

[007]九州大学グローバルCOEプログラム新炭素資源 学ニューズレター

<https://hdl.handle.net/2324/1833808>

出版情報 : Novel Carbon Resource Sciences Newsletter. 7, pp.1-, 2012-07. Kyushu University G-COE program "Novel Carbon Resource Sciences" secretariat

バージョン :

権利関係 :

G-COE PROGRAM KYUSHU UNIVERSITY
NOVEL CARBON RESOURCE SCIENCES
NEWSLETTER

VOL. **7**
 2012.7

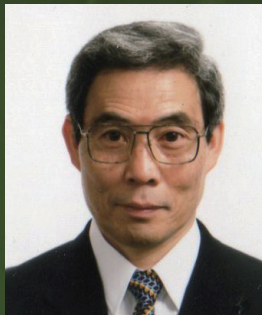


Contents

- 01 MESSAGE
(財)石炭エネルギーセンター 牧野 啓二
- 02 グローバル COE プログラム「新炭素資源学」の概要
- 03 グローバル COE 研究者マップ
研究特集
- 05 「マイクロレビュー」
- 21 「リサーチレポート」
- 27 「プロジェクト研究紹介」
- 37 シンポジウム・ワークショップ報告
- 47 知的財産管理技能検定 合格報告書
- 49 研究実績報告
- 52 活動報告
- 53 コア連携研究便り



M E S S A G E



(財)石炭エネルギーセンター
アジア太平洋コールフローセンター
上席調査役

牧野 啓二

Keiji Makino

私が石炭と関わり始めたのは、今からちょうど40年前の昭和47年、勤務していた会社で技術研究所からボイラ事業部に移籍になってからである。今でもその頃のことは良く覚えているが、その当時オイルショックがあり、それまでの重油火力一辺倒から、供給が安定しており、しかも価格の安い海外からの輸入炭を使用していた発電、すなわち輸入炭火力発電所を導入してゆくとの方向が打ち出され、ボイラメーカーは競ってその開発に注力した。海外炭の場合には石炭性状は輸入先毎に異なるため、多種類の石炭に対応することがどうしても必要になる。広い性状範囲の石炭で、どうすれば我が国の厳しい環境規制に合格する“超低NOx燃焼”が実現できるのか、炉内のクリンカトラブルなどなく安定した運転が可能になるのか、また高い蒸気温度、圧力を採用した超々臨界ユニットの開発など、今から考えると海外炭火力の勃興期にあって、我々のような若手の技術陣が大活躍できた最も幸せな時代であった。

各社の努力の結果、世界で突出したクリーンコールテクノロジー（CCT）大国となった我が国は、石炭使用の壁になっているCO₂による地球温暖化問題克服の切り札として、その問題解決に貢献しようとしている。しかし、必ずしも我が国で開発したそのままの技術が海外に当てはまるわけではなく、その技術を国ごと、地域ごとに使えるものにしなければならない。

我が国の輸入は灰分や硫黄分の少ない良質の瀝青炭が主であったために、わが国のCCTはこれらの良質炭が対象であったが、現在ではその埋蔵量も少なくなってきた。世界が求めているのはいわゆる低品位炭についてのCCTであり、わが国がやってこなかった分野である。この点で、これからの若手技術者には、日本のCCTの伝統を低品位炭にも引き継いでいただきたいと強く願っている。

現在、私は財団法人石炭エネルギーセンター（JCOALと呼んでいる）に勤務しており、会社勤務時代に身につけた専門知識によりCCTの普及・啓蒙・提言ならびに海外への知識移転などに微力を捧げている。昨年の3月11日に発生し、多くの生命が失われてしまった東日本大震災により日本のエネルギー基本計画には大きな見直しがなされるであろうが、一次エネルギーとしての石炭の重要性は今後とも変化がないものと私は考えている。この状況を背景に、JCOALでは2050年に向かったCCTロードマップを会員各社と協力しながらまとめており、私もその検討に加わっている。

このCCTロードマップは毎年見直されてゆくものであるが、現時点でまとめられたものには、2030年までに先進超々臨界（A-USC）や先進石炭ガス化（A-IGCC）など高効率システムの開発、低品位炭のクリーンな利用技術開発やCO₂の地中貯留（CCS）の開発推進などが取り上げられている。これらの開発には従来以上に高い技術が求められるものであり、若い力が是非とも必要である。今後の主役はこれらの若い技術者になってゆく。

しかし、このロードマップでは2030年以降に何をすべきか、まだ明確な方向が見えていない。石炭の使用で問題なのは、化石燃料の中で相対的に多いCO₂排出がなされることだけであり、他の項目はすべて石炭が勝っているのである。この欠点の克服のために、石炭ガス化による経済的な化学製品の生産技術や、排出されたCO₂を合理的なプロセスによりクリーン燃料に転換する技術など、現在は困難とされている技術などにもチャレンジしなければならない。また、これまでの効率を大幅に凌ぐ新たな発電技術も必要である。しかし、具体的なテーマ出しが必要である。

九州大学で平成20年度に発足したグローバルCOEプログラム「新炭素資源学」も、まさにJCOALが追及しているCCTロードマップと同様である。すなわち、次世代の環境負荷なき社会を作るためにその極限までの炭素資源有効利用科学技術の開発などを推進し、先端研究を通じて未来戦略の立案と現実的な問題を解決する若手人材を育成することにより、グローバルな問題の解決を図ろうとしているものである。このプログラムで育った優秀な若手人材の活躍が、先に述べた先進的な技術開発を推進していくために大いに必要とされる所であり、JCOALのCCTロードマップにもご意見をいただければありがたい。多くの研究者に次世代の炭素資源利用技術に関わっていただきたいと切に願っている次第である。

以上述べたように、今後の九州大学での本プログラムの発展に大いに期待すると同時に、JCOALとしても2050年に向けた技術開発について真剣に取り組んで行かなければならない。私自身も今後ともこれらの流れに微力ながら貢献してゆきたいと思っている次第である。

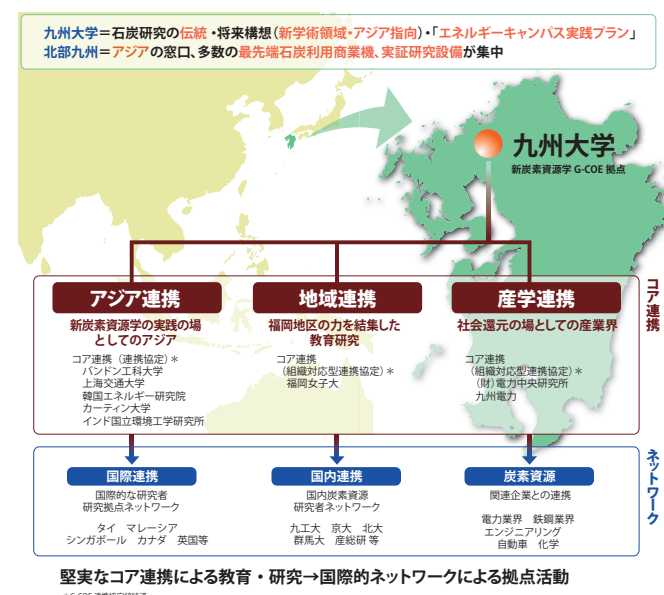
グローバル COE プログラム「新炭素資源学」の概要

九州大学グローバル COE プログラム「新炭素資源学」は、九州大学と福岡女子大学の連携事業として平成 20 年度に発足しました。本 G-COE は、炭素資源の有効利用と地球環境を守る科学技術を 2 大学 8 つの専攻で追究し、グローバルな視点で若手研究人材を育成するプログラムです。石油、石炭等の炭素資源は、エネルギー源だけでなく、化学原料として人類の生活になくてはならないものです。現在、人類は急激な経済発展に伴う資源枯渇、環境汚染、地球温暖化への取り組みを必要としています。炭素資源はエネルギー資源、および、化学原料として極めて重要ですが、温暖化原因となる CO₂ を多く排出します。エネルギーをいかにバランスよく、効率的に、環境負荷なく作り出し、快適な人間生活を維持するのか？これには他のエネルギーとのベストミックスを考慮しつつ、炭素資源を「賢く使う」ことが必須となっており、地球上に広く存在し埋蔵量も多い利点と、大気汚染や CO₂ の大量発生克服が必要な石炭はこうした炭素資源問題の象徴です。折しも、平成 23 年 3 月の東日本大震災と原子力発電所事故は、世界の国々がその国情に合わせて、どのようなエネルギーを選択していくか、について大きな課題を突きつけました。日本においても、多くの議論が展開されています。

さまざまな解が世界中で模索されている中で、本 G-COE は、エネルギー問題の現実解である炭素資源に注目し、次世代の環境負荷なき社会を作るために、その極限までの炭素資源有効利用科学技術の開発と、低消費エネルギー社会を実現する炭素資源由来の材料開発を推進し、先端研究を通じて未来戦略の立案と現実的な問題を解決する若手人材を育成することにより、その解決を図ろうとしています。事業発足後 4 年を経過し、事業期間も本年度、24 年度を残すのみとなりました。留学生比率 50% 超の学生たちとともに、資源・環境・エネルギーの先端研究、長期、短期のインターンシップ、フィールドワーク、新炭素資源学フォーラム等のユニークなカリキュラムを用いて、人材を育成する取り組みは、着実に進み、平成 22 年度に実施された中間評価では高い評価を受けました。とくに、アジアを中心とした諸外国との研究連携は、発足時の韓国・エネルギー研究院、中国・上海交通大学、インドネシア・バンドン工科大学から、オーストラリア・カーティン工科大学、インド・環境工学研究所へと広がり、昨年までにこれら 5 カ国すべてで国際シンポジウムを開催

しました。また、短期実習においては、シンガポールの 2 大学 1 企業、タイの 3 大学、マレーシアの 1 大学を訪問し、交流を深めています。本 COE をきっかけとした国際連携研究が採択された例、オーストラリアでの褐炭改質研究などで、企業と連携した先端研究とそれを通じた人材育成が進んでいる例等、国際、地域、産学連携成果も多く出ており、優れた研究成果が創出され、かつ、狭い専門、学術の世界に留まらない幅広い視野を持つ学生が育ちつつあります。実際に、コース教育、すべてのカリキュラムを修了した学生たちが社会に巣立ちつつあり、不断の自己評価の一環として、修了生懇談会を定期開催しています。講義、国内短期実習等、改良すべき内容も多いですが、一方において、海外での長短期実習での新鮮な体験、フォーラムでの英語でのディベートの体験等、本コースでの経験が自分の守備範囲を大きく広げた、という意見も多く寄せられており、グローバルな環境での若手博士人材の活躍を促すユニークなカリキュラムとしての自信あるものに育ちつつあります。

拠点リーダー 永島 英夫

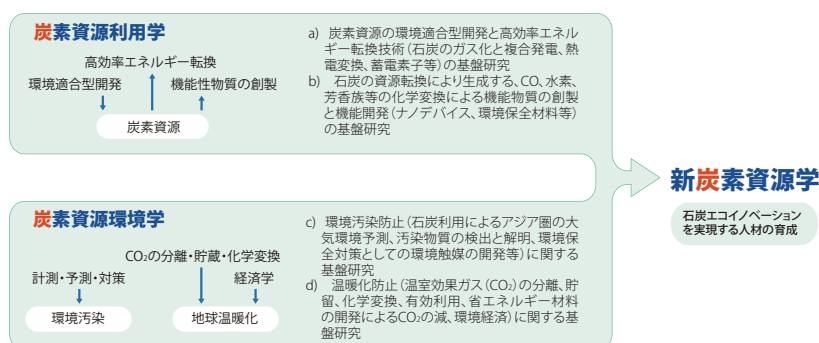


地域、アジアとの連携

本拠点はアジアに開かれた九州大学と北部九州の特性を活かして運営しています。中国、韓国、インドネシア、インド、オーストラリア、タイ等の大学、研究機関との双方向型研究・教育交流、福岡女子大学とともに国際連携・教育を実施しています。また、公開講座を通じた地域の皆さんとの情報共有、地域としても全国的、国際的にも産学連携研究を推進しています。

2つの学問分野の開拓と融合

本拠点では「新炭素資源利用学」で、炭素資源の賢い利用法、すなわち、極限まで効率をあげたエネルギー利用と炭素資源から得られる材料、デバイス、とシステムを組み合わせた省エネルギーを追求する一方、「炭素資源環境学」で、環境変動を理解し、経済、理工学双方の立場からその解決を図っています。これらの融合による新しい学問分野、「新炭素資源学」の確立が本拠点の使命です。





グローバル COE 研究者マップ

事業推進担当者
炭素資源利用学事業推進担当者
炭素資源環境学

事業協力者

連携メンバー

炭素資源のエネルギー利用：
環境適応型・高効率利用科学技術開発

炭素資源改質・転換・材料化

平島 剛

高度炭素資源処理
バイオマス利用

持田 勲

石炭ガス化
炭素材料・炭素ナノ繊維

尹 聖昊 ▶ p27

炭素ナノ繊維
炭素材料反応工学

寺岡 靖剛

機能性無機材料
環境触媒化学

深井 潤

炭素転換熱解析
炭素繊維の省エネ利用

藤岡 祐一 ▶ p05

石炭ガス化
CO₂ 回収

林 潤一郎

持続的炭素サイクル化学
コプロダクション

松下 洋介

化学反応を伴う熱流体解析
石炭の燃焼・ガス化解析

則永 行庸

炭素資源転換反応工学
化学反応性流体解析

草壁 克己

無機分離膜
環境汚染物質分離

革新的石炭ガス化・複合発電に関する共同研究

電力中央研究所・産業技術総合研究所・他大学（秋田大学・愛媛大学・京都大学・群馬大学・東京大学）

国際共同研究・産学人材育成

炭素資源国際教育研究センター・石炭エネルギーセンター・国外研究機関

九州低炭素システム研究会

九州大学・国内企業・九州経済産業局・他大学 研究機関

次世代低消費エネルギー社会を実現する
炭素資源の利用技術開発

基礎化学

友岡 克彦 ▶ p11

有機合成化学
高効率酸化反応

西田 稔

電子顕微鏡技術
結晶性材料の組織制御

本庄 春雄

非線形散逸構造
フラクタル物理

水野 清義

固体表面構造解析
SiC 上グラフェン膜

高橋 良彰

高分子化学
ソフトマターの解析制御グリーンプロセス
開発

小山 繁

熱エネルギー変換システム
二酸化炭素の伝熱特性

岩井 芳夫

分離技術
超臨界流体技術

梶原 稔尚

高分子加工
シミュレーション

柘植 義文

大規模プロセス管理
プロセス支援システム

環境材料開発

永島 英夫

環境調和型化学
高効率金属錯体触媒

尹 聖昊 ▶ p27

炭素ナノ繊維
炭素材料反応工学

エネルギー材料開発

大瀧 倫卓

熱電変換素子
熱エネルギー回収

岡田 重人 ▶ p29

次世代リチウム二次電池
用電極活物質、蓄電技術

次世代エレクトロニクス材料開発

横山 士吉

炭素資源のデバイス応用
高分子フォトニック材料

吾郷 浩樹

ナノカーボン材料
カーボンナノチューブ

藤田 克彦

有機太陽電池
有機 EL 素子



炭素資源の開発に伴う諸問題への 対応技術開発

地下資源関連

平島 剛

高度炭素資源処理
バイオマス利用

佐々木 久郎

CO₂ 地中貯留
CO₂-ECBM CO₂-EOR

松井 紀久男

資源開発に伴う環境修復
石炭鉱山開発と環境問題

島田 英樹

環境低負荷型資源開発
石炭灰の高度利用

環境修復技術

渡邊 公一郎

地球科学データベース
資源開発の環境影響

糸井 龍一

地球資源開発
化石燃料資源開発

笹木 圭子

地下水・土壌汚染修復
環境材料

海中資源関連

中村 昌彦 ▶ p18

海洋観測用ブイクル
海洋構造物の位置制御

経塚 雄策

海洋エネルギー利用
海洋環境シミュレーション

胡 長洪

実海域船舶性能予測
船舶シミュレーション

CO₂ 貯留

佐々木 久郎

CO₂ 地中貯留
CO₂-ECBM CO₂-EOR

経済分析

堀井 伸浩 ▶ p35

経済発展と石炭産業
中国の石炭電力産業分析

炭素資源の利用に伴う諸問題への 対応技術開発

基礎化学

原田 明

超高感度環境計測
レーザー分光分析

汚染物質分離除去

寺岡 靖剛

機能性無機材料
環境触媒化学

峯元 雅樹

流動・輸送現象解析
各種プラントの高性能化

環境関連機能材料

三浦 則雄

環境センサ
機能性材料及びデバイス

島ノ江 憲剛

ガスセンサの設計
高性能電気化学触媒の開発

経済分析

藤田 敏之

環境経済学
地球環境問題の分析

環境計測

鵜野 伊津志

越境大気汚染の数値解析
アジア域大気環境モデリング

竹村 俊彦 ▶ p15

エアロゾルの地球規模
シミュレーション

伊藤 一秀 ▶ p21

生活環境化学物質汚染
室内環境化学

林 徹夫

都市の熱環境解析
住宅エネルギー消費解析

大中 忠勝

生理心理機能と生活環境
熱環境・空気環境学

馬 昌珍

地球規模大気汚染
黄砂粒子の性状

石炭ガス化脱硫装置における炭素析出の防止

Prevention of Carbon Deposition on Dry Desulfurization Process in Coal Gasifier

福岡女子大学国際文理学部環境科学科 兪 瑜、藤岡 祐一

Fukuoka Women's University Yu Yu, Yuichi Fujioka

Carbon deposition on the surface of desulfurization sorbent in an advanced IGCC can induce the blocking of gas flow. There are two prevention methods for this kind of carbon deposition. The first relies on the equilibrium of carbon deposition and the other on the kinetics. The ternary diagram of the C-H-O equilibrium clearly shows excesses of CO₂ and H₂O. However, these excesses may decrease both the efficiency of desulfurization and the energy conversion of the system. Thus, it is important to control the chemical reaction rate of carbon deposition by the addition of small amounts of CO₂ and H₂O. This micro review collates the results of previous studies on the effects of gas composition and catalytic behavior on the rate of carbon deposition in order to prevent carbon deposition to the desulfurizer.

1. はじめに

石炭の高効率発電技術の確立を目指し、ガス化してガスタービンと蒸気タービンを利用する石炭ガス化複合発電サイクル (IGCC) が実証運転中である。その石炭ガス化ガスの脱硫装置はアミンを用いた水溶液を使用して脱硫しており、ガス化ガスを常温まで冷却しなければならない。723～823 Kの高温での脱硫を可能にする鉄・亜鉛系の吸着剤^{1), 2)}を用いる乾式脱硫の開発によって更に発電効率の向上が期待される。

一方、CO₂回収を容易にするO₂-CO₂吹きガス化炉の検討³⁾が進められている。それは、乾式脱硫を組み込み、ガスリサイクルしてCO₂を主ガス化剤として使用し、その排ガスを冷却してCO₂回収を可能とするシステムである。このO₂-CO₂吹きの新形式IGCCでは、従来よりもガス中のCO、CO₂分圧は大きくなりH₂O分圧が小さくなる。したがって炭素析出の懸念⁴⁾が増大する。炭素析出による脱硫層の圧力損失増大が、運転継続不可へ繋がらないように、脱硫装置での炭素析出を制御する技術が求められる。

炭素析出に関して簡単に要約する。反応式(1)～(3)の3つの反応が炭素析出と関わりが深いと考えられている。反応(1)はメタンの分解反応である。この反応は吸熱反応であり、820 Kより高い温度でよく進行する。反応(2)は、Boudouard反応の逆反応である。反応(2)と(3)によるCOの分解温度は乾式脱硫温度とほぼ同じ温度領域となる。炭素析出は、ガス組成とともに、脱硫剤の物性にも注目が必要である。脱硫剤は、Fe、Zn、Mn、Siなどの元素を含んでおり、特にFeの触媒作用が顕著である。



このような反応が生起する領域では、CO、H₂、CO₂、H₂Oのいずれかの濃度が変化すると、反応式(4)の水性ガスシフト反応によって、それらガスの濃度が反応の進行とともに変化し実際に生起した反応のガス分圧と観察したガス分圧のずれが生じるために、反応後の組成から反応を精度よく解析ができず、反応機構の解明を難しくしている。



脱硫装置の運転条件の決定には化学平衡の考慮、固体とガスとの界面における触媒作用と炭素析出反応速度の定量化が重要である。本報告では、炭素析出に関する過去の研究から、O₂-CO₂吹きのIGCCの鉄系脱硫剤の脱硫装置の炭素析出防止方法に参考になる知見を整理する。

2. 炭素析出の平衡論的な検討

O₂-CO₂吹きガス化炉の代表的なガス組成²⁾を表1に示す。炭素析出は多種類のガスと固体の触媒作用によって反応速度の異なる反応が複数生起している。化学平衡によってどのような状態になるかを予測することで、反応が進む方向をおおまかにではあるが押さえることができる。

表1 O₂-CO₂吹きガス化炉の代表的なガス組成[%]

| CO | CO ₂ | H ₂ | H ₂ O | N ₂ | CH ₄ | H ₂ S |
|------|-----------------|----------------|------------------|----------------|-----------------|------------------|
| 66.4 | 8.6 | 18.8 | 2.2 | 1.5 | 1.5 | 0.08 |

2.1 鉄と炭素の反応物

溶鉱炉における鉄の還元現象の関連で研究が行われ、炭素析出に関係する鉄の相図が明らかにされた。1920年代に溶鉱炉の上部、550～650℃の温度において、鉄と気相成分

との反応によってセメンタイト(Fe_3C)と硫化鉄(FeS)が生成されることが明らかにされた。

鉄と炭素化合物の温度による相図を図1に示す。セメンタイトは炭素が存在するとセメンタイト単独ではなく、フェライト(αFe)とセメンタイトの混合物であるPearlite、あるいはオーステナイト(γFe)とセメンタイトとの混合物であるLedeburiteとして常温から1000℃くらいの範囲で存在する⁵⁾。

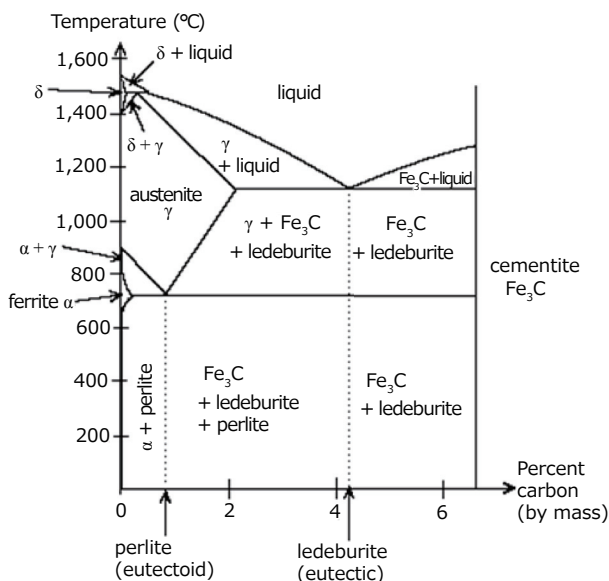


図1 温度と炭素含有率による鉄の形態

2.2 Gibbs自由エネルギーによる炭素析出境界

C-H-O系におけるGibbs自由エネルギー最小化法による平衡条件の検討が行われている。1964年にTevebaugh⁶⁾らは図2、3に示すように、C-H-O系化学平衡三元図に炭素析出限界を表した。298 Kから1500 Kの温度範囲および0.1から2 MPaの圧力範囲にわたる炭素析出についての計算例を示した。

圧力が0.1 MPaと2 MPaの図の比較から、圧力の影響は小さいことがわかる。境界線より下側の領域が炭素析出を生じない条件である。圧力が0.1 MPaと2 MPaの両方とも、酸素原子が0.12よりも大きいと、温度上昇とともに炭素析出を示す境界線は炭素リッチ側へ動き、炭素析出が起きにくくなる。一方、酸素原子が0.12よりも小さいと、温度上昇とともに境界線は炭素リーン側へ動く。目標のガス組成の一例である表1の組成は、炭素が0.36、水素が0.23、酸素が0.41程度であり、温度低下で炭素が析出しやすくなる領域にある。上記の平衡に固相の Fe_2O_3 を考慮すると境界線が若干炭素リッチ側へずれて炭素が析出しない領域が広がるが、傾向として大きくは変化しない。

C-H-O系化学平衡三元図から、境界線に対して垂直にな

る方向へのガス組成変化が、化学平衡上の炭素析出防止が最も少量ですむガス添加方法である。これをベースに、ガス組成変化が炭素析出反応速度に及ぼす影響を考慮して CO_2 と H_2O の添加量を調整することで、結果として、垂直な線がどちらかに少し傾いた線が炭素析出防止の最適な変化方向を示す指標になると推定する。

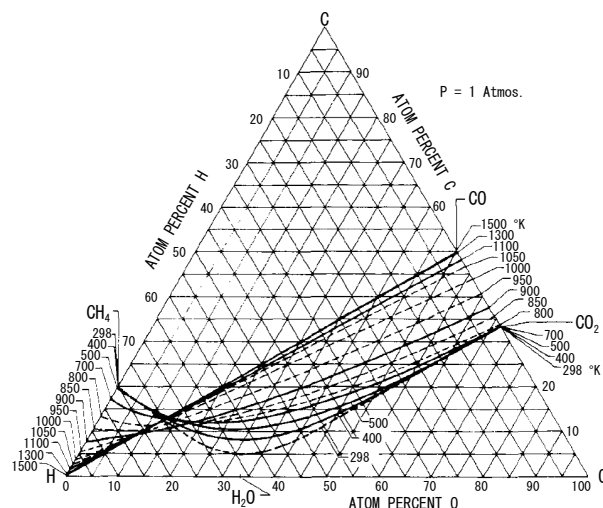


図2 C-H-O三元図 (1 bar) 上の炭素析出限界⁶⁾

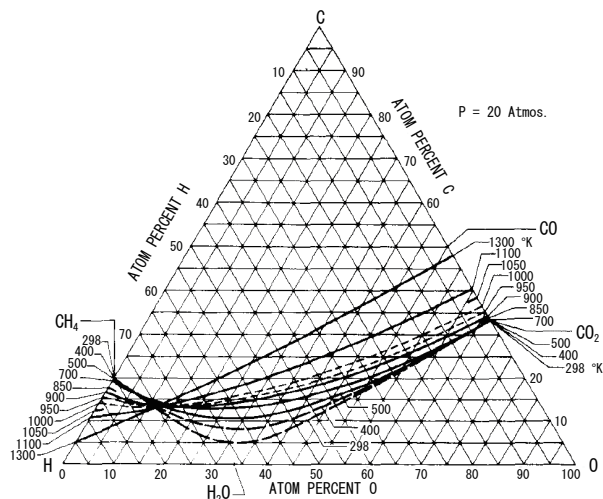


図3 C-H-O三元図 (20 bar) 上の炭素析出限界⁶⁾

3. 炭素析出反応速度の検討

高温乾式脱硫装置において、 H_2S と COS が FeS の形で脱硫剤に固定される。脱硫装置の運用温度は773 K前後である。 FeS を酸素含有ガスで FeO と Fe_2O_3 へ再生する。脱硫を繰り返すと鉄粒子塊の粉化が進む。粉化を防止するために脱硫剤には別の物質が添加される。最近研究されている脱硫剤の主成分は亜鉛フェライトである⁷⁾。亜鉛の役割は脱硫剤の強度上昇と、反応スペースの維持とされている。

