

X線吸収スペクトルによる吸着水素の定量

久保田岳志*・岡本 康昭*・朝倉 清高**・岩澤 康裕**

*島根大学総合理工学部物質科学科

**東京大学大学院理学系研究科

Quantitative analysis of adsorbed hydrogen by means of X-ray absorption spectroscopy

Takeshi KUBOTA, Yasuaki OKAMOTO, Kiyotaka ASAKURA, Yaushiro IWASAWA

(Received September 18, 1998)

We investigated Pt and Pd L-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra for the metal particles supported on some inorganic oxides (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO and TiO_2) with and without adsorbed hydrogen. The new peaks appeared at 6–8 eV above the Pt L-edge in difference spectra between those in vacuum and with adsorbed hydrogen. The intensity of the new peak was decreased by evacuation at room temperature, and then intensity of peak was found to be proportional to the hydrogen coverages but independent of the kind of the supports. We also measured XANES spectra at Pt L-edge for Pt particles supported on SiO_2 under CO adsorption and $\text{CO} + \text{H}_2$ coadsorption. Coadsorption of hydrogen and CO broadened and shifted the peak in Pt L-XANES to the higher energy side. It was found that the peak can be represented by two components due to adsorbed hydrogen and CO. It was found that the fitting component with respect to adsorbed hydrogen was proportional to the amount of adsorbed hydrogen and this linear relationship was same as hydrogen mono-adsorption. In Pd L-edge XANES spectra, new peak appeared after hydrogen adsorption and it was found that their intensity of peak can be related with amount of adsorbed hydrogen and ratio of adsorbed hydrogen or Pd atoms in subsurface region to total Pd atoms. XANES changes its structure with interaction between catalysts and adsorbates sensitively, so XANES is expected as new method for in-situ characterization.

1. はじめに

無機酸化物の上の金属微粒子は、触媒として広く用いられているが、反応条件下での金属微粒子の構造や電子状態は、触媒上に吸着した気体や、温度等の影響を受けるため、staticな状態とは異なっていると考えられる。しかし、この触媒活性点の状態変化と触媒作用との関係に関しては、多くの知見が得られていない。これは、反応中の吸着種を定量し、反応中の動的な構造を in-situ 条件下で調べるのが難しいため、活性点の構造変化と吸着量や反応活性との関係を捕らえられないためである。そこで性能を改良され、より高度に設計された触媒を開発するためには、触媒のキャラクタリゼーション、特に反応条件のガス共存下での動的なキャラクタリゼーションが不可欠である。XANES (X-ray Adsorption Near Edge Structure) は X 線吸収原子の周りの局所構造や電子状態を反映し、気相存在下で測定が可

能なため、担持触媒の in-situ キャラクターゼーションに用いられる。しかし、XANES は未だ理論的解釈が統一されておらず、利用法としては標準物質のスペクトルと比較するといった指紋的なものが主である。XANES は比較的高 S/N 比で測定可能であり、測定条件に制約が少ないといった利点がある。そのため、新たなスペクトルの解析法を開発し、定量的なパラメータを得る手法が確立されれば、さらなる応用の可能性が広がる。本報では XANES を用いた定量的な触媒のキャラクターゼーションの一例として、他の分光法では困難であった、金属微粒子上の吸着水素の定量について報告する。

2. 表面吸着水素とその反応性

水素は金属表面に解離吸着し、表面の構造再構成を引き起こしたり、電子状態を変化させることがよく知られている。また、金属表面に吸着した水素は各種水素化反応、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る最も基本的な吸着種であり、反応の選択性が触媒表面上での吸着水素の濃度によって変化する例がある¹⁾。しかしながら金属表面に吸着した水素はその電子密度が小さいため、分光的手法によって吸着水素をとらえることは困難である¹⁻³⁾。超高真空中での単結晶を用いた研究では真空紫外光電子分光法 (UPS) や電子刺激脱離法 (ESD) 等の光電子分光法が吸着水素のキャラクターゼーションに用いられるが、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ないという制約がある^{3,4)}。昇温脱離法 (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^{5,6)}。担持触媒の場合、気相存在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⁷⁾。このように、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ー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。

