家庭用燃料電池のための 都市ガスからの水素製造・精製触媒の開発

宮尾敏広・東山和寿・山下寿生・渡辺政廣

山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター ☎ 400-0021 山梨県甲府市宮前町 6 丁目 43

(2014 年 10 月 29 日受付 ; 2014 年 11 月 18 日掲載決定)

Development of Hydrogen Production Catalysts for a Residential PEFC System

Toshihiro MIYAO, Kazutoshi HIGASHIYAMA, Hisao YAMASHITA and Masahiro WATANABE

Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi, 6-43 Miyamae-cho, Kofu, Yamanashi 400-0021

(Received October 29, 2014 ; Accepted November 18, 2014)

The recent progress of the catalysts for the fuel processing of the residential fuel cell systems was reviewed. For the preferential oxidation of CO (PROX) reaction, Pt-Fe/Mordenite catalyst exhibited remarkable activity and selectivity. Catalytic activities of the Ni-Fe/CeO₂-ZrO₂ catalyst prepared by a hard template technique for the water-gas shift reaction were superior to those of a commercial Fe-Cr-based catalyst. The residual chlorine adsorbed on supported Ni catalysts suppressed CO₂ dissociation and improved selective CO methanation. The catalytic activity and selectivity of a Ni/Al₂O₃ catalyst for selective CO methanation were significantly improved by vanadium addition. The maximum CO removal ability and catalyst durability of the Ni/AlVO_x catalyst were dramatically improved by the MS coating.

KEYWORDS : residential PEFC system, hydrogen production, Ni-based catalysts, mesoporous silica coated catalyst

1. はじめに

近年、水素社会の到来を見据えて様々な水素製造法の確立が急ピッチで進められている。水素をエネルギーキャリアとしてとらえた場合、その膨大な需要を賄うための水素製造法としては、炭化水素、特にメタンの水蒸気改質法は現時点における最も現実的な選択肢である。また水蒸気改質法は、炭化水素中に含まれる水素に加えて水分子中の水素も利用できる化学プロセスであり、今後重要な水素製造法であり続けるだろう。しかしメタン水蒸気改質反応は $\Delta H = -206 \text{ kJmol}^{-1}$ という大きな吸熱反応であることから、エネルギー的に有利な部分酸化法やオートサーマル改質法、ドライリフォーミング法なども検討されてきた¹⁾。また炭素析出を防止するために従来高 S/C (水蒸気/メタン比) で運転されてきたが、省エネルギー化のために低 S/C で運転可能な耐コーキング性を高めた触媒の開発も行われている²⁾。またもう

一つの大きな課題として、メタン水蒸気改質反応は水蒸気存在下 700℃ 前後の高温で運転されるために、触媒の活性成分である活性金属粒子の焼結防止も重要である³⁾。いずれの方式を用いた場合も後段に続く水性ガスシフト反応 (CO 変成反応) によって改質ガス中の CO/H₂ 比が調節され、水素のみを利用する場合は水素以外の成分を PSA (プレッシャー・スイング・アブソープション) 法等の吸着除去工程によって取り除いて用いることになる。これらの工業水素製造プラントで使用される改質触媒に関しては既に優れた総説が多数報告されていることから^{4~7)}、本稿では家庭用固体高分子形燃料電池システムのための水素製造・精製触媒の開発に的を絞り、特に筆者らが最近注力してきた水素精製触媒の開発を中心に触媒表面反応の見地から概説する。

2. 水素製造・精製触媒の開発

2.1 水蒸気改質および水性ガスシフト触媒の開発

家庭用固体高分子形燃料電池の燃料改質触媒には、大規模化学工業プラント用の水素製造触媒とは異なり、コ

ンパクトさ、負荷変動への対応、そして6万時間（10年相当）以上の長寿命が求められる。メタンの水蒸気改質触媒としては、Ni系触媒と貴金属系触媒が実用化されている。当研究グループではNi系水蒸気改質触媒に着目し、低S/Cでも炭素堆積を抑制した NiAl_xO_y 系触媒の開発を行った⁸⁾。本触媒は大気圧噴霧プラズマ法によって調製され、中空のアルミナボールの外表面に高分散したNiナノ粒子がニッケルアルミネートの微結晶で固定された構造であり、Ni金属粒子の焼結が効果的に抑制されている。この噴霧プラズマ法によって実現された高次構造化された触媒は、後述する水性ガスシフト触媒およびCO選択メタン化触媒としても優れた性能を示す。