Hochmanら⁸⁾が過去の石油改質装置の実運転例から炭素析出と金属の触媒作用に関してまとめ、図4を示した。図4には具体的な温度が示されていないが、Fe系合金の触媒作用による炭素析出が活性な温度域が、脱硫剤としての運用温度と重なった温度域となる。

Olsson⁹⁾らは鉄を炭素析出の触媒として着目して熱天秤試験装置を用いて実験を行った。Olssonらは実験と他の研究から得られた知見をベースに炭素析出に次のような特性があることを報告している。

CO/CO₂混合ガスではCO₂が80%以上になると炭素析出速度が減少した。実験ではH₂濃度が非常に小さい領域では、H₂濃度の増大が炭素析出に顕著な影響を与えた。H₂濃度の大きな領域ではCO/H₂系ではH₂の増大が炭素析出に影響を与えなくなった。CO/H₂=50/50では、673 Kと873 Kの両方において水蒸気の添加で炭素析出がやや抑制された。より温度の高い条件である1073 Kでは水蒸気濃度の増大による炭素析出抑制効果は673 Kや873 Kよりも大きくなった。CO/H₂/H₂Oの混合物はH₂/COよりも炭素析出速度が小さくなった。ところがH₂が存在しないCO/H₂O系においては、H₂Oが炭素析出を増大させた。以上のような実験結果を、Olssonらが反応式(2)と(3)とにそれぞれ割り振って反応速度定数を推算した結果を図5として示した。

Olssonらは、また図6に示すようにH₂Sにより炭素析出が抑制され、その理由はFeS形成が炭素析出を抑制したからだと報告した。COの分解による炭素析出反応の触媒は鉄であり、炭素、セメンタイト、酸化鉄、硫化鉄は触媒効果を持たない。反応過程は、COが鉄に吸着されて、セメンタイトを形成し、次にセメンタイトが分解して炭素析出という順番であると考え、次のようにセメンタイトの形成とその分解による炭素析出機構を提案した。



*は反応中間体を表す。

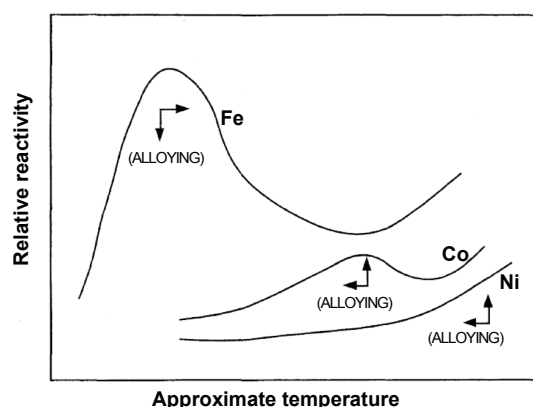
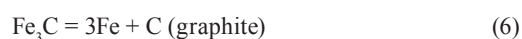


図4 金属の炭素析出触媒作用の活性と温度の相対的關係

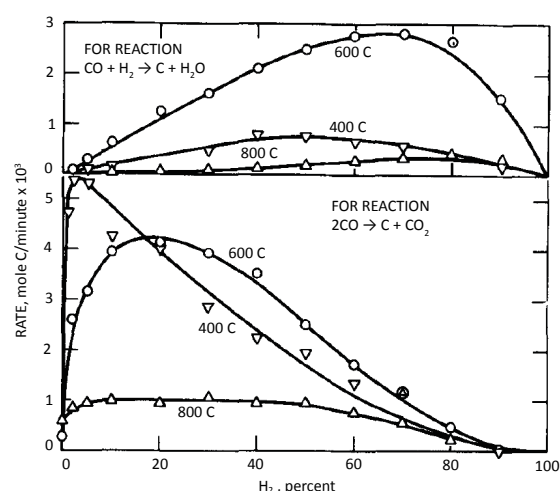


図5 鉄化合物上の炭素析出速度とH₂、CO（図中の2つの反応の炭素析出速度を実験結果と文献データを参照して推算した）

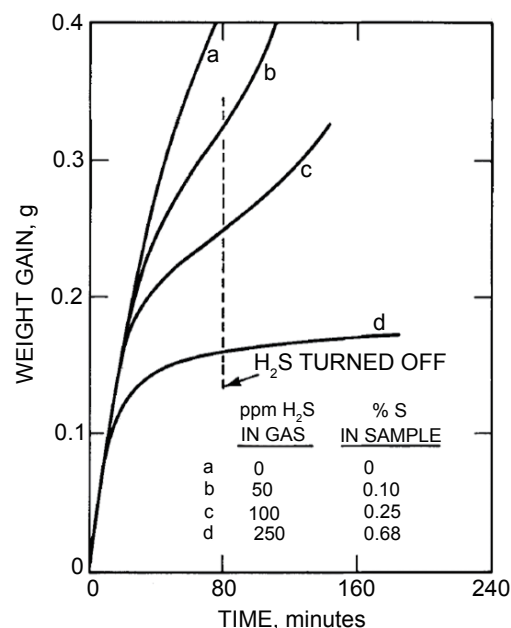


図6 鉄化合物上の炭素析出に対するH₂S濃度の影響

Kolesnikら¹⁰⁾はチューブラー式の反応管に不純物含有量の少ないFe₂O₃試料を還元してFe試料を作成して炭素析出試験を実施した。

Kolesnikの実験より以前に行われていた実験では、COガス中に微量のH₂Oが含まれたガスを用いており、COガス中にH₂あるいはH₂Oがあるので炭素の析出が加速される結果になったと考え、H₂Oを含まないガスを調整して実験を行った。図7は各温度での炭素析出速度が最大になる水蒸気濃度と炭素析出速度が示されている。炭素析出速度が最大となるのは773 Kであった。また、炭素析出速度が最大値をとる水蒸気分圧が、温度が673 Kから773 Kへ上昇するにしたがって0.053 barから0.013 barへ減少していき、773

K以上では炭素析出速度が最大値をとる水蒸気分圧は0.013 barで一定値となった。

また彼はガスの組成によって Fe_2O_3 の形が変わることを示した。図8に示すように左の反応前の Fe_2O_3 の形が、 H_2O を含まないCOでは真ん中の写真のようにやや粉化した状態となり、 H_2O を含むCOでは右端のように棒状になった。

Zhangら¹¹⁾セメントait出現条件と H_2/CO の濃度比を変化させる試験を973 Kで実施した。図9に示すように、 H_2/CO 濃度比を変えても、その析出した断面の層の構成（表面から析出炭素、Fe、セメントait、Feという順番）には大きな変化がなかった。

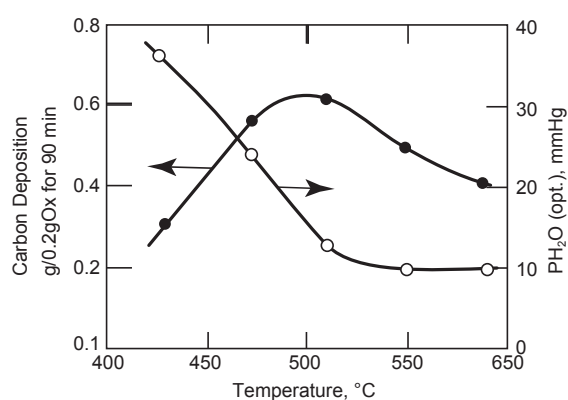


図7 各温度における最大の炭素析出速度と水蒸気圧(炭素の析出速度が最大を示す水蒸気圧をプロットしている。)

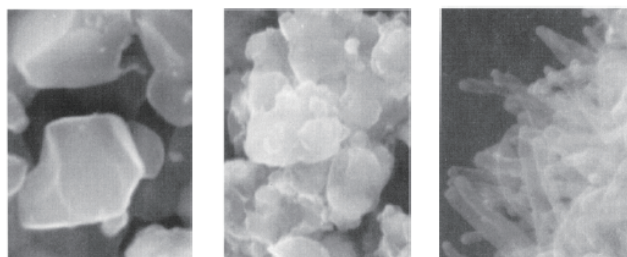


図8 Kolesnikらの実験による鉄粒子の形態変化(左が反応前、真ん中は H_2O を含まないCOとの反応、右は H_2O を含むCOとの反応後の Fe_2O_3 。写真の倍率37840倍)

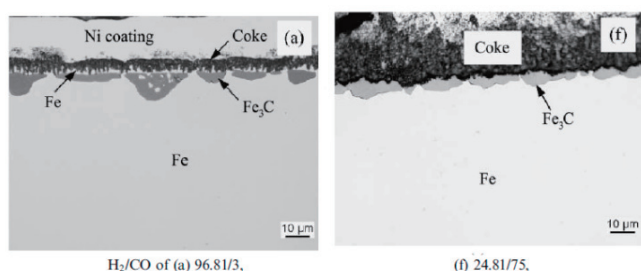


図9 973 KのFe化合物の厚みと H_2/CO 濃度比の影響

層の構成は変化しなかったが、 H_2/CO 比が小さくなると、析出炭素とセメントaitの間にあるFe層が観察できないくらい薄くなった。この温度ではCO濃度の増大とセメントaitの存在量に負の相関がある。973 Kは脱硫温度範囲より高く、脱硫に適した723~923 Kについては外挿での解釈となるが、図9は炭素析出がセメントaitを経由するという(5)と(6)の炭素析出機構を示唆している。

Gengら¹²⁾が報告したCO、 H_2 、およびCOと H_2 混合ガスを用いて還元された鉄鉱石粉の形状変化を、図10に示す。(d)のCOと H_2 混合ガスでは反応後のBET表面積が(a)の鉄鉱石の55倍になり、(b)のCO雰囲気では8.6倍になった。ところが(c)の H_2 では、鉄鉱石の粒子が融着しているように見え表面積が1/8に減少した。鉄の還元反応において、ガス組成は鉄化合物の形状、比表面積、水素や炭素の鉄内部への拡散など、鉄の物性に様々な影響を与えていることがわかる。

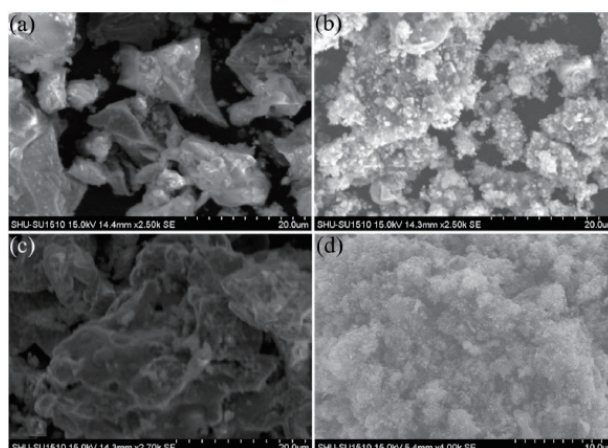


図10 形状変化による鉄化合物形態変化((a)鉄鉱石粉、(b)COによる還元、(c) H_2 による還元、(d)COと H_2 混合ガスによる還元)

石炭ガス化ガスの硫黄の形態は H_2S あるいはCOSであり、その濃度の和は0から1000 ppm程度である。 H_2S と炭素析出に関してOlssonは硫化物が炭素析出を緩和するとした。しかし安藤ら¹³⁾は、炭素析出反応における硫黄の影響は、炭素析出面積減少効果よりも、脱硫反応による脱硫剤の粉化が鉄触媒の表面積を増大する効果が勝ることがあると指摘した。安藤らは、 H_2S が脱硫されてFeSが多量に発生すると、FeSには炭素析出に対して触媒効果がないために、 H_2S は炭素の析出が生じ難くなるはずであるが、しかし H_2S と H_2 の分圧比が極めて小さい範囲で実験を行うと、 H_2S が炭素析出を著しく促進する作用があるとの実験結果を得た。観察すると鉄と H_2S の反応によって図11のように、フラットな鉄表面が小さな粒子が寄り集まったようなクラックと微細化した粒子が観察された。このような鉄とガスとの界面の増大が、炭素析出量を増大させると考えた。

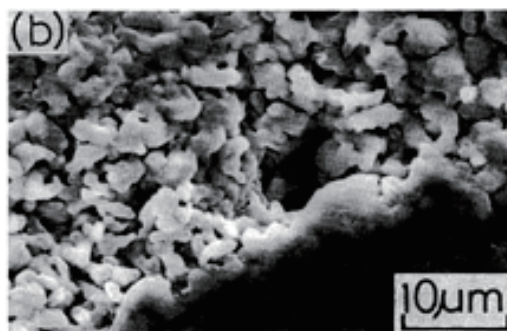


図11 FeSを還元した際に発生する微小な鉄粒子

表2 炭素析出を抑制する金属化合物

| Gasifier system | Temperature (°C) | Predominant phases | | |
|----------------------------|------------------|--------------------|------------------------------|--|
| | | Fully equilibrated | Carbon deposition suppressed | Carbon deposition and CH ₄ formation suppressed |
| Piñon Pine (M. W. Kellogg) | 600 | Graphite, FeO, FeS | FeO, FeS | FeS, Fe ₃ C |
| | 800 | Graphite, FeO | FeO | Fe ₃ C |
| Foster Wheeler/Wilsonville | 600 | Graphite, FeO, FeS | FeO, FeS | FeS, Fe ₃ C |
| | 800 | FeO | FeO | FeO, FeS |
| Shell (oxygen-blown) | 600 | Graphite, FeS | FeS | FeS ^a |
| | 800 | Graphite, FeS | FeS | FeS ^b |

^aFe₃C is also stable if H₂S < 0.2 vol %.

^bFe₃C is also stable if H₂S < 0.32 vol %.

また、安藤は炭素析出がセメントイト経由ではなく、鉄の表面に吸着された炭素量とセメントイトが平衡関係にあり、鉄の表面に吸着された炭素量に比例して炭素析出が起きると考えて次のような炭素析出反応を考えた。



DeVan¹⁴⁾らが稼働中の石炭ガス化炉での炭素析出がおきる状況とその金属化合物の観察結果をまとめた。表2のように、FeO、FeSはCOを経由する炭素析出を抑制する効果が、FeS、Fe₃CはCH₄分解による炭素析出抑制効果があるとした。

小林ら¹⁵⁾は、水蒸気、CO₂、水蒸気+CO₂（燃焼ガスをリサイクル）を添加した際の炭素析出への影響を検討し、水蒸気が最も炭素析出抑制に効果的であるが、水蒸気の増大は脱硫性能を低下させると述べている。CO₂は水蒸気に比

べて炭素析出を低下させる効果が小さい。しかし、水蒸気のみを脱硫装置の上流へ供給するより、脱硫効率低下と経済性を考えて、CO₂および水蒸気を含む燃焼ガスを脱硫装置の上流へリサイクルして脱硫装置の炭素析出の防止を図る方法が実用的であると報告している。

4. まとめ

C-H-O系化学平衡三元図は脱硫装置における炭素析出防止のためのCO₂、H₂O添加量の指標となる。H₂O添加は、化学平衡上、炭素析出しにくいガス組成へと変化させるが、それはまた脱硫率とシステム効率の低下を引き起こすことがある。化学平衡を炭素析出が起きにくい方向へ変化させる手法と、炭素析出速度の低下を図る方法の併用が実用的であると考えられる。そのためには、O₂-CO₂吹きガス化炉のガス組成における炭素析出に影響を与えるガスの組成、および炭素析出の触媒となる鉄の挙動を明らかにする、速度論的な検討がさらに必要である。

参考文献

- 1) G. D. Focht, P. V. Randa, D. P. Harrison, "High temperature desulfurization using zinc ferrite: Reduction and sulfidation kinetics" *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 3005-3013 (1988)
- 2) M. Kobayashi, H. Shirai, M. Nunokawa, "Measurement of Sulfur Capacity Proportional to Zinc Ferrite- Silica Composite Powder in Pressurized Coal Gas" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 2903-2909 (2002)
- 3) 梅本賢, 梶谷史朗, 張岩, 原三郎, "O₂-CO₂吹きガス化炉におけるチャーガス化反応モデルの構築-CO₂とH₂Oの共存下におけるガス化反応モデルの提案と検証-", 電力中央研究所報告, M09014, (2011)
- 4) 小林誠, 布川信, "CO₂回収型高効率IGCCシステム用乾式脱硫プロセスの最適化-炭素析出条件の把握と析出抑制策の検討-", 電力中央研究所報告, M09015, (2011)
- 5) 日本金属学会, "講座・現代の金属学材料編〈第4巻〉鉄鋼材料", 丸善 (1997)
- 6) A. D. Tevebaugh, E. J. Cairns, "Carbon Deposition Boundaries in the CHO System at Several Pressures", *J. Chem. Eng. Data*, **10**, 359-362 (1965)
- 7) G. N. Krishnan, V. K. Wong, B. J. Wood, "A Preliminary Study of Carbon Deposit on Zinc Ferrite Sorbents", *U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy. DOE/MC/25006-3057* (1991)
- 8) R. F. Hochman, J. H. Burson, "The Fundamentals of Metal Dusting", *API Division of Refining Proc.*, **46**, 331-44 (1966)
- 9) R. G. Olsson, E. T. Turkdogan, "Catalytic Effect of Iron on Decomposition of Carbon Monoxide: II. Effect of Additions of H₂, H₂O, CO₂, SO₂ and H₂S", *Metall. Trans.*, **5**, 21-25, (1974)
- 10) N. F. Kolesnik, G. R. S. T. Pierre, "The Influence of Water Vapor on the Decomposition of Carbon Monoxide on Reduced Iron Oxide", *Metall. Trans. B*, **11B**, 285-289 (1984)
- 11) J. Q. Zhang, A. Schneider, G. Inden, "Effect of gas composition on cementite decomposition and coke formation on iron", *Corros. Sci.*, **45**, 281-299 (2003)
- 12) S. H. Geng, W. Z. Ding, S. Q. Guo, Z. Fang, X. G. Lu, "The study on the carbon deposition in H₂-CO mixture", *Adv. Mat. Res.*, **239**, 445-449 (2011)
- 13) 安藤繁, 木村弘, "927KのH₂-CO系ガス中での炭素析出に及ぼす鉄中イオウの影響", 日本金属学会誌, vol.53(8), 785-791 (1989)
- 14) J. H. DeVan, P. F. Tortorelli, P. R. Judkins, I. G. Wright, *Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM-13014*, 1 (1997)
- 15) 小林誠, 中尾吉伸, 電力中央研究所報告, "CO₂回収型高効率IGCCシステム用乾式脱硫プロセスの最適化-添加ガス種による炭素析出抑制効果と脱硫性能の評価-", M10012, (2011)

オゾンによるアルケンの付加型酸化反応の開発

Development of Addition-type Ozone Oxidation and Its Application

九州大学先導物質化学研究所 井川 和宣

九州大学総合理工学府 河崎 悠也

九州大学先導物質化学研究所 友岡 克彦

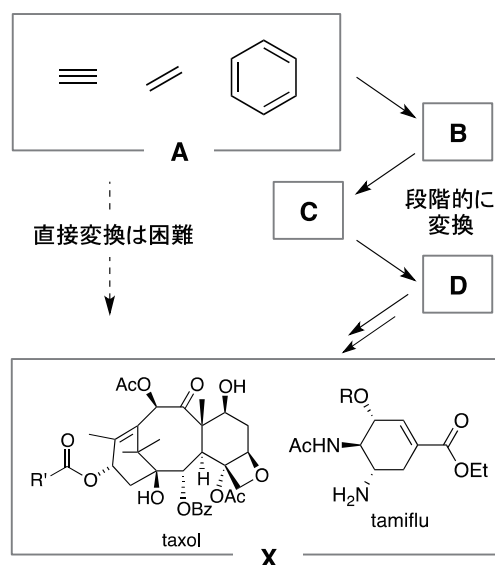
Kyushu University Kazunobu Igawa, Yuuya Kawasaki, Katsuhiko Tomooka

Ozone is a simple, economical, clean, and efficient oxidation agent. Thus, it is widely utilized in many aspects of industry. Moreover, in organic synthesis, ozone is commonly used for oxidative cleavage of a carbon-carbon double bond which is a well known “textbook reaction”. On the other hand, addition-type oxidation of an alkene is also an important transformation in organic synthesis; however, the usage of ozone in this transformational is severely limited. We recently found that the reaction of ozone and an alkenyl silane provides an α -silylperoxy aldehyde or ketone by the addition-type oxidation reaction. The thus obtained silyl peroxides can serve as a versatile precursor for polyol derivatives and acyloin compounds.

はじめに：有機合成化学における単位反応

我々の身の回りでは医薬品や農薬、染料、食品添加物、香料、機能性材料など様々な有機化合物が日々大量に生産・利用されている。それら現代社会に不可欠な有機化合物を創り出す学問・技術が有機合成化学である。有機合成化学を駆使することで「入手容易な（安い）有機化合物A」を様々な反応によってその形（分子構造）を変化させて「より価値の高い有機化合物X」に導くことができる。

Scheme 1



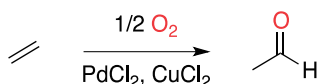
典型的な例は、石炭、石油などの炭素資源から豊富・安価に入手出来るアセチレン、エチレン、ベンゼ

ンなどの炭化水素化合物がAであり、Xとは複雑な分子構造を有するタキソールやタミフルなどの医薬品である（式1）。多くの場合に、Aを一挙に変換して直ぐにXを作ることは出来ないで、Aにある一つの反応を施してその分子構造を少しだけ変化させてBとし、得られたBをまた少しだけ変化させてCに変換し、と繰り返してXに導く「多段階合成」を行うのが一般的である。この様にして多様な構造を有する有機化合物を自在に、かつ効率的に合成する為には色々な反応（「単位反応」と称す）を沢山取り揃えておいて、それらを目的に合わせて上手く組み合わせて用いる必要がある。つまり「単位反応」とは分子変換・構築に必要な「道具」なのである。

不飽和炭化水素の付加型酸化反応

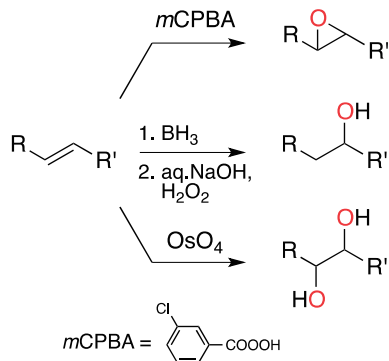
有機合成化学の基本的かつ重要な「道具」の一つとして不飽和炭化水素の付加型酸化という反応群がある。これらの反応は、官能基に乏しいアセチレンやエチレン等の不飽和炭化水素にカルボニル基やヒドロキシル基、エポキシ基などの酸素官能基を導入してケトン、アルコール、エポキシドなど「より価値の高い有機化合物」に変換するものである。この様な付加型酸化反応を行うのに最も理想的な反応剤（酸化剤）は地球上に潤沢に存在する酸素（ O_2 ）である。例えば、最も単純なアルケンであるエチレンはパラジウム触媒の存在下に酸素と反応させるとアセトアルデヒドを与える（式2）。

Scheme 2



この反応はWacker酸化と呼ばれるものでアセトアルデヒドの工業的合成プロセスとして優れている¹⁾。ただし、基質の適用範囲に制限が多く、多置換アルケンの酸化には不向きなことが多い。そこで有機合成化学ではアルケンの付加型酸化の反応剤として、メタクロロ過安息香酸 (*m*CPBA)、ボラン類 (BH_3 , R_2BH) と過酸化水素、酸化オスミウム (OsO_4) など反応性が高い化合物を用いてそれぞれ、エポキシ化、ヒドロキシル化、ジヒドロキシル化を行うのが一般的である (式3)²⁾。これらの反応は適用範囲が広く、有機合成化学において「なくてはならぬ道具」として多用されている。しかしながら反応剤の爆発性、経済性、毒性、また、副生物が生じる、などの問題もあり、より良い反応・反応剤の開発が求められている。

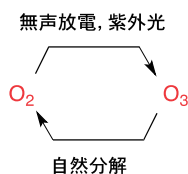
Scheme 3



オゾンによるアルケンの酸化

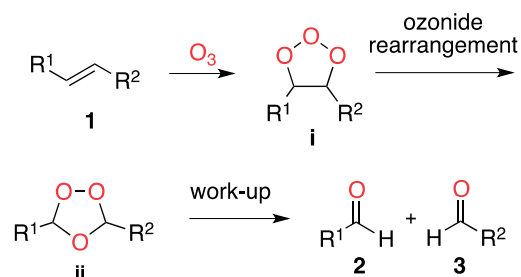
ここで「酸素に次ぐ理想的酸化剤は何であろうか」と考えると、酸素 (O_2) の同素体であるオゾン (O_3) に思い当たる。オゾンは酸素に無声放電や紫外線照射することで簡単に調製でき、また放置すると自然分解して酸素にもどるので容易に無毒化することができる魅力的な反応剤である (式4)³⁾。

Scheme 4



それ故、オゾンを用いて“アルケンの付加型酸化”を行うことができれば、従来法の問題を一挙に解決できると期待される。しかしながらこれまでアルケンの付加型酸化反応にオゾンを用いた例は皆無であった。なぜか？答えは有機化学の教科書に載っている。アルケンにオゾンを作用させると付加型酸化は起こらずに酸化的開裂反応が起こってしまうのである (式5)⁴⁾。

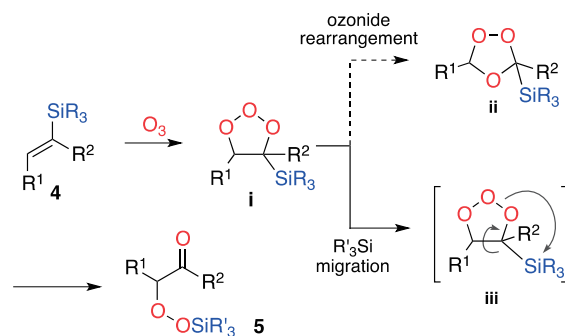
Scheme 5



すなわち、アルケンにオゾンを作用させると[3+2]付加環化反応が進行してモルオゾニド **i** が生じる。これが転位 (オゾニド転位と称す) することで炭素-炭素結合が開裂して二つのカルボニル化合物を与える。

