

鉛フリー フロープロセスにおける不純物除去技術*

末次憲一郎**

Impurity removal technology in lead-free wave soldering

Kenichiro Suetsugu

1. はじめに

近年、廃棄電気製品に用いられるはんだからの鉛溶出が問題視されている。EU（欧州連合）では電気電子機器廃棄物指令の中で、鉛はんだの使用が2006年7月から禁止される見込みである¹⁾。これにあわせて、多くの国内外メーカーが鉛はんだから鉛フリーはんだへの切り替えと量産化を推進している。

鉛フリーはんだ化を推進する中で、部品電極めっきや基板銅箔の融け込みによる、はんだ液組成の変化は避けられないものとなっている。またこのはんだ液組成の変化は、作業品質や接合部信頼性の低下につながることがわかっている²⁾。

従来、はんだ槽中の不純物濃度が上昇した場合の回復手段としてははんだの入替を行っており、その作業にはラインを停止する必要もあって非常に手間がかかっていた。このため、鉛フリーはんだの安定した工程維持のためには、はんだ不純物の除去を可能とする液組成管理技術の確立が急務となっている。

そこで、フロープロセスにおいて、合金が凝固する際の不純物の偏析現象に着目し、はんだ槽中の不純物を除去することを検討した。即ち、凝固偏析により不純物の分離を行うゾーンメルティング法をはんだの不純物除去に応用することを考えた。まず、不純物除去プロセスのシミュレーションを行い、そのシミュレー

ション結果に基づいた冷却/凝固プロセスを用いて不純物の濃縮分離を検討し、さらに、量産レベルでの不純物除去技術について検討を行った。

2. 鉛フリーはんだ付け技術の最重点課題

フローはんだ付け時、部品リードめっき部分よりPb、Biの低融点成分が溶出する(Fig1-A)。これらがはんだ槽内のはんだ材料に溶け込み、不純物を含んだはんだ材料となる。これら材料を使用してはんだ付けを行うと、Pb、Bi等の不純物が低融点成分となる。そして、凝固部から高温部に押し出され偏析し、凝固収縮の張力により外周から剥離する、即ち、リフトオフが発生する²⁾ (Fig1-B)。

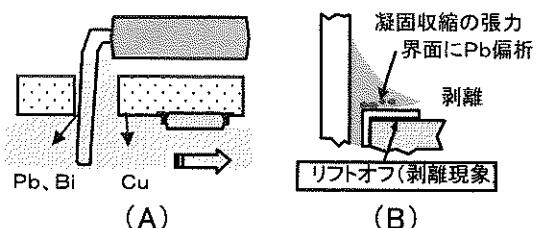


Fig.1 リフトオフ (A:不純物の溶出 B:メカニズム)

不純物が鉛フリーはんだ槽に混入することにより、はんだ組成の均一性が失われ品質低下を招く大きな要因となり実用化の最重点課題となっている。

3. 凝固偏析による不純物分離の予測

はんだ凝固にともなう溶質である不純物のミクロ偏析現象を、1次元モデルを用いて考える。ここで、凝固範囲が広がる際の固相と液相の界面が一定速度で移動していく場合を想定した。合金はSnにPbが混入した2元合金とする。モデル化においては、以下の仮定

*平成15年6月5日本会台110回例会において発表
**松下電器産業株式会社 生産技術本部 環境生産

技術研究所

平成15年3月1日受理

を設定した。

仮定 1) 液体中の混合は拡散によってのみ生じ、

拡散は界面に垂直方向のみを考慮する。

仮定 2) 固体中の拡散は無視し得るものとする。

定常状態における固相と液相の界面前方の液相濃度プロファイルは、次式で与えられる。

$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{R}{D} X'\right) \right] \cdots (1)$$

ここで、 X' は界面からの距離、 C_L は X' 場所の濃度、 C_0 は液相の初期組成、 R は界面の移動速度、 D は液中の拡散係数である。

次に凝固初期の遷移状態を考えた。まず、液相状態では、溶質濃度は Fig. 2 のように全ての領域で均質な C_0 となっている。これが、左側面から凝固を開始して界面がわずかに移動した状態が Fig. 3 となる。

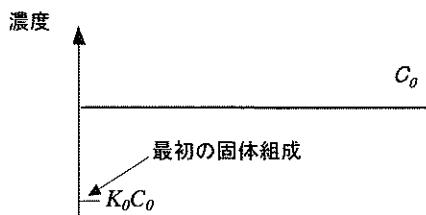


Fig. 2 液相時の濃度プロファイル

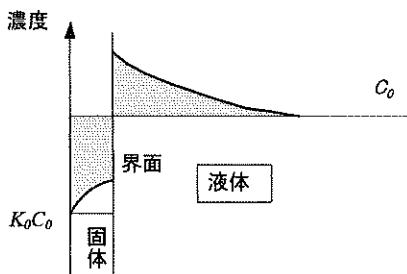


Fig. 3 凝固開始時の濃度プロファイル

Tiller ら³⁾ は固相部の溶質濃度は指数関数的な変化をすると仮定して次式を求めている。

$$C_s = C_0 \left\{ (1 - k_0) \left[1 - \exp\left(-k_0 \frac{R}{D} X\right) \right] + k_0 \right\} \cdots (2)$$

ここで、 C_s は固体中の溶質濃度を示す。凝固末期の溶質濃度が過剰になった状態では、 C_s が上昇し、Fig. 4 のように変化する。

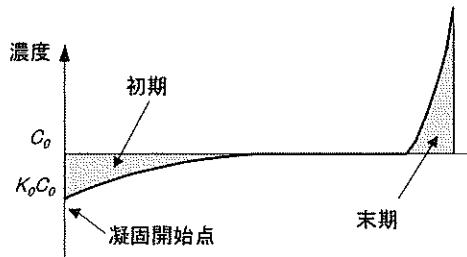


Fig. 4 凝固末期の濃度プロファイル

Sn に 0.5% の Pb が混入したモデルにおいて、(2) 式を用いて固体中の濃度を計算した。また、ここで 2 元状態図より共晶組成までを直線近似を行い Sn-Pb 系の分配係数 k_0 を 0.074 とする。一方、液相中の拡散は系によらず、ほぼ $D = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ となると考えられる。また、界面の移動速度 R は、0.5 cm/分、0.05 cm/分の 2 通りとした。これらの値を用いて(2)式により得られた計算結果を Fig. 5 に示す。

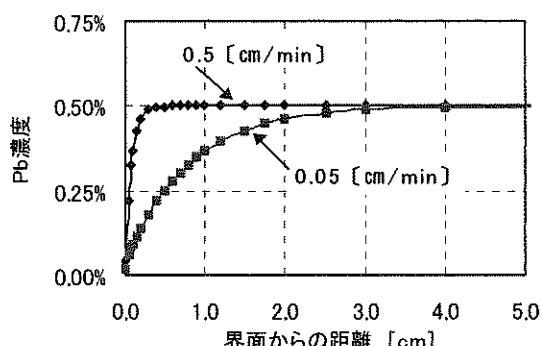


Fig. 5 凝固速度による偏析量の違い

0.5 cm/分の速度で凝固した場合、界面から 0.4 cm 程度までは濃度が低くなるが、速度を 0.05 cm/分にすると、濃度の低い範囲は界面から 4.0 cm 程度まで増大する。即ち、冷却速度が遅いほど凝固偏析量が多くなることがわかる。また、除去された Pb が試料の終端部に濃化されることがわかった。さらに、これらの経緯を考察することによって、不純物分離の方法としてゾーンメルティング法が適当であると考えられる。

4. 実験

4.1 ゾーンメルティング法

はんだ槽に混入した不純物を除去する手段として、ゾーンメルティング法の応用を検討した。ゾーンメルティング法は、半導体材料のような高純度金属を製作する方法として知られている。この方法は合金が凝固する際に均一な組成ではなく、不純物などの偏析が現れることを利用している。具体的には、棒状の試料を加熱ツールで局部的に溶解し、一端から他端に向かって加熱ツールを徐々に移動させる。これによって溶融帯が移動し、溶質としての不純物が溶融部に集まる。これを繰り返すことにより不純物の濃縮を可能とする方法である。

4.2 実験方法

Sn-3Ag-0.5Cu はんだに、不純物である Pb を 5.0% の濃度で溶け込ませ、21(L)X15(w)X5(t) [mm] サイズの試料を作成した。

作成した試料を加熱ツールではんだを局部的に溶融させた。この方法を応用ゾーンメルティング法と呼ぶこととする。冷却/凝固による不純物除去シミュレーションに基づいて冷却速度を設定し、溶融帯を移動させる操作 (Fig. 6) を 20 回行った。

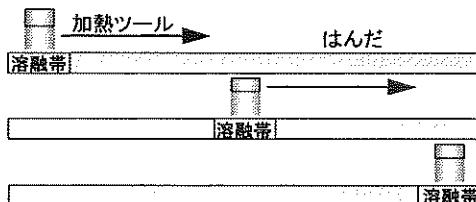


Fig.6 加熱ツールによるはんだ加熱実験

4.3 結果および考察

応用ゾーンメルティング法で処理を行った試料の不純物濃度を所定の分析方法で調査した結果を Fig. 7 に示す。

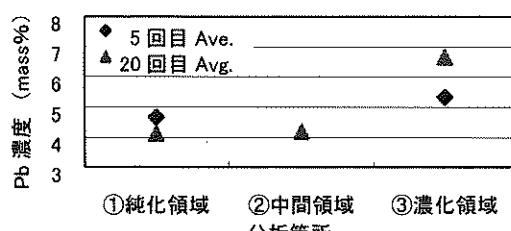


Fig.7 不純物濃度の変化

Fig. 7 より、応用ゾーンメルティング法を繰り返すことにより不純物が濃化領域に移動していくことがわかった。また、応用ゾーンメルティング法 20 回後の試料について、その純化領域と濃化領域を SEM で断面観察を行った結果を下図 Fig. 8 に示す。

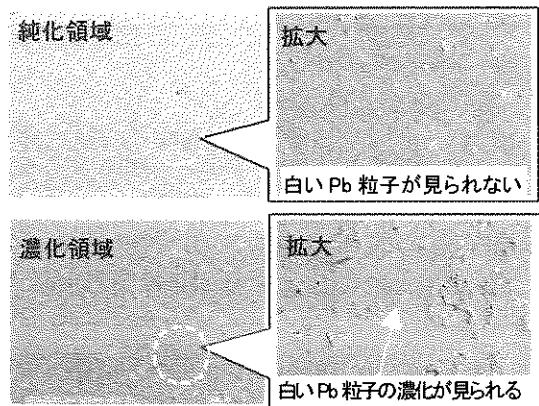


Fig.8 SEM での断面写真

Fig. 8 の SEM 観察から、応用ゾーンメルティング法 20 回後、純化領域では Pb 粒子がみられず、濃化領域にて白い Pb 粒子の濃化が確認された。

以上より、Sn-Ag-Cu 鉛フリーはんだについて、ゾーンメルティング法により鉛フリーはんだの最大課題である不純物の Pb 除去が可能であることが確認できた。

5. 量産を考慮した除去ユニットへの適用

はんだ材料として、量産で想定される Sn-Ag-Cu 系の鉛フリーはんだに Pb を 0.4% 混入させたものを作成した。不純物除去ユニットとして、Fig. 9 に示すような加熱源にカートリッジヒーターを採用し、試作ユニットを作成した。

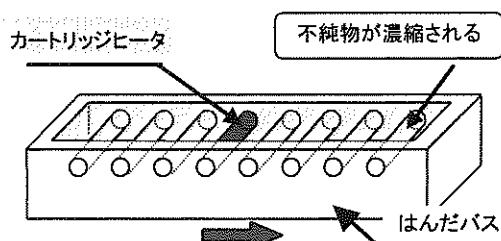


Fig.9 不純物除去試作ユニット

応用ゾーンメルティング方式において、条件を変え

た条件Ⅰと条件Ⅱの2通りの方法で検討した。結果をFig.10に示す。

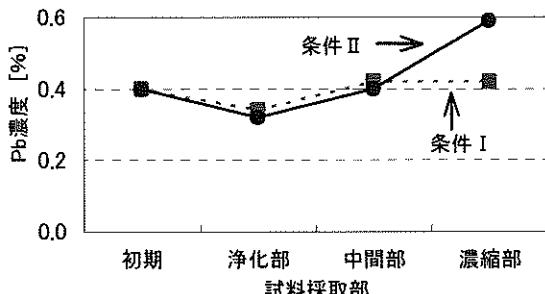


Fig.10 条件の違いによる不純物除去効果の比較

不純物の除去性能としては、応用ゾーンメルティング法において、条件Ⅰと条件Ⅱにより違いがみられることがわかり、プロセス条件によりはんだ中の不純物の浄化・濃縮に影響を与えることがわかった。

これは、合金溶融時に生じる対流や熱分布のバラツキ等が実験に影響を与えているものと考えられる。

さらにシミュレーション結果に基づき、冷却条件の検討を行った結果をFig.11に示す。

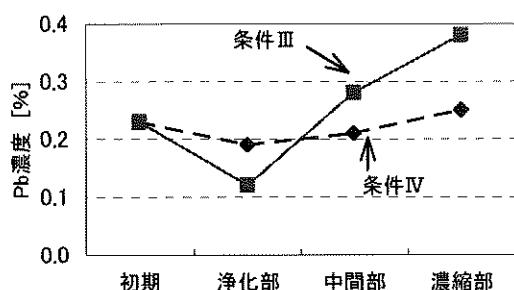


Fig.11 冷却速度による除去効率の違い

冷却速度を遅くした条件Ⅲの方が条件Ⅳよりも効率がよいことが明らかになった。これは、Fig.5のシミュレーション結果と同様な傾向が得られ、シミュレーションが有効であると考えられる。

6. フロー装置への導入

今後、鉛フリーはんだの世界展開においては、どこでも安心して使えるフロー設備が必須である。インラインで計測が可能な不純物センサー¹⁾と本稿の不純物除去ユニットを内蔵した装置の実用化を進めている。これらにより、溶出する不純物を気にすることなく生産を行うことが可能となると考える。このようなはんだの均一性を維持する高機能インテリジェントフロー装置概念図をFig.12に示した。

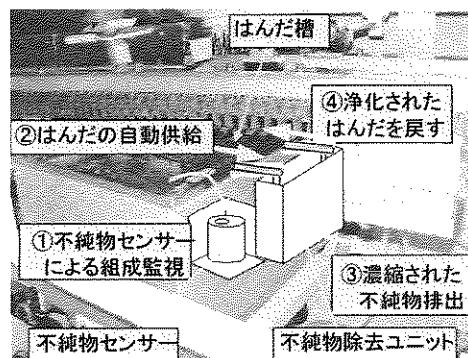


Fig.12 高機能インテリジェントフロー装置

7. まとめ

フロープロセスにおいて、応用ゾーンメルティング法によりPbなどの不純物除去を行うことが可能であることがわかった。これにより鉛フリーはんだ付けの高品質化への方向性がみえてきた。

また、凝固偏析シミュレーションにより、不純物除去に多大な知見を得ることができ、加熱/冷却条件の予測に役立つことができた。

今後は不純物除去装置および不純物センサーの装置への組み込みについての研究、実用化を推進していく。

謝辞

凝固偏析による不純物分離のシミュレーションにつきましては、大阪大学産業科学研究所の菅沼克昭教授に多大なるご指導を賜りました。深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) K. Nimmo: Proceedings of Jisso/Protec Forum Japan 2002, PP111-116 (2002)
- 2) 日比野俊治ら, ; フローはんだ付けプロセスにおけるリフトオフメカニズムの解析, MBS2000, p211-214 (2000)
- 3) W. A. Tiller, et als: Acta Met., 1, PP428 (1953)

高性能二次電池の開発*

藤谷 伸**、吉村精司**

Development of secondary batteries toward high performance

Shin Fujitani, Seiji Yoshimura

Trend of growing market and demand of high performance for secondary batteries used for mobile devices like cellular phones and note PCs are surveyed for three major batteries, nickel-cadmium, nickel-metal hydride and lithium ion systems.

