



| | |
|------------------|---|
| Title | SIMS-FDS-AES複合装置によるニッケル清浄表面でのギ酸の吸着分解反応の研究 |
| Author(s) | 山科, 俊郎; Yamashina, Toshiro; 渡辺, 国昭 他 |
| Citation | 北海道大學工學部研究報告, 86, 123-132 |
| Issue Date | 1978-02-03 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/41445 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 86_123-132.pdf |



SIMS-FDS-AES 複合装置によるニッケル清浄 表面でのギ酸の吸着分解反応の研究

山科俊郎* 渡辺国昭*
毛利 衛* 橋場正男*

(昭和52年8月31日受理)

Study of Adsorption and Decomposition of Formic Acid on Clean Surface of Nickel by means of SIMS-FDS-AES Combined System

Toshiro YAMASHINA Kuniaki WATANABE
Mamoru MOHRI Masao HASHIBA

(Received August 31, 1977)

Abstract

The catalytic decomposition of formic acid was studied by a combined system of SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)-FDS (Flash Desorption Spectroscopy)-AES (Auger Electron Spectroscopy). Deuterium labeled formic acids (HCOOH, DCOOH and HCOOD) were used to clarify the reaction mechanism. SIMS measurements revealed that the adsorption layer after exposure to DCOOH at room temperature mainly consisted of D, O, OD, DCO and DCOO. As the temperature of the sample was elevated linearly, DCO⁺ and D⁺ ion signals disappeared completely from the surface at 380 K and 450 K, respectively. The activation energy of DCO (a) dissociation into D (a) and CO (a) was estimated to be 7.7 kcal/mol from the changes of the surface concentration. FDS showed that the decomposition products were D₂, CO₂ and CO. D₂ and CO₂ had a peak at 360 K, and CO at 410 K. The activation energies for desorption corresponding to these peaks were estimated to be 20-22 kcal/mol for D₂ and CO₂, and 29.5 kcal/mol for CO. A reaction mechanism was proposed based upon the results obtained from the SIMS-FDS-AES combined system. The usefulness of this system for analysis of heterogeneous catalysis was demonstrated.

1. 緒 言

ニッケル表面でのギ酸の接触分解反応に関する研究は古くから数多く行なわれ、いくつかの反応機構が提案されている¹⁾。この種の研究に対し、赤外吸収法は過去50年間の長期にわたり利用され^{2),3)}、とくに接触反応進行時の吸着中間体の検出に偉力を発揮して来た。一方、超高真空技術の進歩に支えられて最近の分析手段の発達は著しいものがあり、接触反応における触媒表面の現象を把握するために有力な武器となりつつある。接触反応の機構を明らかにするためには、触

* 北海道大学工学部原子工学科 高真空工学講座

媒表面の構造物性、反応中間体ならびに反応生成物を同時に測定することが極めて重要であることがしばしば主張されて来た。

Madix ら^{4),5)} は Ni (110) 面を触媒としてギ酸の自動接触分解に関し、LEED-AES-FDS 複合装置を利用して新しい反応機構を提案した。Joyner と Roberts⁶⁾ もまた UPS-XPS-LEED 複合装置を用い、Ni 表面でのギ酸の吸着と分解反応について研究し触媒表面の電子論的構造因子との関係について多くの知見を与えている。

本研究においては、SIMS-FDS-AES という新しい複合装置を応用して、触媒の清浄表面における吸着と接触反応の研究から反応機構を明らかにすることを主な目的としている。通常不均一触媒反応は次の3つの過程を経て進行するものと考えられている。即ち、反応物質の吸着、吸着物質の解離と分解、そして反応生成物の脱離である。本研究では Ni の清浄な表面でのギ酸の分解反応を明らかにするため上記複合装置を用い、3つの過程を系統的に追跡した。

AES (Auger Electron Spectroscopy, オージェ電子分光法) は、触媒表面の組成分析、微量不純物の同定ならびに吸着物質の元素分析を行なうことができる。SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy, 二次イオン質量分析法) は、水素等の軽い元素の同定、高感度での同位体の検出ならびに吸着物質の状態分析を可能にする。一方 FDS (Flash Desorption Spectroscopy, 昇温脱離法) は、触媒試料の温度を短時間に急上昇させることにより吸着物質を脱離させこれを質量分析計に導びき同定するもので吸着中間体の状態を知ることができる。このように SIMS-FDS-AES 複合装置を利用すれば、上記の3つの過程を“in situ”に同時測定することが可能である。

本研究は触媒反応の機構の解明を目的としているが、同時に複合装置の開発とその新しい応用についても述べる。

2. 実験方法

SIMS-FDS-AES 複合装置はステンレス製超高真空容器 (47 liter) に設置され、2000 liter/sec チタンゲッタポンプ (TGP) および 110 liter/sec スパッタイオンポンプ (SIP) により通常 2×10^{-10} Torr まで排気可能である。複合装置の光学系の概略を図1に示した。本装置は CMA つき

