

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-283129
(P2005-283129A)

(43) 公開日 平成17年10月13日(2005.10.13)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 31/10	GO 1 N 31/10	2 GO 4 2
GO 1 N 31/00	GO 1 N 31/00	Y

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-92763 (P2004-92763)	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22) 出願日	平成16年3月26日(2004.3.26)	(74) 代理人	100105751 弁理士 岡戸 昭佳
		(74) 代理人	100097009 弁理士 富澤 孝
		(74) 代理人	100098431 弁理士 山中 郁生
		(71) 出願人	504132272 国立大学法人京都大学 京都府京都市左京区吉田本町36番地1
		(72) 発明者	金沢 孝明 豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

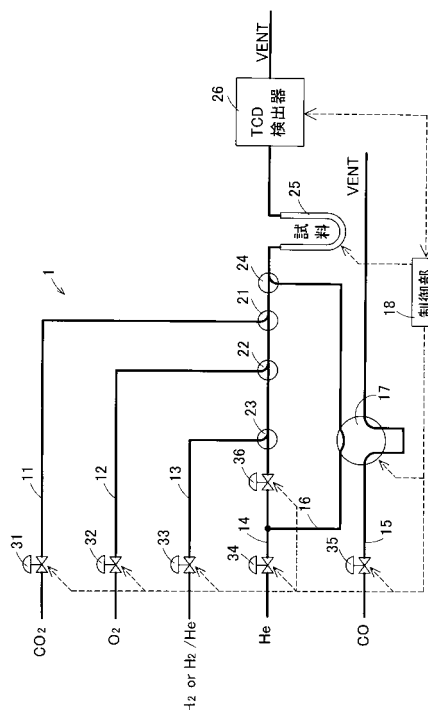
(54) 【発明の名称】 COパルス法を用いた触媒粒子測定方法およびその装置

(57) 【要約】

【課題】セリア等を含む担体上に担持された貴金属粒子の状態をCOパルス法を用いて正確に測定することのできる触媒粒子測定方法およびその装置を提供すること。

【解決手段】本発明の触媒粒子測定装置1は、サンプルを収容するU字管25と、U字管25内にキャリアガスを供給するHeガスライン14と、U字管25内に酸化ガスを供給するO₂ パージライン12と、U字管25内に還元ガスを供給するH₂ パージライン13と、U字管25内にCOガスを供給するCOガスライン15と、U字管25内にCO₂ ガスを供給するCO₂ パージライン11と、COガスライン15によるCOガスの供給を断続させる6ポートバルブ17と、U字管25からの排出ガス中のCOガス成分を検出するTCD検出器26とを有する。本発明の測定方法では、COパルス法を実施する前に、サンプルにCO₂ ガスを供給する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

担持体と触媒粒子とを含むサンプル中の触媒粒子の状態をCOパルス法により測定する触媒粒子測定方法において、

容器中に収容されたサンプルに酸化処理および還元処理を含む前処理を施し、

前処理後に容器中にCO₂ ガスを供給し、

容器中へのCO₂ ガスの供給を絶ってからCOパルス法を実施することを特徴とするCOパルス法を用いた触媒粒子測定方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のCOパルス法を用いた触媒粒子測定方法において、

