

1-1 表面吸着水素とその反応性

水素は種々の金属表面に解離吸着し、表面再構成や形態の変化を引き起こす事がよく知られている。[1-4] その一例として、Ni(110)では低速電子線回折 (Low Energy Electron Diffraction : LEED) による表面構造の観察から、室温での水素吸着によって 1×2 streak phaseへの再構成が起こることがよく知られている。[5] さらに最近の走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy ; STM) による研究ではこの 1×2 phaseが、[110]方向に伸びた-Ni-H鎖によるものであることが観察された。[6] Niのみならず一般に第8族の遷移金属はよく水素を吸着することで知られている。特にPdでは吸着のみならず、水素がバルクに吸蔵されることがよく知られており、水素の精製等に用いられる。[7]

また、金属表面に吸着した水素は不飽和炭化水素の水素化やCOの水素化、水素化分解、ヒドロホルミル化等の重要な触媒反応に関わっている。[1,8] 第8族金属触媒によるエチレンの水素化は接触水素化の基本反応として古くから研究されている。[9] その反応の次数は200~300 Kの低温領域においては水素に関して1次、エチレンに関しては0次となり、この反応の律速段階が水素の吸着・解離であることが知られている。YoshitakeらはPt/SiO₂触媒にNaを添加することにより、エチレンの重水素化反応の速度が4倍にもなることを見いだした。[10] これはNaの添加によってエチレンの吸着が抑制され、律速段階である水素の解離吸着が促進されたためであると結論している。COの水素化は石炭や重質油から化学製品や燃料を製造するプロセスであり、Ni, Fe, Ru等の金属触媒が用いられる。生成物としてはNi触媒を用いると主にメタンが得られ、FeやRu触媒では長鎖の炭化

水素が得られる。前者はメタン合成、後者はFischer-Tropsch合成と呼ばれる。[11] その反応速度の次数はCO圧に対しては0に近いか負の値である。一方、水素に対しては0.5~1次であり、速度としては水素圧に比例する。これはCOの吸着が水素の吸着に比べて強いことを示しており、反応の律速段階に水素の解離吸着が含まれることを意味している。しかし、選択性という面では触媒表面における水素の被覆率が低くなるほどオレフィンや高分子量の炭化水素への選択率は高い。Fe触媒の場合、これらの化合物や含酸素化合物への選択率の向上のためにKを添加したものが用いられる。この添加効果は、以下のように説明される。まずKの添加によってFeの電子密度が増加し、吸着したCOの反結合性軌道への電子の逆供与が促進される。これによってCOの開裂は容易になるが、逆に水素の吸着は弱まる。そのため水素化による表面からの脱離よりも炭素鎖の成長が進行することになる。

[1,11] また、触媒表面の水素濃度が低い場合には炭化水素生成は主に表面アルキル基の水素が β 脱離することによって起こるために、生成物中のオレフィン成分も増大する。この他にも高分子量の炭化水素への選択性向上のために高温での焼成処理や担持量を低くすることによって水素の吸着サイトを阻害し、反応中での水素の被覆率を抑制することがなされている。これらの金属表面上に吸着した水素の他に、担持触媒では金属微粒子に吸着した水素が担体上に流出する現象（スピルオーバー）も起こり、触媒反応に大きく影響しているといわれている。[1,12]

このように水素は触媒反応中でその活性や選択性を左右する非常に重要な吸着種であり、表面科学においても重要な役割を担っている。にもかかわらず、その電子密度が小さいこ

とや、表面でのmobilityが大きいために吸着水素を分光法で定量的に分析することは困難である。[1-4] 真空紫外光電子分光法 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy ; UPS) や電子刺激脱離法 (Electron Stimulated Desorption ; ESD) 等の光電子分光法は実際の触媒反応が行われる高圧下での測定には使用できず、超高真空下でのみ測定が可能である。

[1-3,13] Ni(111), Pd(111), Pt(111)面上に水素吸着させたUPSの測定では、Fermi準位から約5~8 eVの位置にブロードな吸収が現れる。これは水素の1s軌道と金属のs軌道, p軌道及びd軌道が混成して結合しているためである。ただしこのピーク強度は非常に弱いため、COなど他に強いピークを与えるものが共吸着している場合にはそのピークに隠されてしまう。しかし吸着水素によって金属表面に再構成が起こる場合は、比較的シャープなピークが紫外スペクトルに現れることがある。[14]

昇温脱離法 (Temperature Programed Desorption ; TPD) は表面吸着水素の吸着状態を知るのによく使われる手法であり、重水素を用いることによって吸着サイトを区別することができるが、やはり気相存在下での吸着水素を測定することは不可能である。[15,16] また、脱離水素の中には前述のスピルオーバーした水素が含まれるために表面に吸着している水素のみを選別することは難しい。担持触媒の場合、in-situ下での吸着種の観察には赤外分光法が広く用いられているが、吸着水素の場合は金属-水素間の振動の双極子モーメントが小さいために通常は測定することは困難である。Pt/SiO₂触媒の場合、水素圧が10⁻⁴ Pa以上でIRスペクトルを測定すると、ピークが2120 cm⁻¹の位置に現れる。このピークは室温で気相を排気することによって消失し、D₂とH₂の混合気中では2つのピークしか

観測されない。Pt表面ではD₂-H₂交換反応が起こってHDが生成しているため、このピークが分子状吸着した水素によって生じるのであればD₂とH₂及びHDに由来する3つのピークが現れるはずである。そのためこのピークは金属水素化物のIRスペクトルとの類推から、Pt原子のon-topに弱く解離吸着した水素に帰属されている。[1,17] しかし、2つ以上のPt原子に配位した水素原子によるピークは強度が非常に弱く、さらに担持触媒の場合には酸化物担体による吸収のために波数がおよそ1300 cm⁻¹以下の領域では測定が不可能となる。多配位した水素の吸収は800~1200 cm⁻¹の位置に現れるためこの担体による吸収と重なってしまい、通常は測定が不可能である。これまで述べてきたように水素はその重要性とは対照的にその観察、特に気相存在下でのキャラクタリゼーションは困難であり、新しい水素の分析法の開発が望まれる。

1-2 XANESの原理と応用

高分解能でX線吸収スペクトルを測定すると吸収端後に微細構造が現れる。これはX線吸収原子の内殻から励起した光電子が隣接原子によって散乱されて吸収原子に戻ってくる時に干渉し、遷移確率が変調を受けるために生ずる現象である。この微細構造のうち、吸収端からおよそ50 eVまでの領域をX線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure ; XANES) 、吸収端からおよそ50 eV以上の領域を広域X線吸収微細構造 (Extend X-ray Absorption Fine Structure ; EXAFS) といつて区別する。また、両者をまとめてX線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure ; XAFS) と称する。これらの手

法は広いエネルギー領域で強力なX線を得ることができるシンクロトロン放射光の利用によって急速に進歩した分野である。[18]

EXAFS領域についてはその理論は比較的進んでおり、隣接原子による光電子の一回後方散乱として理解されている。また、その解析法もほぼ確立されており、以下の手順で行う。まず測定データから振動部分を抽出し、フーリエ変換することによって動径分布関数を得る。そして動径分布関数に現れるピークを逆フーリエ変換して得られる波を理論計算から求めた式を用いてcurve-fittingする。このfittingのパラメータからX線吸収原子と隣接原子の間の距離、隣接原子の種類、配位数といった構造に関する情報を得ることができる。

[19] EXAFSは長距離範囲 (long-range order) の周期性を必要とせず、物質の状態 (気体、固体、溶液) によらずある特定の原子を選んでその周りの局所構造が得られるという利点がある。そのため、担持触媒や結晶化していない生体高分子などX線回折が使えない系の構造を推定するのに広く用いられてきた。[20]

一方、吸収端近傍では光電子の運動エネルギーが低いために散乱断面積が大きく、一回後方散乱に加えて多重散乱の過程が重要となる。また、この他にもX線の吸収端より低いエネルギー領域にある空準位への遷移といった現象がスペクトルに影響していることが知られている。XANES領域ではこれらの現象が重なっているためにEXAFSに比べてそのスペクトルは複雑であり、XANESを解釈するための統一した理論はまだ完成されていない。

[21] XANESの理論としては現在は大きく分けて多重散乱法によるアプローチと分子軌道法によるアプローチがなされている。硬X線領域のXANESではEXAFSとの統一的解釈を

するため、主に多重散乱法による解釈がなされてきたが、軟X線領域では軽元素の吸収が主であり、比較的計算が行い易いことから分子軌道法によってピークの帰属が行われてきた。[21-23] このように理論的解釈が完全にはなされていないためにXANESの解析はEXAFSとは違って標準化されておらず、スペクトルから直接物理的なパラメータを引き出すことは困難である。そこで実際のXANESの利用法としては未知試料のスペクトルを構造既知の試料のスペクトルと比較し、その構造や電子状態を推定するといった指紋的なものが主である。ただしいくつかのピークについては帰属がなされており、種々の議論に利用されている。

その一例としてK-edgeおよび L_1 -edgeでの $s \rightarrow d$ 遷移がある。遷移金属元素のK-edgeまたは L_1 -edge XANESを測定すると、吸収端の立ち上がり付近に微少なピークが現れる。これは内殻s軌道から束縛状態にある空d軌道への遷移と帰属されており、pre-edge peakと呼ばれている。このピークは $s \rightarrow p$ という双極子許容の主な遷移よりエネルギー的に低いために吸収端前に現れる。一般に $s \rightarrow d$ 遷移は四極子遷移では許容であるが双極子遷移では禁制のために強度は非常に弱い。しかしpre-edge peakは複雑な構造のない吸収端前の領域に現れ、帰属がはっきりしているために化学シフトを見積もることなどに利用される。図1-1にいくつかのV酸化物のK-edge XANESを測定した例を示す。[24] VOの場合にはこのpre-edge peakの強度は非常に弱いが、 V_2O_3 , V_4O_7 , V_2O_4 , V_2O_5 の順にこのピーク強度は増加する。この違いは次のように説明される。VOはV原子を中心にして酸素が正八面体に配位した構造をとり、Ohの高い対称性を持っていたために $s \rightarrow d$ 遷移が完全に禁制だったのに対し、

