

酸化物表面と触媒機能 (3)

## コンピューター・グラフィックスによる 酸化物表面の視覚化

宮 本 明・乾 智 行

京都大学工学部石油化学科 〒606 京都市左京区吉田本町

(1989年9月29日 受理)

### Visualization of Oxide Surfaces by Computer Graphics

Akira MIYAMOTO and Tomoyuki INUI

Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering,

Kyoto University

Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606

(Received September 29, 1989)

酸化物表面の構造および機能の視覚化におけるコンピューター・グラフィックスの有用性がつぎのような課題について示された。(i)分子動力学法によるゼオライト構造の計算, (ii)ゼオライトの分子ふるい効果, (iii)  $V_2O_5/TiO_2$  触媒における  $TiO_2$  上の  $V_2O_5$  のエピタキシャル成長, (iv)担体上のペロブスカイト酸化物のエピタキシャル成長, (v)担持 Au 触媒における金属-担体相互作用, および(vi)アルカリイオン交換ゼオライト上のメタノールによるトルエンの側鎖アルキル化反応における酸-塩基協同触媒作用についてである。コンピューター・グラフィックスは触媒作用および触媒設計における幾何学的因子の議論に特に有効であることが示された。

### 1. はじめに

1946年, 世界初のコンピューター, エニャックが開発されて以来, 真空管, ダイオード, IC, LSI, 超 LSI など素子の進歩に呼応して, コンピューターは急激な速度で科学, 技術, 芸術等々幅広い分野に利用がひろがっている。本特集のテーマである触媒およびその基礎をなす表面科学, 無機化学, 有機化学などにおいても, (i) *ab initio* 分子軌道法, 半経験的分子軌道法,  $X\alpha$  法などの量子化学計算, (ii)分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 法, モンテカルロ (Monte Carlo, MC) 法, 分子力場 (Molecular Mechanics, MM) 法などのシミュレーションシステム, (iii)人工知能システム, (iv)データベースシステム, (v)コンピューター・グラフィックス (CG) などの手法を通してコンピューターは研究の進め方に大きな影響を与えている。本稿では, 酸化物触媒を題材に触媒および表面科学における CG の応用<sup>1-3)</sup>について解説する。

### 2. ゼオライトの構造設計と分子ふるい特性

吸着剤, 触媒として重要であり, さらにエレクトロニクス素子への利用も展望されているゼオライトは, 縮合アルミノケイ酸塩の構造をとる<sup>4)</sup>。すなわち  $SiO_4$  4 面体あるいは  $Si$  のかわりに  $Al$  の置換した  $AlO_4$  4 面体が, 酸素原子を共有して 3 次元網目構造に結合した結晶である。その結合の仕方により, 空洞や孔路を形成し, 大きな吸着能力を有することになる。孔路や空洞の入口は酸素原子の 4~12 員環から成っており, この酸素環の大きさが結晶内部へ入り得る分子の大きさを規制する。

このゼオライトの細孔を MD シミュレーションでうまく表現できるであろうか。すなわち,  $SiO_2$  など non-porous な結晶系で決定したポテンシャル関数をもとに, 個々の原子の運動方程式を解いてゼオライトの細孔を再現しようというわけである。ここでは, 脱水 A 型ゼオライトに関する Demontis らの研究<sup>5)</sup>を紹介しよう。彼らは (1) 式のような型の 2 体ポテンシャル関数を  $Al-O$ ,

$$\phi(r) = U_0 + \frac{1}{2} k(r-r_0)^2 + \frac{A}{6} (r-r_0)^3 \quad (1)$$

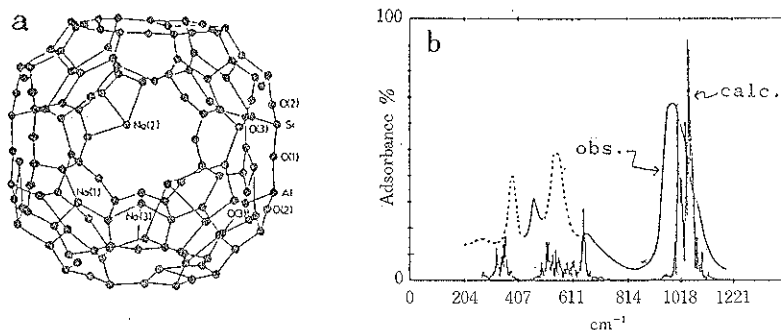


Fig. 1 Structure of NaA zeolite calculated by the MD method (a) and its vibrational spectra (b)<sup>5)</sup>.

