
 複合酸化物表面と触媒機能 (2)

ペロブスカイト触媒

寺岡靖剛*・山添 昇

九州大学大学院総合理工学研究科 〒816 福岡県春日市春日公園 6-1
*長崎大学工学部 〒852 長崎県長崎市文教町 1-14

(1989年10月23日 受理)

Perovskite-Type Oxide Catalysts

Yasutake TERAOKA* and Noboru YAMAZOE

Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University
6-1 Kasuga-koen, Kasuga-shi, Fukuoka 816*Faculty of Engineering, Nagasaki University
1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki-shi, Nagasaki 852

(Received October 23, 1989)

ペロブスカイト型酸化物の触媒特性と表面特性との関連について解説する。ペロブスカイト型酸化物上で起こる触媒反応の機構は、吸着種間の反応が重要な "Suprafacial" 機構と、バルク酸素が反応に関与する "Intrafacial" 機構に分類される。炭化水素の水素化、水素化分解反応や比較的低温で起こる CO 酸化反応が前者の機構で進行し、反応基質の吸着に対する表面、特に B サイト遷移金属の電子状態が重要である。一方、完全酸化（燃焼）反応、NO 還元反応、NO 分解反応などは後者の機構で進行する。この場合、格子酸素の反応性や酸素欠陥の存在などのバルクの性質が重要ではあるが、ペロブスカイト型酸化物の表面状態や組成は変化しやすいために、バルク特性を十分に引き出し得るような構造や組成を持つ表面をつくり出すことが必要である。

1. はじめに

ペロブスカイト型酸化物触媒の研究は、1970 年の Meadowcroft の研究¹⁾ に端を発し、主として高い完全酸化活性、NO_x 除去活性に着目した排ガス浄化触媒と燃料電池用酸素電極触媒への応用が、1980 年代前半までに活発に研究された。また、固体化学と触媒化学の関連の観点からの研究もあり、これらは既に総説²⁻⁵⁾ に詳しくまとめられている。さらに近年では、以下の 3 つの理由から再び注目を浴びつつあるように思われる。

- 1) Cu を B サイト主構成元素とする新しいペロブスカイト類似化合物 YBa₂Cu₃O₇ の触媒への応用⁶⁻⁸⁾。
- 2) NO_x によるグローバルな大気汚染が進行する中で、NO_x 除去触媒への応用研究の再燃⁹⁻¹⁰⁾。
- 3) 高温型燃料電池¹¹⁾、固体電解質型酸素センサー¹²⁾ などエネルギー関連の電気化学セルの電極材料（触媒）への応用。

本稿では、ペロブスカイト型酸化物触媒の構造、特性を簡単に述べ、その表面特性が触媒反応といかにかかわ

っているかについて紹介する。なお、Table 1 にはペロブスカイト型酸化物の触媒およびその関連分野への応用例を示している。

2. ペロブスカイト型酸化物の構造と触媒作用

希土類、アルカリ土類などのイオン半径の大きな (>0.90 Å) 金属イオン (A イオン) と、イオン半径の小さな (>0.51 Å) 金属イオン (B イオン) とからなる ABO₃ 型化合物をペロブスカイト型酸化物と呼ぶ。その基本構造は BO₆ 八面体が頂点共有により ReO₃ 型副格子をつくり、その隙間の酸素 12 配位サイトに A イオンが位置して格子を安定化している。触媒として重要なペロブスカイトは、希土類金属 (A サイト)-遷移金属 (B サイト) の組み合わせを基礎とした化合物であり、その触媒特性は B サイト遷移金属の性質に主に依存する^{13,14)}。一方 A イオンは、イオン半径や電気陰性度の違いにより B イオンの電子状態などを変化させることや、部分置換による原子価制御の結果として B サイトイオンの異常原子価、混合原子価状態をつくり出したり、酸素

Table 1 Catalytic applications of perovskite-type oxides.

