

水素化脱硫触媒の表面科学的研究における最近の進歩

坂下 幸雄・吉本 昌雄

(財)石油産業活性化センター高機能触媒研究室 ☎ 213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1 KSP R&D 棟 D 1237

(1999 年 11 月 11 日受理)

Recent Progress in the Surface Science Approach to
Hydrodesulfurization Catalyst Development

Yukio SAKASHITA and Masao YOSHIMOTO

Advanced Catalysts Research Laboratory, Petroleum Energy Center
D 1237, KSP, Sakado, Takatsu, Kawasaki, Kanagawa 213-0012

(Received November 11, 1999)

For the purpose of developing high performance hydrodesulfurization catalyst, increased numbers of work, based on precise analysis of catalyst active site structure using model support technique, have been carried out. Among those, we introduce following very attractive works. i.e. structural analysis of MoS_2 clusters in atomic level by SPM, precise analysis of sulfidation mechanism by XPS, and study of the effect of support on the orientation of MoS_2 clusters by HRTEM. New high performance catalysts are expected to be developed through these approach of surface science.

1. はじめに

水素化脱硫触媒は石油精製に広く用いられている工業的に重要な触媒の 1 つであり、その調整法、構造解析および反応機構解析等については従来より多くの研究がなされてきた^{1, 2)}。さらに近年、ディーゼル排ガスによる大気汚染対策のため、軽油中の硫黄分を 50 ppm まで低減させるいわゆる超深度脱硫のニーズに伴い、脱硫触媒は再び注目されている。このような背景のもと、水素化脱硫触媒の活性あるいは選択性をさらに向上させるためには、触媒の機能とその微細構造との相関をより深く理解することが必要となってきた。

水素化脱硫触媒には一般的にアルミナ担持二硫化モリブデン (MoS_2) 触媒が用いられる。通常、触媒の機能を向上させるために種々の元素 (Co, Ni 等) が添加される。活性金属である MoS_2 結晶は一般的に格子定数 $a = 0.3160 \text{ nm}$, $c = 1.2295 \text{ nm}$ の六方晶形の結晶形態を有する (JCPDS 6-0097)。この系においては、どの Mo 層も 2 つの S 層に挟まれている。Mo 原子は S 原子のプリズ

ム型三角柱の中心に位置し、その価数は IV である。また、S 原子は 3 個の Mo 原子と結合を有し、最外殻の電子軌道は満たされている。したがって、2 つの S-Mo-S 層間の S-S 相互作用はファンデルワールス力となるため、S-Mo-S 層に沿って劈開しやすい。この層状構造のため、 MoS_2 には一般的に basal plane と edge plane と呼ばれる 2 種類の表面構造がある。basal plane とは S-Mo-S 層に平行な (001) 面のことであり、Fig. 1 (a) に示すような構造をしている。この basal plane は通常の状態では S 層により終端されているため、一般的に触媒活性は無いと言われている。これに対し、S-Mo-S 層に垂直な面を edge plane という。edge plane には、Fig. 1 (b) に示す (100) 面と Fig. 1 (c) に示す (110) 面があり、どちらの結晶面も触媒活性点と考えられている配位不飽和な Mo 原子を有している。このように、 MoS_2 結晶は異方性が大きいので、他の触媒系にも増して、活性金属の微細構造制御が重要となってくる。すなわち、高機能触媒の設計・開発には、 MoS_2 クラスターサイズの減少による分散性向上に加えて、結晶の形状および配向方向を制御する方法の確立が重要と考えられている。

一方、近年の機器分析装置の著しい発達と相まって、

E-mail: sakasita@ksp.pecj.or.jp

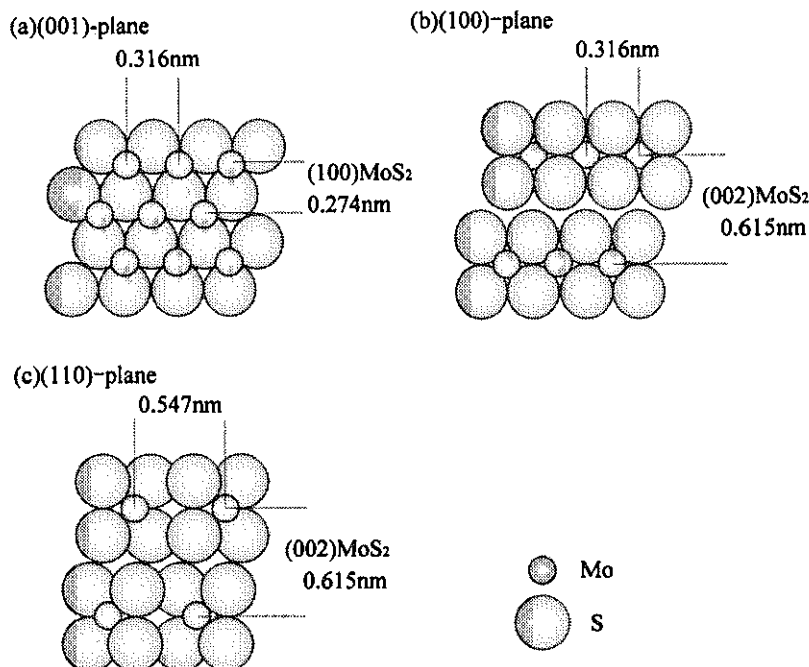


Fig. 1 Surface structures of the bulk MoS₂ lattice with low Miller indices: (a) (001) plane, (b) (100) plane, (c) (110) plane.

