

解 説 (4)

NO の不均化反応からみた NO_x の問題

管 野 善 則・今 井 久 雄*

山梨大学教育学部化学教室 〒400 甲府市武田 4-4-37
* 東京工業大学工業材料研究所 〒227 横浜市緑区長津田町 4259

(1990 年 1 月 9 日 受理)

NO_x Problems Discussed from the Disproportionation of NO

Yoshinori KANNO and Hisao IMAI*

Department of Chemistry, Yamanashi University
4-4-37, Takeda, Kofu-shi 400

* Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology
4259, Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama-shi 227

(Received January 9, 1990)

NO_x の解媒を用いた除去法について簡単にふれ、オゾン層破壊やグリーンハウス効果を引き起こし、自動車の排ガス処理用三元触媒コンバーター (TWC) 内で発生する N₂O について記した。N₂O は NO の不均化反応 ($4\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3$) によって生じることを指摘し、種々の Y 型ゼオライトやアルカリ土類酸化物の触媒活性サイトの特性について説明した。さらに、NO の還元反応や吸収について不均化反応の観点から再検討した。

1. はじめに

窒素酸化物 (NO_x) は光化学スモッグや酸性雨などの原因となり、生態系に悪影響を与えている。この NO_x 問題は一時期騒がれることなく平静を保っていたが、又、にわかに脚光をあびてきている。それは大気中の NO₂ が増加傾向にあり、減少しないことおよび、自動車の排ガス対策として取り付けられている三元触媒コンバーターが、NO_x、CO、炭化水素の 80% までを取り除く代わりに温室効果を引き起こすガス的一种とされる N₂O を発生することが、スウェーデン環境研究所 (SERI)、自動車排気研究所 (VERL)、およびフランス石油研究所 (IFP) より相次いで発表されたためである。

N₂O はコンバーター内の反応で生成する副生物の一つであり、温室効果をもたらす、さらに成層圏オゾン消失に関与することが懸念されている。

SERI はコンバーターをつけることにより排出 N₂O 量が 5 倍になることを示した。さらにエンジンが冷えた状態から低速発進したときにコンバーターの有無による差が最も大きくなるとしている。しかし、コンバーター

内での複雑な化学反応は不明で N₂O の生成機構も明らかではない。

N₂O は窒素酸化物の中で最も反応性に乏しく、一度生成すると、長期間大気中にとどまり、成層圏では O₂、O₃ の光分解で一部生成する O (¹D)* と反応して ($\text{N}_2\text{O} + \text{O} (^1\text{D}) \rightarrow 2\text{NO}$) オゾン層を破壊してしまう。今の所、N₂O は窒素肥料からの微生物活動により主に発生すると考えられているが、まだまだ成層圏への上昇途上であり、CFC、CO₂ と同様に、注意を払うべきガスである。N₂O 発生は量的に少なくとも宇宙空間に発散するはずの赤外線を取り込み、いわゆる蓄熱性が高いので温室効果の点からも注目したい。

ここでは従来からの NO_x 除去問題にも若干触れながら、あまり議論されることがなかった N₂O の生成、NO の不均化反応について、著者らの研究結果を踏まえてコンバーターでの反応を含め、解説する。

これまでは N₂O は無害で、N₂O を生成する不均化反応は NO_x 除去の簡便法として有効であると考えられ

* O 原子の電子状態はエネルギーの低いほうから ³P、¹D であり、後者は高エネルギー状態にあり反応性も異なる。

ていたが、最近になって温室効果が指摘されており、その見方を変えて、 N_2O を生成する反応を再検討する必要があるが生じてきた。

2. 触媒を用いた NO_x 除去

NO_x 後処理技術の乾式法には、接触還元反応^{1,2)}、接触分解反応^{3,4)}、吸収・吸着があり、それらの詳細は数多く、くり返し解説されている⁵⁻⁷⁾。ガソリンエンジン用の排ガス処理には Pt-Pd-Rh 系触媒、または高価な Rh (NO 還元能力が高い) を使わずに Pd に希土類元素 (La, Pr, Nd, Sm, Lu) を添加した触媒も開発されている⁸⁾。ディーゼル車の排ガス用にはシアヌル酸 $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3$ を加熱昇華してイソシアノ酸 (HNCO) として添加することが有効であり、 NO_x との反応により N_2 , CO_2 , CO , H_2O を生成するとされている⁹⁾。