Catalytic reaction	• Total oxidation (combustion) of CO, light hydrocarbons and methanol • Ammonia oxidation • NO_x removal - NO reduction by CO or H₂ - NO decomposition - NO uptake • Hydrogenation and Hydrogenolysis • Oxidative coupling of methane
Oxygen electrode	• Oxygen reduction in alkaline solution • Oxygen evolution in alkaline solution • High-temperature fuel cell • Solid electrolyte gas sensor
Gas sensor	• Alcohol sensor (ethanol and methanol) • CO sensor • Oxygen sensor • Combustion monitoring sensor • Humidity sensor

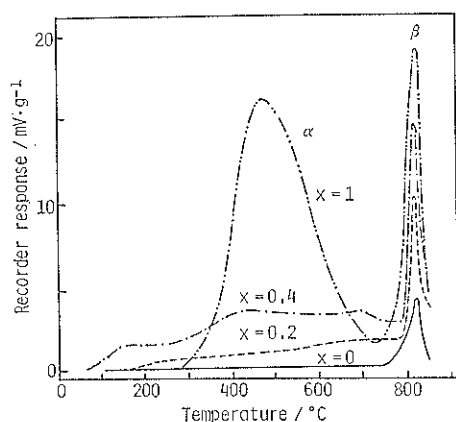
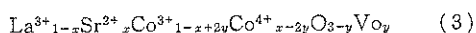
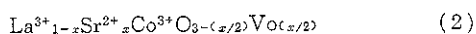
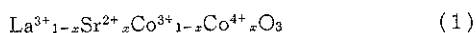


Fig. 1 Temperature-programmed desorption of oxygen from $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4, 1.0$)¹⁵⁾. Oxygen preadsorption: $800^\circ\text{C} \rightarrow RT$, 100 Torr. Heating rate: $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

欠陥を導入することにより間接的に活性に影響する。部分置換の効果を LaCoO_3 への Sr の置換を例にとって説明すると以下のようになる。 La^{3+} の一部を Sr^{2+} で置換すると、電荷補償は Co^{4+} (ホール) の生成 ((1)式) あるいは酸素欠陥 Vo の生成 ((2)式) により成される。(3)式はより実際のケースの Co^{4+} と酸素欠陥の生成が併起した場合であり、酸素欠陥の存在と Co^{4+} の生成に伴う $\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{4+}$ のレドックス特性の協同効果として、Fig. 1¹⁵⁾ に示すように低温から多量の酸素を格子中より脱離するようになる。このような Sr 置換による格子酸素の反応性の変化が、触媒特性の改変に大きく寄与することになる^{15,16)}。



Voorhoeve によりペロブスカイト型酸化物上での触媒反応は、吸着種間の表面での反応のみが重要な“suprafacial”機構と格子酸素が反応に関与するレドックス機構で進行する“intrafacial”機構の2つに分類されている²⁾。前者では反応基質の吸着に対する B サイト遷移金属の電子状態が重要であるのに対し、後者ではバルク内での酸素の動きが重要で、酸化物イオンの結合力や上述の部分置換による格子酸素の反応性の改変が触媒活性に大きく影響する。

以下では、“suprafacial”機構と“intrafacial”機構に分けて、触媒特性と表面状態の関連について述べる。

3. “suprafacial”機構における表面と触媒特性

格子酸素の関与を伴わない反応であるため比較的低温での反応がこの機構で進行する。また置換型ペロブスカイトでは上述のように格子酸素の反応性が増大するため未置換の ABO_3 型ペロブスカイトが触媒として用いられることが多い。

3.1 水素化、水素化分解反応

Ichimura らは LaBO_3 ($\text{B}=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Al}$) 上でのエチレンの水素化、およびエタン、エチレンの水素化分解を調べている¹⁷⁾。水素化反応には $\text{Al} < \text{Fe} < \text{Co}$ の序列ではあるがいずれも活性を示すのに対し、水素化分解反応には LaCoO_3 のみが活性を示す。これらの結果から、

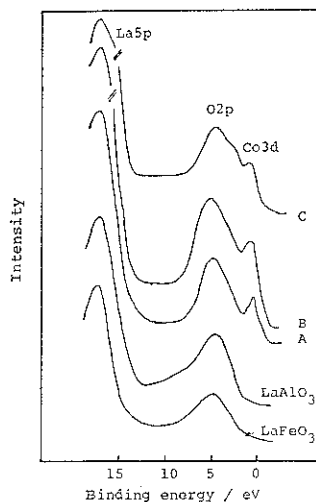


Fig. 2 X-ray photoelectron spectra in the valence region¹⁷⁾. A: fresh LaCoO_3 , B: 50%-deactivated LaCoO_3 , C: 100%-deactivated LaCoO_3 .

