

令和5年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業

原子力システム研究開発事業

MA 抽出のための  
フッ素系スーパー溶媒の探査

成果報告書

令和5年3月

国立大学法人 東京工業大学

本報告書は、文部科学省の原子力システム  
研究開発事業による委託業務として、国立大  
学法人 東京工業大学が実施した令和 3 年度-  
令和 5 年度「MA 抽出のためのフッ素系スーパ  
ー溶媒の探査」の成果を取りまとめたもので

## 目次

概略	xi
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	
2.1 全体計画	2.1-1
2.2 令和5年度の成果の目標および業務の実施方法	2.2-1
2.2.1 熱力学データの取得	2.2-1
2.2.2 新溶媒による抽出挙動シミュレーションのための化工物性データ取得	2.2-1
2.2.3 計算検討	2.2-1
2.2.4 錯体の構造解析	2.2-1
2.2.5 連続多段抽出と分離プロセス解析	2.2-2
2.2.6 工学適用に向けた課題検討	2.2-2
2.2.7 研究推進	2.2-2
3. 業務の実施内容および成果	
3.1 熱力学データの取得【R3-R5】	3.1-1
3.1.1 抽出剤と溶媒の調製【R3-R5】	3.1-1
3.1.2 溶媒抽出データの取得【R3-R5】	3.1-1
(1) 抽出試験	3.1-2
(2) 機械学習モデルによる Am 抽出率の推定	3.1-5
(3) 機械学習による効率的な溶媒探索： 能動学習による効率的なデータ取得の検討	3.1-9
(4) スーパーF系溶媒の逆設計検討：機械学習による溶媒選択	3.1-12
3.1.3 放射線の影響解明【R3-R5】	3.1-18
※ まとめ	3.1-20
3.2 新溶媒による抽出挙動シミュレーションのための化工物性データ取得 (再委託先：R4.4月まで京都大学、R4.5月以降原子力機構)【R3-R5】	3.2-1
3.2.1 加工物性データの取得【R3-R5】	3.2-1
(1) 機械学習による化工物性データの推算	3.2-7
※ まとめ	3.2-9
3.3 計算検討【R3-R5】	3.3-1
3.3.1 理論計算による抽出支配因子の解析【R3-R5】	3.3-1
3.3.2 大規模第一原理 MD 計算による現実系の模擬と実験・理論計算への フィードバック【R3-R5】	3.3-17
(1) 転移学習を活用した溶媒探査	3.3-22
(2) 統合的機械学習アプリケーション	

Accelerator Actinoid Chemistry Experiments : AACE の開発	3. 3-27
※ まとめ	3. 3-34
3. 4 錯体の構造解析【R3-R5】	3. 4-1
3. 4. 1 単結晶 X 線構造解析（再委託先：原子力機構）【R3-R5】	3. 4-1
(1) 単結晶試料の作製	3. 4-1
(2) 結晶試料の単結晶 X 線構造解析	3. 4-2
3. 4. 2 放射光 EXAFS（再委託先：原子力機構）【R3-R5】	3. 4-8
3. 4. 3 溶液散乱実験【R3-R5】	3. 4-17
※ まとめ	3. 4-28
3. 5 連続多段抽出と分離プロセス解析【R4-R5】	3. 5-1
(1) 連続多段抽出	3. 5-1
(2) 分離プロセス解析	3. 5-3
※ まとめ	3. 5-6
3. 6 工学適用に向けた課題検討（再委託先：三菱重工業）【R4-R5】	3. 6-1
(1) プロセス要件の検討・課題整理【R4-R5】	3. 6-1
① フッ素系溶媒固有の安全性に関する検討	3. 6-1
② フッ素系溶媒のプロセス機器への適用性	3. 6-9
③ フッ素系新規溶媒から発生する廃棄物の取り扱い	3. 6-14
④ MA 抽出プロセスの適用に向けた課題整理	3. 6-19
※ まとめ	3. 6-21
3. 7 研究推進	3. 7-1
4. 結言	4-1

表一覧

表 1-1	市販のフッ素系溶媒 (HFC、HF0) の構造と物性値	1-2
表 3.2.1-1	混合溶媒の比熱の測定結果一覧	3.2-2
表 3.2.1-2	混合溶媒の密度の測定結果一覧	3.2-4
表 3.2.1-3	混合溶媒の屈折率の測定結果一覧	3.2-5
表 3.2.1-4	HPS からの比熱推定の精度	3.2-8
表 3.2.1-5	HPS からの密度推定の精度	3.2-8
表 3.3.2-1	Eu 配位圏に存在する X (X = O, F) と被抽出金属イオン Eu との結合長	3.3-18
表 3.3.2-2	転移学習による分配比からの抽出率推定 (Am) の精度	3.3-25
表 3.3.2-3	転移学習による HSP 値からの抽出率推定 (Am) の精度	3.3-25
表 3.3.2-4	混合溶媒の候補一覧 (一部抜粋)	3.3-26
表 3.3.2-5	単一溶媒の候補一覧 (一部抜粋)	3.3-26
表 3.4.1-1	Terpy の Yb 錯体の構造パラメータ	3.4-4
表 3.4.1-2	PTA の Yb 錯体の構造パラメータ	3.4-4
表 3.4.2-1	EXAFS のカーブフィッティングで得られた溶液錯体の配位結合距離と熱振動因子	3.4-12
表 3.4.2-2	EXAFS のカーブフィッティングで得られた各種溶媒を用いた場合の Ln-T2EHDGA 抽出錯体の配位結合距離と熱振動因子	3.4-15
表 3.5-1	多段式ミキサセトラにおける連続多段抽出の条件	3.5-5
表 3.6-1	国外の再処理施設における事故事例 (火災・爆発) の概要	3.6-3
表 3.6-2	フッ素系溶媒の工学的効果と課題点	3.6-8
表 3.6-3	既存プロセス機器の技術仕様およびフッ素系溶媒の適用性整理結果 [28]~[31]	3.6-11
表 3.6-4	一般産業におけるフロンガス処理技術の整理結果 [33]~[35]	3.6-16
表 3.6-5	再処理工場における廃溶媒の処理方法	3.6-18

図一覧

図 1-1	新規フッ素系スーパー溶媒の探査とアプローチ	1-2
図 2. 1-1	全体計画図	2. 1-1
図 3. 1. 1-1	令和 5 年度に検討した T2EHDGA	3. 1-1
図 3. 1. 2-1	用いたフッ素系溶媒 (Vertrel XF) とヘキサン酸の分子構造	3. 1-2
図 3. 1. 2-2	混合溶媒を用いた際の T2EHDGA による Eu 抽出に及ぼす抽出剤濃度依存性	3. 1-4
図 3. 1. 2-3	T2EHDGA と混合溶媒を用いた際の Eu 抽出に及ぼす硝酸濃度依存性	3. 1-4
図 3. 1. 2-4	Am 抽出に及ぼす溶媒依存性	3. 1-5
図 3. 1. 2-5	混合溶媒を用いた際の T2EHDGA による Am 抽出に及ぼす抽出剤濃度依存性	3. 1-6
図 3. 1. 2-6	抽出率と溶媒物性の相関 (単回帰)	3. 1-7
図 3. 1. 2-7	溶媒分子の SMILES からの Eu の抽出率の推算モデルの作成 (重回帰)	3. 1-8
図 3. 1. 2-8	溶媒分子の SMILES からの Am の抽出率の推算モデルの作成 (重回帰)	3. 1-10
図 3. 1. 2-9	未知関数 $f$ にガウス過程モデルを当てはめた例	3. 1-11
図 3. 1. 2-10	希釈剤に XF を用いた時の、 $\text{HNO}_3$ 値と T2EHDGA 値に対する La の抽出率を ガウス過程でモデル化した結果	3. 1-11
図 3. 1. 2-11	希釈剤に vertrel XF を用いた時の、 $\text{HNO}_3$ 値と T2EHDGA 値に対する La の抽出率をガウス過程でモデル化し、能動学習で逐次的にデータを 観測しながらフィッティングをした結果	3. 1-12
図 3. 1. 2-12	Eu と Am の間の類似性 : (TODGA による Am と Eu の抽出に及ぼす 抽出剤濃度と酸濃度の影響) [3]	3. 1-13
図 3. 1. 2-13	機械学習を活用した F 系スーパー溶媒探査のスキーム	3. 1-14
図 3. 1. 2-14	溶媒の溶解性	3. 1-15
図 3. 1. 2-15	溶解の HSP 空間プロット	3. 1-15
図 3. 1. 2-16	Eu の %E による候補溶媒 HSP クラスタ (赤領域が高抽出率)	3. 1-16
図 3. 1. 2-17	HSPiP マスターデータ + XF の HSP 空間プロット (緑)	3. 1-17
図 3. 1. 3-1	オクタン酸 : Vertrel XF = 20 : 80 に 100 mM の T2EHDGA を溶解させた 有機相に $\gamma$ 線照射した試料の $^1\text{H-NMR}$ 測定結果 - 全体図	3. 1-19
図 3. 1. 3-2	オクタン酸 : Vertrel XF = 20 : 80 に 100 mM の T2EHDGA を溶解させた 有機相に $\gamma$ 線照射した試料の $^1\text{H-NMR}$ 測定結果 - 拡大図 1	3. 1-19
図 3. 1. 3-3	オクタン酸 : Vertrel XF = 20 : 80 に 100 mM の T2EHDGA を溶解させた 有機相に $\gamma$ 線照射した試料の $^1\text{H-NMR}$ 測定結果 - 拡大図 2	3. 1-20
図 3. 1. 3-4	Vertrel XF とヘキサン酸の混合溶媒に $\gamma$ 線照射した際の Eu 抽出率	3. 1-20
図 3. 2. 1-1	Vertrel-XF とペンタン酸 (炭素数 5) の各比率での混合溶媒の比熱	3. 2-3
図 3. 2. 1-2	Vertrel-XF とヘキサン酸 (炭素数 6) の各比率での混合溶媒の比熱	3. 2-3
図 3. 2. 1-3	Vertrel-XF とヘプタン酸 (炭素数 7) の各比率での混合溶媒の比熱	3. 2-3
図 3. 2. 1-4	混合溶媒の各混合比における密度	3. 2-6
図 3. 2. 1-5	混合溶媒の各混合比における屈折率	3. 2-6
図 3. 2. 1-6	比熱推定の精度	3. 2-7
図 3. 2. 1-7	密度推定の精度	3. 2-8

図 3.3.1-1	側鎖数 1~9 までの 9 種 DGA 錯体の構造式	3.3-1
図 3.3.1-2	HOMO および LUMO エネルギーの側鎖長依存性： (横軸側鎖中の炭素数、縦軸 HOMO および LUMO エネルギー)	3.3-2
図 3.3.1-3	(a) 実験抽出率および (b) 錯形成自由エネルギー $\Delta G$ の被抽出希土類の イオン半径 (3 価、6 配位の希土類イオン) 依存性	3.3-4
図 3.3.1-4	計算 $\Delta G$ と実験抽出率の相関関係のプロット： La <sup>3+</sup> ~Gd <sup>3+</sup> までの軽希土類 (赤色) と Tb <sup>3+</sup> ~Lu <sup>3+</sup> までの重希土類 (青色) 実験抽出率は HNO <sub>3</sub> 1 M のデータ	3.3-4
図 3.3.1-5	9 種の溶媒 (n-ドデカン、ヘプタン、ヘキサフルオロベンゼン、 シクロヘキサン、ブロモベンゼン、フルオロベンゼン、クロロベンゼン、 四塩化炭素、ジクロロエタン) 中における TMDGA 抽出剤の (a) NBO 有効電荷および (b) HOMO、LUMO エネルギー値の誘電率依存性	3.3-5
図 3.3.1-6	種の溶媒 (n-ドデカン、ヘプタン、ヘキサフルオロベンゼン、 シクロヘキサン、ブロモベンゼン、フルオロベンゼン、 クロロベンゼン、四塩化炭素、ジクロロエタン) 中における EuTMDGA 錯体形成自由エネルギー $\Delta G$ の誘電率依存性	3.3-6
図 3.3.1-7	反応物系 Eu <sup>3+</sup> (緑色) および TMDGA (青色) と生成物系 [EuTMDGA] <sup>3+</sup> (赤色) の相対自由エネルギー $G$ の誘電率依存性 (誘電率 1 の $G$ を 0eV とした。)	3.3-7
図 3.3.1-8	[EuTMDGA] <sup>3+</sup> 錯体形成自由エネルギー $\Delta G$ の誘電率依存性	3.3-7
図 3.3.1-9	Eu の水 (赤色)、ドデカン (青色)、HFC (緑色) 中での 平均 2 乗変位 (MSD) と拡散係数 ( $D_d$ )	3.3-8
図 3.3.1-10	DFT 計算により構造最適化した (a) [Eu(TMDGA) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup> 錯体の構造と (b) 静電ポテンシャルマップ	3.3-9
図 3.3.1-11	DFT 計算により構造最適化した (a) Eu(TMDGA) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 錯体の構造と (b) 静電ポテンシャルマップ	3.3-10
図 3.3.1-12	Eu 錯体の各熱力学的サイクルにおける錯形成自由エネルギー変化 $\Delta G$	3.3-11
図 3.3.1-13	Am 錯体の各熱力学的サイクルにおける錯形成自由エネルギー変化 $\Delta G$	3.3-11
図 3.3.1-14	n-ドデカンおよびヘキサフルオロカーボン (HFC: C <sub>5</sub> F <sub>10</sub> H <sub>2</sub> ) 中における M(TMDGA) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 錯体 (M = Eu, Am) の構造中の結合長	3.3-12
図 3.3.1-15	構造因子物理量と実験抽出率との線形相関関係図	3.3-15
図 3.3.1-16	構造因子物理量を抽出した 3 種の多面体図 (水色の多面体)	3.3-15
図 3.3.2-1	Eu-O (TMDGA) 間のレナード・ジョーンズ 6, 12 型ポテンシャル： (点線：カーブフィッティングしたポテンシャル曲線、 赤丸点：DFT 計算結果)	3.3-18
図 3.3.2-2	(a) 1ps 後のスナップショットおよび (b) Eu 配位圏を拡大した スナップショット： (Eu: 紫色、C: 黒色、F: 緑色、O: 赤色、N: 薄青色、H: 薄桃色)	3.3-19
図 3.3.2-3	ドデカン系の 2ps 後のスナップショットおよび Eu 配位圏を拡大した	

	スナップショット :	
	(1)NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> イオンが EuTMDGA に 1 配位した系、(2)NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> イオンが EuTMDGA に 2 配位した系、(3)NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> イオンが EuTMDGA に 3 配位した系	3.3-21
図 3.3.2-4	HFC 系の 2ps 後のスナップショットおよび Eu 配位圏を拡大したスナップショット :	
	(1)NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> イオンが EuTMDGA に 1 配位した系、(2)NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> イオンが EuTMDGA に 2 配位した系、(3)NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> イオンが EuTMDGA に 3 配位した系	3.3-21
図 3.3.2-5	大規模計算に用いた計算モデル :	
	(a)EuTMDGA3-20n-ドデカン-3NO <sub>3</sub> 系、(b)EuTMDG3-20HFC-3NO <sub>3</sub> 系	3.3-22
図 3.3.2-6	Diff-GP モデルの概念図	3.3-23
図 3.3.2-7	転移学習による知識転移 (Eu⇒Am)	3.3-24
図 3.3.2-8	逆設計における継続的な機械学習適用の計画	3.3-27
図 3.3.2-9	AACE のメニュー	3.3-27
図 3.3.2-10	AACE 画面 : データのローディング	3.3-28
図 3.3.2-11	AACE 画面 : 転移学習のためのデータ選択	3.3-29
図 3.3.2-12	AACE 画面 : 転移学習のためのデータ表示・確認	3.3-29
図 3.3.2-13	AACE 画面 : ハイパーパラメーター最適化	3.3-30
図 3.3.2-14	AACE 画面 : 転移学習の実施	3.3-30
図 3.3.2-15	AACE 画面 : 転移学習結果の例	3.3-31
図 3.3.2-16	AACE 画面 : Python コードベースの Streamlit を活用したリアルタイム計算・グラフ表示	3.3-31
図 3.3.2-17	AACE 画面 : 学習済みモデルの選択	3.3-32
図 3.3.2-18	AACE 画面 : データ編集画面イメージ	3.3-33
図 3.3.2-19	AACE 画面 : 再学習実施操作画面イメージ	3.3-33
図 3.4.1-1	単結晶試料作製に用いた配位子の化学構造	3.4-2
図 3.4.1-2	単結晶 X 線構造解析装置 SATURN 724 CCD System の外観 (左) および測定部の拡大 (右)	3.4-2
図 3.4.1-3	Terpy の Yb 錯体の結晶構造	3.4-4
図 3.4.1-4	PTA の Yb 錯体の結晶構造	3.4-5
図 3.4.1-5	結晶構造解析で明らかになった配位構造の模式図 (上) と Ln-配位元素間の結合距離	3.4-7
図 3.4.1-6	Ln のイオン半径と ADAAM 錯体 (左) または TEDGA 錯体 (右) の結晶構造における配位結合距離	3.4-7
図 3.4.2-1	BL22XU に設置されている XAFS 測定システム	3.4-9
図 3.4.2-2	Ln の硝酸塩と ADAAM または TEDGA をメタノール中で混合した溶液の Nd-K 吸収端 (左) と Eu-K 吸収端 (右) の XAFS スペクトル	3.4-11
図 3.4.2-3	Ln の硝酸塩と ADAAM または TEDGA をメタノール中で混合した溶液の Nd-K 吸収端 (左) と Eu-K 吸収端 (右) の EXAFS 振動	3.4-11
図 3.4.2-4	Ln の硝酸塩と ADAAM または TEDGA をメタノール中で混合した	

	溶液の Nd-K 吸収端 (左) と Eu-K 吸収端 (右) の EXAFS 動径構造関数	3. 4-12
図 3. 4. 2-5	種々の溶媒を用いて T2EHDGA により Ln を抽出した溶液の Nd-K 吸収端 (左) と Eu-K 吸収端 (右) の XAFS スペクトル	3. 4-14
図 3. 4. 2-6	種々の溶媒を用いて T2EHDGA により Ln を抽出した溶液の Nd-K 吸収端 (左) と Eu-K 吸収端 (右) の EXAFS 振動	3. 4-14
図 3. 4. 2-7	種々の溶媒を用いて T2EHDGA により Ln を抽出した溶液の Nd-K 吸収端 (左) と Eu-K 吸収端 (右) の EXAFS 動径構造関数	3. 4-15
図 3. 4. 3-1	X 線散乱測定による結晶性ポリマーの構造解析の概略図	3. 4-17
図 3. 4. 3-2	小角 X 線散乱 (SAXS) 測定によるゲルなどのネットワーク構造形成の 調査の概念図	3. 4-17
図 3. 4. 3-3	透過 X 線散乱測定を試料調整と装置セットアップ	3. 4-18
図 3. 4. 3-4	n-ドデカン (nDD)、抽出剤 (溶媒名の横の数字は濃度)、硝酸水溶液 ( $\text{HNO}_{3\text{aq}}$ ) による抽出で得られた各溶液の X 線散乱パターン	3. 4-19
図 3. 4. 3-5	n-ドデカン (nDD)、Eu、抽出剤 (溶媒名の横の数字は濃度)、 硝酸水溶液 ( $\text{HNO}_{3\text{aq}}$ ) による抽出で得られた第 3 相の X 線散乱パターン	3. 4-21
図 3. 4. 3-6	n-ドデカン (nDD)、Eu、抽出剤 (溶媒名の横の数字は濃度)、 硝酸水溶液 ( $\text{HNO}_{3\text{aq}}$ ) による抽出で得られた有機相の X 線散乱パターン	3. 4-21
図 3. 4. 3-7	n-ドデカン (nDD)、Nd、抽出剤 (溶媒名の横の数字は濃度)、 硝酸水溶液 ( $\text{HNO}_{3\text{aq}}$ ) による抽出で得られた第 3 相の X 線散乱パターン (緑線は小角側で強度にずれが生じたため、補正をかけたパターンを 緑点線で示す。)	3. 4-22
図 3. 4. 3-8	NANO-Viewer を用いた透過 X 線散乱測定装置の装置セットアップ	3. 4-23
図 3. 4. 3-9	硝酸水溶液 ( $\text{HNO}_{3\text{aq}}$ ) および 1 mM の金属種 (Eu, Nd, Ce) 混合硝酸水溶液、XF の X 線散乱パターン (20 分照射)	3. 4-23
図 3. 4. 3-10	n-ドデカン (nDD) とヘキサン酸 (80 : 20) の混合溶液、1 mM Eu、Nd、Ce 含有硝酸水溶液 ( $\text{HNO}_{3\text{aq}}$ ) による抽出で得られた有機相の X 線散乱パターン	3. 4-24
図 3. 4. 3-11	T2EHDGA 入り n-ドデカン (nDD) とヘキサン酸 (80 : 20) の混合溶液、 1 mM Eu、Nd、Ce 含有硝酸水溶液 ( $\text{HNO}_{3\text{aq}}$ ) による抽出で得られた 有機相の X 線散乱パターン	3. 4-25
図 3. 4. 3-12	T2EHDGA 入り n-ドデカン (nDD) とヘキサン酸 (80 : 20) の混合溶液、 1 mM Eu、Nd、Ce 含有硝酸水溶液 ( $\text{HNO}_{3\text{aq}}$ ) による抽出で得られた 有機相の SAXS パターン	3. 4-26
図 3. 4. 3-13	フッ素系溶媒 (XF) とヘキサン酸 (80 : 20) の混合溶液、1mM Eu、Nd、Ce 含有硝酸水溶液 ( $\text{HNO}_{3\text{aq}}$ ) による抽出で得られた有機相の X 線散乱パターン	3. 4-27
図 3. 4. 3-14	T2EHDGA 入りフッ素系溶媒 (XF) とヘキサン酸 (80 : 20) の混合溶液、 1 mM Eu、Nd、Ce 含有硝酸水溶液 ( $\text{HNO}_{3\text{aq}}$ ) による抽出で得られた 有機相の X 線散乱パターン	3. 4-27

図 3. 4. 3-15	T2EHDGA 入り n-ドデカン (nDD) とヘキサン酸 (80 : 20) の混合溶液、 1 mM Eu、Nd、Ce 含有硝酸水溶液 (HNO <sub>3</sub> aq) による抽出で得られた 有機相の SAXS パターン	3. 4-28
図 3. 5-1	多段式ミキサセトラに染料を加えた有機相を流している様子	3. 5-1
図 3. 5-2	Isopar L を溶媒に用いた場合の(1)バッチ抽出試験と (2)連続抽出試験結果	3. 5-2
図 3. 5-3	Vertrel XF を溶媒に用いた場合のバッチ抽出試験と連続多段抽出結果	3. 5-3
図 3. 5-4	混合溶媒を用いた際の T2EHDGA による Eu 抽出に及ぼす抽出剤濃度依存性 .....	3. 5-4
図 3. 5-5	T2EHDGA を混合溶媒を用いた際の Eu 抽出に及ぼす硝酸濃度依存性	3. 5-4
図 3. 5-6	多段式ミキサセトラにおける段構成	3. 5-5
図 3. 5-7	混合溶媒による連続多段抽出シミュレーション結果	3. 5-6
図 3. 6-1	フッ素系溶媒の工学適用に向けた検討プロセス	3. 6-2