いわゆる表面科学的手法による水素化脱硫触媒に関する報告が増えてきている。これらの研究においては、表面科学的手法の能力を十二分に発揮するために、通常表面の平滑なモデル触媒が使用される。モデル触媒としては、表面反応機構解明のため構造の規定された活性点を有するモデルとして金属単結晶^{3~9)}を用いたり、担体や添加物による活性点の影響を検討するための酸化物モデル担体等が用いられる。しかし、金属単結晶では担体が無いため担持触媒とは活性点の微細構造が異なる欠点があるので、より実際の触媒に近いモデルという点で酸化物モデル担体を用いたモデル触媒に研究がシフトしてきている。

モデル担体のメリットを以下に記す。

- ①細孔構造がないので、実触媒には適用できない表面科学的分析手法 (STM, AFM, EELS 等) を用いることができる。
- ②導電性基板を用いることにより、電子分光 (AES, XPS) の分解能が向上する。
- ③単結晶基板を担体に用いた場合、表面構造が規定されているので実験結果の考察がしやすい。

近年、これらモデル担体のメリットを活かした研究報告が増えてきており、興味深い研究成果も得られているので、最近の研究例を中心に紹介したい。

2. SPM

我々が、原子レベルの構造解析を行おうと考えた場合、まず最初に思いつくのは HRTEM である。しかし、HRTEM では通常電子線入射方向の情報は得られないので、2次元情報しか得られない。これに対して SPM は、表面での原子レベルの3次元情報が得られる利点がある。これは、表面構造を扱う触媒研究者にとって非常に魅力的で、貴金属系を中心に今までに種々の研究がなされている。ところで、MoS₂ は SPM の研究者には馴染み深い材料であり、その劈開性を利用して STM 測定用基板としてよく用いられている。しかしながら、MoS₂ のクラスター構造を SPM で測定した例は意外と少ない。その中から代表的なものを以下に紹介する。

Diemann ら⁹⁾は、高配向熱分解グラファイト (HOPG) 基板上に (NH₄)₂[Mo₃S₁₃]・H₂O 溶液を塗布し、その熱分解前後の表面形態を STM により観察した。その結果、熱分解後に生成した MoS₂ 結晶は、その basal 面が基板表面に対し約 100° 傾いていることがわかった。しかし、彼らの Mo 担持量は実触媒より格段に多いので、実触媒でも同様な現象が起こっているとは言えない。すなわち、実触媒のモデルとしては不適である。

Permana ら¹⁰⁾は、HOPG 基板上にモリブデン酸アンモ

ニウム水溶液を塗布し、乾燥・焼成、600°Cで2時間硫化した後STMで観察した。硫化後の MoS_2 の大きさは10 nm×15 nm程度であり、微小な結晶が凝集しているものと考えられる。また、原子レベルの解像度が得られなかった理由は、グラファイト上の MoS_2 の結晶性が悪い或いはedge面が基板表面と平行なためと考えている。

このようにモデル担体上の MoS_2 クラスターの原子レベルでの構造解析はなかなか難しいようである。しかし、1999年8月にニューオーリンズで開催された第218回ACS会議において、TopsøeのグループがAu(111)単結晶上に形成した MoS_2 クラスターの原子像観察について報告した。彼らは、Au(111)単結晶上に金属Moを蒸着し、硫化した試料をSTMで観察した結果、硫化前は高分散なMoが硫化後は三角形のクラスターを形成すること、そのエッジ部分に硫黄欠陥が見られることを報告している。彼らは導電性を有する化学的に安定な基板としてAu(111)を用いたものと思われるが、一般的に担体には酸化物が用いられることを考えると、彼らのモデル触媒が実触媒の活性点構造をうまく反映しているか

どうかについては疑問が残る。しかし、硫化物触媒の構造解析にSPMが有力であることを示すには十分であった。今後は、より実触媒に近いモデル触媒において、反応条件下での活性点構造の原子レベルでの解析が期待される。

3. XPS

種々の分光分析手法の中でXPSは組成のみならず構成元素の化学状態が測定できる点で、 MoS_2 系触媒の硫化過程の解明に重要な手法である。しかし、細孔構造を有する酸化物担体を用いる実触媒においては、チャージアップのため、その理論分解能を得ることは通常難しい。それに対し、導電性基板上に酸化物薄膜を形成したモデル担体はチャージアップが起こらないため、良質のスペクトルが得られる。このような観点からXPSによる MoS_2 系モデル触媒測定に関する研究例は比較的多く、精力的な研究機関としては、McIntyreらのカナダのグループ^{11~14)}、Niemantsverdrietらのオランダのグループ^{15~17)}がある。ここでは、Niemantsverdrietらの最近の研究例

