

赤外反射吸収分光法による Ni(110)上に吸着した ギ酸の分解過程の観察[†]

山方 啓・久保田純・野村淳子

廣瀬千秋・堂免一成・若林文高*

東京工業大学資源化学研究所 ☎ 226 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

* 国立科学博物館理工学研究所 ☎ 169 東京都新宿区百人町 3-23-1

(1997年2月18日受付; 1997年4月11日掲載決定)

An IRAS Study of the Decomposition of Formate Adsorbed on Ni(110)

Akira YAMAKATA, Jun KUBOTA, Junko NOMURA,

Chiaki HIROSE, Kazunari DOMEN and Fumitaka WAKABAYASHI*

Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226

* Department of Science and Engineering, National Science Museum, Shinjuku-ku, Tokyo 169

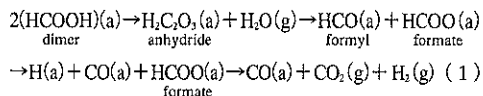
(Received February 18, 1997; Accepted April 11, 1997)

The decomposition of the surface formate on Ni(110) was studied by temperature programmed desorption (TPD) and time-resolved infrared reflection absorption spectroscopy (TR-IRAS). It was observed that dehydration proceeded simultaneously with dehydrogenation. The rate-determining step of dehydration was found to be the C-H bond cleavage of formate as is the case of dehydrogenation by analysis of the kinetic isotope effect using HCOO(a) and DCOO(a). These results suggest that the rate-determining steps of dehydration and dehydrogenation are common. We propose a mechanism in which the CO₂(a) species formed via the C-H bond cleavage of formate acts as the intermediate not only for dehydrogenation but also for dehydration; dehydration takes place by dissociation of the C-O bond of CO₂(a).

1. はじめに

固体表面上に吸着したギ酸イオン（フォルメート）はメタノール合成反応や水性ガス転化反応における中間体としてしばしば観測されるために、その化学的な反応性を調べる研究が広く行われている¹⁻³⁾。特に、固体表面上に吸着したフォルメートの分解反応に関しては、H₂とCO₂を生成する脱水素反応とH₂OとCOを生成する脱水反応の2種類があり、どの反応が起こるかは金属の種類や表面構造に依存していることが知られている⁴⁾。Cu(110)⁵⁻⁷⁾やCu(100)^{8,9)}、Pt(111)¹⁰⁾表面では主に脱水素分解反応が進行するが、Ni(110)¹¹⁻¹⁴⁾、Ni(100)^{15,16)}、Ni(111)¹⁷⁾、Fe(100)¹⁸⁾、Ru(100)¹⁹⁾、Ru(001)^{20,21)}表面では脱水素反応と脱水反応が1:1で進行する。Ni単結晶上に

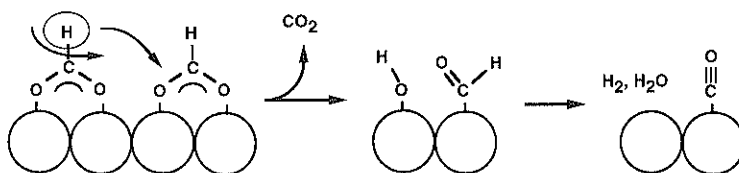
吸着したフォルメートの分解は約20年前にMadixらによって研究が始められ、昇温脱離法（TPD）による研究から表面には無水ギ酸が生成しているのではないかと提案された¹²⁻¹⁴⁾。この無水ギ酸は次の式（1）に示すようにまず、2つのギ酸分子から生成するが、これは不安定であるために、ただちにフォルミルとフォルメートに分解する。このフォルミルとフォルメートがそれぞれCO(a)とCO₂(g)を1:1で生成すると考えられた。



ここで (a) と (g) はそれぞれ表面吸着種と表面脱離種を示している。しかし、この無水ギ酸を経由する機構は、振動分光法による研究と矛盾している²²⁻²⁷⁾。300 KでNi(110)上にギ酸を導入してできる化学種は無水ギ酸では

[†] 第16回表面科学講演大会（1996年11月28日～11月29日）にて発表

(a) "Hot" hydrogen-induced bimolecular dehydration



(b) Unimolecular dehydrogenation

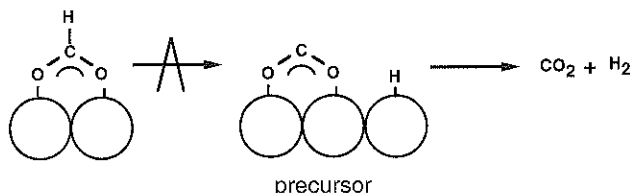


Fig. 1 The decomposition mechanisms of formate.