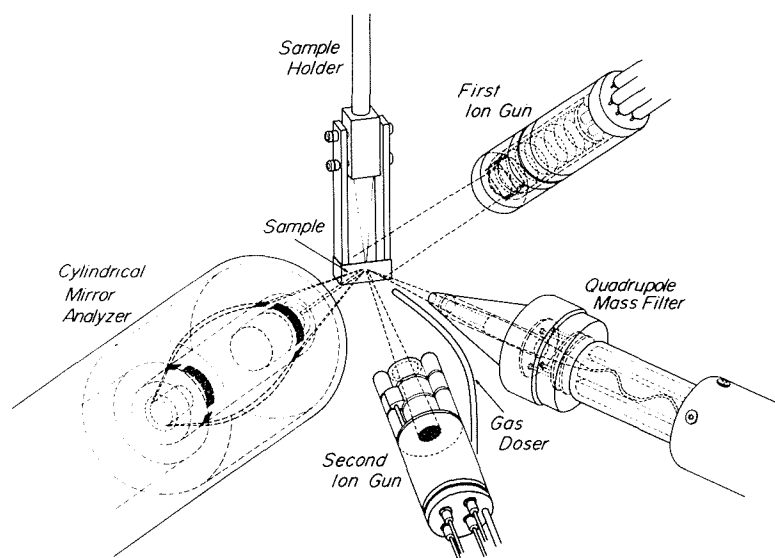


図1 SIMS-FDS-AES 複合装置の概略

AES 装置, 2本のイオン銃, 四重極質量分析計, 気体導入用シリンジおよびマニピュレータ付試料ホルダー等から成っている。

高純度 Ni (99.99% 以上, $20 \times 6 \times 0.2 \text{ mm}^3$) を試料として用い, これを試料台に取りつけ, 試料は直接通電により直線的に温度を上昇させることができる。試料温度は試料裏面にスポット溶接されたクロメル-アルメル熱電対で測定された。

試料表面の不純物は主としてイオウと炭素であるが, 600°C での加熱下でイオン衝撃 ($P_{Ar} = 5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, 700 eV , $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) を数十時間行なうことにより取除くことができた。この加熱下でのイオン衝撃処理は, ギ酸吸着実験を行なう度毎に行なわれた。ギ酸 HCOOH は 99% 以上の純度のものを用いた。使用前に, 真空中で液体窒素温度で冷却したモレキュランプス 3 A を数回通過させて純化させた。重水素を含むギ酸 DCOOH および HCOOD はいずれも Merck Sharp and Dohme Canada Ltd. 製のものをそのまま用いた。これらの同位体を含むギ酸の純度は質量分析計により調べた⁷⁾。

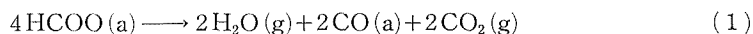
ギ酸気体はリークバルブならびにステンレス製シリンジを通して試料表面に直接吹きつけられ, 通常の吸着実験では $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ で 10 分間行なわれた。気体の供給を止めた 30 分後に装置内は $5 \times 10^{-9} \text{ Torr}$ まで排気された。

吸着気体の SIMS による測定の場合には, Ar 気体を $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ に保つように供給を続け 700 eV , $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 直径 10 mm のビームを試料表面に対し 45° の入射角で入射させた。放出された 2 次イオンは四重極型質量分析計の分析室に直接導びいて検出した。一方吸着気体の FDS による測定の場合には, 試料に直接通電 (2.0 V, 80 A) することにより 650 K まで 18 k/sec の速度で直線的に温度上昇させることができた。

3. 実験結果

3.1 オージェ電子分析による吸着過程の測定

ギ酸の吸着前後の Ni 表面からの AES スペクトル例を図 2 に示す。 $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 下での吸着が進行するにともない, 図 3 のように C (270 eV) および O (514 eV) の AES ピーク強度が複雑な変化を示した。すなわち, C-ピークが単調に増加するのに比べ, O-ピークは吸着初期の約 50 秒に最大値を有し, 以後一定値を示すようになる。このような傾向は, AES の入射一次電子線の強度を減少させる ($5 \mu\text{A} \rightarrow 1 \mu\text{A}$) と, ゆるやかになるが, この事実はギ酸の吸着分解とそれにとまらう C の Ni 表面での析出が, 入射電子線により助長されることを示唆している。また吸着 8 分後に入射電子線の位置をこれまで電子線の当たっていなかった部分に移動させると, 図 3 中に示したように C と O のピーク強度が逆転することが知られた。入射電子線による C の析出反応は以下の過程により進行するものと考えられよう。すなわち後述のように, HCOOH の酸性 H (末尾) は Ni 表面に吸着後直ちに離脱して次式のようになるものと言える。



