

フロン

フロン flon

フロンは狭義には炭素、フッ素、塩素原子のみからなるクロロフルオロカーボン (CFC) の総称である。フロンという名称は日本でつけられた俗称で、日本以外ではデュポン社の商標名であるフレオンということが多く、当初フロンは家庭用冷蔵庫の冷媒として開発され、CFC-11やCFC-12が使用された。その後工業用の洗浄用溶媒としてCFC-112やCFC-113が開発され、広く使用された。数字によるCFCの命名方法は、数字の百の位は分子中の炭素原子の数-1で、十の位は水素原子の数+1であり、そして一の位はフッ素原子の数である。例えばトリクロロトリフルオロエタンは、百の位は $2-1=1$ 、十の位は $0+1=1$ 、一の位は3である。したがって、この物質はCFC-113と命名される。この命名方法はハイドロフルオロエーテル (HFE) やハイドロフルオロカーボン (HFC) などの代替フロンにも適用される。このフロンはオゾン層を破壊するために日本を含む先進国では、モントリオール議定書に基づき1995年末で新たな使用や製造が全廃されている。このために現在ではHFEやHFCなどのフロン代替品が使用されている。

(シャープマニファクチャリングシステム 南朴木 孝至)

コ・ソルベント洗浄 co-solvent cleaning system

コ・ソルベント洗浄とは2種類以上の溶媒を使用して、洗浄・リンス・乾燥の一連の処理を行う方法である。この名称は金属加工部品の脱脂洗浄や電子回路基板のフラックス洗浄の分野で使用されることが多い。以前、この分野ではフロンまたはトリクロロエタンを用いた3槽式の洗浄装置が多用されており、その装置の洗浄・リンス・乾燥 (蒸気乾燥方式) 処理は全てフロン、あるいはトリクロロエタンのどちらか一方で行われていた。しかし、フロンやトリクロロエタンはオゾン層破壊問題や地下水汚染問題で使用できなくなったため、現在ではコ・ソルベント洗浄が主流になっている。具体的には洗浄剤やリンス剤に炭化水素系やグリコールエーテル系の安価な引火性有機溶媒を用い、蒸気乾燥剤にはハイドロフルオロエーテルやハイドロフルオロカーボンなどの引火性のないフロン代替品が使用されることが多い。この理由は大量の溶媒蒸気を発生させる必要がある蒸気乾燥方式で引

火性の有機溶媒を用いると安全対策が大掛かりになり、経済的にも負担が大きいためである。

(シャープマニファクチャリングシステム 南朴木 孝至)

Hoffman 式 Hoffman equation

結晶化に伴う自由エネルギー変化 ($\Delta G_c = \Delta H - T\Delta S$) の近似式として式(1)が使われることが多い。この近似式は ΔH および ΔS は温度で変化せず、それぞれ融解熱 ΔH_f および融解のエントロピー $\Delta S_f (= \Delta H_f/T_m)$ に等しいという仮定に基づいて導かれたものである。

$$\Delta G_c = \Delta H_f \times T(\Delta H_f/T_m) \quad (1)$$

ここで、 T_m は融点である。

しかし、多くの例において ΔH および ΔS が温度に依存することが示唆され、過冷却度が大きいときには式(1)では誤差が大きくなることから、式(1)にかわる近似式がHoffmanによって提唱された。¹⁾ Hoffman式において ΔH は式(2)に示すように温度の線形関数によって表されると仮定される。

$$\Delta H = \Delta H_f(T - T_0)/(T_m - T_0) \quad (2)$$

ここで、 T_0 は結晶と過冷却液体のエンタルピーの値が一致する温度である。

また、 ΔS は次式で表される。

$$\begin{aligned} \Delta S &= (\Delta H_f/T_m) - \int_T^{T_m} \Delta C_p \, d\ln T \\ &= (\Delta H_f/T_m) \{1 - [T_m \ln(T_m/T)] / (T_m - T_0)\} \end{aligned} \quad (3)$$

式(2)および式(3)から式(4)が得られる。

$$\Delta G_c = (\Delta H_f/T_m) \{ [T_m \ln(T_m/T)] - T_0(T_m - T) / (T_m - T_0) \} \quad (4)$$

ここで、 $\ln(T_m/T) = (T_m - T)/(1/2)(T_m + T)$ と近似できるので、式(4)は式(5)に近似できる。

$$\begin{aligned} \Delta G_c &= [\Delta H_f(T_m - T)/T_m] \{ (T/T_m) \\ &\quad + [(T_m - T)/(T_m + T)] [(T/T_m) - T_m(T_m - T_0)] \} \end{aligned} \quad (5)$$