なく、ブリッジ型に吸着したフォルメートであることが高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS)^{24~27)} や低速エネルギー電子線回折法 (LEED)^{25,27)}, そして、赤外反射吸収分光法 (IRAS)^{22,23)} によって調べられている。このフォルメートの C-H 結合は表面に対して垂直であり、 $c(2 \times 2)$ の周期構造をしていることが報告されている。また、CO(a) がフォルメートと共吸着していることが観測されているがその被覆率は 5 % 程度と見積もられている。

Sun と Weinberg は TPD²⁰⁾ や時間分解 (TR) IRAS²¹⁾ によって Ru(001) 表面において脱水素分解反応と脱水分解反応が同時に進行することを観測し、Fig. 1(a) に示すような機構を提唱した。このモデルではフォルメートの C-H 結合が切断されてできた“hot 水素”が重要な役割をする。“hot 水素”が隣接するフォルメートを攻撃し、その C-O 結合を切断するというものである。このモデルでは生成する CO の数は有効な“hot 水素”の数に等しくなるが、CO と CO₂ の数が 1 : 1 になるのはすべての“hot 水素”が隣接するフォルメートを攻撃したときである。

一方、脱水素分解の反応機構は Fig. 1(b) のように確立されている。反応の律速過程は HCOO(a) と DCOO(a) を用いた実験により C-H 結合の切断である²⁾。速度論的同位体効果 (KIE) の解析は反応機構の解明のために均一反応だけではなく表面反応においても広く行われてきた^{28,29)}。

われわれは Ni(110) 表面に吸着したフォルメートの脱水分解反応の選択性についての知見を得るために TPD と時間分解 IRAS を用いた実験を行った。反応中における

表面化学種を直接観測すると共に、速度論的同位体効果の解析によりその律速過程を明らかにし、反応機構について考察した。

2. 実験

実験はすべて四重極型質量分析器 (QMS) と LEED-AES 光学系を備え、到達真空中が 2×10^{-10} Torr (1 Torr = 133 Pa) 以下の超高真空装置の中で行った。Ni(110) 単結晶試料は直径 10 mm で背面にクロメル-アルメル熱電対を点溶接したもの、直径 0.3 mm のタンタル線でマニピュレーターに取り付けた。単結晶表面の清浄化は Ar⁺ 衝撃法と 1023 K でのアニールを繰り返すことで行った。

ギ酸はリークバルブにより単結晶表面の約 20 mm 前方に位置した内径 2 mm のステンレス製ノズルを通して導入した。HCOOH (純度 99 %) と DCOOD (重水素化率 99 %) は無水硫酸銅により脱水し、数回の蒸留と氷結真空排気により精製した。フォルメートが飽和吸着した表面 (1 ML) は約 5 L (1 L = 1×10^{-6} Torr s) のギ酸を 300 K で導入することで調製した。

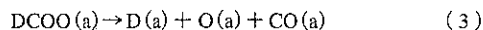
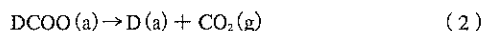
TPD の測定は 0.5 K s^{-1} の昇温速度で 5 種類の質量数を同時に測定した。IRAS の測定は分光器に Mattson RS-2、検出器には高感度 MCT を用いた。赤外線は超高真空装置の窓板の BaF₂ を通して表面に対して 83° の角度で入射している。TR-IRAS によるフォルメートの分解過程は次のようにして観測した。表面を 0.5 K s^{-1} で昇温しながら IRAS スペクトルの時間変化を連続的に測定した。IRAS の分解能は 8 cm^{-1} とし、100 回積算した。一つのスペクトルを得るのに要した時間は約 5.2 秒であった。

