

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

平成 14 年度採択研究代表者

寺岡 靖剛

(九州大学大学院総合理工学研究院 教授)

「ナノ構造制御ペロブスカイト触媒システムの構築」

1. 研究実施の概要

微粒子担持触媒の調製法として、担体細孔内を反応場とした $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の合成について詳細な検討を前年度に引き続き行った結果、担体細孔内で逆均一沈殿により前駆体を合成した P-RHP 法合成触媒や IW(Incipient Wetness)法合成触媒は 1300°C という高温焼成にもかかわらず、プロパンの酸化活性において著しい劣化が認められなかった。このことは La による $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の安定化とマンガン単独酸化物の高分散化による活性向上によるものであることが示唆された。

排ガス浄化触媒に関して、貴金属使用量のミニマム化を目標とし、La-Sr-Mn-Rh 系ペロブスカイトの検討を行った。遊星型ボールミルによるメカノケミカル法で合成した $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Mn}_{0.99}\text{Rh}_{0.01})\text{O}_3$ の NO-CO 反応活性は通常の蒸発乾固法で調製した触媒 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Mn}_{1-x}\text{Rh}_x)\text{O}_3$ ($x=0.01, 0.05$) よりも高く、貴金属ミニマム化の可能性が示唆された。

ディーゼルパティキュレート触媒では、ペロブスカイト型酸化物(La-K-Mn-O 系)触媒付ディーゼルパティキュレートフィルター (cat-DPF) を簡便な溶液法で作製することに成功し、ディーゼルエンジンの実ガスを用いてパティキュレート (PM) 燃焼活性を評価した。その結果、触媒を被覆していないものと比較して PM 燃焼温度が約 160°C 低下しており、フィルター上に被覆した触媒の効果によって PM 燃焼性能が大きく向上したことが確認された。

金属-空気電池電極触媒に関しては、前年度までの検討で確立された高い酸素還元活性を維持しつつ、長期作動に耐え得る厚膜型酸素還元電極の作製に取り組んだ。これまでの電極ではガス供給層/電極反応層の 2 層であったが、電極反応層をさらに 2 層に分割し、2 層のうちガス供給層側 (酸素側) を比表面積の低いカーボン担体を用いて構成することで、電極を厚膜化しても高い酸素還元活性を維持することができ、高い活性のみならず長期安定性が期待できる電極の作製に成功した。

薄膜型メンブレンリアクターでは膜材料として Ba-Sr-Fe-O 系ペロブスカイトの Fe サイトへの Al、Ga 置換について検討した。本膜材料と Ni 系触媒単独あるいは Ni 系触媒と膜材料を組み合わせたサーメット触媒についてメタン部分酸化メンブレンリアクター特性評価を

行ったところ、両者とも良好な特性を示し 8 時間以上安定に作動することを確認した。薄膜型高性能酸素分離膜の作製については、昨年度までの検討で作製した緻密薄膜/多孔質支持体の緻密薄膜表面にさらに多孔質層を形成することで、表面反応サイトの増加により、バルク体の 8 倍もの酸素透過特性を達成した。また、新規材料探索においては、 $\text{BaFeO}_{3.5}$ をベースとして Fe サイトに In、Ce を、Ba サイトに La を置換することで結晶構造を立方晶で安定化し、低温領域においても高い酸素透過特性を達成した。また、イオン半径、価数、格子定数と酸素透過特性との関連性が明らかになった。

固体酸化物形燃料電池(SOFC)用電極触媒では、ペロブスカイト酸化物を用いたカソード(空気極)材料の階層構造制御による IR 損や過電圧の低減を目的とした。導電性ペロブスカイトとして $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3$ (LSM) を用い、50%LSM+50%SSZ をスクリーン印刷法により二度塗布し、1150°Cで焼結させた従来構造(Aセル)、50%LSM+50%SSZ 上に1400°C、5時間で粒子を粗大化させた LSM を塗布した後に1150°Cで焼結させた二層構造(Bセル)を比較した。Bセルの空気極側の IR 損、過電圧は、Aセルに比べてそれぞれ約 1/5、2/7 に低下した。これは三相界面の増加、集電体である Pt との間の抵抗の減少、ガス拡散性の向上による濃度過電圧の抑制に起因すると考えられる。

