

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05794

研究課題名(和文) マイクロチャンネルの気体分子交換効果を利用した新しい工学デバイスの開発

研究課題名(英文) Development of novel devices driven by molecular exchange through micro-channels

研究代表者

杉元 宏 (Sugimoto, Hiroshi)

京都大学・工学研究科・講師

研究者番号：50222055

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：前回の科研費(課題番号23560196)で発見した、混合気体の異なる成分が多孔膜を通して逆方向に透過する現象「分子交換流」を応用した混合気体分離装置の試作を行った。得られる濃度変化は、分子量の比が十分大きい混合気体の場合、多孔膜の幅1 cmあたり1%程度に達し、質量差があればどの気体成分にも作用する。これは、卓上サイズの小型装置で、同位体ガスを含む任意の混合ガスの分離が可能であることを意味する。生産流量は多孔膜幅に比例し、自由に増加させることができる。分離に用いるエネルギーは電力に限定されず、例えば、数十度の温度差を持つ温冷水だけをエネルギー源として稼働させることが可能である。

研究成果の概要(英文)：A novel gas/isotope separator is devised by using "molecular exchange" phenomena in micro-pores found in my previous JSPS grant-in-aid (23560196). The "molecular exchange in micro-pores" means that light and heavy molecules in the gaseous mixture permeate through the micro-channels in porous membrane in the opposite direction. This study shows that it enables efficient gas mixture separation devices. The device works for any gas components since this device does not make use of chemical properties of specific gas species. The variation of the molar fraction is about 1 % per 1 cm of the membrane for gas mixture with substantial molar mass ratio. This means that a desktop gas/isotope separator that works for any gas mixture is possible by the molecular exchange phenomena. Large production rate is possible by increasing the width of the membrane. Various energy is available for the device since small temperature difference of order of 10 K is the only energy source of this device.

研究分野：流体力学

キーワード：気体膜分離 Knudsenポンプ マイクロ流体 廃熱利用 分子気体力学 濾過 熱遷移流 省エネルギー

## 1. 研究開始当初の背景

混合物を純物質に分離することは、新しい価値を生み出す。例えば空気を窒素・酸素に分離すれば、それぞれに新しい用途が生じる。排気ガスから有害物質や二酸化炭素を分離することは、環境の保全に役立つ。このような物質の分離には、古来より様々な方法が試みられてきた。固体-液体の混合物の分離であれば、濾紙による濾過という一つの方法が、広範な混合物に有効である。これに対し、分子が激しく混じり合う混合気体の分離には、どの混合気体でも簡単に分離できる方法は知られていない。液化・分留には大掛かりな装置とエネルギーが必要であり、それらが不要と言われる気体膜分離法では、目標とする気体成分に特化した分離膜を研究開発する必要がある。近年、工業計測や医療で利用されるようになった安定同位体ガスも、現場で簡単に濃縮作成することは想定されていない。

代表者が前回の科学研究費補助金[2011-2013年度基盤研究(C), 23560196]で発見した、多孔膜における「分子交換流」を用いれば、混合気体の分離を行う革新的なデバイスが可能になる。この現象は、混合気体のある成分と、別の成分が互いに逆方向に膜を通過するというもので、膜の化学的性質に依存しない物理現象であるため、一つの分離デバイスがほぼ全ての混合気体に対し効果を持つことになる。

分子交換流は、航空宇宙工学に関連して研究が進められてきた「分子気体」の効果の一つである。常圧の気体では、流路を通して気体を流すには、ポンプやプロペラで圧力差を与えるしかない。一方、低圧の気体では、「熱遷移流(Maxwell, 1879年)」が現れ、温度差でも気体が流れることが知られている。どちらも古くから知られており、目新しいものではない。しかし、混合気体で両者を同時に発生させた状態に注目したのは、代表者が初めてであろう。圧力による流れ、温度による流れのいずれも、成分分子の流速は気体成分に依存するが、その依存性にわずかでも違いがあれば、二つの流れの組み合わせを工夫して、任意の流速比を作り出すことができる。その一つが、上述の「分子交換流」である。