10

担持体がセリアを含み触媒粒子が白金粒子であるサンプルを対象とし、

容器中へのCO₂ ガスの供給を70 以下の温度で行い、

容器中へのCO₂ ガスの供給を絶ってから容器中にH₂ ガスを供給し、

容器中へのH₂ ガスの供給を絶ってからCOパルス法を実施することを特徴とするCOパルス法を用いた触媒粒子測定方法。

【請求項 3】

担持体と触媒粒子とを含むサンプル中の触媒粒子の状態をCOパルス法により測定する触媒粒子測定装置において、

サンプルを収容する容器と、

前記容器内にキャリアガスを供給するキャリアガス供給ラインと、

20

前記容器内に酸化ガスを供給する酸化ガス供給ラインと、

前記容器内に還元ガスを供給する還元ガス供給ラインと、

前記容器内にCOガスを供給するCOガス供給ラインと、

前記容器内にCO₂ ガスを供給するCO₂ ガス供給ラインと、

前記COガス供給ラインによるCOガスの供給を断続させる断続装置と、

前記容器からの排出ガス中のCOガス成分を検出するガス成分検出装置とを有することを特徴とするCOパルス法を用いる触媒粒子測定装置。

【請求項 4】

請求項 3 に記載のCOパルス法を用いる触媒粒子測定装置において、

前記各ガス供給ラインによる前記容器内へのガス供給を制御する制御部を有し、

30

前記制御部は、

前記酸化ガス供給ラインと前記還元ガス供給ラインとを用いて前記容器内のサンプルに酸化処理および還元処理を含む前処理を施し、

前処理後に前記容器中に前記CO₂ ガス供給ラインからCO₂ ガスを供給し、

前記容器中へのCO₂ ガスの供給を絶ってから前記容器中に前記COガス供給ラインからCOガスをパルス状に供給することを特徴とするCOパルス法を用いる触媒粒子測定装置。

【請求項 5】

請求項 4 に記載のCOパルス法を用いる触媒粒子測定装置において、

前記容器は加熱機能を有するものであり、

40

前記還元ガス供給ラインは前記容器内にH₂ ガスを供給するものであり、

前記制御部は、

前処理後に前記容器の温度が70 以下に下がってから前記容器中にCO₂ ガスを供給し、

前記容器中へのCO₂ ガスの供給を絶ってから前記容器中に前記還元ガス供給ラインからH₂ ガスを供給し、

前記容器中へのH₂ ガスの供給を絶ってから前記容器中へのCOガスのパルス状の供給を行うことを特徴とするCOパルス法を用いる触媒粒子測定装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、担持体とそれに担持された貴金属とよりなる触媒粒子の状態をCOパルス法を用いて測定する触媒粒子測定方法およびその装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、貴金属をセラミックス等の担持体に担持させた各種の触媒が、様々な分野で多く用いられている。貴金属としては、例えば、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)等が、また担持体としては、例えば、セリア、ジルコニア、アルミナ等が用いられる。特に、自動車用の高活性・高耐熱性を有する触媒として、セリアとアルミナとの複合酸化物粉末を含む担体と、その担体に担持された貴金属とよりなる触媒が提案されている(例えば、特許文献1参照。)

10

【0003】

触媒の評価方法の1つとして、従来より、例えばパルス法による吸着量の測定が行われている。パルス法とは、吸着させる測定ガスをパルス状にしてキャリアガスに混入させて試料に流し、出力ガス中の測定ガス量を検出する方法である。図5に示すように、初めの1~2回のパルス分は試料に吸着されるため、測定ガスの流出量は供給量より少ない。この図で、破線で示したのが供給ガス量であり、実線で示したのが検出ガス量である。この図に示すように、検出ガス量はやがて、供給ガス量よりやや小さい値で一定となる。この一定となった定常値とそれまでの流出量との差を合計することにより、試料に吸着された測定ガスの量を求めることができる。

20

【0004】

このパルス法としては、測定ガスの種類によってCO吸着法、水素吸着法、酸素吸着法、 H_2-O_2 滴定法等がある。またパルス法は、測定が簡便であり、非定常な測定や、実際に近い条件での測定が可能であるという利点があり、広く用いられている。また、このパルス法等によるガス吸着量の測定結果から、担持されている金属の分散度および粒子径を算出することもできる。一般に、金属原子がその一部でも表面に露出していれば、ガスを吸着可能であると考えて、ガス吸着量と貴金属の担持量とからその分散度を算出する。

