

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/165459 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/20 (2006.01) C01B 3/38 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01) H01M 8/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063876
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 30 日(30.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-124116 2011 年 6 月 2 日(02.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山▲崎▼眞一(YAMAZAKI, Shin-ichi) [JP/JP]; 〒5638577 大阪

府池田市緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 八尾 勝(YAO, Masaru) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 城間 純(SIROMA, Zyun) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(Sae-gusa & Partners); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).

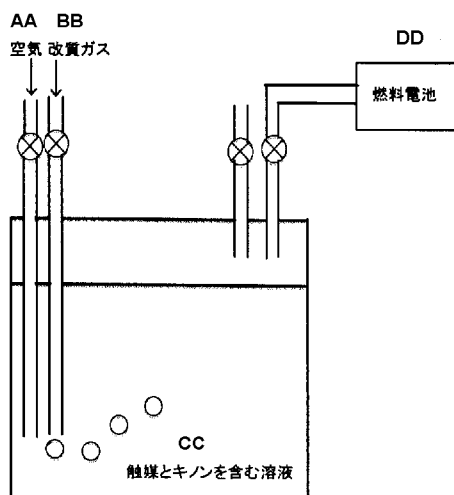
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR REMOVING CARBON MONOXIDE

(54) 発明の名称: 一酸化炭素の除去方法及び除去装置

【図1】



AA AIR
BB REFORMED GAS
CC SOLUTION CONTAINING CATALYST AND QUINONES
DD FUEL CELL

(57) Abstract: The present invention provides a method for removing carbon monoxide by contacting a gas containing carbon monoxide with a solution containing quinones, under the presence of at least one type of a metal porphyrin complex selected from the group consisting of a rhodium porphyrin complex and a cobalt porphyrin complex. According to the method of the present invention, carbon monoxide contained in a fuel cell anode gas or the like can be removed effectively without using any complicated devices.

(57) 要約: 本発明は、ロジウムポルフィリン錯体及びコバルトポルフィリン錯体からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属ポルフィリン錯体の存在下において、一酸化炭素を含む気体をキノン類を含む溶液に接触させることによる一酸化炭素の除去方法を提供するものである。本発明方法によれば、燃料電池用のアノードガスなどに含まれる一酸化炭素を、煩雑な装置を用いることなく、効率よく除去できる。



QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：一酸化炭素の除去方法及び除去装置

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池用のアノードガスなどに含まれる一酸化炭素の除去方法、及びこの方法に用いる一酸化炭素の除去装置に関する。

背景技術

[0002] 定置用固体高分子形燃料電池のアノードガスに含まれている一酸化炭素は、燃料電池の白金系アノード触媒を被毒するという問題点がある。このため、一酸化炭素被毒を抑制するために、燃料電池の上流にシフト反応器を配置し、シフト反応($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)により一酸化炭素を二酸化炭素と水素に変換することが行われている。この場合、シフト反応だけでは一酸化炭素濃度を十分に低下させることができないことが多く、シフト反応の後段に選択酸化器を配置して、選択酸化反応($\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$)によってさらに一酸化炭素濃度を減少させる方法が報告されている（下記特許文献1、2等参照）。

[0003] しかしながら、選択酸化器は酸素を連続的に吹き込む必要があり、酸素流量や温度の制御なども厳密に最適化する必要がある。このことはシステムの複雑化やコストの上昇に繋がる可能性がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-262747

特許文献2：特開2010-180128

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、燃料電池用のアノードガスなどに含まれる一酸化炭素を、煩雑な装置を用いることなく、効率よく除去できる方法、及びこの方法に用いる一酸化炭素除去装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記した目的を達成すべく、鋭意研究を重ねてきた。その結果、キノン類を含む溶液中に、ロジウムポルフィリン錯体又はコバルトポルフィリン錯体を存在させた状態において、該溶液に一酸化炭素を含む気体を吹き込むことにより、キノン類の酸化作用によって一酸化炭素を二酸化炭素に変換することができ、一酸化炭素の濃度を低減できることを見出した。さらに、この方法では、上記反応によってキノン類の還元体が形成され、反応を継続して行くとこれが溶液中に蓄積するが、これは酸素による酸化又は電解酸化によって、キノン類に戻すことができ、引き続き一酸化炭素の除去に利用できることを見出した。そして、これらの反応を利用した一酸化炭素の除去装置によれば、比較的簡単な構造の装置を用いてアノードガスなどに含まれる一酸化炭素を効率よく連続的に除去することが可能となることを見出した。更に、本発明者は、上記した一酸化炭素の除去方法と同様の方法を、キノン類をキノン類の還元体に変換する方法として利用することができ、この方法を利用することによって、キノン類の還元体を燃料とする燃料電池において、アノード反応により形成されたキノン類を還元体に変換して、燃料として再利用することが可能となることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて更に検討を重ねた結果、完成されたものである。

[0007] 即ち、本発明は、下記の一酸化炭素の除去方法、一酸化炭素の除去装置、燃料再生型燃料電池、及び一酸化炭素の酸化用触媒を提供するものである。

項1. ロジウムポルフィリン錯体及びコバルトポルフィリン錯体からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属ポルフィリン錯体の存在下において、一酸化炭素を含む気体を、キノン類を含む溶液に接触させることを特徴とする、一酸化炭素の除去方法。

項2. キノン類が、置換基を有することのあるベンゾキノン、置換基を有することのあるナフトキノン、及び置換基を有することのあるアンスラキノンからなる群から選ばれた少なくとも一種である、上記項1に記載の一酸化炭素の除去方法。

項 3. 一酸化炭素を含む気体が、一酸化炭素を含む改質ガスである上記項 1 又は 2 に記載の一酸化炭素の除去方法。

項 4. 導電性担体に担持された金属ポルフィリン錯体を用いる上記項 1 ～ 3 のいずれかに記載の方法。

項 5. 上記項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法によって一酸化炭素を除去した後、溶液中に蓄積したキノン類の還元体を酸素による酸化又は電解酸化によってキノン類として再生する工程を含む、一酸化炭素の除去方法。

項 6. ロジウムポルフィリン錯体及びコバルトポルフィリン錯体からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属ポルフィリン錯体とキノン類を含む溶液を収容する密閉容器と、該溶液中に一酸化炭素を含む気体を導入するためのガス導入口と、該溶液中に酸素を含む気体を導入するための酸素含有気体導入口と、酸素含有気体排出口と、一酸化炭素を除去した気体を排出するためのガス排出口とを有する、上記項 5 に記載の方法に用いる一酸化炭素の除去装置。

項 7. ロジウムポルフィリン錯体及びコバルトポルフィリン錯体からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属ポルフィリン錯体とキノン類を含む溶液を収容する密閉容器と、該溶液中に一酸化炭素を含む気体を導入するためのガス導入口と、一酸化炭素を除去した気体を容器外に排出するためのガス排出口と、作用電極と、対極とを有する、上記項 5 に記載の方法に用いる一酸化炭素の除去装置。

項 8. キノン類の還元体を燃料とする固体高分子形燃料電池と、キノン類を還元体に変換する燃料再生装置とを備えた燃料再生型燃料電池であって、該燃料再生装置が、金属ポルフィリン錯体を含む溶液を収容する密閉容器と、燃料電池でのアノード反応後のキノン類を含む溶液を該容器中に供給する供給口と、該溶液中に一酸化炭素を導入するためのガス導入口と、二酸化炭素を含む気体を該容器から排出するガス出口と、キノン類の還元体を燃料電池に供給するための燃料供給口を備えていることを特徴とする、燃料電池。

項 9. ロジウムポルフィリン錯体及びコバルトポルフィリン錯体からなる群

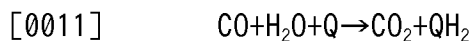
から選ばれた少なくとも一種の金属ポルフィリン錯体を有効成分とする、キノン類を電子受容体とする一酸化炭素の酸化用触媒。

[0008] 以下、本発明の一酸化炭素の除去方法について具体的に説明する。

[0009] 一酸化炭素の除去方法

本発明の一酸化炭素の除去方法は、ロジウムポルフィリン錯体及びコバルトポルフィリン錯体からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属ポルフィリン錯体（以下、単に「金属ポルフィリン錯体」ということがある）の存在下において、一酸化炭素を含む気体を、キノン類を含む溶液に接触させる方法である。

[0010] この方法によれば、金属ポルフィリン錯体の触媒作用によって、下記の反応式に従って一酸化炭素の酸化反応が進行して、一酸化炭素を含む気体中の一酸化炭素濃度を低減することができる。



尚、上記化学式において、Qはキノン類を表し、QH₂はキノン類の還元体を表す。

[0012] 従って、ロジウムポルフィリン錯体及びコバルトポルフィリン錯体からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属ポルフィリン錯体は、キノン類を電子受容体とする一酸化炭素の酸化用触媒として有用である。

[0013] 以下、該金属ポルフィリンを触媒の存在下に、キノン類を電子受容体として一酸化炭素を酸化除去する方法について具体的に説明する。

[0014] (i) キノン類

本発明では、キノン類としては、使用する溶媒に可溶なキノン類であれば特に限定なく用いることができる。このようなキノン類としては、置換基を有することのあるベンゾキノン、置換基を有することのあるナフトキノン、置換基を有することのあるアンスラキノンなどを例示できる。これらのキノン類の中で、一酸化炭素の酸化反応の反応速度が高い点で置換基を有することのあるナフトキノン、置換基を有することのあるアンスラキノンなどが好ましい。また、還元体からの再生が容易な点で置換基を有することのあるア

