

走査型プローブ顕微鏡による触媒表面観察[†]

山本貞明・杉山昇子・松岡 修・野副尚一*

三井化学(株) 機能性材料研究開発センター ☎ 247-8567 神奈川県横浜市栄区笠間町 1190

*物質工学工業技術研究所 ☎ 305-8565 茨城県つくば市東 1-1

(1998年4月2日受付; 1998年6月3日掲載決定)

Imaging of the Surface of Catalysts by Scanning Probe Microscope

Sadaaki YAMAMOTO, Shoko SUGIYAMA, Osamu MATSUOKA and Hisakazu NOZOYE*

Performance Materials R & D Center, Mitsui Chemicals, Inc., 1190 Kasama-cho, Sakae-ku, Yokohama, Kanagawa 247-8567

*National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565

(Received April 2, 1998; Accepted June 3, 1998)

Atomic force microscope (AFM) and electrochemical scanning tunneling microscope (EC-STM) were used to examine the surface structure of zeolites (mordenite, heulandite, Linde Type A) and Cu(111), respectively. The (001) surface of mordenite had several deep grooves and was coated with impurities. After this coating material was scraped off, the ordered pore structure was observed. The surface structure of Linde Type A crystal indicated that the double 4-rings are the building key unit for crystal growth. AFM images of the morphological changes on the (010) surface of heulandite due to dissolution in a 0.2 N H₂SO₄ aqueous solution revealed the unique dissolution process that resulted from the characteristic pore structure. EC-STM could reveal the surface structure of Cu(111) with electrochemically created hydroxyl species in an alkaline aqueous solution. Two kinds of lattice structures were observed. AFM and EC-STM can provide the microscopic-level information of the surface structure of zeolite and metal catalysts.

1. は じ め に

G. Binnig と H. Rohrer による走査型トンネル顕微鏡は、実空間で導電性固体表面の構造を原子オーダーの分解能で知ることができる分析手法として1982年に登場した¹⁾。これに引き続き、1986年には、G. Binnig, C. Quate, および Ch. Gerber によって絶縁性試料表面の観察を可能とする原子間力顕微鏡 (AFM) が開発され、測定対象の範囲が大きく広がった²⁾。これらの走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の大きな特徴は、電子分光法と異なり試料形態や測定環境に制約がなく実空間で表面原子構造を得られることである。この特徴は、反応雰囲気下で様々な触媒表面を観察できることを意味し、SPM を用いれば、これまで困難であった実プロセスの触媒表面現象を捉えられるものと考えられている。また、触媒には酸化物など絶縁性のものが多いため絶縁性試料も観察可能である

AFM は理想的な触媒観察手法と期待されている。すでに幾つかの研究グループによって SPM を用いた実用触媒表面の観察が行われている³⁾。我々も AFM を用いて粉末状二酸化マンガン触媒の表面原子配列や微細構造を初めて明らかにし、AFM の威力を実証している⁴⁾。

ゼオライトは、SiO₄ および AlO₄ 四面体が三次元的につながった構造のアルミノシリケート結晶であり、その内部にチャンネル (空孔) を持った多孔性物質である⁵⁾。ゼオライト触媒の特徴は、その空孔を反応場とする形状選択性である。形状選択性の発現は、空孔の大きさを利用した反応中間体あるいは生成物に対するサイズ規制に基づく。そこで形状選択性の向上を目的としてチャンネル入り口径と外部活性点の制御や、適切なチャンネル径を持つゼオライトの合成などが行われている。また、様々な方法により脱アルミニウムを行って活性を制御することも行われている。硫酸などの鉱酸を用いたアルミニウムの選択的溶解が、その一例である。したがって、チャンネル入り口などの表面構造や結晶成長機構あるいは酸による溶解機構はゼオライト触媒の性能向上を考える上

[†] 第17回表面科学講演大会 (1997年12月2日~12月4日)にて発表

E-mail: sadaaki.yamamoto@mitsui-chem.co.jp

で重要である。ゼオライト表面の解析は、これらの情報を得る直接的方法である。しかしながら、これまで適切な分析手段が無かったため、ゼオライトの微細な表面構造情報を得ることは困難であった。

Cu は様々な反応に対し、触媒作用を持つ。触媒機構の理解を目的として表面研究が数多く行われてきた。それら多くの研究は、分析手法の制約から超高真空中の気固界面現象に限られていた。しかしながら、例えば、ニトリルの水和によるアミド製造⁶⁾など工業的に重要な反応には液相で用いられるものもあり、それらの触媒作用の真の理解のため反応条件での表面現象(固液界面現象)の解明が望まれていた。

ここでは、形状選択性発現機構の解明や高性能化にとって必要なゼオライトの表面構造と劣化抑制策確立や合成にとって必要な溶解・結晶成長機構を明らかにすることを目的とした、ゼオライト表面のAFM観察について述べる。さらに、Cu触媒の液相水和反応機構の把握を目的とした単結晶Cuモデル触媒表面の電気化学STM(EC-STM)観察について述べる。

