Ir および Rh 表面上での NO および CO の吸着・反応特性

藤谷 忠博^{*1}・中村 功^{*1}

Adsorption and Reaction Properties of NO and CO over the Ir and Rh Surfaces

Tadahiro FUJITANI^{*1} and Isao NAKAMURA^{*1}

^{*1} National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

(Received August 26, 2008, Accepted November 8, 2008)

Adsorption and reaction of NO and CO on Ir(111) and Rh(111) were investigated by infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS), and temperature programmed desorption (TPD). Two NO adsorption states, indicative of hollow and atop sites, were present on Ir(111). Only NO adsorbed on hollow sites dissociated to N_a and O_a. N_a desorbed as N₂ by recombination of N_a and by a disproportionation reaction between atop-NO and N_a. Preadsorbed CO inhibited atop-NO, whereas hollow-NO was not affected. Adsorbed CO reacted with O_a and desorbed as CO₂. NO adsorbed on the fcc-hollow, atop, and hcp-hollow sites in that order over Rh(111). The hcp-NO was inhibited by preadsorbed atop-CO, and fcc-NO and atop-NO were inhibited by CO preadsorbed on each type of the sites, indicating that NO and CO competitively adsorbed on Rh(111). From coadsorbed Rh(111) surface, N₂ was produced by fcc-NO dissociation, and CO₂ was formed by reaction of adsorbed CO with O_a from dissociated fcc-NO.

1. はじめに

ディーゼル排ガス窒素酸化物(NO_x)除去触媒技術として、炭化水素類を還元剤とする選択還元法があるが、世界中で精力的に研究が実施され、本反応に活性を示す数多くの触媒が報告されている^{1,2)}。最近、炭化水素類に代わる新しい還元剤として水素やCOを利用する試みがある。従来、水素やCOは三元触媒系の還元剤であるため酸素共存下でのNO選択還元には効果がないとされてきた。しかし、貴金属触媒上で373~473 Kの比較的低い温度域で高いNO_x除去率が得られることが報告されている³⁾。これまでに、水素やCOを還元剤とするNO選択還元反応については、Ir/SiO₂触媒やRh/SiO₂触媒が有効であることが報告されているが⁴⁾、反応機構や触媒活性点については未だ明らかにはなっていない。

一方、IrやRhに関して、基礎的見地から単結晶表面上でのNOの吸着・分解およびCOの吸着等の反応特性が表面科学的手法を用いていくつか報告されている^{5,6)}。しかしながら、NO吸着過程やNO+CO吸着特性、NO分解およびNO+CO反応に対する吸着サイトとの関係に対する詳細に関しては未だ不明な点がある。我々は、貴金属単結晶表面上でのNO反応特性について検討してきた。ここでは、Ir(111)およびRh(111)金属単結晶モデル表面を用いて、各金属表面上でのNOおよびCOの反応特性、CO共存下でのNOの反応特性について高感度赤外反射吸収分光法(IRAS)および昇温脱離実験(TPD)により調べ、反応機構の解明と触媒活性点について検討した結果を紹介する。

2. Ir(111)表面上でのNO反応特性

IRASを用いてNO吸着特性を調べた。263 Kで0.2~45 L(1 L=1.33×10⁻⁴ Pa·s)のNOを露出したときのIRASスペクトルをFig. 1に示す。1799~1820 cm⁻¹および1400~

1444 cm⁻¹にatopサイトおよびhollowサイトに吸着したNOのピークが観察された。NO露出直後は、atop-NOのピークしか観察されないことから、Ir(111)表面上においてNOは始めにatopサイト上に吸着し、その後hollowサイトに吸着することがわかる。さらに詳細にIRASピークの生成挙動をみると、atop-NOのピーク強度は約2 Lまで増加した後、15 L付近まで徐々に減少して、15 L以上では一定となった。一方、hollow-NOはatop-NOが飽和する2 L以上のNO露出で観察され始め、15 L以上で飽和した。光電子分光法により、NOの飽和被覆率(θ)はhollow-NOが0.34, atop-NOが0.17であると見積もられた⁷⁾。

Fig. 1 IRAS spectra for Ir(111) surface during ¹⁵NO exposure at 0.2~45 L and 263 K.