ペロブスカイト型化合物は格子酸素の欠陥を有するため、 NO の接触分解に有効で^{10,11)}、特に遷移金属イオンの混合原子価状態が活性を支配するとされている¹²⁾。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ペロブスカイトでは、C 軸に垂直な Y 面内および Ba-Ba 間の Cu-O 面内の 2 種類の酸素欠陥のうち¹³⁾、Cu-O 面内の酸素欠陥はその割合が変化しやすく、隣接の Cu イオンの $\text{Cu}^{+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ 酸化還元サイクルが素早く進行し、酸素欠陥が NO 吸着活性サイトとして機能すると考えられている¹⁴⁾。

一方 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.88}$ には大量の NO が吸収され、しかも O_2 存在下においても、その吸収が可能であることが見いだされた。その際も、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.88}$ の格子酸素欠陥が関与しているとされている¹⁵⁾。また、吸収された NO は 773 K で大部分 NO のまま放出されている。また、希薄な NO_x 除去に有効な手段として、従来のモレキュラーシーブ、シリカゲル、活性炭などより NO 吸収能力の高い鉄酸化物沈着活性炭素繊維も開発され、表面酸素と NO の反応により凝縮性の NO_2 類似になりつつ、炭素のマクロポアに蓄積・固定されると考えるモデルも提案されている¹⁶⁾。

3. NO の不均化反応

今、問題になっている N_2O の生成については Addison および Barrer により初めて報告された¹⁷⁾。彼らは NO がゼオライト内で接触的不均化反応 ($4\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3$) を起こしていると結論し、この反応が 273 K 以下でもほとんど完結し、 N_2O は定量的に脱離し、一方 N_2O_3 はゼオライト中に保持されるとしている。後になって吸着 NO の IR スペクトルによる研究から、 NO の不均化反応について論じた研究もある^{17,18)}。しかし、これらの研究例では不一致の点も不明な部分も多く、著者らはさ

らに検討を加えた。その結果、触媒活性サイトなどに関し、知見を得たのでその概略を示す。

3.1 種々の Y 型ゼオライトの触媒活性

673 K で前処理した種々の Y 型ゼオライトを用いて、反応温度 288 K でパルス法により活性試験 (NO の不均化反応によって生成した N_2O 量測定) を行った結果を Table 1 に示す。

Table 1 より、アルカリ土類 Y 型ゼオライトが高活性を示し、次は亜鉛族 Y 型ゼオライトであり、アルカリ金属および LaY 型ゼオライト上においても不均化反応の進行が明らかとなった。また、HY 型ゼオライトは不活性であった。さらに、触媒単位グラム当りの活性序列は、次のように得られた。 $\text{CaY} > \text{CdY} > \text{MgY} > \text{ZnY} > \text{LaY} > \text{BeY} > \text{NaY} > \text{LiY} > \text{KY} > \text{SrY} > \text{BaY} > \text{HY}$, AgY , HgY , FeY , $\text{AlY} = \text{O}^{19)}$ 。

この反応は d-電子を持たない金属イオンで交換した Y 型ゼオライトで活性を示すという特徴を有し、2 価金属イオン交換 Y 型ゼオライトの方が 1 価金属イオン交換のものより高活性を示していた。さらに、亜鉛族イオン交換 Y 型ゼオライトも活性を示すことから、d-電子が満ちており、その効果を受けにくいイオンで交換した Y 型ゼオライトでも活性を示すと考えられる。

3.2 アルカリ土類酸化物の触媒活性

873 K で前処理したのち、反応温度 273 K で活性試験を行った。その結果を Fig. 1 に示す。単位表面積当りの触媒活性は、周期の順に $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{SrO} > \text{BaO}$ と

Table 1 Catalytic activity of various Y-type zeolites.