3. 結果と考察

3.1 Ni(110)上に吸着したフォルメートの分解生成物

Ni(110) 上に 300 K で DCOOD を吸着させて生成したフォルメートの分解生成物を TPD で調べた結果を Fig. 2 に示す。300 K 以上では D_2 ($m/e=4$), CO_2 (44), CO (28) のみが観測された。360 K で観測される D_2 と CO_2 はすでに報告されているようにフォルメートの脱水素分解反応によるものである¹¹⁻¹⁴。 $m/e=28$ のシグナルは 340, 360, 410 K に脱離ピークを持つが、360 K のものは質量分析器の中で起こる CO_2 のクラッキングに帰属される。340 K のブロードなピークは不純物としてフォルメートと共吸着した CO (a) の脱離に帰属した。次節で示すように、この温度領域ではフォルメートの被覆率は変化せず、 CO (a) の被覆率だけが減少するためである。410 K のピークはフォルメートの脱水分解反応により生成した CO (a) の脱離に帰属される。しかし、この温度は清浄な Ni(110) 表面に同じ量の CO を吸着させたときの脱離温度と同じであるから、必ずしも CO (a) の生成温度を示していない。

脱水分解反応では CO (a) と共に D_2O が生成しているはずであるがわれわれの実験ではこれを観測することができなかった。 D_2O がフォルメートの分解で生成したのかどうかを調べるためには D_2 , CO_2 , CO の脱離量を定量することが有効である。 D_2 , CO_2 と CO の脱離量は等しいことが知られており¹¹⁻¹⁴、われわれの実験でも同様な結果が得られた。 CO_2 と CO の生成量が等しいとき、下式 (2), (3) に示すように二つの重水素原子と一つの酸素原子が表面に残る。



もし、 D(a) と O(a) がすべて水として脱離するならば

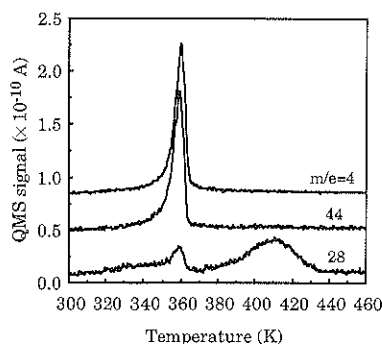


Fig. 2 TPD spectra of the DCOO(a) on Ni(110) at a heating rate of 0.5 K s^{-1} .

D_2 は観測されないはずであり、逆に生成した D(a) がすべて D_2 として脱離するならば、表面には酸素原子が残り、 D_2 , CO_2 と CO の脱離量は等しくなる。これまでの実験結果は後者を支持する。さらに、ギ酸からフォルメートが生成する際にできる水素原子は 250 K 以上で水素分子として脱離し、その脱離量は脱水素分解反応で生成する水素量とほぼ等しいことをすでに報告した²³。これらの結果はフォルメートの分解により生成した水素原子のほとんどが水素分子として脱離することを示している。以上の結果から Ni(110) 上でのフォルメートの分解で水はほとんど生成しないことがわかる¹⁶。

フォルメートの分解による CO の生成を“脱水反応”と呼ぶのは水が生成しないので正確な表現ではないが、以下では CO を生成する反応を“脱水反応”と定義する。

3.2 TR-IRAS によるフォルメートの脱水分解反応の観察

CO (a) の生成過程について調べるために、反応進行下での表面吸着種の変化を TR-IRAS により観測した。実験条件は前節の TPD と同じである。結果を Fig. 3 に示す。個々のスペクトルの温度間隔は約 2.6 K であるが、図中では小数第 1 位を四捨五入してある。300 K で観測される 1335 cm^{-1} と 2190 cm^{-1} の吸収はそれぞれフォルメートの CO 対称伸縮振動 ($\nu_s(\text{OCO})$) と C-D 伸縮振動 ($\nu(\text{CD})$) に帰属される²³。 1365 cm^{-1} 付近に観測される弱

