

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14919

研究課題名(和文) 液液界面で起こる溶媒抽出機構の解明とそれに基づいた核分裂生成物の分離法の開発

研究課題名(英文) Elucidation of solvent extraction mechanism at liquid-liquid interface and development of separation method for fission products

研究代表者

日下 良二 (Kusaka, Ryoji)

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 原子力基礎工学研究センター・研究職

研究者番号：30733125

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：溶媒抽出の近似モデル界面、空気/抽出剤/水相の気液界面に振動和周波発生分光法を適用し、金属が水相から有機相に移動する機構の解明を目指した。ジ-2-エチルヘキシルリン酸(HDEHP)抽出剤を用いたランタノイド(Ln)の溶媒抽出系では、界面でLnはHDEHPと水分子に挟まれた錯体を形成することを明らかにし、この界面錯体の形成が有機相へのLn抽出を誘起する溶媒抽出機構を提唱した。一方、リン酸トリブチル(TBP)抽出剤を用いたウラン(VI)の溶媒抽出系では、ウラン(VI)-TBP界面錯体は形成しないことを明らかにし、ウラン(VI)-TBP錯体は有機相中で形成する機構を提唱した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

溶媒抽出の界面は溶媒抽出の性能を左右する働きを担っている。従って溶媒抽出の界面で何が起きているのかを明らかにすることができれば、界面の化学反応の制御と利用により溶媒抽出技術の向上が狙えることにつながる。今回の成果は、溶媒抽出界面の分子科学的状態を明らかにしたことであり、今後、溶媒抽出の性能との連関や界面の化学状態の制御法を見出すことによって、界面反応に立脚した溶媒抽出技術向上の手掛かりになると考えられる。

研究成果の概要(英文)：By applying vibrational sum frequency generation spectroscopy to an approximate model interface of solvent extractions, air/extractant/water gas-liquid interface, we aimed to elucidate the mechanism of metal migration from a water phase to an organic phase. In the solvent extraction system of lanthanide (Ln) using di-2-ethylhexyl phosphate (HDEHP) extractant, it was clarified that a Ln-HDEHP complex forms at the interface where Ln is sandwiched between HDEHP and water molecules, and we proposed that the formation of the interfacial complex induces the Ln extraction into an organic phase. On the other hand, in the solvent extraction system of uranium (VI) using tributyl phosphate (TBP) extractant, it was clarified that U(VI)-TBP interfacial complex does not form at the interface, and we proposed that U(VI)-TBP complex forms in an organic phase.

研究分野：分子分光

キーワード：表面・界面 溶媒抽出 ランタノイド アクチノイド 錯体 和周波発生分光 振動分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

放射性廃棄物の長期的な有害性や危険性を出来る限り低減するなどを旨とし、溶媒抽出法を利用した核分裂生成物の分離が試みられている。しかしながら、抽出効率、抽出の選択性、抽出速度などの溶媒抽出の性能が十分でない場合が多い。現状の溶媒抽出の性能を飛躍的に改善するためには、従来の研究方針とは異なった斬新なアイデアに基づいて研究開発を行うことが有効な方法の1つと考えられる。

水相と有機相の高速攪拌実験などによって溶媒抽出における液液界面は重要な働きを担っていることが立証されている[例、H.Watarai et al., J.Am.Chem.Soc.,105,189(1983)]。しかしながら実際に界面でどのような化学反応が起こっているのか詳細は分かっていない。したがって界面で起こる溶媒抽出機構を解明することができれば、溶媒抽出の界面に関する新たな知見に基づいて溶媒抽出法の性能の向上や新たな分離法の研究開発を進めることができる。また、これまで界面に注目して溶媒抽出法の研究開発はほとんどされてきていないため、溶媒抽出法の飛躍的な発展の可能性がある。

2. 研究の目的

従来の研究方針を異にし、溶媒抽出の界面に注目することによって溶媒抽出の性能の向上や新たな分離法の開発を目的とした。溶媒抽出において水相中の金属イオンは、抽出剤という配位子と、有機相に親和的な錯体を形成することによって抽出される。また、抽出剤は水相に溶けにくく界面活性で界面を覆うため、界面で金属は抽出剤と錯体を形成し、この界面の錯形成反応が引き金となって金属は有機相に抽出されている可能性が高い。これらの金属と抽出剤の特徴を踏まえ本研究の目的を達成するために、本研究では溶媒抽出の界面で起こる錯体形成反応のメカニズム解明をねらいとした。