^{*1} 産業技術総合研究所(〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1)

Fig. 2 TPD spectra of ^{15}NO and $^{15}\text{N}_2$ for the Ir(111) surface after saturated adsorption of ^{15}NO at 263 K.

Ir(111)表面上に吸着した NO の脱離生成物を調べるために、TPD を行った。Fig. 2 に 263 K で NO 飽和吸着後の Ir(111) 表面に対する NO と N_2 の TPD スペクトルを示す。393 K と 455 K に 2 つの NO 脱離ピークが観察された。373 K に加熱した Ir(111) 表面上には atop-NO のみ存在することから、393 K の NO 脱離は hollow-NO に起因し、455 K の NO 脱離は atop-NO によるものであると考えられる。hollow-NO に比べて atop-NO の方が安定であるため、atop-NO から吸着が始まることがわかった。一方、 N_2 の脱離は 471 K と 574 K に観察された。Siokou ら⁸⁾は、Rh(100) 表面上に吸着した NO が 446 K と 736 K に N_2 で脱離することを観察している。彼らは、低温側の N_2 脱離は吸着 NO と原子状 N の不均化反応により生成したものであり、高温側の N_2 脱離は原子状 N の再結合脱離によるものであると同定している。Ir(111) 表面においても低温側の 471 K の N_2 脱離は、atop-NO と hollow-NO の解離により生成した原子状 N との不均化反応によるものであり、高温側の 574 K の N_2 脱離は原子状 N の再結合脱離に起因していることが考えられる。

3. Ir(111) 表面上での NO + CO の反応特性

CO と NO が表面に共存する場合の吸着状態について IRAS を用いて調べた。Fig. 3 に種々の量の CO を前吸着した Ir 表面上に 273 K で NO を露出したときの IRAS スペクトルを示す。CO を前吸着した表面では CO 被覆率の違いに関わらず C-O の伸縮振動は 2060 cm^{-1} 付近に認められた。前吸着した CO 被覆率の増加に伴い、atop-NO のピーク強度は減少したが、hollow-NO のピーク強度に変化はみられなかった。CO 前吸着被覆率 (θ_{CO}) を 0.27 にした表面では、atop-NO のピークは完全に消え、hollow-NO のみとなった。したがって、前吸着 CO は atop サイトへの NO 吸着は阻害

Fig. 3 IRA spectra after ^{15}NO adsorption at 45 L at 273 K on the CO-preadsorbed Ir(111) surface at various coverages.

するが、hollow サイトへの NO 吸着には影響しないことが示された。

次に、CO と NO が共吸着する Ir(111) 表面を昇温し熱的反応特性を検討した。各表面からの NO, N_2 , CO, CO_2 の TPD スペクトルを Fig. 4(a)–(d) に示す。まず、Fig. 4(a) の NO の TPD スペクトルにおいて、CO を前吸着していない表面では 393 K と 455 K に 2 つの脱離ピークが観察される。CO 被覆率の増加に伴い高温側の脱離ピークは小さくなったが、低温側のピークに変化は認められなかった。 $\theta_{\text{CO}} = 0.33$ の表面では低温の脱離ピークのみとなった。Fig. 3 の IRAS スペクトルで示されたように、CO 被覆率の増加に伴い atop-NO は減少するが hollow-NO は一定である。したがって、低温側の NO 脱離は hollow-NO に起因するものであり、高温側の NO 脱離は atop-NO の脱離によるものであることがわかる。

Fig. 4(b) の N_2 の TPD スペクトルにおいて、CO を前吸着していない表面では 471 K と 574 K に 2 つの脱離ピークが観察される。CO 被覆率の増加に伴い低温側の脱離ピークの強度は減少したが、高温側のピーク強度に変化はほとんど認められなかった。 $\theta_{\text{CO}} = 0.33$ の表面では、低温側の脱離ピークはなくなり高温側の脱離ピークのみとなった。 $\theta_{\text{CO}} = 0.33$ の表面上には hollow-NO しか存在しないことから、高温側の N_2 脱離は hollow-NO の解離により生成した原子状 N の再結合脱離に起因するものと同定した。これに対して、低温側の脱離ピークは CO 前被覆率の増加に伴い減少することから、atop-NO と関連していることがわかる。Rh(100) 表面上に吸着した NO が 2 つの異なる温度に N_2 で脱離することが報告されている⁸⁾。ここで、低温側の N_2 脱離は吸着 NO と原子状 N の不均化反応により生成したものであり、高温

Fig. 4 TPD spectra of ^{15}NO (a), $^{15}\text{N}_2$ (b), CO (c), and CO_2 (d) after the saturated adsorption of ^{15}NO at 273 K on the CO-preadsorbed Ir (111) surface at various CO coverages.

