

臭化リチウム溶液は、左上の吸収器に送られる。この吸収器と右上の蒸発器は同一容器内におかれているから、蒸発器の水は蒸発熱を奪って水蒸気となり、吸接管内の濃厚水溶液を稀釈する。このサイクルが循環され、冷房が行なわれる。⁷⁾これはいわば庭に打ち水の現代版と言うことができよう。

6. おわりに

以上、主に相転移を利用した要素技術を中心に記述してきたが、われわれが利用したエネルギーが最終的には熱エネルギーになるということは、熱エネルギーへの変換がもっとも容易に行なえることを示しているといえよう。これは、太陽電池による太陽光発電と選択吸収膜を用いた太陽熱発電との比較でも明瞭である。そこで熱エネルギーを利用したエネルギー技術が、別の角度から見直されよう。ここに示したいくつかの例も、その例とみなすこともできる。高温から冷熱源までの温度差を巧みに使いこなし、全体の効率を向上するために、今後このような要素技術が考案されるものと期待される。

参考文献

- 1) 通商産業省資源エネルギー庁，総合エネルギー調査会総合部会中間とりまとめ(1974年7月)；通産ジャーナル，7〔5〕，58(1974年8月)
- 2) 向坂正男，サイエンス 1〔3〕，167(1971)
- 3) 通商産業省工業技術院技術調査課，省エネルギー技術に関する調査報告(1974年7月)
- 4) 本間琢也，電学会誌，93，783(1973)
- 5) 通商産業省工業技術院編，新エネルギー技術研究開発計画(サンシャイン計画)，日本産業技術振興協会

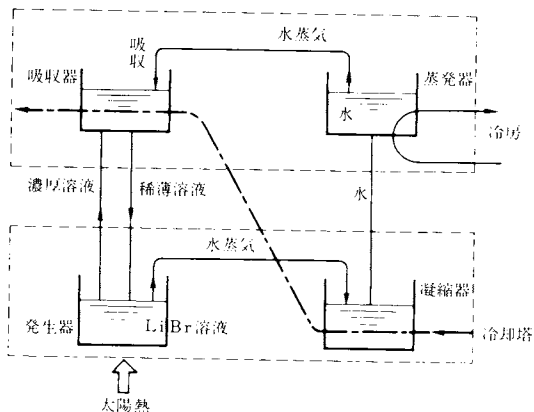


図7 吸収式冷凍機の原理

(1974): "Research Applied to Solar-Thermal Power System". Report No. NSF/RANN/SE/GI-34871/PR/72/4.

- 6) たとえば，館野淳，化学の領域 27〔6〕，533(1973)
- 7) 木村建一，太陽エネルギー利用技術(野口哲男編) P.75, フジテクノシステム(1974)
- 8) Chang-Lin Tien "Heat Pipes, AIAA Selected Reprint Series XVI" Am. Inst. Aeronautics and Astronautics (1973)
- 9) G.M. Grover, T. P. Cotter, G.F. Erickson, J. Appl. Phys. 35, 1990 (1964)
- 10) 山西哲夫，電学会誌 94, 721(1974)
- 11) 日経エレクトロニクス No. 96, 50(1974年12月2日)

論文紹介

不定比化合物の熱測定

不定比化合物の熱容量は、不定比組成の違いにかかわらず1原子当りに換算すると、低温では若干違いがあるが高温ではほぼ等しくなる (VO_{1-x} , Na_xWO_3)。このことは、不定比化合物の熱容量が高温ではKopp-Neumannの法則に従うことを意味している。しかし、不定比化合物に相転移がある場合には、その相転移熱容量が不定比組成によって大きく変わることが最近報告されている。従って、転移エンタルピーまたはエンタルピーを組成の関数として求めることによって転移機構を議論することができる。