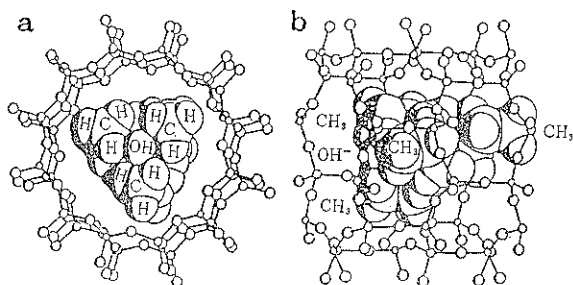


Fig. 2 Computer graphic picture of TPAOH in the pore of AlPO-5. Views parallel (a) and perpendicular (b) to the channel<sup>8)</sup>.

Si-O, Na-O, O-(Si)-O, O-(Al)-O 対に適用した MD 計算を行なうことにより、ゼオライト 4A の細孔構造を再現している (Fig. 1 a)。計算により求められた振動スペクトルも、Fig. 1 b のように実測の IR スペクトルの特徴をよく再現している。同様な検討は、ナトロライトや脱アルミソーダライトなどいくつかのゼオライトについて行なわれている<sup>6)</sup>。ポテンシャル関数を工夫することにより、ゼオライトの細孔構造を MD でシミュレーションできるまでになったのである。さらに、フェリエライト中の水分子のダイナミクスなどゼオライト細孔中の分子の動的挙動の解析のために、MD 法を適用する研究例も現われはじめて<sup>7)</sup>。

さて、ゼオライトの細孔はどのようにして作るのだろうか。その1つに有機分子をテンプレート (鋳型) として利用する方法がある。テンプレートの種類により細孔の形や大きさが制御できるのである。新しいゼオライト様多孔体として注目されているアルミノフォスフェート (AIPO) 骨格の設計に CG を利用した Pluth らの研究<sup>9)</sup>を紹介しよう。AIPO 族の結晶の1つに AIPO-5 があるが、これは tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) あるいは tripropylamine などテンプレートとして合成される。Fig. 2 は AIPO-5 細孔中の

TPAOH 分子の CG 像である。van der Waals 半径で表示した TPAOH 分子は Al-O-P 結合が形成する AIPO-5 の細孔によく適合している。さらに、TPAOH の van der Waals 分子長 (8.4 Å) は AIPO-5 の単位格子長 (8.5 Å) とほとんど一致し、TPAOH が AIPO-5 のテンプレートとして有効であることが理解される。

ゼオライトの細孔入口よりも小さい分子は吸着されるが、大きい分子は吸着されない。これがゼオライトの分子ふるい機能である<sup>4)</sup>。一方、化学原料の高度利用の観点から超高性能吸着分離剤の開発に対する要求が高まっている。そのためには、単に細孔中への拡散の可能性を知るだけでなく、ゼオライトの細孔構造と吸着分子の構造が吸着特性に与える影響を分子レベルで理解することが重要である。CG を使って細孔構造の異なるゼオライトの置換芳香族に対する吸着特性を検討した例<sup>9)</sup>を紹介しよう。

Fig. 3 は NaA, NaY, NaZSM-5, NaM に対する芳香族炭化水素のクロマトグラムを、また Fig. 4 にはそれぞれのゼオライトに吸着した芳香族炭化水素の CG 像を示した。ここで、小球はゼオライトの T 原子 (Al<sup>3+</sup> または Si<sup>4+</sup>) を、白色の大球は酸素アニオンを、また濃色大球は Na<sup>+</sup> を表わす。ゼオライト細孔の中央に位置

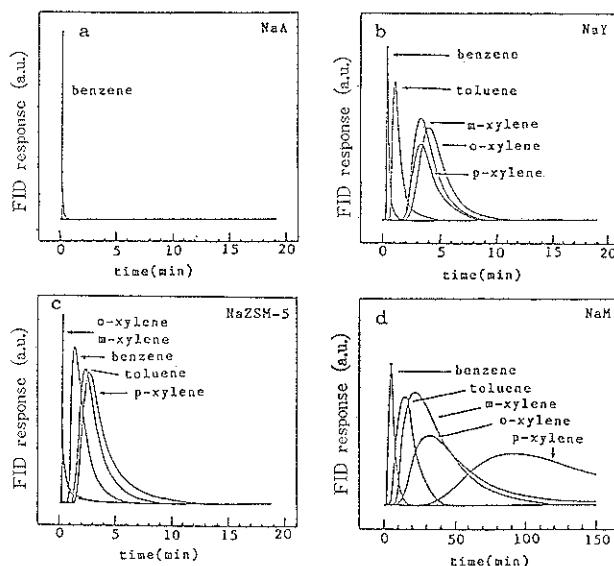


Fig. 3 Chromatograms of aromatic hydrocarbons adsorbed on NaA (a), NaY (b), NaZSM-5 (c) and NaM (d) at 300°C.