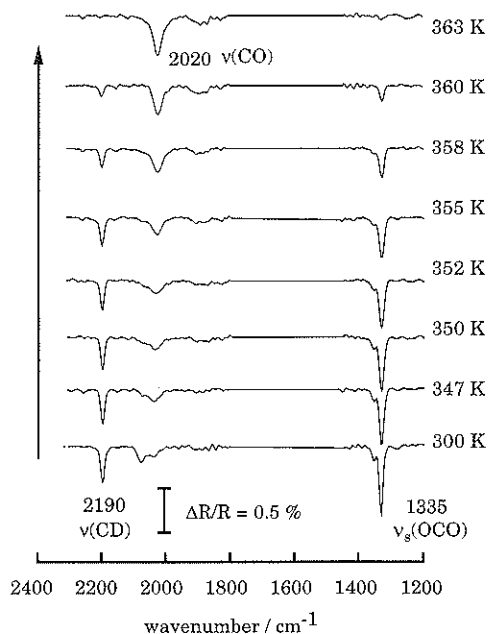


Fig. 3 TR-IRAS spectra of the DCOO(a) on Ni(110) at a heating rate of 0.5 K s^{-1} .

い吸収はDCOODの中に同位体不純物として含まれるHCOOHの $\nu_1(\text{OCO})$ に帰属される。この量はわずかな数%であり、この実験では無視できる量である。2035 cm^{-1} と2075 cm^{-1} の吸収はいずれも不純物としてフォルメートと共吸着しているCO(a)である。C-Dの面内、面外変角振動の吸収線が観測されていないことから、IRASの表面選択則を考慮してC-D結合が表面に対し垂直に立っていることが確認された。

表面を340 Kまで昇温すると、フォルメートの吸収強度はそれほど変化しないのに共吸着したCO(a)による2075 cm^{-1} の吸収強度が小さくなった。この結果から340 K付近で観測されるブロードなCOの脱離は2075 cm^{-1} のCO(a)の脱離に帰属された。340 K以上に昇温するとフォルメートの1335 cm^{-1} の $\nu_1(\text{OCO})$ の吸収強度が減少し始めるが、同時に2020 cm^{-1} 付近にCO(a)に帰属される吸収ピークが出現・成長した。このピークの吸収強度は $\nu_1(\text{OCO})$ の吸収が完全になくなるまで増大を続け、350 Kから365 Kの間でフォルメートがCO(a)に分解することが示された。410 Kで脱離するCO(a)は350～365 Kですでに生成していることになる。

Fig. 2と3で示した脱離量とピーク強度を表面温度に対してプロットしたものがFig. 4である。CO₂の生成量としてFig. 2のTPDスペクトルを積分し、また、フォルメートの分解量とCO(a)の生成量はFig. 3の $\nu_1(\text{OCO})$ と $\nu(\text{C-O})$ の吸収強度を積分して求めた。これらはすべてその飽和量を1として規格化されている。IRASによるCO(a)の吸収強度とその被覆率とは強い双極子間相互作用により必ずしも比例しないことが知られているが、CO(a)の被覆率が低い時には十分に直線的である³⁰⁻³¹。この実験でのCO(a)の被覆率は0.3 ML以下であるから、CO(a)のIRASによる吸収強度は被覆率と比例している

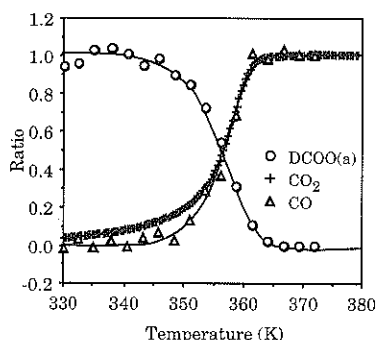


Fig. 4 The amounts of formate, CO(a) and CO₂ (g) plotted against temperature. The amounts of adsorbed formate and CO(a) were derived from the integrated peak intensities of the TR-IRAS spectra and that of CO₂ (g) from the TPD spectrum.