環境物質計測デバイスでは、ペロブスカイト型酸化物厚膜の合成法として、電気伝導性基板上に、湿式法で作製した微粒子を用いて電気泳動法で作製でき、pH 調整、添加剤による微粒子の安定化が重要であることが分かった。環境イオンセンサデバイスの電流検出型センサについては、La-Co-O 系ペロブスカイト型酸化物系厚膜電極のアノード酸化電流変化を用いれば、 $1 \times 10^{-5}\text{M}$ – $1 \times 10^{-2}\text{M}$ レベルのリン酸水素イオンを高選択的に検知できることが分かった。また、厚膜とすることにより、安定性が向上することが分かった。従来、本素子は、起電力応答が観察されなかったが、薄膜型素子を用いての精密な測定により、起電力応答を示すことを確認した。

多核錯体からのペロブスカイトナノ粒子の合成と機能薄膜化では、有機多核金属錯体を出発原料とした複数の d-f 電子系金属を含むペロブスカイト微粒子の低温結晶化を基本として、一次粒子の安定化並びにサイズの制御、サブミクロン集合体の制御、薄膜形成、多孔質担体表面への担持を行った。多核ペロブスカイト微粒子集合体のメゾマクロ構造の制御することにより、環境・エネルギー分野で重要な排ガス浄化触媒、大気ガスセンサ、燃料電池用電極触媒としての展開を進めた。

2. 研究実施内容

排ガス浄化触媒

担体細孔内を反応場とした $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の合成についてのより詳細な検討を行った。担体細孔内で逆均一沈殿により前駆体を合成した P-RHP 法合成触媒や IW(Incipient Wetness) 法合成触媒は 1300°C という高温焼成にもかかわらず、プロパンの酸化活性において著しい劣化が認められなかった。また、IW 法で合成したアルミナ担持マンガン単独酸化物は

1000℃以上の高温焼成時に高活性を示すことが明らかになった。このことより、担体細孔内を反応場とした $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の高温焼成時の活性維持は、触媒成分の La とアルミナ（担体）が反応することで生成する La・ β -アルミナ相がアルミナの α 相転移を抑制することやその結果生成するマンガン単独酸化物の高活性化（活性種の高分散化）が寄与していることが示唆された。また、以上のことが 1000℃焼成以上の高温処理条件下でアルミナ担持白金担持触媒（Wako:5wt%Pt/ Al_2O_3 ）を上回るプロパン酸化活性を示す一因になっていると考えられる。同様の現象は SmMnO_3 でも見られたが LaFeO_3 や SmFeO_3 については異なる傾向を示したため（高温焼成で活性が大幅に劣化する）、特に Mn 系に顕著に見られる特性であることがわかった。

貴金属含有ペロブスカイト触媒として La-Sr-Mn-Rh 系について、La、Sr、Mn の酢酸塩から合成した $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{Mn}_{0.99}\text{O}_3$ と Rh_2O_3 を混合し遊星型ボールミルによるメカノケミカル合成の検討を行った。その結果得られた $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Mn}_{0.99}\text{Rh}_{0.01})\text{O}_3$ は Rh 添加による比表面積の低下は見られず、NO-CO 反応活性は通常の蒸発乾固法で調製した触媒 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Mn}_{1-x}\text{Rh}_x)\text{O}_3$ ($x=0.01, 0.05$) よりも高いことが分かった。このように、ボールミル処理により少量の Rh 添加で高い NO - CO 活性を示す触媒が得られることを見出した。