水性ガスシフトプロセスは次式に示すとおり発熱の平衡反応であることから高転化率を得るためには熱力学的に低温ほど有利である。

後段のCO除去プロセスに改質ガスを供するためにはこのシフト反応によってCO濃度を0.5%前後まで落とす必要があり、低温域で十分な転化速度を得るためには大量の触媒が必要となる。そのため温度域によってシフト触媒を高温シフト用と低温シフト用の二段階に分ける方式と、現在主流となっている高活性なCu-ZnO- Al_2O_3 系触媒を用いた一段シフト方式があるが、Cu-ZnO- Al_2O_3 系触媒を用いる場合は装置の起動停止時の耐久性確保が課題となる⁹⁾。

我々は高温シフト触媒の開発において、上述の大気圧噴霧プラズマ法によって調製した NiAl_xO_y 触媒にFe成分を添加することによって優れた活性と耐久性が発現することを報告した¹⁰⁾。プラズマ炎に噴霧する金属前駆体混合液中に鉄成分を添加すると、中空構造体の中に均一に鉄成分が分布しその一部がNiと合金を形成しCOシフト反応への選択性が向上する（Fig. 1）。

また、噴霧プラズマ法のほかに、メソポーラスシリカを鋳型としたハードテンプレート法によって調製したメソポーラスセリアジルコニアにNi-Fe成分を担持した触媒は（Fig. 2）、市販のFe-Cr系高温シフト触媒を凌ぐ触媒活性を示すことを見いだした（Fig. 3）^{11, 12)}。

2.2 CO除去触媒の開発

2.2.1 CO選択酸化触媒の開発

上記の水性ガスシフトプロセスの後段に位置するCO除去プロセスでは、入口濃度約0.5%のCOを10 ppm以下まで除去する必要がある、現行のシステムでは選択酸化（PROX）法によってCOの酸化除去が行われている。触媒としては貴金属系触媒が用いられ、ルテニウム系、白金系等の触媒が実用化されている¹³⁾。我々のグル

Fig. 1. SEM-EDX analyses of as-prepared Ni/Fe/Al based catalyst; (a) SEM image, (b) STEM with ZC mode, (c) Ni K, Fe and Al X-ray intensities obtained by EDX line analysis.¹⁰⁾

Fig. 2. Dark-field STEM images of catalysts prepared by the Hard Template (HT) method before and after reaction: (a) as-prepared Ni-Fe/ CeO_2 - ZrO_2 (HT); (b) as-prepared Ni-Fe/ CeO_2 (HT); (c) spent Ni-Fe/ CeO_2 - ZrO_2 (HT); (d) spent Ni-Fe/ CeO_2 (HT).¹¹⁾

ープはモルデナイトを担体とした白金系PROX触媒を開発し、イオン交換法によってゼオライトミクロ孔内に担持したPt-Feが特異的に優れたCO除去特性を示すことを報告した¹⁴⁾。またこのPt-Fe/モルデナイト触媒をハニカム担体にウォッシュコートする際にアルミナバインダーではなくシリカバインダーを使用すると、触媒コート層の疎水性が増し安定したCO除去特性が得られることを報告した¹⁵⁾（Fig. 4）。

さらに、上記で開発した水蒸気改質触媒、水性ガスシフト触媒、PROX触媒をすべてハニカム担体にコートし全ハニカム型の1 kW改質器を設計・製作しその特性評価を行った¹⁶⁾。Fig. 5に改質器の外観と内部構造の概略図を示す。本改質器は多重管型構造で中心に熱源のパー

