

## エネルギー変換と触媒

## Energy Conversion and Catalysts

春田 正毅\*

Masatake Haruta

## 1. はじめに

地球規模での環境保全の必要性が大きな国際的関心事となっている。成層圏のオゾン層を破壊するフロンガス、地球の温暖化をもたらす二酸化炭素、酸性雨の元凶であるSO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>の排出をいかに減らすかが緊急の課題である。特に、CO<sub>2</sub>は化石燃料を燃やす限り一方的にその量が増大するので、省エネルギー化を徹底的に追求することと代替エネルギーの開発を促進することが先ずもって行われなければならない。

このような状況下、省エネルギーの実現、新エネルギーの製造に直接係わるエネルギー変換の重要性は一段と高まっており、その中で触媒が果たしている役割を見つめ直すことは極めて意義深いことと思われる。

触媒には、液相で用いられる錯体触媒のような均一系触媒と、固体から成る不均一系触媒がある。

エネルギー変換で用いられる触媒の大部分は固体触媒であるが、その特性を決定する因子は次の4つである。1)触媒活性物質、2)触媒担体(触媒物質の比表面積を大きくするため、また触媒物質との相互作用によりその触媒特性を改質するため)、3)助触媒(触媒全体の活性、耐久性を向上させるため)、4)触媒調製法。これらの基本因子は、料理に例えれば、1)素材、2)器、3)香辛料、4)調理法であり、実用触媒の機能を理解する上で非常に重要である。従って、この点をでき得る限り明確にしなが、図-1に示すエネルギー変換触媒について代表的な実例を紹介する。

## 2. 水を完全分解する光触媒

二酸化炭素を出さないクリーンな合成燃料である水素を発生する水の分解反応

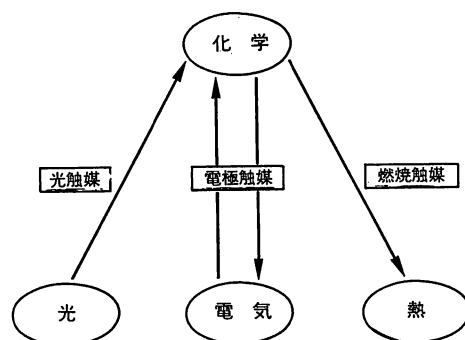
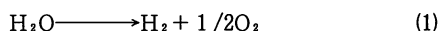


図-1 エネルギー変換のための触媒

を進行させるためには、 $\Delta G=56.7\text{kcal/mol}$ という大きなエネルギーを外部から注入してやり、かつ逆反応(熱力学的には自然に起こり得る)を防がなくてはならない。これを実現する最も手取り早い方法は、後で述べる水の電気分解である。この場合、電気エネルギーが注入され、水素と酸素は隔膜などで分離された別々の電極上で生成するので逆反応の心配はない。

一方、光エネルギーを用いる場合は、もし2個の光子によって水の分解反応が起こるとすれば、1光子当りの必要なエネルギーは1.23eV、波長は約1,000nmであり、原理的には、可視光(400~800nm)領域の光エネルギーで水の分解が可能である。しかし実際には、光を吸収しそのエネルギーを反応物である水に与えてやる媒体が必要である。このような媒体として、半導体微粒子を用いた光触媒、半導体光電極、均一系で用いられる金属錯体、及びこれらの混合系がある。

金属錯体を用いた均一系触媒では、水素と酸素を定常的に生成する系は見つかっていないようである。また、半導体光電極を用いた光電気化学電池系では、外部からいくらかのバイアスをかける(電気エネルギーを投入する)とかなりの効率で反応が進むようであるが、光のみで自発的に進行する系の定常的な変換効率はかなり低い。従って、現在のところ、比較的有望な

\*大阪工業技術試験所機能応用化学部触媒化学研究室  
主任研究官  
〒563 池田市緑ヶ丘1-8-31

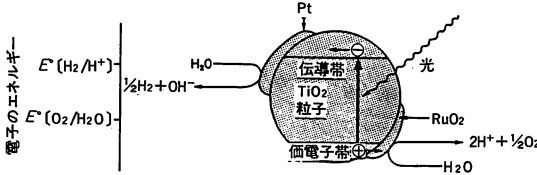


図-2 Pt/TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>による水の光分解モデル<sup>1)</sup>