2. 実 験

2.1 試料調製

ヒューランダイト(HEU)は天然産ゼオライト(長崎県平戸市紐差町大河原, 地質調査所登録標本M11053)をそのまま用いた。合成モルデナイト(MOR)はSunら⁷⁾により合成された、50 μm 角で長さが100 μm の大きさを持つ単結晶を用いた。Linde Type A(LTA)単結晶は0.8 SiO_2 : 1.0 Al_2O_3 : 2.0 Na_2O : 6.5 TEA : 200 H_2O のモル分率を持つゲルの水熱合成により合成した⁸⁾。具体的に述べると、TEOS, Si 源, Al 源にトリエタノールアミンを加えて得られるゲルをポリプロピレン製の容器に入れ、75-85°C で11-13日間結晶化させた。得られた結晶は立方晶で平均40-60 μm の大きさを持つ。単結晶Cu(111)は Al_2O_3 粉末で機械的研磨を行った後、30 ml HNO_3 /70 ml CH_3OH 溶液中、電流値500 mAで3分間、室温にて電解研磨を行った。このようにして得られた単結晶CuはAr(99.999%)ページで脱酸素した超純水で洗浄後、テフロン製のSTMセルへ素早くセットした。電解研磨とSTMセルへの試料のセットは窒素雰囲気グローブボックス内で行った。

2.2 AFM観察

AFM観察はDigital Instruments社(Santa Barbara, CA)製NanoScope III aを用い、コンタクトモードで行った。用いた探針はバネ定数0.58 N/mの Si_3N_4 マイクロカンチレバー(Nanoprobe NP-S, Digital Instruments社)である。測定は大気中あるいは液中で行った。液中測定には

Digital Instruments社の液セルを用いた。試料を固定したAFM測定用プレートをセット後、純水、0.1 N NaOH水溶液あるいは0.2 NH_4SO_4 水溶液約0.1 mlを試料上に滴下し液セルをセットして測定した。

HEUおよびLTA結晶はAFM測定用プレートに直接、接着剤で固定した。HEU(010)面は測定直前にナイフを用いて(010)面に平行に劈開することで得た。単結晶MORが針状晶長軸端面を接界面として木製楊子の尖った先端に付着する性質を見出した。この性質を利用して楊子先端にMOR結晶を“掴みとり”、接着剤を塗布したAFM測定プレートに結晶長軸を垂直に固定したものをMOR(001)面観察の試料とした。

2.3 EC-STM観察

Cu単結晶のEC-STM観察はNanoScope III aコントロールステーションに接続したPicoSPM(Molecular Imaging Co)を用い0.01 N NaOH水溶液中で行った。 -0.5 V と -1.0 V の間で電位走査を数回繰り返した後、観察を行った。バルク酸化銅の形成を避けるために電位は常に -0.5 V より低く保持した。Pt疑似参照電極の電位はAg/AgClで校正した。STMチップはPt-Ir線を電解研磨し側面をアピエゾンワックスでコートしたものを用いた。ボルタモグラムはBAS社製CV-50 Wを用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 MOR単結晶の細孔構造

Fig. 1(a)は0.1 N NaOH水溶液中で観察したMOR(001)面のAFM像である。ひし形をした結晶断面の中心から対称的に溝が結晶側面に向かって延びた凹凸構造をもつ。この微細構造は、すべての試料に共通して見られた。この表面を拡大して観察するとデコボコしており、“雲海”に覆われたように見える(Fig. 1(b))。この表面を強い力($\geq 10^{-8}\text{ N}$)で掃引すると“雲海”である被覆物が除かれた(Fig. 1(b)の点線で示した部分)。Fig. 2(a)には被覆物を除いた表面の観察像を示した。図中、白丸と点線で示す規則構造が認められる。直線の交差角度および隣り合った直線の間隔は、それぞれ1.2 nmおよび 82° である。これらの値は(001)表面の酸素12員環間の距離1.36 nm、およびそれらのなす角度 82.8° (Fig. 2(b))と良く一致している。したがって、Fig. 2(a)の観察像は形状選択性発現に大きな役割を担っている酸素12員環の配列を示しているものと考えられる。

被覆物は、観察した、すべてのMOR結晶に観察された。同様な雲海構造が合成ZSM-5でも観察されている⁹⁾。被覆物形成原因として、結晶合成終了後の冷却過程で未反応の原料が表面に堆積したことが考えられるが、現在