## 略語一覧

ADAAM	: 2, 2' - (n-hexylimino) bis (N, N-di-n-butylacetamide)
19SSD	: 19-element Ge Solid State Detector (19 素子 Ge 半導体検出器)
CAM-B3LYP	: Coulomb-Attenuating Method Becke 3-parameter Lee-Yang-Parr (クーロン減衰法を考慮した Beck 3-parameter Lee-Yang-Parr ハイブリッド 汎関数)
CMPO	: Octyl (phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoyl methylphosphine oxide
DFT	: Density Functional Theory (密度汎関数理論)
DGA	: Di-glicol Amide (ジグリコールアミド)
ESI-TOF-MS	: Electro Spray Ionization Time-of-Flight Mass spectrometer
EXAFS	: Extended X-ray Absorption Fine Structure (広域 X 線吸収微細構造)
GC-MS	: Gas Chromatography - Mass spectrometry (ガスクロマトグラフィー質量分析法)
GGA	: Generalized Gradient Approximation (一般化勾配近似)
GP	: Gaussian Process (ガウスプロセス)
GUI	: Graphical User Interface (グラフィカルインターフェース)
HC	: Hydrocarbon (炭化水素)
HFC	: Hydrofluorocarbon (ハイドロフルオロカーボン)
HFO	: Hydrofluoroolefin (ハイドロフルオロオレフィン)
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton nuclear magnetic resonance (プロトン核磁気共鳴)
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital (最高被占軌道)
HONTA	: N, N, N', N', N'', N'' -hexaethyl nitrilotriacetamide
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography (高速液体クロマトグラフ)
HSP	: Hansen Solubility Parameter (ハンセン溶解度パラメータ)
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (誘導結合プラズマ発光分光分析法)
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (誘導結合プラズマ質量 分析法)
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (誘導結合プラズマ発光分光分析法)
IEFPCM	: Integral Equation Formal-ism Polarizable Continuum Model (連続誘電体モデル)
LCR メーター	: 抵抗器 (R)、コイル (L)、コンデンサ (C) を直列または並列に接続した電気 回路
LC-MS	: Liquid Chromatography - Mass Spectrometry (液体クロマトグラフィー質量分析法)
Ln	: Lanthanide (ランタノイド)
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital (最低空軌道)
MA	: Minor Actinide (マイナーアクチノイド)

MD	: Molecular Dynamics (分子動力学)
MI	: Materials Informatics (マテリアルズインフォマティクス)
MSD	: Mean Square Displacement (平均二乗変位)
NPT	: Number of particles, Pressure, Temperature (粒子数・圧力・温度一定)
NVT	: Number of particles, Volume, Temperature (粒子数・体積・温度一定)
PAW	: Projector Augmented-Wave (射影補強波法)
PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional (Perdew-Burke-Ernzerhof 交換相関汎関数)
PF	: Photon Factory
PTA	: N-phenyl-1,10-phenanthroline-2-carboxamide
PUREX	: Plutonium Uranium Redox Extraction (プルトニウム-ウラン溶媒抽出)
SAXS	: Small Angle Xray Scattering (小角 X 線散乱)
SCRf	: Self-Consistent Reaction Field (自己無撞着反応場)
SPring-8	: Super Photon ring-8 GeV
T2EHDGA	: <i>N, N, N', N'</i> -tetra(2-ethylhexyl)-diglycolamide (テトラ 2-エチルヘキシルジグリコールアミド)
TBP	: Tri-butyl Phosphate (リン酸トリブチル)
UI	: User Interface (ユーザーインターフェース)
USAXS	: Ultra Small Angle X-ray Scattering (超小角 X 線散乱)
VASP	: Vienna Ab initio Simulation Package (ウィーン大学で開発された第一原理計算パッケージ)
XAFS	: X-ray Absorption Fine Structure (X 線吸収微細構造)
XANES	: X-ray Absorption Near Edge Structure (X 線吸収端近傍構造)
19SSD	: 19-element Ge Solid State Detector (19 素子 Ge 半導体検出器)

## 概略

### 【研究背景】

再処理工場の安全性を飛躍的に高めるため、また課題となっている使用済み MOX 燃料再処理、高燃焼度化燃料再処理におけるマイナーアクチノイド (Minor Actinide : 以下、MA と略記。) 分離を達成するため、高い耐放射線性や引火点が無いといった優れた特性、固有の安全性を有する“フッ素系スーパー溶媒”をマテリアルズ・インフォマティクス (Materials Informatics : 以下、MI と略記。) の手法を活用して探査する。新規フッ素系溶媒 (hydrofluorocarbon : 以下、HFC と略記。) について抽出実験、化工物性取得、計算科学 (第一原理計算) を駆使して溶媒効果を理解する。MA の模擬としてランタノイド (Lanthanide : 以下、Ln と略記。) を用いて溶媒効果、メカニズムを徹底解明し、知見をデータベース化する。分配比の相関性からフッ素系スーパー溶媒分子の構造設計を行う逆アプローチに挑戦する。化学計算は実験と突き合わせながら複雑系への展開し、連続多段抽出試験とプロセス解析から工学的側面に及ぼす影響までを明らかにする。これら重要な知見を集約し、工学課題を、プラントメーカーと連携して社会実装に向けた課題の整理とその対応について検討する。理学から工学に跨った挑戦的な基盤研究を行う。

### 【解決すべき課題】

MA は少量でも高発熱性、高放射毒性であり、使用済み核燃料中の存在割合としては小さいものの、その分離は大きな影響を後段の廃棄物や処分場面積等に与える。そのため、将来の再処理では U、Pu の回収とともに MA 分離が世界的に検討されている。しかしながら、MA 抽出は使用済み核燃料中に MA よりはるかに多く存在する Ln と化学的性質が類似しており、効率的な MA 分離が難しい現状が有る。MA の Ln からの分離は、pH 領域においては可能な系が報告されている。しかしながら、高レベル廃液では数 mol/L と高い酸濃度であり、このような領域で MA/Ln 分離可能な抽出剤は報告されていない。また、MA 抽出用の抽出剤は窒素ドナー系が多いが、窒素の孤立電子対がプロトンにより失活することに起因するため、本質的に困難である。分離対象の Ln と MA は溶液中で 3 価が安定であり、イオン半径、水和挙動など化学的性質が大変類似している。一方で、抽出に用いる有機溶媒の種類によって抽出具合が変化する、いわゆる“溶媒効果”が知られているが、詳細なメカニズムは明らかにされていない。MA 抽出剤は溶解度が低いことが知られており、これは、抽出剤の性質そのものに加えて、原子力で用いられるドデカンに起因する面も有る。安全性等の観点から常温で溶液であるものの中で引火点や沸点が高いという観点からドデカンが用いられているが、フッ素溶媒であれば引火点を有しないものも多数報告されており、また物質を溶かす能力が高いことでも知られている。そこで、本研究ではフッ素系溶媒を中心に溶媒の探査によって、MA 分離の課題を解決することを目指す。MA 分離の課題解決が処分場負荷低減や多様な原子力システムの検討を可能とし、閉塞感有る核燃料サイクル事業を加速させることができるものと考えられる。

### 【本研究の目的】

本研究では MA 分離の諸課題を解決し得る“スーパー溶媒”を探査するスキームを構築し、良い抽出系を見出すことを目的とする。そのために、熱力学 (抽出) データ、溶媒化工物性デ

ータ、科学計算、メカニズム検証、実機適用性、社会適用性について検討する。原子力では放射性物質や核燃料を使う点、施設の制約や多大なコストがかかるため、効率的な実験が求められる。そこで、多様な機械学習のスキームを駆使して効率的な研究開発のためのスキームの構築も目標としている。本研究で構築する考え方は、その他の多数の抽出系に展開することができる。他分野も見据えた波及を目指すことも目的としている。

## 【本研究の実施内容】

本研究では以下を実施する。

- (1) 熱力学データの取得
  - ①抽出剤と溶媒の調製
  - ②溶媒抽出データの取得
  - ③放射線の影響解明
- (2) 新溶媒による抽出挙動シミュレーションのための化工物性データ取得  
(再委託先：令和4年4月まで京都大学、令和4年5月以降原子力機構)
  - ①化工物性データの取得
- (3) 計算検討
  - ①理論計算による抽出支配因子の解析
  - ②大規模第一原理 MD 計算による現実系の模擬と実験・理論計算へのフィードバック
- (4) 錯体の構造解析
  - ①単結晶 X 線構造解析（再委託先：原子力機構）
  - ②放射光 EXAFS（再委託先：原子力機構）
  - ③溶液散乱実験
- (5) 連続多段抽出とプロセス解析
- (6) 工学適用に向けた課題検討（再委託先：三菱重工業）
- (7) 研究推進

## 【本研究の成果】

最終年度の令和5年度は、令和4年度までの実験、計算検討を踏まえて、機械学習検討を強化した。多様な溶媒での溶媒抽出データの取得、当初の計画には無かったが、アメリシウム (Am) を用いた抽出データも取得し、模擬物質である Eu から Am の抽出挙動を推察する転移学習の実装とその有用性を示した。スーパー溶媒として、1. 単一フッ素系溶媒 と 2. 混合溶媒系について、溶媒候補を選定する逆設計手法を構築し、これのアプリケーション化までを達成した。研究の中で、フッ素系溶媒、ハイドロフルオロカーボンである 2,3-dihydrodecafluoropentane (HFC 43-10mee、商標名 Vertrel XF、以後 XF と略称。) をフッ素系溶媒のリファレンスとして多くの実験を行った。一方で、この XF は極めて安定ゆえに放射線環境下では溶解している抽出剤が放射線のダメージを受けて放射線劣化が早まる課題を見出していた。しかし、これも長鎖カルボン酸の添加により抑えることができることを明らかにしている。溶媒探査問題には化工物性であるハンセン溶解度パラメータ (Hansen Solubility Parameter: 以下、HSP と略記。) が有用であることを突き止め、この物性値や溶解性を重回帰により推算す

るモデルを作成した。溶媒分子構造を SMILES で表示し、そこから HSP 値や構造の特徴量を抽出し、Eu 並びに Am の抽出率を推算するモデルを作成した。これをさらに高度化し、Eu のデータから、Am のデータを推算する転移学習モデルを作成し、その適用性を評価した。計算検討では、令和 4 年度から抽出率の傾向を説明し得る多数の因子の特定などを進めたが、第一原理分子動力学計算のような高コストの計算は今回のような溶媒分子構造探索問題においては過剰である可能性があり、やはり HSP を用いた検討が効果的であると結論付けた。抽出率が良くなる溶媒を探索する逆設計問題を選定し、機械学習により候補となる溶媒を提案するスキームを作成した。これを突き詰めると、アクチノイド実験者を補助しながら実験を効率化させていくことが重要であることに気が付き、実験者が使いやすいように機械学習をアプリケーション化した。メカニズムに関する検討としては単結晶 X 線構造解析、抽出錯体の XAFS、溶液散乱データの取得と解釈も進展した。メカニズム研究は、機械学習において、有用な特徴量を見出す際にヒントともなり得る。また、連続多段抽出についてはバッチ式抽出試験結果を用いたプロセス計算によって、工学適用した際のプロセス仕様を示すことができた。これにより、バッチ抽出試験から工学適用に向けた検討が加速される。社会実装においては、難燃性という有利点に加え、既往のフッ素系化合物を扱うプロセスの処理技術の適用が可能である見通しを得た。研究推進では、令和 5 年度も電力や各研究機関などの事業者側からの意見を取り入れるため、外部評価委員会も実施した。また、プログラムアドバイザーの松井孝太先生とも定期的に対面並びにオンラインで議論を行い、本事業での機械学習 moderu のモデルの選定やアプリケーション作成において有益なアドバイスを得て、研究を進捗させることができた。

以上、初年度から最終年度に至る 3 年間で、これまで殆どアプローチされていなかった MA 抽出における溶媒探索に対して機械学習を取り入れたアプローチを開発し、今後の分離研究の加速に資することができ、想定以上の成果が得られた。

## 1. はじめに

核燃料サイクル推進の上で重要である再処理工程における、MA 分離の課題に取り組む。再処理工場は本質的に安全に関するリスクが存在し、少しでも向上させることは重要である。また、再処理は核燃料サイクルにおいて上流の炉心から下流の処分をつなぐ結節点であり、多様なシナリオに対応できることが求められる。核燃料サイクル技術は長らく研究開発が進められてきたが、幾つかの課題が有る。例えば既往の再処理は MA 存在量の多い MOX 使用済み燃料再処理を想定しておらず、サイクル条件に対する裕度が少ない。高速炉開発の停滞や政策変更に伴うシナリオ変更に対して既往の再処理では柔軟な対応が難しい。MA 分離といった再処理条件が決まらなければ廃棄体組成が決まらず、サイクル前段と後段が結節されない。したがって、再処理は多様な炉型、運転、処分要件に対応するニーズが存在する。また、再処理プロセス性能は抽出剤性能にも左右されるが、要求を満たす性能の MA 抽出剤は報告されていない。高効率に MA 分離が可能となればサイクル全体、特に廃棄体の有害度低減へのインパクトは大きい。MA がどれだけ有機相に移行したかを示す分配比のみならず、高い分離係数、高い抽出容量、高い耐放射線性と、第三相を形成しないこと等も重要である。これら課題を解決するため、抽出剤ではなく抽出溶媒自体の検討を東京工業大学、京都大学で進める。原子力で用いられる *n*-ドデカンといったヒドロカーボン (Hydrocarbon : 以下、HC と略記。) に対して他分野でも近年注目されているヒドロフルオロカーボン (Hydrofluorocarbon : 以下、HFC と略記。) あるいはヒドロフルオロオレフィン (Hydrofluoroolefin : 以下、HFO と略記。) は幾つかの有利な点を有する。MA 模擬として一連の Ln の抽出挙動、溶媒化工物性、耐放射線性、溶液中の凝集体形成など基礎的な理解を基盤とし、相関を見出し、“溶媒効果”の観点から現象を理解する。化学計算において一般的な連続誘電体モデルでの溶媒効果を考慮して抽出錯体と近接溶媒分子の相互作用を見積もり、分子動力学 (Molecular Dynamics : 以下、MD と略記。) 計算による溶媒化工物性推算、相分離性、抽出錯体や溶媒の凝集効果を評価する。さらに、酸を考慮した MD 計算により相分離、抽出錯体や溶媒の凝集効果、分子の拡散性を評価し、最終的にはスーパーコンピュータ (スパコン) を用いた第一原理 MD 計算による抽出錯体・水相・有機相の複雑系に及ぼす溶媒の効果を解明する。得られた知見をさらに多段式ミキサセトラに展開し、抽出プロセス解析まで結節させることでマイクロからマクロまでの現象を計算科学も援用して明らかにする。結果はデータベース化し、重回帰分析などの統計解析モデルを作成することで未知の溶媒における特性と分配比、工学適用性まで推察可能なスキームの構築を目指す。メーカーによる社会実装の観点からの工学適用性の検討も実施し、社会のニーズに則った“フッ素系スーパー溶媒”による再処理工程、原子力システムの革新を狙う。表 1-1 に本研究で探索するフッ素系新溶媒について概説する。HFC あるいは HFO は引火性ゼロ、人体毒性ゼロ、オゾン層破壊係数ゼロという高い安全性を有する。このため我々は HFC を用いた安全、低リスクな溶媒抽出プロセスの可能性を探ってきた。再処理工場は「酸化性の硝酸」、「還元性の抽出剤」や「引火性の有る希釈剤 (*n*-ドデカン)」、「酸化還元性の有る U、Pu 等」が多種かつ大量に存在するため、火災・爆発の潜在的リスクが高い施設である。したがって、フッ素系新希釈剤 (HFC、HFO) に代替できれば、再処理工場で有機溶媒を扱うプロセスから火災・爆発の潜在リスクが排除できる。安全性の各段の向上のみならず、MA 抽出剤が有機相に溶けにくいことや第三相が形成されやすいといった課題を解決できる可能性が有る。一方で HC と HFC、HFO の差異

の由来やメカニズム、実機適用時に重要な放射線環境下での挙動など、不明点がある。そこで、本研究では実験と計算科学を融合したMIのアプローチを採用する。新規フッ素系スーパー溶媒の探査とアプローチを図1-1に示す。まず、既往のHCと市販のHFC、HFOでの溶媒分子構造と化工物性、分配比、錯体構、金属イオンと抽出剤のドナー元素との錯形成強さに及ぼす

表 1-1 市販のフッ素系溶媒 (HFC、HFO) の構造と物性値

物質クラス (商品クラス)	HFC (Vertrel)		HFO (Opteon)	
	製品名	XF	SF33	SF10
構造式				
b.p. /°C	55	33	110	
熱的安定性	優	可	可	
蒸発潜熱 kJ/kg	28.4	166	35.2	
誘電率	1.3	—		
水の溶解/ppm	2.2	—		
水への溶解/ppm	140	(7-8)x10 <sup>2</sup>		
ODP (オゾン層破壊)	0	0	0	
GWP (温室効果)	<b>1650</b>	2.0	<10	

影響、さらに抽出錯体同士の相互作用や酸に関する知見を得る。その後、仮想的な溶媒分子構造を作成し、MIで得られた相関から分配比や化工物性を推算することで効率的に優れた抽出系を見出す。HFCを化学的な観点で考察すると、フッ素は多数の電子を有するため表面電化密度が高く、溶媒分子同士の相互作用が弱く、溶媒分子は剛直に振る舞うと予想されるが、こういった違いが溶媒化工物性や抽出性能にどう影響するかは、系統的な実験と計算によるメカニズム検討が必要である。しかしながら、すべての溶媒についてデータ取得するのは困難であり、MIの手法による効率的な実験、多因子間の相関関係・推算式の導出が有効である。MA抽出挙動には多様な因子が影響すると考えられ、本研究では抽出実験と計算検証に加えて、溶媒の多様な化工物性（粘性、密度、界面張力、酸抽出量、水分量）や耐放射線性といった観点からも検討を進める。HFCを取り扱うプロセスの実機適用性、工学適用性の観点からプラントメーカーの知見を反映させ、社会実装を見据えた検討も実施する。以上により、核燃料サイクルにおいて、炉心と処分の中間に位置する重要な再処理工程において課題となっているMA分離の工程の課題解決を目指す。

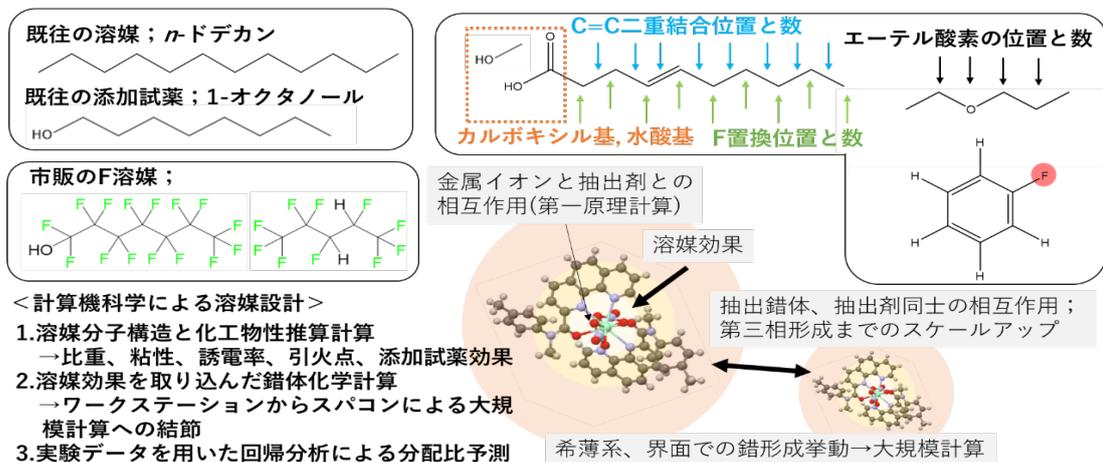


図 1-1 新規フッ素系スーパー溶媒の探査とアプローチ

## 2. 業務計画

### 2.1 全体計画

本業務の全体計画図を図 2.1-1 に示す。

研究項目	令和3年度	令和4年度	令和5年度
(1)熱力学データの取得 ①抽出剤と溶媒の調製	実験準備、合成 ↔	抽出剤合成、溶液調製 ↔	抽出剤合成、溶液調製 ↔
②溶媒抽出データの取得	抽出データ取得 ↔	抽出データ取得 ↔	抽出データ取得 ↔
③放射線の影響解明	放射線影響の解明 ↔	放射線影響の解明 ↔	放射線影響の解明 ↔
(2)新溶媒による抽出挙動シミュレーションのための化工物性データ取得 (令和4年4月まで京都大学、令和4年5月以降原子力機構)			
①化工物性データの取得	実験準備 ↔	化工物性データ取得 ↔	化工物性データ取得 ↔
(3)計算検討			
①理論計算による抽出支配因子の解析	解析体系作成、予備計算 ↔	理論計算による抽出支配因子の解析 ↔	理論計算による抽出支配因子の解析 ↔
②大規模第一原理 MD 計算による現実系の模擬と実験・理論計算へのフィードバック	解析体系作成、予備計算 ↔	大規模第一原理 MD 計算 ↔	大規模第一原理 MD 計算 ↔
(4)錯体の構造解析			
①単結晶 X 線構造解析 (原子力機構)	実験準備 ↔	単結晶 X 線構造解析 ↔	単結晶 X 線構造解析 ↔
②放射光 EXAFS (原子力機構)	放射光 EXAFS ↔	放射光 EXAFS ↔	放射光 EXAFS ↔
③溶液散乱実験	実験準備 ↔	溶液散乱実験 ↔	溶液散乱実験 ↔
(5)連続多段抽出と分離プロセス解析			
①多段式ミキサセトラの流動試験		流動試験 ↔	
②多段式ミキサセトラを用いた連続抽出試験とプロセス解析		連続抽出試 ↔	連続抽出試験・プロセス解析 ↔
(6)工学適用に向けた課題検討 (三菱重工業)			
①プロセス要件の検討・課題整理		技術基準・規格の調査 ↔	プロセス要件・課題検討 ↔

図 2.1-1 全体計画図

## 2.2 令和5年度の成果の目標および業務の実施方法

### 2.2.1 熱力学データの取得

#### ①抽出剤と溶媒の調製

令和4年度の検討を継続した。抽出剤と溶媒を選定・購入して抽出剤の溶解度や相状態を確認し、抽出実験や物性評価試験を行った。選定した抽出剤について多段式ミキサセトラ試験のために大量合成を行った。

#### ②溶媒抽出データの取得

令和4年度までの検討を継続した。MAを模擬したランタノイドについて、多様な条件での抽出データを取得し、機械学習に供した。機械学習結果を反映させて抽出データを取得し、逆設計による溶媒探査を実施した。

#### ③放射線の影響解明

令和4年度の検討を継続した。東京工業大学ゼロカーボンエネルギー研究所のCo-60線源を用いてガンマ線照射を行った溶媒中の劣化物の組成を分析した。ガンマ線照射後の溶媒を用いて抽出実験も行い、放射線影響を明らかにした。

### 2.2.2 新溶媒による抽出挙動シミュレーションのための化工物性データ取得

(再委託先：原子力機構)

#### ①化工物性データの取得

整備した測定機器を用いて、各条件の抽出溶媒に化工物性データを取得し、まとめた。取得した化工物性データと東京工業大学で実施の計算シミュレーションの結果を比較検討し、機械学習に供した。計算結果のフィードバックを受けて、必要に応じて追加でデータ取得を行った。

### 2.2.3 計算検討

#### ①理論計算による抽出支配因子の解析

令和3、4年度に作成した解析体系や予備計算結果を反映し、理論計算による抽出支配因子の解析を実施した。理論計算により得られた物理量と実験による抽出率などの物理量との相関性を評価することで、抽出特性を支配する物理的・化学的因子を特定する検討を継続し、まとめた。

#### ②大規模第一原理MD計算による現実系の模擬と実験・理論計算へのフィードバック

令和4年度に引き続き低コストなモデルの計算から高コストに至るまでの計算を実施し、スパコンでの大規模第一原理MD計算を実施した。ラボ機での計算については令和4年度に実施した市販のHFC溶媒を想定した計算結果のエネルギー物理量、推算した化工物性をテーブル化し、MIの手法を基に、令和5年度までで得られた実験値との重回帰分析を行い、令和5年度のフッ素系溶媒探査につなげた。

### 2.2.4 錯体の構造解析

#### ①単結晶X線構造解析（再委託先：原子力機構）

幾つかの典型的な抽出剤について単結晶X線構造解析を行った。

## ②放射光 EXAFS（再委託先：原子力機構）

SPring-8 のマシンタイムを利用して、令和 4 年度に引き続き多様な条件における抽出錯体の XAFS スペクトルを取得した。単結晶構造乃至は溶媒効果を考慮して最適化計算を行った体系を用いて理論フィッティングを行い、溶媒中の配位数や結合距離といった構造パラメータを取得・整理し、考察をまとめた。