V_2O_3 , V_4O_7 , V_2O_4 , V_2O_5 ではこの順にV原子の周りの対称性が低下し、p軌道とd軌道の混成が起こる。その結果、遷移強度は双極子許容である $s \rightarrow p$ の成分が主になるために大きくなる。この結果から、pre-edge peakの強度を標準物質のものと比較することによってX線吸収原子の周りの対称性を推定できることが示唆される。また、 $s \rightarrow d$ 遷移の強度は空d電子密度に関係しているために中心金属原子の回りの配位子と対称性が同じ場合、ピークの強度はd軌道の被占有数が多いほど小さくなる。[25] さらに、d軌道が配位子場分裂によって t_{2g} 軌道と e_g 軌道の2つに分かれるために、このピークは2つに分裂して観測されることもある。低エネルギー側にある t_{2g} 軌道に空きがある場合はこのpre-edge peakが t_{2g} と e_g に帰属される2つのピークに分裂する。これを利用して金属原子の価数を決定した例もある。[26]

XANESが内殻から空準位への遷移であることを積極的に利用して、XANESから酸化物超伝導体などの電子状態を調べる試みもなされている。KosugiらはCu酸化物及びCu塩化物のCu K-edge XANESを測定し、配位子からCu原子の3dホールへの電荷移動による遮蔽効果のために、 $1s \rightarrow 4p \pi$ に帰属されるピークが2つに分裂することを示した。[27] また $1s \rightarrow 4p \sigma$ に帰属されるピークの位置は配位子によって時には5 eVも変化するが、これはこのピークが結晶場、あるいは配位子場や反結合性の強さの影響を受けているためであると結論している。これらのことからXANESが配位子場などの吸収原子に局在した電子状態を表していることがわかる。以上のようにXANESもEXAFSと同様にX線吸収原子の回りの局所構造や電子状態を反映し、通常のEXAFSからは得られない対称性についての情

報をも含んでいる。実験的にはXANESは気相が存在している条件でも測定可能であり、さらにスペクトルの変化が大きいためEXAFSに比べて良いS/N比で測定できるといった利点がある。そのため反応中やそれに準ずる条件での測定が可能である。HallerらはPd-Cuの合金をKL-ゼオライトに担持した触媒をin-situセル内で水素流通下で昇温しながら還元し、Cu K-edge XANESを測定した（XANES-TPR法）。[28] 彼らは因子解析を用いて得られたスペクトルが3種類の成分の重ね合わせから成っていることを見だし、還元過程でのCuの存在状態やその組成比を求めた。

上では内殻s軌道からの遷移であるK-edgeまたは L_1 -edge XANESについて述べてきたが、2p軌道からの遷移の $L_{2,3}$ -edge XANESについてもいくつかの特徴的な構造がある。5d遷移金属や希土類の $L_{2,3}$ -edge XANESスペクトルを測定すると、吸収端直後にwhite lineと呼ばれる鋭く強い吸収帯が観測されることがある。[21] この吸収は連続準位の中にある準束縛軌道への共鳴励起（shape resonance）のためであるといわれており、双極子遷移の選択則（ $\Delta j=0, \pm 1$ ）に従って、Ptの場合には L_2 -edgeでは $2p_{1/2} \rightarrow 5d_{3/2}$ 、 L_3 -edgeでは $2p_{3/2} \rightarrow (5d_{3/2}, 5d_{5/2})$ という内殻2p軌道から高密度にある空5d軌道への遷移と帰属されている。

[29] Irや5d遷移金属の酸化物ではX線吸収原子の5d準位に空きがあるためにwhite lineは大きく、Auでは5d準位がほぼ全て占有されているためにwhite lineはほとんど見られない。Pt金属の場合、 L_3 -edgeにはwhite lineが存在するのに対して L_2 -edgeではwhite line強度は非常に弱い。これは5d軌道がスピン-軌道相互作用のために $5d_{3/2}$ 軌道と $5d_{5/2}$ 軌道に分裂しているためである。低エネルギー側の $5d_{3/2}$ 軌道には電子がほぼ詰まっているが、より高い

準位にある $5d_{5/2}$ 軌道には空きがあるので L_3 -edgeにはwhite lineが存在することになる。

[30] PtO_2 では電荷移動によって $5d_{3/2}$ 軌道にも空きが生じるために、 L_2 -edgeにもwhite lineが強く現れる。このように、 $L_{2,3}$ -edgeのwhite lineはX線吸収原子の電子状態、特にd軌道の電子密度を強く反映する。そのため、これまでにwhite lineの強度をPtの空5d電子密度と関係づけて半定量的に取り扱う試みがなされてきた。LytleらはPt, Ir, Auの化合物のXANESを測定し、 L_3 -edgeについて得られたスペクトルのwhite lineの面積と金属foilのスペクトルでの面積との差が隣接原子からの電荷移動と密接な関係にあることを示した。

[31] Horsleyは種々のPt化合物のSW-X α 計算を行うと共に、それらの化合物について測定された $L_{2,3}$ -edge XANESスペクトルをdeconvolutionによって解析した(図1-2(a))。その結果、両edgeでのwhite line強度の合計と理論計算から求めた空5d電子密度が直線関係にあることを示した。[32] 酸化物担体上に担持された金属微粒子については、MansourらがMattheissらの理論を基にして、試料の $L_{2,3}$ -edgeのwhite line強度と標準物質での強度を比較することによってd電子密度の変化量を定量的に解析する手法を開発した。[29,30]

この解析法を用いて、担体との相互作用や、アルカリ金属の添加によるPt微粒子の空5d電子密度の変化を見積もった例がある。[33-35] さらに高分散したPtの $L_{2,3}$ -edge XANESでは、気体の吸着によってもwhite line近傍が変化することが知られている。[21]Yoshitakeらは SiO_2 に担持したPt微粒子に種々のエチレン誘導体を吸着させて $L_{2,3}$ -edge XANESを測定し、white line強度がPt微粒子の水素化活性に関係していることを示した。[33] 気体吸

着に伴う XANES の変化の中でも特に高分散の Pt 微粒子に水素を吸着させて $L_{2,3}$ edge

XANES を測定すると、white line の高エネルギー側が大きくブロードニングすることがよく知られている。この水素吸着後のブロードニングした XANES スペクトルについて、吸着前の XANES との差スペクトルをとると、水素吸着に伴う新たなピークが現れる。また、ブロードニングしたスペクトルを Lorentz 関数と arctangent 関数で curve fit すると、やはり差スペクトルと類似のピークが現れる (図 1-2(b))。[36]

この水素吸着によって生じるピークは数多く報告されているにもかかわらず、まだはっきりと帰属されてはいない。Samant らは種々のアルカリ金属をイオン交換して酸性度を変化させた Y-ゼオライトに Pt を担持し、その XANES を水素存在下及びヘリウム存在下で測定した。そして差スペクトルに現れるピークが担体であるゼオライトの酸性度に影響されないことを示し、このピークが吸着水素との反結合性軌道への遷移のために現れると結論した。[37] Vaarkamp らは同じくゼオライト担持 Pt 触媒について、XANES を測定し、このピークが Pt 触媒の還元温度が高いほど小さくなることを示した。彼らは TPD や EXAFS の結果からその存在が示唆された、担体と金属微粒子との界面にある水素の影響によって Pt の d band が歪められたことがこの XANES の変化の原因であるという説を提唱した。Pt の還元温度が高いほどピーク強度が減少するのはこの界面水素が脱離するためであると結論している。[38] さらに Lytle らは in-situ セル内で水素雰囲気、あるいはヘリウム雰囲気下で昇温しながら SiO_2 に担持した Pt の XANES を測定した結果、水素存在下でなくてもこのピークが生じ、測定温度が高いほどその強度が減少することを見いだした。彼らはその変化

が温度に対して可逆的であることから、このピークを担体の酸素とPt原子の反結合性軌道への遷移と帰属した。[35] 高温下の測定では熱振動によってPt-Oの結合が開裂するためにピークが消失すると説明している。このように多くの説が提出されているが、どの説が正しいのかについてはいまだ決着はついていない。

IchikuniらはPt/SiO₂触媒においてPtの粒径を変化させて水素吸着した後のXANESを測定し、スペクトルをcurve fittingによって解析した。その結果、この水素吸着に伴うピークの強度が分散度によって変化することを示した。[36] 今回このデータを差スペクトルによって解析すると、このピークの高さと分散度間に直線関係があり、粒径によってピークの位置や形状は変化しないことがわかった。もしこのXANESの変化がPtと水素の直接の相互作用によるものならば、このピーク強度は水素がPt粒子に飽和吸着していれば吸着水素量、すなわち分散度に依存し、飽和吸着していない場合には水素の被覆率に依存すると考えられる。これはXANESを用いて気相存在下で金属微粒子上に吸着した水素を定量することが可能であることを示している。前に述べたPt-Hの反結合性軌道への遷移という立場でこの変化を説明すると、遷移先の空軌道はPt-Hに局在化しているため、このピークの強度が結合の数、すなわち吸着水素量に比例することになる。また多重散乱の立場ではその現象はPt-Hの間に局在化しているために、やはりピーク強度はPt-H結合の数に比例すると考えられ、実験結果を説明できる。しかし前に述べたように、このピークが担体との相互作用のために生じるとする説もあるため、この水素吸着に伴うXANESの変化を調べ

