

静電力と表面機能制御による ナノ流体核種分離システムの開発

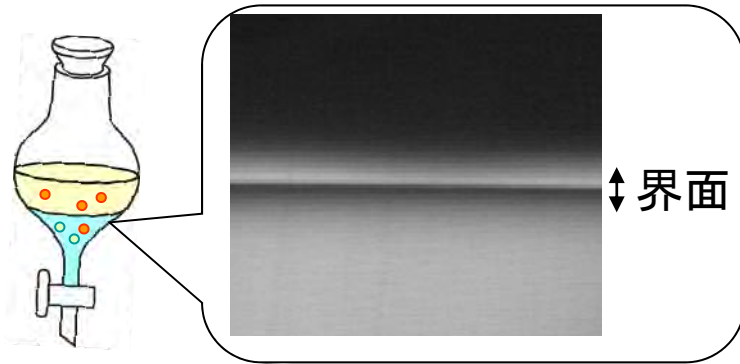
EXTENDED-NANO

塚原剛彦

東京工業大学原子炉工学研究所

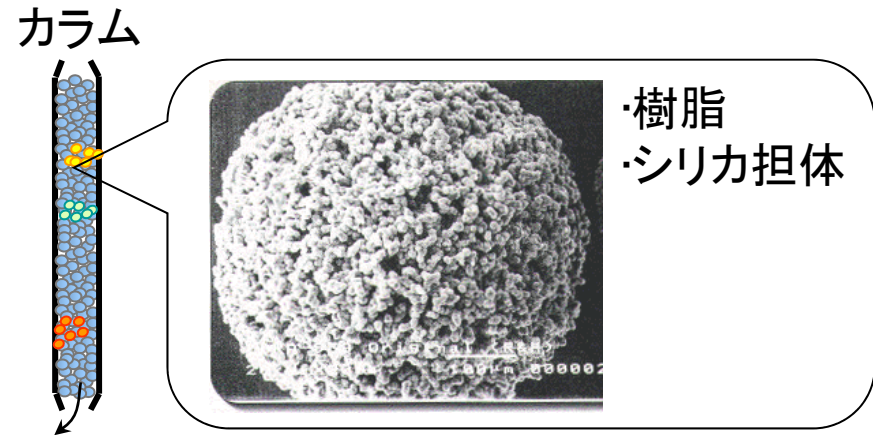
【背景: 既存のアクチノイド分離技術】

バルク溶媒抽出法



- 利点 :
欠点 :
- ・ 高い分離度
 - ・ 非効率 (膨大なバルク相中の液液ナノ界面反応に依存)
 - ・ 多量の二次廃液

抽出クロマト・イオン交換法



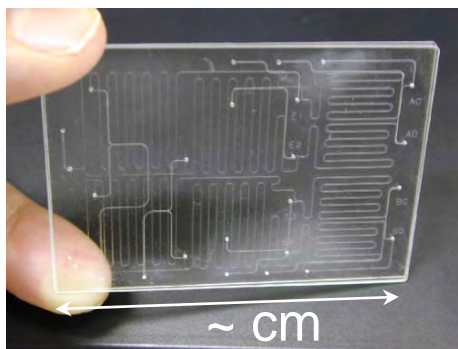
- 利点 :
欠点 :
- ・ 高い選択性
 - ・ 細孔構造・径が不均一
 - ・ 制御難 (固液ナノ界面の吸・脱着に依存)

マクロな原理 (化学量論) に基づく分離・分析手法のため、革新的向上は望めない

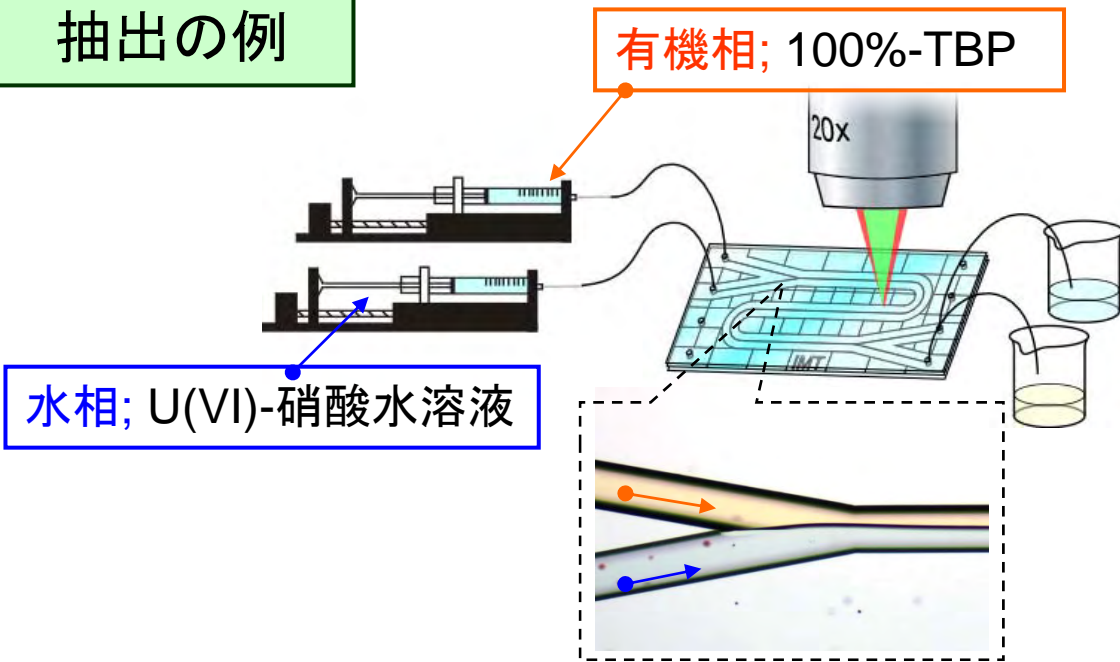
【マイクロ化学チップを利用した金属イオン分離】

マイクロ流体の特徴

- 短い分子拡散距離
- 重力よりも界面張力支配
- 層流



抽出の例



▶ 代表的抽出剤(TBP等)を用いたU, Am, Ln の分離を実現

- 分析時間 : 1 s (バルク法 2h)
- 廃液量 : 100 μ L (バルク法 50mL)

〔*文科省原子力システム研究開発事業「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」H.17-19〕

