

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6875009号

(P6875009)

(45) 発行日 令和3年5月19日(2021.5.19)

(24) 登録日 令和3年4月26日(2021.4.26)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 21/06 (2006.01)	BO1J 21/06 M
BO1J 23/20 (2006.01)	BO1J 23/20 M
BO1J 37/10 (2006.01)	BO1J 37/10
BO1J 37/30 (2006.01)	BO1J 37/30
CO7C 59/06 (2006.01)	CO7C 59/06

請求項の数 22 (全 64 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-504428 (P2018-504428)	(73) 特許権者 503360115 国立研究開発法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(86) (22) 出願日 平成29年3月2日(2017.3.2)	
(86) 国際出願番号 PCT/JP2017/008360	
(87) 国際公開番号 W02017/154743	(74) 代理人 100149548 弁理士 松沼 泰史
(87) 国際公開日 平成29年9月14日(2017.9.14)	
審査請求日 令和2年2月27日(2020.2.27)	(74) 代理人 100163496 弁理士 荒 則彦
(31) 優先権主張番号 62/304,943	(74) 代理人 100161207 弁理士 西澤 和純
(32) 優先日 平成28年3月8日(2016.3.8)	(74) 代理人 100147267 弁理士 大槻 真紀子
(33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)	(72) 発明者 山内 美穂 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンを含み、
前記酸化チタン一粒子において、単位表面積当たりの頂点密度が $8.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 以上、又は単位体積当たりの頂点密度が $7.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$ 以上であり、且つ単位表面積当たりの稜線密度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 以上、又は単位体積当たりの稜線密度が $8.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 以上であることを特徴とする電気化学触媒。

【請求項2】

前記酸化チタン一粒子において、単位表面積当たりの頂点密度が $2.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 以上、又は単位体積当たりの頂点密度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-3}$ 以上であり、且つ単位表面積当たりの稜線密度が $6.2 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 以上、又は単位体積当たりの稜線密度が $1.3 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$ 以上である請求項1に記載の電気化学触媒。

【請求項3】

前記酸化チタンにおいて、一部のチタンが、チタン以外の金属元素、炭素族に属する元素、窒素族に属する元素、及び酸素以外の酸素族に属する元素からなる群から選ばれる少なくとも一つに置換された複合酸化物を含む請求項1又は2に記載の電気化学触媒。

【請求項4】

前記チタン以外の金属元素が、周期表の第3族、第4族、又は第5族に属する元素である請求項3に記載の電気化学触媒。

【請求項5】

10

20

前記周期表の第4族に属する元素が、ジルコニウム又はハフニウムである請求項4に記載の電気化学触媒。

【請求項6】

前記周期表の第5族に属する元素が、ニオブ又はタンタルである請求項4に記載の電気化学触媒。

【請求項7】

アルコール合成用である請求項1～6のいずれか一項に記載の電気化学触媒。

【請求項8】

電気化学触媒が少なくとも表面に担持されたカソードであって、
前記電気化学触媒は、アナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンを含み、
前記酸化チタン粒子において、単位表面積当たりの頂点密度が $8.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$
以上、又は単位体積当たりの頂点密度が $7.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$ 以上であり、且つ
単位表面積当たりの稜線密度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 以上、又は単位体積当たりの稜
線密度が $8.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 以上であることを特徴とするカソード。

10

【請求項9】

導電性を有する多孔質構造である請求項8に記載のカソード。

【請求項10】

前記多孔質構造がメッシュ構造又は3次元網目構造である請求項9に記載のカソード。

【請求項11】

アノードと、
カソードと、
前記アノードと前記カソードとの間に電解質膜と、
を備え、
前記カソードの少なくとも表面に電気化学触媒が担持されており、
前記電気化学触媒は、アナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンを含み、
前記酸化チタン粒子において、単位表面積当たりの頂点密度が $8.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$
以上、又は単位体積当たりの頂点密度が $7.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$ 以上であり、且つ
単位表面積当たりの稜線密度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 以上、又は単位体積当たりの稜
線密度が $8.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 以上であることを特徴とする膜電極接合体。

20

【請求項12】

アルコール合成用である請求項11に記載の膜電極接合体。

30

【請求項13】

請求項11に記載の膜電極接合体を備える電解部と、
前記電解部の前記アノードに水又は水蒸気を供給する第1の供給手段と、
前記電解部の前記カソードにカルボン酸類を供給する第2の供給手段と、
前記電解部の前記カソードにおいて生成されたアルコールを回収する回収手段と、
を備えることを特徴とするアルコール合成装置。

【請求項14】

さらに、前記電解部の前記アノードと前記カソードとの間に、印加電圧を制御する第1の制御手段を備える請求項13に記載のアルコール合成装置。

40

【請求項15】

さらに、前記電解部の温度を制御する第2の制御手段を備える請求項13又は14に記載のアルコール合成装置。

【請求項16】

請求項11に記載の膜電極接合体を用いることを特徴とするアルコールの製造方法。

【請求項17】

表面に多孔質構造のチタンを備えるカソードにおいて、前記多孔質構造のチタンの表面を請求項1～7のいずれか一項に記載の電気化学触媒で加工する加工工程を備えることを特徴とするカソードの製造方法。

【請求項18】

50

前記加工工程が、前記多孔質構造のチタンの表面から前記電気化学触媒を成長形成させる触媒形成工程を備える請求項 17 に記載のカソードの製造方法。

【請求項 19】

前記触媒形成工程が、前記多孔質構造のチタンの表面を、アルカリ溶液を用いて水熱反応処理する第1の水熱反応工程と、

前記第1の水熱反応工程後の多孔質構造のチタンの表面を、酸溶液を用いてイオン交換処理するイオン交換処理工程と、

前記イオン交換処理工程後の多孔質構造のチタンの表面を、水を用いて水熱反応処理する第2の水熱反応工程と、

を備える請求項 18 に記載のカソードの製造方法。

10

【請求項 20】

前記加工工程が、

前記多孔質構造のチタンの表面に前記電気化学触媒を含む溶液を塗布する塗布工程、又は、

前記多孔質構造のチタンの表面を前記電気化学触媒を含む溶液で浸漬する浸漬工程を備える請求項 17 ~ 19 のいずれか一項に記載のカソードの製造方法。

【請求項 21】

前記塗布工程又は前記浸漬工程の後に、さらに、多孔質構造のチタンを焼成する焼成工程を備える請求項 20 に記載のカソードの製造方法。

【請求項 22】

前記電気化学触媒を含む溶液が、さらに、ポリエチレングリコールを含む請求項 20 又は 21 に記載のカソードの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒、カソード、アルコール合成用膜電極接合体、アルコール合成装置、アルコールの製造方法、及びカソードの製造方法に関する。

本願は、2016年3月8日に、米国に仮出願された米国特許第62/304,943号明細書に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

30

【0002】

大気中の二酸化炭素由来の炭素で構成されるバイオマス資源の効率的な利用は、石油資源の消費を低減させる有効な方法と考えられている。近年、エタノールやエチレングリコール等のバイオアルコールの生産が工業化され、燃料や原材料として利用されている。現在の工業プロセスでは糖等を原料として、酵素を用いたアルコール発酵によりバイオエタノールが生産されているが、このプロセスは炭素収率が低いという問題がある。一方、バイオマスに豊富に含まれるカルボン酸から、水素化によってアルコールを生産する方法が注目されている。例えば、金属ハイドライド等の反応性の高い試薬を用いた有機化学的なカルボン酸からアルコールへの水素化プロセス（例えば、非特許文献1参照。）等が挙げられる。

40

【0003】

また、カルボン酸からアルコールへの水素化による別の生産プロセスとしては、熱触媒を用いた接触水素化プロセス（例えば、非特許文献2、3参照。）等が挙げられる。

【0004】

一方、酸化チタンは、光触媒として広く知られている。特許文献1には、光触媒の活性を上げるために比表面積を大きくした1~500nmの単結晶多面体から構成されている箱型形状の多面体からなる酸化チタン触媒が記載されている。特許文献2には、アナターゼ型の結晶構造において光触媒機能への寄与が高い{001}面の面積率の大きい酸化チタン粒子の製造方法について記載されている。さらに、非特許文献4には、酸化チタン微粒子を電極還元触媒に用いてシュウ酸からグリコールを合成することが記載されていおり

50

、酸化チタンナノロッドが集合した多孔質粒子が用いられていること、さらに、多孔質粒子はアナターゼ型に由来することが明らかになったと記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】再公表WO2004/063431号公報

【特許文献2】特開2015-000831号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】J. Seyden Penne, "Reductions by the Alumino and Borohydrides in Organic Synthesis", 2nd ed., 1997. 10

【非特許文献2】X.J. Cui, et al., "Direct Ruthenium Catalyzed Hydrogenation of Carboxylic Acids to Alcohols", Angew Chem Int Edit, vol.54, p10596 10599, 2015.

【非特許文献3】M. Naruto, S. Saito, "Cationic mononuclear ruthenium carboxylates as catalyst prototypes for self induced hydrogenation of carboxylic acids", Nat Commun, vol.6, article number:8140, 2015.

【非特許文献4】秦 慎一、山内 美穂、「Zrドープ酸化チタン粒子触媒を用いたシュウ酸の電気化学的還元反応」、第9回分子化学討論会2015、東京工業大学、講演要旨、2015年8月31日掲載

【発明の概要】 20

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

非特許文献1に記載の方法では、金属ハイドライド等の反応性の高い試薬を有機溶媒中で使用するため、反応後に多量の有害廃棄物が排出される問題があった。

また、非特許文献2、3に記載の方法では、カルボン酸が化学的に安定であるため水素化には高温又は高圧の条件(100~380、2~6MPa)が必要であった。さらに、工業的に使用される水素ガスは天然ガス由来であり、石油資源から脱却できていなかった。

【0008】

また、本発明者らは、これまで、二酸化炭素低減を低減し高効率なエネルギー循環システムを構築すべく、アルコール型燃料電池の酸化廃棄物であるカルボン酸から再生可能エネルギー由来の電力を使ってアルコールを合成するシステムに着目してきた。しかしながら、触媒として用いられる酸化チタンは製造方法によって各種の形状や大きさを持つものの、工業的に使用可能な高選択的で良好なファラデー効率を示す酸化チタンの形状特性については知られていなかった。 30

【0009】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、カルボン酸類から高選択率及び高収率にアルコールを合成可能な特定の構造を有する酸化チタン電気化学触媒、及び該電気化学触媒を備えるカソード、並びに該カソードを備えるアルコール合成用膜電極接合体を提供する。また、カルボン酸類から高選択率及び高収率にアルコールを合成可能な前記アルコール合成用膜電極接合体を備えるアルコール合成装置、及び前記アルコール合成用膜電極接合体を用いたアルコールの合成方法を提供する。また、カルボン酸類から高選択率及び高収率にアルコールを合成可能な特定の構造を有する酸化チタン電気化学触媒を備えるカソードの製造方法を提供する。 40

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、アナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンのうち、特定の構造を有する酸化チタンを還元触媒として用いることで、カルボン酸類から高選択率及び高収率にアルコールを合成できることを見出し、本発明を完成するに至った。 50

【0011】

すなわち、本発明の第1態様に係る電気化学触媒は、アナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンを含み、前記酸化チタン粒子において、単位表面積当たりの頂点密度が $8.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 以上、又は単位体積当たりの頂点密度が $7.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$ 以上であり、且つ単位表面積当たりの稜線密度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 以上、又は単位体積当たりの稜線密度が $8.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 以上である。

【0012】

上記態様に係る電気化学触媒は、前記酸化チタン粒子において、単位表面積当たりの頂点密度が $2.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 以上、又は単位体積当たりの頂点密度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-3}$ 以上であり、且つ単位表面積当たりの稜線密度が $6.2 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 以上、又は単位体積当たりの稜線密度が $1.3 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$ 以上であつてもよい。

【0013】

前記酸化チタンにおいて、一部のチタンが、チタン以外の金属元素、炭素族に属する元素、窒素族に属する元素、及び酸素以外の酸素族に属する元素からなる群から選ばれる少なくとも一つに置換された複合酸化物を含んでいてもよい。

【0014】

前記チタン以外の金属元素が、周期表の第3族、第4族、又は第5族に属する元素であつてもよい。

前記周期表の第4族に属する元素が、ジルコニウム又はハフニウムであつてもよい。

前記周期表の第5族に属する元素が、ニオブ又はタンタルであつてもよい。

上記態様に係る電気化学触媒は、アルコール合成用であつてもよい。

【0015】

本発明の第2態様に係るカソードは、電気化学触媒が少なくとも表面に担持されたカソードであつて、前記電気化学触媒は、アナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンを含み、前記酸化チタン粒子において、単位表面積当たりの頂点密度が $8.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 以上、又は単位体積当たりの頂点密度が $7.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$ 以上であり、且つ単位表面積当たりの稜線密度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 以上、又は単位体積当たりの稜線密度が $8.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 以上である。

上記態様に係るカソードは、導電性を有する多孔質構造であつてもよい。

前記多孔質構造がメッシュ構造又は3次元網目構造であつてもよい。

【0016】

本発明の第3態様に係る膜電極接合体は、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に電解質膜と、を備え、前記カソードの少なくとも表面に電気化学触媒が担持されており、前記電気化学触媒は、アナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンを含み、前記酸化チタン粒子において、単位表面積当たりの頂点密度が $8.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 以上、又は単位体積当たりの頂点密度が $7.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$ 以上であり、且つ単位表面積当たりの稜線密度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 以上、又は単位体積当たりの稜線密度が $8.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 以上である。

【0017】

本発明の第4態様に係るアルコール合成装置は、前記膜電極接合体を備える電解部と、前記電解部の前記アノードに水又は水蒸気を供給する第1の供給手段と、前記電解部の前記カソードにカルボン酸類を供給する第2の供給手段と、前記電解部の前記カソードにおいて生成されたアルコールを回収する回収手段と、を備える。

【0018】

上記態様に係るアルコール合成装置は、さらに、前記電解部の前記アノードと前記カソードとの間に、印加電圧を制御する第1の制御手段を備えていてもよい。

上記態様に係るアルコール合成装置は、さらに、前記電解部の温度を制御する第2の制御手段を備えていてもよい。

【0019】

本発明の第5態様に係るアルコールの製造方法は、前記膜電極接合体を用いる。

【 0 0 2 0 】

本発明の第 6 態様に係るカソードの製造方法は、表面に多孔質構造のチタンを備えるカソードにおいて、前記多孔質構造のチタンの表面を前記電気化学触媒で加工する加工工程を備える。

【 0 0 2 1 】

上記態様に係るカソードの製造方法は、前記加工工程が、前記多孔質構造のチタンの表面から前記電気化学触媒を成長形成させる触媒形成工程を備えていてもよい。

上記態様に係るカソードの製造方法は、前記触媒形成工程が、前記多孔質構造のチタンの表面を、アルカリ溶液を用いて水熱反応処理する第 1 の水熱反応工程と、前記第 1 の水熱反応工程後の多孔質構造のチタンの表面を、酸溶液を用いてイオン交換処理するイオン交換処理工程と、前記イオン交換処理工程後の多孔質構造のチタンの表面を、水を用いて水熱反応処理する第 2 の水熱反応工程と、を備えていてもよい。

【 0 0 2 2 】

上記態様に係るカソードの製造方法は、前記加工工程が、前記多孔質構造のチタンの表面に前記電気化学触媒を含む溶液を塗布する塗布工程、又は、前記多孔質構造のチタンの表面を前記電気化学触媒を含む溶液で浸漬する浸漬工程を備えていてもよい。

上記態様に係るカソードの製造方法は、前記塗布工程又は前記浸漬工程の後に、さらに、多孔質構造のチタンを焼成する焼成工程を備えていてもよい。

前記電気化学触媒を含む溶液は、さらに、ポリエチレングリコールを含んでいてもよい。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 3 】

本発明の上記態様によれば、カルボン酸類から高選択率及び高収率にアルコールを合成可能な特定の構造を有する酸化チタン電気化学触媒、及び該電気化学触媒を備えるカソード、並びに該カソードを備えるアルコール合成用膜電極接合体を提供することができる。また、本発明の上記態様によれば、カルボン酸類から高選択率及び高収率にアルコールを合成可能な前記アルコール合成用膜電極接合体を備えるアルコール合成装置、及び前記アルコール合成用膜電極接合体を用いたアルコールの合成方法を提供することができる。また、本発明の上記態様によれば、カルボン酸類から高選択率及び高収率にアルコールを合成可能な特定の構造を有する酸化チタン電気化学触媒を備えるカソードの製造方法を提

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 4 】

【 図 1 】 本発明の第一実施形態に係るカソードの製造方法を示す概略工程図である。

【 図 2 】 本発明の第二実施形態に係るカソードの製造方法を示す概略工程図である。

【 図 3 】 本発明の第一実施形態に係るアルコール合成用膜電極接合体を模式的に示す概略構成図である。

【 図 4 】 本発明の第一実施形態に係るアルコール合成装置を模式的に示す概略構成図である。

【 図 5 】 本発明の第二実施形態に係るアルコール合成装置を模式的に示す概略構成図である。

【 図 6 】 本発明の第三実施形態に係るアルコール合成装置を模式的に示す概略構成図である。

【 図 7 】 試験例 1 におけるアナターゼ型酸化チタン 1 ~ 6 の粉末 X 線回折パターンを示すグラフである。

【 図 8 A 】 試験例 1 におけるアナターゼ型酸化チタン 1 (1 0 1 facet , large TiO_2) の透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope ; TEM) 像 (左) 及び構造モデル (右) を示す図である。

【 図 8 B 】 試験例 1 におけるアナターゼ型酸化チタン 2 (1 0 1 facet , small TiO_2) の TEM 像 (左) 及び構造モデル (右) を示す図である。

【図8C】試験例1におけるアナターゼ型酸化チタン3(101 and 001 facet TiO_2)のTEM像(左)及び構造モデル(右)を示す図である。

【図8D】試験例1におけるアナターゼ型酸化チタン4(001 facet, hierarchical sphere TiO_2)のTEM像(左)及び構造モデル(右)を示す図である。

【図8E】試験例1におけるアナターゼ型酸化チタン5(001 facet, microspher TiO_2)のTEM像(左)及び構造モデル(右)を示す図である。

【図8F】試験例1におけるアナターゼ型酸化チタン6(201 and 401 facet TiO_2)のTEM像(左)及び構造モデル(右)を示す図である。

【図9】試験例2における3電極系2室電気系セルを模式的に示す概略構成図である。 10

【図10A】試験例2におけるアナターゼ型酸化チタン1~6を備える電極を用いたクロノアンペロメトリーでの全生成物の収率を示すグラフである。

【図10B】試験例2におけるアナターゼ型酸化チタン1~6を備える電極を用いたクロノアンペロメトリーでのグリコール酸の収率を示すグラフである。

【図10C】試験例2におけるアナターゼ型酸化チタン1~6を備える電極を用いたクロノアンペロメトリーでのグリオキシル酸の収率を示すグラフである。

【図10D】試験例2におけるアナターゼ型酸化チタン1~6を備える電極を用いたクロノアンペロメトリーでの水素生成のファラデー効率を示すグラフである。

【図10E】試験例2におけるアナターゼ型酸化チタン1~6を備える電極を用いたクロノアンペロメトリーでのグリコール酸生成のファラデー効率を示すグラフである。 20

【図10F】試験例2におけるアナターゼ型酸化チタン1~6を備える電極を用いたクロノアンペロメトリーでのグリオキシル酸生成のファラデー効率を示すグラフである。

【図11A】試験例2におけるアナターゼ型酸化チタン1~6一粒子当たりの表面積を示すグラフである。

【図11B】試験例2におけるアナターゼ型酸化チタン1~6一粒子当たりの体積を示すグラフである。

【図11C】試験例2におけるアナターゼ型酸化チタン1~6一粒子当たりの表面積/体積を示すグラフである。

【図11D】試験例2におけるアナターゼ型酸化チタン1~6一粒子当たりの頂点の数/表面積を示すグラフである。 30

【図11E】試験例2におけるアナターゼ型酸化チタン1~6一粒子当たりの頂点の数/体積を示すグラフである。

【図11F】試験例2におけるアナターゼ型酸化チタン1~6一粒子当たりの(頂点の数/表面積)×体積を示すグラフである。

【図11G】試験例2におけるアナターゼ型酸化チタン1~6一粒子当たりの稜線の長さ/表面積を示すグラフである。

【図11H】試験例2におけるアナターゼ型酸化チタン1~6一粒子当たりの稜線の長さ/体積を示すグラフである。

【図11I】試験例2におけるアナターゼ型酸化チタン1~6一粒子当たりの(稜線の長さ/表面積)×体積を示すグラフである。 40

【図12】試験例3における第1の水熱反応工程での220の加熱時間が異なる9種類の酸化チタン/チタンメッシュ電極の粉末X線回折パターンを示すグラフである。

【図13】試験例3におけるチタンメッシュ上に生成された酸化チタン量の第1の水熱反応工程での220の加熱時間による変化を示すグラフである。

【図14】(左)試験例3における原料のチタンメッシュの走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM)像である。(中央)第1の水熱反応工程での220の加熱時間が12時間である酸化チタン/チタンメッシュ電極(中央)のSEM像である。(右)第1の水熱反応工程での220の加熱時間が12時間である酸化チタン/チタンメッシュ電極のTEM像である。

【図15A】試験例4における第1の水熱反応工程での220の加熱時間が異なる9種 50

類の酸化チタン/チタンメッシュ電極を用いたクロノアンペロメトリーでの全生成物、グリコール酸、及びグリオキシル酸の収率を示すグラフである。

【図15B】試験例4における第1の水熱反応工程での220の加熱時間が異なる9種類の酸化チタン/チタンメッシュ電極を用いたクロノアンペロメトリーでの全生成物、グリコール酸、及びグリオキシル酸生成のファラデー効率を示すグラフである。

【図16A】試験例5における第1の水熱反応工程での220の加熱時間が12時間である酸化チタン/チタンメッシュ電極を用いて、反応温度40~80、pH2.1の条件で行ったクロノアンペロメトリーでの全生成物、グリコール酸、及びグリオキシル酸の収率を示すグラフである。

【図16B】試験例5における第1の水熱反応工程での220の加熱時間が12時間である酸化チタン/チタンメッシュ電極を用いて、反応温度40~80、pH1.0の条件で行ったクロノアンペロメトリーでの全生成物、グリコール酸、及びグリオキシル酸の収率を示すグラフである。 10

【図17A】試験例6における膜電極接合体を備えたPEAEC(Polymer Electrolyte Alcohol Electrosynthesis Cell)を用いたシュウ酸からのグリコール酸合成試験での各電位のシュウ酸転化率を示すグラフである。

【図17B】試験例6における膜電極接合体を備えたPEAECを用いたシュウ酸からのグリコール酸合成試験での各電位のファラデー効率を示すグラフである。

【図18】試験例6における膜電極接合体を備えたPEAECを用いたシュウ酸からのグリコール酸合成試験での1.8V、2.4V、及び3.0V印加時の電流密度を示すグラフである。 20

【図19】(左)製造例10におけるHF処理前のSEM像である。(右)製造例10におけるHF処理後のSEM像である。

【図20A】試験例7における膜電極接合体を備えたPEAECを用いたシュウ酸からのグリコール酸合成試験での各電位のシュウ酸転化率を示すグラフである。

【図20B】試験例7における膜電極接合体を備えたPEAECを用いたシュウ酸からのグリコール酸合成試験での各電位のファラデー効率を示すグラフである。

【図21】試験例7における膜電極接合体を備えたPEAECを用いたシュウ酸からのグリコール酸合成試験での1.8V、2.4V、及び3.0V印加時の電流密度を示すグラフである。 30

【図22】(左)製造例11における原料のチタンフェルトのSEM像である。(右)製造例11における製造されたカソード電極のSEM像である。

【図23A】試験例8における膜電極接合体を備えたPEAECを用いたシュウ酸からのグリコール酸合成試験での各電位のシュウ酸転化率を示すグラフである。

【図23B】試験例8における膜電極接合体を備えたPEAECを用いたシュウ酸からのグリコール酸合成試験での各電位のファラデー効率を示すグラフである。

【図24】試験例8における膜電極接合体を備えたPEAECを用いたシュウ酸からのグリコール酸合成試験での1.8V、2.4V、及び3.0V印加時の電流密度を示すグラフである。 40

【図25A】試験例9における膜電極接合体を備えたPEAECを用いたシュウ酸からのグリコール酸合成試験での各電位のシュウ酸転化率を示すグラフである。

【図25B】試験例9における膜電極接合体を備えたPEAECを用いたシュウ酸からのグリコール酸合成試験での各電位のファラデー効率を示すグラフである。

【図26】試験例9における膜電極接合体を備えたPEAECを用いたシュウ酸からのグリコール酸合成試験での1.8V、2.4V、及び3.0V印加時の電流密度を示すグラフである。

【図27A】試験例10における膜電極接合体を備えたPEAECを用いたシュウ酸からのグリコール酸合成試験での各電位のシュウ酸転化率を示すグラフである。

【図27B】試験例10における膜電極接合体を備えたPEAECを用いたシュウ酸から 50

のグリコール酸合成試験での各電位のファラデー効率を示すグラフである。

【図28】試験例10における膜電極接合体を備えたPEAECを用いたシュウ酸からのグリコール酸合成試験での1.8V、2.4V、及び3.0V印加時の電流密度を示すグラフである。

【図29】(i)は、試験例11におけるチタン及びジルコニウムの金属組成の異なる12種類のTi-Zr複合酸化物の粉末X線回折パターンを示すグラフである。(ii)は試験例11におけるチタン及びジルコニウムの金属組成の異なる12種類のTi-Zr複合酸化物のうち、 $X = 0.0 \sim 0.15$ の7種類のTi-Zr複合酸化物のアナターゼ型結晶構造の101面の回折ピークを示すグラフである。

【図30A】試験例11におけるチタン及びジルコニウムの金属組成の異なる12種類のTi-Zr複合酸化物のうち、アナターゼ型結晶構造のTi-Zr複合酸化物の粉末X線回折パターンを用いてリートベルト法によるフィッティング解析を行い、アナターゼ相の格子係数a及びcを求めた結果を示すグラフである。