このように AES の利用は, 吸着触媒反応の研究に一種の副次的現象を与える可能性があり⁹⁾, 充分な注意を払う必要がある。従って本研究においては, SIMS-FDS による測定の場合に AES の同時測定の影響を予じめ充分に検討した。

3.2 二次イオン質量分析による吸着種の測定

Ni 清浄表面から SIMS のスペクトルの一例を陽イオンおよび陰イオンについて図 4(a) お

よび (b) に示す。Ni ピークは質量数 58, 60 および 62 に現われるが, 同時に AES スペクトルには見られなかった各種不純物が存在する。これは各種元素にたいする二次イオン生成効率の差にもとづくもので, とくに H, Al, Na, K, Ca 等々の軽元素は Ni に比べ高い二次イオン生成効率を与えるので不純物としてより強調されて出現する。さらに, これら軽元素 (金属) は酸化されやすく, 容易に酸化物を作るが酸素共存下ではイオン生成効率が純金属に比べ 10~100 倍も大きい。例えば Al の場合, 清浄表面の二次イオン生成効率は 0.007 であるが酸素で覆われた表面では 0.7 で 100 倍も大きい。また Ni の場合, 清浄表面では 0.0006, 酸素存在下では 0.045 である。図 4 のスペクトル中の Fe^+ および Cr^+ イオンはステンレス製試料ホルダーからのものと考えられる。

清浄な Ni 表面にギ酸を 1×10^{-7} Torr で 10 分間 (室温) 吸着させたのちの吸着種の SIMS による測定を行なった。DCOOH 吸着の場合を図 5 (a) および (b) に示す。図で明らかのように Ni のスペクトル強度はギ酸吸着により著しく増加し, 清浄表面の 20 倍以上となった。しかし, Fe, Cr を含む不純物イオンのピーク強度はギ酸吸着により全く変化せず清浄表面の場合とほぼ同じであった。このことは, 不純物イオンはもともと酸化物の形で吸着していることを示唆する。DCOOH 吸着による吸着種は D, C, DCO, O, OD および DCOO から成る。ここで Ar^+ 衝撃による SIMS スペクトル測定時の fragmentation が問題となるが, 他のいくつかの実験¹¹⁾ によりほぼ無視できるものと考えられる。すなわち, ギ酸を 100 K の低温でステンレス表面に凝縮させて, この SIMS スペクトルを測定したが fragmentation は殆んど起こらなかった。

上記 DCOOH と同条件で, HCOOD

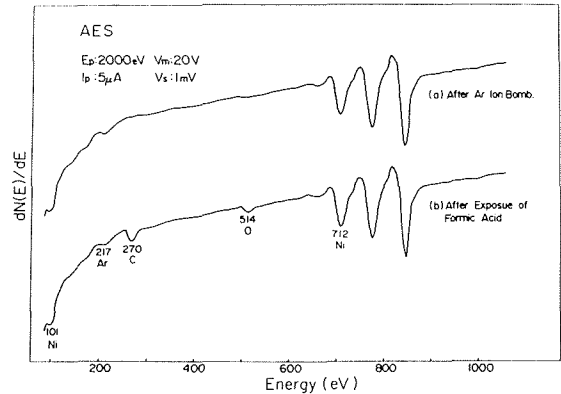


図2 AES スペクトル a) Ar^+ イオン衝撃後の清浄表面, b) a) 表面にギ酸を 1×10^{-7} Torr, 10 分間吸着後

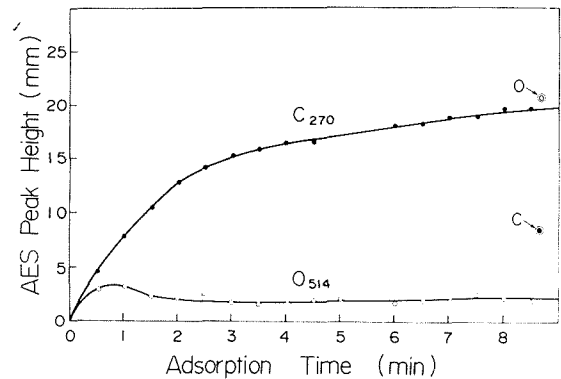


図3 ギ酸吸着時の C および O の AES スペクトル強度の経時変化 (入射一次電子 2000 eV, 5 μA を固定して測定), \odot および \circ は入射一次電子線を移動させた場合