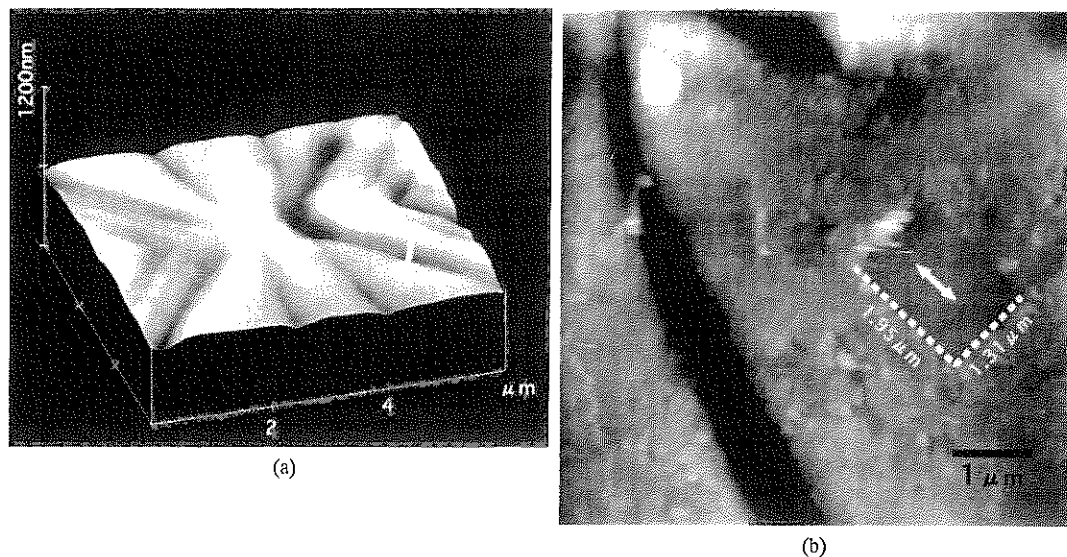


Fig. 1 (a) Wide-scan AFM image of the (001) surface of synthesized MOR in a 0.1 N NaOH aqueous solution. (b) AFM image obtained by zooming in on the area indicated by an arrow in (a). When the tip of the AFM cantilever scanned with a sufficiently large force (i. e. $\geq 10^{-8}$ N) in the direction of the arrow in the figure and with a scan size of 1.31 μm a small area of coating material was scraped off.

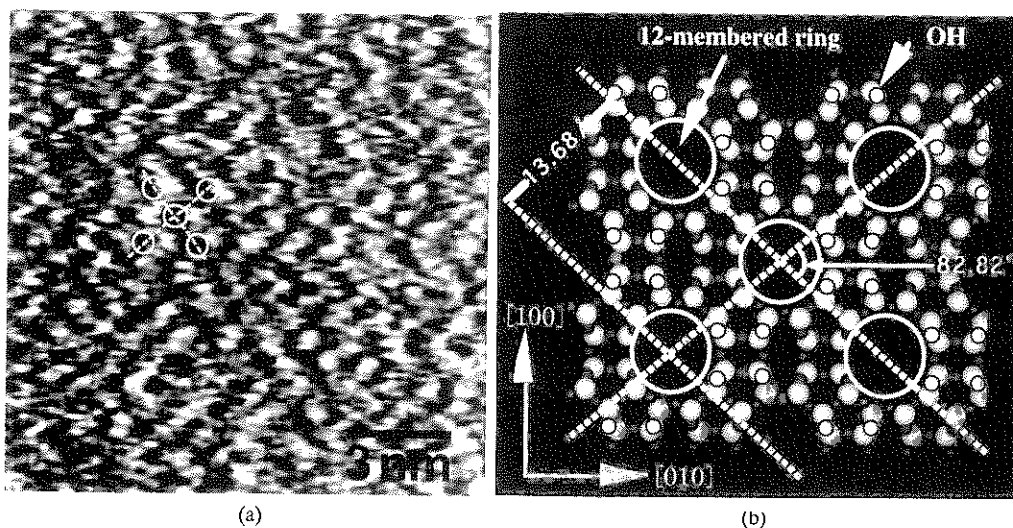


Fig. 2 (a) Atomic-level AFM image obtained by zooming in on the area where coating material was scraped off. (b) Model for the MOR (001) surface calculated using bulk structure data.

のところその組成と結晶性は不明である。特筆すべきは、表面が被覆されているにもかかわらず、酸素 12 員環細孔径を用いた形状選択的触媒反応が生じていることである⁷⁾。したがって、被覆物は、ゼオライト細孔入り口を完全には塞いでおらず、また、反応分子が通過できる程度のポーラスな構造をしているものと考えられる。従来、形状選択性の発現を目的として酸素 12 員環細孔径の制御が行われている¹⁰⁾。しかしながら本当に細孔入り口の

制御により形状選択性が発現しているのか、あるいは被覆物中のゼオライト細孔入り口へつながる細孔制御も関与しているのかなど、被覆物の存在を示す AFM 像は細孔径制御による形状選択性発現について再考の必要性を示唆している。

3.2 LTA 結晶成長⁹⁾

Fig. 3 は実験項で示すモル分率を持つゲルの水熱合成で得られた LTA (100) 面の AFM 像である。図は LTA

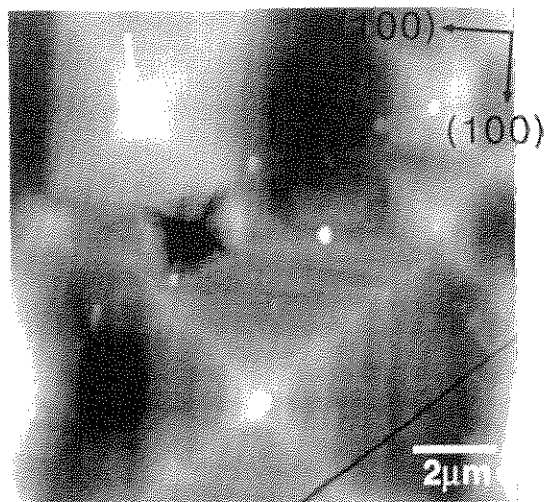


Fig. 3 AFM image of a (100) surface of LTA in a 0.1 N NaOH aqueous solution.

