

講義ノート

Ⅱ. 化学吸着と触媒作用

東京大学理学部 田 丸 謙 二

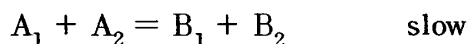
1. はじめに

触媒作用というのは大変複雑な現象で、いろいろな場合があつて、統一的な形で述べるのは甚だ難かしい。そこで、簡単な場合、例えば水素やアンモニアに関連した触媒作用を引合いに出しながら、エレメンタリーな話をしたいと思う。

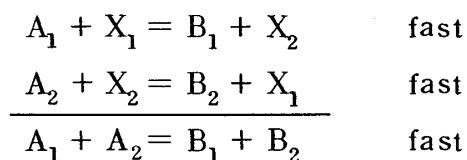
さて、言うまでもないことだが、触媒は各種の化学工業においてきわめて重要な役割を果たしており、望みの物質を効率的に生産し、不要の物質を確実に除去するうえでなくてはならぬものとなっている。また近年は、エネルギー資源や環境汚染の問題においても、触媒の重要性がますます認識されてきている。まず、触媒作用とはどのような働きか、というところから話をおこすことにしよう。

2. 触媒反応における化学吸着の役割

物質 A_1 と A_2 とが直接に反応して生成物 B_1 と B_2 とを与える反応を考えよう。

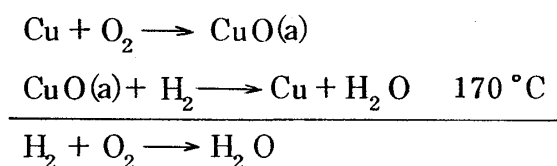


ここでもし、over-all の反応式は上と同じでも、次のように連続した速い二段階の反応があるとする、over-all の反応もこちらの方が速く進むことになる。

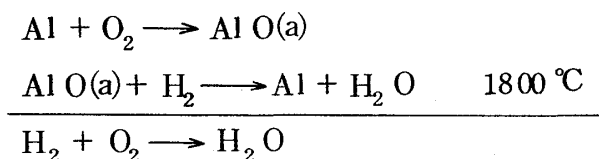


この二段階の反応は chain reaction の形態をしており、 X_1 、 X_2 は chain carrier とよばれる。 X_1 、 X_2 は over-all の反応式中には現われないにも拘らず、over-all の反応速度には決定的な役割を果たしており、その意味で、 X_1 、 X_2 を触媒とよぶことができる。

具体的な例として、銅の上での水素と酸素との反応を考えよう。



酸素が銅の上に吸着し、それが気相の水素と反応して水になる。この反応は僅か 170°C の温度で速やかに進行する。ガラスフラスコの中に水素と酸素とを混合して入れておいても、この温度では決して水にならないことを考え合わせると、銅がいかにより触媒になっているかがわかる。ところが、同じ金属でも銅の代りにアルミニウムを用いたらどうだろうか。同じようにアルミニウム上に酸素が吸着するが、それが水素と反応して水になるためには、 1800°C もの高温が必要なのである。



これでは、アルミニウムは実際には触媒にならない。アルミニウムが適切な触媒にならないわけは、酸素がアルミニウムに強く結合しすぎるためで、そのために2番目のステップが適当な速さで進行しないからである。ある物質が触媒になるためには、少なくとも反応物質の一つを化学吸着することが必要であるが、その吸着の結合の性質が触媒の活性、すなわち、反応速度に大いに関連するのである。

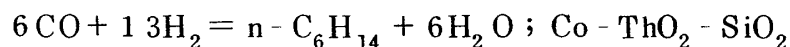
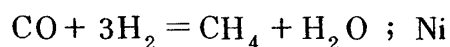
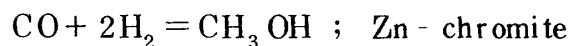
表1 金属表面への気体の吸着

<u>metals</u>	<u>Gases</u>						
	O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf	+	+	+	+	+	+	+
V, Nb, Ta, Ce, Mo, W, Fe							
Ni, (Re)	+	+	+	+	+	+	-
Rh, Pd, Pt, (Ir)	+	+	+	+	+	-	-
Al, Mn, Cu, Au	+	+	+	+	-	-	-
K	+	+	-	-	-	-	-
Mg, Ag, Cd, In, Si, Ge	+	-	-	-	-	-	-
Sn, Pb, As, Sb, Bi							
Se, Te	-	-	-	-	-	-	-

表1には、いろいろな金属・気体系について、気体が金属に吸着するか否かをまとめておいた。+の記号は吸着する、-の記号は吸着しないことを示す。¹⁾

ところで、ある物質が目的の反応に対してよい触媒であるか否かを決める要素には、その反応に対する選択性がある。同じ触媒の上で、目的の反応以外の反応が併起したり、同じ反応物質を使っても触媒が異なると全く違った生成物ができることは稀ではない。目的の反応を選択的に且つ速やかに進行させることが、触媒に課せられた二大必要条件なのである。

例示すると、ギ酸HCOOHの分解に Al_2O_3 を触媒に用いると、生成物は H_2O とCO、ZnOを触媒に用いると、生成物は主に H_2 と CO_2 である。また、COと H_2 とから生成する物質は、次のように触媒によって異っている。



この選択性の問題も、反応物質の触媒上への吸着のしかたと大きな関係がある。吸着の結合のエネルギーや配位のしかたなどが、選択性を決めていていると考えられている。因みに、いろいろなシリカ担持金属触媒上に吸着した一酸化炭素のIR吸収スペクトルを図1に掲げておく。このスペクトルから、COは、CuやPtの上では直線型の吸着($\text{M}-\text{C}\equiv\text{O}$)、NiやPdの上ではブリッジ型の吸着($\begin{smallmatrix} \text{M} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{C}=\text{O}$)をしていることがわかる。