化学的性質が類似したアクチノイド(III)とランタノイド(III)の選択的分離に難有り

【分離技術の空間サイズヒエラルキー】

1

10

100

1

10

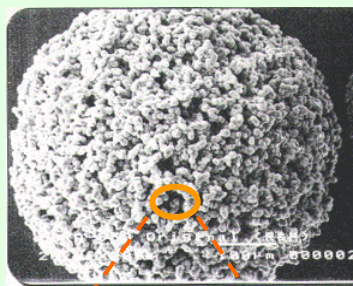
100

1

ナノテク・ナノポア

量子論

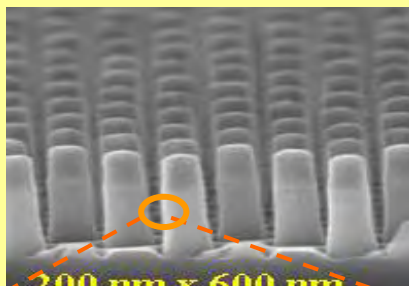
単一分子



ナノ流体

過渡的

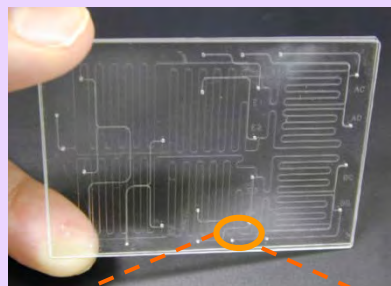
分子クラスター



マイクロ化学チップ

古典論

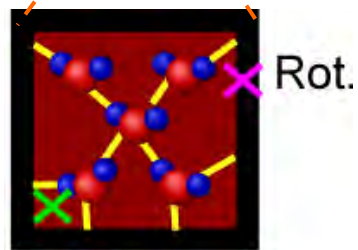
液相



バルク

古典論

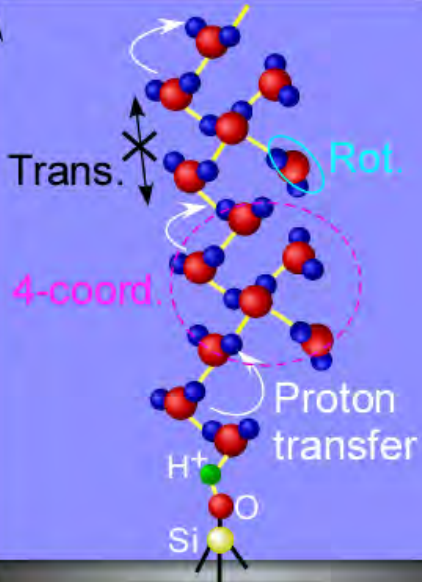
液相



Trans.

Rot.

~ 50 nm



Trans.

4-coord.

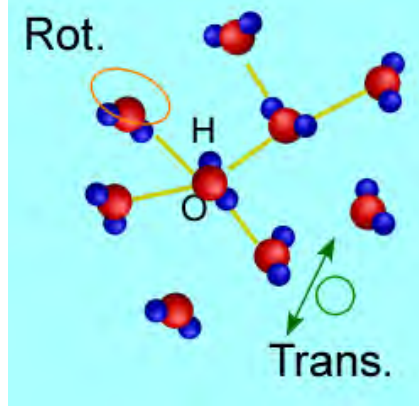
Proton transfer

H⁺

Si

O

Surface



Rot.

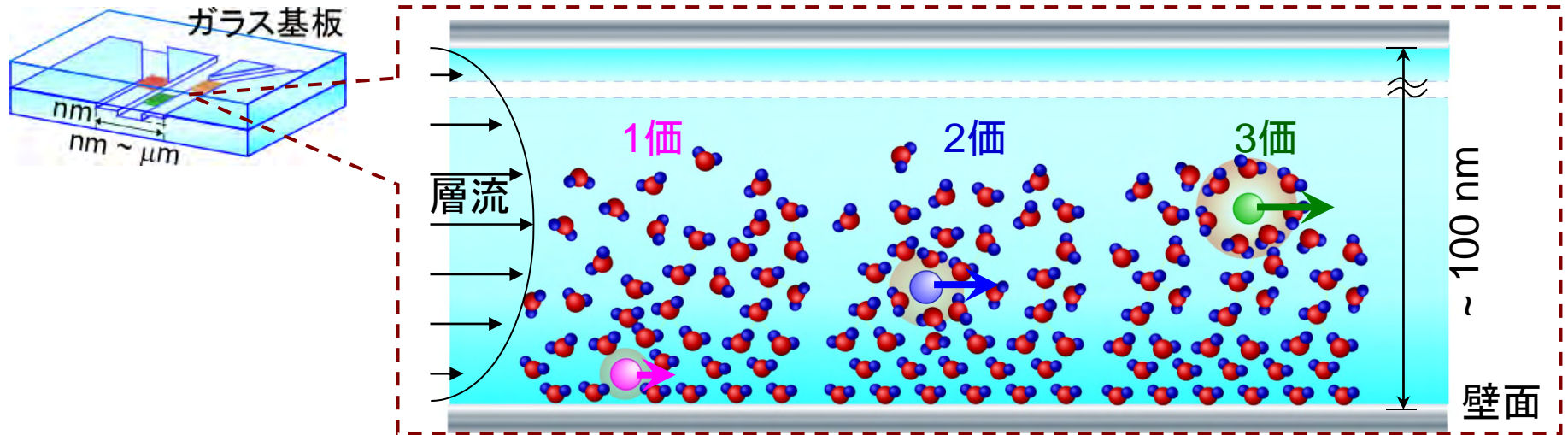
H

O

Trans.

【本プロジェクトの構想と目的】

構想 ナノ空間特有の水分子特性を活かした核種分離



①水和自由エネルギー

不安定化

安定化

②表面電荷の影響

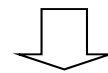
強い

弱い

③流速(層流下)

遅い

速い



分離選択性; 電荷分布と流速分布の重ね合わせで決まる

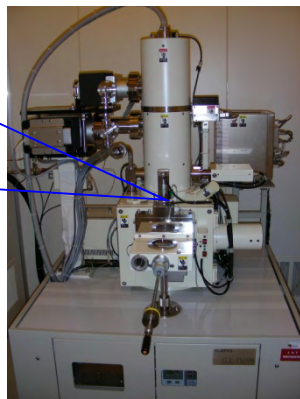
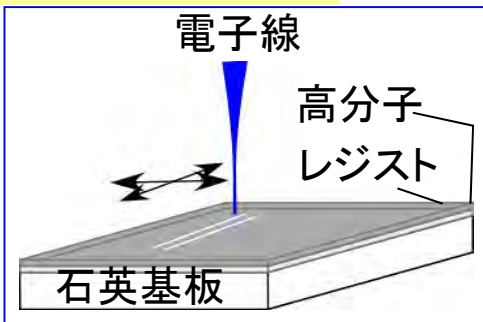
目的 水和イオン-壁面間の静電力差を利用した分離システムの開発