【図30B】試験例11におけるチタン及びジルコニウムの金属組成の異なる12種類のTi-Zr複合酸化物のうち、アナターゼ型結晶構造のTi-Zr複合酸化物の粉末X線回折パターンを用いてリートベルト法によるフィッティング解析を行い、アナターゼ相の結晶子サイズを求めた結果を示すグラフである。

【図31】(i)-1は、試験例11における $X = 0.0$ のTi-Zr複合酸化物(すなわち、酸化チタン)のTEM像である。(ii)-1は、試験例11における $X = 0.1$ のTi-Zr複合酸化物($Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_2$)のTEM像である。(iii)-1は、試験例11における $X = 0.5$ のTi-Zr複合酸化物($Ti_{0.5}Zr_{0.5}O_2$)のTEM像である。(i)-2は、(i)-1のTEM像の拡大画像である。(ii)-2は、(ii)-1のTEM像の拡大画像である。(iii)-2は、(iii)-1のTEM像の拡大画像である。

【図32A】試験例12におけるチタン及びジルコニウムの金属組成の異なる12種類のTi-Zr複合酸化物を用いたクロノアンペロメトリーでのグリコール酸及びグリオキシル酸の収率を示すグラフである。

【図32B】試験例12におけるチタン及びジルコニウムの金属組成の異なる12種類のTi-Zr複合酸化物を用いたクロノアンペロメトリーでのグリコール酸、グリオキシル酸、及び水素生成のファラデー効率を示すグラフである。

【図33A】試験例12におけるチタン及びジルコニウムの金属組成の異なる12種類のTi-Zr複合酸化物のUV-vis拡散反射スペクトルを示すグラフである。

【図33B】試験例12におけるチタン及びジルコニウムの金属組成の異なる12種類のTi-Zr複合酸化物のUV-vis拡散反射スペクトルの吸収端から求められたバンドギャップエネルギー(Eg)を示すグラフである。

【図34】試験例12におけるアナターゼ相の $X = 0.0$ のTi-Zr複合酸化物(すなわち、酸化チタン)及び $X = 0.1$ のTi-Zr複合酸化物($Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_2$)でのバンドギャップエネルギー(Eg)のエネルギー準位を模式的に示す図である。

【図35】製造例16におけるTi-Nb複合酸化物の製造方法を示す工程図である。

【図36】(i)は、試験例13におけるNbの配合割合が異なる6種類のTi-Nb複合酸化物の粉末X線回折パターンを示すグラフである。(ii)は、試験例13におけるNbの配合割合が異なる6種類のTi-Nb複合酸化物のアナターゼ型結晶構造の101面の回折ピークを示すグラフである。

【図37】試験例13におけるNbの配合割合が異なる6種類のTi-Nb複合酸化物のうちニオブが配合された5種類のTi-Nb複合酸化物のSEM-EDS測定結果から算出されたニオブの含有量を示すグラフである。

【図38】試験例13におけるNbの配合割合が異なる6種類のTi-Nb複合酸化物のうちニオブが配合された5種類のTi-Nb複合酸化物のUV-vis拡散反射スペクトルを示すグラフである。

【図39A】試験例14におけるNbの配合割合が異なる6種類のTi-Nb複合酸化物

のうちニオブが配合された5種類のTi-Nb複合酸化物を備える電極を用いたクロノアンペロメトリーでのシュウ酸転化率を示すグラフである。

【図39B】試験例14におけるNbの配合割合が異なる6種類のTi-Nb複合酸化物のうちニオブが配合された5種類のTi-Nb複合酸化物を備える電極を用いたクロノアンペロメトリーでのグリコール酸及びグリオキシル酸生成のファラデー効率を示すグラフである。

【図40】試験例15における2室型ガラスセルの概略構成図である。

【図41A】試験例15におけるGa₂O₃光アノードとTiO₂-8を塗布した酸化チタンカソードとを用いた電気化学反応試験での暗所下及び光照射下での電流電圧曲線を示すグラフである。

10

【図41B】試験例15におけるBiVO₄光アノードとTiO₂-8を塗布した酸化チタンカソードとを用いた電気化学反応試験での暗所下及び光照射下での電流電圧曲線を示すグラフである。

【図41C】試験例15におけるWO₃光アノードとTiO₂-8を塗布した酸化チタンカソードとを用いた電気化学反応試験での暗所下及び光照射下の電流電圧曲線を示すグラフである。

【図42】試験例15におけるWO₃光アノードとTiO₂-7を塗布した酸化チタンカソードとを用いた電気化学反応試験での暗所下及び光照射下の電流電圧曲線を示すグラフである。

【図43】試験例15におけるWO₃光アノードとTiO₂-7を塗布した酸化チタンカソードとを用いたクロノアンペロメトリーでのシュウ酸還元生成物（グリオキシル酸及びグリコール酸）に対する電流効率を示すグラフである。

20

【図44】試験例15におけるWO₃光アノード又は白金アノードとTiO₂-7を塗布した酸化チタンカソードとを用いたクロノアンペロメトリーでのシュウ酸還元生成物に対する電流効率を示すグラフである。

【図45A】試験例16における基質としてグリオキシル酸を用い、酸化チタン/チタンメッシュ電極を用いたサイクリックボルタンメトリーでのサイクリックボルタモグラムを示すグラフである。

【図45B】試験例16における基質としてピルビン酸を用い、酸化チタン/チタンメッシュ電極を用いたサイクリックボルタンメトリーでのサイクリックボルタモグラムを示すグラフである。

30

【図45C】試験例16における基質としてトリメチルピルビン酸を用い、酸化チタン/チタンメッシュ電極を用いたサイクリックボルタンメトリーでのサイクリックボルタモグラムを示すグラフである。

【図46A】試験例16における基質としてグリオキシル酸を用い、酸化チタン/チタンメッシュ電極を用いたクロノアンペロメトリーでの基質の反応溶液のクロマトグラムを示すグラフである。

【図46B】試験例16における基質としてピルビン酸を用い、酸化チタン/チタンメッシュ電極を用いたクロノアンペロメトリーでの基質の反応溶液のクロマトグラムを示すグラフである。

40

【図46C】試験例16における基質としてトリメチルピルビン酸を用い、酸化チタン/チタンメッシュ電極を用いたクロノアンペロメトリーでの基質の反応溶液のクロマトグラムを示すグラフである。

【図47】試験例16におけるグリオキシル酸、ピルビン酸、及びトリメチルピルビン酸の¹³C-NMR測定結果を示すグラフである。

【図48A】試験例17における基質として2-オキソペンタン酸を用い、酸化チタン/チタンメッシュ電極を用いたサイクリックボルタンメトリーでのサイクリックボルタモグラムを示すグラフである。

【図48B】試験例17における基質として2-オキソグルタル酸を用い、酸化チタン/チタンメッシュ電極を用いたサイクリックボルタンメトリーでのサイクリックボルタモグ

50

ラムを示すグラフである。

【図49A】試験例17における基質として2-オキソペンタン酸を用い、酸化チタン/チタンメッシュ電極を用いたクロノアンペロメトリーでの基質の反応溶液のクロマトグラムを示すグラフである。

【図49B】試験例17における基質として2-オキソグルタル酸を用い、酸化チタン/チタンメッシュ電極を用いたクロノアンペロメトリーでの基質の反応溶液のクロマトグラムを示すグラフである。

【図50A】試験例17における原料溶液(2-オキソペンタン酸)及び反応溶液(2-ヒドロキシペンタン酸)の¹H-NMR測定結果を示すグラフである。

【図50B】試験例17における原料溶液(2-オキソグルタル酸)及び反応溶液(5-オキソ-テトラヒドロフラン-2-カルボン酸)の¹H-NMR測定結果を示すグラフである。

【図51】試験例17における基質として2-オキソグルタル酸を用い、酸化チタン/チタンメッシュ電極を用いたクロノアンペロメトリーでの基質の反応溶液(i)、2-ヒドロキシグルタル酸(ii)、及び5-オキソ-テトラヒドロフラン-2-カルボン酸(iii)の質量分析結果を示すグラフである。

【図52】試験例17における2-オキソグルタル酸の還元生成物である2-ヒドロキシグルタル酸から脱水反応による5-オキソ-テトラヒドロフラン-2-カルボン酸への合成経路を示す図である。

【図53】試験例17における2-オキソペンタン酸及び2-オキソグルタル酸の¹³C-NMR測定結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0025】

電気化学触媒

本発明の一実施形態に係る電気化学触媒は、アナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンを含む。前記酸化チタン粒子において、単位表面積当たりの頂点密度が $8.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 以上、又は単位体積当たりの頂点密度が $7.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$ 以上であり、且つ単位表面積当たりの稜線密度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 以上、又は単位体積当たりの稜線密度が $8.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 以上である。

【0026】

又は、前記酸化チタン粒子において、単位表面積当たりの頂点密度が $8.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 以上であり、且つ単位表面積当たりの稜線密度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 以上、又は単位体積当たりの稜線密度が $8.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 以上である。

【0027】

又は、前記酸化チタン粒子において、単位体積当たりの頂点密度が $7.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$ 以上であり、且つ単位表面積当たりの稜線密度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 以上、又は単位体積当たりの稜線密度が $8.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 以上である。

【0028】

又は、前記酸化チタン粒子において、単位表面積当たりの頂点密度が $8.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 以上、又は単位体積当たりの頂点密度が $7.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$ 以上であり、且つ単位表面積当たりの稜線密度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 以上である。

【0029】

又は、前記酸化チタン粒子において、単位表面積当たりの頂点密度が $8.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 以上、又は単位体積当たりの頂点密度が $7.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$ 以上であり、且つ単位体積当たりの稜線密度が $8.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 以上である。

【0030】

又は、前記酸化チタン粒子において、単位表面積当たりの頂点密度が $8.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 以上であり、且つ単位表面積当たりの稜線密度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 以上である。

【0031】

10

20

30

40

50

又は、前記酸化チタン粒子において、単位表面積当たりの頂点密度が $8.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 以上であり、且つ単位体積当たりの稜線密度が $8.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 以上である。

【0032】

又は、前記酸化チタン粒子において、単位体積当たりの頂点密度が $7.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$ 以上であり、且つ単位表面積当たりの稜線密度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 以上である。

【0033】

又は、前記酸化チタン粒子において、単位体積当たりの頂点密度が $7.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$ 以上であり、且つ単位体積当たりの稜線密度が $8.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 以上である。

【0034】

本実施形態の電気化学触媒は、アナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンであって、上述の特定の構造を有することにより、カルボン酸類の還元に必要な十分な密度の活性サイトを有する。そのため、比較的温和な条件下で、カルボン酸類から高選択率及び高収率にアルコールを合成することができる。

本明細書における「比較的温和な条件」とは、温度が、例えば 150 以下、好ましくは 130 以下、より好ましくは 120 以下である条件を示す。また、圧力が、例えば 5 MPa 以下、好ましくは 3 MPa 以下、より好ましくは 2 MPa 以下である条件を示す。

【0035】

なお、本実施形態において、電気化学触媒の基質となるカルボン酸類としては、例えば、以下に示すような化合物等挙げられ、これらに限定されない。

(1) ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、リノール酸、リノレン酸、アクリル酸等の一価のカルボン酸。

(2) シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸等の二価のカルボン酸。

(3) 1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸、アコニット酸等の三価以上の多価カルボン酸。

(4) 安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、没食子酸等の芳香族カルボン酸。

(5) 乳酸、リンゴ酸、クエン酸等のヒドロキシ酸。

(6) グリオキシル酸、ピルピン酸、トリメチルピルピン酸、オキサロ酢酸、2 - オキソペンタン酸、2 - オキソグルタル酸等の α - ケト酸；アセト酢酸、オキサロ酢酸、アセトンジカルボン酸等の β - ケト酸；レブリン酸、 α - ケトグルタル酸等の γ - ケト酸等のケト酸。

【0036】

中でも、電気化学触媒の基質となるカルボン酸類としては、 α 位にカルボキシ基を有するカルボン酸類、又は β 位にケトン基を有するカルボン酸類であることが好ましく、 α 位にカルボキシ基を有する多価カルボン酸、又は β - ケト酸であることがより好ましく、シュウ酸、グリオキシル酸、ピルピン酸、トリメチルピルピン酸、オキサロ酢酸、2 - オキソペンタン酸、又は 2 - オキソグルタル酸であることがさらに好ましい。

本実施形態における酸化チタンは、上述の特定の構造を有することにより、 α 位に存在するカルボキシ基又はケトン基をより高選択的に水素化し、カルボン酸類をアルコールに高収率で還元することができる。

【0037】

本実施形態におけるカルボン酸類が還元されて生成されるアルコールとしては、分子内に少なくとも1つのヒドロキシ（水酸）基を有する炭化水素化合物を意味する。前記アルコールとして具体的には、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロピルアルコール、ペンタノール、エチレングリコール、グリコール酸、乳酸、

2 - ヒドロキシ - 3 , 3 - ジメチル酪酸、2 - ヒドロキシペンタン酸、2 - ヒドロキシグルタル酸等が挙げられる。本実施形態においては、基質となるカルボン酸類に対応したアルコールが得られる。

【0038】

<酸化チタンの構造>

本実施形態における酸化チタン粒子は、アナターゼ型構造を有し、且つ頂点及び稜線が高密度に存在する粒子形状であることが好ましい。

本実施形態における酸化チタン粒子の表面には複数の結晶面が観察され、その結晶面のうち三面以上が交わる各頂点を「頂点」といい、2つの結晶面が交わってできる線分を「稜線」という。

本実施形態における酸化チタン粒子の形状は、後述の実施例に示すとおり、酸化チタンの透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) 像又は走査型電子顕微鏡像 (Scanning Electron Microscope; SEM) 像により観察することができる。着目する酸化チタン一粒子について、前記TEM像又はSEM像で観測される粒子について、粒子表面をいくつかの平坦な結晶面に置き換えることで多面体の構造モデルを構築し、稜線等の長さ、多面体の高さ方向の大きさ等を実測することにより、表面積、体積、頂点の数、及び稜線の総延長の長さを求めることができる。

次いで、単位表面積当たりの頂点密度又は単位体積当たりの頂点密度は、酸化チタン一粒子の構築された構造モデルから得られた頂点数を表面積又は体積で除算することで算出することができる。

又は、単位表面積当たりの稜線密度又は単位体積当たりの稜線密度は、酸化チタン一粒子の構築された構造モデルから得られた稜線の総延長の長さを表面積又は体積で除算することで算出することができる。

このような手法は、本実施形態の酸化チタン粒子が電極などに担持される前であっても担持された後であっても用いることができる。また、担体上で酸化チタン粒子を成長させた多孔質材料に対しても同様に適用することができる。

【0039】

[頂点密度]

本実施形態における酸化チタンは、酸化チタン一粒子において、単位表面積当たりの頂点密度が $8.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 以上であり、 $2.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$ 以上であることがより好ましく、 $8.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$ 以上であることがさらに好ましい。

又は、酸化チタン一粒子において、単位体積当たりの頂点密度が $7.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$ 以上であり、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-3}$ 以上であることが好ましく、 $3.9 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-2}$ 以上であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-2}$ 以上であることがさらに好ましい。

単位表面積当たりの頂点密度又は単位体積当たりの頂点密度が高くなるにつれて、酸化チタンは水素の生成を抑えながら、カルボン酸類をより高選択的にアルコールへ電気化学的水素化還元することができる。この傾向は、酸化チタン結晶を担体に担持して用いる場合でも、また、担体上で酸化チタンを生成、成長させる場合でも同様である。

【0040】

[稜線密度]

本実施形態における酸化チタンは、酸化チタン一粒子において、単位表面積当たりの稜線密度が $5.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 以上であり、 $6.2 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 以上であることが好ましく、 $2.0 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ 以上であることがより好ましく、 $5.0 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ 以上であることがさらに好ましい。

又は、酸化チタン一粒子において、単位体積当たりの稜線密度が $8.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 以上であり、 $1.3 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$ 以上であることが好ましく、 $7.6 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$ 以上であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-2}$ 以上であることが

10

20

30

40

50

さらに好ましい。

単位表面積当たりの稜線密度又は単位体積当たりの稜線密度が上記範囲であることにより、酸化チタンは水素の生成を抑えながら、カルボン酸類をより高選択的にアルコールへ電気化学的水素化還元することができる。この傾向は、酸化チタン結晶を担体に担持して用いる場合でも、また、担体上で酸化チタンを生成、成長させる場合でも同様である。

【0041】

本実施形態における電気化学触媒において、上述の特定の構造を有する酸化チタンの含有量は、触媒全質量に対して5%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましく、50%以上であることがさらに好ましく、90%以上であることが特に好ましく、100%であることが最も好ましい。

10

【0042】

<その他構成成分>

また、本実施形態の電気化学触媒は、酸化チタンにおいて、一部のチタンが、チタン以外の金属元素、炭素族に属する元素、窒素族に属する元素、及び酸素以外の酸素族に属する元素からなる群から選ばれる少なくとも一つに置換された複合酸化物を含んでいてもよい。なお、本実施形態の電気化学触媒は、前記酸化チタンと前記複合酸化物とを含んでいてもよく、前記複合酸化物のみを含んでいてもよい。

また、複合酸化物中において、一部のチタンを置換する元素は1種類であってもよく、2種類以上であってもよい。

20

【0043】

[チタン以外の金属元素]

前記チタン以外の金属元素としては、例えば、周期表の第3族、第4族、第5族に属する元素等が挙げられ、これらに限定されない。

前記周期表の第3族に属する元素としては、例えば、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y);ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)等のランタノイド;アクチニウム(Ac)、トリウム(Th)、プロトアクチニウム(Pa)等のアクチノイド等が挙げられ、これらに限定されない。

前記周期表の第4族に属する元素としては、例えば、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、ラザホージウム(Rf)等が挙げられ、これらに限定されない。

30

前記周期表の第5族に属する元素としては、例えば、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、ドブニウム(Db)等が挙げられ、これらに限定されない。

中でも、チタン以外の金属元素としては、周期表の第4族に属する元素又は周期表の第5族に属する元素であることが好ましく、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、又はタンタルであることがより好ましい。

本実施形態の電気化学触媒において、一部のチタンが上記チタン以外の金属元素に置換された複合酸化物であることにより、後述の実施例に示すとおり、Ti3d軌道に形成された伝導帯に蓄えられた電子がより強い還元力を有する。そのため、本実施形態の触媒において、一部のチタンが上記チタン以外の金属元素に置換された複合酸化物を含むことで、カルボン酸類からより高収率でアルコールを得ることができる。

40

【0044】

[炭素族に属する元素]

前記炭素族に属する元素としては、例えば、炭素(C)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、鉛(Pb)、フレロビウム(Fl)等が挙げられ、これらに限定されない。

【0045】

[窒素族に属する元素]

前記窒素族に属する元素としては、例えば、窒素(N)、リン(P)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、モスコビウム(Mc)等が挙げられ、これらに限定されない。

50

【 0 0 4 6 】

[酸素以外の酸素族に属する元素]

前記酸素以外の酸素族に属する元素としては、例えば、硫黄 (S)、セレン (S e)、テルル (T e)、ポロニウム (P o)、リバモリウム (L v) 等が挙げられ、これらに限定されない。

【 0 0 4 7 】

本実施形態の電気化学触媒が複合酸化物を含む場合、酸化チタンのうち、チタンがチタン以外の元素に置換されている割合は、置換された元素の種類によって異なるが、例えば 9 0 % 以下であればよく、例えば 0 . 0 5 % 以上 2 0 % 以下であればよく、例えば 1 % 以上 1 5 % 以下であればよい。

10

【 0 0 4 8 】

本実施形態の電気化学触媒が複合酸化物を含む場合、複合酸化物の含有量は、触媒全質量に対して 5 % 以上であることが好ましく、 2 0 % 以上であることがより好ましく、 5 0 % 以上であることがさらに好ましく、 9 0 % 以上であることが特に好ましく、 1 0 0 % であることが最も好ましい。

【 0 0 4 9 】

電気化学触媒の製造方法

本実施形態における電気化学触媒の製造方法としては、形状が制御されたアナターゼ型の結晶構造の酸化チタンを製造するための公知の方法 (参考文献 : 「 Wu Qiang Wu, et al., " Hierarchical Oriented Anatase TiO₂ Nanostructure arrays on Flexible Substrate for Efficient Dye sensitized Solar Cells ", Sci. Rep., 3:1892, 2013. 」 、 「 Zho uyou Wang, et al., " Study on the shape control and photocatalytic activity of high energy anatase titania ", Appl. Catal. B, vol.100, issues 1 2, p378 385, 201 0. 」) を用いて、製造することができる。

20

【 0 0 5 0 】

具体的には、例えば、まず、ハロゲン化アンモニウム (例えば、フッ化アンモニウム等) を蒸留水に加え、攪拌する。次いで、オルトチタン酸テトライソプロピルを加え、 3 0 分間以上 1 時間以下程度攪拌する。次いで、得られた溶液をテフロン容器等に移し、ステンレスオートクレーブ等を用いて、温度は 1 5 0 以上 2 5 0 以下程度、時間は 1 2 時間以上 3 6 時間以下、水熱処理を行う。次いで、水熱処理によって得られた粒子を、蒸留水、アセトン等を用いて洗浄し、遠心分離によって微粒子を回収する。次いで、回収した粒子を乾燥し、上述の構造を有するアナターゼ型酸化チタンを得る。

30

【 0 0 5 1 】

又は、例えば、まず、蒸留水にオルトチタン酸テトラブチルを加え、 3 0 分間攪拌する。得られた溶液をテフロン (登録商標) 容器等に移し、ステンレスオートクレーブ等を用いて、温度は 1 5 0 以上 2 5 0 以下程度、時間は 1 2 時間以上 3 6 時間以下、水熱処理を行う。次いで、水熱処理によって得られた粒子を、蒸留水、アセトン等を用いて洗浄し、遠心分離によって微粒子を回収する。次いで、回収した粒子を乾燥し、上述の構造を有するアナターゼ型酸化チタンを得る。

【 0 0 5 2 】

本実施形態における電気化学触媒が複合酸化物を含む場合、一部のチタンが特定の元素に置換された複合酸化物を得るための公知の方法 (例えば、ソルボサーマル法等) を用いて、製造することができる。

40

【 0 0 5 3 】

T i - Z r 複合酸化物である場合、例えば、チタン (I V) テトライソプロポキシド及びジルコニウム (I V) テトラプロポキシドを適当な有機溶媒 (例えば、約 7 0 % の 1 - プロパノール溶液等) とともに、オートクレーブ等中において無水アセトンと混合し、温度は 1 5 0 以上 2 5 0 以下程度、時間は 6 時間以上 2 4 時間以下程度加熱する。

このとき、チタン (I V) テトライソプロポキシド及びジルコニウム (I V) テトラプロポキシドの合計モル質量に対するジルコニウム (I V) テトラプロポキシドのモル質量

50

は、例えば15%以下であればよく、例えば0.5%以上15%以下であればよく、例えば1%以上10%以下であればよい。

【0054】

次いで、遠心機等を用いて、反応で得られた白色沈殿物を分離する。次いで、メタノール、アセトン等を用いて洗浄し、室温で乾燥する。次いで、得られた粉末を温度は150以上250以下程度、時間は12時間以上36時間以下、焼成処理を施し、Ti-Zr複合酸化物を得る。

【0055】

また、Ti-Nb複合酸化物である場合、例えば、後述の実施例に示すとおり、図35に示す公知の方法（参考文献：「Adv. Mater., vol.13, no.18, p1377-1380, 2011.」）を用いて、Ti-Nb複合酸化物を製造することができる。

10

具体的には、まず、第一段階[Step 1]として、非イオン性の界面活性ポリオール（例えば、Pluronic（登録商標）F-127等）及びハロゲン化ニオブを適当な有機溶媒（例えば、蒸留したエタノール等）に混合する。

次いで、得られた混合溶液を30以上50以下程度で10分以上30分以下程度攪拌し、色の無い溶液を得る。次いで、得られた溶液をゆっくり攪拌しながら、ハロゲン化チタンを添加し、黄色の溶液を得る。

このとき、ハロゲン化ニオブ及びハロゲン化チタンの合計モル質量に対するハロゲン化ニオブのモル質量は、例えば15%以下であればよく、例えば0.5%以上15%以下であればよく、例えば1%以上10%以下であればよい。

20

【0056】

さらに、30以上50以下程度で2~3日程度放置して、粘りのあるゼリー状の物質を得る。最後に、図35の[Step 2]に示すように、450以上550以下程度で2時間以上4時間以下程度焼成し、Ti-Nb複合酸化物（乳白色の粉末）を得る。

【0057】

電気化学触媒の使用方法

本実施形態の電気化学触媒は、主に、電気化学的還元反応により、カルボン酸類からアルコールを合成する系において用いることができる。具体的には、例えば、本実施形態の電気化学触媒を備えるカソード電極を用いたカルボン酸類の電気化学的還元反応により、高選択的且つ高収率でアルコールを得ることができる。

30

【0058】

カソード

本発明の一実施形態に係るカソードは、上述の電気化学触媒が少なくとも表面に担持されている。

【0059】

本実施形態のカソードによれば、上述の触媒を用いた電気化学的還元反応により、カルボン酸類から高選択的且つ高収率でアルコールを得ることができる。

【0060】

<構造>

本実施形態のカソードは、第1の担持体と、前記第1の担持体の少なくとも表面に担持された触媒からなる層（以下、「カソード触媒層」と称する場合がある。）と、からなる。前記カソード触媒層において、担持された酸化チタン粒子は電子顕微鏡により観察することができ、稜線や頂点が存在していることが好ましい。

40

本実施形態のカソードの形状は、特別な限定はなく、例えば、棒状、板状等挙げられる。また、本実施形態のカソードは、多孔質構造であることが好ましい。

本明細書において、「多孔質構造」とは、内部及び外部に大小様々な孔を有する構造を意味する。多孔質構造として具体的には、例えば、メッシュ構造、3次元網目構造等が挙げられる。また、本実施形態のカソードがメッシュ構造である場合に、メッシュを構成する各格子がさらに3次元網目構造を有していてもよい。

本実施形態のカソードが多孔質構造を有することにより、第1の担持体の少なくとも表面

50

に担持された電気化学触媒は、カルボン酸類の還元に必要な十分な密度の活性サイトを有することができる。

【0061】

本実施形態のカソードの厚さは、例えば10 μm以上1 cm以下であればよく、例えば50 μm以上500 μm以下であればよい。

なお、ここでいう「カソードの厚さ」とは、第1の担持体とカソード触媒層との合計の厚さを意味する。第1の担持体及びカソード触媒層が複数の層からなる場合は、その合計の厚さを意味する。

