

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04760

研究課題名(和文) 水晶振動子を用いた高圧液体の密度・粘度測定

研究課題名(英文) Density and viscosity measurement of high-pressure liquids using a quartz crystal resonator

研究代表者

山脇 浩 (YAMAWAKI, Hiroshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：10358294

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：水晶振動子の共振ピークの変化が、粘度・密度の積に相関することを利用して、400 MPaまで圧力範囲で粘度の圧力依存性を求めてきた。しかし、粘度と密度を分離するため密度を単独で求める手法を開発する必要があった。まずは、ピストンシリンダー高圧装置のピストンの進みから体積変化を求める簡易容積可変法で液体密度の圧力依存性を測定する方法を考案し、オレイン酸液相の粘度と密度の圧力依存性を求めた。その後、TiO₂コート水晶振動子の応答が密度に相関することを利用して、2種類の水晶振動子(TiO₂コート有りとし)を用いた測定により、密度と粘度の圧力依存性をそれぞれ算出できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液体の粘性や密度は重要な基礎物性データであり、簡便で迅速な測定手法が求められている。また、近年のディーゼルエンジンは高圧力(200-300 MPa)下に燃料を一旦蓄えて噴射するので、バイオディーゼル燃料の高圧力下での挙動や物性の評価が重要である。本課題では、水晶振動子センサーにより高圧力下での粘度と密度を求める手法を開発し、バイオディーゼル燃料の主成分である脂肪酸エステル類等に適用した。少量サンプルで、液体の高圧力下での挙動や物性の評価手法として期待される。

研究成果の概要(英文)：The pressure dependence of viscosity has been determined in the pressure range up to 400 MPa using a quartz crystal resonator that the change in the resonance peak is correlated with the product of viscosity and density. However, it was necessary to separate viscosity and density. First, using a simple variable volume method that calculates volume change from the advance of the piston in a piston-cylinder high-pressure device, the pressure dependence of the viscosity and density of the oleic acid liquid phase were obtained. Then, by taking advantage of the fact that the response of the TiO₂-coated crystal resonator is correlated with density, it was possible to calculate the pressure dependence of density and viscosity, respectively, by measurements using two types of crystal resonators (with and without TiO₂ coating).

研究分野：高圧科学

キーワード：高圧力 液体粘性 水晶振動子 液体密度 脂肪酸エステル 交流インピーダンス測定

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

液体の粘度や密度の特性を理解することは、液体の高圧物理的特性、特に液体の輸送特性を議論する際に重要である。潤滑、油圧作業、掘削などのさまざまな分野で液体は数百 MPa の高圧にさらされる。また、近年のディーゼルエンジンでは、排ガスの改質や燃費向上のために燃料を高圧力 (200 ~ 300 MPa) のコモンレールに一旦蓄えて噴射・供給される。したがって、バイオディーゼル燃料成分には高圧下での各種物性(密度、粘性、固化圧など)を知ることが重要となっている。高圧下での粘度を測定するために水晶振動子を使用して多くの研究が行われてきた。水晶振動子の3次倍音を使用した、最大 200 MPa の圧力における脂肪酸エステル粘度の変化の報告がある。一方、共鳴ピークの基本音モードは無限平面近似の破綻などのために理論式から逸脱しているため、粘度測定には使用されていなかった。しかし、我々は実験的に得られた相関曲線を使用して基本モードから粘度を測定できることを以前に報告していた。いずれの方法も、水晶振動子法は、粘度と密度の積の値が得られるものの、それぞれ単独の値は得ることができない。このため、別途 高圧下での密度を測定する方法が求められていた。高圧下での液体密度の測定としては、U字管振動式密度計を使用して 100 MPa まで測定したり、音速測定により 200 MPa までの密度変化を求めた例がある。一方で、AT-cut 水晶振動子の電極表面を加工し、トラップした液体による付加質量から密度を算出する方法がいくつか報告されている。この手法は、水晶振動子による粘性測定法と基本的に同じ機器構成で測定可能であり、高圧下の液体密度測定への展開が可能であると考えた。

