— 論 文 —

(日本化学会誌, 1987, (9), p. 1659~1664)

© 1987 The Chemical Society of Japan

Mössbauer 分光法および電子顕微鏡観察による
鉄担持 Y 型ゼオライトの研究

(1987 年 2 月 19 日 受 理)

日高 節夫*・飯野 明・実渕 武治
仁田 健次・前田 米蔵**・山添 昇***

市販のアンモニウム Y 型ゼオライト (NH_4Y) を硝酸鉄(III)水溶液にて処理し調製した鉄担持 Y 型ゼオライトの電子顕微鏡観察および Mössbauer スペクトル測定を行ない、担持された鉄化学種の状態について検討した。電子顕微鏡観察により、担持された鉄化学種の粒子径は 10Å 以下であること、室温での Mössbauer スペクトル測定から鉄化学種は六配位の三価の鉄であることがわかった。また、 4.2 K の Mössbauer スペクトル測定では、幅広い磁気分裂 (内部磁場の大きさ: 46.0 T) を示す鉄化学種と、比較的強い吸収をもち四極子分裂 (同位体シフト: $0.49\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, 四極子分裂値: $1.10\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) を示す鉄化学種の 2 種類が存在した。上に述べた磁気分裂はゼオライトのケージ内に担持された超微粒状酸化鉄により、また四極子分裂はゼオライト骨格と結合した鉄化学種によるものと推定した。

1 緒 言

著者ら¹⁾²⁾は市販の NH_4Y (UCC 製 LZ-82) を低 pH の硝酸鉄(III)水溶液にて処理し調製した鉄担持 Y 型ゼオライト ($\text{FeH}\cdot\text{Y}-1$) が硫化水素/水素混合気流中にて高いトルエン不均化活性を示し、しかも炭素質析出量が少ないことを報告した。さらに、FT-IR, ESR などを用い検討した結果、 $\text{FeHY}-1$ に担持された鉄化学種は微粒子であること、そしてその一部はゼオライト骨格に結合している可能性が高いことを報告した³⁾⁴⁾。

現在までにゼオライト上に担持された鉄化学種の結合状態に関する研究は数多く報告されている⁵⁾⁶⁾。なかでも、Schmidt ら⁷⁾はペンタカルボニル鉄を担持した Y 型ゼオライトの、Boudart ら⁸⁾はゼオライトの NH_4^+ イオンを Fe^{2+} イオンで交換した Y 型ゼオ

ライトの Mössbauer スペクトルを測定し、鉄化学種の状態について有益な知見を得ている。そこで、 $\text{FeHY}-1$ に担持された鉄化学種の状態についてさらに詳細な知見を得ることを目的として、Mössbauer スペクトルの測定および電子顕微鏡観察を行なった。

2 実 験

2.1 触媒調製

電子顕微鏡観察および Mössbauer スペクトルの測定に用いた試料はつぎの方法により調製した。

(1) $\text{FeHY}-1$; 市販の NH_4Y (UCC 製 LZ-82) 粉末 100 g と $0.25\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{ H}_2\text{O}$ (和光純薬工業(株)特級)水溶液 800 ml をバイレックスガラス製フラスコに入れ室温にて混合後、湯浴にて 323 K まで昇温し、還流しながら 2 時間かきまぜた。

(2) $\text{FeHY}-2$; LZ-82 粉末 20 g と $1.0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の $\text{Fe}\cdot\text{SO}_4\cdot 7\text{ H}_2\text{O}$ (和光純薬工業(株)特級) 800 ml をバイレックスガラス製フラスコに入れ室温にて混合後、湯浴にて 363 K まで昇温し、還流しながら 2 時間かきまぜを行なった。

(3) $\text{FeHY}-3$; LZ-82 粉末 100 g を脱イオン水 500 ml に懸濁させ室温にてかきまぜ、pH を 7.0 ± 0.1 に保持しながら、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{ H}_2\text{O}$ 水溶液と $10\text{ wt}\%$ アンモニア水を 1 時間にわたり同時に滴下した。

(4) Fe-Si-Al ; $0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{ H}_2\text{O}$ (和光純薬工業(株)特級), $0.09\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の H_2SO_4 , $0.10\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{ H}_2\text{O}$, および $0.10\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のテトラプロピルアンモニウムブロミド (和光純薬工業(株)特級)を混合した水溶液 (A 液), 211 g の水ガラス (和光純薬工業(株)特級) および 250

出光興産株式会社中央研究所, 299-02 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉

** 九州大学理学部, 812 福岡市東区箱崎

*** 九州大学総合理工学研究科, 816 春日市春日公園

1) 日高節夫, 飯野 明, 仁田健次, 前田米蔵, 山添 昇, 触媒, 27, 337(1985).

