

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23年度)**

本様式の内容は一般に公表されず

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・助教
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。そのためには、(1) ナノ表面機能制御、(2) ナノ流体制御による分離、(3) ナノでの構造・ダイナミクス解析が欠かせない。これら3項目を有機的に連動させ本研究の発展を図る。平成23年度には、研究項目(1)のうち、①多段型のマイクロ・ナノ複合流路の作製、②流路内の任意の位置にパターンニングするボトムアップ工程の確立、③官能性ポリマーによるイオン選択能の制御、④電極によるイオンの電解価数調整等の試験を実施し、それらの最適条件を明らかにする。また、項目(2)のうち「2-1 連続送液による分離」について検討する。特に、空圧制御と背圧制御装置と組み合わせてレアアースを含む流体をナノ流路へ送液して、個々のイオンの単離試験を実施し、分離効率を評価する。

2. 研究の実施状況

【項目(1): ナノ表面機能制御】半導体微細加工装置を用いて、U字型のマイクロ流路とそれに連続した十字あるいは直線型のナノ流路(~ 100 nm)をガラス基板上に加工した。温度応答性ポリマーと様々なイオン選択性官能基(ピロリドン、CMPO等)の共重合膜を、光ラジカル重合法によって、加工した基板上に固定化させることに成功した。共重合膜上でウランやレアアース元素を含む水溶液の吸着試験を実施したところ、共重合膜上ではウランのみを90%以上の選択率で吸着・脱着できることを明らかにした。また、流路の一部に作り込んだ楕型Pt電極を用い、ウラン(U(IV)-U(VI))の電解価数調整を行った。通常8時間程かかるUの酸化・還元が約2分で実現でき、高効率な微小電極であることを実証した。

【項目(2): ナノ流体制御による分離試験と評価】図のような、ナノ流体制御システムを構築した後、ウランやレアアースを含む流体をナノ流路へ流し、単離試験を実施した。送液前後の溶液の濃度変化をICP質量分析装置で測定して、各イオンの分離効率を調べた。原子番号の近接した軽希土類元素(La(III), Ce(III), Nd(III), Eu(III))を含む硝酸水溶液の場合、個々のイオン濃度比が同じである初期溶液は、回収後に異なる濃度比に変化することが分かった。回収溶液中ではEuが最も濃度が高く、Laが最も低い。この事実は、Euの方がLaよりも充分速く流れ出ていることを意味している。流れ出る順序はイオンの水和エンタルピーと良く一致していることから、ガラス壁面の電荷と水和イオン種との間の静電力差がナノ流路内における分離原理である可能性を見出した。また、同イオン種(U(IV)-U(VI))でも相互に分離できることが分かった。表面とイオン種の組み合わせを制御することで、目的のレアアース毎に分離可能になると期待できる。

