(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第7401115号
(P7401115)
(45)発行日　令和5年12月19日(2023.12.19)　(24)登録日　令和5年12月11日(2023.12.11)

(51)Int.Cl.			FI	
C25B 11/054	*(2021.01)*		C25B	11/054
C25B 11/077	*(2021.01)*		C25B	11/077
C25B 3/09	*(2021.01)*		C25B	3/09
C25B 9/23	*(2021.01)*		C25B	9/23
C25B 11/061	*(2021.01)*		C25B	11/061

請求項の数 12　(全 50 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2021-502670(P2021-502670)
(86)(22)出願日　令和2年2月28日(2020.2.28)
(86)国際出願番号　PCT/JP2020/008535
(87)国際公開番号　WO2020/175707
(87)国際公開日　令和2年9月3日(2020.9.3)
審査請求日　令和5年2月3日(2023.2.3)
(31)優先権主張番号　特願2019-36303(P2019-36303)
(32)優先日　平成31年2月28日(2019.2.28)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(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
(74)代理人　100149548
弁理士　松沼　泰史
(74)代理人　100163496
弁理士　荒　則彦
(74)代理人　100161207
弁理士　西澤　和純
(74)代理人　100147267
弁理士　大槻　真紀子
(72)発明者　山内　美穂
福岡県福岡市西区元岡７４４　国立大学法人九州大学　カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所内

最終頁に続く

(54)［発明の名称］電極触媒およびアミン化合物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

アノードと、カソードとが備えられた電気化学的セルを用いるアミン化合物の製造方法であり、

前記カソードには、導電性物質からなる電極担体に、前記電極担体に含まれる金属と同一元素の酸化物が担持された電極触媒が備えられ、

前記電極担体は、遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属を含み、

前記カソードにカルボニル化合物と窒素化合物とを供給し、前記アノードと前記カソードとの間に電圧を印加することにより、アミン化合物を生成させることを特徴とするアミン化合物の製造方法。

【請求項２】

前記電極担体に含まれる金属が、第４族～第１１族に属する遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属である請求項１に記載のアミン化合物の製造方法。

【請求項３】

前記電極担体に担持された前記金属酸化物に、さらにチタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子が担持されている請求項１に記載のアミン化合物の製造方法。

【請求項４】

前記チタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子が、下記式［１Ａ］で示される複

合酸化物である請求項３に記載のアミン化合物の製造方法。

ＴｉｎＭｍＯｘ　　［１Ａ］

（式［１Ａ］において、Ｍは遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属である。ｘはＴｉとＭの酸化状態を満足させる値である。０＜ｎ≦１、０≦ｍ＜１、ｎ＋ｍ＝１、ｍ＝０のとき式［１Ａ］は酸化チタンを表す。）

【請求項５】

前記カルボニル化合物が、α－ケト酸であることを特徴とする請求項１～請求項４のいずれか一項に記載のアミン化合物の製造方法。

【請求項６】

前記窒素化合物が、アンモニアであることを特徴とする請求項１～請求項５のいずれか一項に記載のアミン化合物の製造方法。

【請求項７】

前記窒素化合物が、ヒドロキシルアミンであることを特徴とする請求項１～請求項５のいずれか一項に記載のアミン化合物の製造方法。

【請求項８】

アノードと、カソードと、電解質膜とが備えられ、前記電解質膜が前記アノードと前記カソードとの間に配置された、アミン化合物合成用の膜電極接合体であって、

前記カソードに電極触媒が備えられ、

前記電極触媒が、導電性物質からなる電極担体に、前記電極担体に含まれる金属と同一元素の酸化物が担持されたものであり、

前記電極担体は、遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属を含む、膜電極接合体。

【請求項９】

前記電極担体に含まれる金属が、第４族～第１１族に属する遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属である請求項８に記載の膜電極接合体。

【請求項１０】

前記電極担体に担持された前記金属酸化物に、さらにチタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子が担持されている請求項８に記載の膜電極接合体。

【請求項１１】

前記チタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子が、下記式［１Ａ］で示される複合酸化物である請求項１０に記載の膜電極接合体。

ＴｉｎＭｍＯｘ　　［１Ａ］

（式［１Ａ］において、Ｍは遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属である。ｘはＴｉとＭの酸化状態を満足させる値である。０＜ｎ≦１、０≦ｍ＜１、ｎ＋ｍ＝１、ｍ＝０のとき式［１Ａ］は酸化チタンを表す。）

【請求項１２】

請求項８～請求項１１のいずれか一項に記載の膜電極接合体を用いるアミン化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、電極触媒、電気化学的セル、アミン化合物の製造方法および膜電極接合体に関する。特に、カルボキシル基のα位にアミノ基を導入する化合物に最適である電極触媒、および同触媒を用いたα－アミノ酸の製造方法、およびα－アミノ酸の合成用膜電極接合体および電気化学的セルに関する。

本出願は、２０１９年２月２８日に日本に出願された特願２０１９－０３６３０３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】

【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などのバイオアルコールは、生産が工業化され、燃料や原材料として利用されている。

【０００３】

発明者らは、バイオマス資源に豊富に含まれるカルボン酸を水素化することによってアルコールを生産する方法を報告している。

例えば、特許文献１には、特定の構造を有する酸化チタン電気化学触媒を用いて、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できるアルコールの合成方法が提案されている。

【０００４】

ところで、アミノ酸は、食品分野における旨味調味料や家畜用の飼料添加剤などに用いられている。近年、アミノ酸は、用途の拡大により、需要が大幅に増大している。現在、アミノ酸は、主に発酵法により製造されている。

【０００５】

発酵法では、サトウキビなどから得られる糖蜜を、アンモニアなどの窒素源存在下で微生物に発酵させて、得られた発酵液からアミノ酸を分離・精製する（例えば、非特許文献１参照）。アミノ酸の製造には、食品工業を中心に発酵法が用いられている。発酵法は、地球温暖化の原因となり、枯渇が常に心配される化石燃料由来の原料群を用いない。この点で、発酵法には、環境に配慮した持続的な工業生産が期待されている。

【０００６】

しかしながら、発酵法によりアミノ酸を製造する場合、以下に示す（１）～（４）が指摘されている。

（１）食品可食部と競合する恐れのある糖を原料として使用する。

（２）発酵過程において行われる発酵液への酸素の流通、および発酵液の攪拌に、大量のエネルギーを消費する。

（３）大量の水を使用する。

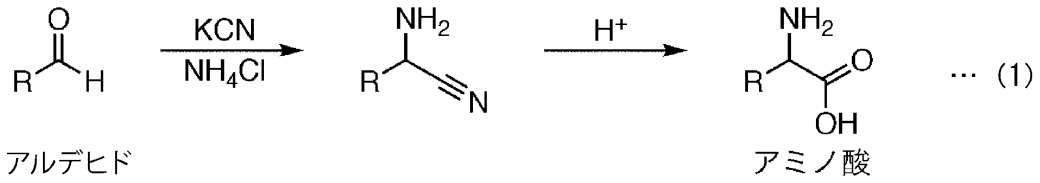
（４）製造に時間がかかる。

【０００７】

発酵法以外のアミノ酸の製造方法としては、化学合成法がある（例えば、非特許文献２参照）。化学合成法では、石油由来の化学薬品を原料にして、効率的に短時間でアミノ酸を製造できる。化学合成法としては、ストレッカー反応（非特許文献３参照）を用いるアミノ酸合成法が知られている。ストレッカー反応では、下記式（１）で示されるようにアルデヒドにアンモニアおよびシアン化物を反応させる。化学合成法は、一部のアミノ酸の工業生産に用いられている。

【０００８】

【化１】



【０００９】

１９５０年代後半より、α－ケト酸の還元的アミノ化反応によるアミノ酸合成を電気化学的に行った例が、数例報告されている（例えば、非特許文献４～８）。しかし、いずれの報告も、電気化学反応のファラデー効率は５０～８０％程度である。 また、これらの電気化学的反応では、触媒として、鉛、水銀などの有毒な物質が使用されている。これらの触媒は、産業上の利用には好ましくない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】
【特許文献１】国際公開第２０１７／１５４７４３号
【非特許文献】
【００１１】
【非特許文献１】Ｊ．Ｂｅｃｋｅｒ，Ｃ．Ｗｉｔｔｍａｎｎ，Ｃｕｒｒ．Ｏｐｉｎ．Ｂｉｏｔｅｃｈｎｏｌ．２０１２，２３，７１８－７２６．
【非特許文献２】Ｃ．Ｎａｊｅｒａ，Ｊ．Ｍ．Ｓａｎｓａｎｏ，Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．２００７，１０７，４５
【非特許文献３】Ｊ．Ｗａｎｇ，Ｘ．Ｌｉｕ，Ｘ．Ｆｅｎｇ，Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．２０１１，１１１，６９４７－６９８３．
【非特許文献４】有機合成化学　第４３巻第６号（１９８５）
【非特許文献５】Ｓ．Ａｂｅ，Ｔ．Ｎｏｎａｋａ，Ｔ．Ｆｕｃｈｉｇａｍｉ，Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１０５，３６３０（１９８３）
【非特許文献６】Ｓ．Ａｂｅ，Ｔ．Ｆｕｃｈｉｇａｍｉ，Ｔ．Ｎｏｎｏｋａ，Ｃｈｅｍ．Ｌｅｔｔ．，１９８３，１０３３
【非特許文献７】Ｔ．Ｎｏｎａｋａ，Ｓ．Ａｂｅ，Ｔ．Ｆｕｃｈｉｇａｍｉ，Ｂｕｌｌ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｊｐｎ．，５６，２７７８（１９８３）
【非特許文献８】ｈｔｔｐｓ：／／ｗｗｗ．ｃｈｅｍ－ｓｔａｔｉｏｎ．ｃｏｍ／ｂｌｏｇ／２０１７／０９／ｄｉａｚｉｄａｔｉｏｎ．ｈｔｍｌ（２０１８年２月閲覧）
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１２】
本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、資源量の豊富な材料のみを用いて作製でき、アミン化合物の生成を促進する機能を有する電極触媒を提供することを課題とする。
また、本発明は、上記電極触媒が備えられた電気化学的セル、これを用いるアミン化合物の製造方法を提供することを課題とする。
また、本発明は、上記電極触媒が備えられた膜電極接合体を提供することを課題とする。
【課題を解決するための手段】
【００１３】
（１）　導電性物質からなる電極担体に、金属あるいは金属酸化物が担持された電極触媒。
【００１４】
（２）　前記電極担体は、遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属、または炭素系材料を含み、
前記金属あるいは金属酸化物は、遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属あるいは金属酸化物を含む、（１）に記載の電極触媒。
【００１５】
（３）　前記電極担体に含まれる金属が、第４族～第１１族に属する遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属であり、
前記電極担体に担持された金属あるいは金属酸化物が、第４族～第１１族に属する遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属あるいは金属酸化物である（２）に記載の電極触媒。
【００１６】
（４）　前記電極担体に前記金属酸化物が担持され、
前記金属酸化物が前記電極担体に含まれる金属と同一元素の酸化物である（１）～（３）のいずれかに記載の電極触媒。
【００１７】

（５）　前記電極担体に担持された前記金属酸化物に、さらにチタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子が担持されている（４）に記載の電極触媒。

【００１８】

（６）　前記チタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子が、下記式［１Ａ］で示される複合酸化物である（５）に記載の電極触媒。

ＴｉｎＭｍＯｘ　［１Ａ］

（式［１Ａ］において、Ｍは遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属である。ｘはＴｉとＭの酸化状態を満足させる値である。０＜ｎ≦１、０≦ｍ＜１、ｎ＋ｍ＝１、ｍ＝０のとき式［１Ａ］は酸化チタンを表す。）

【００１９】

（７）　アノードと、カソードとが備えられた電気化学的セルであって、

前記カソードに電極触媒が備えられ、

前記電極触媒が、導電性物質からなる電極担体に、金属あるいは金属酸化物が担持されたものであり、

前記電極担体は、遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属、または炭素系材料を含み、

前記金属あるいは金属酸化物は、遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属あるいは金属酸化物を含む、電気化学的セル。

【００２０】

（８）　前記電極担体に含まれる金属が、第４族～第１１族に属する遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属であり、

前記電極担体に担持された金属あるいは金属酸化物が、第４族～第１１族に属する遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属あるいは金属酸化物である（７）に記載の電気化学的セル。

【００２１】

（９）　前記電極担体に前記金属酸化物が担持され、

前記金属酸化物が前記電極担体に含まれる金属と同一元素の酸化物である（７）または（８）に記載の電気化学的セル。

【００２２】

（１０）　前記電極担体に担持された前記金属酸化物に、さらにチタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子が担持されている（９）に記載の電気化学的セル。

【００２３】

（１１）　前記チタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子が、下記式［１Ａ］で示される複合酸化物である（１０）に記載の電気化学的セル。

ＴｉｎＭｍＯｘ　［１Ａ］

（式［１Ａ］において、Ｍは遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属である。ｘはＴｉとＭの酸化状態を満足させる値である。０＜ｎ≦１、０≦ｍ＜１、ｎ＋ｍ＝１、ｍ＝０のとき式［１Ａ］は酸化チタンを表す。）

【００２４】

（１２）　アノードと、カソードとが備えられた電気化学的セルを用いるアミン化合物の製造方法であり、

前記カソードには、導電性物質からなる電極担体に、金属あるいは金属酸化物が担持された電極触媒が備えられ、

前記電極担体は、遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属、または炭素系材料を含み、

前記金属あるいは金属酸化物は、遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属あるいは金属酸化物を含み、

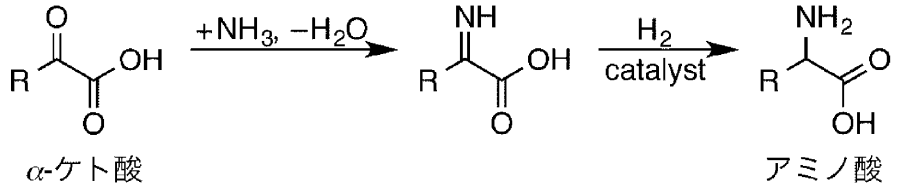
前記カソードにカルボニル化合物と窒素化合物とを供給し、前記アノードと前記カソードとの間に電圧を印加することにより、アミン化合物を生成させることを特徴とするアミン化合物の製造方法。

【００２５】
（１３）　前記電極担体に含まれる金属が、第４族～第１１族に属する遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属であり、
　前記電極担体に担持された金属あるいは金属酸化物が、第４族～第１１族に属する遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属あるいは金属酸化物である（１２）に記載のアミン化合物の製造方法。
【００２６】
（１４）　前記電極担体に前記金属酸化物が担持され、
　前記金属酸化物が前記電極担体に含まれる金属と同一元素の酸化物である（１２）または（１３）に記載のアミン化合物の製造方法。
【００２７】
（１５）　前記電極担体に担持された前記金属酸化物に、さらにチタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子が担持されている（１４）に記載のアミン化合物の製造方法。
【００２８】
（１６）　前記チタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子が、下記式［１Ａ］で示される複合酸化物である（１５）に記載のアミン化合物の製造方法。
　ＴｉｎＭｍＯｘ　［１Ａ］
（式［１Ａ］において、Ｍは遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属である。ｘはＴｉとＭの酸化状態を満足させる値である。０＜ｎ≦１、０≦ｍ＜１、ｎ＋ｍ＝１、ｍ＝０のとき式［１Ａ］は酸化チタンを表す。）
【００２９】
（１７）　前記カルボニル化合物が、α－ケト酸であることを特徴とする（１２）～（１６）のいずれかに記載のアミン化合物の製造方法。
（１８）　前記窒素化合物が、アンモニアであることを特徴とする（１２）～（１７）のいずれかに記載のアミン化合物の製造方法。
（１９）　前記窒素化合物が、ヒドロキシルアミンであることを特徴とする（１２）～（１７）のいずれかに記載のアミン化合物の製造方法。
【００３０】
（２０）　アノードと、カソードと、電解質膜とが備えられ、前記電解質膜が前記アノードと前記カソードとの間に配置された膜電極接合体であって、
　前記カソードに電極触媒が備えられ、
　前記電極触媒が、導電性物質からなる電極担体に、金属あるいは金属酸化物が担持されたものであり、
　前記電極担体は、遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属、または炭素系材料を含み、
　前記金属あるいは金属酸化物は、遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属あるいは金属酸化物を含む、膜電極接合体。
【００３１】
（２１）　前記電極担体に含まれる金属が、第４族～第１１族に属する遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属であり、
　前記電極担体に担持された金属あるいは金属酸化物が、第４族～第１１族に属する遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属あるいは金属酸化物である（２０）に記載の膜電極接合体。
【００３２】
（２２）　前記電極担体に前記金属酸化物が担持され、
　前記金属酸化物が前記電極担体に含まれる金属と同一元素の酸化物である（２０）または（２１）に記載の膜電極接合体。
【００３３】
（２３）　前記電極担体に担持された前記金属酸化物に、さらにチタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子が担持されている（２２）に記載の膜電極接合体。

【００３４】
（２４）　前記チタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子が、下記式［１Ａ］で示される複合酸化物である（２３）に記載の膜電極接合体。
　ＴｉｎＭｍＯｘ　［１Ａ］
（式［１Ａ］において、Ｍは遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属である。ｘはＴｉとＭの酸化状態を満足させる値である。０＜ｎ≦１、０≦ｍ＜１、ｎ＋ｍ＝１、ｍ＝０のとき式［１Ａ］は酸化チタンを表す。）
【００３５】
（２５）　（２０）～（２４）のいずれかに記載の膜電極接合体を用いるアミン化合物の製造方法。
【００３６】
（２６）　前記電極担体が、グラフェンまたはカーボンナノチューブからなる炭素系材料を含むことを特徴とする（１）または（２）に記載の電極触媒。
（２７）　前記電極担体が、金属の焼成成形体であることを特徴とする（３）に記載の電極触媒。
（２８）　前記電極担体が、板状、またはメッシュ構造および／または三次元網目構造を有することを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の電極触媒。
（２９）　前記電極担体が、チタンからなることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の電極触媒。
【００３７】
（３０）　カルボニル化合物と窒素化合物とを原料とする還元的アミノ化反応により、アミン化合物を製造する際に用いられることを特徴とする（１）～（６）のいずれかに記載の電極触媒。
（３１）　前記カルボニル化合物が、α－ケト酸であることを特徴とする（３０）に記載の電極触媒。
（３２）　前記窒素化合物が、アンモニアであることを特徴とする（３０）に記載の電極触媒。
（３３）　前記窒素化合物が、ヒドロキシルアミンであることを特徴とする（３０）に記載の電極触媒。
【００３８】
（３４）　前記複合酸化物がアナターゼ型結晶構造を含む（６）に記載の電極触媒。
【００３９】
（３５）　多孔質の導電性物質からなる電極担体と、前記電極担体に担持された酸化チタンとを有し、
　前記酸化チタンが、アナターゼ型結晶構造を有し、稜線と頂点を有することを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の電極触媒。
【００４０】
（３６）　前記アノードに水又は水蒸気を供給することを特徴とする（２０）～（２４）に記載の膜電極接合体を用いるアミン化合物の製造方法。
（３７）　前記アノードおよび前記カソードにそれぞれ、フローセルから原料を供給する（２０）～（２４）に記載の膜電極接合体を用いるアミン化合物の製造方法。
【００４１】
（３８）　アノードと、カソードとが備えられた電気化学的セルを用いるアミン化合物の製造方法であり、
　前記カソードに電極触媒が備えられ、前記電極触媒が、多孔質の導電性物質からなる電極担体と、前記電極担体に担持された酸化チタンとを有し、前記酸化チタンが、アナターゼ型結晶構造を有し、稜線と頂点を有し、
　前記カソードにカルボニル化合物と窒素化合物とを供給し、前記アノードと前記カソードとの間に電圧を印加することにより、アミン化合物を生成させることを特徴とするアミン化合物の製造方法。