2) 日高節夫, 飯野 明, 三谷 剛, 仁田健次, 山添 昇, 日化, 1987, 1646.

3) S. Hidaka, I. Iino, T. Mibuchi, K. Nita, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 1986, 1213.

4) S. Hidaka, I. Iino, K. Nita, Y. Maeda, K. Morinaga, N. Yamazoe, *Proceedings of 7th International Zeolite Conference* edited by Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward, Tokyo, 329(1986).

5) D. G. Rancourt, S. R. Julian, J. M. Daniels, *J. Magn. Mater.*, 49(3), 305(1985).

6) Zi Gao, L. V. C. Rees, *Zeolites*, 2, 215(1982).

7) F. Schmidt, Th. Bein, U. Ohlerich, P. A. Jacobs, *Proceedings of 6th International Zeolite Conference* edited by D. Olson, A. Bisio, Reno, 151(1984).

8) R. L. Garten, W. N. Delgass, M. Boudart, *J. Catal.*, 18, 90(1970).

Table 1 Physicochemical properties of Fe-supported zeolites

Catalyst	Fe ₂ O ₃ (wt%)	Na ₂ O (wt%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (molar ratio)	S. A. ^{a)} (m ² ·g ⁻¹)	U. D. ^{b)} (Å)
NH ₄ Y	tr.	0.4	5.4	543	24.57
HY	tr.	0.4	5.4	427	24.51
FeHY-1	9.0	0.4	10.6	456	24.40
FeHY-2	11.8	0.4	6.3	437	24.51
FeHY-3	10.0	0.4	5.9	451	24.51
Fe-Al-Si	18.4	9.6	72.5	n ^{c)}	n ^{c)}

a) Specific surface area.

b) Unit cell dimension of zeolite lattice.

c) Not measured.

Fig. 1-a TEM transmission views of Fe supported zeolites

Fig. 1-b TEM transmission views of Fe supported zeolites

ml の脱イオン水を混合した液 (B液), および $1.36 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の NaCl (和光純薬工業(株)特級) および 122 ml の脱イオン水を混合した液 (C液) を別々に調合し, C液中にA液およびB液を同時に滴下し混合した。この混合液を H_2SO_4 にて pH を 9.5 に調整したのち, オートクレープで 443 K, 20 時間加熱し合成した。

以上 (1)~(4) の処理により得られた懸濁液は吸引濾過後, 323 K の脱イオン水で洗浄した。得られたケーキは空气中 363 K にて 3 時間乾燥後, 空气中 773 K にて 3 時間焼成した。

上に述べた方法にて調製した試料の化学組成および性状を表 1

に示す。同じ LZY-82 を処理し調製した FeHY-1, FeHY-2 および FeHY-3 を比較すると, FeHY-1 の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は大きく, 格子定数 (U. D.) が小さい。これは既報³⁾にて述べたように, Fe^{3+} イオンの加水分解時に生成するプロトンによるゼオライト骨格の脱アルミが生じたことを示している。また, Fe-Si-Al は X線回折の結果, ZSM-5 タイプのゼオライトであることがわかった。

2.2 電子顕微鏡観察

電子顕微鏡写真は九州大学超高压電子顕微鏡室の JEM-1000

Fig. 2 TEM transmission views through ultramicrotome cuts of Fe supported zeolites

にて観察した。超薄切片の電子顕微鏡写真は、試料をメタクリル酸メチル樹脂に埋包し、ミクロトームで厚さを約 $0.1 \mu\text{m}$ に薄片化したものを JEM-100 C (日本電子(株)) で観察した。

2.3 Mössbauer スペクトル測定

Mössbauer スペクトルは Austin Science Associate 社製駆動装置 S-60 と Inotech 社製 IT-5200, 1024 チャンネル波高分析器を組み合わせたもので測定した。線源は Amersham 社製 ^{57}Co (Pd) 10 mCi を使用し、検出器は Reuter Stokes 社製 Xe 97%- CO_2 3% 封入比例計数管を使用した。測定は各試料を加圧成型後、高純度アルミニウム箔にくるみサンプルホルダーに固定し、ASA 社製温度可変デューワー (DT 型) を用いて、室温、液体窒素温度および液体ヘリウム温度にて行なった。スペクトルデータは最小二乗プログラムにより Lorentz 型にフィットさせ解析した。Mössbauer スペクトルの Doppler 速度の検定には ^{57}Fe を濃縮した鉄箔を用い、そのスペクトルの中心からのシフトとして同位体シフト値を算出した。