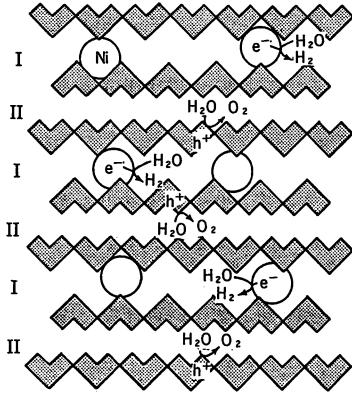


図-3 Ni担持K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>光触媒の構造と反応メカニズム<sup>1)</sup>

ものは光触媒系であろう。

半導体微粒子光触媒による水の完全分解は図-2に示すモデルで説明されている<sup>1)</sup>。酸化チタンに吸収された光は、伝導帯に伝導電子(e<sup>-</sup>)、価電子帯に正孔(h<sup>+</sup>)を生成する。酸化チタンやチタン酸ストロンチウムの場合、そのバンドギャップからみて、これらの電子及び正孔は水を還元及び酸化するポテンシャルをもっている。酸化チタンに担持されているPtはH<sup>+</sup>を電子で還元してH<sub>2</sub>を生成する反応に対して、RuO<sub>2</sub>はOH<sup>-</sup>を酸化しO<sub>2</sub>を生成する反応に対して、触媒として働く。しかし、このPt、RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>系では、Ptが逆反応、即ちH<sub>2</sub>+1/2O<sub>2</sub>→H<sub>2</sub>Oに対して高い触媒活性をもつので、生成物であるH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>を蓄積できない。

この逆反応を阻止できる系が、層状構造をもつK<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>にNiを0.1wt%程度担持した光触媒である<sup>1)</sup>。図-3に示すように、K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>には2種類の層間があり、それらが交互に存在している。層間IIは空気中では水和されないが、層間Iは空気中で容易に水和される性質をもっているため、K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>粉末を硝酸ニッケル水溶液中に含浸させ蒸発乾固すると、Ni<sup>2+</sup>イオンは層間Iにのみに交換して入る。これを空気

中400℃で焼成すると硝酸ニッケルはNiOに分解するが、この状態では光分解活性はほとんどない。一度500℃で水素還元し、さらに200℃で酸素酸化すると高活性となる。この状態ではほとんどのニッケルは金属の状態である。

光照射によって生成したニオブ酸の層内のe<sup>-</sup>は、層間Iに点在する粒径5Å程度のNiの超微粒子上に移動し、そこで水を還元し水素を生成する。一方、O<sub>2</sub>発生は層間IIで起こると考えられるので、H<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の生成サイトがニオブ酸のシートで完全に分離されており、逆反応による消失が少ない。そのため、330nmの光照射で量子収率が約10%であり、図-2に示したPt、RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>系に比べ約1桁高い。K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>のような表と裏のある層状化合物で、より高い光触媒能を有し、かつ可視光領域でも光応答性のある物質も開発されつつあるので、今後の発展が期待される。

### 3. 電極触媒

#### 3.1 水電解

電気エネルギーは二次エネルギーであり安価ではないが、昼間は太陽電池による電力、夜間は余剰電力を利用すれば、水を電気分解して水素と酸素を製造するプロセスが社会的にも経済的にも受け入れられるであろう。

固体高分子電解質 (Solid Polymer Electrolyte) を用いる新しい水電解方式は、図-4に示すように、硫酸水溶液や水酸化カリウム水溶液の代わりに、スルホン酸基を持つフッ素樹脂系の強酸膜 (デュボン社製

