

高性能な酸素貯蔵材料 汎用元素のみで製造

北海道大学大学院工学研究院の本橋輝樹准教授らの研究グループ（物質化学部門・構造無機化学研究室）は、資源的に豊富なカルシウム、アルミニウム、マンガン、酸素で構成される新しい酸素貯蔵材料を開発した。本材料は、温度・雰囲気のみで3.0wt%もの多量の酸素を高速可逆に吸収放出することから、酸素ガス濃縮や固体酸化燃料電池（SOFC）などへの応用が期待される。現在、同材料の応用展開を目指して酸素貯蔵能向上のための合成プロセス最適化を進めている。

多量の酸素を低温で可逆に吸収放出する金属酸化物は酸素貯蔵材料と呼ばれ、エネルギー生産や環境保護に関わるさまざまな高温プロセスへの応用が期待されている。すでに、セリアジルコニア固溶体に代表される既存材料が自動車排ガス浄化触媒として広く実用化されている。一方、同研究グループは全く新しい物質群における新規材料探索を進めており、既存材料ではカバーできない分野での実用材料の創出を目指

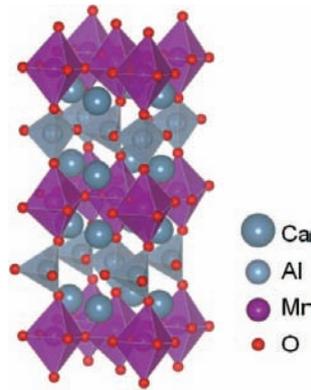


図1 $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ の結晶構造。

している。

今回開発したのは、酸素欠損ペロブスカイトの一種であるブラウンミラーライト型構造をもつ $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ である。 $\delta=0$ の組成では、ペロブスカイト構造 (ABO_3) の A サイトを Ca が占有し、 B サイトの Al、 Mn がそれぞれ四面体および八面体配位を形成して交互に積層する（図1）。本物質では酸素中や空気中において約 600℃ を境に酸素含有量が大きく変化し、 500℃ では Al 四面体層に過剰酸素を取り込んだ酸素吸収相、 700℃ では過剰酸素を含まない酸素放出相が得られる。したがって図2の熱重量曲線

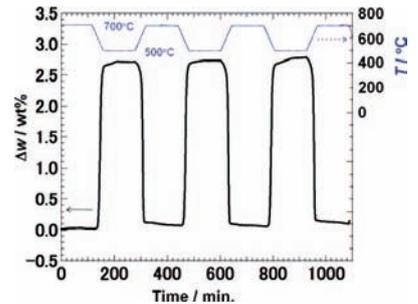


図2 $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ の温度スイング時における酸素中での熱重量曲線。

が示すように、 500 ~ 700℃ の範囲内の温度スイングで多量の酸素を高速・可逆に吸収放出できる。このように、温度変化のみで顕著な酸素吸収放出が起きるのが既存材料には見られない本物質の特徴である。

この研究の一部は、科学研究費補助金および（財）稲盛財団からの研究助成金により執り行われた。

（北海道大学大学院工学研究院 本橋輝樹 連絡先：〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目、E-mail：t-mot@eng.hokudai.ac.jp）
URL：http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/strchem/

[2011年10月6日原稿受付]

スーパーエンブラとセラミックス複合 耐熱性高く加工容易な熱伝導材

東京工業大学の大学院生 谷本瑞香、安藤慎治教授、電気化学工業（株）の山縣利貴、宮田建治らの研究グループは、耐熱性スーパーエンブラであるポリイミドに六方晶窒化ホウ素粒子（hBN）を分散させた高熱伝導性の複合材料（ハイブリッド材料）を開発した。

電子機器の温度上昇は故障率増大の原因となるため、半導体素子と周辺部材との接触面積を増やし外部への放熱を効率化する材料として、樹脂に無機粒子を充填した熱伝導シートや接着剤が実用化されている。しかし、樹脂の耐熱性が複合材料の耐熱性を決めるため、従来品では高温での長時間使用により特性が劣化するという問題があった。