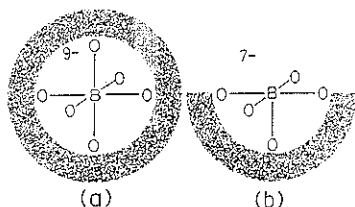


Fig. 3 Bulk (a) and surface (b) cluster models of LaBO_3 for the SSC DV X_α method¹⁸⁾.

水素の活性化や水素付加には $\text{La}^{3+}-\text{O}^{2-}$ ペアが、C-C 切断には Co^{3+} が有効であると推論している。**Fig. 2** は LaBO_3 (B=Co, Fe, Al) の価電子帯 XPS スペクトルである。La 5p, O 2p のシグナルは 3 者で大差はないが、フェルミレベル近傍では LaCoO_3 のみに 3 d レベルのシグナルがみられ、このような d 金属的な電子構造が C-C 結合切断による吸着を生じるのに適している。さらに、 LaCoO_3 では失活に伴う 3 d シグナルの高束縛エネルギー (BE) 側へのシフトがみられ、 Co^{3+} が Co^{2+} に還元されることに対応している。

Kojima らは X_α 法により LaBO_3 (B=Co, Fe, Al) の電子状態を計算し、それと上述の水素化分解活性の関連を考察している¹⁸⁾。**Fig. 3** (a), (b) をそれぞれバルク、表面のモデルとして計算し、表面では対称性が低下するために準位の縮退が解けることや、バルクに比べて結合のイオン性が減少し、それが吸着分子との共有結合の形成に重要であると述べている。また **Fig. 4** には Co と Fe の表面クラスターモデルの電子密度差の等高線図 (クラスターについて計算された全電子密度からフ

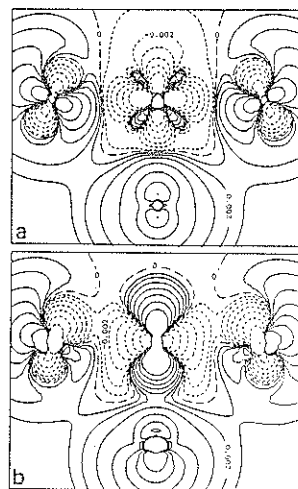


Fig. 4 Contour map of the difference charge for $(\text{CoO}_6)^{7-}$ (a) and $(\text{FeO}_6)^{7-}$ (b) surface clusters¹⁸⁾. Solid and dashed lines indicate positive and negative densities, respectively.

リーイオンの電子密度を差し引いたもの)を示す。酸化物クラスターを形成することにより、Co では $d_{xz}(d_{xy})$ 軌道の電子密度が増加、 d_{z^2} 軌道の電子密度が減少するのに対し、Fe ではその逆の傾向を示す。このクラスター上にたとえばエタンが吸着する場合には、エタンの結合性軌道電子が d_{z^2} 軌道に供与されると同時に、 d_{xz} (d_{xy}) 軌道電子が反結合性軌道に逆供与されて結合が弱められる。**Fig. 4** およびエネルギー準位の計算結果より d_{z^2} 軌道が空で $d_{xz}(d_{xy})$ 軌道に電子が入っている LaCoO_3 のみが水素化分解活性を示すことがよく説明できる。

上述の例とは異なり、 LaCoO_3 を水素で予備還元するとエチレンの水素化活性が増加する¹⁹⁾。この場合は還元により La_2O_3 中に高分散した Co^0 が生成し、それが活性点として働く。また LaRhO_3 中の Rh は高压での CO 水素化反応条件下で Rh^0 と Rh^+ の混合状態で存在し、それらの協同効果により C_2 含酸素化合物を選択的に生成する²⁰⁾。これらの例はペロブスカイト自身の触媒作用とは言えないが、 LaBO_3 ペロブスカイトを前駆体として用いれば、 La_2O_3 (あるいはペロブスカイト) 上に Co^0 , Rh^0 , Rh^+ などの B サイト金属活性種を高分散かつ安定に保った一種の担持触媒が調製できるという示唆に富む結果である。

3.2 CO 酸化反応

ペロブスカイト上での比較的低温での CO 酸化反応は“suprafacial”機構で進行する。Cr, Mn, Fe, Co を含むペロブスカイトの比較から、遷移金属の d 電子状態 ($t_{2g}^x e_g^y$) が、 $x \geq 3$, $0 < y < 1$ のときに高活性で、Co が