ディーゼルパティキュレートフィルター(DPF)では、金属硝酸塩あるいは酢酸塩を所定量含む水溶液を用いてフィルターを減圧下含浸、乾燥後焼成することにより簡便に目的組成のペロブスカイト型酸化物(La-K-Mn-O 系)触媒をセラミックフィルター上へ被覆可能であることを見出した。この触媒付 DPF (cat-DPF) を用いてディーゼルエンジンの実ガスを用いてパティキュレート (PM) 燃焼活性を評価したところ、触媒を被覆していないものと比較して PM の燃焼の開始温度はほぼ同等であったが、触媒を被覆した効果によって CO_2 濃度の立ち上がりは鋭く、PM 燃焼ピーク温度が低温化していた。特に 700℃焼成の cat-DPF は、触媒を被覆していないものと比較して PM 燃焼温度が約 160℃低下しており、フィルター上に被覆した触媒の効果によって PM 燃焼性能が大きく向上したことが確認された。

金属－空気電池電極触媒

前年度までの検討において、A サイトに Ca, B サイトに Fe を置換した $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ を逆ミセル法で調製することで、Pt 担持電極よりも $500\text{mA}/\text{cm}^2$ において 10mV ほど高い電極電位を有する、高活性な酸素還元電極が実現した。また、酸化物組成と酸化物触媒のカソード分極に対する安定性との関連性も明らかとなった。しかしながら、上述した高活性な酸素還元電極は 50 時間程度の作動で、電極の剥離による大幅な特性の低下が見られることがわかった。そこで 18 年度においては、省電力型食塩電解槽への実用へ向け、長期作動に耐えうる電極構造の検討を行った。長期作動に耐え得るには、電極の厚さを従来 (200 μm 前後) よりかなり厚く (1mm 程度) する必要があると考えられる。しかし、従来のガス供給層/電極反応層の 2 層構造では、反応界面への酸素、電解液の拡散性が低く、良好な特性が得られないことがわかった。そこでカーボン担体として従来使用してきたケッチェンブラック (比表面積 1280 m^2/g) の層に比表面積の低いカーボン担体を組み合わせて電極反応層

を2層とし、1mm程度の厚い電極を作製したところ、酸素側に比表面積が低く、細孔径の大きなカーボンを用いることで電極反応層へのガス拡散性が向上し、酸素還元反応に必要な酸素-電解液-触媒表面の三相界面が電極内部により多く形成されることで、厚膜であるにもかかわらず、従来の薄膜電極と同程度の酸素還元特性を引き出すことに成功した。本年度の検討で得られた厚膜電極は高い活性のみならず、長期安定性の高さも期待できる。

薄膜型メンブレンリアクター

メンブレンリアクター膜材料としてBa-Sr-Fe-O系ペロブスカイトのFeサイトへのAl, Ga置換について検討した。焼結体の安定性からAサイト欠損組成の $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.98}\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ (M=Ga and Al, $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0 \leq y \leq 0.4$) について検討を行い、固溶限界はGa, Alでそれぞれ30mol%、20mol%であること、およびBaとGaあるいはAlが共存することにより900°Cでの5%H₂ (N₂希釈)中でも構造を安定に保つ耐還元性を有することを明らかにした。本膜材料とNi系触媒単独あるいはNi系触媒と膜材料を組み合わせたサーメット触媒についてメタン部分酸化メンブレンリアクター特性評価を行ったところ、両者とも良好な特性を示し8時間以上安定に作動することを確認した。薄膜型高性能酸素分離膜の作製については、17年度までの検討によって、シュウ酸塩分解法により作成した、2μm前後の均一な細孔を有する、ガス透過性の良い多孔質支持体上に10μm前後の緻密な薄膜を作成し、厚さ1200μmのバルク体に比べて4倍以上酸素透過特性の高い酸素分離薄膜の作成に成功している。本年度の検討では、更に酸素透過特性を向上させるためには、薄膜表面での酸素-酸化物イオン間の反応特性向上が望ましいと考え、薄膜表面に多孔質なペロブスカイト型酸化物層を堆積させ、表面反応サイトの増加を図った。その結果、多孔質層を薄膜表面に形成することで、バルク体の約8倍の高い酸素透過特性を達成した。今後、酸素透過特性の高い材料で上述した材料設計を行うことで、現行の酸素分離法である深冷分離法に匹敵する酸素透過特性が期待される。また、新規材料探索については、BaFeO_{3-δ}をベースとして新規材料探索を行った。Bサイト(Fe)にIn, Ceを置換することで室温~900°Cの広い範囲で、高い酸素透過特性に必要な立方晶構造を示し、600°C前後の低い温度でも高い特性を示すことが明らかとなった。また、Aサイト(Ba)にLaを置換することでも同様に、結晶構造が室温~900°Cの広い範囲で立方晶構造を示した。また、BaFeO_{3-δ}をベースとした系においては、酸素欠陥と酸素透過特性・置換元素のイオン半径と酸素透過特性・格子定数と酸素透過の活性化エネルギー間に相関性を見出し、今後の材料設計における有用な知見が多く得られた。