3 結果および考察

3.1 電子顕微鏡観察

図 1 に FeHY-1, FeHY-2, FeHY-3 および LZY-82 の電子顕微鏡写真を示す。図 2 に FeHY-1, FeHY-2 および FeHY-3 の超薄切片の電子顕微鏡写真を示す。

図 1 から、FeHY-1 には不鮮明であるがゴマ状の微粒子が高分散していること、図 2 からゼオライトの二次凝集粒子内にも大粒子が存在しないことがわかった。

一方、FeHY-2 および FeHY-3 ではゼオライト粒子の外表面に 300 Å 程度の針状粒子、 50 Å 程度の微粒子の凝集体がそれぞれ観察された。

3.2 Mössbauer スペクトル測定

3.2.1 室温測定: FeHY-1, FeHY-2, FeHY-3 および Fe-Si-Al の Mössbauer スペクトルおよび Mössbauer パラメーターを図 3, 表 2 にそれぞれ示す。

すべての試料にて一対のダブルレットが観測され、しかも幅広であった。よく知られているように、鉄塩水溶液中の鉄種は鉄塩の濃度、水溶液の pH、温度、陰イオンの種類などの違いにより種々の状態を取り得る⁹⁾。また、Schmidt ら¹⁰⁾は Y 型ゼオライトを硫酸鉄(II)水溶液にて処理し調製した鉄担持ゼオライトの Mössbauer スペクトルの広い線幅は、調製時に生成する鉄コロイド体

Fig. 3 Mössbauer spectra of Fe-supported zeolites measured at 298 K

によるものであることを、Au-Young ら¹¹⁾は水酸化鉄の Mössbauer スペクトルのダブルレットの広い線幅は複数の状態の鉄種が存在しているためであることを報告している。これらのことから、本実験においても鉄化学種が複数の状態で存在することが示唆される。

また、すべてのスペクトルにおいて磁気分裂は認められず、試料中の鉄化学種は室温で超常磁性を示すほどの微粒子であることがわかった。Kündig ら¹²⁾によれば、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が室温にて超常磁性を示す粒子径は約 100 Å 以下であることから、測定した試料の鉄化学種の大部分は 100 Å 以下の微粒子と考えられる。したがって、FeHY-2 の電子顕微鏡写真に認められた 300 Å 程度の針状粒子は、担持された鉄化学種のほんの一部分であるか、針状のため磁気分裂を生じさせるほどの体積を有していないためと考えられる。

9) 高田利夫, 電化, 37, 328(1969).

10) F. Schmidt, W. Gunsser, J. Adolph, A. C. S. Series, 40, 291(1977).

11) S. C. F. Au-Young, G. Dense, J. E. Greedan, D. R. Eaton, T. Birchall, Inorg. Chem., 23, 1513(1984).

12) W. Kündig, H. Bömmel, G. Constabaris, R. H. Lindquist, Phys. Rev., 142, 467(1966).

Table 2 Mössbauer parameters of Fe contained zeolites

Sample	Temp ^{a)} (K)	IS ^{b)} (mm·s ⁻¹)	QS ^{c)} (mm·s ⁻¹)	H _{int} ^{d)} (T)	Area (%)	CHI ^{e)}
FeHY-1	298	0.39	0.80	—	100	626
	150	0.47	0.86	—	100	650
	78	0.52	0.80	—	100	614
	4.2	0.49	1.10	—	27 Fe ³⁺	509
		1.31	3.50	—	5 Fe ²⁺	
		0.46	0.00	46.0	68	
FeHY-2	298	0.35	0.62	—	100	593
	78	0.47	0.75	—	40	613
		0.49	0.19	50.8	60	
	4.2	0.48	0.94	—	22	770
		0.48	0.38	52.5	78	
FeHY-3	298	0.35	0.82	—	100	674
	78	0.47	0.82	—	100	767
	4.2	0.48	0.38	—	2	1159
		0.47	0.00	49.2	98	
Fe-Si-Al	298	0.23	0.85	—	100	526

a) Mössbauer measurement temperature.

b) Isomer shift.

c) Quadrupole splitting.

d) Internal magnetic field.

e) Sum of the squares of the weighted residuals.