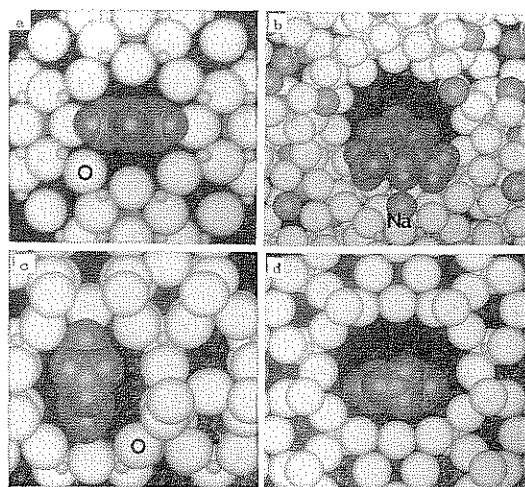


Fig. 4 Computer graphic pictures of aromatics adsorbed on NaA (a), NaY (b), NaZSM-5 (c) and NaM (d).

させたのが炭化水素分子であるが、C, H 原子の大きさは問題にする相互作用に応じて van der Waals 半径 (van der Waals ポテンシャルが最小になる原子半径)、衝突半径 (van der Waals ポテンシャルが零になる原子半径)、1 重結合半径 (1 重結合をした時の原子半径) などで表現することができる。

NaA ゼオライトでは (Fig. 3a) ベンゼンパルスの直後にピークが検出され、ベンゼンは NaA に吸着されないことがわかる。Fig. 4a の CG 像を見ると、ベン

ゼン環の衝突半径は A 型ゼオライトの酸素 8 員環に比べてかなり大きく、細孔中にベンゼン分子が入りにくいことを示し、実験結果とよく符号している。

NaY では (Fig. 3b) いずれの分子も吸着され、ベンゼン < トルエン < キシレンの順に吸着が強まる。ただし、3 種のキシレン異性体間での吸着特性にはあまり差がない。これは、Y 型の酸素 12 員環が o-キシレン、m-キシレンの van der Waals 半径に比べても十分大きく (Fig. 4b)、またどの分子も細孔の壁に立体的な障害もなく吸着されるためであると考えられる。

NaZSM-5 では (Fig. 3c)、ベンゼン、トルエン、p-キシレンは吸着されるが、o-キシレン、m-キシレンは吸着しにくい。ZSM-5 の酸素 10 員環細孔は衝突半径で表現した o-キシレン、m-キシレンの大きさよりかなり小さく、また 1 重結合半径で表現した分子の大きさに比べても大きくないことは Fig. 3 の結果とよく符号している。Fig. 4c を見ると、衝突半径で表現したベンゼン環の大きさは ZSM-5 の酸素 10 員環細孔より僅かに大きいので、ゼオライトの格子振動とベンゼン環の分子振動など動的な過程が、ベンゼン、トルエン、p-キシレンの吸着 (あるいは拡散) において重要な役割を果たすことを示唆している。Fig. 3c からわかるように、ZSM-5 の場合には他のゼオライトとは異なり、トルエンと p-キシレンの吸着特性の差が小さいが、このことも上述の理由に基づくものと考えられる。

NaM では (Fig. 3d)、NaY, NaZSM-5 に比べ、吸

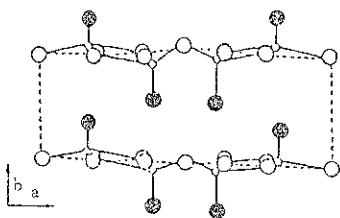


Fig. 5 Structure of  $V_2O_5$  crystal. Small circles:  $V^{5+}$  ions. Large open circles:  $O^{2-}$  ions. Large closed circles: double bond oxygens.

