

流体物性の精密計測とその省エネルギー技術開発への応用に関する調査研究

狩野祐也

(平成22年4月20日受理)

A survey on accurate measurement techniques of fluid properties for application to energy-saving technology

Yuya KANO

1. 序論

地球温暖化に代表される環境問題が深刻化する昨今、環境と調和しつつ持続的発展が可能な社会づくりが世界的に求められている。中国やインドなど発展途上国の急成長により、世界の一次エネルギー需要は2030年に2005年比で1.5倍以上になると予測されており、これに伴う温室効果ガスの排出量も1.5倍以上になると見込まれている¹⁾。この予測通りにいくと、2050年に地球の気温は現在より2℃程度上昇すると見られており、生態系への深刻な悪影響が懸念されている²⁾。また、現在の一次エネルギー源の約9割は化石燃料が占めており、その可採年数は石油で50年、天然ガスで65年程度といわれている³⁾。地球温暖化対策と長期的に見たエネルギーセキュリティの確保へ向けて、省エネルギー技術ならびに再生可能エネルギー資源の開発・導入が世界的に推進されている。

我が国においては、経済産業省から2006年に「新・国家エネルギー戦略」⁴⁾が発表され、環境・エネルギー問題に関連した2030年までに取り組むべき目標と技術開発課題がまとめられており、2008年には「Cool Earth-エネルギー革新技術計画」⁵⁾が発表され、図1に示すような重点的に取り組むべき21のエネルギー革新技術とそのロードマップがまとめられている。また、2010年には環境省より「地球温暖化対策基本法案」⁶⁾の閣議決定が発表され、2020年までに1990年比で温室効果ガスを25%削減、2050年に同80%削減という意欲的な中長期目標が掲げられ、今後、脱温暖化の実現へ向けた省エネルギー技術の向上、ならびに再生可能エネルギーの導入が求められている。



図1 Cool Earthエネルギー革新技術計画における重点的に取り組むべき21のエネルギー革新技術⁵⁾

上記のような背景を踏まえ、本調査研究では図1に示すエネルギー革新技術の中でも、新エネルギー技術として期待されるバイオ燃料および燃料電池に着目し、その技術開発動向と流体物性計測に関連するニーズ調査を行った。また、調査内容を踏まえた上で、流体の音速および誘電率の精密計測手法について従来の研究を精査したので、次節より調査内容の詳細を報告する。

2. バイオ燃料と流体物性

2.1 バイオ燃料の分類

バイオ燃料の原料はバイオマスであり、生物資源(bio)の量(mass)を表す概念として、「再生可能な生物由来の有機性資源で化石資源を除いたもの」と定義される⁷⁾。バイオマスは太陽エネルギーを使って生物が水と二酸化炭素(CO₂)という無機物から光合成により創り出した有機物であるため、生命と太陽エネルギーがある限り持続的に再生可能なエネルギー資源となる。バイオ燃料を燃焼して発生するCO₂は生物が成長する過程で大気中の

* 計測標準研究部門 物性統計科 流体標準研究室

CO₂を固定したものと考えられるため、バイオ燃料はカーボンニュートラルとなり、温室効果ガスの削減に寄与するものとなる。また、バイオ燃料の原料となる農作物を生産することは、我が国において低迷している農業の活性化を促すことにもつながる。これらの観点からバイオ燃料は、①化石代替エネルギー資源、②CO₂排出量削減、③農業振興、という3つの導入意義をもつものとして認識されており、特に近年深刻化している環境エネルギー

問題の解決策の一つとして、世界的にも脚光を浴びている。

バイオマス資源は表1に示すように、廃棄物として発生している廃棄系バイオマス、資源として利用されずに廃棄されている未利用バイオマス、ならびにエネルギー資源としての利用を考えて栽培されたエネルギー資源作物の3つに分類され、これらを原料として製造されるバイオ燃料は表2に示すような種類に分類される⁸⁾⁻¹⁰⁾。本研究では、表2に示すバイオ燃料の中でも、特に自動車用代替燃料として期待されるバイオエタノールおよびバイオディーゼルに焦点を絞り調査を行った。以下に、それぞれのバイオ燃料の概要をまとめる。

表1 バイオマス資源の分類

バイオマス分類	バイオマス資源
廃棄系バイオマス	<ul style="list-style-type: none"> ・食品系廃棄物 ・家畜糞尿 ・下水汚泥 ・建設発生木材 ・廃棄紙など
未利用バイオマス	<ul style="list-style-type: none"> ・稲わら ・もみ殻 ・間伐材など
エネルギー資源作物	<ul style="list-style-type: none"> ・トウモロコシ ・サトウキビ ・セルロースなど

2.2 バイオエタノールの概略

バイオエタノールの原料には、小麦やトウモロコシ等のデンプン質原料、サトウキビやテンサイ等の糖質原料、ならびにセルロース等の木質原料があり、それぞれのバイオマス資源から図2に示すようなプロセスを経て、エタノール濃度95 vol%以上のバイオエタノールが製造される。化石燃料から合成されるエタノールと物性はほぼ同じであり、バイオマス由来のエタノールには放射性炭素C₁₄が含まれる点が唯一異なる。上記のバイオマス資源の中で、デンプン質原料と糖質原料から作られる

表2 バイオ燃料の分類⁸⁾⁻¹⁰⁾

バイオ燃料	バイオマス資源	概要	用途
バイオエタノール	<ul style="list-style-type: none"> ・食品系廃棄物 ・農業残渣 ・木質系バイオマス ・エネルギー資源作物 	アルコール発酵により得られる、濃度95 vol%以上のエタノール	ガソリン代替利用、またはガソリンとの任意の濃度での混合利用
バイオディーゼル	<ul style="list-style-type: none"> ・食品系廃棄物 ・エネルギー資源作物 	メチルエステル化により得られる液体燃料で、主な成分は脂肪酸メチルエステル (FAME)	軽油代替利用、または軽油との任意の濃度での混合利用
BTL	<ul style="list-style-type: none"> ・木質系バイオマス 	熱分解ガスを Fischer Tropsch 法により合成して得られる液体燃料	軽油代替利用、または軽油との任意の濃度での混合利用
バイオガス	<ul style="list-style-type: none"> ・家畜糞尿 ・下水汚泥 ・食品系廃棄物 ・農業残渣 	メタン発酵により得られる可燃性ガスで、主成分はメタン60%、二酸化炭素40%	ボイラーで直接燃焼、またはメタンを主成分とする都市ガスとの混合利用
木質固形燃料	<ul style="list-style-type: none"> ・下水汚泥 ・食物系廃棄物 ・木質系バイオマス 	破碎・粉砕・乾燥・圧縮等の処理をして得られる固形燃料	ボイラーやストーブ等の専用燃焼機器での利用

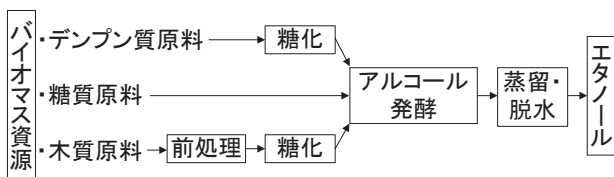


図2 バイオエタノールの生産プロセス.

バイオエタノールは第一世代と呼ばれ、食物との競合により食糧危機や穀物価格の高騰を招く恐れがあるとして近年問題視されている。一方、セルロース系の木質原料から作られるバイオエタノールを第二世代と呼び、食物と競合せず貯存量も豊富な木質原料を利用したこの第二世代バイオエタノールの使用が世界的に推奨されている。しかしながら、木質系原料は図2に示すようにエタノール生産過程で前処理が必要であり、現在は濃硫酸による加水分解法が主流であるが、この方法では他の原料の場合に比べて低エネルギー収率かつ高コストになってしまう。したがって、第二世代バイオエタノールの普及を進めるためには、より高効率・低コストな前処理・糖化・発酵技術が不可欠であり、これを実現するための研究開発が世界各国で盛んに行われている^{11), 12)}。

表2に示したように、バイオエタノールの主用途はガソリンへの混合利用である。しかしながら、周知のようにエタノールには高い水溶性があるため、エタノールとガソリンの混合液体中に水分がある一定割合以上混入すると、水層にエタノールが溶けて相分離を起こし、燃料品質悪化や機器の故障を招く恐れがある。さらに、エタノールのアルミニウムに対する腐食性や排ガス中のNOx増加などの問題があるため、エタノールを直接ガソリンに混合する場合は各問題に対応した技術的対策を講じる必要があり、追加設備投資などコスト的に不利な面が生じてくる。

上記のような問題を回避する手段として、バイオエタノールを直接ガソリンに混合するのではなく、石油精製の副産物であるイソブチレンと合成してETBE (Ethyl Tertiary Butyl Ether) という腐食性や水溶性のない物質に加工し、オクタン価向上基材としてガソリンに添加する方法がある。しかしながら、ETBEに関しても合成プロセスにおける余分なエネルギー消費や、人体への悪影響などの問題が指摘されており¹³⁾、直接混合方式とETBE方式とで国ごとに政策が分かれているのが現状である。バイオエタノールおよびETBEそれぞれのガソリンへの混合割合は各国異なるが、日本では品質確保法の強制規格によりエタノールは3 vol%以下、ETBEは8.3

表3 エタノールおよびETBE混合ガソリンの発熱量⁹⁾

混合ガソリン名	E3	ETBE7
添加物	Ethanol	ETBE
添加物の混合率	3 vol%	7 vol%
添加物の発熱量	21.2 MJ/L	26.4 MJ/L
混合ガソリンの発熱量	34.2 MJ/L	34.0 MJ/L
ガソリン 1L と発熱量等価となる量*	1.012 L	1.017 L

*ガソリンの発熱量：34.6 MJ/L

mass%以下と定められており、表3のように熱量調整されたE3 (エタノール3 %混合ガソリン) およびETBE7 (ETBE 7%混合ガソリン) が主流となっている。また近年、エタノールよりさらに発熱量が高く (29.2 MJ/L) 水溶性が低いバイオブタノールまで加工する技術も進んできており¹⁴⁾、今後の研究開発が期待されている。

バイオエタノールのエネルギー効率に関して、トウモロコシを原料としてバイオエタノールを生産した場合の正味エネルギーを報告した過去のデータ¹⁵⁾⁻²⁴⁾を図3にまとめる。ここでいう正味エネルギーとは、エタノール燃焼時に得られるエネルギーからエタノール生産時に消費するエネルギーを差し引いたものを指す。図3を見てわかるように、トウモロコシ由来のバイオエタノールでは正味エネルギーがマイナスになるという研究報告もあり、結果的にエネルギーセキュリティにつながらないという意見も一部にある。しかしながら、近年では技術的進歩に伴い、トウモロコシ由来のバイオエタノールに関

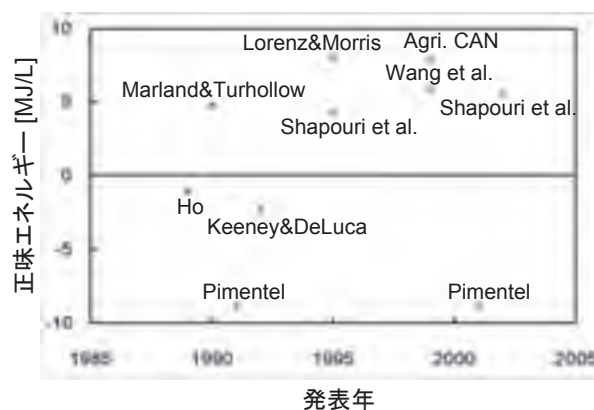


図3 トウモロコシ由来バイオエタノールのエネルギー収率; Ho (1989)¹⁵⁾, Marland and Turhollow (1990)¹⁶⁾, Pimentel (1991)¹⁷⁾, Keeney and DeLuca (1992)¹⁸⁾, Lorenz and Morris (1995)¹⁹⁾, Shapouri *et al.* (1995)²⁰⁾, Agri. and Agri -Food Canada (1999)²¹⁾, Wang *et al.* (1999)²²⁾, Pimentel (2001)²³⁾, Shapouri *et al.* (2002)²⁴⁾.

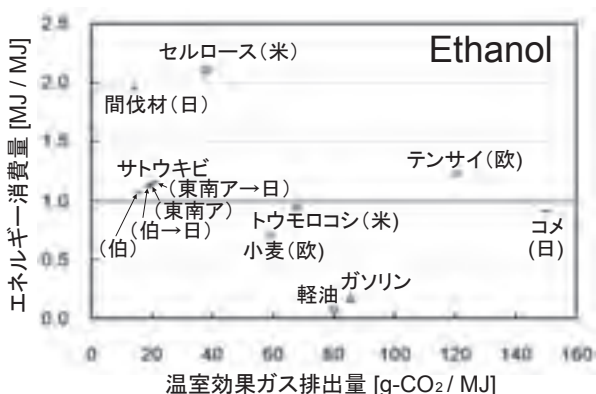


図4 バイオエタノール1MJ生産時におけるエネルギー消費量と化石燃料由来の温室効果ガス排出量の関係²⁷⁾ (“→”はバイオエタノール生産国から消費国への輸出を示す)。

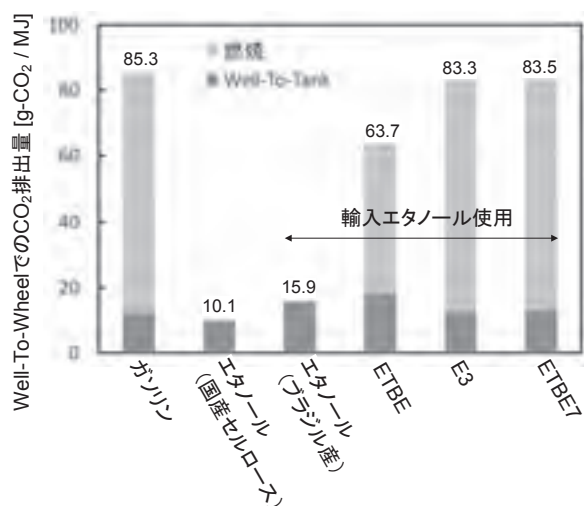


図5 バイオエタノールおよびETBEに関するWell-To-WheelでのCO₂排出量比較^{9), 29), 30)}。

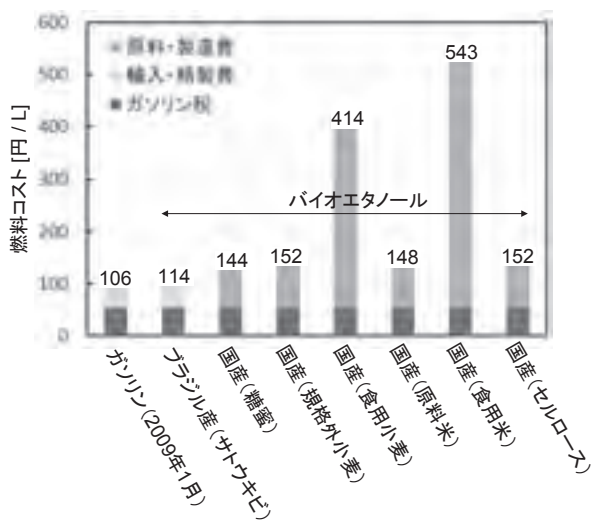


図6 バイオエタノールの生産コスト比較^{31), 32)}。

する正味エネルギーは3～8MJ/L程度のプラスになるという見解が多数を占めている^{25), 26)}。

次に、バイオエタノールのCO₂削減効果に関する調査結果^{27), 28)}のグラフを図4に示す。図4の縦軸は燃料1MJを製造する場合のエネルギー消費量、横軸は燃料1MJ当たりの化石燃料由来の温室効果ガス排出量をそれぞれ示している。図4を見てわかるように、エタノールはガソリンや軽油に比べて発熱量が2/3程度しかないため、いずれのバイオマス資源の場合もエネルギー収率的にはガソリンや軽油に大きく劣る。しかし一方で、コメおよびテンサイを除いてほとんどのバイオマス資源から製造されるエタノールは、ガソリンや軽油に比べて温室効果ガス排出量が少なく、地球温暖化抑制効果が大きいに期待できる。コメやテンサイの場合は、プランテーション時の膨大な肥料や燃料転換時のエネルギー効率、または水田からのCH₄およびN₂Oガスなどの排出が原因となり、高い温室効果ガス排出量につながっている。

一方、バイオエタノールからETBEを合成する場合のCO₂排出量に関して試算された結果を図5に示す^{9), 29), 30)}。図5に示す通り、ETBEのWell-To-Tank（一次エネルギー採掘から車両タンク充填まで）のCO₂排出量は、国産セルロース由来バイオエタノールの約2倍であり、Well-To-Wheel（一次エネルギー採掘から車両走行まで）のCO₂排出量は、同バイオエタノールの6倍程度になると見込まれている。また、表3のようにガソリンと混合したE3およびETBE7に関しては、両者ともほぼ同オーダーのCO₂排出量となり、ガソリンに比べて約2%のCO₂削減が見込まれている。

さらに、バイオエタノールの生産コストに関して試算された結果^{31), 32)}を図6に示す。国内で生産するバイオエタノールは、いずれもガソリン（2009年1月平均）に比べてコストが割高になると推算されており、現状では一般消費者までの広い普及は難しいと見られている。ブラジルからの輸入バイオエタノールはガソリンと同等の価格で入手できるが、低熱量のエタノールを高熱量の化石燃料を使って長距離輸送するのはナンセンスという意見も多い。仮にバイオエタノールへのガソリン税減免措置が実施されれば、国産バイオエタノールでも現状のガソリン価格と同等の競争力が得られる可能性があるため、政策的支援も含めたバイオ燃料の推進が望まれる。また一方で、日本の省エネルギー技術導入による平均CO₂削減コストが20,700～34,700円/t-CO₂程度³³⁾と推算されているのに対し、国産セルロースからバイオエタノールを生産・導入することによるCO₂削減コストは78,000～150,000円/t-CO₂程度³²⁾と見積もられているこ

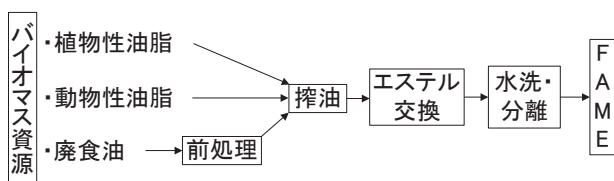


図7 BDFの生産プロセス。

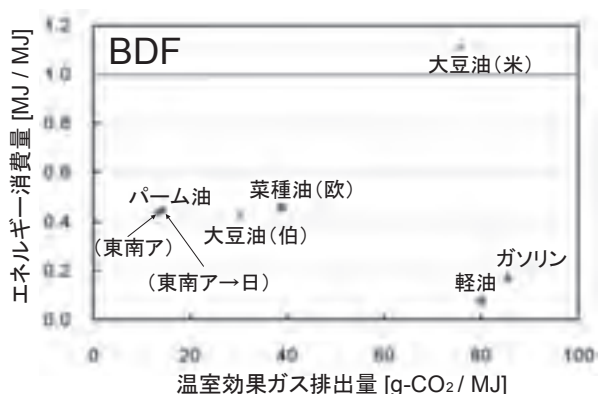


図8 BDF 1 MJ生産時におけるエネルギー消費量と化石燃料由来の温室効果ガス排出量の関係²⁷⁾ (“→”はバイオディーゼルの生産国から消費国への輸出を示す)。