ることはこのピークの帰属についても重要な知見を与えるものと期待される。そこで本研究では数種の担体を用いて担持Pt触媒を調製し、その水素吸着前後のXANESを測定してより詳細に水素吸着に伴うスペクトルの変化を調べた。また、排気処理によって吸着水素量を変化させたサンプルや、COと水素の共吸着系についても測定を行い、それらの結果からこの水素吸着に伴うピークが吸着水素とどのような関係にあるかについて検討した。前に述べたように吸着水素は多くの触媒反応に密接に関与しているにもかかわらずその観測は非常に困難であり、XANESを用いたこの方法は表面吸着水素の気相存在下でのキャラクタリゼーションに非常に有力な手段となりうる。さらにこの方法は特定の原子を選び、その周りの局所構造を反映するというXANESの特性を活かしてバイメタルに吸着した水素のうち、一方の成分金属に吸着した水素を定量することによって合金表面の組成比を調べることや、共吸着系における水素の被覆率の定量といったものに応用することができると考えられる。さらに測定を定常反応中に行えば、反応中における吸着種を定量できる可能性があり、反応機構を調べる上で重要な情報を得られることになる。さらにXANESに関する理論的な理解が発展すれば、吸着及び反応中での電子状態に関する知見が得られ、反応機構の解明や触媒設計といった分野に大きく貢献するであろう。

(1) 触媒調製

担体は SiO_2 (Aerosil 200 ; surface area : 200 m^2/g , Aerosil 300 ; surface area : 300 m^2/g) , Al_2O_3 (Aluminium Oxide C ; surface area : 100 m^2/g) , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (添川理化学 (株)) から焼成した MgO (空气中 773 Kで焼成 ; surface area : 50 m^2/g , 真空中 573 Kで焼成 ; surface area : 200 m^2/g) 及び TiO_2 (Titanium Dioxide P25 ; surface area : 50 m^2/g) を用いた。 Pt/SiO_2 は分散度の低いサンプルは H_2PtCl_6 (添川理化学 (株)) の水溶液から含浸法で調製した。担持後に触媒を水浴で乾燥し、空气中で673~773 Kで1時間焼成した。分散度の高いサンプルは SiO_2 をアンモニア水に浸して表面水酸基のプロトンアンモニウムイオンに置換した後、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (添川理化学 (株)) の水溶液をイオン交換して調製した。担持後に触媒を濾過し、洗浄してから水浴 (343 K) で乾燥した。焼成は触媒をU字管に詰めて酸素流通下 (4 ml/s) で573 Kに1時間加熱して行った (昇温速度 1.0 K/min) 。担持量は理論量で1.5 wt%である。 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pt/MgO , Pt/TiO_2 は $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (和光純薬工業 (株)) のアセトン溶液から含浸法で調製した。触媒は担持後に水浴 (373 K) で乾燥し、空气中で573~923 Kで1~6時間焼成した。担持量は0.5~3.2 wt%の間である。

Pd/SiO_2 は Pt/SiO_2 と同様に SiO_2 (Aerosil 300) をアンモニア水に浸して表面水酸基のプロトンアンモニウムイオンに置換した後に $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (添川理化学 (株)) の水溶液をイオン交換して調製した (担持量1.0 wt%) 。触媒は担持後に濾過し、洗浄した後水

浴 (373 K) で乾燥し、酸素流通下 (4 ml/s) で573 Kで1時間焼成した (昇温速度 1.0 K/min) 。 Ir/SiO₂はH₂IrCl₆水溶液をSiO₂ (Aerosil 300) に含浸して調製した。触媒は担持後に水浴 (373 K) で乾燥し、空气中673 Kで1時間焼成した。

以下の測定、及びサンプル調製はガラス製閉鎖循環内で触媒を13.3 kPaの酸素での酸化処理、13.3 kPaの水素での還元処理、さらに同温での排気処理をした後で行った。

(2) 分散度測定

触媒を1.0~0.5 g封じたU字管をガラス製閉鎖循環系に接続して上記の前処理を行った後で、13.3~26.6 kPaの水素あるいはCOを273 Kで導入し、水銀マンオメータの圧変化から気体の吸着量を求めた。可逆吸着による影響を差し引くため、一度吸着平衡に達した後に系内を5分間排気してから再度水素あるいはCOを13.3~26.6 kPa同温で導入して吸着量を測定した。この時の吸着量を最初の吸着量から差し引いたものを非可逆吸着量とした。この非可逆吸着水素の原子数または非可逆吸着COの分子数と、触媒に担持されている金属原子数の比を金属微粒子の分散度とした。

$$\text{分散度} : X / M = (X \text{の非可逆吸着量}) / (M \text{の物質質量})$$

$$(X = \text{H}, \text{CO} ; M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ir})$$

(3) TPD測定

触媒を1.0~0.5 g封じたU字管をガラス製閉鎖循環系に接続し、吸着量の測定を行った

後で水素あるいはCOを13.3 kPa室温で導入し、系内で10～15分間室温で循環させた。その後5分間同温で排気した後に4 K/minの速度で昇温して16 Kごとに脱離ガスをサンプリングしてTPDを測定した。サンプリングのたびに系内を10秒間排気して微分値を求めている。脱離ガスの分析はガスクロマトグラフィー（GC-6A（島津製作所（株））を用いて行った。水素、COの分析ともカラムにはMolecular Sieve 5A 60/80（ジーエルサイエンス（株））を用いた。またキャリアーガスは、水素の分析では窒素を、COの分析ではヘリウムを用い、TCDによって脱離ガスを検出した。

(4) XANES測定

PtとIrについてはXAFS測定は高エネルギー物理学研究所放射光施設BL-10Bにて透過法で行った。電子蓄積リングは2.5 GeVで環電流250～350 mAの範囲で運転され、放射X線はSi(311)のchannel cutモノクロメータで単色化されている。入射光及び透過光の検出はイオンチャンバーで行った。検出ガスは、 I_0 側（サンプル前）については窒素を、I側（サンプル後）については窒素85 %とアルゴン15 %の混合ガスを用いた。エネルギーのキャリブレーションはPt foilの L_3 -edge XANESを測定し、吸収端の立ち上がりの変曲点を11563 eVと固定することで行っている。測定用サンプルは、触媒を封じたU字管をガラス製閉鎖循環内に接続し、吸着量測定の時と同様の処理を行った後に触媒をKapton窓をつけた測定セルに空気に曝すことなく移し、封じて調製した。測定セルの厚さはPt/TiO₂以外のサンプルでは8 mm、Pt/TiO₂では2 mmである。

Pt微粒子の分散度を变化させたサンプルの測定についてはそれぞれ真空排気下と気相存在下のL-edge XANESを測定した。Pt/SiO₂のうち、水素についての分散度が1.1のものについては水素の被覆率によるスペクトルの変化をみるため、水素存在下で測定を行った後に室温～573 Kの範囲で昇温排気を行い、室温に冷却した後でL_{2,3}-edge XANESを測定した。同様にCOについての分散度が0.65のPt/SiO₂ではCOの被覆率によるスペクトルの変化をみるため、CO吸着後に室温～473 Kまで昇温排気した後のサンプルの測定を行った。さらに、Pt/SiO₂ (CO/Pt=0.65) にCOを吸着させてから被覆率が所定の値になる温度まで4 K/minで昇温排気した後に、水素を8.0 kPa室温で導入したCO-H共吸着系のXANES測定も行った。各排気温度でのCOの被覆率はCOのTPD測定から室温から773 KまでのCOの総脱離量を1として求めている。さらに真空下、あるいは水素共存下でのXANESの温度変化を調べるため、加熱しながら測定が可能なin-situセルを用いての測定も行った。まず水素についての分散度が1.1のPt/SiO₂触媒をin-situセル（試料厚6 mm）に入れ、473 Kで水素16 %、ヘリウム84 %の混合ガス100 kPaを流通させながら還元処理を1時間行った。真空下での測定の場合はその後に気相を573 Kで30分排気し、室温まで冷却してから573 Kまで加熱しながらXANES測定を行った。また水素共存下での測定では還元処理後に気相を排気せずそのまま室温まで冷却し、それから523 Kまで加熱しながら測定を行った。

得られたXANESスペクトルはそれぞれ吸収端前の区間をVictreen式でフィットし、それをバックグラウンドとして差し引いた。さらに吸収端以後をcubic splineでフィットし、edge（吸収端の変曲点）から50 eVの位置での高さを用いてスペクトルを規格化している。

また、差スペクトルは、とくに断りがない場合には気体吸着前に真空排気下で測定されたスペクトルを気体吸着後に測定したスペクトルから差し引いたものを指す。

Pdについては同施設のBL-11Bにて蛍光法でPd L_3 -edgeを測定した。X線はGe(111)のchannel cutモノクロメータで単色化されている。測定は真空度 $0.7\sim 1.1\times 10^{-6}$ kPaの真空チャンバー内に触媒を詰めた測定セルを導入して行った。蛍光の検出にはガス比例計数管（検出ガスはアルゴンとメタンの混合ガス）を用い、 I_0 側（サンプル前）については金属メッシュからの光電流を用いて検出している。[39] 吸光度は I/I_0 とした。Pdの L_3 -edgeの後の3200 eVには計数管に用いているArガスの吸収があるために L_3 -edgeのみ測定している。得られたスペクトルはedge前の12 eVの区間を直線でフィットしてback groundを差し引き、3190 eVの点の測定値を用いてそれぞれ規格化した。ただしedge後のback groundについては見積もりが困難なため特に差し引くことはしていない。