From a view point of energy density in volume base or weight base, which are vital figures for the future mobile device with higher performance, discussion on development of secondary batteries toward high performance is focused on lithium ion batteries based on new electrode materials leading toward high energy density.

1. はじめに

1980年代に登場したノートPCや携帯電話などの情報通信関連機器の高性能化、軽薄短小化は1990年代になって益々加速し、限られたスペースにいかに二次電池を搭載するか、そして二次電池の限られたエネルギーをどのように使いこなしていくかが機器設計上の重要なポイントとなっている。

電池は、半導体や液晶と並んで電子機器のキーポイントの一つであり、その性能が機器全体の設計を左右するようになっている。携帯電話では顧客満足度にあたえる二次電池の影響度合いは16%にも及ぶという調査結果^①もある。

ここでは、小型民生用二次電池の市場動向と、今後も携帯電話などのモバイル機器市場の成長の中で最も重視されている高エネルギー密度化に焦点を当て、その牽引力であるリチウムイオン電池の開発状況を、著者らの電極材料をベースにした開発成果の一部も含めて述べる。

2. 電池市場の動向

二次電池の国内生産金額^②は、2000年に8,495億円に達し、中でも携帯機器用の主流であるニッケル-カドミウム電池

*平成15年6月5日 本会第110回例会において発表

**三洋電機株式会社 コンポーネント企業グループ

モバイルエナジーカンパニー R&Dビジネスユニット
平成15年4月15日受理

電池は、1991年の市場投入以来、1996年には早くも1,000億円、翌年の1997年には2,000億円を越える国内生産金額に達し、2000年は3,000億円に迫る急成長を遂げている。2001年以降はITバブルの崩壊にともない、やや市場規模が縮小しているが、それでもなお、上記の3種の二次電池で約3,700億円の市場規模をもっている。表1に、2002年の電池の国内生産高を示す。

表1 2002年の電池の国内生産高^③

電池種別	個数(億個)	金額(億円)
マンガン乾電池	11.3	217
アルカリマンガン乾電池	13.7	739
リチウム電池	11.0	531
酸化銀電池	9.8	105
その他	0.8	39
一次電池小計	46.6	1,631
鉛蓄電池	0.4	1,462 ^④
アルカリ蓄電池	4.8	603 ^⑤
ニッケル・水素蓄電池	5.4	638
リチウムイオン電池	5.7	2,500
二次電池小計	16.3	5,167
合計	62.9	6,798

^③ 61%が自動車用鉛蓄電池
^④ 93%がニッケル-カドミウム電池

この背景には、携帯電話やノートパソコンに代表される携帯機器の多様化と高性能化があるが、逆にニッケル・水素蓄電池やリチウムイオン電池などの新しい二次電池の登場がモバイル機器の高機能化、高性能化と市場成長をうながしてきたともいえる。

小型民生用二次電池の重要な性能として、エネルギー密度、出力、充放電サイクル寿命や信頼性（電解液が漏液しない密閉性など）がある。この中で、機器の利便性を大きく左右する駆動時間、言い換えれば電池のエネルギー密度は最も重要な性能であり、二次電池の開発の歴史は高エネルギー密度化の歴史であるといえる。

図1に、円筒型のニッケル-カドミウム電池、ニッケル・水素蓄電池及びリチウムイオン電池の質量あたりのエネルギー密度の推移を示す。新しい電極材料を用いた新しい電池系が、エネルギー密度の大きな増大をもたらしている。つまり、エネルギー密度を大きく飛躍させるには新しい電極材料と電池系の開発が最も重要であると

いえる。

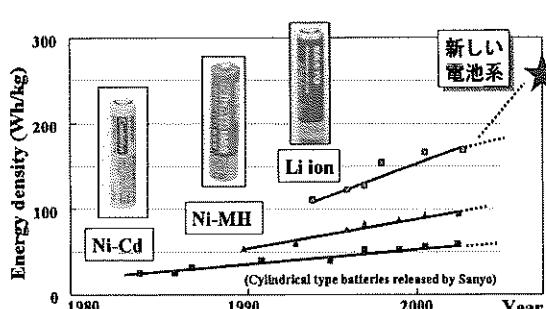


図1 民生用小型二次電池のエネルギー密度の推移
(三洋電機(株)のカタログ値)

この中で、リチウムイオン電池は体積エネルギー密度及び質量エネルギー密度の両面での優位性と 3.6V という高い放電電圧から、特に国内では携帯電話やノート PC などの高性能・高機能モバイル機器用電池の主流となっている。

しかし、シェーバーや電動工具などを含めたコードレス機器全般について見れば、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル・水素蓄電池及びリチウムイオン電池は、出力や耐久性などの性能面での特長とコストメリットに応じて使い分けられている。特にニッケル・水素蓄電池はバランスのとれた性能からハイブリッド電気自動車で本命視されている。

3. リチウムイオン電池の原理と特徴、及び開発動向

以下、リチウムイオン電池について原理と特徴を述べ、この特徴から見た開発動向を新しい電極材料技術を中心にして述べる。

3-1. リチウムイオン電池の原理

そもそもリチウムイオン電池の名前の由来は、図2に示すように、リチウムイオンがリチウムイオン導電性の有機系電解質を介して正極と負極との間を行き来する充放電反応を用いているところから来ている。

歴史的には、金属リチウムを負極に用いた二次電池系の研究開発が先行していたが、後述するように、充放電の繰り返しで生じるリチウムデンドライトとこれによる内部短絡の抑制が困難なため、現在では、このように電気化学的ポテンシャルの異なるリチウム化合物を正負極とするリチウム二次電池系の開発が主流である。

図3に、現在、携帯電話に広く用いられている角型リチウムイオン電池の構造³⁾とその原理を示す。ノート PC などに使われる円筒型リチウムイオン電池も基本的には同じ構造である。

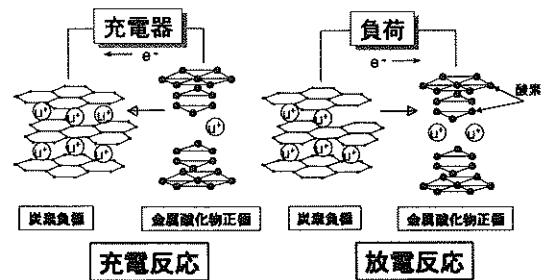


図2 リチウムイオン電池の充放電反応

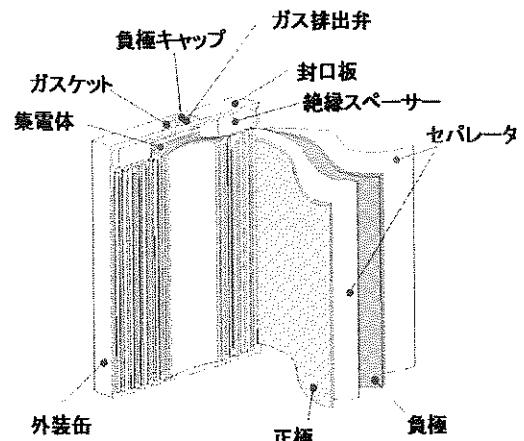
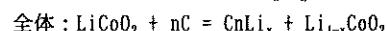
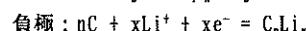


図3 リチウムイオン電池の構造³⁾

正極には、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) やマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) などの Li をあらかじめ含有した金属酸化物の粉末を集電体であるアルミニウム箔に塗布したシートが、負極には炭素(C)の粉末を集電体である銅箔に塗布したシートが用いられています。正負極ともに放電状態で組み立てるため、空気中でも安定であり、特別に雰囲気を制御する必要がない点も工業的に有利である。なお、負極の炭素材料には、黒鉛とコーカスが使われてきたが、現在では結晶性が高く放電時の電圧が平坦な黒鉛が主流となっている。

充放電反応は次のように表され、右側が充電状態、左側が放電状態である。 Li^+ は図2に示したように、充電時には C の層間に、放電時には LiCoO_2 の層間にいる。



負極の反応式で C が結晶性のよい黒鉛の場合、n=6 で 372mAh/g の理論比容量となる。黒鉛より結晶性の低いコ

一クス、難黒鉛化炭素あるいは非晶質炭素などでは、 $n < 6$ となって大きな容量が期待できるが、後述の初期充放電効率が低い、電位が平坦でない、などの問題がある。また、充電時に充電電圧を上げていくと正極から Li^+ が脱離する量は多くなるが、酸素面同士が対向して構造が不安定となるため、 $x=1$ まで Li^+ を脱離させることはできない。現在、正極の主流である LiCoO_2 の場合は、 $x=0.5$ 程度で使われている。

この反応系は、実用的な電流レベルである 0.2~1C (1C は、定格電池容量を 1h かけて放電する電流値) でも 4.1~4.2V の充電電圧で 3.6~3.8V の放電電圧を持つ。このため、電解質には 4V 以上の電池電圧でも分解しないカーポネート類などの有機化合物を溶媒として、これにフッ素を含むリチウム塩をリチウムイオン導電性を担う溶質として溶かした非水溶液が用いられている。実際の電池は、放電状態の正極及び負極シートをポリエチレンやポリプロピレン製の多孔質膜セパレータ⁴⁾ を介して重ね、これを巻き取ってコイル状にしてステンレススチールや軽量なアルミニウム製のケースに入れ、電解質を注入した後に密閉化される。なお、充電電圧が高い程、上記の反応式で引き抜く Li 量 x が大きくなり、電池の放電容量は大きくなるが、高すぎると $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ が構造的に不安定となり充放電サイクル寿命の劣化などを招く。このため、現在のところ充電電圧は 4.2V 以下、 x は 0.5 以下に抑えられている。

リチウムイオン電池の理論エネルギー密度は、正極と負極の電極電位と、それぞれの電気化学的比容量で決まり、実際のエネルギー密度は、これに集電体やセパレータなどの実際の電極や電池の構成要素が加わって決まる。これはニッケル-カドミウム電池、ニッケル・水素蓄電池でも同様である。図 1 で示した電池でのエネルギー密度の増大は、これらの要素すべての改良が総合された結果である。

3-2. リチウムイオン電池の技術的な特徴

高エネルギー密度化を目指すリチウムイオン電池の技術開発動向を把握する上では、次の 3 つの点が重要である。すなわち、

- (1) 多くの単体元素あるいは化合物はリチウムと化学的に反応し化合物を形成する。このため新しい電極材料の候補⁵⁾ は非常に多い。
 - (2) しかし、リチウムイオン電池に使えるのは、(1)の反応が電気化学的に完全な可逆性を持つ場合に限られる。(実用レベルのサイクル寿命特性は 500 サイクル)
 - (3) その可逆性は用いる電解質により大きく影響される。
- (1), (2)に関して正極、負極材料、(3)に関して電解質

という分類でみると研究開発は、たとえば 2002 年の電池討論会⁶⁾における講演内容（表 2）に見られるように全体としてバランスよく行われている。

カドミウムや水素を電極反応に使うニッケル-カドミウム電池やニッケル・水素蓄電池などに比べて、リチウム二次電池系では電極材料の選択肢が広く、エネルギー密度を飛躍的に高める新しい反応系はリチウム二次電池系から出てくる可能性が高い。このため、国内外の電池技術に関する学会では、ここ数年、リチウムイオン電池の関係の関連技術の割合が半分以上を占めている。

表 2 2002 年の電池討論会における Li 二次電池関係の講演内容⁶⁾

技術領域	材料系	件数	備考
負極 51件	炭素	24	
	Li 合金 (Si, Sn, etc.)	18	
	Li 金属, その他	9	Li 合金系の負極が増加
正極 63件	LiMn_2O_4	18	
	$\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$	17	
	Olivine-type LiCoO_2	8	現在、使われている LiCoO_2 系に類似の材料系がなお主流
電解質 46件	Others (S, polymer, etc.)	4	
	Liquid electrolyte (Additive etc.)	16	
	Polymer, Gel SPE, Other	21	固体電解質が徐々に増加
高出力化	炭素負極/ LiCoO_2 正極	10	市場の競争化に合わせて増加
		11	

以下、電解質に関しては適切な総説⁷⁾にゆずり、ここでは正負極材料について述べる。

(1) 正極材料

現在のリチウムイオン電池の電極材料の電気化学的比容量は、負極の炭素材料では 350mAh/g 程度であるのに対し正極の LiCoO_2 では 150mAh/g 程度しかなく、大きく負極過剰となっている。また、充電時に正極から移動するリチウムをリチウム金属に還元することなく負極で完全に吸蔵できるよう、単位面積あたりの負極の容量を大きくとっている。すなわち、電池の容量は電池の中の正極の容量であり、正極材料の電気化学的な比容量の増大は直接、電池容量やエネルギー密度の増大につながる。