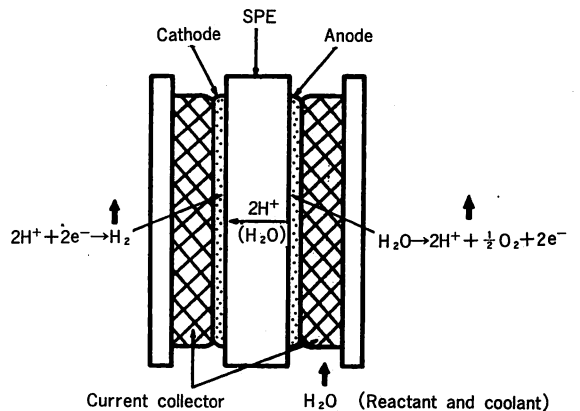


図-4 SPE水電解セルの構造<sup>2)</sup>

Nafion膜)を使用している<sup>2)</sup>。SPEの両側の面には触媒電極が担持接合され、この電極に給電するために網状のカレントコレクターが圧着されている。この方法は、水が唯一の循環流体であること、差圧に耐えること、ガス抵抗がないことなど従来の水電解法にない特徴を持っており、変換効率も高い。

触媒電極として使用できるのは耐酸性の点から貴金属に限られる。Nafion膜の片側に還元剤水溶液、他方に貴金属塩の水溶液を入れると、膜の背面から還元剤が連続的に浸透し、貴金属塩水溶液側の膜表面で還元が起こって貴金属が析出した層が形成される。還元剤としては $\text{NaBH}_4$ が、金属塩としては $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{IrCl}_4$ などが用いられ、水溶液の温度を $50\sim 80^\circ\text{C}$ にして電極触媒が担持接合される。

水素発生極側ではPtが触媒電極として用いられ、過電圧(実際に印加した電圧から理論的に必要な最小の電圧を引いた分)は小さくあまり問題とならない。一方、酸素発生電極側は高い酸化電位がかかるので、RuとPdは単独では陽極溶解し使用に耐えられないが、Ir、Rh、Ptは安定であり触媒活性はIrが最も優れている<sup>2)</sup>。

種々のIr系合金の陽極触媒としての活性はIr単独の活性より高く、特にIr-Ru合金が優れている。IrとRuに可溶性金属のFe、Co、Niを共析し、その後 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 熱水で溶出処理することによって電極の表面積を増大させることも試みられている。また、陽極触媒層の厚さも $0.5\sim 1.5\ \mu\text{m}$ にまで低減されている。安定性については、陽極触媒層のRu含量が $\text{Ru}/\text{Ir} < 1$ であれば一年以上の耐久性がある。

合金触媒電極を用いると、 $90^\circ\text{C}$ 、 $1\ \text{A}/\text{cm}^2$ の高電流密度でも槽電圧は $1.80\text{V}$ 以下で運転できる。高電流密度でも従来のタンク型の電解槽に比べ約 $0.2\text{V}$ 以上も槽電圧を低くでき、電力から水素へのエネルギー変換効率が82%に相当する。このSPE水電解は高純度の水素を製造できるので、実験室等の小規模水素需要を賄う装置として既に実用されている。小規模ながらも運転実績を重ねつつ、今後大規模な製造プラントへのスケールアップが期待される。

### 3.2 燃料電池

燃料電池は、連続的に供給される燃料のもつ化学エネルギーを電気化学反応によって直接電気エネルギーに変換する発電装置である。燃料は、水素、メタノール、石炭ガスなどの酸化されやすいものに限定される。