1. ナノ流体制御による核種分離の実証
2. ナノ表面機能制御の研究

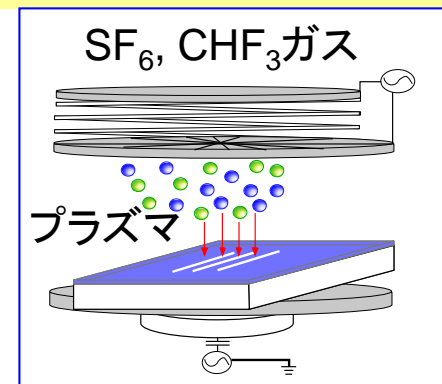
【1-1. ナノ空間加工】

加工手順

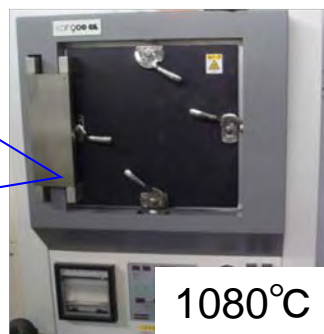
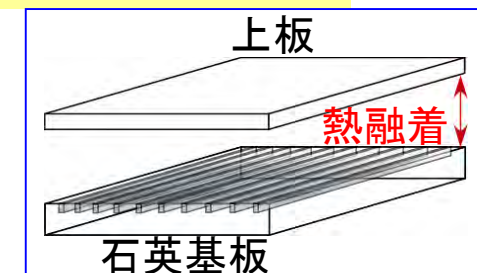
(1) 電子線描画



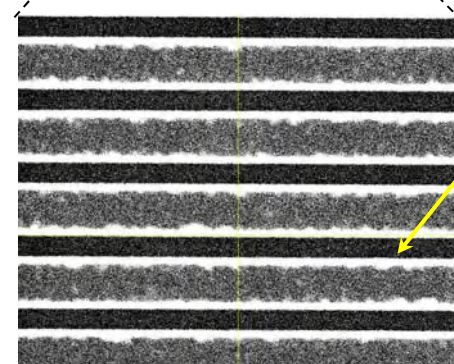
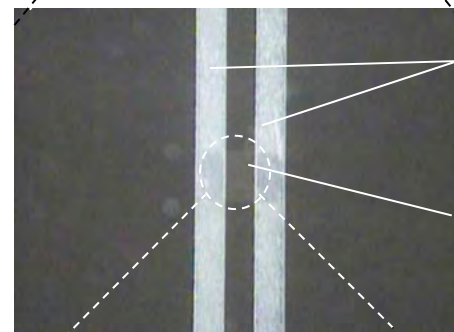
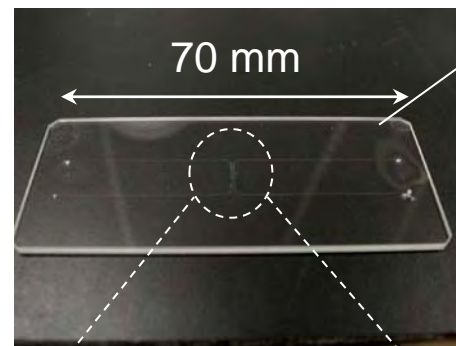
(2) プラズマエッチング