結晶の(100)表面がサイズの異なるピラミッドからなる凹凸構造をしていることを明らかにしている。ピラミッドの高さは約80-100 nmであり、側面は約30 nmの高さのステップ構造を持つ。これらのステップは更に高さの低い微細なステップから形成されている(Fig. 4(a), (b))。1.2 nmあるいはその整数倍のステップ高さが頻度高く観察された。ステップ高さ1.2 nmはLTAの単位胞サイズに一致する。このことは2つの二重四員環(D4R)がFig. 4(c)に示すようにつながった単位胞が結晶成長において安定であることを示している。これはフォージャサイト(FAU)の結晶成長で提案されている単位胞をユニットとしたlayer mechanismの成長機構¹¹⁾がLTAの結晶成長でも作用していることを示すものである。今回の観察で注目されることは0.7 nmまたは0.5 nmの高さを持ったステップも観察されたことである。ステップ高0.7 nmおよび0.5 nmはそれぞれ二重四員環(D4R)の長い辺(0.72 nm)と短い辺(0.51 nm)(Fig. 4(c)中のモデル図)と良く一致している。このことからFig. 4(c)に示すようにD4Rを単位としたステップ構造が見られているものと考えている。寺崎らはFAUの高分解能電子顕微鏡観察を行い二重六員環(D6R)のサイズに対応するステップ構造を見出し、D6RがFAU結晶成長の“building key block”であると結論している^{12, 13)}。これと同様に、D4Rサイズのステップ高を示す今回のAFM像は、D4RがLTAの結晶成長の“building key block”であることを示している。つまり、先ずSi, AlおよびOの結合により様々なサイズの化学種(D4Rのモノマーあるいはポリマー)が反応液中で生成し、その

後これらが結晶成長面上で吸着脱離を繰り返す過程で、D4Rのみが安定に吸着しLTA構造が形成される。このようにしてLTA結晶成長が進むものと考えられる。今回の結果はAFMによりゼオライトの第2次構造単位を観察した初めての例であり、AFMがゼオライトの結晶成長機構の解明において有効な手段であることを示している。

3.3 HEUの溶解機構

Fig. 5(a)は純水中でのHEU(010)面のAFM像を示す。アルミノシリケート層の厚さ約9 Åに等しいステップ構造(Fig. 5(e))が見られる。テラスは原子オーダーの平坦さを持っている。Fig. 5(b)と5(c)は、室温でこの表面に0.2 N H₂SO₄水溶液約0.1 mlを滴下し約30分経過後のAFM像とその断面図である。テラス一面にはピットが形成されている。ピットはステップ上にも形成されている。ピット径の最大は300 nm程度であるが、浸漬時間の経過とともに大きくなった。石英などで見られている溶解に伴うステップ位置の後退¹⁴⁾は見られない。

テラス表面の溶解で残った部分は平均300 Å×600 Åの長方形の粒子が集まったように見える。長方形粒子の集合体からなるテラス表面はデコボコした形態を示す(Fig. 5(c))。長方形の粒子の高さはアルミノシリケート1層の厚みに等しい約9 Åである。このことは最表面アルミノシリケートが酸との相互作用によりばらばらになることで長方形粒子ができたことを示唆している。

ピットはアルミノシリケート1層の厚みに等しい約9 Åの深さを持つ。テラス表面とは対照的に、ピット底面は溶解前のテラス表面のように非常に平坦である(Fig. 5(c)の矢印で示した部分)。ピット内部にも9 Åの高さを持つステップが見られ、しかも、そのステップ位置は溶解前のステップ位置と完全に一致している。これは溶解に伴ってステップの後退が生じていないことを示す。このステップ位置のピット形状はFig. 5(d)の模式図に示すように、ステップ上下でアルミノシリケート1層の溶解が同じ速度で進行したことを物語っている。またステップ底面が溶解前の表面と同じ平坦性を持つことは最表面アルミノシリケート層とその直下の層の溶解速度に大きな差があることを意味する。

H⁺の攻撃による>Si-OHやSi-O-AlあるいはSi-O-Siなどの加水分解がゼオライトに代表されるアルミノシリケートの酸による溶解原因と考えられている^{15, 16)}。HEUの(010)面にはFig. 5(e)で示す細孔が存在している。この細孔のためH⁺はテラス表面から結晶内部へ容易に進入し、上記の加水分解が効率良く生じると予想される。その結果、溶解はステップ、テラスの区別無く表面全体

