地球を長生きさせる材料

材料工学専攻 坂井・宮内 研究室

坂井 悦郎 教授 1952年長野県生まれ。東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻博士課程修了。2008年より同大学院理工学研究科材料工学専攻教授。



坂井・宮内研究室では、材料工学の側面から持続可能な低炭素化社会を実現するための研究を行なっている。坂井先生と助教の新先生はセメントの改良を通して、宮内先生は光触媒および人工光合成の開発を通して世界が抱える問題に取り組んでいる。本稿では、先生方の研究がどのように社会に貢献しているかについて、また、先生方の研究への姿勢に焦点を当てて紹介する。

世界と日本が抱える問題

人類は長い歴史の中、さまざまな発展を遂げてきた。特にこの数十年の科学技術の進歩には目覚ましいものがある。しかし、私たちの生活の質が技術の進歩とともに向上した一方で、世界で環境やエネルギーに関する大きな問題が生じていることを忘れてはならない。

現在、日本を含めた世界で環境問題への対策が 叫ばれていることはご存知だろう。その中でも特 に重要な2つの問題がある。一つ目は地球温暖化で ある。地球温暖化の原因に関しては諸説あるが、 主な原因として大気中のCO2濃度の上昇が挙げら れている。そのため、CO2の排出量を減らす方法 が模索されている。二つ目はごみ問題である。現 在、膨大な量の産業廃棄物が生じているので、そ れを埋め立てる際に深刻な土壌汚染や水質汚濁の 問題を引き起こしてしまう。そのため、埋め立て るごみの量を減らすことが必要とされている。 また、エネルギー問題への対策も叫ばれている。 現在世界では化石燃料が将来枯渇することが懸念 されている。その解決のためには、エネルギーを 安定的に供給する手段やエネルギーをより有効に 活用する手段を見つけることが重要である。

ここまで世界が直面する問題をいくつか挙げてきたが、これらはほんの数例に過ぎない。坂井・宮内研究室では多くの問題の中から地球温暖化やごみ問題、エネルギー問題に焦点を当て、材料工学の側面からアプローチすることで、持続可能な社会を目指している。

セメントの改良で CO_2 を削減する

現在、日本の建造物の多くは鉄筋コンクリート で造られている。コンクリートとはセメントに水 と砂、砂利を練り混ぜて固めたものである。

コンクリートの原料であるセメントは年間6000 万トン近く生産されている。セメントにはさまざ

14 LANDFALL vol.84



宮内 雅浩 准教授 1971年 神奈川県生まれ。東京大学 大学院工学系研究科先端学 際工学専攻博士課程修了。 2011年より東京工業大学大 学院理工学研究科材料工学 専攻准教授。



新 大帆 助教 1978年東京 都生まれ。東京工業大学大 学院理工学研究科材料工学 専攻博士課程修了。2010年 より同大学院理工学研究科 材料工学専攻助教。

まな種類が存在するが、現在では普通ポルトランドセメントが最も多く使用されている。普通ポルトランドセメントを作る際にはまず、石灰石、鉄、珪石および粘土を混ぜ粉砕し、約1450℃で焼成することにより中間体であるクリンカーという物質を作る。それを石膏と混ぜ粉砕することで普通ポルトランドセメントができる。最近は原料として粘土の代わりに火力発電所からの産業廃棄物を使用することで、クリンカー生成時から産業廃棄物の削減にも貢献している。

しかしクリンカー生成時に石灰石が熱分解することで、酸化カルシウムとともにCO2が生じることが問題となっている。この問題を解決するために、日本では混合セメントについての研究が国を挙げて進められてきた。混合セメントとは、クリンカーと石膏を混ぜる際に産業廃棄物などの混合材を加えることで、クリンカーの割合を抑えたセメントのことである(図1)。クリンカーの使用量を減らすことで、セメントを作るときに排出されるCO2の量を減らすことができる。