(5) 理論計算

水素吸着に伴ってPtの電子状態がどのように変化するかを調べるため、DV- $X\alpha$ 法を用いて理論計算を行った。まずモデルとしてPt-Hの2原子分子の計算を試みた。結合距離は1.68 Åとし、 $C_{\infty v}$ の対称軌道を用いて計算した。DV積分のサンプル点数は500~1500点とした。また、正四面体の骨格を持つPt₄クラスターの計算も、 T_d 、及び C_{3v} の対称軌道を用いて行った。Pt-Ptの結合距離は0.278 nmとした。

(1) 触媒の分散度測定

表3-1にXANES測定に使用した担持Pt触媒の担持量、担体、調整法、処理条件及び水素吸着量から求めた分散度を示す。Pt/SiO₂触媒ではイオン交換法で調製した触媒の方が、含浸法で調製したものより分散度が高い。また調整法と焼成温度が同じ場合、前処理温度が高いほど分散度は高く、高温処理ではシンタリングによってPt微粒子の粒径が増加していることが示唆される。Pt/Al₂O₃では比較的焼成・前処理温度による分散度の変化は小さいが、923 Kの高温で焼成したものは、極端に分散度が低くなっている (H/Pt=0.10)。Pt/MgOではPt/SiO₂やPt/Al₂O₃に比べ、比較的分散度の低いものしか得られなかった。空气中で焼成したMgO担体では表面積が小さい (~50 m²/g) ことがPt微粒子の分散に影響していると考えられる。Pt/TiO₂では高温 (773 K) で還元したものは低温還元 (473 K) したものに比べて極端に分散度が低い (約1/20)。Pt微粒子の粒子成長は処理温度が同じ場合には酸素雰囲気により進みやすいとされている。どちらの触媒でも還元前の酸化処理は773 Kの高温で行っているために、還元温度の差による粒径の違いはないはずである。このことから高温還元したPt/TiO₂触媒での水素吸着量の減少はSMSIによる影響であると思われる。[40,41]

(2) 水素・COの昇温脱離

図3-1にPt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.1) の水素のTPDスペクトルを示す。350 Kに強いピークが、425 K付近にブロードなピークが観察される。図3-2にPt/SiO₂触媒 (CO/Pt=0.65)

のCOのTPDスペクトルを示す。COの脱離量は400 K付近で最大となる。不純物の有無を調べるため、TPD測定終了後の触媒に酸素4.0 kPaを導入して473 Kで加熱すると、微量のCO₂が生成した。これから、加熱中にCOの不均化反応が起こり、炭素が一部Pt微粒子の表面上に堆積していると考えられる。

(3) Pt L-edge XANESスペクトルの水素吸着に伴う変化

i. 分散度・担体に対するXANESの依存性

図3-3に水素吸着前後のPt/SiO₂触媒のPt L₃-edge XANESスペクトルを示す。水素吸着後のスペクトルは吸着前のものに比べてwhite lineの高エネルギー側がブロードニングしており、edgeの位置（吸収端の立ち上がりの微分最大点）も高エネルギー側にシフトしている。これらの水素吸着に伴う変化はPt微粒子の分散度が高い触媒ほど大きい。この水素吸着に伴う変化をはっきりさせるためにL₃-edgeについて水素吸着後のスペクトルから水素吸着前のスペクトルを差し引いた差スペクトルを図3-4に示す。どの分散度の触媒でも約11571 eVの位置にブロードな正のピークが現れている。これらのピーク位置は分散度によらずほぼ一定であり、分散度が高い触媒ほど強度は強くなっている。分散度が極端に高いPt/SiO₂触媒（H/Pt=1.3）の、水素存在下で測定したL₃-edge XANESスペクトルとそのエネルギーについての一次微分を図3-5に示す。この一次微分からも差スペクトルと同じ位置にピークが存在する事が示唆される。さらにこの差スペクトルに現れる正のピークの高さと強度（面積）の間には良い直線関係が成り立っていることから、このピークは強度

のみが変化しており、位置やピーク形状は変化しないと考えられる (図3-6)。このピークが触媒の担体による影響のために生じているのかを調べるため、 SiO_2 以外の担体を用いて触媒を調製し、XANESの測定を行った結果を以下に示す。 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び Pt/MgO 触媒について水素吸着前後のPt L_3 -edge XANESスペクトルをそれぞれ図3-7, 3-8に、またそれらの差スペクトルをそれぞれ図3-9, 3-10に示す。水素吸着に伴うスペクトルの変化が SiO_2 以外の担体でも起こることがわかる。また、差スペクトルにはPt/ SiO_2 のときと同じ位置にピークが現れている。図3-11, 3-12に図3-3のスペクトルと同時に測定したPt L_2 -edge XANESスペクトルと、その差スペクトルを示す。ここでも L_3 -edgeのときと同様に水素吸着後のスペクトルではwhite lineのブロードニング及びedgeのシフトが認められ、差スペクトルには約13280 eVの位置にピークが現れる。 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び Pt/MgO 触媒について水素吸着前後のPt L_2 -edge XANESスペクトルをそれぞれ図3-13, 3-14に、それらの差スペクトルをそれぞれ図3-15, 3-16に示す。ここでもやはり水素吸着に伴う変化はPt/ SiO_2 の場合と酷似しており、差スペクトルには同じ位置にピークが現れている。H/Pt=0.57 (図3-8(d), 3-14(d)) のPt/MgO触媒のXANESでは、他のスペクトルよりもwhite lineの強度が増加しているが、水素吸着に伴うピークは他の分散度のサンプルと同じ位置に現れている。Pt/ TiO_2 触媒を低温 (473 K) または高温 (773 K) で還元したサンプルのXANES及びそれらの差スペクトルを図3-17, 3-18に示す。高温還元の場合はSMSI効果のために水素吸着量が極端に小さく、水素吸着によるスペクトルの変化は低温還元に比べて小さい。

Pt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.3) の水素吸着前後のPt L₁-edge XANESスペクトルとそれらの一次微分を図3-19に示す。ここではL_{2,3}-edgeでみられた、水素吸着に伴うスペクトルの変化はほとんど生じておらず、edgeのずれもないことが一次微分からわかる。このピーク強度が水素吸着量とどのような関係にあるのかを調べるため、Pt L₃-edge及びPt L₂-edgeにおけるこの差スペクトルのピーク強度をPt微粒子の分散度に対してプロットしたものをそれぞれ図3-20, 3-21に示す。両方の図から分かるように、この差スペクトルに現れるピークの強度とPt微粒子の分散度の間にはほぼ比例関係が成り立ち、担体による影響はないことが分かる。直線の傾きはL₃-edgeでは 1.29 ± 0.05 、L₂-edgeでは 1.17 ± 0.05 である。また、前に述べたwhite lineの強度が増加しているPt/MgO触媒の場合でも、ピーク強度はやはりこの直線上にのる。

ii. 水素の被覆率に伴うXANESの変化

図3-22, 3-23にH/Pt=1.1のPt/SiO₂触媒について、真空下、水素存在下、及び水素吸着後に573~673 Kで真空排気して測定したL₃-edgeXANESスペクトルと、それらの差スペクトルをそれぞれ示す。水素吸着後のスペクトルは、573 Kでの排気によって吸着前の状態に戻り、差スペクトルに現れたピークは消失した。Pt/Al₂O₃についても同様に573~673 Kの排気により、スペクトルはほぼ水素吸着前のものに戻った (図3-24, 3-25)。
室温~573 Kの排気過程でのスペクトルの変化を詳細に調べるため、水素吸着後に各温度で排気したサンプルを測定したPt L₃-edge XANESスペクトルを図3-26に示す。水素吸着

に伴って生じたスペクトルの変化が、排気温度と共に徐々に減少していくことが分かる。また11566 eVの位置には等吸収点が存在している。573 Kの排気後には吸着水素はほぼすべて脱離していると考えて、573 K排気後に測定したスペクトルを各温度で排気したスペクトルから差し引いた差スペクトルを図3-27に示す。排気温度が高くなるにつれてピーク強度は減少していくが、このときもピーク位置、及びピーク形状に変化は見られない。L₃-edgeと同時に測定したL₂-edgeのXANESスペクトルにもやはりL₃-edgeと同様の変化が見られる（図3-28, 3-29）。図3-1のTPDの結果から、293~573 Kまでの総脱離量を1として、排気温度に対して水素の被覆率をプロットしたものを図3-30に示す。また各排気温度における差スペクトルのピーク強度も、室温で排気した差スペクトルの強度で規格化して同図にプロットしてある。この図から吸着水素量とピーク強度の間には良い一致が見られることがわかる。

iii. 真空下及び水素共存下での昇温測定

図3-31, 3-32に真空中でPt/SiO₂触媒（H/Pt=1.1）を加熱しながら測定したXANESとその差スペクトルを示す。測定温度によって若干の変化があるが、水素吸着したときの変化と比較するとかなり小さい。図3-33, 3-34に水素共存下で573 Kまで昇温しながら測定したPt/SiO₂（H/Pt=1.1）のPt L_{2,3}-edge XANESスペクトルを示す。水素存在下で測定しているために、室温ではwhite lineの高エネルギー側がブロードニングしている。測定温度の上昇と共に吸収端の位置は低エネルギー側にシフトしていき、真空下で測定したものに