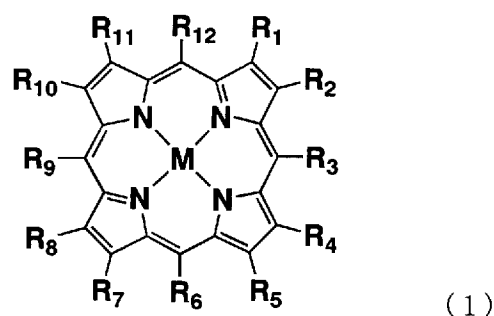
ンスラキノンが好ましい。置換基の種類については特に限定はなく、例えば、炭素数 1 ～ 5 程度の直鎖状又は分岐鎖状の低級アルキル基、カルボキシル基又はその塩、水酸基、スルホン酸基又はその塩等を例示できる。これらの置換基の数、置換位置などについては特に限定はなく、置換基の種類に応じて、溶解性の良好な溶媒を適宜選択すればよい。これらのキノン類は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

[0015] (ii) 金属ポルフィリン錯体

本発明方法では、触媒として用いる金属ポルフィリン錯体としては、金属成分としてロジウム又はコバルトを含み、配位子としてポルフィリン化合物を含む化合物であれば特に限定なく使用できる。このような金属ポルフィリン錯体は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。金属ポルフィリン錯体の内で、好ましい化合物としては、下記化学式（１）で表される化合物、化学式（２）で表される化合物等を例示できる。

[0016] (１) 化学式（１）：

[0017] [化1]



[0018] (式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、同一又は異なって、それぞれ、アルキル基、置換基を有することのあるアリール基、水素原子又はハロゲン原子を示し、Mはロジウム又はコバルトを示す。) で表される金属ポルフィリン錯体。

[0019] 上記化学式において、 $R_1 \sim R_{12}$ は、同一又は異なって、それぞれ、アルキル基、置換基を有することのあるアリール基、水素原子、又はハロゲン原子を示す。これらの内で、アルキル基としては、メチル、エチル、イソプロピル、*n*-プロピル、*t*-ブチル、*sec*-ブチル、*n*-ブチル、イソブチル

、 n -ペンチルなどの炭素数1～5程度の直鎖状又は分岐鎖状の低級アルキル基が好ましい。また、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素などが好ましい。置換基を有することのあるアリール基としては、フェニル基、置換基を有するフェニル基、ピリジル基、置換基を有するピリジル基等が好ましい。

[0020] これらの内で、 R_1 、 R_4 、 R_7 及び R_{10} が全て置換基を有することのあるアリール基、特に、置換基を有することのあるフェニル基である場合には、メソ位が化学的に保護されているために、酸化反応などに対する安定性が高くなる。

[0021] 置換基を有するアリール基の中で、置換基を有するピリジル基としては、1-メチルピリジル基等を例示できる。置換基を有するフェニル基における置換基としては、低級アルコシキ基、低級アルキル基、ハロゲン原子、 $-SO_3M^1$ （式中、 M^1 は水素原子、アルカリ金属又は $-NH_4$ である）、 $-COOM^2$ （式中、 M^2 は水素原子、アルカリ金属、 $-NH_4$ 又はアルキル基である）、 $-OCH_2-COOM^3$ （式中、 M^3 は水素原子、アルカリ金属、 $-NH_4$ 又はアルキル基である）、アミノ基、アルキル化されたアミノ基等を例示できる。アルキル化されたアミノ基としてはトリメチルアミノ基などを例示できる。

[0022] これらの内で、置換基として低級アルコシキ基を有するフェニル基としてはパラ-メトキシフェニル基等、置換基として低級アルキル基を有するフェニル基としては、パラ-メチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基等、置換基としてハロゲン原子を有するフェニル基としてはペンタフルオロフェニル基等を例示できる。

[0023] フェニル基の置換基の中で、 $-SO_3M^1$ では、 M^1 は水素原子、アルカリ金属又は $-NH_4$ である。これらの内で、アルカリ金属としては、K、Na等を例示できる。フェニル基の置換基の中で、 $-COOM^2$ では、 M^2 は水素原子、アルカリ金属、 $-NH_4$ 又はアルキル基である。これらの内で、アルカリ金属としては、K、Na等を例示できる。アルキル基としては、上記した基と同様の基を例示できる。また、フェニル基の置換基の中で、 $-OCH_2-COOM^3$ では、 M^3 は水素原子、

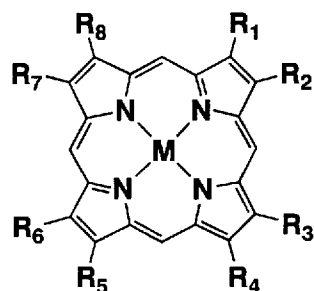
アルカリ金属、 $-NH_4$ 又はアルキル基である。これらの内で、アルカリ金属としては、K、Na等を例示できる。アルキル基としては、上記した基と同様の基を例示できる。

[0024] $-SO_3M^1$ 、 $-COOM^2$ 、 $-OCH_2-COOM^3$ 等の置換基は、例えばフェニル基の4位に置換することができるが、これに限定されるものではない。

[0025] 上記化学式で表される金属ポルフィリン錯体の代表例として、 R_1 、 R_4 、 R_7 及び R_{10} が置換基を有することのあるフェニル基であって、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 及び R_{12} が水素原子であるロジウムテトラフェニルポリフィリン錯体； R_1 、 R_4 、 R_7 及び R_{10} が水素原子であって、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 及び R_{12} が低級アルキル基であるロジウムオクタアルキルポリフィリン錯体等を挙げることができる。

[0026] (2) 化学式

[0027] [化2]



(2)

[0028] (式中、 $R_1 \sim R_8$ は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルケニル基、基： $-SO_3M^1$ (式中、 M^1 は、水素原子、アルカリ金属又は $-NH_4$ である)、又は基： $-R_9-COOM^2$ (式中、 R_9 は直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であり、 M^2 は水素原子、アルカリ金属又はアルキル基である)を示すか、或いは、 R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 、 R_5 と R_6 、 R_7 と R_8 の各組み合わせの少なくとも一組は互いに結合して、これらの各基が結合する炭素原子と共に、置換基を有することのある芳香族環を形成してもよい。Mはロジウム又はコバルトを示す。但し、 $R_1 \sim R_8$ の少なくとも一つは、基： $-R_9-COOM^2$ である)で表される金属ポルフィリン錯体。

[0029] 上記化学式において、アルキル基としては、メチル、エチル、イソプロピ

ル、*n*-プロピル、*t*-ブチル、*sec*-ブチル、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-ペンチルなどの炭素数 1～5 程度の直鎖状又は分岐鎖状の低級アルキル基が好ましい。

[0030] ヒドロキシアルキル基のアルキル基部分としては、メチル、エチル、イソプロピル、*n*-プロピル、*t*-ブチル、*sec*-ブチル、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-ペンチルなどの炭素数 1～5 程度の直鎖状又は分岐鎖状の低級アルキル基を例示できる。ヒドロキシ基は、該アルキル基の任意の炭素原子に置換することができる。

[0031] アルケニル基としては、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-メチルアリル、2-ペンテニル、2-ヘキセニル基等の炭素数 2～6 の直鎖又は分岐鎖状アルケニル基を挙げることができる。

[0032] 基： $-SO_3M^1$ において、 M^1 は水素原子、アルカリ金属、又は $-NH_4$ である。これらの内で、アルカリ金属としては、K、Na等を例示できる。

[0033] 基： $-R_9-COOM^2$ において、 R_9 で表されるアルキレン基としては、例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、2-メチルトリメチレン、2,2-ジメチルトリメチレン、1-メチルトリメチレン、メチルメチレン、エチルメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基等の炭素数 1～6 の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基を例示できる。 M^2 で表されるアルキル基とアルカリ金属は、上記したものと同様である。

[0034] 上記化学式で表されるロジウムポルフィリン錯体において、 $R_1 \sim R_8$ の内の 2 個以上が、基： $-R_9-COOM^2$ である化合物は、キノン類による一酸化炭素の酸化反応に対して高い活性を有するものである。

[0035] (3) 担持体

上記した金属ポルフィリン錯体は、導電性担体に担持させることにより、二量化反応や不均化反応等の分子間反応を抑制して、金属ポルフィリン錯体を安定化させることができ、キノン類による一酸化炭素の酸化反応に対して高い触媒活性を有するものとすることができる。これは、該金属ポルフィリン錯体が、導電性担体との相互作用によって該担体に強固に吸着担持される

ことによるものと思われる。

- [0036] 導電性担体としては、特に限定はなく、各種の導電性を有する担体を用いることができる。この様な担体の具体例としては、カーボンブラック、活性炭、黒鉛等の炭素質材料を挙げることができる。これらの内で、カーボンブラックは、上記化学式で表される金属ポルフィリン錯体との相互作用が大きく金属ポルフィリン錯体を安定化させる働きが強く、更に、導電性に優れ、比表面積も大きいために、導電性担体として特に好ましい物質である。
- [0037] 導電性担体の形状などについては特に限定はないが、例えば、平均粒径が0.1～100 μm 程度、好ましくは1～10 μm 程度のものを用いることができる。また、カーボンブラックを用いる場合には、例えば、BET法による比表面積が100～800 m^2/g 程度の範囲内にあるものが好ましく、200～300 m^2/g 程度の範囲内にあるものがより好ましい。この様なカーボンブラックの具体例としては、Vulcan XC-72R (Cabot社製)の商標名で市販されているものを用いることができる。
- [0038] 導電性担体に担持させる方法としては、例えば、溶解乾燥法、気相法などの公知の方法を適用できる。
- [0039] 例えば、溶解乾燥法では、金属ポルフィリン錯体を有機溶媒に溶解させ、この溶液に導電性担体を加えて、例えば、数時間攪拌して、該担体に金属ポルフィリン錯体を吸着させた後、有機溶媒を乾燥させればよい。また、有機溶媒中に金属ポルフィリン錯体が多量に含まれる場合には、平衡に達するまで金属ポルフィリン錯体を導電性担体に吸着させた後、濾過することによって、導電性担体に吸着していない金属ポルフィリン錯体を除去して、該担体と相互作用している金属ポルフィリン錯体のみを該担体の表面に残すことができる。
- [0040] この方法では、有機溶媒としては、金属ポルフィリン錯体を溶解できるものであれば、特に限定なく使用できる。例えば、エタノール等の低級アルコールを好適に用いることができる。
- [0041] 濾過によって得られた分散物を、さらに有機溶媒を用いて洗浄液が透明に