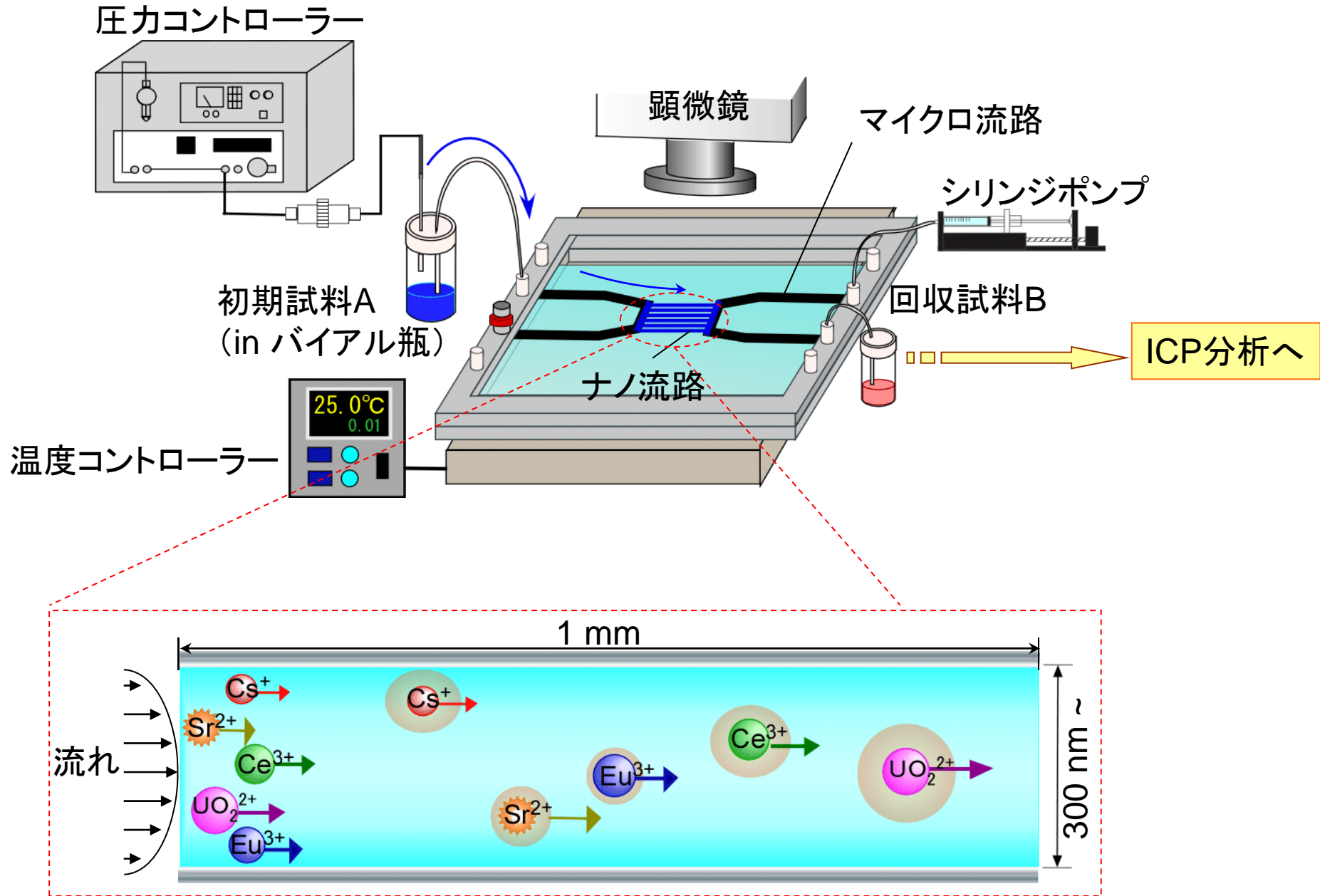
(3) ボンディング



作製結果

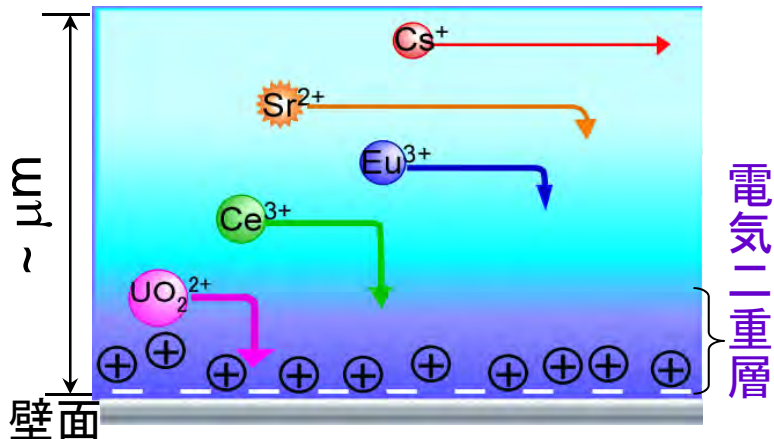


【1-2. ナノ流体制御システム装置概要図】



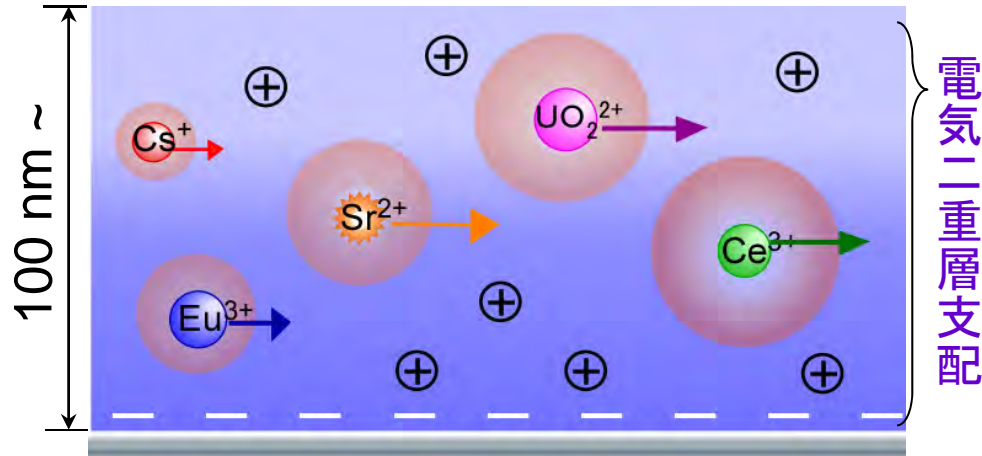
【1-3. ナノ流体制御による核種分離の考察】

大きなナノ幅での分離



- 電荷を打ち消すよう、壁面に多価イオン吸着

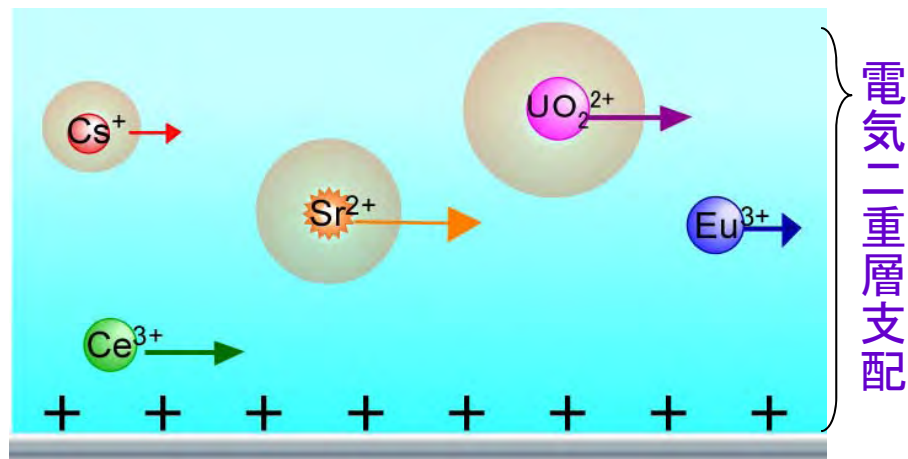
小さなナノ幅での分離



- 電荷を打ち消す必要が無いいため、壁面にイオン吸着せず、水和安定