Fig. 3. Temperature dependence of CO conversion and CH₄ concentration in the water-gas shift reaction, (○) Ni-Fe/CeO₂-ZrO₂(HT), (●) Ni-Fe/CeO₂(HT), (▲) Ni-Fe/CeO₂-ZrO₂(CP), (□) Commercial Fe-Cr, reaction conditions : SV = 10,000 h⁻¹, S/CO = 3.7, 15%CO, 10%CO₂, 60%H₂, N₂ balance.¹¹⁾

Fig. 4. Durability test of 4 wt% Pt-0.5 wt% Fe/mordenite monolithic catalysts, which were wash-coated with alumina-sol (●) or silica-sol (○), for PROX reaction in a reformat gas at various temperatures. Feed gases : 1% CO, 1% O₂, 5% H₂O, 20% CO₂ and H₂ balance, SV = 9500 h⁻¹, λ = 2.0.¹⁵⁾

ナーが挿入され、上から水蒸気改質、高温シフト、低温シフト、PROXの各触媒をコートしたハニカムが配置され、断熱材込の体積は17Lと1kW改質器としては当時世界最小クラスであった。Fig. 6に改質試験結果を示す。運転開始約100min後から安定した特性が得られ、実機サイズでもラボスケールと同等の触媒活性が得られることを実証した。

Fig. 5. Photograph and schematic diagram of the 1 kW fuel processor.¹⁶⁾

Fig. 6. Variations of outlet gas composition from PROX with operation time.¹⁶⁾

2.2.2 CO選択メタン化触媒の開発

燃料改質器のコストダウンの切り札として、現在のPROX法に替わる新しいCO除去プロセスのCO選択メタン化法が注目されており、その触媒開発に多くの研究グループが注力している^{17~21)}。本項ではCO選択メタン化触媒の開発について詳細に解説する。

(1) CO選択メタン化触媒に求められる特性

CO選択メタン化プロセスでは、改質ガスに含まれる

水素を利用し残留 CO をメタン化するために、PROX の場合に必要とされた酸化用の空気が不要となる。そのため空気導入用のブロー等の補器類と、燃料と空気の前混合のためのスペースを省くことが可能となり、装置の大幅なコストダウンと小型化が期待できる。CO 選択メタン化触媒の開発課題は、高い CO 除去率に加えて CO メタン化への選択性である。なぜならば改質ガス中には約 20% の CO_2 が含まれているため、 CO_2 のメタン化反応が著しく進行すると、水素を大量消費してしまいプロセスの熱暴走に至る恐れがある。また逆水性シフト反応 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) が過剰に進行すると CO 除去率の低下が引き起こされる。

(2) CO メタン化反応への選択性向上の取り組み

CO_2 のメタン化反応は、逆水性シフト反応による CO の生成と逐次的な CO メタン化反応を経て進行する。現在開発が進められている触媒は、メタン化活性に優れた Ru 系および Ni 系が主である。それらの担持金属触媒上では、CO メタン化の活性サイトは同時に CO_2 メタン化の活性サイトとしても機能することから、CO のメタン化活性を落とさずに CO_2 のメタン化を抑制する特別な工夫が必要となる。Urasaki らは担持 Ni 金属粒子と TiO_2 担体の界面で CO_2 の水素化反応が進行することに着目し、種々の TiO_2 担体の検討から Ni と TiO_2 担体の接触界面の少ない Ni/ TiO_2 触媒の場合は CO メタン化の選択性が高くなることを報告した^{21, 22)}。また Tada らは TiO_2 担持 Ru-Ni 触媒において、通常 CO_2 のメタン化活性サイトとして機能する Ru- TiO_2 界面に Ni 種が析出することによって、界面サイトがブロックされ CO_2 の水素化が抑制されることを報告した²³⁾。

