

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 10 日現在

機関番号：32644

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21867

研究課題名（和文）ルードヴィッヒ・ソレー効果を応用した水素同位体分離法の検証

研究課題名（英文）A hydrogen isotope separation method based on the Ludwig-Soret effect

研究代表者

木村 啓志（Kimura, Hiroshi）

東海大学・マイクロ・ナノ研究開発センター・教授

研究者番号：40533625

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、放射能汚染水に含まれるトリチウム水処理への応用を目指して、マイクロ流体工学と非平衡熱力学を融合させた革新的な水素同位体分離法の技術基盤構築を目的とした。具体論として、微小空間における熱拡散現象（ルードヴィッヒ・ソレー効果：以下、ソレー効果）によって場の溶液濃度を不均一化し、形成された濃淡溶液層を層流により分離回収可能なマイクロ流体デバイスを核とする水素同位体分離システムを構築した。これを用いて主に重水、トリチウム水と軽水の分離効率最適化検討を実施し、本手法の有用性を検証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、化学的特性が酷似しているが故にこれまで有効な分離手段がなかったトリチウム水処理技術を、ごく微小な物理学的特性差に着目し、マイクロ流体デバイス技術とソレー効果という全く新規の組み合わせによって解決しようとする、まさに萌芽研究であった。本研究で提案した手法は、社会的要求（ニーズ）が極めて高く、申請者らの研究グループが有するマイクロ流体デバイス作製・流体操作技術とソレー効果についての実験的知見（シーズ）をもって初めて実現可能となる新たなものであり、本研究は挑戦的萌芽研究において提案手法の基礎を固め、実現可能性を探るに相応しい課題であった。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study is to establish a technological basis for an innovative hydrogen isotope separation method that integrates microfluidics and non-equilibrium thermodynamics for application to the treatment of tritiated water contained in radioactively contaminated water. We have developed a hydrogen isotope separation system that consists of a microfluidic device that separates and collects the solution layers formed by inhomogeneous thermal diffusion in a microchannel. Optimization of the separation efficiency of heavy water, tritiated water, and light water was investigated, and the usefulness of this method was verified.

研究分野：マイクロ流体システム工学

キーワード：マイクロ流体デバイス ソレー効果 トリチウム水 分離技術 熱拡散現象

## 1. 研究開始当初の背景

トリチウム( $T(^3H)$ )は、水素( $H$ )の同位体であり、酸素と結びついてトリチウム水(HTO または  $T_2O$ )として存在していて化学的性質が酷似していることからトリチウム水と軽水( $H_2O$ )の分離は技術的に困難である。トリチウム水は原子炉等で常時発生し続けており、特に福島第一原子力発電所事故発効後、経済産業省は汚染水処理対策委員会を発足し、トリチウム水タスクフォースの取り組みの中でトリチウム水の取扱いに関する検討を進めていた。上記タスクフォースの中で水蒸留法、水-水素同位体交換法、晶析法などの実用化検討が進められてきたが、いずれも分離性能面、コスト面の問題から実用化が困難と結論づけられており(トリチウム水タスクフォース報告書(H28年度経産省))、分離効率が高く実用的な新規分離手法の開発が社会的に急務であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、放射能汚染水に含まれるトリチウム水処理への応用を目指して、マイクロ流体工学と非平衡熱力学を融合させた革新的な水素同位体分離法の技術基盤構築を目的とした。具体的には、微小空間における熱拡散現象(ルードヴィッヒ・ソレー効果：以下、ソレー効果)によって場の溶液濃度を不均一化し、形成された濃淡溶液層を層流により分離回収可能なマイクロ流体デバイスを核とする水素同位体分離システムを構築した。これを用いてトリチウム水と軽水の分離効率最適化検討を実施し、本手法の有用性を検証した。

