに定め、線源を調製して線源側の化学的情報を得る発光メスバウアー分光法という手法もある。 ^{57}Fe (14.4 keV) のメスバウアー共鳴の場合、線源核の ^{57}Co の EC 壊変で生成した励起核状態の ^{57}Fe の線源中の化学状態に関する情報が得られる。この化学状態は元の Co の化学状態と EC 壊変の後遺効果などを反映しており、スペクトルの解釈には困難な点もあるが、適当なメスバウアー共鳴核のない Co についてもその化学状態を間接的にはあるが知り得る点で注目される。

シリカおよびアルミナに無担体 ^{57}Co を塩化物水溶液から含浸させると、 Fe^{2+} , Fe^{3+} に依るとみられる多数の吸収が観測される²⁵⁾。これらの吸収は水素や酸素との接触 (400°C 以下) ではほとんど変化せず、担体と強い相互作用を行ない反応ガスに対して不活性な状態で存在していることが推定されている。担体上の ^{57}Co の量は 1 ppm 以下であり、こうした微量の化学種に関する情報

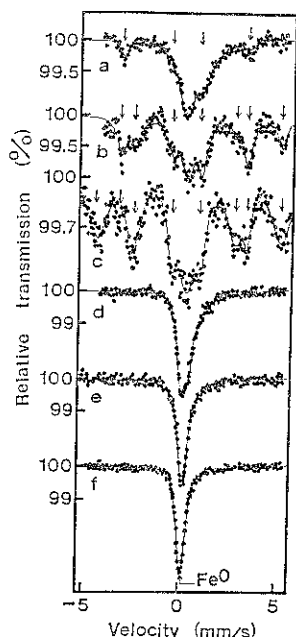


Fig. 9 In-situ Mössbauer spectra at 293 K of Pd-Fe/SiO₂ catalysts with various iron loading in H₂ atmosphere²⁴⁾. (a) Fe/Pd=1, (b) Fe/Pd=0.5, (c) Fe/Pd=0.4, (d) Fe/Pd=0.3, (e) Fe/Pd=0.1, (f) Fe/Pd=0.05

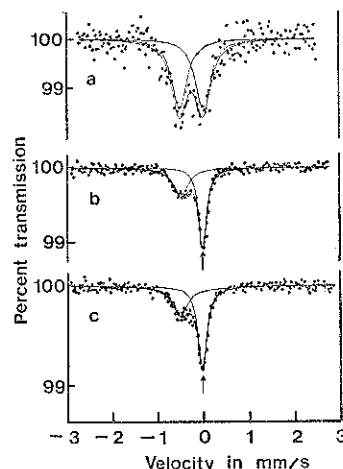


Fig. 10 Ru-99 Mössbauer spectra for RuO₂ and Fe-Ru catalyst²⁷⁾. (a) RuO₂, (b) Fe-Ru (reduced), (c) Fe-Ru (calcined)

が得られる点は他の方法にない特徴といえよう。

また、触媒化学とは直接の関係はないが、 ^{119}Sn の線源核の一つである ^{119}Sb を $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や Cr_2O_3 などの磁性体表面に吸着させ、これらの磁性体の表面磁性に関する情報を得る試みも行なわれている²⁶⁾。 ^{119}Sb 発光メスバウアースペクトルには Fe^{3+} や Cr^{3+} に起因する内部磁場分布がみとめられ、これらイオンと ^{119}Sb の EC 壊変で生成した ^{119}Sn との磁気的相互作用を行なっていることが示された。

非密封の放射性同位元素を用いる必要があるが、担体などの表面状態を知るプローブとしてメスバウアー線源核には様々な利用が考えられる。

4.2 他核のメスバウアー効果の応用

^{57}Fe 以外のメスバウアー核種については ^{119}Sn の利用が Pt-Sn 触媒などを対象に行なわれているが、これらの 2 核種の他には応用例は極めて少ない。他核の応用例として、ここでは Ru-Fe 触媒のキャラクタリゼーションに ^{57}Fe の他に ^{99}Ru のメスバウアー効果を用いた例²⁷⁾を紹介する。

^{99}Ru のメスバウアー効果は共鳴 γ 線のエネルギーが高い (90 keV) ために線源・吸収体のいずれも液体ヘリウム温度近くに冷却する必要がある。また、線源核である ^{99}Rh の半減期は 16 日であり、実験の前に加速器を用いて線源を製造する必要もある。このような実験的困難により、現在のところ限られた施設でしか研究は進められていない。Fig. 10 に Ru/Fe 比 0.5 の無担持 Ru-Fe 触媒の ^{99}Ru メスバウアースペクトルを示す。触媒試料は Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} 塩の混合物を水素気流中で還元して調製された。還元された触媒では RuO_2 の吸収とともに金属 Ru の吸収が 0 mm/s 付近に観察された。さらに空気中で焼成してもスペクトルの形状には変化はみとめられず、焼成前と同様の状態で Ru は触媒中に存在していると推定される。これに対して、 ^{57}Fe メスバウアースペクトルには、触媒中の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粒径の変化などに依るとみられる変化が観測された。複数のメスバウアー核種を用いることにより、より詳細な触媒の構造に関する情報が得られていくとみられる。今後、他核のメスバウアー効果の利用が活発に行なわれていくことが期待される。

5. む す び

メスバウアー分光法は放射性同位元素を用いるために他の同世代の機器分析法に比べて普及は遅れているが、近い将来にはより一般的な手法として活用されていくこととだろう。本稿では触媒化学に関連したトピックを幾つか採り上げた。触媒物質は種々の成分が複雑に混じり