3. 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ときに干渉し、遷移確率が変調を受けるために生ずる現象である⁸⁾。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) として区別する。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。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する。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に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。d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。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。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⁹⁻¹²⁾。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。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。これまでに反結合性軌道への遷移、担体と金属微粒子との界面にある水素の影響、担体の酸素とPt原子の反結合性軌道への遷移等の説が提唱されているが、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⁹⁻¹²⁾。

もしこのXANESの変化が金属原子と水素原子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。そこで、排気処理によって吸着水素量を変化させた系のXANESを測定して水素吸着に伴うスペクトルの変化を調べた結果を以下に示す。また、Pd微粒子や、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も検討した。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ることが期待される¹³⁻¹⁵⁾。

4. 担持金属微粒子のXANES測定

4-1 触媒調製及び分散度測定

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ または $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ を前駆体としたイオン交換法またはPt, Pdの無機塩を前駆体とした含浸法によって触媒を調製した。担体は SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 を用いた。それぞれの触媒について、容量法により非可逆水素吸着量を測定した。以後、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する。

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

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

分散度の高い試料ほど、担体上の白金微粒子の粒径が小さいことになる。サンプルはガラス製閉鎖循環系反応装置内で酸化、還元され、吸着実験または XANES 測定に用いられた。

4-2 触媒調製及び分散度測定

Pt L-edge XANES の測定は高エネルギー物理学研究所放射光施設 BL-10B にて行った。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パーで行った。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。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。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。

Pd-L 吸収端は、軟 X 線領域にあるため、Pd L-edge XANES の測定は軟 X 線専用ビームラインである同施設の BL-11B にて行った。X 線は Ge(111) の channel cut モノクロメータで単色化されている。測定は真空チャンパ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。吸光度は I/I_0 とした。得られたスペクトルは edge 前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。

5. 水素吸着に伴うピークの水素吸着量による影響

Fig. 1(A), 2(A) に、 $\text{H/Pt} = 1.2$ の Pt/SiO_2 触媒について、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 $L_{2,3}$ -edge XANES スペクトルを示す。水素共存下で測定したスペクトルには吸収端ピークの大きなブロードニングが観測される。また、水素が吸着することで、両吸収端ともエッジの位置は高エネルギー側にシフトしている。しかし、内殻 2s 軌道からの遷移である L_1 吸収端には、エッジのシフトは観測されなかった。エッジのシフトは一般に XPS の化学シフトに対応し、吸収原子の価数を反映するものと考えられている。しかし、吸収端付近の終状態の電子密度や遷移確率にも影響を受けるため、必ずしも価数と一対一の関係にはならないこともある。ここでの水素吸着した Pt の系では、Pt L_1 エッジにシフトが見られないことから、 $L_{2,3}$ エッジのシフトは電子移動よりも水素吸着に伴う終状態電子密度や遷移確率の変化であると考える方が合理的である。この水素吸着に伴って生じたスペクトルの変化は、排気温度と共に徐々に減少していく。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ことが昇温脱離スペクトルの測定からわかっていることから、573 K 排気後に測定したスペク

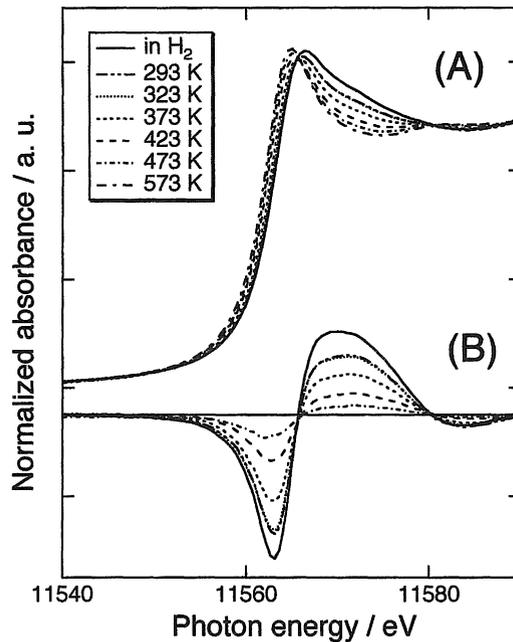


Fig. 1 (A) Normalized Pt L_3 -edge XANES spectra for Pt/SiO₂ (H/Pt=1.2) in heating process, (B) difference spectra obtained by subtracting spectra measured after evacuation at 573 K in (A) from spectra measured after evacuation at each temperature.