炭素負極の電位は 0~0.2V vs. Li/Li^+ でリチウム金属電極に非常に近いため、正極の電位と比容量の積がエネルギー密度を直接決める要素となる。したがって正極材料の開発で現在のリチウムイオン電池よりも高いエネルギー密度を実現するためには、 LiCoO_2 正極の電位と放電容量の積（比容量：150mAh/g、密度：4.9g/cm³、電位：3.8V として、約 570mWh/g、約 2800mWh/cm³）を越える物質を探索する必要がある。特に、携帯電話などの機能性の高いモバイル機器では、コンパクトさがより重視さ

れる傾向にあり、材料の体積あたりの Wh 容量 $2800\text{mWh}/\text{cm}^3$ が重要である。

正極 LiCoO_2 における Co に着目すると、充電状態と放電状態で Co の平均価数が 2 倍と 3 倍の間で変化する。このように遷移金属元素と酸化力のある酸素や硫黄などの化合物であって、Co を Ni や Mn で置換したものや V-0 系や Ti-0 系、Ti-S 系など Li と反応できるものはすべて正極材料の候補として考えられる⁵⁾。このような構成の既知の材料の中では、現時点で LiCoO_2 の $2800\text{mWh}/\text{cm}^3$ を大きく超え、しかも実用レベルの寿命特性を持つものは見出されていない。

(2) 負極材料

リチウムイオン電池が上市される 1992 年以前から、理論比容量の大きい Al⁸⁻⁹⁾ や Sn あるいは Si¹⁰⁾ などが電気化学的に Li と合金化する反応を利用した Li 合金負極材料が検討されているが、多くは、充電で Li と化合する際に生じる大きな体積膨張と、これによる微粉化及び導電性の低下により、初期 1 サイクル目の充放電効率は概ね 80% 以下である。つまり正極にあらかじめ含有されている Li のうち 20% 以上がその後の充放電反応に関与しなくなり、容量、エネルギー密度がそれだけ減少する。このため、これらを負極に用いる場合は、充放電容量を理論比容量よりもかなり低く抑える必要がある。そのような一例として現在、携帯機器のメモリーバックアップ用に使われている Li-Al 合金を負極に用いたコイン型リチウム二次電池⁹⁾ があげられる。

以上のように、現在のリチウムイオン電池に匹敵する電池を構成できる電極材料は現在でも非常に限られており、負極では理論比容量に近い放電容量を持ち、しかも実用的なサイクル寿命特性を持つものとして炭素材料、中でも比較的結晶性の良い黒鉛系の材料¹¹⁾ やスズ系の酸化物¹²⁾ を、正極材料では 3V 以上の放電電位を持つものとしてリチウムイオン電池で主流である LiCoO_2 ¹³⁾ や現在もなお、高出力化などをを目指して活発に開発の進められている LiNiO_2 ¹⁴⁻¹⁵⁾、 LiMn_2O_4 ¹⁶⁾ 及びこれらの部分置換型化合物¹⁷⁾ を数えるに過ぎない。

4. 新しいリチウム二次電池用電極材料の開発

ここでは、高エネルギー密度化を目指す新しい電極材料の開発状況と、具体的な開発の例として最近著者らが開発した新しい電極材料について述べる。

4-1. 正極材料

現在のリチウムイオン電池の正極材料の主流である LiCoO_2 は、高価で資源が偏在しているコバルトを含むためニッケル系¹⁴⁾ 及びマンガン系¹⁶⁾ の正極材料の開発が現在のリチウムイオン電池が上市される以前から進めら

れている。日本は米国につぐコバルトの消費国であり、しかも全世界の消費量の約 5% を国内の電池製造で消費している¹⁸⁾。よって、電気自動車などによる今後の二次電池の急激な市場拡大を考えた場合、コバルト含有量の少ない電極材料の開発は大きな課題といえる。

LiNiO_2 は、比容量が大きく、しかも安価な正極活性物質として注目されている。しかし、 LiNiO_2 は LiCoO_2 に比べて結晶構造の安定性が低く、充放電サイクル寿命特性や過充電時あるいは誤用で生じる 100°C 以上の高温での安定性の確保が課題であった。

筆者らは、ニッケル、コバルト、マンガンを含むリチウム複合酸化物正極を合成方法から検討した¹⁹⁾。原材料として複合水酸化物である $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 及び LiOH を用い、これらを混合して酸素雰囲気中で焼成して得た $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ において、それぞれ 165mAh/g、170mAh/g の放電容量を得た。また、図 4 に示すように、この $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を正極に用いた 18650 型の円筒型試験電池（直径 18mm、高さ 65mm）において、平均放電電圧は 3.5-3.6V で LiCoO_2 を正極に用いた場合に比べて 0.1-0.2V 程度低いものの、4.2V までの充電では、従来の LiCoO_2 正極にくらべて数% 大きい約 1700mAh の容量を得た。この時の高温での安定性も従来の LiCoO_2 を正極に用いた場合に比べて同等であった。

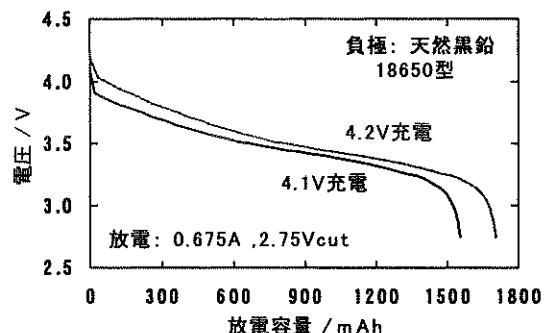


図 4 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 複合酸化物を正極活性物質に用いた円筒型試験電池の放電曲線

また図 5 に示すように 500 サイクル経過時に初期の 80% 以上の容量を維持する実用レベルの優れた充放電サイクル特性を示した。

最近では、この $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 複合酸化物が、高い熱安定性を備えた高容量正極材料として再び注目されている²⁰⁾。

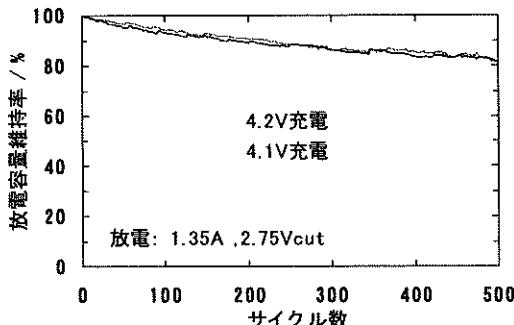


図5 ニッケル系正極 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) を用いた円筒型試験電池のサイクル寿命特性¹⁹⁾

4-2. 負極材料

負極材料で最もエネルギー密度を高くできるのは、金属 Li そのものである。この金属 Li 電極では、充電に相当するリチウムイオンの金属 Li への還元反応で生じる樹枝状のデンドライトと、これによる不活性化や内部短絡をいかに抑制するか、が課題である。現在もなお、電解質を主とする研究²¹⁻²²⁾が続いている。今のところ金属 Li 負極は、有害ではあるがヘキサフルオロ硫酸リチウム (LiAsF_6) を溶質に用いると優れた充放電効率を示す²³⁾ことが知られている。また、電極を加圧することによりデンドライトの生成を抑制できる²⁴⁾とする報告もある。

電気化学的比容量と電気化学的な可逆反応の実現可能性の点で、この金属 Li 負極と現在のリチウムイオン電池の主流である黒鉛負極の中間に位置する負極材料系として Li 合金負極が考えられる。実際、Li と Sn, Si などの二元合金化合物から計算される電気化学容量は、図6²⁵⁾に示すように体積あたりでは金属リチウムそのものよりも大きい。

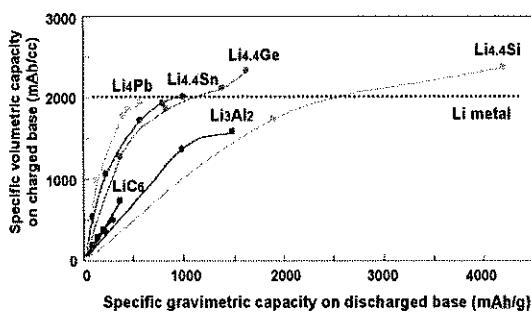


図6 リチウム合金の電気化学的比容量²⁵⁾

筆者らは、数 μm 程度の適度な凹凸を持つように粗化した銅箔上に電解共析したスズ合金の電極特性を検討した²⁶⁻²⁷⁾。その結果、図7に示すように、Sn-Co 電解共析

メッキ負極で、従来の粉体を用いた Sn 負極¹⁰⁾では実現できなかった 90%以上の高い初期充放電効率と 2 サイクル目以降、ほぼ 100%の充放電効率を得た。またこの時の放電容量は $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ の理論比容量に近い 900 mAh/g であった。これは、黒鉛負極の理論容量である 372 mAh/g の約 2.5 倍である。

これらが従来の合金負極にない安定なサイクル寿命特性を示した要因として、1 回目の充放電で図8に示す柱状の微細な構造が自己形成されこれが、Li との反応により生じる大きな体積変化でもたらされる応力を緩和し、集電体として機能する銅箔からの脱離が防がれることを見出した。同様の結果は、スパッタ法や CVD 法で形成した Si 負極でも得ている²⁷⁻²⁸⁾。

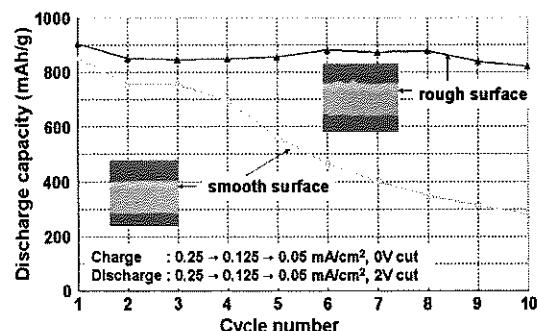


図7 電解共析したスズ合金負極の充放電サイクル寿命特性²⁷⁾



図8 電解共析したスズ合金負極の1回目の充放電後の断面²⁷⁾

現在、これらの新しい合金負極の実用化レベルのサイクル寿命特性の評価、改良とこれを用いた新しいリチウム二次電池の開発を進めている。

5. むすび

体積及び質量エネルギー密度の両面で優位性のあるリチウムイオン電池とその技術は、高エネルギー密度化を最重要課題とする二次電池の技術開発の最先端に位置づけられる。

エネルギー密度を飛躍的に向上させる新しいリチウム系の二次電池系は未だ模索の段階であり、正極では $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 系複合酸化物など、負極では Li 合金負極で実用化を狙えるもある。また、鍵となる電極材料や電解質の多様性を考えるとリチウム系二次電池の分野は未知の大きな飛躍の可能性を秘めている。

このような状況の中で、ここで示した電気化学的比容量や反応の可逆性に関する基準を踏まえて、この可能性をいかに現実的な開発シナリオに絞り込んでいくか、が新しいエネルギー密度の高い二次電池の開発と実用化を合理的に進める上で重要である。

また、資源的には、今回のべたりチウム系二次電池のみならず、電池は一般にコバルトやニッケルなどの希少金属元素を多く含んでおり、電池応用市場の拡大と多様化とともに、リサイクル（（社）電池工業会の Website²⁾ 参照）はますます重要な課題となる。

参考文献

- 1) J.D. Power and Associates, <http://www.jdpacom/presspass/pr/pressrelease.asp?ID=2002116>
- 2) (社) 電池工業会, <http://www.baj.or.jp/total/9/index.html>
- 3) 三洋電機（株）、リチウムイオン電池カタログ、2002 年 10 月
- 4) 竹原善一郎監修、高密度リチウム二次電池、テクノシステム、205-214、1998 年
- 5) J.M. Tarascon and M. Armand, Nature, vol. 414 15 November, 359 (2001)
- 6) 第 43 回電池討論会 講演要旨集（平成 14 年 10 月）、電気化学会電池技術委員会
- 7) 松田好晴、竹原善一郎編、電池便覧、丸善、355-364、2001 年
- 8) J.O. Besenhard, P. Komeda, A. Pizzion, E. Wudy, Solid State Ionics, 18&19, 823 (1986)
- 9) 中根育郎、藤田泰浩、能間俊之、渡辺浩志、山本祐司、古川修弘、雨堤徹、寺司和生、生川訓：第 30 回電池討論会 講演要旨集（平成元年 9 月）、157 (1989)
- 10) H. Ikuta, T. Morita, A. Modeki, M. Wakihara, Extended Abstract of 9th International Meeting on Lithium Batteries, 1-58 (1998)
- 11) 藤本正久、能間俊之、高橋昌則、西尾晃治、斎藤俊彦、電池技術、5, 109 (1993)
- 12) Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, Science, 276, 1395 (1997)
- 13) K. Muzushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Mater. Res. Bull., 15, 783 (1980)
- 14) J.B. Goodenough, D.G. Wockman, W.J. Croft, J. Phys. Chem. Solids, 5, 107 (1958)
- 15) T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, J. Electrochem. Soc., 140, 1862 (1993)
- 16) T. Ohzuku, S. Kitano, T. Hirai, J. Electrochem. Soc., 137, 40 (1990)
- 17) H. Watanabe, T. Sunagawa, H. Fujimoto, N. Nishida, T. Nohma, Sanyo Technical Review, Vol. 30, No. 1, 34 (1998)
- 18) 金属工業事業団 http://www.mmaj.go.jp/miric_web/current/99_16.html
- 19) S. Fujitani, H. Fujimoto, T. Nohma, K. Nishio, Mat. Res. Soc., 1999 Spring Meeting, Symp. Proc., 21 (2000)
- 20) T. Ohzuku, Y. Makimura, Chemistry Letters 2001, 642 (2001)
- 21) T. Nakajima, B. Zemva, A. Tressaud: Advanced Inorganic Fluorides, Elsevier, 521 (2001)
- 22) A. Kominato, E. Yasukawa, N. Sato, T. Ijuin, H. Asahina, S. Mori, J. Power Source, 68, 471 (1997)
- 23) P.G. Glugla, B.B. Owens, N. Malgalit, Proc. Symp. Ambient Temperature Lithium Batteries, ECS, Pennington, NJ, 179 (1981)
- 24) T. Hirai, I. Yoshimatsu, J. Yamaki, J. Electrochem. Soc., 141, 611 (1994)
- 25) M. Fujimoto, S. Fujitani, H. Ikeda, Y. Domoto, H. Yagi, H. Tarui, N. Tamura, R. Ohsita, M. Kamino, I. Yonezu, HBC2002 Proc., January 8-11, 2002, in Big Island Hawaii
- 26) N. Tamura, R. Ohsita, M. Fujimoto, S. Fujitani, M. Kamino, and I. Yonezu, J. Power Source, 107, 48 (2002)
- 27) 池田博昭、藤本正久、藤谷伸、堂本洋一、八木弘雅、樽井久樹、田村宜之、大下竜司、神野丸男、米津育郎：第 42 回電池討論会 講演要旨集（平成 13 年 11 月）282 (2001)
- 28) Hisaki Tarui, Hiromasa Yagi, Katsunobu Sayama, Masahisa Fujimoto and Shin Fujitani : 第 43 回電池討論会 講演要旨集（平成 14 年 10 月）24 (2002)