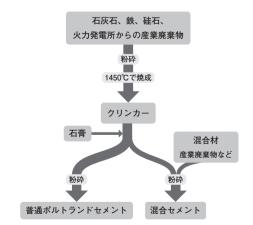


図1 セメントの製造工程

混合セメントは使われる混合材によってさまざまな種類に分けられる。最もよく用いられている混合セメントは、製鉄所で副産される高炉スラグを加えた高炉セメントである。高炉セメントにはCO2の排出量を削減できること以外にもいくつか長所がある。その一つに普通ポルトランドセメントと比べて六価クロムの溶出量が少ないことが挙げられる。

セメントの中には六価クロムがごく少量ではあるが含まれている。六価クロムは、皮膚に付着すると皮膚炎やがんを引き起こす危険な化学物質である。また、水に溶けやすいという特徴もあり、公害対策基本法によって土壌の汚染に関わる環境基準が厳しく設けられている。高炉セメントは普通ポルトランドセメントに比べ六価クロムの溶出量が少ないため、六価クロムによる土壌汚染を抑えることができる。

しかし、高炉セメントにはいくつか短所も存在する。その中でも特に、普通ポルトランドセメントに比べひび割れしやすいことと、コンクリートにしたときの初期強度が低いことが問題である。そこで、これらの問題を克服するために、2008年より新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)主導の国家プロジェクトが立ち上がった。坂井先生はこれに参加し、高炉セメントの改良版であるECM(Energy CO₂ Minimum)セメントの開発を進めてきた。このプロジェクトにはゼネコンやセメント企業など建築に関係するさまざまな企業も参加し、研究から実用化までをスムーズに行えるような体制で進められた。

ECMセメントの短所の一つであるひび割れはセメントの収縮によって生じる。収縮はセメント内の水分が蒸発することによりセメントの体積が小

Spring 2015 15

さくなることで起こる。そこで先生はセメントに 加える膨張剤を研究した。膨張剤を加えること で、セメントの収縮を抑えることができるからで ある。研究の結果、無水石膏などの物質が膨張剤 に適していることがわかり、ひび割れの問題を解決することができた。

ここからは二つ目の問題である初期強度について説明する。コンクリートの強度は時間とともに増していく。セメントに含まれるクリンカーと水が反応して硬化することで強度が発現するためである。しかし、高炉セメントはセメントにおけるクリンカーの割合が小さいため、初期強度が低いことが問題となっていた。

先生はこれを解決するためにまず、エーライトという物質を多く配合することにした。エーライトが水と反応して強度を発現することで、セメントの初期強度が上がるのだ。しかし、セメントに加えられるエーライトの量には限界があった。そこで先生は、セメントの流動性を上げる分散剤についての研究も行なった。

高分子を利用した分散剤が粒子の周りに吸着す ると、分散剤の立体的な障害により粒子が分散す る。そのため、セメント中の成分を均一に分散さ せることができる。そうすることでセメントの流 動性が増し、コンクリートが緻密になり強度が上 がるのだ。しかし、従来の分散剤はクリンカーに 吸着してクリンカーと水の反応による強度の発現 を妨げてしまっていた。クリンカーの含有量が多 ければ大きな影響を及ぼさないが、クリンカーの 割合が小さいECMセメントではこの影響を無視 できず、初期強度を上げることが難しかった。そ こで先生は、クリンカーにはほとんど吸着せず、 高炉スラグに吸着しやすい分散剤を分子設計した (図2)。この分散剤はクリンカーに吸着しないた めクリンカーによる強度発現を妨げずに、セメン トの流動性を上げることができる。このようにし て、先生は初期強度の問題を解決した。

2014年8月、ECMセメントが普通ポルトランドセメントと比較して65%以上のCO₂排出量削減に成功したことが発表された。これは一般的な高炉セメントと比較しても、CO₂排出量を45%削減できたことになる。また、ECMセメントは六価クロ

ムの溶出量が高炉セメントよりもさらに少ないことも確かめられた。

このようにして高炉セメントの短所を克服した ECMセメントが開発されたが、鉄筋コンクリート に使用したときに中の鉄筋が錆びやすいという問 題が残っていた。普通ポルトランドセメントを用 いたコンクリートではセメントが水酸化カルシウ ムを含むため、コンクリートはアルカリ性を持続 できた。そのため、鉄筋コンクリートの中にある 鉄筋は不動態のままで錆びることはなかった。し かしECMセメントの場合、もともとの水酸化カ ルシウム量が少なく、また高炉スラグが水酸化カ ルシウムと反応し水和物となるのでアルカリ性が 弱くなる。そのため、セメントが空気中のCOっと 触れて中性化するのが速い。セメントがCOっによ り中性化すると、鉄の不動態がなくなり、鉄が酸 素によって酸化されることで錆びてしまう。こう して、錆が進行すると鉄筋コンクリートの強度が 落ちてしまうのである。