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 Fig. 1(B), 2(B)に示す。この差スペクトルは、水素が吸着したことによるスペクトルの変化を直接に表していると考えられる。排気温度が高くなるに従ってピーク強度は減少していくが、ピーク位置、及びピーク形状に変化は見られない。 L_3 -edge と同時に測定した L_2 -edge の XANES スペクトルにもやはり L_3 -edge と同様の変化が見られる。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、各排気温度での水素の被覆率をに対して、差スペクトルのピーク強度をプロットしたものを Fig. 3, 4 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水素の吸着量との間には比例関係が成り立つことがわかる。

近年、多重散乱理論による Pt クラスターの計算結果から、このピークは Pt 原子と水素原子間の多重散乱によって現れることが明らかにされた¹⁶⁾。ピークの強度が Pt 原子に対する水素の配位数、すなわち水素の被覆率に比例することはきわめて合理的であるといえる。

これらのことから、この水素吸着に伴うピークの強度は飽和吸着の場合には Pt 粒子の分散度に、同一触媒表面上では水素の被覆率に比例することが分かり、Pt $L_{2,3}$ -edge XANES を用いて吸着水素の定量が可能になると考えられる^{13,14)}。

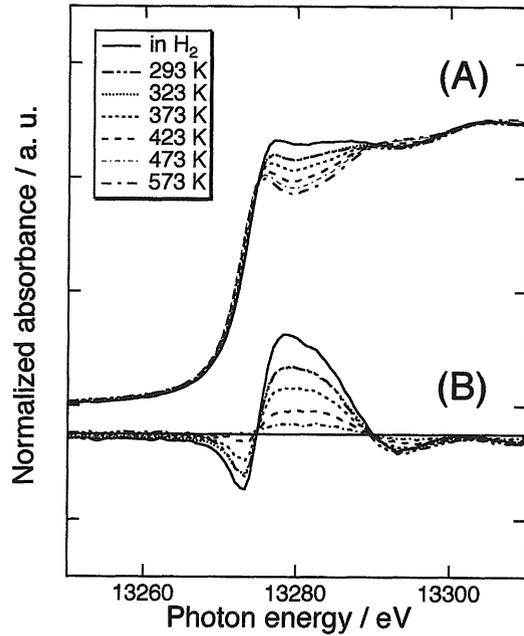


Fig. 2 (A) Normalized Pt L_2 -edge XANES spectra for Pt/SiO₂ (H/Pt=1.2) in heating process, (B) difference spectra obtained by subtracting spectra measured after evacuation at 573 K in (A) from spectra measured after evacuation at each temperature.

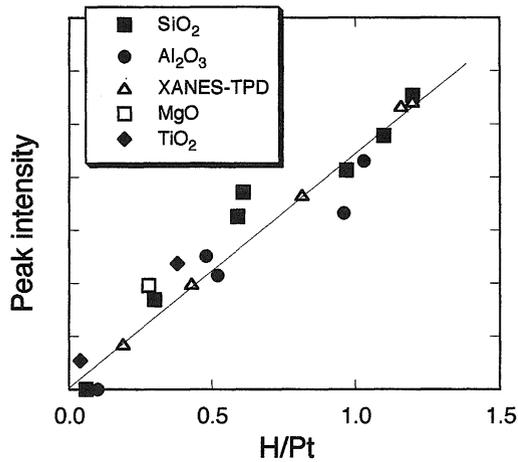
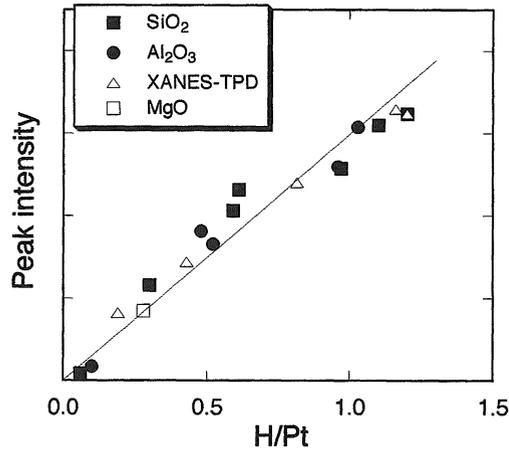