とから、バイオエタノール導入によるCO₂削減は費用効果的ではないという見解もある。

2.3 バイオディーゼルの概略

バイオディーゼル (BDF: Bio Diesel Fuel) の原料には、大豆油やパーム油などの植物性油脂原料、豚脂や牛脂などの動物性油脂原料、ならびに廃食物中の油脂成分である廃食油原料があり、それぞれのバイオマス資源から図7に示すようなプロセスを経て軽油代替となる脂肪酸メチルエステル (FAME: Fatty Acid Methyl Ester) が製造される。FAMEは油脂中に含まれるグリセリンをアルコールで置き換えるエステル交換反応により作られ、反応を効率よく行うためにアルカリ触媒法、酸触媒法、酵素法、超臨界法などの製造法が提案されているが、現状では品質安定性やコスト面からアルカリ触媒法が主流となっている^{8), 11)}。

上記のような油脂原料のエステル化により作られるFAMEは第一世代BDFと呼ばれ、原料中の脂肪酸の割合により燃料品質が劣化するという問題がある。飽和脂肪酸エステルを多く含む動物性油脂は、酸化安定性は高いが低温で固化しやすく、燃料として扱いづらくなる。また、不飽和脂肪酸エステルを多く含む植物性油脂は、低温で固化しにくい酸化安定性が悪いため、酸化防止剤などを添加して品質劣化を防止する対策が必要となる。

そのため、各国でニートFAME (100% FAME) あるいはFAME混合軽油に関する品質規格が定められており、日本では品質確保法の強制規格により、FAME混合軽油中のFAME含有量を5.0 mass%以下と定めている。

燃料品質管理に問題がある第一世代BDFに代わり、燃料品質劣化のない第二世代BDFとして水素化バイオ軽油 (HBD: Hydrogenated Bio Diesel) が提案されている^{34), 35)}。HBDはバイオマス資源の油脂成分に石油精製で使われる水素化処理を施すことで得られ、第一世代BDFに比べて低温性能に優れ、酸化安定度が高く、セタン価が向上するなどの利点がある。HBDのWell-To-Wheelでのエネルギー効率およびCO₂排出量はFAMEとほぼ同等であり³⁶⁾、コスト面でさらなる効率化が望めれば、油脂類のバイオディーゼル化方法としては現状最も有望な技術として期待されている。

また、第一および第二世代BDFは廃食油を除いてバイオマス資源が食糧と競合する恐れがあるが、食糧と競合しない木質系バイオマス資源からBTL (Biomass To Liquid) を得る技術が第三世代BDFとして期待されている³⁴⁾。これは、木質セルロースを一旦COとH₂にガス化し、FT (Fischer Tropsch) 合成により軽油代替となる液体燃料を得る技術である。セルロース系バイオマス資源は貯存量が豊富であり、FT合成法はある程度確立された技術であるため、木質原料を効率よく不純物のない形でガス化できれば、BTLは将来最も有望な軽油代替燃料となる。

ここで、BDF生産におけるエネルギー収率および温室効果ガス排出量に関して調査された結果のグラフを図8に示す²⁷⁾。図8に示される通り、BDF生産のエネルギー収率は化石燃料由来の軽油に劣るが、バイオエタノールのようにマイナスのエネルギー収率になることはほとんどない。また、温室効果ガス排出量に関しては、ほとんどのケースで軽油の1/2以下になると推算されている。なお、アメリカの大豆油に関しては、東南アジアやブラジルでは搾油プロセスにバイオマス資源を利用しているのに対し、搾油プロセスに化石燃料を多用しているため、エネルギー消費量および温室効果ガス排出量ともに高い推算値となっている。

また、BDFの生産コストに関して試算された結果を図9に示す^{37), 38)}。図9に示す通り、国内で生産するBDFはいずれも化石燃料由来の軽油 (2009年1月平均) に比べてコストが割高になると推算されている。東南アジア産パーム油由来のBDFに関しては、軽油取引税 (32.1円/L) の減免措置などが実施されれば、軽油と同等の市場競争力を得られる可能性があるが、ディーゼル車の普

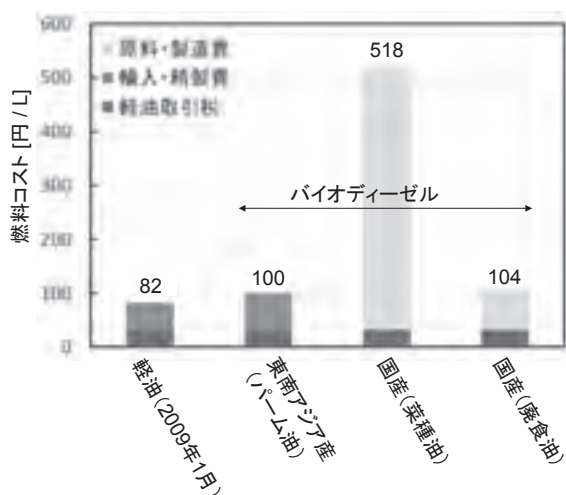


図9 BDFの生産コスト比較^{37), 38)}.

及率が低い日本では大規模なBDFプラント設立も困難であるため、現状の技術では国産BDFが軽油代替として広く用いられる可能性はあまりないと見られている。なお、図9中の国産廃食油由来のBDF生産コストに関しては、試算過程で廃食油をボランティアで回収することを前提としているため、実際の回収コストを含めるとかなり割高になると予想されている⁸⁾。

2.4 バイオ燃料の世界動向

ここでは、バイオエタノールおよびバイオディーゼルに関して、アメリカ、ブラジル、EU、および日本の各地域での取り組み状況をまとめる。

・アメリカ

アメリカでは全自動車のうちガソリン車が約8割を占めるため、バイオエタノールによるガソリン代替燃料の普及促進に積極的である。同国では主にトウモロコシをバイオマス資源としてエタノールを生産しており、その量は2007年で2,601万kLあり³¹⁾、世界一のバイオエタノール生産国となっている。

アメリカでは2005年にエネルギー政策法 (Energy Policy Act of 2005) が成立し、自動車用燃料へのバイオエタノールの使用を義務付ける再生可能燃料基準 (RFS: Renewable Fuels Standard) が制定されており、エタノール直接混合方式によるE10の導入促進が図られている⁹⁾。RFSでは自動車用燃料に含まれる再生可能燃料を2012年までに2,800万kL導入するとし、2013年以降にはセルロース系バイオマス由来のエタノールを95万kL以上導入するよう定められている。エタノールの品質規格としては、ASTM D4806において変性エタノールの品質が規

定されている。また、バイオエタノールの普及支援措置として、2004年にアメリカ雇用創出法 (American Jobs Creation Act of 2004) によりバイオエタノール混合ガソリンに対して約16円/Lの税控除が適用されており、さらに各州においても生産者補助など独自の普及施策を実施している。

一方、アメリカでのBDFの生産量は、大豆油や廃食油、綿花油などを原料として2007年で170万kL程度あり³¹⁾、EU諸国に比べて規模では劣るものの、近年急激に伸びている状況にある。同国では2002年にBDFの品質規格として、ニートFAMEの品質をASTM D6751において規定している。FAME混合軽油に関しては混合率を直接規定するものではなく、従来の化石資源由来の軽油の品質規格 (ASTM D975) に適合するか否かが目安となっている。一般に、FAME混合率が20%以下であればASTM D975に適合するとされており、一部の公用車にFAME 20%混合軽油が、一般車両向けにはFAME 2~5%混合軽油が利用されている。また、BDFの普及支援措置として、バージン油を原料とするBDF混合軽油に対して約32円/L、その他廃食油などを原料とするBDF混合軽油に対して約16円/Lの税控除が適用されている。

・ブラジル

ブラジルでは任意のエタノール混合率のガソリンが利用可能なフレキシブル燃料自動車 (FFV: Flexible Fuel Vehicle) の普及が進んでおり、2005年にはその販売台数が87万台まで増大し、ガソリン自動車の販売台数を上回る状況にある⁹⁾。同国では主にサトウキビをバイオマス資源としてエタノールを生産しており、その量は2007年で2,255万kLあり³¹⁾、世界の中で唯一バイオエタノールの輸出能力を有している国となっている。

ブラジルではガソリンへのバイオエタノール混合が法律で義務付けられており、エタノールの供給状況に応じて20~25%の間で混合率が変更可能となっている。また、その他に100%バイオエタノールが自動車用燃料として利用されており、このエタノール専用車およびFFVに対して減税措置を実施することで、バイオエタノールの普及促進を図っている。燃料用エタノールの品質規格としては、ANP no. 36/2005において無水および含水エタノールの品質が規定されている。

一方、ブラジルでのBDFの生産量は大豆油を主な原料として2007年で40万kL程度であるが³¹⁾、アメリカと同様にその生産量は近年急増している。同国では2003年にBDFの品質規格がANP no. 42/04において定められており、2005年に連邦法により2008年までにBDF 2%

混合軽油の義務化，ならびに2013年までにBDF 5 %混合軽油を義務化すると定められている。また，BDFの普及支援策として，生産者に対して減税措置が施行されている。

・EU

EUの自動車の比率はガソリン車が約60 %，ディーゼル車が約40 %とほぼ同等であるが，近年ディーゼル車の普及が急速に進んでいることから，軽油代替となるBDFの推進に意欲的である。EUでは主に菜種油を原料としてBDFを生産しており，総生産量は2007年で649万kL程度あり，国別比率ではドイツ50 %，フランス15 %，イタリア6 %と，この3カ国で全体の7割を占めている³¹⁾。

EUでは地球温暖化対策や石油依存度の低減を目的としたバイオ燃料導入指令 (The EU Biofuels Directive) が2003年に発効され，輸送用燃料におけるバイオ燃料の比率を2010年には5.75 %にするよう各加盟国に導入を義務付けている。現在，EUでは主にBDF 5 %混合軽油が一般ディーゼル車向け燃料として普及しており，ドイツではニートBDF燃料が，フランスやイタリアではBDF 30 %混合軽油が一部に導入されている。また，2003年にはEUにおけるBDF品質規格として，ニートFAMEの品質がEN 14214において規定されており，同規格に適合するFAMEを5 %以下で軽油と混合することが認められている。さらに，2003年にエネルギー税指令が採択され，BDF燃料に関して40～90円/L程度の燃料税控除が実施されており⁹⁾，BDFの普及促進が図られている。

一方，EUでのバイオエタノールの生産量は，小麦やテンサイを原料として2007年で360万kL程度あり³¹⁾，国別比率ではフランス33 %，ドイツ22 %，スペイン20 %と，この3カ国で全体の7割を占めている³⁹⁾。バイオエタノールのガソリンへの混合方式や比率は各国様々であるが，フランスやスペインではETBE混合方式による6～7 %混合，イギリスやスウェーデンでは直接混合方式による5 %混合などが進められており，それぞれ税制優遇措置による普及促進が行われている⁹⁾。また，EUにおける燃料用エタノールの品質規格として，2008年にEN 15376が制定されている。

・日本

日本では厳しい自動車排出ガス規制のため，ディーゼル車の保有比率は4 %未満と低く，ガソリン車普及率が高いため，バイオエタノール導入がエネルギーセキュリ

ティや地球温暖化対策の面で有効と見られている。2005年に閣議決定された京都議定書目標達成計画 (2008年全部改定)⁴⁰⁾では，輸送用燃料に関して2010年までにバイオ燃料を原油換算50万kL (輸送用燃料全体の0.6 %相当) 導入すると掲げられており，2006年に閣議決定されたバイオマス・ニッポン総合戦略⁷⁾として2030年を見据えたバイオ燃料の本格導入への取り組みが進められている。

既述したように，日本では品確法によりエタノールおよびETBEのガソリンへの許容混合率が定められているが，石油連盟を中心にETBE方式の導入が推進されており，ETBEをガソリンに7 vol%混合した燃料が「バイオガソリン」として2007年より販売開始されている。石油連盟によるバイオガソリン導入の見通しによれば，2009年度中には約20万kLを導入し，2010年度には全国展開して約84万kL (バイオエタノール36万kL相当) まで拡大するとしている³⁶⁾。しかしながら，日本ではバイオマス資源量が諸外国に比べて圧倒的に少なく，2008年におけるバイオエタノール生産量は90 kL程度しかない³¹⁾。貯存量がより豊富なセルロース系資源による第二世代バイオエタノールに関しても研究段階にあるため，当面は諸外国からのエタノールまたはETBEの輸入に頼らざるを得ないのが現状である。なお，現在のバイオガソリンの販売価格はレギュラーガソリンと同等であり，バイオガソリンの製造に関わるコストの差額は石油連盟などが負担している。

一方，日本の2008年におけるBDF生産量は1万kL程度あり³¹⁾，各地域の自治体やNPO等が中心となって原料の回収から燃料製造・利用までトータルで取り組む事例が多い。原料としては廃食油をリサイクルする事業が多く，製造されたBDFは公共車両用燃料として使用されている。BDFの品質規格としては，ニートFAMEの品質がJIS K 2390において規定されている。また，近年ではFAMEより燃料品質が良いBHDや，貯存量の豊富なセルロース系資源から作るBTLなど第二，第三世代BDFの研究開発も盛んに行われており，さらに低燃費・低排ガスのクリーンディーゼル車⁴¹⁾などの開発も進んできていることから，今後国内でのディーゼル車普及拡大が期待されている。

2.5 バイオ燃料に関連する流体物性計測

バイオ燃料はある地域で生産した燃料をその地域で使用・消費する地産地消が原則であり，日本におけるセルロース系バイオマス資源の最適輸送距離は半径50 km程度といわれている⁴²⁾。一方，バイオマス資源が豊富な諸

外国では、化石燃料代替としてバイオ燃料の生産が今後より一層拡大し、将来的には国際取引まで発展することを見据えており、2007年にEU、アメリカ、ブラジルの3政府機関により「バイオ燃料品質規格の国際共通化に関する白書 (WPBS: White Paper on internationally compatible Biofuel Standards)」⁴³⁾ が発表された。同白書ではバイオエタノールおよびBDFに関する3地域の品質規格を比較し、各項目の基準値と試験方法の互換性について検証を行い、その結果をA～Cの3段階に分けて整理している。具体的には、カテゴリーAは類似した規格項目、カテゴリーBは大きな相違はあるが共通化の可能性がある規格項目、カテゴリーCは根本的に異なり近い将来の共通化は難しい規格項目として分類している。

バイオエタノールの国際標準規格へ向けたWPBSの検討結果を表4にまとめる。3地域における品質規格の相違の中で、最も問題となるのはエタノール中の許容水分含量であり、EU (EN 15376) では0.24 vol%，アメリカ (ASTM D4806) では1.0 vol%，ならびにブラジル (ANP no. 36/2005) では明確な数値は示されていないが、アルコール最低含量が99.6 vol%と規定されていることから、許容水分含量は0.4 vol%と推定されている。アメリカおよびブラジルではエタノール直接混合方式が導入されているのに対し、EUではETBE方式による導入も進んでいるため厳しい許容水分含量を設定しているとみられる。WPBSでは、国際取引においてエタノール中の水分含量の相違による技術的障害は特にないが、ブラジルやアメリカからEUへ輸出する場合は追加乾燥処理を行う必要性が生じるとしている。したがって、将来的にバイオエタノールの国際取引が進展する場合には、エタノール

表4 バイオエタノールに関するアメリカ、ブラジル、EUにおける品質規格比較の分類⁴³⁾

カテゴリーA (類似の項目)	カテゴリーB (大きな相違のある項目)	カテゴリーC (根本的に異なる項目)
<ul style="list-style-type: none"> ・色 ・外観 ・密度 ・硫酸塩含量 ・硫黄含量 ・銅含量 ・鉄含量 ・ナトリウム含量 ・電気伝導度 	<ul style="list-style-type: none"> ・エタノール含量 ・酸性度 ・リン含量 ・pH ・蒸発残留物 ・塩化物含量 	<ul style="list-style-type: none"> ・水分含量

表5 BDFに関するアメリカ、ブラジル、EUにおける品質規格比較の分類⁴³⁾

カテゴリーA (類似の項目)	カテゴリーB (大きな相違のある項目)	カテゴリーC (根本的に異なる項目)
<ul style="list-style-type: none"> ・硫酸灰分 ・アルカリ土類金属含量 ・遊離グリセロール含量 ・銅腐食性 ・メタノール含量 ・エタノール含量 ・酸価 	<ul style="list-style-type: none"> ・全グリセロール含量 ・リン含量 ・残留炭素分 ・エステル含量 ・蒸留温度 ・引火点 ・固形不純物 ・水分含量 ・沈殿物 	<ul style="list-style-type: none"> ・硫黄含量 ・低温動作性 ・セタン価 ・酸化安定性 ・モノ-, ジ-, トリ-アシルグリセライド ・密度 ・動粘度 ・ヨウ素価 ・リノレン酸含量 ・ポリ不飽和メチルエステル

ル中の水分含量を高精度に計測するニーズが生じると予測される。

また、BDFの国際標準規格へ向けたWPBSの検討結果を表5にまとめる。BDFはバイオマス資源の種類によって製造されるFAMEの燃料性質が大きく異なるため、各地域の品質規格 (アメリカ: ASTM D6751, ブラジル: ANP no. 42/04, EU: EN 14214) で多数の相違が見受けられるのはある意味当然のことである。これらの相違が国際取引において弊害になると思われるが、WPBSでは数種類のFAMEをブレンドすることで各地域の規格に合ったBDFを作り出すことが可能だと結論付けている。

一方、諸外国の計量標準研究機関ではバイオ燃料の標準物質 (CRM: Certified Reference Materials) の開発が進んでおり、アメリカ、ブラジル、EUの3地域における7つの機関が参加する、BIOREMA (Reference Materials for Biofuel Specifications)⁴⁴⁾ と呼ばれる国際プロジェクトが2008年よりスタートしている。同プロジェクトでは、各機関で開発したバイオエタノールおよびFAMEの標準物質についていくつかの評価項目に関する測定を行い、国際比較を通じてバイオ燃料標準物質の製造に係る指針を作成することを目的としている。その評価項目の中で物性計測に係るものとして、バイオエタノールに関しては密度および導電率、FAMEに関しては密度および動粘度の測定が挙げられている⁴⁴⁾。密度はバイオ燃料の市場

取引において必要となる基本的な物性であり、導電率はエタノール中の不純物検出に必要な物性であり、また動粘度はディーゼルエンジンの性能を左右する重要な物性となる。したがって、これらの物性は標準物質だけでなく、実際使用されるバイオ燃料についても品質管理の観点から重要なパラメータになると考えられ、将来的に計測ニーズが生じる可能性がある。

上述したバイオ燃料の品質管理に伴う物性計測ニーズに対応するためには、密度、粘度、音速、誘電率（導電率）などの計測によるアプリケーションが考えられる。密度に関しては産業技術総合研究所 計量標準総合センター（NMIJ）においてシリコン単結晶球体を特定1次密度標準器としたトレーサビリティ体系が既に整備されており⁴⁵⁾、粘度に関しても水の粘度を基準としたトレーサビリティ体系が既に整備されている⁴⁶⁾。そこで、本研究では流体の音速および誘電率の精密計測法に関して調査を行った。音速測定については第4節、誘電率測定については第5節で詳細を説明する。

3. 燃料電池と流体物性

3.1 燃料電池の分類

燃料電池は従来の乾電池（一次電池）や蓄電池（二次電池）と同じ化学電池の一種であるが、従来の電池では化学反応を起こす物質が電池の中に封入されていて時間とともに発電能力が低下するのに対し、燃料電池の場合は反応する物質を電池外部から供給し続けられれば持続的に発電することができるため、発電機として使用可能となる。燃料電池における電気化学反応は、水素等の燃料と空気（酸素）とによる酸化還元反応であり、いわゆる水の電気分解の逆反応の仕組みで発電するシステムとなる。