(式5, $1 \rightarrow i \rightarrow ii \rightarrow 2+3$)。この反応自体は「酸化的開裂反応」として有機合成化学上、極めて有用であるが付加型酸化反応ではない。つまり「オゾン酸化では付加型酸化生成物は得られない」ということが有機合成化学の常識であった。この常識を覆すにはどうすれば良いのだろうか。我々は、モルオゾニド **i** が転位する前に、より安定な構造に変化させるための「工夫」を施せば付加型酸化生成物が得られるのではないかと考えた。検討の結果、アルケン炭素上にシリル基 (SiR_3) を導入するという「工夫」を施すことによって付加型酸化反応生成物である α -シリルペルオキシカルボニル化合物 **5** を収率良く得ることに成功した (式6)⁵⁾。

Scheme 6

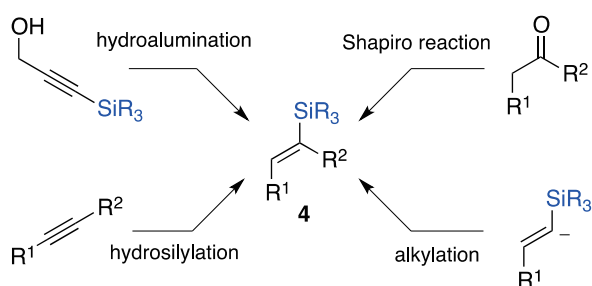


この結果は、アルケンとオゾンとの反応で生じたモルオゾニドがオゾニド転位するよりも早くシリル基がモルオゾニドの酸素に転位したことを意味している（式6, $4 \rightarrow \text{i} \rightarrow \text{iii} \rightarrow 5$ ）。この反応は、①アルケンの二つの炭素に対して異なる酸素官能基（シリルペルオキシ基、カルボニル基）を位置特異的に導入することができる、②オゾンの3つの酸素原子が全て生成物に取り込まれるために還元処理を必要としない、③反応剤由来の副生成物が生じないために後処理が簡便である等、多くの利点を有している。

アルケニルシランの合成

本酸化反応の基質となるシリル基を導入したアルケン（アルケニルシランと呼ぶ）**4**は既知の合成手法を用いることで、プロパルギルアルコール、アルキン、ケトン等から容易に合成することができる（式7）。実際に我々は、① γ -シリルプロパルギルアルコールのヒドロアルミニウム化反応、②アルキンに対するヒドロシリル化反応、③ケトンに対するShapiro反応、④シリルビニルアニオン種と炭素求電子剤との反応、等を適宜使い分けることで、様々なアルケニルシラン**4**を調製した^{6,7)}。

Scheme 7

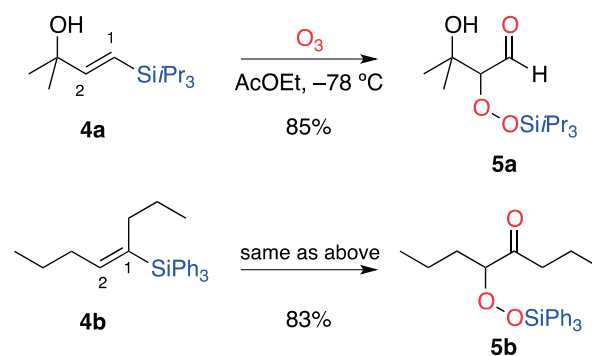


付加型オゾン酸化反応の一般性と応用例

本付加型オゾン酸化反応では、アルケニルシランの置換様式に応じて α 位にシリルペルオキシ基を有するアルデヒドまたはケトンが得られる（式8）。例えば、2位のみに置換基を有するアルケニルシラン**4a**からは α -シリルペルオキシアルデヒド**5a**が、1,2-二置換のアルケニルシラン**4b**からは α -シリルペルオキシケトン**5b**が得られる。本付加型オゾン酸化の反応操作は実に簡便であり、基質のアルケニルシランを酢酸エチルに溶解させ -78°C 下オゾンを吹き込むだけである。反応終了後、反応溶液にアルゴンを吹き込み余剰のオゾンを除いた後に、エバポレータによって溶媒を

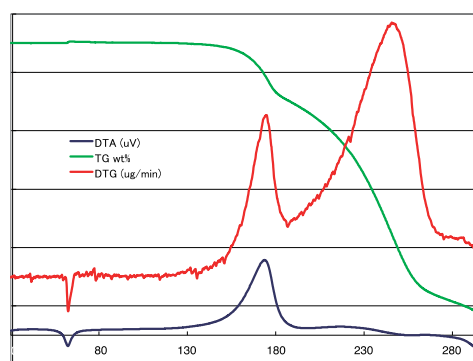
留去することで目的物が得られる。なお、反応溶媒としては酢酸エチルが最適であり、オゾン酸化で最も一般的な溶媒であるメタノールや塩化メチレンを用いると収率は大幅に低下する。

Scheme 8



本付加型オゾン酸化反応で得られた α -シリルペルオキシカルボニル化合物は安定であり、通常の実験、精製操作で有意な分解は認められない。なお、 α -シリルペルオキシケトン**5b**の熱的安定性を熱重量、示差熱同時分析（TG / DTA）により分析した結果、室温付近では十分に安定であることが分かった（図1）。なお、 150°C まで加熱すると分解が徐々に進行する。

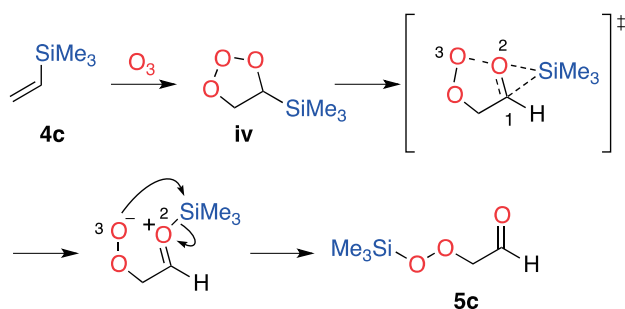
Figure 1



反応機構解析

付加型オゾン酸化の反応機構の詳細を明らかにするために、単純なビニルトリメチルシラン**4c**とオゾンの反応を密度汎関数計算を用い解析した。その結果、モルオゾニド**iv**が生じた後に、シリル基が隣接する2位の酸素に転位し、更に、3位の酸素がケイ素を求核攻撃することで α -シリルペルオキシカルボニル化合物**5c**が生成するという反応機構が求まり、本反応を合理的に理解することが出来た（式9）。

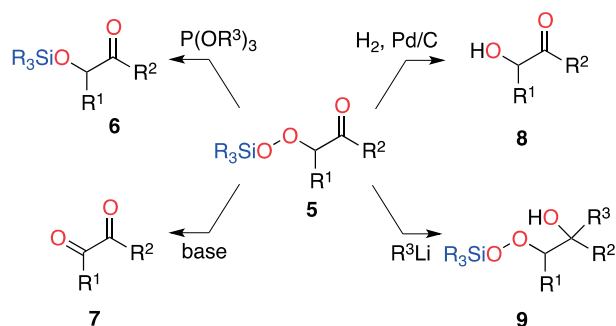
Scheme 9



α -シリルペルオキシカルボニル化合物の変換

本付加型オゾン酸化でアルケン炭素上に導入したシリルペルオキシ基、カルボニル基はそれぞれ他の酸素官能基に変換することができる (式10)^{5c)}。例えば、亜リン酸エステルを作用させることで α -シロキシケトン6に、アミン塩基を作用させるとジケトン7が得られる。また、Pd/C存在下1気圧の水素を作用させると酸素-酸素結合の還元的な開裂が進行し α -ヒドロキシケトン8が得られる。一方、有機リチウム反応剤を作用させるとシリルペルオキシ基を損なうことなくカルボニルに対する求核付加が進行し、 α -シリルペルオキシアルコール9が得られる。この様に、 α -シリルペルオキシカルボニル化合物は酸素官能基化された種々の化合物の合成素子として有用である。

Scheme 10

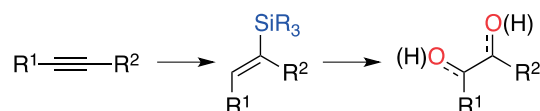


結語

本稿ではオゾンによってアルケンの付加型酸化を行うという新反応の開発についてご紹介した。この反応によって、入手容易な炭素資源から多酸素官能基化された高付加価値の化合物を作り出すことが出来る。現

在は、単純な炭素資源であるアセチレン類の効率的なヒドロシリル化反応の開発、および付加型酸化後のシリル基の回収・再利用法の開発に取り組んでいる。これにより、アセチレン \rightarrow アルケニルシラン \rightarrow 多酸素官能基化された化合物、という一連の効率的分子変換が達成できるものと期待している (式11)。

Scheme 11



謝辞 本研究の基礎を開拓した村上正浩君と崎田享平君 (東京工業大学) に感謝いたします。研究費のご支援を賜りましたG-COE「新炭素資源学」ならびに文部科学省科学研究費・新学術領域「反応集積化の合成化学 革新的手法の開拓と有機物質創成への展開」に深謝いたします。

参考文献

- 1) 総説: (a) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, S. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.*, **71**, 176 (1959). (b) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, S. Sedlmeier, A. Sabel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1**, 80 (1962).
- 2) 総説: *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 7: *Oxidation*, ed. by B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press, Oxford (1991).
- 3) オゾンの研究史: Rubin, M. B. *Bull. Hist. Chem.*, **27**, 81 (2002).
- 4) 総説: (a) P. S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry*, Vol. 1: *Olefinic Compounds*, Academic Press, London (1978). (b) P. S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry*, Vol. 2: *Nonolefinic Compounds*, Academic Press, London (1982).
- 5) (a) M. Murakami, K. Sakita, K. Igawa, K. Tomooka, *Org. Lett.*, **8**, 4023 (2006). (b) K. Igawa, K. Sakita, M. Murakami, K. Tomooka, *Synthesis*, 1641 (2008). (c) K. Igawa, Y. Kawasaki, K. Tomooka, *Chem. Lett.*, **40**, 233 (2011).
- 6) 総説: E. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, pp 44–60 (1988).
- 7) 最近、我々は非対称アルキンの位置選択的ヒドロシリル化を開発した。これによって、より多様なアルケニルシランの調製が可能になった。Y. Kawasaki, Y. Ishikawa, K. Igawa, K. Tomooka, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 20712 (2011)

大気エアロゾルの環境への影響評価 —気候変動と大気汚染—

Influence of atmospheric aerosols on the environment
— Climate change and air pollution —

九州大学応用力学研究所 竹村 俊彦
Kyushu University Toshihiko Takemura

Suspended particle matters (aerosols) cause air pollution and then respiratory and circulatory diseases and poor visibility. Aerosols also affect the climate system through the direct, semi-direct, and indirect effects. As a whole, they cool the atmosphere against effects of greenhouse gases. In this review, recent trans-boundary air pollution from the East Asian continent to Japan and mechanisms of aerosol effects on the climate system are explained.

1. はじめに

大気浮遊粒子状物質（エアロゾル）には、様々な種類が存在する。代表例として、すす（黒色炭素・ブラックカーボン）・有機物・土壌粒子・海塩粒子・硫酸酸化物から生成される硫酸塩・窒素酸化物から生成される硝酸塩などが挙げられる。エアロゾルは、環境行政上、SPM (suspended particle matter) と呼ばれており、粒子の直径によりPM10（定義は空気動力学直径 $10\mu\text{m}$ で捕集効率が50%）やPM2.5などと分類されることがある。四日市ぜんそくの主要原因が硫酸塩エアロゾルであったことから理解できるように、エアロゾルは主に呼吸器系に影響を及ぼす。PM2.5は肺から血中に取り込まれて、循環器疾患を引き起こすとも言われている。また、大気汚染時に白く霞んで見えるのはエアロゾルが原因であることからわかるように、視程悪化も招く。

以上のように、エアロゾルは大気環境を悪化させる物質であるとともに、気候変動を引き起こす物質でもある。世界各国・各組織での地球温暖化対策の科学的根拠資料となる気候変動に関する政府間パネル（IPCC）から公表される評価報告書によると、エアロゾルはトータルとして温暖化を相殺する物質であり、気候変動の正確な評価のためには欠かすことのできない要素であることが示されている¹⁾。しかし、長寿命の温室効果気体（ CO_2 、 N_2O 等）とは異なり、エアロゾルは時空間分布に大きな不均一性を持っていたり、エアロゾルの気候に対する影響のプロセスは多岐にわたったりすることから、定量的評価の不確実性が高いのが現状である。したがって、今後も研究を促進させていかなければならない分野である。

本稿では、大気中のエアロゾルの環境への影響に関して、気候に対する影響のメカニズムと近年の日本への越境大気汚染について、筆者のこれまでの研究とともに解説する。

2. エアロゾルの気候に対する影響

エアロゾルが気候変動を引き起こす効果として、大別すると3つ挙げられる。1つは、エアロゾルが太陽放射や地表面・大気から射出される赤外放射を散乱したり吸収したりすることにより、大気系の放射収支が変化する「直接効果」である。直接効果は、エアロゾルの粒径・複素屈折率・吸湿性といった物理化学特性に大きく依存する。例えば、硫酸塩エアロゾルは主に太陽放射を散乱して宇宙空間へ戻してしまうため大気系を冷却するが、黒色炭素は太陽放射・赤外放射を効率良く吸収するため大気系を加熱する。2つ目は、「間接効果」である。エアロゾルは水雲の核（凝結核）や氷雲の核（氷晶核）となるが、もし雲水の質量が変化せずにエアロゾル数が増加すると、雲粒や氷晶の1つ1つのサイズが小さくなり、太陽放射・赤外放射の散乱や吸収が強まる（これを「第1種間接効果」や「雲アルベド効果」と呼ぶ）。そして、雲粒や氷晶の大きさが変化すると、降水・降雪へ成長する時間の変化をもたらす、雲量が増える（これを「第2種間接効果」や「雲寿命効果」と呼ぶ）。また、土壌粒子や黒色炭素といった氷晶核となり得るエアロゾルが増加すると、過冷却状態にあった雲粒の凍結が促進されて氷晶となる。氷晶は、雲粒よりも降水・降雪への成長が早いため、氷晶核の増減により雲量が増えたり減ったりすると思われる。3つ目は、太陽放射や赤外放射を吸

収する特性を持つ黒色炭素や鉱物粒子による「準直接効果」である。放射吸収性エアロゾルは周辺大気を加熱するため、大気安定度の変化や飽和水蒸気圧の変化により、雲生成に影響を及ぼすと考えられている。

気候に対する影響を定量的に評価するパラメータとして、「放射強制力」がある。これは、気候に影響を及ぼす因子（気候強制因子）の量が変化した場合の、太陽放射および赤外放射の放射収支の変化を示すものである。基本的に、大気の運動は、エネルギー収支、すなわち放射収支の不均衡を是正するために起こるものであるから、放射収支の変化を把握することは気候変動を議論する上でのベースとなる。また、各気候強制因子は、それぞれ気候に作用するプロセスが異なるが、放射強制力は、それらの影響を同一パラメータで比較できるという観点から便利な指標でもある。放射強制力が正の値の場合は、地球表面および大気にエネルギーが入り過ぎていることを示しており、一般的に大気は温暖化する。負の値の場合は、その逆である。IPCC第4次評価報告書（AR4）¹⁾によると、長寿命温室効果気体（CO₂、CH₄、N₂O、ハロカーボン類）の産業革命から現在にかけての放射強制力の全球平均値は、対流圏界面で+2.64 W m⁻²と評価されており、その評価の不確実性は10%と非常に小さい。一方、エアロゾルの放射強制力の最尤値は、直接効果が-0.5 W m⁻²、水雲に対する第1種間接効果が-0.7 W m⁻²と評価されており、産業革命以降の気候影響を評価する上で無視できない量であることは間違いない。しかし、それらの不確実性の幅は、直接効果では-0.1~-0.9 W m⁻²、水雲に対する第1種間接効果では-0.3~-1.8 W m⁻²と、依然として非常に大きい。なお、第2種間接効果は、現象そのものが雲量や降水効率といった気候状態の変化を伴うため厳密には放射強制力を評価することができないが、気候フィードバックを含めたエアロゾルによる放射収支のトータルの変化を、IPCC AR4では-0.2~-2.3 W m⁻²と評価した。また、準直接効果の放射収支の変化は、IPCC AR4では独立した評価はなされていない。

筆者は、地球規模のエアロゾルの輸送および気候影響をシミュレートする数値モデルSPRINTARS (<http://sprintars.net>) を開発してきた²⁻⁵⁾。SPRINTARSは、大気中のエアロゾルの輸送過程（発生・移流・対流・拡散・変質・沈着）を計算するとともに、上述のエアロゾルの気候影響を大気大循環モデルと結合して計算する。SPRINTARSを用いて、人為起源エアロゾルの直接効果放射強制力を-0.1 W m⁻²、水雲に対する間接効果放射

強制力は-0.9 W m⁻²と評価し⁴⁾、IPCC AR4での評価に貢献した。その後、SPRINTARSでは、エアロゾルの氷晶核としての機能を考慮するように改良された⁵⁾。また、人為起源黒色炭素の準直接効果放射強制力を全球平均+0.1 W m⁻²未満と評価した⁶⁾。

3. 近年の東アジア域での越境大気汚染

日本では、高度経済成長の副作用として各地で公害が社会問題となり、現在も訴訟が継続中の事例もある。しかし、様々な技術革新および施策により日本周辺の環境改善が図られ、一定の成果があげられた。一方、特にここ数年来、日本の大気環境の悪化が西日本を中心に顕著となっている。周囲に大規模な工場や幹線道路が無い離島でも大気が頻繁に霞んだり、夏季よりも春季に光化学スモッグが発生しやすかったりすることなどから、越境汚染による影響が強いと考えられている。

気象庁では、エアロゾルによる視程悪化の際に、「煙霧」を観測することになっている。煙霧とは、相対湿度75%未満（この条件で霧を排除する）、視程10km未満の状態のことを指している。定義上は黄砂現象も煙霧に含まれることになるが、風上側での目視による黄砂現象の観測、および限られた観測点での能動センサ（ライダー）を用いた観測による黄砂の特徴（エアロゾルの非球形を示す高い偏光解消度）の検出を参照して、気象庁では黄砂と煙霧とを分別して発表するように努力している。筆者らは、過去20年の日本各地での煙霧と黄砂の観測時間の経年変化を解析し、特に九州において2000年あたりから煙霧の観測時間が上昇して、現在も長い観測時間が保たれていることを示した⁷⁾。一方、東京や大阪における煙霧の観測時間は、急激に減少していることがわかった。これらのことは、近年の日本での大気汚染は、ローカルな発生源ではなく、越境汚染が大きな要因を占めていることを強く示唆している。東アジア域の越境大気汚染については、約10年前から指摘されている⁸⁻⁹⁾。

大気汚染物質の濃度に関して、各国で物質ごとに環境基準が定められている。日本においては、例えば光化学オキシダントは、1時間値0.06ppm以下が環境基準であり、また、0.12ppm以上で光化学スモッグ注意報、0.24ppm以上で光化学スモッグ警報が該当自治体から発令されることになっている。一方、エアロゾルの環境基準は、PM10として、1時間値200μg/m³以下かつ1日平均値100μg/m³以下と定められているが、注意報・警報基準はないため、市民に注意喚起するためのシステムが確立されていない。

ただし、現在の日本において、PM10濃度がこれらの環境基準を超えるのは、基本的には非常に濃度の高い黄砂が飛来する場合だけしか考えられない。しかし、人為起源が多くを占め、肺泡など気道より奥に付着するため人体への影響が大きいと考えられているPM2.5（微小粒子状物質）に特化した環境基準は、1日平均値 $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下かつ1年平均値 $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下と2009年に定められたばかりであり、環境省測定局に順次測器を設置している途中である。注意報・警報基準が定められていない物質に関しては、高濃度時に受動的に情報を受け取ることは容易ではないが、黄砂および煙霧・光化学スモッグのリアルタイム観測情報や予測情報は、黄砂情報提供ホームページ (<http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosateikyou/kosa.html>) および光化学オキシダント関連情報提供ホームページ (<http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/oxidant/>) にて得ることができる。

SPRINTARSは、前節で述べたとおり、大気エアロゾルによる気候変動を評価するために開発を進めてきたが、応用利用として、エアロゾル分布の週間予測システムを開発して運用している (<http://sprintars.net/forecastj.html>)¹⁰⁾。

4. おわりに

エアロゾルの大気中での輸送をシミュレートする数値モデルは、福島第一原子力発電所事故による放射性物質の放出事象に関して、応用的に利用された。その結果は、東日本スケールから全球スケールまで、すでに公表されている^{11),12)}。また、大規模火山噴火などの突発的事象にも、こういった数値モデルを適用できる。

エアロゾルの観測データを数値モデルで利用する従来の方法は、シミュレーション結果を観測値と比較して数値モデルを改良するというのが一般的であった。しかし、データ同化手法を用いて、エアロゾルの観測値を数値モデルへ直接導入してシミュレーションを行うことが可能となってきた。これは、高い精度を求められる過去の短・中期（数日～数年）のシミュレーションや予測シミュレーションには非常に有効であると考えられる。SPRINTARSへのデータ同化手法の導入が進み¹³⁾、現在進めている内閣府「最先端・次世代研究開発支援プログラム」研究課題である「数値モデルによる大気エアロゾルの環境負荷に関する評価および予測の高精度化」（2010–2013年度）において、エアロゾル予測システムへもデータ同化手法を導入すべく研究を進めている。

参考文献

- 1) Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2007: Climate Change 2007: The Physical Science Basis, 996 pp., http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/contents.html.
- 2) Takemura, T., H. Okamoto, Y. Maruyama, A. Numaguti, A. Higurashi, and T. Nakajima, 2000: Global three-dimensional simulation of aerosol optical thickness distribution of various origins. *J. Geophys. Res.*, **105**, 17853–17873.
- 3) Takemura, T., T. Nakajima, O. Dubovik, B. N. Holben, and S. Kinne, 2002: Single-scattering albedo and radiative forcing of various aerosol species with a global three-dimensional model. *J. Climate*, **15**, 333–352.
- 4) Takemura, T., T. Nozawa, S. Emori, T. Y. Nakajima, and T. Nakajima, 2005: Simulation of climate response to aerosol direct and indirect effects with aerosol transport-radiation model. *J. Geophys. Res.*, **110**, D02202, doi:10.1029/2004JD005029.
- 5) Takemura, T., M. Egashira, K. Matsuzawa, H. Ichijo, R. O'ishi, and A. Abe-Ouchi, 2009: A simulation of the global distribution and radiative forcing of soil dust aerosols at the Last Glacial Maximum. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 3061–3073, doi:10.5194/acp-9-3061-2009.
- 6) Takemura, T., and T. Uchida, 2011: Global climate modeling of regional changes in cloud, precipitation, and radiation budget due to the aerosol semi-direct effect of black carbon. *SOLA*, **7**, 181–184, doi:10.2151/sola.2011-046.
- 7) 山口慶人, 竹村俊彦, 2011: 煙霧と黄砂の観測時間の経年変化, *天気*, **58**, 965–968.
- 8) Takemura, T., I. Uno, T. Nakajima, A. Higurashi, and I. Sano, 2002: Modeling study of long-range transport of Asian dust and anthropogenic aerosols from East Asia. *Geophys. Res. Lett.*, **29**(24), 2158, doi:10.1029/2002GL016251.
- 9) Takemura, T., T. Nakajima, A. Higurashi, S. Ohta, and N. Sugimoto, 2003: Aerosol distributions and radiative forcing over the Asian-Pacific region simulated by Spectral Radiation-Transport Model for Aerosol Species (SPRINTARS). *J. Geophys. Res.*, **108**(D23), 8659, doi:10.1029/2002JD003210.
- 10) 竹村俊彦, 2009: 大気エアロゾル予測システムの開発, *天気*, **56**, 455–461.
- 11) Takemura, T., H. Nakamura, M. Takigawa, H. Kondo, T. Satomura, T. Miyasaka, and T. Nakajima, 2011: A numerical simulation of global transport of atmospheric particles emitted from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Scientific SOLA*, **7**, 101–104, doi:10.2151/sola.2011-026.
- 12) Morino, Y., T. Ohara, and M. Nishizawa, 2011: Atmospheric behavior, deposition, and budget of radioactive materials from the Fukushima Daiichi nuclear power plant in March 2011, *Geophys. Res. Lett.*, **38**, L00G11, doi:10.1029/2011GL048689.
- 13) Yumimoto, K., and T. Takemura, 2011: Direct radiative effect of aerosols estimated using ensemble-based data assimilation in a global aerosol climate model, *Geophys. Res. Lett.*, **38**, L21802, doi:10.1029/2011GL049258.

Disk Type Underwater Glider for Ocean Observations

Masahiko Nakamura

Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

As one method of acquiring data, we propose a virtual mooring system using an underwater vehicle, and have developed a full-scale test-bed vehicle called “BOOMERANG” which can glide back and forth between the sea surface and the seabed collecting ocean data. This report presents results of the field experiment and details of the construction of the prototype vehicle for practical use.

1. Introduction

In recent years predictions of changes in the environment on earth and studies on ecodevelopment have become increasingly important. Such predictions necessitate ongoing ocean data in time and space. However, construction of a conventional mooring system requires manpower and great expense. To solve this problem, a test-bed underwater glider for virtual mooring was constructed at the Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University ^{1, 2)}. The concept of virtual mooring using an underwater glider is shown in Fig.1. The vehicle that houses various pieces of observation equipment glides back and forth between the sea surface and the seabed collecting ocean data. When the vehicle returns to the sea surface, the measured data is transmitted to a research base by a mobile phone. The vehicle then automatically checks its current position by GPS. If the position is outside the sea area of virtual mooring because of currents etc., the vehicle is controlled so that it returns to the previous area during its next dive. Diving and surfacing are repeated periodically.

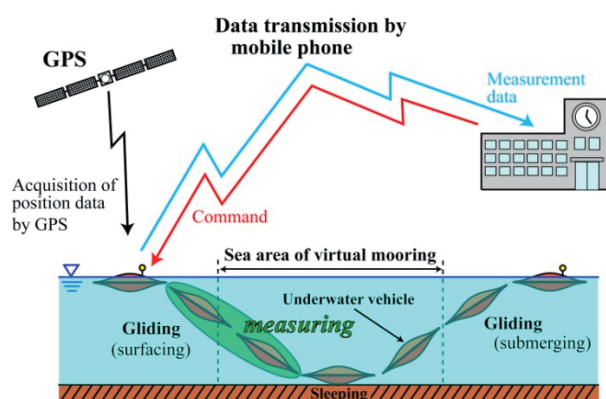


Fig.1 Concept of virtual mooring

Since the results of the field experiment in March, 2010 were satisfactory, a prototype for practical use was constructed beginning in April, 2010. In order to improve reliability and to enable prolonged use, the performance of various pieces of loading equipment of the vehicle was improved.