Catalyst	Activity $R \times 10^4$ ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
NaY	0.32
BeY	0.48
MgY	1.41
CaY	3.18
SrY	2 α
BaY	α
ZnY	0.92
CdY	2.31
HgY	0
LiY	0.27
KY	0.18
FeY	0
AgY	0
LaY	0.83
AlY	0
HY	0

α : slightly

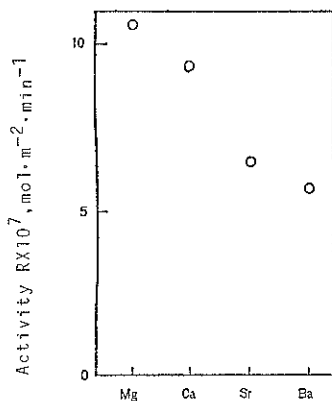


Fig. 1 Catalytic activity of various alkaline earth oxides.

得られた²⁰⁾。

一方、アルカリ土類酸化物は、塩基性触媒として、しばしば使用され、ベンズアルデヒドのエステル化²¹⁾およびジアセトンアルコールの分解²²⁾等に高活性を示し、その活性序列は塩基強度の序列と一致し、 $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO}$ と報告されている。

しかしながら、NOの不均化反応の場合、活性序列は金属イオンの電気陰性度の序列と一致しており、アルカリ土類酸化物の弱いルイス酸点がNO不均化反応の活性に寄与していると考えられる。

3.3 活性サイト

活性序列はアルカリ土類酸化物では、 $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{SrO} > \text{BaO}$ であり、アルカリ土類Y型ゼオライトでは、 $\text{CaY} > \text{MgY} > \text{BeY} > \text{SrY} > \text{BaY}$ であった。

Y型ゼオライトにおいて見られる交換金属イオンの半径と触媒活性との火山型関係は、反応に有効なカチオンの濃度の相異により生じたと考えられる。すなわち、交換イオンの半径の大小により、Y型ゼオライトのカチオンサイトの分布状態が異なり、反応分子が近づきやすい

サイトIIに分布したカチオンの量が、 CaY , MgY , BeY 型ゼオライトで異なっていることを示唆している。すなわち、Faujasite構造のサイトIIに分布したカチオンの濃度は $\text{SrY} > \text{CaY} > \text{BaY} > \text{MgY} > \text{BeY}$ の順であり、サイトIIに分布した単位カチオンあたりの活性序列は $\text{BeY} > \text{MgY} > \text{CaY} > \text{SrY} > \text{BaY}$ の順であった。後者の序列は静電場強度の序列と一致していることが導き出された²³⁾。ゼオライト孔内のカチオンの電場によってNO分子がゆがみ、ゆがんだ分子同志が不均化反応を起こすものと推察される。したがって、カチオンの分極能の大きいイオンで交換したY型ゼオライトの方がより Na_2O 生成量が増すことになったのであろう。荻野²⁴⁾はZSM-5への対称性分子であるメタンの吸着をIRスペクトルを使って検討し、同様な結果を得た。

すなわち、 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ イオンで交換したZSM-5へのメタンの吸着では、吸着熱は $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ の順に小さくなり、この序列はカチオンの分極能の序列と一致していた。一方、IRピーク ν_1 (2914cm^{-1})のピークシフトは $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ の順に小さくなり、これもメタン分子とカチオンサイトの相互作用が上記の順に小さくなることを裏づけている。

Y型ゼオライト (CaY , CdY , MgY) およびアルカリ土類酸化物 (CaO , SrO , BaO) を用いて、触媒活性と前処理温度の関係を調べた結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 より、 CaY , CdY , および MgY 型ゼオライトについては、前処理温度が $673 \sim 973\text{K}$ と増加するにつれて、活性が増加し、 973K 以上においては、前処理温度の増加につれて、徐々に活性の低下がみられた。低温域における活性増加の原因としてあげられる点は、アルカリ土類Y型ゼオライトのカチオンサイトの分布状態の変化、すなわち、含水率の低下につれて、活性点の数が増加した結果、生じたと考えられる。