固体酸化物形燃料電池(SOFC)用電極触媒

本年度は、ペロブスカイト酸化物を用いたカソード(空気極)材料の階層構造制御によるIR損や過電圧の低減を目的とした。導電性ペロブスカイトとして $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3$ (LSM)を用い、50%LSM+50%SSZをスクリーン印刷法により二度塗布し、1150°Cで焼結させた従来構造(Aセル)、50%LSM+50%SSZ上に1400°C、5時間で粒子を粗大化させたLSMを塗布した後に1150°Cで焼結させた二層構造(Bセル)を比較した。Bセ

ルの空気極側の IR 損、過電圧は、Aセルに比べてそれぞれ約 1/5、2/7 に低下した。また、二層構造電極の最適の最終焼結温度は 1200°Cであった。これは、第一層目に電極材料と固体電解質からなる 50%LSM+50%SSZ を用いることによる三相界面の増加、高電子導電性で粒径が大きい LSM を第二層目に用いることによる集電体である Pt との間の抵抗の減少、ガス拡散性の向上による濃度過電圧の抑制に起因すると考えられる。

環境物質計測デバイス

ペロブスカイト型酸化物厚膜の合成法として、電気伝導性基板上に、湿式法で作製した微粒子を用いて電気泳動法で作製でき、pH 調整、添加剤による微粒子の安定化が重要であることが分かった。環境イオンセンサデバイスの電流検出型センサについては、La-Co-O 系ペロブスカイト型酸化物系厚膜電極のアノード酸化電流変化を用いれば、 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ - $1 \times 10^{-2} \text{M}$ レベルのリン酸水素イオンを高選択的に検知できることが分かった。また、厚膜とすることにより、安定性が向上することが分かった。従来、本素子は、起電力応答が観察されなかったが、薄膜型素子を用いての精密な測定により、起電力応答を示すことを確認した。薄膜型素子については、今後の展開が期待される。

エレクトロクロミズム型環境イオンセンサについては、 SnO_2 ベースの多成分系酸化物薄膜系が、アニオン、特に硝酸イオン選択性を有することを見出した。酸化物レセプタ/セラミックストランスデューサー型素子においては、固体電解質トランスデューサー以外に、誘電体セラミックスが応用可能なことを見出した。特に、誘電体系は、安定性の面で有利である。また、セラミックレセプタ/固体電解質トランスデューサー型のセンサデバイスにより、 NO_x , SO_x センサへの応用も可能なことが分かった。いずれの素子においても界面が高性能環境計測デバイス構築の鍵となっていることが明らかとなりつつあり、詳細は、インピーダンス解析、回転リング・ディスク電極法等によりさらに検討を進める予定である。