【0062】

また、カソード触媒層の厚さは、例えば100 nm以上500 μm以下であればよい。カソード触媒層の厚さが上記下限値以上であることにより、より十分に触媒が担持させた状態となる。一方、カソード触媒層の厚さが上記下限値以下であることにより、プロトン伝導の抵抗及び電子伝導の抵抗をより小さくし、基質（カルボン酸類）の拡散抵抗をより低減することができる。

なお、ここでいう「カソード触媒層の厚さ」とは、カソード触媒層全体の厚さを意味し、カソード触媒層が複数の層からなる場合は、その合計の厚さを意味する。

【0063】

<材料>

本実施形態のカソードにおける第1の電極担持体は、金属伝導性を有する材料からなることが好ましい。金属伝導性を有することにより、アノードから供給される電子を伝達し、電気化学触媒上においてカルボン酸類を電気化学的に還元することができる。

導電性を有する材料としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、アモルファスカーボン、カーボンナノホーン等の炭素系材料；Ni、V、Ti、Co、Mo、Fe、Cu、Zn、Sn、W、Zr等の卑金属、及びその酸化物、炭化物、窒化物、又は炭窒化物等が挙げられ、これらに限定されない。また、Pt、Pd、Au、Rh、Ru等の貴金属が含まれていてもよい。これら材料の、単独又は2種類以上の組み合わせを第1の担持体として用いてもよい。

中でも、第1の担持体の材料としては卑金属であることが好ましく、チタン（Ti）であることがより好ましい。第1の担持体の材料がチタンであることにより、製造上の観点から、電気化学触媒と同じ元素からなるため好ましい。本実施形態のカソードにおける第1の担持体は、さらに具体的には、例えば、チタンメッシュ、チタンフェルト等が挙げられ、これらに限定されない。

【0064】

カソードの製造方法

本発明の一実施形態に係るカソードの製造方法は、表面に多孔質構造のチタンを備えるカソードにおいて、前記多孔質構造のチタンの表面を上述の電気化学触媒で加工する加工工程を備える。

【0065】

本実施形態のカソードの製造方法によれば、上述の電気化学触媒を用いた電気化学的還元反応により、カルボン酸類から高選択的且つ高収率でアルコールを合成可能なカソードを簡便に製造することができる。

【0066】

<加工工程>

本実施形態における加工工程では、表面に多孔質構造のチタンを備えるカソードにおいて、前記多孔質構造のチタンの表面を上述の電気化学触媒で加工する。

加工工程は、後述の触媒形成工程、塗布工程、又は浸漬工程のうち少なくとも一つの工程を備える。また、加工工程は、上記3種類の工程のうち、1つのみ又は2つ以上備えていてもよい。

具体的には、触媒形成工程を行った後に、塗布工程又は浸漬工程を行ってもよく、塗布工程を行った後に浸漬工程を行ってもよい。

10

20

30

40

50

なお、触媒形成工程を有し、複数種類の加工工程を有する場合、各工程の順番としては、多孔質構造のチタンを原料として直接触媒を成長形成させることが好ましいため、触媒形成工程の後に、塗布工程又は浸漬工程を備えることが好ましい。

また、加工工程において、多孔質構造のチタン以外のチタン原料若しくは金属原料を加えてもよい。

【0067】

[第一実施形態]

本発明の第一実施形態におけるカソードの製造方法は、前記加工工程が、前記多孔質構造のチタンの表面から前記電気化学触媒を成長形成させる触媒形成工程を備える。

【0068】

(触媒形成工程)

触媒形成工程において、多孔質構造のチタンの表面から多孔質構造のチタンを原料として前記電気化学触媒を成長形成させる。この方法としては、例えば、以下の方法等が挙げられる。

【0069】

図1は、本発明の第一実施形態におけるカソードの製造方法を示す概略構成工程図である。前記触媒形成工程は、第1の水熱反応工程と、イオン交換処理工程と、第2の水熱反応工程と、を備える。

【0070】

・第1の水熱反応工程

まず、多孔質構造のチタンの表面を、アルカリ溶液を用いて水熱反応処理する。

前記アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等が挙げられ、これらに限定されない。

反応温度としては、例えば150 以上250 以下であればよい。

反応時間としては、例えば3時間以上72時間以下であればよく、例えば6時間以上48時間以下であればよく、例えば12時間以上48時間以下であればよい。

反応温度及び反応時間が、上記範囲であることにより、より十分に上述の構造を有するアナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタン触媒を多孔質構造のチタンの表面に形成させることができる。

【0071】

・イオン交換処理工程

次いで、第1の水熱反応工程後の多孔質構造のチタンの表面を、酸溶液を用いてイオン交換処理する。

前記酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等が挙げられ、これらに限定されない。

イオン交換処理における温度としては、例えば15 以上100 以下であればよく、例えば20 以上50 以下であればよい。

処理時間としては、例えば10分以上60分以下であればよく、例えば15分以上45分以下であればよい。

イオン交換処理後に、水、エタノール等を用いて、多孔質構造のチタンを洗浄し、さらに乾燥させてもよい。

【0072】

・第2の水熱反応工程

次いで、イオン交換処理工程後の多孔質構造のチタンの表面を、水を用いて水熱反応処理する。これにより、表面にアナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタン触媒を成長形成させた多孔質構造のチタンからなるカソード電極を得ることができる。

反応温度としては、例えば150 以上250 以下であればよい。

反応時間としては、例えば1時間以上72時間以下であればよく、例えば6時間以上48時間以下であればよく、例えば10時間以上48時間以下であればよい。

第2の水熱反応後に、水、エタノール等を用いて、多孔質構造のチタンを洗浄し、さらに乾燥させてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

触媒形成工程において、触媒は多孔質構造のチタンの表面に強固に結合していることから、触媒形成工程により製造されたカソードでは、カルボン酸類の還元反応をより円滑に進行させることができる。

【 0 0 7 4 】

[第二実施形態]

本発明の第二実施形態におけるカソードの製造方法は、前記加工工程が、前記多孔質構造のチタンの表面に前記触媒を含む溶液を塗布する塗布工程、又は、前記多孔質構造のチタンの表面を前記触媒を含む溶液で浸漬する浸漬工程を備える。

【 0 0 7 5 】

・ 塗布工程

まず、多孔質構造のチタンの表面に前記触媒を含む溶液を塗布する。

触媒を含む溶液は触媒を溶媒に分散させたものであり、前記溶媒としては触媒の構造及び活性が損なわれないものであれば、特別な限定はない。溶媒として具体的には、例えば、水、メタノール、エタノール等が挙げられる。

溶液中に含まれる触媒の濃度としては、例えば 1 質量 % 以上 9 0 質量 % 以下であればよい。

また、触媒を含む溶液の塗布量としては、乾燥後の触媒の担持量が、例えば $1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上 $5 0 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下程度であればよい。

また、触媒を含む溶液は、ポリエチレングリコールを含むことが好ましい。ポリエチレングリコールを含むことで、触媒が多孔質構造のチタンの表面への密着性を向上させることができる。

溶液中に含まれるポリエチレングリコールの濃度としては、例えば 1 m M 以上であればよく、例えば 5 m M 以上 5 0 0 m M 以下であればよい。

【 0 0 7 6 】

・ 浸漬工程

又は、多孔質構造のチタンの表面を前記触媒を含む溶液で浸漬する。

触媒を含む溶液の組成は、上述の「・塗布工程」と同様である。

浸漬温度としては、例えば 1 5 以上 9 0 以下であればよく、例えば 2 0 以上 5 0 以下であればよい。

浸漬時間としては、例えば 1 分以上 6 0 分以下であればよく、例えば 3 分以上 3 0 分以下であればよい。

【 0 0 7 7 】

・ 焼成工程

また、前記塗布工程又は前記浸漬工程の後に、さらに、多孔質構造のチタンを焼成する焼成工程を備えていてもよい。焼成工程を備えることにより、溶媒を蒸発させて、触媒を多孔質構造のチタンの表面にしっかりと密着させることができる。

焼成温度としては、例えば 1 0 0 以上 9 0 0 以下であればよく、例えば 2 5 0 以上 5 5 0 以下であればよい。

焼成時間としては、例えば 1 0 分以上 6 時間以下であればよく、例えば 1 時間以上 5 時間以下であればよい。

【 0 0 7 8 】

アルコール合成用膜電極接合体

本発明の一実施形態に係るアルコール合成用膜電極接合体は、アノードと、前記カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に電解質膜と、を備える。

【 0 0 7 9 】

本実施形態のアルコール合成用膜電極接合体によれば、上述の触媒を用いた電気化学的還元反応により、カルボン酸類から高選択的且つ高収率でアルコールを得ることができる。また、本実施形態のアルコール合成用膜電極接合体は、アノードにおいて水又は水蒸気が分解されて電解膜を通過したプロトンがカソードに供給されるため、カソード側に別途

10

20

30

40

50

水素を供給する手段を必要としない。そのため、速やかにカルボン酸類の水素化（すなわち、還元）が進行し、高効率でアルコールを生成することができる。

【0080】

本実施形態のアルコール合成用膜電極接合体を構成する部材について、図3を参照しながら、以下に詳細に説明する。

図3に示すアルコール合成用膜電極接合体100は、アノード11と、カソード10と、前記アノード11とカソード10との間に電解質膜12とを備える。換言すると、本実施形態のアルコール合成用膜電極接合体100は、カソード10、電解質膜12、及びアノード11がこの順で積層されている。

【0081】

<アノード>

本実施形態におけるアノードは、第2の担持体4と、前記第2の担持体4の少なくとも表面に担持された触媒からなる層3（以下、「アノード触媒層」と称する場合がある。）とからなる。

本実施形態におけるアノードの厚さとしては、例えば10 μ m以上1cm以下であればよく、例えば50 μ m以上500 μ m以下であればよい。

なお、ここでいう「アノードの厚さ」とは、第2の担持体とアノード触媒層との合計の厚さを意味する。第2の担持体及びアノード触媒層が複数の層からなる場合は、その合計の厚さを意味する。

【0082】

また、アノード触媒層の厚さは、例えば10nm以上1mm以下であればよい。アノード触媒層の厚さが上記下限値以上であることにより、より十分に触媒が担持させた状態となる。一方、アノード触媒層の厚さが上記下限値以下であることにより、プロトン伝導の抵抗及び電子伝導の抵抗をより小さくし、プロトン源（水又は水蒸気）の拡散抵抗をより低減することができる。

なお、ここでいう「アノード触媒層の厚さ」とは、アノード触媒層全体の厚さを意味し、アノード触媒層が複数の層からなる場合は、その合計の厚さを意味する。

【0083】

[第2の電極担持体]

第2の電極担持体としては、導電性を有する材料からなることが好ましい。導電性を有することにより、アノード触媒上で水の分解によって得られる電子をアノードからカソードへ効率的に伝達し、カソード触媒上においてカルボン酸類を電気化学的に還元することができる。

導電性を有する材料としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、アモルファスカーボン、カーボンナノホーン等の炭素系材料；電導性ガラス；Pt、Ru、Au、Ag、Rh、Pd、Os、Ir等の貴金属、Ni、V、Ti、Co、Mo、Fe、Cu、Zn、Sn、Zr等の卑金属、及びそれらの酸化物、炭化物、窒化物、又は炭窒化物等が挙げられ、これらに限定されない。これら材料の、単独又は2種類以上の組み合わせを第2の担持体として用いてもよい。

【0084】

[アノード触媒層]

アノード触媒層に含まれる触媒としては、例えば、Pt、Ru、Au、Ag、Rh、Pd、Os、Ir等の貴金属、Ni、V、Co、Mn、Fe、Cu、Zn、Sn、Zr等の卑金属、及びそれらの酸化物、又は合金等が挙げられ、これらに限定されない。また、アノード触媒層に含まれる触媒は、光触媒であってもよい。光触媒としては、例えば、酸化ガリウム、酸化タングステン、バナジン酸ビスマス等が挙げられ、これらに限定されない。

アノード触媒層を構成する金属の平均粒径は、例えば10 μ m以上500 μ m以下であればよい。

また、アノード触媒層における触媒の担持量は、コスト及び性能のバランスから、例え

10

20

30

40

50

ば 0.001 mg/cm^2 以上 10 mg/cm^2 以下であればよい。

【0085】

< アノードの製造方法 >

本実施形態におけるアノードは、市販のものを用いてよく、公知の方法（例えば、スケージ法（参考文献：S. Kitano, et al., " Bifunctionality of Rh³⁺ Modifier on TiO₂ and Working Mechanism of Rh³⁺/TiO₂ Photocatalyst under Irradiation of Visible Light ", J Phys Chem C, vol.117, p11008 11016, 2013.）等）を用いて、製造してもよい。例えば、まず、水、有機溶媒、界面活性剤等を含む溶液にアノード触媒を分散させて、懸濁液を調製する。次いで、懸濁液を、第2の担持体上に滴下する。次いで、第2の担持体表面から数十 μm 離れた位置に設置したガラス棒を一定速度でスライドさせて、滴下した懸濁液をガラス電極基板上に広げ、懸濁液を均一に塗布する。次いで、空気雰囲気下で 100 以上 700 以下程度（昇温速度：約 10 /min）、1分以上1440分以下焼成処理し、アノードを得ることができる。

【0086】

< 電解質膜 >

本実施形態における電解質膜は、湿潤状態において良好なイオン伝導性を有し、アノード及びカソード間でプロトンを移動させるイオン交換膜として機能する。

本実施形態における電解質膜の厚さは、膜強度及び膜抵抗の観点から、例えば $10 \mu\text{m}$ 以上 1 mm 以下であればよく、例えば $30 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下であればよい。

【0087】

本実施形態における電解質膜の材料としては、プロトン伝導性を有する材料であれば特に限定されない。電解質膜の材料として具体的には、例えば、従来公知の適宜の高分子膜、無機膜、又はコンポジット膜等が挙げられる。

前記高分子膜としては、例えば、パーフルオロスルホン酸系電解質膜（ナフィオン（Nafion（登録商標））：（デュポン社製）、ダウ膜（ダウ・ケミカル社製）、アシプレックス（ACIPLIX（登録商標）：旭化成社製）、フレミオン（旭硝子社製））、ポリスチレンスルホン酸、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン等の炭化水素系電解質膜等が挙げられる。

前記無機膜としては、例えば、リン酸ガラス、硫酸水素セシウム、ポリタングストリン酸、ポリリン酸アンモニウム等が挙げられる。

前記コンポジット膜としては、例えば、ゴアセレクト膜（ゴアセレクト（登録商標）：ゴア社製）等が挙げられる。

【0088】

< 電解質膜の製造方法 >

本実施形態における電解質膜は、市販のものを用いてよく、公知の方法を用いて、製造してもよい。具体的には、まず、電解質膜を構成する成分を含む樹脂組成物からなる塗布液を、基板又は支持体に塗布する。塗布液の塗布方法としては、例えば、グラビアコーティング、スロットダイコーティング、カーテンコーティング、押し出しコーティング、エアナイフコーティング、スライドコーティング、ニップロールコーティング、浸漬コーティング、キスクーティング、ロッドバーコーティング、噴霧コーティング等が挙げられ、これらに限定されない。

次いで、必要に応じて、加熱又は紫外線の照射により、前期樹脂組成物を硬化させる。硬化条件は含まれる成分により適宜選択できる。次いで、水等を用いた洗浄を行い、焼成等で溶媒等を蒸発させて、電解質膜を製造することができる。

【0089】

アルコール合成用膜電極接合体の製造方法

アノード、カソード、及び電解質膜、それぞれの製造方法については、上述したとおりである。

アルコール合成用膜電極接合体の製造方法としては、例えば、上記の製造方法により得られたアノード、カソード、及び電解質膜について、アノードの触媒層とカソードの触媒

10

20

30

40

50

層との間に電解質膜を挟持した状態で、100以上200以下で、2分以上30分以下程度のホットプレスを行うことで、膜電極接合体を製造することができる。

【0090】

アルコールの製造方法

本発明の一実施形態に係るアルコールの製造方法は、上述のアルコール合成用膜電極接合体を用いる。

【0091】

本実施形態のアルコールの製造方法によれば、上述の触媒を用いた電気化学的還元反応により、カルボン酸類から高選択的且つ高収率でアルコールを得ることができる。また、本実施形態のアルコールの製造方法は、アノードにおいて水又は水蒸気が分解されて電解膜を通過したプロトンがカソードに供給されるため、カソード側に別途水素を供給する手段を必要としない。そのため、速やかにカルボン酸類の水素化（すなわち、還元）が進行し、高効率でアルコールを生成することができる。

【0092】

アルコール合成装置

<第一実施形態>

本発明の第一実施形態に係るアルコール合成装置は、前記アルコール合成用膜電極接合体を備える電解部と、前記電解部の前記アノードに水又は水蒸気を供給する第1の供給手段と、前記電解部の前記カソードにカルボン酸類を供給する第2の供給手段と、前記電解部の前記カソードにおいて生成されたアルコールを回収する回収手段と、を備える。

【0093】

本実施形態のアルコール合成装置によれば、上述の触媒を用いた電気化学的還元反応により、カルボン酸類から高選択的且つ高収率でアルコールを得ることができる。また、本実施形態のアルコール合成装置は、アノードにおいて水又は水蒸気が分解されて電解膜を通過したプロトンがカソードに供給されるため、カソード側に別途水素を供給する手段を必要としない。そのため、速やかにカルボン酸類の水素化（すなわち、還元）が進行し、高効率でアルコールを生成することができる。

【0094】

図4は、本発明の第一実施形態に係るアルコール合成装置を模式的に示す概略構成図である。

図4に示すアルコール合成装置1Aは、電解部101と、第1の供給手段102と、第2の供給手段103と、回収手段104とを備える。

また、電解部101において、カソード10及びアノード11は導線13により通電しており、アノード11からカソード10で電子が供給される。

【0095】

[電解部]

電解部101は、上述のアルコール合成用膜電極接合体100を備える。

アルコール合成用膜電極接合体100では、アノード11側の触媒上で水が分解されて生成されたプロトンが電解質膜12を通過し、カソード10側の触媒上に伝達される。これにより、カソード10側の触媒上において、カルボン酸類を水素化（還元）し、アルコールを生成することができる。

【0096】

[第1の供給手段]

第1の供給手段は、水又は水蒸気をアノード11に供給するためのものである。

水又は水蒸気の流速は、例えば0.1mL/分以上10mL/分以下であればよい。

第1の供給手段は、水又は水蒸気の貯蔵部と、前記貯蔵部とアノードとに連通した流路とを備えていてもよい。また、さらに、前記流路は、弁又はポンプを備えていてもよい。弁又はポンプを備えることにより、アノードへ供給される水又は水蒸気の流速を上記範囲内に調整することができる。

また、さらに、前記流路の出口付近に、酸素濃度を測定するための装置（例えば、溶存酸

10

20

30

40

50

素測定計、ガスクロマトグラフィー等)を備えていてもよい。水又は水蒸気が分解されて生成された酸素の濃度を測定することにより、水の分解反応速度を算出することができ、これにより、アノードへ供給される水又は水蒸気の流量を調整することができる。

【0097】

また、第1の供給手段はセパレータを備えていてもよい。

一般的に、セパレータとは、膜電極接合体が積層された燃料電池において、各膜電極接合体の間に挟み、アノード又はカソードに供給される燃料ガスや空気を外気から遮断する役割を果たす部品を意味する。本実施形態においては、膜電極接合体を挟み、カソード又はアノードに供給される基質、又は水若しくは水蒸気を遮断する役割を果たすものを意味する。また、セパレータは膜電極接合体をシールする機能の他に、基質、又は水若しくは水蒸気が流れる流路(マニホールド孔)を備えていてもよく、基質、又は水若しくは水蒸気をカソード又はアノードに送り込む機能を有していてもよい。

セパレータは導電性、耐食性、及び熱伝導性を有する材料からなることが好ましい。セパレータの材料として具体的には、例えば、カーボン、ステンレス鋼等が挙げられ、これらに限定されない。

【0098】

[第2の供給手段]

第2の供給手段は、基質であるカルボン酸類をカソード10に供給するためのものである。

基質であるカルボン酸類の流速は、例えば0.1mL/分以上10mL/分以下であればよい。

第2の供給手段は、カルボン酸類の貯蔵部と、前記貯蔵部とカソードとに連通した流路とを備えていてもよい。前記貯蔵部において、カルボン酸類は溶液の形で貯蔵されていることが好ましい。カルボン酸類を溶解又は分散させるための溶媒としては、例えば、イオン交換水等が挙げられる。

溶液中に含まれるカルボン酸類の濃度としては、例えば1mM以上12M以下であればよい。

また、さらに、前記流路は、弁又はポンプを備えていてもよい。弁又はポンプを備えることにより、カソードへ供給されるカルボン酸類の流速を上記範囲内に調整することができる。

【0099】

また、第2の供給手段はセパレータを備えていてもよい。

セパレータとしては、上述の[第1の供給手段]において例示されたものと同様の物が挙げられる。

【0100】

[回収手段]

回収手段は、カソード10の触媒上において、生成されたカルボン酸類の還元生成物、すなわちアルコールを回収するためのものである。

回収手段は、前記第2の供給手段の流路の出口に配設されており、還元生成物の収集部と、還元生成物の検出部とを備えていてもよい。収集部において生成された還元生成物がある程度の量まで貯めてから、検出部において、アルコールが生成されていることを確かめることができる。また、さらに、アルコールの精製装置を備えていてもよい。精製装置を用いることで、生成されたアルコールの純度を高めることができる。前記精製装置としては、例えば、高速液体クロマトグラフィーや膜分離装置等が挙げられる。

【0101】

<第二実施形態>

本発明の第二実施形態に係るアルコール合成装置は、さらに、前記電解部の前記アノードと前記カソードとの間に、印加電圧を制御する第1の制御手段を備えていてもよい。

【0102】

図5は、本発明の第二実施形態に係るアルコール合成装置を模式的に示す概略構成図で

ある。

図5に示すアルコール合成装置2Aは、第1の制御手段105を備える点以外は、図4に示すアルコール合成装置1Aと同じものである。すなわち、アルコール合成装置2Aは、第1の制御手段105により、電解部101に印加される電圧を制御するものである。また、第1の制御手段105はカソード10及びアノード11に接続されている。

なお、図5以降の図において、既に説明済みの図に示すものと同じ構成要素には、その説明済みの図の場合と同じ符号を付し、その詳細な説明は省略する。

【0103】

[第1の制御手段]

第1の制御手段は、電圧計と電圧制御電圧源とを備えていてもよい。

10

カソードはアノードに対して、例えば1.09V以上3.4V以下の電位差をかければよく、例えば1.09V以上3.0V以下の電位差をかければよく、例えば1.09V以上2.8V以下の電位差をかければよい。

また、アノードが光触媒を備える場合、カソード及びアノードに印加される電圧の電位差は、全く電位差をかけなくても良く、又は上記電位差よりも小さくてよい。具体的には、カソードはアノードに対して、例えば0.001V以上の電位差をかければよく、例えば0.1V以上2.0V以下の電位差をかければよい。

電圧計によりカソード及びアノードの電位差を計測し、アノードに対するカソードの電位差が上記範囲内となるように電圧制御電圧源を用いて、印加電圧を調整すればよい。

【0104】

20

<第三実施形態>

本発明の第三実施形態に係るアルコール合成装置は、さらに、前記電解部の温度を制御する第2の制御手段を備えていてもよい。

【0105】

図6は、本発明の第三実施形態に係るアルコール合成装置を模式的に示す概略構成図である。

図6に示すアルコール合成装置3Aは、第2の制御手段106を備える点以外は、図5に示すアルコール合成装置2Aと同様の構成である。すなわち、アルコール合成装置3Aは、第2の制御手段106により、電解部101における温度を制御するものである。また、第2の制御手段106は膜電極接合体100に配設されている。

30

【0106】

[第2の制御手段]

第2の制御手段は、冷却器14と冷却水循環流路15と熱交換器16とを備えていてもよい。また、第2の制御手段は、温度計を備えていてもよい。

電解部における温度は、例えば200以下であればよく、例えば0以上200以下、例えば5以上180以下であればよい。

温度計を用いて経時的に膜電極接合体における温度を測定し、膜電極接合体における温度が上記範囲内となるように冷却水を循環させて、温度を調整すればよい。

前記冷却水循環流路15は、冷却水の流量を調整するために、弁又はポンプを備えていてもよい。

40

また、第2の制御手段は、さらに冷却水貯蔵タンクを備えていてもよい。

【0107】

<その他構成>

また、本実施形態のアルコール合成装置は、電解部におけるアノードが光触媒を有する場合、さらに、アノード側にのみ光を照射する光源を備えていてもよい。

光源としては、例えば、水銀アーク灯、炭酸アーク灯、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、旋回流プラズマアーク灯、金属ハロゲン化物灯、キセノン灯、タングステン灯、ハロゲン灯、レーザー、紫外線発光ダイオード等が挙げられ、これらに限定されない。

照射する光の波長としては、例えば、波長1400~400nmのハロゲン灯等の光、UV-A(400~320nm)、UV-B(320~280nm)、UV-C(280

50

～200nm)等が挙げられる。

光源のエネルギー出力は、 1 W/cm^2 以上 100 kW/cm^2 以下であることが好ましく、 40 W/cm^2 以上 500 W/cm^2 以下であることがより好ましい。

また、アノード表面における光強度としては、 0.1 mW/cm^2 以上 10 W/cm^2 以下であることが好ましく、 50 mW/cm^2 以上 500 mW/cm^2 以下であることがより好ましい。

【0108】

アルコール合成装置の使用方法

<第一実施形態>

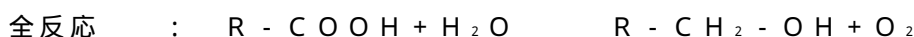
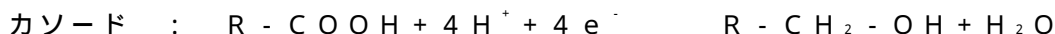
本実施形態のアルコール合成装置は、例えば、以下に示す方法で使用できる。

