

原子力システム研究開発事業 – 基礎研究開発分野 –
若手対象型 事後評価総合所見公表用フォーマット

研究開発課題名（研究機関名） マイクロ・ナノ反応場を利用した革新的アクチノイド分離法の研究（国立大学法人名古屋大学）	
研究開発担当者 機関名：国立大学本陣名古屋大学 総括代表者：渡慶次 学 機関名：独立行政法人日本原子力研究開発機構 代表者：森田 泰治 機関名：国立大学法人東京工業大学 代表者：池田 泰久 機関名：国立大学法人東京大学 代表者：北森 武彦 機関名：財団法人神奈川科学技術アカデミー 代表者：菊谷 善国	
研究期間及び予算額 平成17年度～平成19年度（3年計画）77,392千円	
項目	要 約
1. 当初の目的・目標	<p>本研究では、マイクロ・ナノ反応場のモデルとしてマイクロ化学チップを利用し、従来のバルク相での液-液抽出法で利用されている系を主として、アクチノイド化学種のマイクロ化学チップを用いた液-液抽出挙動を把握する試験を行う。また、本チップの熱応答性の良さを利用し、熱応答性化合物を利用したアクチノイド分離・分析法、電極装着マイクロ化学チップを用い、チャンネル内での電気化学反応による価数調整を行うことによる分離・分析法について研究を行う。さらに、これら分離挙動解明の基礎となるマイクロ・ナノ空間場での水、非水溶媒の構造に関する研究も行う。これらの研究に基づき、従来のバルク処理的な発想から脱したマイクロ・ナノ空間場を利用した革新的アクチノイド分離・分析法開発の基盤を構築する。本事業で得られた成果を基にして、マイクロ・ナノ反応場を利用した革新的アクチノイド分離・分析法の実用化への可能性を検討するとともに、実用化に必要な課題を抽出する。</p> <p>具体的には次の内容を実施する。</p> <p>(1) マイクロ化学チップにおけるアクチノイド分離機構の研究 マイクロチャンネル内における流体の挙動は、重力よりも粘性力や界面張力が支配因子であることから、バルクレベルでは実施できなかった高い抽出剤濃度や溶液組成条件での分離が可能であり、この極限条件における Am、Cm、及びランタノイド元素のマイクロチャンネル内における抽出特性を明らかにする。</p> <p>① 代表的な抽出剤を用いた抽出試験 ② その他の抽出剤の選定 ③ その他の抽出剤の抽出試験 ④ 熱応答性化合物による抽出試験</p> <p>(2) 電極集積型マイクロ化学チップによるアクチノイド分離法の研究 電極集積型マイクロ化学チップを用いて、電極反応に関する電気化学的な基礎特性を取得するとともに、金属イオンを含む電解質溶液を送液したときの電解反応の効率を評価する。マイクロチャンネル内で U、Np の電解価数調整試験を行い、微小空間におけるアクチノイド元素の電気化学的挙動を解析する。電解価数調整と溶媒抽出工程を集積したマイクロ化学チップを設計・製作し、アクチノイド元素の分離試験を行い、電気化学的手法によるマイクロチャンネル内の原子価調整を利用したア</p>