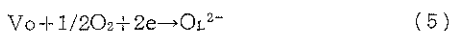
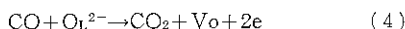
最高活性を示す²⁾。これは CO 吸着に対する遷移金属イオンの電子状態の効果で説明でき、上述の量子化学計算の結果¹⁸⁾もこれを支持する。ただし LaCoO_3 が高活性を示す理由として、金属-酸素間の結合エネルギーが一連の LaBO_3 中で最小になること²¹⁾、Co の電子状態や不定比性が変化しやすく、酸素吸着能が高いため²²⁾という説もある。

4. “intrafacial” 機構における表面と触媒特性

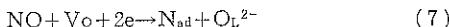
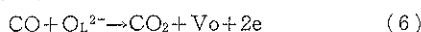
4.1 “intrafacial” 機構

ペロスカイトの気相反応触媒として重要な応用分野は、高い完全酸化能、NO 還元能、NO 分解能を利用した中・高温型燃焼触媒や排ガス浄化触媒としてである。これらの反応は多くの場合以下のような “intrafacial” 機構で進み、格子酸素 (O_L^{2-}) の反応性 (結合力) や酸素欠陥 (Vo) の存在が重要となる。

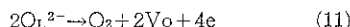
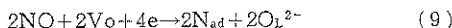
完全酸化 ($\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$):



NO 還元 ($\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$):



NO 分解 ($2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$):



LaCoO_3 の La の一部を Sr で置換すると完全酸化活性¹³⁾や NO 分解活性¹⁰⁾が向上する。これは前述したように Sr 置換により生成する酸素欠陥と Co の混合原子価状態の協同効果としてバルク酸素の特性、反応性が改変されるためであり、“intrafacial” 機構における触媒特性はバルク特性の変化と関連づけて議論されることが多い^{15,16)}。しかし、触媒反応は触媒表面を反応場として起こるため、“intrafacial” 機構における触媒特性の変化も、酸素ポテンシャル等のバルクの性質が表面特性に反映される結果と理解すべきであり、表面の状態や性質が重要であるのは言うまでもない。

Mn 系ペロスカイトも Co 系同様完全酸化反応などに高活性を示すが、触媒特性は大きく異なる。Mn 系ペロスカイトでは Mn^{4+} が安定に存在するために、Sr 置換によっても酸素欠陥が生成せず ((12)式)、触媒特性はバルクよりも表面の性質が重要な “suprafacial” 機構が支配的である²³⁻²⁵⁾。

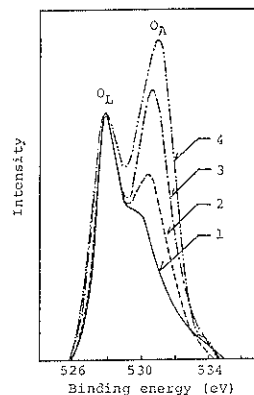
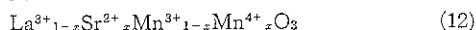


Fig. 5 XPS O1s spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$.
1. $x=0$, 2. $x=0.2$, 3. $x=0.4$, 4. $x=1.0$.
 O_L and O_A signals are assigned to lattice oxygen and surface oxygen species, respectively. See text for details.

以下では、Co 系ペロスカイトを中心に、表面状態と触媒特性の関連について述べる。

4.2 酸素の XPS スペクトル

ペロスカイトの XPS 分析において最も特徴的な点の1つは、Fig. 5 に示すように O1s スペクトルがダブルレットになることである²⁶⁾。低 BE 側のシグナル (O_L) の BE 値はすべての試料でほぼ一致し、格子酸素 (O^{2-}) に帰属されるが、高 BE 側のシグナル (O_A) は試料により強度や BE 値が異なる。このような報告例は多く、Co 系ペロスカイトにおける A サイトの部分置換^{27,28)}、B サイト金属の種類^{29,30)}、試料の履歴³¹⁾によっても O_A シグナルは変化し、その挙動や解釈は複雑である。 O_A シグナルは、吸着酸素^{22,26)}、表面水酸基³²⁾等の表面酸素種に帰属されることが多い。しかし、表面酸素種とするには O_A シグナル強度が高すぎることがしばしばあり*、筆者ら³¹⁾は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ についての詳細な検討から、ペロスカイトの表面組成は変化しやすく (後述)、Sr や La を多く含む層のシグナルと表面吸着酸素のシグナルが O_A に含まれることを明らかにした。以上のようにペロスカイトの XPS O1s シグナルは複雑であるが、 O_A シグナルの挙動は酸素の吸脱着²⁶⁾や酸素センサーとしての特性³⁰⁾などバルク酸素の性質に支配される物性とよく対応するとの報告もあり、注意深く解析すれば有用な情報が得られる可能性がある。