すなわち、アノード側において、第1の供給手段、具体的には水又は水蒸気の貯蔵部からアノードへ流路を通して、弁又はポンプ等で 0.1 mL/分 以上 500 mL/分 以下程度の流速となるように調整しながら、水又は水蒸気を流す。また、カソード側において、第2の供給手段、具体的にはカルボン酸類の貯蔵部からカソードへ流路を通して、弁又はポンプ等で 0.1 mL/分 以上 500 mL/分 以下程度の流速となるように調整しながら、 1 mM 以上 12 M 以下程度のカルボン酸類を含む溶液を流す。このとき、水又は水蒸気の流速とカルボン酸類を含む溶液の流速とは同程度の速度であればよい。次いで、アノード及びカソードに電圧を印加する。カソードはアノードに対して、例えば 1.09 V 以上 3.4 V 以下の電位差をかければよい。アノードに対するカソードの電位差が上記範囲内となるように、必要に応じて、第1の制御手段、具体的には電位計によりカソード及びアノードの電位差を計測し、電圧制御電圧源を用いて、印加電圧を調整すればよい。

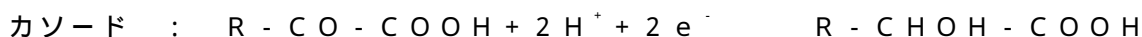
また、反応中の電解部における温度は、例えば 200 以下であればよい。一方、電圧の印加により電解部における温度が上昇する場合がある。そのため、電解部における温度が上記範囲内となるように、必要に応じて、第2の制御手段、具体的には温度計を用いて経時的に膜電極接合体における温度を測定し、冷却水を循環させて、温度を調整すればよい。

【0109】

本実施形態のアルコール合成装置における電極部では、以下に示す反応が行わる。



又は、



上記に示す電気化学的還元反応により、カルボン酸類からアルコール類が合成される。

【0110】

次いで、カソード側において、生成されたアルコール等の還元生成物は、回収手段、具体的には還元生成物の収集部において貯蓄され、定期的に検出部においてアルコールが生成されていることを確認すればよい。また、還元生成物中のアルコールの純度を高めるために、必要に応じて、精製装置を用いて、アルコールを精製すればよい。

【0111】

<第二実施形態>

また、アノードが光触媒を備える場合、本実施形態のアルコール合成装置は、例えば、以下に示す方法で使用できる。電圧を印可する前までは、上述の<第一実施形態>と同様の方法を用いて行えばよい。次いで、光源から 200 nm 以上 1400 nm 以下の光を、アノード表面における光強度が 0.1 mW/cm^2 以上 10 W/cm^2 以下になるように照射しながら、アノード及びカソードに電圧を印加する。カソードはアノードに対して、全く電位差をかけない、又は例えば 0.001 V 以上の電位差、例えば 0.1 V 以上 2.5 V 以下の電位差をかければよい。アノードに対するカソードの電位差が上記範囲内とな

るように、必要に応じて、第1の制御手段、具体的には電位計によりカソード及びアノードの電位差を計測し、電圧制御電圧源を用いて、印加電圧を調整すればよい。続く、温度調整及び還元生成物の回収についても、上述の<第一実施形態>と同様の方法を用いて行えばよい。

【実施例】

【0112】

以下、実施例等を挙げて本発明をさらに詳述するが、本発明はこれらの実施例等に限定されるものではない。

【0113】

また、以下の実施例等において、触媒性能の評価に用いたシュウ酸の転化率、グリコール酸生成のファラデー収率は以下のように求めた。転化率は触媒活性に対応する指標であり、ファラデー効率も触媒の選択性に対応する指標である。

シュウ酸の転化率(%) = { (生成したグリコール酸の量(モル) + 生成したグリオキシル酸の量(モル)) / 反応前のシュウ酸の量(モル) } × 100

グリコール酸生成のファラデー収率(%) = { (生成したグリコール酸のモル数 × 4 × 96,485) / 回路に流れた電荷量(クーロン) } × 100

【0114】

[製造例1] アナターゼ型酸化チタン1の製造

公知の製造方法(参考文献: Jiazang Chen, et al., " Thermodynamically Driven One Dimensional Evolution of Anatase TiO₂ Nanorods: One Step Hydrothermal Synthesis for Emerging Intrinsic Superiority of Dimensionality ", J. Am. Chem. Soc., vol. 136, no.43, p15310-15318, 2014.)を元に、形状が制御されたアナターゼ型酸化チタン1(101 facet, large TiO₂)を製造した。具体的には、まず、塩化アンモニウム0.8gを2-プロパノール8mLに加え5分間攪拌を行った。次いで、オルトチタン酸テトライソプロピルを0.2mLに加え、30分間攪拌を行った。次いで、アンモニア水(28%)を10mLに加え、5分間攪拌を行った。得られた溶液をテフロン容器に移し、ステンレスオートクレーブに入れ、170℃で72時間水熱処理を行った。水熱処理によって得られた粒子は、蒸留水、アセトンで洗浄し、遠心分離によって回収した。次いで、回収した粒子を乾燥し、アナターゼ型酸化チタン1を得た。

【0115】

[製造例2] アナターゼ型酸化チタン2の製造

公知の製造方法(参考文献: Wu Qiang Wu, et al., " Hierarchical Oriented Anatase TiO₂ Nanostructure arrays on Flexible Substrate for Efficient Dye sensitized Solar Cells ", Sci. Rep., 3:1892, 2013.)を元に、形状が制御されたアナターゼ型酸化チタン2(101 facet, small TiO₂)を製造した。具体的には、まず、フッ化アンモニウム0.65gを蒸留水35mLに加え、攪拌した。次いで、オルトチタン酸テトライソプロピルを1mLに加え、30分間攪拌を行った。得られた溶液をテフロン容器に移し、ステンレスオートクレーブに入れ、200℃で24時間水熱処理を行った。水熱処理によって得られた粒子は、蒸留水、アセトンで洗浄し、遠心分離によって微粒子を回収した。次いで、回収した粒子を乾燥し、アナターゼ型酸化チタン2を得た。

【0116】

[製造例3] アナターゼ型酸化チタン3の製造

公知の製造方法(参考文献: Zhouyou Wang, et al., " Study on the shape control and photocatalytic activity of high energy anatase titania ", Appl. Catal. B, vol. 100, issues 1-2, p378-385, 2010.; Wu Qiang Wu, et al., " Hierarchical Oriented Anatase TiO₂ Nanostructure arrays on Flexible Substrate for Efficient Dye sensitized Solar Cells ", Sci. Rep., 3:1892, 2013.)を元に、形状が制御されたアナターゼ型酸化チタン3(101 and 001 facet TiO₂)を製造した。具体的には、まず、蒸留水30mLにオルトチタン酸テトラブチル1mLを加え、30分間攪拌を行った。得られた溶液をテフロン容器に移し、ステンレスオートクレーブに入れ、2

00 で24時間水熱処理を行った。水熱処理によって得られた粒子は、蒸留水、アセトンで洗浄し、遠心分離によって微粒子を回収した。次いで、回収した粒子を乾燥し、アナターゼ型酸化チタン3を得た。

【0117】

[製造例4]アナターゼ型酸化チタン4の製造

公知の製造方法(参考文献:Jun Song Chen, et al., "Surface Mediated Growth of Transparent, Oriented, and Well Defined Nanocrystalline Anatase Titania Films", J. Am. Chem. Soc., vol.132, no.17, p6124 6130, 2010.)を元に、形状が制御されたアナターゼ型酸化チタン4(001 facet, hierarchical sphere TiO_2)を製造した。具体的には、まず、2-プロパノール42mLにジエチレントリアミン0.03mLを加え、5分間攪拌を行った。次いで、オルトチタン酸テトライソプロピル1.5mLを加えた。この溶液をテフロン容器に移し、ステンレスオートクレーブに入れ、ソルボサーマル法により200で24時間加熱処理を行った。ソルボサーマル反応によって得られた粒子は、エタノールで洗浄し、遠心分離によって回収した。次いで、乾燥することによって粉末を得た。この粉末を昇温速度1/分で昇温後、400で2時間焼成し、アナターゼ型酸化チタン4を得た。

【0118】

[製造例5]アナターゼ型酸化チタン5の製造

公知の製造方法(参考文献:Zhao Zhao, et al., "Phase control of hierarchically structured mesoporous anatase TiO_2 microspheres covered with {001} facets", J. Mater. Chem., vol.22, p21965 21971, 2012.)を元に、形状が制御されたアナターゼ型酸化チタン5(001 facet, microsphere TiO_2)を製造した。具体的には、まず、蒸留水53mLに濃硫酸6.6mLを加えた。これにオルトチタン酸テトラブチル1mLを加え、30分間静置した。得られた溶液30mLをテフロン容器に移し、ステンレスオートクレーブに入れ、180で5時間水熱処理を行った。水熱処理によって得られた粒子は、吸引濾過で回収し、蒸留水で洗浄した。次いで、回収した粒子を乾燥し、アナターゼ型酸化チタン5を得た。

【0119】

[製造例6]アナターゼ型酸化チタン6の製造

公知の製造方法(参考文献:Hao Bin Wu, et al., "Asymmetric anatase TiO_2 nanocrystals with exposed high index facets and their excellent lithium storage properties", Nanoscale, vol.3, p4082 4084, 2011.)を元に、形状が制御されたアナターゼ型酸化チタン6(201 and 401 facet TiO_2)を製造した。酢酸32mLにN,N-ジメチルホルムアミド47mLを加え、攪拌を行った。得られた溶液20mLにオルトチタン酸テトラブチル0.5mLを加えた。次いで、得られた溶液をテフロン容器に移し、ステンレスオートクレーブに入れ、ソルボサーマル法により200で10時間加熱処理を行った。ソルボサーマル反応によって得られた粒子は、エタノールで洗浄し、遠心分離によって回収した。次いで、回収した粒子を乾燥し、アナターゼ型酸化チタン6を得た。

【0120】

[試験例1]アナターゼ型酸化チタン1~6の同定

製造例1~6で得られたアナターゼ型酸化チタン1~6について、結晶構造がアナターゼ型であることの確認、及び各試料の構造解析を行った。

【0121】

1.粉末X線解析測定

製造例1~6で得られたアナターゼ型酸化チタン1~6について、X線回折装置(SmartLab, Rigaku)を使用して、粉末X線回折測定を行った。Cu-K線($\lambda = 1.54059$), 45kV、200mAの条件で測定を行った。結果を図7に示す。図7において、「101 facets, large particle」はアナターゼ型酸化チタン1を示し、「101 facets, small particle」

はアナターゼ型酸化チタン2を示し、「101 and 001 facets」はアナターゼ型酸化チタン3を示し、「001 facets, hierarchical spheres」はアナターゼ型酸化チタン4を示し、「001 facets, microspheres」はアナターゼ型酸化チタン5を示し、「201 and 401 facets」はアナターゼ型酸化チタン6を示す。

【0122】

図7から、製造例1～6で得られた各試料は、アナターゼ相に帰属される結晶構造に特有の回折パターンを示すことから、上記の製造方法で製造された試料は全てアナターゼ型酸化チタンであることが確認できた。

【0123】

2. 透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) 測定及び紫外可視近赤外分光光度測定による構造解析

次いで、製造例1～6で得られたアナターゼ型酸化チタン1～6について、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) (JEM-2010HCKM, JEOL) を使用して、構造及び形状を測定した。結果を図8A～図8Fの左側に示す。

また、製造例1～6で得られたアナターゼ型酸化チタン1～6について、紫外可視近赤外分光光度計 (V670 spectrometer, JASCO) を使用して、測定をした。測定結果と、上記TEM測定結果とから各試料の粒子の構造モデルを構築した。結果を図8A～図8Fの右側に示す。なお、アナターゼ型酸化チタン4 (001 facet, hierarchical sphere TiO_2) 及びアナターゼ型酸化チタン5 (001 facet, microsphere TiO_2) については、上記製造例4及び製造例5において示した参考文献で提唱されている構造モデルを用いて、構造の解析を行った。

【0124】

図8AのTEM像 (図8A左) から、底辺30nm×30nm、高さ135nmの平行六面体と、上辺9nm、底辺30nm、高さ15nmの正四角錐台とから構成されている構造モデル (図8A右) を構築した。

また、構造モデルから、表面積は19218nm²、体積134010nm³、頂点の数は16、稜線の長さは1080nmと求めた。

【0125】

図8BのTEM像 (図8B左) から、上辺6nm、底辺12nm、高さ10nmの正四角錐台2つから構成されている構造モデル (図8B右) を構築した。

また、構造モデルから、表面積は824nm²、体積1680nm³、頂点の数は12、稜線の長さは183nmと求めた。

【0126】

図8CのTEM像 (図8C左) から、上辺10.8nm、底辺19.2nm、高さ6.6nmの正四角錐台2つから構成されている構造モデル (図8C右) を構築した。

また、構造モデルから、表面積は1172nm²、体積3048nm³、頂点の数は12、稜線の長さは234nmと求めた。

【0127】

図8D左のTEM像を確認し、製造例4で示した参考文献の酸化チタン微粒子と同形状の試料が得られていると仮定し、参考文献中の文章及び走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) 像より、底辺200nm、高さ3nmの正四角柱の構造モデル (図8D右) を構築した。

また、構造モデルから、表面積は82400nm²、体積120000nm³、頂点の数は8、稜線の長さは1612nmと求めた。

【0128】

図8E左のTEM像を確認し、製造例5で示した参考文献中の文章及びSEM像より、底辺75nm、高さ2nmの正四角柱の構造モデル (図8E右) を構築した。

また、構造モデルから、表面積は 11850 nm^2 、体積 11250 nm^3 、頂点の数は 8、稜線の長さは 608 nm と求めた。

【0129】

図 8 F の TEM 像 (図 8 F 左) から、上辺 10 nm 、底辺 30 nm 、高さ 60 nm の正四角錐台と、上辺 5 nm 、底辺 30 nm 、高さ 290 nm の正四角錐台とから構成されている構造モデル (図 8 F 右) を構築した。

また、構造モデルから、表面積は 25310 nm^2 、体積 129917 nm^3 、頂点の数は 12、稜線の長さは 1589 nm と求めた。

【0130】

また、図 8 A ~ 図 8 B の構造モデルについて、表面積、体積、頂点、稜線、頂点 / 表面積、頂点 / 体積、稜線 / 表面積、及び稜線 / 体積を以下の表 1 にまとめた。 10

【0131】

【表 1】

No.	画像	表面積 [nm^2]	体積 [nm^3]	頂点 [個]	稜線 [nm]	頂点 / 表面積 [10^{-4} nm^{-2}]	頂点 / 体積 [10^{-4} nm^{-3}]	稜線 / 表面積 [10^{-2} nm^{-1}]	稜線 / 体積 [10^{-3} nm^{-2}]
1	図 8A	19218	134010	16	1080	8.3	1.2	5.6	8.1
2	図 8B	824	1680	12	183	145.6	71.4	22.2	108.9
3	図 8C	1172	3048	12	234	102.4	39.4	20.0	76.8
4	図 8D	82400	120000	8	1612	1.0	0.7	2.0	13.4
5	図 8E	11850	11250	8	608	6.8	7.1	5.1	54.0
6	図 8F	25310	129917	12	1589	4.7	0.9	6.3	12.2

【0132】

[製造例 7] カソード電極の製造 1

次いで、アナターゼ型酸化チタン 1 ~ 6 を備える電極を製造した。

具体的には、まず、 $2 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ のチタン板を 450 で 1 時間焼成した。次いで、アナターゼ型酸化チタン 1 ~ 6 各 10 mg をそれぞれメタノールに分散させ、これを焼成したチタン板の上に塗布した。次いで、酸化チタンが塗布されたチタン板を、昇温速度 100 / 時間で昇温後、 500 で 1 時間焼成した。次いで、酸化チタンの塗布面積が片面 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ となるように研削を行い、6 種類の酸化チタン電極を製造した。 30

【0133】

[試験例 2] 触媒の還元特性確認試験

1. クロノアンペロメトリー

3 電極系 2 室電気化学セル (図 9 参照) を使用し、製造例 7 で製造した 6 種類の電極をカソードとして用いて、クロノアンペロメトリーを行った。3 電極は VersaSTAT 4 potentiostat (AMETEC, Princeton Applied Research) に接続し測定を行った。また、プロトン伝導膜であるナフィオン膜 (Nafion (登録商標), NRE-212, Sigma-Aldrich) を使用して、アノード側のセルとカソード側のセルとを区分した。カソード側には、作用電極として酸化チタン電極と参照電極として銀 - 塩化銀電極とを用いた。アノード側にはカウンター電極としてコイル状の白金を用いた。カソード側のセルには 0.2 M 硫酸ナトリウム、 0.03 M シュウ酸含有溶液を 40 mL 入れた。アノード側のセルには 0.2 M 硫酸ナトリウム溶液を 40 mL 入れた。各溶液は硫酸を用いて $\text{pH} 2.1$ に調整した。電気化学的還元反応は、 -0.7 V vs RHE 、 50 で 2 時間行った。反応生成物は高速液体クロマトグラフィー (high performance liquid chromatography; HPLC) (LC-20AD, Shimadzu) を用いて、同定及び定量した。また副反応生成物である気体はガスクロマトグラフィー (GC-8A, Shimadzu) を用いて、同定及び定量した。結果を図 10 A ~ 図 10 F に示す。 40

【0134】

図 10 A ~ 図 10 F から、 101 面のみが露出している触媒 (アナターゼ型酸化チタン) 50

1 (101 facet, large TiO₂)) 上に比べて、101面及び001面が露出している触媒 (アナターゼ型酸化チタン2 (101 facet, small TiO₂)) 上でグリコール酸の収率が高いことがわかった。しかしながら、アナターゼ型酸化チタン2 (101 facet, small TiO₂) 上と比較して、001面が広く露出しているアナターゼ型酸化チタン3 (101 and 001 facet TiO₂) 上でのグリコール酸の収率はやや低かった。さらに、アナターゼ型酸化チタン2 (101 facet, small TiO₂) 上と比較して、大面積の001面が露出している触媒 (アナターゼ型酸化チタン4 (001 facet, hierarchical sphere TiO₂) 及びアナターゼ型酸化チタン5 (001 facet, microsphere TiO₂))、並びに201面及び401面が露出した触媒 (アナターゼ型酸化チタン6 (201 and 401 facet TiO₂)) 上でのグリコール酸の収率はさらに低かった。

10

以上の結果から、シュウ酸還元における触媒の結晶面依存性は大きくないと推定された。

【0135】

次に、各アナターゼ型酸化チタン触媒の一粒子当たりの構造パラメーターを図11A～図11Iに示す。また、シュウ酸の転化率、図10E、並びに図11C、図11D、図11E、図11G、及び図11Hの結果を表2にまとめた。

【0136】

【表2】

	比表面積 [nm ²]	頂点/ 表面積 [10 ⁻⁴ nm ⁻²]	頂点/ 体積 [10 ⁻⁴ nm ⁻³]	稜線/ 表面積 [10 ⁻² nm ⁻¹]	稜線/ 体積 [10 ⁻³ nm ⁻²]	シュウ酸の 転化率 [%]	グリコール酸 生成の ファラデー 効率 [%]
チタン1/ チタン板	19218.3	8.3	1.2	5.6	8.1	12.2	23.7
チタン2/ チタン板	823.7	145.6	71.4	22.2	108.9	27.9	66.1
チタン3/ チタン板	1172.1	102.4	39.4	20.0	76.9	23.8	53.6
チタン4/ チタン板	82400.0	1.0	0.7	2.0	13.4	19.4	39.2
チタン5/ チタン板	11850.0	6.8	7.1	5.1	54.0	21.0	40.2
チタン6/ チタン板	25310.1	4.7	0.9	6.3	12.2	25.1	48.5

【0137】

通常、触媒反応は、触媒の表面で進行することから、一般的には、比表面積が大きいほど、触媒の活性は高い。しかしながら、図11Cから、表面積/体積と触媒活性との相関は小さいことから、シュウ酸の還元は触媒の比表面積のみによらないことが明らかとなった。

一方、頂点/表面積及び稜線/表面積は、グリコール酸の収率が最も高い、アナターゼ型酸化チタン2 (101 facet, small TiO₂) で最も高く、グリコール酸の収率が2番目に高い、アナターゼ型酸化チタン3 (101 facet, small TiO₂) で2番目に高かった。

40

このことから、シュウ酸からのグリコール酸の生成は、一つの触媒粒子上にある頂点又は稜線の濃度が重要であることが明らかとなった。すなわち、頂点又は稜線上に存在する配位不飽和なチタン等、又は電荷の集中が起こりやすい活性サイトがある一定の密度存在することが、カルボン酸の還元には必要であることが示された。

【0138】

具体的には、図11D、E、G、及びHから、酸化チタン一粒子において、単位表面積当たりの頂点密度が $8.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 以上、又は単位体積当たりの頂点密度が $7.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$ 以上であり、且つ単位表面積当たりの稜線密度が 5.0×10^{-2}

50

nm^{-1} 以上、又は単位体積当たりの稜線密度が $8.0 \times 10^{-3} \text{nm}^{-2}$ 以上である（以下、上記密度を有する場合を「条件1」と称する場合がある。）アナターゼ型酸化チタン粒子がシュウ酸の電気化学的水素化還元によるグリコール酸の合成に高い活性を示すことが、今回初めて明らかとなった。

【0139】

また、酸化チタン粒子において、単位表面積当たりの頂点密度が $1.0 \times 10^{-4} \text{nm}^{-2}$ 以上、又は単位体積当たりの頂点密度が $3.9 \times 10^{-3} \text{nm}^{-3}$ 以上であり、且つ単位表面積当たりの稜線密度が $2.0 \times 10^{-1} \text{nm}^{-1}$ 以上、又は単位体積当たりの稜線密度が $7.5 \times 10^{-2} \text{nm}^{-2}$ 以上である（以下、上記密度を有する場合を「条件2」と称する場合がある。）アナターゼ型酸化チタン粒子がシュウ酸の電気化学的水素化還元によるグリコール酸の合成に、より高い活性を示すことも、今回初めて明らかとなった。

【0140】

また、酸化チタン粒子において、単位表面積当たりの頂点密度が $1.4 \times 10^{-2} \text{nm}^{-2}$ 以上、又は単位体積当たりの頂点密度が $7.0 \times 10^{-3} \text{nm}^{-3}$ 以上であり、且つ単位表面積当たりの稜線密度が $2.2 \times 10^{-1} \text{nm}^{-1}$ 以上、又は単位体積当たりの稜線密度が $1.0 \times 10^{-1} \text{nm}^{-2}$ 以上である（以下、上記密度を有する場合を「条件3」と称する場合がある。）アナターゼ型酸化チタン粒子がシュウ酸の電気化学的水素化還元によるグリコール酸の合成に、特に高い活性を示すことも、今回初めて明らかとなった。

【0141】

また、図11F及び図11Iから、それぞれの触媒中に含まれる全頂点数と稜線の全長とに対応する、（頂点数/表面積）×体積と、（稜線の長さ/表面積）×体積とは、水素のファラデー効率と同様な傾向を示すことが明らかとなった。

従って、頂点及び稜線上に存在する反応サイトは、シュウ酸還元のみならず水素還元の両方に活性があるが、同一粒子内に上記の条件1、条件2、又は条件3よりも高い密度の頂点及び稜線が存在する場合は、シュウ酸還元が優先するため、グリコール酸の生成は反応サイトの密度に強く依存することが推察された。

一方、水素還元反応は反応サイトの配置又は密度には依存せず、触媒全体に含まれる活性サイトの総量に依存することが推察された。

【0142】

[製造例8] カソード電極の製造2

次いで、チタンメッシュ表面に均一なアナターゼ型酸化チタン触媒が強固に固定された酸化チタン/チタンメッシュ電極を製造した。製造方法としては、公知の方法（参考文献：Wu Qiang Wu, et al., "Hierarchical Oriented Anatase TiO_2 Nanostructure arrays on Flexible Substrate for Efficient Dye sensitized Solar Cells", Sci. Rep., 3:

1892, 2013.)を元に、チタンメッシュのチタンを原料とする水熱反応により、チタンメッシュ上に酸化チタンを析出させることで、酸化チタンが電極と化学的に結合したカソードを製造した。

【0143】

1. 第1の水熱反応工程

具体的には、まず、 $2 \times 2.5 \text{cm}^2$ のチタンメッシュ（真鍋工業社製、100メッシュ）と1M NaOH水溶液30mLとを50mLテフロンルツボにいれ、ステンレスジャケットにより密閉した。次いで、220℃で、0、1、3、6、12、18、24、48、又は72時間加熱することで、チタンメッシュ電極表面にTitanate ($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を作製した。

【0144】

2. イオン交換処理工程

次いで、チタンメッシュをイオン交換水で洗浄し、0.1M HCl溶液20mLに10分間浸漬した。次いで、チタンメッシュをイオン交換水とエタノールとで洗浄及び風乾し

た。

【 0 1 4 5 】

3 . 第 1 の水熱反応工程

次いで、風乾後のチタンメッシュをイオン交換水 4 0 m L とともに 5 0 m L テフロンルツボにいれ、ステンレスジャケットにより密閉した。次いで、2 0 0 で 2 4 時間加熱し、チタンメッシュ表面を酸化チタンで被覆した電極を作製した。反応後、イオン交換水で洗浄及び風乾し、上述の「 1 . 第 1 の水熱反応工程」での 2 2 0 の加熱時間が異なる 9 種類の酸化チタン / チタンメッシュ電極を得た。

【 0 1 4 6 】

[試験例 3] 酸化チタン / チタンメッシュ電極の構造解析

1 . 粉末 X 線解析測定

次いで、上述の「 1 . 第 1 の水熱反応工程」での 2 2 0 の加熱時間を変えて製造した 9 種類の酸化チタン / チタンメッシュ電極について、試験例 1 の「 1 . 粉末 X 線解析測定」と同様の方法を用いて、粉末 X 線回折測定を行った。結果を図 1 2 に示す。

【 0 1 4 7 】

図 1 2 から、3 時間以上加熱することで、アナターゼ型酸化チタンに由来する回折パターンが観測された。また、加熱時間が長くなると、アナターゼ型酸化チタンの回折強度が増大することが明らかとなった。

以上のことから、本発明のカソードの製造方法により、アナターゼ型酸化チタン粒子によって被覆されたチタンメッシュ電極が製造できることが明らかとなった。

【 0 1 4 8 】

2 . 生成された酸化チタン量の算出

次いで、製造された酸化チタン / チタンメッシュ電極の重量から原料のチタンメッシュの重量を差し引いて、生成された酸化チタン量を算出し、酸化チタン量の第 1 の水熱反応工程での 2 2 0 の加熱時間依存性を示すグラフを図 1 3 に示す。