さて、触媒上への反応物質の化学吸着が、触媒作用の活性と選択性に重要な役割を果たしていることを述べたが、次に具体的な触媒反応を二、三例にあげて、反応中における触媒表面の状態に注目してみよう。

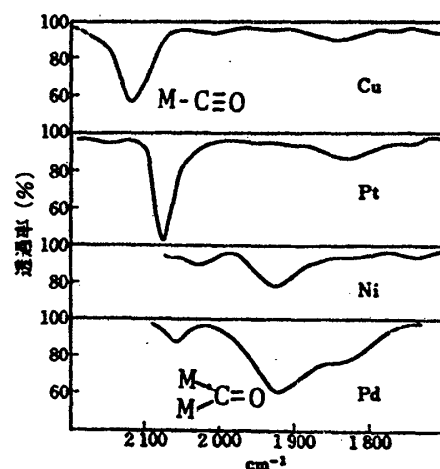
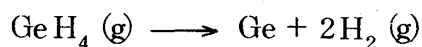


図1 シリカ担持金属触媒上の吸着COの赤外吸収スペクトル

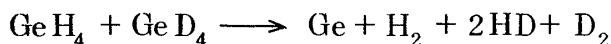
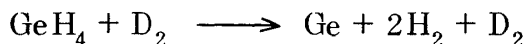
3. 触媒反応と化学吸着

(1) ゲルマンの分解反応²⁾

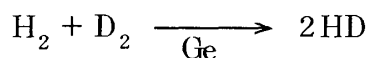
最も簡単な例の一つとして、ゲルマン GeH_4 の熱分解反応を取上げよう。ゲルマンは 280°C で簡単に Ge と H_2 とに分解する。



この反応は Ge が触媒となる。反応速度は、ゲルマン圧についても水素圧についても 0 次で、ゲルマン圧に依存しない。また、重水素の雰囲気下で分解を行わせても HD は生成しない。 GeH_4 と GeD_4 との混合気体の熱分解では、 H_2 、 D_2 、 HD の混合気体が平衡組成で生成する。



新鮮な Ge 表面での水素の吸着実験を行うと、解離吸着型の Langmuir 吸着等温式が得られ、また、 H_2 と D_2 との間で交換反応が起ることから、水素は Ge 表面へ解離吸着することがわかる。



その他いくつかの事実を合わせて総合すると、反応は次のように進行すると結論できる。

分解反応中、 Ge 表面は水素原子でほぼ完全に覆われており、その面の中で 2 つの水素原子が結合して水素分子になって脱離する段階が主な律速段階となっている。水素が脱離して新鮮な Ge 表面が現われると、直ちに GeH_4 が吸着し、再び表面は水素で覆われる (図 2)。この反応の特徴は、 Ge が触媒の働きをしており、しかも、その表面が分解生成物の一つの Ge の deposition によって常に新鮮に保たれているところにある。そのために、この系は速度論的に解析しやすい系となっている。

(2) 触媒の電子状態と触媒反応

ジメトキシエタンを溶媒してアントラセンにアルカリ金属 (ナトリウム, カリウム) を加えると、安定なアントラセンの 2 価のアニオンができる。

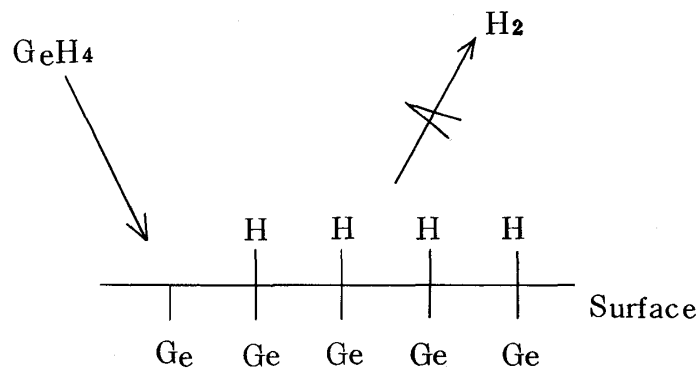
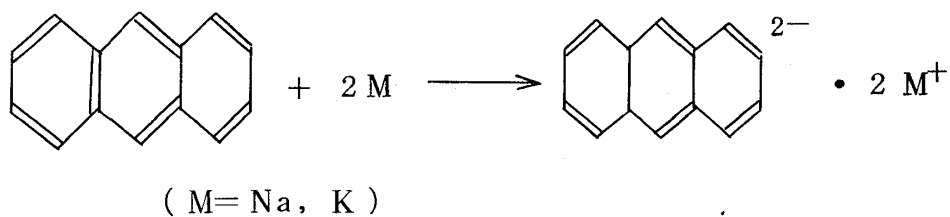
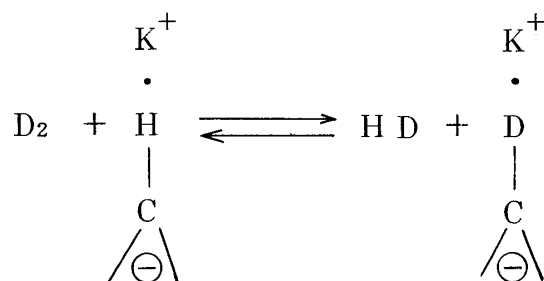


図2 ゲルマンの熱分解反応



面白いことに、この溶液に重水素を吹き込むと、アントラセンの真中のベンゼン環に結合しているHがDと置きかわる。これはアントラセンの真中のベンゼン環の炭素原子（9，10 の位置）に電子が局在し、それがH-D交換反応に活性を与えられられる。



この種の交換反応の速度をいろいろな縮合芳香族炭化水素とカリウムとの化合物について調べてみると、その交換速度の対数はその炭化水素のアニオンの交換にあずかる炭素の位置に一電子を局在化するに要するエネルギーと直線関係にあり、局在化エネルギーの小さいもの程交換速度が大きい。³⁾