2. Field experiment results of test-bed vehicle

The principal dimensions of the test-bed vehicle are shown in Table 1, and a photograph in Fig.2. The maximum diving depth of the vehicle is 100 m, and the body diameter 1900 mm. The hull is made of FRP and the sensors for motion control, buoyancy adjustment equipment, weight shifter, electrical devices, battery, CTD sensor and the mobile phone for transmission and reception of observed data and commands are carried within it.



Fig.2 Disk type underwater glider “BOOMERANG”

Table 1 Specifications of “BOOMERANG”

| | |
|--------------------------------|------------------------------|
| Diameter | 1900mm |
| Height | 550mm |
| Weight in air | 2744N |
| Maximum depth | 100m |
| Amount of buoyancy adjustments | $\pm 39.72\text{N}$ |
| Maximum inclination moment | 34.87 Nm |
| Battery | Nickel-metal hydride battery |

Field experiments were carried out using “Nagasaki-Maru” of Nagasaki University. Figure 3 shows the experimental result carried out near the home port of “Nagasaki-Maru”. The current speed was northerly 0.1~0.2 knot and the wind was 3 m/sec from the southwest. It was found that virtual mooring could be conducted even in a disturbance.

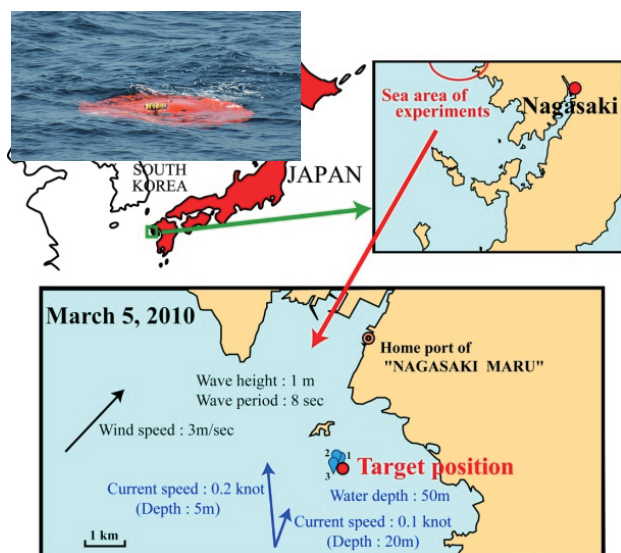


Fig.3 Surfacing position of vehicle

3. Construction of prototype vehicle for practical use

Since the result of the field experiment in March, 2010 (Fig.3) was satisfactory, a prototype vehicle for practical use was constructed beginning in April, 2010. To improve its reliability and permit prolonged use, the performance of various pieces of loading apparatus were improved as shown in Fig.4.

A photograph of the prototype vehicle are shown in Fig.5 and Fig.6. If air remained in the vehicle, the buoyancy was decreased by submerging. This phenomenon was very dangerous for re-surfacing of the vehicle which has a limitation in the capability of buoyancy adjustment. Therefore, the volume change

capability was increased about two-fold. Using the iridium satellite communication system, observation in real time by the vehicle was attained even in the far from land. In addition to the CTD sensor, ADCP was carried in the prototype vehicle (Fig.7). The current velocity can be measured while the vehicle rests on the seabed (Fig.1).

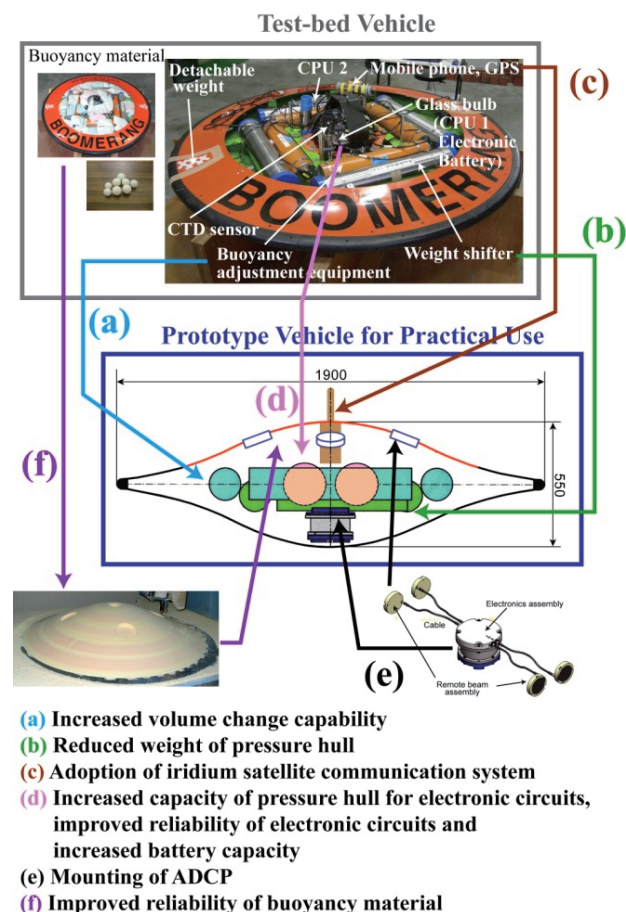


Fig.4 Factors included in construction of prototype vehicle for practical use in ocean observations

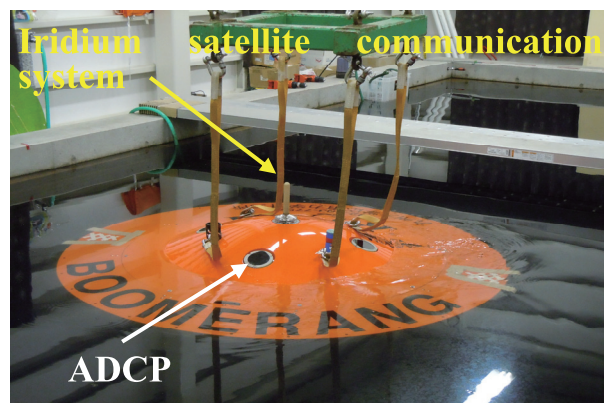


Fig.5 Prototype Vehicle (a)



Fig.6 Prototype Vehicle (b)

4. Results of field experiments of prototype vehicle for practical use

Although the control program of the vehicle has not yet been completed, the operation test of the actuators was carried out in Kagoshima Bay in March, 2012. In Fig.7, the blue balloons show the surfacing positions of the vehicle when the experiment was carried out at a 50m-seadepth, and the red balloon shows the surfacing position when the experiment was carried out at a 100m-seadepth. Although the repetition of submerging and surfacing was impossible at the 100m-depth sea because of a restriction on the experimental time given by the ship, stable surfacing was observed.



Fig.7 Surfacing locations of prototype vehicle

References

- 1) Nakamura, M, Hyodo, T, and Koterayama, W. "“LUNA” Testbed Vehicle for Virtual Mooring,” *Proc. of the 17th International Offshore and Polar Engineering Conference*, pp 1130-1137 (2007).
- 2) Nakamura, M, Koterayama, W, Inada, M, Marubayashi, K, Hyodo, T, Yoshimura, H and Morii, Y. “Disk Type Underwater Glider for Virtual Mooring and Field Experiment” *International Journal of Offshore and Polar Engineering*, Vol 19, No 1, pp 1-5 (2009).

Prediction of Exposure Contaminant Concentration by Multi-Nesting Approach Connecting Building Space –Micro Climate around Human body – Respiratory Air Tract

Kazuhide Ito and Eunsu Lim

Department of Energy and Environmental Engineering, Kyushu University

An integrated simulation procedure for prediction of concentration of contaminant exposure using a multi-nesting method connecting building space, human scale, and bronchus airway in human body was proposed in this research. On the basis of this numerical simulation, detailed information on the unsteady spacial distribution of contaminant concentration, the breathing concentration of infectious contaminant, and the non-uniform distribution of contaminant deposition in nasal airway could be provided for designers of indoor environments in the design stage and also for healthcare workers. Here, we demonstrated the application of this integrated multi-nesting approach for targeting a waiting space in a university hospital.

1. Introduction

Indoor air quality (IAQ) problems are being addressed intensively and this trend looks set to continue. From the viewpoint of public health management for residents or workers in indoors, the prediction and control of the contaminant concentration in occupational exposure will be critically important for the production of healthy indoor environments. Concerning problems of low-concentration and long-term exposure, exposure to formaldehyde and volatile organic compounds (VOCs) emitted from building materials, time- and space-averaged concentration in a whole room or occupied zone will be the controlled target of air-quality management; the necessity of evaluating and predicting time variations and non uniform distributions of contaminant on a short time scale is relatively low. On the other hand, concerning the problems of high-concentration and short-term exposure of hazardous contaminant by terrorism involving nuclear, biological, and chemical weapons (NBC), gas leak accidents, and/or imperfect combustion of waste gas from burning appliances, with a local or point concentration, the breathing concentration will present a mortal danger. More specifically, the unsteady and non-uniform concentration distribution of target contaminant becomes a critical parameter of residential air-quality management.

In this paper, we propose a method for prediction of residential exposure concentration level from building scale to nasal airway scale inside of the human body. Here, an integrated numerical procedure of computational fluid dynamics (CFD) technique, that is, a multi-nesting method, is applied to infectious transmission in a hospital space caused by a hypothetical acute respiratory contaminant.

2. Outline of Target space and Grid Design

2.1 University Hospital (Region 1)

In this study, the waiting space of a university hospital as Region 1 is analyzed. Figure 1 shows the outline of the hospital space and the plan of the first floor, which is 42 m × 90 m and with a total floor area of 2020 m². This region consists of three zones: (i) reception and waiting space on the north side, (ii) hospital mall on the south side, and (iii) medical space on the west side; there is a heating, ventilation, and air-conditioning (HVAC) system designed and constructed in accordance with these three zones. The numerical analysis was conducted in zones (i) and (ii) because the doors of the rooms in zone (iii) are always closed and its HVAC system is also independent. Multiple fan coil units (FCU) are arranged in zones (i) and (ii) in order to control the indoor temperature. A total of 79 supply inlet openings of the

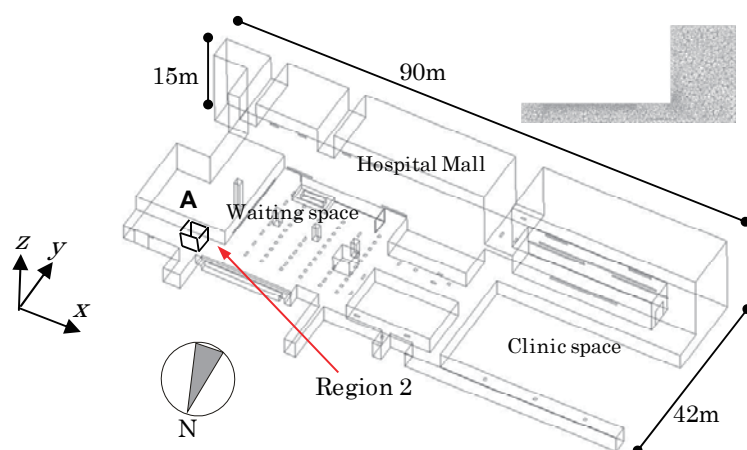


Figure 1 Perspective View of University Hospital (Region 1)

air- conditioning system are installed on the ceiling and air is exhausted through lavatories in three places. The geometries of the hospital space, furniture, and the supply inlet and exhaust outlet openings were simplistically modeled in order to avoid them having predominant effects on the prediction accuracy.

This space (Region 1) was discretized by an unstructured mesh and the total number of meshes was set to approximately 600,000 for the analysis.

2.2 Virtual Manikin (Region 2)

We have already reported the development of computer simulated person for CFD analysis, i.e. Virtual Manikin that reflected the average Japanese body proportions (standing adult male). The outlines of the human body were drawn using POSER 4.0J software (Curious Labs Inc.) and the data were then read out in DXF format. The overall shape of the human body was then adjusted using three-dimensional CAD software (Vector Works and A&A Co. Ltd.). The final geometry of the Virtual Manikin and computational grids were made using GRIDGEN V15 (VINAS Co. Ltd.).

The Virtual Manikin was arranged at the northeast corner and in front of the lavatory in Region 1 and an analytical domain of dimensions $x=3.0$ m, $y=3.0$ m, and $z=3.0$ m was set by centering on a standing Virtual Manikin (see point A in Figure 1). Figure 2 denotes the outline of Region 2. The ceiling height of Region 2

corresponds to that of Region 1 and there is no supply and exhaust opening of the air-conditioning system.

The total number of computational cells in Region 2 was set to about 1.02 million. The surface mesh reproduced the complex geometry of the human body arranged with a triangular surface mesh. To resolve the boundary layer around the Virtual Manikin, four layers of prism cells were created on its surface with an equal height of 1.0 mm between layers. The tetra-meshes were then arranged from the outside of the boundary layer to the other side walls in the analytical model room. Under this numerical condition, the wall units (y^+), which express the dimensionless normal distance from the surface, met the requirement of 1.0 or less over the whole surface of the Virtual Manikin.

The Virtual Manikin faced the east side of the hospital building in Region 2.

2.3 Respiratory Air Tract (Region 3)

Airway model from nasal cavity to bronchial tubes (fourth bifurcation) was arranged as Region 3 and nasal cavity (nostril) was set as the boundary with Region 2. A computational airway model was created using computed tomography (CT) data (DICOM format) of a healthy adult male (average height and weight of Japanese). The smoothing of the overall shape and the creation of fluid geometries were adjusted by Mimics 4.0 (Materialise) and 3-matic (Materialise) software. The final geometry

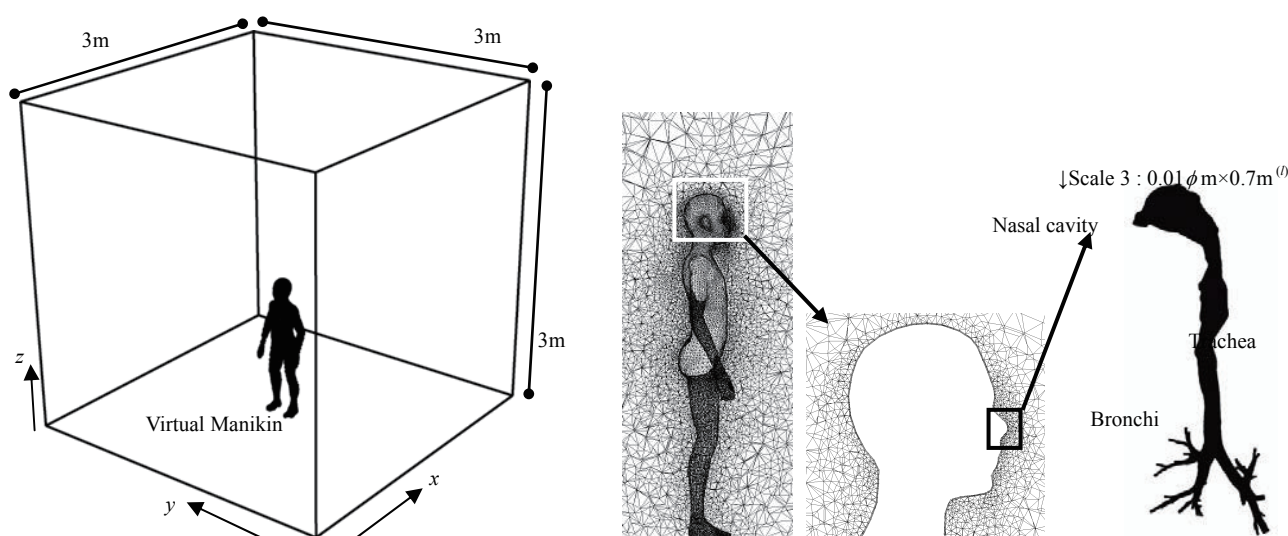


Figure 2 Perspective View of Virtual Manikin (Region 2) and Airway Model (Region 3)

of the airway model and computational grids were made using GRIDGEN V15 (VINAS).

The total number of computational cells in Region 3 was set to about 1.0 million and the wall units (y^+) met the requirement of 1.0 or less over the whole surface of the airway model.

3. Outline of Numerical simulation

In order to connect three different analytical domains (Regions 1, 2, and 3), a one-way nesting method was applied in this analysis. From Region 1 to Region 2, distributions of average velocities (U , V , and W), turbulent properties (k and ε), and unsteady contaminant concentration distribution data were transferred. Each piece of data that passed from Region 1 to Region 2 was linearly interpolated because the size of the grid was markedly different on the boundary plane in the two regions.

From Region 2 and Region 3, the flow field in the vicinity of the nostrils is assumed to be determined almost completely dependently on the respiratory cycle of the human body; hence, the inlet velocity of the boundary plane in Region 2 and Region 3 was calculated from the steady breathing air volume and only contaminant concentration data in the breathing zone were transferred from Region 2 to Region 3.

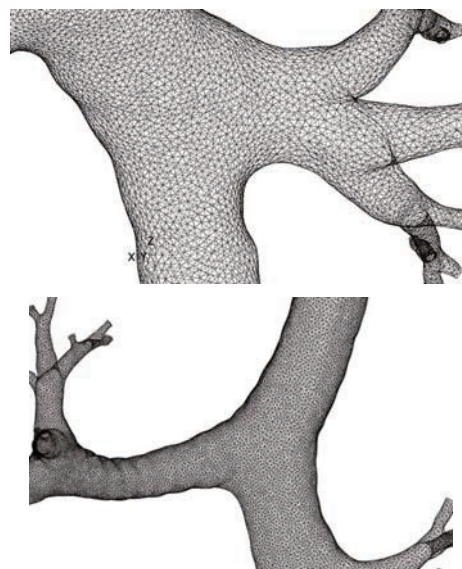
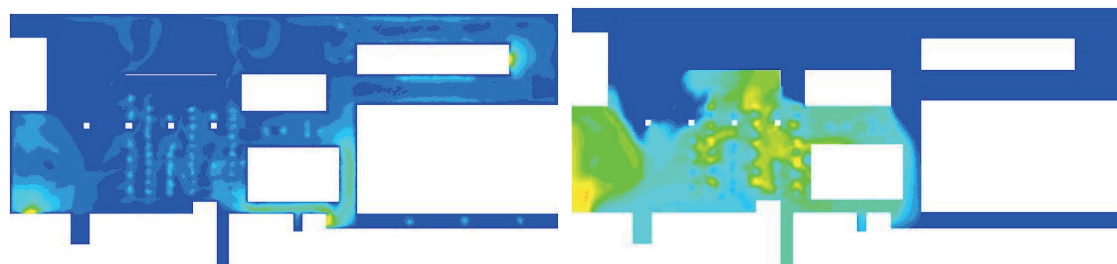


Figure 3 Detailed Grid Design of Airway Model

The commercial CFD code ANSYS/Fluent 12 (ANSYS Co. Ltd.) was used to calculate the flow field and contaminant distributions.

3.1 Region 1

Flow fields were analyzed by the RNG k - ε model in the steady state condition. The SIMPLE algorithm was used with the QUICK scheme for the convective terms, and a second-order center difference scheme was used for the others. After steady flow field analysis, unsteady aerosol contaminant concentration distributions were analyzed by solving ensemble-averaged scalar transport equation based on a Eulerian approach. Contaminant was



(1) Flow fluid ($y=1.6$ m, m/s)

(2) Contaminant distribution ($t=2$ hours)

Figure 4 Results of Flow Field and Contaminant Distribution in Hospital (Region 1)

assumed to be aerosol particles and their diameter was set to $10\text{ }\mu\text{m}$. The contaminant was assumed to be generated through 16 points of supply inlet openings of the air-conditioning system in the zone (i) reception and waiting space constantly for two hours, and subsequently reached a concentration of zero at supply inlet positions.

3.2 Region 2

The flow field was analyzed three-dimensionally on the basis of the low Reynolds number k - ϵ model (Abe-Nagano-Kondo model) in the steady state condition. The SIMPLE algorithm was used with the QUICK scheme for the convective terms, and a second-order center difference scheme was used for the others. The no-slip condition was adopted as the wall surface boundary condition for velocity. After the steady state analysis of flow field around the Virtual Manikin, the analyses of unsteady contaminant concentration distributions were carried out under conditions that considered convection, diffusion, and gravitational sedimentation for $D_p=10\text{-}\mu\text{m}$ -size particle based on a Eulerian approach.

3.3 Region 3

The flow field was also analyzed on the basis of the low Reynolds number k - ϵ model (Abe-Nagano-Kondo model) and no-slip condition was adopted as the wall surface boundary condition. Unsteady distribution of aerosol contaminant was analyzed using a Lagrangian model, which analyzes transient momentum equation for each particle and includes drag force and gravitational effect. Discrete random walk model was adopted to

model stochastic turbulent dispersion. A total of 10,000 particles, which were assumed to have a spherical shape, were generated from the inlet plane at moment and unsteady particle trajectory was carried out under the perfect sink wall boundary condition.

4. Results

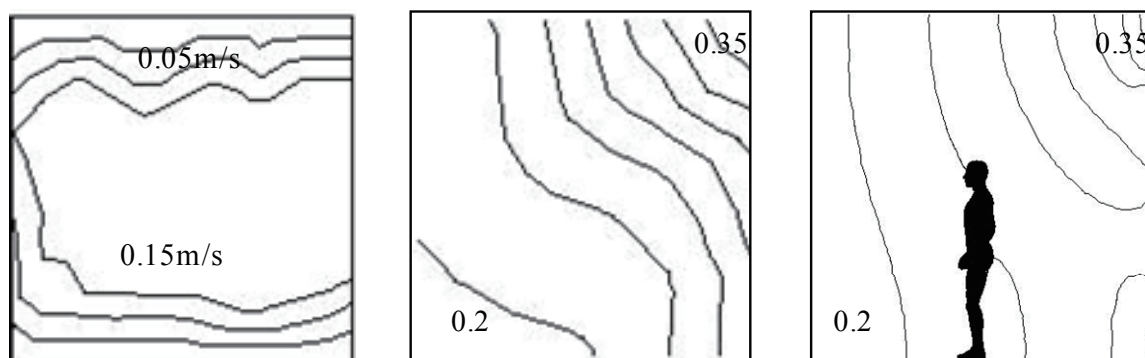
4.1 Region 1

The results of flow and contaminant concentration distribution in Region 1 are shown in Figure 4. Stagnant flow field was formed except for in the vicinity of the supply inlet opening and lavatory space, which was designed as an exhaust outlet. As for the contaminant distribution, aerosol contaminant was distributed within the zone (i) waiting space of the hospital in accordance with the zoning of the air-conditioning system and contaminant generation points.

The flow field in the nesting region from Region 1 to Region 2 (see point A in Figure 1) is shown in Figure 5(1); a stagnant flow field with air velocity below 0.15 m/s and flow from the center of the waiting space to the lavatory space was formed. Figure 5(2) denotes the concentration distribution of $D_p=10\text{-}\mu\text{m}$ -size aerosol contaminant in the same nesting region.

4.2 Region 2

Figure 5(3) indicates the concentration distribution of the aerosol contaminant in Region 2 with the Virtual Manikin. This is the result from two hours after the start of analysis, and the concentration in Figure 5(3) was normalized by the supply inlet concentration of the air-conditioning system on the ceiling. The existence of

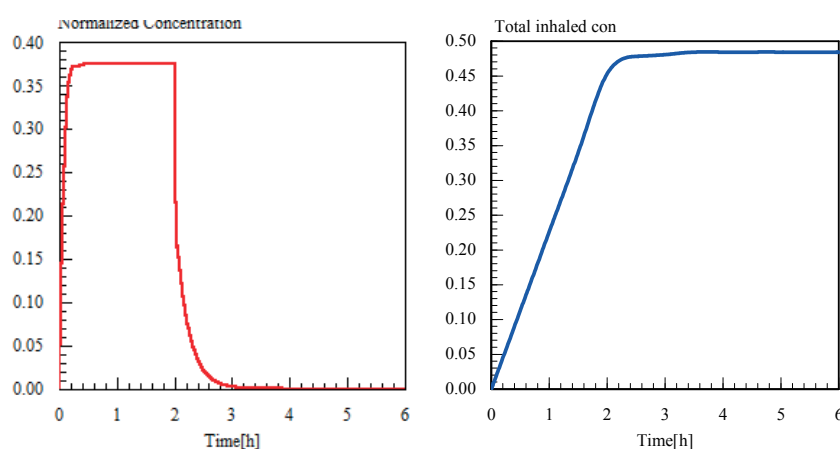


(1) Flow field
(without Virtual Manikin)

(2) Concentration distribution
(without Virtual Manikin)

(3) Concentration distribution
(with Virtual Manikin)

Figure 5 Flow Field and Contaminant Distribution in Region 2



(1) Breathing concentration

(2) Total inhalation dose

Figure 6 Results of Time Series of Exposure Concentration (Region 2)

the Virtual Manikin influenced the flow field and contaminant distribution in Region 2.

In Figure 6, the estimation results of time histories of breathing concentration and total inhalation dose of the Virtual Manikin are shown. Here, the pulmonary ventilation rate of the Virtual Manikin was assumed to be $1.67 \times 10^{-4} \text{ [m}^3/\text{s]}$ for estimation of total inhalation dose. Air change rate of Region 1 was $4.36 \text{ [h}^{-1}\text{]}$ and hence contaminant concentration in the breathing zone reached a steady state from the beginning of contaminant generation within tens of minutes as shown in Figure 6(1). The breathing concentration immediately decreased after the cessation of contaminant generation ($t=2$ hours).

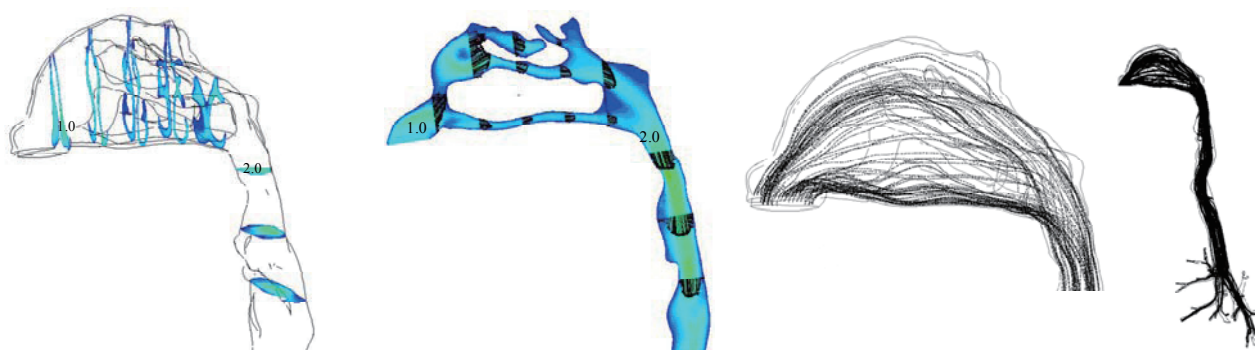
4.3 Region 3

The results of flow field and path line of aerosol particles are shown in Figure 7.

