

都市ガスを燃料とした燃料電池の 改質触媒

原田 亮

東芝 重電技術研究所
〒230 横浜市鶴見区末広町 2-4

Steam Reforming Catalysts for Fuel Cells Using Town Gas

Makoto HARADA

Heavy Apparatus Engineering Laboratory, Toshiba Corporation
2-4 Suehiro-cho, Tsurumi-ku, Yokohama 230-0045

Steam reforming catalysts which is used fuel cells have life. Sulfur is a severe poison for steam reforming catalysts because sulfur compounds are strongly chemisorbed on the metal surface. The impact of sulfur poisoning in determining reformer life is confirmed. Poisoning effects are often correlated with the poison concentration in the feed gases, which is the important parameter in practical operation.

1. 緒言

天然ガスより水素を製造する最も代表的な方法は水蒸気改質反応を利用する方法である。水素はアンモニアの合成原料として 20 世紀初頭に精力的に研究され水素を効率良く製造するプラントが 1920 年代に開発された[1]。これが天然ガスによる管型水蒸気改質反応法である。その後、1950 年代以降いわゆるジャイアントプラントと称する、アンモニアを日産数トンから 1000 トンオーダーで製造する高圧大型プラントが開発された[2]。これらの代表的なプラントとしてトプソー法や ICI 法などがあげられる。

このように歴史の古い、かつ技術が確立したと考えられた水蒸気改質反応法は 20 世紀後半に燃料電池アノード（負極）燃料を製造する方法として再び注目を集めることとなった。ここではリン酸型燃料電池プラ

ントを取り上げ、燃料電池における改質触媒について解説することにする。

2. 燃料電池の発電原理と燃料電池の分類

燃料電池とは発電するための燃料を外部より燃料電池本体に供給し、電気化学反応により電気を生み出す発電装置である。発電原理を水素(H₂)/酸素(O₂)燃料電池を例にとり説明する。

図 1 は H₂/O₂燃料電池の原理図である[3]。燃料極（アノード）に H₂を導入すると電気化学反応である式(1)が進行する。また、酸素極（カソード）では反応式(2)で示した電気化学反応が進行する。燃料電池本体においてこの両極の電気化学反応は同時に進行し、電池全体の反応は(3)式で示した反応となる。この反応は水素と酸素が反応して水が生成する反応を示しており、燃料電池発電が環境にやさしいクリーンな発電であることを示唆している。

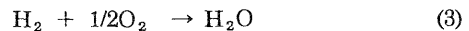
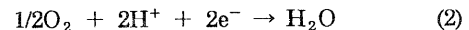


表 1 には代表的な燃料による燃料電池の出力特性を示した。様々な燃料を示したが、出力特性や物質の取り扱いの簡便さなどを考慮すると発電に用いる燃料は H₂と O₂が最も適切であることが分かる。実用化されたリン酸型燃料電池も供給する燃料は H₂と O₂（空気）であり、1セルあたり理論上 1.23V の出力を

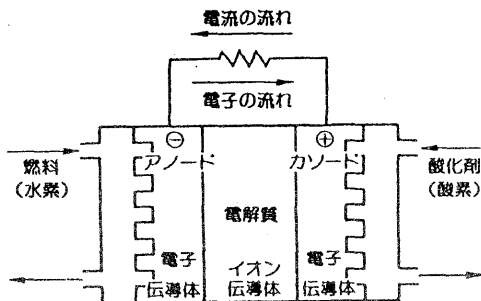


図 1 水素(H₂)/酸素(O₂)燃料電池発電概念図

表 1 代表的燃料を使用した場合の燃料電池の出力特性

| 燃 料 | 反 応 | ΔH° [kJ/mol] | ΔG° [kJ/mol] | 理論起電力 [V] | 理論効率 [%] |
|------------|---|---------------------------|---------------------------|-----------|----------|
| 水 素 | $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = H_2O(l)$ | -286 | -237 | 1.23 | 83 |
| メ タ ン | $CH_4(g) + 2 O_2(g) = CO_2(g) + 2 H_2O(l)$ | -890 | -817 | 1.06 | 92 |
| 一 酸 化 炭 素 | $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = CO_2(g)$ | -283 | -257 | 1.33 | 91 |
| 炭素(グラファイト) | $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$ | -394 | -394 | 1.02 | 100 |
| メ タ ノ ール | $CH_3OH(l) + \frac{3}{2} O_2(g) = CO_2(g) + 2 H_2O(l)$ | -727 | -703 | 1.21 | 97 |
| ヒ ド ラ ジ ン | $N_2H_4(l) + O_2(g) = N_2(g) + 2 H_2O(l)$ | -622 | -623 | 1.61 | 100 |
| ア ン モ ニ ア | $NH_3(g) + \frac{3}{4} O_2(g) = \frac{3}{2} H_2O(l) + \frac{1}{2} N_2(g)$ | -383 | -339 | 1.17 | 89 |
| 亜 鉛 | $Zn(s) + \frac{1}{2} O_2(g) = ZnO(s)$ | -348 | -318 | 1.65 | 91 |