水素を燃料とするリン酸電解質型燃料電池は実用化

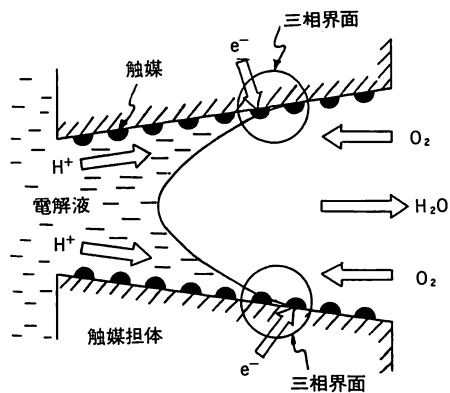


図-5 気・液・固三相界面の概念図<sup>3)</sup>

のレベルに達しており、現在 $10\text{MW}$ 級の実証プラントが計画されている。 $80\sim 100\%$ のリン酸水溶液を電解質として $150\sim 200^\circ\text{C}$ で運転されるので、この条件下で耐食性を有し、かつ高活性な触媒は数少なく、正、負極ともにPtが主として用いられる<sup>3)</sup>。電極反応は、図-5に示すように気相( $\text{H}_2, \text{O}_2$ )、液相(リン酸)、固相(電極)の三相界面で起こるため、反応表面積が大きく、しかも気液の拡散がスムーズに起こるようなガス拡散多孔性電極が使用される。そのため、活性炭、カーボンブラック、アセチレンブラック等の比表面積が $1000\text{m}^2/\text{g}$ と大きい炭素質担体にPtを担持したものに、撥水剤としてポリテトラフルオロエチレン(商品名:テフロン)の分散液を加え、練り合わせてホットプレスして電極が作られる。Ptの使用量は低減化が進み、 $1\ \text{mgPt}/\text{cm}^2$ 程度になっている。

メタノール燃料電池は、水素燃料電池に比べ、エネルギー密度が大きく、燃料の輸送・貯蔵が容易なことから、小型のオンサイト発電用として便利である。現在、沖縄の離島用に $200\text{kW}$ 級のものが計画されている。このメタノールの酸化を行う電極としては白金が最も高い触媒活性を示すが、反応とともに活性が低下する。また、反応の過電圧が $0.5\sim 0.6\text{V}$ と高い<sup>4)</sup>。これは、反応の進行に伴い電極表面にCOまたはCOHの吸着種が生成し、それが反応を阻害するためである<sup>5)</sup>。そのため、合金化等による白金の改質が試みられ、Sn-, Ru-, Re-Pt系が約20倍もの活性増加を示すことが報告されている<sup>4)</sup>。最近では、Au超微粒子分散系がCOの低温酸化に極めて高活性であることから<sup>6)</sup>、Au-Ru-Pt系などAuを含む合金も開発されている<sup>5)</sup>。Ru-Pt合金を高分散化(粒径 $35\sim 40\ \text{\AA}$ )、組成最適化( $\text{Ru}/\text{Pt} = 1$ )することにより、触媒を $2\ \text{mgPt}/\text{cm}^2$ 担持

した実際の電極では、60°C硫酸水溶液中標準水素電極基準+0.4Vの電位で200mA/cm<sup>2</sup>の電流密度が得られている<sup>5)</sup>。

溶融炭酸塩型燃料電池は石炭ガスを燃料にできる利点があり、日本では10kW級の実証試験が行われている。溶融塩型ではアルカリ炭酸塩を650°Cの溶融状態で用い高温であることから、燃料極に白金系触媒を必要とせず一般にCrやCoを添加した焼結多孔性Niが、空気極にはLiドープNiOが用いられる。

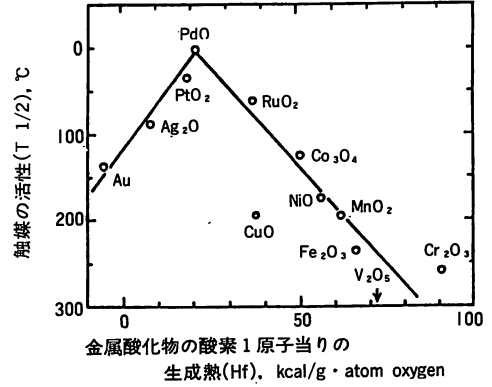
安定化ジルコニア (ZrO<sub>2</sub>にCaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などを固溶させたもの)を用いた固体電解質型燃料電池は、作動温度が1000°Cと高く、この分野で先行している米国、西独でも現在のところ3kW規模の実証試験の段階である。燃料極にはNiと安定化ジルコニアのサーメットが、酸素極には、高温安定性、焼結性、安定化ジルコニアと反応してジルコネートを生成しないことなどの点から、LaSr<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>が使用されている。高温固体電解質燃料電池においては、酸素極の過電圧は小さく、燃料極の過電圧が問題となっているが、触媒活性より電極材料のガス拡散性、電気抵抗など他の特性因子の方が支配的である。

4. 燃焼触媒

燃焼は化学エネルギーを熱エネルギーに変換するプロセスであるが、最近では触媒を用いた新しい燃焼技術が注目されている。触媒燃焼には、高温の炎の代わりに触媒を用いる低温触媒燃焼と、高温の炎の存在下で触媒を用いる高温触媒燃焼とがある。