着が著しく強い。また、同じ酸素 12 員環を持つ NaY と同様、メチル基の多い方が吸着されやすいが、キシレン異性体のうちとくに p-キシレンの吸着が際立って強いという特徴的な挙動を示す。Fig. 4d に示すように、NaM は楕円型の細孔を有しているが、その楕円の曲面とベンゼン分子の van der Waals 曲面がかなりよく適合している。トルエン、p-キシレンの場合も分子軸の方向が NaM の 1 次元細孔の方向と一致して吸着される場合には同様の適合が起こり、メチル基数の増加とともに吸着がさらに強くなるものと考えられるが、これらの状況は Fig. 3d の結果とよく符号している。m-キシレン、o-キシレンの場合には 2 つのメチル基と細孔壁との相互作用により少しベンゼン環が持ち上げられるような配置になり、そのために細孔との van der Waals 相互作用が弱まり、p-キシレンに比べて吸着が弱くなった

ものと考えられる。

このように、ゼオライトの吸着機能にはゼオライトの細孔入口径に加えて、その細孔の立体的な配置構造も大きな影響を与えるが、CG によりそれらの影響を具体的に理解することができる。

### 3. $V_2O_5/TiO_2$ 超薄層触媒

$V_2O_5$  結晶は、Fig. 5 のように、(010) 面に平行な網面の積み重なであり、網面は酸素原子を介して緩く結合している<sup>10)</sup>。各バナジウム原子のまわりの酸素の配位数は 6 であるが、1 個の酸素は特に結合距離が短く、2 重結合性酸素 ( $V=O$ ) といわれ、酸化バナジウム触媒上の多くの酸化反応の活性酸素になると考えられている。

$V_2O_5$  は単味で触媒として使用されることは少なく、実際には  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  などの酸化物の上に担持分散させて使用される<sup>10)</sup>。触媒の性能はこれら担持酸化物の種類により大きく変化するが、窒素酸化物 ( $NO_x$ ) の浄化反応、炭化水素の選択的酸化反応など多くの反応において  $TiO_2$  担体が最も優れた特性を示す。この  $TiO_2$  担体の効果を理解するために、IR, ESR, TPD (昇温脱離), EXAFS, XPS など多くの機器を用いて研究がなされているが、ここでは矩形パルス法による結果を述べる<sup>11)</sup>。Fig. 6 は  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$  担持酸化バナジウム触媒について、矩形パルス法

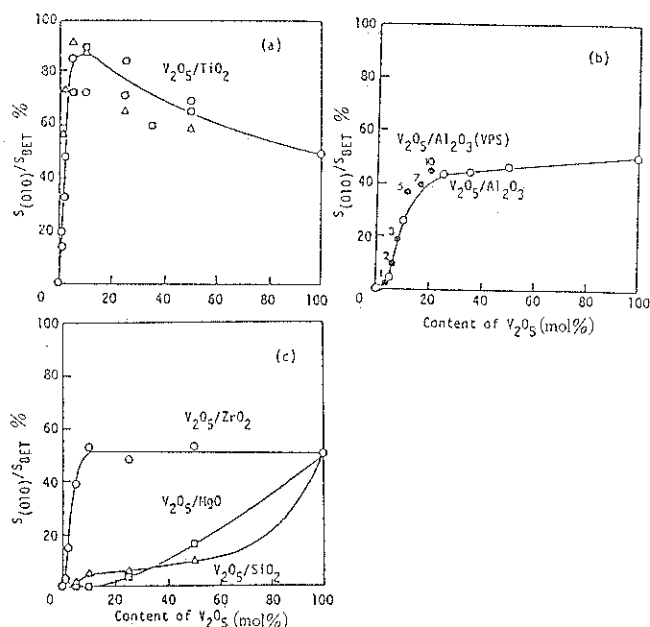


Fig. 6 Fraction of the (010) plane of  $V_2O_5$  in the whole surface of supported vanadium oxide catalysts.

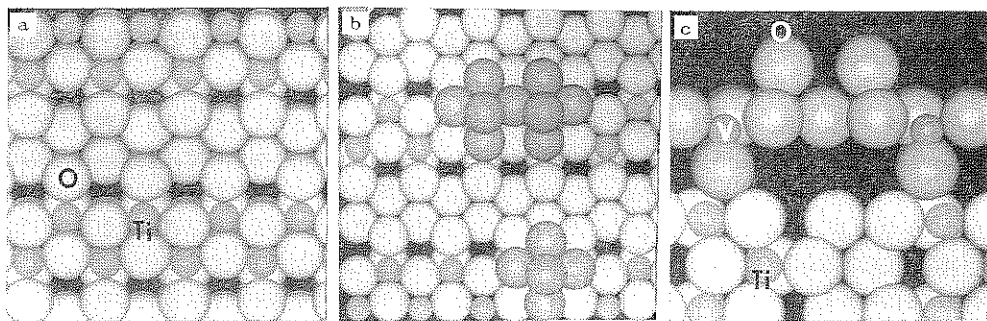


Fig. 7 Computer graphic pictures of  $V_2O_5$  clusters on  $TiO_2$  (anatase) (010) plane.