得る[4]。しかし、実際に運転されているリン酸型燃料電池は長期間安定した連続運転を行うため1セルあたり約0.75Vで運用されている。

燃料電池は種々の視点から分類されているが、基本的な分類は燃料電池本体の電解質によって分類する方法である。表 2 には代表的な 5 種類の燃料電池を取り上げた。これらの燃料電池は実用化したものあるいは実用化に近いと考えられるものである。比較的高温で作動する熔融炭酸塩型燃料電池と固体電解質型燃料電池は水蒸気改質反応において生成する一酸化炭素(CO)が燃料ガス中に混在しても電池出力に影響をほとんど与えないが、200℃以下で作動するリン酸型、アルカリ型、固体高分子型燃料電池では CO がアノード白金(Pt)系電極触媒に吸着し電池出力を低下させてしまう。図 2 はリン酸型燃料電池本体の温度と CO 濃度が出力に影響を与えることを示したグラフ[5]である。グラフは CO 濃度と電池の出力減少量の相

関を示したものである。CO 濃度が増加するにつれて電池電圧は減少している。また、高温になるに従い CO 濃度の影響を受けにくくなる傾向を示している。このためアノードに供給される水素ガス中の CO 濃度を低減しない限り、電池出力性能の低下は避けられない。リン酸型燃料電池の場合は CO 濃度を約 1%以下にする必要があり、固体高分子型燃料電池では図 3 に示すように、アノードに供給する水素ガスに 10ppm 以上 CO が存在すると出力は低下[6]することが分かっている。

3. リン酸型燃料電池発電プラントの水素製造方法

図 4 はリン酸型燃料電池発電プラントの基本構成図[7]である。このなかで破線で示した部分が燃料処理系(Fuel Processing Subsystem)と呼ばれている部分であり、アノードに供給する H₂を供給するの製造を