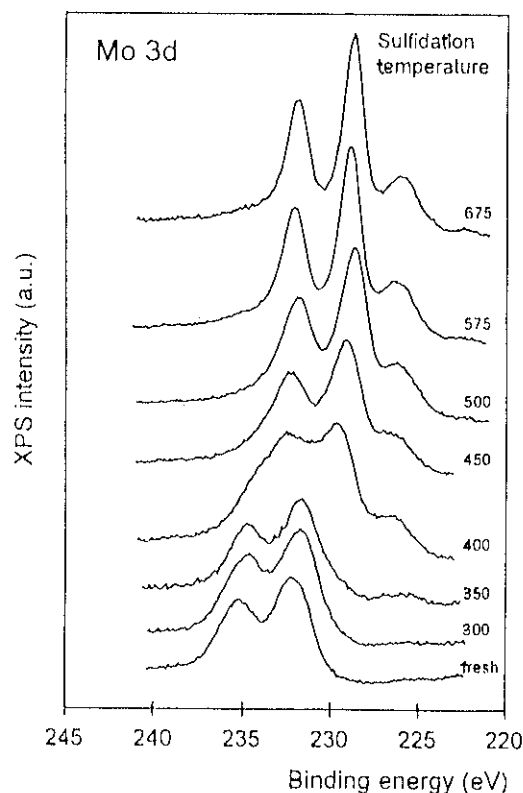


Fig. 2 Mo 3d XPS spectra of the CoMo/SiO₂/Si(100) model catalysts as a function of sulfidation temperature.¹⁷⁾

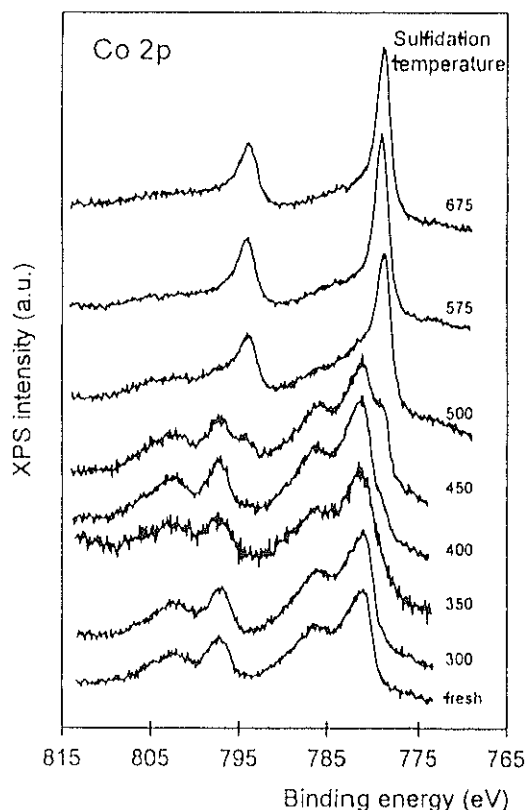


Fig. 3 Co 2p XPS spectra of the CoMo/SiO₂/Si(100) model catalysts as a function of sulfidation temperature.¹⁷⁾

を紹介する。

Niemantsverdriet らは MoS_2 系モデル触媒について 10 年くらい継続して研究している。最近、シリカおよびアルミナ薄膜上の CoMoS について、構造解析とチオフェン HDS 反応評価を行った。モデル触媒は、Mo および Co ニトリロ三酢酸混合溶液を、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$ 上に spincoating 後、硫化して作製した。XPS 測定の結果 (Fig. 2, Fig. 3), 初めに Mo が硫化し、次に Co が硫化することがわかった。これは、 CoMoS 相形成に必要な条件である。モデル触媒のチオフェン HDS の結果は、活性および選択性とも実触媒とほぼ同等であり、本モデル触媒が実触媒をうまくモデル化していることがわかった。シリカとアルミナの差はほとんどなかった。今後、モデル化合物の吸脱着・反応を検討していく。

4. TEM

TEM は MoS_2 クラスタを直接観察できる点において、その構造解析には不可欠な手法の 1 つであり、従来より多くの報告がある。特に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体上の MoS_2 クラスタの配向方向については、現在までに TEM を用いた研究が多く報告されており、未だ議論がなされている。例えば、Pratt らは MoS_2 クラスタは 5 層程度までで担

体表面に対し垂直に位置していると報告している¹⁸⁾。しかしながら、Srinivasan らは、細孔構造を有する通常の触媒では basal bonding と edge bonding の区別は難しいと指摘している¹⁹⁾。Hayden らはアルミナ薄膜をモデル担体に用いた研究により、 MoS_2 クラスタは六角形の晶癖を持ち、担体に対し edge bonding していると主張している²⁰⁾。しかしながら、彼らの薄膜には微細孔があるため basal bonding を edge bonding と見誤ったとして、Stockmann らは彼らの主張を否定した²¹⁾。Stockmann らは、自らの実験結果から MoS_2 クラスタの配向方向は basal bonding のみであると主張している。このように basal bonding は一般的に認められているが、edge bonding の確たる証拠は十分ではなかった。

我々は、微細孔が無い $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶薄膜上に MoS_2 クラスタを形成し、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶薄膜の面方位と MoS_2 クラスタの配向方向の関係について検討した²²⁾ので以下に紹介する。

4.1 TEM 観察用試料の作製法

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は欠陥構造を有するため、大きなバルク単結晶を作製することはできない。したがって、モデル触媒作製用の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶担体を得るためには、何らかの単結晶基板上に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶薄膜を作製する必要がある。我々は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜をエピタキシャル成長させる