により求めた  $V_2O_5$  (010) 面の面積 ( $S_{(010)}$ ) が BET 法により求めた全表面積 ( $S_{BET}$ ) に占める割合を表わした結果である。 $V_2O_5$  濃度 100% は単味の  $V_2O_5$  のことであるが、 $S_{(010)}/S_{BET}$  の値は約 50% である。これは  $V_2O_5$  の (010) 面に加えて種々の結晶面が表面に露出するためである。 $V_2O_5/TiO_2$  の場合には約 10% の  $V_2O_5$  濃度において (010) 面の割合がほぼ 90% に達している。そのような  $V_2O_5$  のエピタキシャル成長は  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  など他の担体では見られない。とくに  $SiO_2$  担体の場合には  $V_2O_5$  濃度を高くしても  $S_{(010)}/S_{BET}$  の値は大きくならない。これは  $SiO_2$  担体の上では大きな  $V_2O_5$  粒子ができてしまうからである。

上に述べたように、 $V_2O_5$  結晶は、 $VO_5$  四角錐ユニットのジグザグ鎖結合から成りたっているが、担体酸化物の種々の結晶面とこれら  $VO_5$  ユニットあるいは (010) 面との結晶学的な適合を CG を使って調べた研究<sup>12)</sup>を紹介する。 $TiO_2$  (アナターゼ) における Ti イオンの周りの酸素イオンは 6 配位であるが、(010) 面では Ti の周りの 4 個の酸素イオンが同一平面に存在し (Fig. 7 a),  $VO_5$  四角錐ユニットの底面にある 4 個の酸素イオンとの結合が可能になる。さらに、結合距離、結合角も近く、 $TiO_2$  (アナターゼ) (010) 面に  $VO_5$  ユニットは結晶学的によく適合するといえる (Fig. 7 b)。同様に、多数の  $VO_5$  ユニットをもつ  $V_2O_5$  クラスターの場合にも、よい適合が起こり (Fig. 7 c),  $V_2O_5$  (010) 面のエピタキシャル成長が可能になる。

#### 4. 担持ペロブスカイト触媒

Bednorz と Müller の発見以来世界的に活発な研究が展開されている高温超伝導体は、酸化物バルクとして高い臨界温度 ( $T_c$ ) や臨界電流密度 ( $J_c$ ) をもつ結晶を開発することに加えて、新超伝導デバイスなどへの実用化のためには薄膜化が不可欠である<sup>13-15)</sup>。超伝導物質としては、Bednorz と Müller の  $La-Ba-Cu-O$  系 (40 K 級) に続いて  $Ba_2YCu_3O_{7-x}$  系 (90 K 級),  $Bi-Sr-Ca-$

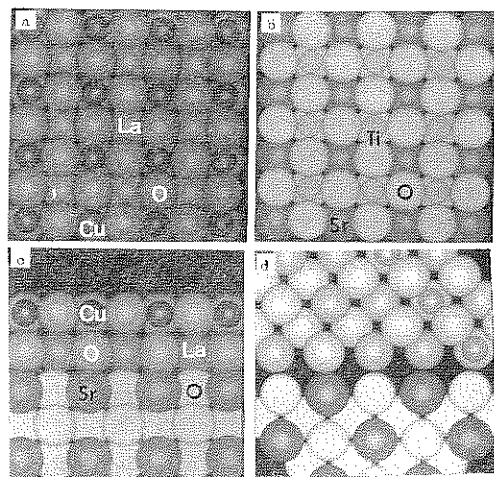


Fig. 8 Computer graphic pictures of  $La_2CuO_4$  on  $SrTiO_3$ . (a)  $La_2CuO_4$  (001) plane. (b)  $SrTiO_3$  (100) plane. (c)  $La_2CuO_4$  (001) plane on  $SrTiO_3$  (100) plane. (d)  $La_2CuO_4$  (103) plane on  $SrTiO_3$  (110) plane.