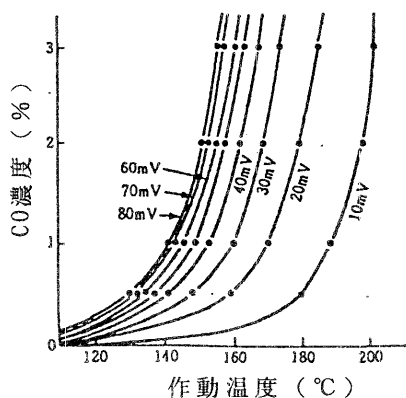


図 2 リン酸型燃料電池 CO 濃度による出力減少量

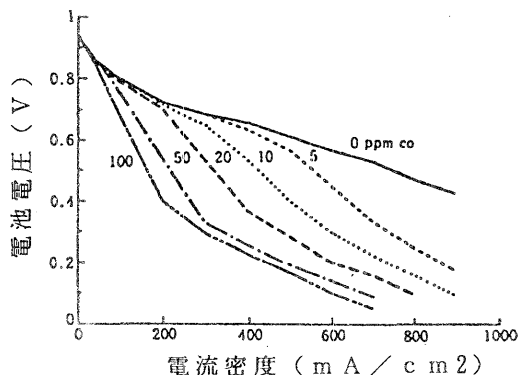


図 3 固体高分子型燃料電池出力 CO 濃度依存性

表 2 実用化または実用化に近い燃料電池

| 燃料電池の種類 | アルカリ水溶液型 (AFC) | 固体高分子型 (PEFC) | リン酸電解質型 (PAFC) | 熔融炭酸塩型 (MCFC) | 固体酸化物型 (SOFC) |
|---------|---------------------------------------|---------------------------|------------------------------------|---|--|
| 反応温度[℃] | 5~240 | 60~80 | 160~210 | 600~700 | 900~1000 |
| 負極燃料 | H ₂ (不含CO ₂) | H ₂ | H ₂ | H ₂ , CO | H ₂ , CO |
| 正極燃料 | O ₂ 空気(不含CO ₂) | O ₂ 空気 | O ₂ 空気 | 空気 | 空気 |
| 電解質 | KOH | 陽イオン交換膜 | 高濃度 H ₃ PO ₄ | Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ | ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) |
| 電荷担体 | OH ⁻ | H ⁺ | H ⁺ | CO ₃ ²⁻ | O ²⁻ |
| 電極材料 | 金, 銀 ニッケル多孔質板 多孔質炭素板 | 多孔質炭素板 PTFE | 多孔質炭素板 PTFE | 多孔性 Ni-Cr 焼結体 ニッケル多孔質板 | ニッケル板 ランタンニッケル酸化物 |
| 電極触媒 | ラネーニッケル 白金類 | 白金類 | 白金類 | | |
| セル構成材料 | ニッケル, 銀, 金, 白金, カーボン, プラスチックなど | タンタル, ニオブ, カーボン, プラスチックなど | カーボン, シリコンカーバイド, ステンレスなど | Ni-Cr 合金板 NiO 多孔板 ステンレスなど | LaMnO ₃ , ZrO ₂ Ni, Co ステンレスなど |

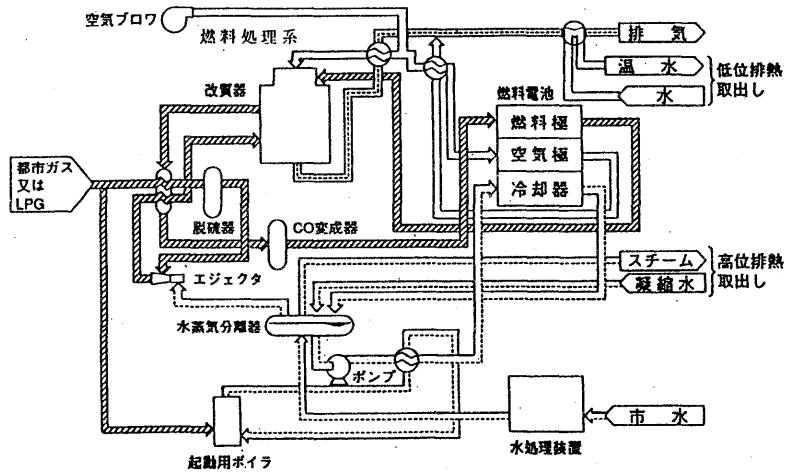


図 4 リン酸型燃料電池発電プラントの基本構成図

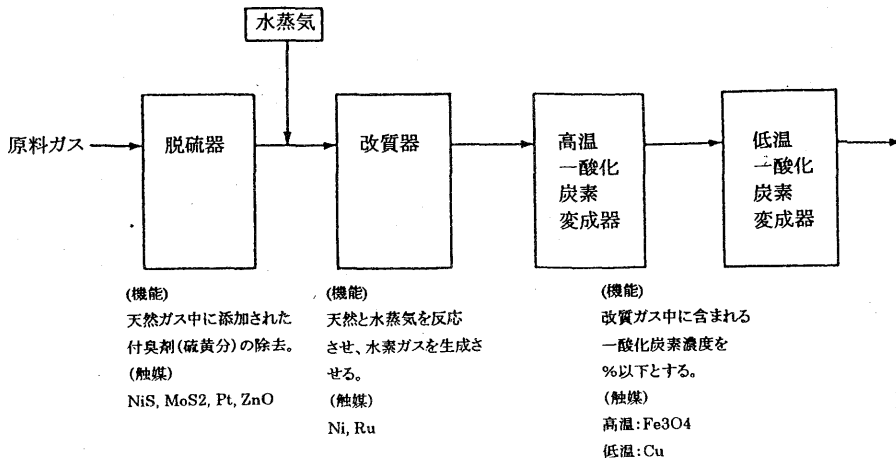


図 5 リン酸型燃料電池燃料処理システム構成図

表3 都市ガス(13A)およびLPGの代表組成

| 都市ガス | 組成 | LPG | 組成 |
|------|-------|------|--------|
| メタン | 88% | エタン | 5% |
| エタン | 7% | プロパン | 94% |
| プロパン | 4% | ブタン | 1% |
| ブタン | 1% | 付臭剤 | 約10ppm |
| 付臭剤 | 約5ppm | | |

