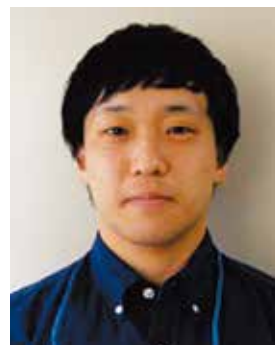


# フッ素原子の強力な疎水性を利用した 溶媒抽出法の開発

## Development of a solvent extraction method using the strong hydrophobicity of fluorine

上田 祐生 界面反応場化学研究グループ  
UEDA Yuki Research Group for Interfacial Reaction-field Chemistry



### 概要

本研究では、炭化水素の水素原子をフッ素化させたフルオラス溶媒を利用して、従来の溶媒抽出法では不可能であった金属イオンの高い抽出能力を保持しつつ第三相を生成させない、新規フルオラス抽出系を開発しました。脂肪族炭化水素を希釈剤に用いた従来の溶媒抽出法では、錯体の凝集現象による有機相の相分離（第三相の生成）が問題にされていましたが、抜本的な解決策はありませんでした。それに対し、本研究で用いたフルオラス溶媒の強力な疎水性は、錯体の凝集を妨げることで第三相を生成させず、さらに、従来の抽出系よりも高い金属イオンに対する抽出能力を示しました。

今回の研究成果は、従来の溶媒抽出法では、経験的な対処しかなされていなかった第三相の生成という問題に対して、抜本的な解決策を示しました。本研究で開発したフルオラス抽出系は、国内外における金属資源リサイクルの高効率化への貢献が期待されます。本研究成果は、Taylor & Francis Groupの学術誌「Solvent Extraction and Ion Exchange」の2019年7月14日付電子版に掲載されました [1]。

### 1. 研究の背景・経緯

放射性廃棄物の減容化と有害度の低減を目的とした分離変換技術では、多種多様な放射性核種を効率的に分離する技術が必要とされています。放射性核種などの金属イオンを選択的に分離する手法として、溶媒抽出法があります。溶媒抽出法とは、水と混じり合わない溶媒（有機溶媒などの抽出相）を用いて、金属イオンなどを含んだ水溶液（水相）から目的物質のみを抽出する、という放射性廃液の処理や有用金属の精製に広く実用化されている分離技術です。しかしながら、高濃度の金属イオンや酸を含んでいる実廃液からの分離プロセスでは、抽出相にも水相にも溶解しない不溶性の相（第三相）を生成するという問題があります（図1）。

### Abstract

In the present study, we have developed a new fluorinated extraction system using a fluorinated solvent that does not form the third phase, which was not possible with the conventional solvent extraction method. In the traditional solvent extraction method using an aliphatic hydrocarbon as a diluent, the phase splitting of the organic phase (third phase formation) due to the aggregation phenomenon of the complex causes a problem. The strong hydrophobicity of the fluorinated solvent prevented the third phase formation by interfering with the aggregation of the complex. Furthermore, the fluorinated extraction system showed higher extraction performance for metal ion than the conventional organic extraction system.

This research result has provided prospects for the solution of the third phase formation, which could not be dealt with the conventional solvent extraction method. The fluorinated extraction system in this work is expected to contribute to developing the metal resource recycling technology. This work was published in the electronic edition of Solvent Extraction and Ion Exchange (Taylor & Francis Group, July 14, 2019) [1].

この第三相は、高粘性であるためプラントの安定的な運転を阻害することや、ウラン等の金属イオンが濃縮されているため臨界の危険性があるにもかかわらず、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ませんでした [2]。近年の研究で、この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と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ました [3,4]。したがって、この水素結合を形成させなければ、自ずと第三相の生成を抑制できるのではないかと考えました。

本研究では、水の溶解度がほとんどゼロで水と混じり合わない性質を持つフルオラス溶媒を利用した、新規フルオラス抽出系の開発を行ないました。強力な疎水性を有する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新たな抽出系の構築が可能であると考えました。

## 2. 研究の内容

原子力分野における使用済核燃料の再処理で利用されている代表的な抽出剤である、リン酸トリブチル (TBP, 図2右) を用いたプロセスでは、核分裂生成物の一つであるジルコニウム Zr (IV) の抽出過程で、Zr (IV) 種が第三相を形成する可能性が高いと考えられています。

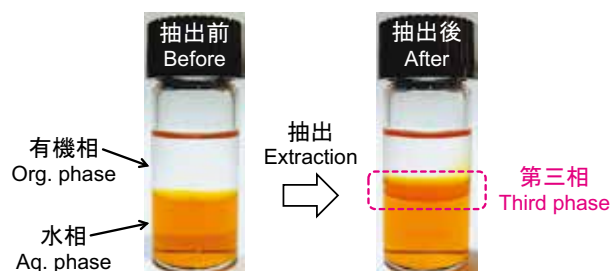


図1 第三相の生成例

抽出前は有機相と水相の二相ですが、抽出後は有機相にも水相にも溶解しない第三相を生成することがあります。

**Fig. 1** Snapshot of the third phase formation. After extraction, a third phase is formed, which is insoluble in both organic and aqueous phases.