## 3. 研究の方法

マイクロ流体デバイスは、微細加工技術によって作製された微小流路構造の中で流体を取り扱うことができる小型装置である。微小流路内では、流体の慣性力よりも粘性力が支配的となるため、溶液が混ざり合わない層流が形成される。他方、ソレー効果は、混合流体において濃度勾配により誘起される物質の拡散と、温度勾配により誘起される物質の拡散が競合して成分分布が不均一となる現象である。この現象による物質の移動度は、分子の質量やサイズなどの物理的・化学的特性から複合的に決定される。本研究では、新規水素同位体分離手法として、マイクロ流体デバイス技術によって微小流路内での層流現象とソレー効果とを融合させた分離法を開発した。本研究期間内に、(1)水素同位体分離システム構築、(2)重水( $D_2O/HDO$ )-軽水( $H_2O$ )分離実験、(3)トリチウム水( $T_2O/HTO$ )-軽水( $H_2O$ )分離実験を段階的に実施し、本手法の有用性を検証した。

### (1) 熱勾配場を形成する水素同位体分離システムの構築

微小空間でのソレー効果を実現するために、マイクロ流路上下にペルチェ素子を設置して高精度に温度制御することによって、微小流路内に安定的な熱勾配場を形成するマイクロ流体デバイスを作製し、水素同位体分離システムを構築した。マイクロ流体デバイスの設計については、有限要素法による熱伝導シミュレーションを実施して材料やサイズを設計するとともに、ソレー効果によって形成された濃淡溶液層を層流によって回収することができるように、流体シミュレーションを実施して最適な流路形状を設計した。

### (2) ビームディフレクション法と水素同位体分離システムを用いた重水-軽水分離条件最適化検討

分離システムを用いた実験に先駆けて、ビームディフレクション法(Optical Beam Deflection Method: OBD法)による重水と軽水の分離検証実験を実施し、その現象分析を通じて、システム使用時の各種条件を最適化した。ビームディフレクション法は、溶液が入った微小セル内に熱勾配場を形成し、照射したレーザーの屈折率の変化から溶液中の濃度変化を測定する方法である。ビームディフレクション法による至適条件の決定後に分離システムを用いた分離実験を実施した。マイクロ流体デバイスを用いた分離では微小流れの影響を受けると予測されるため、流路形状(断面形状・流路長など)や流速設定などの最適化検討も実施した。

### (3) トリチウム水-軽水分離実験

本手法の有用性を検証するために(2)で最適化された分離システムを用いてトリチウム水-軽水分離実験を実施した。トリチウム水は放射性物質であり、通常の実験室では取り扱うことができないため、東海大学放射線管理センターの実験施設を利用した。

#### 4. 研究成果

本研究で得られた研究成果の概略を下記に記す。

##### (1) 熱勾配場を形成する水素同位体分離システムの構築

本研究では、微小空間でのソレー効果を実現するために、マイクロ流体デバイスを技術基盤とした、水素同位体分離システムを開発した(Fig. 1(A))。本システムの根幹をなすマイクロ流体デバイスは、ソレー効果を応用し、温度勾配環境の構築および、濃度勾配層の回収を実現するために、温調部と分岐部によって構成された(Fig. 1(B))。マイクロ流路の温調部ではデバイスの上下面から与えられる温度差によって、流路内に温度勾配が形成され、ソレー効果によって濃度勾配が形成される。ソレー効果によって形成される濃度勾配は、一定時間経過後に濃度勾配が定常状態に達するため、温度勾配が付与される時間を一定以上にすることで最大の濃度差で溶液を回収することができる。分岐部は三層のマイクロ流路によって構成された。上面、下面の二層の流路を使用することで、温調部で形成された濃度勾配を上下に分離した高濃度と低濃度溶液を、マイクロ流路内の層流現象を活用してそれぞれ回収可能な構造とした。

本システムの基礎的な分離機能を確認するために、メチルβシクロデキストリンを用いた分離実験を実施した。その結果、本手法のコンセプト通り、良好な分離が可能であることを確認した(Fig. 1(C))。