$Cu-O$  系 (120 K 級),  $Tl-Ba-Ca-Cu-O$  系 (130 K 級) などが開発されている<sup>13)</sup>。それらの基板材料としても  $SrTiO_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $CaF_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Si$ ,  $Cu$ ,  $Ag$  などが検討されているが、この中では  $SrTiO_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$  がとくに注目されている<sup>14-17)</sup>。これらのペロブスカイト酸化物薄膜は、超伝導材料としての関心が高いが、同時に  $NO_x$  の還元活性や酸化活性などその触媒機能も注目されている<sup>18,19)</sup>。ここでは、 $SrTiO_3$  上の  $La_2CuO_4$  のエピタキシャル成長を例に、担持ペロブスカイト触媒における担体と酸化物との相互作用を考えてみよう。

Fig. 8 a に、 $La_2CuO_4$  の種々の結晶面の CG 像の例として超伝導現象発見のために最も重要な (001) 面の CG 像を示した<sup>20)</sup>。(001) 面において Cu イオンの周りには平面内にある 4 個の酸素イオンと平面下にある 1 個の酸素イオンの計 5 個の酸素イオンが配位している。

Cu-O 平面の下には La-O 層が見られる。Fig. 8 b は、高温超伝導薄膜の基板として優れた特性を示す  $\text{SrTiO}_3$  の (100) 面のグラフィック像である。Ti イオンの周りには平面内に 4 個、下に 1 個、計 5 個の酸素イオンが配位し、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の Cu イオンの周りの配位状態と極めて類似している。Cu と Ti, La と Sr のイオン半径も、図のように、かなり近い値を示している。Fig. 8 c は  $\text{SrTiO}_3$  (100) 面上の  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (001) 面の接合断面の様子を示したものである。なお、 $\text{SrTiO}_3$  の酸素イオンと  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の酸素イオンを区別するために、図では、後者の酸素イオンは異なった色になっている。図のように、界面での両酸化物の原子配列はよく一致している。さらに、界面では  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  のカチオンに接して  $\text{SrTiO}_3$  の酸素アニオンが存在し、また  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の酸素アニオンの近傍には  $\text{SrTiO}_3$  のカチオンが位置しているので、両酸化物のヘテロ接合はエネルギー的にも無理がないことがわかる。これらの結果は  $\text{SrTiO}_3$  (100) 面基板上の  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (103) 面の CG 像である。Fig. 8 c の場合と同様に、界面での両酸化物の原子配列、カチオン、アニオンの分布は  $\text{SrTiO}_3$  (110) 面上の  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (103) 面のエピタキシャル成長の実験結果をよく説明している。同様の方法により、 $\text{SrTiO}_3$  基板上の  $\text{Ba}_2\text{YCuO}_{7-x}$  や  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  基板上の  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  や  $\text{Ba}_2\text{YCuO}_{7-x}$  接合などが調べられている<sup>20,21)</sup>。

酸化物薄膜のエピタキシャル成長のための基板の条件として (i) 結晶の対称性と格子定数の一致、(ii) ペロブスカイト酸化物との低い反応性、(iii) 接合界面における元素配列の類似性の 3 点が挙げられている<sup>15-17)</sup>。上に述べた例からわかるように、CG により (i) と (iii) の要素、とくに (iii) を極めて詳細に議論することができる。原子層エピタキシャル薄膜など接合界面の超精密制御に向けて CG の果たす役割は少なくない。

## 5. 担持 Au 触媒における金属-担体界面接合

Au は貴金属の中でも特に安定な金属で、触媒としての活性に乏しいとされてきた。Au は融点が低く、昇華エネルギーも比較的小さいので、焼成、還元処理のとき極めて凝集しやすく、超微粒子化して担体に担持することが困難であった。春田らは、Au を金属酸化物に担持した触媒を、調製法を工夫することにより、粒径 10 nm 以下の超微粒子を金属酸化物に固定化できることを示した<sup>22,23)</sup>。このようにして調製された一連の触媒の中で、 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Au}/\text{NiO}$  は一酸化炭素の低温酸化に極めて高い活性を示した。さらに、高分解能電子顕微鏡観察の結果、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の (110) 面に Au (111) 面が、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  (111 面) には Au (111) 面が、また  $\text{NiO}$  (111) 面には Au (111) 面が接合することが明らかにされている。