【００４２】
（３９）　前記電極担体が、グラフェンまたはカーボンナノチューブからなる炭素系材料を含む（３８）に記載のアミン化合物の製造方法。
【００４３】
（４０）　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配置された電解質膜とが備えられ、
　前記カソードに電極触媒が備えられ、前記電極触媒が、多孔質の導電性物質からなる電極担体と、前記電極担体に担持された酸化チタンとを有し、前記酸化チタンが、アナターゼ型結晶構造を有し、稜線と頂点を有することを特徴とする（２０）～（２４）に記載の膜電極接合体。
【００４４】
（４１）　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配置された電解質膜とが備えられ、
　前記カソードには、導電性物質からなる電極担体に、金属あるいは金属酸化物が担持された電極触媒が備えられ、
　前記電極担体は、遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属、または炭素系材料を含み、
　前記金属あるいは金属酸化物は、遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属あるいは金属酸化物を含み、
　前記カソードに、カルボニル化合物および窒素化合物を供給する手段が備えられ、
　前記アノードに、水又は水蒸気を供給する手段が備えられている、（２０）～（２４）に記載の膜電極接合体。
【発明の効果】
【００４５】
　本発明の電極触媒は、資源量の豊富な材料のみを用いて作製できる。また、本発明の電極触媒は、カルボキシル基の還元的アミノ化反応を促進して、カルボニル化合物と窒素化合物とを原料とする還元的アミノ化反応によるアミン化合物の生成を促進する機能を有する。このため、本発明の電極触媒の存在下で、カルボニル化合物と窒素化合物とを原料とする還元的アミノ化反応を行うことにより、アミン化合物を製造できる。
【００４６】
　本発明のアミン化合物の製造方法では、カソードに本発明の電極触媒が備えられた電気化学的セルを用いる。このため、カソードにカルボニル化合物と窒素化合物とを供給し、アノードとカソードとの間に電圧を印加して、アノードからカソードにプロトンを供給することにより、アミン化合物を製造できる。したがって、本発明のアミン化合物の製造方法によれば、環境管理物質および資源量の少ない貴金属を用いずに、アミン化合物を製造できる。
　また、本発明の膜電極接合体は、カソードに本発明の電極触媒が備えられているので、還元的アミノ化反応によりアミン化合物を製造する際に好適に用いることができる。
【図面の簡単な説明】
【００４７】
【図１】図１は、本実施形態のアミン化合物合成用膜電極接合体の一例を示した概略構成図である。
【図２】図２は、アミン化合物合成装置の一例を示した概略構成図である。
【図３】図３は、ＣＶ特性の測定に使用した電気化学セルを説明するための概略構成図である。
【図４】図４は、実施例１のＣＶ測定結果を示したグラフである。
【図５】図５は、実施例２のＣＶ測定結果を示したグラフである。
【図６】図６は、実施例３のＣＶ測定結果を示したグラフである。
【図７】図７は、実施例４のＣＶ測定結果を示したグラフである。
【図８】図８は、実施例５のＣＶ測定結果を示したグラフである。

【図９】図９は、実施例６のＣＶ測定結果を示したグラフである。
【図１０】図１０は、実施例７のＣＶ測定結果を示したグラフである。
【図１１】図１１は、実施例８のＣＶ測定結果を示したグラフである。
【図１２】図１２は、実施例９のＣＶ測定結果を示したグラフである。
【図１３】図１３は、実施例１０のＣＶ測定結果を示したグラフである。
【図１４】図１４は、実施例１１のＣＶ測定結果を示したグラフである。
【図１５】図１５は、実施例１２のＣＶ測定結果を示したグラフである。
【図１６】図１６は、アミノ酸の製造に使用した電気化学セルを説明するための概略構成図である。
【図１７】図１７は、製造例１～１１のチタン複合酸化物粒子のＸ線回折結果を示したチャートである。
【図１８】図１８は、製造例１のチタン複合酸化物粒子を電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）で撮影した写真である。
【図１９】図１９は、製造例７のチタン複合酸化物粒子を電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）で撮影した写真である。
【図２０】図２０は、製造例９のチタン複合酸化物粒子を電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）で撮影した写真である。
【図２１】図２１は、製造例１１のチタン複合酸化物粒子を電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）で撮影した写真である。
【図２２】図２２は、図２に示すアミン化合物合成用膜電極接合体１００を立体的に図示したものである。
【図２３】図２３は、実施例２７～実施例３７において使用した各チタン複合酸化物粒子の比表面積と、実施例２７～実施例３７のアラニンの収率との関係を示したグラフである。
【図２４】図２４は、製造例１のチタン複合酸化物粒子について、Ｕｌｖａｃ社製のＶｅｒｓａＰｒｏｂｅＩＩを用いて測定したＴｉの２$P_{1/2}$および２$P_{3/2}$のスペクトルである。
【図２５】図２５は、製造例１、４、７、１０、１１のチタン複合酸化物粒子のＸ線光電子分光分析結果を示したグラフである。
【図２６】図２６は、実施例２７～実施例３７において使用した各チタン複合酸化物粒子のTi^{3+}の結合エネルギーと、実施例２７～実施例３７の単位面積当たりのアラニンの収率との関係を示したグラフである。
【発明を実施するための形態】
【００４８】
本明細書において「アミン化合物」とは、アミノ酸を指す場合がある。
脂肪族カルボン酸のα炭素がカルボニル炭素である酸は、一般にα－ケト酸と言われている。α－ケト酸は、生体内ではαアミノ酸の前駆体とされる。下記式（２）で示されるα－ケト酸の還元的アミノ化反応は、生合成類似の経路として知られている。
【００４９】
【化２】



…（2）

【００５０】
しかしながら、現在のところ、原料であるα－ケト酸から効率的に環境負荷の少ない方法によりアミノ酸を製造する技術は、十分に確立されているとは言えない。
このため、食料と競合しない原料を用いて、少ないエネルギー消費量でアミノ酸を製造

できるアミノ酸の製造方法が望まれている。

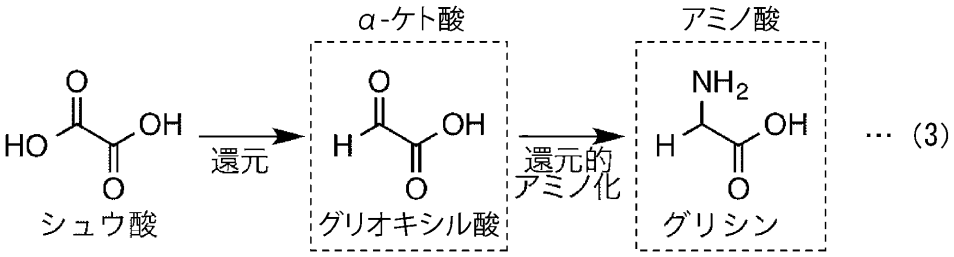
【００５１】

近年、食料と競合せず、環境負荷の少ない木質バイオマスの化学的な分解により、数多くのカルボン酸に製造が可能となっている。木質バイオマス由来のカルボン酸の中には、一段階の単純な酸化還元反応によりα－ケト酸へ変換可能なシュウ酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、４－ヒドロキフェニル乳酸が含まれている（参考文献：「M. Besson, P. Gallezot, C. Pinel, Chem. Rev. 2014, 114, 1827-1870.」「M.Dusselier, P. V. Wouwe, F. Clippel, J. Dijkmans, D. W. Gammon, B. F. Sels, ChemCatChem 2013, 5, 569-575.」）。下記式（３）～（７）に示されるように、シュウ酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、４－ヒドロキフェニル乳酸は、酸化または還元されることによりα－ケト酸となる。生成したα－ケト酸は、式（３）～（７）に示されるように、還元的アミノ化反応によりアミノ酸を生成する。

したがって、一部のアミノ酸については、木質バイオマス由来の原料を用いて製造することが期待されている。

【００５２】

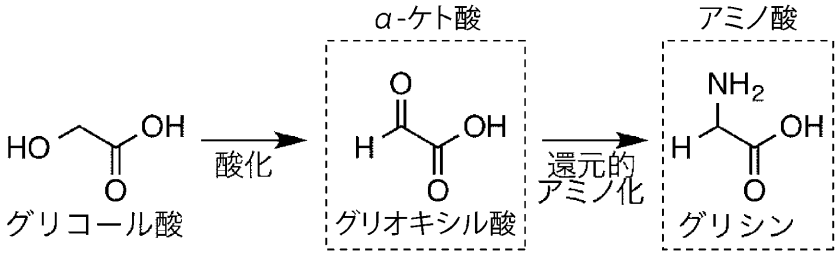
【化３】



… (3)

【００５３】

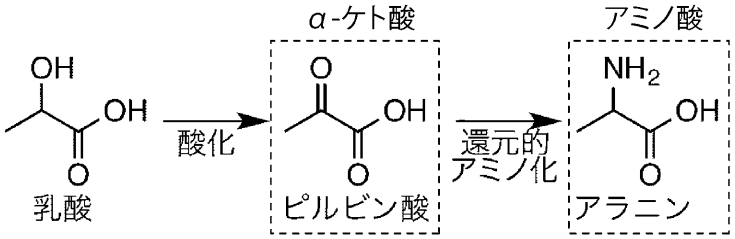
【化４】



… (4)

【００５４】

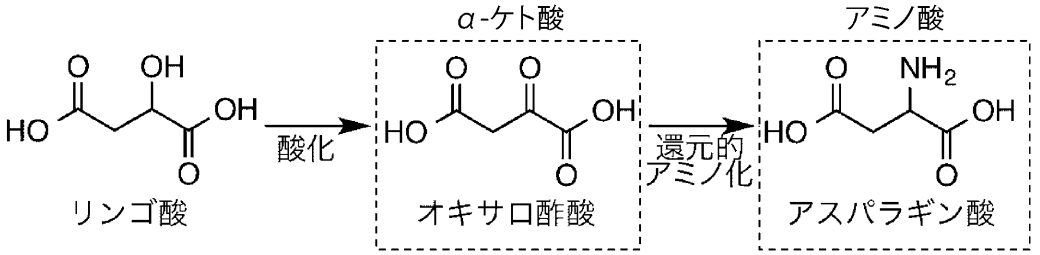
【化５】



… (5)

【００５５】

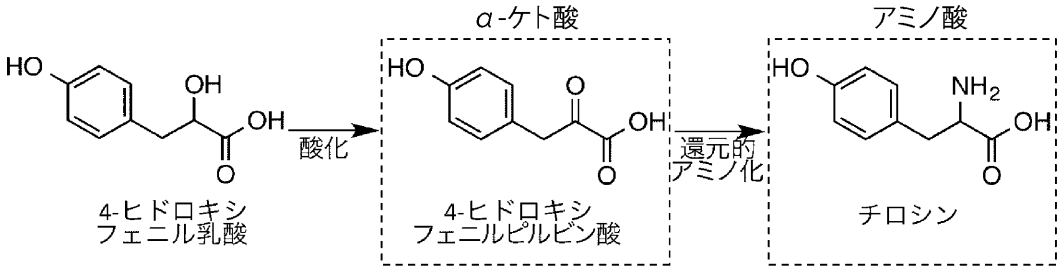
【化６】



…（6）

【００５６】

【化７】



…（7）

【００５７】

α－ケト酸の還元的アミノ化反応では、一般的に水素を水素源および還元剤として用いる。現在、水素の大部分は、天然ガス、ナフサなどの化石燃料を改質して製造されている。このため、水素に代えて水を水素源として用い、例えば、再生可能エネルギー由来の電力を用いてα－ケト酸の還元的アミノ化反応を進行できれば、少ない環境負荷でアミノ酸を製造できる。

【００５８】

≪電極触媒≫

本実施形態の電極触媒は、導電性物質からなる電極担体と、前記電極担体に担持された金属あるいは金属酸化物とからなる。

【００５９】

（電極担体）

本実施形態の電極触媒における電極担体は導電性物質からなる。

本実施形態の電極触媒に含まれる電極担体は、導電性を有する物質であればよく、遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属、または炭素系材料を含むことが好ましい。

【００６０】

電極担体に含まれる金属は、第４族～第１１族に属する遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属であることが好ましい。遷移金属としては、Ｃｏ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｎｉ、Ｖ、Ｗ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｕから選ばれる１種または２種以上であることがより好ましい。典型金属としては、Ａｌ、Ｇａ、Ｓｎから選ばれるから選ばれる１種または２種以上であることがより好ましい。

【００６１】

本実施形態の電極触媒における電極担体は、炭素系材料からなるものであってもよい。

炭素系材料としては、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、グラフェン、カーボンナノチューブなどが挙げられる。これらの炭素系材料の中でも、電気伝導性および化学的安定性が良好であることにより、優れた耐久性を有する高性能の電極触媒が得られるため、グラフェンまたはカーボンナノチューブを用いることが好ましい。

【００６２】

本実施形態の電極触媒における電極担体は、金属または炭素系材料を含み、さらに必要

に応じて、ケイ素系の材料である電導性ガラス、金属の炭化物、窒化物または炭窒化物等の導電性を有する材料を、１種または２種類以上含んでいてもよい。

【００６３】

本実施形態の電極触媒における電極担体は、多孔質であることが好ましい。

本明細書において、多孔質の電極担体とは、電極担体の内部及び外部に大小様々な孔を有する構造を意味する。

電極担体が多孔質であると、本実施形態の電極触媒の存在下で、カルボニル化合物と窒素化合物とを原料とする還元的アミノ化反応を行う場合に、電極担体に担持された金属あるいは金属酸化物が、還元的アミノ化反応に必要な十分な密度の活性サイトを有するものとなり、好ましい。

【００６４】

また、電極担体が多孔質であると、本実施形態の電極触媒が、カルボニル化合物と窒素化合物とを原料とする還元的アミノ化反応に用いられる場合、電極触媒と基質および生成物とをフロー状態で接触させやすく好ましい。しかも、電極担体が多孔質であると、電極触媒が反応器中で基質の流れの妨げになりにくく、好ましい。

【００６５】

多孔質の電極担体は、例えば、表面に微細構造が形成されているものであってもよいし、カーボンナノチューブなどの導電性炭素化合物が集合しているものであってもよいし、金属または遷移金属イオンを含む酸化物で形成されたメッシュ構造であってもよい。本実施形態における電極担体が、メッシュ構造を有する場合、メッシュ構造を構成する各格子がさらに三次元網目構造を有していてもよい。

【００６６】

電極担体が多孔質である場合、特にチタン（Ｔｉ）からなるメッシュ構造および／または三次元網目構造であることが好ましい。電極担体が、チタンからなるメッシュ構造および／または三次元網目構造を有するものであって、電極担体に担持された金属あるいは金属酸化物が、チタンあるいは酸化チタンである場合、電極担体と、電極担体に担持された金属あるいは金属酸化物とが、同じ元素（チタン）を含むため、後述する触媒形成工程を備える製造方法により製造でき、好ましい。

【００６７】

電極担体の形状は、特に制限はなく、電極触媒の用途に応じて適宜決定できる。電極担体の形状は、例えば、板状、メッシュ状、円柱状であってもよく、電極触媒を膜電極接合体に使用する場合、板状またはメッシュ状であることが好ましい。

【００６８】

（電極担体に担持された金属あるいは金属酸化物）

本実施形態の電極触媒において、電極担体に担持された金属あるいは金属酸化物は、遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属あるいは金属酸化物を含むことが好ましい。電極担体に担持された金属あるいは金属酸化物は、第４族～第１１族に属する遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属あるいは金属酸化物であることがより好ましい。

【００６９】

電極担体に担持された金属あるいは金属酸化物は、具体的には、Ｃｏ，Ｍｏ，Ｎｂ，Ｎｉ，Ｖ，Ｗ，Ｚｒ，Ｔｉから選ばれる１種または２種以上の金属あるいは金属酸化物であることが好ましい。これらの中でも、電極担体に担持された金属あるいは金属酸化物は、チタンまたは酸化チタンであることが好ましい。

【００７０】

電極担体に金属酸化物が担持されている場合、金属酸化物は、電極担体に含まれる金属と同一の元素の酸化物を含むことが好ましい。金属酸化物は、電極担体に含まれる金属の表面に積層されていることが好ましい。

【００７１】

電極担体に担持されている金属酸化物からなる層（本明細書においては、金属酸化物か

らなる島状である場合も層に含まれる。）の膜厚は、金属の性質にもよるが、少なくとも金属酸化物１層分以上あるいは０．１ｎｍ以上であり、１ｎｍ以上が好ましく、２ｎｍ以上がより好ましい。また、金属酸化物からなる層が厚すぎると、電極触媒の抵抗および過電圧が大きくなりすぎる。このため、金属酸化物層の厚みは、１０００ｎｍ以下、好ましくは５００ｎｍ以下、さらに好ましくは１００ｎｍ以下である。

【００７２】

金属を含む電極担体の表面上に、電極担体に含まれる金属と同一元素の酸化物が担持されている場合、酸化物が担持されていることによって、水の電気化学還元による水素発生反応が抑制される。このため、カルボニル化合物の還元的アミノ化反応を選択的に進行させやすい電極触媒となる。

【００７３】

電極担体に金属酸化物が担持され、金属酸化物が、電極担体に含まれる金属と同一の元素の酸化物を含む場合、電極担体に担持された金属酸化物に、さらにチタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子が担持されていることが好ましい。

チタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子の大きさは、最大１０μｍ以下であることが好ましく、１．５μｍ以下であることがより好ましく、１μｍ以下であることがさらに好ましい。チタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子としては、ナノオーダーであれば技術的に作成可能な最も小さいものを用いることが出来る。

【００７４】

チタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子は、下記式［１Ａ］で示される複合酸化物であることが好ましい。

ＴｉｎＭｍＯｘ　［１Ａ］

（式［１Ａ］において、Ｍは遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属である。ｘはＴｉとＭの酸化状態を満足させる値である。０＜ｎ≦１、０≦ｍ＜１、ｎ＋ｍ＝１、ｍ＝０のとき式［１Ａ］は酸化チタンを表す。）

【００７５】

式［１Ａ］で示される複合酸化物において、Ｍは遷移金属、第１２族～第１４族に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上の金属である。

Ｍが遷移金属である場合、第３族～第１１族における第４周期または第５周期に属する遷移金属およびＷから選ばれる１種または２種以上であることが好ましい。具体的には、Ｙ，Ｚｒ，Ｖ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｍｏ，Ｗ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｃｕから選ばれる遷移金属であることが好ましく、Ｎｂ，Ｆｅ，Ｎｉ，Ｃｏ，Ｙ，Ｍｎ，Ｃｕ，Ｚｒであることがより好ましく、Ｎｂ，Ｆｅ，Ｎｉであることがさらに好ましい。

Ｍが典型金属である場合、第１２族に属する典型金属、第１３族の第３周期または第４周期に属する典型金属から選ばれる１種または２種以上であることが好ましい。具体的には、Ａｌ，Ｇａ，Ｓｎなどを挙げることができる。

【００７６】

式［１Ａ］で示される複合酸化物において、Ｍの含有量はＴｉの含有量よりも少ないことが好ましい。ｍは０．５以下であることが好ましく、０．３以下であることがより好ましい。

【００７７】

式［１Ａ］で示される複合酸化物の結晶構造は、アナターゼ型の結晶構造であることが好ましい。特に、式［１Ａ］で示される複合酸化物が酸化チタンである場合、例えば、ルチル型の酸化チタンであるよりも、アナターゼ型の酸化チタンであることが好ましい。

【００７８】

本実施形態の電極触媒において、電極担体に酸化チタンが担持されている場合、アナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンが含まれていることが好ましい。さらに、アナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンは、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。

【００７９】

本実施形態においては、アナターゼ型結晶構造を有する酸化チタンの粒子表面に観察される複数の結晶面のうち、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。