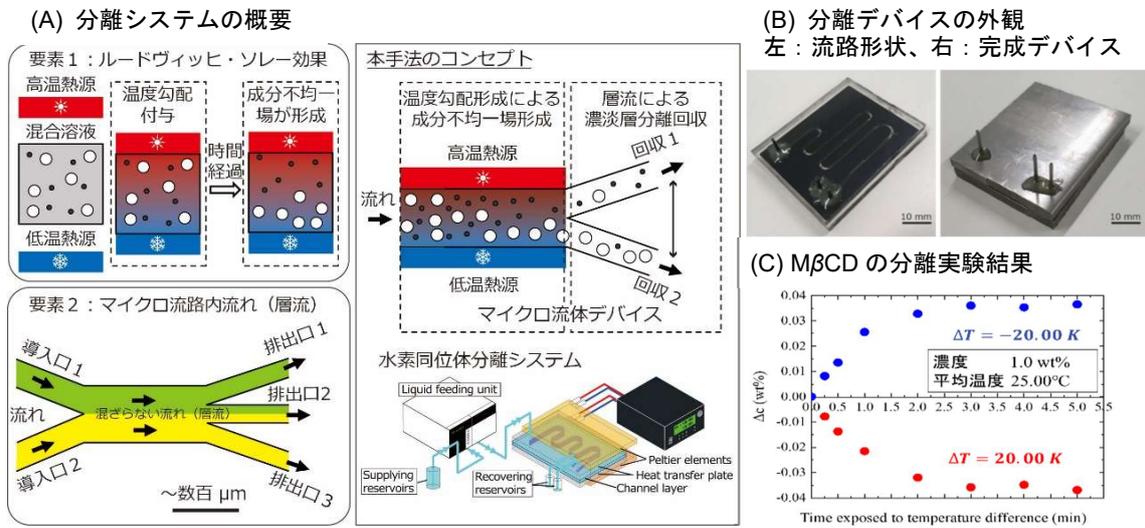


Fig. 1 開発した分離システムと MβCD 分離実験結果

##### (2) ビームディフレクション法と水素同位体分離システムを用いた重水-軽水分離条件最適化検討

本研究では、ビームディフレクション法による重水と軽水の分離検証実験を実施し、その現象分析を通じて、システム使用時の各種条件を最適化した。まず、ビームディフレクション法によってソレー効果による重水と軽水の分離現象を確認した(Fig. 2(A))。ソレー効果による不均一場形成の挙動は溶液の性質によって多種多様なため、工学的に应用するために、分離効率が最適となる中心温度、温度勾配、反応時間などを実験的に細かく調査した。

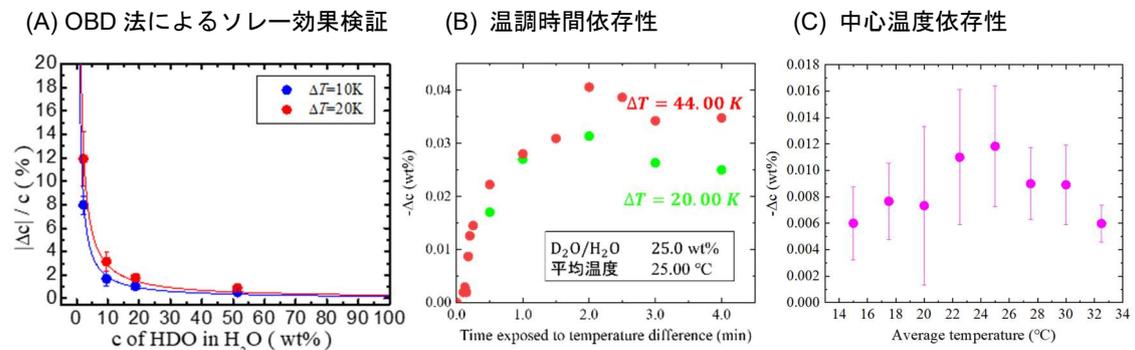


Fig. 2 OBD 法と水素同位体分離システムを用いた重水-軽水の分離実験結果

ビームディフレクション法によって得られた知見をもとに、分離システムを用いた分離実験を実施した。マイクロ流体デバイスを用いた分離では微小流れの影響を受けると予測されるため流速設定などの最適化検討も実施した。ここでは、温調時間依存性や温度差依存性、さらに、中心温度依存性などを詳細に検討した。その結果、温調時間は一定時間を超えると定常状態になることが示唆された。また、重水と軽水の分離においては、程度温度差依存性や中心温度依存性があることが示唆される結果が得られた(Fig. 2(B), (C))