(3) 触媒上の残留塩素による選択性の発現

我々は、Ni/ Al_2O_3 系触媒において塩化 Ru の添加によって優れた CO メタン化への選択性が発現することを報告した²⁴⁾。当初その選択性発現機構は不明であったが、その後の検討で選択性が水蒸気を含む改質ガスに長時間曝すことによって低下することや、種々の塩化物を添加すると選択性が発現することから、選択性の発現には触媒上の残留塩素が起因していることを突き止めた²⁵⁾。Fig. 7 に塩素を含む触媒と含まない触媒の CO 選択メタン化反応に対する温度依存性を示す。触媒には大気圧噴霧プラズマ法を用いて調製した Ni-Al 酸化物を用いた。塩化 Ru を添加していない Ni-Al 酸化物触媒の場合 (a, b: Δ) 低温活性が最も高く出口 CO 濃度が最も低い値を示しているが、200℃以上で出口 CO 濃度が増加に転じる。これは逆水性シフト反応の進行によって CO が生成しているためである。これに対して 1 wt%Ru 相当の塩化 Ru を加えた触媒の場合 (○), 低温活性は若干低

Fig. 7. Temperature dependence of selective CO methanation over Ni-Al oxide (Δ), 1% Ru chloride-added ($\circ$) and 3% Ru chloride-added ($\bullet$) catalysts. (a) outlet CO concentration, (b) expanded view of (a), (c) outlet CH_4 concentration, (d) selectivity for CO methanation.²⁵⁾

Fig. 8. FTIR spectra for CO_2 adsorption and hydrogenation over Ni-Al oxide catalyst (A) without additives, (B) with RuCl_3 at 230°C, after introduction of (a) CO_2 , (b) CO_2 and H_2 , (c) H_2 for 5 min, and (d) H_2 for 30 min.²⁵⁾

下するが逆水性シフト反応の進行に伴う出口 CO 濃度の増大は 230℃までほとんど進行しない。また 3 wt%Ru 相当の塩化 Ru を添加した場合は ($\bullet$) 反応温度 260℃まで CO 濃度の増大はほとんど見られない。この結果は添加した塩化 Ru によって CO_2 の水素化反応が抑制されることを示している。

塩化 Ru 添加による選択性発現機構を探るために反応温度近傍における CO_2 吸着 FTIR 実験を行った (Fig. 8)。塩化 Ru 添加のない Ni-Al 酸化物触媒の場合 (A), 還元後の表面に 230℃で CO_2 を導入すると 1650 cm^{-1} 以下のカーボネートに帰属されるバンドに加えて 2014 cm^{-1} および 1844 cm^{-1} にリニア型およびブリッジ型

Fig. 9. (color online). Time resolved FTIR spectra for CO_2 or $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ introduction to Ni-Al oxide catalyst at 230°C . (a)-(c): Ni-Al oxide without additives, (d)-(f): RuCl_3 added Ni-Al oxide, (a) 2014 cm^{-1} , (b) 1844 cm^{-1} , (c) 1649 cm^{-1} , (d) 2055 cm^{-1} , (e) 1936 cm^{-1} , (f) 1601 cm^{-1} , time resolution: 0.02 s , resolution 16 cm^{-1} .

CO 吸着種が現れる。この CO 吸着種は Ni 金属上で CO_2 が解離吸着し生成したものと考えられる。 CO_2 の供給を止め気相を水素のみとした場合吸着 CO 種が速やかに消失することから、この吸着 CO 種は逆水性シフト反応の中間体と考えられる。また水素の導入とともにカーボネート種は消失し、代わりに 1601 cm^{-1} と 1390 cm^{-1} にフォーメート種が現れる。このフォーメート種は水素流通下でも消失しないことから担体上に生成した不活性なフォーメートと考えられる。つぎに塩化 Ru を添加した触媒に対して同じ実験を行うと、Fig. 8 (B) に見られるように CO_2 を導入してもカーボネートに帰属されるバンドは見られるが CO 吸着種の生成はほとんど起こらず塩化 Ru 添加によって CO_2 の解離が抑制されたことを示している。このことは、上記の CO 選択メタン化反応の温度依存性で、塩化 Ru を添加した場合逆水性シフト反応が著しく抑制されることを示したが、塩化 Ru による Ni 上の CO_2 の解離吸着の抑制がその原因であることを示唆している。