燃料電池の基本となる単セル構造を図10に示す。単セルは、炭素や多孔性金属からなる燃料極（アノード）および空気極（カソード）と呼ばれる2つの電極が電解質を挟み込んだ構造となっている。アノードに供給された水素は電極に付いている触媒（主に白金）の作用でイオン化し、遊離した電子は電極外部の回路を通じてカソード側に移動するため、電極間で直流電圧が得られる。一方、イオン化した水素は電解質を通過してカソード側へ移動し、触媒の作用で酸素および電子と反応して水が生成される。したがって、燃料電池は発電過程で排出するのが水だけであり、温室効果ガスの排出がないというのが大きな利点となる。水素と酸素による反応の場合、単セル1つで発生する理論起電力は1.23 Vであるが、抵抗

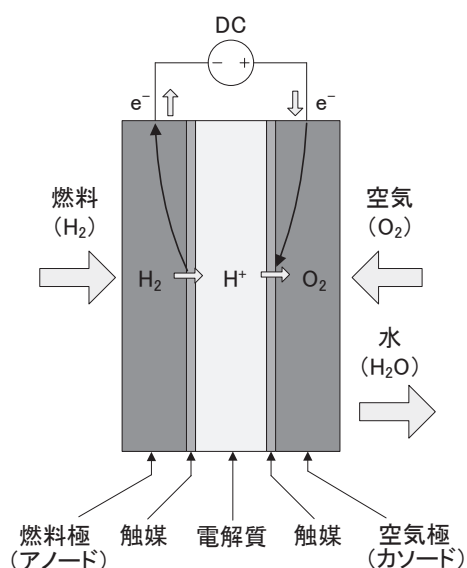


図10 燃料電池の単セル構造。

分極、活性化分極、および拡散分極とよばれる種々の損失により、実用起電力は0.7 V程度となる⁴⁷⁾。セパレータを介して単セルを何層にも直列に接続してスタック状にすることで、所望の電力を得ることができる。

燃料電池は電解質の種類により

表6に示すような種別に分類される⁴⁷⁾⁻⁴⁹⁾。本研究では、中でも家庭用や自動車用としての用途が期待されている固体高分子型燃料電池（PEFC）、ならびにPEFCの一種で小型モバイル機器への用途が期待されるダイレクトメタノール型燃料電池（DMFC）に関して調査を行った。

3.2 PEFCの概略

PEFCは水素イオン（プロトン）を通す高分子イオン交換膜を電解質とする燃料電池であり、膜厚は100 μm以下と非常に薄くすることができるため、小型軽量化が容易で出力密度が高いのが大きな利点となっている。また、作動温度が100℃以下と燃料電池の中では低温の部類に入るため、起動性の良さも特徴の一つであり、家庭用コージェネレーションシステム（CGS）や自動車用途への応用が期待されている。一方、欠点としては燃料として高純度な水素が必要となる点が挙げられる。一般に、家庭用であれば燃料となる水素は都市ガスやLPG、灯油などを水蒸気改質法⁵⁰⁾により改質することで得られるが、改質ガス中に一酸化炭素が含まれると、触媒である白金が被毒して触媒能が劣化し、発電性能が低下してしまう。また、都市ガス等の付臭成分である硫黄が含まれると、改質器で使用されているニッケル系触媒が被

毒してしまうという問題もあるため、改質器前後で脱硫黄および脱一酸化炭素装置を追加して、燃料ガス中の硫黄成分を1 ppm以下、一酸化炭素濃度を10 ppm以下に抑える必要がある^{47), 50)}。

図11にPEFCを用いた家庭用CGSの構成図を示す。2009年度より「エネファーム」の名称で家庭用に販売されるPEFCは、都市ガス等から燃料改質器を通じて水素を取り出してPEFCスタックにより発電し、さらに化学反応時に発生する排熱を回収して給湯利用するCGS

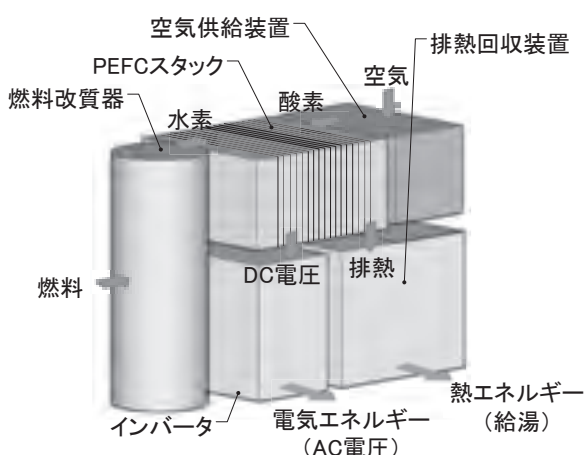


図11 PEFCによる家庭用コージェネレーションシステム。

となっている。PEFCの発電効率は35% (LHV)、排熱回収効率は45%、総合エネルギー効率は80%を達成しており、一次エネルギー削減量は12,180 MJ/yearに上り、従来の火力発電およびボイラー式給湯と比較して、25%の省エネルギー効果が実証されている⁵¹⁾。また、図12に示すように燃料電池は環境負荷が小さく、CO₂削減量は1,200 kg-CO₂/yearと、従来機器に比べて39%のCO₂削減効果の実証されている^{51), 52)}。現状の家庭用PEFCの販売価格は平均329万円程度であり、最近4年

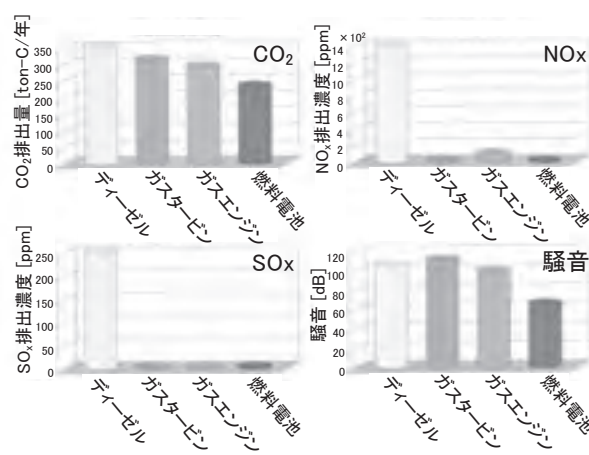


図12 燃料電池の環境特性⁵²⁾。

表6 燃料電池の分類⁴⁷⁾⁻⁴⁹⁾

名称	ダイレクトメタノール型 (DMFC)	固体高分子型 (PEFC)	リン酸型 (PAFC)	熔融炭酸塩型 (MCFC)	固体酸化物型 (SOFC)
電解質	高分子イオン交換膜	高分子イオン交換膜	リン酸	炭酸リチウム, 炭酸ナトリウム	安定化ジルコニア
イオン導電種	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
触媒	白金系	白金系	白金系	不要	不要
燃料極反応式	CH ₃ OH + H ₂ O → CO ₂ + 6H ⁺ + 6e ⁻	H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻	H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻	H ₂ + CO ₃ ²⁻ → H ₂ O + CO ₂ + 2e ⁻	H ₂ + O ²⁻ → H ₂ O + 2e ⁻
空気極反応式	3/2O ₂ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → 3H ₂ O	1/2O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O	1/2O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O	1/2O ₂ + CO ₂ + 2e ⁻ → CO ₃ ²⁻	1/2O ₂ + 2e ⁻ → O ²⁻
燃料	メタノール	水素	水素	水素, 一酸化炭素	水素, 一酸化炭素
作動温度	常温 ~ 100°C	常温 ~ 100°C	200°C	600 ~ 700°C	700 ~ 1000°C
発電効率	30 ~ 40 %	30 ~ 40 %	35 ~ 45 %	45 ~ 60 %	45 ~ 60 %
用途	携帯機器用	家庭用, 自動車用	業務用, 工業用,	工業用, 発電所用	家庭用, 業務用, 発電所用

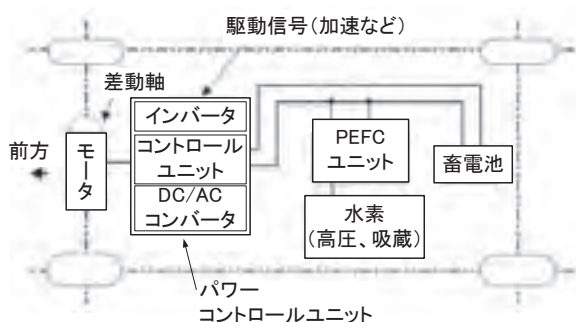


図13 PEFC自動車 (FCHV) の構成概略図⁵³⁾。

表7 FCV用燃料の特性比較⁵⁰⁾

燃料	エネルギー密度*	タンク容量*	改質温度 °C
ガソリン	1.0	1.0	700
メタノール	0.45	1.5	300
天然ガス	0.2	3.1	600
液化石油ガス	0.7	1.3	600
水素吸蔵材料	0.15	6.3	-
液化水素	0.2	6.3	-
高圧水素	0.1	6.3 ~ 9.4	-

*ガソリンを1とした場合の比

間で57%のコストダウンが実現されているが⁵¹⁾、一般家庭への広い普及のためにさらなる低コスト化(目標価格100万円以下)が課題とされている。

次に、PEFCを用いた燃料電池自動車 (FCV: Fuel Cell Vehicle) の構成図を図13に示す⁵³⁾。図13はPEFCと蓄電池を組み合わせたハイブリッド燃料電池自動車 (FCHV: Fuel Cell Hybrid Vehicle) の構成となり、天然ガスから水素を作る場合の燃料効率が約58%、車両効率が約50%、総合効率が29%程度となっている⁴⁸⁾。これは従来のガソリン車の総合効率(14%)の約2倍であるが、ガソリンハイブリッド車 (GHV) の総合効率(32%)より劣っている。車両効率ではGHVが約37%であるためFCHVの方が優れているが、FCHVは燃料となる水素製造の効率が著しく低いため、総合効率ではGHVの水準に現状では達していない。したがって、FCVあるいはFCHVの実用化のためには、PEFCを中心とした車両本体の研究開発とともに、燃料効率の向上に資する水素インフラシステムの構築も極めて重要な課題となる。

FCVへの使用が検討されている主な燃料を表7にまとめる⁵⁰⁾。ガソリン以外の燃料はインフラ整備が必要であるが、ガソリンは水素への改質温度が高く石油代替ともならないため効果的ではない。メタノールの改質は比較的容易であるが、天然ガスから合成する際のエネルギー損失が大きい。天然ガスはエネルギー密度が低く改質も難しい。液化石油ガスのエネルギー密度は比較的高いが、天然ガス同様改質温度が高く燃料改質が難しい。したがって、現状では直接水素を燃料とするFCVが主流となっており、表7に示すように水素吸蔵材料貯蔵、液化水素貯蔵、および高圧水素貯蔵などの方法が提案されているが、エネルギー密度も低くインフラ整備等も必要のため、実用化にはまだまだ課題も多い⁵³⁾。

3.3 DMFCの概略

DMFCは高分子イオン交換膜を電解質とする燃料電池であり、PEFCの一種と考えることができる。構造等はPEFCとほとんど同じであるが、燃料に水素ではなく液体のメタノールを直接使用するところが大きく異なる点であり、燃料が液体で扱いやすいため様々な用途への応用が期待されている。標準状態でのDMFC単セルの理論起電力は1.21V程度であり、メタノール1分子から6電子を取り出すことができるため、単位重量当たりの理論エネルギー密度は6,105 Wh/kgと極めて高い値になる(リチウムイオン電池の理論エネルギー密度は600 Wh/kg)⁵⁰⁾。しかしながら、実際はメタノール酸化の反応速度が非常に遅いのでアノード側で大きな過電圧が発生し、高い電流密度での放電では電圧降下が起こる。さらに、後述するようにメタノールが電解質膜を透過するクロスオーバーという問題によりカソード側でもロスが生じるため、現状単セルで得られる電圧は0.5V程度まで小さくなってしまう。

図14にDMFCシステムの構成概略図を示す⁵⁰⁾。メタノール水溶液はポンプによりアノードへ供給され、空気

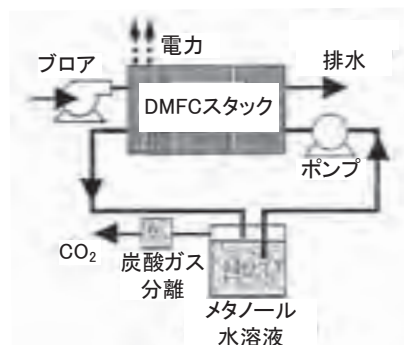


図14 アクティブ型DMFCシステムの構成⁵⁰⁾

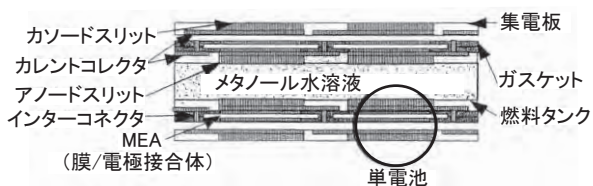


図15 パッシブ型DMFCシステムの構成⁵⁰⁾。

表8 様々なダイレクト燃料電池の理論特性⁵⁴⁾

燃料	FCの理論起電圧 [V]	エネルギー密度 [Wh/kg]
メタノール	1.21	6,105
エタノール	1.15	8,010
エチレングリコール	1.22	5,290
2-プロパノール	1.12	9,030
ホルムアルデヒド	1.37	4,900
ギ酸	1.43	1,660
グルコース	0.95	280
アスコルビン酸	0.76	230
ヒドラジン	1.62	5,419
ナトリウムボロハイドライド	1.64	9,300
アンモニアボラン	1.62	8,422

はブローアからカソードへ供給される。メタノール水溶液は電池内で消費された後再び燃料タンクに回収される。燃料タンクには必要に応じて純メタノールが補給され、DMFCからの排水と混ぜて水溶液として再利用する。アノード側で発生する炭酸ガスは触媒被毒の問題があるため、分離機で除去する必要がある。このDMFCシステムはポンプやブローア等を用いてメタノールおよび空気を供給するため、アクティブ型と呼ばれる。一方、携帯電話やラップトップPCなどモバイル機器へ応用する場合、ポンプやブローア等の使用は難しくなってくるため、図15に示すような毛細管現象を応用したパッシブ型と呼ばれるDMFCシステムの開発が進められている⁵⁰⁾。

メタノールは他のアルコール類に比べて容易に酸化するが、メタノールおよび部分酸化で生成するホルムアルデヒドが毒性を有するという問題があるため、近年メタノールに代わる液体燃料を用いたダイレクト燃料電池の開発も盛んになってきている。表8に種々の燃料によるダイレクト燃料電池の理論特性をまとめる⁵⁴⁾。エタノールは前節で述べたバイオマス資源を利用することで、

化石燃料に依存しないエネルギー供給システムを構築できることから、今後の研究開発が期待されている。また、メタノールよりクロスオーバー率が1桁低い値を示すジメチルエーテルも、ダイレクト燃料電池用途への使用が期待されている⁵⁰⁾。

3.4 燃料電池に関連する流体物性計測

燃料電池の発電特性は電解質のイオン伝導性（導電率）に大きく依存する。PEFCの場合、電解質に高分子イオン交換膜を用いているが、膜の導電率は膜中の水分量（湿度）により大きく左右される。これは、電解質膜中のイオンクラスターが水分子を取り込むことでプロトンの導電パスが形成されるためであり⁵⁵⁾、図16に示すように湿度が高いほど電解質膜の導電率は高くなる⁵⁰⁾。一方、水分が多すぎると反応ガスの触媒への流路の妨害や、電解質膜が水を吸収して膨潤し、物理的耐久性が劣化するなどの問題が生じる。図17に示すように、電解質膜内の湿度によってPEFCの発電特性は大きく変わり、最大で発電出力が1/5に減少してしまうことが実証されている⁵⁵⁾。

上記のような現象のため、PEFCの発電性能を最大限に引き出すためには、電解質膜における湿度を最適な状態に制御する必要がある。作動温度である100℃程度における湿度をリアルタイムに計測管理するニーズが高まっている。一般に、湿度測定には鏡面式露点計や静電容量式センサ等が用いられるが⁵⁶⁾、100℃程度まで精度良く測定できるものは少ないため、アメリカ国立標準技術研究所 (NIST: National Institute of Standard and Technology) では、PEFCにおける湿度を高精度に測定する方法として、水の誘電率計測による湿度管理法を提案している⁵⁷⁾。

一方、DMFCに関してはメタノール分子が電解質膜を

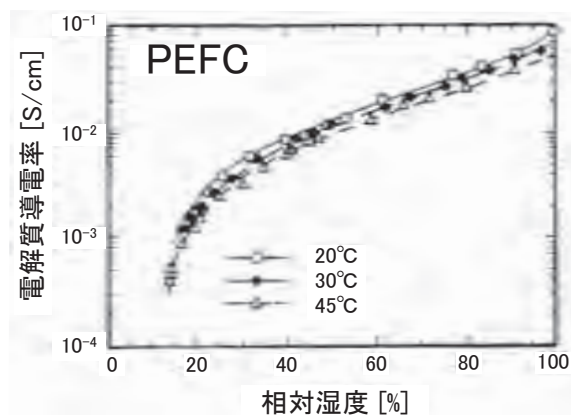


図16 PEFCの電解質導電率と湿度の関係⁵⁰⁾。

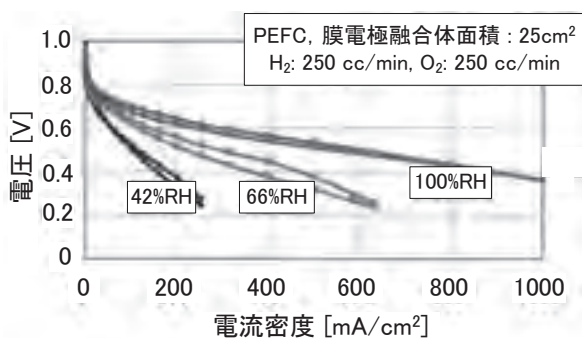


図17 PEFCの発電特性と湿度の関係⁵⁵⁾。

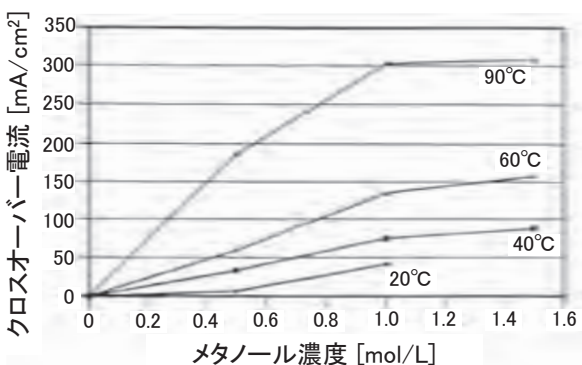


図18 DMFCにおけるメタノール濃度とクロスオーバー電流の関係⁵⁰⁾。

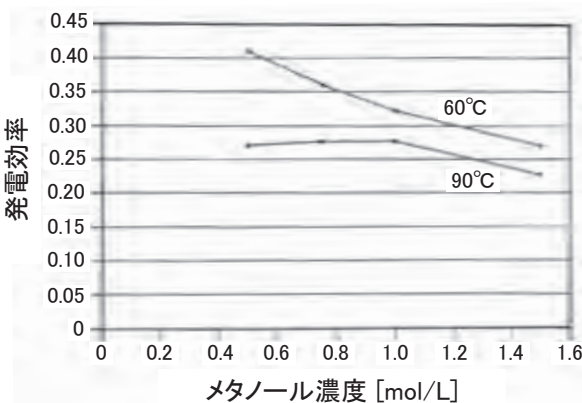


図19 DMFCにおけるメタノール濃度と発電効率の関係⁵⁰⁾。

通過してアノード側からカソード側へと移動するクロスオーバーが問題となる。これは、上述したように高分子電解質膜のイオン伝導には水分子が必要であるが、メタノールは水溶性が高いために、水分子と一緒に電解質膜を通過してしまうことにより起きる現象である⁴⁹⁾。この現象により、燃料となるメタノールの損失が起こるだけでなく、カソード側の電位低下を引き起こし、発電性能を劣化させてしまう問題が生じる。クロスオーバーの度