2. 研究の目的

本課題の目的は、水晶振動子法を用いた高圧下での密度 および 粘性評価手法を開発すること、及び その手法を実際にバイオディーゼル燃料の主成分である脂肪酸エステル類等へ適用することである。粘度に関しては、水晶振動子法で高圧下でも粘度・密度の積を得ることができており、密度を別途求めることで粘度単独の値を得ることができるようになる。表面に加工した水晶振動子を用いた密度測定法は常圧下において報告されていたが、この手法を高圧力下での測定に適用し、液体密度の圧力依存性を求める。この水晶振動子法を用いて少量サンプルで高圧下での測定を行い、密度と粘度の圧力依存性を同時に求めることを目標とする。また、開発した手法を用いて、バイオディーゼル燃料の主成分である脂肪酸エステル類等の高圧下での粘度、密度データを得る。

3. 研究の方法

脂肪酸エステル類および関連物質に対して、水晶振動子の応答を利用して、高圧力下の粘度や密度を求める方法を探索した。水晶振動子の応答測定には、インピーダンスアナライザ Agilent4294A を用い、掃引周波数に対するコンダクタンス・スペクトルを測定した。水晶振動子の共振ピークが観測され、そのピークをローレンツ関数でフィッティングすることで、ピーク周波数およびピーク幅を求めた。また、高圧発生には、ピストンシリンダー型圧力セルを用いた。あらかじめマンガン線抵抗測定により、各温度度における試料セルでの発生圧力と油圧の相関を調べておき、測定時に油圧から発生圧力を換算した。PTFE セルを用いた簡易な変容積法による密度測定の際は、電気マイクロメーターによりピストンの変位を測定して用いた。オレイン酸に対しては、高圧固相に対し赤外スペクトルも測定した。ダイヤ

モンドアンビル・セルを用いて加圧しながら、顕微赤外分光器によりスペクトルを得た。TiO₂ コート水晶振動子を用いる実験においては、調整した TiO₂ 懸濁液をスピコーターを用いて水晶振動子表面にコート後、ヒートガンによる加熱乾燥で固着させた。

4. 研究成果

(1) プロモモベンゼンの粘性の圧力依存性

プロモベンゼンは、密度標準液として使われることもある安定な物質である。水晶振動子の共振応答の変化が、粘度・密度の積の平方根 ($\sqrt{\eta\rho}$) に関連することを利用し、プロモベンゼンの粘性の圧力依存性測定を行った。まず、数種的水晶振動子を用いてプロモベンゼン中での応答を調べ、応答強度の強い 20 MHz の水晶振動子を選択した。プロモベンゼンの粘度 () と密度の積の平方根を、20 MHz 水晶振動子の基本音共振ピークのバンド幅から求めた。この手法では粘度や密度を単独で求められず、高圧力下での粘度単独の値を得るには、高圧力下での密度を求める必要がある。そこで、高圧力下での密度は 30MPa まで報告されていたので、その値を外挿して使用した。こうして、プロモベンゼンの粘度について、図1に示すように 293、313、および 333 K で 400MPa までの圧力依存性を求めた。これらの温度では、 $\ln \eta$ は圧力とともにほぼ直線的に増加し、 $\ln \rho$ は圧力とともに指数関数的に増加することがわかった。

