

# アモルファス炭素膜のプラズマ堆積と燃料電池への応用

生産科学研究科 環境システム工学専攻 助教 篠原 正典

(派遣期間:平成 22 年 8 月 31 日～平成 22 年 11 月 28 日)

## 前文

今回このプロジェクトで派遣された篠原は、これまで文部科学省科学研究費補助金若手研究(B)(A)の援助のもと、アモルファス炭素膜の形成過程を調べてきた。アモルファス炭素膜は高硬度・生体親和性など様々な有用な性質をもつ現代社会に不可欠な材料である。このアモルファス炭素膜のプロセスおよび新規応用について、とくに燃料電池用高分子膜代替材料としてのアモルファス炭素膜の応用について、イタリア国のプーリア州の州都バーリにあるバーリ大学にて検討を行った。

## 1. 滞在研究機関の紹介

滞在した機関は、バーリ大学の理系学部に対応するポリテクニコの中の化学科である。バーリ大学は医学部・文学部・法学部・工学部などを擁するイタリア国のプーリア州の州都バーリ市にある国立の総合大学である。キャンパスは大きく 3 か所に分かれている。1 つはバーリ中央駅前の文系キャンパス、ポリクリニコとよばれる大学病院・医学部キャンパス、農学部・薬学部・理学部・工学部などの理系学部が集まったポリテクニコと呼ばれるキャンパスである。特に、バーリ大学の化学科のプラズマ研究は世界的にも有名で、イタリア政府からも特別な援助があり、パーマメントのポストである専任研究者を擁する IMIP(The Institute of Inorganic Methodologies and Plasmas)という研究施設を化学科内に設置している。化学科では IMIP の研究員を兼任している教員も多く、研究室レベルでは一体運営を行っている研究室も多い。イタリアでは大学院学生の入学を厳しく制限しており、化学科では 30 人以上教員を擁するが、博士課程の学生の入学は毎年 10 人程度のものである。私のホスト教授であるダゴスティーノ教授の研究室は、フラカッシー教授、ファビア准教授、ミレーラ助教授の 4 人の教員のほか、3 人の IMIP の専任研究員、5 人程度のポスドク・8 人程度の大学院生という構成である。学生はドクターに対して 1:1 以上の指導が受けることができ、日本に比べ幸せな状況である と言える。

## 2. 研究内容と成果

バーリ大学のダゴスティーノ教授のグループは、フッ素含有炭素膜(C-F 系の膜)のプラズマ堆積で世界的にも有名である。CF<sub>4</sub>をはじめ C-F 系のガスは一般的にエッチングガスとしても広く使われているが、ダゴスティーノ教授のグループは CF 系の膜の堆積に注目し C-F 系膜の堆積メカニズムの解明およびその応用に力を入れている。近年では、C-F 系の原料で堆積させた膜は粘菌がつくる糸状の複雑な形状を形成できることを利用して、バクテリ

アの生存環境に適した膜の形成を試みている。

さらに、CF系の膜は疎水性があり、電気伝導度も膜中の化学結合状態を変えることで制御可能であることより、固体高分子形燃料電池(PEFC)用の高分子膜の形成にも研究を進めている。このタイプの燃料電池は、室温動作が可能で、さらに小型軽量化が可能であるため、携帯電話・腕時計などの電気・機械機器などへの応用が期待できる。そこで、彼らはヨーロッパ数カ国にまたがる大学・企業共同で、世界一小さい固体高分子形燃料電池の開発を行っている。このプロジェクトは、ヨーロッパ全体からかなり大きな額の支援を得られている。それゆえ、このプロジェクトに関することは守秘義務を課されているため、結果について詳しくは説明できない部分もあるが、できるだけ守秘義務に抵触しないように詳細に記述する。

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、正極と負極でプロトン交換膜(Proton Exchange Membrane)とよばれる高分子膜をはさんだ構造をしている。この高分子膜には、アメリカの化学メーカーのデュポン社で開発されたナフィオンが使われることが多い。ナフィオンは膜中に細長い曲がりくねった穴があいており、負極で白金などの触媒によりアルコールから分離された水素イオン(プロトン)がこの穴を通過し、正極に与えられている酸化剤で酸化され水となる。この際のエネルギーの利得により、電気を発生するというものが、PEFCの発電の仕組みである。このPEFCの問題点として、ナフィオンが高価であること、触媒として用いる白金も高価であることが挙げられる。それゆえ、ナフィオンに変わる膜、白金の効率的な使用の方法の開発などが不可欠である。そこで、ヨーロッパ共同研究としてナフィオンにかわるC-F系の膜の探索、白金を微粒子化し膜表面に堆積するという研究を開始している。派遣者は3ヶ月という短い滞在であったため、ナフィオンにかわるC-F系の膜の探索に焦点を合わせ、研究を行った。具体的には、C-F系の膜を堆積させ、その膜の導電率や疎水性を評価することで、特性のよい膜を堆積させやすい原料を決定するというものである。原料は共同研究先から供給されるもの、市販のものなどを試した。

膜の堆積方法は、一般的な平行平板の容量性結合の高周波プラズマを用いた。一般的なプラズマではあるが、電源のパルスモード設定によりパルスプラズマが生成可能である。パルスプラズマを用いることでプラズマ中の電子温度を下げるのが可能であるため、原料分子の過度な分解を防止でき、原料分子中の構造を残したまま膜の堆積が可能となる。原料とするC-F系分子の中には、CF<sub>4</sub>のように地球温暖化ガスに指定されるものもあり、産業および研究面で使いにくい場合もある。そのため、本研究では、地球温暖化ガスとならない、分子量の大きいC-F系の分子も用いた。分子それぞれに対して、プラズマを生成する際の気圧、電力をパラメータとして、膜を形成する。これらの条件下で堆積された膜の化学結合状態、膜の堆積速度、および疎水性を測定した後、共同研究先で抵抗率など電気的特性を測定してもらった。ここから、導電率が高く、疎水性のよい膜が堆積できる原料及びその方法を最適化していくというものである。