つぎに表2から、すべての試料の同位体シフト値 (IS 値) が $0.23 \sim 0.39 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ であること¹³⁾、およびいずれも空気中での焼成過程を経ていることから、全試料中の鉄化学種の大部分は三価と考えられる。ここで、Fe-Si-Al の IS 値は $0.23 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ でありほかの試料と比較し極端に小さい。IS 値は鉄の配位数の減少にともない鉄原子核位置の電子密度が増加し、小さくなることから¹⁴⁾、Fe-Si-Al の IS 値は四配位の Fe³⁺ に相当する¹⁴⁾¹⁵⁾。このことは、Fe-Si-Al は合成時に鉄源を加えており鉄種はゼオライト骨格に組み込まれた四配位の Fe³⁺ の状態で存在していることを示すと考えられる。一方、FeHY-1、FeHY-2 および FeHY-3 の IS 値は六配位の鉄種に相当する¹⁴⁾¹⁵⁾。これらの試料は NH₄Y ゼオライトを鉄塩水溶液にて処理し調製したものであることから、Fe-Si-Al とは異なり鉄化学種は完全にはゼオライト骨格に組み込まれてはいないことを示している。ところで、FeHY-1 の IS 値は FeHY-2 および FeHY-3 の IS 値と比較し大きく、同じ六配位の Fe³⁺ でも鉄原子核位置の電子密度が低い状態にあることがうかがえる¹⁴⁾。換言すれば、FeHY-1 の鉄化学種は同じ六配位の Fe³⁺ ではあるが、FeHY-2 および FeHY-3 とは異なった担持状態にあると考えられる。

つぎにそれぞれの試料の四極子分裂値 (QS 値) を比較したところ、表2に示すように FeHY-2 の QS 値はほかより小さい。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の場合、粒子径の減少にともない QS 値が増加することが知られている¹⁶⁾。また、前に述べた電子顕微鏡観察にて FeHY-2 の表面に $300 \text{ \AA}$ 程度の針状粒子が存在していることから、

Fig. 4 Mössbauer spectra of Fe supported zeolites measured at 78 K

FeHY-2 の QS 値が小さい理由の一つとして、担持された鉄化学種が FeHY-1 および FeHY-3 に比較し大きいことが考えられる。

3.2.2 低温測定: 3.2.1 から、すべての試料中で鉄化学種の大部分は室温で超常磁性を示す微小なものであることがわかった。ここでは、さらに詳細な情報を得るために、低温での Mössbauer スペクトル測定を行なった。

(1) 液体窒素温度での測定

図4に示すように、FeHY-1、FeHY-2 および FeHY-3 はそれぞれ異なるスペクトルを示した。FeHY-1 では室温でのスペクトルと同様に1対のダブルレットのみを示した。FeHY-2 では図中Aの磁気分裂を示し、室温での測定で示唆された比較的大きな粒子の存在が明確になった。また、依然として図中Bの四極子分裂

13) 佐野博敏, “メスbauer分光”, 講談社サイエンティフィック (1972) p.144.

14) 佐野博敏, “メスbauer分光”, 講談社サイエンティフィック (1972) p.149.

15) 進野 勇, 鉱物学雑誌, 10, 449(1972).

16) W. Kündig, K. J. Ando, R. H. Linquist, G. Constrabaris, Czech. J. Phys., B 17, 467(1967).

Fig. 5 Mössbauer spectra of Fe-supported zeolites measured at 4.2 K

a) FeHY-1, b) FeHY-2, c) FeHY-3, d) α -Fe₂O₃

も示し、大粒子以外にもほかの微小な鉄化学種が存在することがわかった。FeHY-3 では FeHY-1 と同様に 1 対のダブルレットのみを示したが、FeHY-1 と異なり Mössbauer 吸収のベースラインが凹型であり、磁気分裂の微候があることから、FeHY-1 よりも大きな粒子が存在していることが示唆された。

スペクトル中の四極子分裂の IS 値および QS 値は表 2 に示すように、室温での測定結果と同様の傾向を示した。FeHY-2 の磁気分裂の IS 値、QS 値および内部磁場の大きさ (H_{int}) は α -Fe₂O₃ の値に類似していることから、この磁気分裂は α -Fe₂O₃ に相当すると考えられる。

(2) 液体ヘリウム温度での測定

図 5 に液体ヘリウム温度での Mössbauer スペクトルを示す。室温および液体窒素温度での測定結果と異なり、いずれのスペクトルも磁気分裂を示した。また、FeHY-1 および FeHY-2 では磁気分裂以外にも明らかに四極子分裂が認められた。