行方部分である。図5はこの水素製造プロセスの構成模式図である。図5の通り、工業的アンモニア製造プラントにおける水素製造プロセスとはほぼ同様の構成であることが分かる。水素製造プロセスは、脱硫器、改質器、一酸化炭素変成器により構成されている。

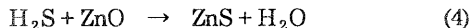
3.1 脱硫器

リン酸型燃料電池の水素製造用原料ガスは表3に示した都市ガス(13A)やLPGが一般的であり、稼働プラントも多くある。これらのガスには安全対策上付臭剤が添加してある。付臭剤は一般に、有機硫黄化合物が使用されている。この硫黄化合物が脱硫器後流側に設置してある水素製造を担う改質器に直接流入すると、改質触媒は硫黄被毒を起し活性が低下し水素製造性能が低下する。改質性能の劣化を防ぎ触媒の長寿命化を促進するために脱硫操作が必要となる。原料ガス中には一般の都市ガスで約5ppm、LPGで5~10ppm程度[8]の付臭剤が含まれている。脱硫器には硫黄化合物を50ppb程度に低減する脱硫触媒が充填されている。通常、燃料電池の脱硫は水添脱硫方式が採用されている。この方式は脱硫器に原料ガスと水素を同時に供給し、水添脱硫により生成したH₂Sを後流側に設置してある吸着剤で除去するという方式である。

水添脱硫触媒は一般にはCo-Mo系あるいはNi-Mo系触媒が用いられているが、これらの触媒は加硫処理をしなければ脱硫性能を示さないため、常圧型の燃料電池には使用しにくいという欠点が上げられている。近年、Pt系の触媒を用いた水添脱硫方式を採用しているプラントもある。水添脱硫反応器は約300から350°Cで運用されている。

水添脱硫反応の一例として図6にチオフェンの反応機構を示す。チオフェンの水添脱硫反応ではブテン、ブタン、H₂Sが生成[9]する。MoS₂触媒上では一對のMo原子にチオフェンのC=C結合が触媒表面へ2点吸着し、さらにMoに吸着したH₂と反応しC-S結合が開裂する。最終的にはブテンとH₂Sが生成する。この反応はH₂の活性化吸着が律速段階である。

吸着剤は水添脱硫反応で生成したH₂Sを化学吸着し固定化させるはたらきをもつ触媒を使用している。ZnOはこの要求に高い性能を示し



で示される反応が進行する。SはZnに化学吸着しZnSとなり吸着される。また反応式より水が生成することがわかる。この方式は硫黄化合物を約50ppbまで低減し、脱硫器後流側に設置してある改質触媒の硫黄被毒を避け、触媒の寿命を長期間保つはたらきをしている。

3.2 改質器

改質器は水素製造を行う燃料電池プラントの主要反応器である。改質器に充填されている触媒はNiあるいは貴金属系触媒が一般的である。水素製造は水蒸気改質反応と呼ばれる(5)式で示す非常に大きな吸熱反応を利用して製造している。天然ガスの主成分はメタン(CH₄)であるから、CH₄を代表として水蒸気改質反応を示すと

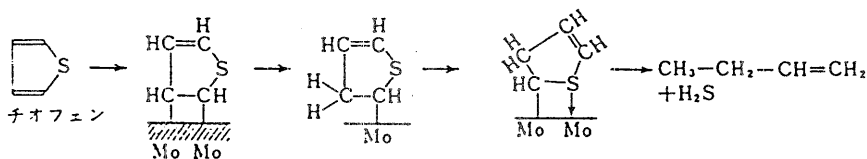
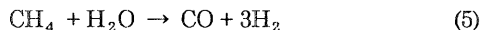
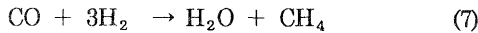
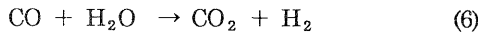


図6 チオフェンの反応機構

となる。実際には以下の(6)式、(7)式の反応も同時に進行する。(6)式はシフト反応であり、(7)式はメタネーション反応である。

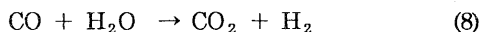


通常、改質器でのガス組成は(6)及び(7)式の平衡組成となっている。また、水蒸気改質反応の反応速度は(6)式及び(7)式の反応速度より遅い反応[10]である。一般に、水蒸気改質反応は原料ガスが CH_4 を主成分とした都市ガスの場合、触媒層の最高反応温度は約 $700\sim 800^\circ\text{C}$ となる。

