



第250回触媒化学研究センター談話会

演 題：CO の PROX 反応-中間体のダイナミックスから解明される反応機構-

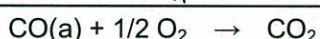
講演者：田中虔一教授（埼玉工業大学先端科学研究所）

日 時：2009年3月3日（火） 15:00-16:30

会 場：北海道大学創成科学研究棟 4階セミナー室 A（04-215 号室）

要 旨：水素燃料電池のアノード (Pt/C) を CO 被毒に強くすると言っても数千 ppm の CO に耐えるアノード (Pt/C) の開発は殆ど不可能である。従って、H₂ 中の CO を完全に除去できる触媒反応が必要となり、現在 CO 酸化とメタネーションを組み合わせて CO を除去する Ru/Al₂O₃ 触媒が実用化されている。H₂ 中の CO を選択酸化する PROX 反応の反応機構については競争吸着、競争反応の概念で説明されてきた。競争吸着、競争反応機構では CO の圧力が低下するにつれて選択性(S)が低くなる ($S \approx kP_{CO}/\sqrt{P_{H_2}}$) ので酸化反応だけで CO を完全に除去するとなると水素の消費が多くなる。この点、Ru/Al₂O₃ 触媒では、140 - 170°C で化学量論の 3 倍近い過剰の O₂ (CO/O₂= 1.5) で CO の殆どを酸化し、残った少量の CO をメタネーション反応で除去している。

これに対して、競争反応ではなく、CO だけを選択酸化する触媒の開発ができれば、選択性に従った水素の消費だけで CO を完全に除去できることになる。このような触媒が低温で十分な活性を持てば PROX 反応装置を通すことなく CO を含む H₂ を直接燃料電池に使えるシステムが可能になる[1]。このような視点から、室温で CO を酸化反応のみを選択酸化する触媒の開発を行い、2 種類の新触媒を開発に成功した[2,3]。中間体のダイナミックスから特異な CO の選択酸化反応は次の素反応によることが分かった[4,5]



低温でおきる CO の PROX 反応は吸着 $CO(a) + O(a) \rightarrow CO_2$ のような簡単な反応ではなく、反応の本質は HCOO 中間体の生成と HCOO の OH による酸化である。この機構から、選択的な CO の酸化、H₂ や H₂O の促進作用、CO 酸化に対する水素の同位体効果、電気化学的 CO の酸化では HCOO が検出されない等の現象が全て理解できる。

講演では中間体のダイナミックスからどのように反応機構を知ることができるかを述べる。

参考文献

- 1) K. Tanaka et al. Catal. Letters, **127** (2009) 148
- 2) K. Tanaka et al., Catal. Letters, **92** (2004) 115, ibid. **110** (2006) 185
- 3) K. Tanaka et al. Catal. Letters, Catal. Letters, **126** (2008) 89
- 4) M. Shou and K. Tanaka, Catal. Letters, **111** (2006) 115
- 5) X. Shi, K. Tanaka, Hong He, M. Shou, W. Xu, X. Zhang, Catal. Letters, **120** (2008) 210

《連絡先》触媒化学研究センター 物質変換化学研究部門

福岡 淳 (TEL: 011-706-9140)

主催：触媒化学研究センター

共催：グローバルCOE物質科学イノベーション