低温触媒燃焼では、触媒が燃料分子や酸素を吸着し一部解離を伴い活性化するので、炎着点以下の温度でも燃焼を開始させ維持することができる。従って、失火や火災の心配のない安全な燃焼機器の開発が可能であるばかりでなく、触媒体が非常に効率的な遠赤外線放射体となるので暖房や加熱の効率が高い。また、炎燃焼できない非常に希薄な燃料ガスでも触媒の助けを借りて燃やすことができるのでエネルギーの有効利用に役立つ。

高温触媒燃焼では、触媒の存在により温度分布が均一になり局所的な高温域 (1500°C以上) ができにくく、かつ触媒自身が発生NO<sub>x</sub>を分解・還元するので、NO<sub>x</sub>の発生が少ない。また、余剰空気が少なくても触媒によりCOのCO<sub>2</sub>への酸化が容易に進むので、省エネルギー効果が期待できる。以上の点から、ボイラー、ガスタービンへの応用を旨として研究開発が進められて



\*T<sub>1/2</sub>: 水素50%燃焼温度 (°C)

測定条件: 水素の1容積%空気混合ガスを、空間速度 2 × 10<sup>4</sup> ml/g・hr で流通

図-6 金属酸化物の酸素1原子当たりの生成熱 (H<sub>f</sub>) と触媒活性 (T<sub>1/2</sub>) との関係<sup>6)</sup>

いる。

触媒燃焼の開始温度や完全燃焼温度は、燃料と触媒の種類によって異なる。燃焼触媒として最も一般的に使用されるアルミナ担持Pd, Pt触媒上では、メタノールとその分解生成物 (ホルムアルデヒド, ギ酸, 水素) が室温で燃焼開始される<sup>6)</sup>。但し、一酸化炭素は例外で150°C以上の温度が必要である。他のアルコールや炭化水素系燃料は100°C以上の温度でないと燃焼が開始されない。特に、天然ガスの主成分であるメタンは最も触媒燃焼が困難で、その燃焼開始に350°C以上の温度が必要である。

燃料の触媒酸化反応は、燃料が触媒から酸素を引き抜くことによる触媒表面の還元と、この還元された触媒表面の気相酸素による再酸化の2つの過程から成る。金属酸化物については、図-6に示すような触媒活性の火山型序列が知られている<sup>6)</sup>。山の右側 (Co, Ni, Mnなどの卑金属酸化物) では、燃料による触媒表面の還元、即ちM—O結合の切断が律速となるため、M—O結合が大きくなるにつれ触媒活性が低下する。一方、山の左側 (Ag, Au) では、酸素による触媒表面の再酸化、即ちM—O結合の生成が律速となり、M—O結合が小さくなるにつれ触媒活性が低下する。このM—O結合の強さが最適であるのがPdOとPtO<sub>2</sub>であり、実際にPd, Ptが燃焼触媒の活性成分として汎用されている。

低温触媒燃焼には、室温で燃料を流すだけで燃焼開始できる低温高活性触媒が必要である。一酸化炭素の

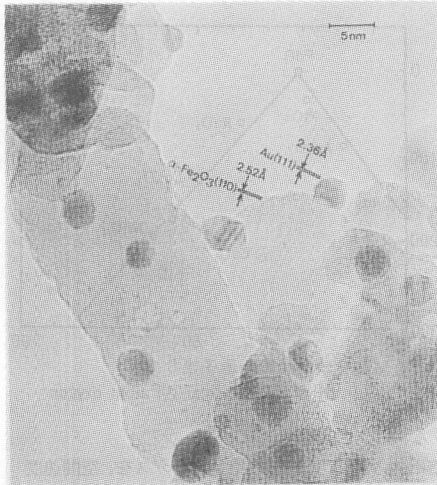


図-7 共沈法, 400°C焼成で得られた金超微粒子触媒の高分解能電子顕微鏡写真

常温酸化にはこれまで長期間有効な触媒がなかったが、封入型CO<sub>2</sub>レーザーで分解COの再酸化が必要となつてSnO<sub>2</sub>を担体としたPd触媒が開発されている<sup>7)</sup>。また、最近では金触媒が使用されるようになってきている<sup>9)</sup>。これは、図-7に示すように、粒径40 Å前後の金超微粒子が酸化鉄上に特定の結晶方位性をもって担持されたもので、-70°Cのような低い温度でもCOを酸化でき、しかも湿分がある方が高い活性を示すので実用上極めて有利である。この触媒を担持したアルミナビーズやセラミックハニカムでは、金の担持量は0.3wt%以下であり、必ずしも高価な訳ではない。