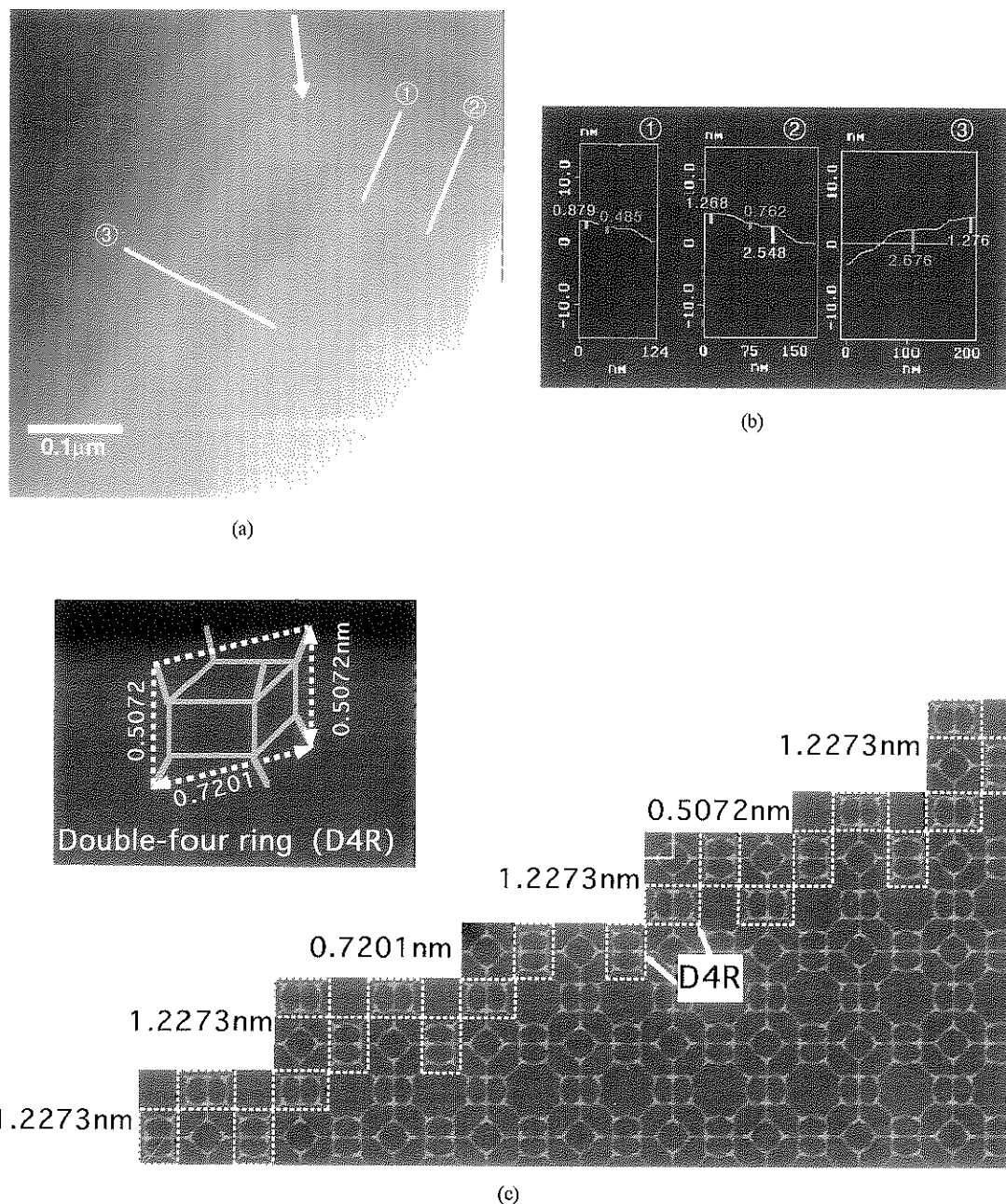


Fig. 4 AFM image obtained by zooming in on the area indicated by an arrow in Fig. 3. (a) Top-view image, (b) Cross-sectional profiles along the lines labeled 1, 2, and 3 in (a). (c) Schematic of the framework structure of LTA obtained by a computer program, "Insight II" (Molecular Simulations, Inc.). Inserted is the double-four ring (D4R).

で生じるのであろう。ゼオライト細孔内の物質移動には活性化エネルギーの存在が知られている¹⁷⁾。H⁺が細孔内へ拡散する場合にも活性化エネルギーを必要とし、室温ではH⁺濃度勾配（最表面において濃度が一番高い）があると思われる。そのため加水分解は最表面において

最も効率的に生じると考えられる。また、長方形粒子から成る溶解テラス表面の形態から、加水分解がある程度進行すると、不安定になった部分のアルミノシリケートが塊として溶けだしていくことが考えられる。ゼオライトに特有のこれらの理由から、酸との相互作用によって、