半導体ナノ粒子：新しい環境適合型光機能性材料*

金光義彦**

Semiconductor Nanocrystals: New Environment-Friendly
and Functional Opt-Materials

Yoshihiko KANEMITSU

はじめに

今後の科学・技術の重点分野として、ライフサイエンス、情報通信、環境、ナノテクノロジーなどの分野があげられている。材料科学の研究も、環境にやさしい機能材料の開発がこれまでにも増して重要となるであろう。特に、高効率でクリーンな太陽電池などの開発は、3E(Economy, Energy, Environment)トライレンマを解決するために世界的にも非常に重要な課題である。無害の高性能・多機能半導体材料の開発には太陽電池などのエネルギー分野以外の多くの分野で期待が寄せられている。例えば、現在の高度情報化社会は半導体産業の発展によるところが大きいが、トランジスターや集積回路さらにはダイオードレーザーに代表されるように、半導体は我々の身の回りにあふれている。したがって、環境適応型の新しい半導体材料の開発は、快適で安全な生活を送るうえでも非常に重要である。

これまでに最も多く使用された半導体は、シリコンであろう。シリコンは、単に地球上で資源が豊富で無害な元素であるという理由だけでなく、単元素半導体としての安定性、良質な表面酸化膜による表面パシベーションなど、シリコン自身が持つすぐれた物理的・電気的性質により電子材料の主役として活躍しているのである。しかし、シリコンの持つ本質的な特性により、光デバイス分野では中心的な役割を担っていない。電子デバイス分野におけるシリコンとは異なり、光デバイスの分野ではいろいろな物質が実用化されている。その中でもレーザーダイオードは、III-V族半導体化合物から作製されている[1]。シリコン集積回路中にIII-V族結晶を組み込むことは容易ではなく、シリコン自体にいろいろな機能が付加できれば、半導体デバイスの設計・開発の構図も

大きく変わる[2]。例えば、シリコン発光デバイスの実現により、長距離通信からコンピューターポート内の光通信が可能となり、集積回路での電気的インターフェースで問題になっている発熱や配線遅延などの解決にもつながると期待される。

しかしシリコンは、図1に示すように、価電子帯の頂上と伝導帯の底の波数が異なるバンド構造を持つ間接遷移型半導体である。光吸収および発光過程は、運動量保存則によりフォノンが関与した遷移である。その遷移確率はIII-V族直接遷移型半導体と比較して非常に小さい。遷移確率を大きくするため、さらには室温で効率の高い発光を得るためにシリコンナノ粒子の研究が盛んに行われている。ナノ粒子化はシリコンに新しい機能を附加させるための一つの有力な方法である。

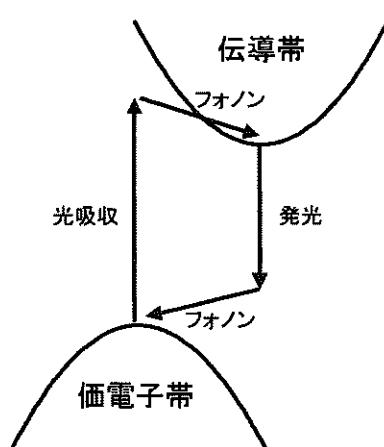


図1. 間接半導体シリコンの光学遷移過程。バンドギャップエネルギーに近い光の吸収と放出にはフォノンの助けが必要であり、その遷移確率は小さい。

*平成15年6月5日 本会第110回例会において発表
**所属先 奈良先端科学技術大学院大学

平成15年3月26日受理

このシリコンの本質的な特性は、発光材料への展開のみならず太陽電池開発にも影響を与えている。現在の太陽電池材料の研究・開発の主流は結晶シリコンである。しかし、間接遷移型半導体のため可視波長領域での吸収係数が小さい。そのため、効率よく光吸収を起こさせ電力を得るには結晶シリコン太陽電池の厚みは数百μm程度と厚くなる。しかし、材料使用量と生産コストの低減の面からも、大面積薄膜化できる太陽電池の開発が望まれている。吸収係数が大きく薄膜化により原材料を節約できる長所を持つアモルファスシリコン系太陽電池に集まる期待は大きい。しかし、キャリア移動度の低下や光劣化などのアモルファス半導体固有の問題が生じてくる。光劣化の少ない大面積薄膜化が可能なナノ結晶シリコン薄膜は、次世代の太陽電池材料と期待される。

我々のグループでは、ナノ粒子・ナノ結晶の量子サイズ効果による振動子強度の増大を利用した新しいタイプの環境適応型材料の研究を推進している。講演では、その研究例を紹介することにする。

半導体ナノ粒子と量子サイズ効果

分子よりは大きく、さらに結晶の性質を有し、一方で分子のようにサイズに依存した物性を示すナノ粒子・ナノ結晶は、分子とバルク結晶の中間に位置するユニークな物質であるといえる。また、電子の局在性と非局在性を反映した物性を示し、結晶相とアモルファス相の中間的な性質も示す。また、結晶では薄膜大面積化が困難な場合が多いが、ナノ粒子を分散させた薄膜によりアモルファス薄膜と同様に大面積化が可能となる。図2に示すように、多種多様な材料の機能を設計研究する上でも基礎および応用の両面から重要であり、ナノテクノロジーの中心的材料でもある。

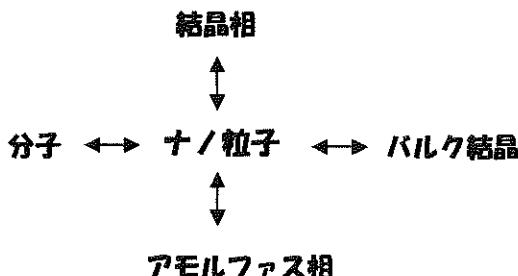


図2. 分子と結晶の中間状態のナノ粒子。結晶とアモルファスの相の間に位置する。

特に太陽電池材料の研究では、バルク結晶からアモルファス材料さらには有機色素までの多くの材料が対象となっている。ナノ粒子自身も有力な太陽電池材料であるが、図2に示すようにいろいろな材料の中心に位置するナノ粒子は、多くの現象の素過程や現象を理解するうえでのモデル物質となる。

無害で資源の豊富なシリコンは、間接遷移型の半導体であり、優れた光学材料とはならない。そのため、シリコンに光機能性を付加させるための研究が活発に行われてきた。その中でも、バンドギャップエネルギーや遷移確率を大きくできるシリコンナノ粒子がある。シリコンナノ粒子の電子構造について簡単に議論する。

ナノ粒子では、電子が狭い空間に閉じ込められその運動が制限を受けるため、量子閉じ込め効果が顕著に観測される。ナノ粒子の半径Rがバルク結晶の励起子ボーラ半径程度になると、電子および正孔の量子閉じ込めにより最低励起エネルギー一状態（バンドギャップエネルギー）は、サイズに大きく依存する。図3に代表的な半導体である、Si, Ge, GaAs, GaN のサイズ依存性をまとめた。この図は有効質量近似による計算値である。励起子のボーラ半径の大きなGeやGaAsでは、バンドギャップはサイズとともに大きく変化する。しかし、励起子束縛エネルギーが大きくボーラ半径の小さな半導体GaNでは、サイズにバンドギャップエネルギーは大きく依存しない。バルク結晶シリコンのバンドギャップエネルギーは、1.1 eVであるが、2-3 nm程度の大きさのナノクリスタルでは、可視波長領域のエネルギーに相当するバンドギャップを持つ物質となる。

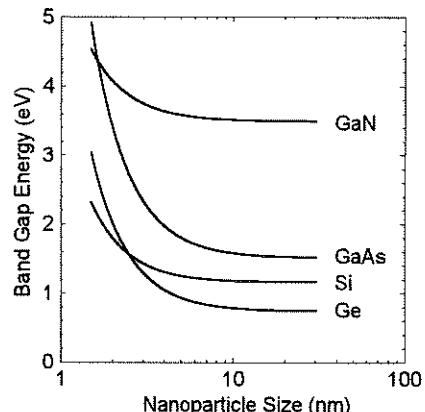


図3. 代表的な半導体物質のナノ粒子サイズとエネルギーギャップ。ナノサイズになるとサイズの減少とともにバンドギャップは高エネルギーへシフトする。

ナノ結晶・ナノ粒子では、その狭い空間に電子と正孔が閉じ込められるため、それらの波動関数の重なりを大きくすることができる。その結果励起子ボーア半径以下のサイズのナノ粒子では、バルク結晶の振動子強度と比べ大きな値を示す。電子と正孔の量子閉じ込め効果により発光のエネルギーのみでなく発光寿命も、ナノ粒子のサイズで制御可能となる。物質の光学的特性を決定するいろいろなパラメーターが、サイズで制御できる面白さをナノ粒子は持っている。しかしシリコンは、GaAs や CdS などの直接遷移型半導体と異なり、間接遷移型半導体であり、フォノンを介する光学遷移過程である。その理論的取り扱いは複雑である。また間接半導体ナノ構造では、不確定性原理による波数選択則の緩和が発光寿命において重要な役割をする可能性がある。いずれにせよナノ粒子では、サイズの制御により光学応答を制御することが可能となる[3]。

発光するナノシリコン

バルク結晶シリコンのバンドギャップは約 1.1eV の赤外波長領域にあり、間接遷移型のバンド構造を持つために、低温でのみ発光が観測される。また、結晶シリコンの励起子ボーア半径は約 4.5nm であり、この程度のサイズのナノ構造を作製すれば、量子閉じ込め効果によりバルク結晶とは異なる発光特性が得られると期待される。図 3 に示すように、2-3nm 程度以下の大きさのナノ粒子を作製すると可視波長領域（主に赤色）で室温発光するようになる。

ナノ粒子では体積が非常に小さくなり、内部原子数にくらべて表面原子数の割合が非常に大きくなるため、表面効果が光学特性に顕著に表れる。特にシリコンは単元素からなる無極性半導体であり、ナノ粒子の電子構造や光学特性は表面の化学種や化学結合（極性の Si-OH, S=O 結合）に敏感になると考えられる。シリコンでは表面準位密度や表面再結合速度を小さくする表面終端の方法として、 SiO_2 層（表面酸化層）および SiH_2 （水素終端）でのパシベーションがある。水素終端ナノ結晶と表面酸化ナノ結晶では、大きく異なった光学特性を示す。表面酸化シリコンナノ結晶の発光スペクトルはナノ結晶のサイズ変化に対して鈍感であり、表面に局在発光中心（極性の Si-OH, S=O 結合が関与した界面準位）形成され、表面局在した励起子から強い発光が生じる。表面効果が重要となる。この表面準位を利用したシリコンレーザーの可能性も議論されている[4]。

新しい太陽電池材料：微結晶シリコン薄膜

シリコンは、これまでにも太陽電池材料として活発に研究され実用化されている。薄膜シリコン材料が注目されているが、の中でも水素化アモルファスシリコンや水素化微結晶シリコンは、ガラス基板など安価で大きな基板上に直接薄膜化でき、大量生産に向いており、基礎および応用の両面から重要な材料である。薄膜シリコン材料が太陽電池材料として注目されたのは水素化アモルファスシリコンの開発による。この材料は、バンドギャップが約 1.7eV であり太陽光発電に適している。しかし、アモルファス半導体固有の問題である光劣化が太陽電池特性の低下を引き起こすことがわかった。一方、光劣化の少ない結晶性を有する微結晶シリコン薄膜が最近注目されている[5, 6]。太陽電池用のナノシリコン薄膜は、一般にアモルファスシリコンと同様に低温で水素希釈してプラズマ CVD で作製される。大量の水素希釈で微結晶が得られることからもわかるように、微結晶の形成には水素が関与していることが知られている。しかし、詳細な核生成と成長は不明である[5]。

微結晶シリコン薄膜には、数ナノから数十ナノの微結晶がアモルファスシリコン内に存在している。微結晶のサイズと形も複雑で、作製条件によりいろいろな形態をとる。微結晶シリコン薄膜は、高い導電性を有しており、アモルファスシリコンを超える高い変換効率を得ることができる。実際の太陽電池においては、ノンドープ層でキャリア発生させ内部電界で外に取り出す pin 接合を用いたデバイスとなっており、単結晶シリコン太陽電池とは異なる構造である。結晶性の良いドーピング膜あるいは微結晶へのドーピングが今後基礎および応用の両面から重要となる。

大面積化が可能である微結晶シリコン薄膜も微結晶のサイズが数十ナノと大きいため明らかなる間接遷移型半導体である。そのために光吸収を十分に起こさせるには、光を太陽電池内で多重反射もしくは散乱させ吸収効率を高めることが要求される。表面および基板に凸凹構造を作り光閉じ込め構造により効率の向上が図られている[7]。

水素を多く含む不均一系であり、アモルファス相にいろいろなサイズの微結晶が埋め込まれた状態となっており、その基礎物性もほとんど理解されていないのが現状である。水素化アモルファスシリコンよりも、水素化微結晶シリコンは複雑な構造となっている。我々は、発光を中心としたレーザー分光を駆使して、水素化微結晶シリコン薄膜の光電物性を研究しており、微視的な構造の理解が進みつつある。

これまでの太陽電池材料の開発では、ナノ構造の量子閉じ込め効果を利用したものはない。今後量子化により分光感度の最適化などの研究を展開する必要もあるであろう。また、水素化アモルファスシリコンと水素化微結晶シリコンの境界に高い変換効率を示す不思議なシリコン薄膜としてプロトクリスタルシリコンの存在が示唆されており、基礎的にも研究しなくてはならない課題・問題点も数多い。実際の太陽電池特性と基礎物性との関連も含めて今後の展開が期待される。

まとめ

新しい環境適合型光機能性材料としてのシリコンナノ結晶およびナノ結晶薄膜を紹介した。特に、発光デバイス材料および新しい太陽電池材料としてのナノシリコンの物性について議論した。最も単純な単元素半導体であるシリコンもサイズを変えることにより、いろいろな特性が発現することを紹介した。今後もいろいろな種類のナノ粒子が新しい機能性材料そして環境適合型材料として研究の対象となるであろう。

文献

近年世界中でシリコンナノ構造の研究が活発に行われている。個々の文献は挙げなかつたが、シリコンナノ粒子の光学応答および太陽電池材料としての微結晶シリコン薄膜に関する最新の解説を以下に示す。その中で引用されている原著論文を参照して頂きたい。

1. 金光義彦:化学便覧第6版応用化学編(丸善、2003) p. 1229.
2. 金光義彦 編集: “機能に富んだ材料シリコン”マテリアルインテグレーション(特集号) 15(5), 1-65 (2002).
3. 金光義彦: デスピレイ 7(9), 69 (2001).
4. 金光義彦: 化学 57(11), 60 (2002).
5. 近藤道雄、藤原裕之、松田彰久: 固体物理 37, 993 (2002).
6. 近藤道雄: マテリアルインテグレーション 15(5), 61 (2002).
7. 山本憲治: 応用物理 71, 522 (2002).