Grønvdal³⁾は、 Ni_{1-x}Se の熱容量を断熱型熱量計を用いて 298 から 1050K までの温度範囲で組成を変えて測定し、 λ 型熱容量異常の温度、大きさが組成と共に大きく変わることを見出した。 Ni_{1-x}Se の構造は NiAs 型で、欠陥構造は Ni 空格子であることが知られている。従って、 λ 型の熱容量異常は格子欠陥の規則-不規則転移として説明された。即ち、 $\text{Ni}_{19/20}\text{Se}$ で λ 型熱容量異常が見られないのは欠陥濃度が低いために規則化過程が起りにくくなるためであると説明された。 $\text{Ni}_{7/8}\text{Se}$ では転移点約 500K で、転移エンタルピー $\Delta S_{17} = 1.8\text{J K}^{-1}$ per mole of $\text{Ni}_{7/8}\text{Se}$ を得たが、これは、欠陥層が一層おきに規則化過程が起るとした計算値：

$$\Delta S = -\frac{R}{2} \left(\frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} \right) = 2.34\text{J K}^{-1} \text{ per mole of } \text{Ni}_{7/8}\text{Se}$$

とほぼ一致する。 $\text{Ni}_{4/5}\text{Se}$ では、590 および 995

Kにそれぞれ $\Delta S_{ir} = 0.85$ および 0.23 J K^{-1} per mole of $\text{Ni}_{4/5}\text{Se}$ が得られたが、前者は欠陥の規則-不規則転移であり、後者はSeの流出が起ったためとして説明された。Grønvdalは $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}^{4)}$ でも同様な熱容量異常を観測している。観測された2つの λ 型熱容量異常のうち、一方は磁氣的転移、他方は欠陥の規則-不規則転移として説明されている。

InabaとNaito⁵⁾は、 U_4O_{9-y} の熱容量異常を $O_U = 2.228$ から 2.250 までの組成について測定し、 O_U 比が大きくなるに従って、転移エントロピー変化が小さくなることを見出した。このエントロピー変化は U^{4+} と U^{5+} の規則-不規則過程と、その結果生ずる酸素原子の移動過程の2つの寄与から成っていると説明された。即ち、後者は、転移前後のX線回折の超格子線強度のデータをを用いて計算し、前者の寄与を O_U 比に対してほぼ一定と考えれば、計算結果は、各 O_U 比に対する実測値の傾向と一致し、転移エントロピーをほぼ説明することができた。

Tothらは NbC_{1-x} 、 TaC_{1-x} ⁶⁾、 MoC_{1-x} ⁷⁾ の超伝導転移に基づく熱容量異常を 1.5K から 20K の範囲で測定し、 x が大きくなるに従って超伝導転移温度 T_c が低くなることを見出した。 x が大きくなるに従って、電子熱容量係数 r 、デバイ温度 θ_D も低くなり(図1)、この原因は、電子-フォノン相互作用の減少と、電子状態密度の減少によるとしている。

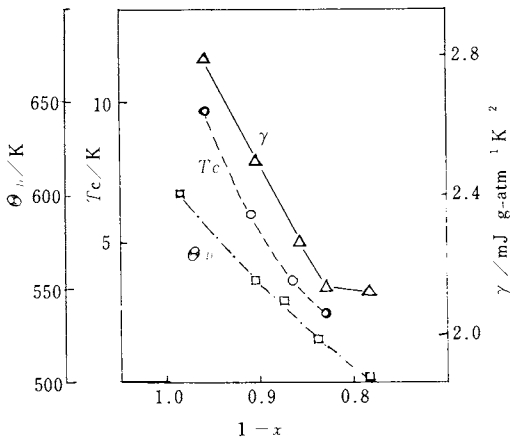


図1 NbC_{1-x} の T_c , θ_D , r の組成依存性

以上のような不定比化合物の熱容量測定とは別に、高温での不定比化合物の部分モルエンタルピーの精密測定が報告されている。GerdanianとDodeは、 UO_{2+x} ⁸⁾の酸素の部分モル混合エンタルピー $\Delta \bar{H}_{\text{O}_2}$ を Calvet 型微量熱量計を用いて不定比組成 x の関数として測定した。 1100°C で少量の酸素ガスを熱量計中の UO_{2+x} に入れ、発生する熱量から $\Delta \bar{H}_{\text{O}_2}$ を求めた結果を図2に示した。

