

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 2 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K17911

研究課題名（和文）フルオラス溶媒の強力な疎水性を利用した革新的な新規抽出系の構築

研究課題名（英文）New extraction system utilizing the strong hydrophobicity of fluororous solvents

研究代表者

上田 祐生（UEDA, Yuki）

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究職

研究者番号：80806638

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：有価金属資源の安定確保は、我が国の重要課題であり、金属資源のリサイクル技術の向上が求められている。広範な産業プロセスにおいて利用されている溶媒抽出法は、金属イオンや抽出剤などの溶質濃度が高い実用プロセスにおいて、不溶性の第三相を生成するという問題がある。この第三相は、プロセスの安定的な運転を阻害するにもかかわらず、根本的な解決策がなかった。本研究では、超疎水的なフルオラス溶媒を抽出溶媒として利用することで、第三相を生成しない抽出系を開発した。このフルオラス抽出系は、従来の抽出系よりも高い抽出および分離能力を発揮しただけでなく、高濃度の溶質を含む条件においても第三相を生成することはなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発したフルオラス抽出系は、従来の有機溶媒抽出系では実現できなかった、高い抽出及び分離能力と第三相生成の抑制能力を共存させることに成功した。このフルオラス抽出系の成功のカギは、フルオラス溶媒の強力な疎水性が、抽出剤と金属イオンが結合する際に疎水場をもたらしたことによる可能性が示された。今後、この疎水場を積極的に利用する概念を他の抽出系に応用することで、より効果的な抽出系を開発でき、最終的には金属資源リサイクル技術を向上させる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：An efficient method of recycling valuable metal resources is required to ensure a steady supply of these valuable metals and to allow for the recent global trends toward carbon neutrality. The solvent extraction method, which is used in a wide range of industrial processes, has the problem of forming an insoluble third phase in practical processes with high concentrations of solutes such as metal ions and extractants. Despite the fact that this third phase inhibits the stable operation of the process, there has been no fundamental solution to this problem. In this study, we developed an extraction system that does not form a third phase by using a superhydrophobic fluororous solvent as the extraction solvent. This fluororous extraction system not only demonstrated higher extraction and separation capabilities than conventional extraction systems, but also did not form a third phase even under conditions with high concentrations of solutes.

研究分野：分離科学

キーワード：フルオラス溶媒 溶媒抽出 第三相 金属資源リサイクル フルオラスリン酸エステル リン酸トリブチル 液液抽出

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有価金属資源の安定確保は、我が国の重要課題である。近年、一部の資源供給国における国際的な政治背景や世界的な資源量の枯渇から、金属資源のリサイクル技術の向上が求められている。なかでも湿式分離法の1つである溶媒抽出法は、広範な産業プロセスにおいて利用されている主要な分離技術であるが、次のような改善すべき課題がある。

- (1) 金属イオンや抽出剤などの溶質濃度が高い実用プロセスでは、有機相にも水相にも溶解しない不溶性の第三相(スラッジ)を生成することがある。この第三相は高粘性かつ金属イオンが濃縮されているため、プラントの安定的な運転を阻害するにもかかわらず、これまでは水相の希釈やアルコールの添加など経験的な対処しかなされていない。
- (2) 一般的な希釈剤である脂肪族炭化水素系の有機溶媒であっても、水相と相互溶解するため、抽出剤が水相へ溶出することによる排水の汚染や、酸分子が有機相へ過剰に共抽出されることによる原料水溶液の組成の変化は避けることができない。
- (3) 通常、金属イオンを水相中から有機相へ抽出する場合、金属イオンは水分子により溶媒和(水和)されているため、その水和している水分子を排除(脱水和)しなければならない。したがって、有機相と水相が相互溶解する限り、抽出剤による金属イオンへの錯形成が、水分子によって阻害されることは不可避である。

申請者は、これらの課題の根本的な解決に向けて、経験的な対処だけでなく新たな抽出系の開発が必要だと考えている。近年の研究で、第三相の生成には、有機相中での複数の錯体や抽出剤同士の凝集現象が関わっており、さらに、この凝集現象は、水分子や酸分子との水素結合に起因していることが明らかになってきた。しかしながら、第三相の生成などの課題を根本的に克服した新たな抽出系は開発されていない。このような背景を鑑み、申請者は、金属イオン抽出時の水分子や酸分子の共抽出を抑制するには、超疎水的なフルオラス溶媒を抽出媒体として利用することで、第三相を生成しない抽出系の構築が可能であると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、強力な疎水性を有するフルオラス溶媒を希釈剤とすることで、第三相を生成させず水相との相互溶解を抑制したフルオラス抽出系を構築し、低環境負荷型の新たな分離システムを目指す。さらに、抽出の際の金属イオンの水和水をフルオラス溶媒の強力な疎水性により排除することで、従来系を凌駕する高い抽出能力や分離性能が期待できる。具体的には、工業用抽出剤であるリン酸トリブチル(TBP)を部分的にフッ素化したフルオラス抽出剤を合成し、金属元素の分離プロセスを開発する。