【００８０】

本実施形態の電極触媒における酸化チタン一粒子は、単位表面積当たりの頂点密度が８．０×１０$^{-4}$ｎｍ$^{-2}$以上、又は単位体積当たりの頂点密度が７．０×１０$^{-4}$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$^{-2}$ｎｍ$^{-1}$以上、又は単位体積当たりの稜線密度が８．０×１０$^{-3}$ｎｍ$^{-2}$以上であることが好ましい。

【００８１】

本実施形態において酸化チタンの粒子形状は、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（Ｓｃａｎｎｉｎｇ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ：ＳＥＭ）像により観察できる。

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。このことにより、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。

【００８２】

酸化チタン粒子の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できる。

また、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できる。

このような手法は、本実施形態の酸化チタンからなる粒子が、電極担体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出来る。また、このような手法は、電極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できる。

【００８３】

［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は、８．０×１０$^{-4}$ｎｍ$^{-2}$以上であることが好ましく、２．０×１０$^{-3}$ｎｍ$^{-2}$以上であることがより好ましく、１．０×１０$^{-2}$ｎｍ$^{-2}$以上であることがさらに好ましく、８．０×１０$^{-2}$ｎｍ$^{-2}$以上であることが特に好ましい。

また、酸化チタン一粒子において、単位体積当たりの頂点密度は、７．０×１０$^{-4}$ｎｍ$^{-3}$以上であることが好ましく、１．０×１０$^{-3}$ｎｍ$^{-3}$以上であることがより好ましく、３．９×１０$^{-1}$ｎｍ$^{-2}$以上であることがさらに好ましく、１．０×１０$^{-1}$ｎｍ$^{-2}$以上であることが特に好ましい。

単位表面積当たりの頂点密度および単位体積当たりの頂点密度が高くなるにつれて、酸化チタンによるカルボキシル基の還元的アミノ化反応を促進する機能が向上する。この傾向は、酸化チタンが電極担体に担持されている場合でも、電極担体上で酸化チタンを生成、成長させた場合でも同様である。

【００８４】

［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は、５．０×１０$^{-2}$ｎｍ$^{-1}$以上であることが好ましく、６．２×１０$^{-2}$ｎｍ$^{-1}$以上であることがより好ましく、２．０×１０$^{-1}$ｎｍ$^{-1}$以上であることがさらに好ましく、５．０×１０$^{-1}$ｎｍ$^{-1}$以上であることが特に好ましい。

また、酸化チタン一粒子において、単位体積当たりの稜線密度は、８．０×１０$^{-3}$ｎｍ$^{-2}$以上であることが好ましく、１．３×１０$^{-2}$ｎｍ$^{-2}$以上であることがより好ましく、７．６×１０$^{-2}$ｎｍ$^{-2}$以上であることがさらに好ましく、１．０×１０$^{-1}$ｎ

m^{-2}以上であることが特に好ましい。

単位表面積当たりの稜線密度および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、酸化チタンによるカルボキシル基の還元的アミノ化反応を促進する機能が顕著となる。この傾向は、酸化チタンが電極担体に担持されている場合でも、電極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。

【００８５】

本実施形態における電極触媒において、上述の特定の頂点密度および稜線密度を有する酸化チタンの含有量は、酸化チタン全質量に対して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。

【００８６】

＜酸化チタンの製造方法＞

本実施形態における電極触媒に含まれる酸化チタンの製造方法としては、例えば、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（例えば、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.」、「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.」）を用いることができる。

【００８７】

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、撹拌する。次いで、オルトチタン酸テトライソプロピルを加え、３０分間以上１時間以下程度撹拌する。次いで、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、例えば、１５０℃以上２５０℃以下、１２時間以上３６時間以下で、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、上述の特定の頂点密度および稜線密度を有するアナターゼ型の酸化チタンを得る。

【００８８】

また、上述の特定の頂点密度および稜線密度を有するアナターゼ型の酸化チタンを製造する方法として、以下に示す方法を用いてもよい。

まず、蒸留水にオルトチタン酸テトラブチルを加え、３０分間撹拌する。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、例えば、１５０℃以上２５０℃以下、１２時間以上３６時間以下で、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する。

【００８９】

本実施形態における電極触媒に含まれる式［１Ａ］で示される複合酸化物などのチタンを含む金属酸化物の微細粒子は、例えば、以下に示す方法により製造できる。

式［１Ａ］においてＭで表される金属を含む化合物と、チタン化合物とを任意の割合で混合して溶媒に溶解し、加熱加圧下において、ソルボサーマル法（水熱合成法）を用いて反応させる。

【００９０】

式［１Ａ］においてＭで表される金属を含む化合物としては、金属の塩化物、アルコキサイドなどを用いることができる。チタン化合物としては、チタニウムテトライソプロポキシドなどを用いることができる。溶媒としては、エタノール、アセトンなどを用いることができ、無水とすることが好ましい。

Ｍで表される金属を含む化合物と、チタン化合物とを反応させる温度は、１００℃～３００℃とすることが好ましく、１８０～２２０℃とすることがより好ましく、反応に使用する化合物および溶媒の種類などによって適宜選択できる。

【００９１】
次に、ソルボサーマル法により反応させた反応液を遠心分離する。そして、得られた沈殿物を洗浄、乾燥し、焼成する。沈殿物の焼成は、４００～６００℃で行うことが好ましく、４５０～５５０℃で行うことがより好ましい。焼成時間は、焼成温度が５００℃である場合、焼成温度に達してから２時間とすることが好ましく、１時間とすることがより好ましい。焼成により得られた焼成物は、焼成後に焼成装置を開放する方法などにより、急冷することが好ましい。
このようにして得られた焼成物は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）およびＸ線回折（ＸＲＤ）を用いて構造を解析できる。
【００９２】
≪電極触媒の製造方法≫
本実施形態の電極触媒は、導電性物質からなる電極担体に、金属あるいは金属酸化物が担持されたものである。
本実施形態の電極触媒は、例えば、導電性物質からなる電極担体の表面上に、金属あるいは金属酸化物からなる構造を形成する方法により製造できる。
また、本実施形態の電極触媒は、導電性物質からなる電極担体の表面上に、金属あるいは金属酸化物からなる構造を形成した後、さらに、金属あるいは金属酸化物の表面上に、金属酸化物の微細粒子からなる層状または島状の構造を形成する方法により製造しても良い。
【００９３】
例えば、電極担体上に金属酸化物が担持された電極触媒を製造する場合、電極担体上で金属酸化物を合成する方法により製造できる。例えば、電極担体が金属からなる電極触媒を製造する場合、電極担体を空気中で焼成して、電極担体上に金属酸化物を生成させる方法によって製造できる。
【００９４】
また、電極担体に担持された金属酸化物に、さらにチタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子が担持されている電極触媒を製造する場合、以下に示す方法によって製造できる。まず、上記の方法により電極担体上で金属酸化物を合成する。次いで、電極担体に担持された金属酸化物上に、チタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子を塗布し、これを空気中で焼成する。このことにより、金属酸化物上に、チタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子を担持させる。
【００９５】
また、例えば、多孔質の導電性物質からなる電極担体の表面に、上述のアナターゼ型の結晶構造を有し、稜線と頂点を有する酸化チタンが担持された電極触媒を製造する場合、以下に示す方法によって製造できる。
例えば、電極担体の表面上に、アナターゼ型の結晶構造を有し、特定の稜線と頂点を有する酸化チタンの微細粒子を成長させる方法を用いて製造できる。また、電極担体の表面上に、特定の稜線と頂点とを有する酸化チタンの微細粒子を塗布し、これを焼成する方法を用いて製造してもよい。
【００９６】
（電極担体の表面上に、アナターゼ型の結晶構造を有し、特定の稜線と頂点を有する酸化チタンの微細粒子を成長させる方法）
電極担体の表面上に、アナターゼ型の結晶構造を有し、特定の稜線と頂点を有する酸化チタンの微細粒子を成長させる方法としては、ソルボサーマル法（水熱合成法）を用いる方法が挙げられる。具体的には、以下に示すように、アルカリ溶液を用いる第１水熱反応工程と、イオン交換処理工程と、水を用いる第２水熱反応工程とをこの順に行う触媒形成工程を用いる方法が挙げられる。
【００９７】
「第１水熱反応工程」
電極担体に対して、アルカリ溶液を用いて、加圧下で高温の水熱反応を行う（第１水熱

反応工程）。アルカリ溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどを含むものを用いることができ、これらに限定されない。原料としては、チタンおよびチタン化合物を用いることができ、H_2TiO_2を用いることが好ましい。

【００９８】

第１水熱反応工程では、反応容器として、例えば、高温反応に用いられるオートクレーブなどを用いることができる。第１水熱反応工程における反応温度は、１５０℃以上２５０℃以下であることが好ましく、２００℃以上２４０℃以下であることがより好ましく、２２０℃以上２４０℃以下であることがより好ましい。第１水熱反応工程における反応時間は、３時間以上７２時間以下であることが好ましく、６時間以上４８時間以下であることがより好ましく、１２時間以上４８時間以下であることがさらに好ましい。

第１水熱反応工程における反応温度および反応時間が上記範囲であると、第１水熱反応工程を行うことにより、電極担体の表面上に、酸化チタンの原料となるチタンが十分に担持される。

【００９９】

「イオン交換処理工程」

次に、第１水熱反応工程後の電極担体の表面に対して、酸溶液を用いてイオン交換処理を行う（イオン交換処理工程）。酸溶液としては、塩酸、硫酸、硝酸などが挙げられ、これらに限定されない。イオン交換処理工程は、１５℃以上１００℃以下の温度で行うことが好ましく、２０℃以上５０℃以下で行うことがより好ましい。イオン交換処理工程における処理時間は、例えば１０分以上６０分以下とすることができ、１５分以上４５分以下であることが好ましい。

イオン交換処理工程後のチタンが担持された電極担体は、第２水熱反応工程を行う前に、水、エタノール等を用いて洗浄し、乾燥させてもよい。

【０１００】

「第２水熱反応工程」

次いで、イオン交換処理工程後のチタンが担持された電極担体に対して、水を用いて水熱反応を行う（第２水熱反応工程）。第２水熱反応工程における反応温度は、１５０℃以上２５０℃以下であることが好ましい。第２水熱反応工程における反応時間は、１時間以上７２時間以下であることが好ましく、６時間以上４８時間以下であることがより好ましく、１０時間以上４８時間以下であることがさらに好ましい。

第２水熱反応工程における反応温度および反応時間が上記範囲であると、第２水熱反応工程を行うことにより、電極担体の表面上にアナターゼ型の結晶構造を有し、特定の稜線と頂点を有する酸化チタンの微細粒子が形成される。

第２水熱反応工程後の電極担体（電極触媒）は、水、エタノール等を用いて、洗浄し、乾燥させてもよい。

【０１０１】

第１水熱反応工程と、イオン交換処理工程と、第２水熱反応工程とをこの順に行う触媒形成工程を用いる方法により、電極担体の表面に酸化チタンを成長させることで、酸化チタンが電極担体の表面に強固に結合された電極触媒が得られる。このような製造方法により得られた電極触媒は、カルボキシル基の還元的アミノ化反応をより効果的に促進できる。

【０１０２】

（金属を含む電極担体の表面上に、電極担体に含まれる金属と同一元素の酸化物を担持させる方法）

金属を含む電極担体の表面上に、電極担体に含まれる金属と同一元素の酸化物を担持させる方法としては、例えば、以下に示すように、金属を含む電極担体を空気中で焼成する方法を用いることができる。この方法を用いることにより、金属を含む電極担体の表面が、電極担体に含まれる金属と同一元素の酸化物で被覆されたものが得られる。

【０１０３】

金属を含む電極担体に含まれる金属は、空気中で焼成することにより酸化されて酸化物

が生成する金属であり、上述した如何なるものであってもよい。

金属を含む電極担体の焼成に用いる焼成炉としては、炉内に金属を含む電極担体が入る大きさのものを用いる。焼成炉としては、焼成管状路炉を用いることができる。

【０１０４】

金属を含む電極担体に含まれる金属の焼成温度は、例えば、１００～９００℃とすることが好ましく、３００℃～８００℃とすることがより好ましく、４５０～７７０℃とすることがさらに好ましく、金属の種類に応じて適宜決定できる。焼成温度が１００℃以上であると、金属を含む電極担体の表面上に酸化物からなる層が形成される。焼成温度が９００℃以下であると、金属を含む電極担体の表面上に生成する酸化物の生成量が多すぎて、酸化物からなる層の厚みが厚くなりすぎることを防止できる。

【０１０５】

（電極担体の表面上、または電極担体に担持された金属あるいは金属酸化物上に、チタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子を担持させる方法）

電極担体の表面上、または電極担体に担持された金属あるいは金属酸化物上（以下、「基材上」という場合がある）に、チタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子を担持させる方法としては、例えば、以下に示すように、粒子分散溶液製造工程と、塗布工程と、焼成工程とをこの順に行う方法が挙げられる。

【０１０６】

「粒子分散溶液製造工程」

粒子分散溶液製造工程では、チタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子を、公知の方法により溶媒中に分散させて、粒子分散溶液を製造する。

チタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子は、上述した式［１Ａ］で示される複合酸化物であることが好ましい。

溶媒としては、チタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子の構造及び活性が損なわれないものであればよく、特別な限定はない。具体的には、溶媒として、例えば、水、メタノール、エタノールなどを用いることができる。

【０１０７】

粒子分散溶液は、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により、電極担体と、チタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子との密着性が良好な電極触媒が得られる。

粒子分散溶液中に含まれるチタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子の濃度は、例えば１質量％以上９０質量％以下とすることができる。金属酸化物の微細粒子の濃度が１質量％以上９０質量％以下であると、粒子分散溶液を均一に塗布できるため、好ましい。

【０１０８】

「塗布工程」

次に、粒子分散溶液を電極担体に塗布する。粒子分散溶液を電極担体の表面に塗布する方法としては、公知の塗布方法を用いることができ、特に限定されない。例えば、塗布工程において、電極担体を粒子分散溶液に浸漬する方法を用いてもよい。

電極担体を粒子分散溶液に浸漬する方法を用いる場合、浸漬温度は、例えば１５℃以上９０℃以下であることが好ましく、２０℃以上５０℃以下であることがより好ましい。浸漬時間は、例えば１分以上６０分以下であることが好ましく、３分以上３０分以下であることがより好ましい。

【０１０９】

粒子分散溶液の塗布量としては、溶媒を除去した後の電極担体表面におけるチタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子の担持量が、例えば１ｍｇ／ｃｍ^{2}以上５０ｍｇ／ｃｍ^{2}以下である量とすることが好ましい。

塗布工程においては、粒子分散溶液を電極担体の表面に塗布した後、公知の方法により、電極担体から溶媒を除去することが好ましい。

【０１１０】

「焼成工程」

本実施形態では、塗布工程の後に焼成工程を行う。焼成工程を行うことにより、電極担体と、チタンまたはチタンを含む金属酸化物の微細粒子とを、より一層密着させることができる。

焼成温度は、例えば１００℃以上９００℃以下であることが好ましく、２５０℃以上５５０℃以下であることがより好ましい。

焼成時間は、例えば１０分以上６時間以下であることが好ましく、３０分以上５時間以下であることがより好ましい。

【０１１１】

≪電極触媒の使用方法≫

本実施形態の電極触媒は、カルボキシル基の還元的アミノ化反応を促進する。したがって、本実施形態の電極触媒は、カルボニル化合物と窒素化合物とから生成するイミノ基を還元し、アミン化合物の生成を促進する機能を有する。

【０１１２】

本実施形態の電極触媒は、電極担体と、電極担体に担持された酸化チタンとを有するものであることが好ましい。電極担体には、酸化チタンとともに、例えば、酸化チタンのチタン原子の一部が特定の元素に置換された複合酸化物が担持されていてもよい。チタン原子の一部が、一種もしくは複数種の原子と置換（ドーピング）された構造とすることにより、結晶構造やバンド構造の変化、それに基づくキャリアの生成と移動（これらはキャリア濃度や移動度、導電率等に寄与する）の制御が可能となり、より好ましい電極触媒が得られる可能性がある。このような複合酸化物は、公知の方法により、電極担体に担持させることができる。

【０１１３】

本実施形態の電極触媒は、電極担体が金属を含む場合には、表面が金属酸化物で覆われていても良い。金属酸化物は、電極担体の全体を覆っていてもよいし、部分的に、いわゆる島状に覆っていても良い。金属酸化物に覆われている面積は、電極担体の８０％以上であることが好ましく、９０％以上であることがさらに好ましく、全体を覆っていることがさらに好ましい。そのような電極触媒は、例えば、金属を含む電極担体を空気中で焼成する方法を用いて製造できる。金属を含む電極担体の表面が、金属酸化物で覆われている場合、金属酸化物のさらに上に酸化チタンおよび／または酸化チタンの複合酸化物が担持されていてもよい。

【０１１４】

≪膜電極接合体≫

次に、本実施形態の膜電極接合体について、図面を参照して詳細に説明する。本実施形態では、膜電極接合体の一例として、図１に示すアミン化合物合成用膜電極接合体を例に挙げて説明する。

図１は、本実施形態のアミン化合物合成用膜電極接合体を示した概略構成図である。図１に示すアミン化合物合成用膜電極接合体１００は、アノード１１と、カソード１０と、アノード１１とカソード１０との間に配置された電解質膜１２とを備える。換言すると、本実施形態のアミン化合物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。

【０１１５】

図１に示すように、アミン化合物合成用膜電極接合体１００に備えられているアノード１１、カソード１０、電解質膜１２は、いずれも膜状である。アミン化合物合成用膜電極接合体１００では、カソード１０と電解質膜１２との間、および電解質膜１２とアノード１１との間が接合されていることにより、カソード１０と電解質膜１２とアノード１１とが一体化されている。

【０１１６】

＜カソード＞

本実施形態におけるカソード１０は、図１に示すように、電極担体２と、電極担体２に

担持された金属あるいは金属酸化物からなる担持層１からなる。図１に示すアミン化合物合成用膜電極接合体１００では、カソード１０として、上述した本実施形態の電極触媒が備えられている。したがって、電極担体２は、本実施形態の電極触媒における電極担体である。また、担持層１は、本実施形態の電極触媒における金属あるいは金属酸化物である。

【０１１７】

＜アノード＞

本実施形態におけるアノード１１は、図１に示すように、電極担体４と、電極担体４の表面に担持された触媒層３からなる。具体的には、特許文献１および国際公開第２０１９／２４０２００号に記載されている酸化イリジウム、酸化タングステンを含む酸化物を電極担体に担持した触媒などを用いることが出来る。

【０１１８】

本実施形態におけるアノード１１としては、市販のものを用いてよく、公知の方法（例えば、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.）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触媒を分散させて、懸濁液を調製する。次いで、懸濁液を、電極担体上に滴下する。次いで、電極担体表面から数十μｍ離し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）の温度で、１分以上１４４０分以下焼成処理を行う。以上の工程により、アノード１１が得られる。

【０１１９】

＜電解質膜＞

本実施形態における電解質膜１２は、アノード１１及びカソード１０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１２の材料としては、プロトン伝導性を有する材料であればよく、特に限定されない。電解質膜１２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。

【０１２０】

電解質膜１２として用いられる高分子膜としては、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（ＡＣＩＰＬＥＸ（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。

電解質膜１２として用いられる無機膜としては、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。

電解質膜１２として用いられる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。

【０１２１】

＜電解質膜の製造方法＞

本実施形態における電解質膜１２は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法を用いて、製造してもよい。

電解質膜１２を製造する方法としては、具体的には、以下に示す方法が挙げられる。まず、電解質膜１２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、キスコーティング、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、樹脂組成物中の樹脂成分を硬化させる。硬化条件は、樹脂組成物中に含まれる樹脂成分に応じて適宜選択できる。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る。以上の工程により、電解質膜１２が得られる。