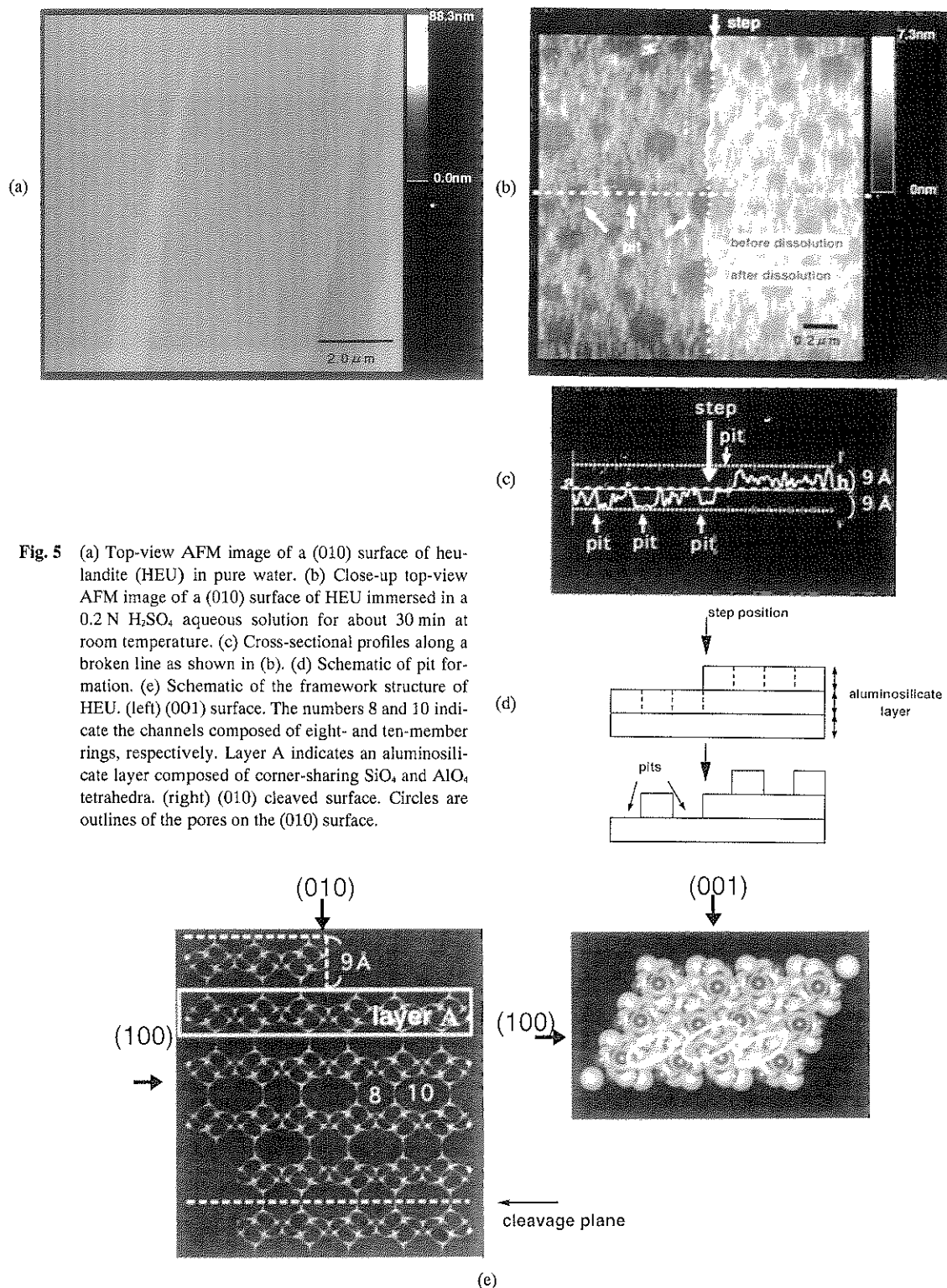


Fig. 5 (a) Top-view AFM image of a (010) surface of heulandite (HEU) in pure water. (b) Close-up top-view AFM image of a (010) surface of HEU immersed in a 0.2 N H_2SO_4 aqueous solution for about 30 min at room temperature. (c) Cross-sectional profiles along a broken line as shown in (b). (d) Schematic of pit formation. (e) Schematic of the framework structure of HEU. (left) (001) surface. The numbers 8 and 10 indicate the channels composed of eight- and ten-member rings, respectively. Layer A indicates an aluminosilicate layer composed of corner-sharing SiO_4 and AlO_4 tetrahedra. (right) (010) cleaved surface. Circles are outlines of the pores on the (010) surface.

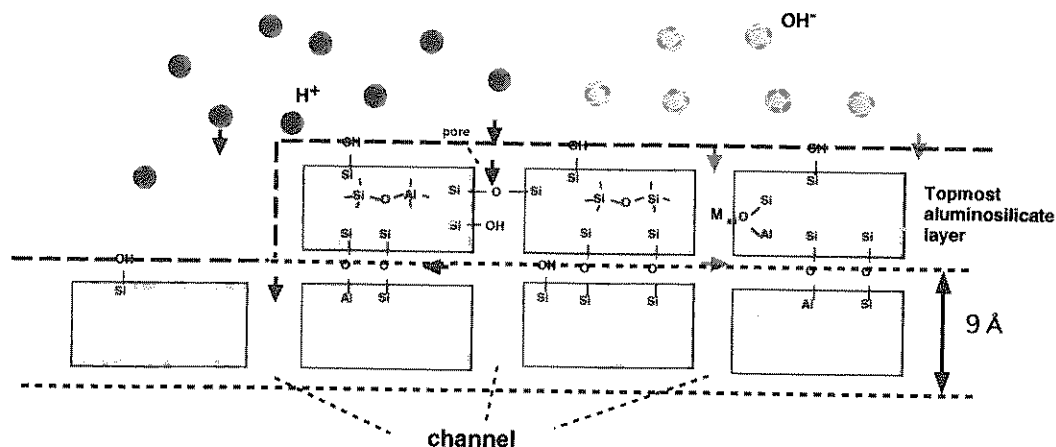


Fig. 6 Schematic of the dissolution scenario of HEU in a 0.2 N H_2SO_4 aqueous solution.