図 7 は米国 ONSI 社及び東芝が開発を進めている 200kW オンサイト型燃料電池 PC-25 の改質器[11]である。改質管が6本の多管式である。改質器の構造はこのような多管式構造を持つものが多い。この PC-25 は常圧で運転するため、改質器中に充填しており、触媒層の最高温度は約 720°C である。また、上記反応式より、改質器出口ガスには一酸化炭素が $10\sim 15\%$ 程度含まれている。改質器の寿命は改質触媒の寿命で決定されるが、これは後述の章で述べることにする。

3.3 一酸化炭素変成器

一酸化炭素変成器は改質器で発生した CO 濃度を低減するための反応器である。図5に示した通り、一酸化炭素変成器は高温と低温の2段の反応器である。高温一酸化炭素変成器には鉄系の触媒が充填されており、シフト反応と呼ばれる発熱反応により CO 濃度を低減する。シフト反応は



で示される。この高温一酸化炭素変成器は約 $400\sim 500^\circ\text{C}$ で運用され、改質器で発生した約 15% の CO を $5\sim 8\%$ 程度に低減する。しかし、図2に示した通り CO 濃度は 1% でも電池出力に影響を及ぼすのでさらに CO 濃度を低減する低温一酸化炭素変成反応器を後流側に設けなければならない。

低温一酸化炭素変成器は高温一酸化炭素変成器で低減できなかった CO をさらに低減するはたらきをもち、 CO の濃度が電池出力に影響を与えない 1% 以下の濃度にする[12]。この低温一酸化炭素変成器は電池性能に直接影響を与える反応器であるため触媒充填量を多くした設計を行うのが一般的である。また、運用温度は約 $200\sim 240^\circ\text{C}$ である。平衡を考えるとシフト

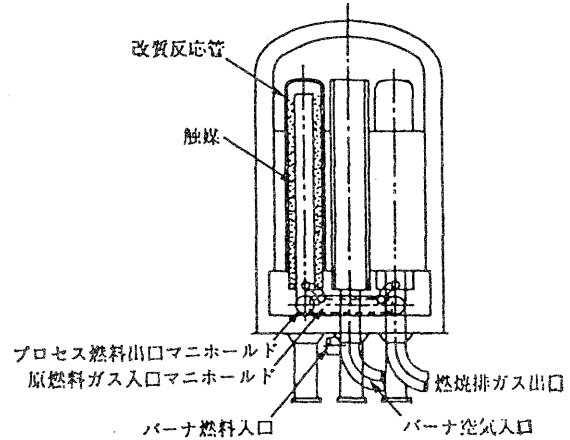


図 7 PC-25 改質器

反応は低温の方が有利であるが、 200°C 以下の低温ではシフト反応の反応速度が遅くなり、反応器の性能が低下してしまう恐れがある。よって、上記の温度で運用することが適切であり、低温一酸化炭素変成器出口での CO 濃度は 1% 以下となる。

以上がリン酸型燃料電池発電プラントの水素製造方法であり、冒頭で述べた通り基本的にはアンモニア合成プラントの水素製造工程と同様である。しかし、燃料電池は化学プラントより起動停止が多く、オンサイト型では常圧で運転するという特徴をもつ。また発電設備という視点より $40,000$ 時間の寿命が要求されている。このことより燃料処理系の各反応器の触媒の寿命が問題となる。この中で特に注目される触媒は改質触媒である。以下、改質触媒の活性を低下させてしまう、即ち寿命を規定する要因について解説を行う。

4. 改質触媒の寿命を規定する要因

触媒の定義とは、反応の前後で自らが変化することなし[13]に、熱力学的に見て化学反応の促進が可能である物質系に、比較的少量を添加して反応を促進させ、或いはいくつかの可能な反応のうちで特定のものを選択的に促進させる物質[14]をいう。この定義に従えば、触媒は不変であり、触媒劣化あるいは寿命といった概念は導入できないことになる。しかし、工業的に用いられる触媒は現実に劣化し、触媒機能を失えば交換あるいは再生をする。つまり寿命を有した化学物質である。