## ③溶液散乱実験

令和 4 年度に引き続き、様々な条件の抽出錯体入りの有機相の溶液散乱実験を行い、散乱パターンから凝集構造を考察した。溶媒が凝集体形成に及ぼす影響について考察をまとめた。

### 2.2.5 連続多段抽出と分離プロセス解析

令和 4 年度の検討を継続した。選定した溶媒について、多段式ミキサセトラを用いた流動試験や連続抽出試験を行い、工学適用性に関する考察をまとめた。

### 2.2.6 工学適用に向けた課題検討（再委託先：三菱重工業）

MA 抽出使用機器の技術仕様、およびフッ素系溶媒の廃棄物処理条件を調査し、フッ素系スーパー溶媒の工学適用に向けたプロセス要件を検討した。

### 2.2.7 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間の連携を密にして、研究を進めるための打ち合わせや外部評価委員会を開催した。また、機械学習モデルの選定やその実機適用などについて、プログラムアドバイザーの松井孝太先生とも適宜議論を進めた。

### 3. 業務の実施内容および成果

#### 3.1 熱力学データの取得【R3-R5】

##### 3.1.1 抽出剤と溶媒の調製【R3-R5】

###### 【令和4年度までの実施内容および成果の概要】

令和3年度は、MA、Lnの一括抽出剤として知られ、高レベル廃液相当の高い硝酸濃度で働くジグリコールアミド系抽出剤のうち、抽出性能は低い、溶解性が高いことで知られる2-エチルヘキシル基を有するもの(T2EHDGA)を中心に合成した(図3.1.1-1)。

令和4年度は、LnのMAへの随伴を少しでも低減させた方が抽出プロセスとして合理化されるため、研究例が豊富な抽出剤として、octyl(phenyl)-*N,N*-diisobutylcarbamoyl methylphosphine oxide(CMPO)とalkyl diamidoamine(ADAAM)についても検討した。

###### 【令和5年度の実施内容および成果】

令和5年度は、令和4年度の検討を継続し、機械学習の深化のために再度T2EHDGAについて検討し、抽出剤としては、T2EHDGAを選定し多段式ミキサセトラ試験のために大量合成(100g以上)を行った。また、溶媒としては、Vertrel XF単体またそれに有機酸を添加したものを選定・調整し抽出剤の溶解度や相状態を確認し、抽出実験や物性評価試験を行った(3.1.2参照)。

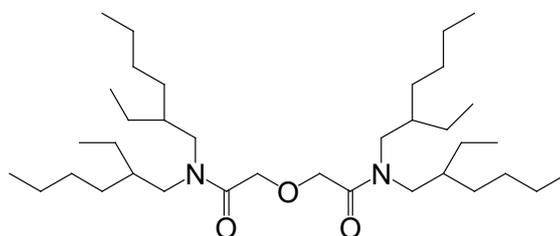


図3.1.1-1 令和5年度に検討したT2EHDGA

##### 3.1.2 溶媒抽出データの取得【R3-R5】

###### 【令和4年度までの実施内容および成果の概要】

令和3年度は、MAの模擬物質であるLnを用いて多様な条件で溶媒抽出実験を行った。その結果を用いて、機械学習スキームの1つであるガウスプロセス(Gaussian Process: 以下、GPと略記。)モデルを用いた実験計画法を援用した効率的な抽出データの取得についても示した。また、多様なフッ素系溶媒へのT2EHDGAの溶解性試験、それに引き続く抽出実験を行った。

令和4年度は、前年度の抽出実験を継続しつつ、アメリカシウム(Am)の抽出データも取れるように調整し、T2EHDGAによるAm抽出に及ぼす硝酸濃度依存性や抽出剤濃度依存性を取得した。令和3年度にデータ取得したDGA(Di-glycol Amide:ジグリコールアミド)以外の典型的なMA抽出剤として、CMPOとADAAMについても溶解性、抽出試験を行った。機械学習としてはT2EHDGAによるEu抽出結果を分子構造から推算するスキームを、HSPiPソフトを用いてSMILES形式で示した分子構造から構造の特徴量やHSP値を推算し、それらを用いた重回帰によって抽出率を推算できるように調整した。これをPythonに実装し、Lasso、Ridge、勾配ブースティング決定木(Gradient Boosting Decision Tree: 以下、

GBDT と略記。) モデルでの回帰を行ったところ、単純な HSPiP ソフトを用いた重回帰よりも良い推算結果が得られ、GBDT で最も良い回帰結果が得られた。令和 3 年度に課題として挙がっていたフッ素系溶媒が極めて放射線に対して強く、大過剰に存在する溶媒分子での活性種のクエンチが不十分で、抽出剤自身の放射線劣化が速いという課題に対し、混合溶媒が有効であることが示唆された。幾つかの機械学習検討を実施した。令和 3 年度に準備した抽出データや溶媒化工物性データを用いた単回帰、化工物性やその他の情報を組み合わせて重回帰分析を行い、良好な結果を得た。また令和 3 年度から導入を開始した KNIME のワークフロー作成、Python のコードの移植、Docker 導入、機械学習モデルを管理する MLFlow の導入など計算環境を整えた。

### 【令和 5 年度の実施内容および成果】

令和 5 年度は、これらを踏まえて、単一溶媒のデータを機械学習のために整理しつつ、混合溶媒でのより精緻な抽出データを取得した。その際も、令和 4 年度までの検討と同様に抽出剤の溶解度や相状態を確認し、抽出実験や物性評価試験を行った。なお、溶媒の溶解性を判定する機械学習も整備し、援用できるようにした。加えて、東北大学金属材料研究所 附属量子エネルギー材料科学国際研究センターにおいて、混合溶媒を含めた多様な溶媒での Am 抽出実験データを取得した。Am 抽出データも、令和 4 年度の取り組みと同様に HSPiP を用いて HSP 値をベースとした重回帰処理により、限られた抽出条件ではあるが、溶媒分子構造からの抽出率の推定ができるスキームを作成した。最後に溶媒分子の逆探査問題に取り組み、そのスキームをアプリケーションの形で整備した。

#### (1) 抽出試験

令和 4 年度に取得した溶媒の中から幾つかを選定・購入して抽出実験を行った。抽出剤としては、T2EHDGA を用いた (図 3.1.1-1)。溶媒としては、Vertrel XF に対して、令和 4 年度に選定した炭素数が 6 の長鎖カルボン酸添加試薬として、ヘキサン酸を用い、Vertrel XF : ヘキサン酸 = 8 : 2 となるように溶媒を調整し、実験に用いた (図 3.1.2-1)。

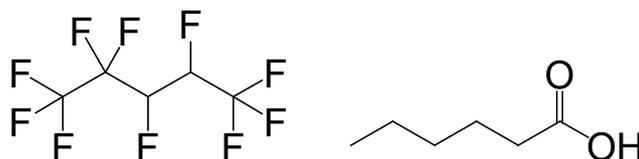


図 3.1.2-1 用いたフッ素系溶媒 (Vertrel XF) とヘキサン酸の分子構造

抽出剤の性能を評価する際には、溶解し、かつ相状態が悪化しない条件で抽出試験条件が望ましい。ここでは機械学習に供するため、同一条件で多くの溶媒で溶解する濃度として、抽出剤は 20 mM とした。抽出剤、金属イオン種によっても抽出に適した酸濃度は異なるが、Am はトレーサー濃度、硝酸濃度は 3 M とした。本抽出に際して 3 M 硝酸による予備抽出を実施し、予め水相と有機相の活量を合わせた。令和 4 年度までは耐放射線性も想定して、混合溶媒を検討したが、適切な有機酸の選定のための抽出実験であったため、

選定した長鎖カルボン酸を設定し、抽出剤濃度と硝酸濃度依存性を調査した。ヘキサン酸（炭素数 6）を用いた。水相中の金属イオン濃度を 10 mM、硝酸濃度は高レベル廃液相当の 3 mol/L、有機相は抽出剤としては T2EH-DGA、抽出剤濃度は 100 mM とした。振とう時間は 30 分、抽出時の温度は 20 °C とした。抽出後は、遠心分離をした上で水相を採取し、誘導結合プラズマ質量分析法（Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry：以下、ICP-MS と略記。質量分析装置：ICPMS-2030、島津製作所）によって水相中の元素濃度を測定した。Am については、ICP-MS/MS（Agilent-8900）。本装置は極めて精度が高く、ppq オーダーまでの分析が可能であった。したがって、放射能を用いた Ge 半導体検出器による測定よりも良い精度での分析ができたため、ICP-MS/MS を用いることとした。なお、Am の ICP 用の検量液は、アルファスペクトロメトリーによる絶対値の確認を行った。また、抽出率および分配比の定義を以下に示した。

$$\%E = C_{\text{Org, after}}/C_{\text{initial}} \times 100 = (C_{\text{initial}} - C_{\text{aq, after}}) / C_{\text{initial}} \times 100$$

$$D = C_{\text{Org, after}}/C_{\text{aq, after}}$$

ここで  $C_{\text{Org, after}}$  は抽出後の有機相中の元素濃度、 $C_{\text{initial}}$  は抽出前の水相中の元素濃度、 $C_{\text{aq, after}}$  は抽出後の水相中の元素濃度である。

図 3.1.2-2、図 3.1.2-3 に混合溶媒における Eu（MA を模擬したランタノイドとして Eu を用いた。）抽出に及ぼす抽出剤濃度依存性と、硝酸濃度依存性を示した。抽出剤濃度依存性において高レベル廃液相当の 3 M では、log/log プロットの傾きが 0.6 となった。本来は活量の変化や他の多数の平衡も考慮すべきだが、この結果は DGA と金属イオンの量論比が、概ね 1 : 1 であることを示唆している。通常は  $\text{Eu}^{3+}$  に対して DGA は 3 倍、すなわち  $\text{Ln} : \text{DGA} = 1 : 3$  程度で配位することが知られている。したがって、有機酸の添加による溶媒物性の変化により、抽出錯体の構造が変化することを意味している。したがって、抽出錯体入りの混合溶媒系で例えば放射光 XAFS 実験により XAFS 振動並びに動径構造関数を取得し、錯体モデルでのフィッティングなどを行うことで明らかとなる。サブテーマ (5) 連続多段抽出と分離プロセス解析においては、この抽出データを用いてプロセス解析を行った。

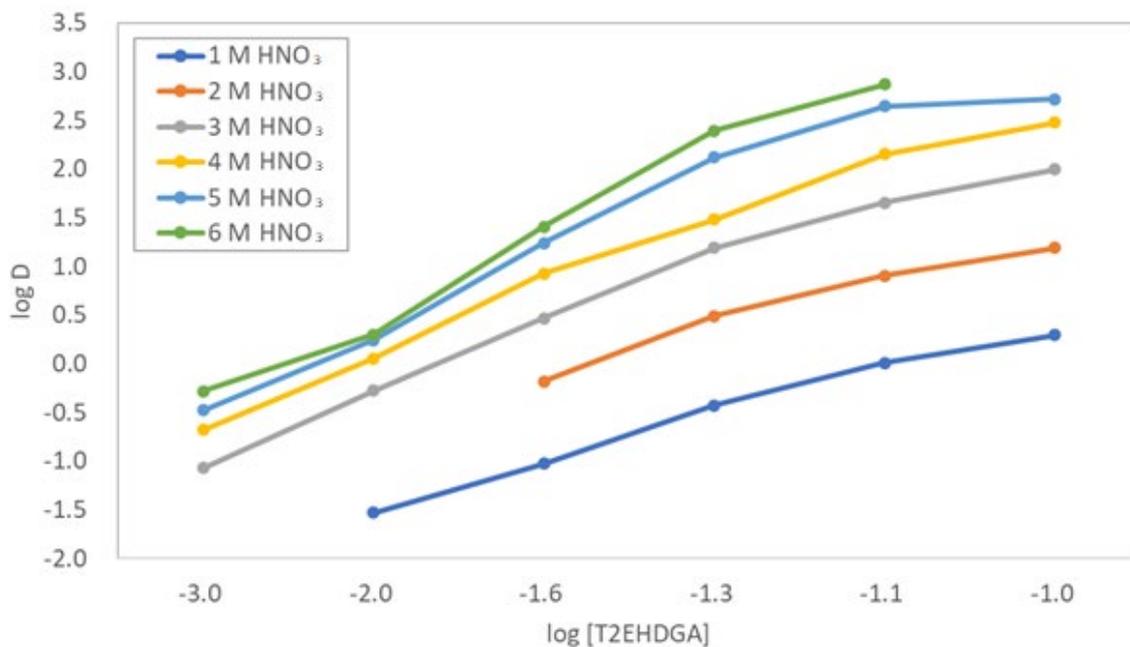


図 3.1.2-2 混合溶媒を用いた際の T2EHDGA による Eu 抽出に及ぼす抽出剤濃度依存性

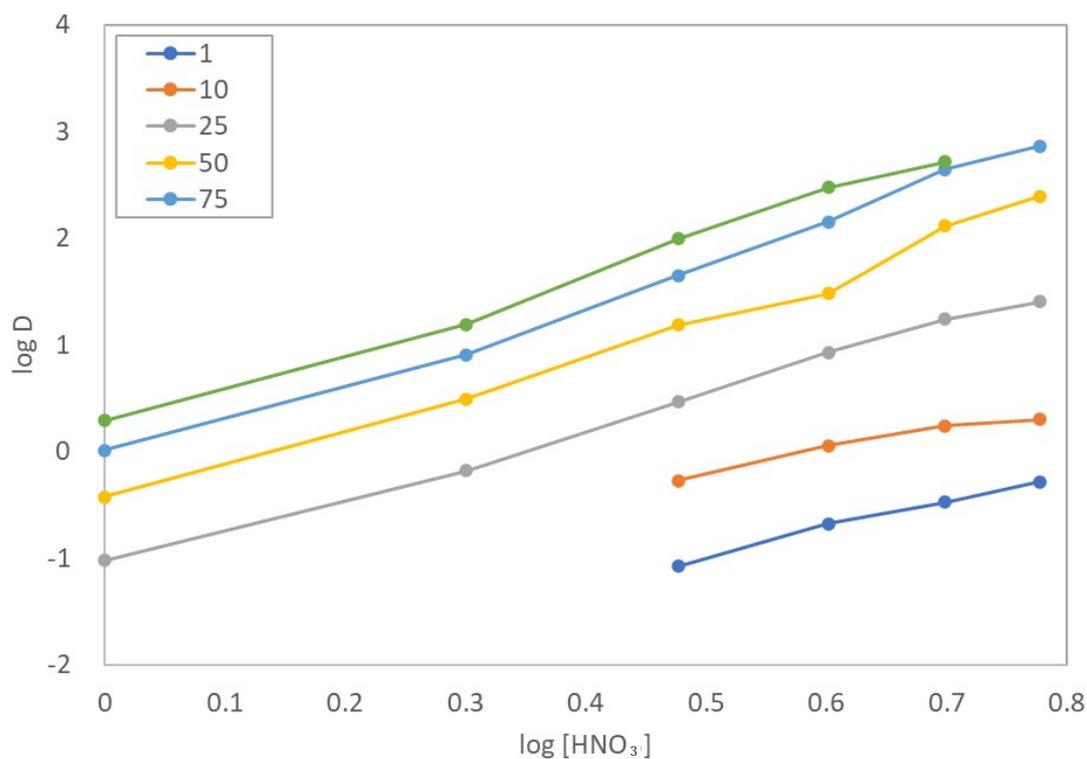


図 3.1.2-3 T2EHDGA と混合溶媒を用いた際の Eu 抽出に及ぼす硝酸濃度依存性

次に、多様な溶媒における Am の抽出実験を行った結果を図 3.1.2-4 に示す。抽出実験条件は、抽出剤として T2EHDGA、抽出剤濃度 20 mM、硝酸濃度 3 M、振とう時間 30 分、20°C とした。Eu における抽出実験と同様に、Am についても強い溶媒依存性が見られた。

今回は硝酸濃度と抽出剤濃度を固定して検討を行っているが、どの溶媒が適しているかは、抽出剤の溶解度、抽出剤濃度依存性、硝酸濃度依存性を調べた上で最も性能が発揮される条件での比較が必要である。また、抽出性能が高くても耐放射線照射挙動が低かったり、コストが高かったり、有毒性の高いようなものは実機適用は難しい。したがって、逆設計に際しては、様々な制約条件の下で溶媒分子候補を提示しながら、また、人間の目で見えて絞られた候補から次に実験を行う系を選定するなど、すべてを機械学習に頼るのではなく、インターアクティブに探査するアプローチが重要であると結論付けた。

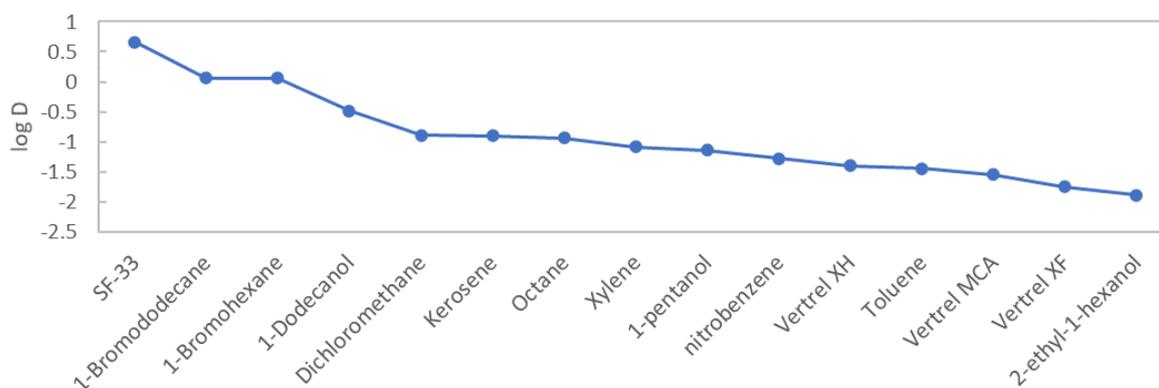


図 3.1.2-4 Am 抽出に及ぼす溶媒依存性

次に、混合溶媒系での令和 4 年度までの検討で有望な溶媒系とし、フッ素系溶媒に長鎖カルボン酸を添加した混合溶媒における Am 抽出実験を行った。図 3.1.2-5 に、Am 抽出に及ぼす抽出剤濃度依存性について、溶媒を XF とヘキサノ酸の割合を変えて取得した結果を示す。実験条件は有機相は Vertrel XF とヘキサノ酸の割合を変えて混合し、T2EHDGA が 100 mM、水相と有機相は 400  $\mu$ L ずつ、20 $^{\circ}$ C、抽出条件と同じ酸濃度での予備抽出平衡を取り、本抽出は振とう時間 30 分とした。Eu と同様に有機酸の割合が高いほど抽出率は低下した。分配比 D と抽出剤濃度の log/log プロットにより直線的な関係が得られたため、抽出試験は良好に実施できたと判断される。その時、リファレンスとして設定している XF が 80 に対してヘキサノ酸が 20 の条件では、log/log プロットの傾きが 2.11、フィッティングの精度を表す  $R^2$  は 0.9981 が得られた。したがって、本系では Am と T2EHDGA は 1 : 2 錯体が主化学種として形成されている可能性が高い。これは、Am は抽出される金属イオン濃度が異なるとは言え、図 3.1.2-2 とは優位に傾きが異なる。詳細は放射光 XAFS や第一原理計算などによるアプローチが必要であるが、混合溶媒により、通常極めて性質が近く、分離が難しいとされている 3 価のアクチノイドと Ln の分離性能が向上する可能性が有る。

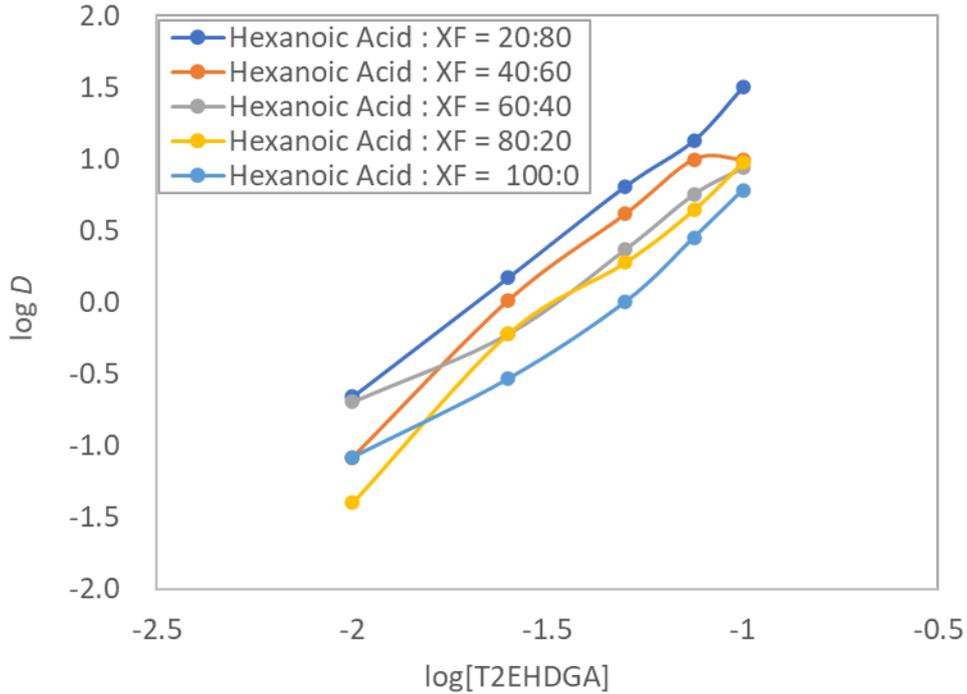
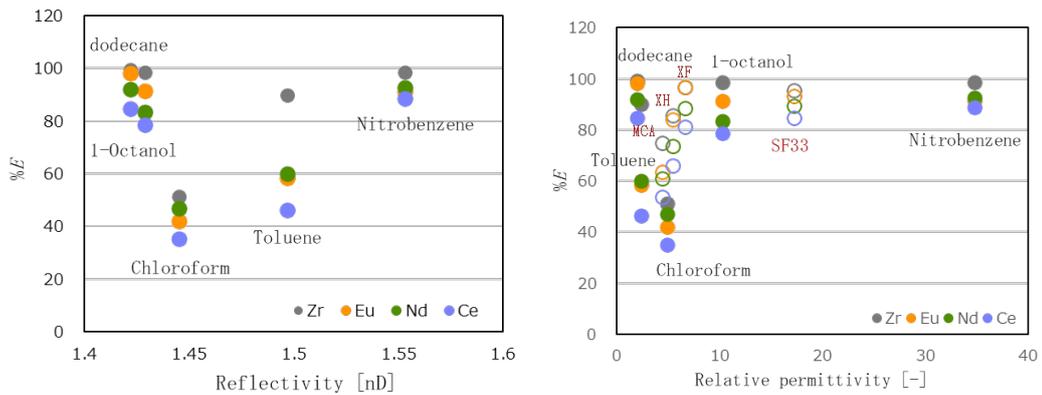


図 3. 1. 2-5 混合溶媒を用いた際の T2EHDGA による Am 抽出に及ぼす抽出剤濃度依存性

## (2) 機械学習モデルによる Am 抽出率の推定

令和3年度はまずは実験データと計算結果の蓄積を集中的に進めた。令和4年度にはMAの模擬物質としてのEuについて、溶媒分子構造のSMILES表記から抽出率を推算する検討を行っている。それに先立ち、溶媒物性値を用いた抽出率の単回帰を行い、取得した物性値並びに文献値を用いて単純な単回帰による抽出率推算を行った結果を図3.1.2-6に示す。報告しているように、いずれの物性値でも単回帰では抽出率を再現できないことが分かっている。既往文献では溶媒の誘電率で抽出率が整理されることが有るが、今回の単回帰では相関が見られなかった。金属イオンの溶媒抽出は基本的には化学平衡式に従うが、条件で変化し得るため、抽出率推算には少なくとも重回帰が必要であることが示唆された。そこで、溶媒物性値を重回帰することで抽出率を推算するモデルの構築に取り組んだ。