多核錯体からのペロブスカイトナノ粒子の合成と機能薄膜化

希土類を含むペロブスカイト型金属酸化物は、酸化触媒能を有しており、環境触媒、ガスセンサ、燃料電池等への応用が期待される。機能の最適化のためには、粒子サイズの制御が不可欠である。本年度は、多核金属シアノ錯体を出発原料とする合成について検討を進めた。この錯体は、シアノ基の発熱分解とペロブスカイト生成がほぼ同時に起こることから、ナノスケールの微粒子の生成が可能となる。粒子サイズは熱分解、熱処理温度によりかなり容易に制御できることを見いだした。合成した粒子について、細孔分布、表面積、粒子分布と合成条件との関係を検討した結果、粒子分布の狭い粒子を得ることができた。異なる粒子径を有する粒子を帯電堆積法により粒子系の異なる相の積層化が可能となった。更に、表面修飾を目的とし、Sr-Fe-O 酸化物の低温合成を行った。前駆体は水に可溶であることから、 SmFeO_3 微粒子表面への Sr-Fe-O 化合物の担持と Sm-Sr-Fe-O 系ペロブスカイト薄膜層の形成を可能とした。応用として、オゾンならびに、VOCs センサの開発を目的とし、主として SmFeO_3 の微粒子合成法とセンサ特性について検討した。特に、酸素センサとし

て実用化されている YSZ 酸素センサ電極の表面上にこれらの微粒子を形成させることにより、従来のガスセンサではほとんど検知できなかった、高純度空気と圧縮空気の違いを検出できること、ppm 以下のアルコール、酢酸、ケトン類を高感度に検出できることを見いだした。これらの結果は、簡易型空気質モニターへの展開が期待できる。また、種々の熱分解条件で調製したペロブスカイト型金属酸化物ナノ粒子の物性（粒子サイズ、表面積、結晶性、組成均一性、表面残存基など）と CO 酸化触媒活性との関連について検討した。

3. 研究実施体制

(1) 「九州大学」グループ

①研究者名

寺岡 靖剛（九州大学 教授）

②研究項目

- ・液相法によるペロブスカイトのナノ・メソプロセス
- ・排ガス浄化触媒（ガソリン車用三元触媒、ディーゼル排ガス浄化触媒）
- ・空気-金属電池用電極触媒
- ・固体酸化物形燃料電池用電極触媒
- ・薄膜型メンブレンリアクター

(2) 「九州工業大学」グループ

①研究者名

清水 陽一（九州工業大学 教授）

②研究項目

環境物質計測デバイス

- ・高分子前駆体法によるペロブスカイト微粒子の調製と薄膜化
- ・電気泳動法によるペロブスカイト型酸化物厚膜の調製
- ・環境イオンセンサの機能評価
- ・環境センシングデバイスへの新規展開

(3) 「愛媛大学」グループ

①研究者名

定岡 芳彦（愛媛大学 教授）

②研究項目

- ・多核錯体からのペロブスカイトナノ粒子の合成と機能薄膜化
- ・基盤合成技術
- ・ミクローマクロ形態制御技術
- ・機能特性の評価

- ・ オゾン検出特性の評価
- ・ VOC ガスセンサへの応用
- ・ 空気質判定センサへの応用

(4) 「ストックホルム大学」グループ

①研究者名

Janssen, Kjell (ストックホルム大学 助手)

②研究項目

- ・ 電子顕微鏡によるペロブスカイトナノ触媒のキャラクタリゼーション

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- R. Karita, H. Kusaba, K. Sasaki, Y. Teraoka
Synthesis, characterization and catalytic activity for NO-CO reaction of Pd-(La, Sr)₂MnO₄ system
Catalysis Today, 119 83-87 (2007)
- Y.Itagaki, F.Matsubara, M.Asamoto, H.Yamaura, H.Yahiro, Y.Sadaoka,
Electrophoretically coated wire meshes as current collectors for solid oxide fuel cell
ECS Transactions, in press (2007)
- M.Asamoto, S.Miyake, A.Saito, H.Yamaura, H.Yahiro, Y.Itagaki, Y.Sadaoka
Anode performances of Ni/(CeO₂)_{1-x}(LnO_{1.5})_x (Ln: Lanthanoids) in SOFCs using hydrocarbon fuels
ECS Transactions, in press (2007)
- H.Yahiro, H.Yamaura, M.Asamoto
Study on the perovskite-type oxide cathodes in proton-conducting SOFC,
Mater. Res. Soc. Proc. 972, 0972-AA01-06, (2007)
- M.Asamoto, H.Shirai, H.Yamaura, H.Yahiro,
Fabrication of BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃ dense film on perovskite-type oxide electrode substrates,
J. Euro. Ceram. Soc., in press (2007)
- Y.Itagaki, M.Mori, Y.Hosoya, H.Aono, Y.Sadaoka
O₃ and NO₂ sensing properties of SmFe_{1-x}Co_xO₃ perovskite oxides
Sens. and Actuators, B122, pp. 315-320 (2007)
- L.Chevallier, E.di Bartolomeo, E.Traversa, M.Mori, Y.Sadaoka,
Potentiometric detection of VOCs using non-Nernstian SmFeO₃/Pt/YSZ/Pt sensors,
Mater. Res. Soc. Proc. 972, 0972-AA12-03, (2007)