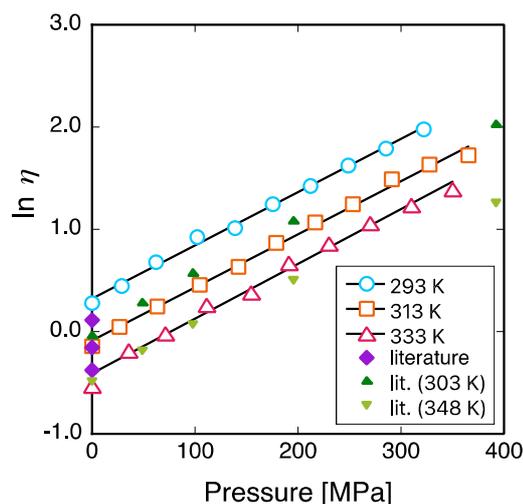


図1 プロモベンゼンにおける粘度の圧力依存性。

(2) 金属溝形成の試み

水晶振動子の基本音共振ピークからは、粘度と密度の積として値が得られ、粘度や密度を単独で求めることはできない。このため、粘度と密度を分離して求める手法を探索した。常圧下では、液体をトラップするための金属溝を表面加工を施した水晶振動子を用いて、コンダクタンスピークの半値周波数から密度測定を行う方法が報告されており、この手法をまずは試みた。最初は、水晶振動子表面にレジストを塗布し、Line & Space のパターンを露光し、Ni 電気めっきで溝を形成したが、溝の深さなどの制御が困難で、再現性に欠けた。次に、パターン露光後にタングステンをスパッタして溝を形成した。これにより再現性良く溝形成が可能になった。約 600nm 深さの溝を形成し、振動子応答を調べたが、外乱による変動が、付着質量による変化よりも大きく、密度変化を測定するうえで大きな問題となった。

また、インピーダンスアナライザーでの測定精度が十分でないと考え、水晶振動子発振回路による応答を周波数カウンタで測定することを試みた。しかし、大気中では測定できるものの、液中での周波数測定ができなかった。周波数変化を増加させるためにトラップ体積を増やそうと溝を深くすると、インピーダンスアナライザーでもコンダクタンス・スペクトル上の共振ピーク形状が歪み、うまく測定できなかった。以上のことから、金属溝形成による方法は、適用が困難であることと判断した。

(3) ピストンシリンダー変容積法による高压密度測定

ピストンシリンダー高压発生装置のピストンの進みから体積変化を求めた。ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)製サンプルカプセルを使用する簡易容積可変法を適用して、液体密度の圧力依存性を測定する方法を考案した。PTFE セルを使った場合の体積変化測定について、安息香酸 2-エチルヘキシルを参照液体として再現性を確認するとともに、PTFE セル自体の変形量を算出し補正することで、 $\pm 1\%$ 程度の不確かさで密度を求めることができることを確認した。この方法を使用して、313 および 333 K で最大 400 MPa の圧力でのラウリン酸メチルの密度と、313、333、および 353 K で最大 400 MPa の圧力でのリノール酸メチルの密度を測定した(図2)。得られた密度は低压域での文献値とよく一致した。

(4)オレイン酸の粘度と密度の圧力依存性

オレイン酸は自然界に最も多く存在する不飽和脂肪酸であり、多くの化成品に使われているだけでなく、メチルエステルはバイオディーゼル燃料の成分ともなる。その製造過程や使用環境で高圧力にさらされる場合があり、高圧物性の知見が求められる。オレイン酸には、複数の結晶相が存在し、それぞれの結晶相の高圧での挙動については、あまり調べられておらず、まずは高圧力下での赤外分光 及び DFT 計算により、オレイン酸の2つの高圧相(相と相)について調べた。オレイン酸の相は、約 0.3GPa で液相から出現し、5 GPaまではそれ以上の転移は観察されなかった。相の 629, 1694 および 2653 cm^{-1} の3つのピークが、圧力による低波数シフトを示した。DFT 計算を使用した赤外スペクトル シミュレーションから、629 cm^{-1} のピークは、H-C=C-H 部分の C-H 面外変角振動モードに帰属された。1694 cm^{-1} の C=O 伸縮ピークと 2653 cm^{-1} の O-H 伸縮振動ピークは、圧力による低波数シフトは、水素結合が圧力とともに強くなり、C=O と O-H の結合が弱まるためと考えられる。相についても、液相からの出現から 10 GPaまで測定し、他の相への転移は観察されなかった。圧力とともに低波数シフトした 893 cm^{-1} のピークは、O-H 面外変角振動モードと結合した δ -炭素の C-H 面外変角振動モードと帰属された。相と同様に、1687 cm^{-1} の C=O 伸縮ピークと 2643 cm^{-1} の O-H 伸縮振動ピークは、圧力とともにより低い波数にシフトし、水素結合が圧力とともに強くなることを示した。ただし、相は結晶格子が水素結合方向に収縮しにくいいため、相に比べてシフト量が小さいと考えられた。