そこで先生やプロジェクトに参加している企業 は、セメントを含んだ鉄筋コンクリートの構造に ついて地上の構造と地下の構造それぞれから、問 題を解決しようとした。

まず地上の構造の改良について説明する。従来の鉄筋コンクリートは鉄筋の周りをアルカリ性であるコンクリートで囲み保護することで、鉄筋が錆びないようにしていたが、前述のとおりECMセメントはアルカリ性が弱いため、それだけでは不十分だった。そこで、鉄筋とコンクリートの周りをさらに鋼板で囲んだり、コンクリートを緻密化したりしてCO2の侵入を防ぐことにした。これにより、セメントの中性化を防ぐことができるよ

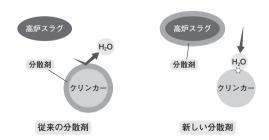


図2 従来の分散剤と新しい分散剤の違い

新しい分散剤では分散剤がクリンカーではなく高炉スラグの周り に吸着するため、クリンカーが水と反応しやすい。

16 LANDFALL vol.84

うになった。

次に地下の構造の改良について説明する。地下の構造は従来、鉄筋コンクリートを地盤に挿した構造であった。しかし、このプロジェクトでは鉄筋を使用せずに、ECMセメントと水の混合物からできた地盤改良杭を用いることで建造物の強度を維持することに成功した。

これらの技術は実際にどのような建造物に使うかによって使い分けられる。建造物によって、強度やコスト、耐久性などの要素の中でどれを重要視するかが変わってくるからだ。例えば、地上の構造で鋼板を使うことはCO2の侵入を防ぐだけでなく、鋼板により建造物の強度も上がるため、非常に有効な策となる。しかし、鋼板を使うには多大なコストがかかるため、一般的な建造物では鋼板を使うのではなくコンクリートの緻密化が採用されている。

プロジェクトでは材料、施工、構造体まで一貫 して取り組めるような環境が整っていたため、建 造物とコストのことまで考えてスムーズに材料設 計ができた。現在、ECMセメントは既にいくつか の建造物の工事に使用されており、坂井先生はさ らなる普及を目指している。

光の有効活用を目指して

この記事の冒頭で触れたように、世界が抱える エネルギー問題の解決策の一つに身の回りのエネ ルギーを有効活用する手段を見つけることがあ る。現在私たちは身の回りのエネルギーを有効活 用できていないことが多い。その代表格は光であ

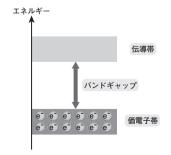


図3 価電子帯と伝導帯

光触媒にエネルギーが与えられていないときは、価電子帯に電子 が詰まっており、伝導帯には電子が存在しない。 る。宮内先生は光を当てると触媒作用を示す光触 媒の研究を重ねてきた。

■ 光エネルギーを有効活用する

光を当てると触媒作用を示すとはどういうことだろうか。光触媒には電子が詰まっている価電子帯と、電子が空である伝導帯がある。この価電子帯と伝導帯のエネルギー差をバンドギャップという(図3)。バンドギャップ以上のエネルギーをもつ光が当たると、光触媒は酸化環元作用を示す。

光エネルギーが与えられると、電子は価電子帯から伝導帯に励起し、価電子帯には電子の抜けた穴である正孔が生じる(**図4**)。伝導帯中に存在する電子はエネルギーが高く不安定であり、他の物質に移りやすい。逆に、価電子帯中に存在する正孔は、他の物質にあるエネルギーの高い電子を受け取りやすい。これは電子が還元力をもち、正孔が酸化力をもつことを意味する。そのため光触媒は有機物を水やCO₂に分解する作用をもつ。