【 0 1 4 9 】

図 1 3 から、第 1 の水熱反応工程での 2 2 0 の加熱時間の増加とともに、生成された酸化チタン量が増加することが明らかとなった。

【 0 1 5 0 】

3 . T E M 及び S E M 測定

次いで、原料のチタンメッシュ、及び第 1 の水熱反応工程での 2 2 0 の加熱時間が 1 2 時間である酸化チタン / チタンメッシュ電極について、T E M (J E M - 2 0 1 0 H C K M , J E O L) を使用して、構造及び形状を測定した。

また、第 1 の水熱反応工程での 2 2 0 の加熱時間が 1 2 時間である酸化チタン / チタンメッシュ電極について、S E M (J S M - I T 1 0 0) を使用して、構造及び形状を測定した。T E M 像及び S E M 像を図 1 4 に示す。

【 0 1 5 1 】

図 1 4 の左及び中央の S E M 像から、チタンメッシュ表面に多孔質の酸化チタンが形成されていることが確認された。また、図 1 4 の右の T E M 像から、多孔質の酸化チタンは、5 0 n m 程度の酸化チタン結晶の凝集体であることが確認された。当該凝集体を形成する酸化チタン粒子について、構造モデルを構築して解析した。その結果、平均の単位表面積当たりの頂点密度は、 $8 . 1 \times 1 0^{-2} \text{ nm}^{-2}$ であった。また、平均の単位体積当たりの頂点密度は、 $1 . 3 \times 1 0^{-1} \text{ nm}^{-3}$ であった。また、平均の単位表面積当たりの稜線密度は $7 . 5 \times 1 0^{-1} \text{ nm}^{-1}$ であった。また、平均の単位体積当たりの稜線密度は $1 . 2 \times 1 0^{-1} \text{ nm}^{-2}$ であった。

【 0 1 5 2 】

[試験例 4] 酸化チタン / チタンメッシュ電極の還元特性確認試験 1

1 . クロノアンペロメトリー

製造例 8 で製造された 9 種類の酸化チタン / チタンメッシュ電極について、試験例 2 の「 1 . クロノアンペロメトリー」と同様の方法を用いて、クロノアンペロメトリーを行っ

10

20

30

40

50

た。反応生成物はHPLC(LC-20AD, Shimadzu)を用いて、同定及び定量した。結果を図15A及び図15Bに示す。

【0153】

図15A及び図15Bから、一価アルコールであるグリコール酸への収率及びファラデー効率は、加熱時間とともに増大していき、12時間でほぼ一定(収率29.0%、ファラデー効率90.9%)になった。また、この電極上でのグリコール酸の収率は、製造例2で得られたアナターゼ型酸化チタン2(101 facet, small TiO₂)を備える電極の場合(24.6%)よりも大きかった。

これらのことから、本発明のカソードの製造方法を用いて製造された酸化チタン粒子上には、カルボン酸の還元に必要な十分な密度の活性サイトが存在することが明らかとなった。

【0154】

また、収率が、220で12時間の水熱反応条件で飽和したことから、この条件で使用したチタンメッシュの表面がほぼ全てアナターゼ型酸化チタンで被覆されることが示唆された。

【0155】

また、対照群として、アナターゼ型酸化チタン微粒子(JRC-TIO-7)をチタンメッシュに塗布して作製した電極(触媒量:1.0mg/cm²)を用いてクロノアンペロメトリーを行った結果では、還元生成物(グリオキシル酸及びグルコール酸)の収率は25.4%であり、シュウ酸還元反応のファラデー効率は76.9%であった。

一方、本発明のカソードの製造方法を用いて製造された、第1の水熱反応工程での220の加熱時間が12時間である酸化チタン/チタンメッシュ電極上(触媒量:0.85mg/cm²)では、グリコール酸が29.0%の収率で得られ、そのときのファラデー効率は90.9%であった。

上記の違いは、酸化チタンが強固にチタン電極と結合しているメッシュ形状の電極上では、シュウ酸の還元反応が円滑に進行するためであると推察された。

【0156】

[試験例5] 酸化チタン/チタンメッシュ電極の還元特性確認試験2

1. クロノアンペロメトリー

製造例8で製造された9種類の酸化チタン/チタンメッシュ電極のうち、第1の水熱反応工程での220の加熱時間が12時間である酸化チタン/チタンメッシュ電極について、反応温度を40、50、60、70、又は80、並びに-0.76V vs. RHEの定電位でpH=2.1又はpH=1.0の条件で行った以外は、試験例2の「1. クロノアンペロメトリー」と同様の方法を用いて、クロノアンペロメトリーを行った。反応生成物はHPLC(LC-20AD, Shimadzu)を用いて、同定及び定量した。結果を図16A及び図16Bに示す。

【0157】

図16Aから、pH=2.1では、生成物の収率は30%程度であった。一方、図16Bから、pH=1.0では、反応温度とともにグリコール酸の収率が増大し、70で93.1%の高い収率が得られた。この結果から、pH=1.0では、酸化チタン/チタンメッシュ電極上に十分な量のプロトンの供給が行われることで、速やかにシュウ酸の水素化が進行し、非常に効率的に、グリコール酸が生成することが示唆された。

【0158】

[製造例9] アルコール合成用膜電極接合体の製造1

1. カソード電極の製造

製造例8で製造された9種類の酸化チタン/チタンメッシュ電極のうち、第1の水熱反応工程での220の加熱時間が12時間である酸化チタン/チタンメッシュ電極を、2×2cm²に裁断して、カソード電極とした。

【0159】

10

20

30

40

50

2. IrO_2 を用いたアノード電極の製造

まず、乳鉢ですり潰した20mgの IrO_2 （和光純薬）、120 μL のNafion（登録商標）溶液（5wt%）、1.2mLのイオン交換水、及び1.2mLの2-プロパノールをバイアル中で混合した。次いで、混合液を超音波洗浄機にて分散させて、触媒インクを作製した。作製した触媒インクを2 \times 10 cm^2 のガス拡散カーボン電極（SGL社製、Sigracet 25BC）に、乾燥させながら筆で繰り返し塗ることで均一に塗布し、 IrO_2 触媒の担持量を1 mg/cm^2 とした。完全に風乾させた電極を2 \times 2 cm^2 に裁断して、アノード電極とした。

【0160】

3. 膜電極接合体の製造

「2. IrO_2 を用いたアノード電極の製造」で得られたアノード電極、3 \times 3 cm^2 に裁断したNafion（登録商標）117（Sigma-Aldrich社製）、「1. カソード電極の製造」で得られたカソード電極の順に並べ、120 $^\circ\text{C}$ で4分間ホットプレスし、膜電極接合体を得た。

【0161】

[試験例6] シュウ酸からのグリコール酸合成試験1

サーペントインフロー式燃料電池評価セル（Electrochem社製、カーボンブロック電極）に、カーボンブロック電極、シリコンガスケット、製造例9で得られた膜電極接合体、シリコンガスケット、カーボンブロック電極の順に取り付けて密着させた。デガッサーにより反応溶液の溶存酸素を除去した後、カソード側の流路に30mMのシュウ酸水溶液を0.5 mL/min の流速で流し、アノード側の流路にイオン交換水を0.5 mL/min の流速で流した状態で、60 $^\circ\text{C}$ に加熱し、ポテンショスタットによりアノード電極に、カソード電極に対して1.8、2.0、2.2、2.4、2.6、2.6、2.8、又は3.0Vの電位差をかけた。各電位において、20分間定電位運転し、その間のカソード側の生成物を回収して、HPLCを用いて生成物を定量した。結果として、各電位におけるシュウ酸転化率を図17A、ファラデー効率を図17Bに示す。なお、図17Bにおいて、塗りつぶし（下部）はグリオキシル酸生成のファラデー効率を示し、斜線（上部）はグリコール酸生成のファラデー効率を示す。

【0162】

図17A及び図17Bから、シュウ酸転化率は最大で39.4%（2.4V印加時）、C2生成物であるグリオキシル酸及びグリコール酸のファラデー効率は最大で70.7%（2.0V印加時）となった。

【0163】

また、1.8V、2.4V、及び3.0V印加時の電流密度を図18に示す。

図18から、電流密度は最大で22 mA/cm^2 程度（2.4V印加時）であった。

【0164】

[製造例10] アルコール合成用膜電極接合体の製造2

1. カソード電極の製造

2 \times 2.5 cm^2 のチタンメッシュ（真鍋工業社製、100メッシュ）を、0.1% HF水溶液に浸漬した状態で、20分間超音波洗浄を行うことにより、チタンを部分的に溶解させた（HF処理）。HF処理前後におけるチタンメッシュのSEM像を図19に示す。

図19から、チタンメッシュのHF処理により、チタン細線の表面が多孔質化していることが確認された。

【0165】

次いで、イオン交換水で洗浄及び風乾させて、製造例8で示す製造方法（第1の水熱反応工程での220 $^\circ\text{C}$ の加熱時間が12時間）を用いて、カソード電極を得た。

【0166】

2. IrO_2 を用いたアノード電極の製造

製造例9の「2. アノード電極の製造」と同様の方法を用いて、アノード電極を得た。

【 0 1 6 7 】

3 . 膜電極接合体の製造

「 1 . カソード電極の製造」で得られた H F 処理を行ったチタンメッシュを用いた以外は、製造例 9 に示す「 3 . 膜電極接合体の製造」と同様の方法を用いて、膜電極接合体を得た。

【 0 1 6 8 】

[試験例 7] シュウ酸からのグリコール酸合成試験 2

製造例 1 0 で得られた膜電極接合体を用いた以外は、試験例 6 と同様の方法を用いて、定電位運転を行い、カソード側の生成物を定量した。結果として、各電位におけるシュウ酸転化率を図 2 0 A、ファラデー効率を図 2 0 B に示す。なお、図 2 0 B において、塗りつぶし（下部）はグリオキシル酸生成のファラデー効率を示し、斜線（上部）はグリコール酸生成のファラデー効率を示す。

また、1 . 8 V、2 . 4 V、及び 3 . 0 V 印加時の電流密度を図 2 1 に示す。

【 0 1 6 9 】

図 2 0 A 及び図 2 0 B から、シュウ酸転化率は最大で 6 2 . 2 %（2 . 4 V 印加時）、C 2 生成物であるグリオキシル酸及びグリコール酸のファラデー効率は最大で 5 7 . 0 %（2 . 2 V 印加時）となった。上述の試験例 6 の結果（図 1 7 A 及び図 1 7 B）と比較して、チタンメッシュの多孔質化により、シュウ酸転化率の著しい向上が確認された。また、図 2 1 から、電流密度は最大で 2 6 m A / c m² 程度（2 . 4 V 印加時）であった。

【 0 1 7 0 】

[製造例 1 1] アルコール合成用膜電極接合体の製造 3

1 . カソード電極の製造

2 × 2 c m² のチタンメッシュの代わりに、2 × 2 c m² のチタンフェルト（日工テクノ社製、W B / T i / 1 0 / 1 5 0）を用いた以外は、製造例 8 で示す製造方法（第 1 の水熱反応工程での 2 2 0 の加熱時間が 1 2 時間）を用いて、カソード電極を得た。原料のチタンフェルトと製造されたカソード電極の S E M 像を図 2 2 に示す。

図 2 2 から、チタンフェルト表面に多孔質の酸化チタンが形成されたことが確認された。

【 0 1 7 1 】

2 . I r O₂ を用いたアノード電極の製造

製造例 9 の「 2 . アノード電極の製造」と同様の方法を用いて、アノード電極を得た。

【 0 1 7 2 】

3 . 膜電極接合体の製造

「 1 . カソード電極の製造」で得られたチタンフェルトを用いて製造されたカソード電極を用いた以外は、製造例 9 に示す「 3 . 膜電極接合体の製造」と同様の方法を用いて、膜電極接合体を得た。

【 0 1 7 3 】

[試験例 8] シュウ酸からのグリコール酸合成試験 3

製造例 1 1 で得られた膜電極接合体を用いた以外は、試験例 6 と同様の方法を用いて、定電位運転を行い、カソード側の生成物を定量した。結果として、各電位におけるシュウ酸転化率を図 2 3 A、ファラデー効率を図 2 3 B に示す。なお、図 2 3 B において、塗りつぶし（下部）はグリオキシル酸生成のファラデー効率を示し、斜線（上部）はグリコール酸生成のファラデー効率を示す。

また、1 . 8 V、2 . 4 V、及び 3 . 0 V 印加時の電流密度を図 2 4 に示す。

【 0 1 7 4 】

図 2 3 A 及び図 2 3 B から、シュウ酸転化率は最大で 6 0 . 8 %（2 . 4 V 印加時）、C 2 生成物であるグリオキシル酸及びグリコール酸のファラデー効率は最大で 7 8 . 6 %（2 . 4 V 印加時）となった。上述の試験例 6 の結果（図 1 7 A 及び図 1 7 B）と比較して、チタンフェルトの使用により、シュウ酸転化率及びファラデー効率の向上が確認された。

10

20

30

40

50

また、図 2 4 から、電流密度は最大で $15 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 程度 (2.4 V 印加時) であった。

【 0 1 7 5 】

[製造例 1 2] アルコール合成用膜電極接合体の製造 4

1 . カソード電極の製造

製造例 1 1 と同様の方法を用いて、カソード電極を得た。

【 0 1 7 6 】

2 . IrO_2 を用いたアノード電極の製造

乳鉢ですり潰した 40 mg の IrO_2 (和光純薬)、 $240 \mu\text{L}$ の N a f i o n (登録商標) 溶液 ($5 \text{ wt} \%$)、 2.4 mL のイオン交換水、及び 2.4 mL の 2 - プロパノールをバイアル中で混合した。次いで、超音波洗浄機を用いて分散させて、触媒インクを作製した。作製した触媒インクを $2 \times 2 \text{ cm}^2$ のガス拡散カーボン電極 (S G L 社製、S i g r a c e t 2 5 B C) に、乾燥させながら筆で繰り返し塗ることで均一に塗布し、 IrO_2 触媒の担持量を $10 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とした。完全に風乾させて、アノード電極を得た。

【 0 1 7 7 】

3 . 膜電極接合体の製造

「 1 . カソード電極の製造 」 で得られたチタンフェルトを用いて製造されたカソード電極、及び「 2 . IrO_2 を用いたアノード電極の製造 」 で得られた IrO_2 が高密度に担持されたアノード電極を用いた以外は、製造例 9 に示す「 3 . 膜電極接合体の製造 」 と同様の方法を用いて、膜電極接合体を得た。

【 0 1 7 8 】

[試験例 9] シュウ酸からのグリコール酸合成試験 4

製造例 1 2 で得られた膜電極接合体を用い、 30 mM のシュウ酸水溶液の代わりに 1 M のシュウ酸水溶液を用いた以外は、試験例 6 と同様の方法を用いて、定電位運転を行い、カソード側の生成物を定量した。結果として、各電位におけるシュウ酸転化率を図 2 5 A、ファラデー効率を図 2 5 B に示す。なお、図 2 5 B において、塗りつぶし (下部) はグリオキシル酸生成のファラデー効率を示し、斜線 (上部) はグリコール酸生成のファラデー効率を示す。

また、 1.8 V 、 2.4 V 、及び 3.0 V 印加時の電流密度を図 2 6 に示す。

【 0 1 7 9 】

図 2 5 A 及び図 2 5 B から、シュウ酸転化率は最大で 26.6% (3.0 V 印加時)、 $\text{C}2$ 生成物であるグリオキシル酸及びグリコール酸のファラデー効率は最大で 92.9% (2.0 V 印加時) となった。 1 M のシュウ酸水溶液を用いたことにより、上述の試験例 8 (図 2 3 A 及び図 2 3 B) の結果と比較して、ファラデー効率の著しい増加が確認された。

また、図 2 6 から、電流密度は最大で $150 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 程度 (3.0 V 印加時) であった。上述の試験例 8 (図 2 4) の結果と比較して、著しい向上が確認された。

【 0 1 8 0 】

[製造例 1 3] アルコール合成用膜電極接合体の製造 5

1 . カソード電極の製造

製造例 9 と同様の方法を用いて、カソード電極を得た。

【 0 1 8 1 】

2 . IrO_2 を用いたアノード電極の製造

乳鉢ですり潰した 4 mg の IrO_2 (和光純薬)、 $43 \mu\text{L}$ の N a f i o n (登録商標) 溶液 ($5 \text{ wt} \%$)、 0.24 mL のイオン交換水、及び 0.24 mL の 2 - プロパノールをバイアル中で混合した。次いで、超音波洗浄機にて分散させることにより触媒インクを作製した。作製した触媒インクを $2 \times 2 \text{ cm}^2$ のチタンペーパー (トーホーテック社製、W E B T i - K、 0.068 mm 厚) に、乾燥させながら筆で繰り返し塗ることで均一に塗布し、 IrO_2 触媒の担持量を $1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とした。完全に風乾させて、アノード

電極を得た。

【0182】

3. 膜電極接合体の製造

「2. IrO₂を用いたアノード電極の製造」で得られたチタンペーパーにIrO₂が担持されたアノード電極を用いた以外は、製造例9に示す「3. 膜電極接合体の製造」と同様の方法を用いて、膜電極接合体を得た。

【0183】

[試験例10] シュウ酸からのグリコール酸合成試験5

製造例12で得られた膜電極接合体を用いた以外は、試験例6と同様の方法を用いて、定電位運転を行い、カソード側の生成物を定量した。結果として、各電位におけるシュウ酸転化率を図27A、ファラデー効率を図27Bに示す。なお、図27Bにおいて、塗りつぶし(下部)はグリオキシル酸生成のファラデー効率を示し、斜線(上部)はグリコール酸生成のファラデー効率を示す。

また、1.8V、2.4V、及び3.0V印加時の電流密度を図28に示す。

【0184】

図27A及び図27Bから、シュウ酸転化率は最大で82.9%(3.0V印加時)、C2生成物であるグリオキシル酸及びグリコール酸のファラデー効率は最大で60.9%(2.0V印加時)となった。上述の試験例6の結果(図17A及び図17B)と比較して、高印加電圧でのシュウ酸転化率の著しい増加が確認された。

また、図28から、電流密度は最大で150mA/cm²程度(3.0V印加時)であった。上述の試験例6(図18)の結果と比較して、アノードの電極をガス拡散カーボン電極からチタンペーパーに変更することにより、電流密度の著しい向上が確認された。

【0185】

[製造例14] Ti-Zr複合酸化物の製造

Ti-Zr複合酸化物は、ソルボサーマル法を用いて製造した。

具体的には、まず、合計で6.4mmolのチタン(IV)テトライソプロポキシド(東京化成工業製製品コード:T0133)及びジルコニウム(IV)テトラプロポキシド(約70%1-プロパノール溶液)(東京化成工業製製品コード:Z0017)を、50mL容量テフロン加工ステンレススチールオートクレーブ(アズワン株式会社製)中において無水アセトン(関東化学株式会社製品番号:01866-25)30mLと混合し、電気オープン中で200、12時間加熱した。最適構造の触媒を検討するために、チタン及びジルコニウムの金属組成の異なるTi_{1-x}Zr_xO₂(x=0.0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.5, 0.75, 又は1.0)を調製した。反応で得られた白色沈殿物をCentrifuge 5804遠心機(エッペンドルフ社製)により分離した。次いで、約50mLのメタノール、アセトンで2~3回洗浄し、室温で乾燥した。得られた粉末試料は電極作製条件で焼成処理を施し、チタン及びジルコニウムの金属組成の異なる、12種類のTi-Zr複合酸化物を得た。

【0186】

[試験例11] Ti-Zr複合酸化物の構造解析

1. 粉末X線解析測定

次いで、製造例14で得られたチタン及びジルコニウムの金属組成の異なる、12種類のTi-Zr複合酸化物について、Spring-8における理研物質科学ビームラインBL44B2(λ=1.0805Å)の粉末X線回折(XRPD)測定により形状及び結晶構造を調べた。粉末X線回折測定の結果を図29に示す。図29において、(i)はx=0.0~1.0のチタン及びジルコニウムの金属組成の異なる、12種類のTi-Zr複合酸化物の粉末X線回折測定の結果を示し、(ii)はx=0.0~0.15のアナターゼ型結晶構造における101面の回折ピークを示す。

【0187】

図29の(i)から、ソルボサーマル法で作製したTi_{1-x}Zr_xO₂(x=0.0

10

20

30

40

50

~ 0.15) では、アナターゼ型の回折ピークを示した。一方、 $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ ($x = 0.20 \sim 0.75$) では、明瞭な回折ピークが観測されなかった。このことから、 $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ ($x = 0.20 \sim 0.75$) は結晶性の低いアモルファスの構造であることがわかった。また、 ZrO_2 ($x = 1.0$) は、正方晶に帰属される回折パターンを示した。

【0188】

また、図29の(ii)から、 Zr^{4+} 比の増加に伴い、その回折ピークは純粋な TiO_2 ($x = 0.0$) よりも徐々に低角度にシフトしていた。このことから、 Ti^{4+} よりもイオン半径が大きい Zr^{4+} が次第と酸化チタン中のチタンサイトに固溶される、(すなわち、 Ti^{4+} が Zr^{4+} に置換される)ことで、格子が拡張していることが示唆された。また、 Zr^{4+} 比が増加するとその回折ピークの半値幅が小さくなっていることから、その結晶性は向上していると推察された。

10

【0189】

さらに、リートベルト法によるフィッティング解析を行い、アナターゼ型結晶構造の $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ のセルパラメータを求めた。結果を図30A及び図31Bに示す。

【0190】

図30Aから、アナターゼ相の格子定数a及びcは、 Zr^{4+} 含有量の増加とともに徐々に増加した。この格子定数の増加により、アナターゼ相のチタンサイトに Ti^{4+} (0.605) よりも大きいイオン半径を有する Zr^{4+} (0.720) が取り込まれたことが示唆された。

20

一方、 $Ti_{0.85}Zr_{0.15}O_2$ ($x = 0.15$) では、 $x < 0.15$ の $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ よりもa値が小さく、c値が大きかった。この不規則な挙動は、 $Ti_{0.85}Zr_{0.15}O_2$ がアナターゼ相とアモルファス相との間の臨界状態に近いためであると推察された。

【0191】

また、図30Bから、アナターゼ相の結晶子サイズは、 Zr^{4+} 含有量の増加とともに徐々に増加し、その結晶性は向上していることが明らかとなった。以上の結果から、アナターゼ型結晶構造の酸化チタンに Zr^{4+} が固溶した(すなわち、アナターゼ型結晶構造の酸化チタン中の Ti^{4+} が Zr^{4+} に置換された)複合酸化物である $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ を得ることに成功した。

30

【0192】

2. TEM測定

また、TEM(日本電子株式会社製、JEM-2010HCKM)測定により、形状及び結晶構造を調べた。 $x = 0.0$ 、 0.1 、及び 0.5 のTi-Zr複合酸化物のTEM像を図31に示す。

【0193】

図31から、 TiO_2 ($x = 0.0$) 及び $Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ ($x = 0.1$) では、粒子径が2~3 μm 程度のマイクロ粒子が得られた(図31の(i)-1及び(ii)-1参照)。一方、よりジルコニウム含有量の多い $Ti_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ ($x = 0.5$) では、粒子同士が接合した異形粒子の形状が確認された(図31の(iii)-1参照)。

40

【0194】

また、図31における各粒子の拡大像よりそれぞれの表面構造を調べたところ、 TiO_2 ($x = 0.0$) 及び $Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ ($x = 0.1$) では、マイクロ粒子を構成しているのは約5~10nmのナノ結晶であることがわかった(図31の(i)-2及び(ii)-2参照)。しかしながら、 TiO_2 ($x = 0.0$) と $Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ ($x = 0.1$) との101面における面間隔は、それぞれ0.37nmと0.38nmとだった。これは TiO_2 ($x = 0.0$) が Zr^{4+} を取り込むことによって格子が膨張したものと推察された。

【0195】

50

一方、 $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ を構成するナノ結晶のサイズは、ジルコニウム含有量とともに減少する傾向が確認され、 $Ti_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ ($x = 0.5$)を構成するナノ結晶のサイズは、 TiO_2 ($x = 0.0$)及び $Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ ($x = 0.1$)に含まれるものよりも約2~4 nm程小さかった(図31の(iii)-2参照)。

【0196】

3. 粒子の比表面積及び細孔径の測定

また、粒子の比表面積及び細孔径を求めるために、BELSORP-maxガス吸着型比表面積・ナノ細孔径評価装置(日本ベル株式会社製)で窒素吸脱着等温線を測定し、BET(Brunauer, Emmet, and Teller)法による解析を行った。

【0197】

測定結果から、 $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ ($x = 0.0 \sim 0.15$)は、メソポーラス構造の粒子であることがわかり、 TiO_2 ($x = 0.0$)及び $Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ ($x = 0.1$)の比表面積は、それぞれ $113 m^2/g$ 及び $98 m^2/g$ であった。すなわち、10 atom%の Zr^{4+} をアナターゼ型結晶構造の酸化チタンに固溶させても、粒子形状及びその表面構造はほとんど変わらないことが明らかとなった。

【0198】

[製造例15] カソード電極の製造3

次いで、製造例14で得られたチタン及びジルコニウムの金属組成の異なる、12種類のTi-Zr複合酸化物を備える電極を製造した。

具体的には、まず、 $2 \times 2.5 cm^2$ のチタン板を450 で1時間焼成した。次いで、アナターゼ型酸化チタン1~6各10 mgをそれぞれメタノールに分散させ、これを焼成したチタン板の上に塗布した。次いで、酸化チタンが塗布されたチタン板を、昇温速度100 /時間で昇温後、500 で1時間焼成した。次いで、酸化チタンの塗布面積が片面 $2 cm \times 2 cm$ となるように研削を行い、12種類のTi-Zr複合酸化物電極を製造した。

【0199】

[試験例12] 触媒の還元特性確認試験

1. クロノアンペロメトリー

3電極系2室電気化学セル(図9参照)を使用し、製造例15で製造した12種類のTi-Zr複合酸化物電極をカソードとして用いて、試験例2と同様の方法によりクロノアンペロメトリーを行った。

反応条件は50、2時間とし、反応生成物はRID-10A屈折率検出器及びSPD-M20Aダイオードアレイ検出器を備えたLC-20AD高速液体クロマトグラフィー(島津製作所製)を用いて評価した。結果として、図32Aにグリコール酸及びグリコオキシル酸の収率を示し、図32Bにグリコール酸、グリコオキシル酸、及び水素生成のファラデー効率を示す。