【特許文献1】特開2003-24783号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0005】

しかしながら、担体にセリア等の酸素収蔵能を有するものを含む触媒においては、上記のCOパルス法等の測定方法によってはその触媒の状態を正確に評価することができないという問題点があった。このような触媒のガス吸着量を上記の従来の方法で測定すると、使用する測定ガス種によって異なる結果となり、例えばCOパルス法では吸着量が非常に大きく出てしまうのである。これは、担体によっても、COガスが消費されているためであると予想される。しかも、このガス吸着量は、担持させる貴金属の種類に依存するため、担体による消費量を単に減ずるだけでは、正確な評価ができないことも分かった。これらから、セリア等の酸素収蔵能を有するものを含む担体とその担体に担持された貴金属等の触媒粒子とを含むサンプルでも、その触媒粒子の状態を正確に測定できる測定手法の確立が課題となっていた。

40

【0006】

本発明は、前記した従来触媒測定方法が有する問題点を解決するためになされたものである。すなわちその課題とするところは、セリア等を含む担体上に担持された貴金属粒子の状態をCOパルス法を用いて正確に測定することのできる触媒粒子測定方法およびその装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

この課題の解決を目的としてなされた本発明のCOパルス法を用いた触媒粒子測定方法は、担持体と触媒粒子とを含むサンプル中の触媒粒子の状態をCOパルス法により測定す

50

る触媒粒子測定方法であって、容器中に收容されたサンプルに酸化処理および還元処理を含む前処理を施し、前処理後に容器中に CO_2 ガスを供給し、容器中への CO_2 ガスの供給を絶ってから CO パルス法を実施するものである。

【0008】

本発明の CO パルス法を用いた触媒粒子測定方法によれば、酸化処理および還元処理を含む前処理を施した後のサンプルに CO_2 ガスを供給している。本発明者らは、担体による CO ガスの消費は、 CO ガスのまま担体に吸着されるのではなく、次の過程を経て行われていることを見いだした。すなわち、供給された CO ガスが、担体の酸素収蔵能によって酸化されて CO_2 ガスとなり、この CO_2 ガスが担体の吸着サイトに吸着されるのである。そこで、 CO パルス法を実施する前に、サンプルに CO_2 ガスを供給することにより、担体の CO_2 ガス吸着サイトが被毒される。これにより、 CO パルス法を実施するときには、担体による CO ガスの消費が防止される。

10

【0009】

さらに、本発明では、担持体がセリアを含み触媒粒子が白金粒子であるサンプルを対象とし、容器中への CO_2 ガスの供給を 70 以下の温度で行い、容器中への CO_2 ガスの供給を絶ってから容器中に H_2 ガスを供給し、容器中への H_2 ガスの供給を絶ってから CO パルス法を実施することが望ましい。

このようにすれば、容器中への CO_2 ガスの供給によって触媒粒子の表面に CO_2 ガスが吸着した場合でも、 H_2 ガスを供給することによって還元される。このとき、 CO_2 ガスの供給や H_2 ガスの供給を 70 以下の温度で行うので、サンプルのうち担体では、 CO_2 ガス吸着サイトが被毒された状態が保たれる。一方、触媒粒子では、吸着した CO_2 ガスが H_2 ガスによって還元され、きれいな状態となる。

20

【0010】

また、この課題の解決を目的としてなされた本発明の CO パルス法を用いる触媒粒子測定装置は、担持体と触媒粒子とを含むサンプル中の触媒粒子の状態を CO パルス法により測定する触媒粒子測定装置であって、サンプルを收容する容器と、容器内にキャリアガスを供給するキャリアガス供給ラインと、容器内に酸化ガスを供給する酸化ガス供給ラインと、容器内に還元ガスを供給する還元ガス供給ラインと、容器内に CO ガスを供給する CO ガス供給ラインと、容器内に CO_2 ガスを供給する CO_2 ガス供給ラインと、 CO ガス供給ラインによる CO ガスの供給を断続させる断続装置と、容器からの排出ガス中の CO ガス成分を検出するガス成分検出装置とを有するものである。