近づいていく。これらのスペクトルと、573 K、真空中で測定したXANESとの差スペクトルを図3-35, 3-36に示す。ピーク強度は測定温度と共に減少していく。測定温度に対するピーク強度のプロットを図3-37に示す。同図には図3-27での昇温排気しながら測定したスペクトルのピーク強度も併せてプロットしてある。排気温度によってピークの強度は減少していくが、その割合は排気しながら測定したものに比べて緩やかであり、473 Kの測定でもかなりの強度を持つことが分かる。

iv. Pt以外の金属での水素吸着に伴うXANESの変化

Pt以外の金属でもこの水素吸着に伴うwhite lineの変化が起こるのか調べるため、Ir/SiO₂及びPd/SiO₂触媒についてもL₃-edge XANESの測定を行った。図3-38にIr/SiO₂触媒(H/Ir=0.45)のIr L₃-edge XANESを示す。Ptの時と同じように水素吸着後ではwhite lineの高エネルギー側が若干ブロードニングし、edgeもわずかに高エネルギー側にシフトしている。水素吸着前のスペクトルとの差をとると、やはりPtのときと似たブロードなピークがedgeから約6 eVの位置に現れる(図3-39)。図3-40にPd/SiO₂触媒(H/Pd=0.68)のPd L₃-edge XANESスペクトルを示す。散乱X線の寄与があるためにedge以降が右上がりになっている。水素存在下で測定したスペクトルには約3182 eVの位置にブロードなピークが現れている。真空下との差スペクトルを図3-41に示す。Pt L_{2,3} edgeでみられたようなピークがやはり約3182 eVの位置に現れる。

v. 水素以外の気体の吸着に伴う XANES の変化

図3-42, 3-43に水素, CO, NO, エチレン, ベンゼン, 及び空気の存在下で測定したPt/SiO₂ (H/Pt=1.3) のL_{2,3}-edge XANESスペクトルを示す。CO, NO, エチレン吸着の場合は水素とは異なり、white line自体の吸収が強くなっている。特にCO吸着では水素吸着と同様に大きいedgeのシフトも見られる。空気中で測定したスペクトルのwhite lineが極端に大きくなっているのは空気中の酸素によって酸化されているためと思われる。一方、ベンゼンの吸着ではスペクトルの変化はほとんど見られない。吸着前のスペクトルとの差スペクトルを図3-44, 3-45に示す。CO, NO, エチレン, 空気の差スペクトルには水素のときよりもシャープなピークが現れ、その強度や位置は気体の種類によって異なっている。生スペクトルからはほとんど変化がみられなかったベンゼンでも差スペクトルにはごく弱いピークが現れている。また、L₂-edgeとL₃-edgeでそれぞれのピークの相対的な位置はほとんど変わらない。それぞれのedgeについて、真空下で測定したスペクトルの変曲点から測ったピークの位置を表3-2に示す。

vi. CO及びCO-H共吸着系における XANES の変化

CO単独の吸着の場合について、Pt微粒子の分散度を変化させてCO吸着したPt/SiO₂のL_{2,3}-edge XANESを測定したスペクトルを図3-46, 3-47に示す。CO吸着後のスペクトルは水素吸着のときとは異なり、white line自体の強度が変化しており、edgeも高エネルギー側にシフトする。また分散度の高い触媒のスペクトルほどこれらの変化は大きい。真空下で

測定したものの差スペクトルを図3-48, 3-49に示す。水素吸着のときよりもシャープなピークがedgeから約5 eVの位置に現れ、その強度はCO吸着量と共に増加する。このピーク強度をCO吸着量に対してプロットしたものが図3-50である。分散度と共にピーク強度が増加していることがわかる。COの被覆率を変化させる目的で、CO吸着後に室温～473 Kの範囲で昇温させながら測定したPt/SiO₂ (CO/Pt=0.65) のPt L_{2,3}-edge XANESを図3-51, 3-52に示す。やはり水素のときと同様に排気温度の上昇とともにスペクトルは吸着前の状態に戻っていく。図3-53, 3-54に真空排気のスเปクトルとの差スペクトルを示す。やはり排気温度の上昇と共にピーク強度は減少するが、その位置や形状は変化していない。図3-55に図3-2のCOのTPDスペクトルから求めた各排気温度におけるCOの被覆率と差スペクトルのピーク強度を示す。ここでは水素のときとは異なり、COの被覆率が低い温度でもピーク強度が強く、表面COの量とピーク強度が比例してはいない。

排気温度に対するCOの被覆率の値を表3-3に示す。さらにCOを昇温排気した後に水素を導入し、その吸着量から求めた水素の被覆率も同表に示す。H/PtとCO/Ptの和が1にならないことからCO吸着によって水素の吸着が阻害されていることがわかる。Pt/SiO₂触媒に水素を吸着させた後に室温で気相を排気し、そこにCOを導入してXANESを測定するとCO単独吸着のときとほぼ同じスペクトルが得られる (図3-56, 3-57)。 図3-58, 3-59にCO-H共吸着系のPt L_{2,3}-edge XANESを示す。COの被覆率の減少に伴ってwhite lineのpeak topの位置は低エネルギー側にシフトしていき、white lineの高エネルギー側が若干ブロードニングしていく。真空下との差スペクトルをとったものを図3-60, 3-61に示す。CO単独

の吸着のときと似たピークが現れており、COの被覆率の減少に伴ってピーク強度が減少するが、位置はほとんど変化しないことがわかる。そのため、見かけ上はこのピークには、水素による影響は現れていないように見える。しかし、ピークは徐々にブロードになっていくため、COの被覆率に対してピーク高さをプロットしたものとピーク面積をプロットしたものは一致しない(図3-62)。これから、CO-H共吸着系では、吸着水素はスペクトルに影響してはいるが、図3-27のように分離したピークとしては現れないと考えられる。

(4) DV-X α 計算によるd電子状態の考察

Pt-H系のDOSプロットを図3-63に示す。水素原子のs軌道と同じ対称性を持つd軌道が混成し、結合性軌道をつくる。この軌道の準位はFermi準位より約5 eV低エネルギーにあり、水素の1s軌道と混成するd軌道が、大きく安定化することを示している。各原子のorbital populationを表3-4に示す。水素がわずかに負電荷を持つことがわかる。また、Pt原子のd軌道のpopulationは増加しているのとは逆にs,p軌道のpopulationは減少しており、電荷移動と各軌道のpopulationの変化の方向が必ずしも対応してはいない。Pt₄クラスターの計算ではDVサンプル点を増やすとorbital populationが振動してしまい計算結果が収束しなかった。また、正四面体の構造を持つPt₄クラスターを、T_dからC_{3v}へ対称性を落として計算した場合に本来等価なはずの原子のatomic populationが一致しないなどの問題が生じた。対称軌道や座標入力 of データにも間違いが無く、計算法そのものに起因する問題であることが分かった。

(1) 水素吸着によるPt L-edge XANESの変化と吸着水素の定量

序で述べたように水素存在下で測定した高分散のPt微粒子のL-edge XANESがブロードニングし、吸着前のスペクトルとの差スペクトルにピークが現れることはよく知られている。今回の実験においても水素吸着したスペクトルには以前に報告されていると同様の変化が生じている。[35-38]

$L_{2,3}$ -edge XANESの測定では水素吸着によってedgeが高エネルギー側にシフトすることが、水素下で測定した高分散のPt微粒子のXANESから示された。いくつかの金属化合物については、XANESのedgeのシフトが原子の価数に対応している例が報告されていることから、このedgeのシフトを水素吸着に伴ってPtの電子密度が変化したことによる内殻準位の変化だと考えることもできる。[24, 42] だが、XANESスペクトルには束縛・準束縛状態への遷移が含まれるために、必ずしもこの吸収端の位置がXPSから求められるイオン化ポテンシャルを表すとは限らない。一般にXANESスペクトルは図1-2のようにshape resonanceを表す複数のLorentz関数と連続帯を表すarctangent関数の重ね合わせで表現され、このarctangent関数の変曲点 E_0 がイオン化準位に対応すると考えられている。[30] このXANESの複雑な形状のためにshape resonanceによるピーク、特にwhite lineの強度が増加（減少）すると、連続帯の位置に変化がなくてもスペクトルは低（高）エネルギー側に見かけ上ずれてしまう（図1-2(a)） また、内殻電子のbinding energyの他に終状態での空準位の電子密度が水素吸着に伴って変化していることも考えられるので、このedgeのシフト幅を電子密度の変化によるXPSの化学シフトと同等に扱うのは危険である。事実 L_1 -edgeで

はこのような水素吸着によるedgeのシフトは観測されていない(図3-19)。もしPtから吸着水素への電荷移動による内殻電子のbinding energyの変化が原因であるとする、シフトはL-edgeすべてに現れるはずである。しかし実際には L_{1} -edgeではedgeの位置は水素吸着前後で変化しないことから、 $L_{2,3}$ -edge XANESでのシフトは電荷移動によるものではなく、水素吸着による終状態の変化と考える方が適切である。他の論文ではこのedgeのシフトを電荷移動による内殻準位の変化と考えており、すべてedgeが重なるように横軸をずらしてから差スペクトルをとっている。しかし、このような取り扱いは、edgeのシフトが電荷移動によってのみ生じている場合にしか適用できない。本研究では上に述べた理由からシフトは電荷移動ではなく水素吸着による終状態の変化が原因であると考え、edgeをそろえずにそのまま差スペクトルをとった。この差スペクトルにはやはり以前の論文で報告されていると同様のピークが現れる。ただしedgeをそろえずに差スペクトルをとったためにこの正のピークの他に、低エネルギー側に負のピークが見かけ上現れている。この正のピークが差をとっているために偶然生じたものでないことは、 $L_{2,3}$ -edgeの両方で現れること、curve fittingを行うとスペクトルを再現するのに2つのLorentz関数が必要なこと(図1-2(b)) [36]、さらに図3-5の水素吸着後のスペクトルの一次微分から明らかである。このピーク強度は図3-20, 3-21からPt微粒子の分散度、すなわち水素が吸着しているPt原子数と総Pt原子数の割合に比例しているといえる。さらにどの担体でもピーク強度はほぼ同じ直線上にのり、ピーク位置は分散度や担体によってほとんど変化しない。もしこのピークの原因をVaarkampらが主張するように担体とPt微粒子間の界面水素であるとする、界面水素