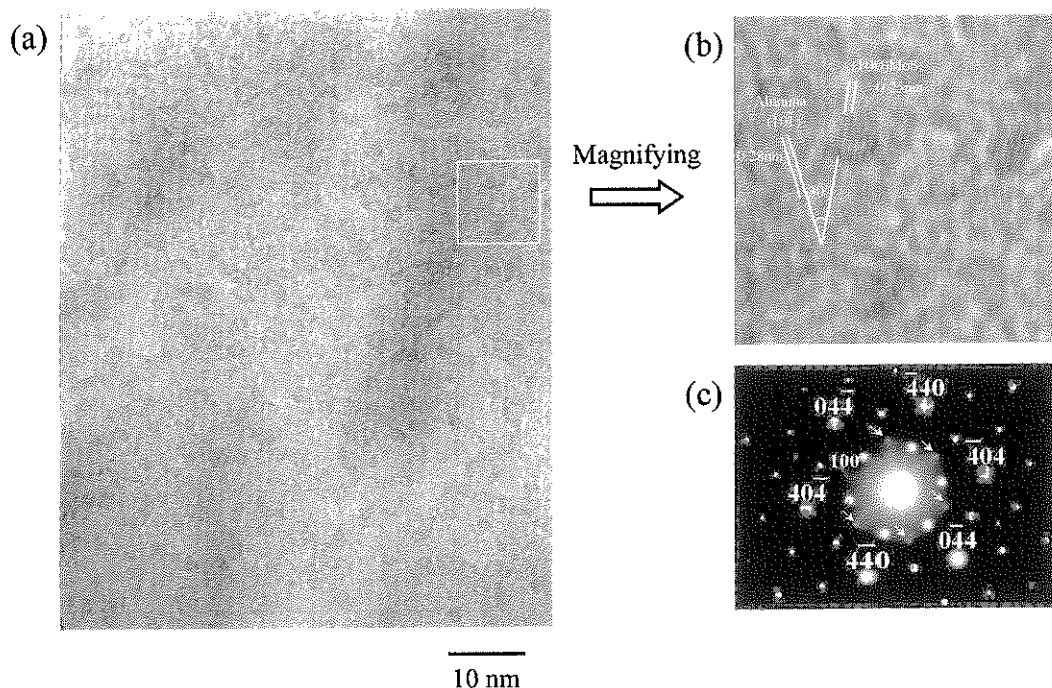


Fig. 4 (a) TEM micrograph of the Mo model catalyst supported on the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/(111)\text{MgAl}_2\text{O}_4$ substrate after sulfidation at 773 K; (b) HRTEM image by increasing the magnification of (a); (c) Selected-area diffraction pattern.

基板として、 γ - Al_2O_3 と同じスピネル型結晶構造を有し比較的大きなバルク単結晶が得られる MgAl_2O_4 (以下単にスピネル) に着目した。今回アルミナ単結晶薄膜作製に使用した基板は、大きさ 10 mm 角、厚さ 0.5 mm の光学研磨処理したスピネル単結晶であり、その面方位は (100), (111) の 2 種である。これらの基板に、原料として α - Al_2O_3 ペレットを用いた電子ビーム蒸着法により、基板温度 800°C、酸素分圧 1×10^{-5} Torr (0.1 sccm) にて厚さ 5 nm (水晶振動子式膜厚計) の γ - Al_2O_3 薄膜を蒸着した。XPS, TEM, AFM により生成膜を分析した結果、表面が格子定数レベルで平滑な γ - Al_2O_3 薄膜がエピタキシャル成長していることを確認した。

TEM 用試料は次の手法により作製した。上記アルミナ薄膜基板を 3 mm ϕ に打ち抜き、裏面より研磨し、イオンミリングで穴をあけたものを TEM 観察用基板とし

た。これらの基板に、原料として MoO_3 粉末を用いた真空蒸着法により基板温度 100°C にて厚さ 0.3 nm の MoO_3 を蒸着した。これを基板温度 400°C、 1×10^{-5} Torr の酸素中で 30 分間処理したもの、その後 0.8 Torr の 5 %- $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 気流中において 500°C で 30 分間硫化処理したものを観察した。HREM 観察には、Topcon EM-002 B (加速電圧 200 kV, 分解能 0.19 nm) を用いた。

4.2 (111) γ - Al_2O_3 薄膜基板上モデル触媒の TEM 観察

(111) γ - Al_2O_3 薄膜基板上に作製したモデル触媒の TEM 像を Fig. 4 (a) に示す。基板のみでは特徴的なものは何も見られなかったが、Mo を蒸着し、500°C で硫化すると、多くの微粒子が観察された。Fig. 4 (b) に示すように、この写真を拡大し代表的な微粒子を観察すると、粒子と薄膜の格子像が見られ、その角度が 30° であることがわかった。また、微粒子の格子の幅は約 0.25 nm