合いはメタノール水溶液濃度に依存し、図18に示すように変化する⁵⁰⁾。図18を見てわかるように、メタノール濃度が高いほどクロスオーバー電流が高く、図19に示すように発電効率が低下してしまうことが実証されている⁵⁰⁾。

上記問題への対策として、現状ではメタノール濃度を10 vol%以下に薄めた状態に制御してクロスオーバーを抑える方法が採用されており、メタノール水溶液濃度をリアルタイムに計測管理するニーズが高まっている。メタノール水溶液濃度は密度や音速、誘電率などの物性計測から得ることができるが、本研究では音速および誘電率の精密計測手法に関して調査を行った。

4. 流体の音速測定

流体中に励起された音波は、その流体の密度、比熱容量など熱力学諸性質の影響を受けて伝搬するため、音波の伝搬する速度（音速）を測定することによって、流体の熱物性値情報を得ることができる。音速計測は古くから物性計測手法の1つとして広く用いられており、物質の性質や状態をセンシングする技術として汎用センサも広く普及している。ここでは、熱力学理論に基づく音速の概要を説明し、従来の音速計測手法に関して文献⁵⁸⁾～⁶³⁾を参考にいくつか紹介する。

4.1 流体物性としての音速

1687年にニュートンは、大気中を音波が伝搬するとき、大気の局所的な圧縮・膨張の過程は等温的に変化すると考えたが、実際の実験結果とは合わなかった。その後、1816年にラプラスにより、大気温度の拡散時間が音波周期より十分大きければ熱伝導による影響は無視でき、音波は断熱的に伝搬することが導かれた。このような背景を経て確立された熱力学理論に基づくと、流体中の音速 u は下記の式により表わされる。

$$u^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s = \frac{1}{\rho \kappa_s} = \frac{\gamma}{\rho \kappa_T} \quad (1)$$

ここで、 p 、 ρ 、 κ_s 、 κ_T 、および γ はそれぞれ流体の圧力、密度、断熱圧縮率、等温圧縮率、および比熱比を示す。式(1)より、流体の密度が既知であれば、音速測定により流体の断熱圧縮率や比熱比などの情報が容易に得られることになる。上記のような熱力学関係式に基づき、音速計測は流体の物性や状態をセンシングする技術として、石油⁶⁴⁾、半導体⁶⁵⁾、蒸着⁶⁶⁾、電気化学⁶⁷⁾など様々な産業プロセスで応用されている。

また、特に希薄気体における音速の情報は、流体の熱力学性質を体系化した状態方程式を構築する際に必要不可欠となる理想気体状態における比熱値を誘導するために利用される。すなわち、理想気体の場合は式(2)に示される圧縮係数 Z が1となり、理想気体の音速 u_0 は式(3)で表わされる。

$$Z = \frac{\rho M}{\rho RT} \quad (2)$$

$$u_0^2 = \frac{\gamma_0 RT}{M} \quad (3)$$

式(2)～(3)中の R , T , γ_0 , および M はそれぞれ気体定数, 絶対温度, 理想気体の比熱比, およびモル質量を示す。一方, 実在気体の場合は分子間相互作用の影響により Z が1とはならないため, この理想気体からのずれをべき乗関数の形で補正すると, 式(2)～(3)はそれぞれ式(4)～(5)に示されるビリアル展開型の状態方程式として表わされる。

$$p = \frac{\rho RT}{M} (1 + B\rho + C\rho^2 + \dots) \quad (4)$$

$$u^2 = \frac{\gamma_0 RT}{M} (1 + B_a \frac{p}{RT} + C_a \frac{p^2}{RT} + \dots) \quad (5)$$

式(4)中の B , C , ...はそれぞれ第2ビリアル係数, 第3ビリアル係数, ...であり, 分子間相互作用の影響を表わす因子として温度のみに依存した関数により表わすことができる。また, 式(5)中の B_a , C_a , ...はそれぞれ第2音響ビリアル係数, 第3音響ビリアル係数, ...と呼ばれ, ビリアル係数と音響ビリアル係数の間には厳密な熱力学関係式が成り立つ。したがって, 希薄気体の音速を等温線上でいくつかの圧力において測定し, 式(5)に示される音響ビリアル状態式を作成することにより, 圧力を0に外挿して γ_0 を求めることができ, 以下に示す熱力学関係式より理想気体状態の定圧比熱 c_p^0 を求めることができる。

$$\frac{c_p^0}{R} = \frac{\gamma_0}{\gamma_0 - 1} \quad (6)$$

さらに, 近年ではヘリウムなど単原子分子気体の音速測定により, 新しい温度目盛を構築する試みがNIST⁽⁶⁸⁾⁽⁷⁰⁾ やフランス国立研究所 (LNE: Laboratoire National d'Essais)^{(71), (72)} を中心として進んでいる。気体分子運動論よりボルツマン定数を k_B , 分子質量を m とすると, 音速

と絶対温度の間には下記の関係式が成り立つ。

$$k_B T = \frac{m}{\gamma} u^2 \quad (7)$$

国際単位系 (SI)⁽⁷³⁾ では水の三重点温度 (T_w) が273.16 Kと定められており, 単原子分子気体の場合, 圧力が0に漸近すると γ は5/3となるため, 絶対温度は下記に示す音速の比で求められる。

$$\frac{T}{T_w} = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{u^2(p, T)}{u^2(p, T_w)} \right) \quad (8)$$

したがって, 等温線上で計測した音速値から式(5)に示す音響ビリアル状態式を作成し, T_w における音速値との比を圧力0に外挿することで絶対温度を求めることができる。

4.2 音波干渉法

音波を用いた物性計測は, 1925年にPierce⁽⁷⁴⁾が開発した超音波干渉計が発端となる。Pierceは水晶振動子と三極管を組み合わせた水晶発振回路を開発し, 振動子により励起された超音波を反射板との間で干渉させ, 発振回路の信号が音波の半波長ごとに変化することから気体中の音速を測定した。このように, 一定周波数 f で励起した超音波を試料容器 (キャビティ) 内で干渉させ, キャビティサイズを何らかの方法で変化させて共鳴状態の定在波をつくり, トランスデューサの信号変化から波長 λ を計測して音速 ($u = f\lambda$) を求める方法を音波干渉法と呼ぶ。干渉法と後述する共鳴法はいずれも音波の定在波を利用した測定であり, キャビティ内壁で十分な音波反射が得やすい気体試料の測定に適している。

Del Grosso and Mader^{(75), (76)} は図20に示すような超音波干渉計を開発した。円筒型キャビティの一端に5 MHzで発振する水晶振動子からなるトランスデューサが, もう片側に20 mm平行移動可能な反射板が設置されており, その移動量はヘリウムネオンレーザーを用いた光波干渉法により測定される。円筒型キャビティにおける導波モード分散や回折の影響を補正することで, 純水の音速を10 ppmの相対不確かさで測定している。

Gammon and Douslin⁽⁷⁷⁾ は図21に示すような2つのトランスデューサを有する超音波干渉計を開発した。トランスデューサには500 kHzで発振する水晶振動子を用い, 1つはマイクロメータと連結したピストンに取り付けられている。ピストンはマイクロメータにより1.3 μm の正確さで移動され, 円筒型キャビティサイズを変化させる。ヘリウムをサンプルとしたときの音速測定不確かさ

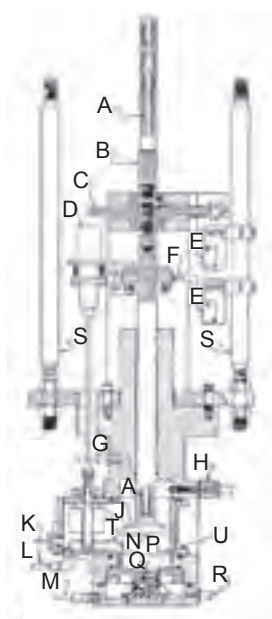


図20 Del Grosso and Mader⁷⁵⁾が開発した超音波干渉計; A: quartz gauge rod, B: reflector shaft, C: drive gear, D: stirrer motor, E: drive limit switches, F: limit switch cam, G: volume adjust line, H: platinum thermometer, J: quartz thermometer probes, L: test liquid inlet, M: air relief line, N: reflector, P: tube insert (1 of 3), Q: quartz crystal, R: electrical input, S: support rods, T: siphon tube, U: sliding insert.

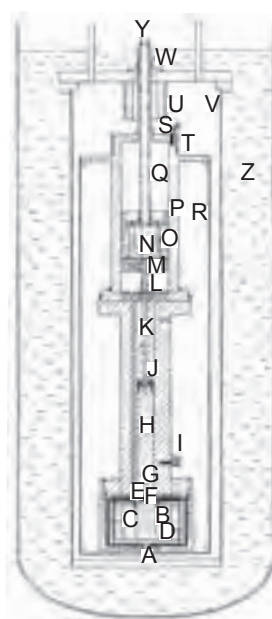


図22 Colclough⁷⁸⁾が開発した音波干渉計; A: stycast seals, B: permanent magnet assembly, C&D: electrical lead screens, E: p.z.t. accelerometer, F: transducer diaphragm, G: acoustic cavity, H: piston reflector, I: germanium resistance thermometers, J: cube-corner reflector, K: pushrods, L: beam splitter, M: gimbals, N: optical window, O: bearing, P: upper chamber, Q: moving tube, R: radiation shield, S: temperature controlling sensor, T: thermal anchoring grooves (with heater), U: 4.2 K thermal anchoring grooves, V: vacuum can, W: central supporting tube, Y: laser beams, Z: liquid He bath.

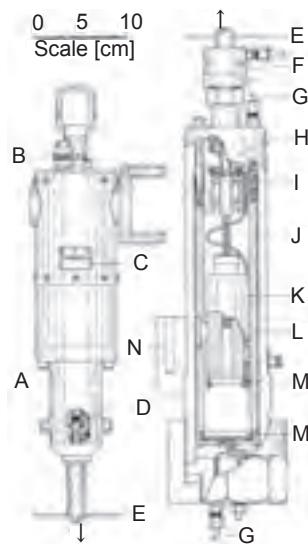


図21 Gammon and Doustin⁷⁷⁾が開発した超音波干渉計; A: packing gland, B: mechanical counter, C: vernier, D: bellows coupling, E: bath insulation (114cm thick), F: tempering block, G: crystal lead, H: drive shaft, I: bearing assembly, J: micrometer screw, K: piston, L: cylinder, M: X-cut quartz crystals, N: thermometer well.

は10 ppmとされている。

Colclough *et al.*^{78), 79)} は図22に示すような音波干渉計を開発し、アルゴンの音速測定から気体定数を25 ppmという相対不確かさで決定した。円筒型キャビティは真鍮で造られており、ニッケルとスズでメッキされたピストンを電動送りネジにより移動させることでキャビティサイズを変化させ、その変位を光波干渉計により30 ppmの相対不確かさで計測している。トランスデューサにはアルミニウム合金製のダイアフラムを用い、電磁コイルにより5.6 kHz程度の可聴音波を励起している。

4.3 音波共鳴法

音波干渉法では一定周波数の音波でキャビティサイズを変化させて定在波を生じさせるが、音波共鳴法ではキャビティ内で音波の周波数を変化させ、キャビティのもつ共鳴周波数付近で定在波を生じさせる。共鳴周波数はキャビティの幾何学形状と音響理論により求められるので、実際にサンプルを封入したときの共鳴周波数特性を

調べることで音速値を得ることができる。理想気体の場合、キャビティの共鳴特性はデルタ関数状の応答となるが、実在流体の場合、共鳴特性は周波数の広がりを持ち、共鳴周波数 f と半値幅 g （振幅が1/2になる周波数幅）は下記の複素関係式で表わされる。

$$f + ig = f^0 + \sum (\Delta f + i\Delta g) \quad (9)$$

ここで、 f^0 はキャビティの幾何学形状と音響理論より決定される理論共鳴周波数であり、 Δf および Δg は共鳴周波数および半値幅の摂動成分をそれぞれ表わす。摂動成分は試料流体の熱伝導および粘性による影響や、キャビティの幾何学形状の不完全性などによる共鳴の非理想性を表わし、実験や第一原理計算により求められる。この摂動成分をどこまで厳密に評価できるかによって、共鳴法による音速測定精度が決まるといっても過言ではない。

共鳴法により音速を測定する際には、できるだけ共鳴周波数特性がシャープな、すなわち共鳴器のQ値が高い方が共鳴周波数を精度良く決定することができるため、高精度に音速値を求めることができる。一方、共鳴特性の半値幅を解析することで、流体の粘性や熱伝導率など輸送性質の情報を得ることもできる。様々な目的に合わせて共鳴器形状が提案されているので、以下にいくつかの例を紹介する。

・球型音波共鳴器（Spherical Cavity）

球型共鳴器の場合、理論共鳴周波数は以下の式で表わされる。

$$f_{l,n}^0 = \frac{uB_{l,n}}{2\pi r} \quad (10)$$

ここで、 r および $B_{l,n}$ はそれぞれ共鳴器内平均半径および球共鳴モードの固有値を示す。球型共鳴器では音波が中心から半径方向に対称な共鳴モード（ $l=0$, radial mode）が存在し、音波が共鳴器内壁面に対して垂直に反射するため、粘性による音波減衰がない（粘性による摂動成分がない）という利点がある。また、球共鳴器形状の不完全性による共鳴周波数への影響が小さく、他の共鳴器と比べて高いQ値を有するため、飽和近傍以外の低圧域における気体試料を測定する場合、球型共鳴器は音速測定法の中で最も高精度な音速計測が可能となる。一般に、 r を 10^{-3} オーダーの相対不確かさで決定することができれば、音速を 10^{-6} オーダーの相対不確かさで測定することができる²⁵⁾。

NISTのMoldover *et al.*⁸⁰⁾ は図23に示すような球型共鳴

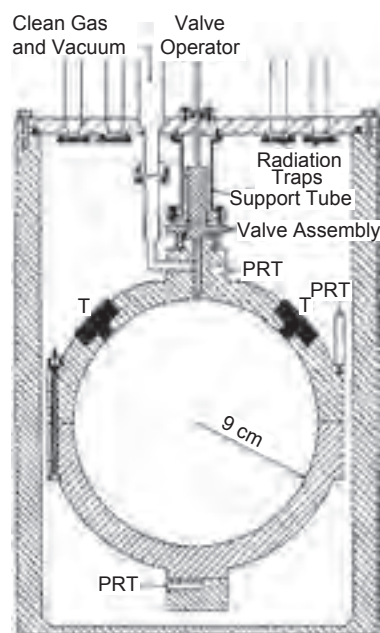


図23 NISTで開発された球型音波共鳴器⁸⁰⁾；T: transducer assemblies, PRT: platinum resistance thermometers.

器を用いてアルゴンの音速測定を行い、気体定数を1.7 ppmという極めて小さい相対不確かさで決定した。この気体定数の値は、20年以上経った現在でも国際標準値として用いられている⁸¹⁾。 $r=90$ mmのSUS316L製半球2つの組み合わせからなる球型共鳴器は、同一周上に 90° の角度差で取り付けられた2つのマイクロホンにより、1～20 kHzの音波を送受信しており、密度を校正した水銀を共鳴器内に封入して、体積を1 ppmの相対不確かさで求めて r を決定している。

Moldover *et al.*の研究以降、NISTでは球型共鳴器による音速測定の高度化を進め、近年では図24に示すように音波以外に電磁波用トランスデューサを設け、電磁波共鳴を利用して共鳴器の r や熱膨張・収縮による変形をリアルタイムに評価しており、既述した温度目盛構築のための研究開発が進められている⁶⁸⁾⁻⁷⁰⁾。さらに、共鳴器の変形をより厳密に求めるために、真球では3重縮退する電磁波共鳴モードを3つの非縮退モードに分離する目的で、故意に球に非対称性をもたせた擬似球型共鳴器が提案され⁸²⁾、NISTやLNEにおいて研究開発が進められている^{71), 72)}。擬似球型共鳴器については5.3節で詳細を述べる。

・円筒型音波共鳴器（Cylindrical Cavity）

円筒型共鳴器の場合、理論共鳴周波数は以下の式で表わされる。

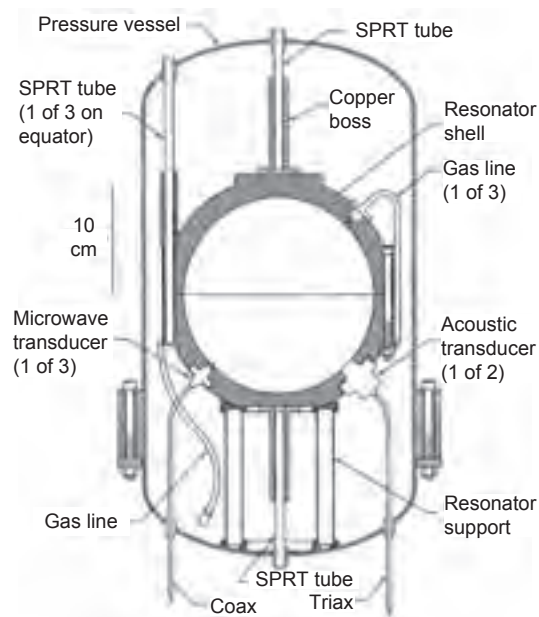


図24 NISTで開発された球型音波・電磁波共鳴器⁶⁹⁾; SPRT: standard platinum resistance thermometers.

$$f_{l,m,n}^0 = \left(\frac{u}{2L} \right) \left\{ l^2 + \left(\frac{\chi_{m,n} L}{\pi b} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (11)$$

ここで、 L および b はそれぞれ円筒長さおよび半径を表わし、 l および $\chi_{m,n}$ はそれぞれ円筒長さ方向の共鳴モード次数および円筒共鳴モードの固有値を示す。円筒型共鳴器は球型共鳴器に比べて製造が容易であり、 L および b の選択自由度が高いため、測定の目的に適した共鳴器を得やすいという利点がある。しかし、円筒は球に比べて表面積対体積比が大きく、流体の粘性や熱伝導による影響から球型共鳴器に比べて低いQ値をもつため、一般的に円筒型共鳴器の音速測定精度は球型共鳴器のそれに劣る。一方で、上記の輸送性質による影響を利用して、円筒型共鳴器を用いて対称性の異なる2つの共鳴モードにおける共鳴特性を測定し、それぞれの半値幅解析から粘性および熱伝導率を、共鳴周波数から音速をそれぞれ同時に測定することも可能となり、多重物性計測の一つとして幅広い応用が期待できる⁸³⁾。

NISTのGillis *et al.*⁸⁴⁾ は図25に示すような円筒型共鳴器を用いて、半導体プロセスなどで使用されるガスの音速測定から理想気体状態の定圧比熱や密度を求めた。240～400 Kという幅広い温度範囲における測定を可能とするため、直径1 cm、厚さ25 μmのステンレス製ダイヤフラムが円筒共鳴器の上端に2つ設置され、導波管を通じて恒温槽外に置かれたトランスデューサにつないで音波を送受信するシステムとなっている。アルゴンを校

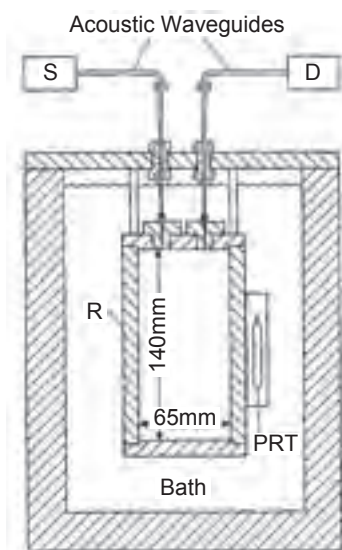


図25 NISTで開発された円筒型音波共鳴器⁸⁴⁾; D: transducer, S: detector, R: resonator, PRT: platinum resistance thermometer.