高温超伝導体の YBaCuO_x の XPS O1s スペクトルもダブルレットとして観測される^{33,34)}。Fig. 6 のように O_4 、 O_2 、 O_1 の3成分から成り、スペクトルの温度依

* 光電子脱出角 $\theta = 45^\circ$ で、原子状吸着酸素の表面被覆率が1の場合では、 $\text{O}_\text{A}/\text{O}_\text{L}$ 強度比は 0.7 程度と見積もられる。

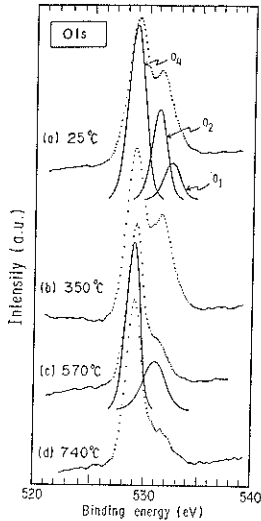


Fig. 6 XPS spectra for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ after various thermal treatments³²⁾. Solid lines show results of Gaussian curve-fitting procedure.

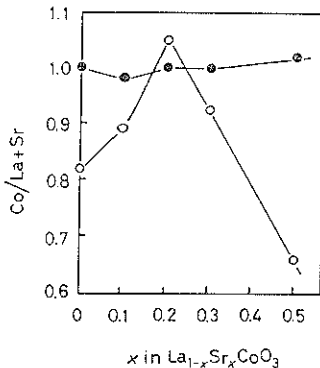


Fig. 7 Surface (○) and bulk (●) atomic ratio ($\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})$) of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ measured by X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray fluorescence spectroscopy, respectively²⁷⁾.

存性等を考慮して O_1 は $\text{Cu}(1)\text{-O}$ 一次元鎖の酸素、 O_2 は Ba 面内の酸素、 O_4 は $\text{Cu}(2)\text{O}_4$ 四辺形の酸素に帰属されている³³⁾。上記の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 等では酸素欠陥が格子中にランダムに分布しているのに対し、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ では多量の酸素欠陥が規則配列しているために、電子状態、環境の異なる複数のバルク酸素種の存在を可能にしていると理解される。

4.3 表面組成変化

ペロブスカイトは通常 850°C 以上の高温での焼成で合成され、比較的耐熱性の高い酸化物と考えられている。しかし、その表面はバルクと異なった組成であったり、高温処理により表面状態が大きく変化する。Fig. 7 は 850°C で合成した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の表面、バルク組成の

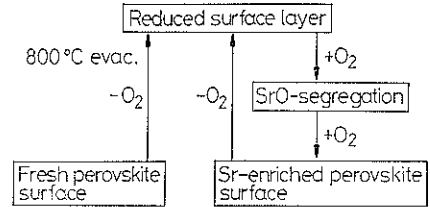


Fig. 8 Change in the surface state of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ with evacuation-oxidation treatments³¹⁾.

測定結果である²⁷⁾。蛍光X線分析で測定したバルク組成は $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr}) \approx 1$ で仕込み組成と一致するのに対し、表面組成 (XPS) は Sr 含量 x に大きく依存し、 $x=0.2$ を除いては表面の Co 濃度が仕込み組成より小さいことがわかる。これらのペロブスカイトのメタン酸化活性は、表面 Co 濃度が大きいものほど高く、酸化触媒特性に対する表面組成の重要性が示される。