	<p>クチノイド分離法について評価する。</p> <p>① 電極集積型マイクロ化学チップの評価</p> <p>② Np(V)-Np(VI)等の電解価数調整試験</p> <p>③ 電解価数調整を伴った抽出試験</p> <p>(3) マイクロ・ナノ反応場に関する基盤データ取得と解析</p> <p>狭小場に閉じ込めた分子を核磁気共鳴装置等で測定し、その緩和現象等からナノ場での分子の存在状態の解析を行う。ナノチャンネル等の狭小場における、目的分子の挙動を測定する検出法と、それに必要な要素技術の抽出と整理を行って、ナノレベルにおける反応を理解するための基盤データを取得する。</p> <p>① 狭小場における分子の挙動</p> <p>② 狭小場における基盤データ取得</p> <p>(4) マイクロ・ナノ反応場に関する基盤データ取得と解析及び要素技術開発</p> <p>マイクロ・ナノ反応場の測定に用いる各種マクロ化学チップ及びマイクロチャンネルパターンを設計・製作し、その流動特性を解析する。熱レンズ顕微鏡を適用することで、マイクロ・ナノ反応場に関する基盤データ取得と解析を通して、より高感度な検出とそれに必要な要素技術の開発を行う。</p> <p>① マイクロ化学チップの設計・製作と解析</p> <p>② マイクロ・ナノ反応場に関する要素技術の開発</p> <p>(5) 総合的な分析と評価のまとめ</p> <p>(1)から(4)の成果に基づき、マイクロ・ナノ反応場を利用した革新的アクチノイド分離法について、迅速性、高選択性及び高効率性の観点から総合的に評価し、革新的な分離技術の成立性について評価する。また、実用化に向けた開発課題を整理する。</p>
<p>2. 研究成果</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 当初予定の成果 ・ 特筆すべき成果 ・ 副次的な成果 ・ 論文、特許等 	<p>(1)マイクロ化学チップにおけるアクチノイド分離機構の研究</p> <p>①代表的抽出剤を用いた抽出試験</p> <p>代表的抽出剤である TODGA および CMPO を用いて、Am および Nd の抽出分離試験を実施した。流路断面形状が非対称のマイクロ化学チップを用い、流路内の圧力を調整することで安定な二相流を形成させ、相分離も良好に行えることを確認した。特定の条件下における抽出平衡に達する時間や、分配比および抽出効率の流速依存性などの測定により、抽出特性を把握した。複数の化学プロセスを1枚の基板上で連続的に行うためには、溶媒抽出後の相分離は必須である。流路形状及び圧力を調整することで、相分離が良好に行えることを確認できたことは、マイクロ化学チップを用いたアクチノイド分離・分析法を実用化する上で、極めて重要な成果である。</p> <p>②その他の抽出剤の選定</p> <p>一般的な抽出剤6種類のモノアミドについて、U(VI)のバッチ法による抽出分離試験を行い、それらの結果より、その他の抽出剤としてN,N-ジ(2-エチル)ヘキシルブタンアミド(D2EHBA)を選定した。選定した</p>

D2EHBA のマイクロチャンネル内での安定層流形成条件及び二相分離特性等の評価試験を実施した。有機相として n-ドデカンで希釈した D2EHBA、水相として硝酸を用いて、断面形状が非対称のマイクロチャンネルに導入したところ、チャンネル内の流体は第三相や析出物を生成することなく二相に分離し、安定二相層流ではなくセグメント流が形成されることがわかった。セグメント流は、安定二相層流よりも有機相と水相の接触面積が大きくなることから、抽出効率の大幅な向上が期待される。

③その他の抽出剤の抽出試験

D2EHBA を用いて、U (VI) の抽出分離試験を実施した。チャンネル内における U (VI) 抽出特性の抽出剤濃度依存性試験の結果、ビーカースケールの試験と類似の挙動を示すことがわかった。また、U (VI) 抽出特性の供給液流量依存性試験の結果から、U(VI)の分析あるいは分析前処理として、D2EHBA を用いた抽出が有効であることを明らかにした。

④熱応答性化合物による抽出試験

革新的アクチノイド分離法の1つとして、熱応答性化合物の分相を利用した分離法について検討した。N-シクロヘキシル-2-ピロリドン (NCP) 水溶液の熱応答による分相挙動を明らかにするために、Pd(II)、Y(III)、Pr(III)、Nd(III)、Sm(III)、Rb(I)、Sr(II)、Rh(III)、Zr(IV)及びU(VI)の抽出試験を実施した。これらの結果より、NCPの熱応答による金属の分配では、U(VI)の分相率は80%であり、他の金属イオンに関しては10%であることから選択的分離としては十分ではないものの、操作が簡単で、かつ添加する試薬がNCPのみであることから、簡易的なU(VI)の分離あるいは分析に有効な方法であることが確認された。さらに、マイクロ化学チップの高い熱応答性を利用することで、短時間、かつ効率的なU(VI)分離デバイスとして実現できる可能性が高いということがわかった。