The flow inside the airway model was analyzed under the hypothesis of constant inhalation and steady state. A complicated flow field was formed in the airway model because of the complex geometry. Concerning the $10\text{-}\mu\text{m}$ -size particles, 66% of total generated particles at the boundary of the nares were deposited on the surface of the nasal cavity and the rest were transported until the third bifurcation of bronchial tubes through the pharyngis.

5. Discussion

Here, we proposed an integrated simulation procedure for prediction of concentration of contaminant exposure using a multi-nesting method connecting building space, a Virtual Manikin, and bronchus airway in humans and showed an application example of this procedure. The nesting from Region 2 to Region 3 was



(1) Velocity magnitude (m/s) (2) Velocity vector (m/s) (3) Path line of $D_p = 10 \mu\text{m}$ particles

Figure 7 Results of Stream Line and Path Line of Contaminant (Region 3)

insufficient in this study and the development of a seamless nesting method to connect breathing information of the Virtual Manikin and the boundary of nasal airway is an important research issue for the future.

6. Conclusion

A comprehensive numerical prediction based on one-way nesting method that directly connects the boundary conditions from hospital building scale to nasal airway inside a human by the intermediate of a Virtual Manikin was proposed in this study and one-way downscaling analysis of residential exposure concentration for a large-scale hospital waiting space was demonstrated. The possibility of an engineering approach was represented for the estimation of breathing contaminant concentration and non-uniform distribution of aerosol deposition inside nasal airway.

In the future stage, the experimental validation and improvement of prediction accuracy of this proposed numerical procedure will be needed.

References

- 1) Ma, B. and Lutchen, K.R., CFD simulation of aerosol in an anatomically based human large-medium airway model, *Annals of Biomedical Engineering*, Vol.37, No.2, 2009, pp.271-285
- 2) Longest, P.W. and Vinchurkar, S., Validating CFD predictions of respiratory aerosol deposition: Effects of upstream transition and turbulence, *Journal of Biomechanics*, 40, 2007, pp305-316
- 3) Deschamps, T., Schwartz, P., Trebotich, D., Air-flow

simulation in realistic models of the trachea, *Proceedings of the 26th Annual International Conference of the IEEE EMBS*, 2004, pp3933-3936

- 4) Stapleton, K.W., Guentsch, E., Hoskinson, M.K., Finlay, W.H., On the suitability of $k-\epsilon$ turbulence modeling for aerosol deposition in the mouth and throat: A comparison with experiment, *Journal of Aerosol Science* 31 (6), 2000, pp739-749
- 5) Schroeter, J.D., Garcia, G.J.M., Kimbell, J.S., 2011. Effects of surface smoothness on inertial particle deposition in human nasal models, *Journal Aerosol Science* 42, 2011, pp52-63

ナノゲート原理を用いた革新的金属二次電池用負極材の開発 (先端的低炭素化技術開発事業)

九州大学先導物質化学研究所 尹 聖昊
Kyushu University Seong-Ho YOON

1. 先端的低炭素化技術開発事業（ALCA）の背景とねらい

環境問題やエネルギー問題はすでに世界的な課題である。二酸化炭素等の温室効果ガスの排出量が少ない産業・生活システムで構築された低炭素社会のような理想的な社会構造を実現するためには、必要なグリーン・イノベーションの創出に大きく寄与し、2030～2050年までに継続的かつ着実に温室効果ガスの排出量を削減できる技術を開発することが必須である。このような大きな課題を解決するためには現有技術の発展のみでは不十分であり、2030年頃までに温室効果ガス排出量の大幅な削減に寄与できる革新的な概念に基づく研究開発が不可欠である。

ALCAでは今後の温室効果ガスの排出量を大幅に削減し、より豊かな低炭素社会の実現に大きく貢献できるエネルギー・環境技術を開発するため、先が見えている現有技術からの展開ではなく、新たに構築されるべき体系的なサイエンスに裏付けられた新原理探求とその応用などのチャレンジングな研究開発による、ブレークスルーの実現や既存の概念を大転換する『ゲームチェンジング・テクノロジー』の創出を目指す。

2. 本課題の概要と波及効果

炭素材を負極として採用するLiイオン電池は1991年に実用化されて以来、急速に進行する各種電子デバイスの携帯化とデジタル化における核心電源としての役割を果たしており、さらには都市環境の二酸化炭素負荷軽減の主な対象である自動車

リー化の中核となるプラグインハイブリッドカー（PHV）及び電気自動車（EV）の電源としても唯一の解決策と目されている。しかし、こうしたLiイオン電池は、(1)負極の黒鉛材の限られた放電容量、(2)負極におけるLiイオンの黒鉛層間化合物形成原理により制約される充放電レート性と高い自己放電性、(3)資源が乏しい我が国においてエネルギー安全保障面で最も重要なLiとCo資源の安定的確保、等、常に大きな課題を抱えており、次世代電気駆動用電源としての十全性が不安視されている。一方、負極材にLi金属を用いることで放電容量や充放電レート特性は大きく改善されるが、充電時に還元されたLiイオンが負極表面にデンドライトを形成し、これによる発火の危険性があるため、安全面で大きな問題を有する。

本課題では、本研究室が長年にわたり開発してきた炭素ナノ繊維（Carbon nanofiber; CNF）の一種である、中空を有するチューブラーCNF（Tubular CNF; TCNF）において^(1, 2, 3)、図1に模式図で示すようにイオン又は分子だけが出入り可能なナノサイズのゲートを周期的に多数有する特殊構造の新規チューブラー構造炭素ナノ繊維（Tubular CNF with nanogate: TCNF-NG）を設計・選択合成し（図1a）、さらにその内部だけに特定金属（M: Li, Na, Mg）を充填させることによって金属充填TCNF-NG（M-filled TCNF-NG; MF-TCNF-NG）を目標物質として選択的に調製する（図1b）。こうした新規材料であるMF-TCNF-NGを金属二次電池（Li, Na及びMg二次電池）の負極材として用いることによって、充電の際にデンドライト形成がなくショートによる発火の危険がない、安全でかつ高

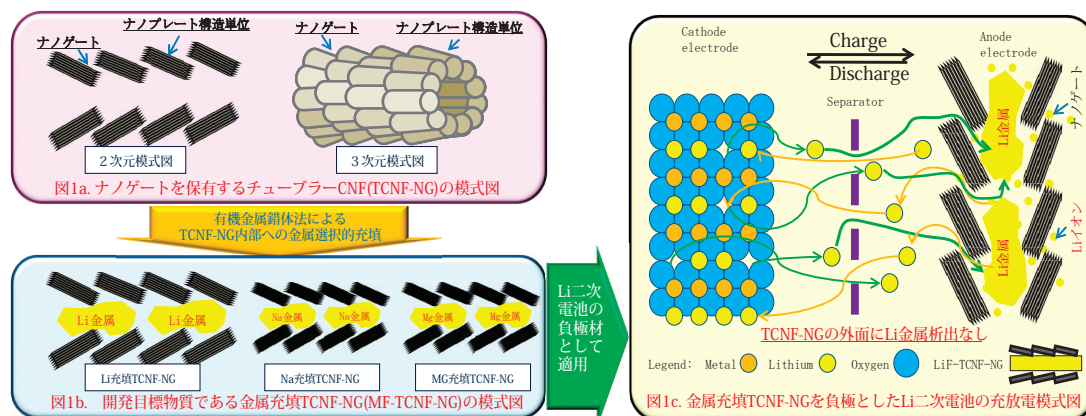


図1 本提案研究の内容: a. ナノゲートを多数有するTCNF (TCNF-NG) の模式図、b. 目標物質である金属充填TCNF-NG (MF-TCNF-NG)、c. MF-TCNF-NGを負極材として用いたLi二次電池の充放電模式図。

レート性と高容量が共に実現可能な金属二次電池を開発・提供できる(図1c)革新的な金属二次電池の負極材の開発を目標とした。

この原理の検証実施によって実現可能な二次電池システムは、(1)高容量・高レート性Li二次電池、(2)資源埋蔵量が豊富なNa二次電池、(3)資源埋蔵量が豊富で高容量のMg二次電池、(4)将来的には、Fe酸化物等の適用による高寿命の空気二次電池に及ぶ。本研究のこうした新規概念による革新的な金属二次電池が開発された暁には、電気駆動による高性能PHVやEVの早期実現が可能となり、低二酸化炭素排出量社会の実現に繋がる。

3. 第1ステージの課題の進め方

本研究では、「ナノゲートを有する金属充填TCNF-NGを用いた新規負極材の概念の実現」に向け、採択時ステージゲートを定め、第1段階の4年間、優先的にLi金属を用いた系について、図2に示した研究項目について並行して取り組む。続く第2段階においては、Li金属を充填したLiF-TCNF-NGについては性能改善を行いながら、実用化のために電池会社と共同で実証テストを行う。

4. まとめ

炭素材がLiイオン電池用負極として採用され、商品化されてから20年余が過ぎている。その間、Liイオン電池の容量は2.6倍以上改善されたが、概ね電池製造システムと負極材の改善に因る。さて、最近のデジタルデバイスの急激な発達や電気自動

車普及の必要性から、Liイオン電池の性能改善が容量向上、高出力、高サイクル、高低温特性、及び高安全性等、あらゆる面で求められている。過去20年間、次世代負極材としてSn、Si等が研究されているが、未だ実用化には至っていない。本研究課題で提案するナノゲートの概念によるLiを含む金属二次電池材が実用化され、金属二次電池が実現できれば、Li二次電池の高容量化と共に資源が乏しい我が国において安定的な資源確保が可能なNa及びMg金属二次電池が実現可能となり、エネルギー貯蔵分野を先導することとなる。

本課題は、物質的には技術領域の構造化図における蓄電池デバイス分野の「製造・原材料プロセスの基盤技術」、「ナノ・メソスケール構造化・機能化」及び「新物質材料創製と元素制御」の横断的研究領域に当たり、材料サイズには $10^{-7} \sim 10^{-8}$ mに属するが、作動原理的にはナノゲートという新原理である。

参考文献

- 1) 特願2002-152794 (特開2003-342840)、尹 聖昊、持田 勲、藤岡 祐一、瀬戸口 稔彦. “繊維状ナノ炭素の製造方法及び装置”. 特願2002-148685 (特開2003-342839)、持田 勲、尹 聖昊、安武 昭典、藤岡 祐一. “炭素ナノ繊維素”(物質特許). PCT No.: PCT/JP03/14892 (PCT Pub. No.: WO2005/049900), Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.; Mochida, I.; Yoon, S.-H. “Carbon nano-fibrous rod, fibrous nanocarbon, and method and apparatus for producing fibrous nanocarbon”.
- 2) Yoon, S.-H. et al., “A conceptual model for the structure of catalytically grown carbon nano-fibers” *Carbon*, **43**(9), 1828-1838 (2005).
- 3) Long, D. et al., “Structural units and their periodicity in carbon nanotubes” *Small*, **6** (22), 2526-2529 (2010).

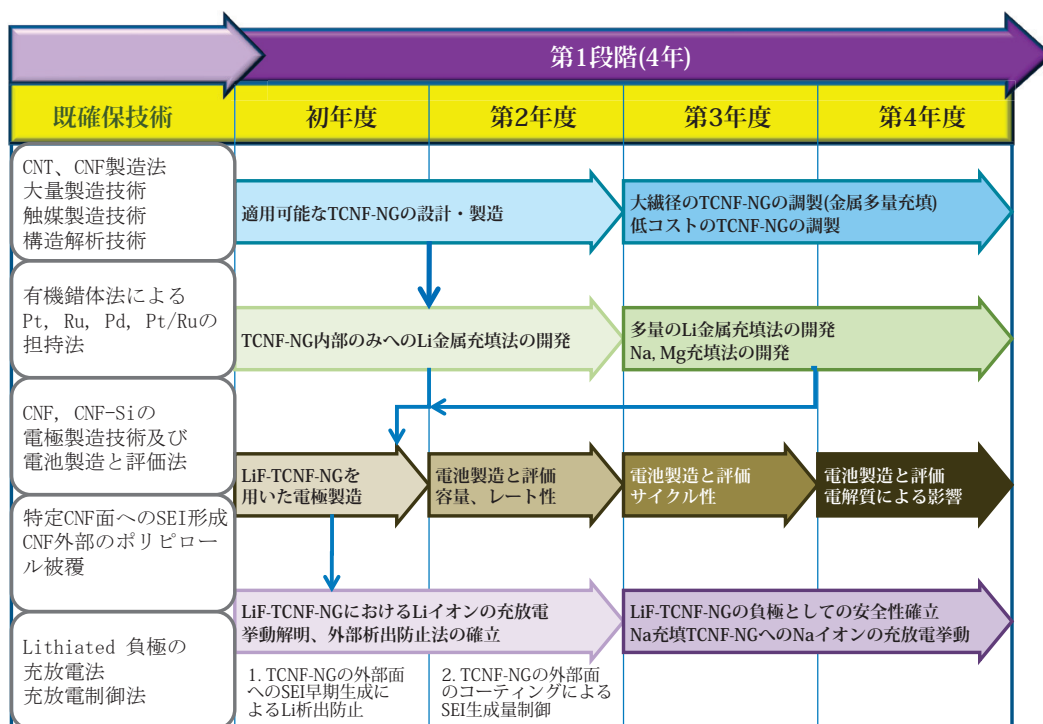


図2 第1段階4年間の研究項目と相関図。

エコフレンドリーポスト Li イオン二次電池の創製 (H21 ~ 25 年度文科省元素戦略プロジェクト)

九州大学先導物質化学研究所 岡田 重人
Kyushu University Shigeto OKADA

1. 元素戦略プロジェクト概要

言うまでもなく、日本は化石燃料のみならず、鉱物資源に乏しい国でありながら、同時に世界最大の希少元素消費国である。レアアースに代表される希少元素はハイテク産業のビタミンとも言われ、我が国のハイテク産業はことごとく海外から輸入される希少元素に頼っている産業構造上の脆弱性をもっており、その安定供給がハイテク産業存続の命運を握っているといっても過言ではない。このような国家安全保障上の危機感から、第3期科学技術基本計画のナノテクノロジー・材料分野に列挙された戦略重点科学技術のうち、資源問題解決の決定打となる希少資源・不足資源代替材料革新技術開発を目的とした課題解決型ナショナルプロジェクトが文部科学省と経済産業省の連携の下、実施されている。H19年度から3年連続で課題テーマが公募され、文科省では都合16件、経産省では15件が採択された。

文科省「元素戦略プロジェクト」の目的は、物質・材料を構成しその機能・特性を決定する元素の役割・物性を研究し、物質・材料の機能・特性の発現機構を明らかにすることで、希少元素や有害元素を使うことなく、高い機能を持った物質・材料を開発することである。一方、平行して実施されている経産省「希少金属代替材料開発プロジェクト」では、透明電極向けインジウム、希土類磁石向けディスプロシウム、超硬工具向けタングステン、排ガス触媒向け白金、蛍光体向けテルビウム等の代替や使用量低減技術の開発を目的とする。中でも昨今特に重要度が高まっているのは、これからの日本が外貨獲得手段としてもっとも期待を寄せる次世代電気自動車の2大基幹部品、レアメタルフリー蓄電池とレアアースフリーモーターで、前者は文科省「元素戦略プロジェクト」、後者は、経産省「希少金属代替材料開発プロジェクト」がこれを担当する。

表題テーマは、著者が研究代表者となり、九大先導物質化学研究所（正極担当）、山口大学工学部（電解質担当）、住友化学筑波開発研究所（負極担当）の3者合同で、H21年第三期公募に採択されたもので、来年度、五ヶ

年計画の最終年度を迎える。なお、先導物質化学研究所からは他に成田吉徳教授グループの貴金属フリー分子触媒が元素戦略第二期公募に採択されている。

2. ポストLiイオン二次電池の背景

レベル7の福島原発事故以降、我が国の電力需給の逼迫状況を緩和する切り札としてピークシフト、ピークカットに使用可能なMWh超大型蓄電池に大きな期待が集まっている。また、高騰する電力料金低減のため、夜間電力を利用する10~20 kWh級中型蓄電池という新たな家電製品市場がにわかに登場し注目を集めている。エネルギー密度が最優先される10 kWh以下の小型蓄電池領域では、携帯情報端末用途を中心にリチウムイオン電池の独壇場となってきたが、材料費のウエイトが大きくなる大型蓄電池では、エネルギー密度に代わり、環境負荷とコストパフォーマンスが最優先される。そこで問題になるのは、電池内で電荷の運び手となるリチウムと充放電過程を通じ正極の電荷中性を維持する機能を担うレドックス対としてのコバルト等遷移金属の埋蔵量、年産量の制約で、負極ではリチウムの代わりにナトリウムを、正極ではコバルトの代わりに鉄やチタン等の遷移金属を用いることができれば埋蔵量の制約が共に約3桁緩和し、環境負荷を大幅に低減できる。その半面、表1に示すようにナトリウムはリチウムに対し、標準電極電位が0.3 V以上高くなる上、イオン体積にして2倍以上、原子量にして3倍以上かさばるため、リチウムイオン電池用正極活物質の探索指針をそのまま流用できず、エネルギー密度上のハンディキャップ打開のため、新たな発想の材料設計が求められる。

表1 リチウムとナトリウムの比較

| 特性 | リチウム | ナトリウム |
|------------------------|---------------------|---------------------|
| 資源量比 | 1 | 1,000 |
| コスト（炭酸塩） ¹⁾ | \$5,000/t | \$150/t |
| 原子量 | 6.9 g/mol | 23 g/mol |
| イオン体積 | 1.84 Å ³ | 4.44 Å ³ |
| 理論容量 | 3,829 mAh/g | 1,165 mAh/g |
| 標準電極電位 vs. SHE | - 3.045 V | - 2.714 V |

次節では、ナトリウムイオン電池用正極活物質として、これまで本プロジェクトの下、当研究室で試行錯誤してきたこれまでの軌跡として、層状岩塩酸化物 NaFeO_2 、層状硫化物 TiS_2 、パイライト型硫化物 FeS_2 、ペロブスカイト型フッ化物 FeF_3 、フッ素化ポリアニオン $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、有機系ロジゾン酸2ナトリウム $\text{C}_6\text{O}_6\text{Na}_2$ について紹介する。

3. ナトリウムイオン電池用正極候補

① **層状岩塩酸化物 NaFeO_2** ：層状構造をもつナトリウムイオン電池用酸化物正極活物質候補として NaFeO_2 がある。図1は AMO_2 型岩塩構造のStructure Fieldマップを示したものであるが、 A^+ と M^{3+} 両カチオン半径が近いとお互いが混じり合って不規則岩塩構造が安定相になり²⁾、正極としての活性度を示さなくなる。そのため、安価な LiFeO_2 や LiTiO_2 の層状岩塩相を安定相として得ることは困難である。ところが、ナトリウム含有系に目を転じると、 NaFeO_2 を含めすべての3d遷移金属が層状岩塩型 NaMO_2 を安定相にもつため、これらの電気化学活性な層状岩塩相を容易に得ることができる。図2は、通常の固相合成法によって得られた NaFeO_2 及びその類縁層状岩塩型酸化物正極活物質の対Na充放電プロファイルの例で、 LiCoO_2 類似の充放電プロファイルが得られている。充電に伴い、ハイスピン状態の鉄3価から鉄4価に酸化されることが、メスバウア測定により検出され、この3.3 V充放電プロファイルが $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ レドックスに起因することが確認された(図3)。この結果は、リチウム対極セルにて NaFeO_2 を充電した相から鉄4価メスバウアシグナルを検出した武田らの結果³⁾と矛盾しない。この対Na 3.3 V放電電圧は、対Liで換算すると LiCoO_2 同様、約4 Vに相当する。

② **層状硫化物 TiS_2** ： TiS_2 はリチウム二次電池において一番最初に市販された歴史的な正極活物質であるが、ナトリウムイオン電池の正極としても、極めて良好な可逆放電プロファイルを示す(図4)。対Li金属負極に対する充放電プロファイルは平坦性がよく、その平均放電電圧は約2.2 Vなのに対し、対Na金属負極に対する充放電プロファイルは二段のステップが存在し、その放電平均電圧は1.8 Vと約0.4 V程度低い値となる。この電位の差はリチウムとナトリウムの標準電極電位の差を反映したものである。Liセルの場合、 Li_xTiS_2 におけるリチウムの挿入サイトは $0 < x < 1$ の全インサージョン組成域を通じ、ファンデル

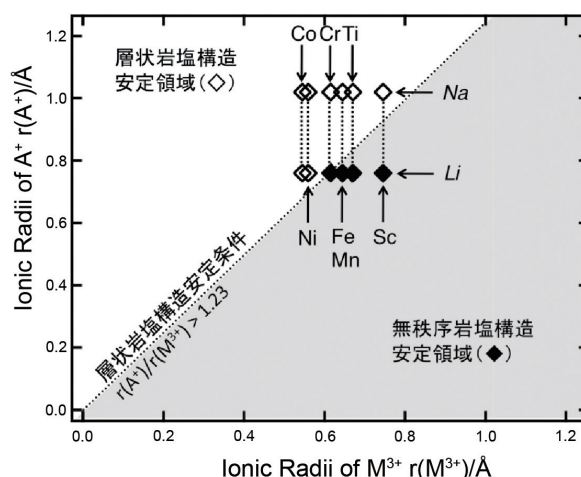


図1 岩塩型 AMO_2 のStructure Fieldマップ

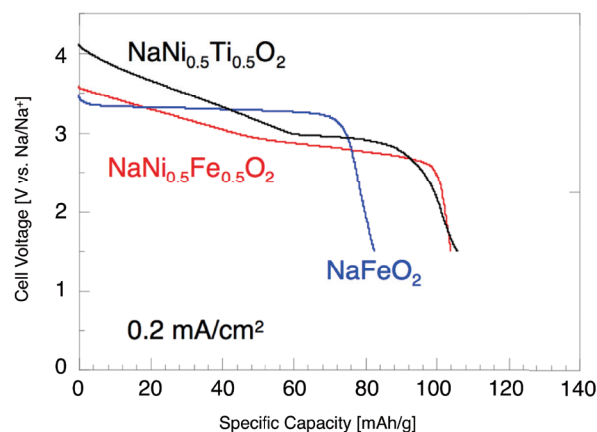


図2 NaFeO_2 類縁層状酸化物の対Na放電曲線

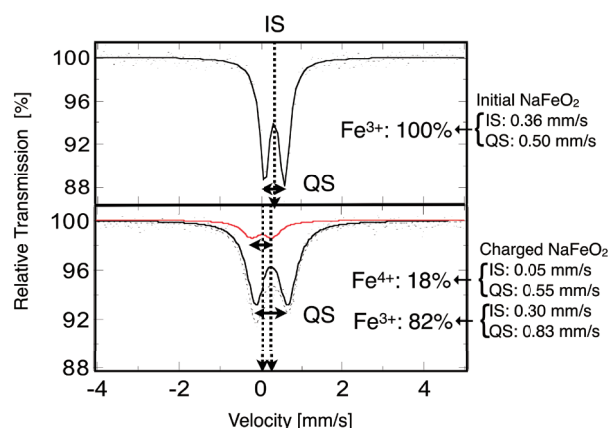


図3 初期および充電状態の Na_xFeO_2 の ^{57}Fe メスバウアスペクトル

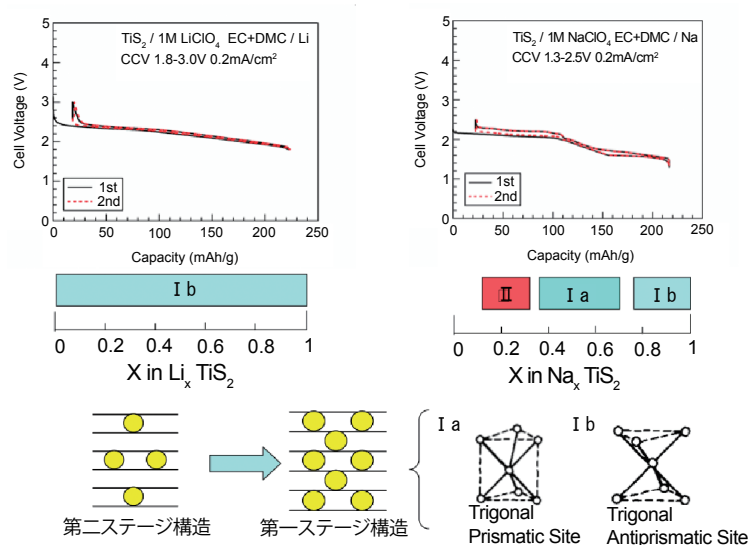
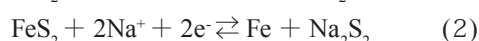
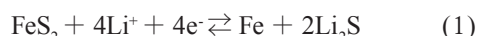


図4 TiS₂の対Liおよび対Na充放電特性

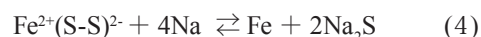
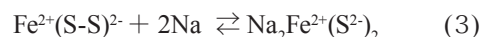
ワールスギャップ内のTrigonal Antiprismサイトと呼ばれる六配位八面体サイト(Ib相)である⁴⁾。一方、Naセルの場合には、高電位側第一放電平坦部はファンデルワールスギャップ1層おきにナトリウムが挿入した第二ステージ構造(II相)で、低電位側第二放電平坦部は全ての層間にナトリウムが挿入した第一ステージ構造に対応している。また、第二放電平坦部でもS-Na-Sの積層構造がA-b-AパターンのTrigonal Prism サイト(Ia相)から、A-b-C積層パターンのTrigonal Antiprism サイト(Ib相)へと挿入サイトの移行が観測されている⁵⁾。ここで注目されるのは、リチウムと比較してもほとんど遜色のない対ナトリウム充放電プロファイルで、1電子反応を仮定したTiS₂の理論容量240 mAh/gに肉薄する可逆容量を示している。

③ **パイライト型硫化物FeS₂**：三次元頂点共有のパイライト型FeS₂は、リチウム⁶⁾だけでなくナトリウムに対しても大容量可逆コンバージョン反応を示す興味深い系である。当初Kimら⁷⁾は、FeS₂が(1)式で記述される対Liコンバージョン反応同様、対Naに対して(2)式のようなコンバージョン反応を提案していた。



しかし、最近我々のグループで、S K-edge XANES測定により、充放電過程を追跡したところ、最初の2Naまでの反応では、(3)式に示すように鉄の価数は初期状態から2価のまま変化せずS=Sの二重結合が解離することで電荷中性を保っていることを確認した(その詳細は、本NEWS-

LETTER第6号に既報⁸⁾)。さらに2Na以上放電反応を続けるとようやくXPSのFeの2p_{2/3}結合エネルギーが710 eVから707 eVへ低下しはじめ、鉄2価から0価への還元が認められた。XRDでもNa₂S₂ではなくNa₂Sが検出されたことから、その全充放電反応式は(4)と確定された⁹⁾。