3. 研究の方法

代表的な工業用抽出剤である TBP を部分的にフッ素化したフルオラスリン酸エステル(TFP)と TBP による金属イオンの抽出・分離能力および抽出機構を比較することによりフルオラス抽出系の有用性を評価した。図 1 にそれぞれの抽出剤の化学構造を示す。まず、塩化ホスホリル(POCl_3)と 3-(パーフルオロブチル)プロパノール($\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_3\text{OH}$)の反応により TFP を合成した。次に、合成した TFP を用いて硝酸溶液からのジルコニウム(Zr)、ランタン(La)、ユーロピウム(Eu)、およびルテチウム(Lu)の抽出実験を行った。ここで、TFP と同じ骨格構造を有する TBP を比較対象として用いた。フルオラス相は、0.01 または 0.05 M の TFP を含んだパーフルオロヘキサンを使用した。有機相は、0.5 または 1.1 M の TBP を含んだ *n*-オクタンを使用した。水相は、0.01 M の Zr または 1.0×10^{-5} M の La、Eu、Lu を含んだ 0.01 から 15 M の硝酸溶液を使用した。各抽出相と水相を等量混合し、25°C、1800 rpm で 30 から 60 分間振とうした後、5000 rpm で 5 分間遠心分離することで相分離した。抽出前後の水相中の金属イオン濃度を ICP-MS (NexION 300X, パーキンエルマー)により定量し、物質収支から抽出率を算出した。その後、 ^{31}P 核磁気共鳴(NMR)スペクトル(AVANCE III 400, ブルカー)、赤外吸収(IR)スペクトル(FT/IR-6100AII, 日本分光)、蛍光寿命スペクトル(Quantaurus-Tau C11367, 浜松ホトニクス)、および広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)スペクトル(BL-12C, Photon Factory, KEK)により TFP と TBP による金属イオンの抽出機構を比較し、抽出能力の違いについて評価した。

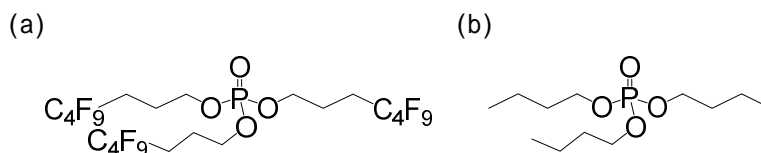
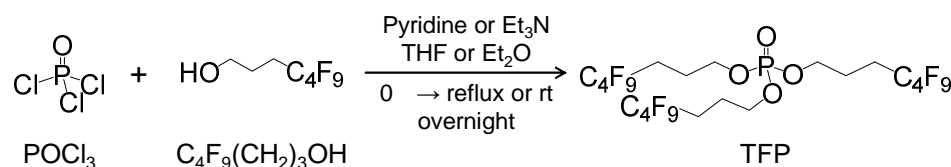


図 1. (a) TFP と (b) TBP の化学構造.

4. 研究成果

(1) フルオラスリン酸エステルの合成

TFP は、塩化ホスホリル(POCl_3)と 3-(パーフルオロブチル)プロパノール($\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_3\text{OH}$)の反応により合成した(図 2 上部)。TFP 合成の反応条件を図 2 下部に示す。図 2 の Entry 1 に関して、 ^1H 、 ^{19}F 、 ^{31}P NMR スペクトルより生成物は目的物である TFP と 1 置換もしくは 2 置換体の混合物であることが確認された。ピリジンをトリエチルアミンに変更し反応させた場合(Entry 2 および 3)も同様に生成物は混合物であった。 $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ の等量を 3.03 から 6.00 に増加させた場合(Entry 4)、生成物は目的物である TFP と未反応の $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ の混合物であった。この過剰の $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ は反応後の蒸留操作によりほぼ全量回収可能であり、最終的な TFP の収率は 90.1% と比較的高収率であった。合成した TFP は、元素分析、IR、 ^1H 、 ^{19}F 、 ^{31}P NMR スペクトルにより同定し、抽出試験に使用した。反応物として使用したフルオラスアルコールは比較的高価であるが、過剰分をほぼ全量回収できること、さらに収率も比較的高いことから、この反応条件はその他のフルオラスリン酸エステルの合成にも適用可能であると考えられる。