(2)電極集積型マイクロ化学チップによるアクチノイド分離法の研究

①電極集積型マイクロ化学チップの評価

本研究で取得したマイクロ場における Fe(II)/Fe(III)系の電極反応に関する基礎データに基づき、電極集積型マイクロ化学チップを用いた電解価数調整を伴ったU(VI)/U(IV)系の抽出試験を実施した。この結果より、マイクロチャンネル内でUの原子価をVIからIVに調整することができることを確認した。しかしながら、電解効率が低いことから、電極構造・電極配置等の最適化が必要であることが明らかになった。また、楕形電極を用いることで電解電流効率が向上することを確認した。さらに、楕形電極を集積化したマイクロ化学チップを、Fe(II)/Fe(III)系を対象にした矩形波ボルタンメトリーにより評価したところ、そのピーク電流値が電気化学活性種の濃度に依存することから、溶液中の微量な電

気化学活性種を迅速分析に応用できることも明らかになった。電解効率を上げるための電極構造・電極配置等の最適化によって、マイクロ化学チップ内で電解価数調整を行いながら抽出分離することで、アクチノイド分離法として適応できる見通しを得た。

②Np(V)-Np(VI)等の電解価数調整試験

電極集積型マイクロ化学チップを用いて、Npの電解価数調整試験を実施した。定電位電解前後のNp溶液の吸収スペクトル測定により、価数調整の変換効率を評価した。今回用いた電極集積型マイクロ化学チップでは、最大で50%のNpが、Np(V)からNp(VI)へ変換されることがわかった。電極パターン及び配置を最適化することで、高い変換効率を持つ電極集積型マイクロ化学チップを実現できる見通しを得た。

③電解価数調整を伴った抽出試験

電極集積型マイクロ化学チップを設計・作製し、Npの電解価数調整を伴った抽出分離試験を実施した。しかしながら、電解価数調整の効率(Np(V)からNp(VI)への変換効率)が悪いため、抽出分離後の溶液中にNp(VI)の存在を認めることができなかった。電解価数調整を伴った抽出の実現性を検討するために、マイクロチャンネル内においてU(VI)及びU(IV)の抽出試験を実施した。U(VI)及びU(IV)は、マイクロチャンネル内においてバルク系と同等の抽出率で効率良く抽出できることを確認した。この結果と、上記の①において、電極集積型マイクロ化学チップを用いて、Uの価数調整を行えることが明らかになったことから、マイクロ化学チップ内で電解価数調整を行いながら抽出分離することは、原理的に可能であることを明らかにした。

(3)マイクロ・ナノ反応場に関する基盤データ取得と解析

①狭小場における分子の挙動

ナノレベルの分子集団挙動に関する基礎的知見の取得を目的として、ナノチャンネル内に導入されたアセチルアセトンの互変異性化反応及びテトラキスセリウム錯体の配位子交換反応を核磁気共鳴(NMR)法により解析した。アセチルアセトンの交互異性化反応のketo-enol平衡は、チャンネルサイズが500nm程度より小さくなる付近からketo型にシフトすることを明らかにした。また、テトラキスセリウム錯体の配位子交換速度は、バルク・マイクロ空間とナノ空間では交換速度が異なることを明らかにした。これらの結果は、狭小場を利用した新しい原理に基づくアクチノイド分離法を構築できる可能性を示唆するものであり、さらに基礎的な検討を進めていく必要がある。

②狭小場における基盤データ取得

ナノ空間における化学反応を理解するための基礎データの取得を目

的として、ナノ空間中で化学反応を追跡できる観測システムを構築し、酵素 β -galactosidase (β -gal) による基質 tokyogreen- β -galactoside (TG- β -gal) の加水分解に基づいた蛍光反応測定を行った。バルク・マイクロ空間とナノ空間における反応速度の比較から、ナノ空間では反応速度が増大することがわかった。この理由については、現在検討中である。