CO_2 解離の過程を詳細に検討するために時間分解 FTIR 実験を行った。Fig. 9 に見られるように、還元された Ni-Al 酸化物触媒 (塩化 Ru は添加していない) に 230°C で CO_2 を導入すると直後に解離吸着 CO 種に帰属される 2014 cm^{-1} (a) および 1844 cm^{-1} (b) のバンドが現れ、導入 10 秒後には一定値に達する。測定間隔は 20 ms である。これに対してカーボネートに帰属される 1649 cm^{-1} の吸着バンド (c) はゆっくりと増加し一定値に達するのに約 20 s を要する。この結果は CO_2 の解

Fig. 10. Changes in CO_2 adsorption behavior over Ni-Al oxide catalysts with various additives at 230°C , (a) RuCl_3 , (b) HCl , (c) NH_4Cl , (d) RuNONO_3 , and (e) without additive.²⁵⁾

離は、カーボネート種の形成を経ずに Ni 上で直接進行することを示唆している。興味深いことに、同様の実験で CO_2 と水素を同時に導入した場合、CO 吸着バンドは CO_2 単独の場合と比較して著しく急峻に立ち上がる (d, e)。これは Ni 上の CO_2 の解離を水素が促進していることを示しており、おそらく CO_2 解離によって Ni 金属上に生成した吸着酸素原子を水素が除去することによって、Ni 上の CO 被覆率が一定値に達するまでの速度が増しているものと考えられる。

Fig. 10 に、塩酸 (b)、塩化アンモニウム (c) のように Ru を含まない塩化物を添加した CO_2 吸着 FTIR スペクトルを示す²⁵⁾。塩化 Ru (a) の場合と同様に CO 吸着種の形成が顕著に阻害されることから、 CO_2 の解離吸着を阻害している源が塩素であることがわかる。念のため塩素を含まない Ru 前駆体、 RuNONO_3 を添加した場合 (d) は無添加 (e) と同様に CO_2 解離は進行し吸着 CO バンドが現れる。

(4) 長期間安定な選択性を付与できる添加物の探索

以上の検討から Ni 表面の残留塩素が CO 選択メタン化反応の選択性発現因子であることがわかったが、残念なことに塩素による触媒の選択性は持続しないことも明らかとなった。改質ガス中に水蒸気が含まれる場合、触媒上から塩素が脱離してしまうのである。そこで我々は、 CO_2 吸着 FTIR で観測される CO_2 解離吸着の有無を手掛かりに選択性をコントロールできる安定な添加物を探索することとした。そして種々のアンモニウム塩の Ni-Al 酸化物触媒への添加を試した結果、パナジン酸アンモニウムを加えた場合顕著な効果が得られることを見

Fig. 11. (color online). Morphology of the catalysts and the distribution of vanadium and nickel for AlVO_x and Ni/AlVO_x measured by STEM-EDS analysis; (a, d) SEM images; square outline in (a) shows the EDS analysis area; (b, c, e, f, g) EDS maps: green, V; red, Ni; blue, Al; samples: (a, b, c) AlVO_x , (d, e, f, g) Ni/AlVO_x after calcination.²⁶⁾

い出した²⁶⁾。バナジウム酸アンモニウムを沈殿法によってアルミナと複合した Al-V 酸化物を担体として調製した Ni/AlVO_x 触媒は、FTIR 実験でカーボネート種の生成と CO_2 の解離吸着が顕著に抑制され、実際の CO 選択メタン化反応の条件下でも逆水性シフト反応と CO_2 メタン化反応に対して著しい抑制効果を示すことがわかった。