Entry	POCl_3 (eq.)	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (eq.)	Pyridine (eq.)	Et_3N (eq.)	Et_2O (ml)	THF (ml)	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Yield (%)
1	1.00	3.03	3.03	-	-	-	120	-
2	1.00	3.03	-	3.03	20	-	25	-
3	1.00	3.03	-	3.03	-	20	70	-
4	1.00	6.00	-	3.03	20	-	25	90.1

図 2. (a) TFP の合成スキームおよび(b) TFP 合成の反応条件.

(2) フルオラスリン酸エステルによる金属イオンの抽出

図 3(a)に 0.05 M TFP in パーフルオロヘキサンおよび 0.5 M TBP in *n*-オクタンによる Zr の抽出率の硝酸濃度依存性を示す。まず、TFP による Zr の抽出率は、すべての硝酸濃度領域においてほぼ 100%であった。その一方で、TBP による Zr の抽出では、硝酸濃度 2 M から抽出が始まり、硝酸濃度の増加に伴って、硝酸濃度 15 M で 100%に達した。したがって、TFP の濃度は TBP と比較して 10 分の 1 であるにもかかわらず、ほぼすべての硝酸濃度領域において、TFP の Zr 抽出能力は TBP よりも高いことが示された。図 3(b)に 0.01 M TFP in パーフルオロヘキサンおよび 1.1 M TBP in *n*-オクタンによる La、Eu、および Lu の抽出率の硝酸濃度依存性を示す。TFP による La、Eu、および Lu の抽出率は、硝酸濃度 0.03 から 5.0 M において硝酸濃度の増加に伴い減少した。その一方で、硝酸濃度 0.01 から 10 M において、TBP は La、Eu、および Lu をほとんど抽出しなかった。また、Eu と Lu の抽出率は、硝酸濃度の増加に伴い増加し、硝酸濃度 15.6 M において、それぞれ 45%と 95%に達した。すなわち、TFP の濃度は TBP と比較して 110 分の 1 であるにもかかわらず、硝酸濃度 0.01 から 2.0 M において、TFP in パーフルオロヘキサンの La、Eu、および Lu 抽出能力は、TBP in *n*-オクタンよりも著しく高いことが示された。さらに、TFP in パーフルオロヘキサンと TBP in *n*-オクタンのそれぞれの金属イオンの抽出可能領域を比較すると、TFP in パーフルオロヘキサンの方が、それぞれの金属イオンを異なる硝酸濃度領域で抽出していることから、分離能力も高いという事が示された。最後に、TFP in パーフルオロヘキサンでは、TBP in *n*-オクタンにおいて第三相を生成する高濃度の金属イオンを抽出させても第三相を生成することはなかった。

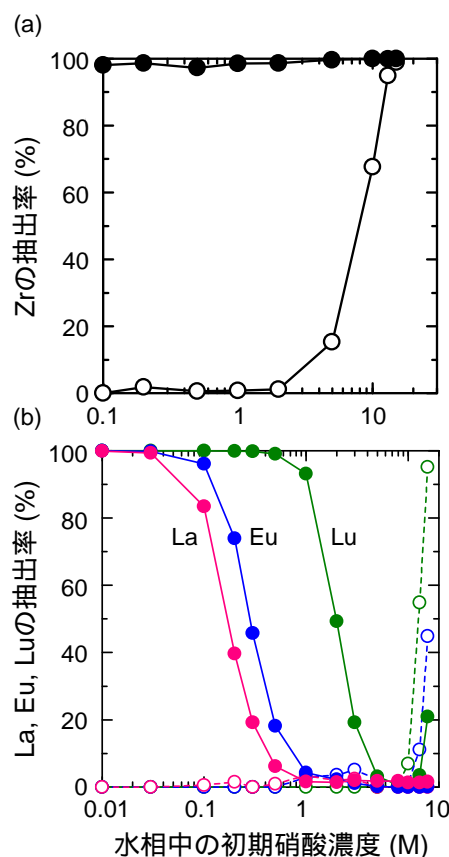


図 3. TFP および TBP による (a) Zr および (b) La、Eu、Lu の抽出率の硝酸濃度依存性. ●: TFP, ○: TBP.