(4) マイクロ・ナノ反応場に関する基盤データ取得と解析及び要素技術開発

① マイクロ化学チップの設計・製作と解析

原子価調整を伴う抽出操作に適応可能な電極集積型マイクロ化学チップの作製条件の検討を行ない、目的を達成可能な条件を見出した。電極集積型マイクロ化学チップ内での油水二相流の流動特性に関する基礎データを取得し、流れを乱す要因を排除した設計・試作を行った。

熱応答性化合物の分相・分離に利用可能なマイクロ化学チップおよび温度制御システムとして、微小熱電対組込み型チップによる温度校正システムを開発した。それを用いて熱応答性化合物の基礎データを正確に取得することが可能となった。

② マイクロ・ナノ反応場に関する要素技術の開発

2 価及び 3 価の鉄錯体をモデル化合物として、原子価調整を伴う抽出操作を 1 枚のチップで行ない、抽出過程を熱レンズ顕微鏡などを用いて観測した。個々の過程については、チャンネル内で進行していることを示唆するデータが得られたが、価数調整を伴う抽出操作全体としては、データに有意な変化が現れず、今後、効率を上げるために改善すべき課題を明らかにした。

温度制御されたマイクロ化学チップを利用することで簡便に熱応答性化合物の分相・分離に関する基礎データが取得できる手法を確立した。熱応答性化合物の分離・分相に関する基礎データを取得し、その結果を反映して、マイクロ化学チップの温度制御技術と熱応答性化合物を利用した新規分離技術の開発を進め、コバルトをモデル化合物としてその原理を実証した。これにより、全く新しいマイクロ化学チップを利用した金属イオンの分離技術を開発することに成功した。

【事業全体】を通じて

3 年間の研究によって、従来のマイクロ化学チップの特性を備え、かつ電解反応及び熱応答性機能を付与したマイクロ化学チップを作製し、これらを総合的に利用することで、迅速、高選択的、高効率的にアクチノイド元素を分離しうる技術基盤を構築することと、マイクロ及びナノ空間での分子の構造と運動性についても研究し、狭小場における反応理解の基礎を構築することができた。また、これをさらに発展・実用化するための克服すべき課題も抽出することができた。

得られた成果の外部発表は、次の通り。

論文発表

1. Temperature Dependent Phase Behavior of N-Cyclohexyl-2-pyrrolidone/water System in a Microchannel and Phase Separation Using Viscosity Difference
(KAST) Yoshikuni Kikutani, Hidematsu Ikeda, (東工大) Masayuki Harada, Yasuhisa Ikeda, (名大) Manabu Tokeshi, (東大) Takehiko Kitamori
Proc. μ TAS 2007, Vol. 2, 955-957 (2007).
2. マイクロ・ナノ反応場を利用した革新的アクチノイド分離法の開発
(名大) 渡慶次学
原子力 eye, **54**, 54-57 (2008).

口頭発表

1. マイクロ化学チップを用いた微小流路内における TODGA の Nd(III) 抽出分離特性
(JAEA) 伴康俊, 森田泰治, (神奈川科学技術アカデミー) 菊谷善国, (東工大) 原田雅幸, 池田泰久, (名大) 渡慶次学
日本原子力学会 2007 年秋の大会, 北九州国際会議場
2. N-cyclohexyl-2-pyrrolidone (NCP) 水溶液の熱応答性分相と微小流路を利用した新規相分離手法
(KAST) 菊谷善国, 池田秀松, (名大) 渡慶次学, (東工大) 原田雅幸, 池田泰久, (東大) 北森武彦
日本原子力学会 2007 年秋の大会, 北九州国際会議場
3. マイクロ・ナノ空間における β -ジケトナート錯体の配位子交換反応と分子間相互作用解析
(東大) 塚原剛彦, (名大), 渡慶次学, (東工大) 池田泰久, (東大) 北森武彦
第 16 回化学とマイクロ・ナノシステム研究会 (CHEMINAS), つくばセンター
4. Temperature Dependent Phase Behavior of N-Cyclohexyl-2-pyrrolidone/water System in a Microchannel and Phase Separation Using Viscosity Difference
(KAST) Yoshikuni Kikutani, Hidematsu Ikeda, (東工大) Masayuki Harada, Yasuhisa Ikeda, (名大) Manabu Tokeshi, (東大) Takehiko Kitamori

The 11th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μ TAS2007), Paris, France.