次に、313 K、333 K および 353 K において圧力 400 MPa までオレイン酸液相の粘度と密度の圧力依存性を求めた。この際、先述の PTFE 製サンプルカプセルを用いた簡易容積可変法により相対体積変化を測定し、圧縮曲線から密度の圧力依存性を推定した。得られた密度は、Tammann-Tait 式を使用してフィットし、よく適合した。体積変化の測定では、固化したところで急変が発生するので、固化圧力も求めることができた。これらの固化圧力は、高圧示差熱分析により報告されている 固相の融解曲線とおおよそ一致した。粘度は水晶振動子の基本音共振ピークから粘度と密度の積を求めた。以前は、密度は文献から値を外挿することによって推定していたが、今回、変容積法によって測定された密度を使用して粘度と密度の積から粘度を求めることができた(図3)。得られた $\ln \eta$ は圧力に対して

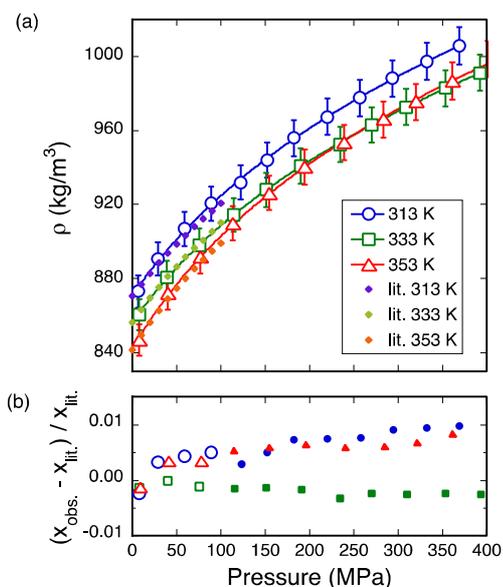


図2 リノール酸メチルにおける密度の圧力依存性。

非線形であり、オレイン酸の粘度は圧力に対して指数関数的には増加しないことを示している。簡易容積可変法と水晶振動子法の2つの測定方法を組み合わせることで、1台の高圧装置で試料液体の密度と粘度の圧力依存性を取得できた。

