

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01914

研究課題名(和文) 超臨界マイクロ流体化学分離システムの構築

研究課題名(英文) Development of Supercritical Microfluidic Chemical Separation System

研究代表者

塚原 剛彦 (TSUKAHARA, TAKEHIKO)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：10401126

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,360,000円

研究成果の概要(和文)：数10 nm-数100umのマイクロ・ナノ流路内で、超臨界二酸化炭素(scCO₂)を反応媒体として放射性核種を分離回収する超臨界マイクロ流体化学システムの技術と方法論を創成した。流路の形状・性状が異なるマイクロ・ナノ流路を作製すると共に、その中でscCO₂/水セグメント流による標的金属元素の抽出を実現した。また、流路出口に設置したセパレータによりscCO₂相と水相とを連続的に分離回収し、水相中の濃度を質量分析等で計測した結果、接触時間30秒ほどで、ウラン等をほぼ100%抽出できることを見出した。バルク抽出に比して、二次廃棄物を出すことなく3桁以上高速に分離を完了することができる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、高速・高効率な反応場であるマイクロ・ナノ空間と気体の拡散性と液体の溶解性を併せ持つscCO₂を組み合わせることで、既存の核種分離法に付随する課題を解消し、精緻・迅速・無廃棄物な革新的な分離システムの基盤技術を構築することに成功している。従来のバルクの発想から、極限環境(微小空間と超臨界)でのみ発現するユニークな機能を十二分に利用して効率を劇的に向上させて処理量を稼ぐ、という発想を転換した技術であり、極めて独創的である。作業環境の安全性向上や作業員の負担軽減に繋がるため、廃棄物処理処分全体の安全性が大きく向上し、原子力科学に係る学術と工学に新しい展開をもたらすことができる。

研究成果の概要(英文)：Technologies and methodologies of supercritical microfluidics chemical system, which enables to separate target radionuclides using supercritical carbon dioxide (scCO₂) media in 10nm-100 um-sized micro-nano channels, has been constructed. Micro-nano channels having different shapes and surface properties were fabricated, and selective extraction of metal ions through scCO₂/water segment microflows. The scCO₂/water microflows after extraction were continuously separated using an oil-water separator located at an exit port of the microchannel, and the concentrations of metal ions in the recovered water phase were measured by ICP mass spectrometry. The results showed that almost 100% extraction of metal ions such as uranyl ions was succeeded with a contact time of about 30 seconds. Compared with bulk-scale extraction, this supercritical microfluidics method makes it possible to complete the separation of metal ions at 3 digits faster or more without any secondary wastes.