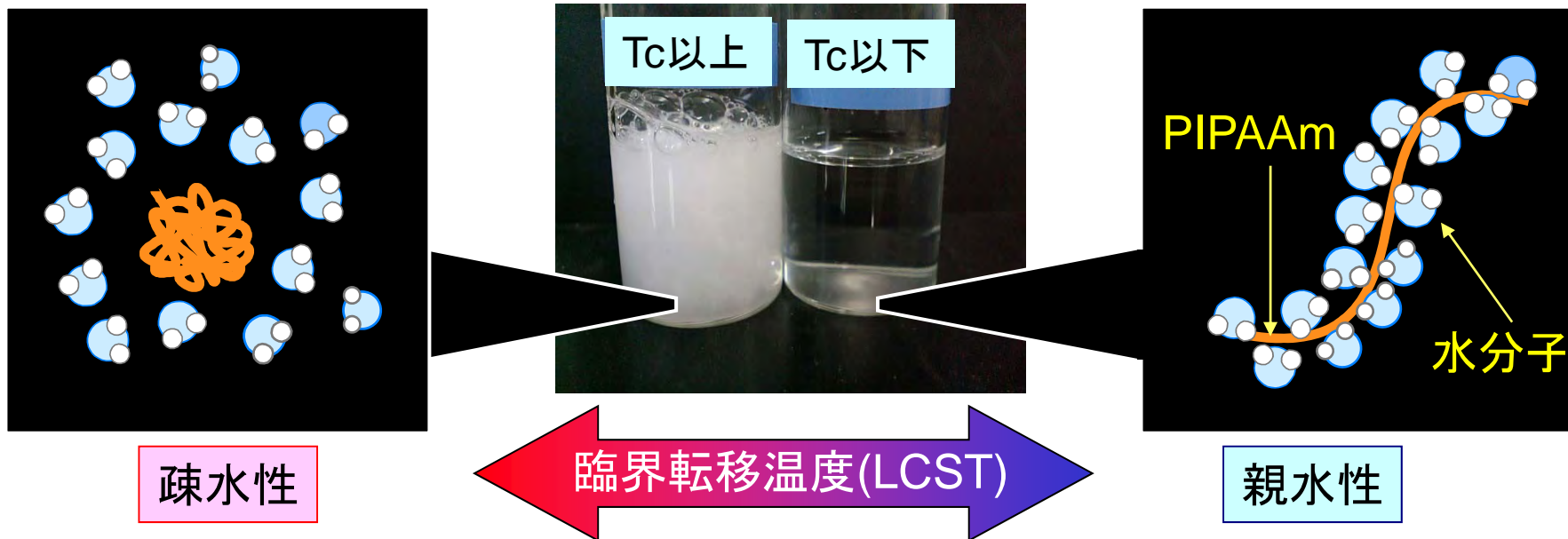
酸濃度増加

- 壁面電荷の変化に伴って、Ce(III)水和不安定、Eu(III)水和安定化



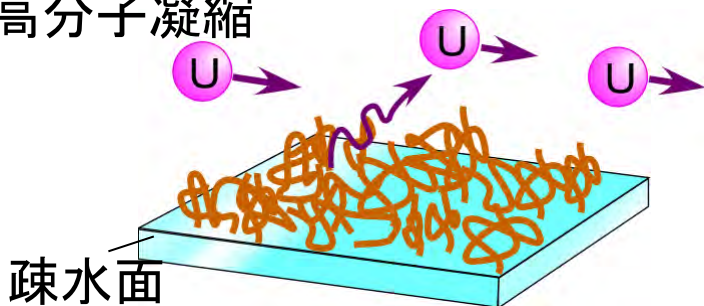
【2-1. 温度応答性高分子による表面機能制御】

ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) [Poly(NIPAAm)]の特徴

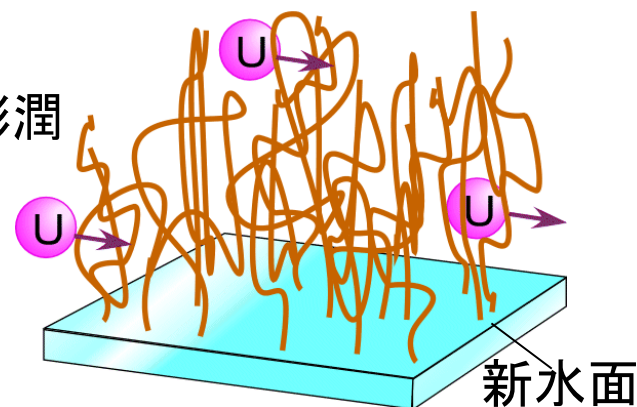


本研究 NIPAAmとイオン選択性のあるビニルピロリドン(VP)の共重合体 [Poly(NIPAAm-co-VP)]膜を作製して、ウランを吸・脱着させる