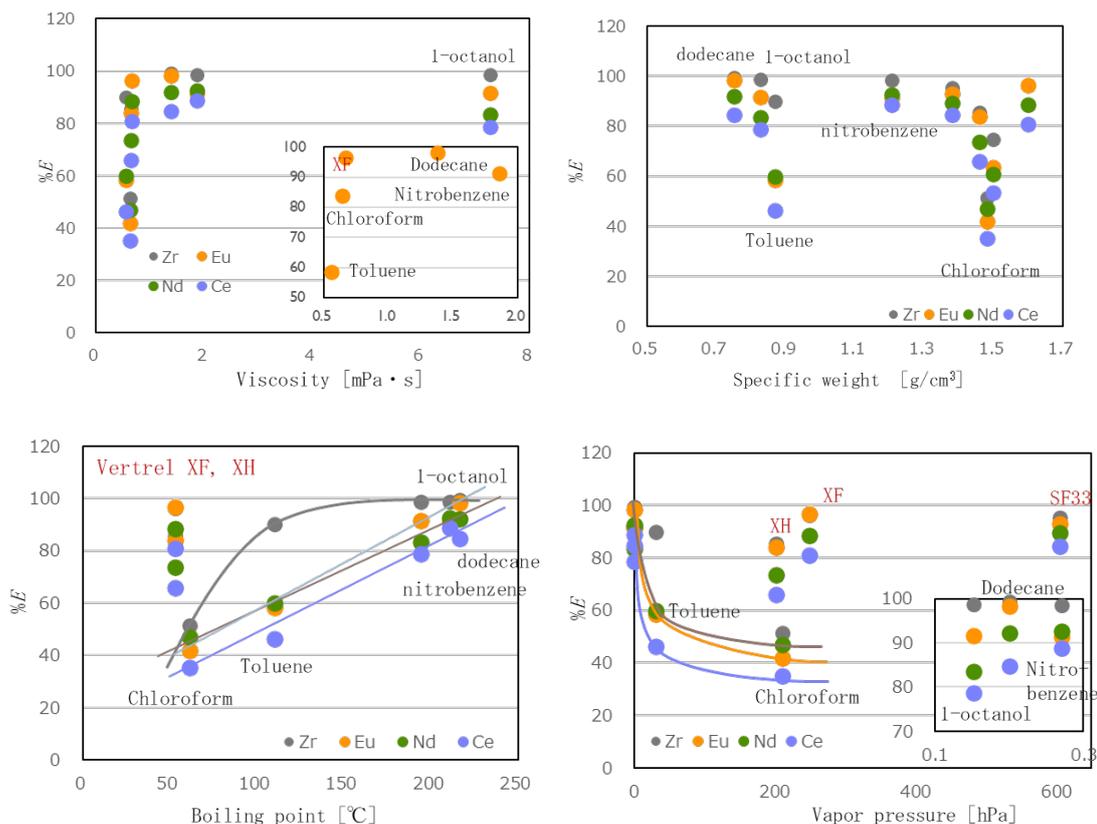


図 3.1.2-6 抽出率と溶媒物性の相関（単回帰）

令和4年度には、溶媒物性値を用いた抽出率の重回帰に際し、溶媒分子構造から抽出率を推算するアプローチを検討している。溶媒分子構造を文字列で表記する SMILES 形式を採用している。SMILES 形式とは、例えばドデカンは炭素数が 12 の直鎖アルカンであり、CCCCCCCCCCCC と表記する。幾つかの記述ルールが有り、基本的には一義的に構造を定義することができる。ただし、実際の分子構造は立体的な効果や幾つかのコンフォーマーが存在するが、こういった情報は含まれなくなる。令和4年度から、SMILES 形式からの化工物性推算を行う計算コードとして HSPiP(<https://www.hansen-solubility.com/HSPiP/>)を用いたが、最終年度である令和5年度も、まずは HSPiP を用いて、どのようなスキームで探査するべきかを検討することとした。HSPiP は化工物性である HSP をベースに多様な溶媒は高分子の物性推算などを行うことができる。分散力項 ( $\delta D$ )、極性項 ( $\delta P$ )、水素結合項 ( $\delta H$ ) の3成分に分割して物質の極性を考慮したパラメータが HSP 値であり、 $\delta^2 = \delta D^2 + \delta P^2 + \delta H^2$  で表され、 $\delta D$ 、 $\delta P$ 、 $\delta H$  を3次元座標にプロットすると球を描くことができる(HSP 球)。対象物質の HSP 値と溶媒の HSP 値に近いほど、すなわち3次元プロットした際の中心に近いほど類似した性質を示すという性質を有する。HSP 値は物性値であり、測定することも可能だが、SMILES 形式で表現した分子構造に対して、グループ寄与法により HSP 値を推算したり、シミュレーションソフトで HSP 値を計算することも可能である。令和5年度も利用した HSPiP は多数の化合物の HSP 値のデータベースを有しており、物質の構造と HSP 値との相関関係も有しているため、分子構造さえ与えれば HSP 値の推算ができる。図 3.1.2-7 に HSPiP を用いて溶媒分子の SMILES から作成した抽出率の



溶媒抽出は試薬の取り分けから抽出操作、分析のための希釈操作や測定誤差を考慮すると 10%程度の誤差が生じる。なお、今回作成した回帰モデルは数学的に回帰できるように式が調整されているだけであるため、物理的、化学的な意味は無い。MA 抽出に適した構造の探索という観点から十分な精度を有するモデルを構築することが求められる。なお、HSPiP での検討によって溶媒探索問題における HSP 値の有用性が見出されたため、多様な機械学習モデルで回帰性能の比較を、一般的な機械学習ツールである Scikit-Learn をベースとした機械学習環境でも実施している。例えば回帰モデルとして、Ridge、Lasso、Elastic Net、GBDT による回帰を行い、最終的に Negative Mean Squared Error による精度評価では、GBDT で最も良い精度得られた。しかし、やはり Am の抽出データが少なく、いかに少ない抽出データで Am 抽出率を精度良く推算するかが課題となる。そのため、高コストで精度が良い代わりに多くの格子データを必要とする深層学習（ニューラルネットワークなどのディープラーニング）よりは、学習コストが低くデータが少なくても比較的良好な回帰が可能な GBDT などを用いる溶媒探索が効果的である可能性が示唆された。ただし、後節で述べる転移学習による Eu データからの Am データの推算等の場合では、より高コストなモデルを用いる必要が有ると考えられる。

次に、令和 4 年度と同様に、HSPiP を用いて溶媒分子構造から Am 抽出率を推算する重回帰モデルを作成した。図 3.1.2-4 の抽出データを用いて、HSP 値とそこから推算される値を用いて重回帰を行った結果の例を図 3.1.2-8 に示した。ここでも用いた溶媒の試薬名と、その分子構造を SMILES 表記したもの、Data のカラムに実験で取得した Am 抽出率を入力した。その後に QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship: 定量的構造活性相関) のボタンをクリックし、HSPiP が内部に有する多数の分子構造と HSP 値、化工物性値との相関から、指定した分子の化工物性値が計算され、右側のカラムに記入される。図 3.1.2-7 における Eu の時と同様に、幾つかの因子での重回帰を行った。その結果を図 3.2.1-8 に示した。Am においても良好に回帰モデルを作成することができた。ただし、令和 4 年度も指摘したが、これはあくまで硝酸濃度 3 M、抽出剤として T2EHDGA が 100 mM と、固定した溶液条件における抽出率の推算である。教師データとして多条件における抽出データを用意することで、酸濃度や抽出剤濃度が変わった時の抽出率が推算できる。一方で、本研究を通じて指摘しているように、Am 抽出データをしらみつぶしに多数取って重回帰に供することは、廃棄物やコストの面から得策ではなく、ゆえに GP (Good Practice) プロセスなどを用いた、少ない手数で多条件における抽出率との相関を調べる必要が有る。このように、多数の機械学習スキームを組み合わせ、より良い分子構造の探索が必要であると明らかになった。

### (3) 機械学習による効率的な溶媒探索：能動学習による効率的なデータ取得の検討

令和5年度は、フッ素系スーパー溶媒探索問題の課題に対して検討した。令和4年度までの取り組みも含めて、以下に再度概説する。ある候補溶媒に対して各抽出条件における抽出率を網羅的な実験によって同定するには膨大なコストを要する。そこで、観測された（実験条件、抽出率）の組を教師データとして用いて実験条件から各溶媒の抽出率を予測する機械学習モデルを推定することで、高い抽出率が予測される実験条件に絞って実際の実験を行うことが可能となり、全体のコスト削減が期待できる。しかし、深層

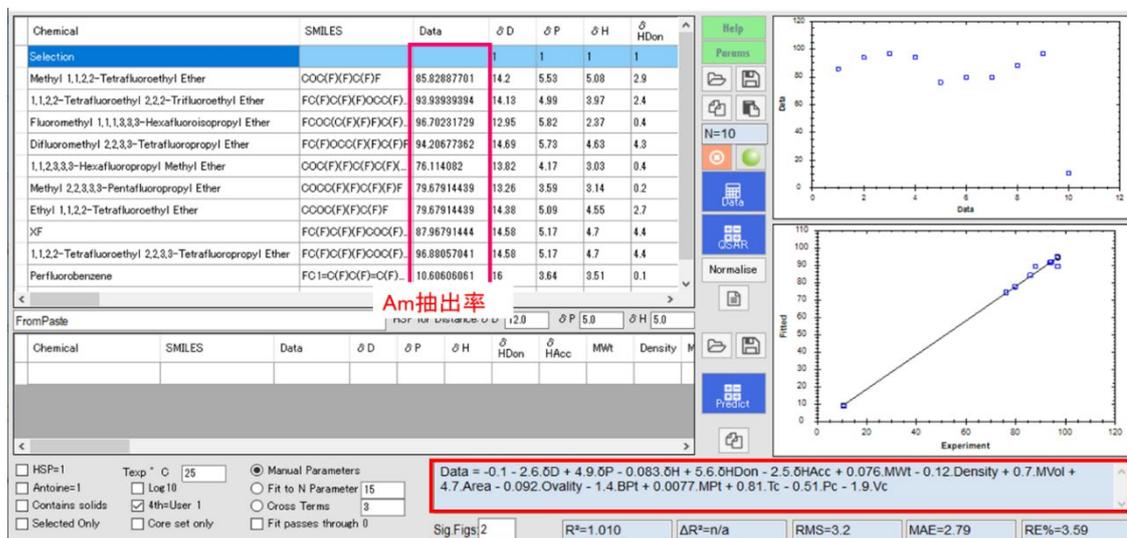


図 3.1.2-8 溶媒分子の SMILES からの Am の抽出率の推算モデルの作成（重回帰）

学習をはじめとする多くの機械学習の方法はモデルの学習に膨大な教師データを必要とするが、本プロジェクトで扱う問題は実用に足るモデルを学習するのに十分な教師データを集めることが困難である。そこで、本研究では、少数のデータを効率的に用いて予測モデルの学習を行う機械学習の方法である「能動学習 (active learning)」と「転移学習 (transfer learning)」を利用するアプローチを考察する。なお、転移学習については後説で記述する。能動学習は、機械学習モデルの予測性能が改善するように逐次的に教師データを収集するための方法であり、材料科学分野の様々な領域で既に多数の応用例が報告されている [1]。能動学習の核心は、統計モデルによって系の予測モデルだけでなくそのモデルの不確実性 (uncertainty) を同時に定量化する点に有る。これによって、特に間違った予測が得られてしまった時に、それがモデルそのもの (すなわちモデルの誤特定) に起因するものなのか、データ不足 (すなわち、予測を間違えた条件の周囲で殆ど教師データが得られていないこと) に起因するものなのかを区別して考察することができる。本研究では、実験条件と抽出率の関係が未知の関数  $f$  によって

$$\text{抽出率} = f(\text{実験条件}) + \text{測定誤差}$$

と記述されると想定し、未知関数  $f$  に対してガウス過程 (Gaussian processes) [2] と呼ばれる統計モデルを仮定する (図 3.1.2-9)。青実線が予測モデル、青帯が予測の不確実性を定量化したものを表し、帯の幅が広い領域は観測データが少ないことを表している。

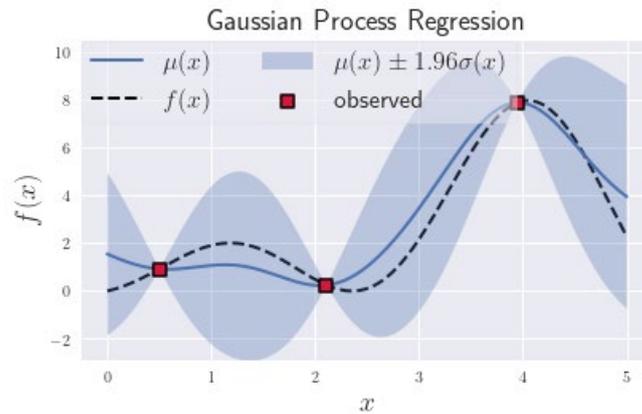


図 3.1.2-9 未知関数  $f$  にガウス過程モデルを当てはめた例

例として溶媒を vertrel XF とし、2次元の実験条件  $x = (\text{HNO}_3 \text{の値}, \text{T2EH-DGAの値})$  に対する La の抽出率をガウス過程でモデル化した結果を図 3.1.2-10 に示す。図 3.1.2-10 の左は、2次元入力に対して La 抽出率の予測モデルの等高線をプロットしたものである。図 3.1.2-10 の右は、各軸上で一方の実験条件を止めた時のもう一方の実験条件に対する La 抽出率の予測モデルをプロットしたものである。例えば、図 3.1.2-10 右上は、 $\text{HNO}_3$  値を 3 と固定した時、未知関数  $f$  を T2EH-DGA のみの 1 入力関数とみなしてガウス過程モデルを当てはめた結果である。

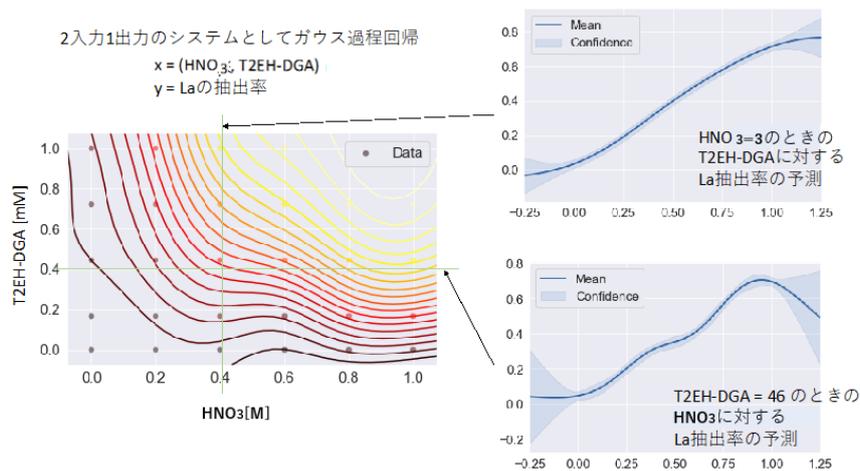


図 3.1.2-10 希釈剤に XF を用いた時の、 $\text{HNO}_3$  値と T2EH-DGA 値に対する La の抽出率をガウス過程でモデル化した結果

ガウス過程を統計モデルとして用いることで、目的に応じた様々な能動学習を実現することができる。例えば、入出力系を高い精度で近似するモデルを学習する回帰のための能動学習や、抽出率を最大にするような実験条件を探索するベイズ最適化 (Bayesian optimization) などをガウス過程に基づいて容易に実装することができる。例として、回帰のための能動学習を上記の vertrel XF における La 抽出率の予測に適用した結果を図 3.1.2-11 に示す。図 3.1.2-11 の左は、全データを一度に用いてガウス過程を当てはめた結果であり、仮想的な ground truth (正解) とみなす。これに対し、図 3.1.2-11 の右の 4 つのプロットが能動学習で 1 点ずつデータを観測しながら、能動学習により実験を加え

ていった結果を示している。まず、iteration (反復) 1 は初期状態で、観測された教師データ 2 点のみでガウス過程を当てはめた結果である。回帰のための能動学習では、このガウス過程モデルの不確実性が最大となる点 (すなわち、図 3.1.2-9 の青帯の幅が最大の点) を次に実験を行う条件として採用する。次の実験条件は図 3.1.2-11 の黄色で示された点である。指定条件で実験を行うことで、 $\text{HNO}_3$  濃度、T2EH-DGA 濃度と La 抽出率の組が新たな教師データとして観測されたことになる。これを実施済みの実験データに統合し、ガウス過程モデルを更新する。このサイクルを一定回数繰り返すことで、実験回数を減らしつつ、ランダムに条件を試すよりも効率的にモデルの近似精度を向上させることができる。iteration が 6、11、20 と進むに連れてガウス過程の形状が ground truth に近づいていることが分かる。

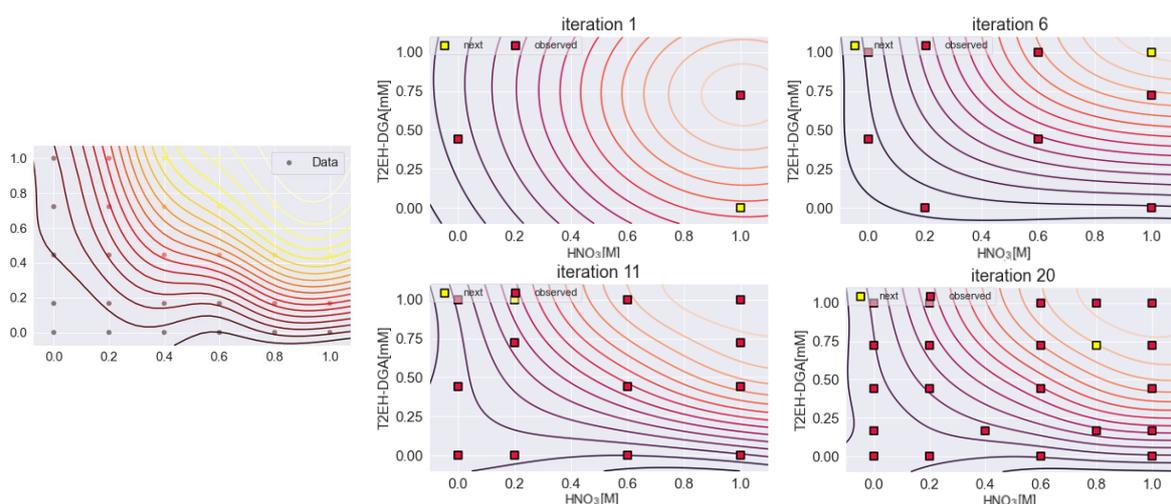


図 3.1.2-11 希釈剤に vertrel XF を用いた時の、 $\text{HNO}_3$  値と T2EH-DGA 値に対する La の抽出率をガウス過程でモデル化し、能動学習で逐次的にデータを観測しながらフィッティングをした結果

能動学習は、統計モデルに従ってデータの取得を逐次的に行うことでモデルの学習効率を向上させる方法である。これに対して、転移学習は、よく似た性質を持つ異なる系の間で知識を共有することで、ターゲットとなっている系のモデルの学習効率を向上させるための方法である。例えば、Eu と Am の間に図 3.1.2-12 のような類似性が有ることが示されている [3]。材料科学的には、Eu と Am はイオン半径が近く、周期表で見ると Eu の下に Am があり、電子配列も同等であるという類似性が有る。一方で、Eu は非放射性的のものが扱えるため、Am よりも容易に実験が実施できるという違いが有り、実際に Eu で実験が実施されることが多い。そこで、Eu の実験で得られたデータや知識を Am の系に転移 (transfer) することで、データの少ない Am の系に対する予測モデルの性能を目指すのが転移学習のモチベーションである。

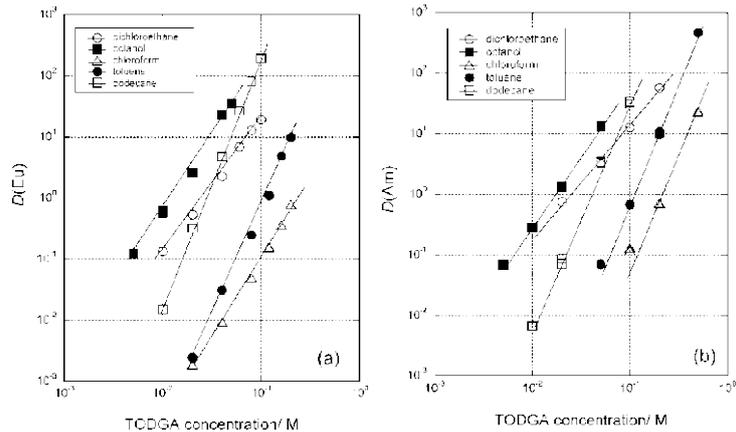


図 3.1.2-12 Eu と Am の間の類似性：（TODGA による Am と Eu の抽出に及ぼす抽出剤濃度と酸濃度の影響） [3]。

#### 参考文献

- [1] T. Lookman et al., Active learning in materials science with emphasis on adaptive sampling using uncertainties for target design, npj Comput Mater 5, 21, 2019
- [2] C. E. Rasmussen and C. K. I. Williams, Gaussian Processes for Machine Learning, MIT Press, 2006
- [3] Y. Sasaki et al., “An additional insight into the correlation between the distribution ratios and the aqueous acidity of the TODGA system, Solvent Extraction and Ion Exchange, 25(2), 187–204, 2007.