改質触媒の場合、劣化の要因は熱的シンタリングと硫黄被毒である。この2つの要因のうち、触媒の機能を著しく低下させる要因は硫黄被毒である。SはNi触媒の活性点に吸着し、活性を失わせるからである。ここでは、燃料電池に使用された改質触媒を実例を交え、どのように劣化し機能を失うかについて解説を行う。

工業触媒の劣化の分類は松本により詳しく分類[15]されている。劣化要因が触媒自体の変質で引き起こされている場合とそうでない場合との分類にはじまり、約10項目の分類をして劣化原因を探索しているが、改質触媒に最もダメージを与えるのは硫黄被毒として、これは他の成書[16]にも記載されており、ホルダー・トプソ社のニールセンも硫黄被毒について詳しく研究をしている。燃料電池で用いられている改質触

媒も他の工業化学改質触媒と同様にNi触媒が大勢をしめる。従って、Ni触媒の硫黄被毒についてここで解説することにする。

まず、Ni表面上へのSの吸着形態について述べる。Ni表面上へのSの吸着はこれまで詳しく調べられており、一例としてNi(111)面に吸着したSの様子を図8に示す[17]。Ni単結晶上への硫黄の吸着の様子は低速電子回折(LEED; low energy electron diffraction)により調べることができる。図の○がNi、●がSである。図8は単結晶の場合であるが、一般にNi触媒のNi粒子は多結晶であるものの上記の単結晶での硫黄吸着と同様の2次元構造と見なすことができる。

改質器内では、原料ガス中に存在する硫黄化合物は改質触媒中で全てH₂Sに転化し改質触媒に化学吸着する。実際の改質器には触媒粒子が充填されており、触媒粒子のNi表面にどれだけ硫黄が吸着したかをみる指標は被覆率θ_sで定義される。θ_sとは触媒Ni粒子表面積に対するS原子表面積の比であり、θ_sが0では硫黄被毒していないことを、1に近いほど硫黄被毒は進んでいることを意味している。1では完全に硫黄被毒により触媒Ni粒子表面に硫黄が吸着し、Ni粒子表面がSに覆われてNi表面積がなくなっていることを示す。Sの吸着形態をTemkin型とすれば、θ_sはH₂S/H₂と温度によって決定される。Alstrupら[18]は次の式を提案している。

$$\theta_s = 1.45 - 9.53 \times 10^{-5}T + 4.17 \times 10^{-5}T \times \ln(H_2S/H_2) \quad (9)$$