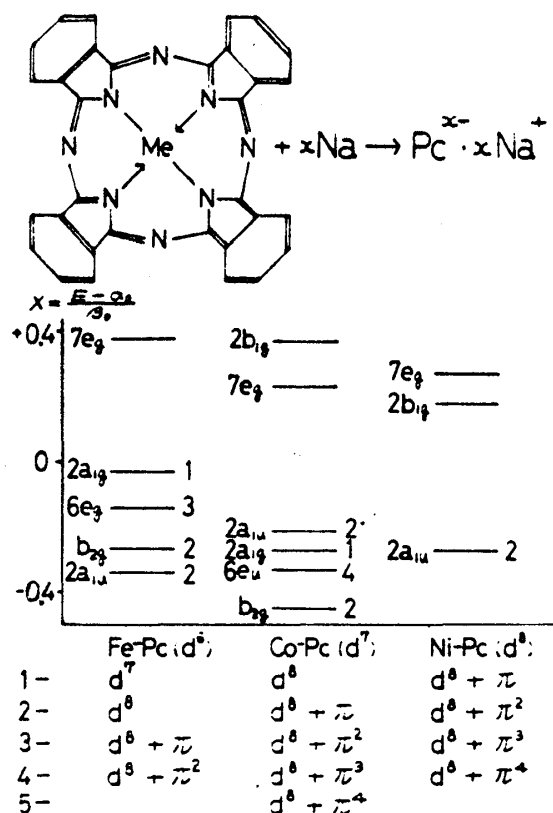


図3 金属フタロシアニン電荷移動錯体の電子配置

もう一つ特異な例をあげよう。金属フタロシアニンにアルカリ金属を加えると、特徴的な π 電子系を形成する。その電子状態を図3及び表2に示す。これに重水素を吹き込むと、金属フタロシアニンのベンゼン環に結合しているHがDと入れ替る。すなわち、金属フタロシアニン錯体は、H-D交換反応の触媒となる。その活性は、図4からわかるように、中心金属の種類には依存せず、 π 電子共役系に何個電子が入っているかによって決まっており、 π 電子が1つ増すごとにほぼ1桁位大きくなっている。

表2 金属フタロシアニンの電荷移動錯体の電子配置と重水素交換反応速度

Electron Configuration of Phthalocyanine Poly-anions and H₂-D₂ Exchange Reaction over the stoichiometric EDA Complexes of Phthalocyanines with Alkali Metals

Complexes	Electron Configuration MePc ⁿ⁻	H ₂ -D ₂ exchange*	
		V _{HD} cm ³ min ⁻¹ g ⁻¹	kcal/mol
NiPc ⁴⁻ 4Na ⁺	d ⁸ + π ⁴	9.72	11.5
NiPc ³⁻ 3Na ⁺	d ⁸ + π ³	1.42	11.9
NiPc ²⁻ 2Na ⁺	d ⁸ + π ²	0.201	—
NiPc ¹⁻ Na ⁺	d ⁸ + π ¹	0.027	—
NiPc ⁴⁻ 4Li ⁺	d ⁸ + π ⁴	11.8	11.4
NiPc ⁴⁻ 4K ⁺	d ⁸ + π ⁴	8.78	11.5
NiPc ⁴⁻ 4Rb ⁺	d ⁸ + π ⁴	7.65	11.5
CoPc ⁵⁻ 5Na ⁺	d ⁸ + π ⁴	11.1	11.6
CoPc ⁴⁻ 4Na ⁺	d ⁸ + π ³	1.03	12.0
CoPc ³⁻ 3Na ⁺	d ⁸ + π ²	0.136	—
FePc ⁴⁻ 4Na ⁺	d ⁸ + π ²	0.159	12.2

* P_{D₂} = 27 cm Hg 200 °C

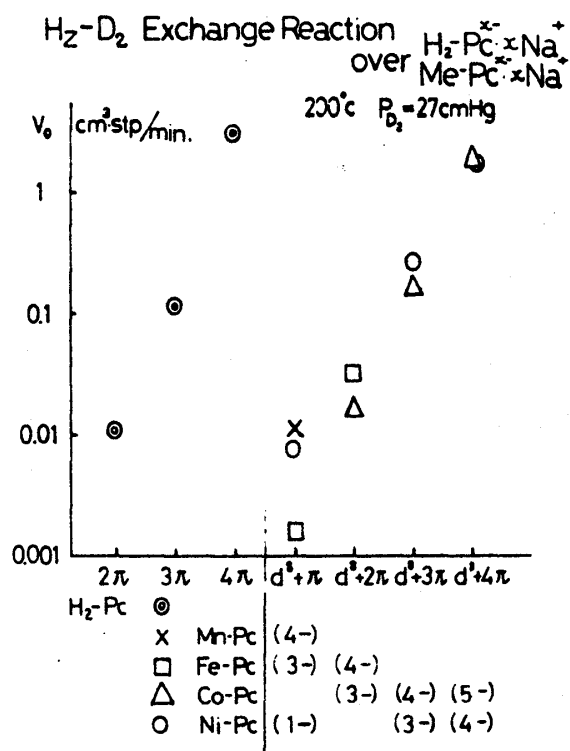
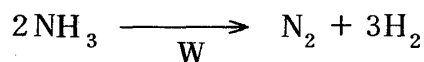


図4 金属フタロシアニン電荷移動錯体による重水素交換反応速度

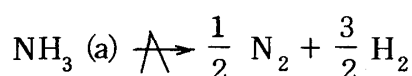
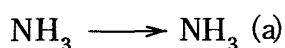
これも触媒の電子状態によって活性が決まる一つの例で、おそらく、理論的にも取扱いやすい興味ある系であろう⁴⁾。