環境調和型エネルギー・システムをめざして*

笠原三紀夫**

In the Cause of Sustainable Energy System

Mikio KASAHARA

Abstract

The energy consumption increases rapidly in the 21st century because of the rapid increase of population and the improvement of life level. Generation and use of energy are concerned closely with both local air pollution problems and global environmental problems such as global warming and acid rain, etc. In this paper, the relationships between use of energy and environmental problems are reviewed first. And then, four "mysterious" cases in energy usage are introduced such that we all deliberate upon the importance of establishment of the sustainable energy system, including social and technical systems. In the last, the outline of Kyoto University 21st century COE program E-3, entitled "Establishment of COE on Sustainable Energy System" was presented in an appendix.

1. はじめに

わが国では1950年代以降、経済的にめざましい成長をとげ、われわれの周りには物があふれるようになり、1990年前後のバブル期を頂点に、物質面での豊かさを満喫してきた。

しかしながら、現在までの経済の急成長や物質的な豊かさは、大量生産、大量消費、大量廃棄を前提としたものであり、それは資源の枯渇、エネルギーの大量消費とともに、地域の環境汚染や地球規模環境問題、また廃棄物処理に係る諸問題の元凶となるものであった。そして、10年ほど前から世界的に大きな関心を集めることになった地球温暖化や成層圏オゾン層破壊などの地球環境問題をきっかけに、「地球にやさしい・・」とか「持続的発展が可能な・・」、「エコ・・」といった言葉が頻繁に使われ、また成果は別として、それなりの法的・技術的対応が図られ、社会的にも意識の向上が芽生えてきた。

しかし今、我々の周りを見回すと、無駄なエネルギーの大量消費や環境を意識しない事例は数多くあり、「今のエネルギー消費構造で環境は守れるのか?」と考えざるを得ない。ここでは、大量生産、大量消費、大量廃棄型社会を見直し、エネルギー削減を進め、結果としてよりよい環境を作り出す「環境調和型エネルギー・システム」社会及び技

術を創成するために、我々に何ができるか、我々は何をすべきかについて、いくつかの事例を基に考えてみたい。

2. エネルギーの流れと環境問題の流れ

まず初めに、エネルギーの流れ、環境問題の流れを簡単に振り返ることとする。改めていうまでもないことではあるが、環境問題とりわけ大気環境問題はエネルギー問題と密接に関わった問題であり、ある意味においてはエネルギー問題そのものということもできる。

エネルギーの消費量やその需給構造の推移は、社会経済活動の変遷をみる上での最も基本的な指標として広く利用されている。大気環境問題においても同様に、エネルギーの消費量や需給構造の推移は、大気環境の質を評価する上での重要な要素である。図1¹⁾は、戦後のわが国における一次エネルギー消費量の推移と主要な大気環境問題をまとめたものである。

戦後しばらくは石炭、水力発電、薪炭を中心とした低エネルギー消費時代が続いたが、1960年代の高度成長期に石油の利用拡大が進み、わが国のエネルギー消費量は、高い伸びを記録し、1973年には石油依存率が75.5%まで達した。しかし、その後1973年と1979年の2回の石油危機を経験することにより、エネルギーの消費の伸びが鈍化するとともに、省エネルギー化が進み、エネルギーの消費量は低い伸びに留まるとともに、脱石油化への努力がなされ、原子力や天然ガス、石炭などへの分散化が行われエネルギーの多様化が進んだ。しかしながら、1986年以降は、

* 平成15年6月5日 本会第110回例会において発表
** 京都大学大学院エネルギー科学研究所

平成15年2月23日受理

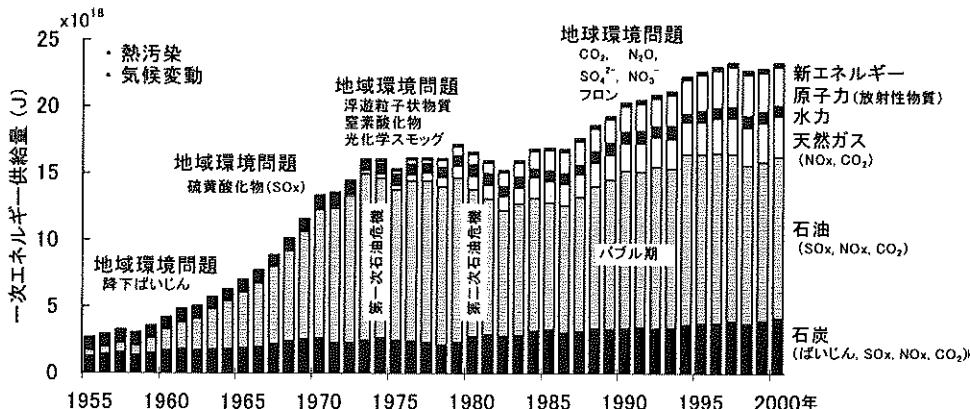


図1 わが国の一次エネルギー供給量と大気環境問題

石油価格の低下とバブル期の景気拡大を背景に再び高い伸びを示している。

わが国の大気汚染問題も、このようなエネルギー消費動向に伴い大きく変化していった。すなわち、石炭を中心とした1950年代には、黒煙が空を覆い、「降下ばいじん」が各家庭を襲い、「咳が出る」、「眼が痛い」、「洗濯物が汚れる」といったような直接的、可視的問題からはじまり、1950～60年代の重工業化が急速に進む中、大気汚染問題は各地で激化の一途をたどった。その後1960年代には、石炭から石油へと燃料転換が行われ、大気汚染問題も「降下ばいじん」から「粉じん」、「二酸化硫黄による汚染」へと変化した。なお、このような情勢に対応して、地方自治体により公害対策や行政指導が行われ、また公害に対する法制度も順次整備されていった。まず、1962年に「ばい煙規制法」が制定され、そして1967年には、国民の健康を保護するとともに生活環境を保全することを目的とした「公害対策基本法」が制定され、公害行政を総合的に進める体系が作られた。このような体系の中で、各種の規制法が制定されるとともに、1971年には環境庁が発足し環境行政が一元化されるようになった。なお、四日市市の石油コンビナートから排出される硫黄酸化物が原因と認定された「四日市公害裁判」(1967年提訴)は、その後の開発政策、環境行政に大きな影響を与えた。

1970年代に入り、「ばいじん」や「硫黄酸化物」の削減技術の進展ならびにモータリゼーション化に伴い、大気汚染問題は「浮遊粒子状物質(SPM)」や「塩素酸化物」、「光化学スモッグ」問題へと移行した。これらの汚染物質に対する技術的、行政的対策は種々講じられてきたが、現在においてもなお地域汚染問題の中心となっている。

一方、1980年代に入ると、大気汚染の観点からは従来ほ

んど問題とされることのなかった化石燃料の燃焼に伴い、排出される二酸化炭素による地球温暖化や、二酸化硫黄や塩素酸化物による酸性雨問題、またフロンの放出によるオゾン層破壊などの地球規模の環境問題が世界的に大きな関心をよぶようになった。これら地球環境問題は、従来の産業公害のように、人の健康や生活環境に直接被害をもたらす可能性は小さいが、長期的には人類の生存基盤である地球環境に大きな脅威を与えており、わが国一国だけの取り組みでは不十分で、国境を越えた国際的な取り組みが強く求められている。特に先進国においては、これまでの大量的のエネルギー消費を前提とした大量生産、大量消費、大量廃棄型の生産、消費構造について厳しい見直しが迫られている²⁾。

以下、エネルギー政策・利用に関わる4つの「不思議」な事例を示し、エネルギー利用・エネルギー政策のあり方について考えてみたい。

3. 不思議1：「ガソリン」と「おいしい天然水」

インターネットの普及により種々の、しかも最新の情報がいとも簡単に入手できるようになった。インターネットによりガソリンの価格を調べてみると、今年1月の1リッター当たりの価格は、都道府県別にみると最も安い群馬県で95円、最も高い長崎県で107円、全国平均でおよそ100円である³⁾。地域により10%以上の差があり、都市別にはさらに大きな差があるが、リッター100円というガソリンの価格、いったい安いのであろうか、高いのであろうか。

自動車の燃料となるガソリンは、その多くは中東地域から20日間近い時間をかけ、およそ12,000kmの長距離を延々と輸送してきた原油を、まずは備蓄基地に蓄え、次に製油所に配送し、精製→国内輸送→貯蔵を経て、ガソリ

ンスタンドで販売されているのである。平均でリッター当たり 100 円、しかもこの価格には、ガソリン税など税金が半分以上を占めているのである。ちなみに、ガソリンの価格構成は、1 リッター当たりみてみると、日本までの運賃・保険料約 2 円を含む原油価格すなわち原油 CIF 価格がおよそ 9~11 円、原油関税・石油税 2 円、原油からガソリンを作る精製費 3 円、元売り販売管理費 6 円、メーカーの利益数円、ガソリン税 53.8 円、以上合計した元売り出荷価格は約 80 円、それに国内輸送費約 2~3 円、販売店費用・販売店利益の約 15 円を加え、最終的な店頭小売り価格は約 100 円 + 消費税⁴となり、価格の成立をみる上で参考となる。

一方、近所のコンビニエンスストアや自動販売機で売られているミネラルウォーターやお茶、コーヒー、清涼飲料水などの値段は、品物によりまた店により多少の違いはあるが、250ml 缶、350ml 缶で多くは 120 円である。すなわち、1 リッター当たりおよそ 340~480 円となり、単純に比較すればガソリンの 3~5 倍の値段になる。もちろん、これら飲料水等の製造過程や販売過程をガソリンと同様に細かくチェックし、またガソリン販売には必要のないアルミ缶やスチール缶、ペットボトルなどの費用、また飲料としての安全性を確保するための費用なども考慮しなければならないが、それでも中東での産油に始まり、長距離の輸送、各種プロセスを経、さらに本体以上の税金を含んでいる「ガソリン」と「おいしい天然水」とのアンバランスな価格は、どうしてこのようになるのかと不思議と思わざるを得ず、私にはとても理解し難くまた信じられないのである。

「ガソリン」(石油およびその製品)が安過ぎるのであるか、または「おいしい天然水」やコーヒーが高過ぎるのであるか。このような価格体系を不思議と思わなくなってしまっているのは、バブルにより巷にお金があふれ、その結果不良債権に埋もれ、われわれにはどの程度の金額かとても実感できない何兆円という公的資金が、銀行の健全化(?)のために導入されるなど、既に我々の金銭感覚が麻痺してしまっているのだろう。

安過ぎるガソリン価格が、無駄な自動車の走行、すなわち無駄なエネルギーの消費と不必要的汚染物質の排出に結びつかないことを願う次第である。

4. 不思議 2：テレビの放映は一日中に

1997 年 12 月に京都で開催された COP3 の時期を中心に、「地球温暖化・二酸化炭素」問題については、テレビによる「待機電気のスイッチを切れば CO₂ の排出を x x kg 削減できます」といった報道が多々みられ、省エネや環境負荷低減の呼びかけが行われてきた。しかし、このような報道をしながら現実の姿勢をみると不思議でならないことがある。

表 1 は 1953 年に NHK においてテレビ放映が開始されて以降の放映時間の推移を調べたものである。放映開始直後には昼と夜の時間帯に分け、1 日に 5~6 時間程度放映していたが、時間帯を徐々に広げ 10 年後の 1996 年には早朝~深夜までの約 18 時間に拡がった。当時午前、午後、夜の 3 時間帯に分けていた NHK 教育テレビも 1967 年には、同様な時間帯で放映するようになった。1973 年 10 月の第 1 次オイルショックを受け、翌年 2 月には各局とも放

表 1 テレビ放映時間の推移

日付	NHK	教育テレビ	日本テレビ	フジテレビ	特記事項
1953/6/1(月)	12:20~14:30 18:30~21:00				1953/2/1 NHK 放送開始 日曜日の放映時間帯は長い
1953/12/1(火)	12:15~13:30 17:00~20:50		12:00~14:00 18:15~21:00		1953/8/28 日本テレビ放送開始 土曜、日曜の放映時間帯は長く、夜も遅くまで
1963/6/3(月)	6:30~24:00	9:00~12:00 13:00~16:30 18:15~23:30	6:50~24:00	6:15~24:00	
1973/12/3(月)	6:00~24:00	6:00~24:00	6:25~2:00	6:35~2:11	1973 年 10 月第 1 次オイルショック
1974/2/1(金)	6:00~23:00	6:00~23:00	6:25~1:00	6:15~1:00	
1979/1/1(月)	6:00~23:30	6:00~24:00	6:00~2:40	6:00~3:30	第 2 次オイルショック
1979/7/2(月)	6:00~23:10	6:00~24:00	6:00~1:00	5:35~1:10	
1990/6/1(金)	6:00~1:25	6:00~23:58	5:00~4:30	5:40~5:40	バブル期、民放 終日
1998/6/1(月)	終日	6:00~0:35	4:50~4:43	4:25~3:55	NHK、民放 終日
2000/10/16(月)	終日	終日	終日	終日	