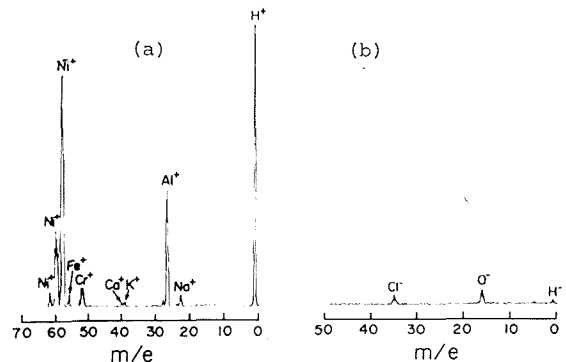


図4 Ar^+ イオン衝撃による Ni 清浄表面と加熱処理面からの SIMS スペクトル (a) 陽イオン (b) 陰イオン

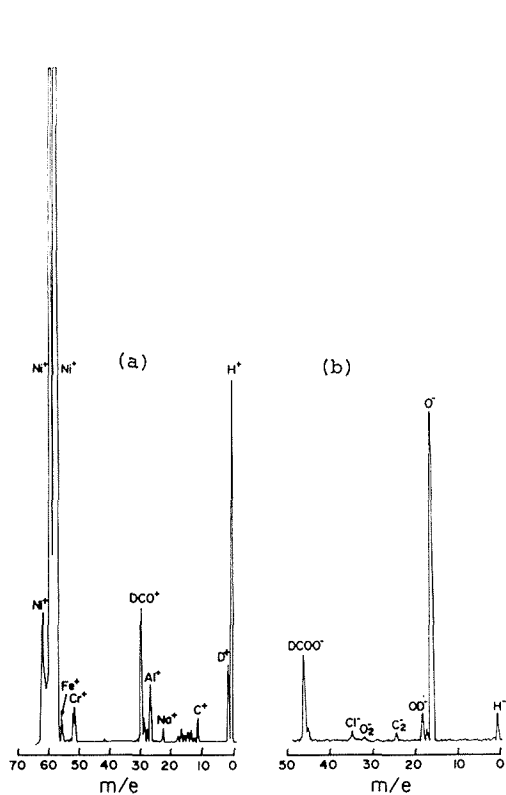


図5 DCOOH を 1×10^{-7} Torr, 10 分間吸着後の Ni 表面からの SIMS スペクトル

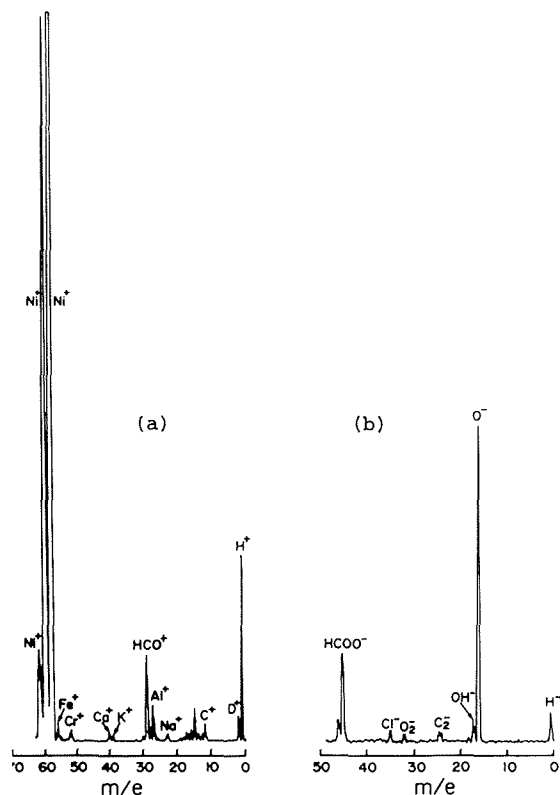


図6 HCOOD を 1×10^{-7} Torr, 10 分間吸着後の Ni 表面からの SIMS スペクトル

の吸着とその SIMS スペクトルを測定した結果は図6のようで、HCO、OH と HCOO ピークが観測され、D は全く含まれなかった。

3.3 SIMS-FDS による吸着種の脱離過程の測定

ギ酸吸着後試料温度を上昇させると、吸着種の解離反応が促進するとともに分解生成物の脱離が起こる。SIMS 測定下での Ar^+ イオンパatteringにより引き起こされる吸着種の脱離速度は、加熱による昇温脱離の速度よりもはるかに小さいから、SIMS-FDS 同時測定によって、加熱にともなう試料表面の吸着種の濃度変化を追跡することが可能である¹¹⁾。D ならびに DCO 吸着種に着目しての SIMS-FDS 測定結果を図7に示す。図で知られるように吸着した D^+ の量は 360 K まで徐々に増加したのち急激に減少し 450 K でほぼ完全に脱離する。他方 DCO^+ は D^+ の場合よりもはるかに低い温度で消失する。 DCO^+ の表面濃度は 320 K 付近で最大で、それ以上では急激に減少する。Ni 表面における DCO 吸着種は 390 K 以上の温度ではこのままの形では存在しないものと推定される。