最近Gerdanian⁹⁾はこのデータの解釈を行なっていて、 UO_{2+x} の欠陥構造として、Willisが提出した欠陥クラスターモデルを用いて統計熱力学的に計算した値と実測値とが比較的よく一致していることを示した。Gerdanianらは同様な方法で、 $\Delta \bar{H}_{\text{O}_2}$ を不定比組成の関数として求めており、 $\text{Fe}_{1+x}\text{O}^{10)}$ 、 $\text{ZrO}_{2-x}^{11)}$ 、最近では $\text{MnO}_{1+x}^{12)}$ の結果を報告している。

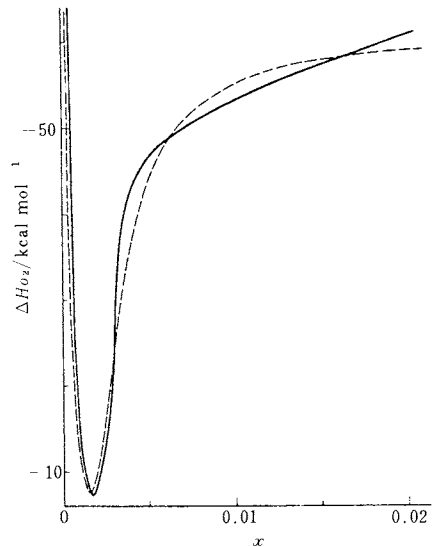


図2 UO_{2+x} の $\Delta \bar{H}_{\text{O}_2}$ の組成依存性
— 実測値, ---- 計算値

文 献

- 1) R.P. Krenczic and P.B. Gelid, *Isv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mat.* **3** 789 (1967)
- 2) 稲場, 内藤, 第10回熱測定討論会講演要旨集 P.43 (1974)
- 3) F. Grønvdal, *Acta Chem. Scand.* **24** 1036 (1970)
- 4) F. Grønvdal, *ibid.* **22** 1219 (1968)
- 5) H. Inaba and K. Naito, *J. Nucl. Mat.* **49** 181 (1973/74)
- 6) L.E. Toth et al. *Acta Metallurgica* **16** 1183 (1968)
- 7) L.E. Toth and J. Zbasnik, *ibid.* **16** 1177 (1968)
- 8) P. Gerdanian and M. Dode, "Thermodynamics of Nuclear Materials," P. 41, I.A.E.A. Vienne 1967
- 9) P. Gerdanian, *J. Phys. Chem. Solids* **35** 163 (1974)
- 10) P. Gerdanian and M. Dode, *J. Chim. Phys.* **67** 1010 (1965)
- 11) G. Boureau and P. Gerdanian, *High Temp. High Press.* **2** 681 (1970)
- 12) C. Picard and P. Gerdanian, *J. Solid State Chem.* **11** 190 (1974)

(内藤全爾, 稲場秀明)

電気的熱分析法

電気抵抗（電気伝導度）及び、誘電率などの電気物性は固体の構造や状態にしかも敏感に影響をうける物性である。この電気物性の温度に対する依存性を測定する電気的熱分析法は、試料の化学的・物理的变化を鋭敏に検出する手段のひとつであり、さらにDTAなどの他の分析法と同時測定することによって、より有効な測定方法となる。本文では、温度を等速昇温させながら電気物性を測定する動的測定法について紹介する。

直流法による電気的熱分析法では、導電性の測定が主体であり、かなりの数の論文がこれまでに報告されている。そのなかで、動的測定法の初期の頃の文献として、Garn¹⁾らが行なった電気抵抗測定がある。装置はブリッジを使用し、試料片は円板状で、電極には白金を用いている。装置の感度が良い例として、チタン酸バリウムの相転移（125℃）を検出したことをあげている。この転移はDTAなどで、容易に観測されていないものである。また、高温用セルを試作し、石英の $\alpha \sim \beta$ 転移（570℃）臭化ナトリウムの融解（740℃）などを測定している。