3. 研究の方法

通常の溶媒抽出の界面(有機相/抽出剤/水相の液液界面、図1(a))では、錯体の形成後、有機相へ抽出されるため、界面における錯体量は少なく界面錯体の検出は困難であると判断した。そこで、有機相が無く抽出の起こらない界面、すなわち、空気/抽出剤/水相の気液界面に対し振動和周波発生分光を行うことによって、界面錯体の観測を試みた(図1(b))。振動和周波発生分光法は、バルク相とは区別して界面選択的に約1 nmの厚み界面領域の分子構造の情報が得られる振動分光法である。図1の両者界面は抽出剤によって同様に覆われているため、空気/抽出剤/水相の気液界面は、有機相/抽出剤/水相の液液界面の近似モデルである。溶媒抽出系は、ジ-2-エチルヘキシルリン酸(HDEHP)抽出剤を用いたランタノイド(Ln)の溶媒抽出と、リン酸トリブチル(TBP)抽出剤を用いたウラン(VI)の溶媒抽出を研究対象とした。

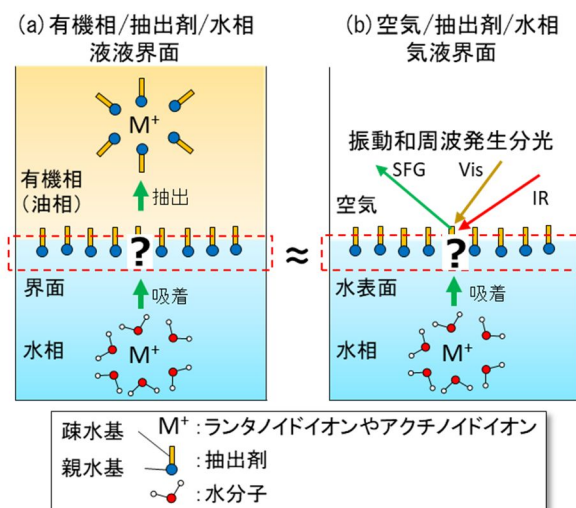


図1: 溶媒抽出界面の研究手法の概略図

4. 研究成果

(1)HDEHP 抽出剤を用いた Ln の溶媒抽出 [R. Kusaka and M. Watanabe, Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 2809]

空気/HDEHP/水相界面に対し、ヘテロダイン検出振動和周波発生分光測定を行い、OH および CH 伸縮振動領域における $\text{Im}\chi^{(2)}$ (2次の非線形感受率の虚部) 振動スペクトルを得た(図2)。2900 cm^{-1} 付近に抽出剤の CH 伸縮振動が観測されたことから、界面に抽出剤が存在していることを示している。また、ユウロピウムイオン(Eu^{3+})の水相中濃度を増加させるにつれ、水の OH 伸縮振動の信号(3000-3500 cm^{-1})の大きな変化を観測した。これは Eu^{3+} が界面に吸着するに伴って、界面に存在する水の構造が大きく変化することを示している。さらに、水の信

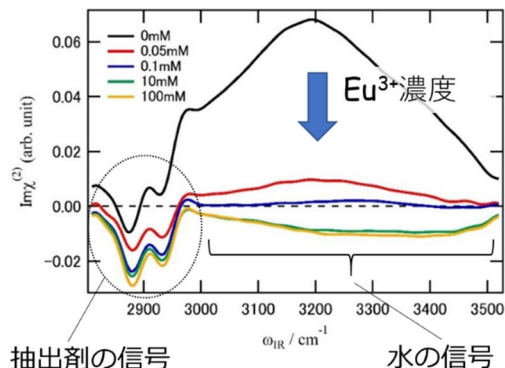


図2: 空気/HDEHP/水相界面の水OH伸縮振動および抽出剤CH伸縮振動領域における $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル

号の正の符号は界面の水分子が OH 基を上に向けて存在していることを意味し、信号の符号が負の場合は OH 基を下に向けて存在していることを意味していることから [Nihonyanagi et al., J. Chem. Phys. 2009, 130, 204704]、Eu³⁺が界面に吸着すると界面の水分子は OH を下に向けたようになることを示している。つまり、界面の抽出剤に吸着した Eu³⁺に OH 基を下に向けた水分子が結合し、Eu³⁺が抽出剤と水分子に挟まれた界面特有の分子構造を形成していることを明らかにした。

また、近々論文化する予定の研究成果において、HDEHP の配位基である P=O 基の対称伸縮振動を観測することにより、その Ln-HDEHP 界面錯体は 1:1 で存在することを明らかにした。さらに、HDEHP と同じリン酸配位基と短いアルキル基を持つ配位子を用いると 1:2 または 1:3 の錯体を界面で形成することを示した。この結果は抽出剤の疎水基部分を調整することで界面の錯体構造を制御できることを示している。