分子交換流を工業的に利用するには、熱遷移流を常圧の気体で発生させる必要がある。これは、2010年の Gianchandani の研究によって実現された。この手法を用いると、常圧下での熱遷移流発生は容易である。これは、本研究を開始した 2015 年には、常圧下での分子交換流の発生、それを用いた混合気体分離装置の実現が可能になったことを意味していた。

## 2. 研究の目的

マイクロチャンネルにおける混合気体の分子交換流を応用した工学デバイスの開発を行う。分子交換流を利用すれば、①数十℃の温度差

のエネルギーだけをエネルギー源として動作する、混合気体を完全分離するデバイス、②装置の一端の混合気体濃度を、別の一端で拡大してセンサーに与えることができる IC チップサイズの気体成分増幅デバイス、が実現できる。本研究では、これら革新的デバイスの実現に向け、実験および解析的研究を行う。

## 3. 研究の方法

代表者の前回の科学研究費補助金[2011-2013年度基盤研究(C), 23560196]において開発した分子交換流の発生装置を基本的な部品とし、それを複数個組み合わせることで、数十℃程度の微小温度差で駆動できる気体分離装置を構成する。分子交換流の発生装置は、動作温度・圧力の選び方によって、同一の装置を①分子交換流の発生②一方向に混合気体を流すポンプ、の2通りの動作が可能であることに注目し、装置設計を行う。精密な理論的予測が可能で2成分希ガス混合気体について実験および解析を進め、必要に応じて大流量の混合気体分離装置のデザインを検討する。その設計の適合性は、モデルデバイスを試作し、実験によって確認する。

## 4. 研究成果

### 研究の主な成果

分子交換流の実在は、前回の科学研究費補助金による研究で示すことができた。具体的には、図1の装置に一定流量の材料ガスを与えたとき、ガスが装置出口から排出されるまでに、分子交換流の効果によって一旦軽い成分気体の濃度が上昇することを実験的に示した。ただし、この装置では重い分子の選別と排出のプロセスが無いため、装置出口では材料ガスとほぼ同じ気体が排出されてしまい、気体分離はできていないといえる。分子交換流を用いた気体分離装置を実現するためには、材料気体から重い成分を取り出し、濃縮するプロセスを開発する必要がある。これが本研究の最大の目標である。

第一の研究(雑誌論文③)では、図1の装置の左側に水冷ユニットを追加した同一装置(図2)を接続し、(流量が当時世界最大の)熱遷移流駆動(Knudsen)ポンプとして動作させ、材料ガスを装置内部で循環させる方法を採用した。

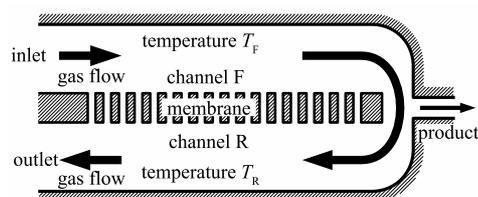


図1. 分子交換流の存在を示す実験装置. 右端の product 部分から微量の軽い成分ガスを取り出すことができる。

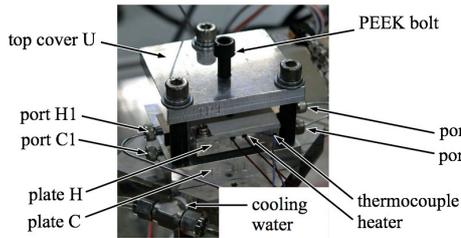


図2. 水冷ユニットを有する Knudsen ポンプ. 実験では 3×3 cm の多孔膜を有するユニット 2 個の並列接続により, 最大圧力差 4 kPa, 最大流量 200 std. cc/min が得られた.