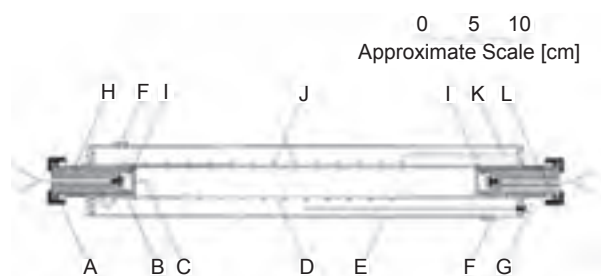


図26 Giacobbe^{84), 85)}が開発した円筒型音波共鳴器; A: threaded end cap, B: epoxy seal, C: transducer diaphragm, D: central resonance tube, E: outer shell, F: outer shell plug, G: platinum resistance thermometer, H: brass transducer support, I: acoustic transducer, J: heat exchanger, K: gas inlet, L: gas outlet.

正用参照流体として測定し、共鳴器の L および b を求めており、音速測定不確かさは0.01%程度と見積もられている。

Giacobbe⁸⁵⁾ は図26に示すような円筒型共鳴器を開発し、数種類の純粋および混合ガスの音速を測定した。共鳴器はSUS304および316からできており、直径2.804 cm、長さ35.41 cmの円筒の両端にトランスデューサが設置され、音波を送受信するシステムとなっている。音速測定不確かさは0.15%と報告されている。

・円環型音波共鳴器 (Annular Cavity)

臨界点近傍では密度揺らぎによる音波減衰が大きくなるので、精度良く音速を測定するためには鉛直方向の高

さが小さく、共鳴周波数が低い共鳴器が必要となる。これらの条件を満たす共鳴器として、図27に示すような円環型共鳴器が提案された⁸⁶⁾。円環型共鳴器の理論共鳴周波数は以下の式で表わされる。

$$f_{l,m,n}^0 = \left(\frac{u}{2\pi} \right) \left\{ \left(\frac{l\pi}{L} \right)^2 + \left(\frac{\chi_{m,n}}{b} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (12)$$

ここで、 L および b はそれぞれ円環長さおよび外径を表わし、 l および $\chi_{m,n}$ はそれぞれ円環長さ方向の共鳴モード次数および円環共鳴モードの固有値を示す。 $\chi_{m,n}$ は音響理論に基づいて求められており、円環内径を a としたとき $\chi_{m,n}$ は a/b に依存した値となる。

Garland and Williams⁸⁶⁾ は図27に示す円環型共鳴器を用い、キセノンの超臨界近傍における音速を測定した。共鳴器 ($a = 4.03$ cm, $b = 5.03$ cm, $L = 0.37$ cm) は銅で造られており、1 kHz 付近の低い共鳴周波数をもつ。Jarvis *et al.*⁸⁷⁾ は類似の円環型共鳴器を用い、超臨界近傍における音速を0.05%の相対不確かさで計測している。

・ダブルヘルムホルツ型音波共鳴器 (Double-Helmholtz Cavity)

NISTでは気体の粘性を測定する目的で、図28に示すようなダンベル形状をしたダブルヘルムホルツ型共鳴器を開発した⁸⁸⁾⁻⁹¹⁾。この共鳴器では2つの円筒型チャンパーをつなぐ細管の中で、 $f = 100$ Hz 程度の低周波数域のヘルムホルツ共鳴を発生させ、共鳴特性の半値幅 g から気体の粘性を求めるものであり、Greenspan and

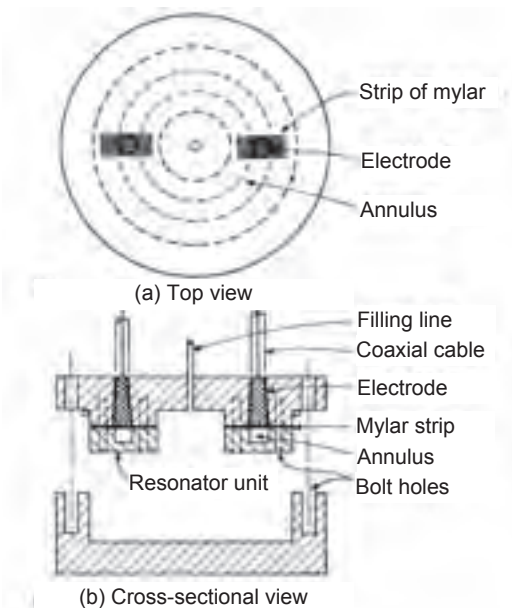


図27 Garland and Williams⁸⁶⁾ が開発した円環型音波共鳴器。

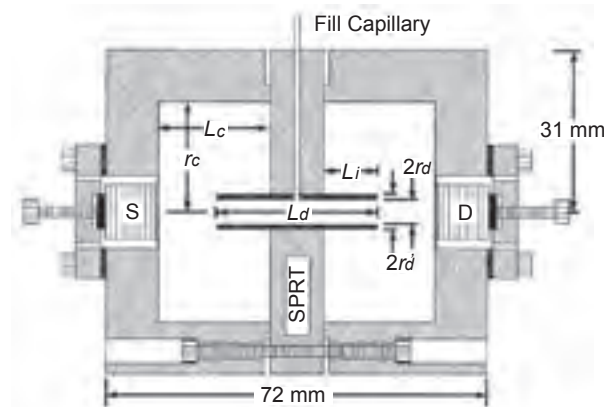


図28 NISTで開発されたダブルヘルムホルツ型音波共鳴器⁹¹⁾ ; S: source transducer, D: detector transducer, SPRT: standard platinum resistance thermometer, $L_d = 31.17$ mm, $L_c = 21.04$ mm, $L_i = 10.05$ mm, $r_d = 2.316$ mm, $r_d' = 3.21$ mm, $r_c = 21.02$ mm.

Wimenz⁹²⁾ がはじめに提案したことから Greenspan 共鳴器とも呼ばれる。図28のチャンパーの体積を V 、細管の内径および長さをそれぞれ r_d および L_d とすると、ダブルヘルムホルツ型共鳴器の理論共鳴周波数は以下の式で表わされる。

$$f_m^0 = \left(\frac{u^2 r_d^2}{2\pi L_d V} \right)^{1/2} \quad (13)$$

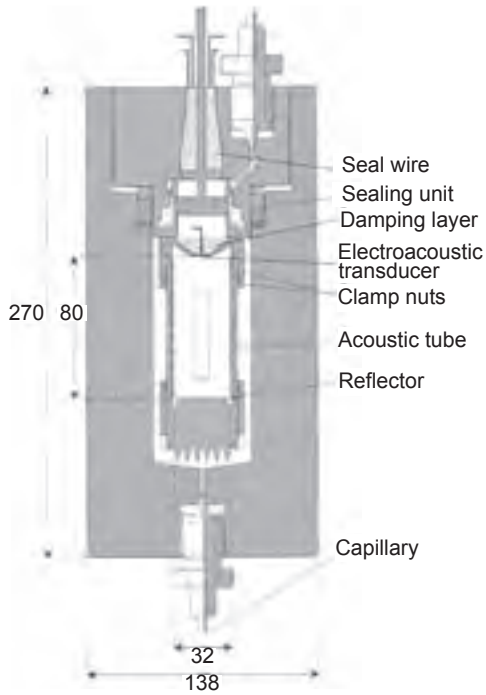
ダブルヘルムホルツ型共鳴器による粘性測定不確かさは2%程度と見積もられているが、一方で共鳴周波数の測定から式(13)より音速値を得ることもできる。共鳴器の V を正確に校正することができれば、音速測定値が他の測定法による音速値と±0.02%で一致することが確かめられている。円筒型共鳴器と同様に、ダブルヘルムホルツ型共鳴器は粘性と音速という、輸送性質と熱力学性質を同時に測定できるという利点を持ち、多重物性計測の一つとして汎用センサへの応用などが期待できる。

4.4 超音波パルス法

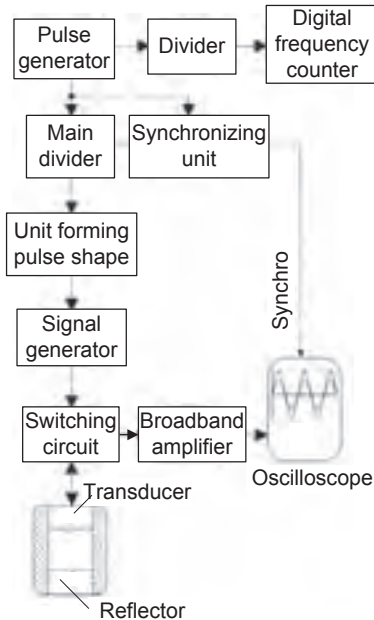
液体など高密度流体の音速を計測する場合、試料流体の音響インピーダンス ($u\rho$) が試料容器のそれと近い値になり、キャビティ内壁との間で十分な音波反射が得られないため、上述した干渉法や共鳴法などの定在波を用いる方法は適さない。一般に液体試料の音速測定には超音波パルスなどの進行波を利用し、パルスが距離 l の試料容器内を伝搬する時間 t を測定することで、 $u = l/t$ として音速を求める。このような方法を超音波パルス法と呼ぶ。 l は音速が既知の流体(一般には水)を用いた校正により求められることが多く、一方で t を精度良く求

めるための計測技術として、以下のような方法が提案されている。

- ・パルスエコーオーバーラップ法
超音波トランスデューサから流体中に送信された超音



(a) 音速測定装置の概略図



(b) 測定系のブロック線図

図29 Zak et al.⁹³⁾ が開発したパルスエコーオーバーラップ法による音速測定装置。

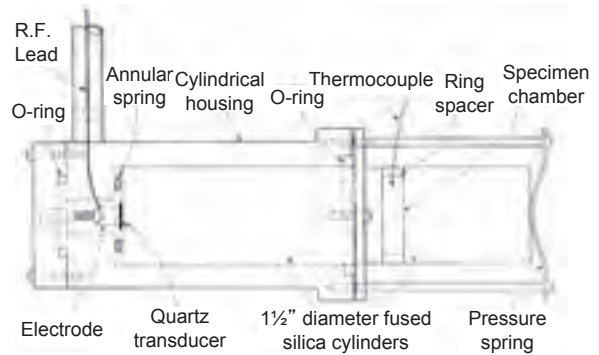
波パルスは、キャビティ内で何回も反射が繰り返され、最終的には一連のパルスエコー列がトランスデューサにより受信される。このパルスエコー列をオシロスコープで観察すると、トリガ周期がパルスの往復伝搬時間 ($2t$) に等しいとき、すべてのパルスエコーの位相が完全に一致するため、その条件を見出すことで t を求めることができる。Zak et al.⁹³⁾ はこの方法に基づいて図29に示すような装置を開発し、エタノールおよびノルマルヘプタンの音速測定を行い、その相対不確かさを大気圧下で0.03%と見積もっている。

- ・パルススーパーポジション法

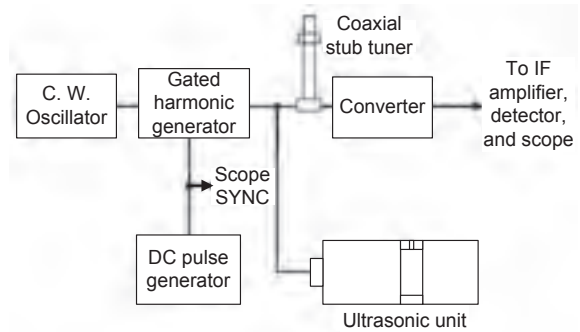
流体中に伝搬したパルスエコー列が残っているうちに次のパルス送信を行い、エコー同士を超音波として干渉させ、受信信号の振幅が最大となる連続波の周波数を測定して t を求める方法である。McSkimin⁹⁴⁾ はこの方法に基づいて図30に示すような装置を開発し、蒸留水の音速を60 ppmの相対不確かさで測定している。

- ・シングアラウンド法

流体中に送信された超音波パルスがトランスデューサ

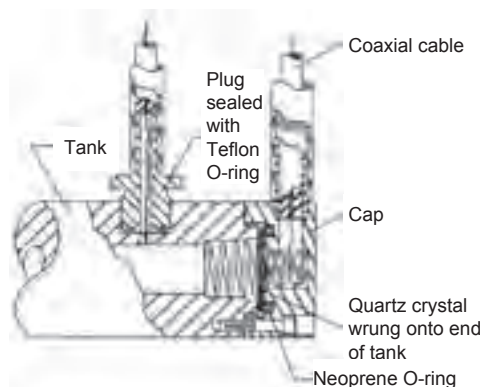


(a) 音速測定装置の概略図

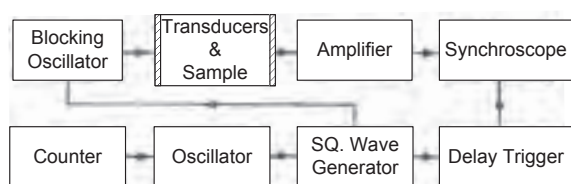


(b) 測定系のブロック線図

図30 McSkimin⁹⁴⁾ が開発したパルススーパーポジション法による音速測定装置。



(a) 音速測定装置の概略図



(b) 測定系のブロック線図

図31 Greenspan and Tschiegg⁹⁵⁾が開発したシングアラウンド法による音速測定装置。

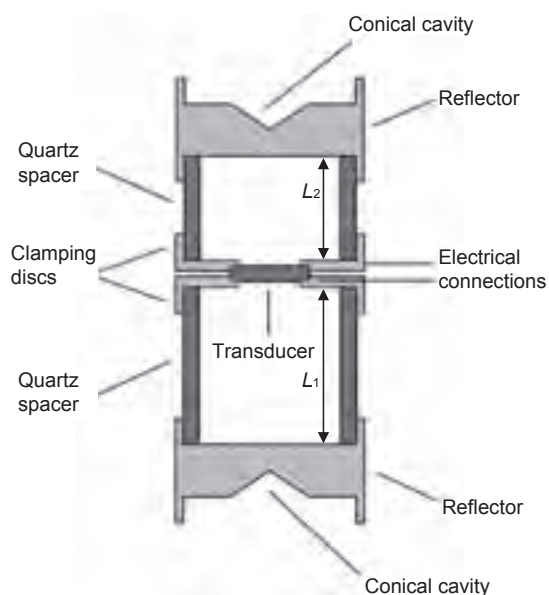


図32 Ball and Trusler⁹⁶⁾が開発した超音波パルス法による音速測定装置。

で受信された後、それを成形してフィードバックし、再び次のパルスをトリガする。このようにパルスを電気系と音響系からなるループで循環させ、その循環周期から t を求める方法をシングアラウンド法と呼ぶ。NBS (現 NIST) の Greenspan and Tschiegg⁹⁵⁾ はこの方法に基づいて図31に示すような装置を開発し、水の音速を 15 ppm

の相対不確かさで測定している。

上記に分類される方法以外に超音波パルスを用いた音速測定法を2つ紹介する。Ball and Trusler⁹⁶⁾ は図32に示すような超音波パルスを用いた音速測定装置を開発し、ノルマルヘキササンおよびノルマルヘキサデカンの音速を 0.1 % の相対不確かさで測定した。円筒型キャビティの中央部に超音波トランスデューサを設け、そこから距離 L_1 および L_2 ($L_1 > L_2$) の位置となる円筒両端に同素材からなる反射板を設置する。2つの反射板に向かってそれぞれ反対方向に進む2つのパルス波を同時に送信すると、それぞれのパルスが反射したエコーが中央部のトランスデューサで受信される。 L_1 および L_2 の距離を伝搬する2つのパルスエコーがトランスデューサで送受信される時間をそれぞれ t_1 および t_2 とすると、音速は $u = 2(L_1 - L_2)/(t_1 - t_2)$ により求められる。パルスエコー伝搬時間の差をとることで、反射や電気系統で生じる遅延による不確かさを低減できるという利点がある。

また、計量研究所当時の Fujii and Masui⁹⁷⁾ は図33に示すようなパルスエコー、位相検波技術、および光波干渉計を組み合わせた装置を開発し、水の音速を 10 ppm の相対不確かさで測定した。音波の多重反射を防ぐ役割をする石英製バッファの一端に超音波パルス送信用トランスデューサが取り付けられており、送信されたパルス波はバッファおよび試料流体を通して伝搬する。パルスエコーはバッファと試料流体の境界面で反射するものと、試料流体を伝搬して可動反射板で反射するものと2つ観察され、それぞれを位相検波器により検出する。2つのエコーの伝搬距離の差を d 、位相差を $\Delta\theta$ 、音波の波長を λ とすると、以下のような関係式が成り立つ。

$$\frac{d}{\lambda} = n + \frac{1}{2} + \frac{\Delta\theta}{2\pi} \quad (14)$$

ここで、上式右辺の n は試料流体中での音波干渉におけるフリッジ数を表し、 $1/2$ はバッファと試料液体の境界面での反射による位相変化を示す。反射板を平行移動させて d を変化させ、 n の変化を観察することで λ を決定し、音波周波数 f から音速 ($u = f\lambda$) を求める。ヘリウムネオンレーザーを用いたマイケルソン光波干渉計により d の変化を精密に測定することで、音波の波長を光の波長に基づいて高精度に求めることができる。

4.5 ブラッグ反射法 (Bragg Reflection)

音波が励起された流体中に光を入射すると、音波による流体の屈折率の周期的変化が光に対して回折格子とし

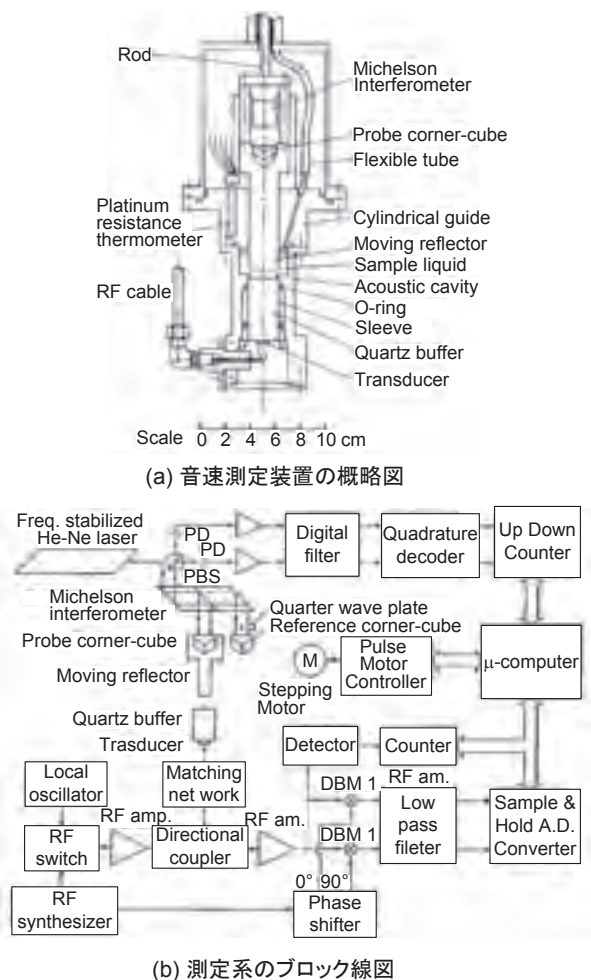


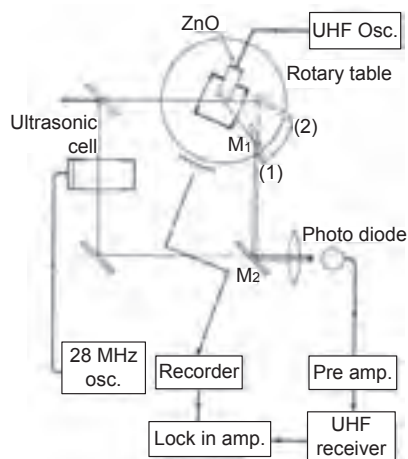
図33 Fujii and Masui⁹⁷⁾が開発した超音波パルス法による音速測定装置.

