

IIB

フロン代替物質の分子分光および地球温暖化の研究  
(『人間と地球環境』 研究報告：  
地球環境保全とエコシステム)

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2015-04-17 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 尾形, 照彦, 大江, 純男, 石田, 俊正 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.14945/00008238">https://doi.org/10.14945/00008238</a>

理学部 尾形照彦, 大江純男, 工学部 石田俊正

## 〔研究の概要〕

フロンは、不燃性、人体に無害性などのために、冷媒、発泡剤、洗浄剤などとして広く使用されてきました。しかしながら、オゾン層を破壊することから使用が禁止され、代替フロンに切り替えられています。ところが、その代替フロンの中には地球温暖化をもたらす温室効果ガスとして、使用が制限されるものがあります。つまり「代替フロン等」と呼ばれ排出量規制の対象となるのは、HFC(ハイドロフルオロカーボン)、PFC(パーフルオロカーボン)、SF<sub>6</sub>(六フッ化硫黄)の三種類のガスです。PFC は半導体製造の工場で、SF<sub>6</sub> は大きな変圧器などに使用され、家庭で身近に使われているのは HFC です。これまで使われてきたフロンと違い、HFC はオゾン層を破壊しないので切り替えが最近、急速に進んでいます。だが、地球温暖化を進める効果は、同じ質量あたり炭素ガスの数百倍から数万倍もあるので、地球環境への影響を考慮することは特に重要です。そのため、地球温暖化能力の低い、真に地球に優し

い第三世代の代替フロンを早急に開発する必要にせまられている。これらフロンの推移とそれぞれ代替物質の物性をまとめたのが表1です。

これら代替フロンの他に、ヨーロッパを中心にメタンやエタンなどのハイドロカーボンを冷媒に使う動きがある。しかし、車のエアコンは自動車事故で破壊される可能性があるので可燃性のガスは危険である。家庭用の冷蔵庫などには使えるものと思われる。

本チームの目標は、(1) 実験的に、これらフロン代替候補分子の赤外スペクトル及びマイクロ波スペクトルを測定し、精密な分光学的性質を決定する(尾形, 大江担当)と共に、(2) コンピューターによる代替フロンの量子化学計算により、理論的に赤外スペクトルを見積もり、温室効果に対する影響を調べる。さらに、OH ラジカルとの反応性を調べ、代替フロンの寿命を見積もることも目指す(石田担当)。これら、実験及び理論計算から、真に地球に優しい代替フロンを開発する為の基礎的データを提供する事ヶ本研究の目的です。

表1. 代替フロンの推移と物性

	特定フロン	第1世代	第2世代		第3世代
	CFC-12 CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	HCFC-123 Cl <sub>2</sub> HCCF <sub>3</sub>	HFC-152a CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
分子量	120.91	152.9	66.05	<b>134.06</b>	114.07
沸点 /°C	-29.8	27.5	-24	<b>-18.3</b>	31.2
凝固点 /°C	-158	-107	-117	<b>-81.8</b>	—
比重 kg l <sup>-1</sup>	1.294	1.475	0.911	<b>1.176</b>	1.166
水に対する溶解率 /g(100g) <sup>-1</sup>	0.012	—	0.17	—	—
可燃性	なし	なし	—	—	—
寿命 /yr	120	1.6	1.7	—	—

同時に、これらの結果は、環境問題の授業を通じて学生に講義し、環境問題への関心を喚起して行きます。

#### 【第二世代の代替フロン・スペクトルの測定】

HFC は、第二世代の代替フロンと呼ばれ、オゾン層を破壊しないので、特定フロン、指定フロン（第一世代の代替フロン）からの切り替えが最近、急速に進んでいます。現在、冷媒として使われているのは、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$  です。本研究では、第二世代の代替物候補として可能性のある、2,2,2-ペンタフルオロプロパンの回転スペクトルの研究を行います。特に、静岡大学の本研究室で新たに完成した、フーリエ変換型マイクロ波分光器を使い、超高分解能の回転スペクトルの測定を行います。これにより、今まで分けることのできなかつた、吸収線を別々に測ることができたり、より精密な分光学的定数を決定することが可能となりました。

#### 【第三世代のフロン代替物質開発】

HCF はオゾン層破壊の問題は解決できたが、地球温暖化の面では大いに問題があります。地球温暖化の問題も解決した、第三世代の代替物質を開発しなければなりません。実際の開発には、実用性や経済性など総合的判断を必要とするので、大規模なプロジェクトを組まなくてはならないが、その前にどのような物質を探せばよいか判断する材料として、代替候補分子の精密な分光データが必要となる。本研究では、次にあげる代替候補分子のスペクトルの測定及びコンピューターによる理論計算により、第三世代の代替物質の分光学的定数及び地球温暖化能力を決定します。フロン代替物質の条件として（1）塩素を含まない（2）沸点などが現在のフロンに近い（3）大気中での寿命が長くないことが必要である。これらの候補分子として、酸素、窒素、硫黄などを含む分解性のものが考えられます。今回は、2,2,2-トリフルオエチルメチルエーテルについて、フーリエ変換マイク

ロ波スペクトルの測定と解析を行いました。

#### 【代替フロン・温室効果の量子化学的計算】

上に述べた、第三世代の代替フロン候補について、コンピューターを用いた量子化学的理論計算により、赤外スペクトルを計算し、地球温暖化効果を求めます。計算方法は、Gaussian プログラムを使用し、基底関数として 6-311G\*\* を使い、密度汎関数と Hartree-Fock 計算を組み合わせる方法で行いました。（工学部 石田俊正）

#### 【計算の概要】

代替フロン・量子化学計算により、理論的に赤外スペクトルを見積もり、温室効果に対する影響を調べる。また、OHラジカルとの反応性を調べ、代替フロン・寿命を見積もることも目指します。

地球に大気がないとすると、地球表面気温は  $-18^\circ\text{C}$  となるはずであるが、大気層の持つ保温効果のために地表平均気温は約  $15^\circ\text{C}$  となっています。この保温効果、いわゆる温室効果には、水蒸気・二酸化炭素などが関与しています。これは、水・二酸化炭素分子が  $245\text{K}(-28^\circ\text{C})$  の地球放射の赤外領域に強い吸収をもつためです。近年、化石燃料の燃焼による二酸化炭素の増加による温室効果の増大が問題になっていますが、オゾン層破壊の原因であるフロン（クロロフルオロカーボン）も、温室効果が大きい物質です。現在オゾン層を全く破壊しない代替フロンも開発されているが、たとえば、そのうちの一つ HFC-134a ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ) の地球温暖化係数はフロン 11 の  $1/4$  から  $1/3$  程度ですが、それでも、同じ重量換算で二酸化炭素の 1,890 倍の地球温暖化効果があります。したがって、これから使用する代替フロン候補物質の地球温暖化効果を調べることは重要であると思われます。そこで、量子化学計算により、理論的にその効果を見積もろうと試みました。