研究分野：分析化学、放射化学、環境科学、マイクロ・ナノ化学

キーワード：超臨界二酸化炭素 核燃料サイクル マイクロ流体 抽出分離

1. 研究開始当初の背景

高レベル放射性廃棄物(HLLW)の減容化、有害度低減及び資源化は、安全性・合理性を担保する核燃料サイクルを構築するために極めて重要な課題となっており、HLLW や使用済核燃料溶解液から放射性核種や元素を群分離する技術開発が世界中で行われている。核種分離回収技術としては、基本的には溶媒抽出あるいはクロマトグラフィに基づく手法が用いられ、様々な核種を分離回収した成果が報告されている。しかし、いずれの手法もバルク溶液を操作するため、長時間・多段階の化学操作が必要で、大量の二次廃液・廃棄物が生じるという課題がある。また、溶媒抽出法及びクロマト法ではそれぞれ、使用する大量の有機溶媒及び樹脂・カラム内に滞留するガスが爆発の危険を生み出すという安全上の懸念も残っており、原理上、これ以上の飛躍的な展開は望めない状況にある。これらを解決するには、“有機溶媒を使用せず”、“超高速・高効率な分離回収”を可能とする新しい方法論が必要となる。有機溶媒に代わる反応媒体としては超臨界二酸化炭素(scCO₂)があり、反応効率化を可能とする場としてはマイクロ化学チップがある。いずれも優れた手法であり、申請者らもこれらを用いた金属元素の分離回収あるいは極微量分析を実現してきた。しかし、scCO₂ 抽出は廃棄物を出さないものの反応効率はバルクと変わらず、マイクロは高速であるが大量処理に不向きであり、それぞれ単独では HLLW 処理に適用するのは難しい。逆にもし、マイクロ流路内で scCO₂ 相と水相を制御できれば、両者のメリットが融合し、バルク操作では不可能な精緻・無廃棄物の革新的な核種分離回収法に成り得ると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、マイクロ空間と scCO₂ の特異性を巧みに組み合わせて初めて可能となる、“高速・高効率で廃棄物を出さずに金属元素を分離回収する超臨界マイクロ流体化学システム”を構築することを目的とする。流路の形状・性状が異なるマイクロ流路で scCO₂/水セグメント流を形成させ、その scCO₂/水界面で標的金属元素の抽出を行うと共に、scCO₂ 相と水相を流れの中で分離する。scCO₂ 相の高い拡散性により、油水界面を利用するよりも 1 桁以上抽出速度は向上すると期待される。また、抽出後の scCO₂ 相は出口部にて CO₂ ガスと抽出錯体として回収できるため、廃棄物は生じない。さらに、マイクロ流路を加工した基板を並列化あるいは積層化することで、処理量を向上させる。一般的な油水相流を用いるマイクロ溶媒抽出では、単位時間当たりミリリットル程の処理量になってしまうが、単純に基板を 10 列 10 段積層し、scCO₂ 相による 10 倍高速化を行うだけで、単位時間あたりリットルの処理量が可能となる。本研究は、大量処理のために大型設備を用いるという従来のバルクの発想から、極限環境(微小空間と超臨界)でのみ発現するユニークな機能を十二分に利用して効率を劇的に向上させて処理量を稼ぐ、という完全に発想を転換した技術の構築を目指すもので、方法論、研究手段、投入される技術全てにおいてインセンティブに富んでおり、極めて独創的である。作業環境の安全性向上や作業員の負担軽減に繋がるため、廃棄物処理処分全体の安全性が大きく向上し、原子力科学に係る学術と工学に新しい展開をもたらすと期待できる。

3. 研究の方法

これまでマイクロ・ナノ空間内で高圧の scCO₂ 相を制御できる技術と知見が無く、この 2 つの要素が組み合わせられた例は無い。そこで本研究では、(1)マイクロ水/scCO₂ 流体制御の確立、(2)マイクロ水/scCO₂ による連続抽出、(3)大量処理のためのシステム設計の 3 項目を有機的に連携しながら実施する。

(1)水/scCO₂ 相から成るエマルジョン流やプラグ流といった複雑な流れを自在に制御できれば、必要に応じて接触時間や反応時間を変えることが可能となるので、抽出効率を大幅に向上させるばかりか、システム全体の信頼性向上に繋がる。トップダウン加工法と表面パターンニング法を駆使して、マイクロ流路の表面に物理化学的な機能を多段階かつ部分的に付与する手法を確立すると共に、流体形成条件の最適化を図る。具体的には、石英基板上にトップダウン的に加工したマイクロ流路内の任意の位置にボトムアップ的に無機ナノ構造物(Si, Ti, Cr ナノピラー等)を加工する。また、構造物上にフッ素系化合物を固定化する。このフッ素化無機ナノ構造物は、水に対しては疎水性・超撥水性を示し、scCO₂ に対しては親和性を示す。一方、ガラス製流路は親水性を示すため、水相は親水流路を流れ、scCO₂ 相は疎水流路へ流れ出る。このマイクロ流路を用いてプラグ流やエマルジョン流等の様々な流れを実現すると共に、液滴と流路の形状・性状および scCO₂ の送液圧力や流速との関係を明らかにして流体条件を最適化する。

(2)分離対象元素であるアルカリ・アルカリ土類(Cs, Sr 等)、白金族類(Pd, Rh, Ru 等)、オキソ酸類(Se, Mo, Zr 等)、ランタノイド(Ln)類、アクチノイド類(U 等)と、それぞれに対応する抽出剤の連続的かつ多段のマイクロ溶媒抽出試験を実施して、抽出条件の最適化を図る。抽出剤としては、scCO₂ 相にはフッ素化合物が良く溶解することから、scCO₂ 抽出に実績のあるクラウンエーテル化合物(Cs/Sr 等用)、チオ尿素系化合物(白金族用)、ナフタレン化合物(オキソ酸