(3) アンモニア分解反応

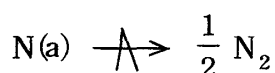
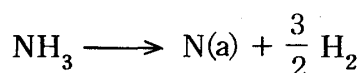
タングステン上でのアンモニアの分解反応を例にとろう。



Hinshelwood ら⁵⁾は、この反応が 0 次反応、すなわち、速度が NH_3 の圧に依存しないことを見出したが、それを解釈するものとして次のような反応機構が提案されていた。

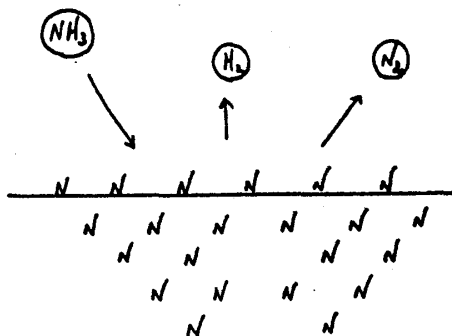


すなわち、W の表面がほぼ完全に NH_3 で覆われていて、この吸着アンモニアが分解するステップが律速であるとしたのである。ところが、アンモニア分解反応は普通 600℃ 以上で進むのに、 NH_3 が W に触れると 150℃ でも既に水素が発生する⁶⁾。従って、0 次反応であるという事実は、むしろ次の機構で考えることができる。



すなわち、W の表面が吸着窒素原子 $\text{N}(\text{a})$ (窒化物であってもよい) で覆われていて、これが N_2 として脱離するステップが律速であると考ええる。しかし、 NH_3 と ND_3 とでは分解速度が異なり、この kinetic isotope effect は、窒素の飽和吸着層からの N_2 の脱離が律速であるとしたのでは説明できない。本当の機構を解明するには、「反応中の」触媒表面に何がどんな形でどれだけ吸着し、その反応性はどれだけであるかを直接測定しなければいけない。反応の機構を調べるのに、反応の入口 (反応物質) と出口 (生成物) だけを見ているのでは不十分なことが多く、表面の状態を直接的に調べるのが一番確実な方法である。今の場合、直接反応中に吸着状態や吸着質の反応性を測ってみると、反応中触媒表面には水素が殆んどなく、しかも窒化物の多分子層ができていることがわかっている。面白いことに、 NH_3 の圧が大きいと、窒化物

の層が厚くなり、厚くなる程 N_2 の脱離速度が大きくなる。一方、窒化物への窒素の補給は、その層が薄い時は早く、層が厚くなる程遅くなる。つまり、アンモニアからの窒化物の補給の速度と N_2 の脱離の速度とのバランスで窒化物の層の厚さが決まり、そこからの窒素の脱離が窒素生成速度を決めている⁷⁾ (図5) また、W上に N_2 を吸



The rate of nitrogen desorption separately measured is equal to that of nitrogen production during ammon decomposition at the same nitrogen uptake.

図5 タングステン上でのアンモニア分解反応

着させても窒化物を形成しない。窒化物の層はアンモニアの分解反応の進行中の時だけ形成される。これは寄異に思えるかもしれないが、アンモニアの分解反応の熱力学

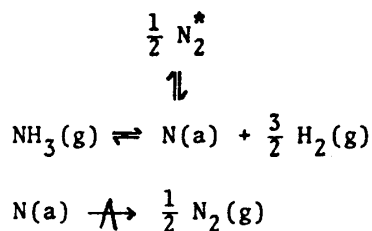
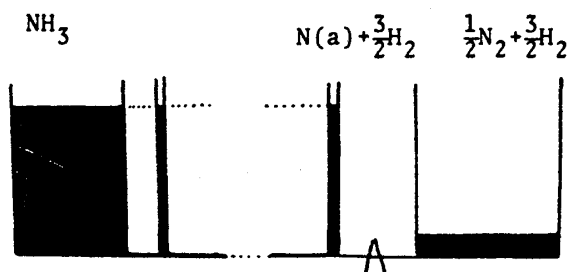


図6 アンモニア分解反応における連通管のモデル



的な仕組みを考えると自然に理解できる。図6のような連通管をモデルに考えよう。 NH_3 の桶と、 $\text{N(a)} + \frac{3}{2} \text{H}_2$ の桶と、 $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$ の桶とがパイプで連結されていて、それぞれの桶の中には水(自由エネルギー)が入っている。もしも窒素の脱離のみが律速とすると、気相のアンモニアと窒化物及び水素とは平衡にあるので、 NH_3 の桶の水位と、 $\text{N(a)} + \frac{3}{2} \text{H}_2$ の桶の水位とは同じである。ところが、 $\text{N(a)} + \frac{3}{2} \text{H}_2$ の桶と $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$ の桶とを結ぶパイプはバルブで絞られていて水位の差、すなわち自由エネルギー差ができています。これは、 $\text{N(a)} \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g})$ のステップが律速であることに対応している。この水位の差が反応の駆動力となる。ここで、表面の窒化物と仮想的に平衡にあるような気相の窒素を考えてみよう。図6には N_2^* と示してある。 $\text{NH}_3 = \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$ の平衡定数 K_p をつかって、この仮想的な窒素の圧(virtual pressure, $P_{\text{N}_2}^*$)を求めてみると、表3のように莫大な窒素圧が算出される。

$$\text{NH}_3(\text{g}) = \text{N(a)} + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g})$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}} P_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}}} = 1.27 \times 10^{-2} (\text{atm}^{-1}) \text{ at } 400^\circ\text{C}$$

$$= 1.19 \times 10^{-3} (\text{atm}^{-1}) \text{ at } 627^\circ\text{C}$$

$$P_{\text{N}_2}^* = \left(P_{\text{NH}_3} / (K_p \cdot P_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}) \right)^2$$