ここで興味深いのは、鉄が2価/3価の酸化還元反応のレドックス対として機能していない点、裏を返せば中心金属はことさら遷移金属でなくても構わないという点である。しかし、コンバージョン系電極最大の問題はその可逆性にあり、インサージョン反応系TiS₂と比べると、その差は顕著である(図5)。通常、コンバージョン系電極活物質

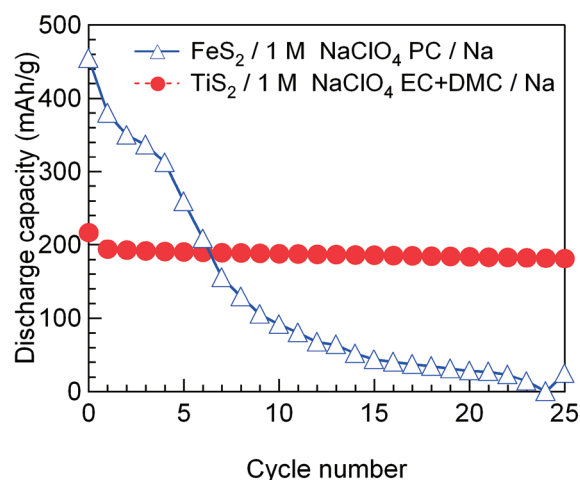


図5 FeS₂およびTiS₂の対Naサイクル特性

は合金負極同様、充放電に伴う電極体積変化の大きさが問題視され、イミド系のような強固なバインダーに期待が集まる。ただ、硫化物系の場合にはさらにもう1点、放電生成物である硫化ナトリウムの電解液への溶出も懸念材料で、硫化物を溶かしにくい電解液系の探索がコンバージョン系硫化物正極の成否を握るキーポイントと考えられる。そのヒントと思われるのが、反応式(4)と類似の可逆充放電反応をする300℃高温作動のNAS電池(5)である。この系では正負極とも液体状態で動作させ、固体電解質で仕切られていることで、正負極の体積変化や反応生成物の電解液への溶出の問題を解決し、市販二次電池ではトップクラスの可逆性を実現している。



ちなみに(5)式の正負極双方の重量で割った理論容量が260 mAh/gに対し、(4)式の理論容量はその倍近い506 mAh/gもあり、しかも室温駆動が可能のため、その可逆性解決への期待は大きい。

④ フッ素化ポリアニオン系 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ ：ハードカーボンのようなNaを持たない負極とイオン電池を組む場合、正極はNa源としての機能も果たす必要があり、さらにイオンサイズの大きなナトリウムに対して、大きな拡散のボトルネックを確保したインサージョンホストを設計しようとするとうとう二次元層状構造か、さもなければ三次元頂点共有骨格主体の嵩高いマトリックスを組む必要がある。となると、頂点共有の連結子として機能するNa含有 PO_4 リン酸ポリアニオン系が有力候補となる。ナシコン型 $Na_3V_2(PO_4)_3$ ¹⁰⁾や Na_2FePO_4F ^{11, 12)}など、この条件を満たす候補は複数あるが、その中でも現在もっとも良好な充放電特性を示しているのが、 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ である。この系はもともとBarker¹³⁾らにより、対Li電池用正極として最初に報告された系で、Naに対し充放電できるかどうかは不明であった。しかし、一連の $Na_3M_2(PO_4)_2F_3$ ($M = V, Ti, Fe$)は

図6のような対Na可逆充放電プロファイルを示すことが本プロジェクトで明らかとなった。中でも特筆されるのは、電気陰性度の高いフッ素が含まれている効果もあって、4V級の高電圧放電平坦部が $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ で見出され、リチウム系正極と電圧互換性のあるナトリウムイオン電池実現の可能が確認された点にある¹⁴⁾。

⑤ 有機系ロジゾン酸2ナトリウム $Na_2C_6O_6$ ：上述④のポリアニオン系のように嵩高いマトリックスがナトリウム向けホストとして有望だとするならば、嵩高すぎて比容積エネルギー密度が稼げないとリチウム系では不評だった有機系正極がナトリウム系では俄然有望株として再脚光を浴びる可能性が出てくる。しかも、ただ単に嵩高だけでなく、大きなナトリウムがインサージョンすることで、分子系全体のマクロな結晶性が損なわれても、個々の有機分子単体自体が壊れない限り、可逆なホストゲスト機能が維持できる期待がある。そこで我々が着目したのが、無水ロジゾン酸二リチウム $Li_2C_6O_6$ である。この系はリチウム電池用正極としてC/40の低レート充放電ながら500 mAh/gを超える大容量がTarasconグループ¹⁵⁾から発表されており、この系の基本的なホストゲスト機能は実証済である。硫黄や水素を含まない有機分子系のため、Liとの置換反応等、可逆性を損なう副反応のリスクが小さく、また、リチウムをナトリウムに置き換えた無水ロジゾン酸二ナトリウム $Na_2C_6O_6$ を使えば、Na源としても機能できる可能性があるとして期待した。得られた対Na充放電プロファイルは図7の通りである¹⁶⁾。ここで特筆すべきは、従来の有機系正極と違い、 $Na_2C_6O_6$ は過剰な導電剤の添加を必要としない点である。図7は、この系は重量比で $Na_2C_6O_6 : AB : PTFE = 70 : 25 : 5$ の正極ペレットの試験結果であるが、導電剤や結着剤なしの圧着ペレットでも100 mAh/g程度の2V放電が可能であることがわかっている。

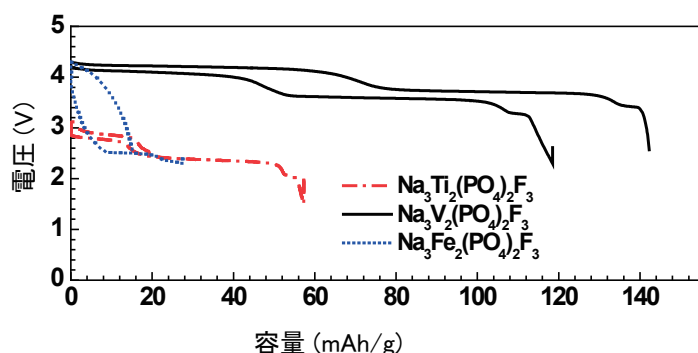


図6 $Na_3M_2(PO_4)_2F_3$ ($M = V, Ti, Fe$) の対Na充放電プロファイル

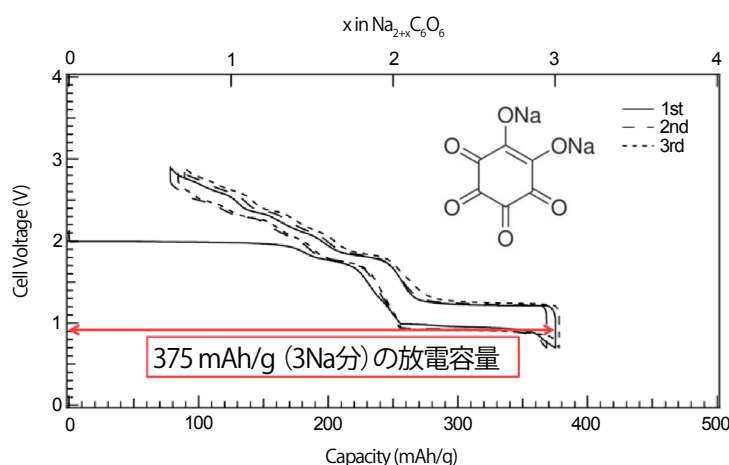


図7 $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ の対Na充放電プロファイル

4. まとめ

§3でも紹介したように、リチウムに対する数々のナトリウムの欠点は必ずしも克服不可能なことばかりではなく、場合によっては利点にもなりうる痛快などんでん返しの事例がいくつか見つかってきている。本編で紹介しきれなかったこれらナトリウムの面白いトピックスを断片的ながら列記し、まとめにかえる。

1) ナトリウムのイオン半径がリチウムより大きい分、クーロン引力が小さく、脱溶媒和エネルギーが小さいはずで、脱溶媒和過程が拡散律速¹⁷⁾ならば、リチウム電池系よりも高速な充放電がナトリウム電池系で実現されても不思議ではない。現に、ナシコン型固体電解質ではリチウム系 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ [$\sigma = 2.4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$]¹⁸⁾より高いイオン伝導度がナトリウム系 $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ [$\sigma = 1.06 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$]¹⁹⁾にて報告されており、正極内の固相拡散においても、Naの方がホスト酸素との結合が弱いことに起因して、たとえば層状岩塩型 LiCoO_2 よりも NaCoO_2 の方がインターカランの拡散障壁が低くなるという計算結果が報告されている²⁰⁾。

2) リチウム正極系 LiNiO_2 では Li^+ のイオン半径が 0.96 \AA (6配位) と小さく、イオン半径 0.83 \AA (6配位) の Ni^{2+} 等遷移金属とカチオンミキシングして電気化学的に不活性な岩塩相を作りやすく、 LiMnO_2 や Li_2MnO_3 等層状酸化物が充放電過程でスピネル化が進行し、正極特性の劣化をきたす現象が知られているが、イオン半径が 1.16 \AA (6配位) と嵩高い Na^+ では逆にこのような劣化モードが起りにくい²¹⁾。 NaFeO_2 が層状構造を安定相にもつに対し、 LiFeO_2 では、

層状構造を通常法では安定に得られないのもひとえに Na^+ が Fe^{3+} より大きなイオン半径をもつ賜物といえる。

3) ナトリウムはリチウムより反応性が高いため、たとえば $\text{LiF} + \text{FeF}_2 \rightarrow \text{LiFeF}_3$ がメカノケミカル合成できないのに対しナトリウム塩では簡単に $\text{NaF} + \text{FeF}_2 \rightarrow \text{NaFeF}_3$ を室温メカノケミカル合成できる。同様に、ポスト鉄オリビン候補として注目されている $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ は未だ合成報告例がないが、そのナトリウム塩 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ は単相合成が容易に可能である。

4) ナトリウムでは合金を作る元素がSnやPb等に限られ、Alなどと合金化しないため、Liでは銅基板を選択せざるを得なかったのが、ナトリウムでは安価なAlを安心して使えるメリットがある。電位に関しても、ナトリウムはリチウムより標準電極電位が高い分、リチウム金属負極では電位的に使えないイオン液体等を使える可能性がある。事実NASICONの固体電解質は通常金属リチウムと接するだけで反応し変色するが、金属ナトリウムとは反応しないため固体ナトリウム負極を使えることがわかっている。

なによりナトリウムイオン電池をやる上でもっとも勇気付けられるのは、我々の生体系自身がそのエネルギー代謝、神経伝達にリチウムではなくナトリウムやカルシウム、カリウムを電荷担体を選択している点にある。自然界の摂理と同じ電荷イオンやレドックスの選択には一分の理があるに違いないという信仰に近い信念が、我々のよりどころでもある。

謝 辞

本研究の成果は、元素戦略プロジェクト登録メンバーである喜多條鮎子特任助教、小林栄次教務職員、智原久仁子支援研究員、趙潔博士課程二年をはじめとする現岡田研メンバー、ならびに朴選一博士（現サムソン）、高橋佑典（現いすゞ）、原聡（現三菱電機）、黒田雄大（現松下）、山口純平（現電源開発）ら卒業生、そして山木準一名誉教授（現京都大学特任教授）の協力によるものです。

参考文献

- 1) M. D. Slater, D. Kim, E. Lee, and C. S. Johnson, *Adv. Funct. Mater.*, **1** (2012).
- 2) 武田保雄、第4版実験化学講座16無機化合物、第4章金属元素の化合物II、丸善、p.328 (1993)
- 3) Y. Takeda, K. Nakahara, M. Nishijima, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Takano, and R. Kanno, *Mat. Res. Bull.*, **29**, 659 (1994).
- 4) W. B. Johnson and W. L. Worrell, *Synthetic Metals*, **4**, 225 (1982).
- 5) J. Rouxel, M. Danot, and J. Bichon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **11**, 3930 (1971).
- 6) E. Strauss, D. Golodnitsky, K. Freedman, A. Milner, and E. Peled, *J. Power Sources*, **115**, 323 (2006).
- 7) T. B. Kim, J. W. Choi, H. S. Ryu, G. B. Cho, K. W. Kim, J. H. Ahn, K. K. Cho, and H. J. Ahn, *J. Power Sources*, **174**, 1275 (2007).
- 8) 喜多條、山口、*Novel Carbon Resource Sciences NEWSLETTER*, **6**, 21 (2011).
- 9) 山口、喜多條、小林、岡田、山木、電気化学会第79回大会、3D25 (2012).
- 10) 岡田、土井、山木、電池技術、**22**, 81 (2011).
- 11) N. Recham, J.-N. Chotard, L. Dupont, K. Djellab, M. Armand, and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **156**(12), A993 (2009).
- 12) Y. Kawabe, N. Yabuuchi, M. Kajiyama, N. Fukuhashi, T. Inamasu, R. Okuyama, I. Nakai, and S. Komaba, *Electrochim. Commun.*, **13**, 1225 (2011).
- 13) R. K. B. Gover, A. Bryan, P. Burns, and J. Barker, *Solid State Ionics*, **177**, 1495 (2006).
- 14) 智原、中本、I. D. Gocheva、岡田、山木、第52回電池討論会 (2011) .
- 15) H. Chen, M. Armand, G. Demailly, F. Dolhem, P. Poizit, and J.-M. Tarascon, *ChemSusChem.*, **1**, 348 (2008).
- 16) 中條、喜多條、小林、智原、岡田、山木、電気化学会第79回大会、3D27(2012).
- 17) N. Nakayama, T. Nozawa, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, and K. Kikuchi, *J. Power Sources*, **174**, 695 (2007).
- 18) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *Bull. Chem. Jpn.*, **65**, 2200 (1992).
- 19) H. Khireddine, P. Fabry, A. Caneiro, and B. Bochu, *Sensors and Actuators B*, **40**, 223 (1997).
- 20) S. P. Ong, V. L. Chevrier, G. Hautier, A. Jain, C. Moore, S. Kim, X. Ma, and G. Ceder, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3680 (2011).
- 21) X. Ma, H. Chen, and G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.*, **158**(12), A1307 (2011).

中国の「倏約イノベーション」の背景要因と東アジアの環境改善に及ぼす影響に関する研究

九州大学大学院経済学研究院 堀井 伸浩
Kyushu University Nobuhiro Horii

研究の背景

東アジア圏においては目覚ましい経済成長とともに環境問題が深刻化する状況が見られる。発展途上国の経済発展過程において環境問題は普遍的に見られる現象である一方、後発であるがゆえに先進国の経験、技術を援用し、急速に対応を進める可能性がある。カギとなるのが対策技術を導入、普及させることであるのは言うまでもないが、技術は対象国の政治、経済、社会的文脈の影響を受け、導入を促すには制度構築が必要となってくる。

こうした問題意識に基づき、筆者は環境対策技術の担い手である企業を育成するための産業政策について研究を進めている。特に中国を対象国とし、企業調査などのフィールドワークを主な研究方法として、環境技術の導入を実際に進めていくために必要な条件について考察している。具体的には、排煙脱硫装置、風力発電、石炭高効率発電といった技術についてケーススタディを行っている。

中国で急速に進展する環境対策

一般のイメージでは依然として中国は、「環境汚染がひどい汚染大国」といった印象が大方ではないだろうか。しかし第11次五カ年計画期間（2006年～2010年）においては、中国の省エネルギー・環境対策が急速に進展している（図1）。エネルギー効率を示すエネルギー消費のGDP原

単位は2010年の水準は2005年に比較して19.1%改善している。また主要な大気汚染物質であるSO₂については同様に14.3%、水質汚染の程度を示すCODについては同12.5%の改善となっている。もちろん絶対的水準で言えば、中国の汚染状況は依然深刻であるといわざるを得ないが、ここ数年で大きく改善の方向に向かっている事実到我々はもっと注目すべきだと思われる。私がケーススタディを行っている排煙脱硫装置、風力発電、石炭高効率発電といった技術の導入こそが中国の大きな変化をもたらした要因なのである。

中国の「倏約イノベーション」

先に挙げた技術の中国における普及過程を分析すると非常に興味深い点に気付く。いずれも当初は海外からの技術導入によって普及が始まるが、その後中国の国内企業が国産化に成功し、大きな市場シェアを獲得するようになるという現象である。中国企業が市場シェアを拡大する上で最大の武器となるのがコスト競争力である。海外企業の製品と比べると、風力発電や高効率石炭火力では3割から4割程度割安であり、排煙脱硫装置に至っては8割近くも低いコストで導入可能となった。このコストダウンが技術導入に弾みをつけ、近年の急速な省エネルギー・環境対策の進展につながったと言える。

ケーススタディを通じて、私はこうした中国企業による驚異的なコストダウンにはいくつかの要因が指摘できると考えている。すなわち、①低廉な生産コスト（但し、人件費よりも部材のコストダウン、それを可能にした国内の部材メーカーを組織するマネジメント力が重要）、②市場ニーズを的確に反映した技術改造、③巨大な市場規模を活用した規模の経済性、④同時に市場が巨大であるがゆえに多数の企業が競争を展開、⑤市場参入と引き換えに先進国の技術移転を促す政府の政策、⑥技術のレベルアップに拘泥せず、技術とコストの総体的バランスを取るビジネスモデルの工夫（例：アフターサービスで技術的劣勢をカバー）といった要因である。

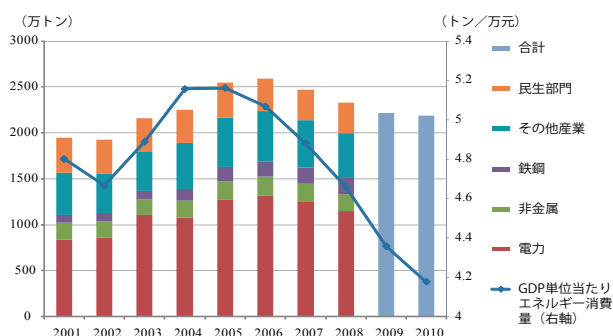


図1 中国のエネルギー消費のGDP原単位およびSO₂排出量の推移
(出所)『中国環境統計年報2009』および新聞報道

こうした点を踏まえると、中国企業によるコストダウンは決して偶然ではなく、構造的変化によって生じていると言える。英誌Economistは2010年4月15日号の特集で、中国やインドでは「儉約イノベーション」(frugal innovation)と呼ぶべき変化が進行中で、両国の企業が生産する製品を単なる低品質の安物とだけ認識することは誤りであると主張している。私は省エネルギー・環境分野においても「儉約イノベーション」が進行中であると考えている。

日本の技術を東アジアに展開していくために

「儉約イノベーション」によって中国企業が台頭している現実、日本企業が海外戦略を真剣に再考しなければならないことを意味している。端的に言えば、日本の技術は品質は世界最先端水準であっても実際にはなかなか売れていないのが現実である(表1)。排煙脱硫装置も高効率石炭火力発電も日本は技術的にはトップクラスでありながら、中国市場では存在感をほとんど全く示せていない。むしろ欧米企業の方が中国企業の「儉約イノベーション」をうまく取り込んでビジネスを展開している。

「環境汚染大国」のレッテルを貼られる中国であるが、風力発電設備の導入量では2010年に世界第1位となったことはご存知だろうか。今後世界の省エネルギー・環境ビジネスの中心が途上国に移っていくことは間違いなく、なかでも中国は当面圧倒的なシェアを占めることになるだろう。

「環境市場大国」として急速に存在感を高める中国で日本の技術をどのように位置付けることができるか?恐らくは既存の技術そのままでは競争力がない。したがって中国企業と協働し、「儉約イノベーション」を取りこむ必要が出てくるだろう。しかしそれに成功すれば、対策コストを大幅に低下させることで中国に続く東アジアの途上国における省エネルギー・環境対策を更に急速に進めることにつながるだろう。日本の技術を市場で展開するために何が必要か、こうした問題意識に対して、具体的提言ができるような研究を今後も進めていきたい。

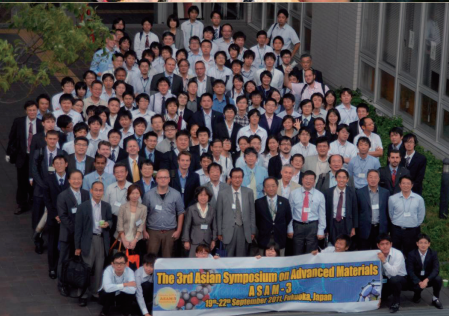
| | 脱硫企業名称 | 脱硫設備容量 / MW | | 技術移転元 |
|----|-----------------|-------------|--------|-------------------|
| | | 導入済 | 契約量合計 | |
| 1 | 北京国電龍源環保工程有限公司 | 39,663 | 68,829 | ドイツ |
| 2 | 武漢凯迪電力環保有限公司 | 34,310 | 49,700 | 米国、ドイツ |
| 3 | 中国博奇環保科技有限公司 | 32,870 | 52,496 | 日本 |
| 4 | 浙大網新機電工程有限公司 | 22,200 | 39,300 | イタリア、フランス |
| 5 | 中電投運達環保工程有限公司 | 20,744 | 41,822 | オーストリア、日本 |
| 6 | 山東三融環保工程有限公司 | 19,070 | 26,420 | ドイツ |
| 7 | 福建龍淨環保股份有限公司 | 18,040 | 42,360 | ドイツ |
| 8 | 浙江天地環保工程有限公司 | 16,350 | 19,050 | 米国、ドイツ |
| 9 | 清華同方環境有限責任公司 | 16,105 | 26,872 | オーストリア、中国 |
| 10 | 中国華電(集团)工程有限公司 | 14,287 | 23,662 | 米国、日本 |
| 11 | 江蘇蘇源環保工程有限公司 | 13,720 | 18,925 | 中国 |
| 12 | 中国大唐環境科技工程有限公司 | 12,080 | 18,310 | オーストリア |
| 13 | 北京国電清新環保有限公司 | 10,770 | 11,960 | 韓国、中国 |
| 14 | 貴州星雲環保有限公司 | 8,455 | 8,400 | ドイツ |
| 15 | 北京朗新明環保科技有限公司 | 5,460 | 6,860 | 中国 |
| 16 | 浙江菲達環保科技有限公司 | 5,140 | 7,180 | ドイツ |
| 17 | 広州市天賜三和環保工程有限公司 | 4,410 | 6,680 | アメリカ、デンマーク、ドイツ、中国 |
| 18 | 山東電力工程諮詢院有限公司 | 4,005 | 4,835 | オーストリア、中国 |
| 19 | 浙江藍天求是環保有限公司 | 3,985 | 6,645 | オーストリア、イタリア |
| 20 | 湖南永清脱硫股份有限公司 | 3,965 | 4,565 | イタリア、米国、ドイツ |

表1 中国の排煙脱硫装置のトップ20社
(出所) 国家發展改革委員会および各社のホームページより作成



図2 中国内蒙古のウィンドファーム

- 堀井伸浩編『中国の持続可能な成長—資源・環境制約の克服は可能か?』日本貿易振興機構アジア経済研究所、2010年3月。
- 「「新興国」中国の台頭と日本の省エネルギー・環境分野における国際競争力：今後のグリーンイノベーションの帰趨を握る対中国市場戦略」(『中国経済』2010年6月号)、日本貿易振興機構、2010年6月、pp.35-60。



SYMPOSIUM WORKSHOP SEMINAR FISCAL YEAR 2011

Symposium

[共催] **第21回万有福岡シンポジウム —進化する機能性分子—**

日時：2011年5月21日

場所：九州大学医学部百年記念講堂

[主催] **The 7th International Symposium on Novel Carbon Resource Sciences**

— Green Materials for Sustainable Society —

日時：2011年6月23日～24日

場所：延世大学（韓国）

[共催] **第3回アジア先端材料シンポジウム (ASAM-3)**

日時：2011年9月19日～22日

場所：九州大学筑紫キャンパス

[主催] **GCOE「新炭素資源学」公開講座**

～今後のエネルギーベストミックスへ向けた課題と展望～

日時：2011年11月27日

場所：九州大学筑紫キャンパス

[共催] **The 7th International Conference on Clean Coal Technology and Fuel Cells (CCT-FCs-2011)**

日時：2011年11月8日～9日

場所：九州大学筑紫キャンパス

[共催] **Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences 13**

日時：2011年11月23日～24日

場所：九州大学筑紫キャンパス

[共催] **地球科学技術に関する国際シンポジウム2011**

日時：2011年12月6日～7日

場所：九州大学伊都キャンパス 稲盛財団記念会館

[共催] **2011 Sino-Australian Symposium on Advanced Coal and Biomass Utilisation Technologies**

日時：2011年12月9日～11日

場所：武漢（中国）

[主催] **The 8th International Symposium on Novel Carbon Resource Sciences**
— Eco-friendly Materials and Processes for Low-Carbon & Sustainable Society —

日時：2011年12月15日～16日

場所：National Environmental Engineering Research Institute（インド）

Workshop

[共催] **4th G-COE International Workshop on Energy and Environment in Chemical Engineering**

日時：2011年9月28日

場所：九州大学伊都キャンパス 鉄鋼リサーチセンター

[共催] **The 4th KU-KU (Kyushu Univ. - Korea Univ.) Joint Workshop on Functional Materials**

日時：2011年9月29日～30日

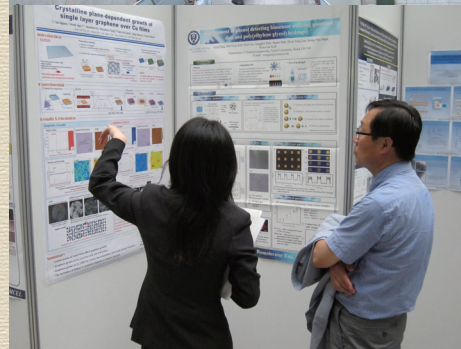
場所：熊本県 山鹿市 清流荘

協賛・後援セミナー

Japan-Korea Joint Symposium 2011 on Hot Trends of Polymeric Materials in INT and IBT

日時：2011年10月20日～22日

会場：九州大学筑紫キャンパス 先端物質化学研究所



主催 第8回新炭素資源学国際シンポジウム

The 8th International Symposium on Novel Carbon Resource Sciences

— Eco-friendly Materials and Processes for Low-carbon & Sustainable Society —

日時：2011年12月15日～16日

場所：National Environmental Engineering Research Institute (インド)

九州大学大学院総合理工学研究院 寺岡 靖剛、湯浅 雅賀

九州大学科学技術イノベーション政策教育研究センター 諸賀 加奈

2011年12月15-16日に、第8回新炭素資源学国際シンポジウムが、“Eco-friendly Materials and Processes for Low-carbon & Sustainable Society”をテーマに、インド・ナグプルの国立環境工学研究所(NEERI: National Environmental Engineering Research Institute)との共催で開催されました。本シンポジウムには、日本、インド、インドネシア、韓国、チェコから合わせて122名の参加がありました。