FeHY-1 の磁気分裂はほかと異なり非常に幅広であり、表 2 および表 3 の比較から、塊状の α -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃ および Fe₃O₄ の IS 値、QS 値および H_{int} とは異なり、既知の酸化鉄と同定することは困難であった。岡本ら¹⁷⁾は一辺 12 Å 程度の超微粒状酸化鉄が FeHY-1 と同様の磁気分裂を示すことを報告しており、FeHY-1 でも超微粒状酸化鉄が存在し、電子顕微鏡で観察されたゴマ状の粒子がこれに相当すると考えられる。この鉄化学種の生成についてつぎに示す。硝酸鉄(III)水溶液中の Fe³⁺ は次式のようにプロトン放出しながら加水分解を起こす¹⁸⁾。

Table 3 Mössbauer parameters of Fe⁰ and iron oxides

Sample	Temp (K)	IS (mm·s ⁻¹)	QS (mm·s ⁻¹)	H_{int} (T)
Fe ⁰	298	0.00	0.00	33.0
α -Fe ₂ O ₃	298	0.38	0.21	52.1
γ -Fe ₂ O ₃ ^{a)}	78	0.39	0.02	52.7
Fe ₃ O ₄	78	0.42	0.00	51.2

a) This spectrum was analyzed as one species.

このさい生成するプロトンによりゼオライト骨格のアルミニウム原子が脱離し、脱アルミサイトで局部的に pH が上昇し Fe³⁺ イオンの加水分解およびそれにつづく重合がさらに進行すると考えられる。この現象がゼオライトのスーパーケージ内で進行するため、ケージの立体障害により Fe³⁺ イオンの重合が抑制され、焼成後に超微粒状酸化鉄が生成したものと考えられる。

FeHY-2 では、磁気分裂の IS 値、QS 値および H_{int} は液体窒素温度での測定結果と同様に α -Fe₂O₃ に類似し、そのスペクトルの形状は非常に鋭いものであった。このことは FeHY-2 に結晶性のよい α -Fe₂O₃ が存在し、さらに吸収面積の割合は鉄化学種の 78% 程度がこの α -Fe₂O₃ であることを示唆している。この α -Fe₂O₃ の生成過程についてつぎに示す。高田ら⁹⁾は、硫酸鉄(II)水溶液を 353 K 以下にて空気を通気し酸化すると微細な針状の α -FeO(OH) が生成し、加熱脱水反応により 200 Å 程度の短冊状の α -Fe₂O₃ 粒子が生成することを報告している。FeHY-2 は硫酸鉄(II)水溶液を用い空気雰囲気下にて調製していることから、懸濁液中に生成した針状の α -FeO(OH) がゼオライト外表面に沈着し、焼成時に 300 Å 程度の針状粒子になったと考えられる。

FeHY-3 の磁気分裂は比較的幅広であり、これは電子顕微鏡にて観察された 50 Å 程度の微粒子によるものと考えられる。この磁気分裂の QS 値はほとんど 0 mm·s⁻¹ であること、およびスペクトルの形状の比較から、鉄化学種は γ -Fe₂O₃ であると考えられる。この微小な γ -Fe₂O₃ は調製時に硝酸鉄(III)とアンモニア水が反応し微小な水酸化鉄コロイドを生成し、ゼオライトの外表面に担持されたものと思われる。 γ -Fe₂O₃ は 303 K 以下で pH が低いとき生成することが知られているが、FeHY-3 にて γ タイプの Fe₂O₃ の生成が何に起因するかについての詳細は明らかではない。

液体ヘリウム温度でも磁気分裂を示す吸収ピーク以外に FeHY-1 および FeHY-2 は明らかに四極子分裂をもつ吸収ピークを示し、とくに FeHY-1 では顕著であった。一方、FeHY-3 では非常に弱いピークしか示さなかった。FeHY-1 および FeHY-2 は NH₄Y ゼオライトを硝酸鉄(III)水溶液あるいは硫酸鉄(II)水溶液にて処理し調製しているため、ゼオライトの NH₄⁺ イオンが Fe³⁺ イオンまたは Fe²⁺ イオンと交換することが考えられる。これらのゼオライトのイオン交換サイトに担持された鉄イオンは高分散であり、液体ヘリウム温度で四極子分裂を示すことが予想される。一方、FeHY-3 では水酸化鉄としてゼオライト上に担持され、FeHY-1 および FeHY-2 とは異なり Fe³⁺ イオンと NH₄⁺ イオンの交換反応はほとんど進行しなかったと考えられ

17) 岡本祥一, 小林健吉郎, 安福克敏, 関沢 尚, 日化, 1984 856.