映時間を短縮し省エネに協力したが、2~3年後には元にもどった。1979年の第2次オイルショック後においても放映時間を短縮し、省エネへの協力姿勢を示したが期間は短かった。そして、その10年後のバブル期には、民放においてはほぼ終日の放映となった。1997年12月のCOP3において「地球温暖化・二酸化炭素」が最大関心事となり、報道の中においても省エネの重要性が連日報道されていた。しかしながら、自らは放映時間を短縮することもなく、今日では逆にNHKを含め全局で終日に近い放映を行っている。米国などの50~100局が終日放映しているよりもしかかもしれないが、この報道機関の言行不一致は、私にとってはなんとも不思議なことの一つである。

5. 不思議3：ホテルでは優雅な生活が

ホテルにおける一人当たりのエネルギーの消費量は、一般家庭に比べ数倍にのぼるといわれている。これは通常の生活とは異なる一時的な生活に伴う不可欠的な増加分もあると思われるが、多くは「高いお金を払っているのだから、優雅に贅沢に思いのままの時間を過ごしたい」とか、「どんなに節約をしても自分には何の得にもならない（逆な表現をすれば、何をしたって自分の腹は痛まない）」という利用者の気持ちがなせるものであろう。

ここ数年、北欧を中心に環境に配慮したサービスを前面に掲げた「エコホテル」が増加している。私が利用したアメリカのホテルでは、「シーツ1枚を洗濯するのに大量の洗剤と水を使用し、環境に悪い影響を及ぼしています。自然環境を保護するために、シーツを取り替える必要のない方はこのカードを枕の上に置いて下さい。お客様の自然を守る真心に感謝します。」とのメッセージが置かれており、わが国でも最近はビジネスホテルを中心に、この種のメッセージが見られるようになってきた。さらに北欧のホテルでは、タオルなどは連続使用するのがむしろ当然となっており、「使用済みタオルをタオル掛けにかけておけば、再使用的意志あり」と解釈されている。

1997年12月に第3回地球温暖化防止会議、COP3が京都において開催され、世界161ヶ国から、国際機関や各国の代表、民間団体、報道機関、など約9850人、これらの参加者は多分「特に地球環境に关心の深い方達」であろうが、地球温暖化を防止するための国際的取り決めについて討議した。

開催期間中には国内外のCOP3参加者がホテルを利用したが、日本ホテル協会京都支部においても、「自然環境を保護するために、タオルを再度ご使用いただける場合はタオル掛けにかけて下さい。取り替えを希望するタオルは浴槽に入れて下さい。」の意のメッセージを各部屋に置いた。図2は、COP3開催期間中及びそれから数ヶ月後に京都市内

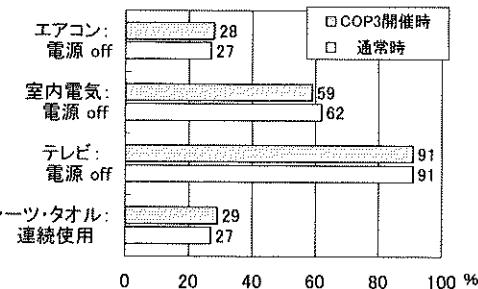


図2 ホテルチェックアウト時のエネルギー等利用状況

の5つの総合ホテルに協力を依頼し、ホテルの利用状況を調査した結果である。COP3開催期間中の宿泊者は、ほとんどがCOP3関係者と思われるが、図に見られるように各項目とも開催期間中とそれ以外の期間とで大きな差はみられなかった。いずれの調査期間においても、シーツ・タオルの連続使用については30%弱の人が協力し、一方、チェックアウトや長時間の外出の際に、空調の電源を切る人はおよそ30%であった。また、およそ40%の人が室内電気を、約10%の人がテレビをつけっぱなしのまま部屋を後にしているのである。両期間に差がなかったことおよび利用状況の各数値をどのように解釈するかは、これを読まれている方にお任せすることとするが、あえて私の感想を述べるなら、想像していた以上に「自分の腹は痛まない」利用者が多かった、の一言である。

ホテルでの省エネ、環境負荷低減化を目的としたホテルサービスのあり方について考えるための検討を行った⁵⁾。ここでは、利用目的が比較的明らかなビジネスホテルを対象に、1部屋の面積を全国平均の13.5m²、客室の年間平均稼働率を73%と仮定し、各種推定・評価を行った。1年間・1部屋から排出されるCO₂の総排出量は1,530kgで、その内訳は給湯が38%、洗濯が22%、冷暖房が20%、照明等動力が18%である。そして、表2に示したような7つの改善策を実施した場合、1年間・1部屋から排出されるCO₂の削減量は各々58, 31, 28, 6, 7, 44, 2kgになる

表2 ホテルライフスタイルの改善シナリオ

- 1) 10% 削減：照明等動力（不用電気の節電）
- 2) 10% 削減：冷暖房（効率的使用）
- 3) 10% 削減：給湯（湯を大切に使用）
- 4) 固形石鹼から液体石鹼に変換
- 5) 個別シャンプーから大型シャンプーボトルに交換
- 6) 30% 削減：連泊者に対する新しいシーツ・タオルへの交換（シーツ・タオルを連続使用）
- 7) 50% 削減：歯ブラシの提供（歯ブラシ持参）

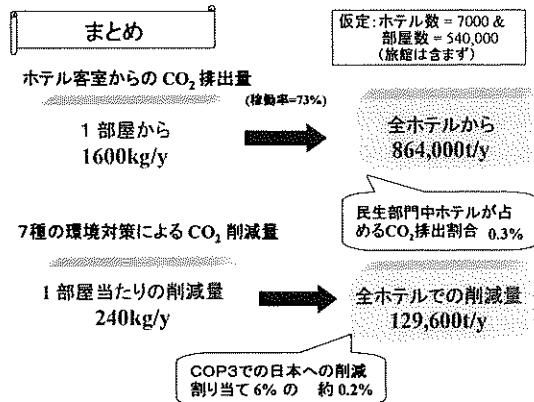


図3 7つの改善シナリオにより全国で削減される CO₂ 排出量

と推算された。すなわち、わが国の全ホテル約7,200軒、約54万室（旅館約71,600、約100万室は除く）において同様な削減が行われたとすれば、図3に示したように、年間のCO₂排出削減量は約3.5万t-Cとなり、これはCOP3で日本に求められた温室効果ガス削減分6%の約0.2%に相当する。なお、ここではライフサイクルアセスメント（LCA）手法を用いて評価したが、廃棄以後のプロセスは考慮していないことから、実質的な削減量はこれより若干大きくなるものと考えられる。

ビジネスホテルとシティーホテルさらに旅館では、設備や利用形態、経営方針等が異なることから一律に考えることはできないが、省エネルギーや環境改善に寄与する方策は多々あり、それらへの取り組みは、資源の節約やホテルのイメージアップ、経営の合理化にもつながる問題もある。ただ一般には、これらの取り組みはサービスの低下と取られかねないことから、環境省や経済産業省が積極的にバックアップし、必要とあれば省の名前を使用し、積極的な取り組みを進めることも必要となろう。国によっては、環境省などの名前でホテルの環境保全を呼びかけ、また一部のアメニティーの強制的な有料化を行っている。

環境に優しいホテル経営を行うためには、ホテル経営者・従業員の意識改革と同時に、利用するお客様の意識改革も重要である。地球環境問題が大きな関心事となっている現在、ホテル改革を進めるチャンスであり、我々は意識改革に導くデータを示すことにより、改革推進をバックアップしていきたいと考えている。

6. 不思議4：エネルギー需給に追い回されたエネルギー対策

21世紀に入り、世界人口の増大、1人当たりエネルギー消費量の増大に伴い、世界のエネルギー需要量は急増し、

それに伴い環境問題も益々深刻化するものと考えられる。COP3でわが国に課せられたCO₂削減量、1990年時点の排出量の6%減は、実状からはかなり厳しいものである。

将来のエネルギー需要やエネルギー構造、エネルギー対策、環境対策等を議論する場合、通常将来予測されるエネルギー量を前提に議論される場合がほとんどである。すなわち、予測に見合ったエネルギーを確保することが前提となっている。しかしながら、利用できるエネルギー資源は限られたものであり、現状の新エネルギーの開発状況からみて近い将来エネルギー不足となることは必至であり、さらには環境保全上からもエネルギー消費量を増大することは、はなはだ望ましくない。

エネルギーに関わる各種計画、立案等において、予測されるエネルギー需要量をベースに議論を進めるのではなく、例えば現在のエネルギー需要量を維持した場合、今後のエネルギー政策、社会・経済、産業界、等々はどうあるべきか、何をすべきか、何ができるかといった逆の発想での議論がなされねばならないのではないだろうか。このような議論が一部では行われてはいるものの、公の場で議論されたことはほとんどない。

もちろん世界的観点からは、現時点で発展途上国を開発を制限することはできないであろう。せめて先進国と自負している国からは、このような観点からの議論があつてしかるべきであると思うのであるが、わが国においても現状は、「エネルギー需給に追い回されたエネルギー対策」のみが幅をきかせているのである。不思議なことである。

7. おわりに

エネルギーの削減、環境の保全の立場からみた場合、我々の周りには不思議なことが、まだまだ山積している。ここでは4つの事例を基に、大量生産、大量消費、大量廃棄型社会の見直し、エネルギー削減=環境保全を進めるための問題点を考えてみた。

エネルギー問題、環境問題においては、総合的観点からのエネルギーの高効率化やエネルギー供給・需要構造の改善、省エネルギー対策、資源のリサイクル化等をはかることが基本ではあるが、我々の身近な問題から見直すこともまた大切で、一人一人の自覚がエネルギー問題、環境問題を解決するのに不可欠である。

【参考文献】

- 1) 総合エネルギー統計、平成13年度版(2002)
- 2) 環境庁(編)：平成12年版 環境白書 総説、大蔵省印刷局(2000)
- 3) www資料：(財)石油情報センター 全国石油製品価格情報 http://oil-info.ieej.or.jp/active/gus/gus_index.html

- 4) www 資料 : <http://www.mcf.co.jp/mcf/como/gas4.html>
 5) 山田俊成 : 「新エネルギー・省資源化に伴う環境付加低減効果—LCA 手法を用いて—」, 京都大学大学院エネルギー科学研究所研究科修士論文 (1999)

【追補】

京都大学 21 世紀 COE プログラム「環境調和型エネルギーシステムの研究教育拠点形成」の概要

1. 組織

京都大学大学院エネルギー科学研究所
 京都大学エネルギー理工学研究所
 京都大学宙空電波科学研究所

2. プログラムの概要

環境調和型エネルギーシステムとしての太陽・水素・バイオエネルギーシステムを実現するための研究拠点、及びエネルギー・環境問題に関わる教育の高度化と国際化をめざした教育拠点を形成する。また、これらを推進するための国際環境調和型エネルギー情報センターを設立する。

3. 拠点形成の目的・必要性

京都議定書の要請にこたえ、持続可能な社会を実現するためには、環境調和型エネルギーシステムを実現し、未来にわたって、エネルギーの安定な供給を確保することが緊要である。このため研究教育拠点としては、①太陽光の創生・変換・利用技術、②水素の製造・貯蔵・利用技術、③バイオエネルギーの生成・変換技術、を各々確立するとともに、④社会的受容と環境調和を志向したシステム・技術を確立し、またその評価法を開発する。

一方、教育拠点としては、人文社会系研究科との連携により、広い視野からエネルギー・環境問題に対応できる人材を育てるための研究教育組織を充実させる。特に、エネルギー科学に関わる問題は、世界的視野からの判断能力とバランス感覚が必要であることから、国際カリキュラムの導入や国内外のエネルギー研究機関との連携を通して、国際社会ならびに地域社会のニーズを的確に把握し、国際的に通用する人材を養成する。

そして研究教育拠点を円滑に推進するための組織として、国際環境調和型エネルギー情報センターを設立し、エネルギー技術や環境などに関する情報を収集・解析し、エネルギー情報の発信や政策提言を行うとともに、国際研究ネット

ワークの形成など国際エネルギー共同研究事業、大学のシーズの産業技術化を図る産官学連携研究事業を推進し、大学の社会的責務を果たす。なお、これらの事業を推進するにあたっては、若手教官を起用し斬新な拠点形成に努める。

4. 研究拠点形成実施計画

研究拠点として以下の4課題を定め上記の目的の実現を図る。①環境調和型エネルギー・システムの評価：エネルギー等資源関連データや排出インベントリーデータ等を整備し、人文社会学的観点を取り込んだ評価法を確立、太陽・水素・バイオエネルギー・システム評価に適用する。②太陽エネルギー技術の構築：太陽光発電を中心とし、次世代太陽電池の開発、宇宙太陽光発電をめざした小型軽量高効率のマイクロ波送電器・技術や安全性の高いマイクロ波ビーム制御技術の開発、既存のトーラス実験装置や計算機シミュレーションに基づくプラズマ利用技術の構築、等を行う。③水素エネルギー技術の構築：太陽光発電による水素製造までを視野に入れ、新たな太陽・水素エネルギー・システムの実証研究、水素エンジン、燃料電池の研究を推進する。④バイオエネルギー技術の構築：環境調和型エネルギー源として化石エネルギーに代わるバイオマス起源のエネルギー変換技術とその有効利用システムの構築を図る。

5. 教育実施計画

エネルギー科学研究所の博士後期課程では、高度な科学的知見のみならず、環境への負荷や経済性を考慮して、エネルギー問題を解決する能力を身に付け、英語による発表やコミュニケーションが自由にできる国際的な人材を養成する。そのためには、50%以上の講義を英語で行い、海外拠点を活用して優秀な留学生を増やし、エネルギー科学教育のための体系的な教科書を刊行する。また、博士課程学生のために、Teaching Assistant(TA)やResearch Assistant(RA) の採択数を増やすとともに、Post Doctoral Fellowship を新設し、博士課程への進学率向上に務める。具体的には、①カリキュラムの体系化、②国際化のための教育体制の確立と留学生の積極的採用、③国際エネルギー科学スクールの開催、④エネルギー・環境関連の国際プロジェクトへの参画、⑤TA、RA の充実とPD研究員の新設、⑥申請・実施・成果発表を通じ、競争原理・評価原理を基本とした研究推進の経験を積ませるための博士課程学生を対象とした公募型研究資金の設置、などを実施する。

膜分離技術の新展開*

井上 岳治 ** 房岡良成 *** 植村忠廣 **

New development of membrane separation technology.

Takeharu Inoue, Fusaoka Yoshinari, Tadahiro Uemura.