3.4 昇温脱離法 (FDS) による脱離過程の測定

FDS による反応生成物の測定の結果検出されたものは、DCOOH 吸着の場合には D_2 、 CO_2 と CO 、また HCOOD および HCOOH 吸着の場合には H_2 、 CO_2 と CO であった。水分子は本実験条件下では検出されなかった。DCOOH 吸着の場合に極く微量の H_2 が検出されたが、これは HCOOD 吸着時に D_2 または HD が全く観測されなかったことを考慮すると、装置内に残留

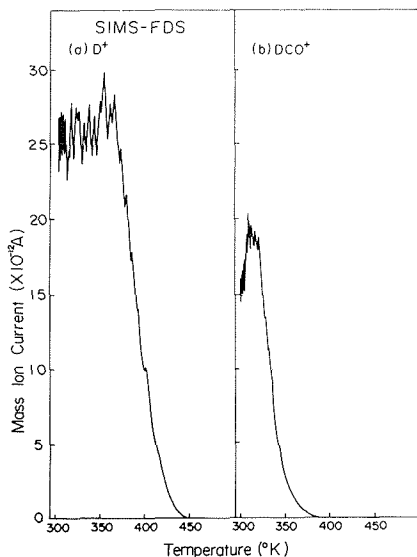


図7 試料温度上昇(昇温速度 18 K/sec)にともなう SIMS スペクトルの変化
(a) D^+ イオン (b) DCO^+ イオン

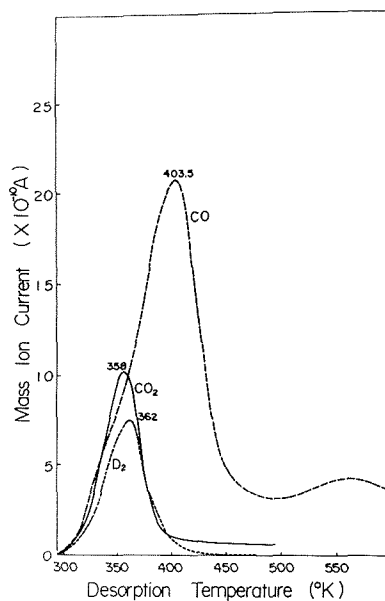


図8 Ni 表面上での DCOOH 吸着分解にたいする D_2 , CO_2 と CO の FDS スペクトル(昇温速度 18 K/sec)

する微量の H_2 に由来するものと推定される。また極く微量のメタンも検出されたが、主生成物に比べると無視できる程度であった。DCOOH 吸着の場合の主生成物の FDS スペクトルを図 8 に示す。それぞれのスペクトルは単一のピークを持ち、 D_2 の場合 362 ± 5 K, CO_2 の場合 358 ± 4 K および CO の場合 404 ± 5 K であった。550 K 附近に観測された幅広いピークは試料ホルダーからのものと考えられる。一方、HCOOH 吸着の場合のスペクトルは図 9 のように H_2 にたいし 352 ± 5 K, CO_2 にたいし 356 ± 4 K および CO にたいし 409 ± 5 K であった。また D_2 と H_2 の FDS 測定に関してはかなりの同位体効果が見出された。

Ni 上のギ酸吸着とその脱離過程に関する Falconer と Madix⁴⁾ の結果によれば、 D_2 の脱離温度は H_2 のそれよりも 10 K ほど高い。しかし CO_2 と CO の FDS スペクトルに関しては HCOOH と DCOOH 吸着の間にほとんど差異は見られなかった。

4. 考 察

HCOOD 吸着にたいする FDS スペクトル中に D_2 または HD が観測されなかった事実は、酸性 D が HCOOD 吸着直後に室温で触媒表面から気相へ脱離放出されてしまうことを示してい