(8)式においてθ_sは0あるいは1の近くでは適応でき

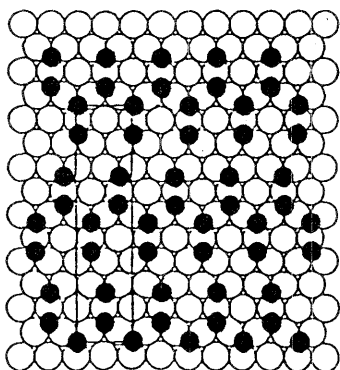


図8 Ni表面のS被毒状況

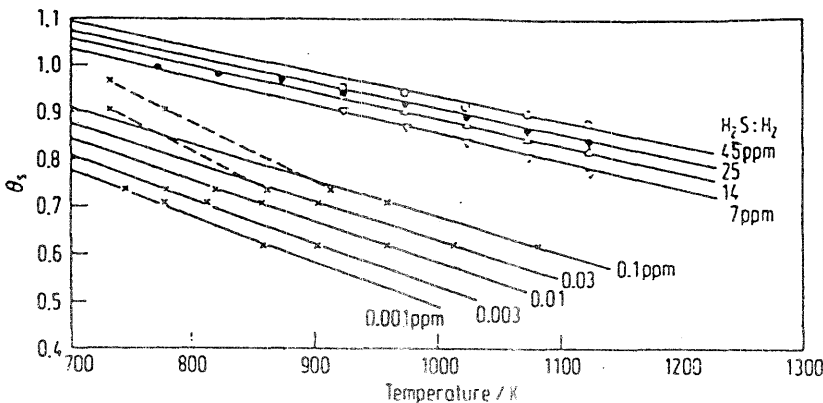


図9 Ni触媒上への硫化水素の化学吸着

ない。(9)式を図示したものが図 9 である。この図は温度が上昇するにつれて θ_s は小さくなり、 H_2S 濃度が高いほど θ_s が大きくなることを示している。吸着は熱力学的に考えて温度が低いほうが吸着しやすいので、各 H_2S 濃度において右下がりのグラフとなっている。吸着の温度依存性を示したグラフである。図 9 は(9)式をそのままシミュレーションした結果であるので θ_s が 1 より大きい値を示している部分もある。 H_2S が 7 ppm 以上であると 1200 K でも 0.8 以上の θ_s となり、ほとんど S により Ni 粒子が覆われていることを示している。この様になった触媒はほとんど活性がない。逆に H_2S 濃度が 0.1ppm 以下であるとシミュレーションした温度領域での θ_s は 0.9 以下であり、触媒活性が非常に高くなる 800K では 0.8 以下である。 θ_s が 0.8 以下であれば触媒は若干ではあるが活性を示す。しかし実際の改質器は温度分布を持っており、改質器の入口温度と出口温度は異なる。通常、工業化学プラントの改質器入口温度は約 500℃であり、出口温度は 800～850℃程度である。硫黄の吸着は温度に依存するので θ_s の値は触媒層縦方向で変化することになる。図 10 はアンモニアプラントにおける硫黄被毒の状況[19]である。この図には濃度の異なる H_2S

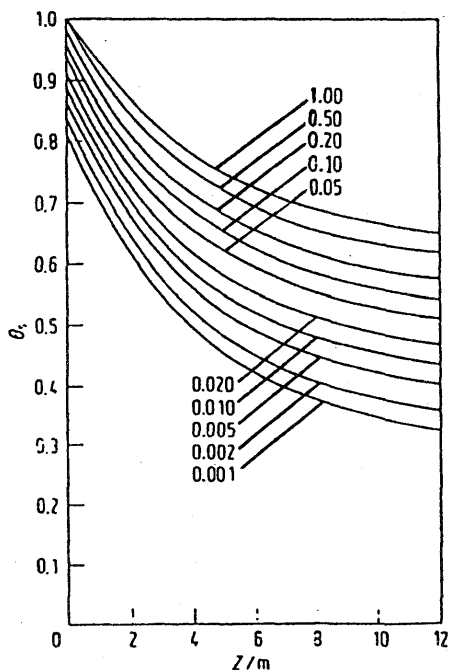


図 10 実機プラントにおける硫黄被毒状況

が改質器に導入されたときの硫黄被毒分布が示されている。改質触媒の硫黄被毒は触媒層入口より徐々に進行し、触媒層出口まで硫黄被毒が進行している。また、原料中の S 濃度が高いと改質触媒中の硫黄被毒は強く、低いと硫黄被毒は弱いことを示している。触媒層出口側はどの S 濃度でも $\theta_s = 0.7$ 以下となっており、このことから改質器出口側では触媒活性が認められると考えられる。

図 11 は燃料電池の硫黄被毒状況[20]をシミュレーションした結果である。このシミュレーションでは改質器入口 S 濃度を約 0.05ppm と仮定した。10,000 時間ごとの硫黄被毒の変化を触媒層ガス流方向と被覆率で示したものである。触媒層入口部の θ_s は時間が経過するとともに大きくなり、40,000 時間後には約 0.95 となる。触媒層入口から出口側へ向かい僅かではあるが θ_s は減少し、入口から 1/5 程度のところで θ_s の減少は大きくなる。これは入口から触媒層約 1/5 の間で大きな吸熱反応である水蒸気改質反応が起こり、触媒層温度が十分に上昇しないためである。この部分は低温であるため、硫黄の吸着すなわち硫黄被毒が激しい。その後 θ_s は一定の割合で減少していき、触媒層が入口より約 2/5 と 3/5 のところで θ_s の減少率は変化している。触媒層温度が上昇しているからである。図 11 に示した通り、触媒層温度分布は触媒層出口に向かって温度が高くなるように設計されている。このため触媒層出口側に向かい硫黄被毒の程度は弱くなる。触媒層入口より約 4/5 のところから触媒層出口までは触媒層が高温となるため、硫黄は触媒に吸着しない。つまり、硫黄被覆率 θ_s は 0 である。触媒層出口側、即ち触媒層高温部では触媒は十分な活性を持っている