1. はじめに

21世紀は「水の世紀」と言われるように、近年、世界的に水の需要が増加する一方、水資源の枯渇、水質の悪化が地球規模での重要な問題となり、飲料水、工業用水や農業用水を得るために持続的な水資源を確保する技術が求められている。

水処理用の膜はその平均孔径で逆浸透(RO)膜、ナノフィルターション(NF)膜、限外ろ過(UF)膜および精密濾過(MF)膜に分類される(図1)。UF膜とMF膜は、濾過理論で分離を行う。現在では、除濁・除菌用途を中心に、浄水から下水まで幅広い分野で用いられている。

一方、RO膜とNF膜は逆浸透理論で分離を行う。逆浸透(Reverse Osmosis)とは、膜を介して濃厚溶液と希薄溶液を接触させると生じる浸透圧以上の圧力を濃厚溶液側にかけると濃縮液から純水を取り出すことができる。RO膜を用いると溶解塩や低分子量有機物まで除去することができるため、海水淡水化、かん水淡水化などの脱塩分野、超純水製造、有価物回収や廃

水処理など、様々な水処理プロセスで普及している。NF膜はRO膜とUF膜の中間的分離性能を示す膜で、透過流速が高く、溶解しているイオンや有機物の種類によって大きく分離性能が異なる特異な性質を持っていることから、当初硬水の軟水化やエキスの濃縮などに利用されてきたが、近年になって水道用水の高度処理への利用が増加している。

2. RO膜の技術動向

近年、逆浸透(RO)膜は、酢酸セルロース膜に代わってより高性能なポリアミド系複合膜が主流となっている。例えば、架橋全芳香族系ポリアミド系複合膜を用いたRO膜エレメントSU-700シリーズは圧力1.5MPa程度の低圧で運転可能であり、かん水淡水化や超純水製造の分野で広く用いられている^①。複合膜の形態模式図を図2に、架橋全芳香族系ポリアミドの化学構造を図3に示す。

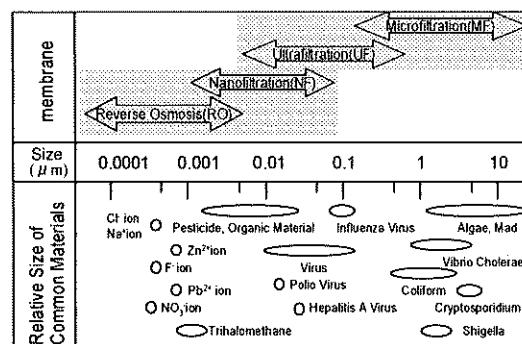


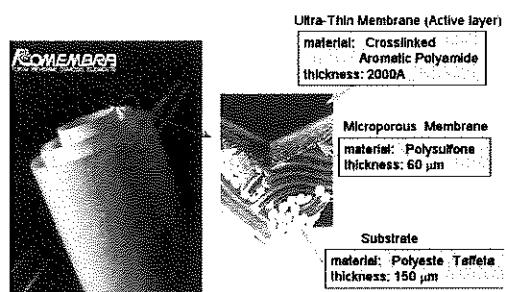
図1 水処理膜の分類と分離対象物の大きさ

*平成15年6月5日 本会第110回例会において発表

**所属先 東レ株式会社 地球環境研究所

***所属先 東レ株式会社 メンブレン事業部

平成15年3月26日受理



RO膜における技術動向には三つの方向がある(図4)。

図2 複合膜の形態模式図

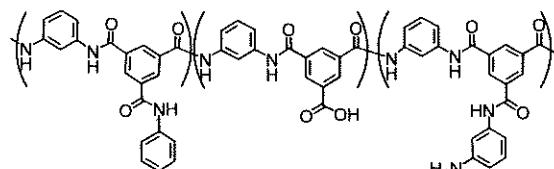


図3 架橋全芳香族系ポリアミドの化学構造

一つは海水淡水化などの高濃度領域における動きであり、ここでは造水コスト低減の観点から淡水回収率を従来の40%から60%向上することが指向され、そのため超高压・高濃度で運転できるように耐圧性、脱塩率を向上した膜エレメントの開発が行われている⁴⁾。

二つ目はかん水淡水化、超純水製造などの低濃度領域における動きであり、ここでは省エネルギー（ランニングコスト削減）の観点から、より低い圧力（1.0MPa以下）での運転が指向され、そのため分離性能を維持した膜エレメントの造水量向上が技術課題の一つとなっている⁵⁾。

さらにもう一つは、低ファウリング性のRO膜である。RO膜のトラブルの約80%が膜面の汚れ（ファウリング）によるものであり、特に微生物によるバイオファウリングが多いことが報告されている⁶⁾。RO膜を安定運転するために、低ファウリングRO膜が望まれている。さらに、近年の世界的水不足の問題、ゼロエミッション化の動きから、下水、廃水を処理して再利用する動きが活発になっている。特に、下水、廃水再利用の分野では膜の汚れ、ファウリングが懸念され、低ファウリングRO膜が技術課題となっている。

3. RO膜法海水淡水化技術

従来のRO膜法海水淡水化技術では、凝集砂ろ過などの前処理と高圧ポンプ及びRO膜（1段目膜）モジュールからなる1段法システムが一般的である。このシステムでは、RO膜エレメントにかかる負荷を抑えるため、システム全体としての淡水回収率（供給海水量に対する淡水の割合）を40%程度にとどめている。これは、従来の1段法システムでは、回収率を上げるためにRO膜モジュールの操作圧力を上げなければならず、現状の操作圧力（5.5～7.0MPa）より高い圧力で、長期間の使用に耐えるRO膜エレメントが開発されていなかったことが主な理由であった。

運転圧力 [MPa]	極超低圧	超低圧	低圧	中圧	高圧	超高压	
分野	0.3	0.5	1.0	2.0	5.5	10.0	15.0
海水淡化	回収率 60% 超高压膜						
1段法	回収率 40%						
超純水製造 かん水淡化	極超低圧						
下流水処理 再利用	低ファウリング膜						

図4 逆浸透膜の技術動向

これに対し、我々は淡水回収率を向上させるために、図5に示すように、従来の1段目RO膜モジュールから排出される高圧（約6.5MPa）の濃縮海水を昇圧ポンプで更に昇圧（約9.0MPa）し、2段目のRO膜モジュールで更に淡水を回収し、1段目の淡水回収率40%、2段目の淡水回収率20%のトータル回収率60%で淡水を得ることができる高効率2段海水淡水化システム技術を確立した。

当社の開発した高効率2段海水淡水化システムの特長についてまとめると、

(1) 造水量が同規模の1段法プラントと比較して、約15%造水コストを低減可能。

(2) 同規模の1段法プラントよりも、設置面積が2/3と少なく、省スペース。

(3) 既存プラントへの2段目部分の追加だけで造水能力を1.5倍に高めることができ、将来の需要増に合わせた拡張が可能。

(4) 濃縮海水の廃棄量が1段法の2/3となり、廃水処理関係費用の削減。

等が挙げられ、海水淡水化の低コスト省スペース化には非常に有効な手段であると考えられる。

高効率2段海水淡水化システムの2段目用RO膜エレメントについては、9.0MPaの高圧力、及び供給海水のTDS濃度が5.8～8.7%といった高濃度の領域での使用に耐えなければならない。我々は、高圧・高濃度領域で使用可能なエレメントとして2段目用RO膜エレメント（型式SU-820BCM）を開発した。膜・エレメントの素材や基本的な構造については、従来の海水淡水化用RO膜エレメントと同じであるが、膜、エレメント部材とともに高圧・高濃度領域での特性を向上させた点に特長がある。

当社愛媛工場（愛媛県松前町）内に、高効率2段海水淡水化システムの実証プラントを設置し、長期間の実海水試験を実施した。実証プラントは原海水取水部、前処

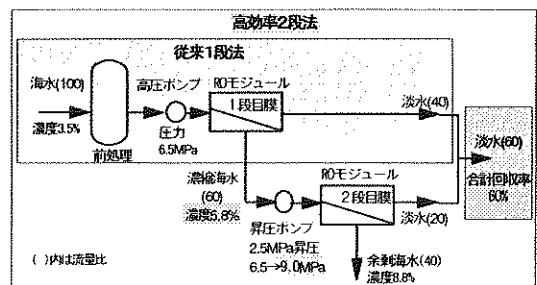


図5 高効率2段法の原理

理装置、RO 膜装置からなる。前処理装置は凝集砂ろ過とポリッキングろ過の 2 層ろ過方式を採用している。また、RO 膜装置は 1 段目の高圧ポンプ（圧力 6.5MPa）と 1 段目 RO 膜モジュール、及び 2 段目の昇圧機（圧力 6.5→9.0MPa）と 2 段目 RO 膜モジュールからなり、造水量は 1 段目が 140m³/d、2 段目が 70m³/d の合計 210m³/d の規模である。試験開始からほぼ 2 年を経過後も、造水量、水質ともに安定して得られることが確認できている。また、得られた透過水が飲料水として適しているかどうかを判断するために、水道法に基づく水質基準項目について検査を行ったが、1 段目、2 段目とともに

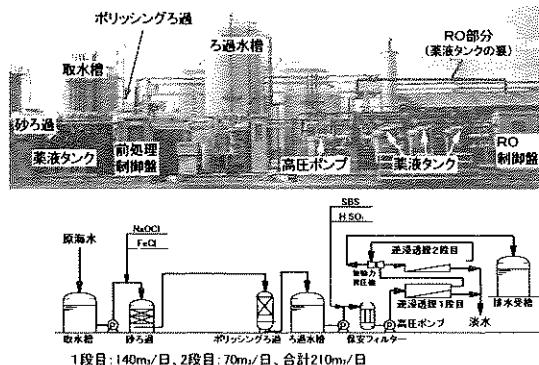


図 5 実証プラント

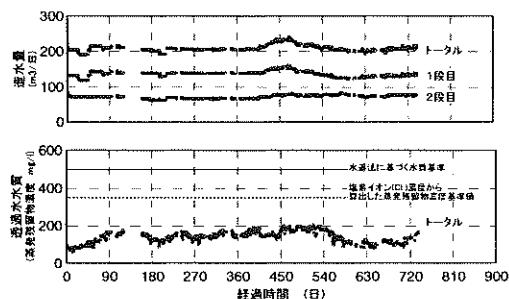


図 6 高効率 2 段法当社実証プラント運転経過

表 2 高効率 2 段海水淡化システム・透過水の水質（例）

分析項目	原海水	透過水	国内水質基準
鉄	0.004	<0.001	<0.3
ナトリウム	0.0002	<0.001	<0.1
ナトリウム	10.700	5.0	<200
塩素イオン	0.0005	<0.0005	<0.005
塩素イオン	16.300	8.1	<200
カルシウム・マグネシウム	5.500	3.2	<300
高分子化合物	33.000	163	<500
遊離マグネシウム	4.5	0.9	<10
カルボン酸	8.0	6.8	<8.5
電気導度	異常認めず	異常認めず	異常でないこと
色度	<1	<1	<5
色度	0.6	<0.1	<2
一般細菌	3.7×10^2	0	<100
大腸菌群	検出	不検出	検出されぬこと
硝酸根・亜硝酸性窒素	0.3	<0.1	<10
亜硝酸	1.1	<0.08	<8
ビタミン	<0.001	<0.001	<0.1
ホウ素	4.2	1.0	<1.0

水道水基準をクリアしており、全く問題がないことが確認された（表 2）。

高効率 2 段法海水淡化システムはすでに世界 10 力所を超えるプラントで稼働しており、4 万 m³/d 以上の淡水を供給している。

4. 下水用低ファウリング RO 膜

最近では持続利用可能な水資源として下水処理水が注目を集めしており、中東、シンガポールなどでは、すでに下水処理水の再利用が始まっている。このような背景において、下水処理水の再利用用途では分離膜を用いた膜分離法が採用されてきている。通常の下水処理施設では有機物を生物処理（活性汚泥処理）分解した後、沈殿池で汚泥を沈降させ上澄みを塩素殺菌し放流しているが、最近では沈殿池に代わり精密ろ過膜、限外ろ過膜を用い SS 成分を除去するようになっている。さらに溶存塩類や低分子量有機物を除去して再利用するためには、RO 膜を用いて水を浄化することが必要である。

このような、下水処理再利用プラントで通常の RO 膜を用いると、溶存有機物によるケミカルファウリングや、微生物によるバイオファウリングがおこり造水量が低下するという問題があり、低ファウリング RO 膜が望まれている。

このような RO 膜のファウリング機構については次のような推定が報告されている。ケミカルファウリングは、RO 膜供給水中の有機物が膜面に吸着して起こると考えられる。供給水中の有機物としては例えば天然水中に存在するフミン質や、下水、廃水中に存在する界面活性剤などがある。フミン質は、陸水と海水の違いによって、また地域によっても、その種類・構造は異なるが、芳香族、脂肪族などの疎水性部分とカルボン酸、アミノ基などのイオン性基を有している。また、界面活性剤は芳香族、脂肪族の疎水性部分と、カチオン性、アニオン性、中性の親水性部分を有している。一方、RO 膜素材である架橋芳香族ポリアミドは芳香族とカルボン酸、アミノ基のイオン性基を有している。このことから、吸着の機構は、有機物と膜面の疎水性相互作用、有機物と膜面のイオン性基間の静電相互作用によるものが大きいと考えられる。⁵⁾

一方、バイオファウリングに関しては、バイオフィルムの成長過程として、以下のようなメカニズムが提案されている⁵⁾。

- ①膜面への高分子有機物の付着
- ②吸着しやすい微生物が付着
- (疎水性相互作用、静電相互作用)
- ③微生物の増殖（栄養源）
- ④微生物代謝物の排出

この過程の①および②は可逆的に起こるが③と④は不可逆な過程であり、一旦最終的バイオフィルムが形成されると洗浄などによる性能回復が難しくなる。

低ファウリング RO 膜として、われわれは従来の通常 RO 膜に比べて、純水評価時の性能が同程度でケミカルファウリングやバイオファウリングによる性能変化の起こりにくい架橋芳香族ポリアミド系膜を開発した。この膜は、ファウリング物質を含まない系での運転で、当社従来膜である SU-700 と同程度の塩除去率、透水性能を示す。また、ファウリングのモデル物質としてノニオン性界面活性剤のポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルを評価系に添加した際の膜 Flux 变化を図 7 にまとめた。図 7 から低ファウリング膜は純水評価とファウリング時の Flux の変化が 27% と小さく安定していること、さらに水洗によって Flux が純水評価時の 95% まで回復していることがわかる。超低圧膜は純水評価時の Flux は大きいがファウリング時に 47% の Flux 低下があり、低圧膜は 36% の Flux 低下がある。また、洗浄時の Flux 回復も小さい。