- 佐々木一成
燃料電池：無機材料技術の現状と将来展望
耐火物、第 59 巻、第 1 号、2-12 (2007)
- CH.Y. Kang, H. Kusaba, H. Yahiro, K. Sasaki, Y. Teraoka
Preparation, Characterization and Electrical Property of Mn-doped ceria-based oxides
Solid State Ionics, 177 1799-1802 (2006)
- H. Kusaba, Y. Shibata, K. Sasaki, Y. Teraoka
Surface effect on oxygen permeation through dense membrane of mixed-conductive LSCF perovskite-type oxide
Solid State Ionics, 177 2249-2253 (2006)
- Y. Teraoka, H. Shimokawa, Ch. Y. Kang, H. Kusaba and K. Sasaki
Fe-based perovskite-type oxides as excellent oxygen-permeable and reduction-tolerant materials
Solid State Ionics, 177 2245-2248 (2006)
- CH.Y. Kang, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka
Mixed conductivity and oxygen permeability of $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.98}\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1-0.3$, $y=0.1-0.4$ and $M=\text{Ga, Al}$)
Mater. Res. Soc. Symp. Proc., accepted (2006)
- Y. Shimizu, M. Okimoto, and N. Souda,
Solid-State SO_2 Sensor Using a Sodium-Ionic Conductor and a Metal-Sulfide Electrode,
Int. J. Appl. Ceram. Tech., 3 (No. 3), pp. 193-199 (2006).
- Y. Shimizu, D. Koba, H. Saitoh and S. Takase,
A NO_x Sensor Using Solid Electrolyte Impedance Transducer and Perovskite-Type Oxide Receptor
ECS Transactions, Vol. 1, (No. 7), pp. 131-140 (2006).
- Y. Shimizu, S. Takase, and M. Yoshida,
Electrochemical Ceramic Device for Hydrogen-Phosphate Ion Sensor
Adv. Sci. Tech., 45, 1792-1798 (2006).
- D. Koba, S. Takase, and Y. Shimizu,
A Solid Electrolyte Impedancemetric NO_x Sensor Using Oxide Receptor
ECS Transactions, 3 (10), 163-171 (2006).
- S. Takase, T. Inagaki and Y. Shimizu,
Preparation and Anion Sensing Properties of Perovskite-Type Oxide Thick-Film via EPD Method
ECS Transactions, 3 (9), 211-219 (2006).
- S. Takase, T. Matsumoto, and Y. Shimizu,
Preparation of Perovskite-Type Oxide Fine Powder by Polymer Precursor Method and

Fabrication of Thick-Film Device via EPD Process for Phosphate Ion Sensor,
ITE Lett., 7 (6), 579-582 (2006).

- H. Aono, N. Kondo, H. Katagishi, M. Kurihara, M. Sakamoto, Y. Sadaoka,
Characterizations of Trimetallic Heteronuclear $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ Complexes and their
Thermal Decomposition Products, *J. Mater. Sci.*, 41, 5339-5345 (2006).
- 山浦弘之,岩本侑士,浅本麻紀,八尋秀典,森雅美,板垣吉晃,定岡芳彦
有機金属シアノ錯体の分解によるペロブスカイト型酸化物触媒の調製と触媒作用、
触媒, 48(6), 380-382 (2006) .

(2) 特許出願

平成18年度特許出願：0件（CREST 研究期間累積件数：4件）