この触媒の調製過程でバナジウム酸化物はアルミナ担体上で興味深い構造変化を示す。**Fig. 11** に沈殿法によって調製した焼成後の AlVO_x 担体と、硝酸 Ni 含浸・焼成後の Ni/AlVO_x の STEM-EDS 像を示す。 AlVO_x は、硝酸アルミニウムとバナジウム酸アンモニウムの混合水溶液に炭酸アンモニウムを添加し生成した沈殿を 900°C で焼成して得た。**Fig. 11** (a-c) に示した AlVO_x 粉末の STEM-EDS 観測から、バナジウム成分 (V_2O_5) はアルミナと均一に複合しているのではなくアルミナ結晶 ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) 上に偏って存在していることがわかる。この AlVO_x 粉末を水に分散し硝酸 Ni 水溶液を混合後、蒸発乾固・焼成して得られた Ni/AlVO_x 粉末を STEM-EDS 観察すると、**Fig. 11** (d-g) に示されるようにバナジウム成分とニッケル成分が同一の場所に存在していることがわかる。この含浸条件下では V_2O_5 が溶解することがわかっており、溶解したバナジウム成分が硝酸ニッケルと強い親和性を持つことによってアルミナ担体上で合一したものと考えられる。本触媒でバナジウムが顕著な添加効果を示すのはこのニッケル種とバナジウム種の相互作用が重要な役割を果たしているものと考えられる。

(5) 触媒表面への炭素種堆積抑制と触媒寿命向上

このバナジウム添加触媒の選択性は安定であり、長時間の反応でも選択性の低下は見られないが、改質ガスに

Fig. 12. TEM and STEM images of $\text{MS}/\text{Ni}/\text{AlVO}_x$ catalyst after calcination: (a) TEM image, (b) STEM image.²⁶⁾

Fig. 13. Durability test for selective CO methanation over Ni/AlVO_x catalyst (a) and $\text{MS}/\text{Ni}/\text{AlVO}_x$ catalyst (b); CO concentration 0.5%; SV 2400 h^{-1} ; temperature, 200°C .²⁶⁾

長く曝されることによって触媒表面上に炭素種の堆積が進行し CO の除去率の低下をもたらす。そこで我々は Ni/AlVO_x 触媒表面をメソポーラスシリカ (MS) で被覆し炭素種堆積の抑制を試みた。

触媒の TEM および STEM 像を **Fig. 12** に示す²⁶⁾。触媒表面は約 15 nm の MS 被覆層で均一に覆われており被覆層には触媒表面に対して垂直に平均 3.3 nm のメソ孔が緻密に形成されていることがわかる。この細孔は MS 被覆層をゾルゲル法で形成する際に用いた四級アンモニウム塩の形成する棒状ミセル集合組織が鋳型となって形成されている。

MS 被覆による触媒の耐久性向上効果を **Fig. 13** に示す。無被覆の Ni/AlVO_x 触媒 (a) の場合、反応開始 500 時間で出口 CO 濃度の急激な増大が見られるのに対して、MS 被覆を行った $\text{MS}/\text{Ni}/\text{AlVO}_x$ 触媒 (b) の場合は反応時間 5000 時間まで出口 CO 濃度が 10 ppm 以下に保たれることがわかった。また反応初期を比較すると CO 除去率が MS 被覆によって大幅に向上していることもわかった。MS 被覆層の詳細な分析から被覆層中には非常に微細な Ni-V 種が存在しており、これは被覆層形成の過程でコアの Ni/AlVO_x 中のバナジウム成分の溶解再析

出に伴って形成されたものと思われる。MS 被覆による著しい耐久性と CO 除去性能の向上は、この被覆層中の活性金属種の存在、つまり新規な触媒活性サイトの出現に由来しているものと考えられる。

現在我々は、被覆層の厚みや細孔構造および金属種の分散状態が触媒特性を左右する原因の解明を進めており、担持金属触媒の酸化物薄層被覆によって生まれる新たな触媒活性サイトが、他の様々な反応系にも適用し得る可能性を探っている。

3. ま と め

以上、本稿では我々が開発した Ni 系水素製造・精製触媒を中心に、家庭用固体高分子形燃料電池のための燃料改質触媒を概説した。家庭用燃料電池システムのさらなる普及のためには、集合住宅など様々な立地条件への適合が必須であり、さらなる装置のコンパクト化と低コスト化が求められる。またシステムの欧州を中心とした海外展開のためには、多様な燃料への対応も必要とされる。これまで多くの研究グループが力を注ぎ開発を進めてきた触媒技術が近い将来結実し、家庭用燃料電池システムの大規模普及が早期に実現することを大いに期待する。