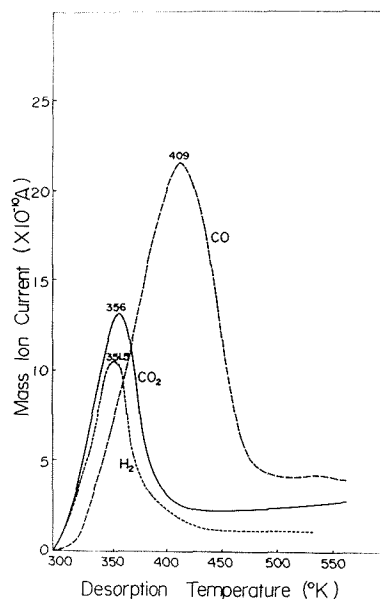
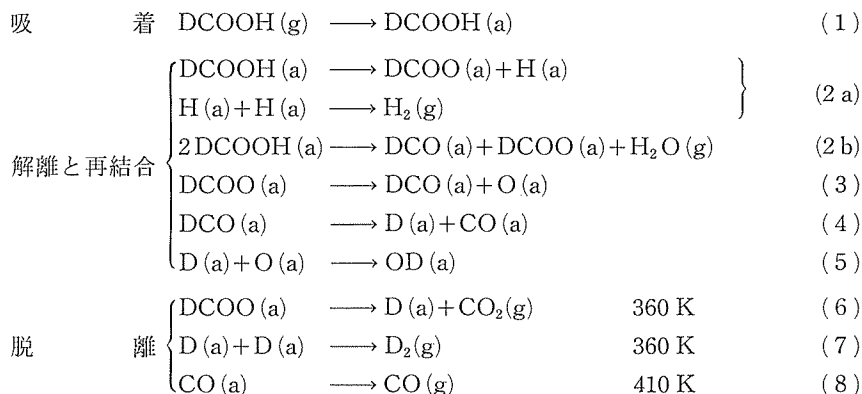


図9 Ni 表面上での HCOOH 吸着分解にたいする H_2 , CO_2 と CO の FDS スペクトル(昇温速度 18 K/sec)

る。図 5(b)における SIMS 陰イオンスペクトルに見られるように、DCOOH 吸着の場合に OH^- ではなく OD^- が現われた。これは DCOOH の DCO と OH への解離が Ni 表面では起こらないことを示すものである。HCOOD 吸着の場合に OD^- のシグナル強度が OH^- に比べ極めて小さい事実(図 6(b))もこれを支持している。それ故、DCOOH 吸着における微少の OD は、完全に解離した O と D の再結合にもとづくものと考えられる。

これまでにえられた実験事実から、吸着、解離および脱離の 3 つの過程にたいし以下のような機構を考えることができよう：



ギ酸分子の酸性 H の脱離過程については、2 つの可能な反応経過を考えることができる。図 7(a) に示したように、D(a) は 350 K という高温ですらも吸着サイト上に原子状態で存在できるものと考えられる。もしも(2 a)の反応が優先的に起こるとすれば、いくらかの H(a) が残り、温度上昇期に FDS スペクトル中に現われるはずである。しかし、DCOOH 吸着の場合の FDS スペクトル中には HD または H_2 が全く認められなかった。この事実は、室温において(2 b)の反応が主として起こることを示唆するものである。Ni (110) 上での DCOOH 吸着における脱離実験によれば¹²⁾、 H_2O は室温以下で脱離することが知られており、この事実も(2 b)の反応の可能性を支持するものである。

SIMS スペクトル中に吸着種として O(a), D(a) および OD(a) が見出されていることから、(3), (4) および (5) の反応の起こることも予想される。また CO_2 吸着にたいする FDS スペクトル中には CO_2 はみられず CO のみであることを考え合せると、ギ酸吸着の場合にも CO_2 生成は(6)の反応経路をへて起こるものと推定される。このことは McCarty ら¹²⁾ による別の実験からも予想される。さらに図 7 と 8 に示されたように、SIMS-FDS における D^+ イオンならびに FDS における D_2 脱離の過程が良く一致することから(7)の反応の可能性も正当化されよう。 D^+ イオンは 450 K で試料表面から完全に消失する。他方、 D_2 の脱離も 450 K 以上では検出されなかった。D 吸着種の 360 K までの表面濃度の変化を定量的にとらえることは、この温度範囲において(4), (5), (6) および (7) の反応が同時に起こることから、極めて困難である。

一方 SIMS による DCO^+ の表面濃度変化(図 7(b))は、CO 吸着における FDS の結果と対応しない。すなわち DCO^+ は CO の脱離温度よりも低い温度で Ni 表面から消失する。この事実は $\text{DCO (a)} \longrightarrow \text{CO (g)}$ の反応の起こる可能性はなく、 $\text{DCO (a)} \longrightarrow \text{CO (a)}$ がまず起こりそのうち $\text{CO (a)} \longrightarrow \text{CO (g)}$ が起こることを示している。この反応機構は、CO 吸着にたいする CO の FDS スペクトルが HCOOH, DCOOH および HCOOD 吸着にたいする CO の FDS スペクトルと良く一致する事実からもまた支持されるものである。