側の N_2 脱離は原子状 N の再結合脱離によるものであると同一している。Ir(111)表面上においても 320 K 以下の温度で hollow-NO が解離し、表面上には原子状 N が存在している⁷⁾。以上のことから、Ir(111)表面で観察された低温側の N_2 脱離は hollow-NO の解離により生成した原子状 N と atop-NO との不均化反応によるものであると結論した。

Fig. 4(c) の CO の TPD スペクトルにおいて、 $\theta_{\text{CO}} = 0.15$ の表面で 590 K 付近に脱離ピークが観察された。CO 被覆率の増加に伴いピーク強度は増加し、ピーク温度は若干低温側にシフトしていることから、Ir(111)表面上に吸着した CO 間に反発作用が生じていることがわかる。さらに、Fig. 4(d) に示すように、CO を前吸着した表面では CO_2 の脱離が 500 K 付近に観察された。これは、吸着 CO と hollow-NO の解離により生成した原子状 O との反応により生成したものと考えられる。Ir 表面上において CO が存在しない場合には NO 解離酸素の脱離は認められなかったが、CO が共存する場合には、解離酸素は CO と反応し CO_2 として表面から取り除かれることがわかった。

Ir(111)表面上での $\text{NO} + \text{CO}$ の反応において、CO は atop サイトにのみ吸着するため、hollow サイトへの NO 吸着は阻害されない。これにより、hollow-NO は原子状 N と原子状 O に解離反応が進行し、原子状 N は、 $\text{N} + \text{N}$ の再結合後に N_2 として脱離する。一方、原子状 O は atop に吸着した CO と反応して CO_2 として脱離する。すなわち、Ir 表面上での $\text{NO} + \text{CO}$ 反応は、NO の直接分解反応と CO の酸化反応の組み合わせで進行することが明らかとなった。

4. Rh(111)表面上での NO 反応特性

NO 吸着サイトおよび吸着過程を明らかにするために、Rh(111)表面上での NO 吸着特性を調べた。Fig. 5 に 273 K で NO を露出したときの IRAS スペクトルを示す。0.2 L の NO 露出において 1477 cm^{-1} にピークが観察される。NO 露出量の増加に伴いピーク強度の増大および高波数側へのシフトが認められ、4 L の NO 露出では 1608 cm^{-1} に観察された。5 L 以上において新たに 1813 cm^{-1} にピークが出現し、さらに、12 L 以上では 1495 cm^{-1} にもピークが認められた。新

Fig. 5 IRA spectra for the Rh(111) surface during ^{15}NO exposure at 0.2–60 L and 273 K.

たに観察された 2 つのピーク強度は NO 露出量の増加に伴い増大したが、 1600 cm^{-1} 付近のピーク強度は 5 L 以上で減少した。48 L 以上で 1495 , 1606 , 1813 cm^{-1} の 3 つの NO 吸着ピークの強度は一定となった。文献値^{9,10)}より、これらのピークを各々 hcp, fcc, atop サイトに吸着した NO と帰属した。

以上の結果および光電子分光の結果から、Rh(111)表面上での NO 吸着は、まず始めに fcc サイトから起こる。4 L の NO 露出により fcc-NO の被覆率が 0.23 に達した後、atop サイトに NO が吸着し始める。10 L の NO 露出において全 NO 被覆率は 0.44 となることから、atop-NO の被覆率は 0.21

と見積もられる．その後，hcp サイトに NO が吸着し始め，Rh 表面上での NO 吸着が飽和 ($\theta_{\text{NO}}=0.71$) に達することが明らかとなった．したがって，Rh(111)表面上での NO 飽和吸着状態において atop, fcc, hcp の各サイトには NO 被覆率が約0.25ずつ吸着しているものと見積もられ，これは NO 飽和吸着構造として報告されている $(2 \times 2)\text{-}3\text{NO}$ 構造¹¹⁾と一致する．Rh(111)表面での NO 吸着過程は，Pt(111)表面とはほぼ同様であるが¹²⁾，Ir(111)表面とは大きく異なることが明らかとなった．