- ・高温
- ・高分子凝縮

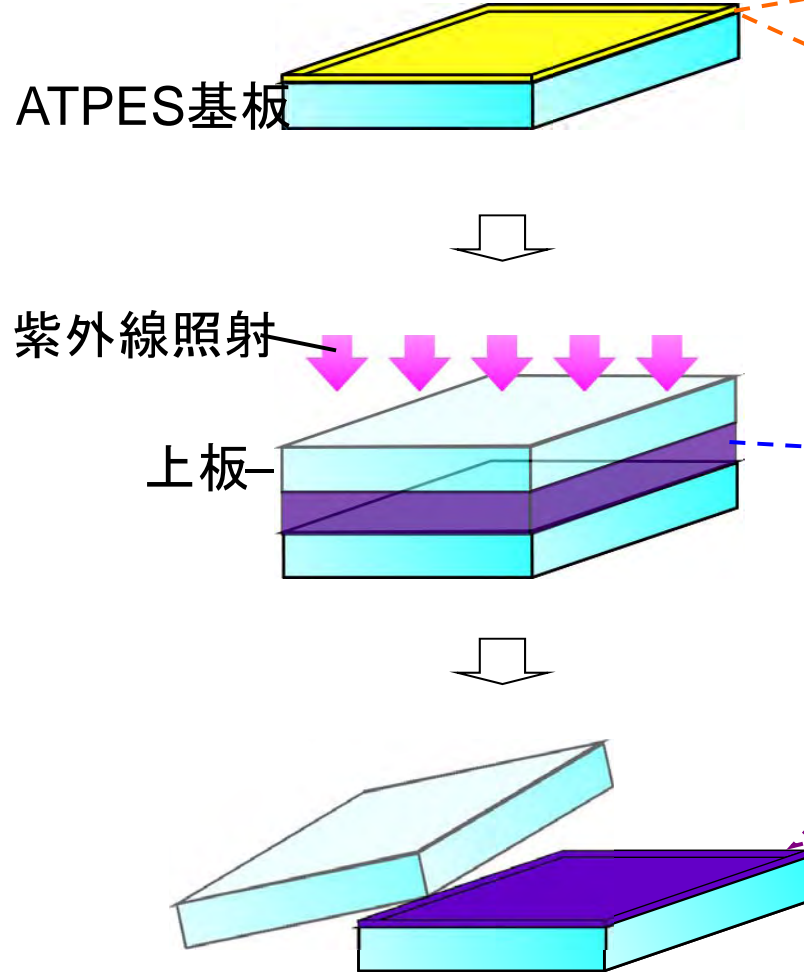


- ・低温
- ・高分子膨潤

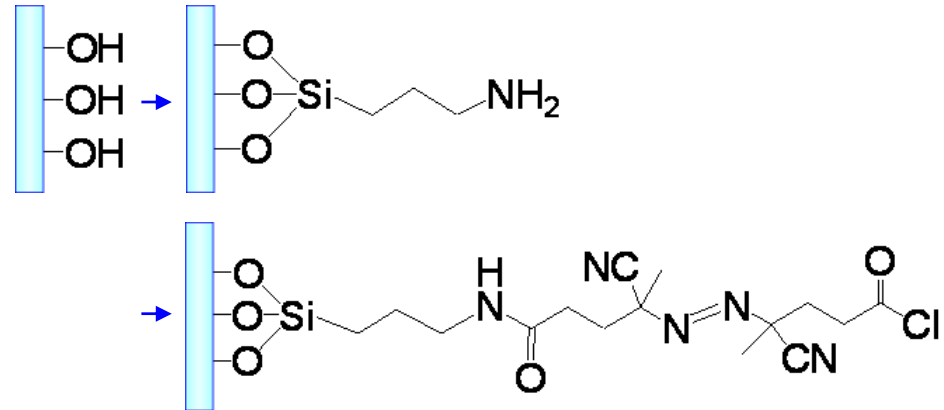


【2-2. Poly(NIPAAm-co-VP)の光ラジカル重合】

共重合基板作製手順

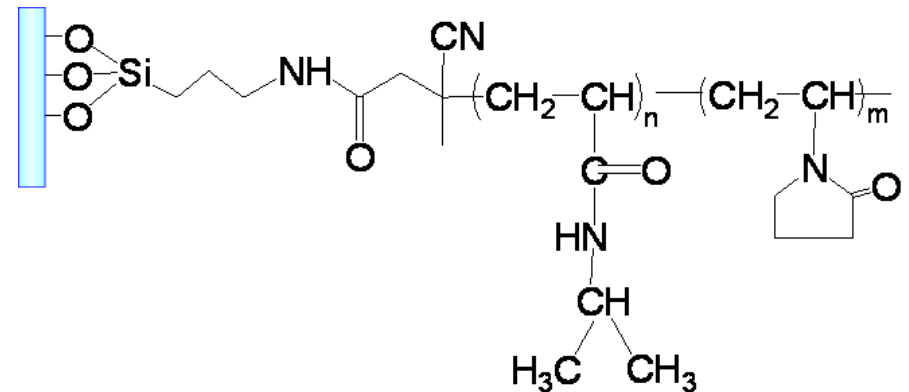


A. 重合開始剤固定化塗布



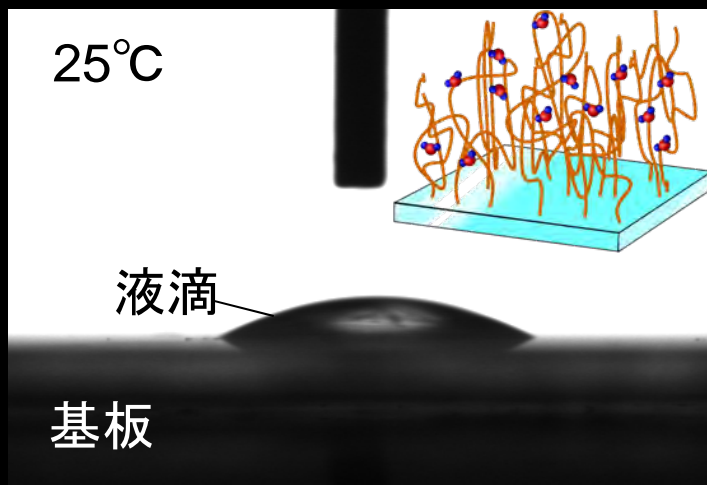
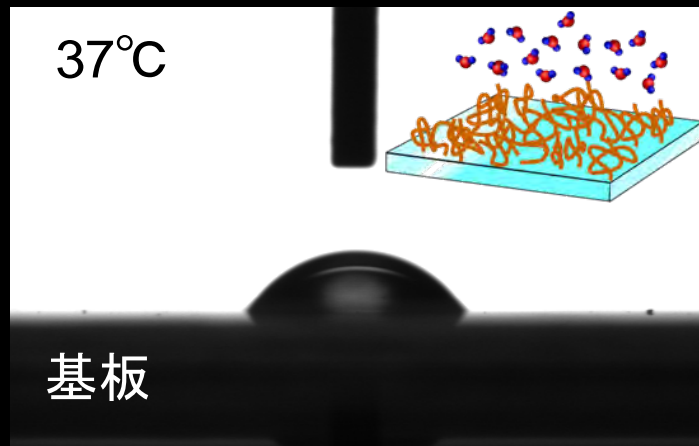
B. NIPAAmとVPの混合水溶液添加