また、膜表面への微生物付着性の測定結果を図 8 に示す。図 8 は微生物の水溶液に膜を浸漬し、取り出したときの膜面に付着した微生物量 (B) と水溶液中に残る微生物量 (F) の比を示したもので、微生物の付着量が大きいほど B/F 比は大きくなり、バイオファウリングが起こりやすいと考えることができる。親水性の微生物と、疎水性の微生物で付着性を比較すると、疎水性の微生物の付着性がより大きいことがわかる。また、超低圧 RO

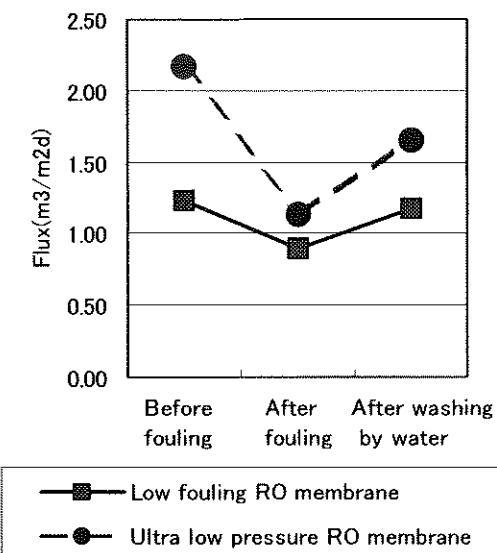


図 7 低ファウリング RO 膜と超低圧 RO 膜のファウリングによる Flux 変化 (測定条件: 1.5MPa, 1500ppmNaCl)

膜と低ファウリング RO 膜の比較において、低ファウリング RO 膜は微生物付着性が著しく減少して、バイオファウリングが起こりにくくなっていることがわかる。

このような特性を示す低ファウリング RO 膜を用い、エレメント構造を最適化した低ファウリング RO 膜エレメント (TML20-365) を開発した。その 8 インチエレメント性能を表 2 に示す。この低ファウリング RO 膜エレメント TML20-365 は、1,500mg/l NaCl の条件で、従来の低圧 RO 膜エレメントである SU-720 と同様の脱塩率を示し、造水量は SU-720 と同等以上の性能を示す。

この低ファウリング RO 膜の 4 インチエレメントを用い、下水処理場でフィールドテストを行った。下水二次処理水を砂ろ過で処理し、更に UF 膜に通した後、RO 膜エレメントに供給した。造水量 3l/min の定流量運転を行い、圧力、温度で規格化した造水量の保持率の時間変化を図 9 に示す。超低圧 RO 膜エレメント (SUL-G10) では、前処理に UF 膜を用いているにもかかわらず、評価開始時にファウリングによる急激な造水量低下が見られ、

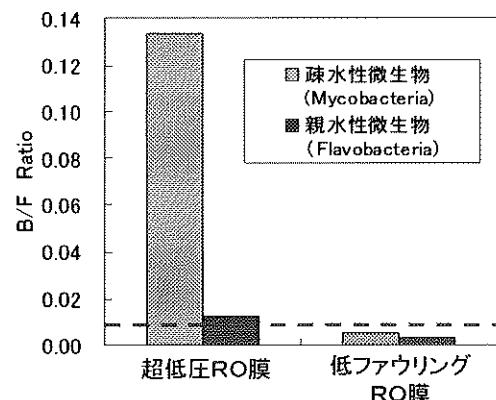


図 8 低ファウリング RO 膜と超低圧 RO 膜の微生物付着性

表 2 低ファウリング RO 膜エレメント (TML20-365) の性能

項目	性能、条件
脱塩率 (%)	99.5
造水量 (m³/日)	36.0
圧力 (MPa)	1.5
温度 (°C)	25
供給水濃度 (NaCl mg/l)	1,500
濃縮水流量 (l/min)	80
pH	6.5

1日で初期値の40%造水量が低下している。一方、低ファウリングRO膜では、このような初期の造水量低下は見られず、ファウリングは起こっていない。このため、評価開始1日後で造水量の逆転が見られ、下水二次処理水では低ファウリングRO膜の方が、超低压RO膜よりも低压運転が可能である。また、洗浄を行うことで低ファウリングRO膜は初期造水量に回復するのに対して、超低压RO膜は、ほとんど造水量は回復しなかった。

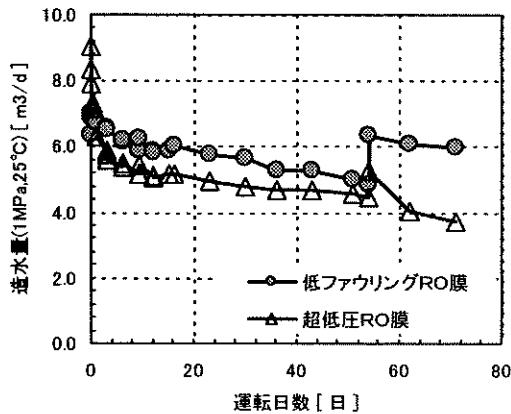


図9 低ファウリングRO膜パイロットテスト

5) おわりに

RO膜の最近の進歩、特に高効率2段海水淡水化システムと低ファウリングRO膜について述べた。今後も、より超高压、高濃度で運転できるように耐圧性、脱塩率を向上した膜エレメントの開発や、さらなる低ファウリング性の向上の検討が行われるであろう。さらには、膜だけではなく、前処理方法、殺菌、洗浄方法のノウハウも重要なポイントである。これらの膜、システム、運転方法をあわせて安定運転技術の確立が必要である。

引用文献

- 1) M.Kurihara, Y.Himeshima and T.Uemura,
Proceedings of ICOM'87, Tokyo pp.428 (1987).
- 2) 山村弘之、栗原優、木原正浩、神野俊一郎：膜、23, 5, 245-250頁(1998)
- 木原正浩、房岡良成、山村弘之：造水技術, 25, 1, 48-50頁 (1999)。
- 3) 房岡良成:膜, 24, 6, 319-323頁 (1999)
- 4) Dr.Kheder : Desalination & Water Reuse, 10, 3, pp.8-17 (2000)
- 5) H.C.Flemming, G.Schaule : Desalination, 70, pp.95-119(1988)

循環型社会とは何か*

内藤正明**

What is Recycle Society?

Masaaki NAITO

なぜ循環型社会か

20世紀後半に加速された大量生産・消費社会は、自然にも社会にも様々な問題をもたらした。その最も明白な症状は、我が国では処分地の残余年数が各地で数年から十数年という深刻な状況に現れている。また世界的には資源の枯渇と環境負荷(特に最終的には二酸化炭素)が、地球環境を危機的な状況にしているといわれる。このような状況に対して、日本政府も2000年を循環社会元年と称し、国の大好きな課題としている。しかしこまでの試みは国内外を問わず、いずれもが大きな困難に直面している。

ところで、循環型社会がしばしば持続可能社会とほぼ同義として用いられ、したがって地球環境問題の解決のためにも重要であるという文脈で語られる。しかし、これら三者の関係をどう理解するかについてはかなり難しい議論が必要である。ここでは、我が国でもっとも緊急の廃棄物問題を主対象に、循環型社会への変革を論じるが、それが結果として根底的な社会変革を促し、そのことがさらに結果的に地球環境問題の根源となっている大量消費の工業文明の転換につながるという論旨を設定する。

循環が困難な理由

「国際貿易による物質収支のアンバランス」… 循環が困難な最大の理由は輸入資源にある。大幅な物の入超の下で循環・再生した製品の行き場はない。これは「質量保存」の原理であり、技術の問題を超えている。

「再生財とバージン財の価格差」… 工業国の産業は低コストの輸入財を前提として設計されていて、そのままでは再生品利用が難しい。また再生品はコスト高で、質・量が不安定などで、市場メカニズムでの循環は難しい。

「排出側と利用側の乖離」… いまの産業・都市立地が循環を前提としていないため、回収・運搬で費用とエネルギーが必要となる。

「心理的な側面」… 豊かさの中で、廃棄物を再利用しようという意識は希薄である。また経済効率と利便性重視の中で、手間とコストがかかり、また危険で汚いとい

うイメージの再生過程は関心が持たれない。

循環が動き出すために

このように循環社会を実現すると言った時、グローバルな貿易構造や経済のあり方、産業・土地利用構造、さらには価値観までもトータルに変革することが不可避であることが理解されるだろう。そのためには、

「技術と社会システムの形成」… 関連セクターを結ぶ一つの完結した物の流れとして、社会システムをトータルとして計画・設計する必要がある。その際、需給バランス、地理特性等に応じて技術を組合せた地域最適システムの構築が重要である。

「全体収支の回復」… 全体の「物質収支」が循環の閉じた輪の中でバランスしていることが必要である。もし外部から流入してくれれば、それと同量をどこかから外部に取り出す方策がなければ、環のどこかに蓄積が起こる。また「経済収支」の取れていることが望ましいのは言うまでもないが、そもそも静脈系はこれまで経済システムの外として扱われてきたもので、まだ市場の中で成り立つ状況ではない。それを可能にするための条件を集めしたのが図-1である。

「法制度の見直し」… 循環が想定されていなかった時代の制度を、循環型社会形成に資するように変革していく必要がある。今の循環関連法制度にはまだ多くの問題が残されている。

「価値観・倫理観・労働観の回復」… 循環が社会的に意義あることという倫理観によって、多大のコスト負担を皆で担おうという意識変革がすべての前提である。

循環型社会への発展

このような経緯を見ると、循環型社会とは単に狭義の「物の循環」ではなく、これまでの社会の在り方を、技術、社会の仕組み、さらには価値観や行動様式などのヒューマンウェアまでが一貫して変革した社会のことであり、またそれなくしては実現しないものであろう。そこでは、ほぼ一定量の物質が完結して回りつづけ、このシステム維持には外部から化石燃料エネルギーが大量に投入されないことが前提になっているので、少なくとも

* 平成15年6月5日 本会第110回例会において発表

** 所属先 (NPO) 循環共生社会システム研究所

平成15年2月6日受理

物とエネルギーに関しては持続性の必要条件を満たしていると言えよう(図-2)。

このような新たな持続可能社会のフィージビリティを探り、また人々にその具体的な姿を提示するために、地域モデルを作る動きが世界各地で見られる。その基底

にあるのは、地球を有限の閉鎖系であるとした熱力学と生態学の原理に立ち、人が真に豊かに生活する自立のコミュニティーこそが持続可能性を持つという理念である。そしてこれは都市・工業文明を補完する、“自然共生型文明”とでも呼ぶべきものの萌芽ではないかと思われる。

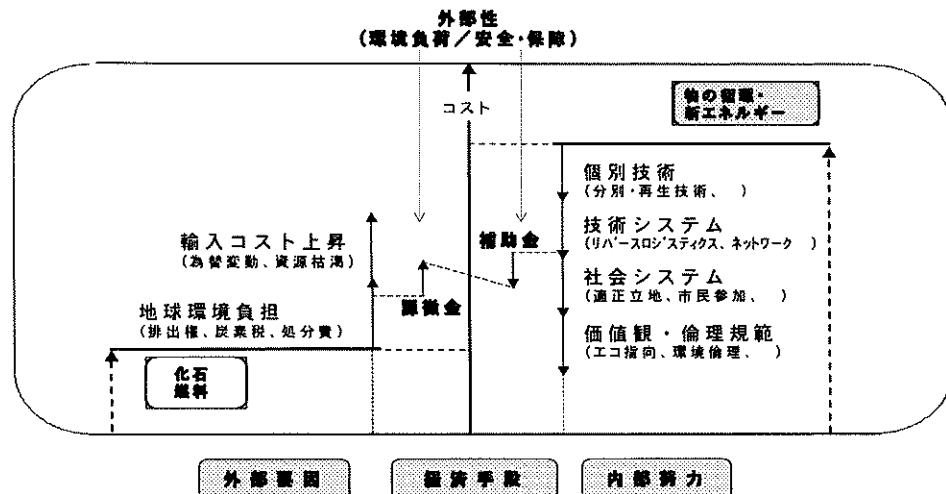


図-1 物の循環・新エネルギー成立の条件

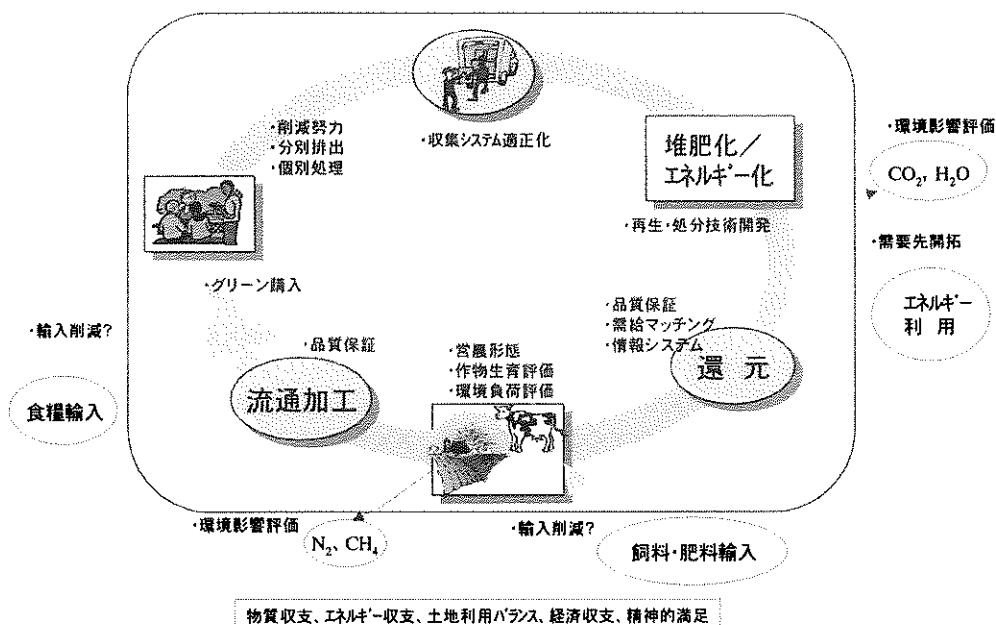


図-2 循環システムを完成するために