【０１２２】

≪膜電極接合体の製造方法≫

本実施形態のアミン化合物合成用膜電極接合体１００は、例えば、以下に記載の方法により製造できる。まず、上記の製造方法によりアノード１１と、カソード１０と、電解質膜１２とをそれぞれ製造する。そして、アノード１１の触媒層３とカソード１０の触媒層１との間に、電解質膜１２が挟持された状態となるように積層して積層体とする。その後、積層体を例えば、１００℃以上２００℃以下で、２分以上３０分以下程度、ホットプレスする。以上の工程により、アミン化合物合成用膜電極接合体１００が得られる。

【０１２３】

≪アミン化合物の原料≫

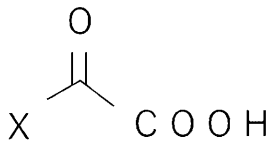
本実施形態の電極触媒は、カルボニル化合物と窒素化合物とを原料として生成するイミノ基を還元し、アミン化合物を製造する際に好適に用いることができる。

本実施形態においてアミン化合物の製造に用いられるカルボニル化合物としては、カルボキシル基のα位にカルボニル基が存在する下記式（１１）で示されるα－ケトカルボン酸を用いることが好ましい。α－ケトカルボン酸としては、分子内でα－カルボニル基と環状構造を取ることが可能なアミン置換基を用いてもよい。

所望のアミノ酸を得たい場合には、対応する原料を下記式（１１）より選択し、後述する窒素化合物とともにイミン（Ｃ＝Ｎ）構造を生成させ、本実施形態の電極触媒により還元的アミノ化を行う。このことにより、所望のアミン化合物が得られる。

【０１２４】

【化８】



（１１）

（式（１１）において、Ｘは水素原子、１～３級の脂肪族炭化水素、炭素数６～２０の芳香族炭化水素、ビニル基、水酸基、エーテル、チオール、チオエーテル、ホスフォン酸、ホスフォン酸エステル、ホスフィン酸、ホスフィン酸エステルで表される置換基である。）

【０１２５】

式（１１）において、Ｘは、下記式（１２）で示される１～３級の脂肪族炭化水素であってもよい。

$-CR_1R_2R_3$　　（１２）

（式（１２）において、$R_1R_2R_3$は、下記（ａ１２）～（ｃ１２）のいずれかである。

（ａ１２）すべて水素である。

（ｂ１２）R_1が水素原子であり、R_2R_3は、水酸基、メチル基、炭素数１～２０の置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素、置換基を有していても良い炭素数６～２０の芳香族炭化水素、置換基を有していても良い炭素数６～２０のヘテロ芳香族炭化水素基、置換基を有していても良い炭素数６～２０の芳香族炭化水素、置換基を有していても良い炭素数６～２０のヘテロ芳香族炭化水素基、前記置換基は、カルボキシル基、アミド基、ビニル基、水酸基、エーテル基、チオール基、チオエーテル基、ホスフォン酸基、ホスフォン酸エステル基、ホスフィン酸基、ホスフィン酸エステル基、アミノ基、アルキルアミノ基、グアニジル基で表される置換基であり、R_2とR_3は互いに同一でも異なっていても

良く、環を形成していても良い置換基である。
（ｃ１２）R_1R_2が水素原子であり、R_3は炭素数１～２０の置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素、置換基を有していても良い炭素数６～２０の芳香族炭化水素、置換基を有していても良い炭素数６～２０のヘテロ芳香族炭化水素基で表され、前記置換基は、カルボキシル基、アミド基、ビニル基、水酸基、エーテル基、チオール基、チオエーテル基、ホスフォン酸基、ホスフォン酸エステル基、ホスフィン酸基、ホスフィン酸エステル基、アミノ基、アルキルアミノ基、グアニジル基で表される置換基であり、R_3は環を形成していてもよいし、α－カルボニル基と環を巻いていても良い。）

【０１２６】

式（１２）において、R_3がα－カルボニル基と環を巻いてＣ＝Ｎ結合できる場合には、本実施形態の電極触媒により還元的アミノ化を行うことができる。

【０１２７】

本実施形態において、アミン化合物の製造に用いられる窒素化合物としては、アンモニアおよび／またはヒドロキシルアミン（溶液中にアンモニアおよび／またはヒドロキシルアミンを供給可能な窒素化合物）が挙げられる。窒素化合物としては、取り扱いのしやすさを斟酌すると、ヒドロキシルアミンを用いることが好ましい。

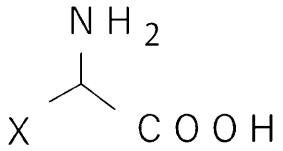
カルボニル化合物とヒドロキシルアミンとを原料とする還元的アミノ化反応を、本実施形態の電極触媒の存在下で電圧を印加しながら行うことにより、より一層高いファラデー効率でアミン化合物を製造できる。

【０１２８】

本実施形態の電極触媒を用いて、カルボニル化合物と窒素化合物とを原料とする還元的アミノ化反応を行うことによって、下記式（１３）で示されるアミノ酸が得られる。

【０１２９】

【化９】



（１３）

（式（１３）において、Ｘは水素原子、１～３級の脂肪族炭化水素、炭素数６～２０の芳香族炭化水素、ビニル基、水酸基、エーテル、チオール、チオエーテル、ホスフォン酸、ホスフォン酸エステル、ホスフィン酸、ホスフィン酸エステルで表される置換基である。）

【０１３０】

式（１３）において、Ｘは、下記式（１４）で示される１～３級の脂肪族炭化水素であってもよい。

$-CR_1R_2R_3$　　（１４）

（式（１４）において、$R_1R_2R_3$は、下記（ａ１４）～（ｃ１４）のいずれかである。

（ａ１４）すべて水素である。
（ｂ１４）R_1が水素原子であり、R_2R_3は、水酸基、メチル基、炭素数１～２０の置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素、置換基を有していても良い炭素数６～２０の芳香族炭化水素、置換基を有していても良い炭素数６～２０のヘテロ芳香族炭化水素基、置換基を有していても良い炭素数６～２０の芳香族炭化水素、置換基を有していても良い炭素数６～２０のヘテロ芳香族炭化水素基、前記置換基は、カルボキシル基、アミド基、ビニル基、水酸基、エーテル基、チオール基、チオエーテル基、ホスフォン酸基、ホスフォン酸エステル基、ホスフィン酸基、ホスフィン酸エステル基、アミノ基、アルキルアミノ基、グアニジル基で表される置換基であり、R_2とR_3は互いに同一でも異なっていても良く、環を形成していても良い置換基である。

（ｃ１４）R_1R_2が水素原子であり、R_3は炭素数１～２０の置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素、置換基を有していても良い炭素数６～２０の芳香族炭化水素、置換基を有していても良い炭素数６～２０のヘテロ芳香族炭化水素基で表され、前記置換基は、カルボキシル基、アミド基、ビニル基、水酸基、エーテル基、チオール基、チオエーテル基、ホスフォン酸基、ホスフォン酸エステル基、ホスフィン酸基、ホスフィン酸エステル基、アミノ基、アルキルアミノ基、グアニジル基で表される置換基であり、R_3は環を形成していてもよいし、α－アミノ基と環を巻いていても良い。）

【０１３１】

式（１３）で示されるアミノ酸におけるＸが、水素であるアミノ酸はグリシンである。式（１３）で示されるアミノ酸におけるＸが、式（１４）における（ａ１４）、すなわち１級炭素であるアミノ酸はアラニンである。式（１４）における（ｂ１４）、すなわち２級炭素であるアミノ酸としては、スレオニン、イソロイシン、バリンが挙げられる。式（１４）における（ｃ１４）は、アミノ酸のα側鎖の炭素がメチレン基であり、その先にさらにメチレン基、芳香族基、そのほかの官能基を持つアミノ酸である。このようなアミノ酸としては、ロイシン、ヒスチジン、リジン、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン酸、グルタミン、システイン、セリン、チロシン、メチオニン、アルギニン、リジン、フェニルアラニンが挙げられる。また、先に述べた環を巻いたイミン構造を作り得た場合には、α－アミノ基と環を巻いている環状アミノ酸を得ることができる。そのようなアミノ酸としては、例えば、プロリンを挙げることができる。

以上の例示は、タンパク質を構成するアミノ酸の例で説明をしたが、実際にはアミノ酸は、この例に制限されることはない。上記のα－ケトカルボン酸と窒素化合物とを選択することにより、様々なα－アミノ酸を合成できる。

【０１３２】

発明者らは、本実施形態の電極触媒を用いてイミン（Ｃ＝Ｎ）構造の還元的アミノ化ができるメカニズムについて、検討した。その結果、特定のメカニズムに拘るわけではないが、その一つとしてＣ＝Ｎ結合部分が触媒に近接し、そこで電子の移動およびプロトンの移動が起こって還元反応が起こると考えている。そうであるならば、Ｃ＝Ｎ結合部分は触媒に近接する必要がある。そのため、Ｃ＝Ｎ結合周辺の立体障害が影響を与えることが予想された。

しかしながら、後述する実施例によると、α側鎖が２級炭素であるバリン、イソロイシン（ａ１４）が、バリン（ｂ１４）、ロイシン（ｃ１４）、グリシン（Ｈ）およびアラニン（ａ１４）に対してややファラデー効率がやや落ちる場合があるものの、同程度のアミノ酸合成のパフォーマンスが得られる。また、（ｃ１４）で示されるα側鎖に少なくとも一つのメチレン基が存在するアミノ酸の生成については、メチレン基の先に大きな官能基、たとえば芳香環を有しているアミノ酸（チロシンやフェニルアラニン）であったり、カルボキシル基のような官能基を有しているアミノ酸（グルタミン酸）であったりしても、反応には大きな影響がないものと考えられる。

以上より、本実施形態の電極触媒は、あらゆるα－アミノ酸の合成に対応できる。

【０１３３】

≪アミン化合物の製造方法≫

次に、本実施形態のアミン化合物の製造方法について、図面を参照して詳細に説明する。本実施形態のアミン化合物の製造方法は、アノードと、カソードとが備えられた電気化学的セルを用いるアミン化合物の製造方法である。

本実施形態においては、電気化学的セルとして、図２に示すアミン化合物合成装置を用いて、アミン化合物を製造する場合を例に挙げて説明する。

【０１３４】

図２は、アミン化合物合成装置の一例を示した概略構成図である。図２に示すアミン化合物合成用膜電極接合体１００を立体的に図示したものを図２２に示す。図２に示すアミン化合物合成装置１Ａは、図１に示すアミン化合物合成用膜電極接合体１００と、第１の供給手段１０２と、第２の供給手段１０３と、を備える。

第１の供給手段１０２は、アノード１１に原料である水又は水蒸気を供給する。第２の供給手段１０３は、カソード１０に原料であるカルボニル化合物と窒素化合物とを供給する。

また、図２に示すように、アミン化合物合成用膜電極接合体１００におけるカソード１０とアノード１１とは、導線１３により電気的に接続されており、アノード１１からカソード１０に電子を供給できるようになっている。

【０１３５】

図２に示すアミン化合物合成装置１Ａを用いて、アミン化合物を製造するには、第１の供給手段１０２のフローセルからアノード１１に、原料である水又は水蒸気を供給する。また、第２の供給手段１０３のフローセルからカソード１０に、原料であるカルボニル化合物と窒素化合物とを供給する。そして、アノード１１とカソード１０との間に電圧を印加する。このことにより、以下に示すように、アミン化合物が生成される。

【０１３６】

すなわち、アミン化合物合成用膜電極接合体１００のアノード１１の触媒層３上で、水が分解されてプロトンが生成される。生成したプロトンは、電解質膜１２を通過して、カソード１０の担持層１上に到達する。これにより、カソード１０の担持層１上において、カルボニル化合物と窒素化合物とを原料とする還元的アミノ化反応が起こり、アミン化合物が生成される。

【０１３７】

本実施形態のアミン化合物の製造方法では、アミン化合物として、アミノ酸を製造することが好ましい。この場合、カソード１０にカルボニル化合物として、α－ケト酸またはカルボン酸を供給することが好ましく、α－ケト酸を供給することがより好ましい。カルボン酸としては、α－ケト酸の誘導体を用いることが好ましく、例えば、α－ケト酸の２電子酸化された誘導体を用いることができる。また、窒素化合物として、アンモニアまたはヒドロキシルアミン（溶液中にアンモニアおよび／またはヒドロキシルアミンを供給可能な窒素化合物）を供給することが好ましく、ヒドロキシルアミンを供給することがより好ましい。

【０１３８】

本実施形態のアミン化合物の製造方法では、α－ケト酸として、カルボニル化合物を酸化または還元することにより生成されたものを用いてもよい。この場合、公知の方法によりカルボニル化合物を酸化または還元することにより、α－ケト酸を生成させる工程を有することが好ましい。カルボニル化合物を酸化または還元することにより、α－ケト酸を生成させる工程は、アミン化合物合成装置１Ａ内で行ってもよいし、アミン化合物合成装置１Ａとは別の装置内で行ってもよい。

【０１３９】

また、アミン化合物としてアミノ酸を製造する場合、アミノ酸を効率よく生成させるために、α－ケト酸１当量に対して、０.０１～１０００当量のアンモニアもしくは０.０１～１０００当量のヒドロキシルアミンを用いることが好ましく、２０～１００当量のアンモニアもしくは１～１．２当量のヒドロキシルアミンを用いることがより好ましい。

【０１４０】

本実施形態のアミン化合物の製造方法では、例えば、カソード１０にα－ケト酸とアンモニアまたはヒドロキシルアミンとを供給し、アノード１１に水又は水蒸気を供給し、アノード１１とカソード１０との間に電圧を印加することにより、アノード１１およびカソード１０において、それぞれ、以下に示す反応が起こる。

【０１４１】

例えば、窒素化合物としてアンモニアを供給した場合、カソード１０においては、以下に示す反応が起こる。

$$RC(=NH)COOH + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow RCH(-NH_2)COOH$$

（式中のＲは、水素原子、または炭素数１から３０の置換もしくは非置換のアルキル基、

または置換もしくは非置換のアリール基を示す。アミン化合物として、アミノ酸を製造する場合、式中のＲはアミノ酸の側鎖を示す。）

【０１４２】

例えば、窒素化合物としてヒドロキシルアミンを供給した場合、カソード１０においては、以下に示す反応が起こる。

$$RC(=NOH)COOH + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow RCH(-NH_2)COOH + H_2O$$

（式中のＲは、水素原子、または炭素数１から３０の置換もしくは非置換のアルキル基、または置換もしくは非置換のアリール基を示す。アミン化合物として、アミノ酸を製造する場合、式中のＲはアミノ酸の側鎖を示す。）

【０１４３】

また、アノード１１においては、以下に示す反応が起こる。

$$2H_2O \rightarrow 4H^{+} + 4e^{-} + O_2$$

本実施形態のアミン化合物の製造方法では、上記還元的アミノ化反応により、アミノ酸が合成される。

【０１４４】

また、本実施形態のアミン化合物の製造方法では、アノード１１およびカソード１０にそれぞれ、フローセルから原料を供給することが好ましい。このことにより、アノード１１およびカソード１０への原料供給量を精度よく制御でき、アミン化合物の収率を向上させることができる。

【０１４５】

本実施形態のアミン化合物の製造方法では、窒素化合物としてアンモニアを供給する場合、カソード１０に供給する原料のｐＨを０.１～１０とすることが好ましく、７～１０とすることがより好ましい。窒素化合物としてアンモニアを用い、カソード１０に供給する原料のｐＨを上記範囲内として、α－ケト酸の還元的アミノ化反応を行った場合、原料中のアンモニア濃度が適正となり、反応中間体であるイミンの生成が促進されるため、アミノ酸を高収率で生成できる。

【０１４６】

本実施形態のアミン化合物の製造方法では、窒素化合物としてアンモニアを供給する場合、アノード１１およびカソード１０の温度を０～１００℃とすることが好ましく、３５～４５℃とすることがより好ましい。アノード１１およびカソード１０の温度を上記範囲内とすることにより、十分な反応速度が得られるとともに、アミン化合物を収率よく製造できる。

【０１４７】

本実施形態のアミン化合物の製造方法では、窒素化合物としてヒドロキシルアミンを供給する場合、カソード１０に供給する原料のｐＨを０～４とすることが好ましく、０～２とすることがより好ましい。窒素化合物としてヒドロキシルアミンを用い、カソード１０に供給する原料のｐＨを上記範囲内とした場合、原料中でのヒドロキシルアミンの分解が抑制されるため、アミン化合物の収率を向上させることができる。

【０１４８】

本実施形態のアミン化合物の製造方法では、窒素化合物としてヒドロキシルアミンを供給する場合、アノード１１およびカソード１０の温度を０～１００℃とすることが好ましく、０～１０℃とすることがより好ましい。アノード１１およびカソード１０の温度を上記範囲内とすることにより、カソード１０上で目的反応と競合して起こる水素発生反応を抑制でき、アミン化合物の収率を向上させることができる。

また、アノード１１に水又は水蒸気を供給するため、少ない環境負荷でアミン化合物を製造でき、好ましい。

【０１４９】

本実施形態のアミン化合物の製造方法では、アノード１１およびカソード１０において、それぞれ上記の反応が生じる。その結果、図２に示すアミン化合物合成装置１Ａの第１

の供給手段１０２からは酸素が排出され、第２の供給手段１０３からはアミン化合物が排出される。

【０１５０】

本実施形態の電極触媒は、多孔質の導電性物質からなる電極担体と、電極担体に担持された酸化チタンとを有し、酸化チタンが、アナターゼ型結晶構造を有し、稜線と頂点を有するものであってもよい。この場合、資源量が豊富で無毒な材料のみで形成することが可能である。

また、本実施形態の電極触媒は、カルボキシル基の還元的アミノ化反応を促進して、カルボニル化合物と窒素化合物とを原料とする還元的アミノ化反応によるアミン化合物の生成を促進する機能を有する。このため、本実施形態の電極触媒の存在下で、カルボニル化合物と窒素化合物とを原料とする還元的アミノ化反応を行うことにより、有害物質および資源量の少ない貴金属を用いずに、アミン化合物を製造できる。

【０１５１】

また、本実施形態のアミン化合物の製造方法では、カソード１０に本実施形態の電極触媒が備えられた電気化学的セルを用いる。このため、カソード１０にカルボニル化合物と窒素化合物とを供給し、アノード１１とカソード１０との間に電圧を印加することにより、有害物質および資源量の少ない貴金属を用いずに、アミン化合物を製造できる。

また、本実施形態のアミン化合物合成用膜電極接合体１００は、カソード１０に本実施形態の電極触媒が備えられているので、還元的アミノ化反応によりアミン化合物を製造する際に好適に用いることができる。

【０１５２】

上述した実施形態では、本実施形態のアミン化合物の製造方法の一例として、図２に示すアミン化合物合成装置１Ａを用いて、アミン化合物を製造する場合を例に挙げて説明したが、本発明のアミン化合物の製造方法では、アノードと、本発明の電極触媒が備えられたカソードとが備えられた電気化学的セルを用いればよく、図２に示すアミン化合物合成装置１Ａを用いる例に限定されない。

例えば、電気化学的セルの有するアノードおよびカソードの形状は、特に限定されるものではなく、板状であってもよいし、棒状であってもよい。また、電解質膜は、必要に応じて設けられるものであり、なくてもよい。