て作用するようになる. 音と光の波数をそれぞれ k および q とすると, 以下の式を満足するときに回折が起こる.

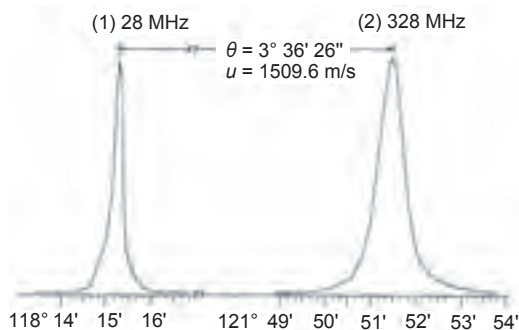
$$2q \sin \theta = k \quad (15)$$

ここで, θ は入射光の向きと音波面のなす角でブラッグ角と呼ばれ, θ を掃引して反射光強度の分布を得ることにより音速の値を求める方法をブラッグ反射法と呼ぶ. この方法は Gordon and Cohen⁹⁸⁾ により最初に開発されたが, 分解能等に問題が残されていた.

Takagi and Negishi^{99), 100)} はブラッグ反射法の高分解能化を実現する図34(a)に示すような装置を開発した. サファイヤロッドに酸化亜鉛を蒸着した振動子をトランスデューサとして試料流体中に連続波超音波を励起し, アルゴンあるいはヘリウムネオンレーザー光を入射する. 入射光方向がブラッグ角に近いと一部が回折され, 光ヘテロダイン系でビート信号として検出される. これは,



(a) 音速測定装置の概略図



(b) 角度掃引したときのデータ(水の場合)

図34 Takagi and Negishi¹⁰⁰⁾が開発した高分解能ブラッグ反射法による音速測定装置.

信号光の振幅を電流信号(光ビート信号)の振幅に変えて電氣的に検出する方法である. ブラッグ反射光の周波数はドップラー効果で入射光より音波周波数 f だけ高くなり, 一方で参照光は 28 MHz 変調がかけられているので, これらを重ね合わせるとフォトダイオードには ($f \sim 28$ MHz) の光ビート信号が生じ, これを検波すればブラッグ反射光の強度に比例する信号が得られる. 回転テーブルにより入射光の角度をブラッグ角度前後で掃引すると図34(b)に示すようなスペクトルが得られ, ピーク角 θ_0 から音速が以下の式で求められる.

$$u = \frac{\pi f}{q \sin \theta_0} \quad (16)$$

水を試料として音速を測定した場合, 相対不確かさは 0.05% 程度であったとされている.

4.6 ブリュアン散乱法 (Brillouin Scattering)

流体中には常に熱による密度のゆらぎが存在し, 音波(熱フォノン)として伝搬する. この熱フォノンは様々

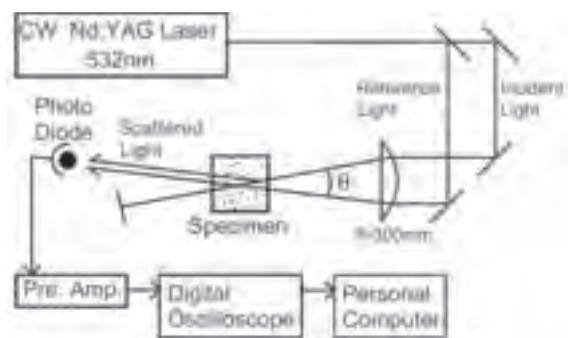
な波長のものが広く分布しており、その向きも等方的に存在するので、どの方向から光が入射しても必ず全立体角内にブラッグ反射が起こる。この現象は1922年に Brillouin¹⁰¹⁾ が理論的に導き出したことから、ブリュアン散乱と呼ばれる。散乱光は3つの成分からなるスペクトルをもち、中心のスペクトルは散乱によって周波数に変化しないレイリー成分と呼ばれるもので、伝搬しないエントロピーのゆらぎに起因する散乱である。一方、ドップラー効果により中心から周波数がずれて左右対称に現れる2つの成分がブリュアン成分であり、高周波側にずれた成分をアンチストークス光、低周波側にずれたものをストークス光と呼ぶ。この周波数のずれが散乱に寄与した熱フォノンの周波数 f に等しいので、音速は下記の式で求められる。

$$u = \frac{f\lambda_0}{2n\sin\theta/2} \quad (17)$$

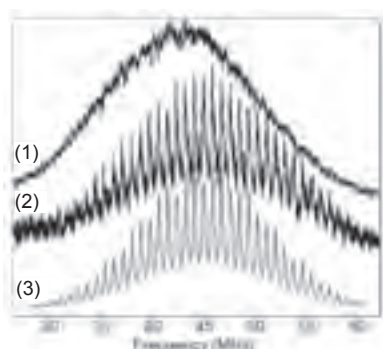
ここで、 λ_0 , n , および θ はそれぞれ空気中の入射光波長、試料流体の屈折率、および入射光と散乱光のなす角を示す。ブリュアン散乱を用いた音速測定ではトランスデュ

ーサにより音波を励起する必要がなく、非接触式で場を乱すことなく測定することができるという利点があるが、光散乱能の低い気体試料では著しく測定精度が低下する。

Minami *et al.*¹⁰²⁾⁻¹⁰⁵⁾ は図35(a)に示すようなブリュアン散乱を利用した音速測定装置を開発した。光源に波長532 nmのNd:YAGレーザーを用い、これをビームスプリッターにより入射光と参照光に分け、焦点距離300 mmのレンズで絞りをサンプルセル内で交差させる。アバランシェ型フォトディテクターで入射光と参照光を検出すると、これら2つのビート信号が得られる。この電気信号を交流アンプで増幅し、サンプリングレート500 MS/sのデジタルオシロスコープで時間領域の強度変化を測定し、データをFFT解析して図35(b)の(1)に示すようなブリュアンスペクトルを得る。Minami *et al.*はさらにサンプルセル内に2枚の反射板を設け、この間を熱フォノンが往復伝搬し共鳴することを利用して、周波数測定の高精度化を図っている。トルエンを試料液体として音速を測定した場合、相対不確かさは0.1 %程度であったとされている¹⁰⁶⁾。



(a) 音速測定装置のブロック線図



(1) キャビティ外で得られたスペクトル
(2) キャビティ内で得られたスペクトル
(3) (2)のデータにフィッティングした理論スペクトル

(b) ブリュアン散乱のスペクトル

図35 Minami *et al.*¹⁰²⁾⁻¹⁰⁵⁾ が開発したブリュアン散乱法による音速測定装置。

5. 流体の誘電率測定法

誘電率は物質中の分子運動と密接に関係しているため、誘電率を測定することによって物質の性質や状態を同定することができる。また、非接触測定も可能であることから汎用センサも広く普及している。ここでは、誘電率の概要と従来の誘電率計測手法に関して文献¹⁰⁷⁾⁻¹¹⁰⁾を参考に紹介する。

5.1 流体物性としての誘電率

分子は正の電荷をもつ原子核と負の電荷をもつ電子からなり、水素分子 (H_2) のように分子内での正負両電荷の重心が一致しているものは無極性分子、水分子 (H_2O) のように一致していないものは有極性分子と呼ばれる¹¹¹⁾。有極性分子は正負両電荷の量および重心間の距離で決まる電気双極子をもち、一方で無極性分子自身はもたないが、外部から電場をかけると分子中の電荷が移動し、電気双極子が誘起される(誘電分極)。物質内部の微視的な電気双極子の状態により誘電性に違いが生じ、分極しやすさの度合いが誘電率 ϵ で表わされる。したがって、有極性分子は誘電率が大きく、無極性分子は誘電率が小さくなる。

誘電率は外部電場の周波数 f によって変化し、 $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ という複素数で表現される。一般に誘電率といえ

実部の ϵ' を指し、一方で虚部の ϵ'' は誘電損失と呼ばれ、導電率 σ との間に $\epsilon'' = \sigma/2\pi f$ の関係式が成り立つ。また、真空の誘電率 ϵ_0 は光速 c および真空の透磁率 μ_0 との間で $\epsilon_0 = 1/c^2\mu_0$ の関係式が成り立ち、 $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ を比誘電率と呼ぶ。

物質中に誘起される双極子モーメント μ は外部電場の強さに比例し、その比例定数 α は分極率と呼ばれ、誘電率との間で下記の関係式が成り立つ¹¹¹⁾。

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0} \quad (18)$$

ここで、 M 、 ρ 、および N_A は、それぞれ分子量、密度、およびアボガドロ定数を表わす。式(18)の右辺はモル分極 P を表わしており、同関係式をClausius-Mossottiの式と呼ぶ。無極性分子の場合はモル分極がほぼ密度と温度に独立した値をとるが、有極性分子の場合はモル分極が密度と温度に大きく依存した値をとり、以下のような近似式が成り立つ。

$$P = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left[\alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right] \quad (19)$$

ここで、 k_B および T は、それぞれボルツマン定数および絶対温度を示す。式(19)はDebyeの式と呼ばれ、低密度域では良い近似を示すが、高密度域では成立しなくなる¹⁰⁷⁾。誘電率計測は式(18)～(19)に示すような関係式を用いることで、混合流体の相分離検出¹¹²⁾、天然ガスの熱量推算¹¹³⁾、ヘリウムの蒸発・凝縮に関する研究¹¹⁴⁾、高温における湿度測定⁵⁷⁾など様々な分野で応用されている。

さらに近年、ヘリウムなど単原子分子気体の誘電率測定により温度および圧力標準を設定する試みがなされている^{82), 115)-118)}。式(18)に示すClausius-Mossottiの式をベリアル展開すると下記の式が得られる。

$$\frac{P}{M} = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{1}{\rho} = A_\epsilon (1 + B_\epsilon \rho + C_\epsilon \rho^2 + \dots) \quad (20)$$

ここで、 A_ϵ は圧力0におけるモル分極に相当し、 B_ϵ 、 C_ϵ 、 \dots はそれぞれ第2誘電ベリアル係数、第3誘電ベリアル係数、 \dots と呼ばれる。式(4)に示す圧力に関するベリアル状態方程式より、式(20)は以下のように変形できる

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{A_\epsilon \rho}{RT} (1 + B_p p / RT + \dots) \quad (21)$$

したがって、気体の誘電率を等温線上で測定し、圧力測定器の値を正しいものとして式(21)を作成すれば温度を

推定でき、一方で水の三重点など定義定点温度において誘電率の測定を行い、式(21)を作成すれば圧力を推定できる。 A_ϵ の値は第一原理計算により求められ、ヘリウムの場合1 ppmの相対不確かさで決定できる¹¹⁶⁾。

5.2 キャパシタンスブリッジ法

2枚の電極板h (high) およびl (low) からなるキャパシタ (コンデンサ) 中に試料流体を封入し、そのキャパシタンス C_h をレシオトランスフォーマブリッジで測定する方法をキャパシタンスブリッジ法と呼び、主に可聴周波数帯域 (20 Hz ~ 20 kHz) での複素誘電率測定に用いられる。 C_h が1 pF程度の場合、市販のブリッジで容易に 10^{-6} の分解能が得られる¹⁰⁷⁾。様々なキャパシタの形状が提案されているので、以下にいくつかの例を紹介する。

・平行板型キャパシタ

図36にイギリス国立物理学研究所 (NPL: National Physical Laboratory) で開発された平行板型キャパシタを示す¹¹⁹⁾。試料流体は金メッキされた真鍮製セルの中に封入され、同じく真鍮製の直径40 mmの電極板からなる平行板型キャパシタの間に満たされる。片側の電極は

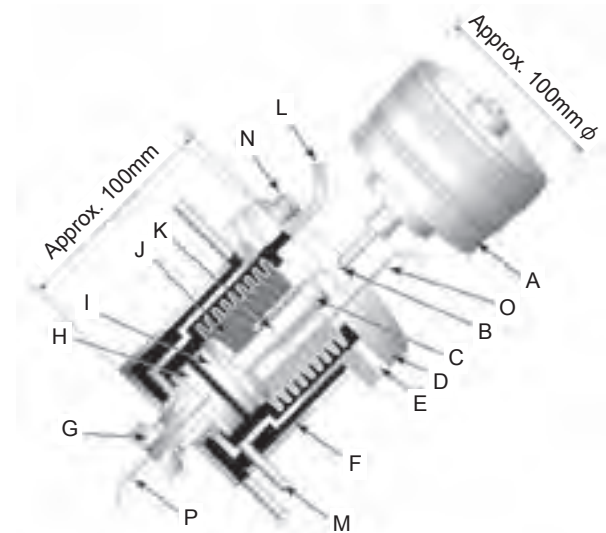


図36 NPLで開発された平行板型キャパシタによる誘電率測定装置¹¹⁹⁾; A: micrometer, B: ball-bearing, C: PEEK thermal insulator, D: upper assembly, E: PEEK electrical and thermal insulator, F: screen/shield with internal water duct for temperature control, G: low electrode terminal, H: low electrode, I: high electrode, J: bellows, K: drive rod for high electrode, L: riser for liquid under test, M: inlet for liquid under test, N: high electrode terminal, O&P: platinum resistance thermometers.

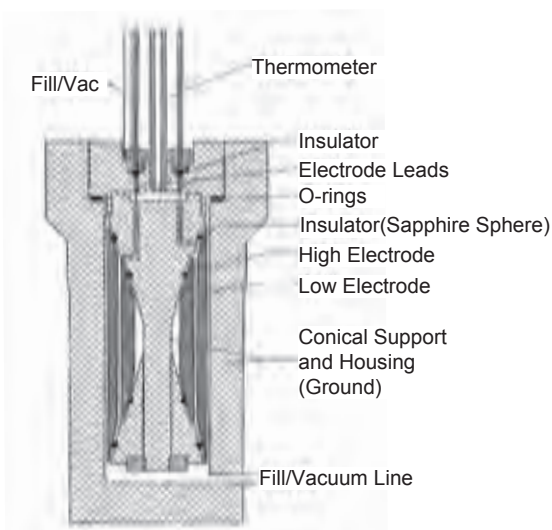


図37 Fernandez et al.¹²⁰⁾が開発した同軸円筒型キャパシタによる誘電率測定装置。

ベローズに取り付けられており、マイクロメータ（分解能 $0.5 \mu\text{m}$ ）を用いて軸方向に移動可能となっている。ベローズで電極間距離を変えてキャパシタンスを測定することで、種々の系統誤差を補正することが可能となっている¹¹⁹⁾。キャパシタンスの測定にはインピーダンスアナライザを用いて $0.1 \sim 1 \text{ MHz}$ の周波数帯域で測定を行っており、温度は $5 \sim 50^\circ\text{C}$ まで $0.05 \sim 0.10^\circ\text{C}$ の不確かさで計測されている。メタノールを試料流体とした場合の誘電率の測定不確かさ ($k=2$) は、 0.2% 程度であったとされている。

・同軸円筒型キャパシタ

図37に Fernandez et al.¹²⁰⁾が開発した同軸円筒型キャパシタを示す。平行板型のキャパシタンスが電極間平行度に敏感であるのに対し、同軸円筒型のキャパシタンスは電極間の平行度や軸方向位置の変化にあまり依存しないという利点がある。同軸にある2つの円筒型電極および軸中心にある円錐型支持具は、いずれも電解研磨された SUS316 製で造られており、支持具と電極の間は直径 1 mm のサファイヤ球で絶縁されている。同じく SUS316 製で造られた円筒型圧力容器内にキャパシタを吊り下げる形で設置し、容器内に試料流体を封入してキャパシタンスを測定する。キャパシタンスの測定には $0.1 \sim 10 \text{ kHz}$ で動作するブリッジ、 1 kHz で動作するブリッジ、および $0.1 \sim 100 \text{ kHz}$ で動作する LCR メータという3種類の機器を用いており、2つのブリッジの測定精度は 5 ppm 、LCR メータの測定精度は 0.02% であったとしている。水を試料流体として $273.15 \sim 373.12 \text{ K}$ の温度範囲

ならびに $0.1 \sim 10 \text{ kHz}$ の周波数帯域で誘電率の測定を行い、測定不確かさ ($k=2$) は $0.05 \sim 0.09 \%$ 程度であったと報告されている。また、ドイツ国立物理工学研究所 (PTB: Physikalisch-Technische Bundesanstalt) では同タイプのキャパシタを用いて、 $3 \sim 27 \text{ K}$ の温度範囲でヘリウムの誘電率を数 10 ppm 程度の相対不確かさで測定し、温度目盛の評価を試みている^{121), 122)}。

・クロスキャパシタ

図38に NIST で開発されたクロスキャパシタを示す¹²³⁾。クロスキャパシタはキャパシタンスが電極位置の変化にあまり依存しないことに加え、電極への誘電性被膜（酸化被膜、凝縮油分被膜、吸着ガス被膜など）の存在に対してキャパシタンスが敏感ではないという特徴をもつ¹⁰⁷⁾。クロスキャパシタは同軸上にある4つの円環型電極からなり、図38に示す TOP と BOTTOM の電極間キャパシタンス C_{TB} 、および IN と OUT の電極間キャパシタンス C_{IO} をそれぞれブリッジにて測定する。クロスキャパシタのキャパシタンス C_x は、以下のように C_{TB} および C_{IO} の重み付け平均により求められる。

$$C_x = wC_{TB} + (1-w)C_{IO} \quad (22)$$

w は重率を表わし、2つのキャパシタの幾何学形状から電磁気学理論より計算することができ、図38に示すキャパシタの場合 $w = 0.4476$ と求められている¹²⁴⁾。

電極は超低熱膨張率のスーパーインバー製でそれぞれがサファイヤ球を介して絶縁されており、クロスキャパシタ全体はグラウンドにつないだアルミ製シールドで囲われ、ステンレス製の圧力容器内に設置される。シールドは試料流体を封入した時の圧力容器の変形によるキャパシタンスの変化を防ぐために設置されている。キャパシ

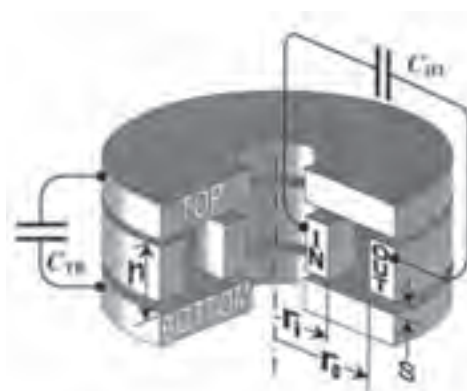


図38 NIST で開発されたクロスキャパシタによる誘電率測定装置¹²³⁾⁻¹²⁶⁾； $C_{TB} = 0.72 \text{ pF}$ 、 $C_{IO} = 0.52 \text{ pF}$ 、 $s = 0.15 \text{ mm}$ 、 $h = 9.5 \text{ mm}$ 、 $r_1 = 45 \text{ mm}$ 、 $r_0 = 55 \text{ mm}$ 。