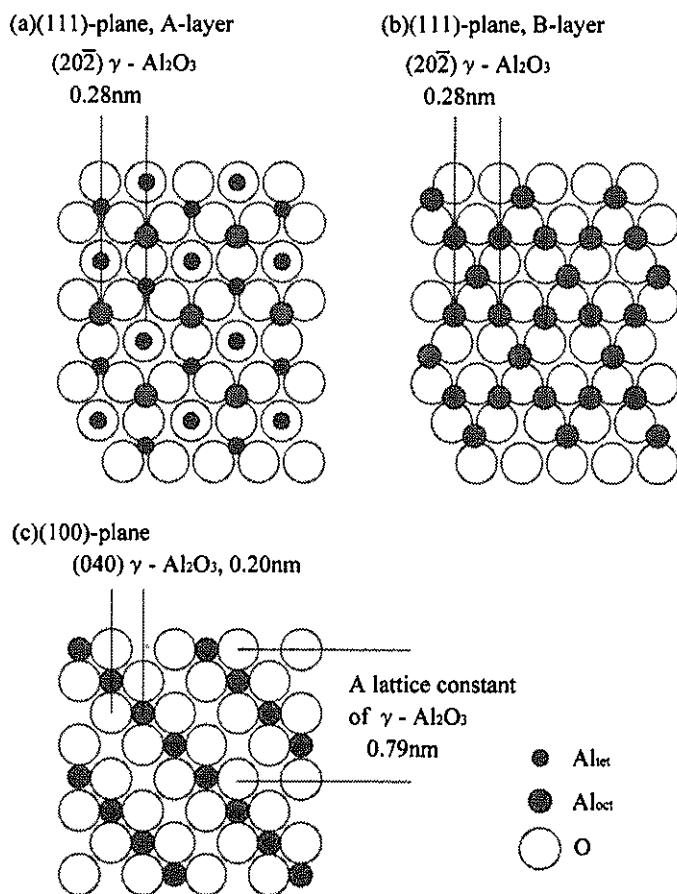


Fig. 5 Surface structures of the alumina spinel lattice: (a) (111) plane, A-layer, (b) (111) plane, B-layer, (c) (100) plane. Al_{tet} and Al_{oct} mean Al atoms located in tetrahedral and octahedral cation positions, respectively.

であった。ほとんどの微粒子は同様な特徴を有していた。Fig. 4(c)に電子線回折パターンを示す。典型的な γ - Al_2O_3 単結晶パターンの他に白矢印で示す新たなパターンが加わっていることがわかる。このパターンから求まる面間隔は約0.25 nmであり、前述のHRTEM像から求めた微粒子の格子間隔に一致した。

ここでこのモデル触媒の粒子-基板界面について考察してみる。Fig. 5に示すように γ - Al_2O_3 の(111)面にはカチオン配列の異なる2つの面が存在する。これを一般的にA面およびB面と呼んでいる。Fig. 5(a)に示すようにA面には、4配位および6配位両方のAlが存在する。一方、Fig. 5(b)に示すようにB面には、6配位のAlのみが存在する。結晶の最表面は表面エネルギーを下げるためにアニオンで覆われていることが一般的であるため、(111)面の最表面は細密充填の酸素層で覆われていると考えられる。これらの上にMo原子がのる場合、次層のAl原子が位置するであろうサイトをMoが占有すると考えるのが妥当と思われる。そこで、Fig. 6に示すようにA面およびB面の全てのAl原子をMo原子に置き換えてみた。どちらの場合もMo原子の配列は対称軸を6つ有しており、Fig. 1(a)に示すbasal planeのMo原子配列に近い。そのエピタキシャル関係は、A面で $(001)\text{MoS}_2 // (111)\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $[100]\text{MoS}_2 // [101]\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ であり、B面で $(001)\text{MoS}_2 // (111)\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $[110]\text{MoS}_2 // [101]\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ である。Fig. 6(a)に示すA面の

場合、Mo-Mo原子間距離は約0.32 nmであり、これは MoS_2 バルクの0.316 nmに非常に近く、その格子不整合はたったの-3.2%である。しかし、この場合(202) γ - Al_2O_3 と30°で交わる面間隔は0.16 nmとなり、上述の観測値0.25 nmと異なる。したがって、これは観察結果を表してはいない。一方Fig. 6(b)に示すB面の場合、Mo-Mo原子間距離は約0.28 nmであり、これは MoS_2 バルクの0.316 nmから89%に縮んでおり、その格子不整合は11%と大きい。しかし、この場合(202) γ - Al_2O_3 と30°で交わる面間隔は0.25 nmとなり、上述の観測値0.25 nmと一致する。したがって、A面ではなくB面がこのモデル触媒の粒子-基板界面を表していると考えられる。この理由は以下のように考えられる。A面上のMo原子は同一平面上になく等価でないのに対し、B面上のMo原子は(001) MoS_2 と同様に同一平面上にあり等価であると考えられる。したがって、エネルギー的にはA面よりもB面の方が安定であり、よってA面よりもB面の方がより多く観察されると思われる。

Fig. 7にFig. 4(a)から得られた生成粒子の粒径分布を示す。その80%は2 nm以下であり、平均粒径は1.73 nmであった。典型的な粒子における平均粒径から算出される1層当たりのMo原子数は、Fig. 6(b)に示すように37個と考えられる。このように一般的な担持触媒と比べて、(111) γ - Al_2O_3 上に形成される MoS_2 粒子の粒径は小さく、粒径分布は狭い^{23, 24)}。この理由は以下のよ