### (3) トリチウム水-軽水分離実験

本手法の有用性を検証するために分離システムを用いてトリチウム水と軽水分離実験を実施した。本実験では、構築した水素同位体分画システムを用いて実際に放射性物質であるトリチウムに対する分画機能評価を実施した。福島原子力発電所に貯蔵されているトリチウム水濃度が1,000~5,000 Bq/mLであることから、本実験では2,000 Bq/mL濃度のトリチウム水を使用した。流量は温調時間2分間となる110  $\mu\text{L}/\text{min}$ に設定した。デバイスの温調部では、中心温度を25°Cに設定し、中心温度から上層側を高温、下層側を低温として均一に高温側と低温側にそれぞれ22°Cずつ増加させた44°C差とした。温度差を付与しない状態をコントロールサンプルとして、その後温度差を付与して3回測定し、実験終了時に再度温度差を付与しないコントロールサンプルを回収して測定した。トリチウム濃度の測定には液体シンチレーションカウンタを使用した。利用した液体シンチレーションカウンタの検量線をFig. 3(A)に示す。

温度差を付与した場合において $11\pm 24$  Bq/mLの差を確認した。しかしながら温度差を付与しないコントロールで得られたサンプルの放射線量の差は $31\pm 24$  Bq/mLであり、現状の実験条件では、温度差を付与した場合よりもコントロールの分離量が多いという結果となったFig. 3(B)。これらの検討の結果から、今後本システムを用いてトリチウム水と軽水の分離を実現するためには、デバイス形状や分離条件の再検討だけでなく、測定サンプルの調整方法や測定方法についても再度検討する必要があることが明らかとなった。

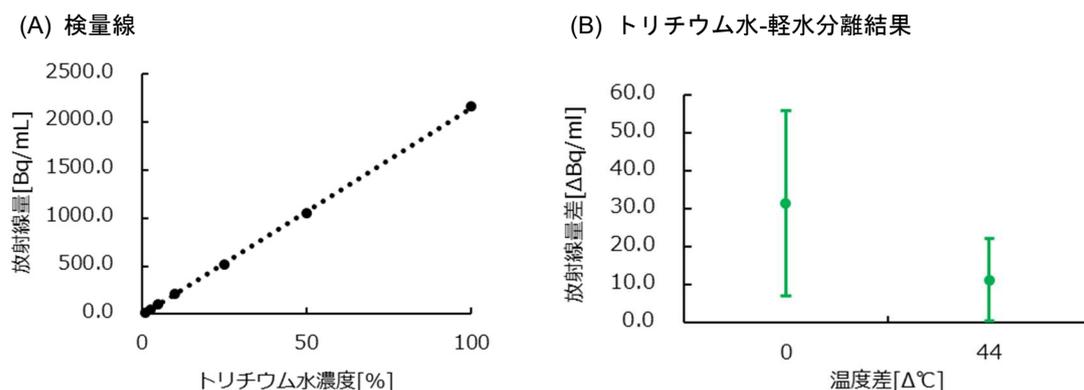


Fig. 3 分離システムによるトリチウム水-軽水の分離実験結果

### まとめ：

本研究は、化学的特性が酷似しているが故にこれまで有効な分離手段がなかったトリチウム水処理技術を、ごく微小な物理学的特性差に着目し、マイクロ流体デバイス技術とソレー効果という全く新規の組み合わせによって解決しようとする、まさに萌芽研究であった。本研究で提案した手法は、社会的要求(ニーズ)が極めて高く、申請者らの研究グループが有するマイクロ流体デバイス作製・流体操作技術とソレー効果についての実験的知見(シーズ)をもって初めて実現可能となる新たなものであり、本研究は挑戦的萌芽研究において提案手法の基礎を固め、実現可能性を探るに相応しい課題であった。