Rh(111)表面上に吸着した NO の熱的反応特性を調べた．Fig. 6 に種々の被覆率で NO を吸着させた Rh(111)表面からの NO(a)と N_2 (b)の昇温脱離スペクトルを示す．fcc-NO だけが存在する θ_{NO} が0.07および0.23の表面からは 490 K にのみ NO 脱離ピークが観察される．一方，atop サイトにも NO が吸着する $\theta_{\text{NO}}=0.37$ の表面では新たに 395 K に脱離ピークが観察される．hcp-NO が出現する $\theta_{\text{NO}}=0.61$ の表面では 490 K の脱離ピーク面積の増大がみられ，飽和吸着表面ではこのピーク面積はさらに増大した．なお，530–700 K で観察される脱離は，サンプルホルダーからの NO 脱離に起因するものである．以上のことから，395 K および 490 K の NO 脱離ピークは各々 atop-NO および fcc-NO と hcp-NO の脱離によるものであることが明らかとなった．現在のところ，吸着過程と脱離過程における hcp-NO の熱的安定性の変化は，吸着 NO 分子間の相互作用により生じたものと考えている．

N_2 脱離に関しては，どの NO 被覆率の表面からも 500 K と 680 K 付近にピークが観察され，NO 被覆率の増加に伴いどちらのピーク面積も増大した．これらの脱離ピークは各々 $\text{NO} + \text{N}$ の不均化反応， $\text{N} + \text{N}$ の再結合脱離によるものであることが報告されている^{8,13)}が，NO 吸着サイトとの関係は詳細にはわかっていない．Kao ら¹⁴⁾によって，Rh(111)表面の atop サイト上に吸着した NO は解離しないことが電子エネルギー損失分光測定から確認されている．さらに，atop-NO は 395 K で脱離してしまうため，500 K 以上で認められる N_2 生成に関係していないことは明らかである．したがって， N_2 はすべて fcc-NO と hcp-NO から生成していることがわかる．低温側の N_2 脱離は，解離により生成した原子状 N

と吸着 NO との不均化反応によるもの，高温側の N_2 脱離は解離により生成した原子状 N の再結合脱離によるものであると考えられる．

5. Rh(111)表面上での NO + CO の反応特性

CO が吸着した Rh(111)表面上での NO 吸着特性を調べた．Fig. 7 に種々の被覆率で CO を前吸着させた Rh(111)表面上に 273 K で 60 L の NO を露出したときの IRAS スペクトルを示す．atop サイトにのみ CO を前吸着させた表面 ($\theta_{\text{CO}}=0.15$) では，NO 露出後に 1797 cm^{-1} と 1543 cm^{-1} に各々 atop-NO および fcc-NO に起因するピークが観察された．ここで，hcp サイトに吸着した NO のピークは認められない．atop サイトのみに CO をほぼ飽和吸着させた表面 ($\theta_{\text{CO}}=0.30$) では，fcc-NO ピーク (1537 cm^{-1}) のみが観察され，そのピーク強度は $\theta_{\text{CO}}=0.15$ の CO 前吸着表面で観察された fcc-NO ピーク強度と同じであった．atop-CO の吸着により，atop-NO に加えて hcp サイトへの NO 吸着が完全に阻害されるが，fcc サイトへの NO 吸着は全く影響を受けないことがわかった．

これに対して， $\theta_{\text{CO}}=0.36$ では， 1846 cm^{-1} に hollow-CO に起因するピークが出現し，fcc-NO (1529 cm^{-1}) のピーク強度の減少が認められた．ここで， $\theta_{\text{CO}}=0.36$ の表面は CO 単独吸着の場合には hollow-CO に起因する IRAS ピークは検出されないことから，hollow-CO ピークの観察は NO の共吸着による影響であることがわかる．Rh(111)表面上での CO 吸着過程において，hollow-CO の吸着により atop-CO は $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ の構造から (2×2) 構造へと変化していくことが知られている¹⁵⁾．したがって，吸着 NO の存在により

Fig. 6 TPD spectra of ^{15}NO (a) and $^{15}\text{N}_2$ (b) for the Rh(111) surface-adsorbed ^{15}NO at various coverages and 273 K.