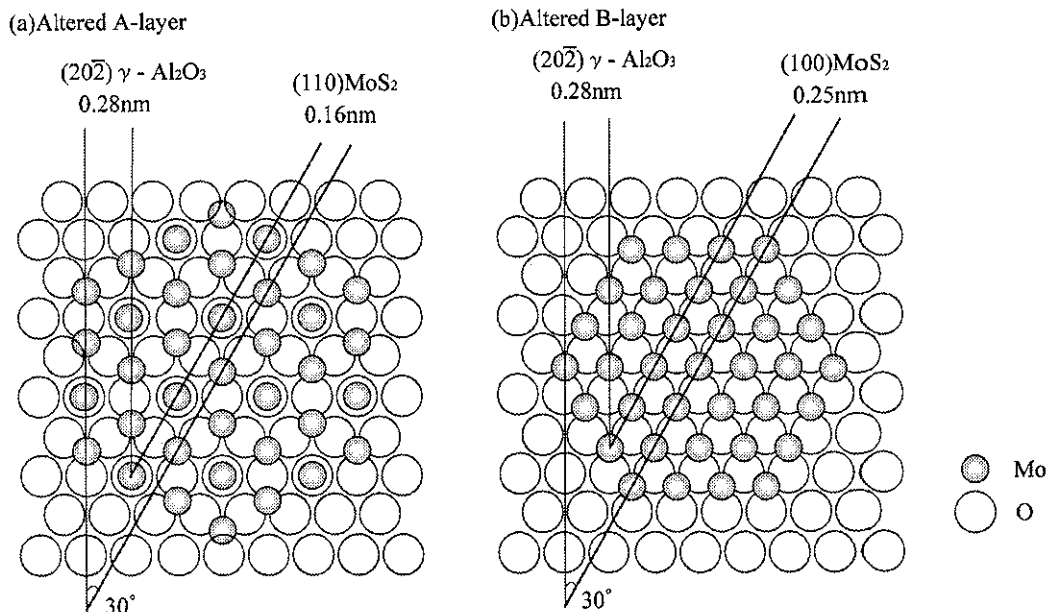


Fig. 6 Schematic drawings of possible cluster-support interface of the Mo model catalyst supported on the γ - Al_2O_3 /(111) MgAl_2O_4 substrate after sulfidation at 773 K: (a) Altered A-layer, (b) altered B-layer.

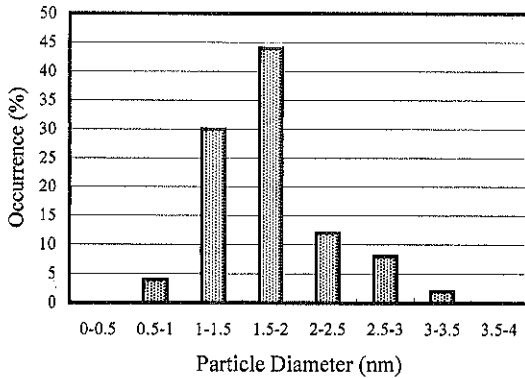


Fig. 7 Particle size distribution of the Mo model catalyst supported on the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/(111)\text{MgAl}_2\text{O}_4$ substrate after sulfidation at 773 K, obtained from TEM micrograph as shown in Fig. 4 (a).

うに考えられる。本モデル触媒では、 $(111)\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶薄膜表面の規則構造のため粒子-基板界面の相互作用が通常の触媒より大きいと思われる。したがって、上述の粒子-基板界面の格子不整合が直径方向の粒子の成長を抑制していると考えられる。このように $(111)\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶薄膜をモデル担体として用いることにより、比較

的均一な basal-bonded clusters を作製することに成功した。

4.3 $(100)\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜基板上モデル触媒の TEM 観察

次に、 $(100)\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜基板上に作製したモデル触媒の TEM 像を Fig. 8 (a) に示す。基板のみでは特徴的なものは何も見られなかったが、Mo を蒸着し、 500°C で硫化すると、多くの黒い線状物質が観察された。あるものは直線的、あるものは曲がっていた Fig. 8 (b) および Fig. 8 (c) に示すようにこの写真を拡大し代表的なクラスターを観察すると、クラスターと薄膜の格子像が見られた。多くのクラスターは一層であったが、中には数層のものもありその格子間隔 0.6 nm は MoS_2 バルクの (002) 面の面間隔 0.615 nm とほぼ一致した。したがって、edge-bonded MoS_2 clusters が形成されたものと考えられる。平均長さは、約 2 nm であった。

上記実験結果を考慮して、 $(111)\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜基板の場合と同様な手法によりクラスター-基板界面について考察する。1つの可能性は、Fig. 5 (c) に示す $(100)\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の Al 原子を Mo 原子に置き換えることである (Fig. 9 (a))。この場合の Mo 原子の配列は MoS_2 バルクの (100) 面 (Fig. 1 (b)) によく似ている。c 軸方向の Mo-Mo 原子間距離は 0.56 nm であり、これは MoS_2 バルクの 0.615