Fig. 3 Plots of the intensity of peak for adsorbed hydrogen after evacuation at room temperature as a function of H/Pt at Pt L_3 -edge; SiO₂ (closed circle), Al₂O₃ (open triangle), TiO₂, (open square), MgO (open circle) and XANES-TPD (closed square).

Fig. 4 Same as Fig. 3 at L₂-edge.

6. CO-H 共吸着での XANES の変化

H/Pt=0.97の Pt/SiO₂ 触媒について、規定量の CO を触媒に露出した後に、水素を飽和吸着させた CO-H 共吸着系の Pt L_{2,3}-edge XANES スペクトルを Fig. 5(A), 6(A)に示す. CO-H 共吸着によってもやはり, white line 高エネルギー側のブロードニングとエッジのシフトが生じている. 吸着種による変化を明らかにするため, CO-H 吸着前のスペクトルを差し引いた差スペクトルを Fig. 5(B), 6(B)に示す. 差スペクトルには新たなピークが現れ, そのピーク強度, 形状は CO と水素の吸着量によって変化し, CO の吸着量が多いほど, CO を単独に吸着させたときの差スペクトルに近づき, 水素の吸着量が多いほど, 水素を単独に吸着させたときの差スペクトルに近づく. そこで, このCO-H 共吸着系の XANES 差スペクトルを水素及び CO を単独に吸着させた XANES 差スペクトルをもとにして, 式(1)を用いて波形分離によって解析することを試みた.

$$\mu d(\text{CO}+\text{H})=x\cdot\mu d(\text{CO})+y\cdot\mu d(\text{H}) \quad (1)$$

ここで, $\mu d(\text{CO})$ と $\mu d(\text{H})$ はそれぞれ CO, H を単独に吸着させたときの差スペクトルであり, x, y は係数である. 解析結果を Fig. 7, 8 に示す. 実測のスペクトルと波形分離によって得られたスペクトルは非常によく一致することから, CO-H 共吸着系の XANES の変化は, 水素からの寄与と CO からの寄与とに分離でき, 互いに影響しないことがわかる. この波形分離において, 水素吸着に由来するピークの強度を水素の吸着量と比較した結果を Fig. 9, 10 に示す. 図からわかるように, 水素吸着に由来するピークの強度と実際の水素吸着量の間には直線関係が成り立つことがわかった. また, 水素の吸着量を一定 (H/Pt=0.25) にし, CO の吸着量を変化させたとき, あるいは CO の吸着量を一定 (CO/

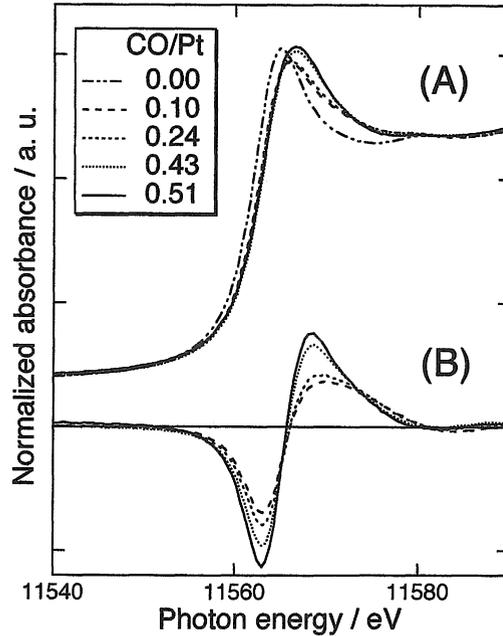


Fig. 5 (A) Normalized Pt L_3 -edge XANES spectra for CO+ H_2 coadsorbed and adsorbate-free Pt/ SiO_2 ; (B) difference spectra obtained by subtracting the CO-free spectra measured in vacuum from spectra (A).