<p>3. 事後評価</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 目的・目標の設定の妥当性 ・ 研究計画設定の妥当性 ・ 研究費用の妥当性 ・ 研究の進捗状況 ・ 研究交流 ・ 研究者の研究能力 	<p>【目的・目標の設定の妥当性】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 従来のバルク処理的な発想から脱したマイクロ・ナノ空間場を利用した革新的アクチノイド分離・分析法開発の基盤を構築する目標は野心的である。 ・ マイクロ化学チップの基礎的なところを追求した研究である。 <p>【研究計画設定の妥当性、研究の進捗状況】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 従来のマイクロ化学チップの特性を備え、かつ電解反応及び熱応答性機能を付与したマイクロ化学チップを作製し、これらを利用することで、迅速、高選択的、高効率的にアクチノイド元素を分離しうる技術基盤を構築することと、マイクロ及びナノ空間での分子の構造と運動性についても検討しており、狭小場における反応の理解を深めた。 ・ マイクロ化学チップの開発とそれに伴う試験を幅広く実施しているが、マイクロ及びナノ空間での現象を理解するための考察をさらに深めて行くことが求められる。 <p>【研究交流、人材育成、研究者の研究能力、成果】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ マイクロ化学チップを用いたアクチノイド分離法の実用化するために重要な知見が得られている。例えば、電気化学的な操作を可能にするなどのハード面と、反応速度研究などのソフト面での応用性が示されており、マイクロチップの新たな可能性についての成果が得られている。 ・ また、マイクロ化学チップを心臓部に持つ小型分離分析システムを開発することで、マイクロ化学チップの特徴である、微量、迅速、高効率なシステムの実現に繋がるのが期待できる。 ・ いろいろな種類・形状のチップと様々な溶媒や核種を用いた試験を行っているため、個々において新しい知見が得られているので、これらを体系的に取りまとめることが必要である。 ・ 原子力分野以外の分野として、環境化学分析や分析化学の高度分離技術への適応など、先進的分析分野への波及が期待できる。 ・ 溶液反応を様々な視点で捉えていると思われるので、開発代表者にとってはチップの潜在力を総合的に見る良い機会となったことが認められる。
--	--

4. その他	<ul style="list-style-type: none"> ・ バルク界面レベルでのメカニズムとの相異点が明確になっており、今後研究がより進展することを期待する。 ・ 再処理工場における分析作業でのニーズを把握し、実工程への適用についての検討を深めることで、今後の再処理分析への適用性を評価されたい。
5. 総合評価	<ul style="list-style-type: none"> ・ マイクロ化学チップに関する基礎的なところについて、研究目標も的確に定められている。 ・ 従来のバルク処理的な発想から脱したマイクロ・ナノ反応場を利用した革新的アクチノイド分離の可能性を検討し、個々の特性評価においては新しい知見も得られている。今後、関連する情報も併せて総合的・体系的に取りまとめておいてもらいたい。 ・ 本方式を用いた迅速・簡便なアクチノイド元素の分析方法を開発して、現行の再処理工場に適用できれば、分析廃液の低減にも役立つものと期待される。
	<p style="text-align: center;">A) 想定以上の成果が得られ、今後に期待できる。</p> <p><input checked="" type="radio"/> B) 想定通りの成果が得られ、今後に期待できる。</p> <p style="text-align: center;">C) 想定通りの成果が一部得られなかった。</p> <p style="text-align: center;">D) 想定通りの成果が全く得られなかった。</p>