## 1. Background

The efficient separation of various radionuclides is vital in reducing the amount and toxicity of radioactive waste. The separation of metal ions such as radionuclides is carried out by a hydrometallurgical process mainly based on solvent extraction, which is a separation technique used to concentrate and separate a certain target component by using the distribution of a solute between two immiscible solutions. Solvent extraction has been widely adopted as a practical process in the reprocessing of spent nuclear fuel and in refining valuable metals. However, the separation process of real wastewater containing high concentrations of metal ions and acids has been disturbed by the third phase which is neither soluble in the organic phase nor in the aqueous phase, as shown in Fig. 1.

The formation of this third phase in the reprocessing of spent fuel is undesirable, as it could cause safety and criticality concerns due to the high viscosity and metal concentrations. However, few applicable extraction methods or extractants that do not suffer from these problems have been proposed other than empirical measures such as diluting of an aqueous phase or adding alcohol [2]. The recent study has reported that the third-phase formation is linked to hierarchical aggregation behaviors of complexes, which self-assemble via hydrogen bonding into primary clusters that coalesce further to form superclusters [3,4]. This supercluster formation portends the formation of the third phase. Therefore, we expected that the third phase formation could be suppressed by preventing the formation of hydrogen bonds by water and acid molecules.

In the present study, we synthesized a fluororous extractant using a fluororous solvent, which is immiscible with both water and organic solutions. By taking advantage of the high hydrophobicity of the fluororous solvent, we thought it would be possible to reduce the formation of a third phase and interfacial crud.

## 2. Contents of research

In the nuclear field, for reprocessing of spent nuclear fuel, the tributyl phosphate (TBP, Fig. 2) has been used as a typical extractant for zirconium, Zr(IV) which is a fission product. Zr(IV) tends to form a third phase during the extraction process. In this study, we synthesized a fluororous extractant, which is a fluoroalkyl-containing phosphate, tris(4,4,5,5,6,6,7,7,-

本研究ではZr(IV)の抽出剤として3つのフルオラス部位(-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)を有する、部分的にフッ素化されたフルオラスリン酸エステル(TFP, 図2左)を合成し、末端に-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>部位を持たないこと以外はTFPと同じ分子構造のリン酸トリブチルを用いた従来の有機抽出系と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ました。

まず、パーフルオロヘキサン中0.05 MのTFPとn-オクタン中0.5 MのTBPによる硝酸溶液からのZr(IV)抽出の硝酸濃度依存性を測定しました。それぞれの抽出系によるZr分配比の硝酸濃度依存性の結果から、TFPは、TBPの10分の1の試薬量であるにもかかわらず、幅広い硝酸濃度領域において、およそ1000倍以上のZrイオンに対する抽出能力を発揮しました(図3)。これまでにフルオラス溶媒を用いた金属イオンの分離に関する研究は数例報告されていますが、フッ素原子の強力な電子求引性により金属イオンへの配位能力が失われるため、通常の有機溶媒を用いた抽出系よりも高い抽出能力を示すフルオラス抽出系の報告はありませんでした。本研究で開発したフルオラス抽出剤であるTFPは、金属イオンに配位する官能基部分(P=O)とフルオラス部位(-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)の間に炭化水素鎖(-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)が存在することで、フッ素原子の電子求引性を緩和し、金属イオンに対する抽出能力が保持されていたと考えられます。次に、第三相生成の抑制効果を検証したところ、従来の有機抽出系では第三相を形成してしまうような高濃度のZrイオンおよび硝酸濃度条件においても(図4右)、フルオラス抽出系では安定な二相を形成し、第三相がまったく形成されませんでした(図4左)。さらに、Zrイオンを抽出したあとのフルオラス相と有機相の成分解析を行ったところ、フルオラス相には水分子も酸分子もほとんど含まれておらず、フルオラス溶媒の強力な疎水性により第三相の生成を抑制しつつも高い抽出能力を発揮しました。

nonafluoroheptyl) phosphate (TFP, Fig. 2) as an extractant for Zr(IV).