30

【0011】

本発明の CO パルス法を用いる触媒粒子測定装置によれば、容器に収納されたサンプルに対し、キャリアガス供給ラインによってキャリアガスを供給することができる。さらに、キャリアガスに混入させて、酸化ガス供給ラインによって酸化ガスを供給することにより、サンプルを酸化させることができる。また、キャリアガスに混入させて、還元ガス供給ラインによって還元ガスを供給することにより、サンプルを還元させることができる。さらに、 CO ガス供給ラインと断続装置とによって、サンプルにパルス状の CO ガスを供給して、 CO パルス法を実施できる。さらに、 CO_2 ガス供給ラインによって、サンプルに含まれる担体の CO_2 ガス吸着サイトを被毒することができる。従って、この CO パルス法を用いる触媒粒子測定装置によれば、本発明の CO パルス法を用いた触媒粒子測定方法を実施することができる。

40

【0012】

さらに、本発明では、各ガス供給ラインによる容器内へのガス供給を制御する制御部を有し、制御部は、酸化ガス供給ラインと還元ガス供給ラインとを用いて容器内のサンプルに酸化処理および還元処理を含む前処理を施し、前処理後に容器中に CO_2 ガス供給ラインから CO_2 ガスを供給し、容器中への CO_2 ガスの供給を絶ってから容器中に CO ガス供給ラインから CO ガスをパルス状に供給することが望ましい。

このようにすれば、本発明の CO パルス法を用いた触媒粒子測定方法を実施することができる。

50

【0013】

さらに、本発明では、容器は加熱機能を有するものであり、還元ガス供給ラインは容器内に H_2 ガスを供給するものであり、制御部は、前処理後に容器の温度が70 以下に下がってから容器中に CO_2 ガスを供給し、容器中への CO_2 ガスの供給を絶ってから容器中に還元ガス供給ラインから H_2 ガスを供給し、容器中への H_2 ガスの供給を絶ってから容器中へのCOガスのパルス状の供給を行うことが望ましい。

このようにすれば、本発明のCOパルス法を用いた触媒粒子測定方法を実施することができ、さらに、触媒粒子の表面に吸着した CO_2 ガスの影響を取り除くことができる。

【発明の効果】

【0014】

本発明のCOパルス法を用いた触媒粒子測定方法およびその装置によれば、セリア等を含む担体上に担持された貴金属粒子の状態をCOパルス法を用いて正確に測定することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

「第1の形態」

以下、本発明を具体化した第1の形態について、添付図面を参照しつつ詳細に説明する。本形態は、COパルス法の改良であり、セリアを含む担体上に白金等の貴金属粒子を担持させた触媒について、その触媒粒子の状態を測定するのに適した触媒粒子測定装置である。

【0016】

本形態の触媒粒子測定装置1は、図1にその概略を示すように、一般的なCOパルス法測定装置に、 CO_2 パージライン11を追加したものである。すなわち、パージガスラインとして、 CO_2 パージライン11、 O_2 パージライン12、 H_2 パージライン13を有している。この H_2 パージライン13は、 H_2 / He混合ガスによるパージラインとしても良い。また触媒粒子測定装置1は、キャリアガスラインであるHeガスライン14および、測定ガスラインであるCOガスライン15を有している。さらに、Heガスライン14は分流路16を有し、分流路16とCOガスライン15との間には、6ポートバルブ17が設けられている。さらに、この触媒粒子測定装置1の全体をを制御する制御部18を有している。

【0017】

各パージガスラインは、Heガスライン14に合流されている。 CO_2 パージライン11の合流点21と、 O_2 パージライン12の合流点22と、 H_2 パージライン13の合流点23とは、分流路16の合流点24より上流側に設けられている。合流点24の下流側には、試料を入れるU字管25およびTCD検出器26が直列に接続されている。また、各ガスライン(CO_2 パージライン11、 O_2 パージライン12、 H_2 パージライン13、Heガスライン14、COガスライン15)の基部には、それぞれ開閉弁31~35が設けられている。さらに、Heガスライン14の分流路16への分流点より下流側には、開閉弁36が設けられている。