タンスは測定精度3 ppm, 分解能0.07 ppm, 動作周波数1 kHzのブリッジで測定されている。50℃において7 MPaまでの圧力範囲で天然ガス成分である純粋気体試料の測定を行い, 誘電率の測定不確かさは4 ppm程度¹²⁴⁾と報告されている。

5.3 電磁波共鳴法

キャパシタンスCおよびインダクタンスLをもつLC回路中に試料流体を封入し, 回路の共鳴周波数 ($4\pi^2 f^2 = 1/LC$) を周波数カウンタで測定し, 誘電率を測定する方法を電磁波共鳴法と呼び, 主に1 MHz ~ 1 GHzの周波数帯域での測定に用いられる。試料流体の比透磁率を μ_r , 真空におけるキャパシタンスおよびインダクタンスをそれぞれ C_0 および L_0 とすると, 誘電率は以下の式で表わされる¹⁰⁷⁾。

$$\epsilon' = \frac{1}{4\pi^2 f^2 \mu_r L_0 C_0} \quad (23)$$

上式において, 多くの試料流体では $\mu_r \approx 1$ と近似できる。実際にはLC回路と等価の空洞共鳴器 (キャビティ) 中に試料流体を封入し, キャビティ中での電磁波の共鳴周波数特性を測定することで誘電率が得られる。様々な共鳴器形状が提案されているので, 以下にいくつかの例を紹介する。

・円筒型電磁波共鳴器 (Cylindrical Cavity)

図39にEwing and Royal¹²⁷⁾⁻¹²⁹⁾が開発した円筒型電磁波共鳴器を示す。真鍮製の円筒型共鳴器は内半径 $a = 9.5$ mm, 内長さ $L = 20$ mmであり, 電磁波信号ケーブルは円筒上蓋に内面がフラットになるよう取り付けられている。共鳴器の下壁には直径0.95 mmの試料流体入口用の穴が設けられている。共鳴器はステンレス製圧力容器内に設置されており, 圧力容器全体を液体恒温槽に浸して温度制御を行っている。シンセサイザにより変調周波数1025 Hzのパルス状の電磁波を発信し, 共鳴信号をダイオードで検出し, ロックインアンプで増幅・電圧測定を行うシステムとなる。

電磁波共鳴モードには円筒軸方向に磁場成分がないTM (Transverse Magnetic) モード, および円筒軸方向に電場成分がないTE (Transverse Electric) モードがあり, 円筒型共鳴器における電磁波の理論共鳴周波数は以下の式で表わされる。

$$f_{pq}^0 = c \left[\left(\frac{\chi_{pq}}{2\pi a} \right)^2 + \left(\frac{s}{2L} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (24)$$

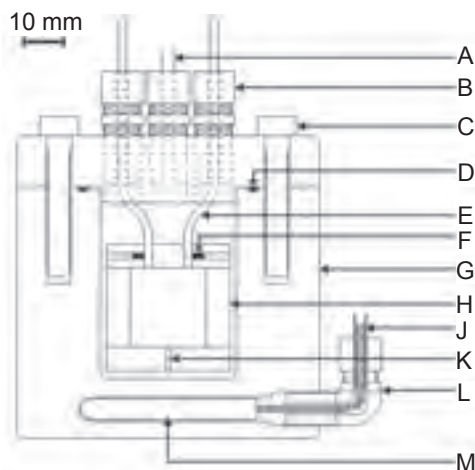


図39 Ewing and Royal¹²⁷⁾⁻¹²⁹⁾が開発した円筒型電磁波共鳴器による誘電率測定装置; A: copper gas-inlet tube, B: Swagelok male connector, C: stainless-steel bolt, D: O-ring, E: microwave coaxial cable, F: grub screw, G: stainless-steel pressure vessel, H: brass cylindrical resonator, J: transparent plastic tubing housing the thermometer leads, K: cylindrical resonator gas-inlet opening, L: Swagelok elbow connector, M: capsule platinum resistance thermometer.

ここで, c , s , および χ_{pq} は, それぞれ試料流体中での光の位相速度, キャビティ軸方向場の半波バリエーション数, および円筒共鳴モードの固有値を表わし, TM010モードにおける共鳴周波数は12 GHz程度, TM011モードにおける共鳴周波数は14 GHz程度である。窒素を試料流体とした場合, 誘電率の測定不確かさ ($k=2$) は5 ppm程度であったと報告されている¹²⁹⁾。

・凹型電磁波共鳴器 (Reentrant Cavity)

図40にGoodwin *et al.*^{112), 130), 131)}が開発した凹型電磁波共鳴器を示す。上蓋をなすT字型パーツとハウジングをなすU字型パーツからなる凹型キャビティの電磁波共鳴において, 中央部の円環状ギャップ部分がキャパシタとして働き, 上部のアンテナ近傍部分がインダクタとして働く。共鳴器材料は真鍮製であり, 2つのパーツをOリングでシールすることで圧力容器としての役割を果たしており, 容器の温度および圧力による変形の影響は, ヘリウムの誘電率を測定することで補正している。電磁波共鳴の周波数および半値幅はネットワークアナライザを用いてそれぞれ0.3 ppmおよび500 ppmの相対不確かさで測定しており, 理論計算では共鳴周波数375 MHzおよび半値幅0.16 MHz程度と求められている。May *et al.*¹³²⁾は同タイプの共鳴器を用いて, メタンおよびプロパンの2成分系混合気体に関して0.01 %の相対不確かさ

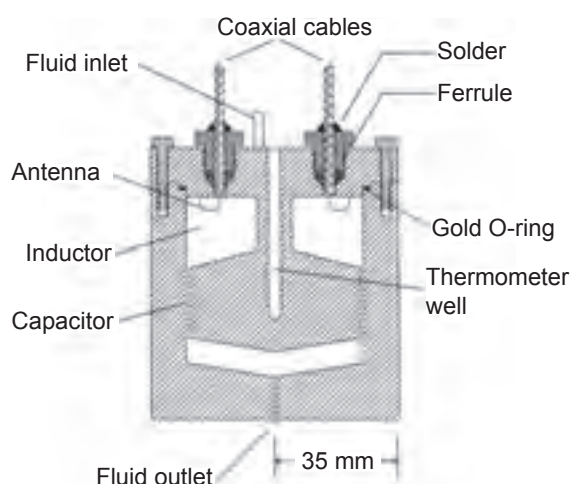


図40 Goodwin *et al.*^{112), 130), 131)}が開発した凹型電磁波共鳴器による誘電率測定装置。

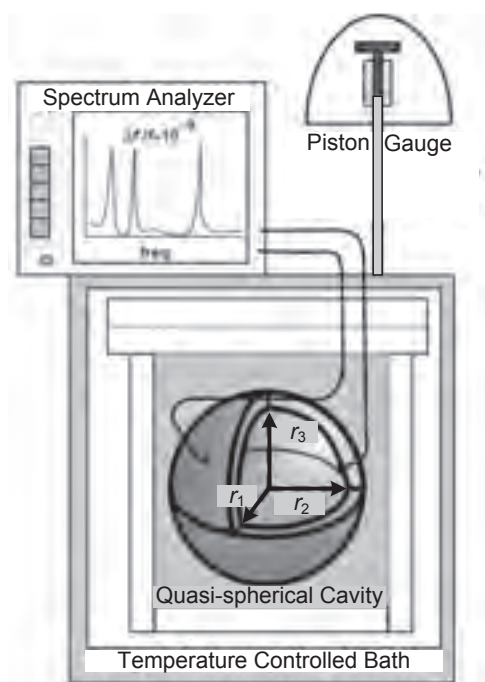


図41 NISTで開発された擬似球型電磁波共鳴器による誘電率測定装置^{116)-118), 135)}。

($k=2$)で誘電率の測定を行っている。また、NISTでは2つの共鳴モードをもつ凹型共鳴器を開発し¹³³⁾、水の誘電率を274～418 Kまで0.01～0.02%程度の相対不確かさで測定している¹³⁴⁾。

・擬似球型電磁波共鳴器 (Quasi-Spherical Cavity)

図41にNISTで開発された擬似球型電磁波共鳴器を示す^{116)-118), 135)}。この装置は前述した圧力標準の構築へ向けて、ヘリウムおよびアルゴンの誘電率を高精度に測定

する目的に特化して開発された。従来のピストンシリンダ型圧力計が7 MPaにおいて10 ppmの不確かさをもつため、これを上回る圧力精度を得るためには、ヘリウムの誘電率を同圧力下において0.05 ppmで測定する必要がある¹¹⁶⁾。共鳴器は高導電率材料である無酸素銅で造られており、真球における電磁波共鳴の3重縮退モードを3つの非縮退モードに分離できるようにする目的で、意図的に球に非対称性をもたした擬似球型キャビティとなっている。図41中において、 $r_1=48.2$ mm、 $r_2=1.0029$ r_1 、および $r_3=1.0013$ r_1 となるよう製作されている¹¹⁸⁾。また、擬似球型キャビティは球型キャビティと同様に高いQ値を有するため、各モードの共鳴は非常にシャープなピークをもち、その周波数はネットワークアナライザにより0.01 ppmの相対不確かさで測定可能である。ヘリウムの誘電率を7 MPaにおいて測定した場合、相対不確かさは10 ppm程度であったと報告されており、その主要因は共鳴器材料である無酸素銅の等温圧縮率の不確かさによるものだとしている¹¹⁷⁾。

6. 結論

本研究では新エネルギー技術として将来期待されているバイオ燃料および燃料電池に関して、その技術動向や流体物性計測に関連したニーズを調査した。バイオ燃料については、技術的にも政策的にもバイオマス資源の豊富な諸外国の方が日本に比べて進んでいる。アメリカ、ブラジル、EUの間でバイオ燃料の将来的な国際取引を見据えた、規格統一化への取り組みの動きがあり、バイオ燃料の標準物質に関する研究開発も国際プロジェクトとして進行している。その中で、密度、粘度、導電率といった物性計測によるバイオ燃料品質管理の必要性があることが分かった。

一方、燃料電池に関しては、日本の技術は諸外国に比べて進んでおり、2009年度からは家庭用燃料電池(PEFC)が世界の先陣を切って市場販売されている。そのPEFCについて、電解質膜における水分量が発電性能に大きく影響するため、高温ガス中の湿度を高精度に計測するニーズがあることが分かった。また、モバイル機器用に期待されるDMFCについては、燃料であるメタノールのクロスオーバーによる発電性能低下の問題があり、メタノール水溶液濃度を最適な状態に計測管理する必要があることが分かった。

上記のような省エネルギー技術のニーズに対して、本研究では流体の音速および誘電率計測によるアプローチを検討し、それぞれの計測手法に関する従来の研究を調

査した。音速に関しては、球型共鳴器により容易に不確かさ10 ppm以下の高精度測定が可能であり、一方で円筒型共鳴器やダブルヘルムホルツ型共鳴器では、粘性や熱伝導率も測定することができるため、多重物性計測法としての幅広い応用が期待できる。また、誘電率に関しては、クロスキャパシタや擬似球型共鳴器により不確かさ10 ppm以下の高精度測定が実現でき、一方で円筒型共鳴器や凹型共鳴器は小型でシンプルな構造が可能のため、汎用センサとして様々なアプリケーションが考えられる。

さらに近年、ヘリウムなど単原子分子気体の音速あるいは誘電率計測により、温度または圧力標準を構築しようとする試みがなされており、各国の計量標準機関で研究開発が盛んに行われている。したがって、上述した省エネルギー技術へのアプリケーションのみならず、温度標準あるいは圧力標準への発展の可能性も見据えて、今後NMIJにおいて流体の音速あるいは誘電率を計測する必要性は高いと言えるだろう。

謝辞

本調査研究を遂行するに当たり、多くの貴重な御助言・御指導賜りました、馬場哲也 物性統計科長ならびに藤井賢一 流体標準研究室長に深く感謝の意を表します。また、日頃より大変お世話になっている流体標準研究室の皆様、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) International Energy Agency (IEA), World Energy Outlook 2008.
- 2) 環境省, IPCC第4次評価報告書統合報告書概要(公式版), Dec. 2007.
<http://www.env.go.jp/earth/ipcc/4th/ar4syr.pdf>
- 3) 経済産業省, 平成19年度エネルギーに関する年次報告書(第2章国際エネルギー動向), 2008.
<http://www.enecho.meti.go.jp/topics/hakusho/2008/2-2.pdf>
- 4) 経済産業省, 新・国家エネルギー戦略, May 2006.
<http://www.meti.go.jp/press/20060531004/senryaku-houkokusho-set.pdf>
- 5) 経済産業省, Cool Earth-エネルギー革新技术計画, Mar. 2008.
http://www.enecho.meti.go.jp/policy/coolearth_energy/coolearth-hontai.pdf
- 6) 環境省, 地球温暖化対策基本法案, Mar. 2010.

- http://www.env.go.jp/press/file_view.php?serial=15294&hou_id=12257
- 7) 農林水産省, バイオマス・ニッポン総合戦略, 2006.
http://www.maff.go.jp/j/biomass/pdf/h18_senryaku.pdf
 - 8) 井熊均, バイオエネルギーチーム, 図解入門 よくわかる最新バイオ燃料の基本と仕組み, 秀和システム, 東京, 2008.
 - 9) エコ燃料利用推進会議報告書, 輸送用エコ燃料の普及拡大について, May 2006.
http://www.env.go.jp/earth/ondanka/conf_ecofuel/rep1805/full.pdf
 - 10) エコ燃料利用推進会議報告書, 熱利用エコ燃料の普及拡大について, Aug. 2006.
http://www.env.go.jp/earth/ondanka/conf_ecofuel/rep1808/full.pdf
 - 11) 坂史朗, 「バイオマスエネルギー転換技術の多様性」, エネルギー・資源 **29**, 275, 2008.
 - 12) Hanaoka T., Liu Y., Matsunaga K., Hirata S. and Sakanishi K., "Bench-scale production of hydrocarbon liquid fuel from woody biomass via gasification," *J. Jpn. Inst. Energy* **87**, 737, 2008.
 - 13) 再生可能燃料利用推進会議資料, *ETBE* について, Oct. 2003.
http://www.env.go.jp/earth/ondanka/renewable/03/mat_03.pdf
 - 14) NEDO海外レポートNo. 1010, 世界最先端バイオ燃料バイオブタノール開発(米国), Oct. 2007.
<http://www.nedo.go.jp/kankobutsu/report/1010/1010-05.pdf>
 - 15) Ho S. P., "Global warming impact of ethanol versus gasoline," Presented at *Clean Air Issues and America's Motor Fuel Business*, Washington DC, Oct. 1989.
 - 16) Marland G. and Turhollow A. F., "CO₂ emissions from the production and combustion of fuel ethanol from corn," Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, Environmental Sciences Division, No. 3301. U.S. Department of Energy, May 1990.
 - 17) Pimentel D., "Ethanol fuels: Energy security, economics, and the environment," *J. Agri. Environ. Ethics* **4**, 1, 1991.
 - 18) Keeney D. R. and DeLuca T. H., "Biomass as an energy source for the midwestern U. S.," *Am. J. Alternative Agri.* **7**, 137, 1992.
 - 19) Lorenz D. and Morris D., *How much energy does it take to make a gallon of ethanol?*, Institute for Local Self

- Reliance, Washington, DC, Aug. 1995.
- 20) Shapouri H., Duffield J. A., and Graboski M. S., *Estimating the Net Energy Balance of Corn Ethanol*, U.S. Department of Agriculture, Economic Research Service, AER-721, 1995.
- 21) Agriculture and Agri-Food Canada, *Assessment of Net Emissions of Greenhouse Gases from Ethanol-Gasoline Blends in Southern Ontario*, Prepared by Levelton Engineering Ltd. #150-12791, Aug. 1999.
- 22) Wang M., Saricks C., and Santini D., *Effects of Fuel Ethanol Use on Fuel-Cycle Energy and Greenhouse Gas Emissions*, U.S. Department of Energy, Argonne National Laboratory, Center for Transportation Research, Argonne, IL, 1999.
- 23) Pimentel D., "The limits of biomass energy," *Encyclopedia of Physical Sciences and Technology*, 2001.
- 24) Shapouri H., Duffield J. A., and Wang M., *The Energy Balance of Corn Ethanol: An Update*, U.S. Department of Agriculture, Agricultural Economic Report No. 813, 2002.
- 25) Farrel A. E., Plevin R. J., Turner B. T., Jones A. D., O' Hare M., and Kammen D. M., "Ethanol can contribute to energy and environmental goals," *Science* **311**, 506, 2006.
- 26) 野村総合研究所, バイオ燃料に関する報告, Dec. 2007.
http://www.paj.gr.jp/paj_info/topics/2008/pdf/20080110-report.pdf
- 27) みずほ情報総研株式会社, トヨタ自動車株式会社, 輸送用燃料のWell-to-Wheel評価=バイオ燃料を中心とした輸送用燃料製造(Well-to-Tank)における温室効果ガス排出量に関する研究報告=, Dec. 2008.
<http://www.mizuhoir.co.jp/research/documents/wtwhg081210.pdf>
- 28) みずほ情報総研, トヨタ自動車, 輸送用燃料のWell-to-Wheel評価=日本における輸送用燃料製造(Well-to-Tank)を中心とした温室効果ガス排出量に関する研究報告書=, Nov. 2004.
[http://www.mizuho-ir.co.jp/research/documents/wtwhg04113\)0.pdf](http://www.mizuho-ir.co.jp/research/documents/wtwhg04113)0.pdf)
- 29) 総合資源エネルギー調査会第9回燃料政策小委員会資料, バイオマス燃料のCO2排出等に関するLCA評価について(2), July 2003.
<http://www.meti.go.jp/report/downloadfiles/g30723b42j.pdf>
- 30) 総合資源エネルギー調査会第4回ETBE利用検討WG会議資料, ETBE混合ガソリンのCO2排出量削減効果について, Aug. 2005.
<http://www.meti.go.jp/committee/materials/downloadfiles/g50816d14j.pdf>
- 31) 農林水産省大臣官房環境バイオマス政策課資料, 地球環境問題と今後の農林水産政策の課題, Jan. 2009.
http://www.maff.go.jp/j/kanbo/kankyo/seisaku/s_siryou/pdf/biomass_1.pdf
- 32) 朝野賢司, 美濃輪智朗, 「日本におけるバイオエタノールの生産コストとCO₂削減コスト分析」, *日本エネルギー学会誌* **86**, 957, 2007.
- 33) 国立環境研究所, 京都大学, 立命館大学, 東京工業大学, みずほ情報総研, 2050日本低炭素社会シナリオ: 温室効果ガス70%削減可能性検討, Feb. 2007.
- 34) 斎藤健一郎, 「日本における輸送用バイオ燃料の開発」, *エネルギー・資源* **29**, 289, 2008.
- 35) エコ燃料利用推進会議 第7回検討会資料, エタノール以外のバイオ燃料の状況について, Oct. 2008.
http://www.env.go.jp/earth/ondanka/conf_ecofuel/07/mat02.pdf
- 36) 斎藤健一郎, 「エネルギー資源としてのバイオ燃料の可能性」, *Bio Fuels World 2008* 講演資料, July 2008.
- 37) 総合資源エネルギー調査会第11回燃料政策小委員会資料, 輸入バイオディーゼル燃料の供給安定性及び経済性, Sep. 2003.
<http://www.meti.go.jp/committee/summary/0001809/0001.html>
- 38) NEDO バイオマスエネルギー導入ガイドブック, Sep. 2005.
http://www.nedo.go.jp/kankobutsu/pamphlets/shinene/baiomass2_kai.pdf
- 39) NEDO 海外レポートNo.1026, 欧米のバイオ燃料に関する新しい局面, July 2008.
<http://www.nedo.go.jp/kankobutsu/report/1026/1026-01.pdf>
- 40) 環境省, 京都議定書目標達成計画(2008年3月28日全部改定), 2008.
<http://www.env.go.jp/earth/ondanka/kptap/plan080328/full.pdf>
- 41) 経済産業省, 国土交通省, 環境省, 北海道, 日本自動車工業会, 石油連盟, クリーンディーゼル普及推進方策, July 2008.
<http://www.mlit.go.jp/common/000020856.pdf>
- 42) Fujimoto S., Minowa T., and Yokoyama S., "Economic and environmental evaluation of biomass-fired power generation in Japan," *Int. Energy J.* **7**, 195, 2006.
- 43) Tripartite task force Brazil, European Union, and United