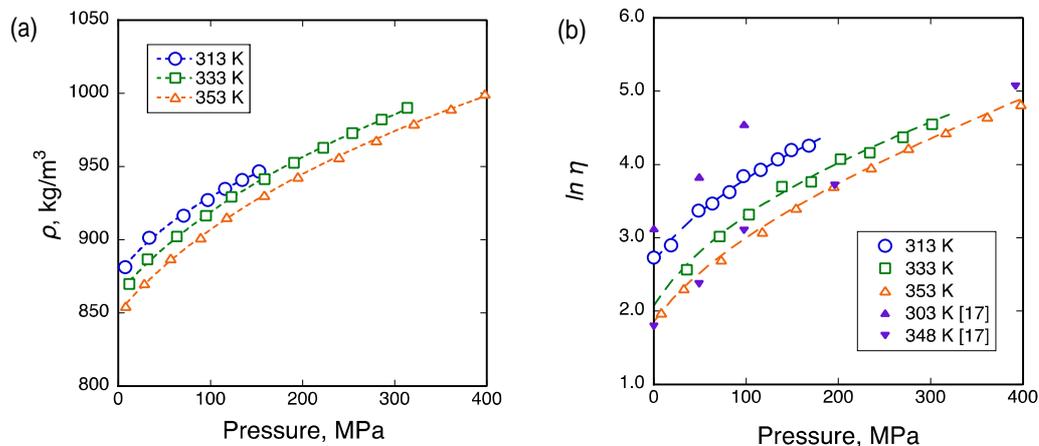


図3 オレイン酸における(a)密度および(b)粘度の圧力依存性。

(5) TiO_2 コート水晶振動子による高圧密度測定

水晶振動子の応答を分析することにより、高圧下での液体の粘度を測定する多くの試みがなされてきたが、水晶振動子の応答は密度と粘度の積に相関するものとなるため、それぞれの値を分離する必要があった。 TiO_2 コーティングされた水晶振動子の応答が密度と相関しているという事を利用し、高圧下での液体の密度変化を測定する手順を考案した。 TiO_2 コート水晶振動子の共振周波数シフトは、 $\sqrt{\eta\rho}$ に依存する項と $\sqrt{\eta\rho}$ に依存する項の足し合わせである。各項は、平面方程式フィッティングを使用して分離できた。ラウリン酸エチルを適用することにより、313 K および 333 K で最大 300 MPa までの密度が得られた(図4)。これらの値は、以前に報告された値と $\pm 1\%$ 以内で一致し、この方法の有効性が実証された。密度データを求める過程で $\sqrt{\eta\rho}$ の圧力依存性も求められるため、粘度の圧力依存性を推定することができた。313 K および 333 K におけるラウリン酸エチルの粘度を算出し、粘度の値は報告された値とは大きく異なり、測定はまだ改良の余地があるが、この方法を高圧下での密度測定方法として使用できる可能性が実証された。

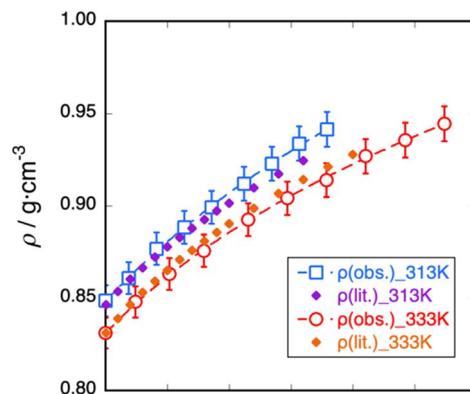


図4 ラウリン酸エチルにおける密度の圧力依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yamawaki Hiroshi	4. 巻 43
2. 論文標題 Dependence of the Viscosity of Bromobenzene on Pressure up to 400 MPa	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Thermophysics	6. 最初と最後の頁 125
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10765-022-03051-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamawaki Hiroshi, Fujihisa Hiroshi	4. 巻 265
2. 論文標題 Infrared spectra of the and phases of oleic acid under high pressure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 120290 ~ 120290
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.saa.2021.120290	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamawaki Hiroshi	4. 巻 94
2. 論文標題 Simple measurement of the pressure dependence of density for fatty acid esters	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 53902
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0145082	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamawaki Hiroshi	4. 巻 44
2. 論文標題 Pressure Dependence of the Viscosity and Density of Oleic Acid	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Thermophysics	6. 最初と最後の頁 159
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10765-023-03270-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamawaki Hiroshi	4. 巻 45
2. 論文標題 Liquid density measurement in high-pressure region using quartz crystal resonators	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 International Journal of Thermophysics	6. 最初と最後の頁 91
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10765-024-03387-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 山脇浩
2. 発表標題 水晶振動子の共振ピーク幅による高圧液体の粘性測定
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

山脇のwebページ --- 科研費課題 https://staff.aist.go.jp/h.yamawaki/kakenhi.html 材料構造・物性研究グループ --- 計測技術 https://unit.aist.go.jp/mcm1/rg-msp/techniques.html researchmap 山脇浩 https://researchmap.jp/h_yamawaki

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------