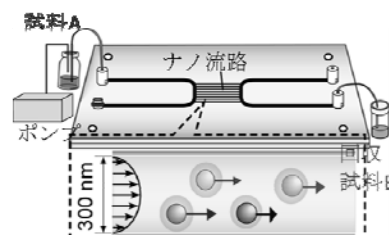


図 ナノ流体分離システム概要図

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 7 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 6 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Investigation of Solubility of Uranyl Complexes in Supercritical Carbon Dioxide and Their Intermolecular Interactions using UV-Visible and <sup>17</sup>O- and <sup>19</sup>F-NMR Spectroscopy, Naomi Miyamoto, <u>Takehiko Tsukahara</u>, Yoshihiro Kachi, Masayuki Harada, Yoshihito Kayaki, Takao Ikariya, and Yasuhisa Ikeda, Journal of Nuclear Science and Technology, 49(1), 1 – 10 (2012).</li> <li>2. Temperature-Swing Separation of Uranyl Ion using Thermoresponsive N-isopropylacrylamide copolymer in a Microchannel, <u>Takehiko Tsukahara</u>, and Naokazu Idota, Chemistry Letters, 40(12), 1381 – 1382 (2011) .</li> <li>3. Simultaneous control of molecular weight and tacticity of thermoresponsive polymer brushes by surface-initiated living radical polymerization, Idota Naokazu, Ebara Mitsuhiro, Tsukahara Takehiko, Nagase Kenichi, Okano Teruo, Annaka Masahiko, and Aoyagi Takao, ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 241, 254-coll (2011).</li> <li>4. Shift of Isoelectric Point in Extended Nanospace Investigated by Streaming Current Measurement, Kyojiro Morikawa, Kazuma Mawatari, Yutaka Kazoe, <u>Takehiko Tsukahara</u>, and Takehiko Kitamori, Applied Physics Letters, 99, 123115 (2011).</li> <li>5. Mutual Separation of Strontium, Cerium, and Uranium Using Pressure-Driven Flow in 100 nm-sized Nanofluidic Channels, <u>Takehiko Tsukahara</u>, and Yasuhisa Ikeda, Progress in Nuclear Energy, 53, 935 – 939 (2011).</li> <li>6. Microflow Systems for Chemical Synthesis and Analysis: Approaches to Full Integration of Chemical Process, Kazuma Mawatari, Yutaka Kazoe, Arata Aota, <u>Takehiko Tsukahara</u>, Kae Sato, and Takehiko Kitamori, Journal of Flow Chemistry, 1, 3 – 12 (2011).</li> </ol> <p>(掲載済み一査読無し) 計 1 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Nanospace Confinement Effects on Capillary Evaporation Phenomena of Water, Takehiko Tsukahara, Bull. Res. Nucl. React., 35, 60 (2011).</li> </ol>
<p>会議発表 計 10 件</p>	<p>専門家向け 計 7 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Creation of Mimicked Intercellular Structure and Solution Properties Analysis by NMR in the Extended-nano Space, H. Emon, K. Mawatari, <u>T. Tsukahara</u>, T. Kitamori, International Symposium on Microchemistry and Microsystems 2011 (ISMM 2011), Seoul, Korea, 2011/6/2-4</li> <li>2. Determination of Electrical Conductivity of Water in Extended-Nano Space Using Streaming Potential System, K. Morikawa, K. Mawatari, <u>T. Tsukahara</u>, T. Kitamori, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011 (ICAS 2011), Kyoto, Japan, 2011/5/22-26</li> <li>3. パルス NMR で見るソフト界面間隙水のダイナミクス, <u>塚原剛彦</u>, ワークショップ「ソフト界面のダイナミクス」, プレブラン富山, 2011/11/3-4</li> <li>4. 電気伝導度測定による拡張ナノ空間のプロトン挙動評価, 森川響二郎・嘉副裕・馬渡和真・<u>塚原剛彦</u>・北森武彦, 第 24 回化学とマイクロ・ナノシステム研究会, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス 2011/11/17-18</li> <li>5. 低磁場パルス NMR で見るナノ間隙水のダイナミクスとその空間サイズ効果, <u>塚原剛彦</u>, 第 34 回溶液化学シンポジウム, 名古屋大学, 2011/11/15-17</li> <li>6. 超臨界水熱法によるアクチノイド・ランタノイド酸化物ナノ粒子の合成とその反応機構解析, Dong ki Hwang・<u>塚原剛彦</u>・宮本尚美・池田泰久・田中康介・逢坂正彦, 日本原子力学会 2011 年秋の年会, 北九州国際会議場, 2011/9/19-22</li> <li>7. 低磁場 NMR を用いた温度応答性ポリマーブラシの相転移挙動のその場観察, 井戸田 直和・<u>塚原剛彦</u>・荻原 充宏・青柳 隆夫, 第 60 回高分子討論会, 岡山大学 津島キャンパス, 2011/9/28-30</li> </ol> <p>一般向け 計 3 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. パターンを描く, 作る~マイクロからナノサイズの加工技術~, ナノ・マイクロイノベーション川崎スクール「これから始める人のためのナノ・マイクロ基礎講座 2. 加工基礎編」, 4 大学ナノ・マイクロアプリケーションコンソーシアム, 2011/11/19</li> <li>2. ナノ化学デバイスの創成ーナノスケール空間の液体を操るー, 東工大公開講演会「東工大が誇る若手研究者たち」, 東工大, 2011/10/29</li> </ol>