Pt=0.20) にし、水素の吸着量を変化させたときの結果も Fig. 9, 10に示してある。この場合でもピークの強度は、吸着量と比例関係にあることから、ピーク強度と吸着量との比例関係は、水素が飽和吸着していなくても成り立ち、COの吸着量にも依存しないと考えられる。さらにこの直線は、Fig. 3, 4の直線と同じ傾きであることが、真空排気して測定した $L_{2,3}$ -edge XANES スペクトルのピーク強度との比較からわかる。これらの結果から、共吸着しているCOに影響されることなく、XANES 差スペクトルからCO-H共吸着系の水素吸着量を求めることが可能であることが示唆された¹⁵⁾。

7. PdのXANESにおける吸着・吸蔵水素の影響

Fig. 11, 12にH/Pd=0.74, 0.12のPd- L_3 XANESをそれぞれ示す。H/Pd=0.12のPd/ SiO_2 では、XANESを水素存在下で測定すると真空下で測定したもの比べて鋭いピークがwhite lineの高エネルギー側3181 eVの位置に現れた。H/Pd=0.74の試料においても水素導入によってピークが現れ、その強度は低分散度のもの比べて減少した。低分散度の場合、このピークの強度は室温の排気によって大きく減少し、スペクトルは水素導入前の状態に戻った。一方、高分散度の試料では、やはり室温排気によってピークの強度は減少する

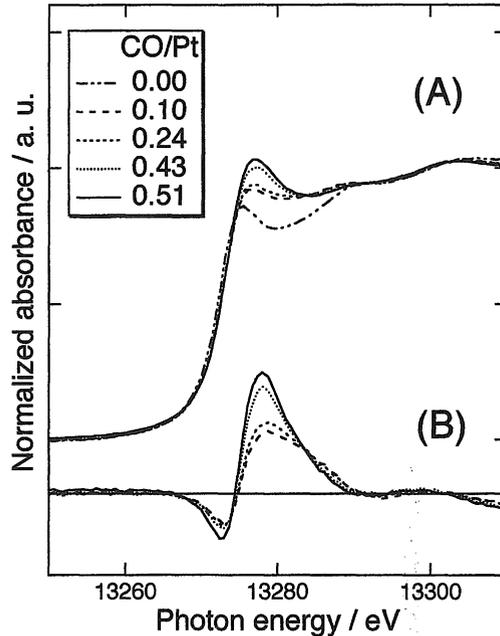


Fig. 6 (A) Normalized Pt L₂-edge XANES spectra for CO+H₂ coadsorbed and adsorbate-free Pt/SiO₂; (B) difference spectra obtained by subtracting the CO-free spectra measured in vacuum from spectra (A).

が、完全には吸着前の状態に戻らない。Pd 金属はバルク内に水素を吸蔵することでよく知られており、Pd foil の XANES スペクトルを水素存在下で測定すると、吸蔵水素と Pd 間の多重散乱に帰属されるピークが現れることが報告されている¹⁷⁻¹⁹。ここでの Pd 微粒子の XANES に現れるピークも同様に、Pd 微粒子のバルク内部に吸蔵された水素によって現れると考えられる。

一方、排気後も消失しない変化は、吸着水素による影響がこの領域に現れているためであると思われる。吸着水素がスペクトルに与える変化をはっきりさせるため、差スペクトルをとった結果を Fig. 13 に示す。高分散度の試料では、吸着水素に伴う変化を示す差スペクトルにピークが現れている。このピークは水素吸蔵によるピークとほぼ同じ位置にあるが、よりブロードになっている。吸収端を原点としたピーク的位置は、Fig. 1, 2 の担持 Pt 触媒の XANES に現れるピークとほぼ同じであり、その形状もよく似ていることから、吸着水素によるピークがこの位置に現れていると考えられる。この水素吸着に伴うピークの強度を Pd 微粒子の分散度に対してプロットしたものを Fig. 14 に示す。ピーク強度と分散度の間には相関関係が認められる。しかし、Pd L-edge XANES は、蛍光法で測定しているために Pt のスペクトルに比べて S/N 比が悪く、定量的な議論をするにはスペクトルの質が不十分である。より大強度の X 線が得られるアンジュレーターを用いるなどしてより質の高いスペ