用) ジアミド・アミド系化合物(Ln 用)を選択すると共に、フッ素系アニオン perfluorocarboxylic ion (PFOA-) やフッ素系界面活性剤 Fluorinated SodiumBis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate (F-AOT)を添加する。作製したマイクロ流路内の水/scCO₂ 界面で標的元素の溶媒抽出操作を行う。液性(金属元素や配位子の種類、濃度、酸濃度等)によって抽出速度や錯形成反応速度が異なるため、分離回収した水/scCO₂ 相中の各金属元素の濃度を ICP-MS や UV-Vis で測定して、個々の元素の最適マイクロ液液接触時間や流体操作を決定する。得られた結果をバルク溶媒抽出結果と比較し、その類似性・相違性からマイクロ水/scCO₂ 溶媒抽出の抽出機構について評価する。

(3) 1 枚では微量サンプルしか取り扱えないマイクロ・ナノ流路を、複数枚積層あるいは並列(ナンバリングアップ)させて使用できる技術を確認する。scCO₂ の操作に足り得る試料導入・回収部、送液ポンプとの接続部、コネクターなど試料ハンドリングに関連する流体操作部を改良あるいは開発して、複数枚での同時・連続処理試験を実施し、その可能性を評価する。

4. 研究成果

(1) フォトリソグラフィとウェットエッチングを組み合わせたトップダウン加工技術により、石英基板上にマイクロ流路を加工し、その流路の任意の位置にボトムアップ的に無機ナノ構造物(Si, Cr, Ti, Au 等)を作り込んだマイクロ化学チップを作製した。さらに、ハイドロカーボン(HC)及びハイドロフルオロカーボン(HFC)等を含む有機溶媒を導入することにより、その無機物表面のみを HC や HFC 等で固定化した。特に、HCF で固定化した構造物表面では、水の接触角が 120°以上となり、流路表面を撥水化させることができた。この撥水表面に水は濡れず、scCO₂ への親和性が高まると期待できる。次に、作製したマイクロ流路内に水相と scCO₂ 相とを導入するための高圧流体システムの構築を行った。マイクロ化学チップは SUS 製あるいは PEEK 製の高圧ジグ及び配管で接続されており、HPLC ポンプと背圧調整器で流量を調整できる。また、ペルチエ素子にてマイクロ化学チップを直接温度制御することが可能である。これにより、温度 40°C で圧力 10~25 MPa の scCO₂ 相と水相とを同時にマイクロ流路内に送液することに成功した。作製したマイクロ流路及びマイクロチューブ内に、高圧送液ポンプを用いて温度 40°C、圧力 15~25 MPa の scCO₂ 相と水相とを同時に導入し、マイクロ流路内で水/scCO₂ のエマルジョン流やプラグ流を形成する様子を顕微鏡にて観測した。ここで、イオン性界面活性剤あるいは非イオン性界面活性剤を添加することにより、Water-in-scCO₂ エマルジョンと scCO₂-in-Water エマルジョンの形成を調節することが可能なことも見出した。これにより、安定な水/scCO₂ マイクロ流体が形成でき、出口側に減圧弁及び油水セパレーターを配置することにより、水相と scCO₂ 相とを分離回収できる技術を確認した。また、流路出口表面を HC や HFC にて修飾することにより、水相の撥水性は高まる半面、scCO₂ 相の濡れ性は極めて高くなるため、水/scCO₂ のマイクロプラグ流を分離回収する時の安定性が向上することも分かった。