C. Poly(NIPAAm-co-VP) 膜重合

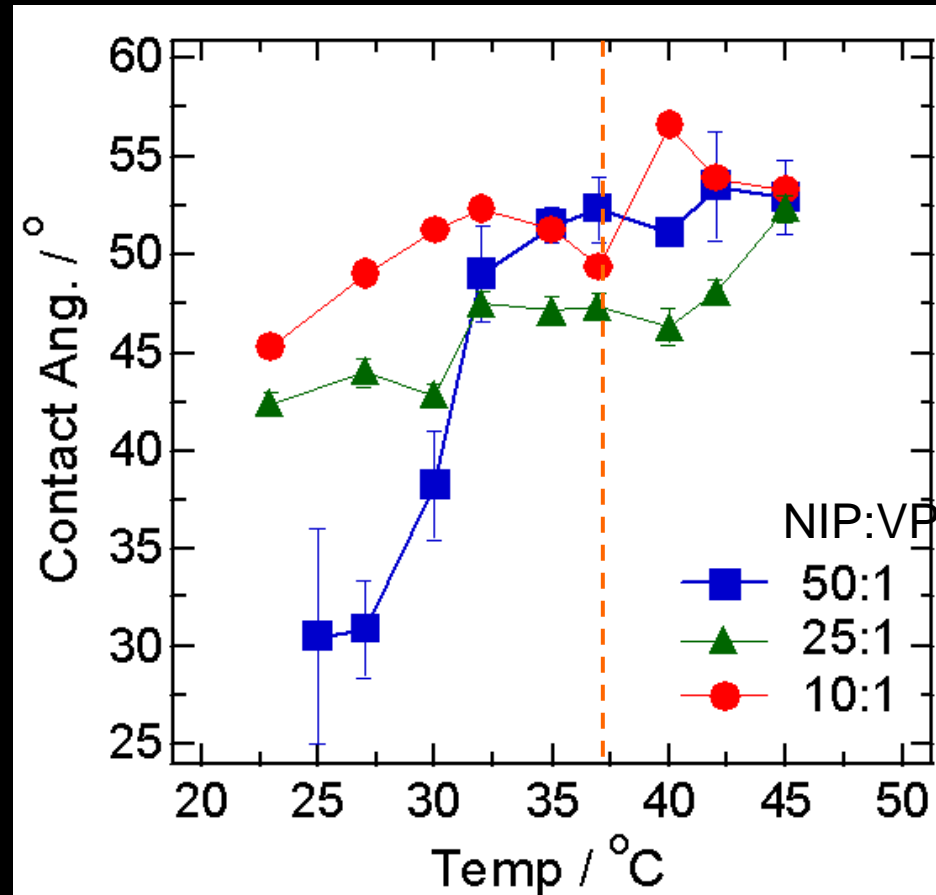


【2-3. Poly(NIPAAm-co-VP)表面の温度応答性】

重合表面の接触角測定



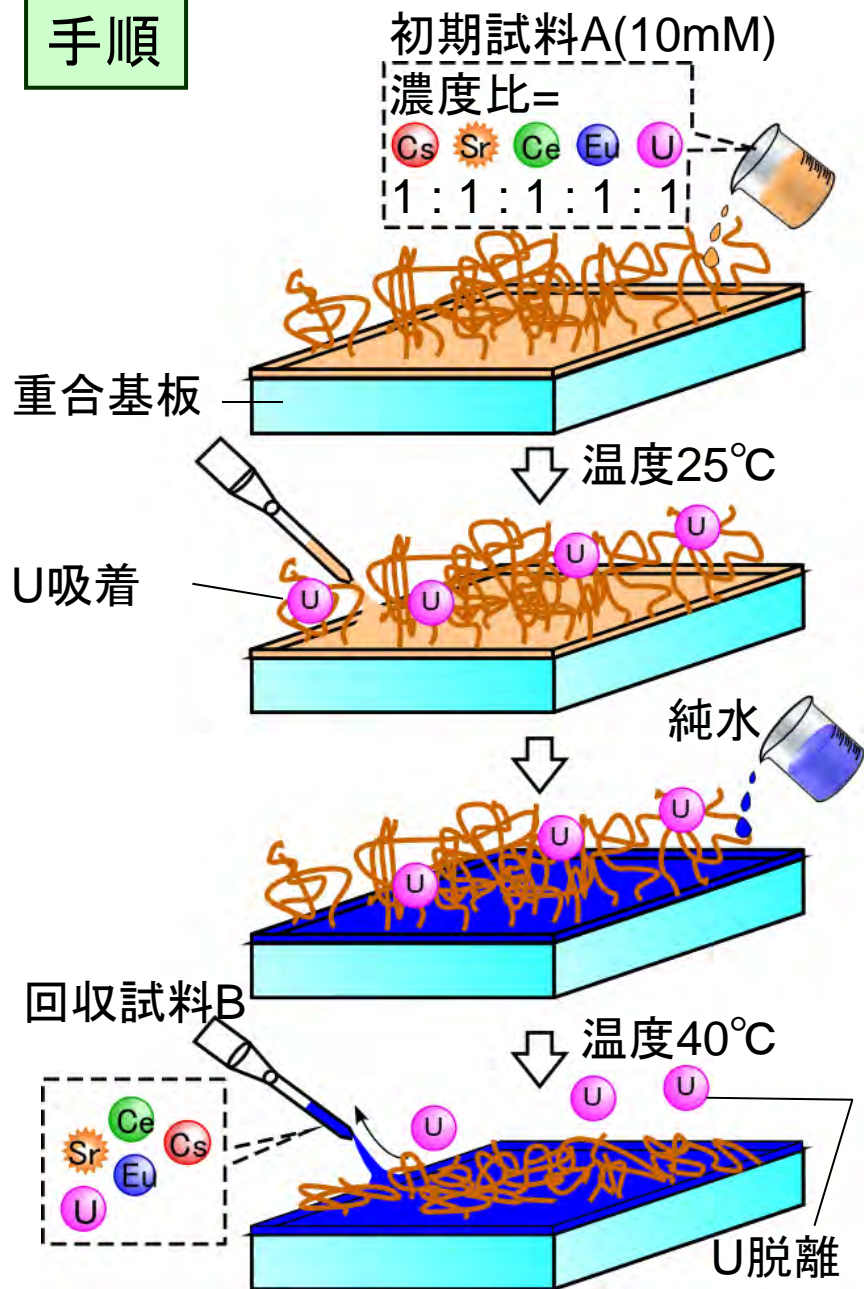
接触角の温度依存性



37°C付近で完全な親水 - 疎水転移

【2-4. Poly(IPAAm-co-VP) 基板を利用したU回収】

手順

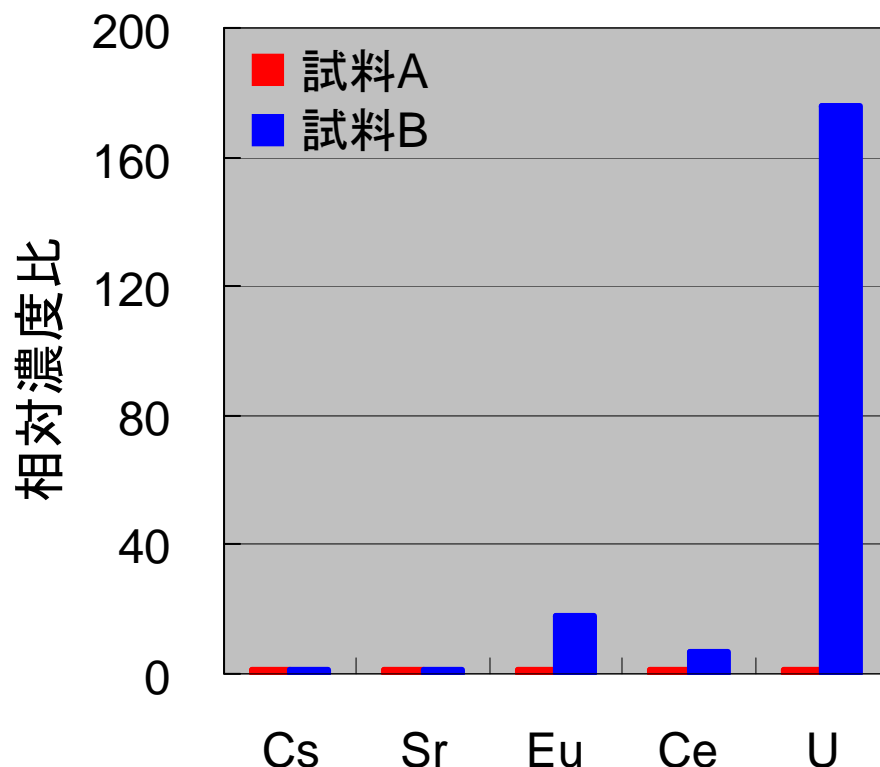


ICP分析結果

▶ 吸着選択性の評価

Cs Sr Eu Ce U

Srを1とした相対濃度比= ? : 1 : ? : ? : ?