二次イオン電流が吸着種の濃度と比例関係にあるものとすれば、Ni 表面での DCO の解離にたいする活性化エネルギーを SIMS-FDS 測定から直接的に求めることができる。すなわち吸着種の表面濃度変化は、試料温度を直線的に上昇させた場合、以下の式で与えられる¹³⁾。

$$-\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\nu_n}{\beta} \sigma^n \exp(-E/RT) \quad (9)$$

$$(T = T_0 + \beta t)$$

ここで n は分解反応の次数、 σ は表面濃度、 ν_n は頻度因子 (preexponential factor)、 β は昇温速度で、本研究では 18 K/sec、そして E は分解反応の活性化エネルギーを表わす。表面濃度 σ は二次イオン電流 I と次式の関係がある¹⁰⁾。

$$I(t) = A j_p S a f \exp(-t/\tau) \quad (10)$$

ここで A は一次イオンの入射する表面積、 j_p は一次イオンの電流密度、 S は二次イオン収率、 f は二次イオン質量分析計の透過係数、そして τ は吸着種の単原子層 (または単分子層) の平均寿命を表わす。本研究の場合、 A 、 j_p 、 S および f は全て定数でありまた昇温時にイオン衝撃によって引き起こされる表面濃度の減少は無視できるほど小さいから¹¹⁾、 τ は t に比べ極めて大きな値と考えられる。それ故 (10) 式は次式のように単純化される。

$$I = K_0 \sigma \quad (11)$$

(11) 式を (9) 式に代入すると

$$\ln\left(-\frac{dI}{dT} / I^n\right) = \ln \frac{\nu_n}{\beta} K - \frac{E}{RT} \quad (12)$$

ここで K は定数である。

DCO 吸着種の分解反応過程は一次反応であるから、(12) 式は次式のようになる。

$$\ln\left(-\frac{dI}{dT} / I\right) = \ln \frac{\nu_1}{\beta} K - \frac{E}{RT} \quad (13)$$

そして $\ln\left(-\frac{dI}{dT} / I\right)$ と $1/T$ の関係をプロットすれば、図 10 のように直線関係がえられる。最少自乗法を適用して、図 10 の直線の勾配から分解反応の活性化エネルギーは 7.4 K cal/mol になる。一方 (8) の反応における CO 脱離の活性化エネルギーは、FDS の測定から (9) 式を適用して¹³⁾、次式のように与えられる。

$$\frac{E}{RT_p^2} = \frac{\nu_1}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) \quad (14)$$

ここで T_p はスペクトルのピークを与える温度である。一次反応の頻度因子 ν_1 を $8.5 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ ¹⁴⁾ と仮定すると、CO 脱離の活性化エネルギーは 29.5 K cal/mol となる。この値は CO 吸着にたいする脱離の活性化エネルギー^{15), 16)} の値と良く一致する。以上の結果は、CO の生成と脱離が (4) および (8) の反応経路で進行することをうらざけるもので同時に (8) の反応が律速過程であることを示すものである。

D₂ 脱離の活性化エネルギーもまた SIMS-FDS 測定によって推定することができる。360 K

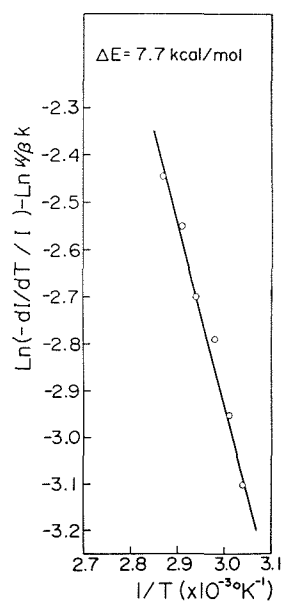


図 10 SIMS-FDS 同時測定から解析された $\ln\left(-\frac{dI}{dT} / I\right)$ と $1/T$ の関係 (DCO に関する一次反応速度式を仮定)

以下の温度における SIMS スペクトル中の D^+ 強度変化は (4), (5), (6) および (7) の反応の複合過程により支配されるが, 360 K 以上の場合には $D(a) + D(a) \rightarrow D_2(g)$ という単一の素反応のみによって進行するものと考えられる。この場合には, 二次反応の式が適用されるので (13) 式は次式のようになる。

$$\ln\left(-\frac{dI}{dT}/I^2\right) = \ln \frac{\nu_2}{\beta} K - \frac{E}{RT} \quad (15)$$

$\ln\left(-\frac{dI}{dT}/I^2\right)$ と $1/T$ の関係をプロットすると 図 11 のようになり, 最少自乗法を適用して直線の勾配から活性化エネルギーを求めると 25.3 K cal/mol となった。この値は, 多結晶 Ni 上での水素吸着にたいする FDS から求めた値¹⁷⁾ と良く一致する。しかしながら, 二次反応の速度式を適用¹³⁾ する場合には D の表面濃度 (coverage) の値を必要とするので, 本研究における D_2 の FDS 測定から直ちに活性化エネルギーを求めることは不可能である。