この方法で着目したのは, Knudsen ポンプが軽い分子にだけ強力に作用することである. この性質に注目して配管を工夫すれば, 軽い成分ガスを主体としてポンプで循環させ, 余った重い成分気体を外部に取り出すことが可能になる. この実験では, 例えば流量 5 std. cc/min で与えた He-Ne 混合気体を, 濃度が 5 %以上異なる 2 つの気体に 2 分割することに成功した. これは分子交換流を用いて実現した初めての混合気体分離の成功例である.

上述の研究では, 重い成分気体の濃縮は熱遷移流ポンプで, 軽い成分気体の濃縮は分子交換流で行なっている. 両者の大きな違いは, 分子交換流で得られる濃度変化は多孔膜の面積に応じて増加するのに対し, ポンプを用いた濃縮では, それが不可能であることである. 気体分離装置で得られる濃度の変化量を際限なく増大させるには, 分子交換流を用いて重い成分気体を濃縮することが必要である. この問題は, 第二の研究(雑誌論文②, 学会発表④および⑤)で解決した.

この実験で問題となったのは, 分離装置内部の大きな流路(図1の channel F, R)における流路抵抗である. この流路は, 単に気体を流すだけではなく, 熱遷移流を発生させる多孔膜表面に温度差を伝える役割も持つ. このため, 従来の装置では, 図3に示すように流路内部に伝熱用の金網が設置されており, これが大きな流路抵抗を発生させていた. 本研究では, この金網を多数の矩形溝と, それを覆う多層金網で置き換えた装置(図4)を試作し, 流路抵抗を約 10 %に低下させつつ, 十分な大きさの多孔膜を通過する熱遷移流を発生させることに成功した.

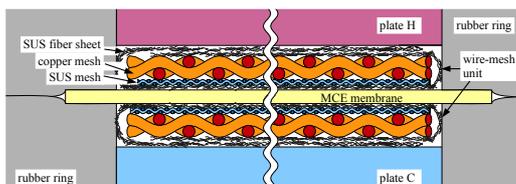


図3. 第一の研究(雑誌論文③)の装置断面図. 流路内部に伝熱用の金網を有する.

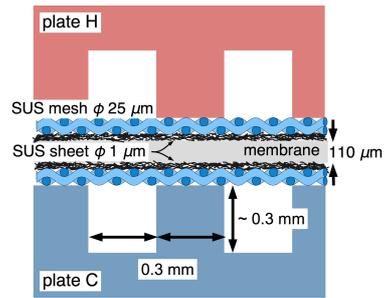


図4. 第二の研究(雑誌論文②)の装置断面図(溝数本を拡大表示している).

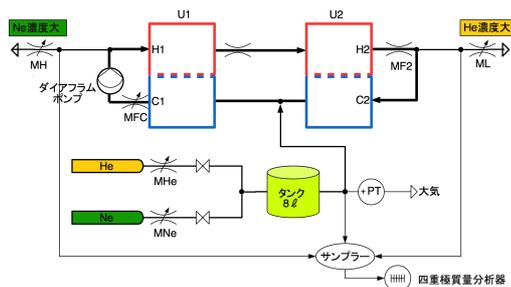


図5. 第二の研究の気体分離試験装置概念図.

実験は, 新旧 2 種類の分子交換流発生装置を図5のように接続して行った. 図中の U1 が流路抵抗の小さい分子交換流発生装置であり, U2 が従来の装置である. この実験では, 市販のダイヤフラムポンプを用いて, 2 基の分子交換流発生装置を循環する気体流を発生させている. 分子交換流発生装置では, U1 および U2 のいずれにおいても, 軽い成分分子は膜を通して図の上方に浸出し, それは左側のポンプが発生する右方向の強い気体流により, 図の右側に吹き寄せられる. 重い成分分子は, U1 および U2 で図の下側に浸出するが, これはポンプに戻る強い気体流により, 図の左側に吹き飛ばされる. 結局, 装置の右側には軽い成分気体が, 図の左側には重い成分気体が集まることになる. そこで, 両端から 2 種類の気体を生産し, 材料気体を U1 と U2 の中央から供給すれば良い.