なるまで洗浄すれば、導電性担体との相互作用の弱い金属ポルフィリン錯体を洗い流すことができ、導電性担体に強固に吸着している金属ポルフィリン錯体のみを含む高活性な触媒を得ることができる。

[0042] 気相法で担持させる場合には、例えば、プラズマ蒸着法、CVD法、加熱蒸着法などを公知の方法を採用できる。

[0043] 導電性担体上に担持させる金属ポルフィリン錯体の量については、特に限定はないが、例えば、導電性担体 1 g に対して、金属ポルフィリン錯体を 20 μmol ~ 80 μmol 程度担持させればよく、30 μmol ~ 70 μmol 程度担持させることが好ましい。

[0044] (iii) 溶媒

一酸化炭素の酸化処理に用いる溶液の溶媒としては、使用する金属ポルフィリン錯体とキノン類を均一に溶解乃至分散できる溶媒であれば特に限定はない。このような溶媒は、上記した一酸化炭素の酸化反応を進行させるために、水を含有することが必要である。水の含有量は、全溶媒中 5 重量%程度以上であることが好ましい。また、水を単独で用いる場合、及び水と有機溶媒との混合溶媒を用いる場合のいずれについても、pH 0 ~ 7 程度の水を用いることが好ましく、これにより、上記した一酸化炭素の酸化反応を円滑に進行させることができる。純水の pH は 7 付近であるので、純水を用いてもよいが、純水に緩衝能はないので、運転中に pH が望ましくない方向に動いてしまうおそれがある。この点で緩衝能を持つ水溶液を用いることが望ましい。

[0045] 有機溶媒としては、水との混和性が良好な溶媒であることが好ましい。このような有機溶媒としては、アセトン、ジメチルフォルムアミド、炭素数 1 ~ 4 程度の低級アルコール等を例示できる。これらの内で、アセトンは反応が進行し易い点で有利である。但し、キノン類の還元体を酸化させる際に、過酸化水素が生じることがあり、この過酸化水素がアセトンと反応して、爆発性の過酸化アセトンができることがあるので、注意が必要である。このような観点から反応溶媒としては水が好ましく、有機溶媒としては、不燃性の有機溶媒を用いることが好ましい。

[0046] 一酸化炭素の酸化処理用の溶液中のキノン類の濃度については特に限定はないが、一酸化炭素の酸化反応を円滑に進行させるためには、できるだけ高濃度であることが好ましく、通常は、5mmol/L程度以上とすればよい。また、キノン類の濃度の上限は飽和濃度までとすることができる。具体的な上限濃度は、使用するキノン類と溶媒の組み合わせによって異なるが、通常は、20mmol/L程度が上限値となる。

[0047] また、処理液中の金属ポルフィリン錯体の濃度については特に限定はないが、通常、0.05mmol/L程度以上とすればよい。金属ポルフィリン錯体の濃度の上限については特に限定はなく、飽和濃度までの任意の濃度で用いることができるが、コストなどを考慮すると、例えば、0.3mmol/L程度以下とすればよい。

[0048] また、金属ポルフィリン錯体を導電性担体に担持させた担持体として用いる場合の使用量についても特に限定はないが、例えば、処理液1mLにつき、0.25mg程度以上とすることができる。

[0049] (iv) 一酸化炭素の除去方法

本発明では、ロジウムポルフィリン錯体及びコバルトポルフィリン錯体からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属ポルフィリン錯体の存在下において、上記したキノン類を含む溶液に処理対象である一酸化炭素を含む気体を接触させることによって、上記した反応式に従って、一酸化炭素の酸化反応が進行して、一酸化炭素濃度を低減することができる。具体的な処理方法としては、例えば、キノン類及び金属ポルフィリン錯体を含む溶液中に、一酸化炭素を含む気体を吹き込んでバブリングすればよい。

[0050] 一酸化炭素の除去処理時の処理液の液温については特に限定はなく、室温において反応を進行させることができるが、必要に応じて、処理液の沸点未満の温度まで加熱することによって反応を円滑に進行させることができる。

[0051] 処理対象とする一酸化炭素を含む気体の種類については特に限定はないが、代表例として、天然ガスなどの燃料を水蒸気改質した後、シフト触媒により水素濃度を上げた、燃料電池用アノードガスとして利用される改質ガスを

挙げることができる。この場合、一酸化炭素の濃度については、例えば、500 ppm程度以上であってもよい。

[0052] (v) 処理液の再生方法

上記した方法で一酸化炭素の除去処理を行うことにより、処理液中に含まれるキノン類は、還元体に変換される。このため、一酸化炭素の除去処理を継続して行くと、処理液中にキノン類の還元体が蓄積して一酸化炭素の除去性能が低下する。

[0053] この場合には、酸素による酸化又は電解酸化によって、処理液中に含まれるキノン類の還元体を酸化して、キノン類として再生することができる。これにより、再生されたキノン類を含む溶液を、引き続き一酸化炭素の除去に用いることができる。

[0054] 酸素による酸化の方法としては、例えば、該処理液への一酸化炭素を含む気体の導入を停止した後、酸素を含む気体、例えば、空気を吹き込めばよい。空気の供給量については、キノン類の種類、濃度などによって異なるが、例えば、キノン類としてアントラキノンをを用いる場合には、500 ccm程度以上の流量で空気を供給すると、用いる水が酸性のときは、溶液10mL程度について2～5分間程度の通気時間でキノン類の還元体を酸化して、キノン類を再生することができる。尚、酸素による再生反応は、酸性の水を用いたときより中性の水を用いたときの方が速く進行する。

[0055] 図1は、酸素によるキノン類還元体の再生機能を備えた一酸化炭素除去装置の一例の概略図である。この除去装置は、金属ポルフィリン錯体とキノン類を含む溶液を収容する密閉容器と、該溶液中に一酸化炭素を含む気体（例えば、改質ガス）を導入するためのガス導入口と、該溶液中に酸素を含む気体（例えば、空気）を導入するための酸素含有気体導入口と、酸素含有気体排出口と、一酸化炭素を除去した気体を排出して、例えば、燃料電池に供給するためのガス排出口を備えたものである。この装置では、酸素含有気体導入口と酸素含有気体排出口を閉じた状態でガス導入口から一酸化炭素を含む気体（改質ガス）を導入し、金属ポルフィリン錯体とキノン類を含む溶液中

に該気体を通過させることによって、該気体に含まれる一酸化炭素を酸化して除去することができる。溶液中を通過した気体（改質ガス）は、ガス排出口から容器外に排出して、例えば、アノードガスとして燃料電池に供給すればよい。

[0056] 一方、該溶液中において、キノン類の還元体の量が増加した場合には、ガス導入口とガス排出口を閉じた状態で酸素含有気体導入口から酸素含有気体（例えば、空気）を導入することによって、酸素によるキノン類の還元体の酸化反応が進行して、キノン類が再生される。溶液中を通過した酸素含有気体については、酸素含有気体排出口より大気中に排出すればよい。この処理によりキノン類を再生した後、再度、酸素含有気体導入口と酸素含有気体排出口を閉じた状態でガス導入口から一酸化炭素を含む気体を導入することによって、該気体に含まれる一酸化炭素を除去することができる。

[0057] また、電解酸化（電気化学的酸化）方法によってキノン類を再生する場合には、処理液中に作用電極と対極を浸漬して、電解酸化を行えばよい。作用電極としては、導電性の材料であれば特に限定なく用いることができる。例えば、炭素電極、白金電極、金電極などを作用電極として用いることができる。対極としては、例えば、白金電極が好ましい。この際、対極に対する作用電極の電位については、キノン類の種類やポリフィリン錯体の種類によって異なるが、例えば、アンスラキノンの還元体を酸化する場合には、通常、0.3 V～0.5 V程度とすればよい。また、電解酸化法では、参照電極を用いることが好ましく、例えば、銀 | 塩化銀 | 飽和塩化カリウム電極等を参照電極として用いることができる。この場合の参照電極に対する電位は、加える水溶液のpHに依存するが、例えば、アンスラキノンの還元体を酸化する際に、0.1M硫酸を水溶液として加えるときは、参照電極に対して0 V程度以上の電位を付与すればよい。

[0058] 図2は、電解酸化によるキノン類還元体の再生機能を備えた一酸化炭素除去装置の一例の概略図である。この除去装置は、金属ポルフィリン錯体とキノン類を含む溶液を収容した密閉容器と、該溶液中に一酸化炭素を含む気体

(例えば、改質ガス)を導入するためのガス導入口と、一酸化炭素を除去した気体を容器外に排出するためのガス排出口と、作用電極と、対極と、必要に応じて、参照電極とを備えたものである。この装置では、作用電極と対極との間に電圧を印加しない状態で、ガス導入口から一酸化炭素を含む気体(改質ガス)を導入し、金属ポルフィリン錯体とキノン類を含む溶液中に該気体を通過させることによって、該気体に含まれる一酸化炭素を酸化して除去することができる。溶液中を通過した気体(改質ガス)は、ガス排出口から容器外に排出して、例えば、アノードガスとして燃料電池等に供給すればよい。

[0059] 一方、該溶液中において、キノン類の還元体の量が増加した場合には、ガス導入口とガス排出口を閉じた状態で、作用電極と対極の間に電圧を印加することによって、キノン類還元体の電気化学的酸化反応を進行させることができる。これにより、該溶液中のキノン類を再生することができる。この処理によりキノン類を再生した後、再度、電圧を印加しない状態でガス導入口から一酸化炭素を含む気体を導入することによって、該気体に含まれる一酸化炭素を除去することができる。