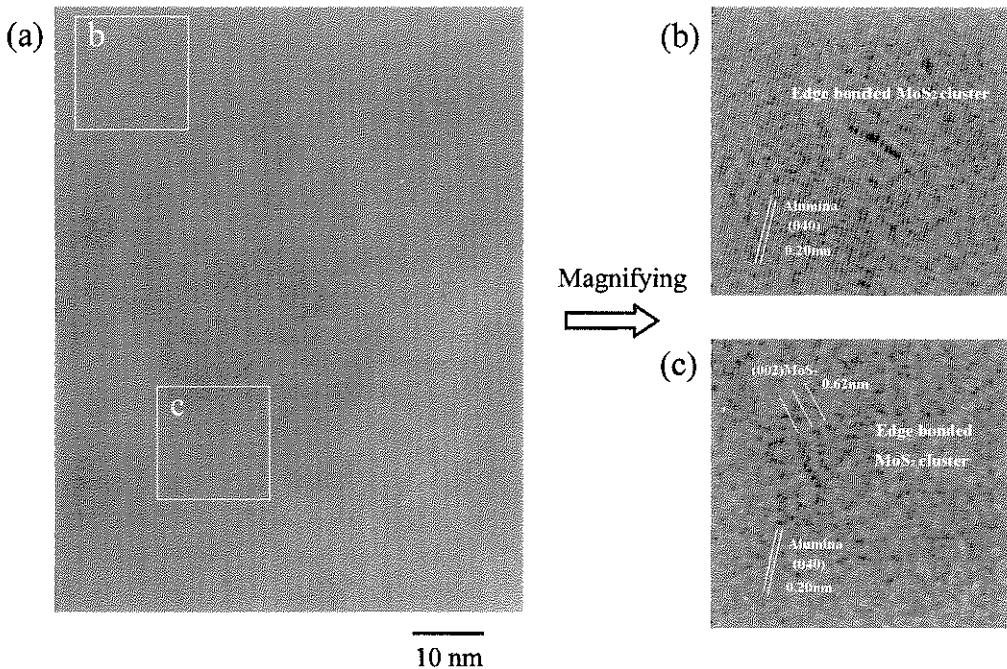


Fig. 8 (a) TEM micrograph of the Mo model catalyst supported on the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/(100)\text{MgAl}_2\text{O}_4$ substrate after sulfidation at 773 K; (b) HRTEM image by increasing the magnification of the b-region in Fig. 8 (a); (c) HRTEM image by increasing the magnification of the c-region in Fig. 8 (a).

(a) Altered (100)-plane

(b) Eliminated (100)-plane

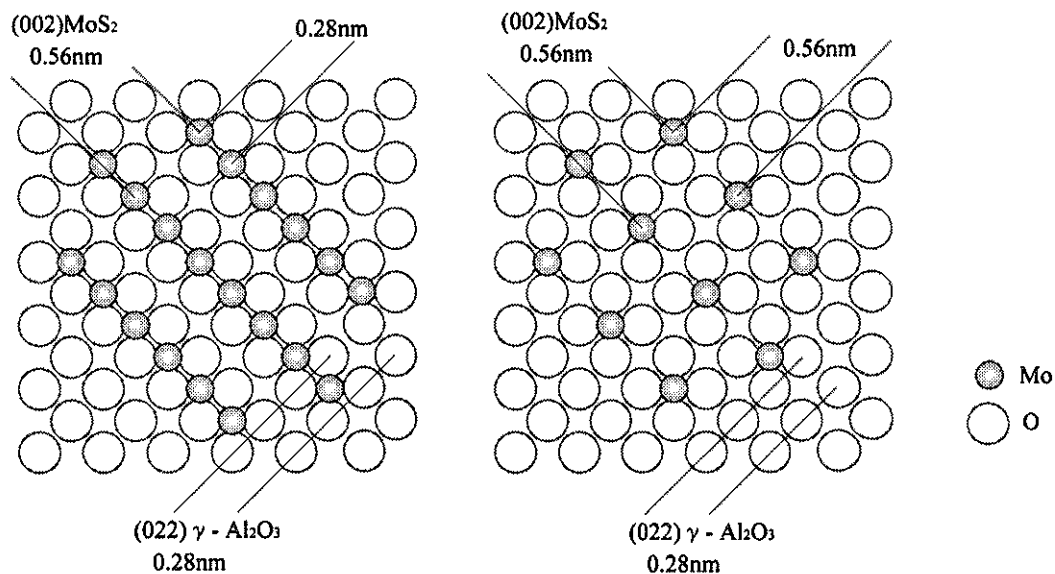


Fig. 9 Schematic drawings of possible cluster-support interface of the Mo model catalyst supported on the γ -Al₂O₃/(100) MgAl₂O₄ substrate after sulfidation at 773 K: (a) Altered (100) plane, (b) eliminated (100) plane.

(a) basal bonding

(b) edge bonding

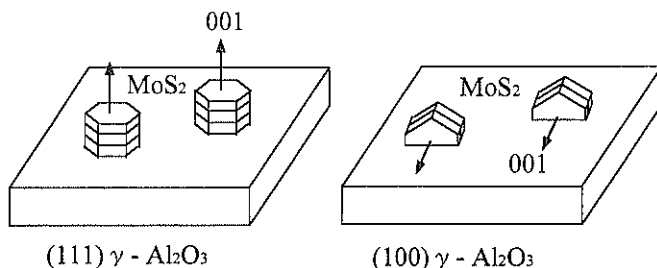


Fig. 10 Effect of surface orientations of γ -Al₂O₃ supports on microstructures of MoS₂ clusters obtained from the present study; (a) basal bonded clusters on the (111) γ -Al₂O₃ surface, (b) edge bonded clusters on the (100) γ -Al₂O₃ surface.

nm を 91 % 縮めたものである。また、c 軸と垂直方向の Mo-Mo 原子間距離は 0.28 nm であり、これは MoS₂ パルクの 0.316 nm を 89 % 縮めたものである。この場合のエピタキシャル関係は、(100) MoS₂//(100) γ -Al₂O₃, [001] MoS₂//[011] γ -Al₂O₃ となる。仮にこれより 1 つおきに Mo 原子を削除すると Fig. 9 (b) のようになり、Mo 原子の配列は MoS₂ パルクの (110) 面 (Fig. 1 (c)) によく似てくる。この場合、c 軸方向の Mo-Mo 原子間距離は 0.56 nm であり、これは MoS₂ パルクの 0.615 nm を 91

% 縮めたものである。また、c 軸と垂直方向の Mo-Mo 原子間距離は 0.56 nm であり、これは MoS₂ パルクの 0.547 nm を 103 % に伸ばしたものである。この場合のエピタキシャル関係は、(110) MoS₂//(100) γ -Al₂O₃, [001] MoS₂//[011] γ -Al₂O₃ となる。このように c 軸方向の格子不整合は両者とも約 10 % と大きいため、MoS₂ クラスタは c 軸方向に成長することができず、多くは 1 層で存在するものと考えられる。また、c 軸と垂直方向の格子不整合もある程度は存在するので、クラスターには