実験結果の一例を図6に示す. He-Ne 混合気体を 3 std. cc/min の流量で与えた場合の, 軽い成分(He)のモル濃度を示すもので, 図5の右端の濃度が▲, 左端の濃度が■で表されている. 分子交換流装置に温度エネルギーを与えず停止させておいた場合の結果が(a)図で, モル濃度は材料気体の値●とあまり変わらない. しかし, 分子交換流装置を作動させると, (b)図のように左右に大きな濃度差が現れる. 実験では 700 分ごとに左右から取り出す気体流量を様々に変化させているが, どの場合でも左右端の間に 7 %程度の濃度差が現れることがわかる.

この研究により, 分子交換流を利用すれば, 単一の材料気体を, 軽い成分を濃縮した気体

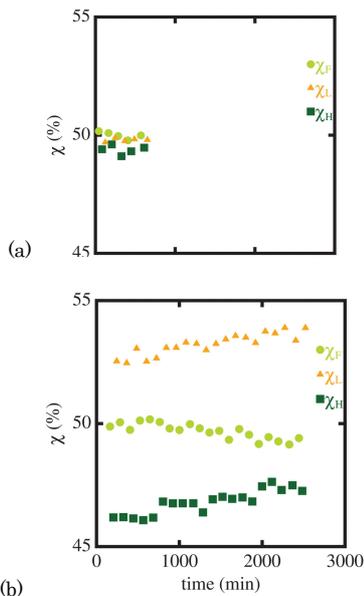


図6. He-Ne 混合気体の分離装置試験結果。  
▲:装置右側, ■:装置左側, ●:材料ガスの He モル濃度. (a)は分子交換装置を停止させた場合, (b)は分子交換装置を稼働させた場合.

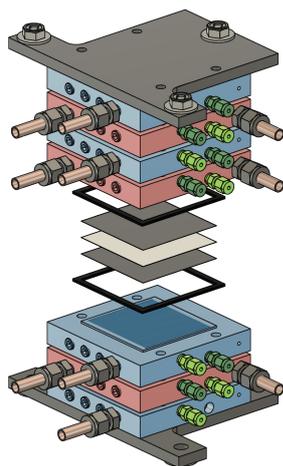


図7. 第三の研究(雑誌論文①)の装置組立図. 青プレートは冷水で冷却, 赤プレートは温水で加熱し, 隙間に熱遷移膜を挿入する. 上下端を青プレートに選べば, 外部と高温部の接触を避けつつ安全に装置を保持できる.

と, 重い成分を濃縮した気体に分割できることが実証された. なお, 2種類の生産ガス間の濃度差は, ダイヤフラムポンプで発生させる流量を増加させると増大する傾向があることも分かったが, 前述の流路抵抗の増加により, 8%以上の濃度差は断念した.

第三の研究(雑誌論文①, 学会発表②, ③)では, 上述の流路抵抗の問題を抜本的に解決することを目標とし, より効率的な熱遷移流発生装置の試作研究を行った. ここで試作した装置で行った工夫は, 以下の通りである:

(1) 今回提案する分子交換流装置は, 膜の寸法に理論上の制限はない. そこで, 熱遷移流を発生させる多孔膜の面積を図2の3×3 cmから研究経費相応の8×8 cmに増大させる.

このサイズでは, 市販の配管フィッティングが利用可能になり, 装置の耐久性が向上する. (2) 図4の流路構造から, 流路の溝サイズを増加させ流路抵抗を減少させる. また, 複合金網を単一の綾置織金網に変更する. 綾置織は見透かし不能であり, 一層の金網でも, 気体分子が効率的に熱交換することが期待できる. (3) 今回提案する分子交換流装置のエネルギー源は温度差だけであり, 温排水と冷水の温度差でも駆動可能である. そこで今回は, プレートの加熱・冷却に温冷水を用い, 無電力での動作を立証する.