アルミノシリケート層が表面から内部に向かって1層1層、塊としてとれていくものと考えられる (Fig. 6)。

3.4 Cu(111) 表面の EC-STM 観察¹⁹⁾

Fig. 7 は 0.01 N NaOH 水溶液中において -0.6 V と -1.1 V の間で電位を掃引した時に得られた Cu(111) 表面のサイクリック・ボルタモグラムの示す。ボルタモグラム中のピーク A* と C* は、それぞれ表面水酸基が酸化されてサブサーフェス酸素が形成される過程と、このサブサーフェス酸素が水によって還元され表面水酸基が再生される過程に対応するものと考えられている¹⁹⁾。

STM 像は電位に依存し、電位 -0.9 V を境にして STM 像は大きく変わる。 -0.7 V (Fig. 7 中、下向きの矢印で示す) では原子オーダーで平坦なテラス・ステップ構造が観察された。しかし、テラス上には原子レベルで分解された規則構造は得られなかった。これに反して -0.95 V (Fig. 7 中、上向きの矢印で示す) では Fig. 8 に示す 2 種類の格子像が観察された。電位を -0.95 V に保持すると、この格子像は安定に保たれるが、 -0.7 V に戻した途端に消滅する。 -0.7 V と -0.95 V の間で電位を掃引すると再現性良く像は出現・消滅を繰り返すことから 2 つの状態間の遷移は可逆的である。Fig. 8 の A で示す領域には格子定数 0.7 nm の hexagonal 構造が見られる。領域 B には rhombic 構造が見られる。Hexagonal の格子定数 0.7 nm は Cu_2O の格子定数 0.6 nm ²⁰⁾ と一致しないことから add-lattice は Cu(111) 上に形成された Cu_2O ではない。また、これらの格子像が観察される電位で Cu(110) 表面を観察すると Cu(110) の格子像が得られるので、これらの格子像は溶液中の不純物の吸着によるものではない。つまり、これら 2 つの add-lattice は Cu(111) 表面に固有のものといえる。これらの格子像が観察された

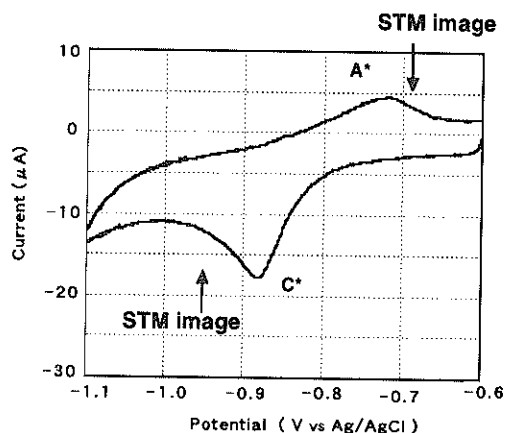


Fig. 7 Cyclic voltammogram of Cu(111) in 0.1 N NaOH aqueous solution at a sweep rate of 0.02 V/s . Electrode area is about 0.28 cm^2 . Electrode potential was scanned from -0.6 V to -1.1 V vs Ag/AgCl. The peaks A* and C* correspond to the oxidation of surface hydroxyl groups forming sub-surface oxygens and the reduction of sub-surface oxygens by water reforming surface hydroxyls, respectively. STM images were obtained at the potential indicated by arrows.

電位での Cu(111) 表面のラマン測定により、サブサーフェス酸素の水による還元で生成したと考えられる OH が観察されている¹⁹⁾。したがって、2 種類の格子像は表面 OH の配列を示していることが考えられる。Hexagonal 構造は Haertinger ら¹⁹⁾によって提案されていた 3-fold follow サイトに吸着した OH の配列を示していると考えられる。事実、輝点間距離がアルカリ性および酸性水溶液中の Cu(111) の格子定数 0.26 nm ²⁰⁾ の約 3 倍である。Rhombic 構造は hexagonal 構造の 3×3 の菱形のちょうど

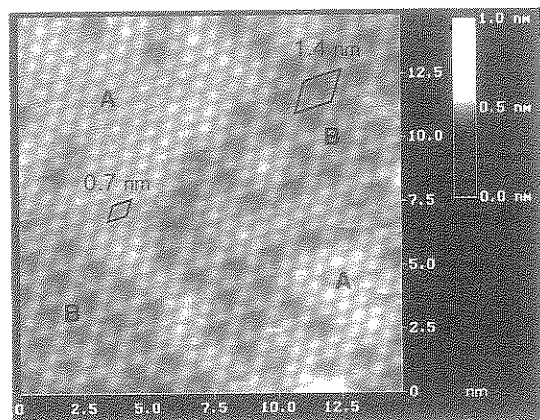


Fig. 8 STM images of Cu(111) surface in an 0.01 N NaOH aqueous solution at the potential of -0.95 V vs Ag/AgCl with $V_s = -16$ mV and $I_t = 670$ pA.