Fig. 7 IR spectra after ^{15}NO adsorption at 60 L and 273 K on the CO-preadsorbed Rh(111) surface at various CO coverages.

hollow-CO のピークが観察されたのは、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ の構造で atop サイトに吸着していた CO が、 (2×2) 構造へと変化し、hollow サイトへ移動したためであると考えられる。

hollow サイトへの CO 前吸着量を増加させた $\theta_{\text{CO}} = 0.50$ の CO 前吸着表面では、fcc-NO ピーク (1514 cm^{-1}) 強度はさらに減少し、CO を 0.60 まで前吸着させると CO 飽和被覆率に達していないにもかかわらず fcc-NO のピークは認められなくなり、NO 吸着が完全に阻害されることが示された。一方、CO を前吸着させた Ir(111) 表面上での NO 吸着に関しては、CO は被覆率にかかわらず atop サイトにしか吸着しないため、CO を飽和前吸着させても fcc-NO は全く吸着阻害されない。以上のように、NO+CO 反応においては、CO による NO 吸着阻害を受けない Ir 表面が Rh 表面に比べ高い触媒性能を有していることが考えられる。

Fig. 8 に CO 前吸着表面に NO を露出した後の Rh(111) 表面からの NO(a), N_2 (b), CO(c), CO_2 (d) の昇温脱離スペクトルを示す。NO 脱離スペクトルにおいて、 $\theta_{\text{CO}} = 0.15$ の CO 前吸着表面では、清浄表面と同様に 395 K および 490 K に各々 atop-NO および fcc-NO に起因する脱離ピークが観察される。 $\theta_{\text{CO}} = 0.30, 0.36$ の表面からは 490 K に fcc-NO の脱離ピークのみが観察されたが、 $\theta_{\text{CO}} = 0.50$ の表面からは fcc-NO が存在するにもかかわらず NO 脱離は観察されなかった。 $\theta_{\text{CO}} = 0.60$ の CO 前吸着表面では、NO 吸着は完全に阻害されるため、NO 脱離は認められない。

N_2 脱離スペクトルにおいて、 $\theta_{\text{CO}} = 0.15, 0.30, 0.36$ の CO 前吸着表面では、清浄表面と同様に 500 K と 680 K 付近に不均化反応および再結合による脱離ピークが観察された。これに対して、 $\theta_{\text{CO}} = 0.50$ の CO 前吸着表面からは、680 K 付近に再結合脱離によるピークのみが観察され、この表面では吸着した NO はすべて解離することが示された。

CO 脱離に関して、 $\theta_{\text{CO}} = 0.15$ の表面からは、420 K に atop-CO の脱離ピークが観察される。CO 単独吸着表面の場合には atop-CO の脱離は被覆率にかかわらず 540 K に観察される¹⁶⁾ことから、fcc-NO の存在により atop-CO の脱離が低温化することが示された。この現象は、吸着 CO と吸着 NO または解離 N との間の反発作用が原因であると説明さ

れている^{13,17)}。 $\theta_{\text{CO}} = 0.30$ の表面からは、460 K に atop-CO の脱離ピークが観察される。CO 吸着量の増加により反発作用の割合が小さくなったために、atop-CO の脱離温度が単独吸着表面からの脱離温度 (540 K) に近づいていることがわかる。一方、hollow サイトにも CO が吸着する $\theta_{\text{CO}} = 0.36, 0.50$ の CO 前吸着表面からは 460 K 付近に 1 本の脱離ピークが観察される。atop-CO と hollow-CO が同じ温度で脱離していることがわかる。hollow-CO の脱離温度は単独吸着表面からの hollow-CO の脱離温度と変わらないので、fcc-NO の存在は hollow-CO の脱離には影響を与えず、atop-CO にだけ影響を与えることが明らかとなった。また、NO 吸着が起こらない $\theta_{\text{CO}} = 0.60$ の CO 前吸着表面では、450 K と 540 K に 2 つの CO 脱離ピークが観察され、それぞれ、hollow-CO および atop-CO の脱離ピークである。