具体的に、我々は、トリチウム水処理への適応を目指して、マイクロ流体工学と非平衡熱力学を融合させた革新的な水素同位体分離システムの開発を実施した。種々の検討の結果、マイクロ流体デバイスとソレー効果の組み合わせによって、物質の分離が可能であることが分かり、我々が提案した分離原理のコンセプトが正しかったことが実験結果から裏付けられた。一方、トリチウム水と軽水の分離については、計器の感度の問題などがあり、分離実現の検証には至らなかった。今後、デバイス形状や材料の改善や分離条件の最適化を進めると共に、より高感度なシンチレーションカウンタ等の計器を導入することで、トリチウム水-軽水の分離検証を実施する必要がある。いずれにしても、マイクロ流体工学と非平衡熱力学を融合させた分離システムを開発し、その機能性を検証するという当初の計画は十分に達成された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Balachandar Vijayakumar, Takatsuka Masanobu, Kita Rio, Shinyashiki Naoki, Yagihara Shin, Sampathkumar Rathinasabapathy	4. 巻 -
2. 論文標題 Dynamic behavior of heavy water inside and outside of poly (N-isopropylacrylamide) [PNIPAM] microgel using broadband dielectric spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/TDEI.2023.3261832	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 渡邊 廉・福岡 優斗・佐々木 海渡・喜多 理王・新屋敷 直木・伊藤 誠敏・小口 真一・永田 栄一郎	4. 巻 -
2. 論文標題 温度勾配下におけるイノシトールリン酸の熱拡散現象	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 東海大学マイクロ・ナノ研究開発センター2022年度所報	6. 最初と最後の頁 15-17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 S. Yagihara, K. Shimizu, S. Watanabe, M. Asano, H. Saito, Y. Maruyama, R. Kita, N. Shinyashiki
2. 発表標題 Water structure analysis of the gelation mechanism for cement hardening, micelle formation, and various polymer solutions
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Balachandar Vijayakumar, Masanobu Takatsuka, Rio Kita, Naoki Shinyashiki, Shin Yagihara and Sampathkumar Rathinasabapathy
2. 発表標題 Dynamic behaviour of heavy water inside and outside of poly (N-isopropylacrylamide) microgel using broadband dielectric spectroscopy
3. 学会等名 11th Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its applications (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福岡優斗、佐々木海渡、新屋敷直木、喜多理王
2. 発表標題 温度勾配下におけるグルコースとミオイノシトールの異常な不可逆的熱拡散現象
3. 学会等名 東海大学総合医学研究所 第17回研修会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤航、倉川奈々、大内信之介、南原直紀、土井駿、佐々木海渡、笹川昇、喜多理王、新屋敷直木
2. 発表標題 グアニン-シトシン含量を制御したDNA の熱泳動
3. 学会等名 東海大学マイクロ・ナノ啓発会【Tune】第14 回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹内真優、竹前廣大、佐々木海渡、木村啓志、新屋敷直木、喜多理王
2. 発表標題 熱拡散現象を利用した東電福島第一原発のトリチウム水処理技術開発
3. 学会等名 東海大学マイクロ・ナノ啓発会【Tune】第14 回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 朝田真衣、南原直紀、佐々木海渡、喜多理王、新屋敷直木
2. 発表標題 平衡・非平衡状態におけるキトサンの拡散現象と分子特性解析
3. 学会等名 東海大学マイクロ・ナノ啓発会【Tune】第14 回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 喜多理王
2. 発表標題 東海大学マイクロ・ナノ研究開発センターの紹介
3. 学会等名 東海大学マイクロ・ナノ啓 発会【 Tune 】第 13 回学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Takemae, K. Sasaki, H. Kimura, R. Kita, N. Shinyashiki
2. 発表標題 Development of separation method for contaminated water of Fukushima Daiichi (F1) NPS
3. 学会等名 Virtual Irago Conference 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹前廣大, 村岸優太, 木村啓志, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋
2. 発表標題 混合流体分離デバイスを用いた環状オリゴ糖の熱泳動
3. 学会等名 第43回日本バイオロロジー学会年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東海大学マイクロ・ナノ研究開発センター <a href="http://www.mnc.u-tokai.ac.jp/">http://www.mnc.u-tokai.ac.jp/</a> 東海大学 木村啓志研究室 <a href="http://www.kimura-lab.info/">http://www.kimura-lab.info/</a>
---

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
研究 分 担 者	喜多 理王  (Kita Rio)  (90322700)	東海大学・マイクロ・ナノ研究開発センター・教授    (32644)	

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			
ドイツ	Julich			
インド	Sathyabama Institute of Sci & Tech			