開会セレモニーに続き、拠点リーダーの永島英夫教授(九州大学先端物質化学研究所)の講演が行われ、グローバルCOEプ

ログラム「新炭素資源学」の背景・目的・計画、及びこれまでの活動内容などについての紹介がありました。

本シンポジウムでは、2日間にわたって招待講演20件、一般講演16件、さらにポスター発表も行われました(セッション1～3: 1日目、セッション4～5: 2日目)。まず、初日のセッション1では、環境触媒をテーマとして、寺岡靖剛教授(九州大学大学院総合理工学研究院)から、ペロブスカイト型酸化物を環境触媒として応用する際の材料組成設計と材料合成法的重要性についての報告がありました。セッション2では、

鉱物資源などに関する問題が取り上げられ、Sudarto Notosiswoyo教授(インドネシア・バンドン工科大学)によって鉱山における環境アセスメントに対する取り組みについて説明があり、ニッケル鉱山におけるクロムイオン濃度についての調査結果の紹介がなされました。セッション3では、水質浄化に対する材料などについての講演が行われました。笹木圭子教授(九州大学大学院工学研究院)により、金属酸化物を中心とした材料による水汚染物質の除去について、材料の合成と結晶構造の観点から説明がありました。



2日目に開催されたセッション4では、浄化触媒や電極触媒など幅広い分野の環境関連材料についての報告が行われました。Nitin Labhsetwar博士(NEERI)により、クリーンエネルギー・環境分野における低コスト触媒開発の観点から、ペロブスカイト型酸化物等の、酸化物のCO、メタノール、PM酸化活性やNOx分解酸化活性に関する説明がなされました。セッション5では、クリーンな再生可能エネルギーに関する講演があり、林潤一郎教授(九州大学先端物質化学研究所)からバイオマス等の低品位炭素資源の水素・COへのガス化に関する考察とこれまでの取り組みについての紹介が行われました。いずれのセッションにおいても、分野を越えた活発な議論が繰り広げられました。

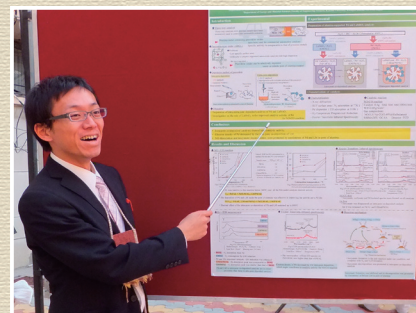
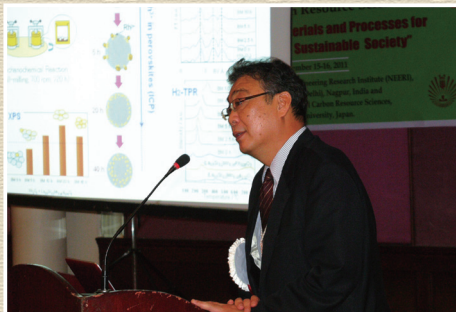
ポスターセッションでは、それぞれ3分間で報告内容の概要について説明(フラッシュプレゼンテーション)をした後、1時間のポスター発表(32件)が行われました。このポスター発表では、工学から経済学分野を含む報告がなされ、質疑応答の中で、異

なる分野の研究者からの質問に対し、自身の研究をわかりやすく熱心に説明する学生の姿が見受けられました。さらに、専門分野に関わらず、学生や研究者の間で活発な議論が交わされ、特に、学生は研究に対してより一層理解を深めることができ、また私たち参加者にとっても大変有意義な時間を持つことができました。

閉会時には、Satish R. Wate博士(NEERI所長)より、インド国内のエネルギー・環境問題を踏まえて、NEERIでの研究概要や取り組みについて紹介があり、本シンポジウムは盛会のうちに閉幕しました。

また、シンポジウムでの講演発表とは別に、本学からの参加者はフィールドワークという形で炭鉱などへ訪問する機会を得ました。本シンポジウム前日には、ナグプル市郊外の露天炭鉱に赴き、インドにおける石炭採掘の現場を見学しました。本学よりシンポジウムやフィールドワークに参加した学生の多くは資源工学の研究に携わっており、特に、炭鉱への訪問は、彼らにとって今後の研究につながる貴重な経験になりました。

最後に、強行日程ではありましたが、今回のインド訪問において様々な体験をさせていただいたことで、グローバルCOEにおける研究活動のより一層の活性化・深化が図られました。本シンポジウムの開催に、ご尽力いただいたNitin Labhsetwar博士をはじめ、スタッフの方々に心より感謝申し上げます。



九州大学グローバル COE 「新炭素資源学」 公開講座 ～エネルギーベストミックス～

日時：2011年11月5日

場所：九州大学筑紫キャンパス

九州大学大学院総合理工学研究院 大瀧 倫卓

公開講座「エネルギーベストミックス」は、平成23年11月5日(土)10:00～16:00に、九州大学筑紫キャンパスの筑紫地区総合研究棟(C-Cube)を会場として開催されました。共催は国公立大コンソーシアム・福岡で、フクオカサイエンスマンスの一環としても催行されました。

公開講座では、英語同時通訳付き講演会「今後のエネルギーベストミックスへ向けた課題と展望」(講師：堀史郎客員教授)とG-COE学生によるディベート"Next Energy Best Mix in Your Life"(進行：大瀧倫卓准教授)が主会場である筑紫ホールで開催され、並行して筑紫地区の3研究

室を対象とした一般向け・G-COE学生向けのラボツアーや、C-Cube3階を会場としてG-COE参加研究室の紹介展示とちびっ子・一般向けの体験実験コーナーが開催されました。講演会には学内外から186名の参加者があり、さらに体験実験コーナーは多数の一般参加者で盛況でした。



| | | |
|---|---|---|
| | 1 | |
| 2 | 3 | 4 |
| 5 | 6 | 7 |

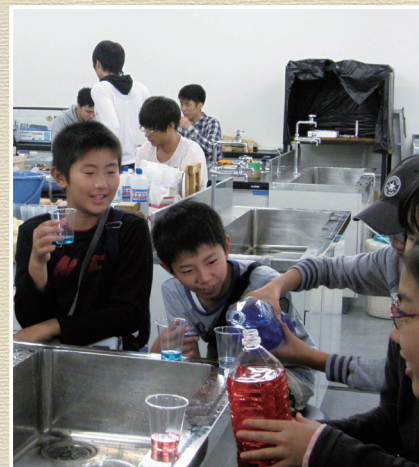
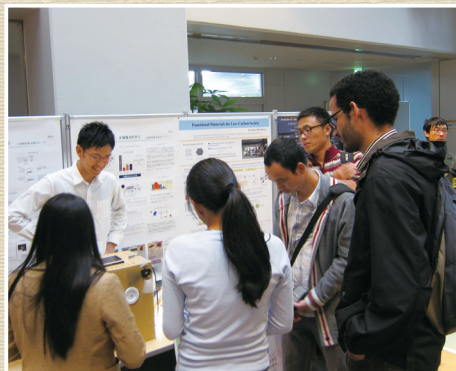
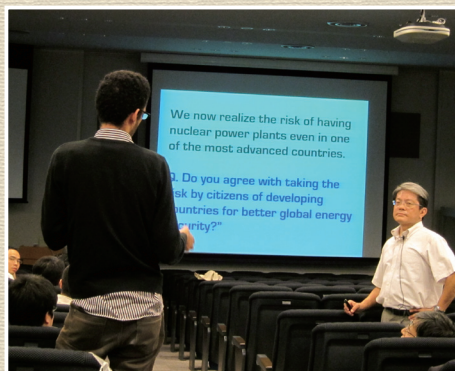
1.【講演】堀 史郎(経済産業省 資源エネルギー庁 国際エネルギー情報調査官、九州大学客員教授)

「今後のエネルギーベストミックスへ向けた課題と展望」

2&5. G-COE 学生ディベート

3&6. 研究室紹介パネル展示コーナー

4&7. ちびっ子・一般向け体験実験コーナー



共催 The 7th International Conference on Clean Coal Technology and Fuel Cells (CCT-FCs-2011)

日時：2011年11月8日～10日

場所：九州大学筑紫キャンパス(8日～9日)、電源開発(株)若松研究所(10日)

九州大学炭素資源国際教育研究センター 宇佐美 正博

The 7th International Conference on Clean Coal Technology and Fuel Cells [CCT&FCs-2011(第7回クリーンコールテクノロジーと燃料電池に関する国際会議)]を2011年11月8日(火)～10日(木)に、(財)電力中央研究所と九州大学が共催で、筑紫キャンパスでの2日間の会議開催と最終日に電源開発(株)若松研究所のサイ

トツアーを行いました。日本、中国、韓国、オーストラリア、インドから、著名な研究者を招へいし、クリーンで高効率な石炭の利用技術や燃料電池の最新の開発動向や研究成果を発表し活発な議論を行いました。シンポジウムへの参加者は約100名、最終日のEAGLE 石炭ガス化プラントのサイトツアーには、31名が参加しました。

【特別講演】

Chikao Kanaoka (金沢大学名誉教授)

"High Temperature Dust Collection Technology
– Past and Future –"

David J. Harris, Daniel G. Roberts

(オーストラリア CSIRO Energy Technology)

"Australian R&D Supporting the Transition to High Efficiency,
Low Emission Power Generation Technologies"

【基調講演】 11件

共催 The 13th Cross Straits Symposium (CSS-13)

日時：2011年11月23日～24日

場所：九州大学 筑紫キャンパス

九州大学大学院総合理工学府 大曲 新矢

Cross Straits Symposium (CSS) は、釜山大学 (Pusan National University: PNU)、浦項工科大学 (Pohang University of Science and Technology: POSTECH)、九州大学の三校共催のシンポジウムであり、「英語による、物質、エネルギー、環境を融合した研究発表」を通じて学生相互間の交流の場を設けることを目的とした国際学会です。今年で13回目となるCSS-13は、平成23年11月23-24日の日程で九州大学筑紫キャンパス(主幹校:九州大学、座長: 島ノ江教授)にて開催されました。教員・学生合わせて215名の参加があり、充実したプログラムと計139件の研究発表が実施されました。シンポジウムの企画、運営は学生協議会およびG-COE所属学生が主体的に関与しました。これはG-COEの「新炭素資源学国際演習」の国際化教育の趣旨と合致しているため、発表・討論のみならず、企画および運営に積極的に携わったコース学生には1単位が認定されます。

Environmentalに関する招聘講演で、Prof. Jeoung-Eun Oh (PNU) は "Current Research Trend about Micropollutants in Korea; With a Focus on Water"と

いう講演題目で、韓国の微量水質汚染物質に関する調査を報告しました。水質汚染物質のモニタリングは、環境保全の観点から重要な取り組みであり、排水処理場から地表水まで様々な水質調査結果を説明しました。Prof. Tae-woo LEE (POSTECH) は、グラフェンの大面積合成プロセスに関する研究報告を行いました。グラフェンは低抵抗かつ高速移動度を同時実現できる電極材料として注目されており、次世代エレクトロニクス素子の配線として高いポテンシャルを有しています。Ni capping layer/ビニールポリマー/SiO₂ ("/"は積層順序)の構造で高温1000℃アニール1分を施すことで、数レイヤーのグラフェンが得られることを報告しました。エネルギー分野における招待講演で、Prof. Tetsuo Tanabe (九州大学)は、"Energy, Economy and Society" という題目で、エネルギーと経済、社会生活の相関関係を明らかにし、持続可能な社会実現に向けた取り組みや、資源を効率的に利用する重要性を詳細に説明しました。環境調和型社会システムの構築は、全ての工学・科学分野において礎となるトピックスであり、大学院生を中心とした多く

の聴衆が活発な議論に参加していました。口頭セッションでは27件の大学院生による講演、ポスターセッションでは108件の研究成果が発表されました。分野別の発表内訳は、Energy 35%、Materials 46%、Environmental 19%でした。またポスター賞 (Outstanding Poster Award) に関しては、3大学から選考担当教員を選出し、厳正な審査のもと発表総件数の約10%にあたる12件の研究に対して授与されました。2日間の短い日程ではありましたが、大変密なプログラムのもと大盛況のまま会議は幕を閉じました。本シンポジウムを通じて、九州-韓国の大陸間を横断した3大学の親睦の深まり、研究活動の更なる飛躍につながることと期待されます。来年のCSS-14は釜山大学で開催が予定されています。

【特別講演】

Jeoung-Eun Oh (韓国 釜山大学)

"Current Research Trend about Micropollutants in Korea; With a Focus on Water"

Tae-Woo Lee (韓国 浦項工科大学)

"Graphenes Converted from Polymers"

Tetsuo Tanabe (九州大学)

"Energy, Economy and Society"

Ashok Arya (インド バーバ原子力研究センター)

"Ab-Initio Study of Phase Stability and Defects in Solids"

共催 The 13th Cross Straits Symposium (CSS-13) G-COE 学生ディベート

日時：2011年11月24日

場所：九州大学 筑紫キャンパス

九州大学大学院総合理工学府 荒平 高章、嶋田 雄介

2011年11月23日・24日に九州大学筑紫キャンパスで開催されたCSS13において、G-COE学生が主体となり企画・運営を行い、学生ディベートセッションを開催しました。

昨年(2010年)の3月11日、未曾有の大震災が日本で発生しました。その際に露呈した原子力発電依存型の電力供給の不完全な安全対策や情報の錯綜など、様々な問題点が発生し、現在、日本のみならず世界的に電力およびエネルギー問題に関心が高まっています。前回のディベートセッションでは福島第一原発事故後に開かれたこともあり、「原子力発電に賛成か否か」をテーマとして取り上げました。原子力発電は安定した電力を供給できることなどから継続すべきという賛成派と、人命が最優先で廃止すべきという反対派に分かれて活発に議論が行われました。また、再生可能エネルギーなどにも触れ、今後の電力供給の在り方についても学ぶことができました。これからは原子力発電の停止によるエネルギー供給量の減少や人口増加によるエネルギー需要の増加など、今後の電力・エネルギー供給の在り方が変わってくると予想されることから、この議題についてさらに考える必要があります。そこで今回は、増加するエネルギー需要に対して、その解決のための2つのアプローチ方法として「エネルギー生産量の増大とエネルギー消費量の減少のどちらが重要か」というテーマを設定しました。

学生ディベートは、CSS13の最終セッションにおいて、九州大学、釜山大学、浦項工科大学の学生49名により約2時間行われました。進行は2つのパートに分かれており、まずは、それぞれの大学から選出された計9名のパネリストが「世界のエネルギー消費と効率の現状」や「再生可能エネルギー」などのいくつかの視点からプレゼンテーションを行い、それに対して参加者が質問し、議論するパネリストセッションを

行いました。ある学生のプレゼンテーションでは、ドイツでは2021年までに再生可能エネルギーを全エネルギー消費の50%まで上げ、2024年までに原子力発電をなくし、2050年には全エネルギー消費の100%を再生可能エネルギーで賄うといった、具体的な国家としてのプランを紹介していました。参加者からは「本当にそれは実現可能なのか」などといった実現性や国家対策としての可能性に着目した質問が多く、参加者の学生の多くがエネルギー問題解決の方法について興味を持ち、真剣にエネルギー問題に向き合っている姿が伺えました。また、韓国の学生からは再生可能エネルギーがやはりエネルギー問題解決には重要であるという意見がありました。また、「エネルギー消費量を減らすため、公共交通機関に乗る」「使用しないコンセントは抜いておく」といった私たちができることに重点を置いてプレゼンする学生もあり、本パートでは国家レベルから市民レベルに至る多種多様な視点からエネルギー問題解決策について議論できたと思います。その後、ディベートセッションとして参加者全員が「エネルギー生産量の増大が必要」「中立」「エネルギー消費量の減少が必要」の3つのグループに分かれ、自由に意見を出し合いました。「エネルギー生産量の増大が必要」とする学生からは「エネルギー消費はいくら減らしてもゼロにはならないし、今後は人口増加の一途をたどるためエネルギー消費量は増えるだろう」「現在、私たちが使用している携帯電話などのデバイスを手放すこともできない」「エネルギー生産量は資源のリサイクルなどにより増大が可能だ」といった意見が出ました。一方、「中立」の学生からは「発展途上国はこれから多くのエネルギーが必要になるため、エネルギー生産量を増加させる必要がある一方で、先進国はエネルギー消費量を減らす努力を

すべきだ」「天然資源も減少していることから、エネルギー消費量を制御する努力は必要だ」という意見が聞かれました。特に、先進国や発展途上国といったその国の状況によるという意見については日本、韓国の学生だけでなくインドネシアからの留学生も交え、多くの議論が行われました。また、双方とも自然との調和は重要と考えており、現状の化石燃料による発電を再生可能エネルギーによる発電へと変えていく必要があるという認識を持っていました。今回のテーマに関して正解はありません。しかし、これから先、我々が必ず考えなければならない問題の一つであることは間違いありません。そこで、国境を越え様々な学生が集い、このような問題について考えることは大変意義があると思います。今回企画したディベートセッションが、参加した学生一人一人にとって、エネルギー問題の解決に関して考え、様々な知見を得ることに役に立つ場であったことを切に願います。

今回のセッションでは、日本、韓国だけでなく、東南アジアなどからの留学生も参加して活発な議論が行われました。エネルギー問題は私達にとって身近な問題であり、これからは私達にできることを考えていく必要があると思います。今回のセッションは、参加した各国の学生にとってグローバルな視点におけるエネルギー問題に対する考え方を知る良い機会になったと考えます。しかし、前回のディベートでも課題となっていた日本人学生の発言が少ない点は今回も課題として残りました。とくに「エネルギー消費量の減少が必要」とするグループの多くが日本人学生であったせいか、ほとんど意見がありませんでした。この原因としては、おそらく英語での発言に慣れていないためと考えられ、今後もこのような場に参加しディベートに慣れることで、自分の意見を発言できるようになると思います。

地球科学技術に関する国際シンポジウム 2011

International Symposium on Earth Science and Technology 2011

日時：2011年12月6日～7日

場所：九州大学伊都キャンパス 稲盛国際ホール

九州大学大学院工学研究院 佐々木 久郎、菅井 裕一

地球科学技術に関する国際的な連携を深めるための学術研究交流の場として、同分野に関連する国内外の10の大学および研究機関によって構成される「地球科学技術に関する国際連携ネットワーク (Cooperative International-Network for Earth Science and Technology, CINEST) (Chairmanは松井紀久男教授(九州大学))」が主催となって「International Symposium on Earth Science and Technology 2011」を開催しました。同国際シンポジウムでは123件(内G-COE学生発表19件)に及ぶ査読付論文提出および研究発表が行なわれ、地球科学技術に関する諸問題に関して活発な討議が行なわれました。とりわけ本シンポジウムでは、グローバルな視点に基づいて地球科学技術分野における重要課題に取り組む研究者によるプレナリーレクチャー [Masafumi NAGAO博士(国連大学)、Konstantin KRIVORUCHKO博士(ESRI, USA)]や

九州大学G-COE「新炭素資源学」についての特別セッション等を開催し、若手研究者の研究意欲を啓蒙するとともに、若手研究者の査読付論文発表に対して優秀論文賞を12名(内G-COE学生発表3名、受賞者リスト参照)に授与するなど、若手研究者に国際的な活躍の場を提供しました。今年度のシンポジウムでは2つのG-COEの特別セッションにおいて、

- Kwadwo Osseo - ASARE博士 (Penn State University, USA)
- Peter FEČKO博士 (VŠB - Technical University of Ostrava, Czech Republic)
- Alena LUPTAKOVA博士 (Institute of Geotechnics of Slovak Academy of Sciences, The Slovak Republic)
- Aryo Prawoto WIBOWO博士 (Institut Teknologi Bandung, Indonesia)
- Xuan Nam BUI博士 (Hanoi University of Mining and Geology, Vietnam)
- Candra NUGRAHA博士 (PT. Kaltim

Prima Coal, Indonesia)

による講演が行われ、活発な質疑応答がなされました。

【特別講演】

Masafumi NAGAO (国連大学)

"Educational Sustainable Development in Africa"

Konstantin KRIVORUCHKO (米国 ESRI 社)

"GIS, Spatial Statistics and Two Accidents at the Nuclear Power Plants"

受賞者リスト

【Best Paper Award】

Adi Maulana (Kyusyu Univ.), Amin Yousefi (Kyusyu Univ.), Asran Ilyas (Kumamoto Univ.), Elena Andreera (Hokkaido Univ.), Ko Hiroto (Kyusyu Univ.), Kousuke Nakamura (Tohoku Univ.), Masafumi Fujimoto (Kyusyu Univ.), Pavel Stasa (VŠB), Tomofumi Higuma (Kyushu Univ.), Wenyu Yang (Kyushu Univ.), Yasuyuki Samejima (Kyushu Univ.), Yudhitya Wicaksana (ITB)

【Best Poster Award】

Edy Nursanto (Gadjah Mada University), Chikara Okada (Kyushu Univ.), Sangmin OH (Sejong Univ.), Dewi Agustina Iryani (Kyushu Univ.), Masayuki Kuwata (Kyushu Univ.)



Kwadwo Osseo-ASARE 博士
"Nanoscience and Aqueous Processing"



Peter FEČKO 博士
"Utilization of High-Sulphur-Content Coal to Produce Ecological Fuel"



Alena LUPTAKOVA 博士
"Elimination of Metals from Acid Mine Drainage by Combination of Chemical and Biological-chemical Methods"



Aryo Prawoto WIBOWO 博士
"Econometric Model on Coal Production for Securing Indonesian Energy Supply and Economic Growth"



Xuan Nam BUI 博士
"Coal Mining Industry in Vietnam"



Candra NUGRAHA 博士
"The Efforts of PT. Kaltim Prima Coal in Resources Utilization -Its Relationship with PROPER Program"

共催 第3回 先端石炭・バイオマス利用技術に関する中国－オーストラリアシンポジウム

2011 Sino-Australian Symposium on Advanced Coal and Biomass Utilisation Technologies

日時：2011年12月9日～11日

場所：武漢（中国）

九州大学先端物質化学研究所 林 潤一郎

本シンポジウムは、2007年の第1回、2009年の第2回に続く「石炭およびバイオマスの先端利用技術」に関する第3回のシンポジウムです。本G-COEは、第2回と同様に本シンポジウムを協賛しました。本シンポジウムは、化石資源である石炭と再生可能資源であるバイオマスに共通する技術、そして、将来のバイオマス転換利用に適用できるブリッジ技術としての石炭利用技術、とりわけ熱化学・触媒化学転換技術の展開に焦点を定めた点が特徴です。当該分野における世界のリーディング研究者

が一堂に会して基礎研究とその将来展開を議論する点も意義あるところです。

本シンポジウムは、2011年12月9～10日に中国、武漢市において開催されました。主催は、過去2回のシンポジウムと同様、Curtin大学（オーストラリア、本G-COEの海外連携機関）および華中科技大学（中国）によります。会議代表者であるCurtin大学、Hongwei Wu教授を中心とする組織委員会が、オーストラリア、中国、アジア、欧州、アメリカ・カナダにおいて石炭・バイオマス転換利用に関する研究を推進し

ているリーディング研究者に学術論文投稿を呼びかけ、事前のqualificationによって50の論文がシンポジウム発表論文として選ばれました。これらの論文は、一会場で発表され、それゆえに、すべてのテクニカルセッションにおいて大変密度の高い議論が展開されました。

50の発表論文は、アメリカ化学会のEnergy & Fuels誌に投稿され、ピアレビューを経て37の論文が26巻1号に特別号として出版されました。本G-COEがサポートした研究からは4つの論文が掲載されました。

2012 Campus Asia Spring Seminar – Student Debate Session

日時：2012年3月12日～13日

場所：九州大学筑紫キャンパス

九州大学大学院総合理工学府 Jason H.C. YANG, Ai-Riyami SAUSAN, Yong HUANG, Byung-Jun KIM, Yasuhiro HINOKUMA

The student debate session was held on the second day of the 2012 Campus Asia Spring Seminar from March 12th to 13th. Kyushu University (KU), Japan, Shanghai Jiao Tong University (SJTU), People's Republic of China, and Pusan National University (PNU), Republic of Korea were the three participating Asian universities in this program. During the session, the students presented and debated about the existing energy and environmental problems in these countries. The students participated in the session have gained tremendously in many aspects. First of all, students have learnt to identify and layout solution plan efficiently. Then, students were given

opportunities to response to questions received simultaneously, which allowed the students to enhance their English communication skills. In addition, students had in depth understanding of the neighboring countries through discussing and exchanging of thoughts. Among all the students, the Global-Center of Excellence (G-COE) members benefited the most from taking the lead in hosting the session as a team.

Primary energy, electricity, and water environment problems were covered in the first part of the debate session. In the brief introduction to the primary energy consumption in the three countries, it was reported that China ranked number

one in energy consumption of 2432.2 million tons, Japan ranked 5th with 500.9 million tons, and Korea ranked 8th with 255 million tons in 2010. The energy consumption for the rest of the world was estimated to be around 8814 million tons. The main sources of energy in these countries include oil, coal, nuclear and renewable energy. China, Japan and Korea relied heavily on fossil fuels which exceeded over 50%, and nuclear energy was second to fossil fuels. During the session, many students strongly believed that renewable energy would be the future of energy, and started discussing how each country can promote this environmental-friendly energy. With fast developing economy, strategic

location, technological knowhow and capital investment, China has great potential of developing its own renewable energy. One student from SJTU commented that Japan is a developed country, and with its high technology conversion of primary energy from fossil fuels to renewable energy should be easier than any other countries. Several students from PNU proposed and agreed that biomass is the most favorable renewable energy with the current available resources and technology in Korea.

The group presenting the topic of electricity reported different forms of electricity generation in the three countries. Hydropower, thermal, nuclear and renewable energy including solar, wind, biomass, marine, geothermal and waste heat were discussed. Comprehensive comparison showed that China's thermal energy consumption was significantly higher than other countries between 2008 and 2010, while Japan has the highest consumption of nuclear energy followed by Korea. In their future energy consumption perspective, the students from KU estimated that by year 2032, Japan's thermal and nuclear energy consumption would decrease, and hydropower and renewable energy would increase the total energy consumption to 30% and 10%, respectively. The students from PNU stated that because of the rapid economic growth and improved living condition, nuclear energy is an indispensable alternative to maintain the cost and supply. The members from SJTU predicted that fossil fuels would still play a main role of power generation in China in the future. However, the increase in hydropower, nuclear and renewable energy would be an inevitable global energy trend.

The presentation on water environmental reported quality and quantity as the two main issues on the subject. The presenter specifically pointed out the importance of water quality with examples of water borne disease in the post-war Japanese society, the river pollution outbreak in Korea, and many serious water pollution incidents in China. In addition, water quantity was mentioned as a common issue in all three countries. Each country has an average water resource per capita much lower than the world's average. "Japan has been building dams and reservoirs of various sizes to tackle the problem," said a student from KU, "We are very proud to share this experience with our neighboring countries." Another student from KU said that it was not strange to find the cost of bottled water is higher than gasoline of the same volume in Japan. He added, "Japan always pays high attention to food safety, which requires more manpower, resources, and thus higher cost."

