

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 24 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。そのために、(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・ダイナミクス解析の 3 項目を推し進めている。平成 22,23 年度には、項目(1)および項目(2)のうち「連続試料送液による分離」について検討した。平成 24 年度には、これらに加え、項目(2)の「規定量試料導入による分離」を検討した。具体的には、試料溶液の切り取り、導入ができる流体システムを構築すると共に、ナノ流路内における種々の希土類元素の分離効率を解析した。また、項目(3)として、ナノ空間内における溶媒和イオンのマイクロ特性を分光分析し、ナノ空間における分子挙動と分離機構との関係を検討した。

2. 研究の実施状況

本年度は、新規に採用した研究員および研究補助員を加えた研究実施体制とし、研究を進めた。

【項目(1)】原子移動ラジカル重合法を用いることで、希土類元素選択能を有する新しい温度応答性ポリマーを合成した。その結果、温度変化によって起こるポリマー構造の可逆的変化だけで、様々な希土類元素を含む水溶液から目的の希土類元素のみを選択的に吸・脱着させることに成功した。

【項目(2)】様々なサイズ(300 - 900 nm)の十字型および屈曲型のナノ流路と 2 台の圧力駆動装置から成る新しい流体システムを構築し、異なる電荷を持つ蛍光分子を用いた試料切り取り・導入及び分離試験を実施した。その結果、ナノ流路の全方向にかかる圧力バランスを迅速に制御することで、極微量(100 aL レベル (aL = 10<sup>-18</sup>L)), 迅速(10 秒程), 高効率(分離段数 1,000 段以上)の分離が可能であることを実証した。このシステム用い 3 価の軽・中・重希土類(La, Ce, Pr, Nd, Eu, Lu 等)を含む水溶液に適用し、切り取り後の水溶液を ICP-MS 分析あるいは発光プローブ分子を添加して蛍光画像観察を行って、その分離能を評価した。その結果、希土類元素の流れる速度は、元素の種類、溶液の pH、ナノ流路のサイズや流路表面のゼータ電位に依存して異なること、また、軽希土類 La 等と中・重希土類 Eu・Lu 等との分離係数は元素によって異なるが、最大 10 程度となることが分かった。条件の更なる最適化によって、分離能は向上する可能性がある。