そこで研究グループは、350℃以上の高耐熱

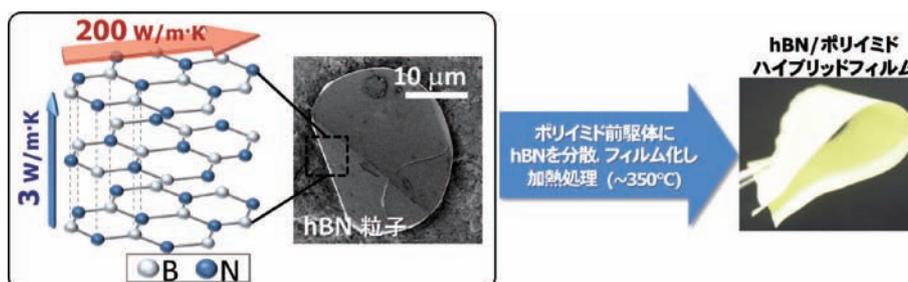
性を有する全芳香族ポリイミドとhBNを用いた無機/有機ハイブリッド熱伝導材料を作製した。ポリイミドは耐熱性、化学的安定性、電気絶縁性、機械強度に優れ、電子デバイス材料・航空宇宙材料として広く用いられるスーパーエンブラである。一方、hBNは黒鉛に似た結晶構造と平板状の粒子形状を有する人工セラミックスで、平板構造の平面方向に高い熱伝導率（約200W/m・K）を示す一方、厚み方向の値は3W/m・Kであり、顕著な異方性を示す。無機/有機ハイブリッド材料では一般に粒子の高充填化と優れた機械特性（高弾性・高靱性・密着性など）の両立が困難であるが、ポリイミドを用いることでhBNの高充填化が可能となった。

この研究では、hBNの平板形状を利用した配向状態制御とポリイミドの分子構造による熱伝導特性の最適化を行った結果、一次粒子が等方的に凝集したhBN二次粒子を用いることで

フィルムの厚み（約30μm）方向に5.4W/m・Kの熱伝導率を達成した。さらに、ポリイミド分子鎖に沿って熱振動が伝播しやすい性質を利用し、面内配向しやすい直線状構造を有するポリイミドとアスペクト比の高い平板状hBN粒子を用いることで両者を強く面内配向させ、ステンレス鋼に匹敵する高い面内方向熱伝導性（20.9W/m・K）を達成した。このハイブリッド材料は過酷な条件下で使用される熱伝導材料として好適であり、パワー半導体やハイブリッド自動車・電気自動車など、幅広い用途への応用が期待できる。なお、この研究の一部はNEDO「超ハイブリッド材料技術開発」の助成を受けて実施された。

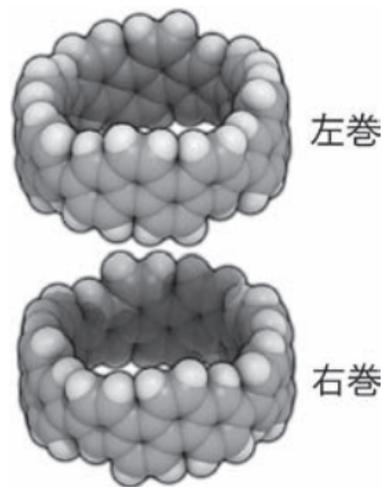
（東京工業大学大学院理工学研究科 教授 安藤慎治 連絡先：〒152-8552 目黒区大岡山2-12-1-E4-5、Email：sando@polymer.titech.ac.jp）

[2011年11月15日原稿受付]



最短らせん型ナノチューブ 右・左巻きつくり分け

東北大学の磯部寛之教授らの研究グループ（学生メンバー一杉 俊平氏，山崎孝史氏，および中西和嘉講師）は，右巻・左巻らせん型カーボンナノチューブの最短構造のボトムアップ化学合成に世界で初めて成功した。4つのベンゼン環がジグザグに連なったクリセンと呼ばれる芳香族分子4つを，カップリング反応により環状につなげることで，最短カーボンナノチューブを化学合成した。この方法により，それぞれ構造の異なる最短カーボンナノチューブを6種類，一挙に合成することに成功した。さらにコレステロールを活用した分離法により，これら6種類すべての最短カーボンナノチューブを分離し，分光分析法と理論計算法を組み合



わせることでその構造を完全決定した。合成したナノチューブのうち4種類が，らせん型であり，光学活性なカーボンナノチューブの世界初の合成・単離例となった。

研究グループではさらに，最短ナノチューブ

の右巻き，左巻きのつくりわけ（不斉合成）を試み，ボトムアップ合成時に，コレステロール誘導体を添加することで，右巻を優先的につくることができることを明らかにした。現時点での左右の識別効率は，最高17パーセントとそれほど高いものではないが，光学活性最短カーボンナノチューブを，選択的に合成し得ることを示す世界で初めての例である。

この研究は，JST「震災地域を対象とした研究シーズ探索プログラム」，文部科学省「科学研究費補助金」などの支援のもとで実施された。（東北大学大学院理学研究科 磯部寛之 連絡先：〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉，E-mail：isobe@m.tohoku.ac.jp）
URL：http://www.orgchem2.chem.tohoku.ac.jp/

[2011年12月6日原稿受付]