To compare the extraction capabilities between the developed TFP compound and TBP, the dependences of the Zr(IV) extraction from HNO<sub>3</sub> solution by 0.05 M TFP in perfluoroheptane and 0.5 M TBP in n-octane on HNO<sub>3</sub> concentration was determined (Fig. 3). Despite its concentration being one-tenth of that of TBP, the TFP had a higher Zr(IV) extraction performance. The fluorine extraction system has been reported for ion separation from aqueous and organic solutions in a biphasic system. However, there are few reports on metal ion extraction in fluorine biphasic systems, because hardly any extractants that have a high affinity for fluorine solvents and the introduction of fluorine groups can reduce the extraction performance. For TFP, a sufficiently long spacer, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> group, between the coordinating group, P=O, and fluoroalkyl chain, -C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, lead to maintaining the original coordinating ability to a Zr(IV) ion. Moreover, no third phase formed, even in a high-concentration of initial Zr(IV) in the fluorine extraction system (Fig. 4). To verify the reason for the superior Zr(IV) extraction performance of TFP, the compositions of each phase before and after Zr(IV) extraction were determined using both TFP and TBP. The concentrations of water and HNO<sub>3</sub> molecules in the fluorine phase lowered after Zr(IV) extraction, indicating that, unlike with TBP, water and HNO<sub>3</sub> molecules do not preferentially interact with TFP.

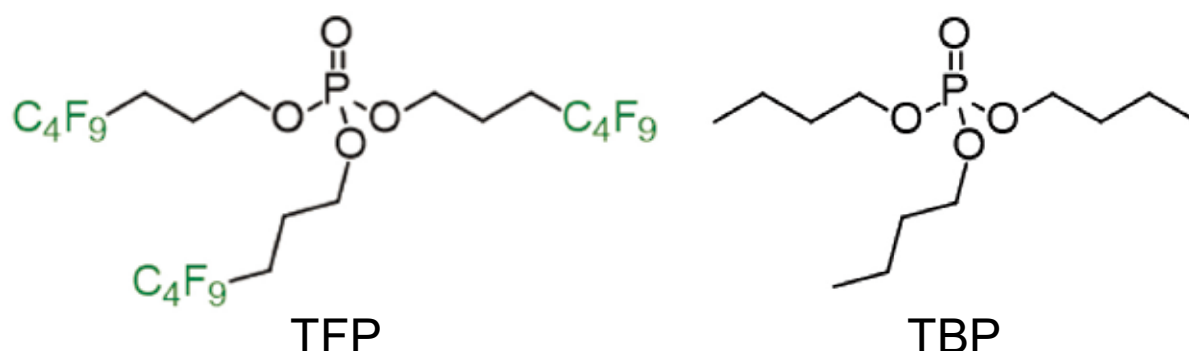


図2 フルオラスリン酸エステル (Tri(4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptyl) phosphate, TFP) とリン酸トリブチル (TBP) の構造。TFP 末端の-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> 基により、水の溶解度がほとんどゼロであるフルオラス溶媒への溶解性を担保しています。また、-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> 基とリン酸エステル基間の -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 基によりフッ素原子の強力な電子求引性による配位能力の低下が緩和され、金属イオンの抽出能力が保持されています。

Fig. 2 Chemical structures of tri(4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptyl) phosphate (TFP) and tributyl phosphate (TBP). TFP has good solubility in a fluorine solvent due to its C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> groups. Moreover, a sufficiently long spacer, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> group, between the P=O and -C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> groups lead to maintaining the original coordinating ability to a metal ion.



### 3. 成果の意義と波及効果

本研究では、金属イオンの抽出における水分子や酸分子の共抽出を抑制することで、第三相を生成させない抽出系の構築に成功しました。従来の有機溶媒を用いた溶媒抽出法では、経験的な対処しかなされていなかった第三相の生成という問題に対して、抜本的な解決策を示したことが、本研究成果の意義です。また、第三相の生成を克服した抽出系を実用プロセスに適用することで、抽出分離の効率が大幅に向上すると考えられます。したがって、本研究で開発したフルオラス抽出系は、原子力分野だけでなく、一般の工業分野における金属資源リサイクルの高効率化への貢献も期待されます。

### 3. Significance and impact of research results

In this study, we have developed a fluoros extraction system that does not form the third phase by preventing the co-extraction of water and acid molecules in the extraction of metal ions. The fluoros extraction system has provided prospects for the solution of the third phase formation, which could not be solved by the conventional organic solvent extraction method. We believe that the superior performance of TFP in the fluoros extraction system makes it suitable for an alternative to the conventional organic extraction system in reprocessing spent nuclear fuel and to refining valuable metals in the general industrial fields.