P_{NH_3}	P_{H_2}	P_{N_2}	$P_{\text{N}_2}^* \text{ (at } 400^\circ\text{C)}$
500 Torr	10 Torr	3 Torr	$1.1 \times 10^9 \text{ atm}$
$1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$	$1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$	$3 \times 10^{-8} \text{ Torr}$	$4.5 \times 10^{17} \text{ atm}$

表3 仮想的な平衡窒素圧

表面の窒化物にいかに大きな自由エネルギーがのしかかっているかが理解できよう。反応中窒化物の生成と分解とがバランスしている場合でも、窒化物の厚い層ができるのも当然なのである。

反応中という動的な状態では、静的な状態とまるで違った状況が触媒表面に実現するというを十分に心に留めておかねばならない。

4. 表面の分析

近年、表面上に存在する元素あるいは化学種を分析する方法が種々開発された。それらを表4にまとめておいた。オージェ電子分光法 (AES) は最近広く普及し、かなり

SURFACE ANALYSIS METHODS					
Incident ↓	Measured				
	UV	X-RAY	e	IONS	ATOMS & MOLEC.
	UV		UPS		PD
	X-RAY	XRF	XPS (AES)		
	e	UVE	EEX APS	LEED AES ELS	ED
	IONS		IEX	INS	ISS IMA
	ATOMS & MOLEC.				MB

UNE: Ultraviolet emission, XRF: X-ray fluorescence, EEX: Electron excited X-rays, APS: Appearance potential spectry., IEX: Ion-excited X-rays, INS: Ion neutralization spectry., ISS: Ion scattering spectry., IMA: Ion microprobe analyzer, PD: Photo-desorption, ED: Electron-desorption, MB: Molecular beam.

表4 種々の表面分析法

の程度まで定量元素分析が可能になっている。また分解能の向上に伴って、表面の分子種の同定にまで及んでいる。最近脚光を浴びている紫外光電子分光法 (UPS) やX線光電子分光法 (XPS) では、吸着に関与する電子軌道についての情報 (エネルギー、対称性など) が直接的に得られ、これらのデータから、吸着種の電子構造、吸着に伴う触媒の電子状態の変化、あるいは結合の長さや配位についての画期的な知見が得られつつある。それらの中からいくつかの例を紹介しよう。

オージェ電子分光法が定元素分析に応用しうる例として、モリブデン表面への硫黄の segregation (図7) を取上げよう。M₀ の清浄面を 1150 °C に昇温すると、バルクから不純物の S が表面にしみ出てくるのが、S のオージェ・ピークの成長として観測することができる。⁸⁾ 図8は、Pt₃Sn 合金の表面の組成が物理的・化学的処理によってバルクの組成と違ってくることがオージェ電子分光法でしらべたものである。アルゴン・イオン衝撃を行うと Pt-rich になり、焼鈍を行うと Sn-rich になり、酸素で処理すると、さらに Sn の割合が多くなることわかる。合金の表面の組成をオージェ電子

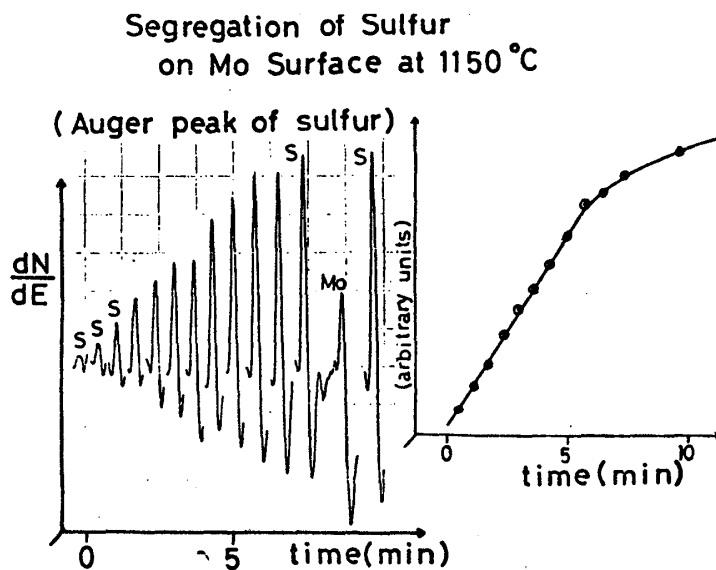
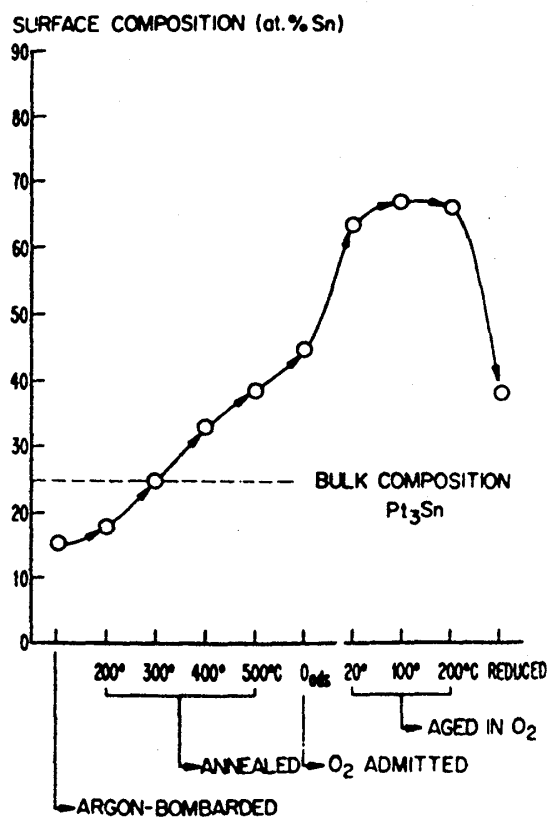
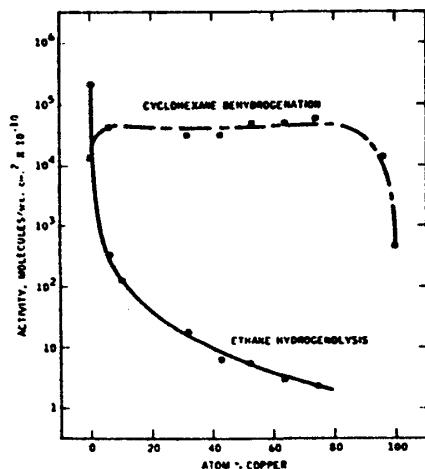


図7 モリブデン表面への硫黄の segregation



— AES analysis of surface of Pt_3Sn .