#### (4) スーパーF 系溶媒の逆設計検討：機械学習による溶媒選択

次に、スーパーF 系の単一溶媒と混合溶媒を具体的に逆設計する検討を行った。前述の通り、溶媒抽出実験の期間を効率化しコストを低減してゆくことは重要で、そのための逆探索スキームを構築した。図 3.1.2-13 に示す通り、膨大な数の溶媒候補から可能性のある溶媒を、実験及び物性値計算で得られたデータから絞り込み溶媒にランクをつけることによる逆探索スキームを構築した。逆探索におけるポイントは、混合溶媒を検討する際に膨大な量となる組み合わせの可能性を絞り込むことと、エキスパートが介在することで明らかに活用が難しい溶媒候補をあらかじめ取り除くことである。既存の1万レコード以上ある有機溶媒データベースから混合溶媒探索の際の組み合わせを確認してゆく際には膨大な数となる。そこで、HSP 空間で抽出率の高い溶媒のクラスターを同定し絞り込み、絞り込んだ溶媒から更に機械学習モデルを用いてランク付けした。



今後、シミュレーション上で合成した仮想分子が加わるなどデータベース量が増えていくに連れ、すべての溶媒に対して抽出率推定を実施するのは現実的ではないため、予め溶媒候補を絞り込むために HSP 空間と人によるスクリーニングを行った。

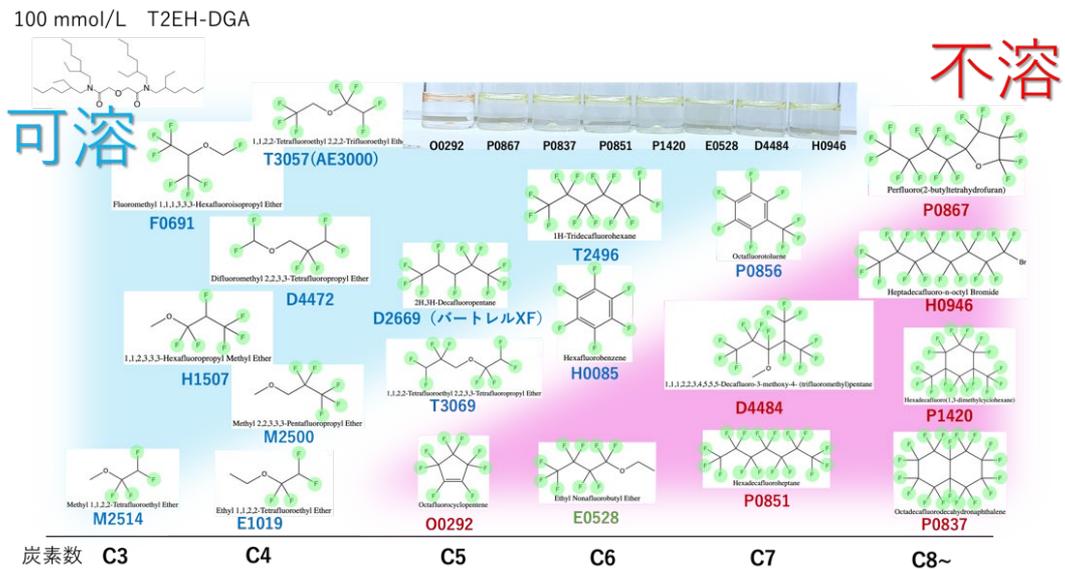


図 3.1.2-14 溶媒の溶解性

溶媒の逆設計では、まず溶媒の溶解性検討を行うため、図 3.1.2-14 に示すように、実験により溶媒の溶解性を可溶、不溶、どちらでもないなどと分類した。その上で図 3.1.2-15 に示すような HSP 空間での溶解性の傾向を確認した。よく溶けたもの、だいたい溶けたもの、全然溶けなかったものをそれぞれ 1.0、0.5、0.0 とし、色付けして溶媒の HSP プロットに適用した。HSP と溶解性には一定の相関が見られたことで、HSP によって溶媒の溶解性検討を同時に実施できるという示唆を得た。また、逆設計においても HSP を機械学習モデルの特徴量として活用することを検討した。

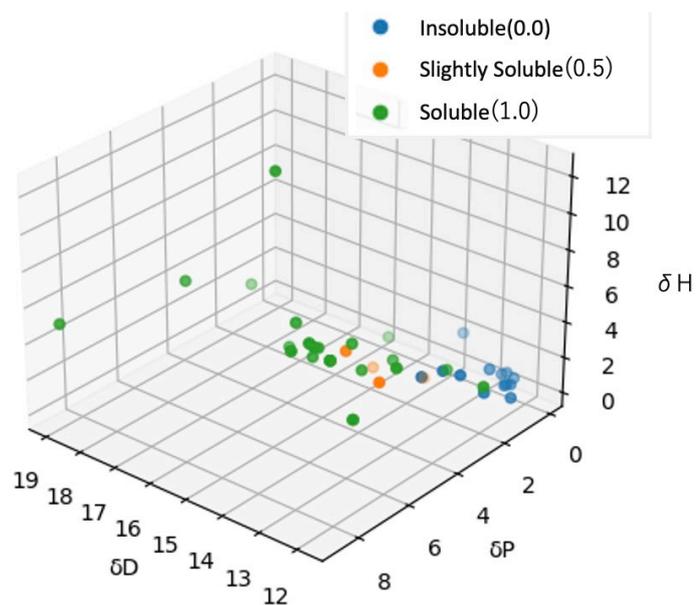


図 3.1.2-15 溶解の HSP 空間プロット

逆設計には、酸濃度 10 mM の Eu 抽出率実験のデータを用いた。HSPiP で HSP 値の推算を行い、抽出率に対し k-means クラスタリングによって 5 つのクラスタに分けることで、高抽出率の HSP クラスタとその中心ベクトルを同定した。なお、HSP 値の算出には、主にグループ寄与法を用いた。図 3.1.2-16 に示すように、抽出率でクラスタリングした候補溶媒の HSP クラスタのうち、高抽出率を示すクラスタは  $\delta H$  が低く、 $\delta D$  が低い赤い領域であった。さらに、図 3.1.2-17 に示すように、XF を組み込んだ HSPiP マスターデータベースのプロット（緑）と照らし合わせると、高抽出率のクラスタ近傍に溶媒が差し掛かっており、これらを溶媒として絞り込んだ。高抽出率クラスタの中心ベクトルからユークリッド距離 1 以内を近傍の溶媒として候補にした。実際は、これらの溶媒の沸点、毒性、環境危険性の観点、さらにはエキスパートによる可能・不可能性を含め、人間の目などによりスクリーニングを行ったものを候補とした。

## Eu %E Clusters on HSP Space

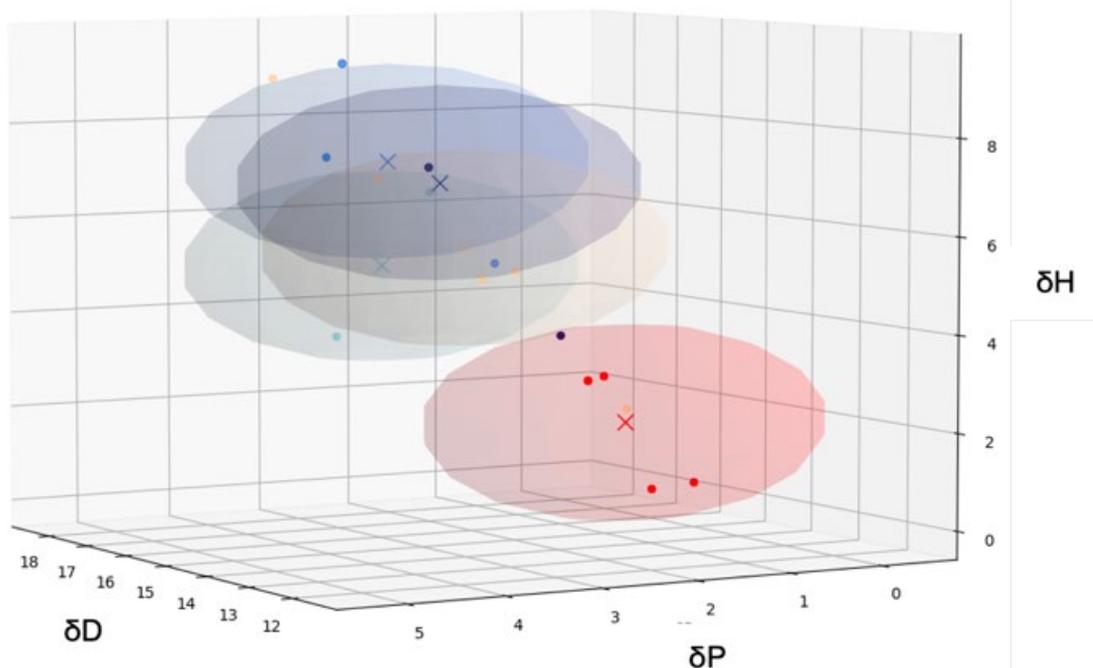


図 3.1.2-16 Eu の %E による候補溶媒 HSP クラスタ  
(赤領域が高抽出率)

## Eu %E Clusters with Organic Solvent DB

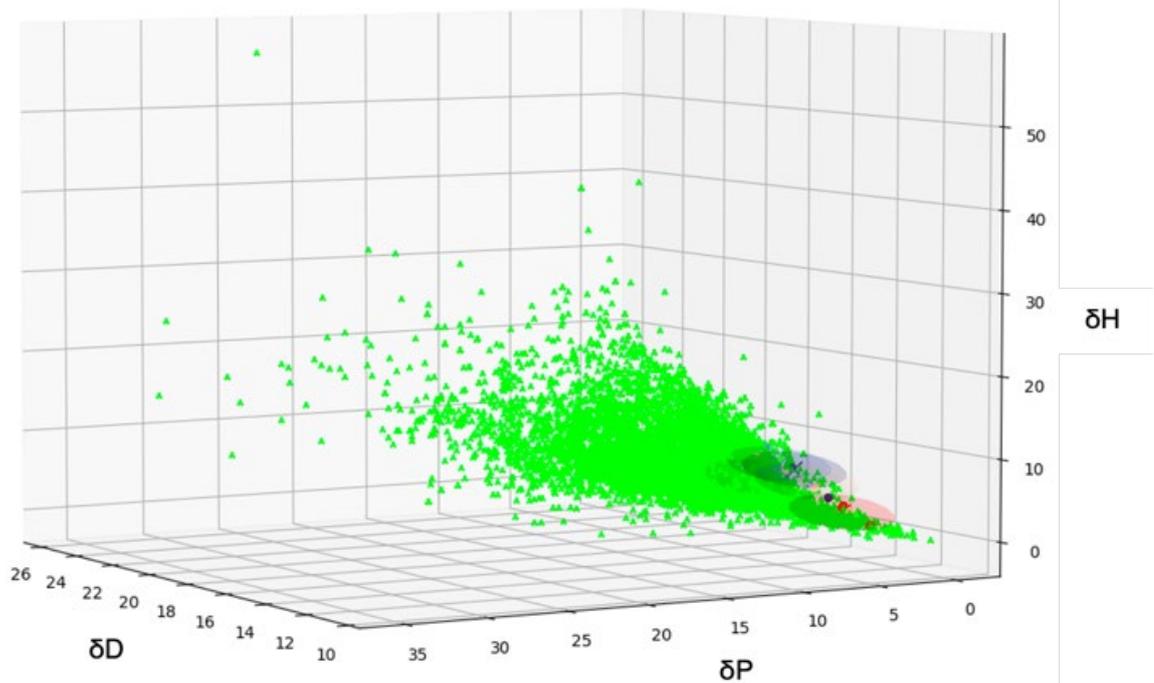


図 3.1.2-17 HSPiP マスターデータ+XF の HSP 空間プロット (緑)

このように、溶媒候補を絞り込むことで多くの溶媒に対して計算を実施する必要性を減らすことができる。そして、先に検討した HSP 値と GBDT や重回帰分析モデルによる抽出率推定を活用することで、これらの候補に対して抽出推定が可能となり、スーパーF 系溶媒を探索可能なスキームを構築したことで、MA 抽出分離における研究を加速することができる。一方、今回のプロジェクトで取得した Am のデータ密度では、物性値から高精度で低不確実性な抽出率推算モデルを構築するのは困難である。例えば、Eu と Am を抽出し分ける溶媒を探索するということを考えると、十分な数の Eu データから Eu の抽出率推定のモデルを構築しながら、同時に良い精度の Am 抽出率推定のモデルを構築することで、Eu では抽出率が低く Am では抽出率が高いという推算が可能となることが重要である。そこで、今後は Am でも多くの抽出実験を行いデータの量と密度を高めてゆくことが求められるが、MA 抽出は製薬研究とは違い現実的には実験機会や回数などに大きな制約があり研究を加速化することが難しい。そのため、後述パートにおける転移学習を活用した追加検討において、模擬物質としてデータを拡充しやすい Eu データの知識を活用し、比較的量の少ない Am データのモデルを構築できるようになることで、上記のような溶媒探索を実施できる転移学習に供し具体的な溶媒候補を得るに至った。

### 3.1.3 放射線影響の解明【R3-R5】

#### 【令和4年度までの実施内容および成果の概要】

令和3年度は、東京工業大学 Co-60 照射室で溶媒並びに T2EHDGA を溶解させた溶媒に  $\gamma$  線を照射し、劣化物の組成をガスクロマトグラフィー質量分析法 (Gas Chromatography - Mass Spectrometry : 以下、GC-MS と略記。) 、液体クロマトグラフィー質量分析法 (Liquid Chromatography - Mass Spectrometry : 以下、LC-MS と略記。) 、プロトン核磁気共鳴 (Proton nuclear magnetic resonance : 以下、 $^1\text{H-NMR}$  と略記。) で分析した。その結果、主要な劣化物が同定され、その中でも原料でもあるビス-2-エチルヘキシルアミンが定量評価に適していると考えられた。また、Vertrel XF は極めて安定でありガス相にも殆ど HF といった化合物が見られなかった。一方で、その分抽出剤の劣化がドデカンより速いことが分かった。

令和4年度は、令和3年度の検討を継続しつつ、放射線照射影響に及ぼす多様な溶媒や、混合溶媒の効果を検討した。その結果、長鎖カルボン酸を添加することで抽出剤の放射線劣化を大幅に抑えることができることが、照射後の抽出実験や、照射後の T2EHDGA 入りの有機相を GC-MS で分析することで明らかとなった。カルボン酸の側鎖が長いものほど抽出率は低下するが、放射線劣化を抑える程度という観点ではいずれの側鎖長の有機酸でも効果は同等であった。以上から、フッ素系溶媒と長鎖カルボン酸といった混合溶媒も、候補溶媒として採用することとした。

#### 【令和5年度の実施内容および成果】

令和5年度は、前年度までの放射線照射影響についての検討を踏まえながら、特に放射線影響の観点からスーパー溶媒としての混合溶媒系の妥当性を評価した。令和4年度までの検討で、多様な溶媒の放射線影響、またフッ素系溶媒の Vertrel XF に側鎖長の異なる有機酸を加えたものに異なる吸収線量で  $\gamma$  線を照射して生じた放射線分解物の分析など、多数の試験により知見を蓄積した。そこで、令和5年度は Vertrel XF に8個の炭素鎖を有するオクタン酸を添加した混合溶媒について、Co-60 による  $\gamma$  線照射を行い、 $^1\text{H-NMR}$  を測定し、そのケミカルシフトの変化等について考察することとした。図 3.1.3-1 にオクタン酸 : Vertrel XF = 20 : 80 に 100 mM の T2EHDGA を溶解させた有機相に  $\gamma$  線照射した試料の  $^1\text{H-NMR}$  測定結果の全体図を示した。高磁場側の大きなシグナルは抽出剤の T2EHDGA 由来で、5 ppm 付近のマルチプレットのシグナルは、Vertrel XF 由来のものである。全体を俯瞰しても、特徴的な新たなシグナルは生じていないことが分かる。次に、図 3.1.3-1 の高磁場側の拡大図を図 3.1.3-2 に示した。T2EHDGA のアルキル基のプロトンに由来する高磁場側のシグナルやオクタン酸のアルキル基のプロトンがこの領域に現れる。抽出剤やオクタン酸が放射劣化したとしても、長鎖アルキル基を有しているためにこの領域では放射線影響を観察することは困難であると考えられる。次に、図 3.1.3-1 の低磁場側の拡大図を図 3.1.3-3 に示した。4.3~4.7 付近のシグナルは、T2EHDGA 骨格の中心の酸素原子の両隣のプロトンに由来するものであるが、これが吸収線量の増加とともに低磁場側にシフトした。すなわち、この中心の酸素の隣の C-C 結合部位が吸収線量の増加とともに切断され、T2EHDGA 由来の放射線劣化物が形成されることを意味する。これは

令和3年度や4年度に得られた知見と整合する。したがって、有機酸を加えた場合でも同様の放射線劣化が起こるが、令和4年度の報告にあるように吸収線量増加に伴う抽出性能の劣化が有機酸添加により緩慢となるという事実から、たとえ長鎖カルボン酸が放射線照射で発生する活性種の影響をT2EHDGAの代わりに受けるとしても、T2EHDGAも有機物である以上は放射線劣化が起きるが、その程度は有機酸を添加しない場合よりは抑えられると結論付けた。以上より、一般的な混合溶媒に関する放射線照射挙動は明らかとなった。さらに詳細なメカニズムを検討する場合は、パルスラジオロシス等の検討が重要である。

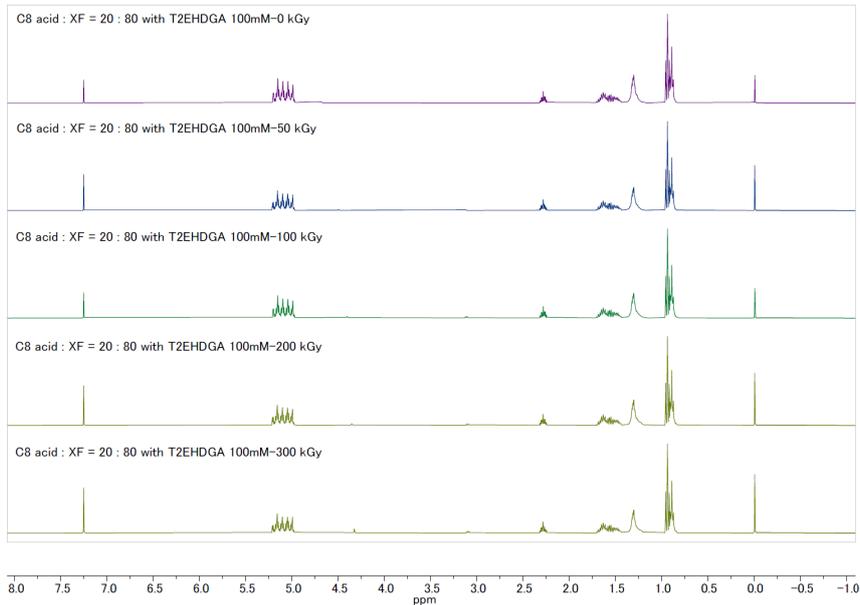


図 3.1.3-1 オクタン酸：Vertrel XF = 20 : 80 に 100 mM の T2EHDGA を溶解させた有機相に  $\gamma$  線照射した試料の  $^1\text{H-NMR}$  測定結果 - 全体図

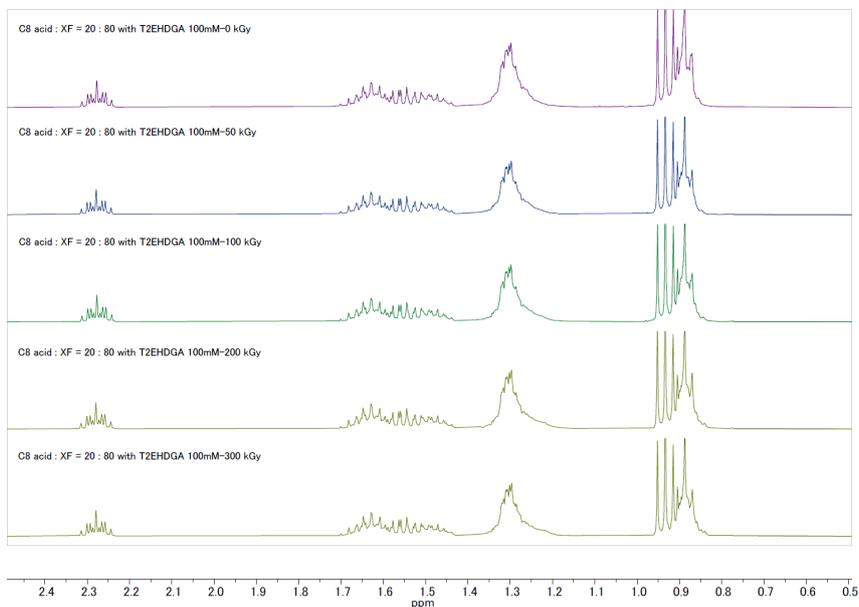


図 3.1.3-2 オクタン酸：Vertrel XF = 20 : 80 に 100 mM の T2EHDGA を溶解させた有機相に  $\gamma$  線照射した試料の  $^1\text{H-NMR}$  測定結果 - 拡大図 1

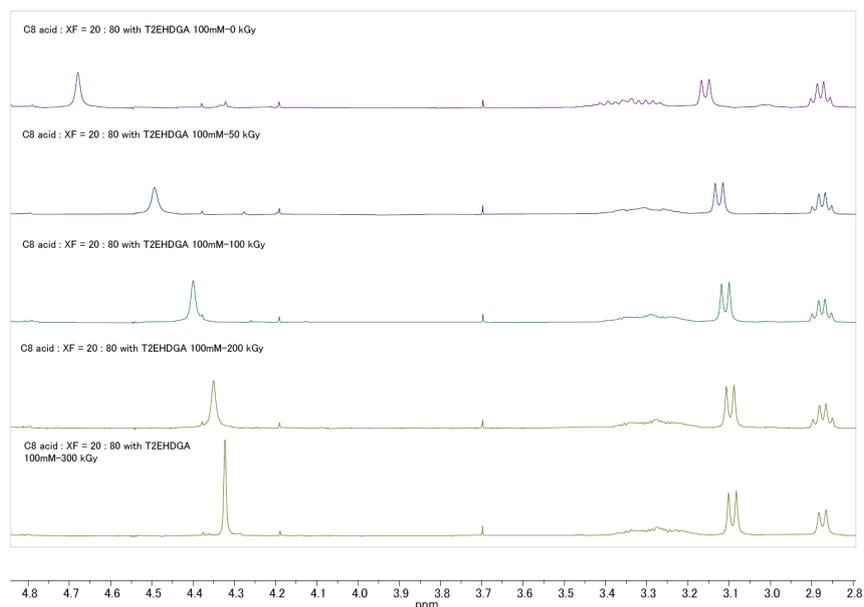


図 3.1.3-3 オクタン酸：Vertrel XF = 20 : 80 に 100 mM の T2EHDGA を溶解させた有機相に  $\gamma$  線照射した試料の  $^1\text{H-NMR}$  測定結果 - 拡大図 2

次に、Vertrel XF トヘキサン酸との混合溶媒について、 $\gamma$  線照射後に Eu 抽出試験を行った結果を図 3.1.2-6 に示す。点線で示した Vertrel XF 単体では 100 kGy を越えたあたりから DGA の分解による顕著に抽出性能の低下が見られた。一方で混合溶媒ではいずれの混合割合でも抽出率の低下が緩慢となり、放射線影響を転嫁試薬が大幅に緩和されることが改めて確認された。従ってフッ素系スーパー溶媒としてフッ素系溶媒単体ではなく、混合溶媒の探査も重要であると結論づけ、以後の機械学習に反映させた。

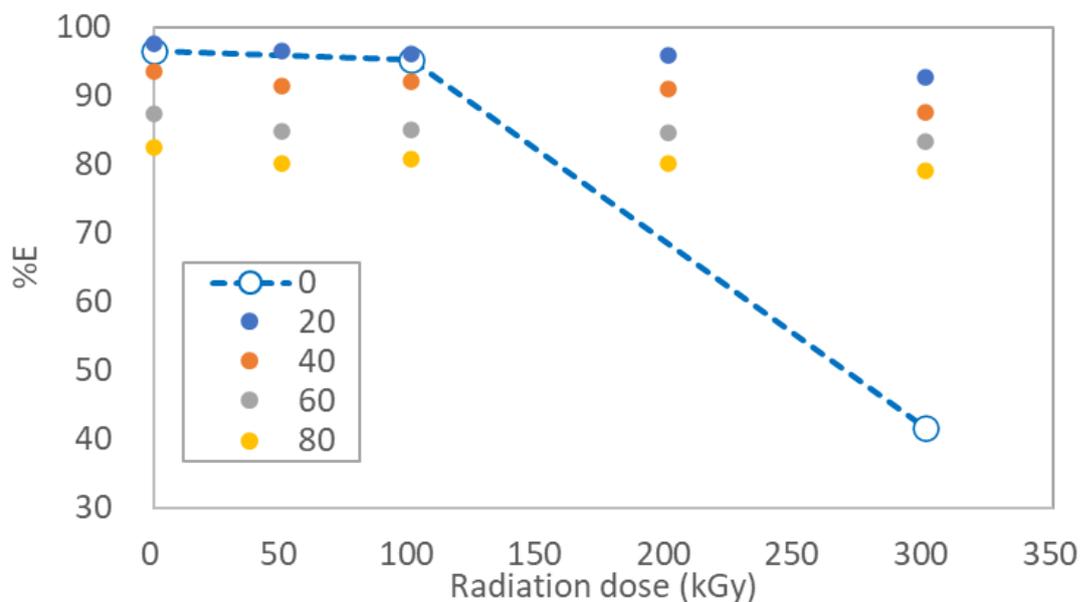


図 3.1.3-4 Vertrel XF とヘキサン酸の混合溶媒に  $\gamma$  線照射した際の Eu 抽出率

## ※ まとめ

抽出剤合成、溶媒の選定、溶解試験、抽出率データの取得を進め、機械学習に供した、特に、当初計画には入っていなかった実際の Am のデータを取得することができた。また、放射線影響に関する探査では主要な DGA からの放射線劣化物を同定した。その取り組みの中で、フッ素系溶媒が極めて安定であるがゆえのデメリットとして、抽出剤の放射線劣化が hidrocarbon 系に比べて速くなることが明らかとなった。しかし、長鎖カルボン酸の添加により、この問題が回避できることが分かった。これにより、スーパー溶媒として 1. 単一分子、2. 混合溶媒 が想定されることに思い至り、物性のチューニングも容易となった。混合溶媒の方が逆設計スキームが複雑になると考えられたが、後節でどちらの場合でも機械学習で探査できるスキームを整備した。抽出率の推算に際してはまず溶解度を推算する必要がある。この際に HSP が利用できることを示した。溶媒分子構造から HSP 値を導出することで、その後の溶解度、抽出率などが推算可能なスキームを作成するとともに、逆設計スキームを考案した。