は担体表面の酸素原子と水素結合で結びついていると考えられるのでピークは担体の影響を受けてその位置や形状が変化するはずである。[16,38] そのため、この解釈では実際にはピーク位置は担体によってほとんど変化していないというこの実験結果を説明できない。また、Pt/SiO₂に水素を吸着させた後に573 Kで昇温排気してから室温でXANESを測定するとピークは消失するという結果が得られたが、担体とPt微粒子との結合でこのピークが生じるのであれば室温に冷却した後では熱振動はなくなるので開裂したPt-O結合は復元し、ピークは依然として現れるはずである。すなわちこの結果から担体とPt微粒子との結合による説明は否定される。さらにTiO₂担体におけるSMSIは高温還元によって担体のTiO₂の一部がTi₂O₃に還元され、金属微粒子表面を覆うのが原因であることが知られているが、Pt/TiO₂触媒でSMSIが起こっているときには担体とPt微粒子との界面が増加するにもかかわらず、水素吸着に伴うピーク強度が減少する事実からもこのピークが担体とPt微粒子との結合のために生じるという説は不適當であると考えられる。[43] 従ってこれらの結果はこのピークが水素が吸着しているPt原子によって生じ、さらにそれがPt-Hという結合に局在化していることを支持している。すなわち、序で述べたようにこのピークの帰属としてはPt-H結合の反結合性軌道への遷移、あるいはPt-H間の多重散乱によるshape resonanceが妥当であろう。一般には担持金属触媒の触媒能は担体によって大きく影響されると言われている。これは担体と金属微粒子間での電子移行が起り、金属微粒子の電子状態が担体によって異なるためと解釈されている。さらに金属微粒子の粒径が極端に小さいときにもその電子状態は変化することが報告されている。[44] これらの見知からするとここで

の結論は非合理なように思われる。しかし、XANESはX線吸収原子の周りのごく近傍に局在した電子状態を反映することが知られている。これは以下のようにして説明される。まず、X線の内殻吸収では内殻に正孔ができるためにそのポテンシャルを感じて価電子帯、さらには励起先の空バンドの準位が深くなる。このとき空バンドの幅が狭い場合には内殻に正孔のできた原子の空軌道がバンドから外れてしまうために、XANESはバンド的な長周期の電子状態よりもX線吸収原子に局在した電子状態に関する情報を含むことになる。

[45] 従って、ピーク位置や形状が粒径および担体の変化による影響を受けないことはこれらの帰属で合理的に説明できる。H/Pt=0.57のPt/MgO触媒では真空下で測定したスペクトルはfoilのものに比べてwhite lineの強度が増加した。以前にPt/MgO触媒を773 Kで焼成した触媒では担体表面の Mg^{2+} が Pt^{4+} に置換されているという報告があり、ここでも一部の Mg^{2+} が Pt^{4+} に置換されているためにwhite lineの強度が増加していると考えられる。

[46] この場合においても差スペクトルのピーク強度が同じ直線上にのることは、このピークが水素が吸着する前のPt微粒子の電子状態には影響されないことを示している。これはSamantらの、担体であるゼオライトの酸性度が差スペクトルのピークに影響しないという結果とも合致する。[37] さらに昇温排気の実験からは SiO_2 、 Al_2O_3 のどちらの担体でも水素吸着によってスペクトルに現れる変化がその脱離に伴って消失することがわかった。さらに吸着水素を徐々に脱離させてXANESを測定すると、各スペクトルには等吸収点が存在し、水素の被覆率と差スペクトルのピーク強度との間にはよい比例関係が成り立つことが見いだされた。これは各被覆率におけるXANESスペクトルが、水素吸着したPt原子

に起因するスペクトルと水素吸着していないPt原子に起因するスペクトルの重ね合わせで表現できることを示唆している。もしこのピークがPt微粒子中で非局在化した電子状態の変化を表しているのであれば、直接水素が吸着していないPt原子もその影響を受けるために水素の被覆率とともにピークの位置や形状が変化し、等吸収点は存在しないはずである。すなわちこの結果は先の分散度と担体を変化させた実験の結果と共に、水素吸着に伴うXANESの変化がPt-H結合に局在化しており、それ以外のPt原子は水素吸着による影響を受けていないことを示している。これらの結果から、このピーク強度は水素がPt微粒子に飽和吸着していれば分散度に依存し、飽和吸着していない場合には水素の被覆率に依存すると考えられる。このことはすなわち、XANESを用いて気相存在下で金属微粒子上に吸着した水素を定量することが可能であることを示している。図3-20, 3-21のプロットでは各点について、分散度に起因する誤差が縦軸方向に約±0.1程度含まれている。これは分散度測定では水素圧の変化をマンメータで目視によって見積もっているが、担持量が低いときや測定に用いた触媒の量が少ないときにはこのときの読みの誤差が分散度に大きく影響するためである。そのために分散度の低い領域、特に L_2 -edgeではXANESのedge jumpが L_3 -edgeの1/2であるためスペクトルのS/N比が悪いことも加わって、直線からのずれが大きいと考えられる。また、スピルオーバーした水素が分散度に影響している可能性もあるが、図3-1のTPDスペクトルの高温側のピークの強度が弱いことから、その影響はわずかであると考えられる。Millerらは数種のゼオライト、 SiO_2 、及び Al_2O_3 にPtを担持した触媒の水素のTPDを測定し、低温側のピークは触媒表面に解離吸着した水素の脱離であり、高温側

のピークの方は担体上にspill-overした水素の脱離であると帰属している。[16] すなわち、この低温側のピーク強度が弱いことは、スピルオーバーした水素量がわずかであることを示している。しかし、より正確なPt微粒子の粒径とXANESのピークとの関係を調べるために電子顕微鏡によるPt微粒子の粒径分布測定を今後行っていきたい。

Pt以外にもPd/SiO₂およびIr/SiO₂触媒の測定から、この水素吸着に伴うL-edge XANESの変化は他の水素を吸着する金属であっても起こり得ることがわかった。水素をバルクに吸蔵したPd金属のXANESについては既に報告されており、理論計算も行われている。

Soldatovらは多重散乱法を用いて水素を吸蔵したPd金属のL₃-edge XANESの計算を行い、水素吸蔵したPd (PdH_{0.6}) のXANESには、Pd金属では存在しなかったピークがwhite lineから約6 eV高エネルギー側に現れることを示した。[47] この結果はPd foilのL₃-edge XANESを水素下、及び真空下で測定した実験結果ともよく一致しており、彼らはこのピークは水素による多重散乱、あるいはPd-H結合の反結合性軌道への遷移の結果生じるものであると結論している。このSoldatovらの結果はここでの担持触媒を用いた実験結果とよく一致する。Pd及びIrでの結果から、このL-edge XANESを用いた金属微粒子上の吸着水素の定量が他の金属についても応用できる可能性があることが示唆された。しかしIr/SiO₂及びPd/SiO₂触媒では広い範囲で分散度を変化させた触媒のXANES測定は行っていないので、担体と分散度を変えた担持触媒を調製し、吸着水素量と差スペクトルのピークとの間に比例関係が成り立つかを確かめる必要がある。特にPdでは吸着水素と吸蔵水素の違いを調べるために、より大きな粒径の触媒で水素吸蔵した触媒のXANESを測定する予

定である。しかし、PdのL-edgeは軟X線領域にあるため、高分解能で測定できるという利点がある反面、担持触媒の場合は担体による吸収のために透過法では測定することができず、蛍光法を用いなければならない。そのため透過法での測定に比べてS/N比が悪く、散乱光の影響があるためにスペクトルの規格化にも問題がある。Ptのように定量的な議論をするためには、検出ガスをKrに変えるなどしてback groundを少なくすることが必要になる。

(2) 真空下及び水素共存下での昇温測定

Lytleらは、水素またはヘリウム存在下で昇温しながらPt $L_{3\text{-edge}}$ XANESを測定すると、white line近傍にピークが生じ、その強度が温度に対して可逆的に変化すると報告している。[35] 今回の真空中で423~573 Kに加熱した測定ではこのブロードニングはほとんど認められなかった。しかし、測定温度が高温になるとスペクトルはわずかに低エネルギー側にシフトしていく。そのために室温で測定したスペクトルとの差スペクトルにはedgeのずれによる見かけ上のピークがあらわれる。この変化の原因としては高温下でPt微粒子の電子状態が変化したことが挙げられる。EXAFSでは測定温度が高くなると原子の熱振動が激しくなり、スペクトルの振幅が弱くなることが知られている。しかしこの温度効果は光電子の運動エネルギーが高いときに顕著であるが、XANESでは影響が小さいとされている。[48] 他の測定では排気下で測定したXANESのwhite lineのピーク幅は金属foilとほぼ同じ程度か若干狭くなっているのに対して、この加熱して測定したスペクトルでは

white lineのピーク幅が金属foilと比較して大きいことから、むしろ変化の原因としては還元後の水素の脱離が完全でなかったことが挙げられる。加熱によってPt表面に残存していた水素が脱離していったためにedgeがシフトしたと考えられる。一方、水素存在下での測定ではwhite lineがブロードニングし、真空中573 Kで測定したスペクトルとの差スペクトルには他の水素存在下での測定と同様のピークが現れた。またその強度は測定温度によって変化し、高温で測定したものほどピーク強度は減少するが、同温での昇温排気の場合と比べるとそのピーク強度は強い。実際に473 Kでの水素の吸着量を見ると、室温での吸着量の約40%となり、おおよそ図3-37の結果と一致する。これは気相が存在しているとかかなりの高温でもPt表面に水素が存在していることを示唆している。実際COの水素化などでは昇温脱離で水素がほぼ脱離している温度 (~773 K) でも反応が進むことから気相存在下では高温でもPt微粒子の表面に水素が存在していることがわかる。[49] このように、気相存在下での吸着種の挙動は真空下でのそれとは大きく異なる場合がある。そのため、触媒反応中での触媒の構造や電子状態を知るために、反応条件下あるいは気相存在下での吸着種のその場観察は必要不可欠であり、XANESを使ったこの方法はそのための有力な手法になるであろう。