[0060] (vi) キノン類を還元体に変換する方法、及び該方法に用いる装置

本発明では、上記した一酸化炭素の除去方法と同様の方法を、キノン類をキノン類の還元体に変換する方法として利用できる。

[0061] 例えば、キノン類の還元体を燃料とする燃料電池において、キノン類の還元体を燃料として用いることによって、アノード反応によりキノン類が形成される。この場合に、形成されたキノン類を、上記方法を利用して還元体に変換することによって、再度、燃料として利用することができる。

[0062] この方法で利用できる燃料電池の構造については、特に限定はなく、キノン類の還元体を含む溶液を燃料とする以外は、基本的には、通常の固体高分子形燃料電池に用いられる既知の高分子電解質膜、電極触媒、膜-電極接合体およびセル構造を適用することができる。例えば、電極触媒としては、従来から知られている種々の金属、および金属合金などを使用することができ

る。例えば、アノードおよびカソード触媒として、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、白金-ルテニウムをはじめとする各種金属触媒、またはこれらの触媒微粒子をカーボンなどの担体上に分散させた担持触媒などが挙げられる。高分子電解質膜としては、パーフルオロカーボン系、スチレン交換樹脂膜を使用することができる。固体高分子電解質膜と電極触媒との接合体は、一般に公知の接合体と同様にして、作製される。例えば、触媒粉末と電解質溶液とを混合して作製した触媒インクを薄膜化させた後、電解質膜上にホットプレスする、あるいは直接高分子膜上に塗布・乾燥するなどの方法が適用される。その他、吸着還元法、無電解めっき法やスパッター、CVDなどの方法で固体高分子膜に直接触媒を取り付けることもできる。また、カーボンペーパーやカーボンクロスなどのガス拡散層や集電体に直接触媒インクを塗布・乾燥する、あるいは前駆体となる金属錯体を含浸・還元するなどの方法によって電極を作製しても良い。得られた膜-電極接合体の両面をカーボンペーパーまたはカーボンクロスなどの集電体で挟んでセルに組み込み、燃料電池セルを作製する。アノード側には、燃料として、キノン類の還元体の少なくとも一種を $100\mu\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$ 程度含む水溶液として供給し、カソード側には、空気または酸素を供給あるいは自然拡散させればよい。

[0063] 上記した燃料電池では、燃料として用いたキノン類の還元体がアノード反応によりキノン類に変換される。アノード反応によって形成されたキノン類を含む溶液は、回収して密閉容器に供給し、該溶液中にロジウムポルフィリン錯体及びコバルトポルフィリン錯体からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属ポルフィリン錯体が存在する状態において、一酸化炭素を導入することによって、金属ポルフィリン錯体を触媒として、一酸化炭素の酸化反応が進行して二酸化炭素が形成され、同時に、キノン類の還元反応が進行して、キノン類の還元体が形成される。金属ポルフィリン錯体は、予め水溶液として容器に入れておいてもよく、あるいは、キノン類を含む溶液を回収して容器に入れた後、この溶液に添加してもよい。この方法では、キノン類を

含む溶液の溶媒、溶液中のキノン類の濃度、金属ポルフィリン錯体の濃度などは、前述した一酸化炭素の除去方法と同様とすればよい。

[0064] 図3は、キノン類を還元体に変換して燃料として再生する装置を備えた、キノン類の還元体を燃料とする燃料電池の概略図である。この燃料電池では、キノン類の還元体を含む燃料がアノード触媒層に供給され、アノード反応により燃料中のキノン類の還元体はキノン類となり、この溶液は、キノン類を還元体に変換する燃料再生装置に導入される。該再生装置は、金属ポルフィリン錯体を含む溶液を収容する密閉容器と、燃料電池でのアノード反応後のキノン類を含む溶液を該容器中に供給する供給口と、該溶液中に一酸化炭素を導入するためのガス導入口と、二酸化炭素を含む気体を該容器から排出するガス出口と、キノン類の還元体を燃料電池に供給するための燃料供給口を備えたものである。

[0065] このような燃料再生装置を備えた燃料電池では、燃料としてアノード触媒層に供給されたキノン類の還元体は、アノード反応によってキノン類に変換され、キノン類を含む溶液は、燃料再生装置の供給口から密閉容器中に供給され、該容器中に収容されている金属ポルフィリン錯体を含む溶液との混合溶液とされる。この混合溶液中にガス導入口から一酸化炭素を含む気体を吹き込んでバブリングすることによって、一酸化炭素が酸化され、同時に、キノン類が還元体に変換される。この方法で形成されるキノン類の還元体を含む溶液は、燃料再生装置の燃料供給口から燃料電池のアノード触媒層に供給されて、燃料として再利用される。

[0066] このような構造の燃料再生装置を備えた燃料電池によれば、キノン類の還元体を燃料として、連続的に効率のよい発電が可能となる。

発明の効果

[0067] 本発明の一酸化炭素除去方法によれば、燃料電池のアノードガスとして用いられる改質ガスなどに含まれる一酸化炭素を酸化除去して、改質ガス中に含まれる一酸化炭素濃度を低減することができる。また、一酸化炭素の除去処理に用いた処理液は、酸素による酸化又は電解酸化によって再生できるの

で、繰り返し利用が可能である。

[0068] 更に、本発明では、溶液を用いて一酸化炭素の除去処理を行うので、触媒などが劣化した場合には、溶液を交換するだけで処理を継続することができ、非常に簡便な方法で一酸化炭素の除去を継続して行うことができる。

[0069] また、金属ポルフィリン錯体の触媒作用を利用してキノン類を還元体に変換する燃料再生装置を備えた燃料電池によれば、キノン類の還元体を燃料として、連続的に効率のよい発電が可能となる。

図面の簡単な説明

[0070] [図1]酸素によるキノン類還元体の再生機能を備えた一酸化炭素除去装置の一例の概略図。

[図2]電解酸化によるキノン類還元体の再生機能を備えた一酸化炭素除去装置の一例の概略図。

[図3]キノン類を還元体に変換して燃料として再生する装置を備えた、キノン類の還元体を燃料とする燃料電池の概略図

[図4]実施例27で求めたアンペロメトリーの測定結果。

[図5]実施例31で求めたボルタモグラム（酸性条件でのビタミンK₃の電気化学的再生）。

[図6]実施例32で求めたボルタモグラム（酸性条件でのアンスラキノン-2,6-ジスルホン酸の電気化学的再生）。

[図7]実施例33で求めたボルタモグラム（中性条件でのビタミンK₃の電気化学的再生）。

[図8]実施例34で求めたボルタモグラム（中性条件でのアンスラキノン-2,6-ジスルホン酸の電気化学的再生）。

発明を実施するための形態

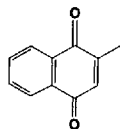
[0071] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

[0072] 実施例1

アセトン13.5mLと0.1mol/L硫酸1.5mLからなる混合溶媒に下記化学式

[0073]

[化3]



[0074] で表される2-メチル-1,4-ナフトキノン（ビタミンK₃）を10mmol/Lの濃度で溶解した溶液中に、一酸化炭素ガスを10分間吹き込んでバブリングを行い、この溶液入れた容器を密閉した。

[0075] その後、この溶液に、ロジウムポルフィリン錯体としてロジウムオクタエチルポルフィリンを濃度0.1mmol/Lとなるように加えて、再度容器を密閉した。

[0076] 1時間放置後、気相のCO₂量をガスクロマトグラフィーで測定した結果、気相中のCO₂量は、3.65μmolであり、一酸化炭素が酸化されて二酸化炭素が生じたことが確認できた。

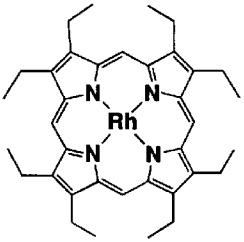
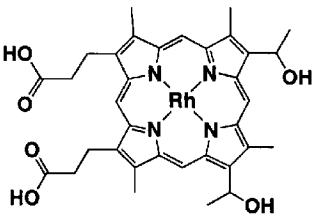
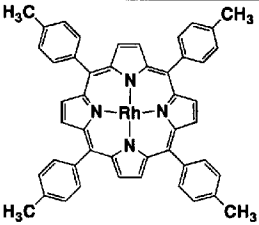
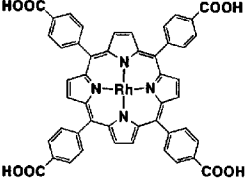
[0077] 実施例2～8

ロジウムポルフィリン錯体として、下記表1及び表2に示す各化合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、気相中の二酸化炭素量を測定した。結果を下記表1及び表2に示す。

[0078] 実施例2～8のいずれにおいても気相中に二酸化炭素が検出されており、実施例2～8で用いた各ロジウムポルフィリン錯体が、キノン類による一酸化炭素の酸化反応の触媒として有効に作用することが確認できた。

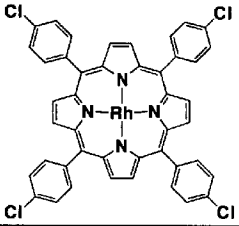
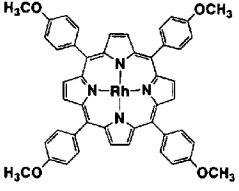
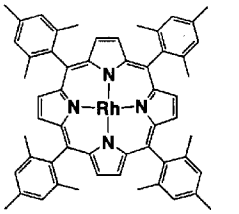
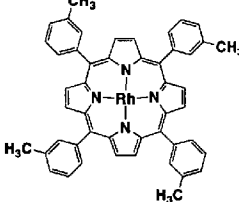
[0079]

[表1]