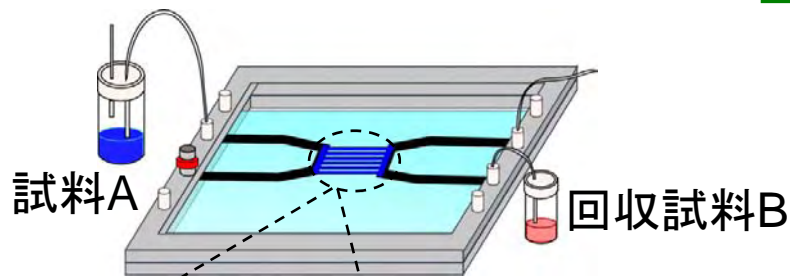


- Uの選択的吸着・脱着に成功
- U回収の選択率92%

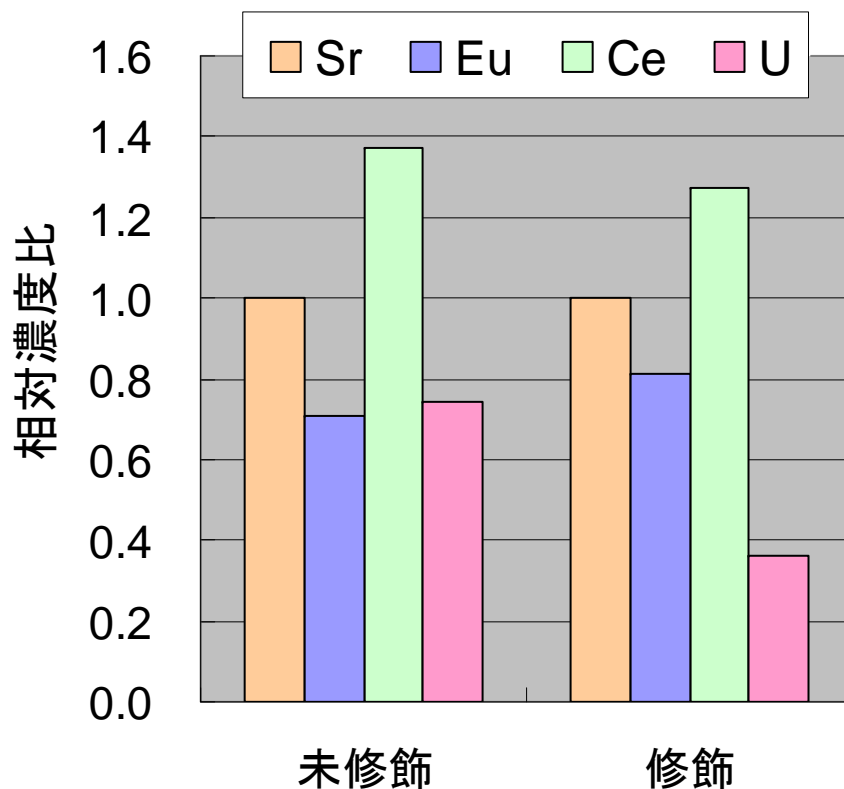
[*Cs; 原子吸光により評価]

【2-5. 流体制御による金属イオン分離結果】

実験手法

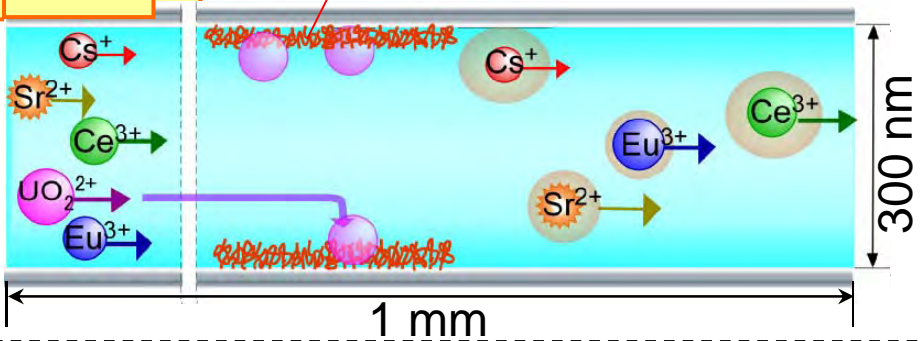


回収試料Bの元素濃度比(Srを1に規格化)



修飾部

Poly(NIPAAm-co-VP)



Poly(NIPAAm-co-VP)の修飾により、U分離効率は未修飾より約50%向上

課題

基板上でのU分離効率よりも悪い



- 流れ下でのU吸・脱着能の向上
- 取り損ねたUの単離

【研究成果】

▶ 学術論文

1. T. Tsukahara, et al., *J. Visual. Soc. J*, 29, 243 (2009). Invited paper
2. T. Tsukahara, et al., *Bull. Res. Nucl. React.*, in press, (2009).

▶ 学会発表

1. 第19回化学とマイクロ・ナノシステム研究会, 広島大学, 2009/9/2-4
2. 第32回溶液化学シンポジウム, 新潟大学, 2009/11/18-20
3. 19th Transactions of the MRS-J, Yokohama, 2009/12/7-9
4. 原子力学会2010春の年会, 茨城大学, 2010/3/26-28
5. 日本化学会第90回春季年会, 近畿大学, 2010/3/26-29
6. 第71回分析化学討論会, 島根大学, 2010/5/15-16

【この事業を始めての感想】

得られる成果

・ 新研究分野創成
・ 国際競争力強化

若手研究者への寄与

研究・運営の自立を支援

本事業のメリット

研究進捗の
フォロー

チャレンジングな
基礎研究を許容

工学備品の
購入可能