【0200】

図32A及び図32Bから、 TiO_2 ($x = 0.0$)では、還元生成物の収率が19.0%であり、そのときのファラデー効率は71.6%であった。また触媒のジルコニウム含有量が $x = 0.1$ まで還元生成物の収率は向上し、そのファラデー効率も増加する傾向が確認できた。最も高活性であった $Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ ($x = 0.1$)では、目的のグリコール酸の収率は32.6%であり、その反応におけるファラデー効率は、91.7%だった。すなわち、シュウ酸の還元反応は、純粋な TiO_2 ($x = 0.0$)よりも $Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ ($x = 0.1$)の方が効率的に進行した。

一方、アモルファス相の $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ ($x = 0.2 \sim 0.75$)及び ZrO_2 ($x = 1.0$)では、触媒活性が非常に低く、シュウ酸からグリコール酸への還元の選択性が低下した。さらに、これらの触媒上では、副反応による多量の水素が生成した。従って、触媒のアナターゼ構造がシュウ酸の還元触媒に求められる重要な性質であることが明らかとなった。

以上の結果から、シュウ酸の電気化学的還元において、アナターゼ相の $Ti_{1-x}Zr_x$

10

20

30

40

50

O_2 ($x = 0.0 \sim 0.15$) は、純粋な TiO_2 ($x = 0.0$) よりも効果的であることが分かった。

【0201】

2. UV - vis 拡散反射スペクトル測定

さらに、製造例 14 で得られたチタン及びジルコニウムの金属組成の異なる、12種類の $Ti - Zr$ 複合酸化物の電子状態を明らかにするために、V - 670 spectrometer 紫外近赤外分光計（日本分光株式会社製）で UV - vis 拡散反射スペクトルを測定した。結果を図 33A 及び図 33B に示す。図 33A は製造例 14 で得られたチタン及びジルコニウムの金属組成の異なる、12種類の $Ti - Zr$ 複合酸化物の UV - vis 拡散反射スペクトルを示すグラフであり、図 33B は図 33A の UV - vis 拡散反射スペクトルの吸収端から求めたバンドギャップエネルギー (E_g) を示すグラフである。なお、バンドギャップエネルギー (E_g) は、吸収端 (nm) を $e_{d g e}$ としたとき、下記式 (1) で表されることから、求めた。

$$E_g = 1240 / e_{d g e} \cdots (1)$$

【0202】

図 33A から、 TiO_2 の吸収開始エネルギーは 380.4 nm であり、 $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ の拡散反射スペクトルは UV 光領域 ($< 380 \text{ nm}$) に位置していた。すなわち、 TiO_2 の拡散反射スペクトルの吸収端はジルコニウム含有量の増加に伴って低波長にシフトした。これは、 Zr^{4+} が酸化チタン中に固溶されることで、そのバンドギャップエネルギー (E_g) が大きくなっていることを意味している。

【0203】

また、図 33B から、アナターゼ相の TiO_2 ($x = 0.0$) では、バンドギャップエネルギー (E_g) は 3.26 eV であり、これまでの既報の値とほとんど同じであった。一方、 1.0 atom\% の Zr^{4+} を含む $Ti_{0.99}Zr_{0.01}O_2$ ($x = 0.01$) では、バンドギャップエネルギー (E_g) は大きく増加し、さらには $Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ ($x = 0.1$) では、それは最も大きい値となり 3.36 eV であった。このバンドギャップエネルギー (E_g) の増加は、アナターゼ相の $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ ($x = 0.0 \sim 0.15$) において、 $Ti 3d$ 軌道により形成された伝導帯が TiO_2 ($x = 0.0$) のそれよりも強い還元電位に位置にあることが示唆された。すなわち、 TiO_2 ($x = 0.0$) よりも $Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ ($x = 0.1$) の方が、伝導帯に蓄えられた電子は強い還元力が備わっているため、シュウ酸の還元反応を活性化すると推察された (図 34 参照。)。その結果、 TiO_2 と同様の粒子形状及び表面構造であるにもかかわらず、アナターゼ相の $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ の方がシュウ酸をより効率的に還元すると推測された。

また、周期表の第 4 族に属するハフニウム (Hf)、ラザホージウム (Rf) 等は、Zr と同族である。よって、 TiO_2 の一部の Ti が、Ti よりも原子半径の大きな Hf 又は Rf に置換されたアナターゼ相の複合酸化物においても、 TiO_2 よりも $Ti 3d$ 軌道により形成された伝導帯に蓄えられた電子は強い還元力が備わっているため、シュウ酸の還元反応を活性化することができ、アナターゼ相の $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ と同様の効果が得られるものと推察される。

【0204】

試験例 11 及び 12 の結果から、 Zr^{4+} を少量固溶させることによる TiO_2 電子状態の微小な変化が、シュウ酸の還元反応に大きく寄与することが明らかとなった。この触媒をシュウ酸の電気化学的還元触媒に適用した場合、目的のグリコール酸が 32.6% の収率で得られ、且つ 91.7% の高いファラデー効率で反応が進行した。これは、上述の試験例 4 ~ 10 において検討した多孔質構造を有する TiO_2 触媒を備えるカソードを用いた試験と比較しても高い値であった。

このから、アナターゼ相の $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ は、グリコール酸電解合成において、特に優れた触媒であると推察された。

【0205】

10

20

30

40

50

[製造例 16] Ti - Nb 複合酸化物の製造

図 35 に示す製造方法を用いて、Ti - Nb 複合酸化物を製造した。

具体的には、まず、第一段階 [Step 1] として、1 g のプロニック (登録商標) F - 127 (PF - 127, Aldrich) 及び NbCl₅ (Mitsunaga Pure Chemicals) を以下の表 1 に示す分量でそれぞれ 1.3 mL の蒸留したエタノールに混合した。

【 0206 】

【表 3】

No.	Name	PF-127 (g)	NbCl ₅ (g)	TiCl ₄ 1mL (g)	Nb Molar Ratio (%)
1	TiO ₂	1	0.00000	1.73	0
2	Nb-1%	1	0.02487	1.73	1
3	Nb-5%	1	0.12970	1.73	5
4	Nb-10%	1	0.27370	1.73	10
5	Nb-20%	1	0.61500	1.73	20
6	Nb-30%	1	1.05590	1.73	30

【 0207 】

次いで、得られた混合溶液を 40℃ で 20 分間攪拌し、色の無い溶液を得た。次いで、得られた溶液をゆっくり攪拌しながら、1 mL の TiCl₄ (和光純薬) を添加し、黄色の溶液を得た。さらに、40℃ で 2 ~ 3 日放置して、粘りのあるゼリー状の物質を得た。最後に、図 35 の [Step 2] に示すように、500℃ で 3 時間焼成し、ニオブの配合割合が異なる 6 種類の Ti - Nb 複合酸化物 (乳白色の粉末) を得た。

20

【 0208 】

[試験例 13] Ti - Nb 複合酸化物の構造解析

1. 粉末 X 線解析測定

製造例 16 で得られたニオブの配合割合が異なる 6 種類の Ti - Nb 複合酸化物について、D2 Phaser (Bruker 社製) を用いた粉末 X 線回折 (XRPD) 測定により形状及び結晶構造を調べた。結果を図 36 に示す。

【 0209 】

図 36 の (i) から、ニオブを混合した酸化チタンは全てアナターゼ型結晶構造をとることが明らかとなった。さらに、図 36 の (ii) から、ニオブの配合量が 20% までは (Nb - 10% を除く)、混合量に応じて、アナターゼ相の 101 面を示すピークが低角度にシフトした。また、20% 以上の配合量では、回折ピークが徐々に高角度にシフトしたことから、電子状態と構造とに変化があることが明らかとなった。一方、Nb - 10% では、チタンとニオブとの相互作用が他の組成の場合と異なるため、他の試料とは異なる傾向を示すが、Nb は混合されている状態にあると考えられる。

30

【 0210 】

2. SEM - EDS (ENERGY dispersive X-ray spectrometry) 測定

製造例 16 で得られたニオブの配合割合が異なる 6 種類の Ti - Nb 複合酸化物のうちニオブが配合された 5 種類の Ti - Nb 複合酸化物について、エネルギー分散型 X 線分光器 (ENERGY dispersive X-ray spectrometer; EDS) を備える SEM を用いて測定し、ニオブの含有量を算出した。結果を図 37 に示す。

40

【 0211 】

図 37 から、試料に含まれているニオブの量は、合成に使用されたニオブの量と比較して少ないが、原料の量に比例して増加することが明らかとなった。

【 0212 】

3. UV - vis 拡散反射スペクトル測定

製造例 16 で得られたニオブの配合割合が異なる 6 種類の Ti - Nb 複合酸化物のうち

50

ニオブが配合された5種類のTi-Nb複合酸化物について、V-670 spectrometer紫外近赤外分光計（日本分光株式会社製）でUV-vis拡散反射スペクトルを測定した。結果を図38に示す。また、各Ti-Nb複合酸化物のUV-vis拡散反射スペクトルの吸収端から算出されたバンドギャップエネルギー（Eg）を以下の表2に示す。

【0213】

【表4】

Name	Bandgap Energy (eV)
Anatase TiO ₂	3.19
Nb-1%	3.19
Nb-5%	3.22
Nb-10%	3.23
Nb-20%	3.25
Nb-30%	3.22
Nb ₂ O ₅	3.40 ※1

※1：参考文献「Adv. Mater, 13(18), 1377-1380(2011).」から引用。

【0214】

図38から、吸収端がニオブの配合量に応じて変化することが明らかとなった。

また、表2から、バンドギャップエネルギー（Eg）はニオブの配合量の増加とともに増大する傾向がみられた。 20

【0215】

[製造例17] カソード電極の製造4

次いで、製造例16で得られたニオブの配合割合が異なる6種類のTi-Nb複合酸化物のうちニオブが配合された5種類のTi-Nb複合酸化物を用いて、カソード電極を製造した。

具体的には、まず、 $2 \times 2.5 \text{ cm}^2$ のチタンホイルを空気雰囲気下、450 で1時間焼成した。次いで、0.2~0.3 mLのエタノールに、酸化チタン及びニオブの配合割合が異なる5種類のTi-Nb複合酸化物（10~15 mg）を懸濁し、チタンホイルの両面に滴下し、電極上に均一な触媒層を形成した。次いで、触媒層が形成された電極を、空気を流通させながら、500 で1時間焼成し、カソード電極を得た。 30

【0216】

[試験例14] 触媒の還元特性確認試験

1. クロノアンペロメトリー

製造例17で得られたニオブの配合割合が異なる5種類のTi-Nb複合酸化物を触媒層に備えるカソード電極を用いた以外は、試験例12と同様の方法によりクロノアンペロメトリーを行った。

結果として、図39Aにシュウ酸転化率を示し、図39Bにグリコール酸及びグリコオキシル酸生成のファラデー効率を示す。なお、図39Bにおいて、「GO」とはグリコオキシル酸を示し、「GA」とはグリコール酸を示す。 40

【0217】

図39A及び図39Bから、Nb-10%の触媒上でシュウ酸転化率及びグリコール酸生成のファラデー効率が特に高いことが明らかとなった。

以上の結果から、ニオブの混合により、酸化チタンの構造、電子状態、及び触媒特性が変化することがわかった。

また、周期表の第5族に属するバナジウム（V）、タンタル（Ta）、ドブニウム（Db）等は、Nbと同族であり、5価の酸化状態をとる。よって、TiO₂の一部のTiがV、Ta、又はDbに置換されたアナターゼ相の複合酸化物においても、V、Ta、又はDbの混合により、酸化チタンの構造、電子状態、及び触媒特性が変化し、アナターゼ相のTi-Nb複合酸化物と同様の効果が得られるものと推察される。 50

【 0 2 1 8 】

[製造例 1 8]

1 . 電極材料の準備

光アノード用の Ga_2O_3 (高純度化学、GAO01PB)、 WO_3 (高純度化学、W
WO03PB) 粉末は市販品を用い、カソード用の TiO_2 粉末は触媒学会参照触媒部会
が提供する日本参照触媒酸化チタン TIO-7 (アナターゼ型、比表面積： $270\text{ m}^2/\text{g}$ 、結
晶子径： 8 nm) 及び TIO-8 (アナターゼ型、比表面積： $338\text{ m}^2/\text{g}$ 、結
晶子径： 4 nm) を用いた。 $BiVO_4$ は、公知の方法 (参考文献：J. Q. Yu, et al.,
" Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrother
mally synthesized $BiVO_4$ ", Adv. Funct. Mater., vol.16, p2163 2169, 2006.) に従い
、合成した。

10

$BiVO_4$ の合成方法として、具体的には、まず、原料である硝酸ビスマス・5水和物
 38.8 g (関東化学、04208-30) 及びメタバナジン酸アンモニウム 9.36 g
(関東化学、01332-30) を、それぞれモル濃度 1.84 mol/L の硝酸水溶液
 100 mL に溶解させた。次いで、調製した2つの水溶液を混合し、尿素 15 g (和光、
219-00175) を加えて溶解させた。次いで、調製した水溶液を 90°C の湯浴中に
設置して、加熱しながら8時間攪拌した。析出した $BiVO_4$ 粉末をろ過し、真空下で2
4時間乾燥させて、 $BiVO_4$ 粉末を得た。

【 0 2 1 9 】

2 . 光アノードの製造

Ga_2O_3 、 WO_3 、又は $BiVO_4$ の粉末各 0.1 g を、それぞれ 0.5 mL の蒸留
水に分散させ、アセチルアセトン 0.03 mL 、トリトン X 0.03 mL を加えて、メノ
ウ乳鉢で10分間混合した。次いで、調製した懸濁液 0.05 mL を、導電性ガラス電極
基板 ($2 \times 2\text{ cm}^2$) 上に滴下した。ガラス電極基板表面から $63\text{ }\mu\text{m}$ 離れた位置に設置
したガラス棒を一定速度でスライドさせて、滴下した懸濁液をガラス電極基板上に広げる
スキージ法 (参考文献：S. Kitano, et al., " Bifunctionality of Rh^{3+} Modifier on TiO_2
and Working Mechanism of Rh^{3+}/TiO_2 Photocatalyst under Irradiation of Visible
Light ", J Phys Chem C, vol.117, p11008 11016, 2013.) により、懸濁液を均一に塗
布した。次いで、空気雰囲気下で 450°C (昇温速度： $10^\circ\text{C}/\text{min}$)、30分間焼成
処理し、光アノードを得た。

20

30

【 0 2 2 0 】

3 . カソードの製造

基板となるチタン板 (厚さ \times 幅 \times 長さ： $0.1 \times 2 \times 2\text{ cm}$ 、ニラコ、TI-4533
21) を空気雰囲気下で 450°C (昇温速度： $10^\circ\text{C}/\text{min}$)、30分間焼成処理した。
次いで、日本参照触媒酸化チタン JRC-TIO-7 (アナターゼ型、比表面積： $270\text{ m}^2/\text{g}$ 、結
晶子径： 8 nm)、又は TIO-8 (アナターゼ型、比表面積： $338\text{ m}^2/\text{g}$ 、結
晶子径： 4 nm) それぞれ 10 mg をメタノール 0.2 mL に懸濁させた。次
いで、懸濁液をそれぞれ焼成したチタン板の両面に滴下し、室温でメタノールを蒸発させ
て TiO_2 粉末をチタン板上に塗布した。TIO-7の場合は、空気雰囲気下で 500°C
(昇温速度： $1.7^\circ\text{C}/\text{min}$)、5時間焼成処理し、TIO-8の場合は、空気雰囲気
下で 450°C (昇温速度： $10^\circ\text{C}/\text{min}$)、30分間焼成処理し (参考資料：「R. Wat
anabe, et al., " CO_2 free electric power circulation via direct charge and disch
arge using the glycolic acid/oxalic acid redox couple ", Energ Environ Sci, vol.
8, p1456 1462, 2015.」、「S. Kitano, et al., " Hydrogenation of oxalic acid usin
g light assisted water electrolysis for the production of an alcoholic compound
", Green Chem, vol.18, p3700 3706, 2016.」)、異なる酸化チタン触媒を備える2種
類のカソードを得た。

40

【 0 2 2 1 】

[試験例 1 5] 酸化チタン触媒を備えるカソード電極及び光アノード電極を用いたアルコ
ール合成試験

50

1. 電気化学反応試験

2室型ガラスセル(内容積75cm³)(図40参照)を使用し、製造例18で得られた光アノード及びカソードを用いて、2電極系によって電気化学反応試験を行った。

TIO-7の場合は、アノード側セルに0.2mol/Lの硫酸ナトリウム(以下、「Na₂SO₄」)と称する場合がある。)水溶液(pH5.6)40mL、カソード側セルに濃硫酸を加えてpH1.0に調整したシュウ酸0.108gを含む0.2mol/LのNa₂SO₄水溶液40mLをそれぞれ満たした。

TIO-8の場合は、アノード側セルに0.16mol/LのNa₂SO₄水溶液(pH5.8)40mL、カソード側セルに濃硫酸を加えてpH1.2に調整したシュウ酸0.576gを含む0.16mol/LのNa₂SO₄水溶液40mLをそれぞれ満たした

10

【0222】

両セル間には、プロトン交換ナフィオン膜を設置した。作成した電極は、金属性電極固定ロッドを用いて固定した。アノード側セルに光アノードを、カソード側セルに酸化チタンカソードを設置し、電極部分を水溶液に浸漬させ、テフロン性キャップを両セルに設置した。両セルの水溶液にアルゴンガスを30分間流通させ、系内から大気を除去した。光波長調節用ガラスフィルターを装着した300Wキセノンランプ(イノテックス、LX-300F)を光源として、波長200、300、又は400nm以上の光を光アノードにのみ照射した。両セルの水溶液の温度を、TIO-8の場合は25、TIO-7の場合は50に設定し、光照射下又は暗所下で光アノード-酸化チタンカソード間に0Vから2.5Vまで電圧を印加した。図41A~図41Cは、各光アノードとTIO-8を塗布した酸化チタンカソードとを用いた電気化学反応試験での暗所下及び光照射下での電流電圧曲線を示すグラフである。図41A~図41Cにおいて、点線は暗所下における結果を示し、実線は光照射下における結果を示す。

20

【0223】

図41A~図41Cから、暗所下では、全ての光アノードにおいて電流が流れるために2.1V以上の電圧を印加する必要がある。また、光照射下では、全ての光アノードにおいて電流が流れるために必要なバイアスは暗所下の場合よりも低減し、低減の程度の序列はWO₃>BiVO₄>Ga₂O₃となった。

WO₃光アノードを用いた場合は、水の酸化とシュウ酸の還元とに必要な理論電圧である1.1V以下の0.6Vから電流が流れたことから、本系が光エネルギーを電気化学反応に利用可能であることが明らかとなった。

30

【0224】

また、WO₃光アノードとTIO-7を塗布した酸化チタンカソードとを用いて、暗所下及び異なる波長の光(波長200、300、又は400nm以上)を照射した時の電流電圧曲線を図42に示す。図42において、曲線aは暗所下、曲線bは波長400nm以上の光照射下、曲線cは波長300nm以上の光照射下、曲線dは波長200nm以上の光照射下での電流電圧曲線を示す。

【0225】

図42から、暗所下では、電流が流れるために2.1V以上の電圧を印加する必要がある(図42中の曲線a参照)。光照射下では、照射光波長に関わらず、電流が流れるために必要なバイアスが低減し、理論電圧である1.1V以下の電圧(0.5V)から電流が流れた。波長200nm以上(図42中の曲線d参照)及び300nm以上(図42中の曲線c参照)の光照射下においては、ほぼ同様の電流電圧曲線が得られた。波長400nm以上(図42中の曲線b)の光照射下において電流が流れ始めた電圧は、波長200nm及び300nm以上の光照射下とほぼ同様だった。

40

【0226】

2. クロノアンペロメトリー

一定電圧印加反応(以下、「クロノアンペロメトリー」と称する場合がある。)では、WO₃光アノード又はコイル状白金アノード(23cm、BAS、012961)とTiO

50

- 7 を塗布した酸化チタンカソードとを用いた。アノード側セルに 0.2 mol/L の Na_2SO_4 水溶液 ($\text{pH} 5.6$) 40 mL 、カソード側セルに濃硫酸を加えて $\text{pH} 1.0$ に調整したシュウ酸 0.108 g を含む 0.2 mol/L の Na_2SO_4 水溶液 40 mL をそれぞれ満たした。

アノード側セルに WO_3 光アノード又はコイル状白金アノードを、カソード側セルに酸化チタンカソードと銀塩化銀 (以下、「 Ag/AgCl 」と称する場合がある。) 参照電極 (インターケミ、 Ag/AgCl) とを設置し、電極部分を水溶液に浸漬させ、テフロン性キャップを両セルに設置した。両セルの水溶液にアルゴンガスを 30 分間流通させ、系内から大気を除去した。 WO_3 光アノードの場合、光波長調節用ガラスフィルターを装着した 300 W キセノンランプ (イノテックス、 $\text{LX}-300\text{F}$) を光源として、波長 300 、又は 400 nm 以上の光を光アノードにのみ照射した。両セルの水溶液の温度を 50 に設定し、光照射下又は暗所下で光アノード - 酸化チタンカソード間に 1.0 V 又は 1.5 V の電圧を 2 時間印加した。

また、参考例として白金アノードの場合については、 3 電極系により反応を行った。暗所下において、 Ag/AgCl 参照電極を基準として酸化チタンカソードに一定電位を 2 時間印加した。

結果として、シュウ酸還元生成物 (グリオキシル酸及びグリコール酸) に対する電流効率を図 4.3 に示す。

【0227】

図 4.3 から、暗所下においては、 1.5 V の電圧を印加してもシュウ酸還元反応は進行せず、生成物は得られなかった。一方、光照射下においては、シュウ酸還元生成物であるグリオキシル酸及びグリコール酸が生成され、光波長範囲が広く、電圧が大きいほど高い電流効率を得られた。波長 300 nm 以上の光照射下、 1.5 V の電圧印加条件において、 80% の電流効率が達成された。

これらの結果から、 WO_3 光アノードによって吸収された光エネルギーを、シュウ酸の還元反応に利用することに世界で初めて成功した。

【0228】

また、様々な反応条件における酸化チタンカソードの電位に対するシュウ酸還元反応の電流効率を比較するために、 WO_3 光アノード又は白金アノードと $\text{TiO}-7$ を塗布した酸化チタンカソードとを用いたクロノアンペトメトリーでのシュウ酸還元生成物に対する電流効率を酸化チタンカソードの電位に対してプロットしたグラフを図 4.4 に示す。図 4.4 において、黒丸のプロットは、 2 電極系であって、波長 400 nm 以上の光照射下での WO_3 光アノードと $\text{TiO}-7$ を塗布した酸化チタンカソードとを用いたクロノアンペトメトリーの結果を示し、黒三角のプロットは、 2 電極系であって、波長 300 nm 以上の光照射下での WO_3 光アノードと $\text{TiO}-7$ を塗布した酸化チタンカソードとを用いたクロノアンペトメトリーの結果を示し、黒四角のプロットは、 3 電極系であって、参考例として白金アノードと $\text{TiO}-7$ を塗布した酸化チタンカソードとを用いたクロノアンペトメトリーの結果を示す。

【0229】

図 4.4 から、電極系及び反応条件に関わらず、シュウ酸還元反応の電流効率は酸化チタンカソードの電位に依存し、火山型の傾向を示した。また、酸化チタンカソードの電位が約 -0.6 V vs RHE の時に、電流効率は 99% の最大値を示した。

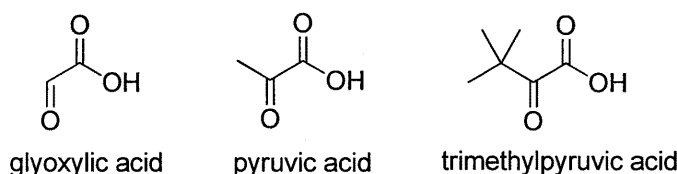
【0230】

[試験例 1.6] グリオキシル酸、ピルビン酸、トリメチルピルビン酸を原料とするアルコール合成

本試験では、以下の化学式で表される、グリオキシル酸 (和光純薬株式会社販売元コード: $071-00912$)、並びにグリオキシル酸を基本骨格とし、そのカルボニル炭素にメチル基が導入されたピルビン酸 (東京化成工業株式会社製品コード: $P0579$)、及びそのカルボニル炭素に tert- ブチル基が導入されたトリメチルピルビン酸 (東京化成工業株式会社製品コード: $D3609$) の 3 種類を反応基質として用いた。

【 0 2 3 1 】

【 化 1 】



【 0 2 3 2 】

1. サイクリックボルタンメトリー

触媒反応の有無はサイクリックボルタンメトリーで調べた。VersaSTAT 4 ポテンシオスタットを用いて、0.03 M の基質 / 0.2 M の Na_2SO_4 水溶液 80 mL を 50 にてサイクリックボルタモグラムを記録した。なお、測定における掃引速度は 10 mV / s とした。カソードには、製造例 8 で製造された 9 種類の酸化チタン / チタンメッシュ電極のうち、第 1 の水熱反応工程での 220 の加熱時間が 12 時間である酸化チタン / チタンメッシュ電極（作用極面積：4 cm²）を使用し、アノードには白金線（230 × 0.5 mm、BAS）を使用し、参照電極に Ag / AgCl（RE-1B、BAS）を使用した。基質溶液はあらかじめ、セルの内部から空気をパージするために、Ar ガスを 30 分間バブリングした。ブランク溶液である 0.2 M の Na_2SO_4 水溶液のサイ

クロックボルタンメトリーも、同じ手順で測定した。各基質におけるサイクリックボルタモグラムを図 45 A ~ 図 45 C に示す。図 45 A ~ 図 45 C において、実線は基質存在下、点線は基質非存在下で記録されたサイクリックボルタモグラムである。

【 0 2 3 3 】

図 45 A ~ 図 45 C から、グリオキシル酸の場合、+0.01 V から電位を卑に印加したとき電流が生じ、その電流は還元方向に電位を掃引するとともに大きくなった。印加電位に依存して電流が得られていることから、これはグリオキシル酸が還元することで得られる還元電流であると理解できた。従って、グリオキシル酸の還元反応における開始電位は +0.01 V であった。