図8 種々の物理的・化学的処理による Pt_3Sn 合金の表面の組成の変化



Specific activities of coppernickel alloy catalysis for the hydrogenolysis of ethane to methane and the dehydrogenation of cyclohexane to benzene at 310°C: ●, ethane hydrogenolysis at ethane and hydrogen partial pressures of 0.030 and 0.20 atm, respectively; ■, cyclohexane dehydrogenation at cyclohexane and hydrogen pressures of 0.17 and 0.83 atm, respectively.

図9 Cu-Ni合金上でのシクロヘキサンの脱水素反応（鎖線）とエタンの水素化分解反応（実線）

スペクトルで確認しておいて、その表面組成と触媒反応に対する活性との関係を調べた例が図9である。この例は、Cu-Ni合金上でのシクロヘキサンの脱水素反応（シクロヘキサン $C_6H_{12} \rightarrow$ ベンゼン $C_6H_6 + 3H_2$ ）とエタンの水素化分解反応（ $C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4$ ）に対する活性を調べたもので、前者の反応に対する活性は、表面組成の広い領域（0～90% Cu）に亘ってほぼ一定であるのに対し、後者に対する活性は表面組成に大きく依存していることがわかる。⁹⁾

オージェ電子スペクトルに現われる化学効果の例を取上げよう。図10はモリブデン表面にアンモニアを吸着させたときのオージェ電子スペクトルで¹⁰⁾、 NH_3 ガスのスペクトルと比較してみると、各ピークが幅広くなるだけでなく、N-H σ 結合のピークが減少していることがわかる。これは、表面ではN-H結合が切れて解離吸着していることを示している。また図11でみるように、タングステン上に一酸化窒素を吸着させてオージェ電子スペクトルを観測してみると、この場合でもNとOとが解離吸着していることがわかる。¹¹⁾

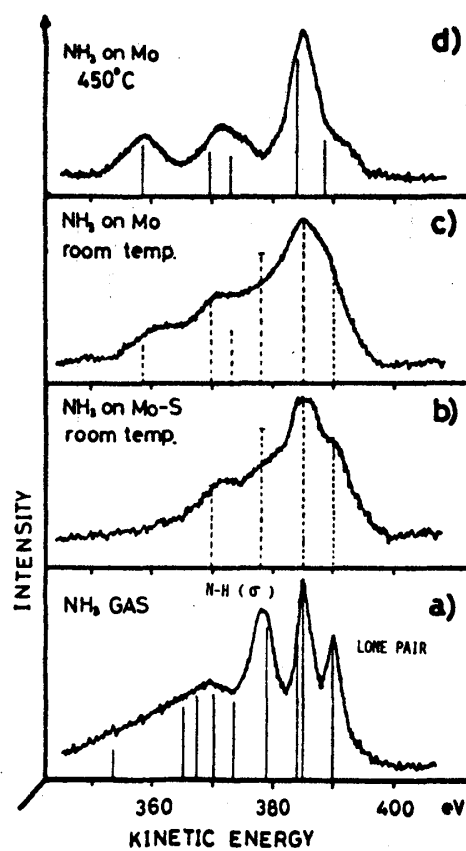


図10 モリブデン上に吸着したアンモニアのオージェ電子スペクトル

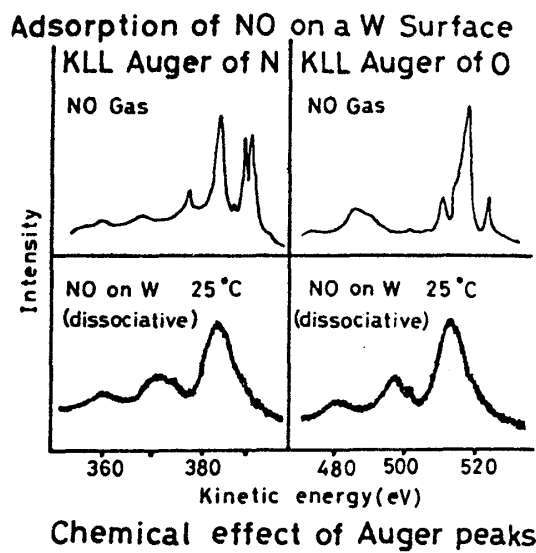
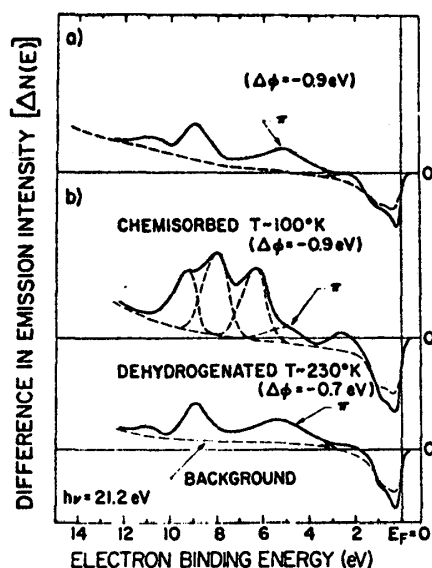


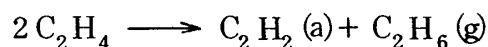
図11 タングステン上に吸着した一酸化窒素のオージェ電子スペクトル



(a) Difference in emission $\Delta N(E)$ for 1.2×10^{-6} Torr-sec exposure to acetylene at $T \sim 100$ or 300°K . (b) $\Delta N(E)$ for chemisorbed ethylene (exposure of 1.2×10^{-6} Torr sec at $T \sim 100^\circ\text{K}$) and for dehydrogenated ethylene (obtained by warming to $T \sim 230^\circ\text{K}$ or with an initial exposure at $T \sim 300^\circ\text{K}$).