In the second part of the debate session, the topics on CO₂ emission and atmospheric environment problems were introduced. The fourth group summarized the recent condition of CO₂ emission in the three countries in recent years. The group remarked CO₂ emission as a problem and asked for a solution in the crowd. The discussion was quite active on this particular topic. The emission of CO₂ can be used directly or indirectly as an effective source of energy. However, audience agreed that the occurrence of CO₂ leakage might lead to a more serious problem. Opinions were divided toward the end of the discussion, yet everyone concurred that CO₂ emission need to be solved promptly.

The final presentation summarized the effect of

NO_x, and explained how NO_x is responsible for the increase of O₃ in the three countries. The presenter then denoted a critical increase of NO_x in China, while comparing a successful decrease in Korea. A student from PNU further commented that automobile is the main cause of NO_x increase; therefore a traffic restriction was enforced. He explained, "The government was looking for a way to cut down commuting by automobile, and decided to enforce the No-Driving-on-Monday policy to achieve that goal." The idea was widely accepted in the audience. Some participants thought that everyone should be more proactive on protecting our environment with or without government regulations.

The student debate session has served as a bridge between the students from the G-COE program and the students from the participating universities in the Campus Asia program. We have come to learn how to work together as a team and fabricate sophisticated presentations in a timely manner. In the session, students were very involved and willing to address their concerns on environmental issues in scientific, positive and constructive ways. This certainly fulfilled the objective of the establishment of the Campus Asia program in KU, SJTU and PNU.

There will be more work in the months ahead. We will face new challenges and unforeseen tests. But thanks to the sacrifice and dedication of all the personnel and students, we have received optimistic progress in the beginning of the Campus Asia program.



知的財産管理技能検定 合格報告書

九州大学大学院総合理工学府 山本 圭介

学習期間

約1ヶ月間

学習方法および内容

市販の参考書、問題集、および検定公式サイトで公開されている直近の過去問題

1. 参考書で勉強
2. 参考書に記載されている練習問題を解く
3. 問題集・過去問題を解く

という流れを、出題範囲全般に渡って行いました。

使用した参考書に記載されている練習問題だけでは数が少ないので、別途問題集も使用しました。

2級と3級の試験はかなりの範囲が重複

しているので、3級の受検でしたが2・3級両方に対応した参考書および2級用の問題集を使用しました。

あまり時間の無い人は、「1. 参考書で勉強」を省いて、「練習問題・過去問題を解く → 解答の際に解説をしっかり読んで勉強 → 繰り返し」といった学習方法でも良いと思います。

これから受験される方へ

著作権法・特許法といった、法律の学習が必要となりますが、ある程度は常識的な判断から正答を導き出すことができます。

また、「この法律が何のために存在しているのか」という点をしっかりおさえておく学習しやすいと思います（例えば、特許

法は発明者の権利・利益を守ると同時に、産業の健全な発展を支えるために存在しているといった点、など）。

法律によって保護される権利の有効期限など、数字の暗記も必要となりますが、覚えておけば確実に正答できる部分なので、なるべく多く覚えておくべきです（私はこの点を疎かにしていたので、合格ラインギリギリでした）。

上記の点を抑えておけば、合格ラインの70点に届くと思います。

九州大学大学院総合理工学府 荒平 高章

知的財産特論の講義について

まず、知的財産について、初学に近い方々は、集中講義で開講されている「知的財産特論」の受講をお勧めいたします。実際の知的財産についてたくさんの事例を挙げて説明してくれますので、大変参考になります。講義で、事例を学びつつ、講義外で基礎知識を勉強するという流れが、ひとつの王道だと、私は思います。人それぞれ、勉強のスタイルがあると思いますので、私が紹介するものは参考程度にしてもらった方がよいかもしれません。

受験に関して

知財検定を受検しようとしている方にとっては、すでに知られていることかもしれませんが、受験は学科試験と実技試験の2つで構成されており、それぞれの試験両方に合格することで初めてその階級の資格が得られます。学科試験は、知的財産に関

する基礎的知識を問う問題で、語句を問うものがほとんどです。また、間違い探しなどの問題も存在します。学科試験は、勉強すれば必ず合格できますので、不安がらずに不安を払拭するくらいの気持ちで臨んでほしいと思います。また、実技試験は、応用的な問題になります。実際起こりうる問題や会話、会社での対話など、さまざまな場面における会話の内容から、真偽を問うもので、自分の中にある知識と発言内容を照らし合わせることで正解を導く試験です。実技試験に関しては、もちろん基礎知識は必要ですが、知財問題について事例の記事を読んでいくことでよりイメージがつかみやすくなります。いずれの試験に関しても、継続して取り組んでいくことをお勧めします。

受験に関するアドバイス

今回合格した知的財産管理技能検定3

級は、知的財産に関する基礎的な知識を必要とする試験です。学習を始めるにあたってのバックグラウンドや基礎知識は一切必要ありません。しかし、ただ、資格の獲得のためや、卒業要件だから、といった理由で挑戦するのは止めたほうがいいと思います。私の場合は、特許権や著作権といったことについて、これから研究者として知っておいて損はないし、いざ関わった時に慌てないためにも、勉強しておこうという動機でした。それと、このような機会でもない限り、自主的に資格を取ることは、私にはないかもしれないと思ったのもあります。後者だけの理由で受検していたら、合格していなかったかもしれません。理由としては、知財検定という名前だけあって、特許権や著作権などについて覚える事項が結構あるからです。理系にとって、条文や語句の暗記は単純作業に思えてしまい、継続することがかなり困難だと思います。さら

に、暗記したものを駆使して、実際の試験は正解を導いていきます。試験自体は3級においてはそれほど難易度の高いものではないかもしれませんが、覚えた知識を使って、知財に関する事例の選択肢から間違えたものや正しいものを選択する設問や、対話形式の問題で間違えた発言をしているものを選ぶなどといった専門性を要する問題も出題されるので、丸暗記では難しいと思います。しかし、覚えることは最低限必要なことなので、まずは基礎事項の暗記に取り組み、ある程度の知識が定着したところで、知財に関する記事や実例などに目を通して見て、記事の内容がおおよそ理解できるようになれば、前進している証拠です。繰り返しになりますが、知財検定を受検しようと考えている人は、継続して勉強しなければいけないということを十分に理解したうえで、勉強を始めてほしいと思います。一週間後で、前に覚えたことを忘れているということが十分にあり得ます。

おすすめのテキスト

以下に私が知財検定の学習を進めていく上で、役に立ったテキストを紹介します。

- 知的財産管理技能検定ガイドブック（知的財産協会）

この本は知的財産について試験範囲や試験勉強方法など、これから知財検定を受けようとする人向けに作られた本です。

- 産業財産権標準テキスト 特許編（社団法人 発明協会）
- 産業財産権標準テキスト 商標編（社団法人 発明協会）
- 産業財産権標準テキスト 意匠編（社団法人 発明協会）

以上の3冊は知財検定に必要な知識を網羅しており、随所に実例があるので、学科・実技の両方に効果が期待できるテキストです。

- 知的財産管理技能検定3級（知的財産教育協会）

このテキストは、上記の3冊の内容を凝縮して1冊にまとめているテキストです。上のテキストの内容ほど充実していませんが、最低限必要な知識はこのテキストで十分かと思います。巻末に問題もあるので、反復して解くことで効果はあると思います。

受賞

2011 Winners, International Metallographic Contest
(2011/08)

First Place (Class 4 Electron Microscopy Scanning)

Minoru NISHIDA, Hideto KAWANO, Masatoshi MITSUHARA, Masaru ITAKURA, Tomohiro NISHIURA, Tomoya INAMURA, Noriyuki KUWANO
"Analysis of Self-accommodation Morphology of B19' Martensite in Ti-Ni Alloys Using Reverse Transformation Relief"

Honorable Mention (Class 3 Electron Microscopy - Transmission and Analytical)

Minoru NISHIDA, Tomoya KAWAI, Masatoshi MITSUHARA, Masaru ITAKURA, Hideharu NAKASHIMA, Kouji TOMIKUDA
"3D Morphological Observations of Omega-phase in B-Ti, Zr Alloys Using Dark-field TEM Coupled With Electron Tomography"

受賞

Best Student Award, the 17th Formation Evaluation Symposium of Japan, Japan Formation Evaluation Society
(2011/09)

Ferian ANGARA
"Coal Swelling Experiments and Permeability Reduction on Coal Seam by CO₂ Injection"

受賞

平成 23 年度空気調和・衛生工学会大会 優秀講演奨励賞
(2011/10)

Eunsu LIM
「日射遮蔽シートを用いた折板屋根の遮熱効果予測手法に関する研究 (第 1 報) 日射遮蔽シートによる夏季屋根からの流入熱量低減効果の実測」

受賞

Outstanding Paper of International Conference on Advanced Electromaterials 2011
(2011/11)

湯浅 雅賀、西田 正利、木田 徹也、山添 昇、島ノ江 憲剛
"Bi-functional Oxygen Electrode using Perovskite-type Oxides for Rechargeable Metal-air batteries"

受賞

Outstanding Paper Award, the 13th Cross Straits Symposium (CSS13) on Materials, Energy and Environmental Engineering
(2011/11)

Li-xin ZHANG
"Rapid in-situ steam gasification of low rank coal with catalyst from low-cost minerals"

受賞

Student Excellent Poster Award: 1st Asia Africa Mineral Resources Conference 2011
(2011/12)

Takahiro TANAKA, Akira IMAI, Koichiro WATANABE, Thomas TINDELL, Adrian J. BOYCE
"Fluid Inclusion and Sulfur Isotope Geochemistry at the Victoria Gold Deposit, Northern Luzon, Philippines"

受賞

地球科学技術に関する国際シンポジウム 2011
(2011/12)

Best Paper Award
Amin YOUSEFI
"CO₂ mitigation opportunities in Iran's economic sectors: Tools and directions for air capture implementation"

Adi MAULANA
"Geochemical Variation of Granitic Rocks in Sulawesi Island, Indonesia"

Wenyu YANG
"Factors in Heat Problems of a Hot Mine and Thermal Environmental Analysis"

Best Poster Award
Dewi Agustina IRYANI
"Characterization of Sugarcane Bagasse Decomposition Under the Hydrothermal Treatment"

受賞

Best Speaker Award
The 24th International Symposium on Chemical Engineering (24th ISChE), Gyung-ju, Korea
(2011/12)

尾池 智幸、末安 司、工藤 真二、則永 行庸、林 潤一郎
"Two-stage low-temperature gasification of potassium-loaded woody biomass"

受賞

日本エネルギー学会 進歩賞 (学術部門)
(2012/01)

則永 行庸
「炭化水素熱分解の詳細化学と分子反応速度モデリングに関する研究」

受賞

IDW '11 Outstanding Poster Paper Award, IDW '11 - The 18th International Display Workshops
(2012/01)

慶 奎元、弓削 勝忠、服部 励治
"Single Layered and One-Side Wired Capacitive Touch Panel Using Transient Electrical Response"

受賞

第 7 回バイオマス科学会議 (主催 日本エネルギー学会) ポスター賞
(2012/01)

岩永 圭太、高島 由花、田中 亮太、工藤 真二、則永 行庸、林 潤一郎
「管状反応器 GC, GC/MS 直結型分析装置を用いたバイオマス初期熱分解生成物の化学組成分析」

受賞

The 5th Asian Conference on Refrigeration and Air Conditioning
(2012/03)

Best Presentation Paper Award
Naoya MAKIMOTO, Keishi KARIYA, Shigeru KOYAMA
"Numerical Analysis on Adsorption Characteristics of Activated Carbon/Ethanol Pair in Finned Tube Type Adsorber"

Daisuke JIGE and Shigeru KOYAMA
"An Experimental Study on Condensation Of R744 in a Multi-port Extruded Tube"

受賞

第 62 回日本金属学会金属組織写真賞 最優秀賞
(2012/03)

渡邊 奈月
「収差補正 STEM-EDS 原子カラムマッピングによる強磁性 Nd₂Fe₁₄B 微細粒表面の Dy 置換サイトの直接観察」

受賞

電気化学会 第79回大会 ポスター賞

(2012/03)

寺澤 佑仁

「ダウンコンバージョン近赤外応力発光体の開発指針の提案」

受賞

第31回（2011年秋季）応用物理学会講演奨励賞

(2012/03)

小川 友以

「Cuの結晶面に依存したCVDグラフェンのドメイン構造」

報道掲載

Amin YOUSEFI さん（博士後期課程3年）の論文が "Energy Procedia" において、top 25 hottest articles で8位となりました（2011年4月～6月間）。

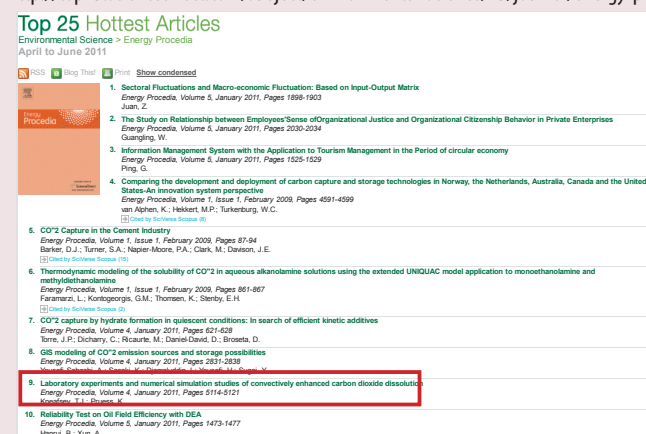
(2011/09)

Amin Yousefi-SAHZABI, Kyuro SASAKI, Ibrahim DJAMALUDDIN, Hossein YOUSEFI, Yuichi SUGAI

"GIS modeling of CO₂ emission sources and storage possibilities"

Energy Procedia, Volume 4, January 2011, Pages 2831-2838

<http://top25.sciencedirect.com/subject/environmental-science/13/journal/energy-procedia/18766102/archive/33/>



報道掲載

2011年夏、震災のためにWEB Conferenceとして開催された国際会議において小山繁教授らが発表した論文が、IEA Heat Pump CentreのNewsletter (Vol. 29, No. 3)で優秀論文の一つとしてIEA HP協定参加国に紹介されました。

(2011/10)

Shigeru KOYAMA, Nobuo TAKATA, Sho FUKUDA

IEA HEAT PUMP CENTRE NEWSLETTER, Vol.29, No.3, 2011

"An Experimental Study on Heat Pump Cycle using Zeotropic Binary Refrigerant of HFO-1234ze(E) and HFC-32"

http://www.heatpumpcentre.org/en/newsletter/previous/Documents/HPC-news_3_2011.htm

報道掲載

Journal of the American Chemical Society (JACS)に掲載されていた河崎悠也さん（博士後期課程3年）の論文が、Synfactsで紹介されました。

(2012/02)

<https://www.thieme-connect.com/ejournals/toc/synfacts/109457>

紹介記事：

Synfacts, 2012, 8, 312.

"Regioselective Hydrosilylation of Alkynes Using a Dimethylvinylsilyl Group"

原著論文：

Yuuya KAWASAKI, Youhei ISHIKAWA, Kazunobu IGAWA, Katsuhiko TOMOOKA

J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 20712-20715.

"Directing Group-Controlled Hydrosilylation: Regioselective Functionalization of Alkyne"



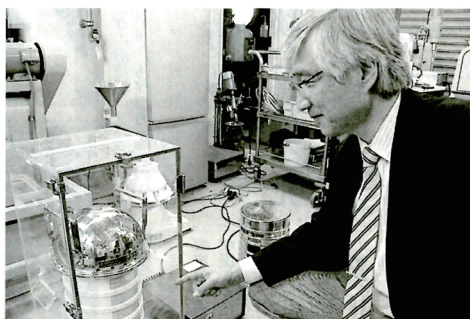
九州大学の平島剛教授は資源処理工学やリサイクル工学などの分野を中心に、持続可能な循環型社会構築に貢献する技術の開発に取り組んでいる。開発した技術は、9月に福岡県などが立ち上げた使用済み蛍光

管からレアアースを回収する産学官共同プロジェクトにも用いられており、国内資源の有効活用にも寄与するものと期待されている。資源活用のあるべき姿などについて聞いた。(聞き手=九州支局・工藤 勇祐)

ひと Person & Readers
読者



廃蛍光管からレアアース 国内資源有効活用にも寄与



平島教授は物理選別法など様々な手法で有価物を高品位に濃縮する研究を行っている(写真は音波式の選別器)

「廃蛍光管からレアアースを回収する今回のプロジェクトの意義とは。『今回の研究開発は、今までレアアース品位が低いものに、埋め立て処分されるなどして活用されていなかったレアアース含有廃棄物を有用なものに生まれ変わらせる研究です。この技術を国内・海外のレアアース含有廃棄物に適用することで、レアアースリサイク

ル事業の拡大に役立てています。その手法の一つが、蛍光管に含有するレアアースの比重や粒子径の違いを利用して、風力で選別するというものです。これまで蛍光管からレアアースを回収するにはコスト面が課題でしたが、レアアースの価格が高騰したこと、新たに開発している選別方法で採算性にめどがついたことから事業化を目指すことになりました」

「平島教授の研究には、ほかにどのようなものがあるのでしょうか。『例えば、そのまま取り扱うには発熱量が低く非効率な木質系バイオマスを取り扱った低コストで改良し、比較的容易な高カロリー燃料にする技術があります。木質系バイオマスの燃料化に水熱反応という化学反応を適用すると、自然界では数千万年以上かかる炭化を数十分で完了させることができます。また含有水分が高く、炭化度が低いため、ほとんど利用されていないピート、褐炭、亜瀝青炭などの低品位炭も同様な方法で高品質化できることから、現在、これらの燃料化研究を行っています」

「今後、限りある資源を有効活用していくためには、現在、製造工程で発生するスクラップ以外のリサイクルは処理コストが高く、ほとんど行われていないが、セメント原料として処理、あるいはコストの安い中国に運ばれ処理されている。そのため、資源確保の目的で『蓄積』という考え方が出てきています。低品位の有価物を含む廃棄物でできた、いわゆる『都市鉱山』を資源確保の目的で蓄積管理することによって資源の拡散を防ぐことができます。技術の発展や資源の価格高騰などに伴い、経済合理性が出てくれば、採掘すればよい。資源の少ない日本としては、この考え方を大事にするべきではないかと思っています」



九州大学大学院工学研究院 地球資源システム工学部門 教授 平島 剛さん

持続可能な循環型社会へ貢献

メモ 平島教授はこれまで、使用済み蛍光管(三波長)からレアアースを回収・再資源化するため、福岡県、福岡県リサイクル総合研究センター、三井金属、日本イットリウム、ジェイ・リライツ(九州電力グループ)との共同プロジェクトを立ち上げた。使用済み蛍光管からレアアースを回収する事業は全国初。2011年度中の事業化を目指している。

報道掲載

電気新聞
(2011/11/10)

平島 剛
持続可能な循環型社会へ貢献

JICA 太陽光エネルギー発電技術コース研修生来訪

さる4月5日（木）、ちょうど筑紫キャンパスの桜が満開の中、11ヶ国14名のJICA研修生と3名のJICAスタッフに対し、太陽光エネルギー発電技術コースの一環としてLiイオン電池の基礎と応用技術に関する講義が、本拠点メンバーである岡田准教授と、武谷要モルフ社長よりそれぞれなされ、我が国におけるLiイオン電池の技術動向に関する活発な質疑がありました。モルフは医用リチウムイオン電池のベンチャー企業でC-キューブ内にオフィスと実験室を構えています。

本コースの研修生は、ブータン経済省エネルギー部やナイジェリア電力省の担当官やアルジェリア科学技術大学教員等、母国では太陽光発電や次世代エネルギーに携わっている技術者や政策担当者らで編成されており、2月末から2ヶ月にわたり、九州から東京まで各地の主要研究機関（九大、九工大等）や企業（NTT、三菱重工等）、行政機関（北九州市、九州産業局等）を見学し、日本のエネルギー政策についての見聞を深める目的で実施されたものです。



筑紫キャンパスLiイオン電池研究施設見学会
(NEDO博士研究員：N. Dimov、趙魏麗、テクニカルスタッフ：智原久仁子担当)



岡田重人准教授の講義
「Past, Present and Future of Li-ion Battery」



武谷要モルフ社長の講義
「Li-ion Battery Special Application (Functional Electrical Stimulation)」

CSIR-NEERI and its Association with Kyushu University under G-COE Programme on Novel Carbon Resource Sciences

Nitin Labhsetwar

Principal Scientist, Council of Scientific and Industrial Research - National Environmental Engineering Research Institute (CSIR-NEERI), Nagpur, India 440020, nk_labhsetwar@neeri.res.in



Energy & Environment Scenario

Economic development and Environmental issues came together for India. While India has started an impressive growth becoming second fastest growing economy of the world, the local as well as global environment was no more prepared to assimilate the burden of pollution, almost always associated with human growth. Therefore the dynamic environmental scenario defines the rule for the future opportunities and constraints for growth in developmental process of country. By the time India celebrates 75 years of independence in 2022, it should have technological solutions for efficient management of waste and energy to meet the challenges of increasing population and urbanization. Environment, energy, and clean water pose some of the major scientific and technological challenges for our country as also mentioned by the planning commission, Government of India. These are also the prime targets of "Millennium Development Goals" to ensure environmental sustainability. Quality of life in India will depend significantly on energy

production and utilization, environmental quality/ pollution and public health. New cutting edge and low cost technologies for improving quality of life and increasing the efficiency of harvesting and utilizing energy resources in a cleaner way are essential to the nation's economic competitiveness. The per capita environmental burden will rapidly grow with economic development, for the huge population of India, and its cost-effective management poses great challenge as well as opportunities for inventing "innovative & practically feasible technologies". This is also significant for creating solutions for certain specific

challenges related to rural India with respect to safe and sustainable drinking water as well as their energy needs, which at present heavily rely on solid fuels like biomass and agriculture residues using inefficient combustion devices. In the global context, India's energy and environmental issues are of utmost significance, as India along with China represents significant share of world population, and any adverse impacts on these populations would have considerable impact on overall global scenario.

India has made remarkable progress in the power sector during the last five years

Energy Generation in India

| Fuel | MW | %age |
|----------------------|--------------------|---------------|
| Total Thermal | 133363.18 | 66.14 |
| Coal | 113,782.38 | 56.42 |
| Gas | 18,381.05 | 9.11 |
| Oil | 1,199.75 | 0.59 |
| Hydro | 38,990.40 | 19.33 |
| Nuclear | 4,780.00 | 2.37 |
| RES* | 24,503.45 | 12.15 |
| Total | 2,01,637.03 | 100.00 |

* Renewable Energy Sources

<http://www.powermin.nic.india>



(Eleventh Five Year Plan), while about 80,000 MW additional capacity is under construction for the Twelfth Plan during 2012-17. The total installed power generating capacity in the country has increased to 201,637 MW (www.powermin.nic.in). Wind power is the fastest growing renewable energy sectors in India. A total capacity of about 17,000 MW of wind power has been installed in the country, which contributes mainly towards the total renewable capacity of about 25,000 MW. Additionally about 700 MW capacity was installed as off-grid applications. Ambitious initiatives have been taken for the growth of solar energy under the Jawaharlal Nehru National Solar Mission in India with a target of deployment of 20,000 MW of solar power by 2022. The environmental scenario, however, is not so impressive with increasing burden of air, water and solid waste pollution, while the country is still reeling with the issues related to safe

drinking water, rural energy, vehicular and industrial emissions, exponentially growing solid waste resulting in increased health and environmental burden.

CSIR-NEERI's R&D efforts for Cleaner Environment

National Environmental Engineering Research Institute (CSIR-NEERI), Nagpur is devoted to research and innovations in Environmental Science and Engineering besides solving a range of problems faced by industry, Government and public. It is a constituent of Council of Scientific & Industrial Research (CSIR), Government of India. The mandate of CSIR-NEERI (www.neeri.res.in) is to conduct quality research and developmental studies in environmental science and engineering; to render assistance to the industries of the region, local bodies, etc. in solving the problems of environmental pollution by S&T intervention; innovative

approaches to optimal utilization and conservation of environmental resources. CSIR-NEERI is served by competent and experienced team of about 110 scientists with over 250 Research and Post-doctoral students /Fellows in various core disciplines of relevance to environmental science and engineering, viz. environmental engineering, chemical engineering, environmental chemistry, environmental biology and fourteen other science and engineering disciplines. CSIR-NEERI therefore continues to strive for providing innovative and effective solutions for environmentally sustainable development and to help Government, industry and the society, especially the 800 million underprivileged people of India. CSIR-NEERI envisages three major activities in XIIth Five Year plan (2012-17), which will develop knowledge and processes: 1. Clean Water: Sustainable Options, 2. National Clean Air Mission (NCAM), 3. Centre of Excellence:

Waste Utilization & Management. This is in addition to active research on cleaner and renewable energy and materials for various environmental applications. While the laboratory successes demonstrate the appealing promise of scientific innovations for materials and technologies related to remediation of wastes, clean energy and water, there is an enormous gap between the current laboratory inventions and a deployable technology, especially under the developing world conditions. R&D to develop approaches and systems to bridge this gap of scientific frontiers and practical technology is a priority at CSIR-NEERI in the areas of cleaner energy, water & wastewater treatment, air pollution control and solid waste management. This has led to many technological solutions to environmental

problems in India in these areas of environmental pollution control.

Advantage of G-COE Programme

Although CSIR-NEERI has more than 50 years of research experience specially in the area of applied environmental science & engineering, it is of utmost significance to be a part of such active G-COE programme on Novel Carbon Resource Sciences and to collaborate with other well known institutions like Kyushu University, KIER, Curtin University, Institut of Tech. Indonesia, Shanghai Jiao Tong Univ. The exchange of students and researchers as well as scientific interactions through various activities like symposia, conferences, meetings, have proved valuable for the Institute,

especially the research groups involved in the programme. Advanced R&D training of students was very beneficial to CSIR-NEERI. it will be of mutual benefits to continue such cooperation, so that these programmes can make Global impacts. The coordination and management of G-COE programme is impressive and very effective with large number of activities including 8 International Symposia so far. The 8th International Symposium at CSIR-NEERI, Nagpur has provided an excellent exposure to G-COE activities in India with participation from several leading Indian R&D and Academic Institutes. I am sure G-COE and Kyushu University are heading towards successfully achieving their objectives and would continue such activities in future.





発行：九州大学グローバルCOEプログラム拠点「新炭素資源学」事務局

〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

TEL : 092-583-7616 FAX : 092-583-7619

E-mail : ncrs@cm.kyushu-u.ac.jp

URL : <http://ncrs.cm.kyushu-u.ac.jp/>