一方で、ピルビン酸及びトリメチルピルビン酸の還元反応における開始電位は、それぞれ -0.01 V 及び -0.09 V であった。すなわち、グリオキシル酸のアルデヒド基にメチル基又は tert - ブチル基が導入されることで、開始電位が徐々に卑にシフトしていることがわかった。換言すれば、本試験の電極触媒反応において、置換基導入されていないグリオキシル酸が最も反応性に富んだ化学構造であることが示唆された。

【 0 2 3 4 】

2. クロノアンペロメトリー

クロノアンペロメトリーでも、VersaSTAT 4 ポテンシオスタットを用いた 3 電極系で行った。カソードには、製造例 8 で製造された 9 種類の酸化チタン / チタンメッシュ電極のうち、第 1 の水熱反応工程での 220 の加熱時間が 12 時間である酸化チタン / チタンメッシュ電極（作用極面積：4 cm²）を使用し、アノードには白金線（230 × 0.5 mm、BAS）を使用し、参照電極に Ag / AgCl（RE-1B、BAS）を使用した。電解セルにはカソードセル及びアノードセルが備わった 2 室セルを使用した。この際、カソードセルに 0.03 M の基質 / 0.2 M の Na_2SO_4 水溶液 40 mL、アノードセルに 0.2 M の Na_2SO_4 水溶液 40 mL、セパレータにプロトン伝導膜 Nafion（登録商標）（NRE-212、Sigma-Aldrich）を用いた。セルの内部から空気をパージするために、Ar ガスを 30 分間バブリングした。触媒試験は、-0.7 V vs RHE、50 で 2 時間行った。反応生成物は島津製作所製の RID-10A 屈折率検出器及び SPD-M20A ダイオードアレイ検出器を備えた LC-20AD HPLC を使って評価した。また、各基質分子における炭素の電子密度は、Bruker AVANCE-400 NMR 分光計（400 MHz）で調べた。HPLC により評価した各基質の反応溶液のクロマトグラムを図 46 A ~ 図 46 C に示す。図 46 A

～図46Cにおいて、一番下の曲線は原料溶液のクロマトグラム、中央の曲線は反応溶液のクロマトグラム、一番上の曲線は還元生成物のクロマトグラムを示す。

【0235】

図46A～図46Cから、グリオキシル酸の場合、反応溶液において原料由来の保持時間7.7minのピークが消失し、新たに9.1minに新たなピークが確認された。加えて、そのピークはグリコール酸の保持時間と一致していることから、クロノアンペロメトリーによりグリオキシル酸はグリコール酸へ誘導されることが分かった。加えて、反応溶液のクロマトグラムにおけるピークエリアから算出したグリコール酸の収率は95%であり、円滑に反応が促進していることがわかった。

一方、クロノアンペロメトリーによりピルピン酸は乳酸へ、トリメチルピルピン酸は2-ヒドロキシ-3,3-ジメチル酪酸へ電気化学的還元されていることがわかった。反応溶液におけるそれぞれの収率は、68%及び55%であった。すなわち、グリオキシル酸のアルデヒド基にメチル基又はtert-ブチル基が導入された場合、還元生成物の収率が低下することがわかった。これは置換基導入により、反応点のカルボニル炭素に隣接する官能基の嵩高さやその電子密度の変化が、電極還元反応の進行を抑制しているものと推察された。

【0236】

3. ^{13}C -NMR測定

反応点であるカルボニル炭素における電子密度を知るために、各基質の ^{13}C -NMR測定を行った。結果を図47に示す。

【0237】

図47から、グリオキシル酸のカルボニル炭素由来のピークは172.5ppmであった。また、ピルピン酸及びトリメチルピルピン酸のカルボニル炭素由来のピークはそれぞれ194.3ppm及び204.2ppmであった。カルボニル炭素にメチル基又はtert-ブチル基を導入するにつれ、そのピークは低磁場へシフトしていたことから、カルボニル炭素の電子密度は徐々に低下したことが示唆された。すなわち、本試験のクロノアンペロメトリーにおいて、反応性に一番優れていたグリオキシル酸のカルボニル炭素は非常に電子密度が高く、また反応性が一番乏しかったトリメチルピルピン酸は電子密度が低いことが明らかとなった。

これらのことから、グリオキシル酸ユニットを有する基質を用いたアルコール電解合成反応では、そのカルボニル炭素の電子密度が高いほど、その還元反応は円滑に進行することが示唆された。

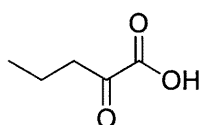
【0238】

[試験例17] 2-オキソペンタン酸、2-オキソグルタル酸を原料とするアルコール合成

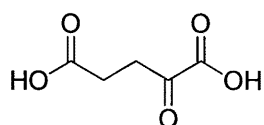
基本骨格であるグリオキシル酸分子における親水-疎水的官能基の有無が、電解反応に与える影響を調べた。具体的には、本試験では、以下の化学式で表される、グリオキシル酸のカルボニル炭素にプロピル基が導入された2-オキソペンタン酸（東京化成工業株式会社販売元コード：K0015）、及びそのアルキル末端にカルボキシ基が導入された2-オキソグルタル酸（東京化成工業株式会社販売元コード：K0005）を反応基質として用いた。

【0239】

【化2】



2-oxopentanoic acid



2-oxoglutaric acid

【0240】

1. サイクリックボルタンメトリー

反応基質として、2 - オキソペンタン酸又は2 - オキソグルタル酸を用いた以外は、試験例16の「1. サイクリックボルタンメトリー」と同様の方法を用いて、サイクリックボルタンメトリーを行った。各基質におけるサイクリックボルタモグラムを図48A及び図48Bに示す。なお、図48A及び図48Bにおいて、実線は基質存在下、点線は基質非存在下で記録されたサイクリックボルタモグラムである。

【0241】

図48A及び図48Bから、2 - オキソペンタン酸の場合、 -0.07 V から電位をマイナスに印加したとき電流が生じ、その電流は還元方向に電位を掃引するとともに大きくなつた。印加電位に依存して電流が得られていることから、これは2 - オキソペンタン酸が還元することで得られる還元電流であると理解できた。したがって、2 - オキソペンタン酸の還元反応における開始電位は -0.07 V であった。

一方、2 - オキソグルタル酸の還元反応における開始電位は -0.04 V であった。すなわち、どちらの基質においても触媒反応の進行が確認され、さらには2 - オキソペンタン酸のアルキル鎖末端にカルボキシ基を導入し分子の親水性が向上しても、開始電位はほとんど変わらないことがわかった。

【0242】

2. クロノアンペロメトリー

反応基質として、2 - オキソペンタン酸又は2 - オキソグルタル酸を用いた以外は、試験例16の「2. クロノアンペロメトリー」と同様の方法を用いて、クロノアンペロメトリーを行った。HPLCにより評価した各基質の反応溶液のクロマトグラムを図49A及び図49Bに示す。図49A及び図49Bにおいて、一番下の曲線は原料溶液のクロマトグラム、一番上の曲線は反応溶液のクロマトグラムを示す。

【0243】

図49A及び図49Bから、2 - オキソペンタン酸の場合、反応溶液において原料由来の保持時間 10.9 min のピークが消失し、 12.2 min に新たなピークが確認された。また、反応溶液のクロマトグラムにおけるピークエリアから算出した還元生成物の収率は 53% であり、電気化学的還元反応の進行が確認された。

一方、2 - オキソグルタル酸の反応溶液では、 8.1 min に原料とは異なる新たなピークが出現し、その生成物の収率は 96% であった。すなわち、2 - オキソペンタン酸のアルキル鎖末端にカルボキシ基を導入することで、還元生成物の収率が著しく向上することがわかった。これは、カルボキシ基の付与に伴う基質 - 触媒間の相互作用及び基質分子における親水 - 疎水性の変化が、電極還元反応に影響を与えることが示唆された。

【0244】

3. ^1H - NMR測定

反応溶液中における2 - オキソペンタン酸又は2 - オキソグルタル酸の還元生成物を明らかにするために、 ^1H - NMR測定を行った。結果を図50A及び図50Bに示す。図50A及び図50Bにおいて、上のグラフは、原料溶液の測定結果を示し、下のグラフは反応溶液の測定結果を示す。

【0245】

図50Aから、反応前では原料、そのコンタミネーション及び重溶媒内標準物質である3 - (トリメチルシリル) - 1 - プロパン - 1, 1, 2, 2, 3, 3 - d6 - スルホン酸ナトリウムのプロトンが確認できた。一方、反応溶液では、 4.0 ppm に反応生成物由来のピークが確認された。公知の論文における2 - ヒドロキシペンタン酸の ^1H - NMRスペクトルを確認したところ、そのピークは2 - ヒドロキシペンタン酸の不斉炭素におけるプロトンであることが分かった。すなわち、クロノアンペロメトリーにより2 - オキソペンタン酸は、2 - ヒドロキシペンタン酸へ誘導されることが示唆された。

【0246】

また、図50Bから、反応前では原料のプロトンのみが確認できたが、反応溶液では重

10

20

30

40

50

溶媒内標準物質である 3 - (トリメチルシリル) - 1 - プロパン - 1, 1, 2, 2, 3, 3 - d 6 - スルホン酸ナトリウムのプロトン以外に、還元生成物と思われるピークが 4 つ確認された。2.0 ppm 付近におけるケミカルシフトの異なる 2 つのピーク c は、2.3 ppm のピーク b よりも積分強度が約半分であった。また、4.0 ppm にカルボン酸に隣接する不斉炭素原子におけるプロトンが確認された。

以上のことから、クロノアンペロメトリーにより 2 - オキソグルタル酸は、ラクトン類である 5 - オキソ - テトラヒドロフラン - 2 - カルボン酸へ誘導されることが示唆された。

【0247】

4. 液体クロマトグラフ質量分析

2 - オキソグルタル酸の還元生成物の詳細な構造決定を行うため、液体クロマトグラフ質量分析計を用いて、エレクトロスプレー法ネガティブモードで質量分析を行った。結果を図 5 1 に示す。

【0248】

図 5 1 から、反応溶液において、129.0 m/z 及び 147.0 m/z に脱プロトン化分子 $[M - H]^-$ が確認された。また、還元生成物として期待される化合物 2 - オキソグルタル酸におけるカルボニル酸素が還元された 2 - ヒドロキシグルタル酸及びその環状エステル化合物 5 - オキソ - テトラヒドロフラン - 2 - カルボン酸のシミュレーションを行った。その結果、147.0 m/z は 2 - ヒドロキシグルタル酸、129.0 m/z は 5 - オキソ - テトラヒドロフラン - 2 - カルボン酸に帰属されることが分かった。

以上の検討により、クロノアンペロメトリーにより調製した反応溶液には、2 - ヒドロキシグルタル酸とそれが環状エステル化した 5 - オキソ - テトラヒドロフラン - 2 - カルボン酸とが、含まれていることが明らかとなった。これは電解合成時の溶液の pH が 2.3 であったため、2 - ヒドロキシグルタル酸 / 5 - オキソ - テトラヒドロフラン - 2 - カルボン酸間にプロトンによる化学的平衡が成立したためであると推察された。換言すれば、2 - オキソグルタル酸は 2 - ヒドロキシグルタル酸を経由した後、5 - オキソ - テトラヒドロフラン - 2 - カルボン酸へ誘導されたことが示唆された。

【0249】

酸触媒条件下におけるヒドロキシカルボン酸（分子内にヒドロキシ基及びカルボキシ基を有する化合物）の脱水反応でラクトンを合成する方法はこれまで多く報告されている。今回、電気化学的な還元反応を用いて、2 - オキソペンタン酸からそのカルボニル基が還元された 2 - ヒドロキシグルタル酸を合成し、さらには溶液中のプロトンでその環状エステル化合物 5 - オキソ - テトラヒドロフラン - 2 - カルボン酸が得られた。

このプロトン存在下における 2 - ヒドロキシグルタル酸と 5 - オキソ - テトラヒドロフラン - 2 - カルボン酸との化学平衡は、これまでの有機化学的知見から図 5 2 のような反応経路であると推察された。この機構は、2 - ヒドロキシグルタル酸が電極触媒反応により 2 - ヒドロキシグルタル酸へ誘導された後、プロトンによるカルボニル基へのアルコールの付加、及びそれに続くプロトンによる脱水反応により、5 - オキソ - テトラヒドロフラン - 2 - カルボン酸が得られるものである。この化学平衡はヒドロキシカルボン酸におけるヒドロキシ基及びカルボキシ基間の炭素数に強く影響を受けることが知られている。また、本試験では、上述の ^1H - NMR 測定の結果から、2 - ヒドロキシグルタル酸よりも 5 - オキソ - テトラヒドロフラン - 2 - カルボン酸の方が優先して生じていることが明示された。これらのことから、2 - ヒドロキシグルタル酸はその最適な炭素数を有していたため、分子内エステル化反応が起きたものと推察された。

【0250】

5. ^{13}C - NMR 測定

反応点であるカルボニル炭素における電子密度を知るために、2 - オキソペンタン酸及び 2 - オキソグルタル酸の ^{13}C - NMR 測定を行った。結果を図 5 3 に示す。

【0251】

図 5 3 から、2 - オキソペンタン酸のカルボニル炭素由来のピークは 196.8 ppm であり、2 - オキソグルタル酸のカルボニル炭素由来のピークは 195.4 ppm であっ

10

20

30

40

50

た。よって、2 - オキソペンタン酸のアルキル鎖末端にカルボキシ基が導入された2 - オキソグルタル酸でも、反応点であるカルボニル炭素の電子密度はほとんど変わらないことが分かった。

一方、本試験のクロノアンペロメトリーにおいて、2 - オキソペンタン酸と2 - オキソグルタル酸とのカルボニル炭素における電子密度はほとんど変わらないにも関わらず、その還元反応の進行は大きな差異が生じていた。これはカルボキシ基の付与に伴う基質 - 触媒間の相互作用及び基質分子における親水 - 疎水性の変化が、電極還元反応の進行に強く影響を与えることが示唆された。

【0252】

また、2 - オキソグルタル酸を用いたクロノアンペロメトリーにおいて、2 - ヒドロキシグルタル酸が得られた後、それが環状エステル化した5 - オキソ - テトラヒドロフラン - 2 - カルボン酸が、高収率で得られることが明らかとなった。これは還元生成物である2 - ヒドロキシグルタル酸の酸触媒平衡が、その生成物へ片寄ったためであると推察された。

これまで、電気化学的手法を用いたカルボン酸化合物からの高効率なラクトン類の合成方法は知られておらず、本発明の一態様に係るアルコールの製造方法を用いることで、初めて見出された。したがって、上記の結果はとても意義深いものと考えられる。なお、本反応は室温下で進行し、電解合成反応条件を酸性条件にするだけの簡便な操作でラクトンが得られる。よって、本反応によるラクトン類の合成方法は汎用性が高い。ラクトン類は医薬品や天然物の重要な中間体生成物と位置付けられており、望みの薬理活性を見出すために、その類似骨格や不斉炭素における官能基の立体制御は必須である。

したがって、本発明の一態様に係るアルコールの製造方法をさらに発展させることで、電気化学反応によってカルボン酸化合物から有用なラクトン類に直接変換する方法としても活用できるものと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0253】

本発明の一実施形態に係る触媒、カソード、アルコール合成用膜電極担持体、及びアルコール合成装置によれば、特定の構造を有する酸化チタンを含む触媒を用いた電気化学的還元反応により、カルボン酸類から高選択的且つ高収率でアルコールを得ることができる。

また、本発明の一実施形態に係るアルコール合成用膜電極担持体及びアルコール合成装置によれば、アノードにおいて水又は水蒸気が分解されて電解膜を通過したプロトンがカソードに供給されるため、カソード側に別途水素を供給する手段を必要としない。そのため、速やかにカルボン酸類の水素化（すなわち、還元）が進行し、高効率でアルコールを生成することができる。

また、本発明の一実施形態に係るアルコールの製造方法によれば、高選択的且つ高収率でアルコールを簡便に製造することができる。

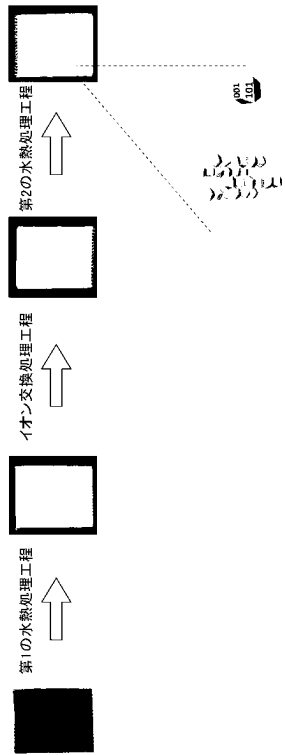
また、本発明の一実施形態に係るカソードの製造方法によれば、前記触媒を用いた電気化学的還元反応により、カルボン酸類から高選択的且つ高収率でアルコールを合成可能なカソードを簡便に製造することができる。

【符号の説明】

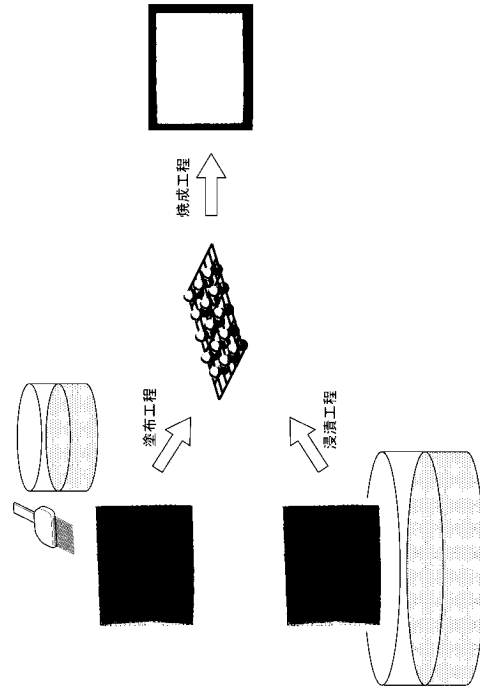
【0254】

1 A , 2 A , 3 A アルコール合成装置、1 カソード触媒、2 第1の担持体、3 アノード触媒、4 第2の担持体、10 カソード、11 アノード、12 電解質膜、13 導線、14 冷却器、15 冷却水循環流路、16 熱交換器、100 アルコール合成用膜電極接合体、101 電解部、102 第1の供給手段、103 第2の供給手段、104 回収手段、105 第1の制御手段、106 第2の制御手段。