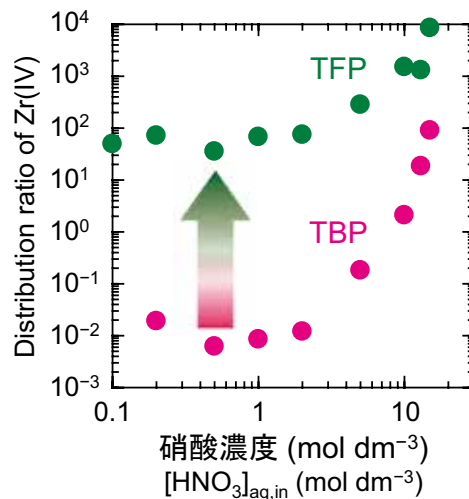


図3 TFP と TBP による Zr の分配比（抽出効率）の硝酸濃度との関係

この実験で用いた TFP の濃度は、TBP の 10 分の 1 でした。TFP を用いた場合、TBP と比較して 1000 倍以上の分配比を示しており、これは TFP の抽出効率が低いことを意味しています。

Fig. 3 Effect of HNO<sub>3</sub> concentration on the distribution ratio (extraction efficiency) of Zr(IV) by TFP and TBP.

TFP had a higher Zr(IV) extraction performance than TBP despite the TFP concentration in the fluoros phase being one-tenth of that of TBP.

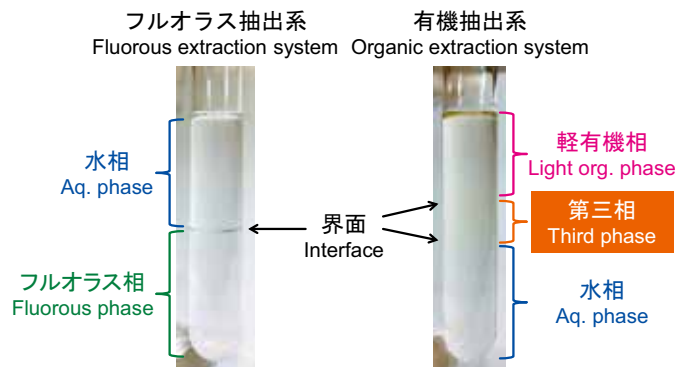


図4 フルオラス抽出系または有機抽出系による Zr 抽出後の相挙動の様子

フルオラス抽出系では、Zr 抽出後も安定な二相を形成し第三相がまったく形成されませんでした。有機抽出系では、有機相が相分離し第三相と軽有機相に分かれています。

Fig. 4 Snapshot of the phase behavior in the fluoros and organic extraction systems after Zr(IV) extraction.

No third phase formed even in the TFP system at a high-concentration of initial Zr(IV), whereas it formed in the TBP system.

#### 4. 展望

分離変換技術に適用する抽出剤や希釈剤には、放射線に対する高い耐久性や分解物が抽出プロセスに悪影響を及ぼさないことが求められます。そのため現在は、低毒性であり、不燃性や化学安定性などのユニークな物理化学的特性を有しているフルオラス抽出系を分離変換技術に適用するために、フッ素含有抽出剤や希釈剤の放射線に対する耐久性を検討しています。

また、本研究では金属イオン抽出の際の水分子や酸分子の共抽出を抑えることで、第三相を生成させなかったと考えられますが、フルオラス抽出剤と金属イオンが形成する錯体の構造やフルオラス相中での錯体、抽出剤、および希釈剤の溶液構造については明らかになっていません。今後は、核磁気共鳴法、中性子・X線小角散乱技術、および計算科学的手法を駆使し、フルオラス抽出系による金属イオンの抽出機構を分子レベルで明らかにすることで、国内外の金属分離分野の発展にも資することが期待されます。

#### 参考文献 References

- [1] Y. Ueda, et al., *Solvent Extr. Ion Exch.* 37, 347 (2019)
- [2] T. V. Healy, et al., *Trans. Faraday Soc.* 52, 633 (1956)
- [3] R. Motokawa, et al., *ACS Cent. Sci.* 5, 85, (2019)
- [4] B. Qiao, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 1440 (2014)

#### 4. Perspectives

In the extraction process of reprocessing spent nuclear fuel, it is required that extractants and diluents have high radiation durability, and the decomposition products have no adverse effect on the extraction process. Most fluororous solvents have low toxicity as well as unique physicochemical properties including non-flammability and high chemical stability. In order to apply them to extraction and separation processes, we are currently investigating the durability of fluororous extractants and diluents against radiation. In this study, it is believed that the third phase was not formed by preventing the co-extraction of water and acid molecules during the metal ion extraction, but the structure of the complex formed by the fluororous extractant and metal ions and hierarchical structuring at higher TFP concentrations have not been clarified. In the future, we will elucidate the extraction mechanism of the metal ion by the fluororous system at the molecular level by using nuclear magnetic resonance spectroscopy, neutron / small-angle X-ray / neutron scattering, and computational science techniques to contribute to the development of the metal separation field in Japan and abroad.