	錯体名	錯体の構造	1 時間あたりに生成した気相中の CO ₂ (μ mol)
実施例 1	ロジウムオクタエチルポルフィリン		3.65
実施例 2	ロジウムヘマトポルフィリン		7.46
実施例 3	ロジウムテトラ(4-メチルフェニル)ポルフィリン		6.26
実施例 4	ロジウムテトラカルボキシフェニルポルフィリン		6.01

[0080]

[表2]

	錯体名	錯体の構造	1 時間あたりに生成した気相中の CO ₂ (μ mol)
実施例 5	ロジウムテトラクロロフェニルポルフィリン		3.18
実施例 6	ロジウムテトラメトキシフェニルポルフィリン		0.16
実施例 7	ロジウムテトラメシチルポルフィリン		1.37
実施例 8	ロジウムテトラ(3-メチルフェニル)ポルフィリン		6.23

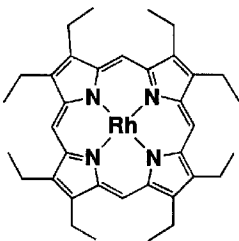
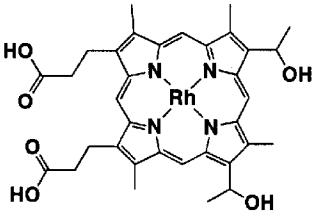
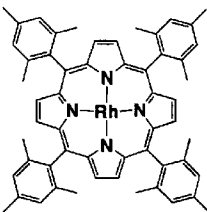
[0081] 実施例 9～11

溶媒として、エタノール13.5mLと0.1mol/L硫酸1.5mLからなる混合溶媒を用い、ロジウムポルフィリン錯体として、下記表3に示す各化合物を用いること以外は、実施例1と同様にして、気相中の二酸化炭素量を測定した。結果を下記表3に示す。

[0082] 実施例9～11のいずれにおいても気相中に二酸化炭素が検出されており、エタノール13.5mLと0.1mol/L硫酸1.5mLからなる混合溶媒を用いた場合にもキノン類による一酸化炭素の酸化反応が進行することが確認できた。

[0083]

[表3]

	錯体名	錯体の構造	1 時間あたりに生成した気相中の CO ₂ (μ mol)
実施例 9	ロジウムオクタエチルポルフィリン		0.36
実施例 10	ロジウムヘマトポルフィリン		0.71
実施例 11	ロジウムテトラメシチルポルフィリン		0.21

[0084] 実施例 12～14

下記表 2 に示す混合溶媒を用いること以外は、実施例 1 と同様にして、気相中の二酸化炭素量を測定した。結果を下記表 4 に示す。

[0085] 実施例 12～14 のいずれにおいても気相中に二酸化炭素が検出されており、実施 12～14 で用いた各混合溶媒を用いる場合にもキノン類による一酸化炭素の酸化反応が進行することが確認できた。

[0086]

[表4]

	溶媒	1 時間あたりに生成した気相中の CO ₂ (μ mol)
実施例 1 2	アセトン 13.5 mL+蒸留水 1.5 mL	8.38
実施例 1 3	アセトン 13.5 mL + pH 7.0 リン酸緩衝液 (0.1 M) 1.5 mL	1.09
実施例 1 4	ジメチルフォルムアミド 13.5 mL+0.1M 硫酸 1.5 mL	1.10

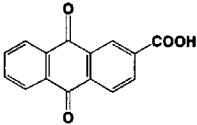
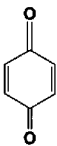
[0087] 実施例 1 5 及び 1 6

エタノール13.5mLと0.1mol/L硫酸1.5mLからなる混合溶媒に、下記表5に示すキノン類を10mmol/Lの濃度で溶解した溶液中に、一酸化炭素ガスを10分間吹き込んでバブリングを行い、この溶液を入れた容器を密閉した。容器中の気相体積は6mLである。

[0088] その後、この溶液に、ロジウムポルフィリン錯体としてロジウムヘマトポルフィリンを濃度0.1mmol/Lとなるように加えて、再度容器を密閉した。

[0089] 1時間放置後、気相のCO₂量をガスクロマトグラフィーで測定した。気相中のCO₂量を下記表5に示す。この結果から、実施例15及び16で用いた各キノン類を用いた場合にも一酸化炭素が酸化されて二酸化炭素が生じたことが確認できた。

[0090] [表5]

	キノンの種類	キノンの構造	1 時間あたりに生成した気相中の CO ₂ (μ mol)
実施例 15	アンスラキノンカルボン酸		0.89
実施例 16	ベンゾキノン		0.23

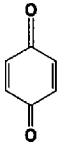
[0091] 実施例 1 7

アセトン13.5mLと0.1mol/L硫酸1.5mLからなる混合溶媒に、ベンゾキノン
10mmol/Lの濃度で溶解した溶液中に、一酸化炭素ガスを10分間吹き込んで
バブリングを行い、この溶液を入れた容器を密閉した。容器中の気相体積は6
mLである。

[0092] その後、この溶液に、ロジウムポルフィリン錯体としてロジウムヘマトポ
ルフィリンを濃度0.1mmol/Lとなるように加えて、再度容器を密閉した。

[0093] 1時間放置後、気相のCO₂量をガスクロマトグラフィーで測定した結果、1.3
6μmolであり、一酸化炭素が酸化されて二酸化炭素が生じたことが確認でき
た。

[0094] [表6]

	キノンの種類	キノンの構造	1時間あたりに生成した気相 中のCO ₂ (μmol)
実施例 17	ベンゾキノン		1.36

[0095] 実施例 1 8

エタノール13.5mLと0.1mol/L硫酸1.5mLからなる混合溶媒に、アリザリンを
10mmol/Lの濃度で溶解した溶液中に、一酸化炭素ガスを10分間吹き込んで
バブリングを行い、この溶液を入れた容器を密閉した。容器中の気相体積は6
mLである。

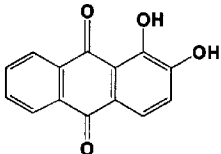
[0096] その後、この溶液に、ロジウムポルフィリン錯体としてロジウムオクタエ
チルポルフィリンを濃度0.1mmol/Lとなるように加えて、再度容器を密閉した
。

[0097] 1時間放置後、気相のCO₂量をガスクロマトグラフィーで測定した結果、0.2
7μmolであり、一酸化炭素が酸化されて二酸化炭素が生じたことが確認でき
た。

[0098]

[表7]

エタノール 13.5 mL + 0.1 M 硫酸 1.5 mL

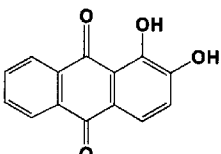
	キノンの種類	キノンの構造	1 時間あたりに生成した気相中の CO ₂ (μmol)
実施例 18	アリザリン		0.27

[0099] 実施例 19

ジメチルフォルムアミド 13.5 mL と 0.1 mol/L 硫酸 1.5 mL からなる混合溶媒を用いること以外は、実施例 18 と同様にして、気相中の二酸化炭素量を測定した。その結果、気相中の二酸化炭素量は 0.63 μmol であり、一酸化炭素が酸化されて二酸化炭素が生じたことが確認できた。

[0100] [表8]

ジメチルフォルムアミド 13.5 mL + 0.1 M 硫酸 1.5 mL

	キノンの種類	キノンの構造	1 時間あたりに生成した気相中の CO ₂ (μmol)
実施例 19	アリザリン		0.63

[0101] 実施例 20

水 13.5 mL に 0.1 mol/L 硫酸 1.5 mL を加えた溶媒に、アンスラキノンジスルホン酸を 10 mmol/L の濃度で溶解した溶液中に、一酸化炭素ガスを 10 分間吹き込んでバブリングを行い、この溶液入れた容器を密閉した。容器中の気相体積は 6 mL である。

[0102] その後、この溶液に、ロジウムポルフィリン錯体としてロジウムジューテロポルフィリン 2,4-ジスルホン酸を濃度 0.1 mmol/L となるように加えて、再度容器を密閉した。

[0103] 1 時間放置後、気相の CO₂ 量をガスクロマトグラフィーで測定した結果、気相中の CO₂ 量は、4.49 μmol であり、一酸化炭素が酸化されて二酸化炭素が生じ

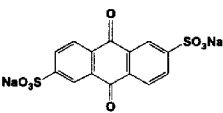
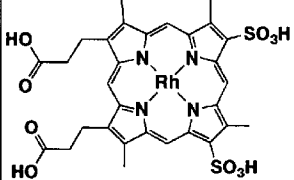
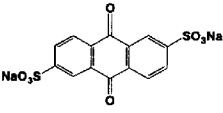
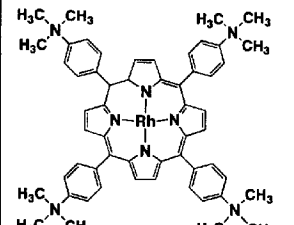
たことが確認できた。

[0104] 実施例 2 1

ロジウムポルフィリン錯体としてロジウムテトラ（4-トリメチルアンモニウム）フェニルポルフィリンを用いること以外は、実施例 2 0 と同様にして気相中の二酸化炭素量を測定した。その結果、気相中の二酸化炭素量は、7.95 μmol であり、一酸化炭素が酸化されて二酸化炭素が生じたことが確認できた。

[0105] [表9]

溶媒：水 13.5 mL + 0.1 M 硫酸 1.5 mL

	キノンの構造	錯体の構造	1 時間あたりに生成した気相中の CO_2 (μmol)
実施例 20		 RhDP-DSA	4.49
実施例 21			7.95

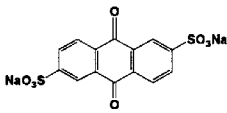
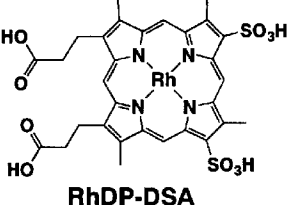
[0106] 実施例 2 2