【項目(3)】また、ナノ流路内における水および溶媒和イオンの分子構造と分子運動を調べるため、

様式19 別紙1

NMR 緩和測定を行った。その結果、いずれの水和イオンの緩和時間はバルクよりも小さく、また、水和エンタルピーの大きい希土類元素ほど、緩和時間は更に小さくなることを見出した。ナノ空間による空間制限およびより安定な水和イオンの形成によって、分子運動が制限されていると考えられる。次年度は、このユニークな分子状態と分離能との関係解明を目指す。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 6 件</p>	<p>(掲載済み－査読有り) 計 5 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Enhancement of Proton Mobility in Extended Nanospace Channels, Hiroyuki Chinen, Kazuma Mawatari, Yuriy Pihosh, Kyojiro Morikawa, Yutaka Kazoe, Takehiko Tsukahara, and Takehiko Kitamori, <i>Angewandte Chemie Int. Ed.</i>, 51(15), 3573 – 3577 (2012), (selected as VIP).</li> <li>2. Highly Efficient Electrochemical Valence Control of Uranium in a Microfluidic Chip equipped with Microelectrodes, Takehiko Tsukahara, Hiroyasu Hotokezaka, Masayuki Harada, Yoshikuni Kikutani, Manabu Tokeshi, and Yasuhisa Ikeda, <i>Microfluid Nanofluid</i>, DOI 10.1007/s10404-012-1106-4 (2012).</li> <li>3. NMR Spectroscopic Evidences of Lewis Acid-Lewis Base Complex Formation of Perfluoroborane with Uranyl <math>\beta</math>-Diketonato Complexes, Naomi Miyamoto, Takehiko Tsukahara, and Yasuhisa Ikeda, <i>Chemistry Letters</i>, 41, 513 – 515 (2012).</li> <li>4. Direct Measurements of the Saturated Vapor Pressure of Water Confined in Extended Nanospaces using Capillary Evaporation Phenomena, Takehiko Tsukahara, Taku Maeda, Kazuma Mawatari, Akihide Hibara, and Takehiko Kitamori, <i>RSC Advances</i>, 2, 3184 – 3186 (2012).</li> <li>5. Investigation of Solubility of Uranyl Complexes in Supercritical Carbon Dioxide and Their Intermolecular Interactions using UV-Visible and <math>^{17}\text{O}</math>- and <math>^{19}\text{F}</math>-NMR Spectroscopy, Naomi Miyamoto, Takehiko Tsukahara, Yoshihiro Kachi, Masayuki Harada, Yoshihito Kayaki, Takao Ikariya, and Yasuhisa Ikeda, <i>Journal of Nuclear Science and Technology</i>, 49(1), 1 – 10 (2012).</li> </ol> <p>(掲載済み－査読無し) 計 1 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Dynamics Studies on Water Confined in Polymer Brushes by Low-Field Pulsed NMR, Takehiko Tsukahara, <i>Bull. Res. Nucl. React.</i>, 30, 35 (2012).</li> </ol>
<p>会議発表 計 18 件</p>	<p>専門家向け 計 14 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Study on Proton Transfer Dynamics in Water Confined in Extended Nanospaces, Takehiko Tsukahara, <i>Micro and Extended-Nano Space Chemistry and Perspective of Next-Generation Analytical Devices</i>, Univ. of Tokyo, 2013/3/26-27 (Invited).</li> <li>2. Advanced Separation Processes for nuclear fuel cycle and radioactive waste treatment, Takehiko Tsukahara, <i>The 2nd Asian Symposium on Material Testing Reactors</i>, Bangkok, Thailand, 2012/10/29-30 (Invited).</li> <li>3. DEVELOPMENT OF DIELECTRIC CONSTANT MEASUREMENT METHOD FOR UNIQUE REACTION IN EXTENDED-NANO SPACE, K. Morikawa, Y. Kazoe, K. Mawatari, T. Tsukahara, T. Kitamori, <i>The 16th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (<math>\mu</math>TAS2012)</i>, Okinawa, Japan, 2012/10/28-11/1.</li> <li>4. Unique Electrical Conductivity in Extended-nano Space Investigated by Streaming Potential/Current System, K. Morikawa, Y. Kazoe, K. Mawatari, T. Tsukahara, T. Kitamori, <i>The 4th International Symposium on Microchemistry and Microsystems (ISMM2012)</i>, Hsinchu, Taiwan, 2012/6/10-13.</li> <li>5. The electrical conductivity of water in extended-nano channels determined by streaming potential measurement, K. Morikawa, Y. Kazoe, K. Mawatari, T. Tsukahara, T. Kitamori, <i>Tsukuba, Japan</i>, 2012/5/20-24.</li> <li>6. 拡張ナノ空間の特異性を利用したレアアース分離, 塚原剛彦, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 2013/3/27-30.(招待講演)</li> <li>7. マイクロ多相層流を利用したウラニルイオンの高速溶媒抽出, 塚原 剛彦・朴 基哲, 日本原子力学会 2013 年春の年会, 近畿大学, 2013/3/26-28.</li> </ol>