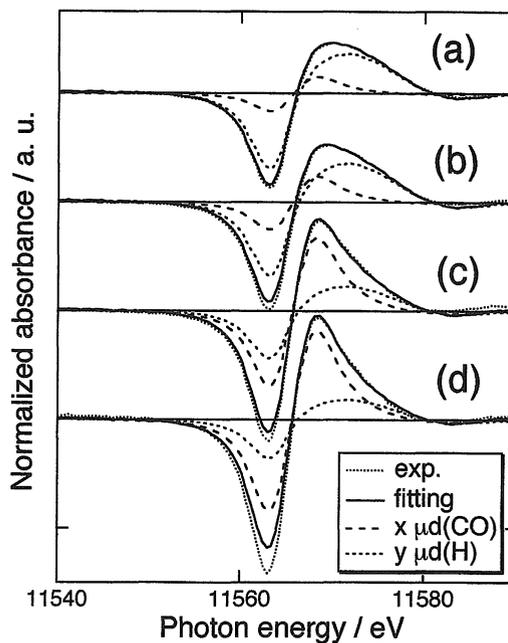


Fig. 7 Normalized Pt L_3 -edge XANES difference spectra measured for $\text{CO} + \text{H}_2$ coadsorption (solid line) and deconvoluted spectra according to eq.1 (dotted line), and component spectra for the calculation (two kinds of broken line)

クトルが得られれば、水素吸蔵量の少ない高分散触媒においては、このピーク強度から、反応条件下での吸着量の見積もりが可能になると思われる。

8. おわりに

XANESによる触媒のキャラタリゼーションの一例として、金属上の吸着水素の定量を紹介した。ここでの結果は、さらに実際の触媒反応系にも応用可能であり、エネルギー分散型の検出器を用いた時間分解XAFS測定によって触媒の動的変化の追跡も可能になるであろう。最近ではXANESの理論的解釈も進んできており、近い将来、XANESによってEAX-FSと同様に容易に物理的パラメータを得るような解析法が開発されることが期待される。

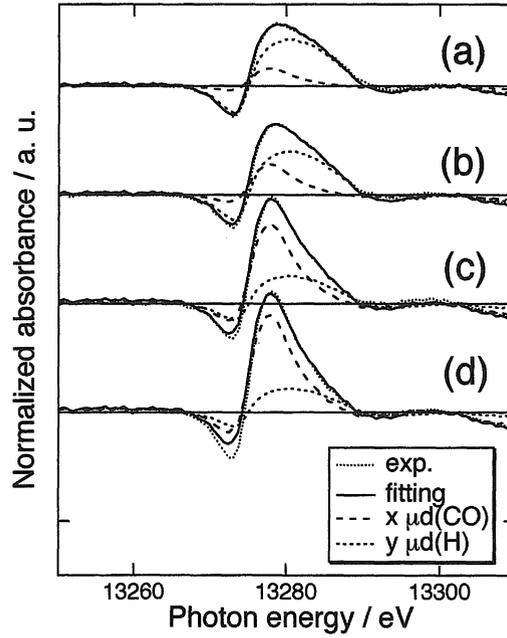
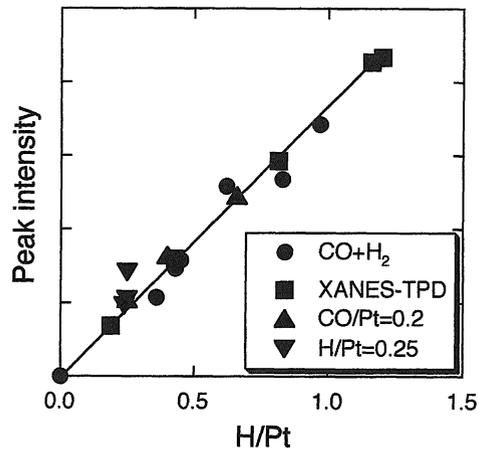
Fig. 8 Same as Fig. 7 at L_2 -edge.