溶媒として水を用いること以外は、実施例 2 0 と同様にして、気相中の二酸化炭素量を測定した。その結果、気相中の二酸化炭素量は 2.76 μmol であり、一酸化炭素が酸化されて二酸化炭素が生じたことが確認できた。

[0107]

[表10]

溶媒：水

	キノンの構造	錯体の構造	1時間あたりに生成した気相中のCO ₂ (μmol)
実施例 22			2.76

[0108] 実施例 2 3

水13.5mLに0.1mol/L硫酸1.5mを加えた溶媒に、アンスラキノンジスルホン酸を10mmol/Lの濃度で溶解した溶液中に、一酸化炭素ガスを10分間吹き込んでバブリングを行い、この溶液入れた容器を密閉した。容器中の気相体積は6mLである。

[0109] 一方、ロジウムポルフィリン錯体としては、ロジウムヘマトポルフィリンをカーボンブラック（比表面積250m²/g、商標名：Vulcan XC 72R、Cabot社製）に担持させた担持体（担持量：100μmol/g）を用い、上記したアンスラキノンジスルホン酸を含む溶液に、ロジウムヘマトポルフィリンとして0.1mmol/lとなるように上記担持体を加えて、再度容器を密閉した。

[0110] 1時間放置後、気相のCO₂量をガスクロマトグラフィーで測定した結果、気相中のCO₂量は、17.09μmolであり、一酸化炭素が酸化されて二酸化炭素が生じたことが確認できた。

[0111] 実施例 2 4

ロジウムポルフィリン錯体として、ロジウムオクタエチルポルフィリンをカーボンブラック（比表面積250m²/g、商標名：Vulcan XC 72R、Cabot社製）に担持させた担持体（担持量：20μmol/g）を用いること以外は、実施例 2 3と同様にして、気相中の二酸化炭素量を測定した。その結果、気相中の二酸化炭素量は0.99μmolであり、一酸化炭素が酸化されて二酸化炭素が生じたことが確認できた。

[0112]

[表11]

	錯体触媒	1 時間あたりに生成した 気相中の CO ₂ (μmol)
実施例 23	ロジウムヘマトポルフィリン担持カーボン (100 μmol/g)	17.09
実施例 24	ロジウムオクタエチルポルフィリン担持カーボン (20 μmol/g)	0.99

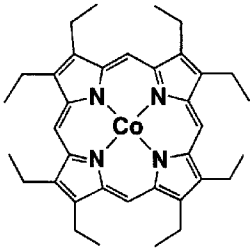
[0113] 実施例 2 5

金属ポルフィリン錯体としてコバルトオクタエチルポルフィリンを用いること以外は、実施例 1 4 と同様にして、気相中の二酸化炭素量を測定した。その結果、気相中の二酸化炭素量は 0.69 μmol であり、一酸化炭素が酸化されて二酸化炭素が生じたことが確認できた。

[0114] [表12]

溶媒：ジメチルフォルムアミド 13.5 mL + 0.1 M 硫酸 1.5 mL

キノン：ビタミン K₃

	錯体名	錯体の構造	1 時間あたりに生成した気相 中の CO ₂ (μmol)
実施例 25	コバルトオクタエチルポルフィリン		0.69

[0115] 実施例 2 6

水 9.9 mL に 0.1 M の硫酸 1.1 mL とジメチルフォルムアミド 4.7 mL を加え、ビタミン K₃ を 10 mmol/L の濃度で溶解した溶液中に一酸化炭素ガスを 10 分間吹き込んでバブリングを行い、この溶液を入れた容器を密閉した。容器中の気相体積は 6 mL である。

[0116] その後、この溶液にコバルトテトラフェニルポルフィリンスルホン酸を 0.064 mmol/L となるように加えて、再度容器を密閉した。この実施例では反応温度は 60°C に制御した。1 時間放置後、気相の CO₂ 量をガスクロマトグラフィー

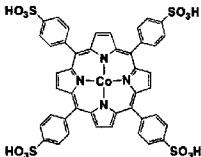
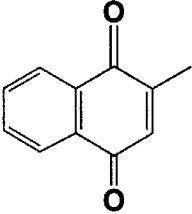
で測定した結果、気相中のCO₂量は0.62 μ molであり、一酸化炭素が酸化されて二酸化炭素が生じたことが確認できた。

[0117] [表13]

溶媒：水 9.9mL + ジメチルフォルムアミド 4.7 mL + 0.1 M 硫酸 1.1 mL

錯体：コバルトテトラフェニルポルフィリンスルホン酸

キノン：ビタミン K₃

	錯体名	錯体の構造	キノンの構造	1時間あたりに生成した気相中の CO ₂ (μ mol)
実施例 26	コバルトテトラフェニルポルフィリンスルホン酸			0.62

[0118] キノンの酸素による再生

実施例 27

次の方法で、キノンの還元体を電気化学的にモニタリングすることにより、キノンの酸素による再生速度を調べた。

[0119] まず、水9mLに0.1M 硫酸を1 mL混和した溶媒にアンスラキノン-2,6-ジスルホン酸を0.25 mM溶解させた。この溶液を電解液とし、グラッシーカーボン電極(電極表面積0.0707cm²)を作用電極、白金電極を対極、銀-塩化銀(飽和塩化カリウム)電極を参照電極として、作用電極を3600rpmで回転させながらアンペロメトリー測定を行った。設定電位は0.2 Vとした。アンスラキノン-2,6-ジスルホン酸の還元体はアンスラキノン-2,6-ジスルホン酸を水素で還元することにより作り出した。

[0120] 電解前に、アルゴンで5分間バブリングすることにより、電解液中にとけ込んでいる酸素を除去した。次に、アルゴンをバブリングしながら酸素の混入を防ぎながらアンペロメトリー測定を行った。アンペロメトリーの測定結果を図4に示す。図4の電流値はキノンの還元体の濃度に比例する。市販のアンスラキノン-2,6-ジスルホン酸中にはアンスラキノン-2,6-ジスルホン酸の還元体は含まれていないので、酸化電流は流れない。ここでガスをアルゴン

から水素に切り替えると（測定開始から950秒後）、アンスラキノン-2,6-ジスルホン酸の還元が起こり始め酸化電流が増え始める。この酸化電流値はアンスラキノン-2,6-ジスルホン酸の還元型の濃度に比例する。電流の上昇を確認した後、ガスをアルゴンに切り替えると（測定開始から2400秒後）、電流の上昇は止まった。さらにガスを酸素に切り替えると（測定開始から3000秒後）、アンスラキノン-2,6-ジスルホン酸の還元型の濃度が減少し始める。これはアンスラキノン-2,6-ジスルホン酸の還元型が酸素によって再酸化され、アンスラキノン-2,6-ジスルホン酸が再生されたことによる。この条件での再生速度は940 nM/sであった。

[0121] 実施例 2 8

キノンとしてビタミンK₃を用いる以外は実施例 2 6 と同じ条件で反応を行った。水素の導入によって形成された還元型ビタミンK₃は酸素によって酸化され、ビタミンK₃が再生されることが分かった。この条件での再生速度は29 nM/sであった。

[0122] 実施例 2 9

電解液として水9 mLに pH7.0緩衝液（0.1 Mリン酸緩衝液）を1 mL混和した溶媒を用い、設定電位を0.1 Vとする以外は実施例 2 6 と同じ条件で反応を行った。水素の導入によって形成された還元型アンスラキノン-2,6-ジスルホン酸は酸素によって酸化され、アンスラキノン-2,6-ジスルホン酸が再生されることが分かった。この条件での再生速度は4970 nM/sであった。

[0123] 実施例 3 0

キノンとしてビタミンK₃を用い、設定電位を0.15 Vとする以外は実施例 2 8 と同じ条件で反応を行った。水素の導入によって形成された還元型ビタミンK₃は酸素によって酸化され、ビタミンK₃が再生されることが分かった。この条件での再生速度は970 nM/sであった。

[0124]

[表14]

キノンの酸素による再生速度

キノン：ビタミン K₃

	キノン名	溶媒	キノン再生速度(nM/s)
実施例 27	アンスラキノン-2,6-ジスルホン酸	水 9mL + 0.1M 硫酸を 1 mL	940
実施例 28	ビタミン K ₃	水 9mL + 0.1M 硫酸を 1 mL	29
実施例 29	アンスラキノン-2,6-ジスルホン酸	水 9 mL + pH7.0緩衝液 (0.1 M リン酸緩衝液)	4970
実施例 30	ビタミン K ₃	水 9 mL + pH7.0緩衝液 (0.1 M リン酸緩衝液)	970

[0125] キノンの電気化学的再生

実施例 3 1

次の方法でキノンの還元体と電極との反応をサイクリックボルタンメトリーにより評価した。

[0126] まず、水 9 mL に 0.1M 硫酸を 1 mL 混和した溶媒にビタミン K₃ を 0.05 mM 溶解させた。この溶液を電解液とし、グラッシーカーボン電極(電極表面積 0.0707 cm²)を作用電極、白金電極を対極、銀-塩化銀(飽和塩化カリウム)を参照電極として、掃引速度 10 mV/s でサイクリックボルタンメトリー測定を行った。測定前にはアルゴンガスを 5 分間バブリングすることにより酸素を除去し、測定中はアルゴンガスを液面に吹き付けることにより、酸素の混入を防いだ。結果を図 5 に示す。低電位から高電位に向かっての電位掃引が、還元体の再酸化に対応する。0 V 付近で急激に酸化電流が流れ始め、0.105 V より正の電位では酸化電流が拡散律速のため減少する。このことは電極反応が極めて速いことを意味しており、約 0.2 V の電圧をかければビタミン K₃ が再生されることが分かる。

[0127] 実施例 3 2

キノンとしてアンスラキノン-2,6-ジスルホン酸を用いる以外は実施例 3 0 と同じ条件でサイクリックボルタンメトリー測定を行った。結果を図 6 に示す。-0.18V 付近で急激に酸化電流が流れ始め、-0.06V より正の電圧では酸化