真ん中の輝点が抜けた構造であり、rhombicの内側にはわずかに明るい点が規則的に認められる。Rhombic構造の成長する様子や hexagonal 構造中の rhombic 構造の移動 (hexagonal 構造中の暗い部分の移動) などの動的挙動も観察された。現在、この構造の解釈を進めている。超高真空中での解析結果に基づいてサブサーフェス酸素の水による還元で生成した OH の吸着構造として Cu(111) の 3-fold follow サイトに吸着した構造が提案されていた¹⁹⁾が、実際の構造的知見は得られていなかった。今回、STM によって Cu(111) 表面の OH の吸着構造には 2 種類あることが初めて明らかにされた。

4. ま と め

AFM によるゼオライト表面の観察と EC-STM による Cu 表面の観察について述べた。AFM によるゼオライト表面観察の結果、被覆物を持った表面微細構造、細孔構造に起因すると考えられるゼオライト特有の溶解機構および Building block が積み木細工のように組み合わせられることによる結晶成長などが明らかにできた。従来法では得られなかったこれらの情報は、ゼオライト触媒の理解と、その性能向上にとって重要なものである。Cu(111) 表面の EC-STM 観察では、表面水酸基の配列に対応すると考えられる 2 種類の格子像が観察された。今回の結果は、水溶液中でも Cu 表面の構造が得られることを示し、これまで理解が十分ではなかった液相水和反応の機構解明に迫りうる可能性を示している。本研究は AFM や STM が、ここに示した例に留まらず、広く触媒開発にとって有益なミクロな表面情報を得ることを可能とする有力な手段であることを明らかにしている。

謝 辞

本研究は NEDO 委託の「産業基盤技術共同研究開発」により実施した。MOR 単結晶の細孔構造と LTA 結晶成長に関する研究は東北大学 寺崎 治, S. Qiu, J. Yu, Z. Gangshang の各氏との共同研究である。また HEU の溶解機構に関する研究は地質調査所 坂野靖行氏との共同研究として実施した。

文 献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerger and E. Weibel: Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- 2) G. Binnig, C.F. Quate and Ch. Gerber: Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- 3) 松岡 修, 山本貞明: 表面 **33**, 633 (1995).
- 4) S. Yamamoto, O. Matsuoka, I. Fukada, Y. Ashida, T. Honda and N. Yamamoto: J. Catal. **159**, 401 (1996).
- 5) R.M. Barrer and B. Coughlan: "Molecular Sieves" (Society of Chemical Industry, London, 1968) p.141.
- 6) 松田藤夫, 橋本順義: 触媒 **17**, 192 (1975).
- 7) Y. Sun, T. Song, S. Qiu, W. Pang, J. Shen, D. Jiang and Y. Yue: Zeolites **15**, 745 (1995).
- 8) S. Sugiyama, S. Yamamoto, O. Matsuoka, J. Yu, Z. Gangshang, S. Qiu and O. Terasaki: submitted to Microporous and Mesoporous Mater.
- 9) L. Scandella, G. Binder, J. Gobrecht and J.C. Jansen: Adv. Mater. **8**, 137 (1996).
- 10) 清浦忠光: 触媒 **40**, 287 (1998).
- 11) M.W. Anderson, J.R. Agger, J.T. Thornton and N. Forsyth: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **35**, 1210 (1996).
- 12) T. Ohsuna, O. Terasaki, V. Alfredson, J.O. Bovin, D. Watanabe, S.W. Corr and M.W. Anderson: Proc. R. Soc. Lond. A **715**, 452 (1996).
- 13) V. Alfredsson, T. Ohsuna, O. Terasaki and J.O. Bovin: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **32**, 1210 (1993).
- 14) A.J. Gratz, P. Bird and G.B. Quiro: Geochim. Cosmochim. Acta **52**, 2785 (1988).
- 15) K.V. Ragnarsdottir: Geochim. Cosmochim. Acta **57**, 2439 (1993).
- 16) W.H. Casey, H.R. Wetrich and G.W. Arnold: Geochim. Cosmochim. Acta **52**, 2785 (1988).
- 17) D.W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves" (John Wiley & Sons, New York, 1973).
- 18) O. Matsuoka, S. Yamamoto, S. Sugiyama, S. Miyazoe and H. Nozoe: Abstract of US-Japan Symposium on Surface Science '98 (Park City, Uta), submitted to Chem. Lett.
- 19) S. Haertinger, B. Pettinger and K. Doblhofer: J. Electroanal. Chem. **397**, 335 (1995).
- 20) N. Ikemiyu, T. Kubo and S. Hara: Surf. Sci. **323**, 81 (1995).