天然ガスを燃料とする触媒燃焼式ガスストーブ(図-8)には、Rhを0.5wt%程度担持した高比表面積(90 m<sup>2</sup>/g位)の多孔性アルミナ繊維マットが使用されている<sup>9)</sup>。この触媒の開発により、10,000時間の燃焼でも99.9%の燃焼効率を達成できるようになっている。

灯油を用いる触媒燃焼ストーブには、500~900°Cでも触媒が経時劣化しないようにするために、アルミン酸石灰を結合剤とする耐熱性担体、すなわちAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CaO-熔融SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>から成るハニカムが開発されており、これにPt/Pdを原子比2/1、担持量1g/dm<sup>3</sup>で担持した触媒が使われている<sup>10)</sup>。

白金系金属酸化物は、自動車排気ガスの浄化に利用されるようになって、著しく特性が改善されている<sup>11,12)</sup>。アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)ビーズまたはアルミナで表面コートしたコーゼライト(2MgO・5SiO<sub>2</sub>・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のハニカムにPdまたはPtを担持した触媒ではCeO<sub>2</sub>またはこれとLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が助触媒として同時に

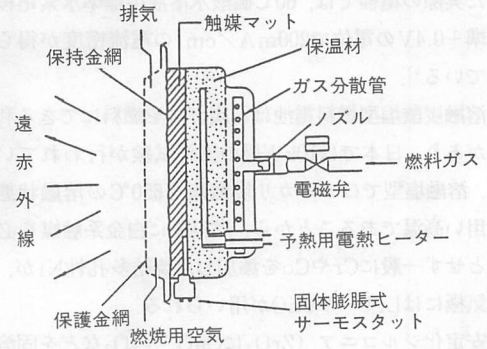


図-8 触媒バーナの断面図〔貞森博己, エネルギー・資源, 4(6), 89(1983)より〕

担持されている。酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)とその複合酸化物Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>はアルミナの熱安定性向上や貴金属分散向上の効果をもつだけでなく、酸素の吸・放出機能をもつ。従つて、これらの助触媒は、自動車排気ガスの雰囲気酸素リッチである時には酸素を吸蔵し、酸素不足となると酸素を放出するので、ウィンドウ幅(CO, NO<sub>x</sub>, HCの三成分を同時に高効率で除去する空燃比領域)を広くする役割を果している。

また、400~800°Cの温度域でPt以上の触媒活性を示す触媒物質として、La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>やLa<sub>0.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>CoO<sub>3</sub>などのペロブスカイト型酸化物が開発されている<sup>13)</sup>。

将来の発展が最も期待される高温触媒燃焼には、触媒に要求される一般的特性の他に次のような条件を満たす新しい触媒の開発が必要である。

- 1) 耐高温性, 2) 耐熱衝撃性, 3) 高い機械的強度, 4) 低圧力損失。

これらの条件を満たす触媒担体として、表面積が比較的大きく、耐熱性と耐食性に優れたアルミナが候補

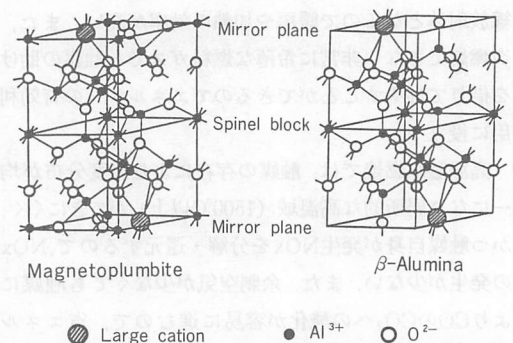


図-9 層状アルミネートの結晶構造<sup>15)</sup>

として選ばれた。しかし、1200°C以上になるとアルミナは $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に結晶変態し、比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下と著しく低下するので、触媒活性成分であるPd, Ptを微粒子状に高分散することができない。そこで、高温でも $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の大きな比表面積を維持できるものとして、図-9に示す $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  (Laが層間に入り込んだ $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造)<sup>14)</sup>や $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  (マグネトプラムバイト型構造)<sup>15)</sup>のような1400°C以上の高温でも $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ にならない層状の複合酸化物が開発されている。