(3) 水素以外の気体とCO-H共吸着によるPt L-edge XANESの変化

エチレンとその誘導体を吸着させてXANESを測定すると、white line強度が増加することがこれまでに報告されているが、それらの報告ではそのwhite lineの変化を空dバンドの

変化と考えており、吸着によって生じる準束縛状態への遷移は考慮されていない。[33]

今回CO, NO, エチレン, ベンゼン等を吸着させたPt触媒のXANESを測定し、差スペクトルをとると水素吸着と同様にピークが現れた (図3-44, 3-45)。 いずれの気体吸着においても L_{1} -edgeではedgeのシフトが存在しなかったため、前述のようにedgeのずれが終状態の変化と解釈してedgeをそろえずに差スペクトルをとった。水素吸着の場合はピーク位置がwhite lineから大きく離れており、curve fittingでは2つのLorentz関数を用いないとスペクトルを再現できないことから、電荷移動による空d密度自体の変化が吸着によって新しく現れる状態と分離して扱えると考え、差スペクトルに現れるピークをPt-H軌道に局在化した状態と帰属した。しかし、ここでのCO, NO, エチレン, ベンゼン等の気体を吸着させたスペクトルではピーク位置はedgeから5~3 eVと、white lineに非常に近い位置に現れるために電荷移動によるd軌道の変化と、吸着に伴って新しく現れる局在化した軌道への遷移とが分離されていない可能性がある。そのため水素と同様の扱いをするには分散度及び被覆率とピーク強度の関係を明らかにする必要がある (後述)。今回の実験では差スペクトルのピーク位置は吸着種によって異なっており、水素のピーク位置が最も低エネルギー側にある。このピーク位置の違いの理由として多重散乱の過程が考えられる。多重散乱にはMS-1とMS-2の2種の過程があると言われている。[21] 前者はX線吸収原子と散乱原子がすべて同一直線上に並んでいる場合であり、X線吸収原子-散乱原子間で電子が往復する場合も含まれる (図4-1)。 この過程はEXAFS領域ではいわゆるfocusing effectに対応する。[49] 後者は吸収原子と散乱原子が同一直線上にない場合である。図3-44, 3-45の差

スペクトルでは、CO吸着のピーク強度が最も強い。これはCOはPt表面のlinear siteに吸着するためにこのfocusing effectが大きく寄与するためだと考えられる。ここでの差スペクトルのピークの原因がPt-吸着種間での電子のMS-1多重散乱であるとする、その位置はEXAFS同様に原子間距離を反映すると考えられる。SetteらはB, C, N, O, Fからなる気体分子のXANESを測定し、イオン化閾値と σ shape resonanceのピーク間のエネルギー差が、X線吸収原子と散乱原子の結合距離と直線関係にあると報告した。[50] それによると吸収原子と散乱原子の原子番号の和が同じ場合には、結合距離が短くなるほどシフトは大きくなり、結合距離が同程度の場合は吸収原子と散乱原子の原子番号の和が小さいほどシフトが大きくなる。また、3原子以上の直線分子では、前述のfocusing effectのためにこれらの結果があてはまらないとした。この結果を利用して金属原子と吸着種間の結合距離を表3-2のピークシフトから求められる可能性がある。しかし吸着に伴うピークの差異は数 eVと、Setteらのシフトの値（数 eV～数10 eV）よりもかなり小さい。さらにCOやNOではPt表面にlinearで吸着する他にbentやbridge siteにも吸着する。そのため、吸着サイトによってfocusing effectの影響が異なると考えられるために、それぞれのサイトに存在する吸着種の比率を調べる等、より慎重な考察が必要である。

このように水素以外の気体の吸着でもXANESにピークが生じることが示されたが、これらの気体の吸着でもピーク強度が分散度や被覆率に比例するのであれば、共吸着系や反応中にそれぞれの吸着種の被覆率を定量できる可能性がある。Pt微粒子の分散度を変化させてCO存在下でXANESを測定すると、差スペクトルのピーク強度は分散度と共に増加し

た。だが、図3-51の昇温排気の実験ではピーク強度とCOの被覆率は良い一致をみなかった。Pt/SiO₂触媒にCOを吸着させると大部分のCOがlinearに吸着するが、bridge siteに吸着しているCOも一部存在する。bridge siteに吸着したCOに比べてlinear吸着の場合は前述のfocusing効果のためにより強いピーク強度を示すと思われる。このlinear COとbridge COの比が被覆率に関わらず一定である保証はないため、水素とは異なり、ピーク強度がCOの被覆率に比例しなかったと考えられる。また、炭素がわずかに堆積していることが影響している可能性もあるため、昇温ではなく導入圧によってCOの被覆率を制御する方法が望ましく、今後の課題である。また、前に述べたようにこの差スペクトルに現れるピークはPt-COに局在化した状態だけでなく、電荷移動によるd-bandの変化も含んでいるために直接にはCOの吸着量に比例しないという解釈もできる。特に金属表面へのCOの吸着では金属原子のd軌道からCOの反結合性軌道へ電子の逆供与が起こるとされているために、水素吸着よりも大きな電荷移動が起こっていると考えられる。ただし、COの被覆率を変化させた測定では、CO存在下で測定したスペクトルと、真空下で測定したスペクトルとの重ね合わせでその他のスペクトルを再現できることから、このXANESスペクトルがCOが吸着したPt原子周辺の局所的な状態を反映していることは変わりがないであろう。

Pt/SiO₂触媒上でのCO-H共吸着系では、他で報告されているようにCOとPtとの結合が強いため、COが前吸着していると水素の吸着が抑制された。水素を吸着させた後にCOを導入して測定したXANESではCO単独吸着のときとほぼ同じスペクトルが得られたのも、同じ理由によってPt微粒子表面に吸着していた水素とCOが置換したためであろう。この触

媒上のCO-H共吸着では吸着種が互いに影響し合い、赤外スペクトルではC-O伸縮の波数が高波数側にシフトする。[1,51] しかし、ここでの実験では、XANESの差スペクトルにはCO吸着に類似のピークが現れるが、実際に水素吸着が起こっているにもかかわらず、それに伴う図3-27のようなピークは分離して観測されない。水素原子の電荷が小さくなると極端に水素吸着による散乱振幅が減少することが多重散乱の計算結果から分かっていることから、CO吸着によってPtが電子不足になり、吸着水素の電子密度と共に水素原子の後方散乱能が減少したと考えられる。[52] ただし、分離したピークとしては現れていないが、吸着水素がピークに影響を与えることがピーク高さと面積の関係から示唆される。すなわち水素やCOではピーク高さと面積が直線関係にあるために、ピークは強度のみが変化していると考えられるが、共吸着ではCOの被覆率が低くなるに従ってピークはブロードニングしていくためにこれらは比例しない(図3-62)。これらの結果から、共吸着系では水素吸着に伴うピークが他の吸着種によるピークによって隠されるため、XANESを用いた水素の定量は困難であるといえる。前述のSetteらの報告でも、C-H, N-H, O-Hの結合間での σ shape resonanceは他の原子対のそれに比較して非常に強度が弱く、水素以外の原子が結合しているとその原子対による σ shape resonanceのみが観測されている。Pt(111)面を用いた単結晶の実験では、COが0.25~0.50 ML吸着した表面に水素を飽和させると約100 Åの直径を持つCOのislandが現れることがLEEDによる観察から見いだされた。[53]

もしPt微粒子の場合でも水素共存下でCOのislandが形成されるとすれば、水素吸着に伴うピークはPt-H結合に局在化した状態を反映していると考えられるので、COが共吸着し

ていてもその影響を受けずに現れるはずである。しかし、この実験ではPt微粒子は高分散しているためにCOはislandを形成せず、COと水素はランダムに吸着していると考えられる。COと水素が同じPt原子に吸着した場合にPt原子の電子状態が変化したり、COの被覆率によっては吸着種間の相互作用が生じるため、XANESの差スペクトルに水素の影響が現れなかったと理解することができる。現在赤外分光法を用いてCO-H共吸着下でのCOの吸着状態の観察を行う予定である。

理論計算による考察

Pt-H系の計算では水素吸着によってPtから水素への電荷移動があるとされたが、Ptのs,p軌道のpopulationは電荷移動の方向と同様に減少しているのに対し、d軌道のpopulationは増加している。[4] Harrisらは金属表面への水素分子の解離吸着のモデルとしてNi₂-H₂系のポテンシャルエネルギー曲面を計算した。[54] その結果Ni表面に水素が解離吸着する場合には水素分子のσ軌道とNiのs軌道が反発するためにNiのd軌道のpopulationが増加し、s,p軌道のそれは減少することを示した。このため、XANESから見積もられるd軌道の占有数の増減と電荷移動の方向は必ずしも一致しないことがわかる。エネルギー準位図からはPt-H結合性軌道がFermiエネルギーから約5 eVの位置に現れることが示された。これはUPSでの結果と良く合致するが、([55]) XANESでピークが現れる位置にはd軌道成分を強く持った反結合性の軌道は存在しなかった。そこで、このPt-H系の計算をよりPt原子数の多い系に適用するため、正四面体型のPt₄クラスターの計算を試みた。しかし、Pt-H系