と考えてよい。Fig. 4より、フォルメートの減少に伴ってCO(a)とCO₂(g)が増加し、さらにCO(a)とCO₂(g)の生成温度が非常によく一致している。この結果は、脱水素分解反応と脱水分解反応がほぼ同時に起きていることを示しており、これらの二つの反応の間には何らかの関係があることを示唆している。

3.3 速度論的同位体効果による脱水素分解反応と脱水分解反応の律速過程の検討

脱水素分解反応と脱水分解反応の律速過程を調べるためにDCOO(a)とHCOO(a)を用いたKIEの検討を行った。

まず脱水素分解反応のKIEについて調べた。HCOO(a)およびDCOO(a)の分解により生成したCO₂(g)のTPDスペクトルをFig. 5に示す。昇温速度が0.5 K s⁻¹の時、CO₂(g)のピークトップの温度はHCOO(a)とDCOO(a)において、それぞれ、349 Kと359 Kであった。Ni(110)上に吸着したフォルメートの分解速度は下式に示されるようにフォルメートの被覆率に対し一次であることが知られている^{13,10}。

$$r = A \exp \left\{ - \frac{E_0 + \alpha \times \theta_{\text{formate}}}{RT} \right\} \times \theta_{\text{formate}} \quad (4)$$

ここで、 r は脱水素分解反応の速度であり、 A は前指数因子、 E_0 は孤立したフォルメートに対する分解反応の活性化エネルギー、 α は活性化エネルギーにおけるフォルメートの被覆率に依存する係数、 θ_{formate} はフォルメートの部分的な被覆率を示している。まず、これらの E_0 、 α 、 A のパラメーターを求めるために、四次のルンゲクッタのアルゴリズムにより、実験値を(4)式に非線形最小二乗法によりフィットした³²。得られた理論曲線はFig. 5に実線で描かれている。その結果、HCOO(a)に対

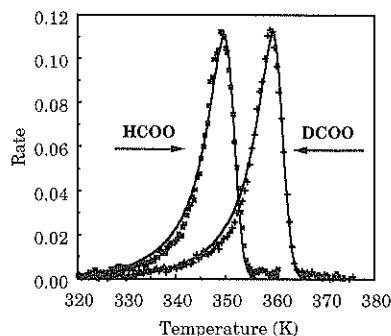


Fig. 5 TPD spectra of CO₂ from HCOO(a) and DCOO(a) on Ni(110) at a heating rate of 0.5 K s⁻¹. The solid lines show the results of non-linear least squares fitting as described in the text.

して $E_0 = 102 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\alpha = 8 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 7.2 \times 10^{14 \pm 0.5} \text{ s}^{-1}$, DCOO(a) に対して, $E_0 = 106 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\alpha = 8 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 1.6 \times 10^{14 \pm 0.5} \text{ s}^{-1}$ という値が求められた。これらの値は, すでに報告されている値ともよく一致している^{11~14, 16)}。これらの結果から $\text{CO}_2(\text{g})$ の生成温度が HCOO(a) と DCOO(a) で約 10 K 異なるのはそれらの分解の活性化エネルギーに $4 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ の違いがあるためであることがわかる。この違いは C-H 結合と C-D 結合のゼロ点エネルギーの違いに相当している。 $\text{CO}_2(\text{g})$ の脱離のピークトップ温度から $A_{\text{HCOO}} = A_{\text{DCOO}}$ を仮定してこの活性化エネルギーの違いを求めると 3.0 kJ mol^{-1} という値を得た。KIE は下の関係式により 300 K において $k_{\text{HCOO}}/k_{\text{DCOO}} = 3.3$ と求められた。

$$\frac{k_{\text{HCOO}}}{k_{\text{DCOO}}} = \frac{A_{\text{HCOO}}}{A_{\text{DCOO}}} \times \exp\left(\frac{E_{\text{DCOO}} - E_{\text{HCOO}}}{RT}\right) \quad (5)$$

律速過程が C-H 結合の切断のとき, 一次の KIE の結果として $k_{\text{HCOO}}/k_{\text{DCOO}}$ は 3~6 になるが, C-O 結合の切断が律速過程であれば, 二次の KIE の結果として $k_{\text{HCOO}}/k_{\text{DCOO}}$ は 1.4 程度になる³²⁾。得られた値は一次の KIE に相当する。すなわち, 脱水素分解反応の律速過程は C-H (C-D) 結合の切断であることが確認された。