一方 CO_2 の脱離反応は一次の速度式に従う¹⁴⁾ ことが知られているから, (14) 式を適用して FDS スペクトルのピーク温度から CO_2 脱離の活性化エネルギーを求めることができる。このようにしてえられた活性化エネルギーは, 頻度因子を $10^{12} \sim 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ ¹⁸⁾ とすれば 20~22 K cal/mol となり, 他の研究者の値^{12), 19)} と一致する。この事実は, CO_2 の脱離が (6) の反応経路によることを支持するものである。

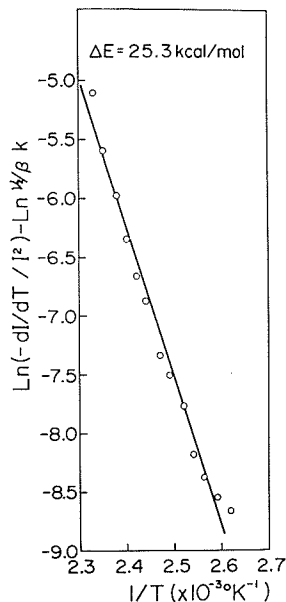


図 11 SIMS-FDS 同時測定から解析された $\ln\left(-\frac{dI}{dT}/I^2\right)$ と $1/T$ の関係 (D に関する二次反応速度を仮定)

5. 結 言

本論文においては新しく開発した SIMS-FDS-AES 複合装置の概略を述べるとともに, これを触媒作用研究に応用した結果について記した。すなわち, 清浄な Ni 表面でのギ酸の吸着分解脱離反応に適用し, 吸着種の同定ならびに昇温脱離過程の同時測定から反応機構を明らかにした。

この複合装置による “in situ” な同時測定は, 他の多くの反応過程の研究に利用できるものと期待される。複合装置から得られる情報をまとめると以下のようである。

- (1) AES: 固体触媒表面の不純物の検出, 気体吸着過程の観察 (元素分析)
- (2) SIMS: 固体触媒表面の不純物の検出 (AES よりも高感度, 但し元素によりイオン化効率が著しく異なる), 反応中間体および吸着種の検出, 同位体を含む化合物の分離検出
- (3) FDS: 反応生成物の検出
- (4) FDS-SIMS: 反応生成物と反応中間体の同時ならびに定量的測定
- (5) FDS-AES: 触媒温度変化過程での表面組成変化の観察
- (6) SIMS-AES: 固体触媒表面の三次元的組成分布の観察

文 献

- 1) Mars, P., Scholten, J. J. F. and Zwietering, P.: Adv. in Catalysis 14 (1963), p. 35.
- 2) Tamaru, K.: Trans. Farad. Soc. 55 (1959), p. 824.

- 3) Hirota, K., Kuwata, K., Otaki, T. and Asai, S.: "Actes du Deuxième Congrès Internationale de Catalyse, Paris, 1960" Ed. Technip, Paris (1961), p. 809.
- 4) Falconer, J. L. and Madix, R. J.: *Surface Sci.* **46** (1974), p. 473.
- 5) McCarty, J. and Madix, R. J.: *J. Catalysis* **38** (1975), p. 402.
- 6) Joyner, R. W. and Roberts, M. W.: *Proc. Roy. Soc. London* **A 350** (1976), p. 107.
- 7) Atlas of Mass Spectral Data, I, Ed. E. Stengen *et al.* Interscience Publishers (1969).
- 8) Madden, H. H. and Ertl, G.: *Surface Sci.* **35** (1973), p. 211.
- 9) Kirby, R. E. and Lichtman, D.: *Surface Sci.* **42** (1974), p. 447.
- 10) Benninghoven, A.: *Surface Sci.* **53** (1975), p. 596.
- 11) Mohri, M. *et al.* to be submitted shortly.
- 12) McCarty, J., Falconer, J. and Madix, R. J.: *J. Catalysis* **30** (1973), p. 235.
- 13) Redhead, P. A.: *Vacuum* **12** (1962), p. 203.
- 14) Falconer, J. L. and Madix, R. J.: *Surface Sci.* **48** (1975), p. 393.
- 15) Madden, H. H., Küppers, J. and Ertl, G.: *J. Chem. Phys.* **58** (1973), p. 3401.
- 16) Taylor, T. N. and Estrup, P. J.: *J. Vac. Sci. Technol.* **10** (1973), p. 26.
- 17) Gilbreath, W. P. and Wilson, D. E.: *J. Vac. Sci. Technol.* **8** (1971), p. 45.
- 18) Baetzold, R. C. and Somorjai, G. A.: *J. Catalysis* **45** (1976), p. 94.
- 19) Popov, A. I.: *Chem. Non Aqueous Solvents*, **3** (1970), p. 339.