

課題番号	GR039
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)  
実施状況報告書(平成 25 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	ナノ流体制御を利用した革新的レアアース分離に関する研究
研究機関・ 部局・職名	東京工業大学・原子炉工学研究所・准教授
氏名	塚原 剛彦

1. 当該年度の研究目的

本研究戦略は、ナノ流体空間のユニークな物性と表面特性を巧みに利用し、溶媒和イオン種と壁面間の静電相互作用の差を厳密に制御することで、通常分離が困難なレアアース同士を単一の溶媒和クラスターごとにワンスルーで相互分離しうる技術と方法論を構築することにある。昨年度までに、項目(1)ナノ表面機能制御、(2)ナノ流体制御による分離及び(3)ナノでの構造・ダイナミクス解析の予備検討を実施し、ナノ流体制御によりレアアース分離が可能なことを実証した。平成 25 年度は、ナノ流路内において、レアアースとそれ以外のイオンが含まれる模擬都市鉱山溶液の分離試験を実施し、これらの分離条件を明らかにすると共に、前処理法や回収後の精製法について検討する。また、分光分析法を駆使し、ナノ空間内における溶媒和イオンのマイクロ物性を解明し、ナノ空間における分子挙動と分離効率、分離選択性との関係を系統的に評価する。

2. 研究の実施状況

本年度は、昨年度に引き続き研究員・大学院生を加えた研究実施体制とし、項目(2)と(3)について研究を進めた。項目(2)では、ナノ流路内において、レアアース及び他金属イオン(3 価のレアアースとは価数が異なる Cs, Sr 等)が混在した硝酸水溶液に対して分離試験を実施した。ICP 質量分析、蛍光分光、ゼータ電位等により測定した結果、レアアースと他金属イオンは空間サイズや酸濃度・イオン濃度に関わらず分離され、空間サイズが小さく酸・イオン濃度が高いほど分離効率は高くなることが分かった。これは、流路表面へのイオンの吸着が要因と考えられる。一方、レアアース間の場合、酸濃度が低い方がレアアース元素間の水和イオン半径、すなわち水和エネルギーの違いが顕在化されるため、その分離効率は高くなることが分かった。この時、水和エネルギーの大きい順(重希土類 Lu、中希土類 Eu、軽希土類 La)にナノ流路を速く流れており、その分離効率は最大 10 程度であった。これらを元に、模擬都市鉱山廃液の分離試験を実施した。廃液は、蛍光管を破碎・強酸溶解・ろ過し一部金属を沈殿分離したものであり、レアアース(Y, La, Ce, Eu, Tb)と他金属イオン(Cu, Mg, Sr, Al, Si)が含まれる。これまでの試験結果と同様、ナノ流路内では、酸・イオン濃度の調整によって、レアアースと他金属イオンあるいはレアアース同士を分離できることを確認した。さらに、レアアースを含む溶液を高温・高圧の超臨界処理(400 - 500°C、40MPa)することで、レアアースを酸化物粒子として回収することに成功した。項目(3)では、NMR 緩和法やパルス磁場勾配

様式19 別紙1

法を駆使し、ナノ空間に閉じ込めたレアアース等の様々なイオンを含む溶液の NMR 測定を実施し、水及び水和イオンのダイナミクス（並進・回転運動，拡散係数など）に対する空間サイズ効果を調べた。その結果、空間サイズを小さくするほど水の分子運動は抑制され、また、水和エンタルピーの大きいレアアース元素ほど、空間サイズ効果は大きくなることが分かった。すなわち、安定な水和イオン形成によって水分子運動が制限されていると考えられる。この安定な水和イオン形成は流路壁面との相互作用を小さくするため、圧力送液に伴う水和イオンの流動性、つまり流速を増加させ、結果、分離効率が向上したと考えられる。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 4 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 1 件 1. Behavior of Polyhydric Alcohols at Ice/Liquid Interface, Journal of Physical Chemistry C, Makoto Uyama, Makoto Harada, Takehiko Tsukahara, Tetsuo Okada, 117, 24873 – 24882 (2013).</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計 2 件 1. Synthesis of Stimulus-Responsive Polymer-Silica Hybrid Particles using Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP) and its application for the mutual separation of lanthanides, Takehiko Tsukahara, Bull. Res. Nucl. React., 37, 39 (2013). 2. Highly effective solvent extraction of radioactive elements using microfluidic device, Takehiko Tsukahara, Bull. Res. Nucl. React., 37, 40 (2013).</p> <p>(未掲載) 計 1 件 1. Synthesis of NIPAAm-based polymer-grafted silica beads by surface-initiated ATRP using Me<sub>4</sub>Cyclam ligands and the thermo-responsive behaviors for lanthanide(III) ions, Ki Chul Park, Naokazu, Idota, Takehiko Tsukahara, Reactive and Functional Polymers, in press (2014).</p>
<p>会議発表 計 11 件</p>	<p>専門家向け 計 9 件 1. Highly effective solvent extraction of uranium using microfluidic devices. Takehiko Tsukahara, GLOBAL2013, Salt Lake City, USA, 2013/9/29 – 10/3 2. Spectrophotometric study on solubility of lanthanide complexes in supercritical carbon dioxide, Dongki Hwang, Takehiko Tsukahara, Yasuhisa Ikeda, The Fourth International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (INES4), Tokyo, Japan, 2013/11/6-8. 3. Studies on Liquid-Liquid Extraction of Radionuclide using Nanoliter Droplets in Microfluidic Channels, Takehiko Tsukahara, The Fourth International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (INES4), Tokyo, Japan, 2013/11/6-8. 4. Complexation and Structural Studies on Trivalent Lanthanides with Dioxaoctanediamide (DOODA), S. Okumura, T. Tsukahara, and Y. Ikeda, 33rd International Conference on Solution Chemistry, Kyoto, Japan, July 7-12, 2013. 5. 表面開始原子移動ラジカル重合法(SI-ATRP)による感応性ポリマー/シリカハイブリッド粒子の合成とランタノイド分離への応用, 塚原剛彦・朴基哲, 日本原子力学会 2014 春の年会, 東京都市大学, 2014/3/27 6. 流動電位法による拡張ナノ空間の溶液物性評価, 森川響二郎・嘉副裕・馬渡和真・塚原剛彦・北森武彦, 第 33 回キャピラリー電気泳動シンポジウム, 東京大学武田先端知ビル・日本女子大学目白キャンパス, 2013/11/13-15 7. ランタノイド(III)と中性 DGA 化合物の溶液中における錯形成と構造についての研究, 奥村森・川崎武志・塚原剛彦・池田泰久, 日本原子力学会 2013 年秋の大会, 八戸工業大学 8. レアアース相互分離に向けた拡張ナノ空間水の分離機能解析, 塚原剛彦, ナノ学会第 11 回大会, 東京工業大学, 2013/6/6-8 9. 硝酸ランタノイド(III)-中性ジアミド配位子錯体中における硝酸イオンの配位状態の解析, 奥村森・川崎武志・塚原剛彦・池田泰久, 2013 年 第 63 回錯体化学討論会 琉球大学</p> <p>一般向け 計 2 件 1. ガラスチップの作り方 製造・加工技術/特徴・利点/現状と課題, 塚原剛彦, 先進環境材料・</p>