(4) 図2の装置では, 高温部と低温部の圧着に困難がある. 図7のように高温と低温のプレートを交互に積層すれば, 圧着は容易であり, 積層数に制限はないから, 熱遷移ポンプ(すなわち分子交換デバイス)を自由に量産可能になる.

上記の改良を施した装置で, 熱遷移流が駆動されること, すなわち, 装置が Knudsen ポンプとして十分な性能を有することを実験により確認した. 多数の熱遷移ポンプが一度に構成される特性を利用して, ポンプの直列接続・並列接続の様々なケースに対して実験を行なった. 例えば6ユニットを直列した装置を温度差45 Kで運転した場合, 窒素ガスで最大10 kPaの圧力差と, 最大300 std. cc/minの流量が得られた. 装置のサイズを考えると, 市販のダイヤフラムポンプに匹敵する性能が実現していることがわかる.

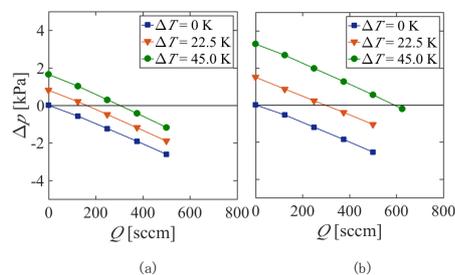


図8. Knudsen ポンプの性能測定例. ポンプを流れる体積流量  $Q$  と得られる圧力差  $\Delta p$  の関係. (a) 窒素(分子量28), (b) Ne(同20).

興味深い結果は, ポンプ性能に対する気体種依存性(図8)である. これは, 1ユニットで得られる流量-圧力曲線を(a)窒素, (b)ネオン, の2種類に対して描いたものである. 温度差  $\Delta T = 0$  に対する結果は, 圧力差  $\Delta p$  によって生じる流量  $Q$  を表しているが, これは両者であまり変わらない. 逆に,  $\Delta p = 0$  に対する流量  $Q$  は熱遷移流を表し, 温度差  $\Delta T$  とともに増大するが, その増加率は窒素とネオンで全く異なる. 圧力差による流れと, 温度差による流れが全く異なる気体種依存性を持つことを端的に表しており, 両者を組み合わせれば, 分子交換が発生することが容易に想定できる.

第四の研究は, 上の新ユニットを利用した混合気体分離装置の試作である. 8ユニット

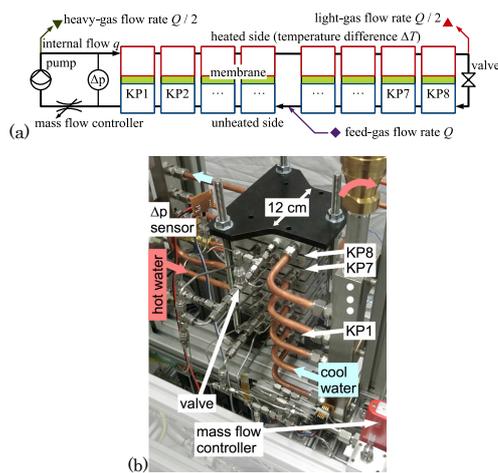


図9. 第四の研究 (学会発表①) の装置. (a) 概略図, (b) 装置写真.

を並べた装置 (図9) で実験を行った. 実験結果の一例を図10に示す. これは, 混合気体として純ネオンガスを与えた場合の結果である. 純ネオンは, 実際には  $^{20}\text{Ne}$  と, その安定同位体である  $^{22}\text{Ne}$  の混合物であり, その分離を試みた. He-Ne 混合気体では質量比が5であるのに対し,  $^{20}\text{Ne}$ - $^{22}\text{Ne}$  の質量比は1.1であり非常に小さくなっている. 本試験装置は, 卓上サイズの装置ではあるが, この同位体に1.5%の濃度差を与えることができることが示された. (なお, He-Ne 混合気体では, 得られる濃度変化量は数十%の大きさに達する.) この結果は, その後の科学研究費補助金 [2018-2020年度基盤研究 (C), 18K03926] による結果とともに, 2018年7月の国際希薄気体力学会議で発表する予定である.