ただし、この作用は表面だけの反応なので、油 汚れなど有機物の塊を分解するにはかなりの時間 がかかる。一方で、ウイルスなどの微量でも有害 なものを分解できることから、感染症への対策と して期待されている。

海外からの感染症に対しては空港で水際対策をすることが求められる。そこで光触媒を空港のトイレや壁面に使うことが有効な対策となるが、従来の光触媒は室外では使えても室内では使えなかった。なぜならば、従来の光触媒のバンドギャップはどれも紫外線のもつエネルギーほどもあり、室内灯などによる可視光線ではエネルギーが足り

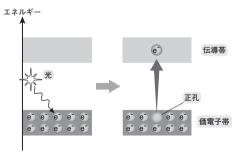


図4 光触媒の電子が励起する機構

光エネルギーが与えられると、電子は価電子帯から伝導帯に励起する。もともと電子が存在していた価電子帯には正孔が生じる。

Spring 2015 17

ないために電子が励起せず、触媒作用が現れない からである。この問題を解決するためにはバンド ギャップを小さくすればよいと考えられる。

しかし、単純にバンドギャップを小さくするだ けでは問題を解決できない。電子の還元力と正孔 の酸化力はそれぞれのエネルギーレベルによって 決まる。電子はエネルギーレベルが高い場所にあ るほど還元力が大きくなり、正孔はエネルギーレ ベルの低い場所にあるほど酸化力が大きくなる。 そのため、電子と正孔が有機化合物を分解する反 応を起こすには、バンドギャップがある程度大き くなければならない。光触媒として有名な酸化チ タンの伝導帯は還元反応の閾値をわずかに超えて いるだけだが、価電子帯は酸化反応の閾値より十 分に低くなっている(図5)。このことから可視光 で反応させるための研究のほとんどは、価電子帯 のエネルギーを上げてバンドギャップを小さくす ることを目標に行われていた。しかし、これだと 正孔の酸化力が弱くなることにつながるため、結 果的に性能が落ちてしまうことが問題だった。

そこで先生は、伝導帯のエネルギーを低くしても触媒作用を起こす方法がないかと考えた。しかし、エネルギーレベルを下げると電子の還元力が弱くなり、有機物の分解反応を起こせなくなってしまう。そのため先生は触媒表面に金属酸化物の粒子を取り付けることを試みた。この光触媒は以下のように作用する。金属酸化物には電子が入る

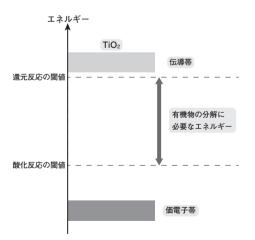


図5 有機物を分解するのに必要なエネルギー

酸化チタンの伝導帯は還元反応の閾値をわずかに超えているだけだが、価電子帯は酸化反応の閾値より十分に低くなっている。

ことのできる空軌道がある。可視光が触媒表面と 金属酸化物の表面で吸収されると、電子が金属酸 化物の空軌道に励起し、正孔が価電子帯に生じる (図6)。これは、この空軌道と酸化チタンの価電 子帯のエネルギー差と、可視光のエネルギーが一 致しているために起こる。金属酸化物の粒子に励 起した電子が集まることで、従来の光触媒では起 こらない複数の電子が関わる還元反応が起こる。 この多電子還元は一電子還元より小さいエネル ギーで反応が進むため、還元反応を起こすことが できる。また、この方法では価電子帯のエネルギー が保たれるため、正孔の酸化力は保たれる。

先生はこの可視光応答型光触媒を東京大学の橋本和仁先生とともに開発した。この技術は、今まで利用することができなかった可視光のエネルギーを有効活用することができる点で、エネルギー問題を解決する手段の一つにもなりうる。この光触媒は、ベトナムにある建設中のノイバイ国際空港のトイレの床面に使われる予定で、実用化に近づいている。