Fig. 9 Plots of the intensity of deconvoluted peak for adsorbed hydrogen as a function of H/Pt at Pt L_3 -edge; full covered hydrogen (closed circle), CO coverage fixed at $\text{CO}/\text{Pt} = 0.2$ (open triangle), hydrogen coverage fixed at $\text{H}/\text{Pt} = 0.25$ (open square), open circle is the intensity of peak for adsorbed hydrogen obtained from XANES-TPD (Fig. 1, 2).

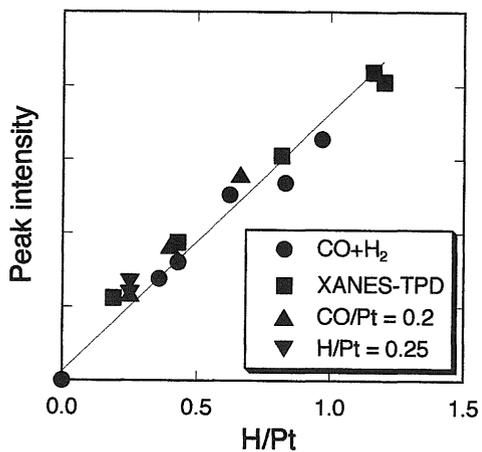


Fig. 10 Same as Fig. 8 at Pt L₂-edge.

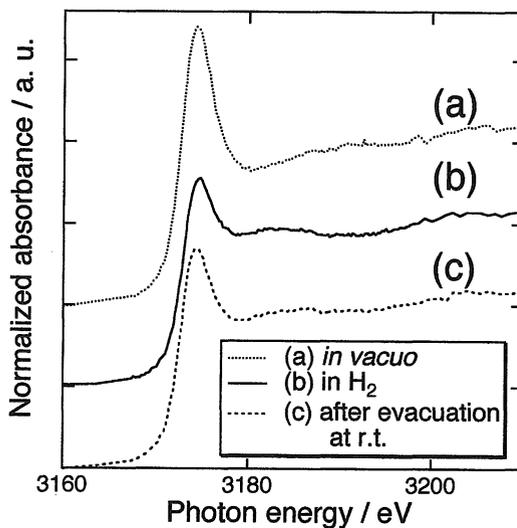


Fig. 11 Normalized Pd L₃-edge spectra for Pd/SiO₂ (H/Pd=0.74) measured in vacuo, (a) (dotted line), measured in 8.0 kPa of H₂, (b) (solid line), after evacuation at room temperature following to hydrogen adsorption, (c) (broken line).

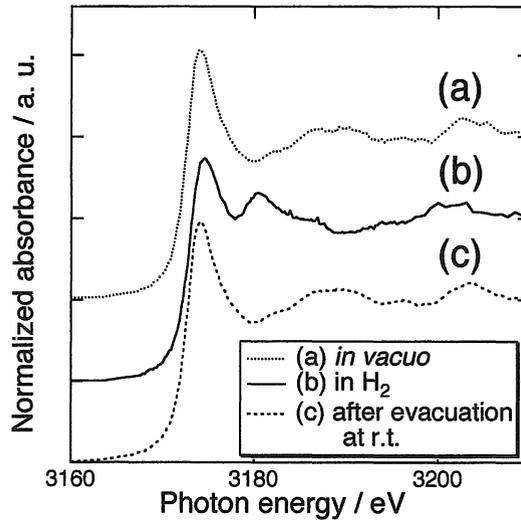


Fig. 12 Normalized Pd L_3 -edge spectra for Pd/SiO₂ (H/Pd=0.12) measured in vacuum, (a) (dotted line), measured in 8.0 kPa of H₂, (b) (solid line), after evacuation at room temperature following to hydrogen adsorption, (c) (broken line).