【0018】

このうち、6ポートバルブ17は、外部に開口した6ポートのうち互いに隣り合う2ポートずつが内部で接続され、流通されているガスがその接続部分に所定量貯留されるようになっている。このバルブの切り換えにより、別の流通路に、その貯留された所定量のガスを流入させることができる。従って、この6ポートバルブ17を回転させることにより、COガスを断続的な所定量のパルス状として供給することができる。また、U字管25には加熱機能がある。また、TCD検出器26は、一般的な熱伝導度検出器であり、通過するガス中のCOガスおよび CO_2 ガス量の合計を測定することができる。このTCD検出器26では、COガスと CO_2 ガスとが区別されずに検出される。

【0019】

制御部18は、6ポートバルブ17、U字管25、TCD検出器26、および、各開閉

10

20

30

40

50

弁 3 1 ~ 3 6 を制御する。すなわち、各開閉弁 3 1 ~ 3 6 を開閉して、U 字管 2 5 へ流入するガスの種類や量を制御する。また、6 ポートバルブ 1 7 を制御して、CO ガスのパルス量や間隔を制御する。さらに、U 字管 2 5 の温度を制御する。また、TCD 検出器 2 6 の検出結果を受けて、通過した CO ガスおよび CO₂ ガス量や定常値との差およびその積算量を算出する。一般的な CO パルス法では CO₂ ガスは混入しないので、この検出結果は CO ガスのみの量であると見なして良い。

【0020】

この触媒粒子測定装置 1 による触媒による CO 吸着量の測定方法の例を、図 2 に示す。この測定方法では、CO パルス法による測定の前に、O₂ ガスによる酸化処理、H₂ ガスによる還元処理、CO₂ 処理の各工程を含んでいる。また、測定対象となる触媒を所定重量分だけ量り取ってペレットに形成し、すべての開閉弁 3 1 ~ 3 6 を閉じた状態で U 字管 2 5 に入れておく。

10

【0021】

この測定方法が開始されるとまず、開閉弁 3 4 , 3 6 を開いて U 字管 2 5 に He ガスを流しながら、400 まで昇温する(工程 1)。次に、開閉弁 3 2 を開いて O₂ ガスを流すことにより試料を酸化し、吸着されている有機分子を除去する(工程 2)。次に、開閉弁 3 2 を閉じて管内を He ガスで置換する(工程 3)。次に、開閉弁 3 3 を開いて H₂ ガスを流し、試料中の貴金属粒子を還元する(工程 4)。次に、開閉弁 3 3 を閉じて He ガスで置換しつつ、室温まで冷却する(工程 5)。ここまでが前処理工程である。

【0022】

次に、室温で開閉弁 3 1 を開き、試料に CO₂ ガスを流す。所定量の CO₂ ガスを流したら、開閉弁 3 1 を閉じて He ガスで置換する(工程 6)。次に、開閉弁 3 6 を閉じて開閉弁 3 5 を開き、6 ポートバルブ 1 7 を回転させて試料にパルス状に CO ガスを送り込む。同時に、出力ガス中の CO および CO₂ 量を TCD 検出器 2 6 で検出する(工程 7)。この TCD 検出器 2 6 による検出結果から、制御部 1 8 によって試料による CO ガスの吸着量が求められる。その理由を以下に示す。

20

【0023】

セリアにおいては、その成分であるセリウムが複数通りの酸化数を取り得るため、酸素を吸収あるいは放出する性質がある。そのため、セリアを含む担体を有する触媒では、CO パルス法によって供給された CO が、この放出された酸素によって酸化されて CO₂ となることは防止できない。しかし、この測定方法では、CO パルス法を行う前に、CO₂ ガスによる処理工程が挿入されている。これにより、担体にセリア等を含むものにおいては、その担体の CO₂ ガス吸着サイトが被毒される。従って、その生成された CO₂ がセリア担体に吸着されることは防止されている。