【実施例】

【０１５３】

以下、実施例により、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【０１５４】

＜測定方法および評価方法＞

以下に示す項目について、以下に示す方法を用いて測定および評価を行った。

【０１５５】

（ｐＨ測定）

電解質溶液のｐＨは、堀場製作所製のＤ－５１を用いて測定した。

（走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）観察）

走査型電子顕微鏡としては、日本電子株式会社製ＪＳＭ７９００Ｆを用いた。

（Ｘ線回折（ＸＲＤ））

Ｘ線回折装置としては、ＢＲＵＫＥＲ社製の卓上型粉末Ｘ線回折装置（Ｄ２ＰＨＡＳＥＲ/ＳＰ２）を用いた。Ｘ線回折測定には、ＣｕＫα線（λ＝１．５４０６Å）を用いた。

（核磁気共鳴（ＮＭＲ）測定）

ＮＭＲ装置として、Ａｖａｎｃｅ　ＩＩＩ（Ｂｒｕｋｅｒ社製、外部磁場６００ＭＨｚ）を用いて、^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定した。

（電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）分析）

電界放出走査電子顕微鏡装置として、ＪＳＭ－７９００Ｆ（日本電子株式会社製）を用

い、金属の触媒表面における原子数比を求めた。

【０１５６】

（ＣＶ測定に使用した電気化学セル）

図３は、ＣＶ測定に使用した電気化学セルを説明するための概略構成図である。

図３において、符号２１は作用極を示し、符号２２は対極を示し、符号２３は参照極を示す。作用極２１には、評価対象である電極触媒を設置した。対極２２としては、直径０．５ｍｍ、長さ２３ｃｍの白金コイル（ＢＡＳ社製）を用いた。参照極２３としてはＡｇ／ＡｇＣｌ電極（ＲＥ－１Ｂ、ＢＡＳ社製）を用いた。また、ポテンショスタットには、Ｐｒｉｎｃｅｔｏｎ　Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ社製のＶｅｒｓａＳＴＡＴ４を用いた。

【０１５７】

図３に示す電気化学セルの室２４内に、ブランクとして０．２ｍｏｌ／Ｌの硫酸水溶液（ｐＨ０．６２）からなる電解質溶液を５０ｍＬ入れ、３０分間程度アルゴンバブリングすることにより脱気した。続いて、撹拌子２５を用いて電解質溶液を撹拌しながら室温で、測定電位を－１．２Ｖ～０Ｖ（ｖｓ．ＲＨＥ（可逆水素電極））の範囲とし、０．０１Ｖｓｅｃ$^{-1}$の掃引速度でＣＶ測定を行った。

【０１５８】

次に、評価対象である電極触媒を、図３に示す電気化学セルの作用極として設置し、電解質溶液として、シュウ酸含有溶液（シュウ酸１６０ｍｍｏｌ／Ｌを含む硫酸溶液（０．２ｍｏｌ／Ｌ、ｐＨ０．５１））、硫酸ヒドロキシルアミン含有溶液（硫酸ヒドロキシルアミン８０ｍｍｏｌ／Ｌを含む硫酸水溶液（０．２ｍｏｌ／Ｌ、ｐＨ０．６６））をそれぞれ用いて、電解質溶液がブランクである場合と同様にして、ＣＶ測定を行った。

【０１５９】

（アミノ酸の製造に使用した電気化学セル）

アミノ酸の製造は、図１６に示す電気化学セルを用いて行った。

図１６は、アミノ酸の製造に使用した電気化学セルを説明するための概略構成図である。図１６に示す電気化学セルは、陽イオン交換膜で仕切られた二室型電気化学セルである。図１６において、符号３１は作用極を示し、符号３２は対極を示し、符号３３は参照極を示し、符号３６は陽イオン交換膜を示す。

【０１６０】

作用極３１としては、評価対象である電極触媒を設置した。対極３２としては、直径０．５ｍｍ、長さ２３ｃｍの白金コイル（ＢＡＳ社製）を用いた。参照極３３としてはＡｇ／ＡｇＣｌ電極（ＲＥ－１Ｂ、ＢＡＳ社製）を用いた。陽イオン交換膜３６としては、Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）ＮＲＥ－２１２を用いた。

また、ポテンショスタットには、Ｐｒｉｎｃｅｔｏｎ　Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ社製のＶｅｒｓａＳＴＡＴ４を用いた。マグネティックスターラーとしては、温度調節が可能なものを用いた。また、反応前に、作用極３１側の室３７内の溶液および対極３２側の室３４内の緩衝液を、それぞれ３０分間程度アルゴンバブリングすることにより脱気した。

【０１６１】

（α－ケト酸転化率）

定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液におけるα－ケト酸濃度を、高速液体クロマトグラフ（ＨＰＬＣ）（商品名：Ｐｒｏｍｉｎｅｎｃｅ、株式会社島津製作所製）を用いて測定した。ＨＰＬＣ測定は、カラムとしてＳｈｏｄｅｘ　ＫＣ－８１１（昭和電工株式会社製）を用い、溶出液として５０ｍｍｏｌ／ＬのＨＣｌＯ$_4$水溶液を用い、流速を１ｍｌ／ｍｉｎとして行った。

そして、得られたクロマトグラム中のα－ケト酸に由来するピークの面積と、別途標準資料用いて作成した検量線とを用いて、定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液中におけるα－ケト酸濃度を算出した。

【０１６２】

その後、算出したα－ケト酸濃度と、定電位電解（ＣＡ）前の作用極３１側の室３７内におけるα－ケト酸濃度とを用いて、以下に示す式（Ａ）によりα－ケト酸転化率を算出した。

α－ケト酸の転化率（％）＝ $\{(N_{keto0}-N_{keto})/N_{keto0}\}\times 100$
式（Ａ）

（式（Ａ）において、N_{keto0}は定電位電解前のα-ケト酸の物質量（ｍｏｌ）を示し、N_{keto}は定電位電解後のα－ケト酸の物質量（ｍｏｌ）を示す。）

【０１６３】

（アミノ酸収率）

定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液を重水で５倍に希釈し、ＮＭＲ（核磁気共鳴）測定用サンプルとした。ＮＭＲ装置（Ａｖａｎｃｅ　ＩＩＩ、Ｂｒｕｋｅｒ社）を用いて、ＮＭＲ測定用サンプルの^{1}ＨＮＭＲ測定を行った。そして、ＮＭＲ測定によって得られたスペクトルにおいて、３．４ｐｐｍ～３．８ｐｐｍ付近に現れるアミノ酸のα炭素上のプロトンに由来するシグナルの面積と、別途標準資料用いて作成した検量線とを用いて、定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液中におけるアミノ酸濃度を算出した。

【０１６４】

その後、算出したアミノ酸濃度を用いて、以下に示す式（Ｂ）によりアミノ酸の収率を算出した。

アミノ酸の収率（％）＝ $(N_{amino}/N_{keto0})\times 100$　式（Ｂ）

（式（Ｂ）において、N_{keto0}は定電位電解前のα－ケト酸の物質量（ｍｏｌ）を示し、N_{amino}は定電位電解後のアミノ酸の物質量（ｍｏｌ）を示す。）

【０１６５】

（アミノ酸生成のファラデー効率）

定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液中におけるアミノ酸濃度を用いて、以下に示す式（Ｄ）によりアミノ酸生成のファラデー効率を算出した。

アミノ酸生成のファラデー効率（％）＝ $\{(2\times N_{amino}\times F)/Q\}\times 100$
式（Ｄ）

（式（Ｄ）において、N_{amino}は定電位電解後のアミノ酸の物質量（ｍｏｌ）を示し、Ｆはファラデー定数（９６５００Ｃ／ｍｏｌ）を示し、Ｑは定電位電解中に作用極と対極との間を流れた電荷量（Ｃ）を示す。）

【０１６６】

（実施例１）

［酸化チタンが担持されたチタン製メッシュ］

チタン製メッシュ（綾織、１００ｍｅｓｈ、真辺工業社）を縦２０ｍｍ、横２５ｍｍの長方形に切断した。切断したチタン製メッシュを、ヘキサン中とエタノール中でそれぞれ５分間超音波洗浄して表面の油分を取り除き、乾燥することにより、電極触媒の電極担体とした。

次に、電極担体としてのチタン製メッシュの表面から酸化チタンを成長形成させる触媒形成工程を行った。触媒形成工程としては、以下に示すように、第１水熱反応工程と、イオン交換処理工程と、第２水熱反応工程とをこの順に行った。

【０１６７】

チタン製メッシュを、１ｍｏｌ／ＬのＮａＯＨ水溶液３０ｍＬとともに、テフロン（登録商標）からなる内筒型耐圧密閉容器に入れて密閉し、２２０℃で１２時間加熱し、室温まで冷却した（第１水熱反応工程）。その後、容器からチタン製メッシュを取り出し、温度２５℃で１５分間、０．１ｍｏｌ／ＬのＨＣｌ水溶液およびイオン交換水で洗浄し、$H_2Ti_2O_5\cdot H_2O$で被覆されたチタン製メッシュを得た（イオン交換処理工程）。

【０１６８】

続いて、$H_2Ti_2O_5\cdot H_2O$で被覆されたチタン製メッシュを、イオン交換水４０ｍＬとともに、テフロン（登録商標）からなる内筒型耐圧密閉容器に入れて密閉し、２０

０℃で２４時間加熱し、室温まで冷却した（第２水熱反応工程）。その後、容器からチタン製メッシュを取り出し、イオン交換水およびエタノールで洗浄し、乾燥させた。以上の工程により、実施例１の電極触媒を得た。

【０１６９】

実施例１の電極触媒を、走査型電子顕微鏡像（ＳＥＭ）により観察した。その結果、電極担体としてのチタン製メッシュの表面に、稜線と頂点を有する酸化チタンが成長形成されていることが確認できた。

また、実施例１の電極触媒についてＸ線回折（ＸＲＤ）を行った。その結果、電極担体としてのチタン製メッシュの表面に成長形成されている酸化チタンが、アナターゼ型の結晶構造を有することを確認した。

【０１７０】

実施例１の電極触媒を、図３に示す電気化学セルの作用極として設置し、電解質溶液として、ブランク（硫酸水溶液、ｐＨ０．６２）、シュウ酸含有溶液（シュウ酸１６０ｍｍｏｌ／Ｌを含む硫酸溶液（０．２ｍｏｌ／Ｌ、ｐＨ０．５１））、硫酸ヒドロキシルアミン含有溶液（硫酸ヒドロキシルアミン８０ｍｍｏｌ／Ｌを含む硫酸水溶液（０．２ｍｏｌ／Ｌ、ｐＨ０．６６））をそれぞれ用いてＣＶ測定を行った。その結果を図４に示す。また、電位－０．５Ｖ（ｖｓ.ＲＨＥ）での電流密度（ｍＡ／ｃｍ^{2}）の測定結果を表１に示す。

【０１７１】

（実施例２）

［酸化アルミニウムが担持されたアルミニウム板］

厚さ０．１ｍｍのＡｌからなる金属板（ニラコ社製）を縦２０ｍｍ、横２５ｍｍの長方形に切断した。切断したＡｌ金属板を、ヘキサンおよびエタノール中で５分間、超音波洗浄することで表面の油分を取り除き、乾燥させた。乾燥後のＡｌ金属板を直径２．５ｃｍの管状炉に投入し、管状炉内に１気圧、６０ｃｃｍ（ｃｍ^{3}ｍｉｎ$^{-1}$）の流速で空気を流しながら、４５０℃で２時間加熱することにより焼成した。焼成後、室温まで冷まし、管状炉からＡｌ金属板を取り出した。以上の工程により、実施例２の電極触媒を得た。

【０１７２】

実施例２の電極触媒を、図３に示す電気化学セルの作用極として設置し、実施例１と同様にして、ＣＶ測定を行った。その結果を図５に示す。また、電位－０．５Ｖ（ｖｓ.ＲＨＥ）での電流密度（ｍＡ／ｃｍ^{2}）の測定結果を表１に示す。

【０１７３】

（実施例３）

［酸化コバルトが担持されたコバルト板］

Ａｌからなる金属板に代えて、厚さ０．１ｍｍのＣｏからなる金属板（ニラコ社製）を用いたこと以外は、実施例２と同様にして、実施例３の電極触媒を製造した。

実施例３の電極触媒を、図３に示す電気化学セルの作用極として設置し、実施例１と同様にして、ＣＶ測定を行った。その結果を図６に示す。また、電位－０．５Ｖ（ｖｓ.ＲＨＥ）での電流密度（ｍＡ／ｃｍ^{2}）の測定結果を表１に示す。

【０１７４】

（実施例４）

［酸化モリブデンが担持されたモリブデン板］

Ａｌからなる金属板に代えて、厚さ０．１ｍｍのＭｏからなる金属板（ニラコ社製）を用いたこと以外は、実施例２と同様にして、実施例４の電極触媒を製造した。

実施例４の電極触媒を、図３に示す電気化学セルの作用極として設置し、実施例１と同様にして、ＣＶ測定を行った。その結果を図７に示す。また、電位－０．５Ｖ（ｖｓ.ＲＨＥ）での電流密度（ｍＡ／ｃｍ^{2}）の測定結果を表１に示す。

【０１７５】

（実施例５）

［酸化ニオブが担持されたニオブ板］

Ａｌからなる金属板に代えて、厚さ０．１ｍｍのＮｂからなる金属板（ニラコ社製）を用いたこと以外は、実施例２と同様にして、実施例５の電極触媒を製造した。

実施例５の電極触媒を、図３に示す電気化学セルの作用極として設置し、実施例１と同様にして、ＣＶ測定を行った。その結果を図８に示す。また、電位－０．５Ｖ（ｖｓ.ＲＨＥ）での電流密度（ｍＡ／ｃｍ^2）の測定結果を表１に示す。

【０１７６】

（実施例６）

［酸化ニッケルが担持されたニッケル板］

Ａｌからなる金属板に代えて、厚さ０．１ｍｍのＮｉからなる金属板（ニラコ社製）を用いたこと以外は、実施例２と同様にして、実施例６の電極触媒を製造した。

実施例６の電極触媒を、図３に示す電気化学セルの作用極として設置し、実施例１と同様にして、ＣＶ測定を行った。その結果を図９に示す。また、電位－０．５Ｖ（ｖｓ.ＲＨＥ）での電流密度（ｍＡ／ｃｍ^2）の測定結果を表１に示す。

【０１７７】

（実施例７）

［酸化バナジウムが担持されたバナジウム板］

Ａｌからなる金属板に代えて、厚さ０．１ｍｍのＶからなる金属板（ニラコ社製）を用いたこと以外は、実施例２と同様にして、実施例７の電極触媒を製造した。

実施例７の電極触媒を、図３に示す電気化学セルの作用極として設置し、実施例１と同様にして、ＣＶ測定を行った。その結果を図１０に示す。また、電位－０．５Ｖ（ｖｓ.ＲＨＥ）での電流密度（ｍＡ／ｃｍ^2）の測定結果を表１に示す。

【０１７８】

（実施例８）

［酸化タングステンが担持されたタングステン板］

Ａｌからなる金属板に代えて、厚さ０．１ｍｍのＷからなる金属板（ニラコ社製）を用いたこと以外は、実施例２と同様にして、実施例８の電極触媒を製造した。

実施例８の電極触媒を、図３に示す電気化学セルの作用極として設置し、実施例１と同様にして、ＣＶ測定を行った。その結果を図１１に示す。また、電位－０．５Ｖ（ｖｓ.ＲＨＥ）での電流密度（ｍＡ／ｃｍ^2）の測定結果を表１に示す。

【０１７９】

（実施例９）

［酸化ジルコニウムが担持されたジルコニウム板］

Ａｌからなる金属板に代えて、厚さ０．１ｍｍのＺｒからなる金属板（ニラコ社製）を用いたこと以外は、実施例２と同様にして、実施例９の電極触媒を製造した。

実施例９の電極触媒を、図３に示す電気化学セルの作用極として設置し、実施例１と同様にして、ＣＶ測定を行った。その結果を図１２に示す。また、電位－０．５Ｖ（ｖｓ.ＲＨＥ）での電流密度（ｍＡ／ｃｍ^2）の測定結果を表１に示す。

【０１８０】

（実施例１０）

［酸化チタンが担持されたチタン板］

Ａｌからなる金属板に代えて、厚さ０．１ｍｍのＴｉからなる金属板（ニラコ社製）を用いたこと以外は、実施例２と同様にして、実施例１０の電極触媒を製造した。

実施例１０の電極触媒を、図３に示す電気化学セルの作用極として設置し、実施例１と同様にして、ＣＶ測定を行った。その結果を図１３に示す。また、電位－０．５Ｖ（ｖｓ.ＲＨＥ）での電流密度（ｍＡ／ｃｍ^2）の測定結果を表１に示す。

【０１８１】

（実施例１１）

［ルチル型の酸化チタンを担持した酸化チタンが、担持されたチタン板］

実施例１０の電極触媒を電極担体として用いて、以下に示すように、酸化チタンを含む溶液を塗布する塗布工程と、焼成工程とを行った。

【０１８２】
　１０ｍｇのルチル型結晶構造を有する酸化チタン（ＴＩＯ－６、日本参照触媒））とエタノール４００μＬとをサンプル管に入れ、超音波を１０分間照射して、酸化チタンを含む懸濁溶液を調製した。得られた酸化チタンを含む懸濁溶液を、実施例１０の電極触媒の縁部に沿う縦２０ｍｍ、横２０ｍｍの範囲内の表裏両面に、マイクロピペットを用いて均一に塗布し、乾燥させた（塗布工程）。
【０１８３】
　乾燥後の実施例１０の電極触媒を、直径２．５ｃｍの管状炉に投入し、管状炉内に１気圧、６０ｃｃｍ（cm^3min^{-1}）の流速で空気を流しながら、２００℃で３０分間加熱することにより焼成した（焼成工程）。焼成後、室温まで冷まし、管状炉から金属板を取り出した。以上の工程により、実施例１１の電極触媒を得た。
【０１８４】
　実施例１１の電極触媒を、図３に示す電気化学セルの作用極として設置し、実施例１と同様にして、ＣＶ測定を行った。その結果を図１４に示す。また、電位－０．５Ｖ（ｖｓ.ＲＨＥ）での電流密度（ｍＡ／cm^2）の測定結果を表１に示す。
【０１８５】
（実施例１２）
［アナターゼ型の酸化チタンを担持した酸化チタンが、担持されたチタン板］
　実施例１１において使用したルチル型結晶構造を有する酸化チタン（ＴＩＯ－６、日本参照触媒）の代わりに、アナターゼ型結晶構造を有する酸化チタン（ＴＩＯ－７、日本参照触媒）を用いたこと以外は、実施例１１と同様にして実施例１２の電極触媒を製造した。なお、ＴＩＯ－７を、走査型電子顕微鏡像（ＳＥＭ）により観察した結果、稜線と頂点を有する酸化チタンであった。
【０１８６】
　実施例１２の電極触媒を、図３に示す電気化学セルの作用極として設置し、実施例１と同様にして、ＣＶ測定を行った。その結果を図１５に示す。また、電位－０．５Ｖ（ｖｓ.ＲＨＥ）での電流密度（ｍＡ／cm^2）の測定結果を表１に示す。
【０１８７】

【表１】

(mA/cm^{-2})

	電極触媒		電解質溶液		
実施例	電極担体	担持層	ブランク	シュウ酸含有溶液	硫酸ヒドロキシアミン含有溶液
1	チタン製メッシュ	酸化チタン	−25	−40	−55
2	アルミニウム板	酸化アルミニウム	−38	−50	−65
3	コバルト板	酸化コバルト	−100	−90	−70
4	モリブデン板	酸化モリブデン	−45	−55	−55
5	ニオブ板	酸化ニオブ	−0.10	−1.2	−1.2
6	ニッケル板	酸化ニッケル	−10	−20	−65
7	バナジウム板	酸化バナジウム	−22	−20	−30
8	タングステン板	酸化タングステン	−0.50	−1.5	−4.0
9	ジルコニウム板	酸化ジルコニウム	−0.5	−2.0	−10
10	チタン板	酸化チタン	−20	−38	−21
11	チタン板	焼成ルチル型酸化チタン／焼成酸化チタン	−8.0	−26	−37
12	チタン板	焼成アナターゼ型酸化チタン／焼成酸化チタン	−5.0	−20	−20