原料の探索には、単純ではあるが赤外分光法によって膜中の化学結合状態を調べることで有用な情報が得られた。なぜなら、固体高分子形燃料電池の代表的なプロトン交換膜であるナフィオンでは膜中の-SO<sub>3</sub>H基がプロトンの輸送には大きな役割を果していることが

知られているからである。C-F 系のプロトン交換膜ではいかに $\text{-SO}_3\text{H}$  基を壊さず膜に導入するか、あるいは膜中で形成させるかである。今回は $\text{-SO}_3\text{H}$  基を壊さず導入する方法に注目した。 $\text{-SO}_3\text{H}$  基を含んだC-F系の分子は分子量が大きくなり液体となる場合が多くなる。原料となる液体を気化する際に、すでに分子の構造が壊れ、膜中に $\text{-SO}_3\text{H}$  基を導入できないことが多く、プラズマ条件以前の問題も多かった。一方、堆積速度を上昇させるために、二重結合を分子中に含む $\text{C}_2\text{F}_4$  などを用いると、 $\text{-SO}_3\text{H}$  が含まれないといった問題も生じた。分子量および分子の安定性が非常に重要となることが示唆された。

### 3. 今後の展望と感想

電気・電子工学を専攻している派遣者はプラズマ科学・半導体工学・表面科学を専門としているため、研究の進め方は物理的要素が多い。今回は、化学科にて研究を行うという機会に恵まれた。化学系の研究は、物理系の研究スタイルと比べると多少泥臭いイメージがある。実際、これまで派遣者が日本で使ってきた実験装置の真空部品よりも、派遣先の装置は安価な部品を使っている場合もあった。さらに真空引きや真空槽のクリーニングなど実験準備の甘さなども気になった。しかし、研究のスピードは速く、出てくるデータも迫力のあるものであった。物理への志向性を高く研究をすると、どうしても装置・測定方法のこだわりが大きくなる。もっとも、これが大きくなければ独自性のあるデータは取得できないのも事実であるが、研究のスピードが遅くなってしまいうという難点もある。この両立こそが、世界の研究動向の移り変わりやすい昨今では、今後の研究の鍵となると感じた。さらに、同じアモルファス状の炭素膜を研究するにあたって、研究の目標点の置き方は非常に参考になった。派遣者は、各種応用には基盤となる膜の堆積メカニズムこそが重要であるとの観点から研究を進めてきたが、今回学んだように燃料電池など一つの応用に特化した膜の堆積メカニズムの研究も今後の研究展開には必要であろうと感じた。一方で、目指す応用が近い将来に社会で受け入れられるかどうかで研究の評価が左右されることも多く、多少危険性を含んでいると思われた。今回は研究の方法とともに、研究の展開の方法でもかなり勉強となった。

最後に、バーリ滞中に感じたことについて記述する。バーリ市のあるプーリア州は、イタリア南東部に位置するアドリア海に面している。プーリア州にはアルベロベーロという日本でも有名な街がある。そこには古くからの三角屋根をもつ石の小さい家が立ち並んでいることで有名で世界遺産ともなり、同じく世界遺産となる合掌造りの建造物で有名な日本の白川郷とは姉妹都市の協定をむすんでいる。多くの日本人観光客がアルベロベーロを訪れるが、プーリア州には、それほど有名な産業がないためか、バーリ市に在住する日本人は、ほとんどいない。そればかりか、英語をはなせる住民もほとんどおらず、買い物など街ではイタリア語での交流を余儀なくされる。それゆえ、アパートの契約などは、かなり高めの家賃を要求されるが、英語のできるエイジェントを探したほうがアパートの退去およびデポジット(敷金)の返還などには便利である。バーリ大学に外国人用の宿舎があればよいのだが、学生用の寮・宿舎も用意されておらず、設置される見込みは薄いであろう。公共交通機関として鉄道・バスがあり、運賃は低く設定されているが無賃乗車が見つかる

と高額な罰金が科される。さらに、平日でも本数が少なく、さらに日曜日などの休日は運休となる路線も多いため、自家用車がないと不便であろう。しかし、イタリアの街は車の運転はできていても、駐車するのは難しいため注意が必要である。なぜなら、駐車場を見つけるのが困難な場合が多く路上駐車しなければならないことも多いものの、その路上駐車についても禁止地帯および時間制限などはイタリア語のみでの表示のため、イタリア語が理解できなければきわめて困難であるからである。

バーリという土地は、地政学的にもギリシア・アジアとの交流の起点となる位置にある。文化的も複合要素も多く、例えば、古くからある聖ニコラス教会の中にはカトリックとギリシア正教の両方の教壇があり、さらに内装はモザイクが描かれるアラビックな要素も兼ね備えている。現在でも、アドリア海を挟んでマケドニアの対岸にあることから、ユーゴスラビアが不安定なときには多くの移民が押し寄せたこともある。アフリカ系、中国やインドなどのアジア系も、不法・合法の区別はともかく移民も多い。そのため、街中では、イタリア語が話せない場合不法移民と思われることも多く冷遇される多いが、日本人の短期滞在者とわかればかなり友好的な態度で接してくる。基本的にイタリア人は陽気で子供好きな国民性であるため、生活は比較的しやすいといえよう。