融点付近では $(T_m - T)/(T_m + T)$ の項は非常に小さい値である。また、 $(T/T_m)T/(T_m - T_0)$ の項は $T = (T_m T_0)/(T_m - T_0)$ において0になり、この温度はガラス転移温度 (T_g) の近傍の温度である。従って、 T_g と T_m の間の温度においては、式(5)の

括弧内の第2項は T/T_m に比べ無視できると考えられ、 ΔG_c の近似式としてHoffman式(式(6))が得られる。

$$\Delta G_c = \Delta H_f(T_m - T)/T_m^2 \quad (6)$$

文 献

- 1) J. D. Hoffman, Thermodynamic driving force in nucleation and growth processes, *J. Chem. Phys.* **29**, 1192-1193 (1958).

(国立医薬品食品衛生研究所 阿曾 幸男)

透明導電体
transparent conductor

可視光領域(個人差はあるが波長 360 nm ~ 830 nm)の光を透過しながら電気伝導特性を示す物質のこと。可視光が透過するためにはバンドギャップが 3 eV 以上であることが必要である。この大きさのバンドギャップを持つ物質は電子またはホールキャリアのない絶縁体が多いが、イオンの置換などの欠陥が入ると電子やホールが導入される物質もある。電子・ホールの濃度が高いと可視光は吸収されてしまうが、薄いと赤外光の吸収にとどまり可視光は透過する。キャリア濃度が低くても移動度が高ければ高い電気伝導を示すことになり、透明性と導電性が両立することとなる。これまでに ZnO, $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$, $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (通称ITO) が透明導電体として知られており、特にITOは液晶ディスプレイやタッチパネルなどに広範に応用されている。また従来の材料は電

子をキャリアとするものであったが、十数年前からホールをキャリアとする透明導電体も発見され、透明な電子素子などへの応用が試みられている。

(日本大学文理学部 橋本 拓也)

エリンガム図
Ellingham diagram

例えば金属、金属酸化物、気相中の酸素の間に化学平衡が成立しているとき、自由度は1となるので温度が決まると酸素ポテンシャルも一義的に決まる。従って横軸に温度、縦軸に酸素ポテンシャルをとると化学平衡の成立するラインが作成でき、その傾きは酸化反応の標準エントロピー変化にマイナスの符号をつけたものになる。ラインより酸素ポテンシャルが高いと酸化物が安定、低いと金属が安定となる。この図をエリンガム図と呼び、酸化・還元反応の起こる条件を出すのに有効である。またエリンガム図を温度の逆数を横軸、酸素分圧の対数を縦軸にしてプロットし直すと、同様に平衡が成立するラインが描画でき、その傾きは反応の標準エンタルピー変化を気体定数で割った値にマイナスをつけた値となる。この図も広義でエリンガム図と呼ぶこともある。エリンガム図は各成分の熱力学データが判明していれば描画することができ、酸化・還元反応を含む反応設計ばかりでなく、硫化・窒化・ハロゲン化や二酸化炭素吸収を含む反応にも適用可能である。(日本大学文理学部 橋本 拓也)

【 書 評 】

「融かして測る 高温物性の手作り実験室」

白石 裕, 阿座上 竹四 編
2011年7月30日初版1刷
ISBN 978-4-901496-60-5 C3043
発行 アグネ技術センター
A5判・並製/360頁/定価 3,675円



近年、測定装置の目覚ましい進歩により測定者が原理を充分認識していなくてもデータが出るようになってきている。これは測定の早さ・効率の面からは良いことではあるのだが、得られたデータから何をどこまで主張していいのかわからないまま、時に測定データから主張できる範囲以上のことを発表してしまうこともある。また少々の装置改良で更に優

れた成果が得られるのにもかかわらず、実行しないあるいは出来ないために大魚を逃すこともありうる。

本書は高温物性の測定原理を教科書的にまとめただけでなく、測定装置の構成・作製方法、データ取得方法の開発などを、実際に現場で装置を自作した実験者の視点からまとめている。「雑学満載の測定指南」との副題がついているが、測定原理の理解を目指すだけでなく、装置を実際に改良・作製しようとする実験者にとっては「雑学」を乗り越えて「貴重なノウハウ」を満載させていると言えよう。例示されている研究トピックスは筆者の経験に基づいて金属あるいは金属酸化物の高温物性研究が多いが、高温物性および高温熱力学を研究する実験者にとっては、無機有機の分野を問わず非常に役に立つ1冊と推奨できる。また各章に入る前の「プロムナード」には興味深い話題が書かれており、初学者でも読みやすくなっている。(橋本 拓也)