【０１８８】

図４～図１５より、実施例１～実施例１２のいずれの電極においても、電位を負側に掃引するほど、電解質溶液がブランクである場合の水素発生、そして、シュウ酸還元、ヒドロキシルアミン還元に由来する電流が増大することがわかった。

【０１８９】

また、図１３に示すように、焼成したチタン板からなる実施例１０の電極触媒は、実施例１～実施例９、実施例１１、１２の電極触媒とは異なり、シュウ酸還元に由来する電流が、ヒドロキシルアミン還元に由来する電流よりも大きく観測された。このことから、実施例１０の電極触媒は、シュウ酸還元に対する触媒能が、ヒドロキシルアミン還元に対する触媒能よりも高いことがわかった。また、実施例１０の電極触媒は、シュウ酸を還元してα－ケト酸とし、これをヒドロキシルアミンとともに還元的アミノ化反応させることにより、アミノ酸（グリシン）を生成する場合の電極触媒として、適していることがわかった。

【０１９０】

（実施例１３）

図１６に示す電気化学セルの作用極３１として実施例１の電極触媒を設置し、作用極側のセル３７内に、α－ケト酸であるピルビン酸４９３ｍｇ（５．６０ｍｍｏｌ）を、ｐＨ１０に調整した３５ｍｌのアンモニウム・アンモニア緩衝液（６Ｍ）の溶液を入れた。また、対極３２側の室３４内に、ｐＨ１０に調整したアンモニウム・アンモニア緩衝液（６Ｍ）を３５ｍｌ入れた。

【０１９１】

次に、電気化学セルを加熱攪拌し、４０℃で２時間、電位－０．３２Ｖ（ｖｓ．ＲＨＥ（可逆水素電極））で定電位電解（クロノアンペロメトリー（ＣＡ））を行った。

その後、定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液について、ＮＭＲ装置（Ａｖａｎｃｅ　ＩＩＩ、Ｂｒｕｋｅｒ社製）を用いて^{1}ＨＮＭＲ測定を行ない、アラニンの生成を確認した。

その後、実施例１３の反応におけるα－ケト酸転化率と、アミノ酸収率と、アミノ酸生

成のファラデー効率とを算出した。その結果を表２に示す。

【０１９２】

（実施例１４）

α－ケト酸として、ピルビン酸に代えて、グリオキシル酸７７．７ｍｇ（１．０５ｍｍｏｌ）を用い、定電位電解の温度を５０℃にしたこと以外は、実施例１３と同様にして定電位電解（ＣＡ）を行った。

定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液について、実施例１３と同様にして^{1}ＨＮＭＲ測定を行ない、グリシンが生成したことを確認した。

その後、実施例１４の反応におけるα－ケト酸転化率、アミノ酸収率、およびアミノ酸生成ファラデー効率を算出した。その結果を表２に示す。

【０１９３】

（実施例１５）

α－ケト酸として、ピルビン酸に代えて、α－ケトグルタル酸１５３ｍｇ（１．０５ｍｍｏｌ）を用い、定電位電解の温度を５０℃にしたこと以外は、実施例１３と同様に定電位電解（ＣＡ）を行った。

定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液について、実施例１３と同様にして^{1}ＨＮＭＲ測定を行い、グルタミン酸が生成したことを確認した。

その後、実施例１５の反応におけるα－ケト酸転化率、アミノ酸収率、およびアミノ酸生成のファラデー効率を算出した。その結果を表２に示す。

【０１９４】

（実施例１６）

α－ケト酸として、ピルビン酸に代えて、４－メチル－２－オキソ吉草酸１３７ｍｇ（１．０５ｍｍｏｌ）を用い、定電位電解の温度を５０℃にしたこと以外は、実施例１３と同様にして定電位電解（ＣＡ）を行った。

定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液について、実施例１３と同様にして^{1}ＨＮＭＲ測定を行い、ロイシンが生成したことを確認した。

その後、実施例１６の反応におけるα－ケト酸転化率、アミノ酸収率、およびアミノ酸生成のファラデー効率を算出した。その結果を表２に示す。

【０１９５】

表２に、実施例１３～実施例１６それぞれについて、定電位電解（ＣＡ）前の作用極３１側の室３７内の溶液におけるα－ケト酸濃度と、アンモニウム・アンモニア緩衝液の濃度と、定電位電解の温度を、併せて記載する。

【０１９６】

【表２】

実施例	アミノ酸	反応条件			結果		
		α-ケト酸濃度（mmol/l）	緩衝液濃度（mol/l）	温度（℃）	α-ケト酸転化率（%）	アミノ酸収率（%）	アミノ酸生成ファラデー効率（%）
13	アラニン	160	6	40	94.4	11.1	28.7
14	グリシン	30	1.5	50	－*	2.86	10.2
15	グルタミン酸	30	1.5	50	－*	6.38	16.4
16	ロイシン	30	1.5	50	－*	6.72	16.8

* 非定量

【０１９７】

（考察）

表２に示すように、図１６に示す電気化学セルを用い、作用極３１として実施例１の電極触媒を設置し、作用極３１側の室３７内にα－ケト酸とアンモニアとを含む溶液を入れて、定電位電解（ＣＡ）を行うことにより、アミノ酸を製造できることが分かった。

この結果から、実施例１の電極触媒が、α－ケト酸の還元的アミノ化反応を促進する触

媒としての能力を持つことが確認できた。

【０１９８】

（実施例１７）

図１６に示す電気化学セルを用いて、以下に示す方法により、アミノ酸（アラニン）の製造を行った。

【０１９９】

図１６に示す電気化学セルの作用極３１に実施例１の電極触媒を設置し、作用極３１側の室３７内に、α－ケト酸であるピルビン酸４９３ｍｇ（５．６０ｍｍｏｌ）と、窒素化合物である硫酸ヒドロキシルアミン５５１ｍｇ（３．３６ｍｍｏｌ）とを、０．５ｍｏｌ／Ｌの硫酸水溶液３５ｍｌに溶解させたｐＨ０．１９の溶液を入れた。また、対極３２側の室３４内に、ｐＨ０．２８の０．５ｍｏｌ／Ｌの硫酸水溶液を３５ｍｌ入れた。そして、作用極３１側の室３７内の溶液および対極３２側の室３４内の硫酸水溶液を氷冷下（０℃）で、それぞれ３０分間程度アルゴンバブリングすることにより脱気した。

【０２００】

次に、撹拌子３５、３５を用いて室３７内の溶液および室３４内の硫酸水溶液を撹拌しながら、０℃で２時間、電位－０．５０Ｖ（ｖｓ．ＲＨＥ（可逆水素電極））で定電位電解（クロノアンペロメトリー（ＣＡ））を行った。

その後、定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液について、^{1}ＨＮＭＲ測定を行ない、アラニンが生成したことを確認した。

その後、実施例１７の反応におけるα－ケト酸転化率と、アミノ酸収率と、アミノ酸生成のファラデー効率とを算出した。それらの結果を表３に示す。

【０２０１】

（実施例１８）

α－ケト酸として、ピルビン酸に代えて、グリオキシル酸４１４ｍｇ（５．６０ｍｍｏｌ）を用いたこと以外は、実施例１７と同様にして定電位電解（ＣＡ）を行った。作用極３１側の室３７内に入れた溶液のｐＨは０．１２であった。

【０２０２】

定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液について、実施例１７と同様にして^{1}ＨＮＭＲ測定を行い、グリシンが生成したことを確認した。

その後、実施例１８の反応におけるα－ケト酸転化率と、アミノ酸収率と、アミノ酸生成ファラデー効率とを算出した。それらの結果を表３に示す。

【０２０３】

（実施例１９）

α－ケト酸として、ピルビン酸に代えて、α－ケトグルタル酸８１８ｍｇ（５．６０ｍｍｏｌ）を用いたこと以外は、実施例１７と同様にして定電位電解（ＣＡ）を行った。作用極３１側の室３７内に入れた溶液のｐＨは０．１１であった。

【０２０４】

定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液について、実施例１７と同様にして^{1}ＨＮＭＲ測定を行い、グルタミン酸が生成したことを確認した。

その後、実施例１９の反応におけるα－ケト酸転化率と、アミノ酸収率と、アミノ酸生成ファラデー効率とを算出した。それらの結果を表３に示す。

【０２０５】

（実施例２０）

α－ケト酸として、ピルビン酸に代えて、４－メチル－２－オキソ吉草酸３６４ｍｇ（２．８０ｍｍｏｌ）を用いたことと、硫酸ヒドロキシルアミンの使用量を２７６ｍｇ（１．６８ｍｍｏｌ）としたこと以外は、実施例１７と同様にして定電位電解（ＣＡ）を行った。作用極３１側の室３７内に入れた溶液のｐＨは０．１２であった。

【０２０６】

定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液について、実施例１７と同様にして^{1}ＨＮＭＲ測定を行い、ロイシンが生成したことを確認した。

その後、実施例２０の反応におけるα－ケト酸転化率と、アミノ酸収率と、アミノ酸生成のファラデー効率とを算出した。それらの結果を表３に示す。

【０２０７】

（実施例２１）

α－ケト酸として、ピルビン酸に代えて、フェニルピルビン酸１１５ｍｇ（７００μｍｏｌ）を用い、硫酸ヒドロキシルアミンの使用量を６８．９ｍｇ（４２０μｍｏｌ）にし、α－ケト酸の溶解性向上のために、作用極３１側の室３７および対極３２側の室３４内の溶液中に、３３体積％の割合でジメチルスルホキシドを含有させたこと以外は、実施例１７と同様にして定電位電解（ＣＡ）を行った。作用極３１側の室３７内に入れた溶液のｐＨは０．１８であった。

【０２０８】

定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液について、実施例１７と同様にして^{1}ＨＮＭＲ測定を行い、フェニルアラニンが生成したことを確認した。

その後、実施例２１の反応におけるα－ケト酸転化率と、アミノ酸収率と、アミノ酸生成のファラデー効率とを算出した。それらの結果を表３に示す。

【０２０９】

（実施例２２）

α－ケト酸として、ピルビン酸に代えて、４－ヒドロキシルフェニルピルビン酸１８９ｍｇ（１．０５ｍｍｏｌ）を用い、硫酸ヒドロキシルアミンの使用量を１０３ｍｇ（６３０μｍｏｌ）にし、α－ケト酸の溶解性向上のために、作用極３１側の室３７および対極３２側の室３４内の溶液中に、２５体積％の割合でジメチルスルホキシドを含有させたこと以外は、実施例１７と同様にして定電位電解（ＣＡ）を行った。作用極３１側の室３７内に入れた溶液のｐＨは０．１８であった。

【０２１０】

定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液について、実施例１７と同様にして^{1}ＨＮＭＲ測定し、チロシンが生成したことを確認した。

その後、実施例２２の反応における、α－ケト酸転化率、アミノ酸収率、およびアミノ酸生成のファラデー効率を算出した。その結果を表３に示す。

【０２１１】

表３に、実施例１７～実施例２２それぞれについて、定電位電解（ＣＡ）前の作用極３１側の室３７内の溶液におけるα－ケト酸濃度と、$(NH_2OH)_2 \cdot 2H_2SO_4$濃度とを、併せて記載する。

【０２１２】

【表３】

実施例	アミノ酸	反応条件		結果		
		α-ケト酸濃度(mmol/l)	$(NH_2OH)_2 \cdot 2H_2SO_4$ 濃度(mmol/l)	α-ケト酸転化率(%)	アミノ酸収率(%)	アミノ酸生成ファラデー効率(%)
17	アラニン	160	96	18.1	13.4	99.5
18	グリシン	160	96	16.1	13.9	96.4
19	グルタミン酸	160	96	13.3	12.2	95.4
20	ロイシン	80	48	10.8	10.4	90.6
21	フェニルアラニン	20	12	40.3	35.9	87.0
22	チロシン	30	18	25.0	21.3	75.3

【０２１３】

（考察）

表３に示すように、図１６に示す電気化学セルを用い、作用極３１として実施例１の電極触媒を設置し、作用極３１側の室３７内にα－ケト酸とヒドロキシルアミンとを含む溶液を入れて、定電位電解（ＣＡ）を行うことにより、９０％を超える高いファラデー効率

でアミノ酸を製造できることが分かった。

【０２１４】

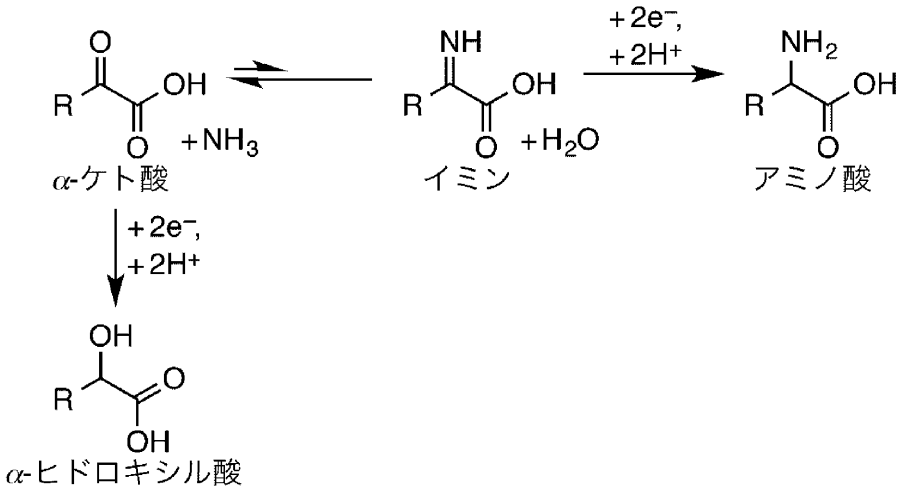
また、表２および表３に示す結果から、図１６に示す電気化学セルを用い、作用極３１として実施例１の電極触媒を設置し、作用極３１側の室３７内にα－ケト酸と窒素化合物とを含む溶液を入れて、定電位電解（ＣＡ）を行う場合、窒素化合物としてアンモニアを用いた場合よりもヒドロキシルアミンを用いた場合の方が、アミノ酸生成のファラデー効率が高くなることが分かった。

【０２１５】

これは、窒素化合物としてアンモニアを用いた場合、α－ケト酸の還元的アミノ化反応において、副生成物としてα－ヒドロキシル酸が生成するためである。より詳細には、窒素化合物としてアンモニアを用いた場合、下記式（８）に示されるように、中間生成物であるイミンの生成が不十分となるため、α－ケト酸が直接２電子２プロトンにより還元されてα－ヒドロキシル酸が生成すると考えられる。

【０２１６】

【化１０】



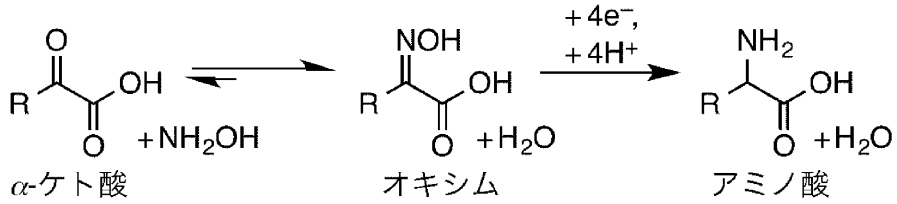
…（8）

【０２１７】

一方、窒素化合物としてヒドロキシルアミンを用いた場合、α－ケト酸の還元的アミノ化反応において、下記式（９）に示されるように、中間体であるオキシムを経由して反応が進行する。ヒドロキシルアミンとα－ケト酸との反応は、定量的にオキシムを与えるため、選択的にアミノ酸が生成することが期待できる。

【０２１８】

【化１１】



…（9）

【０２１９】

（実施例２３）

［グリシンの製造］

図１６に示す電気化学セルにおける作用極３１として、実施例１０の電極触媒を設置したものを用いて、以下に示す方法により、アミノ酸（グリシン）の製造を行った。

【０２２０】

図１６に示す電気化学セルの作用極３１側の室３７内に、カルボニル化合物であるシュウ酸５０４ｍｇ（５．６０ｍｍｏｌ）と、窒素化合物である硫酸ヒドロキシルアミン４６

０ｍｇ（２．８０ｍｍｏｌ）とを、０．２ｍｏｌ／Ｌの硫酸水溶液３５ｍｌに溶解させたｐＨ０．１２の溶液を入れた。また、対極３２側の室３４内に、ｐＨ０．５１の０．２ｍｏｌ／Ｌの硫酸水溶液を３５ｍｌ入れた。

そして、作用極３１側の室３７内の溶液および対極３２側の室３４内の硫酸水溶液を室温（２０℃）で、それぞれ３０分間程度アルゴンバブリングすることにより脱気した。

【０２２１】

次に、撹拌子３５、３５を用いて室３７内の溶液および室３４内の硫酸水溶液を攪拌しながら室温で２時間、電位－０．７０Ｖ（ｖｓ．ＲＨＥ（可逆水素電極））で定電位電解（クロノアンペロメトリー（ＣＡ））を行った。

その後、定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液について、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行ない、グリシンが生成したことを確認した。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の結果から、実施例２３では、グリシンの他に、グリオキシル酸オキシムおよびグリコール酸も生成したことが確認された。

【０２２２】

その後、実施例１３と同様にして、α－ケト酸転化率と、アミノ酸（グリシン）収率とを算出した。また、グリシンの収率と同様にして、グリオキシル酸オキシムおよびグリコール酸の収率を算出した。また、以下に示す方法により、アミノ酸（グリシン）、グリオキシル酸オキシムおよびグリコール酸のそれぞれについて、生成のファラデー効率を算出した。それらの結果を表４に示す。

【０２２３】

【表４】

原料	転化率（%）	
シュウ酸	7.44	
生成物	収率（%）	ファラデー効率（%）
グリオキシル酸オキシム	2.77	27.9
グリシン	0.92	27.8
グリコール酸	0.44	9.02

【０２２４】

（アミノ酸生成のファラデー効率）

定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液中におけるアミノ酸濃度を用いて、以下に示す式（Ｇ）によりアミノ酸生成ファラデー効率を算出した。

$$\text{ファラデー効率（\%）} = \{(6 \times N_{amino} \times F) / Q\} \times 100 \quad \text{式（G）}$$

（式（Ｇ）において、N_{amino}は定電位電解後のアミノ酸の物質量（ｍｏｌ）を示し、Ｆはファラデー定数（９６５００Ｃ／ｍｏｌ）を示し、Ｑは定電位電解中に作用極と対極との間を流れた電荷量（Ｃ）を示す。）

【０２２５】

（グリオキシル酸オキシム生成のファラデー効率）

定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液中におけるグリオキシル酸オキシム濃度を用いて、以下に示す式（Ｈ）によりグリオキシル酸オキシム生成ファラデー効率を算出した。

$$\text{ファラデー効率（\%）} = \{(2 \times N_{glyox} \times F) / Q\} \times 100 \quad \text{式（H）}$$

（式（Ｈ）において、N_{glyox}は定電位電解後のグリオキシル酸オキシムの物質量（ｍｏｌ）を示し、Ｆはファラデー定数（９６５００Ｃ／ｍｏｌ）を示し、Ｑは定電位電解中に作用極と対極との間を流れた電荷量（Ｃ）を示す。）

【０２２６】

（グリコール酸生成のファラデー効率）

定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液中におけるグリコール酸濃度を用いて、以下に示す式（Ｉ）によりグリコール酸生成ファラデー効率を算出した。

ファラデー効率（％）＝｛（４×N_{glycol}×Ｆ）／Ｑ｝×１００

式（Ｉ）

（式（Ｉ）において、N_{glycol}は定電位電解後のグリコール酸の物質量（ｍｏｌ）を示し、Ｆはファラデー定数（９６５００Ｃ／ｍｏｌ）を示し、Ｑは定電位電解中に作用極と対極との間を流れた電荷量（Ｃ）を示す。）