この測定した電気抵抗の変化が何に起因するのか、電気的熱分析法だけで理解することは難しい。そこで他の分析法と組合せによる同時測定装置がいくつか報告されている。Chiu²⁾はTG-DTG-DTA-ETA(Electro-thermal Analysis)の同時測定装置を試作している。この装置は、新しいセルを開発することによって、これまでに報告されている測定技術を組合せたものである。このDTAとの同時測定はDTAの吸発熱から、電気抵抗の変化が理解しやすくなる。しかし、同時測定のDTAでは熱量の定量性に欠ける欠点がある。Carroll³⁾らは定量性のあるDSCと電気抵抗測定を組合せた装置を報告している。金の試作容器を一方の電極とし、ふたを他方の電極として、一定電圧を印加し、電流をエレクトロメーターで検出する方法である。試料片は粉末またはフィルム状のものを用いている。測定例として、ポリエチレンなどの高分子がある。

交流法による電気的熱分析法では、最近、自動化された機器により、高分子や焼結体などの構造を反映した情報を提供してくれる誘電測定や、複素導電率測定が行なわれている。

Chiu⁴⁾は自動容量ブリッジを使用し、連続的に容量、誘電損失またはコンダクタンス測定のできる誘電測定装置を報告している。フィルム状の試料片を用い、数mg程度の試料量で、-190～500℃まで測定できる装置で

ある。試作装置の温度較正実験として、NBS-ICTA温度標準物質No. 736の硝酸カリウムを使用し、128℃の結晶転移の容量、誘電損失を測定している。また、各種条件下のポリエチレンテレフタレート誘電測定を行ない、DTAやTGなどと合わせて検討を行なっている。また、Poster⁵⁾らはロックインアンプを用い、インピーダンスの抵抗成分（レジスタンス）のみをとりだし、 $MnO_2 \rightarrow \alpha-Mn_2O_3$ の相転移（約580～700℃）の測定を行なっている。特に、測定した抵抗を微分回路により、 $d\theta/dT$ として温度（ T ）に対して記録するという方法をとっている。この微分により、階段状の抵抗変化がピーク状となり、このピーク温度、ピーク幅から試料の違いや各種測定条件の違いなどの検討を行なっている。

以上、紹介したこれまでの測定方法は、試料片の両端に電極を取り付ける平板法（2端子法）という測定方法である。この方法では、試料と電極との接触抵抗や、電流を印加する電極の界面インピーダンスの影響と電束分布の効果が問題となる。最近、これらの点を考え、固体電解質の分野で交流4端子法と呼ばれる測定方法が報告⁶⁾⁷⁾されている。これは電流印加電極と電圧検出電極が別になり、この電圧・電流からインピーダンス（または、アドミタンス）を測定する方法である。松井⁷⁾らはロックインアンプを使用し、交流4端子法により β -アルミナの導電率測定を行なっている。特に、自動的に導電率の対数変換（ $\log \sigma$ ）、かつ温度の逆数変換（ $1/T$ ）がなされ、 $\log \sigma$ と $1/T$ のアレーニウスプロットが記録されるようになってきている。この結果から、導電の活性化エネルギーが容易に求められている。

このように電気的熱分析法は、これまでの電気抵抗の変化を測定するというだけでなく、他の電気物性の測定、そして新しい測定技術が今後とりいれられてくると思われる。

文 献

- 1) Garn, P.D. and S.S. Flaschen, Anal. Chem., **29**, 268 (1957)
- 2) Jen Chiu, Anal. Chem., **39**, 861 (1967)
- 3) R.W. Carroll and R.V. Mangravite, "Thermal Analysis" Academic Press, 189 (1969)
- 4) Jen Chiu, Thermochimica Acta, **8**, 15 (1974)
- 5) J.B. Foster, J.A. Lee and F.L. Tye, Thermochimica Acta, **9**, 55 (1974)
- 6) 根岸明, 野崎健, 小沢丈夫, 第41回電気化学協会大会(1974)予稿集 139
- 7) 松井昇, 知久健夫, 第31回日本化学会大会(1974)予稿集 特別討論会 100

(根岸 明)