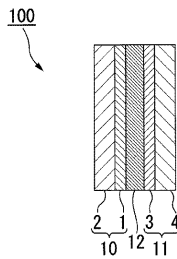
【 図 1 】



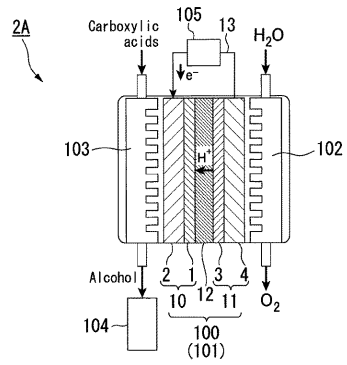
【 図 2 】



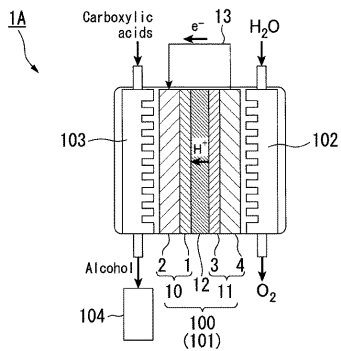
【 図 3 】



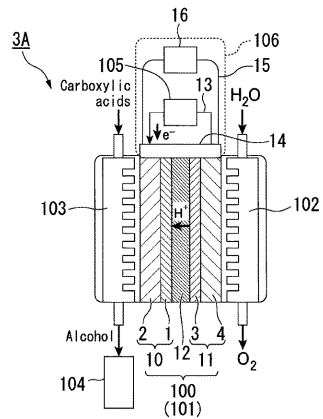
【 図 5 】



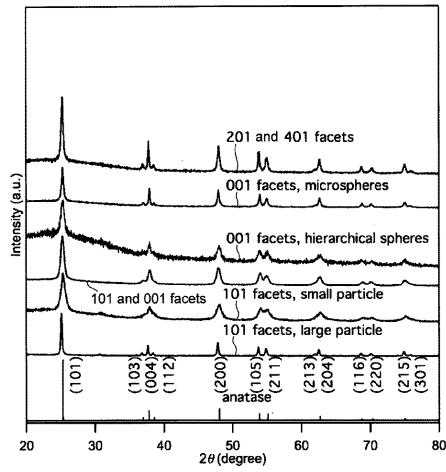
【 図 4 】



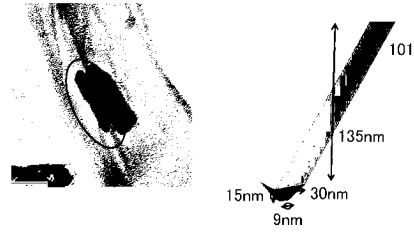
【 図 6 】



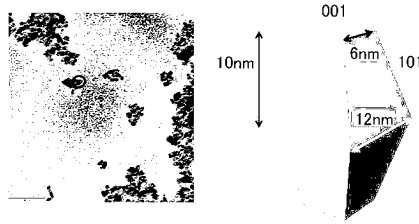
【 7 】



【 8 A 】

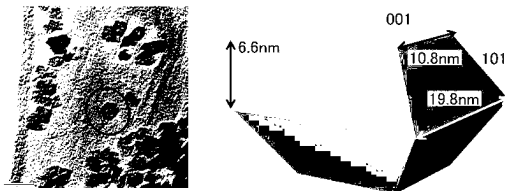


【 8 B 】

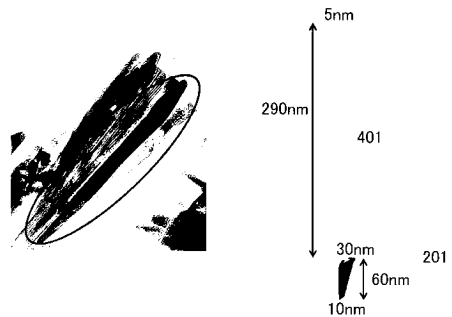


10

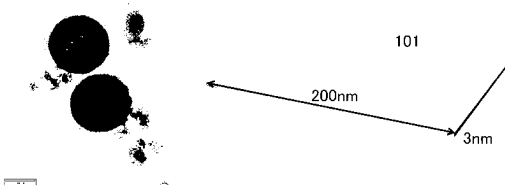
【 8 C 】



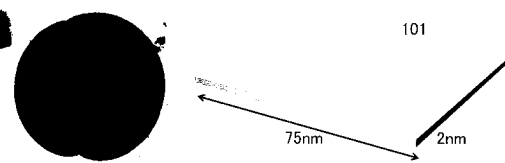
【 8 F 】



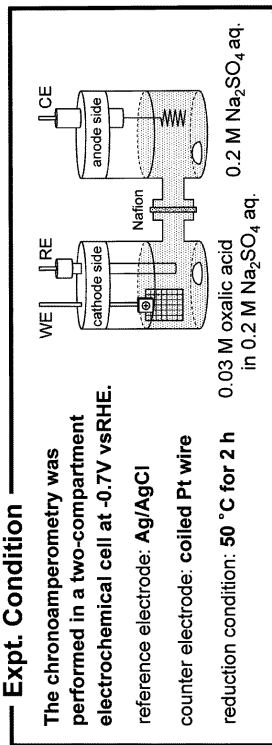
【 8 D 】



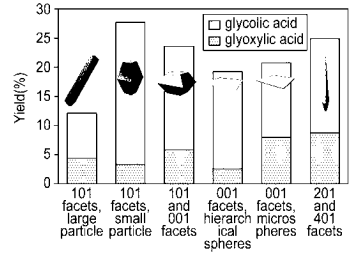
【 8 E 】



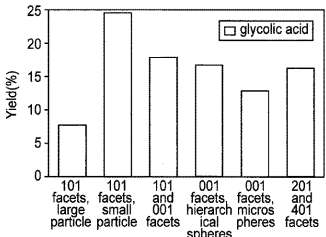
【 9 】



【 1 0 A 】

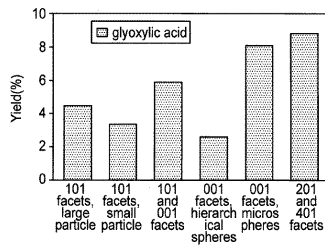


【 1 0 B 】

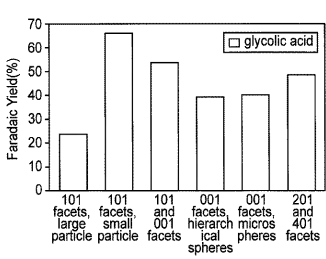


10

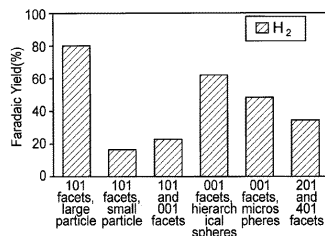
【 1 0 C 】



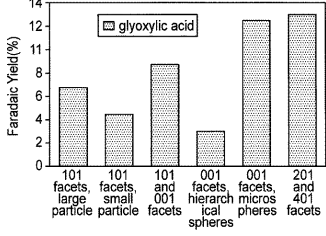
【 1 0 E 】



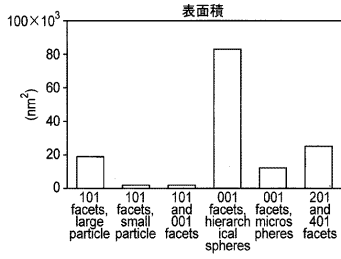
【 1 0 D 】



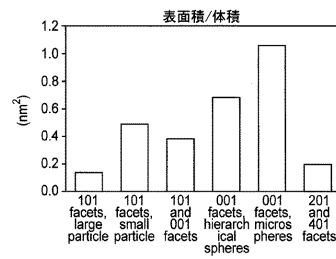
【 1 0 F 】



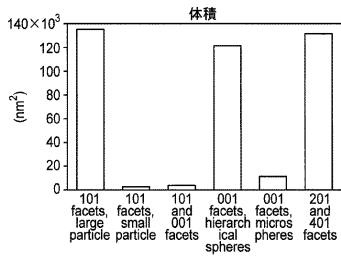
【図 1 1 A】



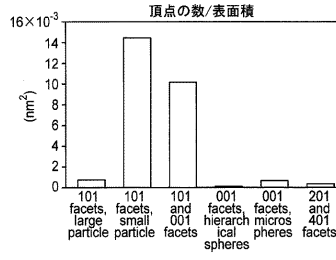
【図 1 1 C】



【図 1 1 B】

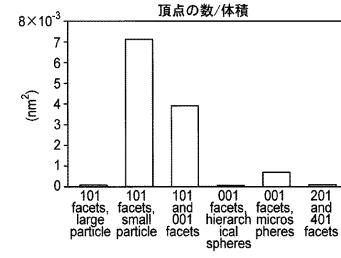


【図 1 1 D】

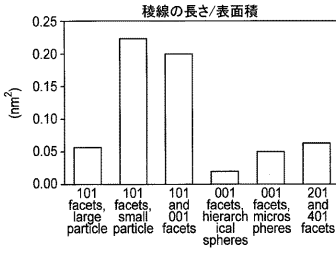


10

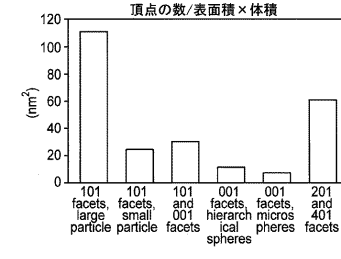
【図 1 1 E】



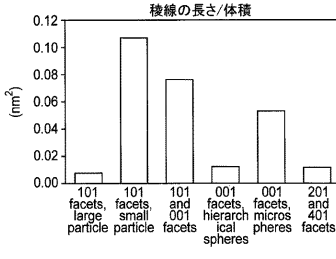
【図 1 1 G】



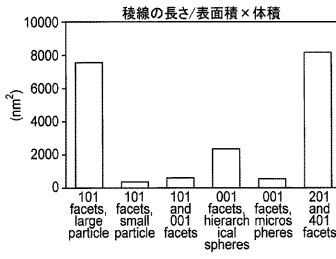
【図 1 1 F】



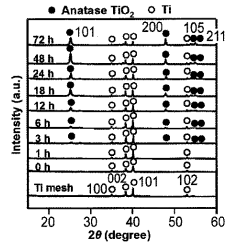
【図 1 1 H】



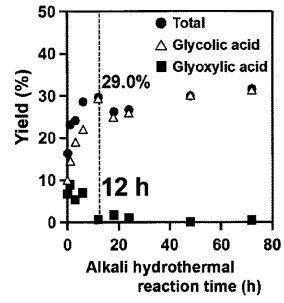
【図 1 1 I】



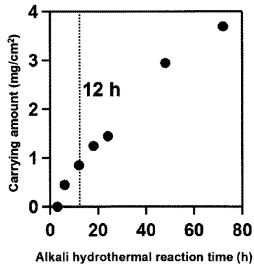
【 図 1 2 】



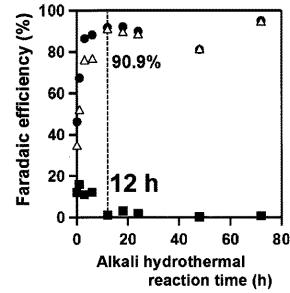
【 図 1 5 A 】



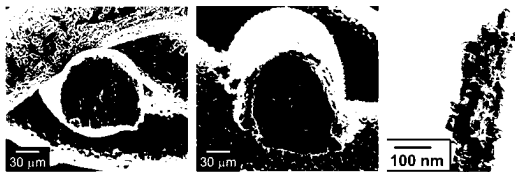
【 図 1 3 】



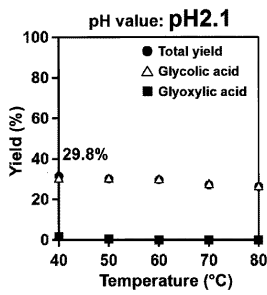
【 図 1 5 B 】



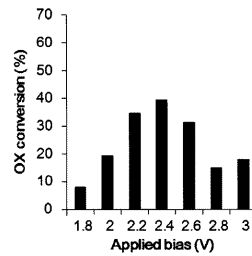
【 図 1 4 】



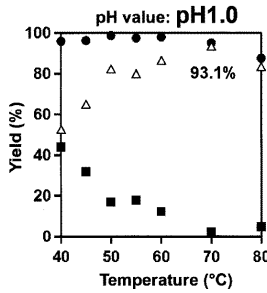
【 図 1 6 A 】



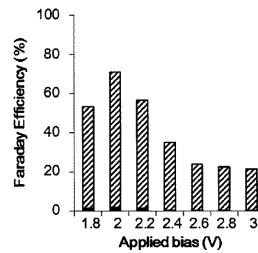
【 図 1 7 A 】



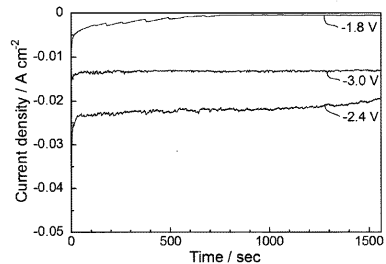
【 図 1 6 B 】



【 図 1 7 B 】



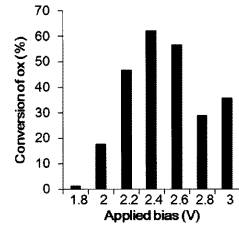
【 図 1 8 】



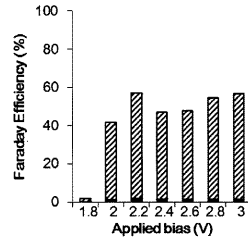
【 図 19 】



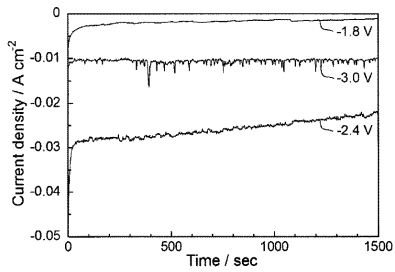
【 図 20 A 】



【 図 20 B 】



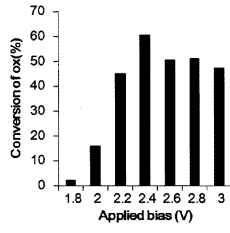
【 図 21 】



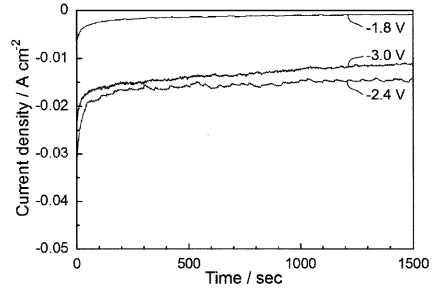
【 図 22 】



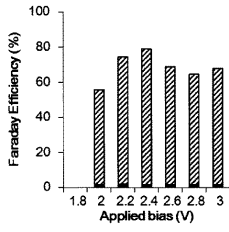
【 2 3 A 】



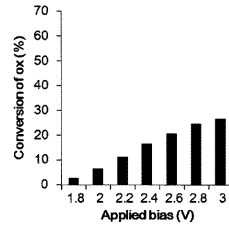
【 2 4 】



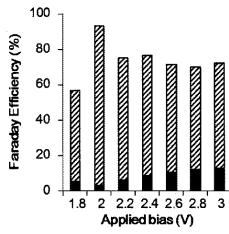
【 2 3 B 】



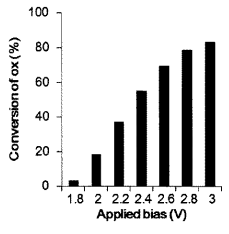
【 2 5 A 】



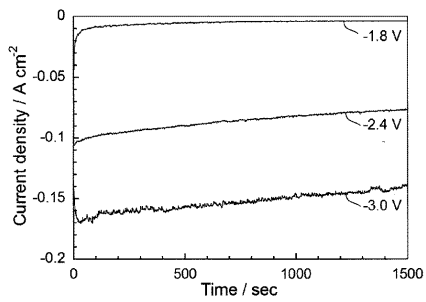
【 2 5 B 】



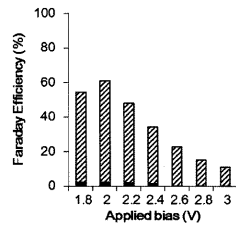
【 2 7 A 】



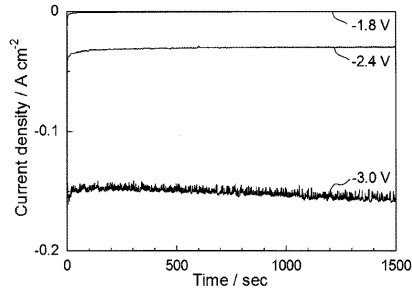
【 2 6 】



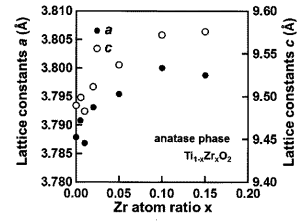
【 2 7 B 】



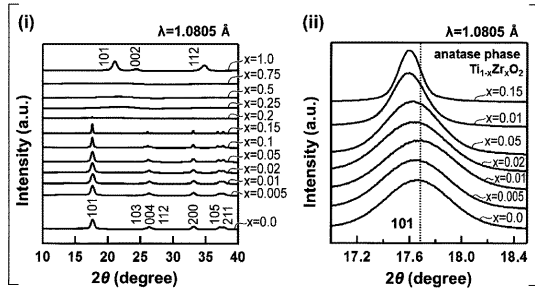
【 2 8 】



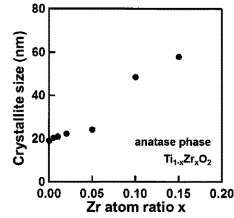
【 3 0 A 】



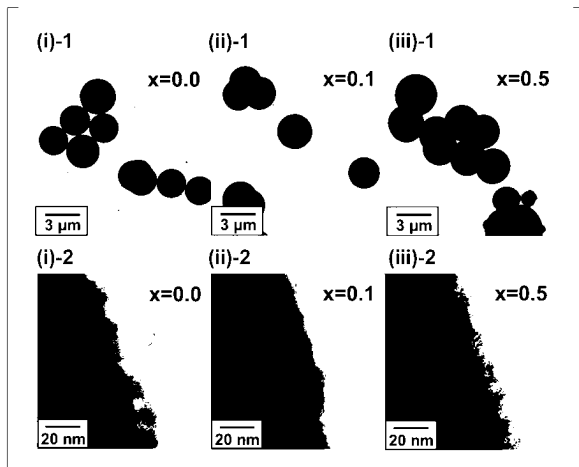
【 2 9 】



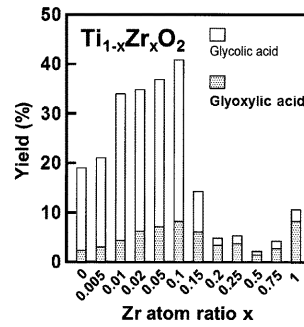
【 3 0 B 】



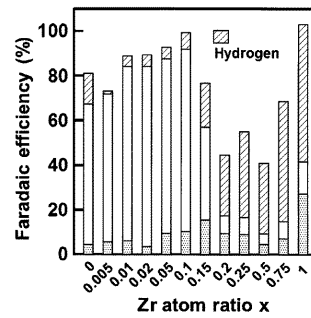
【 3 1 】



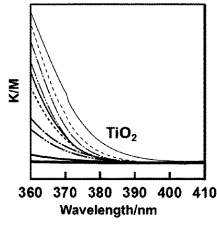
【 3 2 A 】



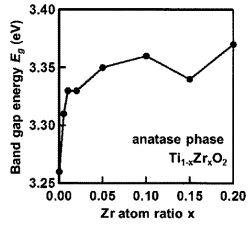
【 3 2 B 】



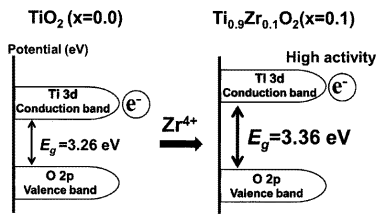
【 3 3 A 】



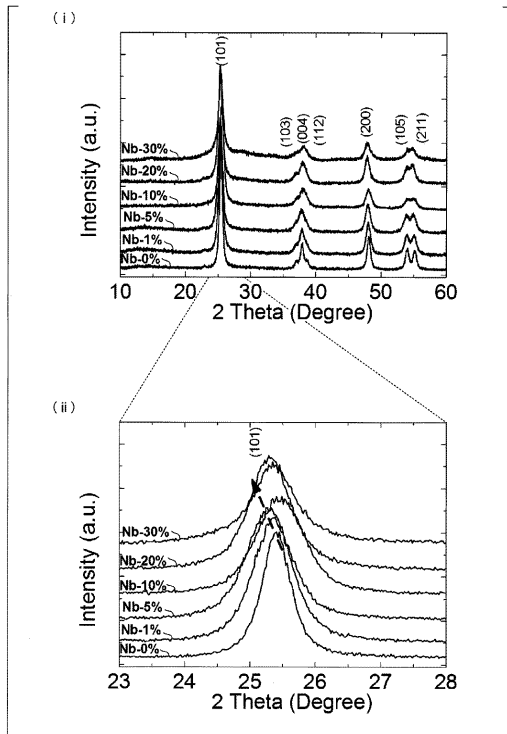
【 3 3 B 】



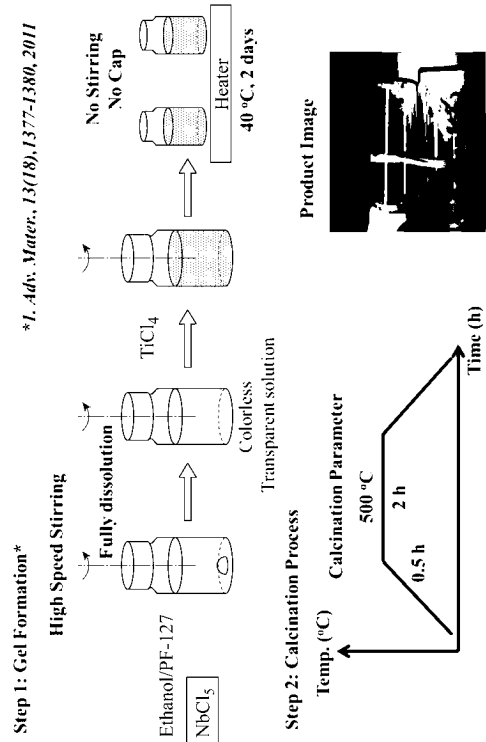
【 3 4 】



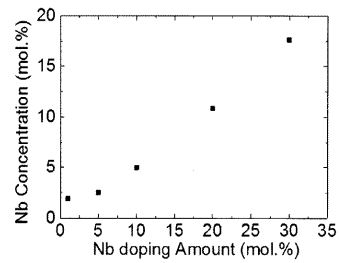
【 3 6 】



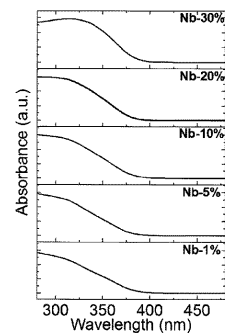
【 3 5 】



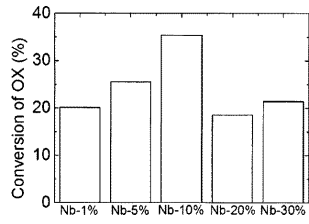
【 3 7 】



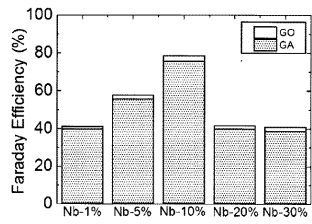
【 3 8 】



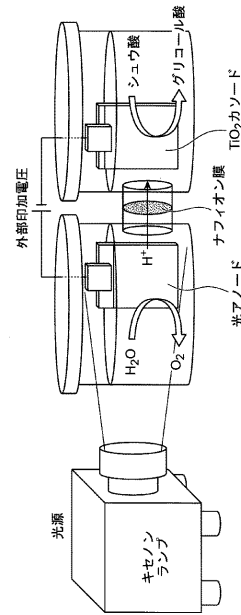
【図 39 A】



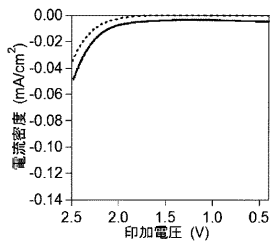
【図 39 B】



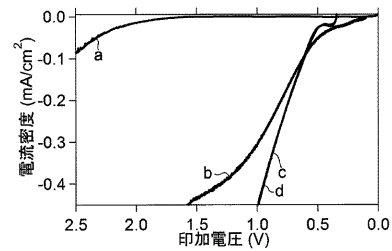
【図 40】



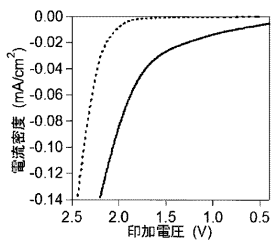
【図 41 A】



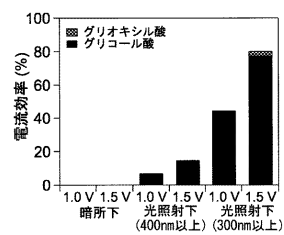
【図 42】



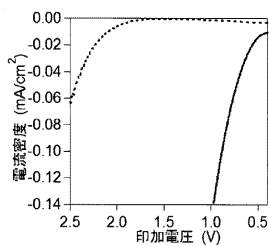
【図 41 B】



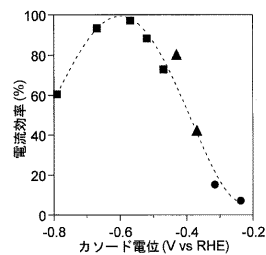
【図 43】



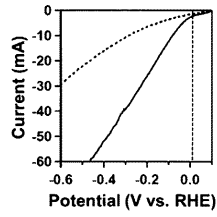
【図 41 C】



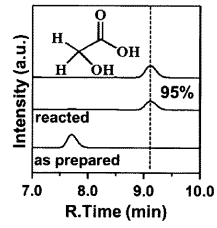
【図 44】



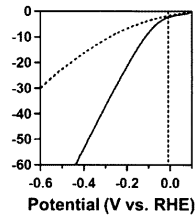
【 4 5 A 】



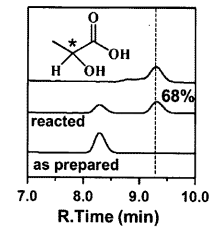
【 4 6 A 】



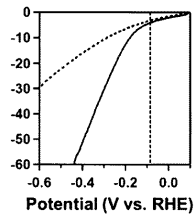
【 4 5 B 】



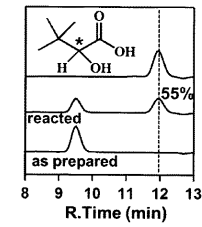
【 4 6 B 】



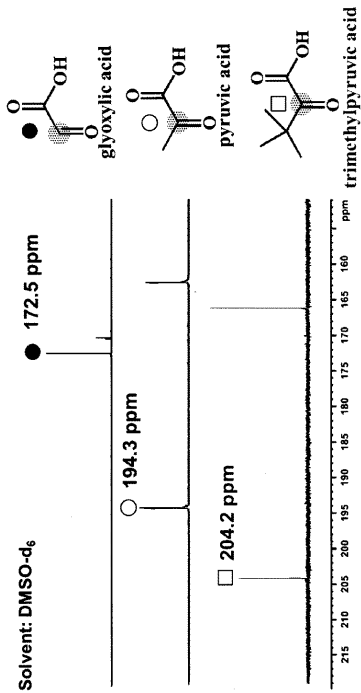
【 4 5 C 】



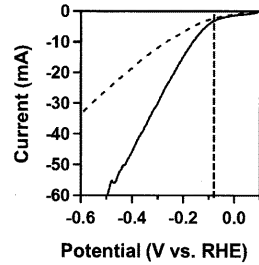
【 4 6 C 】



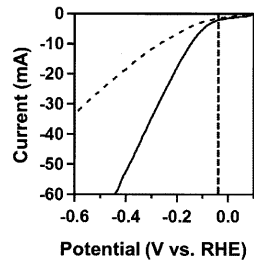
【 4 7 】



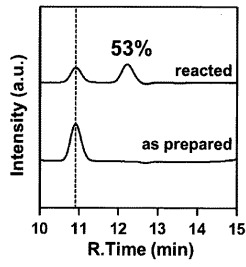
【 4 8 A 】



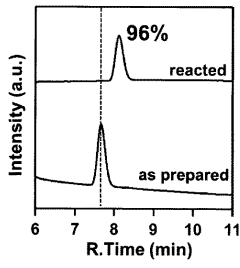
【 4 8 B 】



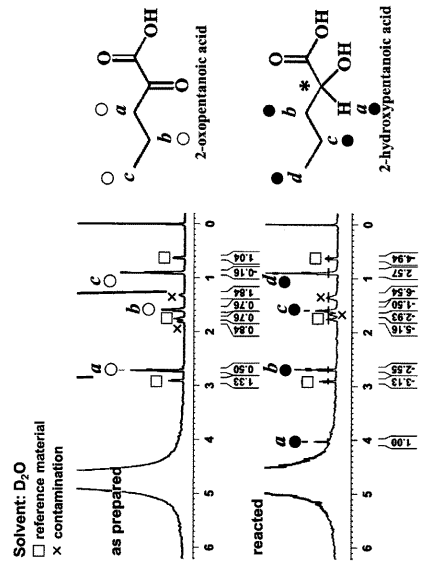
【 4 9 A 】



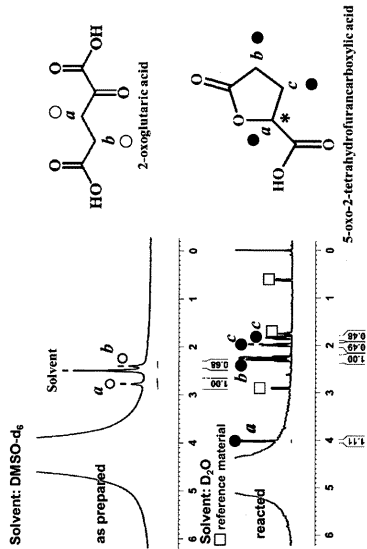
【 4 9 B 】



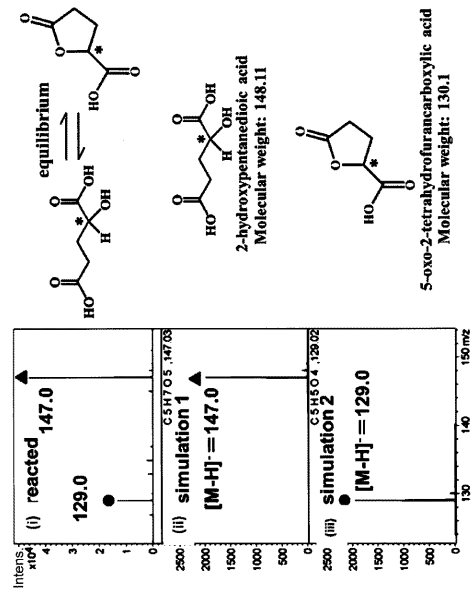
【 5 0 A 】



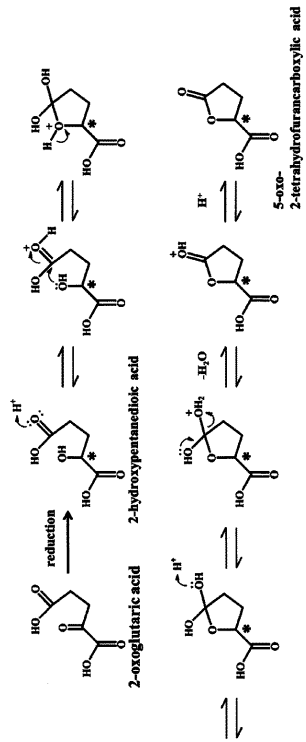
【 5 0 B 】



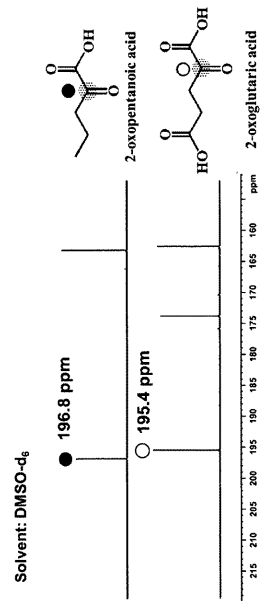
【 5 1 】



【 5 2 】



【 5 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C	59/08 (2006.01)	C 0 7 C	59/08
C 0 7 C	59/01 (2006.01)	C 0 7 C	59/01
C 0 7 C	51/347 (2006.01)	C 0 7 C	51/347
C 0 7 D	307/33 (2006.01)	C 0 7 D	307/33 3 4 0
C 2 5 B	11/04 (2021.01)	C 2 5 B	11/10 A
C 2 5 B	11/03 (2021.01)	C 2 5 B	11/03
C 2 5 B	3/25 (2021.01)	C 2 5 B	3/04
C 2 5 B	9/00 (2021.01)	C 2 5 B	9/00 G
C 2 5 B	9/19 (2021.01)	C 2 5 B	9/08
B 0 1 J	35/02 (2006.01)	B 0 1 J	35/02 J
B 0 1 J	23/08 (2006.01)	B 0 1 J	23/08 M
B 0 1 J	23/22 (2006.01)	B 0 1 J	23/22 M
B 0 1 J	23/30 (2006.01)	B 0 1 J	23/30 M
C 0 7 B	61/00 (2006.01)	C 0 7 B	61/00 3 0 0

(72)発明者 貞清 正彰
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 北野 翔
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 秦 慎一
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 1 1 6 6 3 2 (J P , A)
 特開 2 0 1 0 - 2 8 1 0 2 5 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 8 / 0 2 2 1 2 9 (W O , A 2)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
 C 0 7 C 5 1 / 3 4 7
 C 0 7 C 5 9 / 0 1
 C 0 7 C 5 9 / 0 6
 C 0 7 C 5 9 / 0 8
 C 0 7 D 3 0 7 / 3 3
 C 2 5 B 3 / 2 5
 C 2 5 B 9 / 0 0
 C 2 5 B 9 / 1 9
 C 2 5 B 1 1 / 0 3
 C 2 5 B 1 1 / 0 4
 C 0 7 B 6 1 / 0 0