CO_2 脱離に関して、 $\theta_{\text{CO}} = 0.15\text{--}0.50$ の CO 前吸着表面では、460 K に CO_2 脱離ピークが観察される。吸着 CO と fcc-NO の解離により生成した原子状酸素の反応が起こっていることがわかる。 $\theta_{\text{CO}} = 0.50$ の CO 前吸着表面は、 $\theta_{\text{CO}} = 0.15\text{--}0.36$ の CO 前吸着表面と比較して、 N_2 生成量が小さい、すなわち解離酸素量が少ないにもかかわらず、 CO_2 脱離量が顕著に増加していることから、fcc-NO の解離により生成した原子状酸素は、atop-CO に比べて hollow-CO と効率的に反応することが考えられる。また、 $\theta_{\text{CO}} = 0.60$ の CO 前吸着表面では、NO 吸着が起こらず NO 解離酸素は存在しないので、 CO_2 の脱離は認められない。

6. おわりに

自動車排ガスのさらなるクリーン化を目指して、エンジン改良、燃料改善および排ガス処理を組み合わせた総合的な研究が展開されつつある。その中の一つである後処理触媒の開発は依然として重要な課題であり、今後ますます高活性化を図っていかなければならない。そのためには、今まで以上にナノレベルでの知見が必要になってくるものと考えられる。また、 NO_x に関する反応では、実条件下での NO_x 濃度が低いため比較的プレッシャーギャップも少なく超高真空中で表面科学に適した反応の一つである。今後は、モデル触媒

Fig. 8 TPD spectra of ^{15}NO (a), $^{15}\text{N}_2$ (b), CO (c), and CO_2 (d) after the saturated adsorption of ^{15}NO at 273 K on the CO-preadsorbed Rh(111) surface at various CO coverages.

を用いた in-situ 研究を展開し、触媒の科学的な原理原則の解明および実用触媒開発のための指針の提供など新たな触媒設計手法の開拓を期待している。

〔文 献〕

- 1) M. Iwamoto and H. Yahiro: Catal. Today, **22** (1994) 5.
- 2) H. Hamada: Catal. Today, **22** (1994) 21.
- 3) R. Burch and M. D. Coleman: Appl. Catal. B, **23** (1999) 115.
- 4) M. Haneda, T. Yoshinari, K. Sato, Y. Kintaichi and H. Hamada: Chem. Comm., **22** (2003) 2814.
- 5) J. C. L. Cornish and N. R Avery: Surf. Sci., **235** (1990) 209.
- 6) W. A. Brown and D. A. King: J. Phys. Chem. B, **104** (2000) 2578.
- 7) T. Fujitani, I. Nakamura, Y. Kobayashi, A. Takahashi, M. Haneda and H. Hamada: J. Phys. Chem. B, **109** (2005) 17603.
- 8) A. Siokou, R. M. Van Hardeveld and J. W. Niemantsverdriet: Surf. Sci., **402-404** (1998) 110.
- 9) Y. J. Kim, S. Thevuthasan, G. S. Herman, C. H. F. Peden, S. A. Chambers, D. N. Belton and H. Permana: Surf. Sci., **359** (1996) 269.
- 10) D. Loffreda, D. Simon and P. Sautet: Chem. Phys. Lett., **291** (1998) 15.
- 11) C.-T. Kao, G. S. Blackman, M. A. Van Hove and G. A. Somorjai: Surf. Sci., **224** (1989) 77.
- 12) J. F. Zhu, M. Kinne, T. Fuhrmann, R. Denecke and H.-P. Steinruck: Surf. Sci., **529** (2003) 384.
- 13) T. W. Root, L. D. Schmidt and G. B. Fisher: Surf. Sci., **150** (1985) 173.
- 14) C.-T. Cao, G.S. Blackman, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai: Surf. Sci., **224** (1989) 77.
- 15) A. Beutler, E. Lundgren, R. Nyholm, J. N. Andersen, B. J. Setlik and D. Heskett: Surf. Sci., **396** (1998) 117.
- 16) I. Nakamura, Y. Kobayashi, H. Hamada and T. Fujitani: Surf. Sci., **600** (2006) 3235.
- 17) M. J. P. Hopstaken, W. J. H. Van Gennip and J. W. Niemantsverdriet: Surf. Sci., **433-435** (1999) 69.