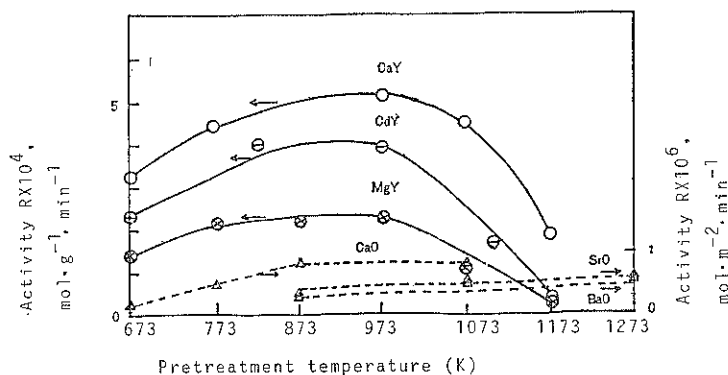


Fig. 2 Relationship between catalytic activity and pretreatment temperature. (Y=Y-type zeolite)

また、前処理温度の違いによる活性序列の変化はみられなかった。なお、973 K 以上における活性低下は、ゼオライト構造の崩壊によるものであることが、粉末X線回折の結果より判明した¹⁹⁾。

アルカリ土類酸化物の場合、単位表面積当りの触媒活性は、前処理温度の増加にともなって、触媒表面上から H_2O および CO_2 が除去され、裸の金属イオンが露出し、活性増加を引き起こし 873 K で最大値となり、以後、ほぼ一定値を示した。

3.4 反応温度の影響

アルカリ土類Y型ゼオライト (BeY, MgY, CaY) および CaO について、触媒活性の反応温度による影響を調べた。ゼオライトの場合、673 K, CaO の場合、773 K で前処理をした後、反応温度を 249 K から 313 K まで種々変化させて反応速度を求め、見かけの活性化エネルギーを算出した。その結果を Table 2 に示す。

見かけの活性化エネルギーの値は負の値となり、高活性の触媒ほど見かけの活性化エネルギーの値が小さく、ゼオライトの方が酸化物よりも小さな値を示した。この負の値を示す理由について反応機構モデルを基に速度論的に導出した²⁵⁾。

4. NO 不均化反応機構

Fig. 3 は CaHY 型ゼオライト上における NO の吸着、排気、再吸着により得られたスペクトルの帰属と、

Table 2 Apparent activation energy of disproportionation reaction of NO.

Catalyst	Apparent activation energy (kcal/mol)
CaY	-6.91
MgY	-5.60
BeY	-4.45
CaO	-0.72

そのシグナル強度の時間変化を示す。なお、スペクトルの帰属法は別報²⁶⁾に詳細に記されている。これらの帰属から NO 不均化の反応機構について考察する。吸着の初期に現われて、時間の経過と共に、減少する 2244 cm^{-1} の吸収は、 N_2O に帰属される。したがって NO 吸着の初期段階で N_2O が生成し、気相に脱離していくものと考えられる。1935, 1556 および 1270 cm^{-1} の吸収は、時間と共に同じ割合で増大し、同一吸着種によるものと考えられ、 N_2O_3 に帰属される。2130, 2066 および 2204 cm^{-1} に吸収をもつ NO 化合物は、 NO^+ と NO_2^+ である。吸着の初期に吸収強度が強く、排気により再び現われる 2130 cm^{-1} は NO^+ に帰属され、吸着の後期に吸収強度が強くなり、排気後も残留する 2066 および 2204 cm^{-1} の吸収は、 NO_2^+ に帰属される。 1400 cm^{-1} の吸収強度は、 2204 cm^{-1} と同様に変化し、 NO_2^- あるいは NO_3^- であると考えられる。20 時間吸着後排気すると、 NO^+ や N_2O_3 の吸収が減少し、新しい吸収が現われる。