【０２２７】

（考察）

表４に示すように、実施例２３では、アミノ酸であるグリシン生成のファラデー効率が２７．８％、中間生成物であるグリオキシル酸オキシム生成のファラデー効率が２７．９％であった。一方、副生成物としてのα－ヒドロキシル酸であるグリコール酸生成のファラデー効率は９．０２％にとどまった。

【０２２８】

以上の通り、電極担体と、電極担体に担持された酸化チタンとからなる電極触媒を用いて、カルボニル化合物と窒素化合物とを原料とする還元的アミノ化反応により、アミノ酸が得られることがわかった。さらに、カルボニル化合物として、α－ケト酸またはα－ケト酸の２電子酸化された誘導体を用いることで、比較的良好な効率でアミノ酸が得られることがわかった。

【０２２９】

（実施例２４）

［バリンの製造］

α－ケト酸として、ピルビン酸に代えて、３－メチル－２－オキソ酪酸６５０ｍｇ（５．６０ｍｍｏｌ）を用いたこと以外は、実施例１７と同様にして定電位電解（ＣＡ）を行った。

定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液について、実施例１７と同様にして^{1}ＨＮＭＲ測定を行い、バリンが生成したことを確認した。

その後、実施例２４の反応におけるアミノ酸収率と、アミノ酸生成ファラデー効率とを算出した。それらの結果を表５に示す。

【０２３０】

（実施例２５）

［イソロイシンの製造］

α－ケト酸として、ピルビン酸に代えて、３－メチル－２－オキソ吉草酸５４７ｍｇ（４．２０ｍｍｏｌ）を用いたことと、硫酸ヒドロキシルアミンの使用量を４１３ｍｇ（２．５２ｍｍｏｌ）としたこと以外は、実施例１７と同様にして定電位電解（ＣＡ）を行った。

定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液について、実施例１７と同様にして^{1}ＨＮＭＲ測定を行い、イソロイシンが生成したことを確認した。

その後、実施例２５の反応におけるアミノ酸収率と、アミノ酸生成ファラデー効率とを算出した。それらの結果を表５に示す。

【０２３１】

【表５】

アミノ酸	反応条件		結果	
	α－ケト酸濃度（mmol/L）	$(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ 濃度（mmol/L）	アミノ酸収率（%）	アミノ酸生成ファラデー効率（%）
バリン	160	96	6.87	84.3
イソロイシン	120	72	4.69	60.1

【０２３２】
［チタン複合酸化物粒子（ＴｉｎＭｍＯｘ）の製造]
（製造例１）Ｔｉ－ＮｂＯ$_2$の製造
０．６７ｍｍｏｌの塩化ニオブ（Ｖ）（富士フィルム和光純薬製、製品コード１４１－０３９４１）と、モレキュラーシーブ３Ａ１/１６（富士フィルム和光純薬製、製品コード１３４－０６０９５）で脱水したアセトン３０ｍＬ（富士フィルム和光純薬製、製品コード０１３－００３５１）と、２．７ｍｍｏｌのチタンテトライソプロポキシド（富士フィルム和光純薬製、製品コード：２０７－０８１７６）とを、容量５０ｍＬのテフロン（登録商標）加工ステンレススチールで形成されたオートクレーブ（アズワン株式会社製）の容器に入れ、３０分間室温で攪拌し、混合物を得た。
【０２３３】
得られた混合物を、電気オーブンに入れ、３０分間で２００℃まで昇温し、その後、２００℃で２４時間加熱した。その後、室温まで冷ました内容物を、ポリプロピレン製の容量５０ｍＬの遠沈管（ＡＧＣテクノグラス製、製品コード２３４５－０５０）二本に移し、遠心機（エッペンドルフ社製、Ｃｅｎｔｒｉｆｕｇｅ５８０４）を用いて６５００ｒｐｍで５分間回転させて、沈殿物を得た。
得られた沈殿物を２０ｍＬ～３０ｍＬのエタノールを用いて洗浄し、遠心分離した。さらに、得られた沈殿物を１２．５ｍＬのエタノールと１２．５ｍＬのアセトンとの混合溶液を用いて洗浄し、遠心分離した。遠心分離した沈殿物を室温大気下で一晩乾燥させた後、デシケーターに入れて一晩乾燥させた。
その後、沈殿物を管状炉に入れ、空気流通下（６０ｃｃｍ）、２０分間で５００℃まで昇温し、その後、５００℃で１時間加熱した。その後、炉の温度が低下して４２０℃に達した時点で管状炉の上蓋をあけ、扇風機を用いて急冷して室温まで冷却した。以上の工程により、製造例１のチタン複合酸化物粒子を得た。
【０２３４】
得られた製造例１のチタン複合酸化物粒子について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定を行った。その結果を図１７に示す。
また、製造例１のチタン複合酸化物粒子について、電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）分析を行うことにより、チタン複合酸化物粒子の原子数比を求めた。その結果から、製造例１のチタン複合酸化物粒子の組成は、Ｎｂを２０原子％含むＴｉ－ＮｂＯ$_2$であることが確認できた。図１８は、製造例１のチタン複合酸化物粒子を電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）で撮影した写真である。
【０２３５】
（製造例２）Ｔｉ－ＦｅＯ$_2$の製造
製造例１における塩化ニオブ（Ｖ）の代わりに、０．６７ｍｍｏｌの塩化鉄（ＩＩＩ）六水和物（関東化学製、製品コード１６０１８－３０）を用いたこと以外は、製造例１と同様の操作を行い、製造例２のチタン複合酸化物粒子を得た。

【０２３６】
得られた製造例２のチタン複合酸化物粒子について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定を行った。その結果を図１７に示す。
また、製造例２のチタン複合酸化物粒子について、電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）分析を行うことにより、チタン複合酸化物粒子の原子数比を求めた。その結果から、製造例２のチタン複合酸化物粒子の組成は、Ｆｅを６原子％含む$Ti-FeO_2$であることが確認できた。
【０２３７】
（製造例３）$Ti-GaO_2$の製造
製造例１における塩化ニオブ（Ｖ）の代わりに、０．６７ｍｍｏｌの塩化ガリウム（ＩＩＩ）（富士フィルム和光純薬製、製品コード０７８－０２７８１）を用いたこと以外は、製造例１と同様の操作を行い、製造例３のチタン複合酸化物粒子を得た。
【０２３８】
得られた製造例３のチタン複合酸化物粒子について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定を行った。その結果を図１７に示す。
また、製造例３のチタン複合酸化物粒子について、電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）分析を行うことにより、チタン複合酸化物粒子の原子数比を求めた。その結果から、製造例３のチタン複合酸化物粒子の組成は、Ｇａを６原子％含む$Ti-GaO_2$であることが確認できた。
【０２３９】
（製造例４）$Ti-AlO_2$の製造
製造例１における塩化ニオブ（Ｖ）の代わりに、０．６７ｍｍｏｌの塩化アルミニウム（ＩＩＩ）六水和物（関東化学製、製品コード０１１５５－３０）を用いたこと以外は、製造例１と同様の操作を行い、製造例４のチタン複合酸化物粒子を得た。
【０２４０】
得られた製造例４のチタン複合酸化物粒子について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定を行った。その結果を図１７に示す。
また、製造例４のチタン複合酸化物粒子について、電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）分析を行うことにより、チタン複合酸化物粒子の原子数比を求めた。その結果から、製造例４のチタン複合酸化物粒子の組成は、Ａｌを２０原子％含む$Ti-AlO_2$であることが確認できた。
【０２４１】
（製造例５）$Ti-NiO_2$の製造
製造例１における塩化ニオブ（Ｖ）の代わりに、０．６７ｍｍｏｌの塩化ニッケル（ＩＩ）（富士フィルム和光純薬製、製品コード１４１－０１０６２）を用いたこと以外は、製造例１と同様の操作を行い、製造例５のチタン複合酸化物粒子を得た。
【０２４２】
得られた製造例５のチタン複合酸化物粒子について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定を行った。その結果を図１７に示す。
また、製造例５のチタン複合酸化物粒子について、電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）分析を行うことにより、チタン複合酸化物粒子の原子数比を求めた。その結果から、製造例５のチタン複合酸化物粒子の組成は、Ｎｉを１４原子％含む$Ti-NiO_2$であることが確認できた。
【０２４３】
（製造例６）$Ti-CoO_2$の製造
製造例１における塩化ニオブ（Ｖ）の代わりに、０．６７ｍｍｏｌの塩化コバルト（ＩＩ）（関東化学製、製品コード０７３９９－３１）を用いたこと以外は、製造例１と同様の操作を行い、製造例６のチタン複合酸化物粒子を得た。
【０２４４】
得られた製造例６のチタン複合酸化物粒子について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定を行った

。その結果を図１７に示す。

また、製造例６のチタン複合酸化物粒子について、電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）分析を行うことにより、チタン複合酸化物粒子の原子数比を求めた。その結果から、製造例６のチタン複合酸化物粒子の組成は、Ｃｏを６原子％含む$Ti-CoO_2$であることが確認できた。

【０２４５】

（製造例７）$Ti-YO_2$の製造

製造例１における塩化ニオブ（Ｖ）の代わりに、０．６７ｍｍｏｌの塩化イットリウム（ＩＩＩ）六水和物（富士フィルム和光純薬製、製品コード２５９－００２７２）を用いたこと以外は、製造例１と同様の操作を行い、製造例７のチタン複合酸化物粒子を得た。

【０２４６】

得られた製造例７のチタン複合酸化物粒子について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定を行った。その結果を図１７に示す。

また、製造例７のチタン複合酸化物粒子について、電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）分析を行うことにより、チタン複合酸化物粒子の原子数比を求めた。その結果から、製造例７のチタン複合酸化物粒子の組成は、Ｙを１６原子％含む$Ti-YO_2$であることが確認できた。図１９は、製造例７のチタン複合酸化物粒子を電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）で撮影した写真である。

【０２４７】

（製造例８）$Ti-MnO_2$の製造

製造例１における塩化ニオブ（Ｖ）の代わりに、０．６７ｍｍｏｌの塩化マンガン（富士フィルム和光純薬製、製品コード１３９－００７２２）を用いたこと以外は、製造例１と同様の操作を行い、製造例８のチタン複合酸化物粒子を得た。

【０２４８】

得られた製造例８のチタン複合酸化物粒子について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定を行った。その結果を図１７に示す。

また、製造例８のチタン複合酸化物粒子について、電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）分析を行うことにより、チタン複合酸化物粒子の原子数比を求めた。その結果から、製造例８のチタン複合酸化物粒子の組成は、Ｍｎを１０原子％含む$Ti-MnO_2$であることが確認できた。

【０２４９】

（製造例９）$Ti-CuO_2$の製造

製造例１における塩化ニオブ（Ｖ）の代わりに、０．６７ｍｍｏｌの塩化銅（Ｉ）（関東化学製、製品コード０７５２４－３０）を用いたこと以外は、製造例１と同様の操作を行い、製造例９のチタン複合酸化物粒子を得た。

【０２５０】

得られた製造例９のチタン複合酸化物粒子について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定を行った。その結果を図１７に示す。

また、製造例９のチタン複合酸化物粒子について、電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）分析を行うことにより、チタン複合酸化物粒子の原子数比を求めた。その結果から、製造例９のチタン複合酸化物粒子の組成は、Ｃｕを１２原子％含む$Ti-CuO_2$であることが確認できた。図２０は、製造例９のチタン複合酸化物粒子を電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）で撮影した写真である。

【０２５１】

（製造例１０）$Ti-ZrO_2$の製造

製造例１における塩化ニオブ（Ｖ）の代わりに、０．６７ｍｍｏｌの塩化ジルコニウム（ＩＶ）（富士フィルム和光純薬製、製品コード２６５－００６７２）を用いたこと以外は、製造例１と同様の操作を行い、製造例１０のチタン複合酸化物粒子を得た。

【０２５２】

得られた製造例１０のチタン複合酸化物粒子について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定を行っ

た。その結果を図１７に示す。

また、製造例１０のチタン複合酸化物粒子について、電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）分析を行うことにより、チタン複合酸化物粒子の原子数比を求めた。その結果から、製造例１０のチタン複合酸化物粒子の組成は、Ｚｒを１９原子％含む$Ti-ZrO_2$であることが確認できた。

【０２５３】

（製造例１１）$Ti-MoO_2$の製造

製造例１における塩化ニオブ（Ｖ）の代わりに、０．６７ｍｍｏｌの塩化モリブデン（Ｖ）（三津和化学薬品製、純度２Ｎ）を用いたこと以外は、製造例１と同様の操作を行い、製造例１０のチタン複合酸化物粒子を得た。

【０２５４】

得られた製造例１１のチタン複合酸化物粒子について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定を行った。その結果を図１７に示す。

また、製造例１１のチタン複合酸化物粒子について、電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）分析を行うことにより、チタン複合酸化物粒子の原子数比を求めた。その結果から、製造例１１のチタン複合酸化物粒子の組成は、Ｍｏを２０原子％含む$Ti-MoO_2$であることが確認できた。図２１は、製造例１１のチタン複合酸化物粒子を電界放出走査電子顕微鏡（ＥＤＳ）で撮影した写真である。

【０２５５】

（考察）

図１７は、製造例１～１１のチタン複合酸化物粒子、および実施例１２で使用した酸化チタン粒子（ＴＩＯ－７（日本参照触媒））のＸ線回折結果を示したチャートである。図１７に示すスペクトルの凡例として記載した元素名は、各製造例のチタン複合酸化物粒子に含まれるチタン以外の金属元素である。図１７に示す元素名の後ろの数字は、ＥＤＳ分析結果を用いて算出したチタン複合酸化物粒子中の各元素の濃度（原子％）を示す。

図１７には比較のため、テノライト（酸化銅（ＩＩ）（ＣｕＯ））、酸化チタン（アナターゼ型の酸化チタン、ルチル型の酸化チタン）のＸ線回折データ（American Mineralogist Crystal Structure Database、データベースコードはそれぞれ0010735、0005164、0018822）を示す。

【０２５６】

図１７より、Ｃｏを含む製造例６のチタン複合酸化物粒子およびＭｎを含む製造例８のチタン複合酸化物粒子は、アナターゼ型の結晶構造とルチル型の結晶構造とが共存していることが分かる。また、Ｃｕを含む製造例９チタン複合酸化物粒子は、アナターゼ型とテノライトとが共存していることが分かる。また、それ以外のチタン複合酸化物粒子（製造例１～５、７、１０、１１）は、アナターゼ型の結晶構造のみであることがわかった。

【０２５７】

［チタン複合酸化物粒子の触媒評価］

（実施例２６）

（電極の作成）

（表面にチタン酸化物が担持されたチタン板の製造）

厚さ０．１ｍｍのチタン板（ニラコ社）を縦２０ｍｍ横２５ｍｍの長方形に切断し、ヘキサン中およびエタノール中でそれぞれ５分程度超音波洗浄して表面の油分を取り除き、乾燥した。乾燥後のチタン板を管状炉に投入し、空気流通下（６０ｃｃｍ）、３０分間で４５０℃まで昇温し、その後、４５０℃で１時間加熱した。その後、管状炉の温度が低下して３００℃に達した時点で管状炉の上蓋をあけ、扇風機を用いて急冷して室温まで冷却した。以上の工程により、表面にチタン酸化物が担持された実施例２６のチタン板を得た。

【０２５８】

（表面にチタン酸化物が担持されたチタン板上に、チタン複合酸化物粒子を担持させる工程）

製造例１のチタン複合酸化物粒子をメノウ乳鉢ですりつぶし、２ｍＬ程度のエタノールを加えて懸濁液を得た。得られた懸濁液を、実施例２６のチタン板の表裏両面の全面に、マイクロピペットを用いて均一に滴下することにより塗布し、乾燥させた。

乾燥させたチタン板を管状炉に投入し、空気流通下（６０ｃｃｍ）、３０分間で５００℃まで昇温し、その後、５００℃で１時間加熱した。その後、管状炉の温度が低下して４２０℃に達した時点で管状炉の上蓋をあけ、扇風機を用いて急冷して室温まで冷却した。以上の工程により、表面にチタン酸化物が担持されたチタン板上に、チタン複合酸化物粒子が担持された実施例２６の電極触媒を得た。

【０２５９】

（アミノ酸の製造）

図１６の電気化学セルの作用極３１側に実施例２６の電極触媒を設置し、室３７内にα－ケトカルボン酸であるピルビン酸と、窒素化合物である硫酸ヒドロキシルアミンとを表６に示す割合で含む０．５ｍｏｌ／Ｌの硫酸水溶液４０ｍＬに入れた。また、対極３２側の室３４内に０．５ｍｏｌ／Ｌの硫酸水溶液４０ｍＬを入れた。

そして、作用極３１側の室３７内の溶液および対極３２側の室３４内の硫酸水溶液を氷冷下（０℃）で、それぞれ３０分間程度アルゴンバブリングすることにより脱気した。

【０２６０】

次に、撹拌子３５、３５を用いて室３７内の溶液および室３４内の硫酸水溶液を撹拌しながら、０℃で２時間、電位－０．５０Ｖ（ｖｓ．ＲＨＥ（可逆水素電極））で定電位電解（クロノアンペロメトリー（ＣＡ））を行った。

その後、定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液について、^{1}ＨＮＭＲ測定を行ない、アラニンが生成したことを確認した。

その後、実施例２６の反応におけるピルビン酸転化率と、アミノ酸収率と、アミノ酸生成のファラデー効率とを算出した。それらの結果を表６に示す。

【０２６１】

（実施例２７～実施例３６）

製造例１のチタン複合酸化物粒子の代わりに、製造例２～製造例１１のチタン複合酸化物粒子をそれぞれ用いたこと以外は、実施例２６と同様の操作を行ない、チタン複合酸化物粒子が担持された実施例２７～実施例３６の電極触媒を得た。

実施例２６の電極触媒に代えて、実施例２７～実施例３６の電極触媒をそれぞれ用いて、実施例２６と同様にして定電位電解（ＣＡ）を行った。

定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液について、実施例２６と同様にして^{1}ＨＮＭＲ測定を行い、アラニンが生成したことを確認した。

その後、実施例２７～実施例３６の反応におけるピルビン酸転化率と、アミノ酸収率と、アミノ酸生成のファラデー効率とを算出した。それらの結果を表６に示す。

【０２６２】

（実施例３７）

製造例１のチタン複合酸化物粒子の代わりに、実施例１２で使用した酸化チタン粒子（ＴＩＯ－７（日本参照触媒））を用いたこと以外は、実施例２６と同様の操作を行ない、チタン複合酸化物粒子が担持された実施例３７の電極触媒を得た。

実施例２６の電極触媒に代えて、実施例３７の電極触媒を用いて、実施例２６と同様にして定電位電解（ＣＡ）を行った。

定電位電解（ＣＡ）後の作用極３１側の室３７内の溶液について、実施例２６と同様にして^{1}ＨＮＭＲ測定を行い、アラニンが生成したことを確認した。

その後、実施例３７の反応におけるピルビン酸転化率と、アミノ酸収率と、アミノ酸生成のファラデー効率とを算出した。それらの結果を表６に示す。

【０２６３】

【表６】

実施例	チタン複合酸化物粒子の製造例	反応条件		結果		
		ピルビン酸濃度(mM)	$(NH_2OH)_2 \cdot 2H_2SO_4$ 濃度(mM)	ピルビン酸転化率(%)	アラニン収率(%)	アラニン生成ファラデー効率(%)
実施例26 Ti-Nb20%O_2	製造例1	160	96	15.2	14.1	90.2
実施例27 Ti-Fe6%O_2	製造例2	160	96	9.9	12.7	114.9
実施例28 Ti-Ga6%O_2	製造例3	160	96	11.7	10.3	79.5
実施例29 Ti-Al20%O_2	製造例4	160	96	8.5	8.8	96.7
実施例30 Ti-Ni14%O_2	製造例5	160	96	13.9	8.4	60
実施例31 Ti-Co6%O_2	製造例6	160	96	15.6	7.9	66.1
実施例32 Ti-Y16%O_2	製造例7	160	96	16.1	7.1	65.5
実施例33 Ti-Mn10%O_2	製造例8	160	96	8.7	5.7	69.3
実施例34 Ti-Cu12%O_2	製造例9	160	96	5.8	5.2	70.3
実施例35 Ti-Zr19%O_2	製造例10	160	96	6.5	4.7	76.5
実施例36 Ti-Mo20%O_2	製造例11	160	96	0.1	0.7	11.2
実施例37 TiO-7	日本参照触媒	160	96	12.2	12.2	101