あった物質が多く、化学的な見地からすると、キャラクタリゼーションの困難な“きたない”系であることが多い。メスバウアー分光法は核種に対して高選択的に情報を与えるので、こうした系を対象とした場合も実りある成果を得ることができる。“きれいな”表面を対象とした基礎触媒化学の分野においても、測定技術の進歩により他の電子分光法などの手法と同様に表面層に関する情報が得られる方向にある。今後、 ^{57}Fe , ^{119}Sn 以外の核種の応用もはかられていくとみられ、分光法の普及と平行して新たな展開が期待される。

本稿執筆にあたり貴重な御助言を賜りました東京大学理学部富永健教授に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 新庄輝也：表面科学, **5**, 47 (1984).
- 2) 例えば、佐野博敏：“メスバウアー分光学—その化学への応用”、(講談社, 1972).
- 3) J. A. Dumesic, Yu. V. Muksimov and I. P. Suzdalev: “Mössbauer Effect Methodology, vol. 10”, ed. I. J. Gruverman and C. W. Sidel, (Plenum, New York, 1976) p. 31.
- 4) Y. Minai, T. Fukushima, M. Ichikawa and T. Tominaga: J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters **87**, 189 (1984).
- 5) J. W. Niemantsverdriet, C. F. J. Flipse, A. M. van der Kraan and J. J. van Loef: Appl. Surf. Sci. **10**, 302 (1982).
- 6) 例えば H. Sato, M. Matsuo, M. Takeda, N. Morikawa and T. Tominaga: Int. J. Appl. Radiat. Isot. **34**, 709 (1983).
- 7) M. Matsuo, H. Sato and T. Tominaga: Radiochim. Acta. **35**, 227 (1984).
- 8) J. W. Niemantsverdriet, A. M. van der Kraan, W. L. van Dijk and H. S. van der Baan: J. Phys. Chem. **84**, 3363 (1980).
- 9) G. Le Coer, J. M. Dubois and J. P. Senateur: J. Solid State Chem. **19**, 19 (1976).
- 10) G. B. Raupp and W. N. Delgass: J. Catal. **72**, 385 (1981).
- 11) 例えば, J. A. Amelse, J. B. Bett and L. H. Schwartz: J. Phys. Chem. **82**, 558 (1978).
- 12) 例えば, J. W. Niemantsverdriet and A. M. van der Kraan: J. Catal. **72**, 385 (1981).
- 13) A. M. van der Kraan and J. W. Niemantsverdriet: “Industrial Applications of the Mössbauer Effect”, ed. G. J. Long, J. G. Stevens, (Plenum, New York, in press).
- 14) H. J. Jung, M. A. Vannice, L. N. Mulay, R. M. Stanfield and W. N. Delgass: J. Catal. **76**, 208 (1982).
- 15) P. H. Christensen, S. Mørup and J. W. Niemantsverdriet: J. Phys. Chem. **89**, 4898 (1985).

- 16) 例えば, H.M. Gager and M.C. Hobson, Jr.: Catal. Rev. Sci. Eng. **11**, 117 (1975).
- 17) 例えば, L. Gutzi: Catal. Rev. Sci. Eng. **23**, 329 (1981).
- 18) J. W. Niemantsverdriet, A.M. van der Kraan, J.J. van Loef and W.N. Delgass: J. Phys. Chem. **87**, 1292 (1983).
- 19) Y. Minai, T. Fukushima, M. Ichikawa and T. Tominaga: "Industrial Applications of the Mössbauer Effect", ed. G. J. Long, J. G. Stevens, (Plenum, New York, in press).
- 20) J. W. Niemantsverdriet, A.M. van der Kraan, and W.N. Delgass: J. Catal. **89**, 138 (1984).
- 21) 葉袋佳孝, 福島貴和, 小笠原貞夫, 市川 勝, 富永健: 触媒, **28**, 114 (1986).
- 22) M. M. Bhasin, W. J. Bartley, P. C. Ellgen and T. P. Wilson: J. Catal. **54**, 120 (1978).
- 23) T. Fukushima, K. Araki and M. Ichikawa: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 148 (1986).
- 24) Y. Minai, T. Fukushima, S. Ogasawara, M. Ichikawa and T. Tominaga, J. Chem. Soc., Chem. Commun., submitted.
- 25) A. Maldonado-Alvarez and J. G. Perez-Ramirez: "Proc. Int. Conf. the Mössbauer Effect, Jaipur", (Indian National Sci. Acad., New Delhi, 1982) p. 482.
- 26) T. Okada, S. Ambe, F. Ambe and H. Sekizawa: J. Phys. Chem. **86**, 4726 (1982).
- 27) M. L. Good, M. D. Patil, J. T. Donner and C. P. Madhusudahan: Adv. Chem. Ser. **194**, 553 (1981).

住所・資格変更, 退会などの連絡方法について

1. 住所, 勤務先, 電話番号などの変更についてはハガキでご連絡下さい。
☐ 会員番号をご記入ください。
☐ 町村名, ビル・寮名にはフリガナを付けてください。
☐ 電話番号もご記入ください。
2. 外国送本について
 留学, 転勤などで外国送本を希望されるときも, ハガキでご連絡ください。追って, 船便代を請求させていただきます。
 (休会制度はございません。)
3. 個人会員の名義変更はできません。
4. 資格変更, 退会について
 ハガキにて, ご連絡ください。学生→個人, 個人→賛助
 変更処理は直ちにコンピューターで行っておりますが, 退会は理事会承認まで少し時間がかかることもありますことを御了承下さい。
5. 送付先

〒113 東京都文京区本郷2-40-13 本郷コーポレイション402
 日本表面科学会 (Tel. 03-812-0266)