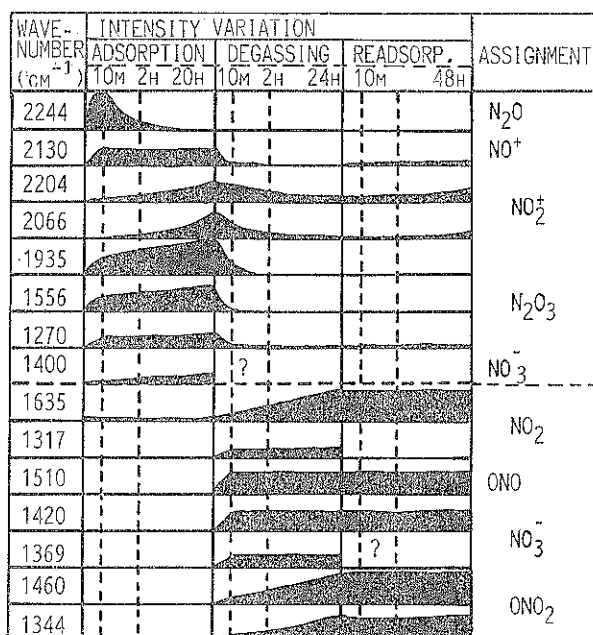


Fig. 3 Band relations of the spectra produced when NO is adsorbed, degassed and readsorbed on CaHY zeolite.

排気直後においては、 NO^+ の他に 1510, 1420, 1369 cm^{-1} に新しい吸収が現われ、長時間排気するとこれらは減少して、1344, 1460 および 1635 cm^{-1} に新しい吸収が現われる。これらの吸収は、CaHY 型ゼオライト上に吸着した NO_2 の排気時に残留する吸収と一致する²⁶⁾。したがって N_2O_3 から NO が脱離して残る化学吸着した NO_2 も、次第にゼオライト表面と反応して変化すると考えられる。1510 cm^{-1} は、排気により現われる吸収であり、ONO の吸収に相当するであろう。

NO_3^- は 1400 cm^{-1} 付近に吸収を持つことが知られており、1420 および 1369 cm^{-1} の吸収は、 NO_3^- によるものであろう。

1635 および 1317 cm^{-1} の吸収は同様の変化を示し、 NO_2 に帰属される。(1600~1650 cm^{-1} に吸収を持つ NO 化合物は NO_2 と ONO であるが、 ONO は 3300 cm^{-1} 付近に強い倍振動を持ち、それは、見いだされていない。)

1460 および 1344 cm^{-1} は長時間の排気により顕著になるが、この2つの吸収は、CaO 上における covalent な NO_3 に相当すると考えられる²⁷⁾。

再吸着時において測定された IR スペクトルであるが、 NO を再吸着しても、1750~1870 cm^{-1} に、気相および物理吸着した NO の吸収およびわずかな NO^+ の吸収が現われるのみで、共に、 N_2O_3 に帰属された 1935, 1556, 1270 cm^{-1} の吸収は現われない。したがって、再吸着によって、 N_2O_3 は生成しない。しかし、10 分間排気後に NO を再吸着させると、 N_2O_3 に帰属される3つの吸収が現われ、 N_2O_3 が再び生成される。

したがって NO の吸着時には、 N_2O と N_2O_3 が重要な生成物であり、吸着時間の増加と共に N_2O は減少し、 NO_2^+ が増大して行くことがわかる。

また、 NO の排気時には、排気の初期には、 NO_3^- と ONO が重要な吸着種であるが、長時間の排気では NO_2 と ONO_2 が主要な吸着種となると考えられる。

以上の考察をもとに、CaHY 型ゼオライト上における NO の不均化反応機構モデルを ESR スペクトル測定²⁵⁾より得られた情報も加味して示すと Fig. 4 になる。このモデルによれば、①で室温で CaHY 型ゼオライトに NO を吸着させると、②となり、さらに NO と反応して③で CaHY 型ゼオライト上に NO が2個つく。さらに NO と反応した結果、気相に N_2O が脱離し、④の NO_2 が触媒表面上に残るようになる。しかし、この④の化学種は、すぐに NO と反応して⑤の N_2O_3 という化学種に移って行く。まだ、この段階においては、⑦の NO^+ と NO_2^- からなる化学種、それから微量ではあるが⑥の NO^- と NO_2^+ からなる化学種に相当する吸収ピークが観測され、⑤、⑥、⑦の平衡状態が成り立っていると考えられる。また⑤の段階から、気相の NO を排気すると N_2O_3 がなくなり、⑧に相当する化学種が存在することになる。