様式19 別紙1

	<p>8. ランタノイド選択的吸脱着を可能とする温度応答性ポリマーブラシの創成, 藤川 はる奈・新井剛・朴 基哲・塚原 剛彦, 日本原子力学会 2013 年春の年会, 近畿大学, 2013/3/26-28.</p> <p>9. 拡張ナノ空間水の特異性を利用した金属イオン相互分離, 塚原剛彦, 第 35 回溶液化学シンポジウム, 2012/11/12-14.</p> <p>10. 中性 DGA 化合物を配位子としたランタノイド(III)錯体の NMR による溶液中構造の解析, 奥村森・川崎 武志・塚原 剛彦・池田 泰久, 第 35 回溶液化学シンポジウム, 2012/11/12-14.</p> <p>11. Separation of actinoid/lanthanoid species using nanofluidic device, <u>Takehiko Tsukahara</u>, 第 2 回アクチノイドマネージメント研究会－アクチノイド化学の最近の研究－, 2012/10/23. (招待講演)</p> <p>12. パルス NMR による温度応答性高分子間隙の水のダイナミクス解析, 塚原剛彦・井戸田直和, 第 28 回日本イオン交換研究会, 2012/10/18-19.</p> <p>13. 流動電位法を用いた拡張ナノ空間の特異水物性評価, 森川響二郎・嘉副 裕・馬渡和真・塚原剛彦・北森武彦, 第 25 回化学とマイクロ・ナノシステム研究会, 崇城大学, 2012/5/17-18.</p> <p>14. 固液界面選択的な水分子挙動解析を志向した低磁場パルス NMR, 塚原剛彦・井戸田直和, 第 25 回化学とマイクロ・ナノシステム研究会, 崇城大学, 2012/5/17-18.</p> <p>一般向け 計 4 件</p> <p>1. レアアース、レアメタルの高効率分離・回収技術, 塚原剛彦, 日本テクノセンター講習会, 2013/3/13.</p> <p>2. さらに小さく! 10-6と10-9の間・・・拡張ナノ化学, 塚原剛彦, 「これから始める人のためのナノ・マイクロ基礎講座 2012 化学編」, 4 大学ナノ・マイクロファブ리케이션コンソーシアム, 2013/2/22.</p> <p>3. 構造解析法, 塚原剛彦, 「マイクロ・ナノデバイスを観る、測る 分析・検出コース」かわさき新産業創造センター-NANOBIIC, 2013/3/11.</p> <p>4. ナノ空間が生み出す“手のひらサイズの化学工場”, 塚原剛彦, 東工大公開講演会「東工大が誇る若手研究者たち」, 東工大, 2012/8/20.</p>
<p>図書</p> <p>計 0 件</p>	
<p>産業財産権 出願・取得状況</p> <p>計 0 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件</p> <p>(出願中) 計 0 件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p><a href="http://www.nr.titech.ac.jp/~ptsuka/">http://www.nr.titech.ac.jp/~ptsuka/</a></p> <p><a href="http://www.youtube.com/watch?v=U4BXaXbrd3c">http://www.youtube.com/watch?v=U4BXaXbrd3c</a></p>
<p>国民との科学・技術対話の実施状況</p>	<p>1. 以下の講義実習を実施した。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 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”」 2012 年 8 月 20 日 東京工業大学大岡山キャンパス(東工大蔵前会館 ロイヤルブルーホール) 参加者 40 名</li> <li>・ マイクロ・ナノスクール「これから始める人のためのナノ・マイクロ基礎講座 2012 化学編」 2013 年 2 月 22 日 かわさき新産業創造センター 参加者 32 名</li> <li>・ 学生・一般向け講義「マイクロ・ナノデバイスを観る、測る 分析・検出コース」2013 年 3 月 11 日 かわさき新産業創造センター-NANOBIIC, 2013/3/11. 参加者 24 名</li> </ul>

様式19 別紙1

	<ul style="list-style-type: none"><li>・ 一般向け講義実習「レアアース、レアメタルの高効率分離・回収技術」2013年3月13日 日本テクノセンター講習会 参加者6名</li><li>2. 大学の学園祭における研究室公開</li><li>3. 研究室紹介ビデオ撮影(Youtube への update), WEB サイト作製, Twitter・Facebook 作製</li></ul>
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8月1日付で、東京工業大学原子炉工学研究所物質工学部門准教授へ配置換した。

## 実施状況報告書(平成24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	78,700,000	24,000,000	22,300,000	0
間接経費	37,500,000	23,610,000	7,200,000	6,690,000	0
合計	162,500,000	102,310,000	31,200,000	28,990,000	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	4,548,362	24,000,000	3,622	28,551,984	28,549,054	2,930	0
間接経費	0	7,200,000	0	7,200,000	7,200,000	0	0
合計	4,548,362	31,200,000	3,622	35,751,984	35,749,054	2,930	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	19,634,355	設備、試薬・器具等
旅費	138,520	研究成果発表旅費、研究打ち合わせ等
謝金・人件費等	8,174,224	研究員・研究補助員
その他	601,955	学会参加費、近距離交通費等
直接経費計	28,549,054	
間接経費計	7,200,000	
合計	35,749,054	

## 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
3次元画像表示・計 測機能3D-VIEW	日立ハイテック製 TM3000用ソフトウェ	1	623,700	623,700	2012/6/1	東京工業大学
ナノパターニング用 マグネトロンスパッタ	下記内訳参照	1	5,024,880	5,024,880		
(内訳) マグネトロン スパッタ装置	真空デバイス製 MSP-30T	1	3,817,278	3,817,278	2012/7/26	東京工業大学
(内訳) 冷却水循環装置	アドバンテック東洋製 TBG045AE	1	186,480	186,480	2012/7/26	東京工業大学
(内訳) 関連消耗品	真空デバイス製	1	1,021,122	1,021,122	2012/7/26	東京工業大学
ヒュームフード装置 付きクリーンブース	CBC-F-3025	1	3,703,350	3,703,350	2012/10/23	東京工業大学
ドラフトチャンバー	SDU-157E	1	2,866,500	2,866,500	2012/10/30	東京工業大学