電子顕微鏡観察により、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  (111) 面には Au (111) 面が接合することが明らかになっているが、その接合界面の CG 像が Fig. 9 である<sup>24)</sup>。ここで、Fig. 9 a は  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (111) 面を、Fig. 9 c は接合断面を、また Fig. 9 b は  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [111] 方向から眺めた接合面を表示したものである。界面での Co イオン (小球) あるいは酸素イオン (白色大球) の配列は Au の配列と類似し、すべての Co イオンの上に Au 原子が位置している (Fig. 9 b, c)。Fig. 9 は Co イオンが表面に露出した場合であるが、酸素イオンが露出した場合でも同様な適合

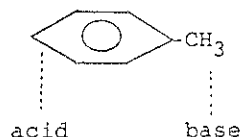


Fig. 10 Acid-base pair site for the side-chain alkylation of toluene with methanol.

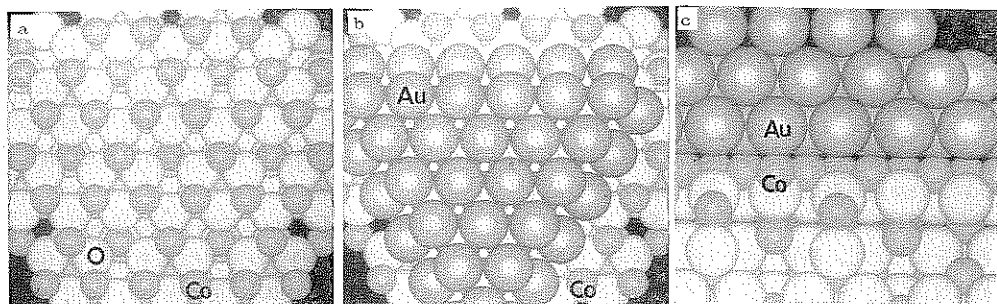


Fig. 9 Computer graphic pictures of Au on  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . (a):  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (111) plane. (b), (c): Au (111) plane on  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (111) plane.

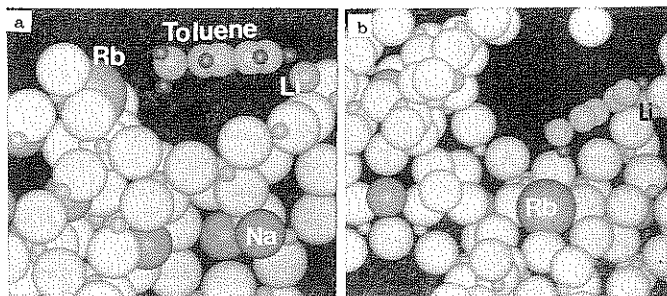


Fig. 11 Computer graphic picture of the interaction of toluene on RbLiNaY (a) and RbLiNaX (b).

が起こる。NiO についてもその (111) 面が Au (111) 面と接合することがわかっているが、この場合も Fig. 9 と同じような原子配列の適合が示されている。

## 6. 固体触媒の多元機能

固体表面上には多種類の官能基が存在するが、酸点・塩基点の協同触媒作用など固体表面上に存在する多官能基の協同触媒作用は、高活性、高選択性触媒を設計する際の最も重要な概念の一つである。伊藤らはトルエンのメタノールによる側鎖アルキル化反応が酸・塩基協同触媒作用により起こっていることを示唆している<sup>25,26)</sup>。すなわち、Fig. 10 のように、トルエンのメチル基と塩基点が、また同時にベンゼン環は酸点と協奏的に相互作用するような酸・塩基ペアサイトが本反応にとって重要であるという考えである。

さて、酸・塩基ペアサイトの形成の可能性を CG を使って種々のゼオライトについて検討してみよう<sup>27,28)</sup>。Fig. 11 は Rb, Li イオン交換 Y 型ゼオライト (RbLiNaY) および Rb, Li イオン交換 X 型ゼオライト (RbLiNaX) 上の吸着トルエンの CG 像である。塩基点は Rb カチオンに隣接した酸素アニオンの上に、また酸点は Li カチオン上に形成されるものと考えられるが、これらのゼオライトでは Li イオンは塩基性酸素アニオンの近くに位置している。それゆえ、酸点と塩基点の協同相互作用は ZSM-5 など他のゼオライトに比べて起こりやすいものと考えられる。この考えは、トルエンのメタノールによる側鎖アルキル化反応において、ZSM-5 やモルデナイトに比べ X 型や Y 型ゼオライトが遙かに高い活性を持つという実験結果とよく符号している。Fig. 11 をさらに詳しく眺めてみると、RbLiNaY 触媒上では、Li カチオンと塩基性酸素アニオン間の距離のために、たとえベンゼン環が Li カチオンに吸着したとしても、メチル基は塩基性酸素アニオンにうまくフィットすることができない。一方、Fig. 11 b に示したように、RbLiNaX 触媒上ではトルエン分子が酸点、塩