(2)TBP 抽出剤を用いたウラン(VI)の溶媒抽出 [R.Kusaka and M.Watanabe, Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 29588]

空気/TBP/水相界面に対し振動和周波発生分光測定を行うことで、TBP の P=O 基伸縮領域の振動スペクトルを観測した (図 3)。TBP の存在しない界面のスペクトル (図 3 (a)) は、バンドを示さなかったことから、図 3 (b)と図 3 (c)で観測されたバンドは TBP の P=O 伸縮振動のバンドで、TBP が界面に存在していることを示している。TBP の P=O 基の伸縮振動の波数は、TBP の P=O 基がウランと結合しているかどうか敏感で、ウランと結合すると P=O 伸縮振動のバンドが 1190 cm⁻¹に現れることが知られている。しかしながら、ウランの抽出が起こりやすいウランと硝酸の高濃度条件下 (図 3 (c)) において、ウランも硝酸も存在しない条件下 (図 3 (b)) で観測された TBP の P=O のバンド位置の 1250 cm⁻¹付近にバンドが観測された。これは、ウランが抽出されやすい高濃度のウランと硝酸の条件でも界面でウランは TBP と錯体を形成しないことを示している。この結果から、これまでの分子動力学シミュレーションの研究結果に反し、ウラニルは界面で TBP と錯体を形成せず、ウラニルは硝酸ウラニル[UO₂(NO₃)₂]として有機相に移動した後に、有機相中で TBP と錯体を形成し、抽出が完了することを示唆している。

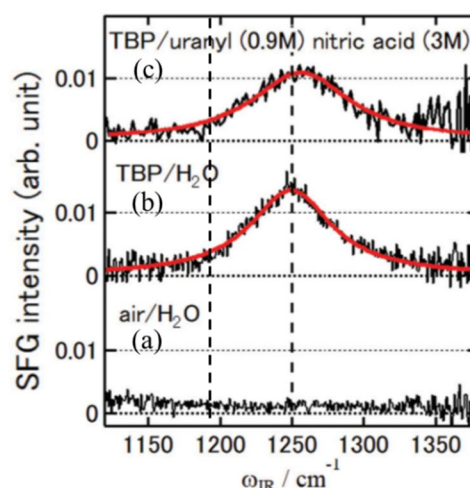


図 3 : 空気/TBP/水相界面における TBP P=O伸縮の振動スペクトル

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Kusaka Ryoji, Watanabe Masayuki	4. 巻 20
2. 論文標題 Mechanism of phase transfer of uranyl ions: a vibrational sum frequency generation spectroscopy study on solvent extraction in nuclear reprocessing	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 29588 ~ 29590
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CP04558E	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 Kusaka Ryoji, Watanabe Masayuki	4. 巻 20
2. 論文標題 The structure of a lanthanide complex at an extractant/water interface studied using heterodyne-detected vibrational sum frequency generation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 2809 ~ 2813
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7cp06758e	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8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Ryoji Kusaka and Masayuki Watanabe
2. 発表標題 Mechanism of liquid-liquid solvent extraction of uranyl by tributyl phosphate studied using vibrational sum frequency generation spectroscopy
3. 学会等名 256th ACS National Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 日下良二、渡邊雅之
2. 発表標題 振動和周波発生分光法による溶媒抽出機構の研究
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 日下良二、渡邊雅之
2. 発表標題 和周波発生分光法によるウランの溶媒抽出機構の研究
3. 学会等名 2018日本放射化学会年会・第62回放射化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryoji Kusaka and Masayuki Watanabe
2. 発表標題 Metal complexes formed at the surface of aqueous solutions studied by sum frequency generation spectroscopy
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 日下良二、渡邊雅之
2. 発表標題 ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法による金属抽出剤単分子膜/水界面におけるランタノイド錯体の構造研究
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 R. Kusaka, M. Watanabe
2. 発表標題 Surface of uranyl aqueous solution studied by heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectroscopy
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 日下良二
2. 発表標題 振動和周波発生分光法を用いたランタノイドおよびアクチノイド研究の界面化学への展開
3. 学会等名 日本放射化学会第63 回討論会(2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 日下良二、渡邊雅之
2. 発表標題 溶媒抽出元素分離技術の向上を目指した基礎科学研究
3. 学会等名 平成31 年度日本原子力学会北関東支部若手研究者発表会
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