電流が拡散律速のため減少する。このことは電極反応が極めて速いことを意味しており、約0.05 Vの電圧をかければ拡散律速でアンスラキノン-2,6-ジスルホン酸が再生されることが分かる。

[0128] 実施例 3 3

電解液として水9 mLに pH7.0緩衝液を1 mL混和した溶媒を用いる以外は実施例 3 0と同じ条件でサイクリックボルタンメトリー測定を行った。結果を図 7 に示す。-0.35V付近で急激に酸化電流が流れ始め、-0.16Vより正の電圧では酸化電流が拡散律速のため減少する。このことは電極反応が極めて速いことを意味しており、-0.06 Vの電圧をかければ拡散律速でビタミンK₃が再生されることが分かる。

[0129] 実施例 3 4

キノンとしてアンスラキノン-2,6-ジスルホン酸を用いる以外は実施例 3 2と同じ条件でサイクリックボルタンメトリー測定を行った。結果を図 8 に示す。-0.55V付近で急激に酸化電流が流れ始め、-0.2Vより正の電位では酸化電流が拡散律速のため減少する。このことは-0.2 Vより正の電位では電極反応が拡散に比べて速いことを意味しており、約0 Vの電圧をかければ拡散律速でアンスラキノン-2,6-ジスルホン酸が再生されることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] ロジウムポルフィリン錯体及びコバルトポルフィリン錯体からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属ポルフィリン錯体の存在下において、一酸化炭素を含む気体を、キノン類を含む溶液に接触させることを特徴とする、一酸化炭素の除去方法。
- [請求項2] キノン類が、置換基を有することのあるベンゾキノン、置換基を有することのあるナフトキノン、及び置換基を有することのあるアンスラキノンからなる群から選ばれた少なくとも一種である、請求項1に記載の一酸化炭素の除去方法。
- [請求項3] 一酸化炭素を含む気体が、一酸化炭素を含む改質ガスである請求項1又は2に記載の一酸化炭素の除去方法。
- [請求項4] 導電性担体に担持された金属ポルフィリン錯体を用いる請求項1～3のいずれかに記載の方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の方法によって一酸化炭素を除去した後、溶液中に蓄積したキノン類の還元体を酸素による酸化又は電解酸化によってキノン類として再生する工程を含む、一酸化炭素の除去方法。
- [請求項6] ロジウムポルフィリン錯体及びコバルトポルフィリン錯体からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属ポルフィリン錯体とキノン類を含む溶液を収容する密閉容器と、該溶液中に一酸化炭素を含む気体を導入するためのガス導入口と、該溶液中に酸素を含む気体を導入するための酸素含有気体導入口と、酸素含有気体排出口と、一酸化炭素を除去した気体を排出するためのガス排出口とを有する、請求項5に記載の方法に用いる一酸化炭素の除去装置。
- [請求項7] ロジウムポルフィリン錯体及びコバルトポルフィリン錯体からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属ポルフィリン錯体とキノン類を含む溶液を収容する密閉容器と、該溶液中に一酸化炭素を含む気体を導入するためのガス導入口と、一酸化炭素を除去した気体を容器外に排

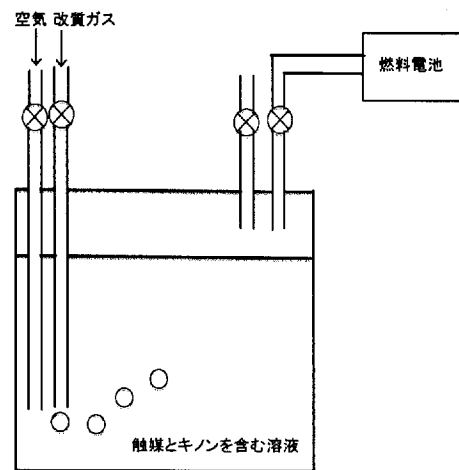
出するためのガス排出口と、作用電極と、対極とを有する、請求項5に記載の方法に用いる一酸化炭素の除去装置。

[請求項8] キノン類の還元体を燃料とする固体高分子形燃料電池と、キノン類を還元体に変換する燃料再生装置とを備えた燃料再生型燃料電池であって、

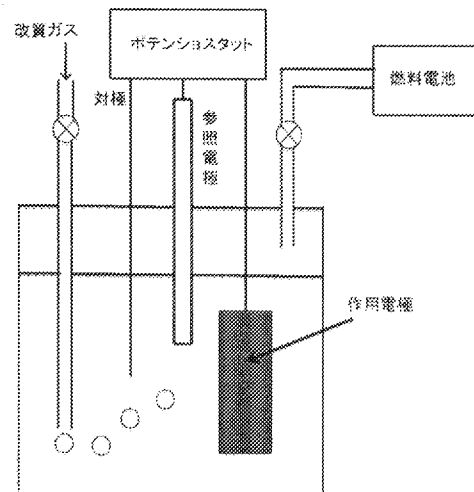
該燃料再生装置が、金属ポルフィリン錯体を含む溶液を収容する密閉容器と、燃料電池でのアノード反応後のキノン類を含む溶液を該容器中に供給する供給口と、該溶液中に一酸化炭素を導入するためのガス導入口と、二酸化炭素を含む気体を該容器から排出するガス出口と、キノン類の還元体を燃料電池に供給するための燃料供給口を備えていることを特徴とする、燃料電池。

[請求項9] ロジウムポルフィリン錯体及びコバルトポルフィリン錯体からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属ポルフィリン錯体を有効成分とする、キノン類を電子受容体とする一酸化炭素の酸化用触媒。

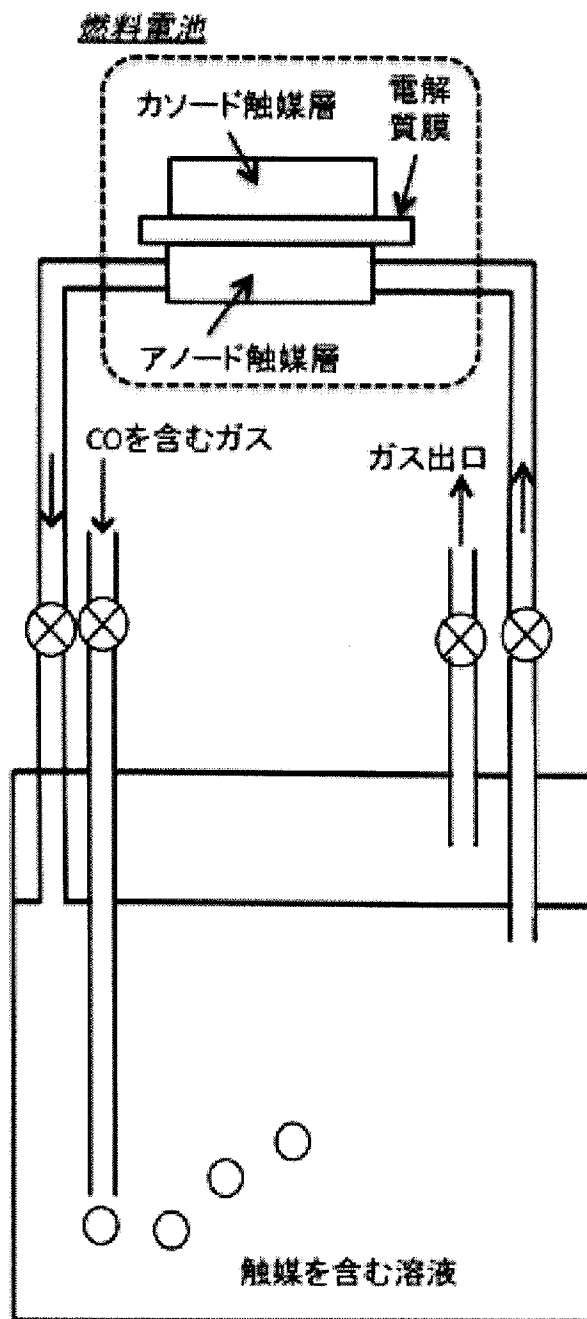
[図1]



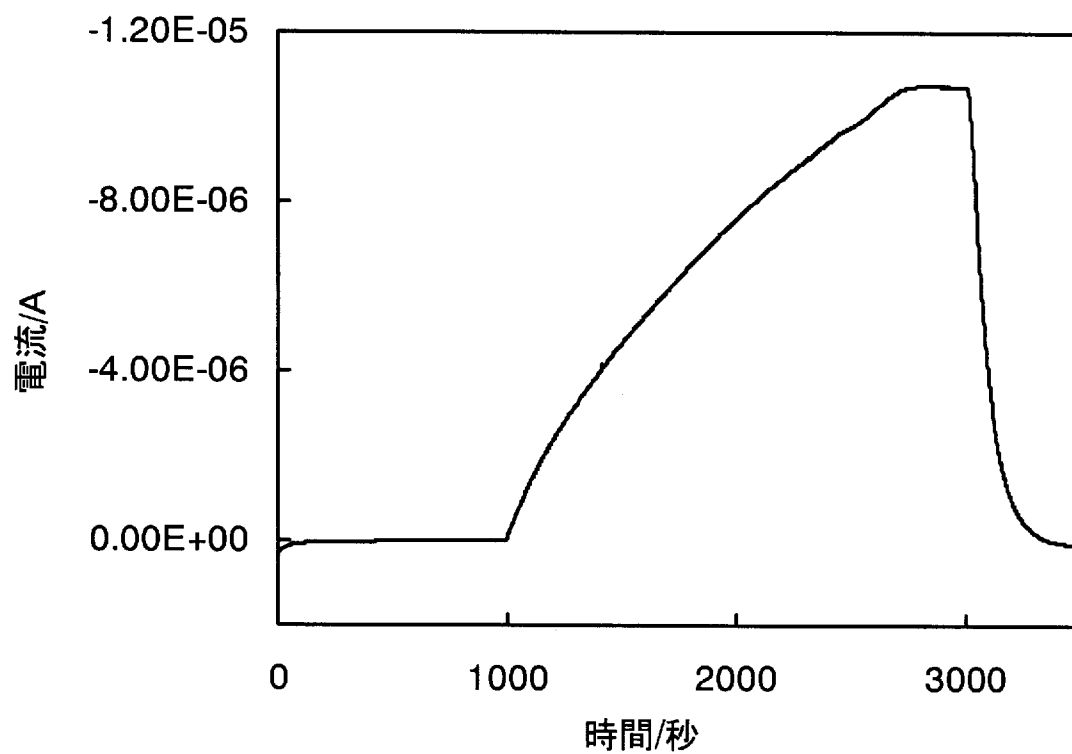
[図2]