#### 本研究のインパクト

本研究により, 分子交換流が混合気体の分離に利用できることが示された. 分離装置で得られる濃度変化量は, 分子質量比-1が $O(1)$ 程度であれば, 多孔膜の幅1cmあたり1%程度が期待できる. 多孔膜の全幅が1m程度を確保できれば, 混合気体の完全分離が実現できるだろう. 濃度変化を与える能力が高いため, 同位体ガスの分離も十分に可能である. 本研究で提案した積層型装置を利用すれば, どんな同位体ガス・混合ガスにも効果を有する卓上同位体分離装置が実現可能である. これは, 他の気体分離手法では不可能なデバイスであり, 次の「今後の展望」で述べるようにさまざまな応用が期待される.

今回の研究で開発した図7の装置のもう一つの特徴は, 特殊な素材を必要としないことである. 熱遷移流の発生に利用している多孔膜は混合セルロースエステル (MCE) 多孔膜であるが, これは使い捨ての濾紙として市販されているものであり, これで全ての混合気体を分離濃縮することが可能である. 機械的運

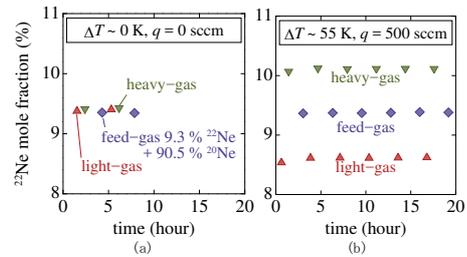


図10. Ne 同位体の濃縮実験. ▲: 装置右側, ▼: 装置左側, ◆: 材料ガスの  $^{22}\text{Ne}$  モル濃度. (a) は分子交換装置を停止させた場合, (b) は分子交換装置を稼働させた場合.

動や極端な高温・高圧を伴わない装置であるため, 安価な濾紙で破損することは無い. この簡易さは, 他の混合ガス分離手法では望めないものである.

固体-液体混合物が濾紙で分離できることはよく知られているが, 本研究では, 様々な混合気体や同位体ガスも, 同じ濾紙で分離可能であることを示すことができた. これは, 工学において大きなインパクトを持つであろう.

#### 今後の展望

本手法を新しい混合気体分離手法として実用化するには, まだ多くの課題が残っている.

##### ① 流路抵抗の問題

上述全ての研究において, 主流路 (図1のchannel F, R) の流れの流路抵抗は大きな問題点であり続けている. 膜の幅 (すなわち流路の長さ) が増えると流路抵抗が増大し, 主流路の流れが維持できなくなるのである. これが, 作成した実験装置の濃度変化量の上限を定めている. 膜の幅の制限を無くし, いくらでも濃縮を進めることを可能にする工夫が必要である. この問題については, 本研究から引き続き, 科学研究費補助金 [2018-2020年度基盤研究 (C), 18K03926] において数値解析による研究を進めており, 2018年9月の日本流体力学会年会講演会において発表予定である.

##### ② 高純度ガスおよび希少ガス濃縮

本手法による混合気体濃縮の特徴は, 必要とする成分分子の流れと, 不要な成分分子の流れの方向が逆向きであることである. 不純物の混入が生じないため, 本手法の本領は高純度ガスや希少ガスの濃縮で発揮される. 数値解析の結果によれば, 微量成分の濃度を数桁変更することも容易である. 卓上型の小型の装置によって, 様々な気体の純度を自由に操作し, 素材ガスの純度を自由に上昇させることが可能になれば, 工学において広く応用できるだろう. 本手法が, 高純度ガスの製造や希少ガスの濃縮に好適であるという傾向の精密な実験は, 今後の重要な課題である.