【０２６４】
（比表面積との関係）
実施例２７～実施例３７において使用した各チタン複合酸化物粒子について、ＢＥＴ法（ＢＥＬＳＯＲＰ－ｍｉｄ－２－ＳＰ）を使って、７７Ｋにおける窒素吸着曲線を測定し、比表面積を求めた。その結果を図２３に示す。図２３は、実施例２７～実施例３７において使用した各チタン複合酸化物粒子の比表面積と、実施例２７～実施例３７のアラニンの収率との関係を示したグラフである。図２３に示すプロットの凡例として記載した元素名は、各実施例のチタン複合酸化物粒子に含まれるチタン以外の金属元素である。
【０２６５】
図２３より、比表面積が大きいチタン複合酸化物粒子は、活性が大きいことがわかる。しかしながら、Ｎｂを含むチタン複合酸化物粒子は、面積当たりの活性が他のチタン複合酸化物粒子と異なることから、別の触媒活性機構が働いていることが示唆される。
【０２６６】
実施例２７～実施例３７において使用した各チタン複合酸化物粒子にについて、Ｘ線光電子分光（Ｘ－ｒａｙ　ｐｈｏｔｏｅｌｅｃｔｒｏｎ　ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）分析

を行ない、電子状態を調べた。製造例１、４、７、１０、１１のチタン複合酸化物粒子の結果を図２５に示す。

また、実施例２７～実施例３７において使用した各チタン複合酸化物粒子について、Ｕｌｖａｃ社製のＶｅｒｓａＰｒｏｂｅＩＩを用いて、Ｔｉの２$P_{1/2}$および２$P_{3/2}$のスペクトルを測定した。製造例１の結果を図２４に示す。

【０２６７】

Ｘ線光電子分光分析の結果およびＴｉの２$P_{1/2}$および２$P_{3/2}$のスペクトルより、各チタン複合酸化物粒子のTi^{3+}の結合エネルギーを算出し、単位面積当たりのアラニンの収率との関係を調べた。その結果を図２６に示す。図２６は、実施例２７～実施例３７において使用した各チタン複合酸化物粒子のTi^{3+}の結合エネルギーと、実施例２７～実施例３７の単位面積当たりのアラニンの収率との関係を示したグラフである。図２６に示すプロットの凡例として記載した元素名は、各実施例のチタン複合酸化物粒子に含まれるチタン以外の金属元素である。

【０２６８】

図２６より、チタン複合酸化物粒子においては、Ti^{3+}の結合エネルギーが小さい場合に高い触媒活性が発現することが明らかとなった。Ti^{3+}は、伝導帯を構成するＴｉの３ｄ軌道に一つの電子が導入された状態であると考えられる。したがって、Ｔｉの位置にＮｂなどの金属イオンが導入されたチタン複合酸化物粒子では、電極から伝導体に導入された電子が、純粋なTiO_2よりも高いエネルギー状態にあり、より強く還元性を示すようになる。このため、触媒特性が向上したものと考えられる。よって、高い活性を示すチタン複合酸化物粒子は、非表面積が大きいことに加え、より還元された電子状態のTi^{3+}あるいは導入された金属のイオンを含むと考えられる。

【０２６９】

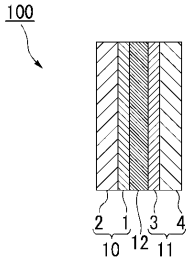
以上の通り、酸化チタンの複合酸化物においては、導入する金属種によってピルビン酸のヒドロキシルアミン存在下における電気化学的還元反応の活性に差異が表れる。実施例２７～実施例３７に使用したチタン複合酸化物粒子のうち、最も高い活性を示すのはＮｂを２０原子％導入したものであった。

【符号の説明】

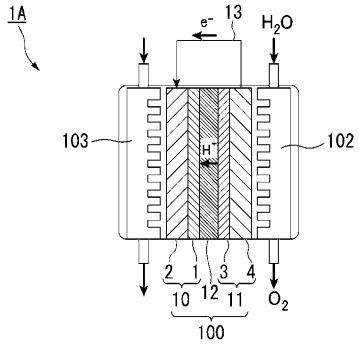
【０２７０】

１Ａ…アミン化合物合成装置、１…担持層、２…電極担体、３…触媒層、４…担持体、１０…カソード、１１…アノード、１２…電解質膜、２１…作用極、２２…対極、２３…参照極、３１…作用極、３２…対極、３３…参照極、３６…陽イオン交換膜、１００…アミン化合物合成用膜電極接合体、１０２…第１の供給手段、１０３…第２の供給手段。

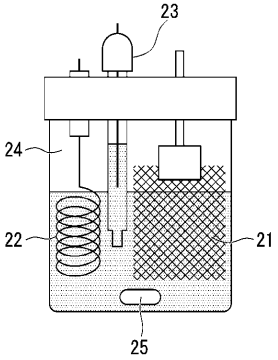
【図１】



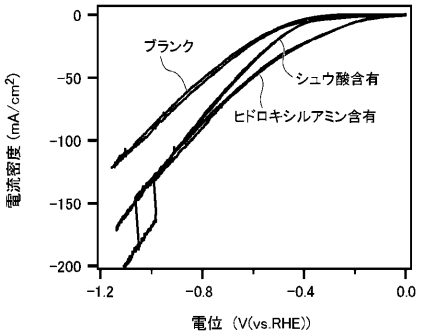
【図２】



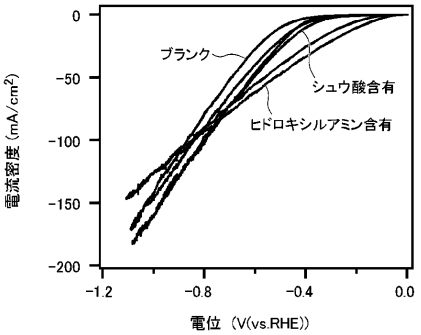
【図３】



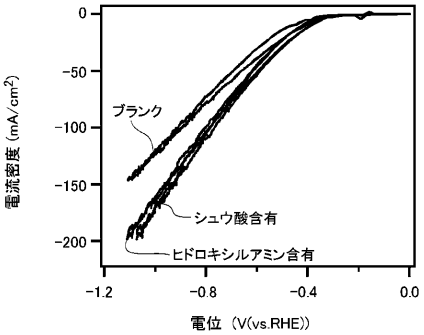
【図４】



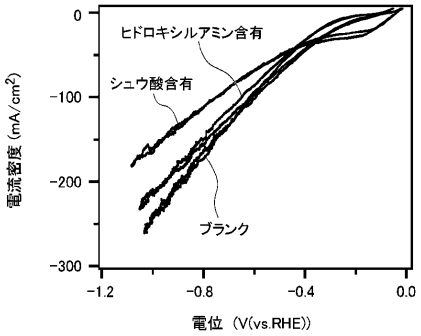
【図５】



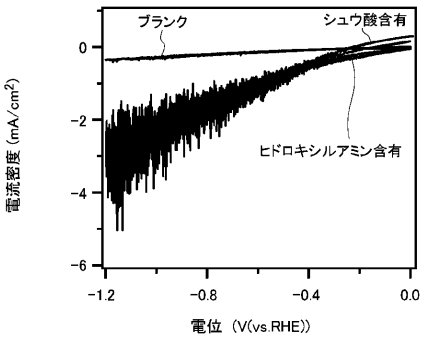
【図７】



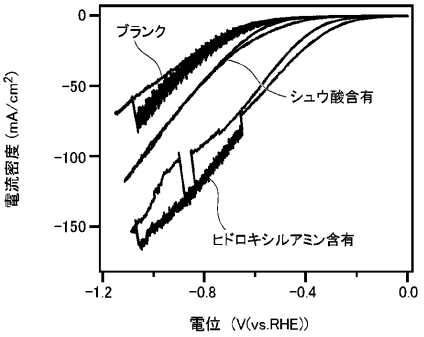
【図６】



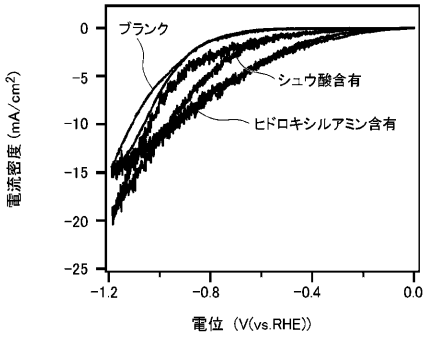
【図８】



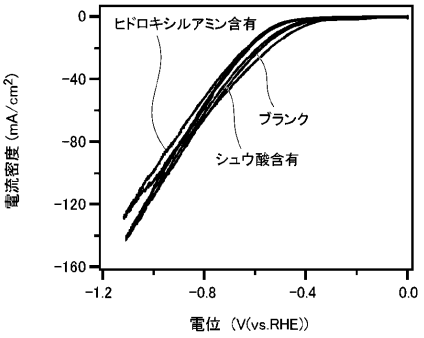
【図９】



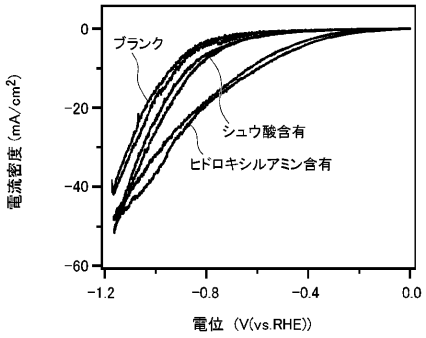
【図１１】



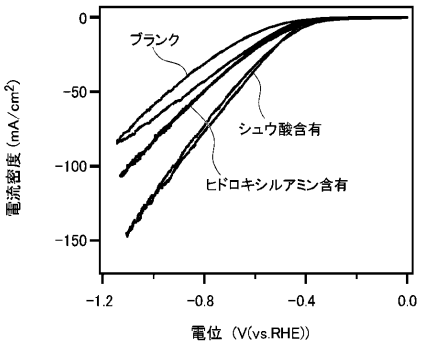
【図１０】



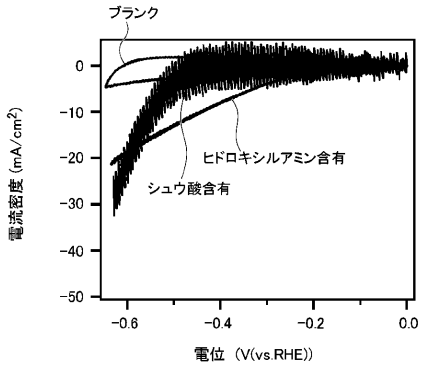
【図１２】



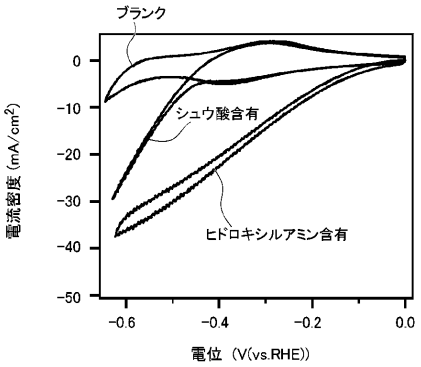
【図１３】



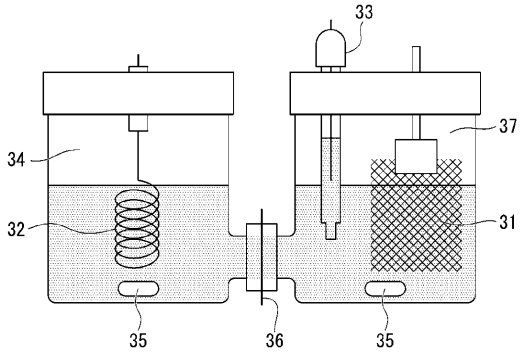
【図１５】



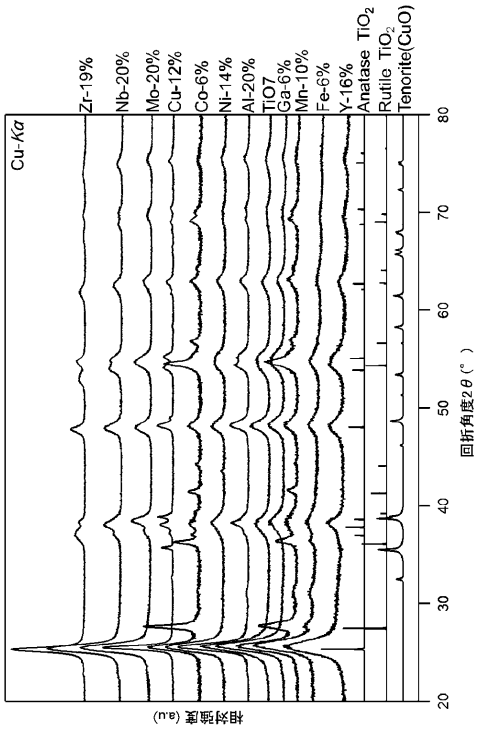
【図１４】



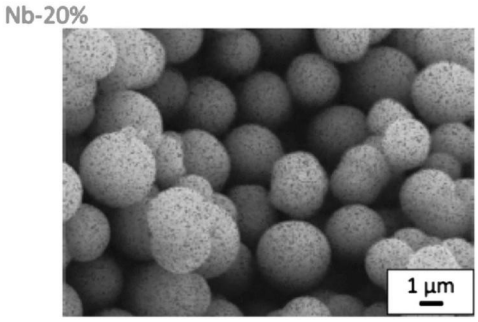
【図１６】



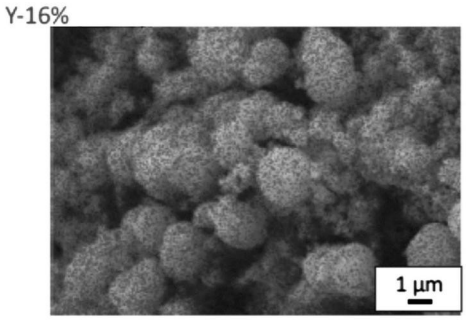
【図１７】



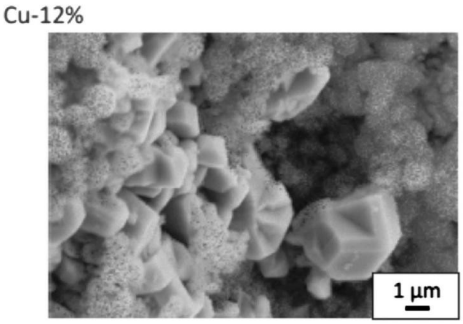
【図１８】



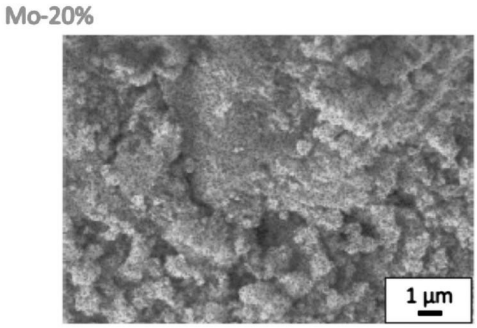
【図１９】



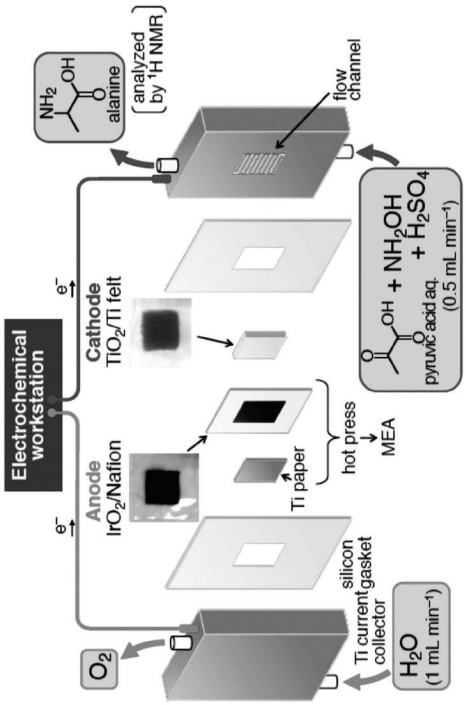
【図２０】



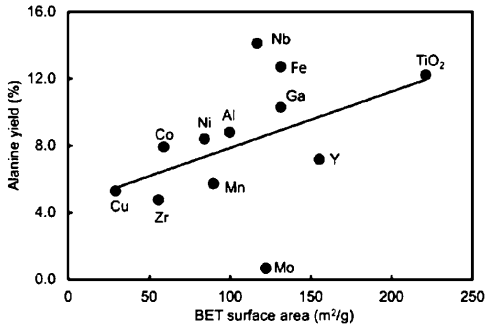
【図２１】



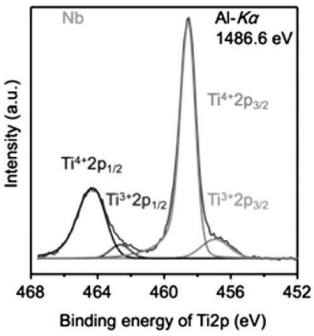
【図２２】



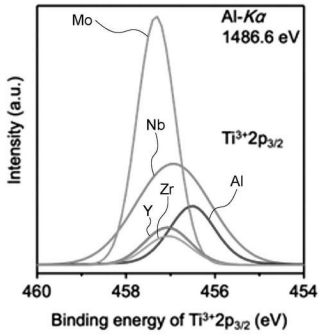
【図２３】



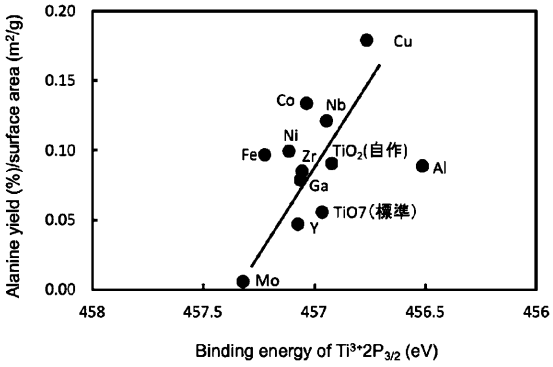
【図２４】



【図２５】



【図２６】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
Ｃ２５Ｂ 11/063 (2021.01) Ｃ２５Ｂ 11/063

(72)発明者 福嶋 貴
福岡県福岡市西区元岡７４４ 国立大学法人九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所内
(72)発明者 赤井 翔
福岡県福岡市西区元岡７４４ 国立大学法人九州大学理学部内

審査官 今井 拓也

(56)参考文献 国際公開第２０１７／１５４７４３（WO，Ａ１）
特表２００７－５１４５２０（ＪＰ，Ａ）
中国特許出願公開第１０９６４７３６６（ＣＮ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２５Ｂ １１／０５４
Ｃ２５Ｂ １１／０７７
Ｃ２５Ｂ ３／０９
Ｃ２５Ｂ ９／２３
Ｃ２５Ｂ １１／０６１
Ｃ２５Ｂ １１／０６３