次に, 脱水分解反応について調べた。 HCOO(a) と DCOO(a) の分解による CO(a) と $\text{CO}_2(\text{g})$ の生成過程を Fig. 6 に示す。 $\text{CO}_2(\text{g})$ の生成と同様に HCOO(a) からの CO(a) の生成は DCOO(a) からの生成よりも約 10 K 低い温度で起こっており, また, CO(a) の生成温度は $\text{CO}_2(\text{g})$ の生成温度とよく一致していることがわかる。これらの結果は CO(a) の生成においても $\text{CO}_2(\text{g})$ の生成のときと同じく一次の KIE が現れていることを示している。すなわち, 脱水分解反応の律速過程もまた C-H 結合の切

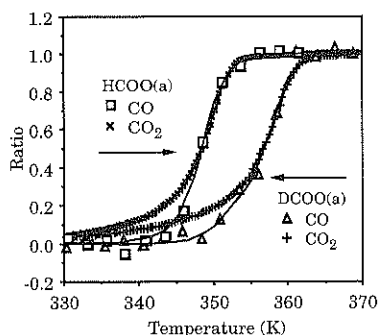


Fig. 6 The amounts of the products of CO(a) and $\text{CO}_2(\text{g})$ from HCOO(a) and DCOO(a) on Ni(110) plotted against temperature, which were estimated from TR-IRAS peak intensities and integration of the TPD spectrum, respectively.

断であると結論される。

3.4 Ni(110) 上に吸着したフォルメートの脱水素, 脱水分解反応の機構

フォルメートの脱水素過程は表面との相互作用により C-H 結合が切断して進行する。一方, 脱水過程には C-H 結合だけではなく C-O 結合の切断も含まれるのでその反応機構はより複雑である。脱水分解の反応機構について『律速過程は C-H 結合の切断であり, 脱水素分解反応と同じ速度で起こる』という本研究の結果に立脚して議論する。このような現象は, これらの二つの反応が二分子反応として進行する場合と, これらの二つの反応が同じ律速過程を経た上でその後に分かれる場合に起こると考えられる。二分子的な分解反応としては (1) 式に表現されるような無水ギ酸を経由するモデルがよく知られている。しかし, 無水ギ酸種の存在は振動分光法による研究から疑問視されており^{22~27)}, 仮に存在しても, CO(a) と $\text{CO}_2(\text{g})$ の生成速度は式 (1) に示されるように同じにはならない。

他の二分子反応として, “hot 水素” による機構が Sun と Weinberg らによって Ru(001) 表面から脱離する水の観測から提唱された (Fig. 1(a))²⁹⁾。このモデルでは, まず一つのフォルメートの C-H 結合が切断されることで “hot 水素” が生成する。この “hot 水素” が隣接するフォルメートの C-O 結合の間に入って C-O 結合を切断し, 水酸基とフォルミルが生成する。後者は不可逆的に CO(a) と H(a) になるが, 前者の水酸基は H(a) と反応して水に, あるいはさらに表面と相互作用して H(a) と O(a) になる。このモデルでは一つのフォルメートの C-H 結合の切断が律速過程になっており, しかも, CO(a) と $\text{CO}_2(\text{g})$ の生成速度は同じである。しかし, このモデルによると CO(a) と同じ数の水酸基が生じる。消浄な Ni(110) 表面に生成した水酸基は 350 K 以上で水として脱離し, 水酸基から水素は生成しないことをすでに報告した^{34, 35)}。一般的に, 表面水酸基の水素への還元は非常に起こりにくく³⁶⁾, Ni(110) 上のフォルメートの分解では水が生成しないので, 途中で水酸基を経由するというこの機構は考えにくい。