(3) フルオラスリン酸エステルによる抽出機構の解析

TFP と TBP の金属イオンへの配位能力を比較するために、 ^{31}P NMR と IR スペクトルにより、リン原子の電子密度と P=O 伸縮振動の状態を比較した。図 4 に TFP と TBP の ^{31}P NMR および IR スペクトルを示す。一般的に、化学修飾や化学結合が形成されると、その結合近傍の原子の電子密度や振動状態は変化するため、それによって分子の状態を推察することができる。仮に、フッ素原子の電子求引性が P=O 基に及んでいた場合、リン原子の ^{31}P NMR ピークは著しい低磁場シフトを示すはずである。しかしながら、TFP と TBP の ^{31}P NMR ピークは、それぞれ -0.27 と 0.12 ppm に観察され、これは TFP と TBP のリン原子の状態に大きな違いがないことを示唆している。図 4(b) から、TFP と TBP の P=O 伸縮振動ピークは、それぞれ 1276 と 1281 cm^{-1} に観察され、これも ^{31}P NMR と同様に TFP と TBP の P=O 基の状態に大きな違いがないことを示している。これらの結果は、TFP と TBP が有する金属イオンへの潜在的な配位能力には違いがないことを示唆している。つまり、TBP in *n*-オクタン系と比較して、TFP in パーフルオロヘキサン系の抽出・分離能力が高いことは、抽出剤そのものに起因しておらず、フルオラス抽出系であることに起因している可能性が高いと考えられる。

次に、TFP と TBP により抽出された Eu 錯体の EXAFS スペクトルと蛍光寿命を比較することで、Eu の内圏の状態を比較した。図 5 に Eu-TFP 錯体と Eu-TBP 錯体の Eu L_3 端 EXAFS スペクトルを示す。図 5(i) と (ii) の EXAFS 振動に関するフィッティングの結果から、Eu-TFP 錯体と Eu-TBP 錯体に関する Eu-O 殻の配位数は、それぞれ 5.8 ± 0.7 と 5.7 ± 0.8 であり、いずれもおよそ 6 であった。図 6 に Eu-TFP 錯体と Eu-TBP 錯体の蛍光減衰曲線を示す。図 6(a) から、それぞれの減衰曲線から求めた蛍光減衰定数は、 $k_{\text{H}_2\text{O}} = 0.499 \text{ ms}^{-1}$ と $k_{\text{D}_2\text{O}} = 0.392 \text{ ms}^{-1}$ であり、Eu-TFP 錯体の Eu の水和数は $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.11$ であった。一方、図 6(b) から、Eu-TBP 錯体に関しては、 $k_{\text{H}_2\text{O}} = 1.09 \text{ ms}^{-1}$ と $k_{\text{D}_2\text{O}} = 0.512 \text{ ms}^{-1}$ であり、Eu の水和数は $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.61$ であった。この結果は、Eu-TFP 錯体には水和水はなく、Eu-TBP 錯体は 1 つの水和水を有することが示された。一般的に、極性化学種を親水的な相から疎水的な相へ輸送する場合、極性化学種の親水的な表面を疎水的な部分で覆う必要がある。つまり、親水性が低い抽出剤の方がより効果的な抽出が可能である。したがって、Eu-TFP 錯体と Eu-TBP 錯体の水和数の違いは、TFP の方が TBP よりもより効果的に Eu を抽出することが可能であることを示唆している。これらの結果を総合的に鑑みると、フルオラス抽出系が従来の有機溶媒抽出系よりも高い抽出・分離能力を発揮したのは、フルオラス溶媒の高い疎水性により金属イオンの抽出時に強力な疎水場を形成していることに起因すると考えられる。今後、フルオラス抽出系に関して、より系統的な検証をすることで、このある種の溶媒効果を明らかにし、他の抽出系に応用することで、より効果的な抽出分離法を開発できると考えられる。