様式19 別紙1

	<p>デバイス創製スクールーマイクロ化学チップコースー, かわさき新産業創造センターNANOBIIC, 2013/12/2.</p> <p>2 ナノ空間が生み出す“手のひらサイズの化学工場”, 東工大公開講演会「東工大が誇る若手研究者たち」, 東工大, 2013/9/25.</p>
図書 計0件	
産業財産権 出願・取得状況 計0件	<p>(取得済み) 計0件</p> <p>(出願中) 計0件</p> <p>※出願準備中</p>
Webページ (URL)	<p>塚原研究室ホームページ <a href="http://www.nr.titech.ac.jp/~ptsuka/">http://www.nr.titech.ac.jp/~ptsuka/</a></p> <p>塚原研究室紹介動画 <a href="http://www.youtube.com/watch?v=U4BXaXbrd3c">http://www.youtube.com/watch?v=U4BXaXbrd3c</a></p>
国民との科学・技術対話の実施状況	<p>1. 高校生・一般向け公開講演会「ナノ空間が生み出す“手のひらサイズの化学工場”」 2013年9月25日 東京工業大学 田町キャンパスイノベーションセンター (4階 410号室) 参加者 50名</p> <p>2. 先進環境材料・デバイス創製スクールーマイクロ化学チップコースー「ガラスチップの作り方 製造・加工技術／特徴・利点／現状と課題」2013年12月2日 かわさき新産業創造センターNANOBIIC 参加者 34名</p> <p>3. 大学の学園祭における研究室公開</p> <p>4. 研究室紹介ビデオ撮影(Youtube への update), WEB サイト改訂</p>
新聞・一般雑誌等掲載 計0件	
その他	平成25年度東京工業大学挑戦的研究賞受賞

4. その他特記事項

## 実施状況報告書(平成25年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されます

## 1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	125,000,000	102,700,000	22,300,000	0	0
間接経費	37,500,000	30,810,000	6,690,000	0	0
合計	162,500,000	133,510,000	28,990,000	0	0

## 2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を 除く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	2,930	22,300,000	2,667	22,305,597	22,305,001	596	0
間接経費	0	6,690,000	0	6,690,000	6,689,821	179	0
合計	2,930	28,990,000	2,667	28,995,597	28,994,822	775	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	14,351,015	設備、試薬・器具等
旅費	336,305	研究成果発表旅費、研究打ち合わせ等
謝金・人件費等	7,156,934	研究員
その他	460,747	学会参加費、物品修繕・改良費等
直接経費計	22,305,001	
間接経費計	6,689,821	
合計	28,994,822	

## 4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
超純水製造装置	小松電子製 KE0119	1	1,926,750	1,926,750	2013/4/30	東京工業大学
インテリジェント紫 外可視検出器 外 (内訳)	下記内訳参照	1	1,999,200	1,999,200	2013/11/7	東京工業大学
インテリジェント 紫外可視検出 (内訳)	日本分光製 UV-2070	1	827,400	827,400	2013/11/7	東京工業大学
インテリジェント カラムオープン (内訳)	日本分光製 CO-2060	1	564,900	564,900	2013/11/7	東京工業大学
GPC計算プログラ ム (内訳)	日本分光製 ChemNAV-GPC	1	606,900	606,900	2013/11/7	東京工業大学
プラズマクリーナー	Harrick Plasma製 PDC-32G	1	820,480	820,480	2013/10/18	東京工業大学
インテリジェント示 唆屈折率計	日本分光製 RI-2031	1	731,850	731,850	2013/12/5	東京工業大学
卓上真空ガス置換 炉	東洋製作所製 FUW112DC	1	1,976,730	1,976,730	2014/3/4	東京工業大学