上では生成した CO_2 と表面との間には引力的な相互作用はないと仮定し, 生成した CO_2 はすぐに脱離すると考えてきた。しかし, Ni(110) 上に化学吸着した $\text{CO}_2(\text{a})$ の反応活性について Freund らは詳しく研究し³⁷⁾, 230 K 以上で $\text{CO}_2(\text{a})$ は CO(a) と O(a) に解離し³⁸⁾, また 90 K 以上で水素と反応してフォルメートを生成する³⁹⁾と報告している。さらに, CO_2 の解離に関しては 220 K 以上で Ni(110) 上に $\text{CO}_2(\text{g})$ を導入すると CO_2 は CO(a) と O(a) に解離すると報告されている¹¹⁾。これらの結果は, 350

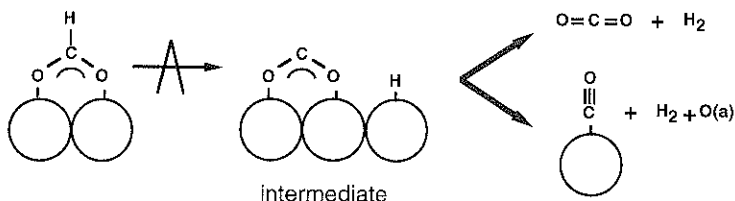


Fig. 7 A proposal for a uni-molecular decomposition mechanism of formate on Ni(110).

K以上でフォルメートのC-H結合が切断されてできたCO₂(a)はCO(a)とO(a)に解離するのに十分なエネルギーを持っていることを示している。以上の考察に基づいてFig. 7に示すような単分子分解モデルを提唱する。このモデルにおいて、脱水素分解反応と脱水分解反応の律速過程はどちらも同じC-H結合の切断であり、脱水分解反応の中間体はCO₂(a)であるとする。このような機構はMcCarthyらによって示唆されており¹¹⁾、IglesiaとBoudartによってSiO₂の上に担持されたNi触媒のフォルメートの分解機構として提唱されている⁴⁰⁾。

Fig. 7のモデルでは、CO(a)とCO₂(g)の生成の比率はCO₂(a)の脱離と表面との反応の競争にしたがうと考えられる。Ni(110)表面上でフォルメートの分解で生成するCO(a)とCO₂(g)の比率はほぼ1:1であるが^{11~14)}、これは分解温度でCO₂(a)の脱離とCO(a)への分解の確率がほぼ等しいためと考えられる。Ni(110)上でCO₂(g)がCO(a)に解離吸着する際の付着確率は0.15と報告されており¹¹⁾、吸着しているCO₂(a)からのCO(a)へ解離する確率は0.15よりも十分大きいと考えられる。

4. 結 論

Ni(110)上に吸着したフォルメートの脱水分解反応についてTR-IRASにより、表面上に生成したCO(a)を観測した。TPDとTR-IRASによる定量的な解析により脱水素分解反応と脱水分解反応はほとんど同時に起こっていることがわかった。また、HCOO(a)とDCOO(a)を用いた実験の結果、脱水素反応だけではなく脱水反応においても一次の速度論的同位体効果($k_{\text{HCOO}}/k_{\text{DCOO}} = 3.3$ at 300 K)が観測されたことより、どちらの反応もC-H結合の切断が律速過程であることがわかった。これらの結果から、Ni(110)上に吸着したフォルメートの脱水過程の律速過程は脱水素過程と同じC-H結合の切断であり、生成したCO₂(a)がその中間体であることが示唆された。

