



非白金電極触媒を配位高分子で実現

京都大学の北川 宏教授および九州大学の古山通久教授の研究グループは、多孔性配位高分子における電気化学的触媒活性をはじめ報告した。

多孔性配位高分子は金属イオンと有機配位子が交互に並んだジャングルジム状の構造をした物質で、活性炭、ゼオライトに続く第三の多孔性材料として、ガス吸蔵特性や触媒活性に興味をもたれている。これまで同研究グループは、多孔性配位高分子の一種であるルベアン酸銅およびその誘導体が、電子とプロトンによる混合伝導性を示すことを見いだしてきた。

伝導性を持つ材料が触媒活性を示せば、電気化学触媒として利用可能である。特にエタノール酸化 (EER) 触媒はエタノール燃料電池の電極触媒として、エタノールから電気を取り出すために重要であるが、これまで白金合金についての研究がほとんどであった。今回ルベアン酸銅誘導体の一つ、ビス (ヒドロキシエチル) ルベアン酸銅の EER 活性についての研究が報告された。

まずビス (ヒドロキシエチル) ルベアン酸銅のエタノールの吸着特性が調べられ、約 0.8 分子の吸着が見いだされた。これは細孔内に、エタノールの吸着が可能なサイトが存在することを示唆する結果である。また DFT 法による分子軌道計算から、ビス (ヒドロキシエチル) ルベアン酸銅とエタノール分子との相互作用エネルギーは $40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と大きく、またこの相互作用によりエタノールの O-H 結合が活性化されることがわかった。

次にビス (ヒドロキシエチル) ルベアン酸銅の触媒活性が調べられた。電気化学測定により、銀塩化銀電極基準で 0.41V および 0.71V に

EER による酸化電流の増大が見られた。これは酸化されたルベアン酸銅が触媒としてエタノールと反応したためであると考えられる。またこの反応によりアセトアルデヒドの生成が確認され、エタノールはアセトアルデヒドへと 2 電子酸化されることがわかった。

この報告は、近年研究が盛んな配位高分子を用いた、初めての電気化学反応の例であり、0.4V という低い電位で酸化反応が起きることから、EER 電極触媒としての応用が期待される。白金やロジウムのような白金族元素を含まないビス (ヒドロキシエチル) ルベアン酸銅は、元素戦略的にも有望な材料である。

(京都大学大学院理学研究科 山田鉄兵, 木下昌三, 北川 宏 連絡先: 〒606-8502 京都府京都市左京区北白川追分町, E-mail: kitagawa@kuchem.kyoto-u.ac.jp)

URL: <http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/osscc/index-j.html>

[2010 年 9 月 3 日原稿受付]

高純度 SiC 製品を開発 半導体向けに応用

(株)ブリヂストンは、半導体製造プロセスに最適な高純度 SiC (炭化ケイ素) 製治具製品を開発した。近年の半導体製造では、より高温下かつ高腐食性環境の使用機会が増大している。その治具製品には従来石英等が活用されてきたが、耐久性が十分でなく頻繁な部品交換が必要となり、環境負荷の増大が問題となっていた。その解決策として高耐熱性、高耐食性かつ構成元素が半導体に無害の SiC に期待が集まっていたが、従来の SiC では半導体分野が要求する高純度の達成が困難であった。そこでその克服に向け、セラミックス製造の基本プロセスである①原料粉末の合成技術、②粉末を焼固める焼結技術、③焼結後の製品加工技術の 3 者につき、従来技術を根本的に見直し、高純度の達成に向け独創的な新規基盤技術を構築した。

まず①原料粉末合成では、従来の固相反応に代え、新発想として Si 源および C 源ともに液状樹脂を出発原料とする方法を考えた。具体的には両者でプリカーサー (前駆体) を合成し、その焼成反応により SiC 原料粉末を生成するものである。この方法では、樹脂が分解・散逸していく過程で純化が促進され、またナノスケールの均一性を持った高純度な SiC 原料粉末が生成される。

次に②焼結技術においては、本来 SiC に液相状態はなく焼結特性に非常に劣る材料であり、金属系助剤の添加が一般的方法として活用されてきたが、半導体用途ではその助剤が汚染の原因となってしまう。そこで金属系助剤に代わる新規な焼結技術を探索し、非金属系助剤としてフェノール等の有機化合物の添加とホットプレスに適性に組み合わせることで焼結可能な方法を確立した。

さらに③製品加工技術では、SiC は高い硬度を保有しており、一般的な機械加工では長時間を要した製品損傷の機会も多くなる。そこでより安定的で経済性の高い加工法として、独自の性質である高導電性を活かし、印加電圧やワイヤ材質等を最適化した放電加工技術を開発した。

以上の主要基盤技術を組み合わせた最適な量産プロセスを構築し、現在各種の半導体製造治具製品を製造し半導体関連ユーザーに供給中である。また SiC 材料は、製造用治具ばかりでなく、その単結晶はパワーデバイスや高周波デバイスの基板ウエハートとして非常に注目を集めているが、現在当社では、高純度原料粉末合成技術とともにさらに単結晶成長やウエハーク精密加工などの基盤技術の開発を推進している。

((株)ブリヂストン 化工品技術本部 荻野隆夫 連絡先: 〒187-8531 東京都小平市小川東町 3-1-1, E-mail: ogino-t@bridgestone.co.jp)

URL: <http://www.purebeta.com>

[2010 年 9 月 21 日原稿受付]