30

【0024】

一方、TCD 検出器 2 6 では CO ガスと CO₂ ガスとの合計量が検出される。これは、CO ガスのまま流出された量とセリアによって酸化されて CO₂ ガスとなって流出された量との合計量であり、触媒に吸着されずに残った CO ガス量に相当する。すなわち、工程 7 で検出される出力ガス中の CO および CO₂ 量は、図 5 で示した測定ガスの流出量に相当している。従って、通常と同様に定常値からこの検出量を減算して累積することにより、触媒粒子による CO ガスの吸着量が得られる。これにより、触媒粒子による CO 吸着量が正確に測定できる測定方法となっている。

40

【0025】

また、得られた CO ガスの吸着量から、公知の算出式によって、触媒に含まれる貴金属の分散度や粒径を算出することもできる。さらに、上記の測定方法では、具体的な流量等の条件や各工程の順序は適宜変更して実施しても良い。例えば、酸化工程は省略してもよい。また、酸化あるいは還元の各工程と同時に昇温することもできる。また、工程 5 の He 置換は冷却の後で行っても良い。

【0026】

以上詳細に説明したように、本形態の触媒粒子測定装置 1 によれば、CO パルス法の前

50

処理としてCO₂ ガスによる処理を行うことができるので、担体としてセリアを含む触媒においても、セリアによるCOガスの消費が防止される。従って、セリア等を含む担体上に担持された貴金属粒子の状態をCOパルス法を用いて正確に測定することができる触媒粒子測定方法を実施できる触媒粒子測定装置1となっている。

【0027】

「第2の形態」

以下、本発明を具体化した第2の形態について説明する。本形態では、第1の形態と同様の触媒粒子測定装置1を使用し、その測定方法は、第1の形態に1工程追加したものである。

【0028】

本形態による測定方法では、図3に示すように、第1の形態の工程6を、工程6Aと工程6Bとの2工程からなるものに変更する。工程6Aは、第1の形態の工程6と同様であり、室温で開閉弁31を開き、試料にCO₂ ガスを流す工程である。また、工程6Bは、開閉弁31を閉じて開閉弁33を開き、室温でH₂ ガスを流す工程である。

【0029】

触媒粒子として白金を使用した場合には、工程6Aによってその粒子表面にCO₂ が吸着される場合がある。CO₂ が吸着している白金粒子には、COが吸着しにくい。そのため、CO吸着量はその分小さく検出されるおそれがある。また、この白金粒子に吸着したCO₂ は、室温で容易に還元される一方、担体に含まれるセリアは室温では容易に還元されないことも分かった。そこで、工程6Bとして、室温での酸化・還元工程を追加することにより、白金粒子は還元され、セリアは還元されていない状態を得ることができる。

【0030】

本形態では、この工程6Bを加えたことにより、白金粒子表面にCO₂ が吸着しないので、白金粒子によるCOガス吸着量がより正確に測定される。従って、本形態においても、第1の形態と同様に、セリア等を含む担体上に担持された貴金属粒子の状態をCOパルス法を用いて正確に測定することができる触媒粒子測定方法を実施できる触媒粒子測定装置1となっている。

【0031】

なお、本形態は単なる例示にすぎず、本発明を何ら限定するものではない。したがって本発明は当然に、その要旨を逸脱しない範囲内で種々の改良、変形が可能である。

【実施例】

【0032】

次に、第1の形態の触媒測定方法によって、セリア担体にPtを1wt%または5wt%担持した触媒のPt分散度を測定した。試料としては、Pt5wt%/CeO₂ およびPt1wt%/CeO₂ を100mgずつ用いた。工程1～工程3は省略し、工程4において、20% H₂ / Heガスを40ml/minで流しながら10 / minで昇温し、400 で10分間保った。次に、工程5で5分間Heで置換し、He中で室温まで冷却した。ここでは室温として25 程度とした。