図1 2 ニッケル上に吸着したアセチレン(a)及びエチレン(b)の紫外光電子スペクトル

紫外光電子分光法の例として図1 2をあげよう。¹²⁾ スペクトル(b)の上の部分は、 100°K でニッケルにエチレンを吸着させたときのものである。これを 230°K に昇温するか、または 300°K でエチレンを吸着させると、(b)の下部分のスペクトルが得られる。これはニッケルにアセチレンを吸着させたときのスペクトル(a)と全く同じである。エチレンはNi上で不均化反応



を起すとされているが、これが電子スペクトル的にも証拠づけられたのである。

図1 3はX線光電子スペクトルの例で、鉄フタロシアニンにギ酸を吸着させたとき、いろいろの電子軌道($\text{Fe}2\text{P}$, $\text{N}1\text{s}$, $\text{C}1\text{s}$, $\text{O}1\text{s}$)の受ける影響を調べたものである。ここでは詳細を論じないが、ギ酸がギ酸イオン(鉄原子上)とプロトン(橋室素上)とに解離吸着し、その際、鉄が酸化されることがわかる。¹³⁾

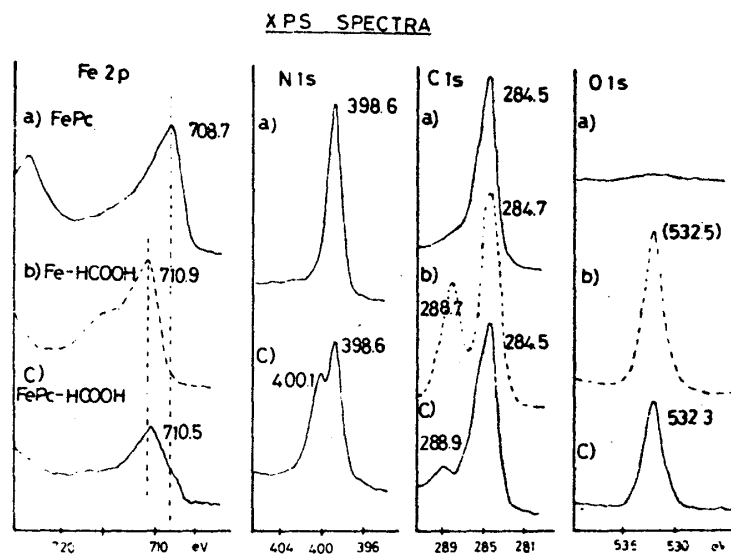
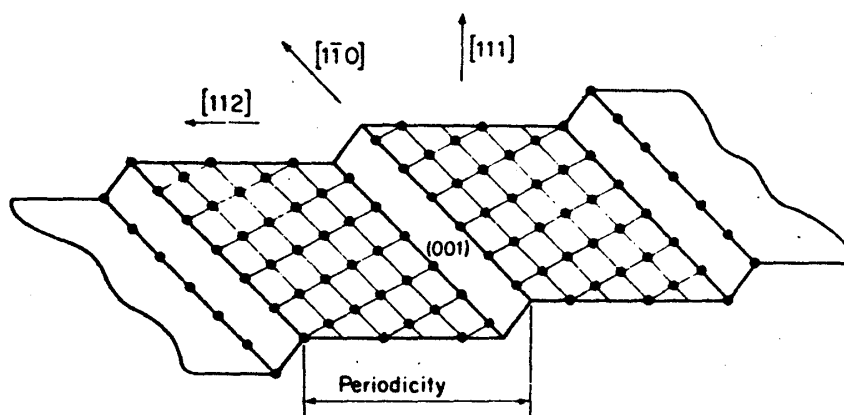


図 1 3 鉄フタロシアニンのX線光電子スペクトル及びそれに及ぼすギ酸の吸着の効果

5. 表面の構造と触媒反応

最近は低速電子回折LEEDやAESのおかげで、構造のはっきりした清浄な表面で触媒反応の研究が行えるようになった。本講の最後に、表面の構造と触媒活性との関連についての最近の研究を紹介しよう。



Schematic representation of a stepped surface.

図 1 4 Pt の階段状表面

水素と酸素とが化合して水になる反応に、白金がよい触媒になることは周知であるが、実は、白金の表面のステップがこの反応に対する活性を与えているというデータがある。図14は、Ptの(111)面がテラスとなっている階段状表面である。LEEDで表面の構造を確かめながら、Pt(111)面と図14の階段状表面とで、 $H_2 + D_2 = 2HD$ の反応に対する活性のちがいを調べてみると、Pt(111)面では余り反応が進まないのに、階段状表面では反応がよく進むことがわかった。¹⁴⁾ しかも、白金の結晶面の切出し方を変えて、ステップの密度を変えると、ステップの密度に比例した形で活性が示される場合のあることがわかった。また、同じ白金の階段状表面の上でn-ヘプタンの反応を調べてみると、図15のように、(111)面のテラスの幅によって選択性が異なるこ