5. NO の還元反応および吸収の不均化反応からの考察

従来あまり関心が向けられていない NO の不均化反応の観点から既往の文献^{8,27,28)}を再検討してみる。

村木ら⁸⁾はコンバーターに関する研究の中で Pd 単独触媒、Pd-Nd 触媒ならびに Nd 触媒の TPD スペクトルを示した。その例を引用して Fig. 5 に示す。このスペクトルは 773 K で前処理後、室温まで冷却し、 NO を飽和吸着させ、その後昇温して測定したものである。ここで脱離によって生じた N_2O は不均化反応によって生じた成分と考えられ、Nd 上においては不均化が進行せず、Pd あるいは Pd-Nd の混合効果によりその反応が進行していることがわかる。また、 N_2O の脱離ピーク位置は Pd 単独の場合よりも Pd-Nd 系の方が低温であることから、希土類の添加は N_2O の脱離を促しているものと推察される。

NO の不均化は見かけの活性化エネルギーが負の反応

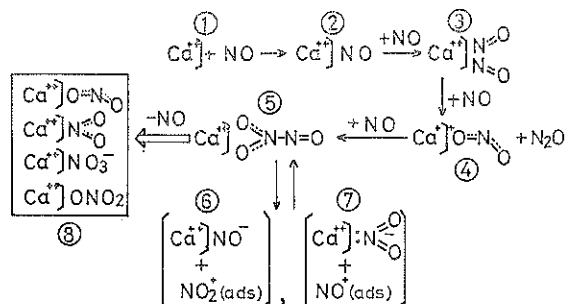


Fig. 4 Mechanism model of disproportionation reaction of NO on CaHY zeolite.

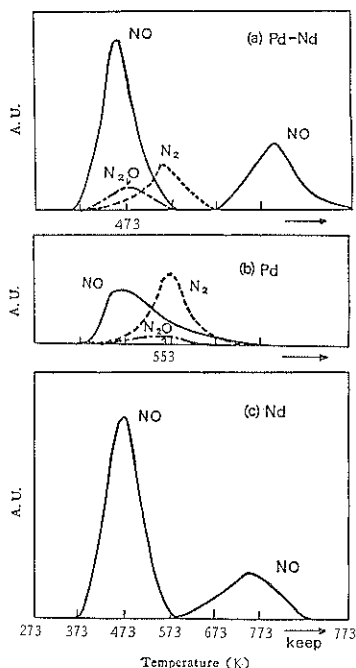


Fig. 5²⁾ TPD spectra of NO, N₂ and N₂O, following NO adsorption on (a): Pd-Nd, (b): Pd, and (c): Nd catalyst at 298K.

であり、低温ほど N₂O が生成しやすい。このことはエンジンが冷えた状態から低速発進したときに、コンバーター内でより多くの N₂O が生成していることを裏づけている。一方、水野ら²⁸⁾は YBa₂Cu₃O_{7-y} に NO を 573 K で吸着させた場合、少ないながらも N₂O が生成することを報告しており、これも不均化反応の進行を示している。そのため、573 K における NO の回収率が 19% と低い値になったのであろう。しかし、この吸収実験をより低温で行えば、より多くの N₂O が生成してくるものと推察される。これは、カチオンの分極作用による NO 分子のゆがみは低温ほど大きく（高温では空洞内での NO 分子の運動が激しくなり平均化してくる）、不均化反応が進行しやすくなるのであろう。また、YBa₂Cu₃O_{7-y} 上における CO の吸着の場合も 573 K で CO₂ を生成しながら吸収されていることより、 $x\text{CO} \rightarrow \frac{x}{2}\text{CO}_2 + \frac{x}{2}\text{C}$ の不均化反応が進行しているものと考えられる。Mizuno ら²⁹⁾は La₂CuO₄, La_{1.8}Sr_{0.2}CuO₄, La_{1.5}Sr_{0.5}CuO₄ 上における NO-CO 系の 673 K での反応に関する研究の中でも、N₂O が生成している結果を示している。これらの触媒でも La, Sr という不均化の進行に関与することが期待されるイオンを含んでおり、反応 $4\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3$ の進行の可能性もある。しかし、973 K ほどの高温になると $4\text{NO} \rightarrow 2\text{N}_2\text{O} + \text{O}_2$ の反応も進行することが考えら