【0033】

次に、工程6で、室温でCO₂ ガスを5分間流通させ、さらにHe置換した。このような前処理をした後で、工程7でCOパルス法によるCO吸着量の測定を行った。具体的には、0.224mlのCOガスを6分おきにパルスして、定常値に達した後、さらに2回パルスした。

【0034】

比較例として、同一の試料に対し、工程6を除いてそれ以外は同一の工程による測定を行った。本実施例と比較例とのPt分散度算出結果を、図4のグラフに示す。この図から分かるように、いずれの試料においても、Ptの分散度は、実施例の方が比較例より5～15%程度低く算出された。すなわち、比較例では担体によるCOガスの消費があるため、分散度が高めに出ていると考えられる。従って、本実施例では、より現実に近

10

20

30

40

50

い分散度が算出されていることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本形態の測定装置の概略構成図である。

【図2】第1の形態の測定方法の概略工程図である。

【図3】第2の形態の測定方法の概略工程図である。

【図4】本形態の測定方法と従来の測定方法とによる測定結果を比較したグラフである。

【図5】パルス法による測定結果の例を示す説明図である。

【符号の説明】

【0036】

1 触媒粒子測定装置（COパルス法を用いる触媒粒子測定装置）

11 CO₂ パージライン（CO₂ ガス供給ライン）

12 O₂ パージライン（酸化ガス供給ライン）