基点と同時に相互作用することできるようなペアサイトの形成が可能になる。このことは、X 型ゼオライトが Y 型ゼオライトに比べ高い活性を示すという実験結果とよく一致している。

このように、CG は触媒作用における幾何学的因子の検討に特に有効である。

## 文 献

- 1) S. Ramadas, J. M. Thomas, P. W. Betteridge, A. K. Cheetham and E. K. Davies: *Angew. Chem. Int. Ed.* **23**, 671 (1984).
- 2) 宮本 明, 岩本伸司, 阿草清滋, 乾 智行: *化学工学* **53**, 284 (1989).
- 3) 乾 智行, 宮本 明: *化学* **44**, 382 (1989).
- 4) 八嶋建明, 難波征太郎, 小野嘉夫: “触媒設計” (学会出版センター, 1982) p. 100.
- 5) P. Demontis, G. B. Suffritti, S. Quartieri, E. S. Fois and A. Gomba: *J. Phys. Chem.* **92**, 867 (1988).
- 6) G. Ooms, R. A. van Santen, C. J. J. den Ouden, R. A. Jackson and C. R. A. Catlow: *J. Phys. Chem.* **92**, 4462 (1988).
- 7) L. Leherter, D. P. Vercanteren, E. G. Derouane, G. C. Lie, E. Clementi and J. M. Andre: *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49**, 773 (1989).
- 8) J. J. Pluth and J. V. Smith: *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49**, 835 (1989).
- 9) 宮本 明, 大串理一郎, 乾 智行: *触媒* **31**, 381 (1989).
- 10) 宮本 明: *触媒講座* **10**, 1 (1986).
- 11) Y. Murakami, M. Inomata, K. Mori, T. Ui, K. Suzuki, A. Miyamoto and T. Hattori: “Preparation of Catalysts III” (Elsevier, 1983) p. 531.
- 12) A. Miyamoto, S. Iwamoto, K. Agusa and T. Inui: *Proc. Intern. Meetings Adv. Materials* **2**, 381 (1989).
- 13) 笛木和雄: *表面科学* **9**, 480 (1988).
- 14) 坂東尚周: *表面科学* **10**, 224 (1989).
- 15) 川崎雅司, 細沼秀臣: “酸化物超伝導体の化学”, (講談社サイエンティフィク, 1988) p. 149.
- 16) M. Suzuki and T. Murakami: *Jpn J. Appl.*

- Phys. **26**, L524 (1987).
- 17) C. T. Cheung and E. Ruckenstein: *J. Mater. Res.* **4**, 1 (1989).
  - 18) 寺岡靖剛, 山添 昇: *表面科学* **11**, 83 (1990).
  - 19) 島田広道: *表面科学* **9**, 489 (1988).
  - 20) A. Miyamoto, S. Iwamoto, K. Agusa and T. Inui: *Proc. 32nd Japan Cong. Mater. Res.* (1989) p. 145.
  - 21) 宮本 明, 岩本伸司, 阿草清滋, 乾 智行: *表面科学* **10**, 481 (1989).
  - 22) 春田正毅: *表面科学* **8**, 47 (1987).
  - 23) M. Haruta, T. Kobayashi, S. Iijima and F. Delannay: *Proc. 9th Intern. Congr. Catal.* **3**, 1206 (1988).
  - 24) 宮本 明, 春田正毅, 乾 智行: 1989 年度触媒研究発表会要旨集 4 E 06 (1989).
  - 25) H. Itoh, A. Miyamoto and Y. Murakami: *J. Catal.* **64**, 286 (1989).
  - 26) H. Itoh, T. Hattori, K. Suzuki, A. Miyamoto and Y. Murakami: *J. Catal.* **72**, 170 (1981).
  - 27) 宮本 明, 岩本伸司, 阿草清滋, 乾 智行: *触媒* **31**, 72 (1989).
  - 28) A. Miyamoto, S. Iwamoto, K. Agusa and T. Inui: "Acid Base Catal." ed. by K. Tanabe, H. Hattori, T. Yamaguchi and T. Tanaka (Kodansha, 1989) p. 497.