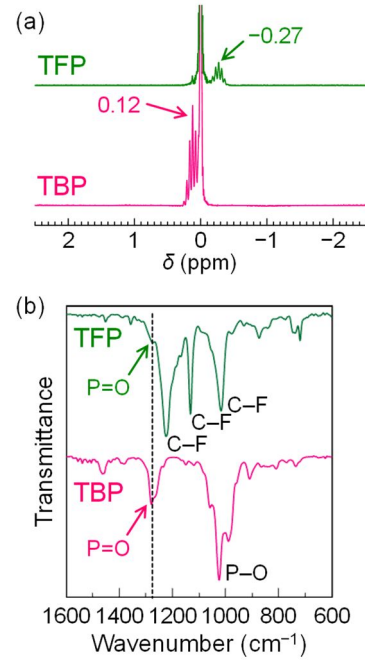


図 4. TFP と TBP の (a) ^{31}P NMR および (b) IR スペクトル。

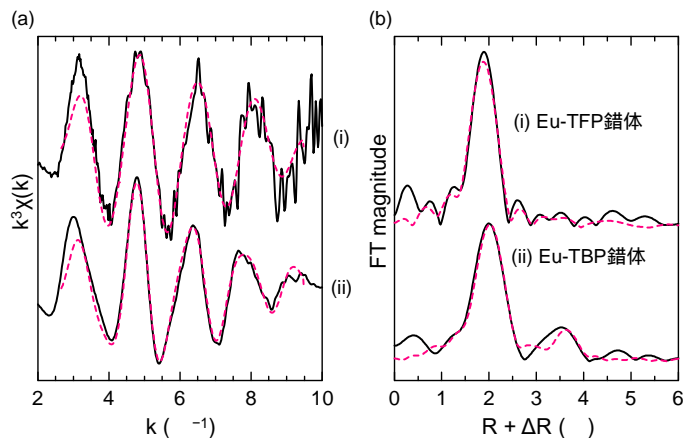


図 5. (i) Eu-TFP 錯体および (ii) Eu-TBP 錯体の Eu L_3 端 EXAFS スペクトルに関する (a) EXAFS 振動および (b) そのフーリエ変換。

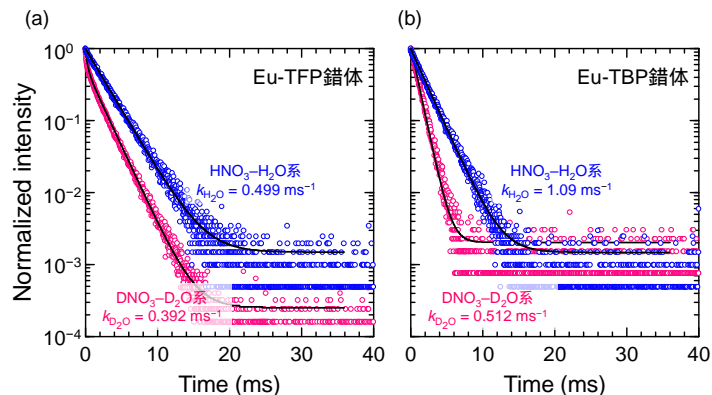


図 6. (a) Eu-TFP 錯体と (b) Eu-TBP 錯体の蛍光減衰曲線。 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系 (青色)、 $\text{DNO}_3\text{-D}_2\text{O}$ 系 (赤色)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Micheau Cyril, Ueda Yuki, Akutsu-Suyama Kazuhiro, Bourgeois Damien, Motokawa Ryuhei	4. 巻 41
2. 論文標題 Deuterated Malonamide Synthesis for Fundamental Research on Solvent Extraction Systems	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Solvent Extraction and Ion Exchange	6. 最初と最後の頁 221 ~ 240
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/07366299.2023.2166351	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 Ueda Yuki, Eguchi Ayano, Tokunaga Kohei, Kikuchi Kei, Sugita Tsuyoshi, Okamura Hiroyuki, Naganawa Hirochika	4. 巻 61
2. 論文標題 Urea-Introduced Ionic Liquid for the Effective Extraction of Pt(IV) and Pd(II) Ions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 6640 ~ 6649
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.2c00304	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 Ueda Yuki, Kikuchi Kei, Tokunaga Kohei, Sugita Tsuyoshi, Aoyagi Noboru, Tanaka Kazuya, Okamura Hiroyuki	4. 巻 39
2. 論文標題 A Fluorous Phosphate for the Effective Extraction of Ln(III) from Nitrate Media: Comparison with A Conventional Organic Phosphate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solvent Extraction and Ion Exchange	6. 最初と最後の頁 491 ~ 511
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/07366299.2021.1874115	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 Ueda Yuki, Morisada Shintaro, Kawakita Hidetaka, Wenzel Marco, Weigand Jan J., Ohto Keisuke	4. 巻 277
2. 論文標題 Effective extraction of Pt(IV) as [PtCl6]2- from hydrochloric acid using a simple urea extractant	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 119456 ~ 119456
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.seppur.2021.119456	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 Ueda Yuki、Morisada Shintaro、Kawakita Hidetaka、Ohto Keisuke	4. 巻 8
2. 論文標題 Selective Extraction of Platinum(IV) from the Simulated Secondary Resources Using Simple Secondary Amide and Urea Extractants	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Separations	6. 最初と最後の頁 139 ~ 139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/separations8090139	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 -

〔学会発表〕 計0件

〔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
---------	---------