のDV- $X\alpha$ 計算ではDV積分のサンプル点数を増やしていくと各基底関数のorbital populationが一定値に収束したのに対し、Pt₄クラスターではサンプル点数を20000点まで増やすとorbital populationが振動してしまう。DV- $X\alpha$ 法は、全エネルギーが精度良く求められないため、収束条件を各原子軌道のorbital populationが変化しなくなった時点としているため、金属のようにHOMOとLUMOが非常に近い系を計算する場合には分子軌道を計算する度にHOMOとLUMOが逆転してしまい、収束しない事があることがわかった。そのため、DV- $X\alpha$ 法による計算をあきらめ、現在密度汎関数法を用いてPt骨格の構造最適化を含めたより精密な計算を行っている。[56] それによると、Pt₁₃のクラスターに水素を吸着させるとFermi準位より約9 eV低エネルギー側にPt-Hの結合性軌道が存在し、逆に約9 eV高エネルギー側にPtのd成分を強く有する空軌道が現れる。この軌道への遷移がXANESに現れていると考えられる。この軌道はHのs成分が強く混成していることから、Pt-Hの反結合性軌道と帰属できる。この水素吸着に伴う反結合性軌道はPd₁₃クラスターでの同様の計算から、Ptに特有なものではなく、他の水素を吸着する金属にも現れることがわかった。

種々の担体を用いて担持白金触媒を調製し、水素吸着の前後でのPt $L_{2,3}$ -edge XANESを測定した。それらの差スペクトルをとると、水素吸着に伴う新たなピークが L_3 -edgeではedgeから約8 eVの位置に、 L_2 -edgeではedgeから約6 eVの位置に現れた。このピーク強度は、水素が飽和吸着しているときはPt微粒子の分散度に比例し、飽和吸着していない場合はPt微粒子表面の水素の被覆率に比例することが見いだされた。このピークの位置や形状は担体や粒径によって変化しなかったことから、Pt-Hに局在化した反結合性軌道への遷移、あるいはPt-H間での光電子の多重散乱が原因であると考えられる。この結果を利用して、この水素吸着に伴うピークを用いて真空下、さらには気相存在下での吸着水素を定量できる可能性が示された。さらにこの水素吸着に伴うピークはPt以外にもPd、及びIrの担持触媒で現れることが確認された。従って、このピーク強度を用いた吸着水素の定量は他の金属微粒子にも応用できると思われる。水素以外の吸着種によってもXANESは変化し、やはり差スペクトルにはピークが現れた。このピーク位置は吸着種により異なっており、Pt-吸着種間の距離がピーク位置に関係していると思われる。CO-Hの共吸着系では水素吸着に伴うピークは現れなかった。COが共吸着していることにより、Pt、または吸着水素の電子状態が変化していることが原因であると考えられる。

6. Reference

- [1] For example ; Z. Paal and P.G. Menon, Hydrogen Effects in Catalysis, Marcel Dekker, New York, 1988.
- [2] C.S. Shern, Surf. Sci.,286 (1992) 171.
- [3] U.A. Jaysooriya, M.A. Chhesters, M.W. Howard, S.F.A. Kettle, D.B. Powerll and N. Sheppard, Surface Sci., 93 (1980) 526.
- [4] K. Christmann, Surf. Sci. reports, 9 (1988) 1.
- [5] G. Kleinle, V. Penka, R.J. Behm, G. Ertl and W. Moritz, Phys. Rev. Letters, 58 (1987) 148.
- [6] L.P. Nielsen, F. Besenbacher, E. Laegsgaard and I. Stensgaard, Phys. Rev. B44 (1991) 13156.
- [7] 「表面水素とバルク水素その触媒反応との関わり」, 触媒, 33 (1991) 254.
- [8] 触媒学会編, 触媒講座9 (工業触媒反応2) , 講談社サイエンティフィック.
- [9] 触媒学会編, 触媒講座7 (基本工業触媒反応) , 講談社サイエンティフィック.
- [10] H. Yoshitake and Y. Iwasawa, J. Catal., 131 (1991) 276
- [11] E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Mandon and S.L. Soled,Advances in Catalysis,39 (1993) 221.
- [12] S.T. Srinivas and P. Kanta Rao, J. Catal., 148 (1994) 470.
- [13] W. Brenig and D. Menzel, Desorption Induced by Electron Transitions, DIET II, Spring-Verlag, Berlin, 1985.

- [14] K. Christmann, F. Chehab, V. Penka and G. Ertl, *Surf. Sci.*, 152 (1985) 356.
- [15] S. Tsuchiya, Y. Amenomiya and R.J. Cvetanovic, *J. Catal.*, 19 (1970) 245.
- [16] J.T. Miller, B.L. Meyers, F.S. Modica, G.S. Lane, M. Vaarkamp and D.C. Koningsberger, *J. Catal.*, 143 (1993) 395.
- [17] L.H. Little, A.V. Kiselev, V.I. Lygin, *Infrared Spectra of adsorbed Species*, Academic, London, 1966.
- [18] H. Winick, S. Doniach, *Synchrotron Radiation Research*, Plenum, New York, 1982.
- [19] D. C. Koningsberger and R. Prins, *X-Ray Absorption*, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [20] J.C.J. Bart, G. Vlaic, *Advances in Catalysis*, 35 (1987) 1.
- [21] J.C.J. Bart, *Advances in Catalysis*, 34 (1986) 203.
- [22] H. Nakamatsu, T. Mukoyama, H. Adachi, *J. Chem. Phys.*, 95 (1991) 3167.
- [23] D.D. Vvedensky, D.K. Saldin and J.B. Pendry, *Comp. Phys. Commun.*, 40 (1986) 421.
- [24] J. Wong, F.W. Lytle, R.P. Messmer and D.H. Maylotte, *phys. Rev. B* 30 (1984) 5596.
- [25] 吉田 郷弘, XANES分析評価法の実用的利用, XAFS分析評価セミナー, 東京大学, 1994.
- [26] T.M. Salama, T. Tanaka, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *Surf. Sci. Lett.*, 227 (1990) L100.
- [27] N. Kosugi, H. Kondoh, H. Tajima and H. Kuroda, *Chem. Phys.*, 135 (1989) 149.
- [28] M. Fernandez-Garcia, C.M. Alvarez and G.L. Haller, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 12565.

- [29] L.F. Mattheiss, R.E. Dietz, Phys. Rev. B, 22 (1980) 1663.
- [30] A.N. Mansour, J.W. Cook, and D.E. Sayers, J. Phys. Chem., 88 (1984) 2330.
- [31] F.W. Lytle, P.S.P. Wei, R.B. Gregor, G.H. Via and J.H. Sinfelt, J. Chem. Phys., 70 (1979) 4849.
- [32] J.A. Horsley, J. Chem. Phys., 76 (1982) 1451.
- [33] H. Yoshitake and Y. Iwasawa, J. Phys. Chem. ,95 (1991) 7368.
- [34] H. Yoshitake and Y. Iwasawa, J. Phys. Chem. ,96 (1992) 1329.
- [35] F.W. Lytle, R.B. Gregor, E.C. Marques, D.R. Sandstrom, G.H. Via and J.H. Sinfelt, J. Catal., 95(1985)546.
- [36] N. Ichikuni and Y. Iwasawa, Catal. Lett., 20 (1993) 87.
- [37] M.G. Samant and M. Boudart, J. Phys. Chem., 95 (1991) 4070.
- [38] M. Vaarkamp, J.T. Miller, F.S. Modica, G.S. Lane and D.C. Koningsberger, Jpn. J. Appl. Phys., 32-2 (1993) 454.
- [39] M. Funabashi, T. Ohta, T. Yokoyama, Y. Kitajima and H. Kuroda, Rev. Sci. Instrum.,60 (1989) 2505.
- [40] G.L. Haller and D.E. Resasco, Advances in Catalysis, 36 (1989) 173
- [41] M. Albert Vannice and C. Sudhakar, J. Phys. Chem., 88 (1984) 2429.
- [42] C.G. Michel, W.E. Bambrick, R.H. Ebel, G. Larsen and G.L. Haller, J. Catal.,154 (1995) 222.

- [43] D.R. Short, A.N. Mansour, J.W. Cook, Jr., D.E. Sayers and J.R. Katzer, *J. Catal.*, 82 (1983) 299.
- [44] M. Che, C.O. Bennett, *Advances in Catalysis*, 36 (1989) 55.
- [45] 小杉 信博, *放射光*, 2 (1989) 1
- [46] 富重 圭一, *デイミトリス・コンダリデス*, 季 旭, 岩澤 康裕, *触媒*, 37 (1995) 124.
- [47] A.V. Soldatov, S. Della Longa and A. Bianconi, *Solid State Commun.*, 85 (1993) 863.
- [48] 藤川 高志, *表面*, 34 (1996) 9.
- [49] J.L. Robbins, E. Marucchi-Soos, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 2885.
- [50] F. Sette, J. Stohr, A.P. Hitchcock, *J. Chem. Phys.*, 81 (1984) 4906.
- [51] G.E. Becker and G.W. Gobeli, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 2942.
- [52] T. Matsuura, T. Fujikawa and H. Kuroda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 52 (1983) 3275.
- [53] D.A. King, *The Chemical Physics of Solid Surface 6*, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [54] J. Harris and S. Andersson, *Phys. Rev. Lett.*, 55(1985)1583.
- [55] J.E. Demuth, *Surf. Sci.*, 65 (1997) 369.
- [56] S. Ohnishi, N. Watari, *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 49.