■ エネルギー源を作り出す

可視光応答型光触媒の実用化に向けた流れに伴い、先生は新たな研究を始めている。現在取り組んでいるのは光触媒を用いた人工光合成である。

皆さんも植物が光合成をして太陽光の光エネル ギーから成長に必要な化学エネルギーを作り出し

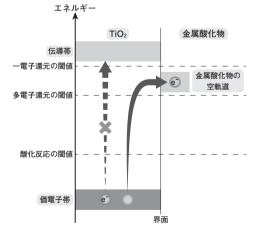


図6 可視光応答型光触媒の機構

可視光によって金属酸化物の空軌道に励起した電子は、多電子還 元によって有機物を分解する。

18 LANDFALL vol.84

ていることはご存知だろう。先生は、植物の光合成に似たものを人工的に起こせないかと考えた。 つまり、無尽蔵に供給される太陽光を利用して水素やメタノールなどの燃料を作り出そうということである。この技術が人工光合成である。これが実現すれば、世界が抱えるエネルギー問題への有効な解決法の一つになるだろう。

しかし現在のところ、人工光合成が世の中に広まる兆しは見えていない。その原因の一つとして、現在開発されている人工光合成の効率がとても低いということがある。これまでに開発されてきたものの中で最も効率が高いものは、水を分解して水素を発生させるシステムである。しかし、それでも太陽光のエネルギーの数パーセントしか活用できていない。また、CO₂をメタノールなどの燃料に変換する効率は植物と比べて非常に低い。先生は現在も、効率の問題を解決するべく研究を重ねている。

天と地と向き合っていくために

地球環境を大切にすることやエネルギーを有効 活用することは重要である。しかし同時に、今の 生活の質を落とさないようにすることも求められ ている。工学を専攻としているこの研究室は、単 に研究段階にとどまらず、社会への還元まで見据 えた研究を行なっている。そのためには開発した 技術を実用化することが重要であるが、そこには 越えなければならない壁が存在する。

まず、効率や性能およびコストを最低でも現在 流通しているものと同じレベルにする必要がある。 例えば先程紹介したように、人工光合成の効率は 植物と比べても低いのが現状である。また、効率 の問題を解決することができたとしてもコストの 壁が残っている。現在最も効率が良いとされてい る人工光合成のデバイスでも、太陽光パネルの何 倍ものコストがかかってしまう。人工光合成と同 様に太陽光を利用して燃料を生み出すものにバイ オエタノールがあるが、それにかかるコストは現 状、人件費を含めても人工光合成よりはるかに低 い。そのため、人工光合成の実用化はまだ難しい。

また、今までの技術に代替する技術が開発され

たとき、今までの技術で経営を成り立たせていた 企業とどう折り合いをつけていくかも重要とな る。今回取り上げたECMセメントは混合セメン トであるが、COo排出量を抑えようとすればする ほどクリンカーの使用量は少なくなる。すなわち、 クリンカーを作っているセメント会社にとっては 大きな痛手となる。坂井先生はこの問題は適正量 の問題だと言う。COoの排出量をどれくらい抑え なければいけないか、また、クリンカーをどれく らい作らないといけないかということの兼ね合い を考えるべきだということだ。その点、ECMセメ ントのプロジェクトではさまざまな企業と連携す ることで折り合いをつけて、円滑に問題を解決す ることができた。坂井先生は、大学などの研究機 関と企業が協同して研究していくシステムをもっ と普及させるべきだと言う。

このように技術の実用化には壁があるものの、 先生方は、本稿で紹介したこれらの研究を今後も 続けていこうと考えている。この記事の冒頭でも 紹介したように、現在私たちは環境問題やエネル ギー問題など大きな問題を抱えている。私たち人 間が現在の生活の豊かさを維持していくためには、 それらの問題に取り組み続ける必要がある。

天地人という言葉に代表されるように、世界は 人間だけでは回らない。昔から、人間は天や地と 関わりながら生きてきた。新先生はこの研究室を、 まさに天である太陽光と地であるコンクリートの 両方からアプローチしている研究室だと語る。そ の間にいる私たち人間は、これからどうやって天 や地と向き合っていくのか。先生方の研究は持続 可能な社会への道標を示してくれるに違いない。

執筆者より

今回の記事執筆にあたって、坂井先生と宮内先生、新先生にはお忙しい中、取材をはじめとした多くのご協力をいただきました。先生方が、この世界をより良くしたいとの思いから、今回紹介したような研究をされていることを実感いたしました。この場をお借りして、先生方に心より御礼申し上げます。

(石曽根 香菜)

Spring 2015 19