18) L. Guzzi, Catal. Rev.-Sci. Eng., 23(3), 329(1981).

る。

以上から、液体ヘリウム温度で四極子分裂を示す鉄化学種はゼオライトのイオン交換サイトに担持された Fe^{3+} イオンと考えられる。しかし、FeHY-1 の四極子分裂は FeHY-2 に比較し幅広かつ強吸収であり、さらに QS 値に差があることから、複数のダブルレットの混存によるものと考えられる。著者らは以前に FeHY-1 にはゼオライト骨格と結合した Fe^{3+} の二核錯体が存在することを推定した²¹⁾。この二核錯体も十分微小であり、液体ヘリウム温度にて四極子分裂を示すことが予想される。したがって、FeHY-1 には FeHY-2 と同様のカチオンサイトの Fe^{3+} イオン以外にゼオライト骨格と結合した Fe^{3+} の二核錯体が存在し、それぞれの四極子分裂の形状および QS 値が異なったものと考えられる。

また、表 2 に示すように FeHY-1 は液体ヘリウム温度で IS 値が $1.31 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 、QS 値が $3.50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ の Fe^{2+} による四極子分裂も示したが、この Fe^{2+} 種の生成過程については明らかではない。

4 結 論

市販の NH_4Y ゼオライトを硝酸鉄(III)水溶液にて pH1.6~

2.1 で処理し調製した FeHY-1 の鉄化学種の状態について電子顕微鏡観察および Mössbauer 測定を行なったところ、つぎのことが明らかとなった。

(1) 電子顕微鏡観察から担持された鉄化学種は高分散であり、 $10 \text{ \AA}$ 以下の粒子径を有することがわかった。

(2) Mössbauer スペクトルの測定から、担持された鉄化学種の大部分は六配位の Fe^{3+} であることがわかった。

(3) 液体ヘリウム温度の Mössbauer スペクトル測定で、 H_{int} が 46.0 T の磁気分裂を示す鉄化学種が存在し、これはゼオライトのスーパーケージ内に生成した超微粒状鉄酸化物と考えられる。

(4) 液体ヘリウム温度の Mössbauer スペクトル測定で、(3) の磁気分裂以外に IS 値が $0.49 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 、QS 値が $1.10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ の四極子分裂を示し、この四極子分裂はゼオライトのイオン交換サイトの Fe^{3+} イオンの他に、ゼオライト骨格と結合した微小鉄酸化物の存在も示唆していると考えられる。

なお、本研究は通産省助成金による重質油対策技術研究組合の一環として行なったものである。

Mössbauer Spectroscopic and Electron Microscopic Investigation of Fe-Supported Y-Type Zeolite

Setsuo HIDAOKA*, Akira IINO, Takeharu MIBUCHI, Kenji NITA,
Yonezo MAEDA** and Noboru YAMAZOE***

Central Research Laboratories of Idemitsu Kosan Co. Ltd;
Kamiizumi, Sodegaura, Kimitsu-gun Chiba 299-02 Japan

** Faculty of Science, Kyushu University; Hakozaki, Higashi-ku,
Fukuoka-shi 812 Japan

*** Graduate School of Engineering Science, Kyushu University;
Kasuga-Koen, Kasuga-shi 816 Japan

Mössbauer spectroscopy (MES) and transmission electron microscopy (TEM) were applied to study Fe supported Y-type zeolite (FeHY-1) which was prepared by treating NH_4Y zeolite with iron(III) nitrate solution.

TEM measurements revealed that the particle size of Fe species was less than $10 \text{ \AA}$ (Fig. 1), while MES measurements at room temperature indicated the presence of octahedrally coordinated, trivalent Fe cations (Table 2).

The MES spectra recorded at 4.2 K consisted of a broad signal with six lines hyperfine structure ($H_{\text{int}}=46.0 \text{ T}$), and a relatively intense quadrupole doublet ($\text{IS}=0.49 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{QS}=1.10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) (Fig. 5), indicating the presence of two types of iron(III) oxides species. It was interpreted that the Zeeman splitting was ascribed to the super fine particles of iron(III) oxide formed in the super cage of zeolite, whereas the quadrupole doublet was ascribed to the iron(III) oxide bonded to zeolite framework.