文 献

- 1) J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai and X. Zheng : Appl. Catal., A : Gen. **273**, 75 (2004).
- 2) C. Liu, J. Ye, J. Jiang and Y. Pan : ChemCatChem **3**, 529 (2011).
- 3) 沼口 徹 : 触媒 **43**, 287 (2001).
- 4) 松久敏雄 : 触媒 **48**, 326 (2006).
- 5) J. Armor : Appl. Catal., A : Gen. **176**, 159 (1999).
- 6) J. Rostrupnielsen : J. Catal. **85**, 31 (1984).
- 7) J. Holladay, J. Hu, D. King and Y. Wang : Catal. Today **139**, 244 (2009).
- 8) M. Watanabe, H. Yamashita, X. Chen, J. Yamanaka, M. Kotobuki, H. Suzuki and H. Uchida : Appl. Catal., B : Environmental **71**, 237 (2007).
- 9) 越後満秋, 神家規寿, 安田征雄, 高見 晋, 田畑 健 : 触媒 **52**, 375 (2010).
- 10) K. Watanabe, T. Miyao, K. Higashiyama, H. Yamashita and M. Watanabe : Catal. Commun. **10**, 1952 (2009).
- 11) K. Watanabe, T. Miyao, K. Higashiyama, H. Yamashita and M. Watanabe : Catal. Commun. **12**, 976 (2011).
- 12) K. Watanabe, S. Komori, T. Miyao, K. Higashiyama, H. Yamashita and M. Watanabe : J. Jpn. Pet. Inst. **53**, 367 (2010).
- 13) 岩佐泰之, 松本隆也 : 触媒 **55**, 27 (2013).
- 14) M. Kotobuki, A. Watanabe, H. Uchida, H. Yamashita and M. Watanabe : J. Catal. **236**, 262 (2005).
- 15) N. Maeda, T. Matsushima, M. Kotobuki, T. Miyao, H. Uchida, H. Yamashita and M. Watanabe : Appl. Catal., A : Gen. **370**, 50 (2009).
- 16) S. Komori, M. Kimura, K. Watanabe, T. Takazoe, T. Naoi, T. Miyao, K. Higashiyama, H. Yamashita and M. Watanabe : J. Jpn. Pet. Inst. **54**, 52 (2011).
- 17) S. Takenaka, T. Shimizu and K. Otsuka : Int. J. Hydrogen Energy **29**, 1065 (2004).
- 18) P. Panagiotopoulou, D. Kondarides and X. Verykios : Appl. Catal., A : Gen. **344**, 45 (2008).
- 19) R. Dagle, Y. Wang, G. Xia, J. Stroh, J. Holladay and D. Palo : Appl. Catal., A : Gen. **326**, 213 (2007).
- 20) S. Tada, R. Kikuchi, K. Urasaki and S. Satokawa : Appl. Catal., A : Gen. **404**, 149 (2011).
- 21) K. Urasaki, Y. Tanpo, Y. Nagashima, R. Kikuchi and S. Satokawa : Appl. Catal., A : Gen. **452**, 174 (2013).
- 22) K. Urasaki, Y. Tanpo, T. Takahiro, J. Christopher, R. Kikuchi, T. Kojima and S. Satokawa : Chem. Lett. **39**, 972 (2010).
- 23) S. Tada, D. Minori, F. Otsuka, R. Kikuchi, K. Osada, K. Akiyama and S. Satokawa : Fuel **129**, 219 (2014).
- 24) M. Kimura, T. Miyao, S. Komori, A. Chen, K. Higashiyama, H. Yamashita and M. Watanabe : Appl. Catal., A : Gen. **379**, 182 (2010).
- 25) T. Miyao, W. Shen, A. Chen, K. Higashiyama and M. Watanabe : Appl. Catal., A : Gen. **486**, 187 (2014).
- 26) T. Miyao, S. Sakurabayashi, W. Shen, K. Higashiyama and M. Watanabe : Catal. Commun. **58**, 93 (2014).