- States of America, White paper on internationally compatible biofuel standards, Dec. 2007.
http://www.nist.gov/public_affairs/biofuels_report.pdf
- 44) Baldan A., van Son M., and Ent H., “BIOREMA Project: Reference material for biofuel specifications,” 2nd Int. Conference on Biofuel Standards, Brussels, Belgium, Mar. 2009.
http://ec.europa.eu/energy/renewables/events/doc/2009_03_19/session2/biorema.pdf
- 45) 早稲田篤, 倉本直樹, 「密度の標準と計測技術,」 計測標準と計量管理, **58**, 3, 2008.
- 46) 藤田佳孝, 「粘度の標準とトレーサビリティ,」 計測標準と計量管理, **58**, 20, 2008.
- 47) エネルギー総合工学研究所資料, 新エネルギーの展望 燃料電池, Mar. 2006.
<http://www.iae.or.jp/publish/pdf/2005-2.pdf>
- 48) 日本政策投資銀行調査NO. 83, 燃料電池の現状と普及に向けた課題, May 2005.
- 49) 燃料電池NPO法人PEM-DREAM, 図解入門 よくわかる最新燃料電池の基本と動向, 秀和システム, 東京, 2004.
- 50) 工藤徹一, 山本治, 岩原弘育, 燃料電池 熱力学から学ぶ基礎と開発の実際技術, 内田老鶴圃, 東京, 2005.
- 51) 新エネルギー財団資料, 定置用燃料電池大規模実証事業報告会, Mar. 2009.
<http://happyfc.nef.or.jp/pdf/20fc.pdf>
- 52) NEDO, 燃料電池導入ガイドブック, 2004.
- 53) 日本自動車研究所資料, 平成19年度燃料電池自動車に関する調査報告書, Mar. 2008.
http://www.jhfc.jp/data/report/2007/pdf/fcv_report_01.pdf
- 54) 安田和明, 「水素でないエネルギー媒体の燃料電池への適用,」 第4回UBIQENフォーラム資料, Dec. 2008.
- 55) 田村一, 「恒温領域の湿度計測と標準のニーズ (燃料電池分野からのニーズ),」 計測標準と計量管理, **56**, 15 2007.
- 56) 田村一, 「湿度センサの現状と動向,」 計測技術, p24, May 2008.
- 57) Huang P. H., Ripple D., Moldover M. R., and Scace G. E., “Re-entrant radio-frequency resonator hygrometer for fuel cell research and development,” *Proc. of the 2005 Fuel Cell Seminar*, Palm Springs, CA, Nov. 2005.
- 58) Goodwin A. R. H. and Trusler J. P. M., in *Experimental Thermodynamics Vol. VI: Measurement of the Thermodynamic Properties of Single Phases*, Ch. 6, Goodwin A. R. H., Marsh K. N., and Wakeham W. A. eds., Elsevier, Amsterdam, 2003.
- 59) Moldover M. R., Gillis K. A., Hurly J. J., Mehl J. B., and Wilhelm J., “Acoustic measurement in gases: applications to thermodynamic properties, transport properties, and the temperature scale,” in *Handbook of Elastic Properties of Solids, Liquids, and Gases, Vol IV, Elastic Properties of Fluids: Liquids and Gases*, Ch. 13, Levy M., Bass H. E., and Stern R. R. eds.-in-chief, Academic Press, New York, 2001.
- 60) Trusler J. P. M., *Physical Acoustics and Metrology of Fluids*, Adam-Hilger, Bristol, 1991.
- 61) 和田八三久, 中島春彦, 高木賢志郎, 「音波物性測定技術の最近の進歩,」 *日本物理学会誌* **35**, 996-1004, 1980.
- 62) 根岸勝雄, 高木賢志郎, 理工学実験14: 超音波技術, 東京大学出版会, 東京, 1984.
- 63) 野村浩康, 川泉文男, 香田忍, 液体および溶液の音波物性, 名古屋大学出版会, 名古屋, 1994.
- 64) Prasad M., Nur A. Mavko G., and Dvorkin J., “Acoustic properties in petrolifeous liquids,” in *Handbook of Elastic Properties of Solids, Liquids, and Gases, Vol IV, Elastic Properties of Fluids: Liquids and Gases*, Ch. 8, Levy M., Bass H. E., and Stern R. R. eds.-in-chief, Academic Press, New York, 2001.
- 65) Gillis K. A., “Thermodynamic properties of seven gaseous halogenated hydrocarbons from acoustic measurements: CHCl₃, CHF₂CF₃, CF₃CH₃, CHF₂CH₃, CF₃CHFCHF₂, CF₃CH₂CF₃, and CHF₂C-F₂CH₂F,” *Int. J. Thermophys.* **18**, 73, 1997.
- 66) Wajid A., Gogol C., Hurd C., Hetzel M., Spina A., Lum R., McDonald M. and Capik R. J., “A high-speed high-sensitivity acoustic cell for in-line continuous monitoring of MOCVD precursor gases,” *J. Crystal Growth* **170**, 237, 1997.
- 67) Valdes J. L. and Cadet G., “Ultrasonic time-of-flight method for on-line quantization of in-situ generated arsine,” *Anal. Chem.* **63**, 366, 1991.
- 68) Ripple D. C., Defibaugh D. R., Moldover M. R., and Strouse G. F., “Techniques for primary acoustic thermometry to 800 K,” in *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry*, Vol. 7, Ripple D. C. ed.-in-chief, Melville, New York, 2003.
- 69) Strouse G. F., Defibaugh D. R., Moldover M. R., and

- Ripple D. C., "Progress in primary acoustic thermometry at NIST: 273 K to 505 K," in *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry*, Vol. 7, Ripple D. C. ed.-in-chief, Melville, New York, 2003.
- 70) Ripple D. C., Strouse G. F., and Moldover M. R., "Acoustic thermometry results from 271 to 552 K," *Int. J. Thermophys.* **28**, 1789, 2007.
- 71) Pitre L., Moldover M. R., and Tew W. L., "Acoustic thermometry: new results from 273 K to 77 K and progress towards 4 K," *Metrologia* **43**, 142, 2006.
- 72) Pitre L., Guianvarc'h C., Sparasci F., Richard A., and Truong D., "Progress towards an acoustic/microwave determination of the Boltzmann constant at LNE-INM/CNAM," *Int. J. Thermophys.* **29**, 1730, 2008.
- 73) "Le Système International d'Unités (SI)," Sèvres, 8th ed., *Bureau International des Poids et Mesures*, 2006.
- 74) Pierce G. W., "Piezo-electric crystal oscillators applied to the precision measurement of the velocity of sound in air and carbon dioxide at high frequencies," *Proc. Amer. Acad. Arts & Sci.* **60**, 271, 1925.
- 75) Del Grosso V. A. and Mader C. W., "Speed of sound in sea-water samples," *J. Acoust. Soc. Am.* **52**, 961, 1972.
- 76) Del Grosso V. A. and Mader C. W., "Speed of sound in pure water," *J. Acoust. Soc. Am.* **52**, 1442, 1972.
- 77) Gammon B. E., and Douslin D. R., "The velocity of sound and heat capacity in methane from near-critical to subcritical conditions and equation-of-state implications," *J. Chem. Phys.* **64**, 203, 1976.
- 78) Colclough A. R., "Low frequency acoustic thermometry in the range 4.2 - 20 K with implications for the value of the gas constant," *Proc. R. Soc. Lond.* **A365**, 349, 1979.
- 79) Colclough A. R., Quinn T. J., and Chandler T. R. D., "An acoustic redetermination of the gas constant," *Proc. R. Soc. Lond.* **A368**, 125, 1979.
- 80) Moldover M. R., Trusler J. P. M., Edwards T. J., Mehl J. B., and Davis R. S., "Measurement of the universal gas constant R using a spherical acoustic resonator," *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **93**, 85, 1988.
- 81) Mohr P. J., Taylor B. N., and Newell D. B., "CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006," *J. Phys. Chem. Ref. Data* **37**, 1187, 2008.
- 82) Mehl J. B., Moldover M. R., and Pitre L., "Designing quasi-spherical resonators for acoustic thermometry," *Metrologia* **41**, 295, 2004.
- 83) Carey C., Bradshaw J., Lin E., and Carnevale E. H., "Experimental determination of gas properties at high temperatures and/or pressures," NTIS AD779772, 1974.
- 84) Gillis K. A., Moldover M. R., and Goodwin A. R. H., "Accurate acoustic measurements in gases under difficult conditions," *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 2213, 1991.
- 85) Giacobbe F. W., "Precision measurement of acoustic velocities in pure gases and gas mixtures," *J. Acoust. Soc. Am.* **94**, 1200, 1993.
- 86) Garland C. W. and Williams R. D., "Low-frequency sound velocity near the critical point of xenon," *Phys. Rev. A* **10**, 1328, 1974.
- 87) Jarvis G. K., Johnson K. A., and Walmsley S. L., "An annular resonator used to measure the speed of sound in gaseous fluoroalkanes: trifluoromethane and hexafluoroethane," *J. Chem. Eng. Data* **41**, 222, 1996.
- 88) Gillis K. A., Mehl J. B. and Moldover M. R., "Greenspan acoustic viscometer for gases," *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 1850, 1996.
- 89) Wilhelm J., Gillis K. A., Mehl J. B., and Moldover M. R., "An improved Greenspan acoustic viscometer," *Int. J. Thermophys.* **21**, 983, 2000.
- 90) Gillis K. A., Mehl J. B. and Moldover M. R., "Theory of the Greenspan viscometer," *J. Acoust. Soc. Am.* **114**, 166, 2003.
- 91) Hurly J. J., Gillis K. A., Mehl J. B., and Moldover M. R., "The viscosity of seven gases measured with a Greenspan viscometer," *Int. J. Thermophys.* **24**, 1441, 2003.
- 92) Greenspan M. and Wimenitz F. N., "An acoustic viscometer for gases-I," *NBS Report 2658*, 1953.
- 93) Zak A., Dzida M., Zorebski M., and Ernst S., "A high pressure device for measurements of the speed of sound in liquids," *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1756, 2000.
- 94) McSkimin H. J., "Velocity of sound in distilled water for the temperature range 20 - 75 °C," *J. Acoust. Soc. Am.* **37**, 325, 1965.
- 95) Greenspan M. and Tschiegg C. E., "Speed of sound in water by a direct method," *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **59**, 249, 1957.
- 96) Ball S. J. and Trusler J. P. M., "Speed of sound of n-hexane and n-hexadecane at temperatures between 298 and 373 K and pressures up to 100 MPa," *Int. J. Thermophys.* **22**, 427, 2001.
- 97) Fujii K. and Masui R., "Accurate measurements of the sound velocity in pure water by combining a coherent phase-detection technique and a variable path-length

- interferometer,” *J. Acoust. Soc. Am.* **93**, 276, 1993.
- 98) Gordon E. I. and Cohen M. G., “High-resolution Brillouin scattering,” *Phys. Rev.* **153**, 201, 1967.
- 99) Takagi K. and Negishi K., “Measurement of UHF ultrasonic attenuation in liquids by optical heterodyne method,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **14**, 29, 1975.
- 100) Takagi K. and Negishi K., “High-resolution Bragg reflection method for measuring UHF ultrasonic velocity in liquids,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **14**, 149, 1975.
- 101) Brillouin L., “Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps transparent homogène. Influence de l’agitation thermique,” *Ann. Phys. (Paris)* **17**, 88, 1922.
- 102) Minami Y., Yogi T., Mitani S., and Sakai K., “Development of submillisecond Brillouin spectroscopy with optical beating technique,” *J. Appl. Phys.* **102**, 013111, 007.
- 103) Minami Y. and Sakai K., “Thermal phonon resonance observed with millisecond optical beating Brillouin spectroscopy,” *J. Appl. Phys.* **104**, 103505, 2008.
- 104) Minami Y., Yogi T., and Sakai K., “Thermal phonon resonance in nitrogen gas observed by Brillouin scattering,” *Phys. Rev. A* **78**, 033822, 2008.
- 105) Minami Y., Yogi T., and Sakai K., “Millisecond Brillouin scattering spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.* **93**, 161107, 2008.
- 106) 南康夫, 酒井啓司, 「熱フォノン共鳴のミリ秒観察法 = ミリ秒光ビート分光と熱フォノン共鳴による高精度音速測定 =」 *超音波 TECHNO* **20**, 80, 2008.
- 107) Moldover M. R., Marsh K. N., Barthel J., and Buchner R., in *Experimental Thermodynamics Vol. VI: Measurement of the Thermodynamic Properties of Single Phases*, Ch. 9, Goodwin A. R. H., Marsh K. N., and Wakeham W. A. eds., Elsevier, Amsterdam, 2003.
- 108) Venkatesh M. S. and Raghavan G. S. V., “An overview of dielectric properties measuring techniques,” *Can. Biosyst. Eng.* **47**, 7.15, 2005.
- 109) Kaatze U., “Perspectives in dielectric measurement techniques for liquids,” *Meas. Sci. Technol.* **19**, 1, 2008.
- 110) 魚崎泰弘, 「高圧流体の誘電率と密度の測定」 *高圧力の科学と技術* **11**, 99, 2001.
- 111) 鮫島實三郎, 物理化学実験法, 裳華房, 東京, 1927.
- 112) Goodwin A. R. H. and Moldover M. R., “Phase border and density determinations in the critical region of (carbon dioxide + ethane) determined from dielectric permittivity measurements,” *J. Chem. Thermodyn.* **29**, 1481, 1997.
- 113) Jaeschke M., Schley P., and Janssen-van Rosmalen R., “Thermodynamic research improves energy measurement in natural gas,” *Int. J. Thermophys.* **23**, 1013, 2002.
- 114) Zhong F. and Meyer H., “Density equilibration near the liquid-vapor critical point of a pure fluid. II. Coexisting phases for $T < T_c$,” *Phys. Rev. E* **53**, 5935, 1996.
- 115) Moldover M. R., “Can a pressure standard be based on capacitance measurements?,” *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **103**, 167, 1998.
- 116) May E. F., Pitre L., Mehl J. B., Moldover M. R., and Schmidt J. W., “Quasi-spherical cavity resonators for metrology based on the relative dielectric permittivity of gases,” *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 3307, 2004.
- 117) Gavioso R., May E. F., Schmidt J. W., Moldover M. R., and Wang Y., “Towards an electromagnetic pressure standard: dielectric permittivity of helium and argon measured with quasi-spherical microwave resonators and cross capacitors,” *Proc. of the Conference on Precision Electromagnetic Measurements*, Torino, July 2006.
- 118) Schmidt J. W., Gavioso R. M., May E. F., and Moldover M. R., “Polarizability of helium and gas metrology,” *Phys. Rev. Lett.* **98**, 254504, 2007.
- 119) Gregory A. P. and Clarke R. N., “Traceable measurements of the static permittivity of dielectric reference liquids over the temperature range 5 – 50 °C,” *Meas. Sci. Technol.* **16**, 1506, 2005.
- 120) Fernandez D. P., Goodwin A. R. H., and Levelt Sengers J. M. H., “Measurements of the relative permittivity of liquid water at frequencies in the range of 0.1 to 10 kHz and at temperatures between 273.1 and 373.2 K at ambient pressure,” *Int. J. Thermophys.* **16**, 929, 1995.
- 121) Fellmuth B., Gaiser Ch. and Fischer J., “Determination of the Boltzmann constant –status and prospects,” *Meas. Sci. Technol.* **17**, R145, 2006.
- 122) Gaiser C., Fellmuth B., and Haft N., “Primary dielectric-constant gas thermometry in the range from 2.4 K to 26 K at PTB,” *Int. J. Thermophys.* **29**, 18, 2008.
- 123) Buckley T. J., Hamelin J., and Moldover M. R., “Toroidal cross capacitor for measuring the dielectric constant of gases,” *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 2914, 2000.
- 124) Moldover M. R. and Buckley T. J., “Reference values of the dielectric constant of natural gas components determined with a cross capacitor,” *Int. J. Thermophys.* **22**, 859, 2001.
- 125) Schmidt J. W. and Moldover M. R., “Dielectric

- permittivity of eight gases measured with cross capacitors," *Int. J. Thermophys.* **24**, 375, 2003.
- 126) May E. F., Moldover M. R., and Schmidt J. W., "The dielectric permittivity of saturated liquid carbon dioxide and propane measured using cross capacitors," *Int. J. Thermophys.* **26**, 563, 2005.
- 127) Ewing M. B. and Royal D. D., "A highly stable cylindrical microwave cavity resonator for the measurement of the relative permittivities of gases," *J. Chem. Thermodyn.* **34**, 1073, 2002.
- 128) Ewing M. B. and Royal D. D., "Relative permittivities and dielectric virial coefficients of nitrogen at $T = 300$ K," *J. Chem. Thermodyn.* **34**, 1089, 2002.
- 129) Ewing M. B. and Royal D. D., "Relative permittivities and dielectric virial coefficients of nitrogen at $T = 283.401$ K and $T = 303.409$ K determined using a cylindrical microwave cavity resonator," *J. Chem. Thermodyn.* **34**, 1985, 2002.
- 130) Goodwin A. R. H., Mehl J. B., and Moldover M. R., "Reentrant radio-frequency resonator for automated phase-equilibria and dielectric measurements in fluids," *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 4294, 1996.
- 131) Goodwin A. R. H. and Mehl J. B., "Measurement of the dipole moments of seven partially fluorinated hydrocarbons with a radiofrequency reentrant cavity resonator," *Int. J. Thermophys.* **18**, 795, 1997.
- 132) May E. F., Edwards T. J., Mann A. G., and Edwards C., "Dew point, liquid volume, and dielectric constant measurements in a vapor mixture of methane + propane using a microwave apparatus," *Int. J. Thermophys.* **24**, 1509, 2003.
- 133) Hamelin J., Mehl J. B., and Moldover M. R., "Resonators for accurate dielectric measurements in conducting liquids," *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 255, 1998.
- 134) Hamelin J., Mehl J. B., and Moldover M. R., "The static dielectric constant of liquid water between 274 and 418 K near the saturated vapor pressure," *Int. J. Thermophys.* **19**, 1359, 1998.
- 135) Moldover M. R., Schmidt J. W., Gavioso R. M., and May E. F., *Atomic standard of pressure*, homepage at Chemical Science and Technology Laboratory Project Listing (FY-2006) in National Institute of Standards and Technology. <http://www.cstl.nist.gov/projects/fy06/indst0683609.pdf>