Fig. 8 は高温での排気、再酸化処理による $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の表面状態の変化を示したものである³¹⁾。フレッシュ試料を 800°C で排気すると $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CoO}_4$ や $(\text{La}, \text{Sr})_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ 等の表面還元層が生成し、これを酸素雰囲気中で冷却すると SrO を偏析した表面層を経て、フレッシュ状態には戻らず、Sr を表面に濃縮したペロブスカイトになる。フレッシュ試料(a)、高温排気試料(b)、酸素処理試料(c)の酸化活性は $(a) > (b) \approx (c)$ であり、排気-再酸化処理中の表面状態の変化は触媒活性の低下を招く。

4.4 焼成温度の影響

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ は 850°C で焼成して合成した場合に活性が最も高く、それ以上の温度で焼成すると活性が低下することが知られている¹³⁾。これは焼成温度が高くなるとともに表面 Co 濃度が減少すること³⁵⁾や、焼成温度が高くなると Sr 含量の少ないペロブスカイトが表面を覆い、その結果として Fig. 1 にみられるようなバルクからの酸素脱離活性が低下するため³¹⁾と考えられる。

5. 担持ペロブスカイト触媒

ペロブスカイトは 850°C 付近という比較的高温で焼成して合成されるため、一般に表面積が小さい ($< 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ことから、担持触媒として有効表面積を拡大することが試みられている。しかし、担持触媒の調製でも比較的高温を要することや、高温で使用されるケースが多いことから担体との反応が起こり、担体表面にペロブスカイトが安定かつ有効に生成しない場合がある。例えば $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ をコーゼライト等のアルミナ系担体上に担持する場合には Co と Al でスピネル相を形成して活性が発現しない。そのような場合には担体を La_2O_3 で

ブリコートする方法³⁶⁾や、 ZrO_2 のようにペロブスカイトとの反応性の小さい担体を用いれば³⁷⁾、ペロブスカイトが有効に担持できる。しかし、 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ を安定化ジルコニアを用いる高温燃料電池電極材料として用いた場合には、 $1000^\circ C$ 以上で界面に $La_2Zr_2O_7$ や Sr_2ZrO_4 が生成し、ペロブスカイトの電極特性が低下することが報告されており¹⁾、高温で用いる場合には担体との反応の抑制が重要な課題である。

筆者らはアルミナ系担体との反応性が比較的小さい $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ の La - β - Al_2O_3 上への担持を検討した³⁸⁾。ペロブスカイトの微粒子の合成に有効であるクエン酸錯体法を用いて担持すれば、高分散した担持ペロブスカイト触媒が得られ、未担持触媒に比べ高温での活性劣化を抑制できることを明らかにしている。

6. おわりに

以上ペロブスカイトの触媒特性と表面状態の関連をCo系ペロブスカイトを中心に述べた。ペロブスカイト上での触媒反応機構は比較的低温で起こる“suprafacial”機構と、高温で起こりバルク酸素が反応に関与する“intrafacial”機構に分類されているが、ペロブスカイト触媒の実用性を考えた場合には、排ガス浄化触媒や燃焼触媒等の高温触媒が重要であろう。また触媒特性と比較的関連の深い高温型第3世代燃料電池の電極材料としても期待されており、高温での表面状態と特性の関連について以下の点を強調したい。

- 1) ペロブスカイトはバルクとしては比較的耐熱性の高い触媒材料であるが、表面状態、組成は変化しやすい。排気(還元)-酸化処理サイクルや高温焼成による表面状態の変化は、特性の劣化を招くことが多い。
- 2) 担持触媒では担体とペロブスカイトの反応(電極材料では電解質との反応)を極力抑え、担体表面に安定にペロブスカイトを生成させる必要がある。
- 3) 特にCo系ペロブスカイトではバルク特性が重要であり、そのバルク特性を十分に引き出し得るような構造や組成を持つ表面を安定につくり出すことが重要である。