謝 辞

数値計算について有益な助言を頂いた恩田 健博士に感謝の意を述べる。

文 献

- 1) I.M. Campbell: "Catalysis at Surfaces" (Chapman and Hall, London, 1988).
- 2) W. Keim: "Catalysis in C, Chemistry" (D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, The Netherlands, 1983).
- 3) J.A. Rodriguez and D.W. Goodman: Surf. Sci. Rep. **14**, 1 (1991).
- 4) M.R. Columbia and P.A. Thiel: J. Electroanal. Chem. **369**, 1 (1994).
- 5) M. Bowker and R.J. Madix: Surf. Sci. **102**, 542 (1981).
- 6) D.H.S. Ying and R.J. Madix: J. Catal. **61**, 48 (1980).
- 7) R.J. Madix and S.G. Telford: Surf. Sci. **277**, 246 (1992).
- 8) B.A. Sexton: Surf. Sci. **88**, 319 (1979).
- 9) L.H. Dubois, T.H. Ellis, B.R. Zegarski and S.D. Kevan: Surf. Sci. **172**, 385 (1986).
- 10) N.R. Avery: Appl. Surf. Sci. **11/12**, 774 (1981).
- 11) J.G. McCarthy, J.L. Falconer and R.J. Madix: J. Catal. **30**, 235 (1973).
- 12) J.L. Falconer and R.J. Madix: Surf. Sci. **46**, 473 (1974).
- 13) J.L. Falconer and R.J. Madix: Surf. Sci. **48**, 393 (1975).
- 14) R.J. Madix and J.L. Falconer: Surf. Sci. **51**, 547 (1975).
- 15) E.I. Ko and R.J. Madix: Appl. Surf. Sci. **3**, 236 (1979).
- 16) J.B. Benziger and R.J. Madix: Surf. Sci. **79**, 394 (1979).
- 17) J.B. Benziger and G.R. Schoofs: J. Phys. Chem. **88**, 4439 (1984).
- 18) J.B. Benziger and R.J. Madix: J. Catal. **65**, 49 (1980).
- 19) L.A. Larson and J.T. Dickenson: Surf. Sci. **84**, 17 (1979).
- 20) Y.K. Sun and W.H. Weinberg: J. Chem. Phys. **94**, 4587 (1991).
- 21) M.D. Weisel, J.G. Chen, F.M. Hoffmann, Y.K. Sun and W.H. Weinberg: J. Chem. Phys. **97**, 9396 (1992).
- 22) S. Haq, J.G. Love, H.E. Sanders and D.A. King: Surf. Sci. **325**, 230 (1995).
- 23) A. Yamakata, J. Kubota, J.N. Kondo, K. Domen and C. Hirose: J. Phys. Chem. **100**, 18177 (1996).
- 24) R.J. Madix, J.L. Gland, G.E. Mitchell and B.A. Sexton: Surf. Sci. **125**, 481 (1983).
- 25) T.S. Jones, N.V. Richardson and A.W. Joshi: Surf. Sci. **207**, L948 (1988).
- 26) T.S. Jones and N.V. Richardson: Surf. Sci. **211/212**, 377 (1989).
- 27) T.S. Jones, M.R. Ashton and N.V. Richardson: J. Chem. Phys. **90**, 7564 (1989).

- 28) A. Ozaki: "Isotopic Studies of Heterogenous Catalysis" (Kodansha Academic Press, Tokyo, 1977).
- 29) T.H. Lowry and K.S. Richardson: "Mechanism and Theory in Organic Chemistry" (Harper and Row, New York, 1981).
- 30) F.M. Hoffmann: Surf. Sci. Rep. **8**, 211 (1983).
- 31) Y.J. Chabal: Surf. Sci. Rep. **3**, 107 (1988).
- 32) K.J. Laidler: "Chemical Kinetics, Third Edition" (Harper Collins Publishers, London, 1988).
- 33) W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling and B.P. Flannery: "Numerical Recipes in C, Second Edition" (Cambridge University Press, Cambridge, 1992) p. 683.
- 34) T. Yuzawa, T. Higashi, J. Kubota, J.N. Kondo, K. Domen and C. Hirose: Surf. Sci. **325**, 223 (1995).
- 35) B.W. Callen, K. Griffith, R.V. Kasza, M.B. Jensen, P.A. Thiel and P.R. Norton: J. Chem. Phys. **97**, 3760 (1992).
- 36) P.A. Thiel and T.E. Madey: Surf. Sci. Rep. **7**, 211 (1987).
- 37) H. -J. Freund and M.W. Roberts: Surf. Sci. Rep. **25**, 225 (1996).
- 38) B. Bartos, H. -J. Freund, H. Kuhlbeck, M. Neumann, H. Linder and K. Muller: Surf. Sci. **179**, 59 (1987).
- 39) J. Wambach, G. Illing and H.-J. Freund: Chem. Phys. Lett. **184**, 239 (1991).
- 40) E. Iglesia and M. Boudart: J. Phys. Chem. **95**, 7011 (1991).