様式19 別紙1

	3. さらに小さく！ $10^{-6}$ と $10^{-9}$ の間・・・拡張ナノ化学，ナノ・マイクロインベーション川崎スクール「これから始める人のためのナノ・マイクロ基礎講座 1. 化学編」，4大学ナノ・マイクロファブ리케이션コンソーシアム，2011/9/21
図書 計1件	計1件 1. Extended-Nano Fluidic Systems, edited by Kazuma mawatari, Yo Tanaka, Yutaka Kazoe, <u>Takehiko Tsukahara</u> , Takehiko Kitmaori, 230 pages, Imperial College Press, 2011.
産業財産権 出願・取得状況 計0件	(取得済み) 計0件  (出願中) 計0件
Webページ (URL)	<a href="http://www.nr.titech.ac.jp/~ptsuka/">http://www.nr.titech.ac.jp/~ptsuka/</a>
国民との科学・技術対話の実施状況	本年度は以下の項目を実施し。国民への情報発信に努めた。 1. 本学の研究支援管理室や社会連携センターと連携した公開講演会 高校生・一般向け公開講演会「ナノ化学デバイスの創成 -ナノスケール空間の液体を操る-」塚原剛彦 (2011.10.29) 東京工業大学大岡山キャンパス・西2号館4階1号室(東工大主催、58名参加) 2. 地域の教育講座におけるナノテクノロジーに係る講演・体験実験 2-1 ナノ・マイクロインベーション川崎スクール「これから始める人のためのナノ・マイクロ基礎講座 1. 化学編 -さらに小さく！ $10^{-6}$ と $10^{-9}$ の間・・・拡張ナノ化学」(2011.9.20-21) かわさき新産業創造センター(約20名参加) 2-2 ナノ・マイクロインベーション川崎スクール「これから始める人のためのナノ・マイクロ基礎講座 2. 加工編 -パターンを描く、作る マイクロからナノサイズの加工技術①リソグラフィ技術の基礎」(2011.12.19-20) かわさき新産業創造センター(約20名参加) 4. 大学の学園祭における研究室公開 5. WEB サイト作製
新聞・一般雑誌等掲載 計0件	
その他	

4. その他特記事項

2012年4月1日付で、東京工業大学原子炉工学研究所エネルギー工学部門の准教授へ昇進した。研究室のアクティビティの向上が期待できる。

## 実施状況報告書(平成23年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

## 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	78,700,000	0	46,300,000	0
間接経費	37,500,000	23,610,000	0	13,890,000	0
合計	162,500,000	102,310,000	0	60,190,000	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	73,599,477	0	6,798	73,606,275	69,057,913	4,548,362	0
間接経費	22,079,844	0	0	22,079,844	22,079,844	0	0
合計	95,679,321	0	6,798	95,686,119	91,137,757	4,548,362	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	68,212,899	設備、試薬・器具等
旅費	232,520	研究成果発表旅費、研究打ち合わせ等
謝金・人件費等	0	
その他	612,494	学会参加費、英語論文校閲等
直接経費計	69,057,913	
間接経費計	22,079,844	
合計	91,137,757	

## 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
卓上電子顕微鏡装 置	TM3000	1	10,249,050	10,249,050	2011/8/30	東京工業大学
マスクアライナー	MA-10	1	5,959,590	5,959,590	2011/7/15	東京工業大学
高周波プラズマ質 量分析装置	NexION 300X	1	14,941,500	14,941,500	2011/7/1	東京工業大学
ゼータ電位粒度分 布測定装置	DelsaNano HC	1	9,996,000	9,996,000	2011/6/14	東京工業大学
ドラフトチャンバー	TNG-STB- 1000ES	1	2,717,400	2,717,400	2011/6/27	東京工業大学
背面照射型EM- CCDカメラシステム	ImagEM C9743- 13P	1	5,566,050	5,566,050	2011/8/10	東京工業大学
マグネトロンスパ ッタ装置	MSP-1S形	1	595,350	595,350	2011/8/26	東京工業大学
パルスNMR装置	DRX-23	1	13,650,000	13,650,000	2011/11/30	東京工業大学