文 献

- 1) D. B. Meadowcroft: *Nature* **226**, 847 (1970).
- 2) R. J. H. Voorhoeve: “Advanced Materials in Catalysis”, ed. by J. J. Burton and R. L. Garten (Academic Press, New York, 1977) p. 129.
- 3) H. Tamura, H. Yoneyama and Y. Matsumoto: “Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A”, ed. by S. Trasatti (Elsevier, Amsterdam, 1980) p. 261.
- 4) 似鳥泰平, 中村悌二, 御園生 誠: 表面 **21**, 206 (1983).
- 5) 山添 昇, 寺岡靖剛: 触媒 **25**, 196 (1983).
- 6) K. Tabata, H. Fukuda, S. Kohiki, N. Mizuno and M. Misono: *Chem. Lett.* **1988**, 799.
- 7) N. Mizuno, M. Yamato and M. Misono: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 887.
- 8) H. Shimada, S. Miyama and H. Kuroda: *Chem. Lett.* **1988**, 1797.
- 9) N. Mizuno, Y. Fujiwara and M. Misono: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 316.
- 10) 寺岡靖剛, 福田 尚, 鹿川修一, 山添 昇: 触媒 **31**, 389 (1989).
- 11) O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and M. Noda: *Solid State Ionics* **22**, 241 (1987).
- 12) 荒井弘通, 江口浩一, 井上高教: 触媒 **29**, 58 (1987).
- 13) 中村悌二, 御園生 誠, 内島俊雄, 米田幸夫: 日本化学会誌 **1980**, 1679.
- 14) 寺岡靖剛, 田上義貴, 山添 昇, 清山哲郎: 九州大学総合理工学研究科報告 **6**, 9 (1984).
- 15) 寺岡靖剛, 古川祥一, 山添 昇, 清山哲郎: 日本化学会誌 **1985**, 1529.
- 16) T. Nakamura, M. Misono and Y. Yoneda: *J. Catal.* **83**, 151 (1983).
- 17) K. Ichimura, Y. Inoue, I. Kojima, E. Miyazaki and I. Yasumori: “Proc. 7th Int. Congr. on Catal. B”, ed. by T. Seiyama and K. Tanabe (Kodansha, Tokyo and Elsevier, Amsterdam) p. 1281.
- 18) I. Kojima, H. Adachi and I. Yasumori: *Surf. Sci.* **130**, 50 (1983).
- 19) J. O. Petunchi, M. A. Ulla, J. A. Marcos and E. A. Lombardo: *J. Catal.* **70**, 356 (1981).
- 20) P. R. Watson and G. A. Somorjai: *J. Catal.* **74**, 282 (1982).
- 21) T. Shimizu: *Chem. Lett.* **1980**, 1.
- 22) L. Richter, S. D. Bader and M. B. Brodsky: *Phys. Rev. B* **22**, 3059 (1980).
- 23) 清水 崇, 森若幸弘: 日本化学会誌 **1978**, 1462.
- 24) T. Nitadori, S. Kurihara and M. Misono: *J. Catal.* **98**, 221 (1986).
- 25) 張 華民, 寺岡靖剛, 山添 昇: 表面科学 **8**, 23 (1987).
- 26) N. Yamazoe, Y. Teraoka and T. Seiyama: *Chem. Lett.* **1981**, 1767.
- 27) K. Tabata, I. Matsumoto and S. Kohiki: *J. Mat. Sci.* **22**, 1882 (1987).
- 28) K. Tabata, I. Matsumoto and S. Kohiki: *J. Mat. Sci.* **22**, 3037 (1987).
- 29) J. L. G. Fierro and L. G. Tejuca: *Appl. Surf. Sci.* **27**, 453 (1987).
- 30) 清水康博, 干 春英, 荒井弘通: 触媒 **29**, 62 (1987).

- 31) 寺岡靖剛, 山添 昇, 清山哲郎: 表面科学 **9**, 153 (1988).
- 32) J. A. Marcos, R. H. Buitrago and E. A. Lombardo: J. Catal. **105**, 95 (1987).
- 33) T. A. Sasaki, Y. Baba, N. Masaki and I. Takano: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1569 (1987).
- 34) W. K. Ford, C. T. Chen, J. Anderson, J. Kwo, S. H. Liou, M. Hong, G. V. Rubenacker and J. E. Drumheller: Phys. Rev. **B 37**, 7924 (1988).
- 35) K. Tabata and S. Kohiki: J. Mat. Sic. Lett. **6**, 1030 (1987).
- 36) N. Mizuno, H. Fujii and M. Misono: Chem. Lett. **1986**, 1333.
- 37) H. Fujii, N. Mizuno and M. Misono: Chem. Lett. **1987**, 2143.
- 38) H. M. Zhang, Y. Teraoka and N. Yamazoe: Appl. Catal. **41**, 137 (1987).