高温で大きな比表面積をもつ担体にPd, Ptを担持した触媒を用いてメタンを高い線速度で導入し燃焼させると、Pd, Ptは触点の低い酸化物に変質し揮散してしまう。従って、1100°C以上では耐熱性酸化物自体に触媒活性成分を取り込んだ触媒が必要である。この例として $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-x}$ が挙げられるが<sup>16)</sup>、今後触媒機能をもった耐熱性セラミックスという観点からの研究開発が望まれる。

## 5. おわりに

触媒は種々の多様な機能を複合化して集積した機能材料である。即ち、目的とする化学反応の進行を促進する表面触媒活性の点だけでなく、不純物に対する耐被毒性、耐熱性、化学的安定性、圧力損失などの工学的操作性、及び経済性などの点全てについて合格点が確保できるよう、原子レベルからマクロのレベルへと段階を経た物質の合成、材料の設計が行われた所産である。

これまでの触媒開発は化学工業の分野だけで行われてきたが、自動車排ガス浄化触媒のようにそれ以外の分野からも一見困難と思われた要求性能を満たす画期的な触媒が生まれている。まさに、必要は発明の母である。将来ますます重要となるエネルギー変換の分野は、触媒にとって母なる大地と考えられる。

謝辞 本稿作成に関して、大阪工業技術試験所 竹中啓恭氏、上原 斎氏、宮崎義憲氏に種々御教示いただいた。ここに記して謝意を表する。

## 参考文献

- 1) 堂免一成;層状構造を有する光触媒による水の完全分解反応, 化学と工業42(2), 210 (1989), 水を完全分解する新しい光触媒, 表面 26(7), 450 (1988).
- 2) 竹中啓恭ら;固体高分子電解質水電解の研究 I, II, III, 電気化学52(6) 351 (1984);53(4), 261 (1985);57(2), 145 (1989).
- 3) 高須芳雄ら;燃料電池の触媒, 触媒26(1), 17 (1984).
- 4) 喜多英明ら;燃料電池と湿式太陽電池の基礎と触媒開発, 触媒29(7), 574 (1987).
- 5) 松尾 拓;エネルギーの変換技術 昭和62年度研究成果報告書(文部省科学研究費補助金), p21, p27 (1988).
- 6) 春田正毅;水素と一酸化炭素の燃焼触媒, 29(4), 299 (1987).
- 7) M.Sheintuch et al.;Modelling Catalyst-Support Interactions in Carbon Monoxide Oxidation Catalysed by Pd/SnO<sub>2</sub>, Appl. Catal. 49, 55 (1989).
- 8) M. Haruta et al. ;Gold Catalysts Prepared by Coprecipitation for Low-Temperature Oxidation of Hydrogen and of Carbon Monoxide, J. Catal. 115, 301 (1989) .
- 9) 貞森博巳;触媒燃焼バーナの開発と応用, 触媒29(4), 311 (1987) .
- 10) 鈴木次郎ら;家庭用触媒燃焼器の開発, 燃料協会誌67(2), 113 (1988) .
- 11) 大橋正昭;自動車排気ガス浄化用触媒の開発, 実用化, 触媒29(7), 598 (1987).
- 12) 田口道一;自動車用排気浄化触媒の開発と実用化, 触媒29(7), 605 (1987) .
- 13) 御園生 誠;触媒燃焼とこれからの触媒研究, 触媒28(8), 565 (1986).
- 14) 松田巨平, 山下寿生;1,000°C以上の触媒燃焼に用いる耐熱性担体, 触媒29(4), 293 (1987).
- 15) 荒井弘通;高温燃焼用触媒の材料設計, 触媒30(2), 64 (1988) .