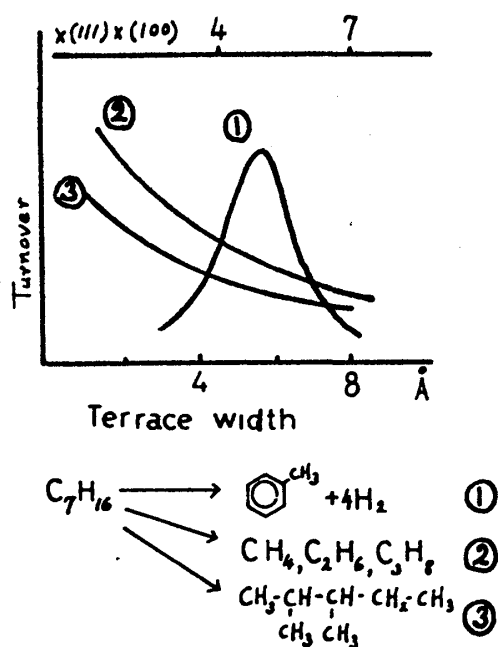


図15 Ptの階段状表面におけるn-ヘプタンの反応

とがわかる。¹⁵⁾ 以上の例は、表面の構造で活性や選択性が決定される例であるが、反対に表面の構造が活性と何らの関係をもっていない事例もある。図16がそれで、一酸化炭素の酸化反応をPdの(100), (110), (111)面及び多結晶面で行わせたところ、反応速度と表面の構造とはほとんど関係がないという結果が出ている。¹⁶⁾

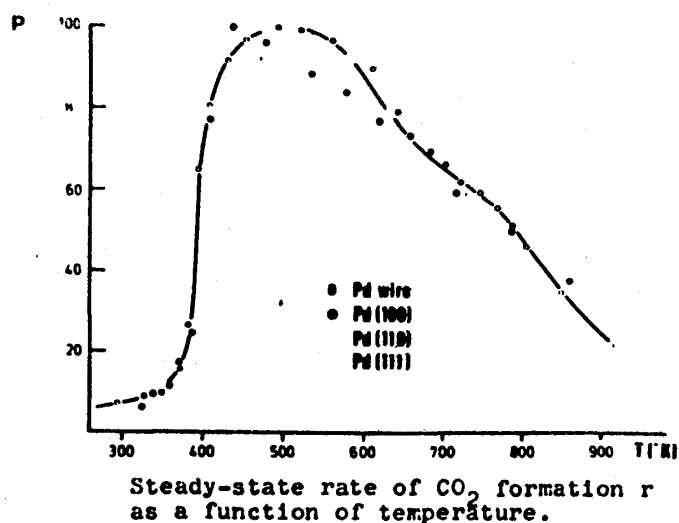


図16 Pdのいろいろな表面における一酸化炭素の酸化反応

6. おわりに

かつては触媒反応といえば十人十色のデータががでて本当のことが仲々わからなかったのだけれども、近年はいろいろな新しい機器を駆使してよく characterize された表面で研究が行えるようになり、信頼性の高いデータが得られるようになってきた。また、分子、原子、電子のレベルでの表面の状態を直接に調べることができるようになって、触媒作用のからくりも微細なところまで理解できるようになりつつある。殊に電子分光法による研究などは将来大いに期待されよう。

反応の現場を直接に覗きこむことにより、触媒作用の起り方が解明されるということに重点を置いて解説を試みた。本講が、いわゆる「触媒屋」以外の人々に、触媒作用をはじめ表面化学現象に興味をひきおこすことができたとしたら、幸いと思う。

文 献

- 1) e. g., G. C. Bond, *Catalysis by Metals*, Academic Press, 1962.
- 2) K. Tamaru, *J. Phys. Chem.*, **59**, 801, 806 (1955); *Adv. in Catalysis*, **9**, 699 (1957); *J. Phys. Chem.*, **61**, 647 (1957).
- 3) M. Ichikawa and K. Tamaru, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2079 (1971); *Z. phys. Chem. N. F.*, **84**, 217 (1973); *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1956 (1972); *J. Chem. Soc. Faraday I*, **69**, 1759 (1973).
- 4) S. Naito, M. Ichikawa and K. Tamaru, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **68**, 1451 (1972).
- 5) C. N. Hinshelwood and R. E. Burk, *J. Chem. Soc.*, **127**, 1105 (1925).
- 6) W. Frankenburger and A. Holder, *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 229 (1932).
- 7) K. Tamaru, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1410 (1961).
- 8) K. Kawai, K. Kumimori, T. Kondow, T. Onishi and K. Tamaru, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **70**, 137 (1974); K. Kumimori et al., *Surface Sci.*, **46**, 567 (1974).
- 9) J. H. Sinfelt, J. L. Carter and D. J. C. Yates, *J. Catalysis*, **24**, 283 (1972).
- 10) T. Kawai, K. Kumimori, T. Kondow, T. Onishi and K. Tamaru, *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 533, (1974); *Proc. 2nd Internl. Conf. on Solid Surface*, 1974, Japan; *Appl. Phys.*, **2**, 513 (1974).
- 11) K. Kumimori, T. Kawai, T. Kondow, T. Onishi and K. Tamaru, *Chem. Lett.*, 1975, 1303.
- 12) D. E. Eastman and J. E. Demuth, *Proc. 2nd Internal. Conf. on Solid Surface*, 1974. Japan; *Appl. Phys.*, **2**, 827 (1974).
- 13) K. Kawai, M. Soma, T. Onishi and K. Tamaru, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
- 14) S. L. Bernasek and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, **62**, 3149 (1975).
- 15) G. A. Somorjai, *Battelle Inst. Colloquium*, Gstaad, Sep. 1974.
- 16) G. Ertl and J. Koch, *5th Internl. Cong. Catalysis*, 67 967 (1973).