### 3.2 新溶媒による抽出挙動シミュレーションのための化工物性データ取得

(再委託先：R4.4月まで京都大学、R4.5月以降原子力機構) 【R3-R5】

#### 3.2.1 化工物性データの取得【R3-R5】

##### 【令和4年度までの実施内容および成果の概要】

令和3年度は、MIの手法を用いて再処理におけるMA抽出の諸課題を解決可能なフッ素系スーパー溶媒の探索を行ったが、その際に重要になるのが、抽出性能と相関を有する化工物性のデータである。MIでは基本的に機械学習に基づき新しい物質を探索するため、内挿および外挿を行うための実データ(実測値)が必要である。精度が高い実測値が多く存在するほど、また値の範囲が広範囲にわたるほど、高精度かつ効率的な物質探索が可能になる。そこで本項目では、注目しているフッ素系溶媒等を高精度かつ高確度に予測するために、抽出性能と優位な相関を持つことが知られている化工物性の実データを収集するための環境を構築し、幾つかの物性値を測定した。

令和4年度は、令和3年度の検討を継続しつつ、化工物性として誘電率、比熱、水分量、表面張力、密度(比重)、屈折率を、幾つかの溶媒にて測定した。この測定データを用いた抽出率の単回帰は精度が出ず、単回帰では抽出率推算は難しいことが分かったが、HSP値も援用した重回帰により、良好な抽出率推算が可能であることが分かった。

##### 【令和5年度の実施内容および成果】

令和5年度は、計算精度向上のために混合溶媒におけるデータを追加で取得し、機械学習に供した。また、混合溶媒系の優位性が見出されたため、その諸物性についても測定を行った。

他のサブテーマにおける計算結果並びに実験結果を踏まえて、Vertrel-XFと数種類の有機酸を複数の比率で混合した混合溶媒について、比熱、密度、比重、屈折率の化工物性データを取得した。なお、すべての測定値は室温での値である。表3.2.1-1に比熱の測定試料および測定値の一覧を示す。これらの値を有機酸の種類ごとにプロットした結果を図3.2.1-1、図3.2.1-2、図3.2.1-3に示す。全体を通して、有機酸の比率の増大とともに比熱も増大する傾向が見られた。ただ、Vertrel-XFを含まない有機酸のみの場合には、一転して比熱が減少する挙動も認められた。有機酸のみの単一相では、混合によるエントロピー増大が無いことが要因の1つであると考えられる。また、このように非線形的に物性値が変化するものと、線形的に変化するものが知られており、比熱については非線形的に変化することが明らかとなった。

表 3.2.1-1 混合溶媒の比熱の測定結果一覧

#	酸混合比	フッ素系溶媒混合比	比熱 (J/g/°C)
1	valeric acid 20%	XF80%	1.316
2	valeric acid 40%	XF60%	1.492
3	valeric acid 60%	XF40%	2.026
4	valeric acid 80%	XF20%	2.19
5	valeric acid 100%	XF0%	1.994
6	hexanoic acid 20%	XF80%	1.404
7	hexanoic acid 40%	XF60%	1.656
8	hexanoic acid 60%	XF40%	1.972
9	hexanoic acid 80%	XF20%	1.902
10	hexanoic acid 100%	XF0%	2.133
11	heptanoic acid 20%	XF80%	1.423
12	heptanoic acid 40%	XF60%	1.724
13	heptanoic acid 60%	XF40%	2.042
14	heptanoic acid 80%	XF20%	2.18
15	heptanoic acid 100%	XF0%	1.771

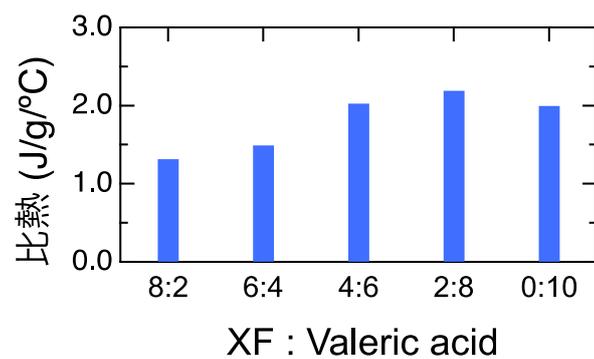


図 3.2.1-1 Vertrel-XF とペンタン酸（炭素数5）の各比率での混合溶媒の比熱

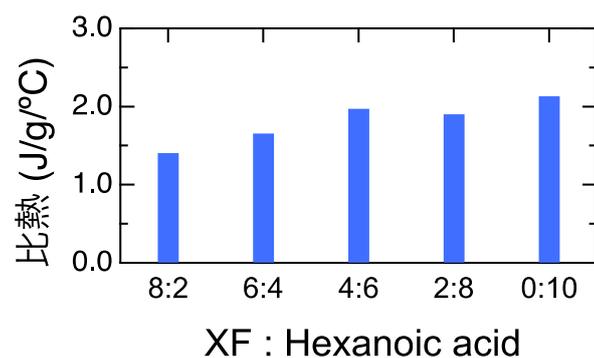


図 3.2.1-2 Vertrel-XF とヘキサン酸（炭素数6）の各比率での混合溶媒の比熱

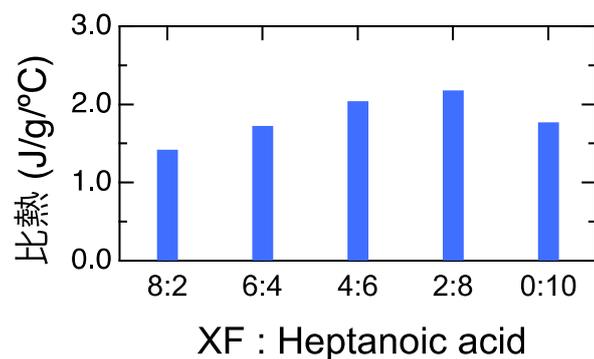


図 3.2.1-3 Vertrel-XF とヘプタン酸（炭素数7）の各比率での混合溶媒の比熱

次に、Vertrel-XF とヘキサン酸の混合溶媒の密度、屈折率の取得データをそれぞれ表 3.2.1-2、表 3.2.1-3 に示した。屈折率は、Vertrel-XF 比率が高い溶媒はナトリウムの d 線が通らず、測定不能だった。フッ素原子は電子数が多く、溶液は透明に見えても光や X 線が透過しにくいことが知られている。これらの溶媒の密度、屈折率の測定値を図 3.2.1-4、図 3.2.1-5 にプロットした。密度および比重は有機酸の比率が増大するとともに減少した。一方、屈折率は有機酸の増大とともに単調増加する振る舞いを示した。以上の取得データから、フッ素系溶媒と有機酸の混合によって、その物性値が系統的に変化することが明らかになった。この情報が機械学習に取り込まれることで、熱力学的な計算の高精度化に寄与することが期待できる。本サブテーマで得られた結果は、機械学習に供した。

表 3.2.1-2 混合溶媒の密度の測定結果一覧

XF:ヘキサン酸	1 回目	2 回目	3 回目	標準偏差	平均値
20 : 0	1.59505	1.59512	1.59105	0.00190	1.59374
19 : 1	1.55554	1.55610	1.55862	0.00134	1.55675
18 : 2	1.52311	1.52305	1.52310	0.00003	1.52309
17 : 3	1.48700	1.48697	1.48683	0.00007	1.48693
16 : 4	1.45263	1.45266	1.45236	0.00013	1.45255
15 : 5	1.41622	1.41551	1.41552	0.00033	1.41575
14 : 6	1.38211	1.38183	1.38182	0.00013	1.38192
13 : 7	1.34767	1.34693	1.34725	0.00030	1.34728
12 : 8	1.31356	1.31285	1.31314	0.00029	1.31318
11 : 9	1.28788	1.28787	1.28786	0.00001	1.28787
10 : 10	1.24681	1.24676	1.24679	0.00002	1.24679
9 : 11	1.21955	1.21948	1.21962	0.00006	1.21955
8 : 12	1.18444	1.18447	1.18449	0.00002	1.18447
7 : 13	1.15168	1.15170	1.15162	0.00003	1.15167
6 : 14	1.11826	1.11827	1.11826	0.00000	1.11826
5 : 15	1.08564	1.08555	1.08568	0.00005	1.08562
4 : 16	1.05324	1.05322	1.05331	0.00004	1.05326
3 : 17	1.02080	1.02081	1.02087	0.00003	1.02083
2 : 18	0.98578	0.98568	0.98562	0.00007	0.98569
1 : 19	0.95317	0.95318	0.95316	0.00001	0.95317
0 : 20	0.92628	0.92629	0.92630	0.00001	0.92629

表 3. 2. 1-3 混合溶媒の屈折率の測定結果一覧

XF:ヘキサン酸	1回目	2回目	3回目	標準偏差	平均値
20 : 0	測定不能	—	—	—	—
19 : 1	測定不能	—	—	—	—
18 : 2	測定不能	—	—	—	—
17 : 3	測定不能	—	—	—	—
16 : 4	測定不能	—	—	—	—
15 : 5	1. 30020	1. 30000	1. 30010	0. 00008	1. 30010
14 : 6	1. 30720	1. 30810	1. 30860	0. 00058	1. 30797
13 : 7	1. 31580	1. 31680	1. 31780	0. 00082	1. 31680
12 : 8	1. 32350	1. 32400	1. 32430	0. 00033	1. 32393
11 : 9	1. 32990	1. 33010	1. 33100	0. 00048	1. 33033
10 : 10	1. 33870	1. 33920	1. 34070	0. 00085	1. 33953
9 : 11	1. 34850	1. 34690	1. 34850	0. 00075	1. 34797
8 : 12	1. 35350	1. 35590	1. 35680	0. 00139	1. 35540
7 : 13	1. 36190	1. 36540	1. 36920	0. 00298	1. 36550
6 : 14	1. 37050	1. 37050	1. 37470	0. 00198	1. 37190
5 : 15	1. 37820	1. 38120	1. 38270	0. 00187	1. 38070
4 : 16	1. 38930	1. 38640	1. 39010	0. 00159	1. 38860
3 : 17	1. 39400	1. 39600	1. 39330	0. 00114	1. 39443
2 : 18	1. 40370	1. 40360	1. 40400	0. 00017	1. 40377
1 : 19	1. 41130	1. 41060	1. 41080	0. 00029	1. 41090
0 : 20	1. 41690	1. 41680	1. 41680	0. 00005	1. 41683

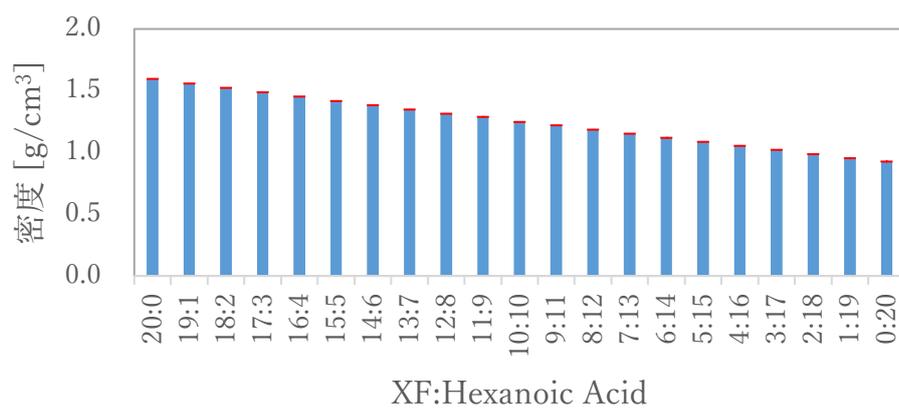


図 3.2.1-4 混合溶媒の各混合比における密度

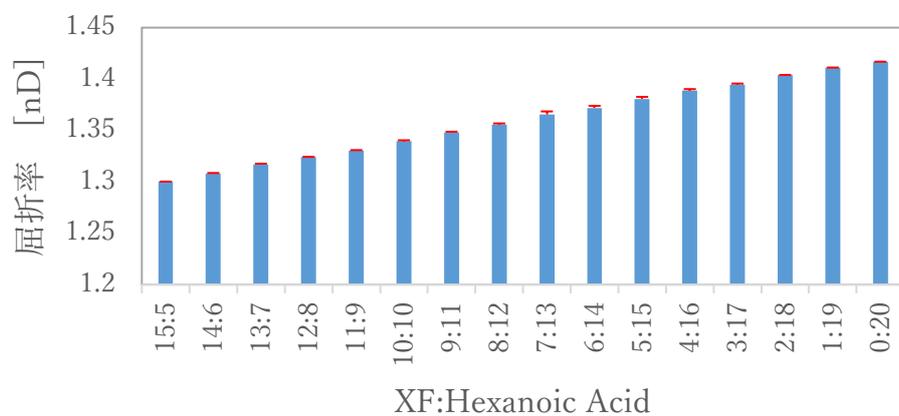


図 3.2.1-5 混合溶媒の各混合比における屈折率

### (1) 機械学習による化工物性データの推算

令和4年度までの検討で、化工物性値としてHSP値が溶媒探査にとって幾つかの点で有利であることを明らかにしている。取得した化工物性データと東京工業大学で実施の計算シミュレーションの結果を比較検討し、機械学習に供した。例えば、HSP値から多様な溶媒物性の推算が可能であることが知られており、また、混合溶媒を探査する際に、混合溶媒のHSP値は溶媒同士のHSP値の加重平均で表現できることが報告されていて、構造情報と混合割合を併せて取り扱うより技術的ハードルが低いと判断した。HSP値から溶媒物性を推算する方法も幾つか考えられるが、機械学習モデルを作成して推算できると、その後の溶媒探査とも結節しやすいため、機械学習による化工物性データの推算を実施した。多くの実験を経ずに比熱および密度をHSP値から推算すると、溶媒逆設計の不確実性を低減させることができる可能性が有る。そこで、HSP値を説明変数、比重・密度を目的変数として推算する重回帰分析モデル構築を行った。図3.2.1-6は、横軸に実値、縦軸に推算値を取り、対角線となる点線にどの程度近いかを視覚的に表した図であり、点線に近いほど精度が高いものと判断できる。つまり、図3.2.1-6はそれぞれの比率で混合した混合溶媒のHSPを説明変数として比熱を推算する重回帰分析モデルで学習した式(3.2.1-1)の精度を表している。表3.2.1-4のように、決定係数(R<sup>2</sup>)は0.648であり、1になるほど精度が高いと評価できるが、HSPでは比熱を比較的説明できているものと考えられる。比熱は非線形グラフであり、精度向上のためには別の機械学習モデルの適用の検討を実施したり、さらなるデータ取得と学習適応が必要となる。

$$\text{Specific Heat (比熱)} = 2.3243 + (-0.0435) * \delta D + (0.4464) * \delta P + (-0.2369) * \delta H \quad \text{式(3.2.1-1)}$$

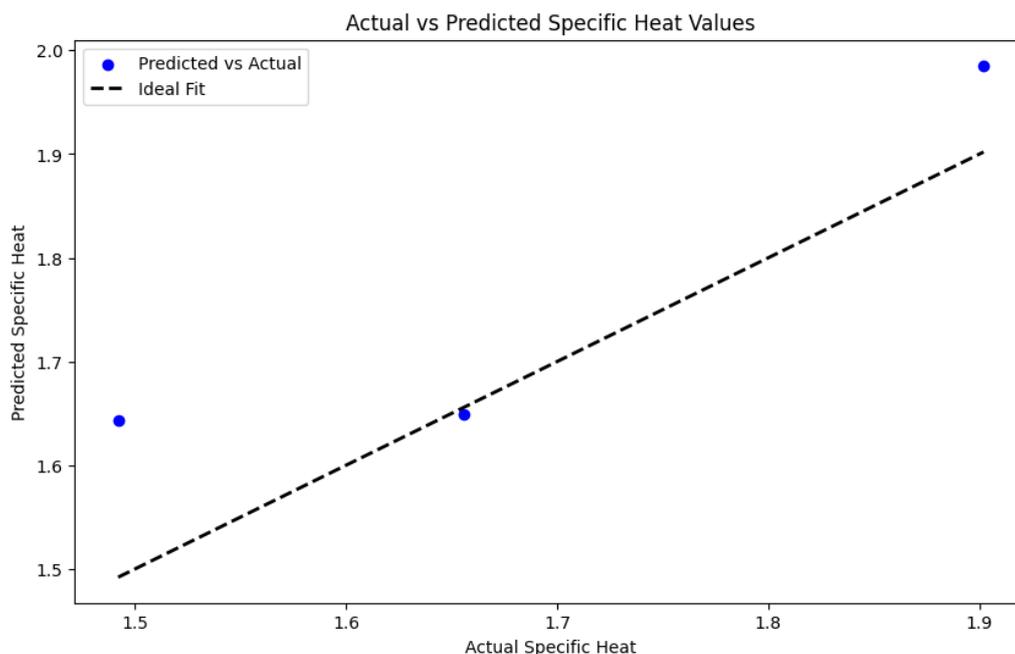


図 3.2.1-6 比熱推定の精度

表 3.2.1-4 HPS からの比熱推定の精度

RMSE (Root Mean Squared Error)	0.100
R2	0.648

次に、HSP 値による密度の推定である。図 3.2.1-7 は、それぞれの比率で混合した混合溶媒の HSP を説明変数として密度を推算する重回帰分析モデルで学習した式(3.2.1-2)の精度を表している。表 3.2.1-5 のように決定係数 (R2) は 0.99957 であり、HSP により密度を説明できている。このモデルにより他の有機酸の混合溶媒の混合比率から得られる HSP 値から比熱、密度を推算し、様々な傾向を検討することが課題となる。

$$\text{Density} = 214402938811.5082 + (-18006918838.5085) * \delta D + (90121760.6017) * \delta P + (6441568200.4598) * \delta H \quad \text{式(3.2.1-2)}$$

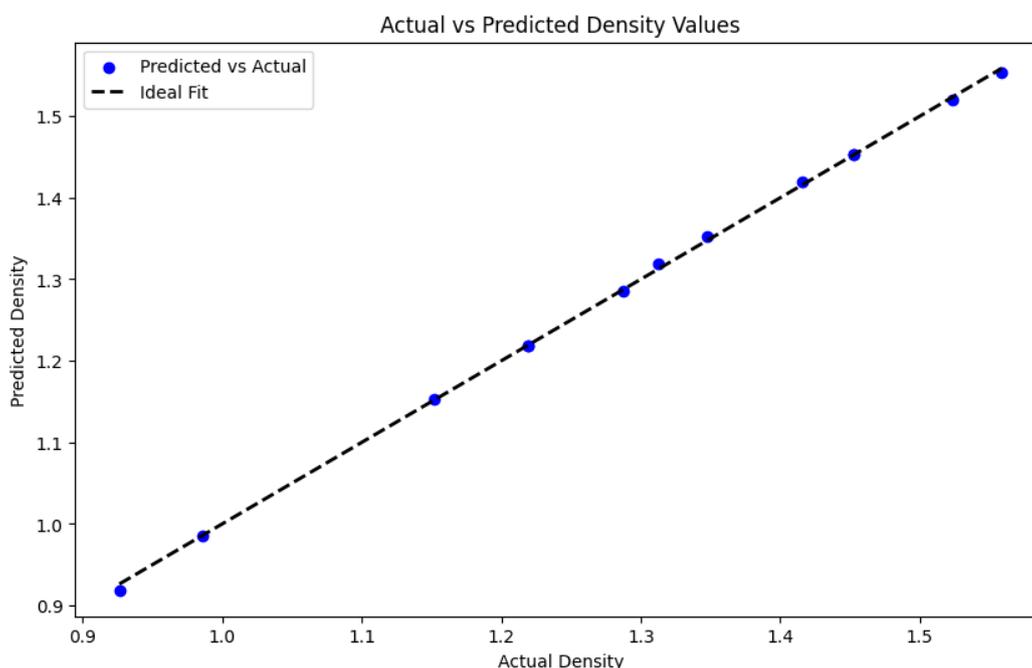


図 3.2.1-7 密度推定の精度

表 3.2.1-5 HPS からの密度推定の精度

RMSE (Root Mean Squared Error)	0.00384
R2	0.99957

これらの重回帰分析モデルの構築も、後述するアプリケーションで実施できるように設計し、あらゆる物性データを扱えるように準備を行った。

## ※ まとめ

令和3年度に物性測定環境を整備し、特に自作で誘電率や比熱測定可能なシステムを構築したことにより、機械学習に供する物性値測定が効率化された。その上で種々の物性値を取得した。また、計算値との検証や、機械学習への適用により、溶媒物性推算を試みた。実際の物性値を取得しながら、可能な限り分子構造のみから物性値を推算し、これを機械学習に用いる方が溶媒探査が加速される。ここでもHSPが有効に働くことが分かった。

### 3.3 計算検討【R3-R5】

#### 3.3.1 理論計算による抽出支配因子の解析【R3-R5】

##### 【令和4年度までの実施内容および成果の概要】

令和3年度は、金属イオンの抽出挙動を理解のための第一原理計算およびMD計算を開始し、抽出を支配する物理的・化学的因子の解析を行った。また、機械学習への展開に向けた理論計算データの蓄積と解釈を目的に、溶媒効果を考慮した抽出錯体の構造および安定性評価を第一原理計算により実施し、基本的なエネルギー物理量を算出したのち、抽出率との相関関係を評価した。また、機械学習に向けて、錯形成自由エネルギーの誘電率依存性を計算し、両者の相関関係を評価した。モデルの詳細については当該年度の報告書に記載が詳しいが、さらに考察を加えて本稿にてまとめ直す。密度汎関数理論 (Density Functional Theory: 以下、DFT と略記。) に基づく第一原理計算は Gaussian16 [4]、交換相関汎関数は CAM-B3LYP [5]、基底関数は def2-TZVP [6] を使用した。MD 計算には LAMMPS [7] を使用し、アンサンブルは、粒子数・圧力・温度一定 (Number of particles, Pressure, Temperature: 以下、NPT と略記。) とした。前節では SMILES での分子描画から溶媒物性を推算し、これを基に高い抽出性能を示す溶媒を探索するスキームを提案した。一方で、特に抽出剤分子探索の場合においては、よりあらわに抽出錯体構造の情報を得る必要があると想定される。探索抽出剤による金属イオンの抽出挙動に関連すると考えられる物理量としては、抽出剤中の配位原子の有効電荷、最高占有軌道 (HOMO) および最低非占有軌道 (LUMO) に代表されるフロンティア軌道のエネルギー準位位置、錯形成自由エネルギー等が挙げられる。そこで、初年度からこれらを第一原理計算により解析した。抽出剤として、MA 抽出剤として最も有名な DGA 系を、被抽出金属イオンとしては抽出実験データが豊富な  $\text{Eu}^{3+}$  とした。まず、側鎖数  $n = 1-9$  までの 9 種 DGA の有効電荷および HOMO、LUMO エネルギーの側鎖長依存性を計算した (図 3.3.1-1)。