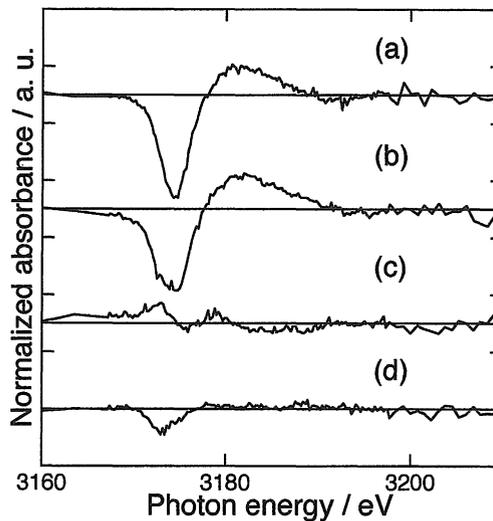


Fig. 13 Normalized Pd L_3 -edge difference spectra for Pd/SiO₂ obtained by subtracting spectra measured in vacuum from one after evacuation at room temperature. (a) H/Pd=0.74, (b) H/Pd=0.56, (c) H/Pd=0.29, (d) H/Pd=0.12.

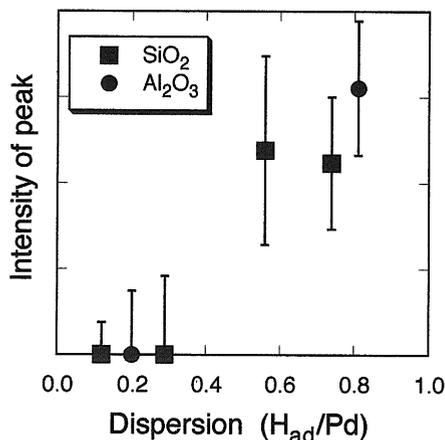


Fig. 14 Plot of the intensity of peak induced by adsorbed hydrogen against the dispersion of Pd particles.

Reference

- 1) For example; Z. Paal and P. G. Menon, *Hydrogen Effects in Catalysis*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- 2) U. A. Jaysooriya, M. A. Chhesters, M. W. Howard, S. F. A. Kettle, D. B. Powerll and N. Shepard, *Surface Sci.*, 93 (1980) 526.
- 3) K. Christmann, *Surf. Sci. reports*, 9 (1988) 1.
- 4) W. Brenig and D. Menzel, *Desorption Induced by Electron Transitions, DIET II*, Spring-Verlag, Berlin, 1985.
- 5) S. Tsuchiya, Y. Amenomiya and R. J. Cvetanovic, *J. Catal.*, 19 (1970) 245.
- 6) J. T. Miller, B. L. Meyers, F. S. Modica, G. S. Lane, M. Vaarkamp and D. C. Koningsberger, *J. Catal.*, 143 (1993) 395.
- 7) T. Szilagyi, *J. Catal.*, 121 (1990) 223.
- 8) Iwasawa, Y. *X-Ray Absorption Fine Structure for Catalysis and surface*; World Scientific: Singapore, 1996; Vol. 2.
- 9) F. W. Lytle, R. B. Greegor, E. C. Marques, D. R. Sandstrom, G. H. Via and J. H. Sinfelt, *J. Catal.*, 95 (1985) 546.
- 10) M. Vaarkamp, J. T. Miller, F. S. Modica, G. S. Lane and D. C. Koningsberger, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32-2 (1993) 454.
- 11) M. G. Samant and M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 4070.
- 12) N. Ichikuni and Y. Iwasawa, *Catal. Lett.*, 20 (1993) 87.
- 13) T. Kubota, N. Ichikuni, K. Asakura and Y. Iwasawa, *Chem. Phys. Lett.*, 256 (1996) 445.
- 14) K. Asakura, T. Kubota, N. Ichikuni and Y. Iwasawa, *Stud. Surf. Sci. Catal. (Proc. 11th Int. Cong. Catal.)*, Elsevier, 1996, Vol. 101, pp911.
- 15) T. Kubota, K. Asakura and Y. Iwasawa, *Catal. Lett.*, 46 (1997) 141.
- 16) K. Ohtani, T. Fujikawa, T. Kubota, K. Asakura and Y. Iwasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 (1997) 6504.
- 17) I. Davoli, A. Marcelli, G. Fortunato, A. D'amico, C. Coluzza, A. Bianconi, *Solid State Comm.*, 71 (1989) 383.
- 18) A. V. Soldatov, S. Della Longa, A. Bianconi, *solid State Comm.*, 85 (1993) 863.
- 19) K. Ohtani, T. Fujikawa, T. Kubota, K. Asakura and Y. Iwasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, submitted.