##### ③ 有機化合物への適用

本研究では, 希ガスについて気体分離実験を行ったが, これは単に理論との対応が可能であるためである. 本手法は, 分離する気体で,

圧力差による流れと温度差による流れの性質に違いがあれば適用可能である。熱遷移流が特に遅いことが期待される有機化合物蒸気など多原子分子に対しても、本手法は有効である。有機化合物およびその同位体を分離可能な汎用卓上装置は、医学・農学で有用に用いられるだろう。化合物蒸気の濃縮・分離については、科学研究費補助金[2018-2020年度基盤研究(C), 18K03926]で研究を進める。

#### ④ マイクロデバイスの開発

本研究では、マクロサイズの気体分離装置が実際に動作することを示すことができた。この気体分離法は、機械的運動を必要としないため、MEMS 上でも構築できる可能性がある。種々の微量気体の濃度を数桁変更できるマイクロチップを用いれば、各種化合物蒸気に対する化学センサーの感度を飛躍的に向上させることができるから、環境測定、医学はもちろん、工学の広い分野に有用であろう。MEMS 上に構築可能な気体分離装置では、微小な高温部分の作成や同一パターンの量産が可能といった MEMS の特徴を生かす必要がある。これについては DSMC ソフトウェアによる解析研究の準備を進めている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 田村 翔太・杉元 宏, 温水駆動による積層式 Knudsen ポンプの試作, *Journal of Vacuum Society of Japan*, **60**, 481-483 (2017), <https://doi.org/10.3131/jvsj2.60.481>.
- ② 松本 理彰・杉元 宏, 分子交換流を用いた混合気体の分離実験, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, **60**, 142-144 (2017) <https://doi.org/10.3131/jvsj2.60.142>.
- ③ Shoeji Nakaye and Hiroshi Sugimoto, Demonstration of a gas separator composed of Knudsen pumps, *Vacuum*, **125**, 154-164 (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.12.015>.

[学会発表] (計 6 件)

- ① S. Tamura, H. Sugimoto, and M. Yashima, Desktop gas isotope separation by Knudsen pump, 31st International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, University of Strathclyde, Glasgow, Scotland, July 23-27 2018.
- ② 田村 翔太・杉元 宏, 温水駆動による積層式 Knudsen ポンプの性能測定, 第 54 回日本航空宇宙学会 関西・中部支部合同秋期大会, 京都大学, 2017 年 11 月 11 日.
- ③ 田村 翔太・杉元 宏, 温水駆動による積層式 Knudsen ポンプの試作, 第 58 回真空に関する連合講演会, 横浜市立大学, 2017 年 8 月 18 日.
- ④ 松本 理彰・杉元 宏, 分子交換流を用いた

混合気体の分離実験, 第 57 回真空に関する連合講演会, 名古屋国際会議場, 2016 年 11 月 29 日.

- ⑤ Michiaki Matsumoto, Shoeji Nakaye, and Hiroshi Sugimoto, Gas Separation by the Molecular Exchange Flow through Micropores of the Membrane, *AIP Conference Proceedings*, **1786**, edited by A. Ketsdever and H. Struchtrup (AIP, New York, 2016), 080011 (8pages).
- ⑥ 天川 賢治郎・杉元 宏, 自由分子流の熱遷移現象における表面粗さの影響, 日本流体力学会 年会 2015, 東京工業大学, 2015 年 9 月 28 日.

[図書] (計 0 件)

該当無し

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

該当無し

○取得状況 (計 0 件)

該当無し

[その他]

ホームページ等

[http://fd.kuaero.kyoto-](http://fd.kuaero.kyoto-u.ac.jp/ja/research/rgd)

[u.ac.jp/ja/research/rgd](http://fd.kuaero.kyoto-u.ac.jp/ja/research/rgd)

DSMC ソフトウェア開発状況(マニュアルのみ公開)

<https://bitbucket.org/rgdkyotou/webmix3>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

杉元 宏 (SUGIMOTO, Hiroshi)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号: 50222055