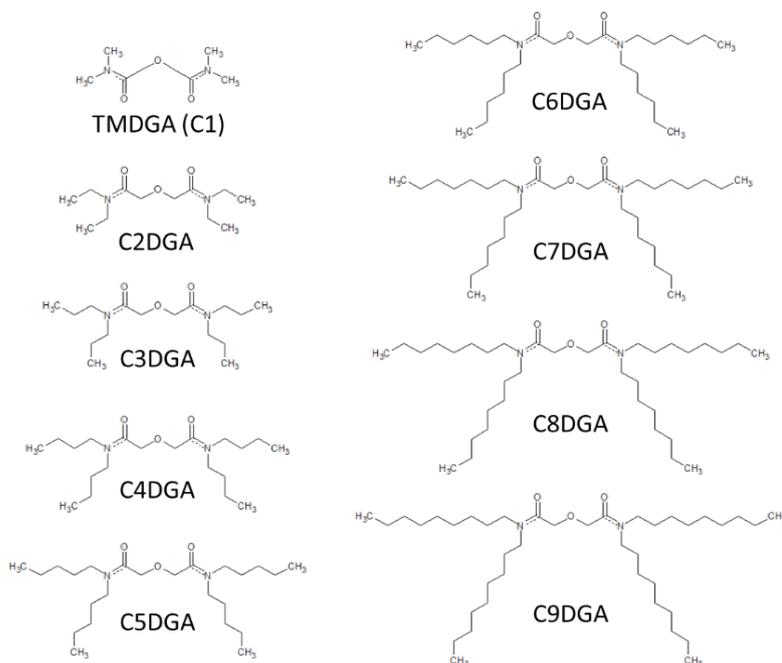


図 3.3.1-1 側鎖数 1~9 までの 9 種 DGA 錯体の構造式

有効電荷は、Natural Bond Orbital (NBO) 法 [8]により、カチオン配位原子である2つのアミド基Oと1つの架橋Oについて評価した。これは、Oドナーが希土類イオン、アクチノイドイオンと錯形成するためである。アミド基Oおよび架橋Oの有効電荷は、 $-0.61 \sim -0.62$ 、 $-0.45 \sim -0.46$  となり、同種O間において側鎖依存性は無いことが分かった。したがって、金属イオンと結合するOの塩基性度に、側鎖長の影響は小さく、抽出性能差を評価するための物理量としては適していないと考えられる。一方で側鎖長を変えると同じ抽出剤濃度でも抽出率が変化することが知られている。有機溶媒への溶解度が変化することや、化工物性的な観点から側鎖が抽出率に影響を及ぼしている可能性が示唆された。次に、HOMO 及び LUMO エネルギーの側鎖長依存性を図 3.3.1-2 に示す。軌道エネルギーは、占有軌道側が負値、非占有軌道が正値を取る。HOMO は、電子供与性軌道、LUMO は電子受容性軌道である。したがって、抽出錯体の HOMO エネルギーが高いほど、LUMO エネルギーが低いほど反応性が高いことになる。HOMO エネルギー値は、側鎖長に対して連続的な変化を示し、概ね側鎖炭素数  $n = 9$  程度で飽和し、側鎖炭素数  $n$  依存性は、漸近曲線  $E_{\text{HOMO}} = -0.340 \times 0.563^n - 8.097$  で近似 ( $R = 0.997$ ) できることが分かった。一方で、LUMO エネルギー値は、単調な連続的な変化ではなく、 $n = 4$  を境に、折れ曲がる2つ直線となった。それらの直線は、 $E_{\text{LUMO}} = -0.0266n + 1.499$  ( $n = 1 \sim 4$ ,  $R = -0.906$ )、 $E_{\text{LUMO}} = -0.0014n + 1.383$  ( $n = 4 \sim 9$ ,  $R = -0.985$ ) でフィッティングでき、 $n = 9$  以上においても、僅かに単調増加する傾向が有ることが分かった。金属イオンとの錯形成において、抽出剤は電子受容体側として働くことから、LUMO エネルギーが低い方が反応性は高くなると予想される。したがって、側鎖炭素数  $n = 4$  以上の DGA 抽出剤が金属イオンの抽出に対して、高い抽出性を有するものと考えられる。 $n = 4$  以上で、僅かに LUMO エネルギーは単調増加傾向にあるものの、その差は非常に小さく、有意性については、現状で計算結果からは判断はできない。しかしながら、 $n = 4$  以上の近似直線の傾きが小さいことから、反応性の差は小さいと考えられる。したがって、溶媒との親和性、化学合成の容易さ、凝集効果等の観点から選択しても、抽出性能に大きな差は出ないものと考えられる。

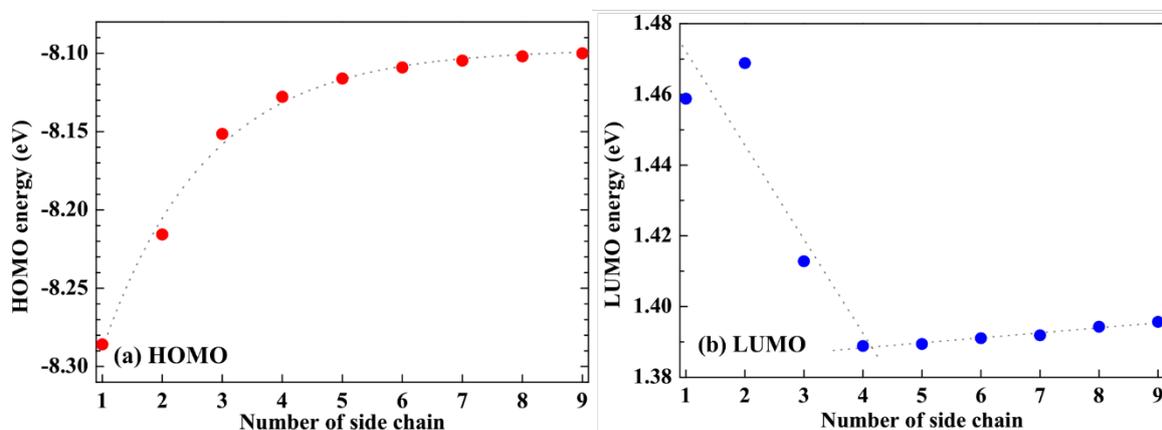


図 3.3.1-2 HOMO および LUMO エネルギーの側鎖長依存性：  
(横軸側鎖中の炭素数、縦軸 HOMO および LUMO エネルギー)

次に、DGA 抽出剤の中で側鎖の最も短い TMDGA (C1) 抽出剤について、一般的な有機溶媒で

ある *n*-ドデカン中における 3 価希土類イオン  $\text{Ln}^{3+}$  との 1 : 1 錯体形成を検討した。実際の溶媒中では 1 : 3 錯体 (ドデカン、XF 中。XF と長鎖カルボン酸では 1 : 1 の可能性が示唆。) などが形成されることが分かっているが、電子数が増え高計算コストとなるため、簡便な系での評価とした。溶媒効果は自己無撞着反応場 (Self-Consistent Reaction Field : 以下、SCRFF と略記。) [9]における積分方程式による連続誘電体モデル (Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Model : 以下、IEFPCM と略記。) [10]で考慮した。この錯形成自由エネルギー ( $\Delta G$ ) を評価し、抽出率との比較評価を行った。 $\Delta G$  は、錯形成反応における生成物系と反応物系の自由エネルギー差で評価できる。本項では、 $\text{Ln}^{3+} + \text{TMDGA} \rightarrow [\text{LnTMDGA}]^{3+}$  の錯形成反応を考えているため、生成物である  $[\text{LnTMDGA}]^{3+}$  錯体と無限遠に解離した反応物系 ( $\text{Ln}^{3+} + \text{TMDGA}$ ) との自由エネルギー差となる。よって  $\Delta G$  は、反応物系の自由エネルギーおよび生成物系の自由エネルギーを、 $G_{\text{Reactant}}$ 、 $G_{\text{Product}}$  として、 $\Delta G = G_{\text{Product}} - G_{\text{Reactant}}$  で表される。 $G$  は、系の 0 K における全エネルギー  $E_{\text{T}}$ 、熱ギブス補正項  $G_{\text{c}} = H_{\text{c}} - TS$  を用いて、 $G = E_{\text{T}} + G_{\text{c}} = E_{\text{T}} + H_{\text{c}} - TS$  で表される。 $H_{\text{c}}$ 、 $S$  は、それぞれ、熱補正エンタルピー項、エントロピー項である。本項での  $\Delta G$  の評価における温度、圧力は、常温常圧下 (298.15 K、0.1 MPa) とした。 $\Delta G$  への寄与は、エントロピー効果 ( $E_{\text{T}} + H_{\text{c}}$ ) が圧倒的に大きい。図 3.3.1-3 に、(a) 実験抽出率および (b) 錯形成自由エネルギー  $\Delta G$  の被抽出金属イオンのイオン半径 (3 価、6 配位) 依存性を示す。希土類イオンのイオン半径は、Ln 収縮により、原子番号が大きくなるに連れてイオン半径は小さくなる。したがって、図中の左端が Lu、右端が La となる。実験値は、各希土類イオン間で抽出率に差の有るデータ ( $\text{HNO}_3$  : 1, 2 M、抽出剤 : C8DGA 10 mM、溶媒 : *n*-ドデカン) を用いた (放射性元素 Pm は除く。)。理論計算は収束性の悪かった  $\text{Tb}^{3+}$  を除く、14 元素についてプロットした。(a) に示した実験抽出率と被抽出金属イオンのイオン半径の間には、シグモイド関数でフィッティングできる相関が有る一方で、計算  $\Delta G$  との間には、弱い正の相関が有る程度である。したがって、実験抽出率と計算  $\Delta G$  との間には単純な相関関係は見い出せないと予想される。図 3.3.1-4 に、計算  $\Delta G$  と実験抽出率 ( $\text{HNO}_3$  1 M のデータ) の相関関係のプロットを示す。このプロットにおいて、 $\text{La}^{3+} \sim \text{Gd}^{3+}$  までの軽希土類と  $\text{Tb}^{3+} \sim \text{Lu}^{3+}$  までの重希土類の 2 つのグループに分けることで、負の線形相関傾向が見られ、軽希土類、重希土類で、それぞれ、 $Y_{\text{ExtractionRate}} = -2.183\Delta G - 11.676$ 、 $Y_{\text{ExtractionRate}} = -4.589\Delta G + 15.527$  (相関係数  $R = -0.628$ ,  $-0.638$ ) であった。イオン半径の小さい重希土類の方が抽出率は高く、抽出率に古典的なイオンサイズが影響していることが実験的事実と整合している。しかし、 $\text{Ln}^{3+}$  のイオン半径は原子番号増加に対して概ね線形に減少するため、不連続性等はイオンサイズ効果以外の量子論的効果が影響している可能性が高い。例えば、 $\text{Ln}^{3+}$  が、比較的内側に遮蔽された半閉殻 4f 殻電子を持つことが挙げられる。 $\text{La}^{3+} \sim \text{Gd}^{3+}$  までの軽希土類は、4f<sup>1</sup>-4f<sup>7</sup> 電子配置を有し、反平行スピンを持たない一方、 $\text{Tb}^{3+} \sim \text{Lu}^{3+}$  までの重希土類は、4f<sup>8</sup>-4f<sup>14</sup> 電子配置であるため、反平行スピンを有する。これらのスピン状態に起因する電子状態が錯形成に影響している可能性がある。計算コスト等の都合により、抽出剤側鎖長等の詳細な条件が一致していないが、軽希土類と重希土類に分類することで抽出率と計算  $\Delta G$  との間には、負の線形相関傾向が見られ、抽出を支配する因子の 1 つと考えられる。メカニズム研究上は高コストな研究で得られる知見は重要だが、推算対象が抽出率であれば、実験誤差は 10% 程度は見込まれるため、

計算の精度が高くても実験値との重回帰時に、精度が上がらない可能性が想定される。機械学習に供する計算という観点からは、可能な限り低コスト計算を多様な系で行うことが有効である可能性も示唆された。機械学習を援用する溶媒探索スキームの探索が第一目的であり、更に詳細な DFT 計算の援用は今後の課題とする。

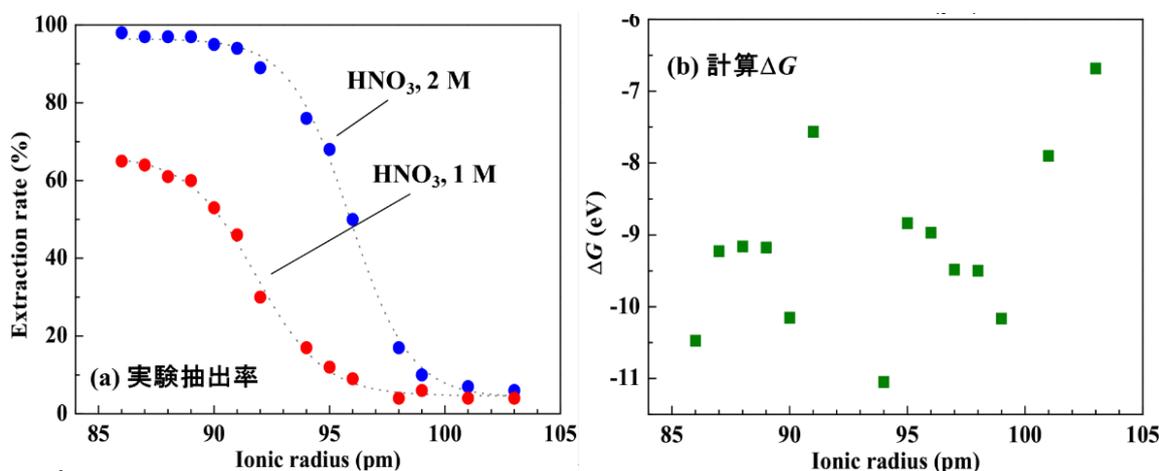


図 3.3.1-3 (a) 実験抽出率および (b) 錯形成自由エネルギー  $\Delta G$  の被抽出希土類のイオン半径 (3 価、6 配位の希土類イオン) 依存性

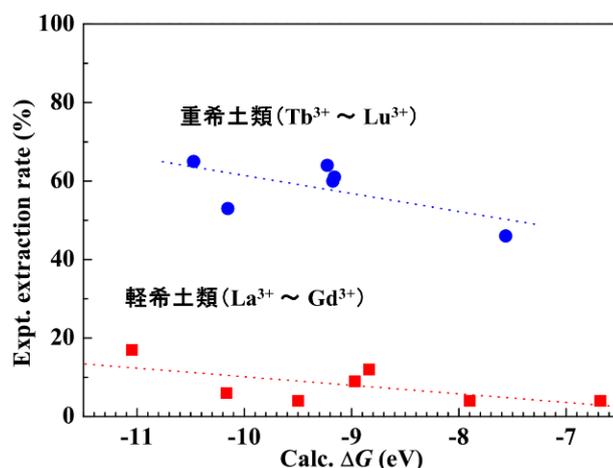


図 3.3.1-4 計算  $\Delta G$  と実験抽出率の相関関係のプロット：  
La<sup>3+</sup> ~ Gd<sup>3+</sup> までの軽希土類 (赤色) と Tb<sup>3+</sup> ~ Lu<sup>3+</sup> までの  
重希土類 (青色) 実験抽出率は HNO<sub>3</sub> 1 M のデータ

次に、機械学習への展開に向けて、抽出挙動に与える溶媒効果評価・解析を行った。抽出挙動に対する溶媒効果として、最も顕著に影響すると考えられる物理量として、溶媒の誘電率が挙げられる。そこで、比較的計算コストが少ない理論計算で算出可能な物理量である有効電荷、HOMO、LUMO エネルギー値および錯形成自由エネルギー  $\Delta G$  に対する種々の溶媒の誘電率依存性を評価した。溶媒として、既存の *n*-ドデカン、ヘプタン、ヘキサフルオロベンゼン、シクロヘキサン、ブロモベンゼン、フルオロベンゼン、クロロベンゼン、四塩化炭素、ジクロロエタンの 9 種を検討した。有効電荷および HOMO、LUMO

エネルギーについては、TMDGA について算出した。図 3.3.1-5 に、(a)有効電荷および (b)HOMO、LUMO エネルギー値の誘電率依存性を示す。有効電荷は、外場である誘電率が大きくなるに連れて単調に低下している。被抽出金属イオンがカチオンであることから、配位0の電荷は小さい方が有利であると考えられる。一方で、誘電率が大きくなるに連れて、HOMO のエネルギー値は低く、LUMO エネルギー値は高くなる傾向にある。したがって、HOMO、LUMO エネルギー値の観点からは、誘電率が低い方が抽出に有利であると考えられる。しかしながら、これら物理量は、誘電率依存性が非常に小さく、評価指標としては適していないと考えられる。

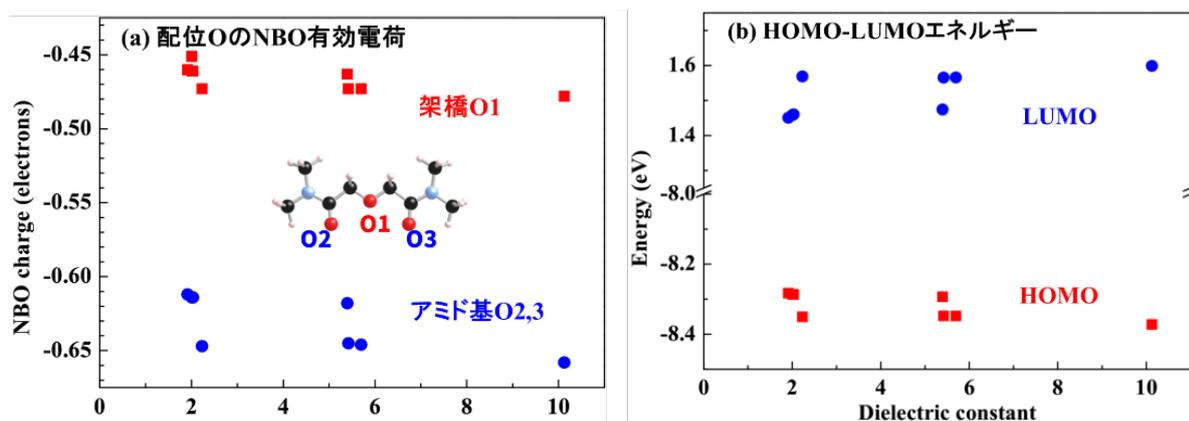


図 3.3.1-5 9種の溶媒 (*n*-ドデカン、ヘプタン、ヘキサフルオロベンゼン、シクロヘキサン、ブロモベンゼン、フルオロベンゼン、クロロベンゼン、四塩化炭素、ジクロロエタン) 中における TMDGA 抽出剤の (a)NBO 有効電荷および (b)HOMO、LUMO エネルギー値の誘電率依存性

そこで、変化量の大きな物理量として期待される錯形成自由エネルギー $\Delta G$  について、種々の溶媒中での誘電率依存性を評価した。被抽出金属イオンおよび抽出剤を、それぞれ、Eu、TMDGA に固定し、9種の溶媒について、その溶媒効果を SCRF における IEFPCM で考慮した。9種溶媒中における $\Delta G$  の誘電率依存性を図 3.3.1-6 に示す。クロロベンゼン中における $\Delta G$  は、正值を示しており、熱力学的に錯形成しないことを示している。クロロベンゼンを除く8種の溶媒中での $\Delta G$  についての誘電率依存性は、2成分指数関で回帰できることが分かり、その相関係数  $R$  は1であった。したがって、 $\Delta G$  と誘電率との間には、高い相関関係が有ると言える。熱力学的安定性の観点からは、外場である溶媒の誘電率は低い方が有利である。したがって、誘電率を用いて、 $\Delta G$  の予測、実験抽出率の予測が可能であることが示唆された。

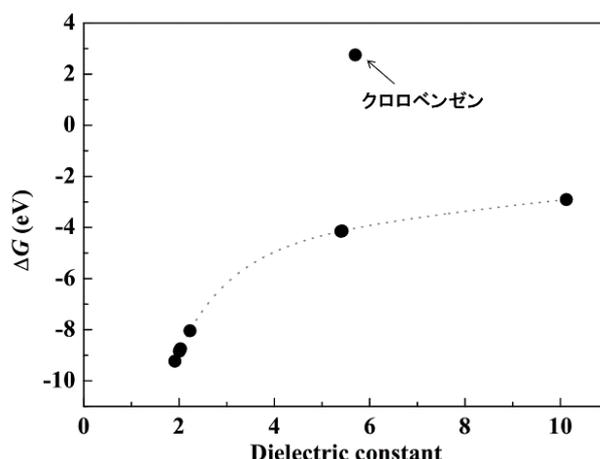


図 3.3.1-6 9種の溶媒（*n*-ドデカン、ヘプタン、ヘキサフルオロベンゼン、シクロヘキサン、ブロモベンゼン、フルオロベンゼン、クロロベンゼン、四塩化炭素、ジクロロエタン）中における EuTMDGA 錯体形成自由エネルギー $\Delta G$ の誘電率依存性

実系における有機溶媒の誘電率には偏りが有ることから、機械学習への展開を考慮して、誘電率を連続的に変化させたモデルを用いて $\Delta G$ の評価を実施した。誘電率は、静的誘電率と動的誘電率が有るが、動的誘電率は、有機溶媒で概ね一定（1.4程度）であることから、静的誘電率のみ1~10まで変化させた。 $\Delta G$ 算出に際して、反応物系  $\text{Eu}^{3+}$ および TMDGA と生成物系  $[\text{EuTMDGA}]^{3+}$ の相対自由エネルギー $G$ の誘電率依存性を評価した。このプロットを図 3.3.1-7 に示す。いずれも誘電率1の $G$ を0 eVとした。誘電率が大きくなるに連れて、いずれの物質も安定化していることが分かる。外部誘電率が大きくなるため、帯電した構成物である  $\text{Eu}^{3+}$ および  $[\text{EuTMDGA}]^{3+}$ は、誘電率の影響を強く受ける。一方で、中性状態の TMDGA は、誘電率変化に対して大きな影響を受けない。これらは、減衰指数関数で回帰でき、 $\text{Eu}^{3+}$ 、TMDGA および  $[\text{EuTMDGA}]^{3+}$ について、それぞれ、

$$G_{\text{Eu}^{3+}} = 60.375 \times \exp(-\epsilon/1.365) - 29.456$$

$$G_{\text{TMDGA}} = 0.904 \times \exp(-\epsilon/3.829) - 0.739$$

$$G_{[\text{EuTMDGA}]^{3+}} = 30.063 \times \exp(-\epsilon/1.529) - 15.895$$

で表され、相関係数  $R$  は、それぞれ、0.996、0.985、0.997 であった。

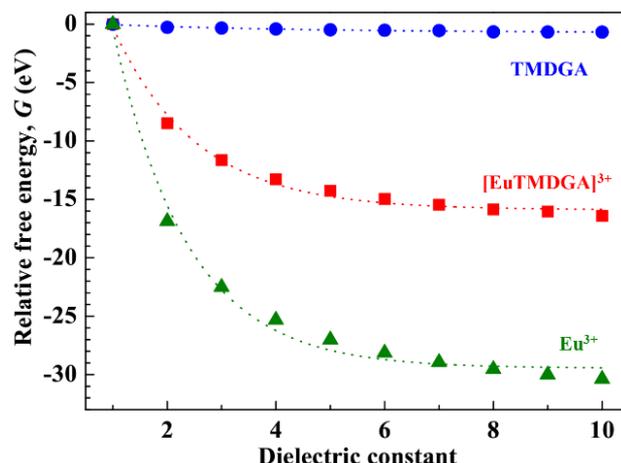


図 3.3.1-7 反応物系  $\text{Eu}^{3+}$  (緑色) および TMDGA (青色) と生成物系  $[\text{EuTMDGA}]^{3+}$  (赤色) の相対自由エネルギー  $G$  の誘電率依存性 (誘電率 1 の  $G$  を 0 eV にとした。)

次に、これらの自由エネルギーを用いて、錯形成反応 ( $\text{Eu}^{3+} + \text{TMDGA} \rightarrow [\text{EuTMDGA}]^{3+}$ ) 自由エネルギー  $\Delta G$  の誘電率依存性を評価した。このプロットを図 3.3.1-8 に示す。 $\text{Eu}^{3+}$  の自由エネルギーが、外部誘電率に最も強く影響を受けて安定化するため、錯形成反応自由エネルギー  $\Delta G$  は、誘電率が大きくなるに連れて、大きくなる。つまり、熱力学的安定性は不安定化する。しかしながら、高誘電率下においても負値であり、安定的に錯形成すると言える。このプロットは、上述した、実系での誘電率依存性と同様に、2 成分指数関で回帰でき、

$$\Delta G = -50.491 + 46.477 \times [1 - \exp(-\epsilon/0.576)] + 9.503 \times [1 - \exp(-\epsilon/3.066)]$$