歪みが生じる。この歪みを解放するためにクラスターは曲がると考えられる。

以上のように、2種の面方位のスピネル単結晶基板上に形成した γ - Al_2O_3 薄膜を用いた MoS_2 系モデル触媒の構造をHRTEMにより解析した結果、(111) γ - Al_2O_3 薄膜上には basal bonding の MoS_2 クラスターが、(100) γ - Al_2O_3 薄膜上には edge bonding の MoS_2 クラスターがそれぞれ優先的に形成されることを新規に見出した (Fig. 10)。今後、これらモデル触媒の活性および選択性を測定するとともに、本知見を実用触媒に応用していくことは興味深い。

5. お わ り に

以上、水素化脱硫触媒分野における表面科学的手法を用いた研究例について簡単に紹介した。本触媒系が基本的に硫化物であることから、通常高真空を要する機器分析装置と相性が悪いため、他の触媒系よりも表面科学的手法の適用が若干遅れているようではある。しかし、近年水素化脱硫触媒開発の限界を打破するためにも、もう一度基本に立ち返る必要性から、表面科学的手法による研究例が増えてきており、興味深い成果も得られ始めている。具体的には、SPMによる MoS_2 クラスターの原子レベルでの構造解析、XPSによる硫化機構の詳細な解析、HRTEMによる MoS_2 クラスターの配向方向に及ぼす担体の効果等である。

本分野の研究は世界的に見ても研究者の数が少なく、未だ緒に就いた段階であり、今後種々の研究成果が期待される。すなわち、今回取り上げた触媒の構造解析のみならず、表面反応のメカニズム、キネティクス、ダイナミクス等への展開が予想される。また、これら全ての範囲で計算化学との融合により、それぞれの短所を補完し合い、より真実解明への道が開けるものと期待される。さらに、これらの詳細なデータベースを基に、真の意味での触媒設計が可能となり、実触媒開発への応用が成功することを期待している。

文 献

1) H. Topsøe, B.S. Clausen and F.E. Massoth: "Hydrotreat-

ing Catalysis" (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
 2) R. Prins, V.H. J de Beer and G.A. Somorjai: Catal. Rev. Sci. Eng. **31**, 1 (1989).
 3) J. Stohr, E.B. Kollin, D.A. Fischer, J.B. Hastings, F. Zaera and F. Sette: Phys. Rev. Lett. **55**, 1468 (1985).
 4) G.R. Schoofs, R.E. Preston and J.B. Benziger: Langmuir **1**, 313 (1985).
 5) A.J. Gellman, D. Neiman and G.A. Somorjai: J. Catal. **107**, 92 (1987).
 6) A.J. Gellman, D. Neiman and G.A. Somorjai: J. Catal. **107**, 103 (1987).
 7) F.P. Netzer, E. Bertel and A. Goldmann: Surf. Sci. **201**, 257 (1988).
 8) J.Y. Gui, D.A. Stern, F. Lu and A.T. Hubbard: J. Electroanal. Chem. **305**, 37 (1991).
 9) E. Diemann, A. Branding and A. Muller: Bull. Soc. Chim. Belg. **100**, 961 (1991).
 10) H. Permana, S. Lee and K.Y.S. Ng: Catal. Lett. **24**, 363 (1994).
 11) N.S. McIntyre, T.C. Chan, P.A. Spevack and J.R. Brown: Appl. Catal. **63**, 391 (1990).
 12) P.A. Spevack and N.S. McIntyre: Appl. Catal. **64**, 191 (1990).
 13) P.A. Spevack and N.S. McIntyre: J. Phys. Chem. **97**, 11020 (1993).
 14) P.A. Spevack and N.S. McIntyre: J. Phys. Chem. **97**, 11031 (1993).
 15) A.M. de Jong, H.J. Borg, L.J. van IJzendoorn, V.G.F.M. Soudant, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen and J.W. Niemantsverdriet: J. Phys. Chem. **97**, 6477 (1993).
 16) Th. Weber, J.C. Muijsers, J.H.M.C. van Wolput, C.P.J. Verhagen and J.W. Niemantsverdriet: J. Phys. Chem. **100**, 33 (1996).
 17) A.M. de Jong, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen and J.W. Niemantsverdriet: J. Phys. Chem. **100**, 17722 (1996).
 18) K.C. Pratt, J.V. Sanders and V. Christov: J. Catal. **124**, 416 (1990).
 19) S. Srinivasan, A.K. Datye and C.H.F. Peden: J. Catal. **137**, 513 (1992).
 20) T.F. Hayden and J.A. Dumesic: J. Catal. **103**, 366 (1987).
 21) R.M. Stockmann, H.W. Zandbergen, A.D. van Langeveld and J.A. Moulijn: J. Mol. Catal. A **102**, 147 (1995).
 22) Y. Sakashita and T. Yoneda: J. Catal. **185**, 487 (1999).
 23) J. Ramirez, S. Fuentes, G. Diaz, M. Vrinat, M. Breyse and M. Lacroix: Appl. Catal. **52**, 211 (1989).
 24) M. Vrinat, M. Breyse, C. Geantet, J. Ramirez and F. Massoth: Catal. Lett. **26**, 25 (1994).