(2) 確立したマイクロ加工及びマイクロ流体制御法を駆使し、マイクロ流路及びマイクロチューブ内に、金属元素を含む水相と抽出剤を含む scCO₂ 相とを同時に導入し、マイクロプラグ流による金属イオンの溶媒抽出試験を実施した。金属イオンには Cs_s, Sr 等のアルカリ・アルカリ土類、Pd 等の白金族類、Se 等のオキソ酸、ランタノイド及びアクチノイドとしてウランを用い、水溶液の硝酸濃度は 0~5 M で調整した。また、scCO₂ 相には、それぞれに対応する抽出剤(クラウンエーテル化合物、チオ尿素系化合物、ナフタレン化合物、ジグリコールアミド及びリン酸トリブチル)を溶解させて使用した。さらに、カウンターイオンとして、硝酸塩そのままの NO₃⁻ とフッ素化合物 perfluorocarboxylic ion (PFOA-) とをそれぞれ用いた。ScCO₂ 相の温度と圧力はそれぞれ 40°C と 15~25 MPa で調整し、水相-scCO₂ 相の接触時間を制御した。水/scCO₂ 抽出後、流路出口部に設置した減圧弁及び油水セパレーターを通すことで水相を回収し、水相中の金属イオンの濃度を ICP-MS にて定量し、抽出率を算出した。その結果、接触時間 30 秒ほどで、Pd²⁺ イオン、[Se(IV)O₃]²⁻ イオン、3 価ランタノイドイオン、[U(VI)O₂]²⁺ イオンは 80~100% 抽出できることを見出した。一方、Cs⁺ イオンや Sr²⁺ イオンは最大 20% 程度しか抽出されず、クラウンエーテル化合物の scCO₂ 相への溶解性が不足していることが示唆された。抽出剤の調整が今後の課題になると言える。また、得られたマイクロ抽出の結果をバルク抽出と比較したところ、互いの抽出機構自体に違いはないものの、scCO₂ を利用したマイクロ抽出であっても、その大きな比界面積と対流効果により秒スケールで抽出平衡に到達するため、バルクよりも 1000 倍以上高速に抽出が完了することが分かった。

(3) 加工したマイクロ流路に貫通穴を加工し、それらを熱融着により複数枚貼り合わせることで、パイルアップしたマイクロ流路を作製した。それを SUS 製ジグにより固定し高圧ポンプに接続することで、1 枚のマイクロ流路と同様な手法 scCO₂ を導入できるようにした。これにより、有機溶媒を使用することなく、反応生成物を連続かつ減圧するだけで回収可能な、新しい超臨界分離システムの技術と方法論の基盤技術を構築したものと見える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Kim Min Seok, Tsukahara Takehiko | 4. 巻 4 |
| 2. 論文標題 Studies on Coordination and Fluorescence Behaviors of a Novel Uranyl Ion-Selective Chemosensor Bearing Diaza 18-Crown-6 Ether and Naphthalimide Moieties | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 ACS Earth and Space Chemistry | 6. 最初と最後の頁 2270 ~ 2280 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsearthspacechem.0c00184 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 Miyamoto Naomi, Ikeda Yasuhisa, Tsukahara Takehiko | 4. 巻 59 |
| 2. 論文標題 Multinuclear NMR Studies on Lewis Acid-Lewis Base Interactions between Bis(pentafluorophenyl)borinic Acid and Uranyl -Diketonato Complexes in Toluene | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Inorganic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 11347 ~ 11356 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c00979 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Aileen Brandt, Takehiko Tsukahara | 4. 巻 5 |
| 2. 論文標題 Development of Real-Time Analysis System of Selenium Ion in Solutions by Using Microextraction and Fluorescence Microscopy | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 ACS Earth and Space Chemistry | 6. 最初と最後の頁 588 ~ 595 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsearthspacechem.0c00327 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Aileen Brandt, Takehiko Tsukahara |
| 2. 発表標題 Microfluidic-based Separation and In-Situ Detection of Selenium(IV) ion in Radioactive Wastes |
| 3. 学会等名 International Nuclear Fuel Cycle Conference 2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 M. Pineda, P. Angeli, T. Tsukahara, E.S. Fraga |
| 2. 発表標題 Mathematical modelling of the extraction behavior of radionuclides from aqueous phase to organic one in micro-channels |
| 3. 学会等名 The 27th International Conference on Nuclear Engineering (ICONE27) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
| | | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
| | |