13 H₂ パージライン（還元ガス供給ライン）

14 He ガスライン（キャリアガス供給ライン）

15 COガスライン（COガス供給ライン）

17 6ポートバルブ（断続装置）

18 制御部

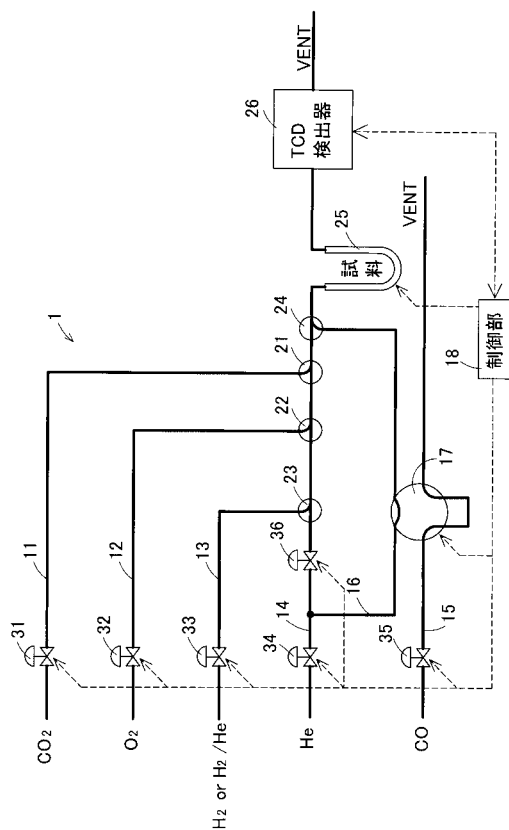
25 U字管（容器）

26 TCD検出器（ガス成分検出装置）

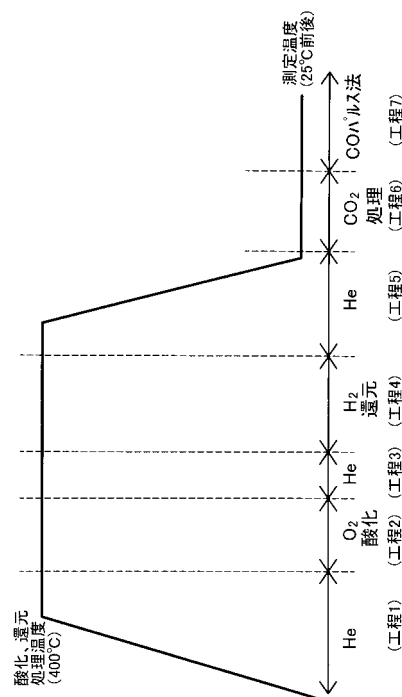
10

20

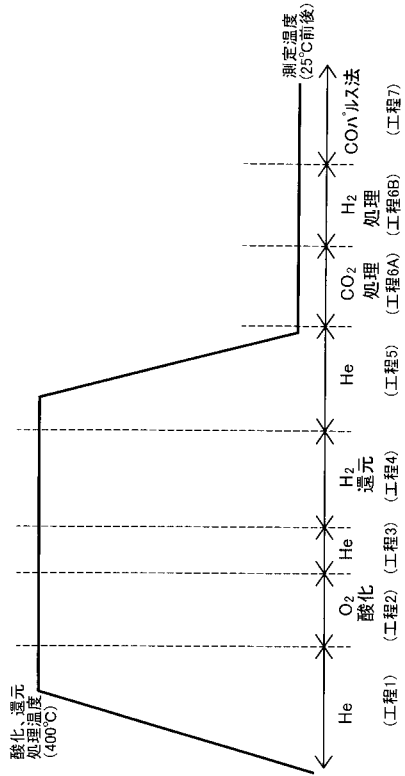
【図1】



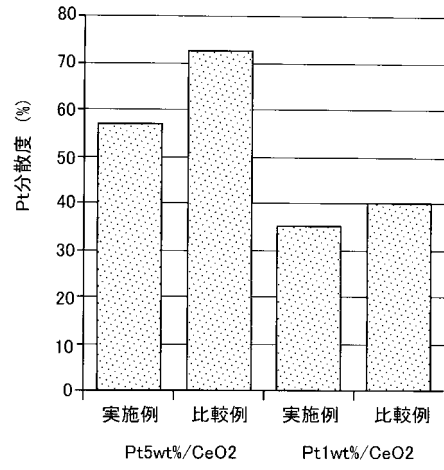
【図2】



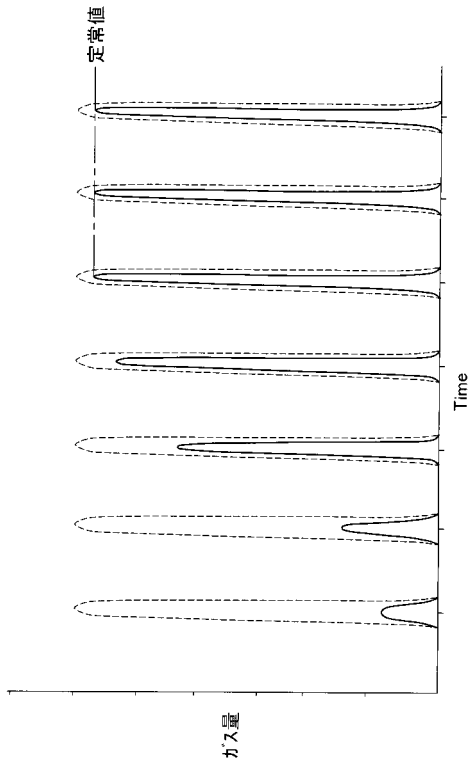
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 松本 伸一
豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 江口 浩一
京都市西京区京都大学桂 京都大学内

(72)発明者 菊地 隆司
京都市西京区京都大学桂 京都大学内

(72)発明者 竹口 竜弥
札幌市北区北21条西10丁目 北海道大学内

Fターム(参考) 2G042 AA04 CA10 CB06 DA03 DA07 EA20 FA04 FA05 FA07 FB05
GA01 GA03 HA02 HA07 HA10