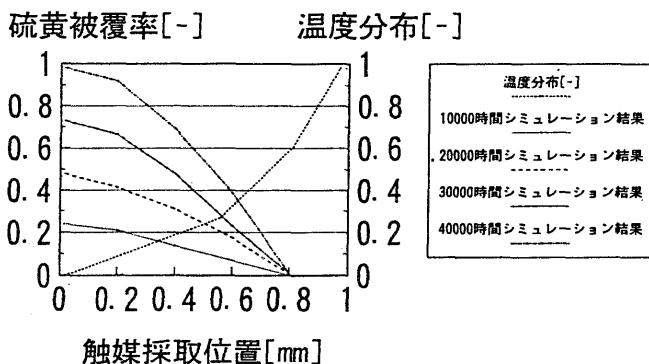


図 11 改質器硫黄被毒シミュレーション

と予想されるシミュレーションとなった。実際に使用した触媒の活性調査では硫黄被毒により活性は低下する[21]という結果が得られている。また、硫黄被毒量が多くなるに従い活性は低下は大きくなる。従って、改質触媒の寿命を規定する要因は硫黄被毒であることが明らかとなる。シミュレーションは 10,000 時間ごとの硫黄被覆率を示したが、抜き取り触媒の硫黄被毒曲線とほぼ一致しているといわれており、改質器寿命が 40,000 時間以上あることを示している。実際、燃料電池改質器の性能は改質触媒により規定されており、これは改質触媒の硫黄被毒量に依存している。

5. 結言

リン酸型燃料電池発電プラントにおける水素製造方法と改質触媒の寿命を規定する要因について概説した。燃料電池プラントはコンパクト化、コストダウン、長寿命化など様々な要求項目がある。この中で最も困難な要求が長寿命化である。脱硫器出口からの硫黄成分の流出は化学平衡により支配されている。このため硫黄成分を完全に流出することは困難であり、硫黄被毒は改質触媒にとって宿命である。現状、改質触媒の被毒量を低減するには脱硫性能を向上する方法しかとれないと考えている。ここでは脱硫性能には触れなかったが、脱硫性能の向上は改質触媒の長寿命化に寄与する。このように、燃料電池水素製造系触媒の長寿命化という課題を克服するには、一つの機器の触媒に着目して行う課題ではなく脱硫・改質・一酸化炭素変成という一連の水素製造反応触媒の性能を向上しなければならぬと考えている。

参考文献

- 1) J.R.Rostrup-Nielsen, Steam Reforming catalysts, Danish Technical Press Inc. (1975)
- 2) 富永 博夫、玉置 正和、化学反応と反応器設計、丸善、p221-246 (1996)
- 3) 原田 亮、高純度化技術体系第3巻、燃料電池燃料処理系ガスの精製、フジテクノシステム、p1025-1036 (1997)
- 4) 高村 勉、佐藤 祐一、ユーザーのための電池読本、電子情報通信学会、p845-861 (1996)
- 5) 松田 好晴、竹原 善一郎、電池便覧、丸善、p360 (1990)
- 6) J.C.Amphlett et, Int.J.Hydrogen Energy, Vol 21, No 8, p673-p678 (1996)
- 7) 光田 憲明 他、水素エネルギーシステム、Vol21, 2, p3-10 (1996)
- 8) 燃料協会、最新燃料便覧、コロナ社、p406-471 (1984)
- 9) 栗田 学、森川 茂、最新触媒利用技術、アイピーシー、p154-160 (1985)
- 10) 松本 英之、触媒講座第8巻、講談社、p263-274 (1985)
- 11) 燃料電池発電、コロナ社、(1994)
- 12) 燃料電池発電システム、OHM社、p14-16 (1993)
- 13) 化学大事典編集委員会、化学大辞典4、共立出版 p830 (1977)
- 14) 久保亮五 他、理化学辞典題4版、岩波書店、p618 (1993)
- 15) 松本 英之、触媒設計、化学工学協会編、槇書店、p115-136 (1981)
- 16) J.R.Rostrup-Nielsen, Catalytic Steam Reforming, Springer-Verlag (1984)
- 17) P.Delescluse, A.Masson, Surf.Sci., 100, p423 (1980)
- 18) I.Alstrup, J.R.Rostrup-Nielsen, Appl.Catal., 1, p303 (1981)
- 19) J.R.Rostrup-Nielsen, Progress in Catalyst Deactivation, Martinus Nijhoff Publ.The Hague p209 (1982)
- 20) 萩原 明房、原田 亮、実機改質触媒の状態と性能評価、第2回燃料電池シンポジウム、p126-129 (1995)
- 21) 岡田 治、燃協誌、68, p39-42 (1989)