れ、断定するには到っていない。

6. ま と め

脱硝触媒の研究においては NO をいかに効率よく低減するかという一点に集中しがちであり、それ以外の種々の副反応にはあまり関心が向けられていない。

NO の反応は複雑であり、特に低温においては、容易に吸着平衡に到達しないことがしばしば観測される。NO の不均化反応により生成する N₂O は量的には問題にならないと考える向もあるが、これからは“塵も積もれば山となる”の如く、N₂O のオゾン層破壊、蓄熱性にも注意を払い、さらには生態系における窒素の循環サイクルも考慮する必要がある。N₂O は別名笑気とも呼ばれるが、本当に笑っていられることを望むものである。

文 献

- 1) Y. Kanno: J. Jpn. Petrol. Inst. **26**, 377 (1983).
- 2) 管野善則: 金属表面技術 **34**, 206 (1983).
- 3) M. Iwamoto, H. Fukuoka, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya and S. Kagawa: J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1986**, 1272.
- 4) M. Iwamoto, K. Maruyama, N. Yamazoe and T. Seiyama: J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 615.
- 5) 触媒学会 NO_x 研究会編: “窒素酸化物に関する文献・総説・特許集”, 第 4 部 (触媒学会, 1978).
- 6) 河村良男: 環境研究, No. 13, 40 (1981).
- 7) 岩本正和: ペトロテック **12**, 888 (1989).
- 8) 村木秀昭, 福井雅幸, 横田幸治, 藤谷義保: 日本化学会誌 **1986**, 130.
- 9) R. A. Perry and P. L. Siebers: Nature **324**, 657 (1986).
- 10) H. Shimada, S. Miyama and H. Kuroda: Chem. Lett. **1988**, 1797.
- 11) 島田広道: 表面科学 **9**, 489 (1988).
- 12) J. W. Hightower and D. A. Leirsburg: “The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides”, ed. by R. L. Klimish and J. G. Larson, 63 (Plenum, London, 1975).
- 13) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, A. Ono and F. P. Okamura: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L611 (1987).
- 14) K. Tabata, H. Fukuda, S. Kohiki, N. Mizuno and M. Misono: Chem. Lett. **1988**, 799.
- 15) 金子克美, 尾関美男, 井上勝也: 日本化学会誌 **1985**, 2315.
- 16) W. E. Addison and R. M. Barrer: J. Chem. Soc. **70**, 757 (1955).
- 17) A. V. Alekseyev, V. N. Filimonov and A. N. Terenin: Dokl. Akad. Nauk. SSSR **147**, 1392 (1962).
- 18) C-C. Chao and J. H. Lunsford: J. Am. Chem. Soc. **93**, 71 (1971).

- 19) Y. Kanno and H. Imai: Mater. Res. Bull. **17**, 116 (1982).
- 20) Y. Kanno and H. Imai: Chem. Lett. **1982**, 723.
- 21) 斉藤海三郎, 田部浩三: 日本化学会誌, **1973**, 1845.
- 22) K. Tanaka and Y. Fukuda: Reac. Kinet. Catal. Lett. **1**, 21 (1974).
- 23) Y. Kanno and H. Imai: Mater. Res. Bull. **18**, 945 (1983).
- 24) 荻野義定: “レーザーと化学への応用に関する講演集”(石油学会, 1988) p. 43.
- 25) Y. Kanno, Y. Matsui and H. Imai: J. Inc. Phenom. **5**, 385 (1987).
- 26) Y. Kanno, Y. Matsui and H. Imai: J. Inc. Phenom. **3**, 461 (1985).
- 27) M. J. D. Low and R. T. Yang: J. Catal. **34**, 479 (1974).
- 28) 水野哲孝, 大和美香, 外山 久, 御園生誠: 日本化学会第 57 秋季年会 3C407 (1988).
- 29) N. Mizuno, M. Yamamoto, M. Tanaka and M. Mizuno: Chem. Matter. **1**, 232 (1989).