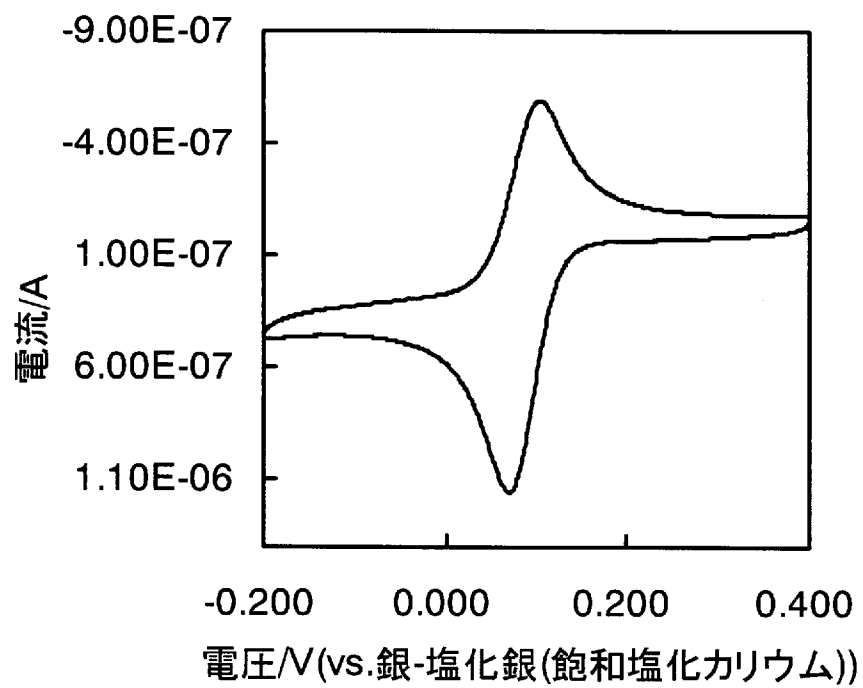
[図3]



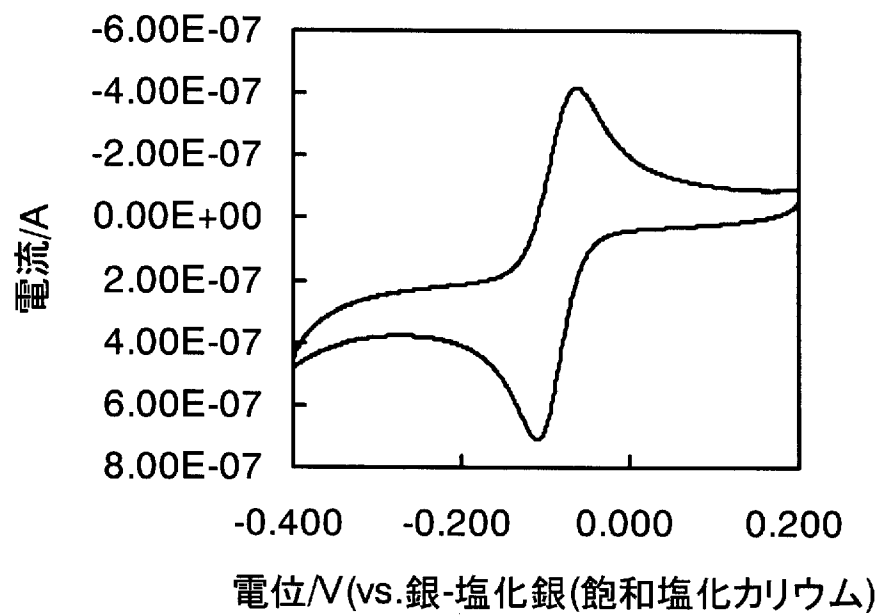
[図4]



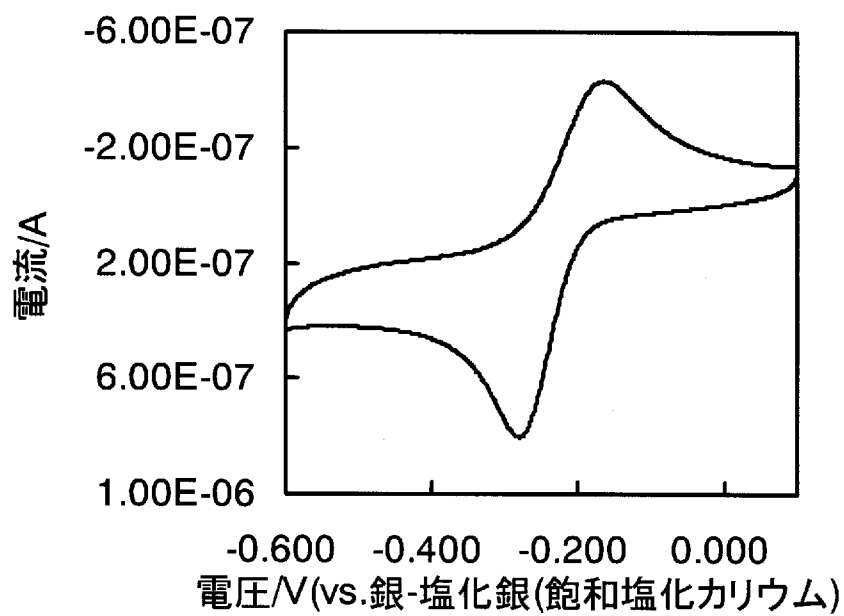
[図5]



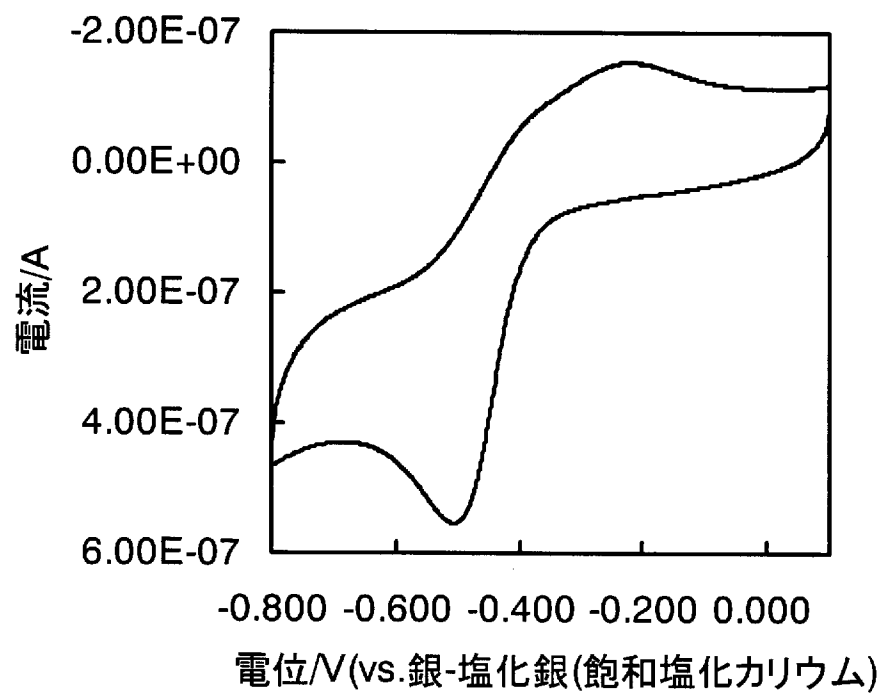
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063876

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/20(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C01B3/38(2006.01)i, H01M8/04(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B31/20, B01J31/22, C01B3/38, H01M8/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII), CPlus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-284614 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 24 December 2010 (24.12.2010), claims (Family: none)	1-9
A	JP 2010-214313 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 30 September 2010 (30.09.2010), claims (Family: none)	1-9
A	JP 2009-214092 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 24 September 2009 (24.09.2009), claims (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 July, 2012 (02.07.12)

Date of mailing of the international search report
10 July, 2012 (10.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063876

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-082780 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 23 April 2009 (23.04.2009), claims (Family: none)	1-9
A	JP 2008-036539 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 21 February 2008 (21.02.2008), claims (Family: none)	1-9
A	JP 2006-261086 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 28 September 2006 (28.09.2006), claims (Family: none)	1-9
A	JP 2007-042606 A (Toray Industries, Inc.), 15 February 2007 (15.02.2007), claims 1, 4; paragraphs [0025] to [0028] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B31/20(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C01B3/38(2006.01)i, H01M8/04(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B31/20, B01J31/22, C01B3/38, H01M8/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII), CAplus(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-284614 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2010. 12. 24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2010-214313 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2010. 09. 30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2009-214092 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2009. 09. 24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

磯部 香

4 G

3 6 3 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-082780 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2009. 04. 23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2008-036539 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2008. 02. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2006-261086 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2006. 09. 28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2007-042606 A (東レ株式会社) 2007. 02. 15, 請求項 1, 4, 【0025】 - 【0028】 (ファミリーなし)	1 - 9