で表現され、その相関係数  $R$  は 1 であった。

今後、機械学習への展開を考慮して、他の被抽出金属イオンについての計算等を実施し、データのさらなる蓄積が必要である。

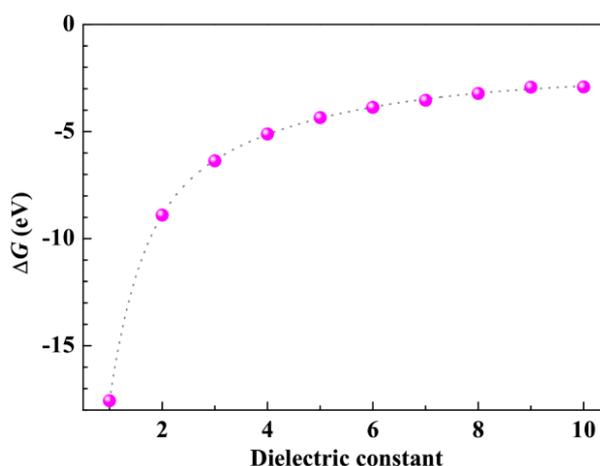


図 3.3.1-8  $[\text{EuTMDGA}]^{3+}$  錯体形成自由エネルギー  $\Delta G$  の誘電率依存性

最後に、抽出挙動の原子分子レベルでの理解のために、MD 計算を実施し、水相・有機層の分離挙動およびイオン拡散における平均二乗変位 (Mean Square Displacement: 以下、

MSD と略記。) を評価・解析した。これらの溶媒中での  $\text{Eu}^{3+}$  イオンの拡散挙動を評価・解析した。理論密度平衡になった 3 種の溶媒系に Eu 1 原子を入れ、NPT アンサンブルを用いて、常温常圧下、100 ps の MD シミュレーションを実施した。 $\text{Eu}^{3+}$  と溶媒との相互作用は、既往の報告値が有るレナード・ジョーンズ (LJ6, 12) 型ポテンシャル[11]を用いた。これらの計算結果から、Eu の各種溶媒中での MSD を算出し、その傾きから拡散係数 ( $D_d$ ) を評価した。その結果を図 3.3.1-9 に示す。有機溶媒であるドデカン及び HFC 中では、溶媒和の影響は小さく、フリーなイオン状態として存在し、ランダムウォークによる拡散が起きている。一方で、 $\text{H}_2\text{O}$  中における Eu 拡散は、有機層中ほど起こらない。有機溶媒であるドデカンと HFC の  $D_d$  を比較すると、ドデカン中の Eu 方がより拡散しやすいことが分かる。このことは、HFC 中においては、電気陰性度の大きい F がカチオンである  $\text{Eu}^{3+}$  と相互作用する可能性を示唆している。

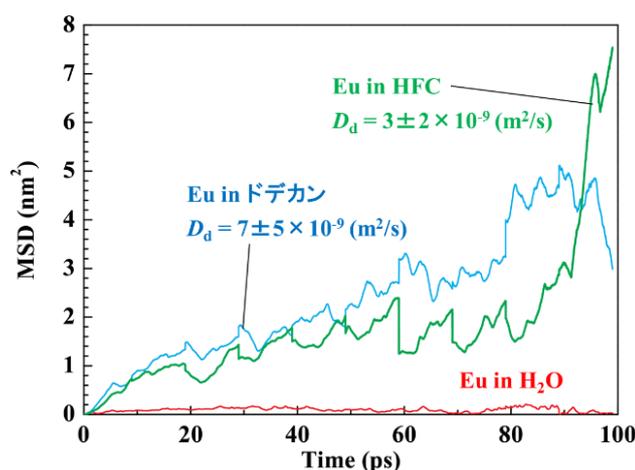


図 3.3.1-9 Eu の水 (赤色)、ドデカン (青色)、HFC (緑色) 中での MSD と拡散係数 ( $D_d$ )

令和4年度は、令和3年度に作成した解析体系や予備計算結果を反映し、理論計算による抽出支配因子の解析を引き続き実施した。理論計算により得られた物理量と実験による抽出率などの物理量との相関性を評価することで、抽出特性を支配する物理的・化学的因子の特定を試みた。令和3年度までに、希土類：TMDGA配位子=1：1錯体について、実験における抽出率と電子状態特性との相関関係を評価した。錯形成自由エネルギーと実験抽出率との間には、線形相関が見られたものの、軽希土類と重希土類で異なる直線になった[12]。令和4年度は、より現実に近い錯形成物を考慮するために、希土類：TMDGA配位子=1：3錯体についての理論計算を実施した。図3.3.1-10に、DFT計算により構造最適化した[Eu(TMDGA)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>錯体の構造(a)と静電ポテンシャルマップ(b)を示す。計算における溶媒として、IEFPCMで*n*-ドデカンを考慮した。TMDGA配位子は、Eu<sup>3+</sup>イオンに対して、3つ安定的に配位することが分かった。一方で、抽出が起こる有機相では電荷中性な錯体が安定になると考えられる。この[Eu(TMDGA)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>錯体は、配位子が中性であるために、正電荷を帯びていることから、有機相においては、カウンターアニオンの存在が必要である。そこで、この錯体の静電ポテンシャルを計算し、分子にマッピングした(図3.3.1-10(b))。静電ポテンシャルマップにおいて、赤色の部分がδ<sup>-</sup>、青色の部分がδ<sup>+</sup>となっており、アニオン種は、負電荷を受け入れやすい青色部分に付加すると考えられる。

抽出条件下において、存在するアニオン種は、硝酸由来のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンであることから、これらのイオンを、錯体が電荷中性になるように3つ配位させ、構造最適化計算を実施した。溶媒には、連続誘電体モデルで、*n*-ドデカンを考慮した。なお、この錯体の化学式は、Eu(TMDGA)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>である。図3.3.1-11に、DFT計算により構造最適化したEu(TMDGA)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>錯体の構造(a)と静電ポテンシャルマップ(b)を示す。[Eu(TMDGA)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>錯体とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンは、弱い水素結合(C-H⋯O相互作用)で結合し、その平均結合間距離*d*および平均結合角αは、 $d(\text{C-H}\cdots\text{O})_{\text{ave.}} = 2.383 \text{ \AA}$ 、 $\alpha(\text{C-H}\cdots\text{O})_{\text{ave.}} = 114.82^\circ$ となった。これらの結果は、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンが、錯体に外圈的に水素結合し、有機相中で安定化していることを示している。また、外圈的にNO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンが配位することで、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオン近傍の静電ポテンシャルはδ<sup>-</sup>になることから、これらのイオンが、ある程度塩基性を帯びており、凝集体形成の要因となる可能性が有ることが示唆された。

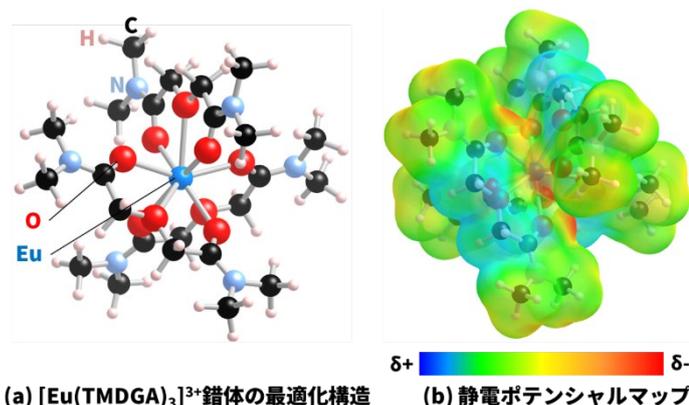


図3.3.1-10 DFT計算により構造最適化した(a) [Eu(TMDGA)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>錯体の構造と (b) 静電ポテンシャルマップ

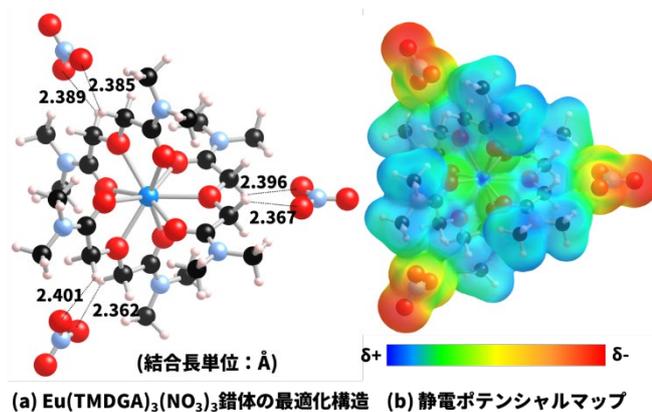
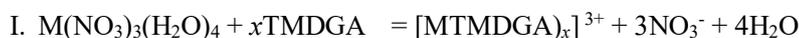


図 3.3.1-11 DFT 計算により構造最適化した (a) Eu(TMDGA)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 錯体の構造と (b) 静電ポテンシャルマップ

次に、錯体の錯形成自由エネルギーを理論計算により評価した。計算は、Eu および Am 錯体について実施し、溶媒は *n*-ドデカンとした。また、より現実に近い熱力学的サイクルを考慮するために、初期物質として、Eu, Am 水和硝酸塩錯体 M(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (M = Eu, Am) を考慮した。錯形成自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) を計算した熱力学的サイクルは、



(M = Eu, Am) の 3 種の化学式で表されるサイクルである。化学式 I (緑) は、Eu, Am に TMDGA が 1~3 まで配位する熱力学的サイクル、化学式 II は、Eu, Am に TMDGA が 1 つ配位し、電荷中性まで、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンが 1~3 まで内圈的に配位する熱力学的サイクル、化学式 III は、Eu, Am に対して、TMDGA が 1~3 まで配位し、かつ電荷中性条件を保持するために NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンが内圈、外圈配位する熱力学的サイクルである。

図 3.3.1-12 に Eu 錯体の  $\Delta G$  についての結果を示す。電荷中性条件を満たさない熱力学的サイクル I についての  $\Delta G$  は、いずれの錯形成物においても正の値となり、抽出後錯体の方が不安定であることを示している。一方で、熱力学的サイクル II では、Eu : TMDGA = 1 : 1 かつ 3 つの NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンが内圈的に配位した錯体は安定であることが分かった。さらに、すべての錯形成物が電荷中性条件を満たす熱力学的サイクル III では、形成錯体はすべて安定であることが示された。したがって、有機相中では電荷中性条件を満たすように、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンが、[Eu(TMDGA)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>錯体のカウンターアニオンとして機能していると考えられる。

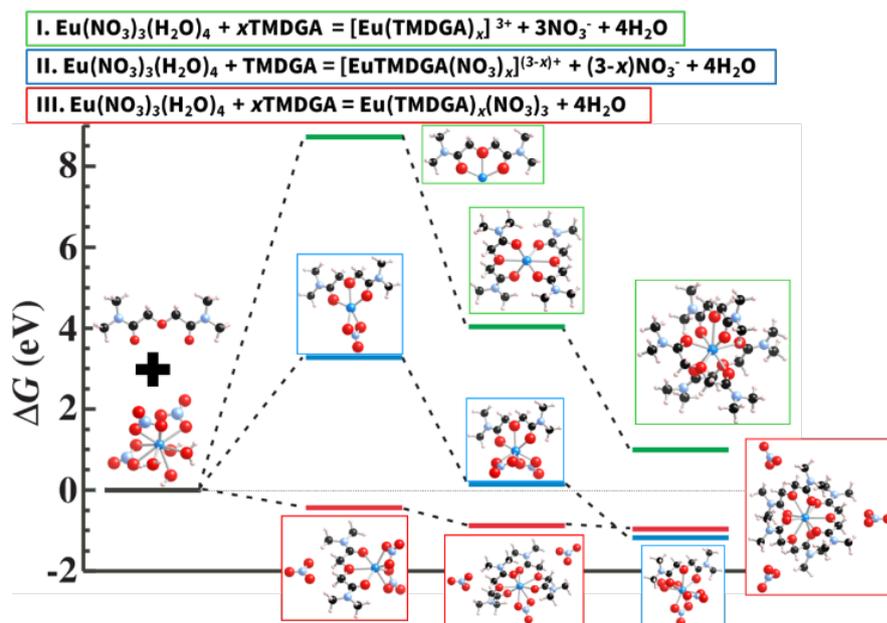


図 3. 3. 1-12 Eu 錯体の各熱力学的サイクルにおける錯形成自由エネルギー変化  $\Delta G$

Am についての結果を、図 3. 3. 1-13 に示す。Eu の場合と同様に、電荷中性条件を満たさない、熱力学的サイクル I は、いずれの錯形成物も  $\Delta G$  は、正の値となり、抽出後錯体の方が不安定であることを示している。一方で、熱力学的サイクル II では、Am : TMDGA = 1 : 1 かつ 3 つの  $\text{NO}_3^-$  イオンが内圈的に配位した錯体は安定であることが分かった。さらに、すべての錯形成物が電荷中性条件を満たす熱力学的サイクル III では、形成錯体はすべて安定であることが示された。したがって、Am の場合も Eu と同様に、有機相中では、電荷中性条件を満たすように、 $\text{NO}_3^-$  イオンが、 $[\text{Am}(\text{TMDGA})_3]^{3+}$  錯体のカウンターアニオンとして機能していると考えられる。

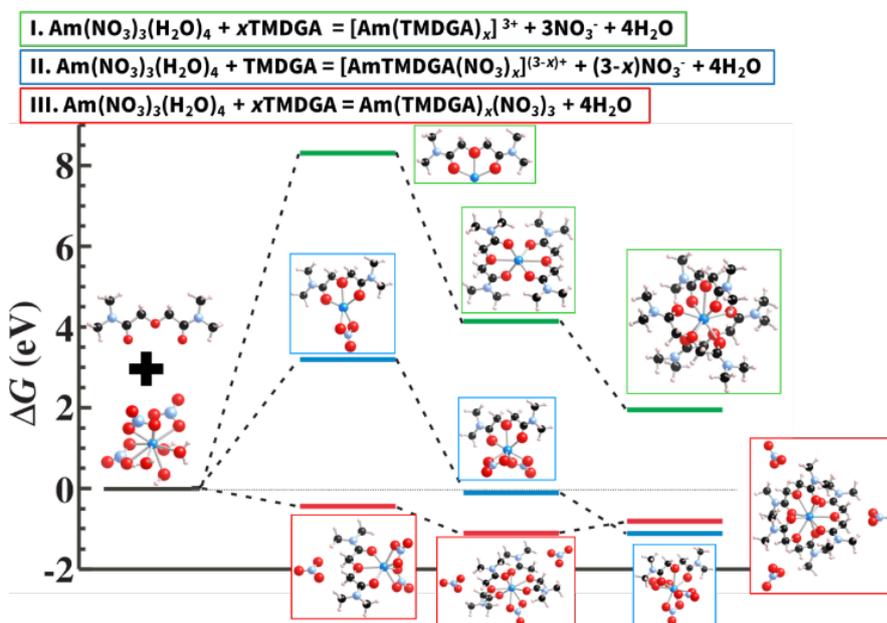


図 3. 3. 1-13 Am 錯体の各熱力学的サイクルにおける錯形成自由エネルギー変化  $\Delta G$

次に、錯体の溶媒効果について検討した。Eu, Am : TMDGA = 1 : 3 錯体において、電荷中性条件を満たすように NO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオンが 3 つ外圈的に配位することから、これらの構造特性に与える溶媒効果を計算により評価した。図 3. 3. 1-14 に、M(TMDGA)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 錯体 (M = Eu, Am) の構造中における結合長の溶媒依存性を示す。溶媒は、*n*-ドデカンおよび HFC の中で最も一般的な C<sub>5</sub>F<sub>10</sub>H<sub>2</sub> を考慮した。近接酸素との結合距離は、溶媒効果は小さく、イオン種の違いの方が大きい。一方で、抽出イオンと外圏配位型の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> との距離および TMDGA 配位子と NO<sub>3</sub><sup>-</sup> との距離は、溶媒依存性が大きいことが分かった。Eu 錯体についての Δ*G* は、*n*-ドデカンおよび HFC 中で、それぞれ、-0.96, -0.39 eV であり、*n*-ドデカン中の方が安定であった。これらの結果から、外圈的に配位した NO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオンがより抽出イオンに近い距離で配位する方が安定的に錯形成すると言える。溶媒の誘電率の観点から見ると、高誘電率溶媒になると、錯体全体が構造的に広がり、不安定化すると考えられる。

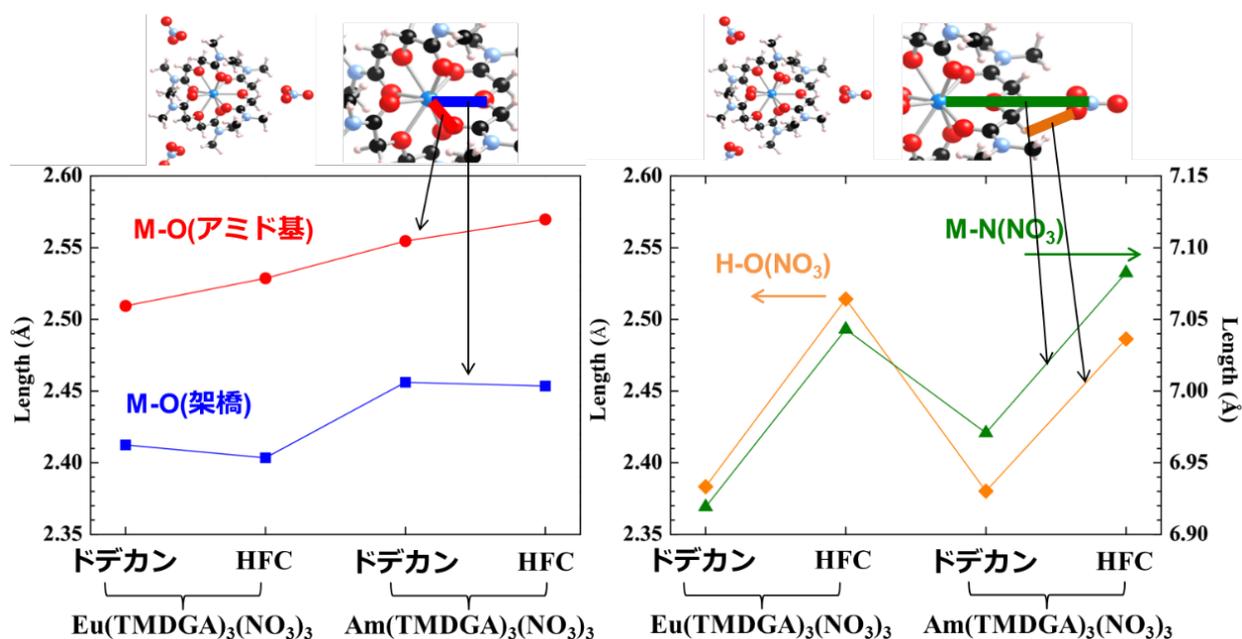


図 3. 3. 1-14 *n*-ドデカンおよびヘキサフルオロカーボン (HFC : C<sub>5</sub>F<sub>10</sub>H<sub>2</sub>) 中における M(TMDGA)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 錯体 (M = Eu, Am) の構造中の結合長

## 【令和5年度の実施内容および成果】

令和5年度は、令和3、4年度に作成した解析体系や予備計算結果を反映し、理論計算による抽出支配因子の解析を実施継続した。理論計算により得られた物理量と実験による抽出率などの物理量との相関性を評価することで、抽出特性を支配する物理的・化学的因子を特定する検討を継続した。基本的には機械学習にデータを供した。本項では最終年度ある令和5年度につき、特に強化した機械学習検討について詳細に述べる。

DFTに基づく第一原理計算は、Gaussian16[4]を用いて行った。DFT計算における交換相関汎関数は、CAM-B3LYP[5]を、基底関数は def2-TZVP[6]を使用した。計算における溶媒効果は、IEFPCMにより考慮した。令和3年度までに、希土類：TMDGA配位子=1:1錯体について、実験における抽出率と電子状態特性との相関関係を評価した。錯形成自由エネルギーと実験抽出率の間には、線形相関が見られたものの、軽希土類と重希土類で異なる直線になった[12]。令和4年度は、より現実に近い錯形成物を考慮するために、希土類：TMDGA配位子=1:3錯体についての理論計算を実施した。しかし、収束性の悪い中～重希土類元素の計算はなかなか収束せず、令和5年に持ち越されていた。令和5年度は特に収束が悪く取得できなかった計算を幾つか実施し、HoとErについて計算が終了したが、Tb、Dyについては収束しなかった。3価のGd、Tb、Dy、Hoといった系は、一般的なDFT計算において、スピン汚染等の問題が有り、計算の収束性が悪く時間を要した。令和4年度に整備した構造因子物理量と実験抽出率との線形相関関係をピアソンの積率相関関係で評価した(図3.3.1-15)。実験値は、溶媒 *n*-ドデカン、硝酸濃度2Mのものを用いた。図中の赤枠内が実験値と構造因子物理量との相関図となる。Eu-0間平均結合距離 ( $I_{ave. 9CN}$ )、Euと9個のOで作る多面体体積 ( $P Vol. 9CN$ )、Eu-0間平均結合距離 ( $I_{ave. 6CN}$ )、Euと6個のOで作る多面体体積 ( $P Vol. 6CN$ )との間に高い負の線形相関が有り、Eu-0(アミド基O)間結合の2次伸長 (QE 6CN) およびEu-0(アミド基O)間結合の結合角分散 (BAV 6CN)との間に高い正の線形相関が見出されている。現状で、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Luの10種の希土類についてのみの評価となっていたが、HoとErを加えた。一方で、AmはNdやEuと類似した性質を示すため、基本的にはEuより元素番号の小さい希土類元素が重要となると考えられる。令和3年度において、実験抽出率とエネルギー物理量については、相関関係を評価したため、令和4年度は、実験抽出率と抽出錯体の構造との相関関係について評価した。構造特性の指標として、14種の構造因子物理量を理論計算により算出した。計算対象は、 $M(TMDGA)_3(NO_3)_3$ 錯体 (M = 希土類)とし、溶媒として *n*-ドデカンを考慮した。ただし、計算は、10種の希土類 (La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu) についてのみ終了し、それらの希土類錯体で評価した。14種の構造因子物理量は、

1.  $I_{ave. 9CN}$  : Eu-0間平均結合距離 (TMDGAのアミド基Oと架橋Oの9酸素)
2.  $P Vol. 9CN$  : Euと9個のOで作る多面体体積
3.  $DI 9CN$  : Eu-0(アミド基O+架橋O)間結合の歪尺度
4.  $ECN 9CN$  : Euと9個のOとの有効結合数
5.  $I_{ave. 6CN}$  : Eu-0間平均結合距離 (TMDGAのアミド基Oの6酸素)
6.  $P Vol. 6CN$  : Euと6個のOで作る多面体体積

7. DI 6CN : Eu-0 (アミド基 0) 間結合の歪尺度
8. QE 6CN : Eu-0 (アミド基 0) 間結合の 2 次伸長
9. BAV 6CN : Eu-0 (アミド基 0) 間結合の結合角分散
10. ECN 6CN : Eu と 6 個の 0 との有効結合数
11.  $l_{ave}$ . M-N : Eu-N (外圈 NO<sub>3</sub>) 間平均結合距離
12. P Vol. M-N : Eu と 3 個の N で作る多面体体積
13. DI M-N : Eu-N (NO<sub>3</sub>) 間結合の歪尺度
14. ECN 3CN : Eu と 3 個の N との有効結合数

である。歪尺度  $D$ 、2 次伸長  $\langle \lambda \rangle$ 、結合角分散  $\sigma^2$ 、有効結合数 ECN は、それぞれ、

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|l_i - l_{ave}|}{l_{ave}} \quad \text{式(3.3.1-1)}$$

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{l_i}{l_0} \right)^2 \quad \text{式(3.3.1-2)}$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\phi_i - \phi_0)^2 \quad \text{式(3.3.1-3)}$$

$$ECN = \sum_i w_i \quad (3.3.1-4)$$

$$w_i = \exp \left[ 1 - \left( \frac{l_i}{l_{ave}} \right)^6 \right] \quad \text{式(3.3.1-5)}$$

$$l_{ave} = \frac{\sum_i l_i \exp \left[ 1 - \left( \frac{l_i}{l_{min}} \right)^6 \right]}{\sum_i \exp \left[ 1 - \left( \frac{l_i}{l_{min}} \right)^6 \right]} \quad \text{式(3.3.1-6)}$$

で表される構造因子物理量である。また、これらの物理量に使用した多面体図を図 3.3.1-16 に示す。

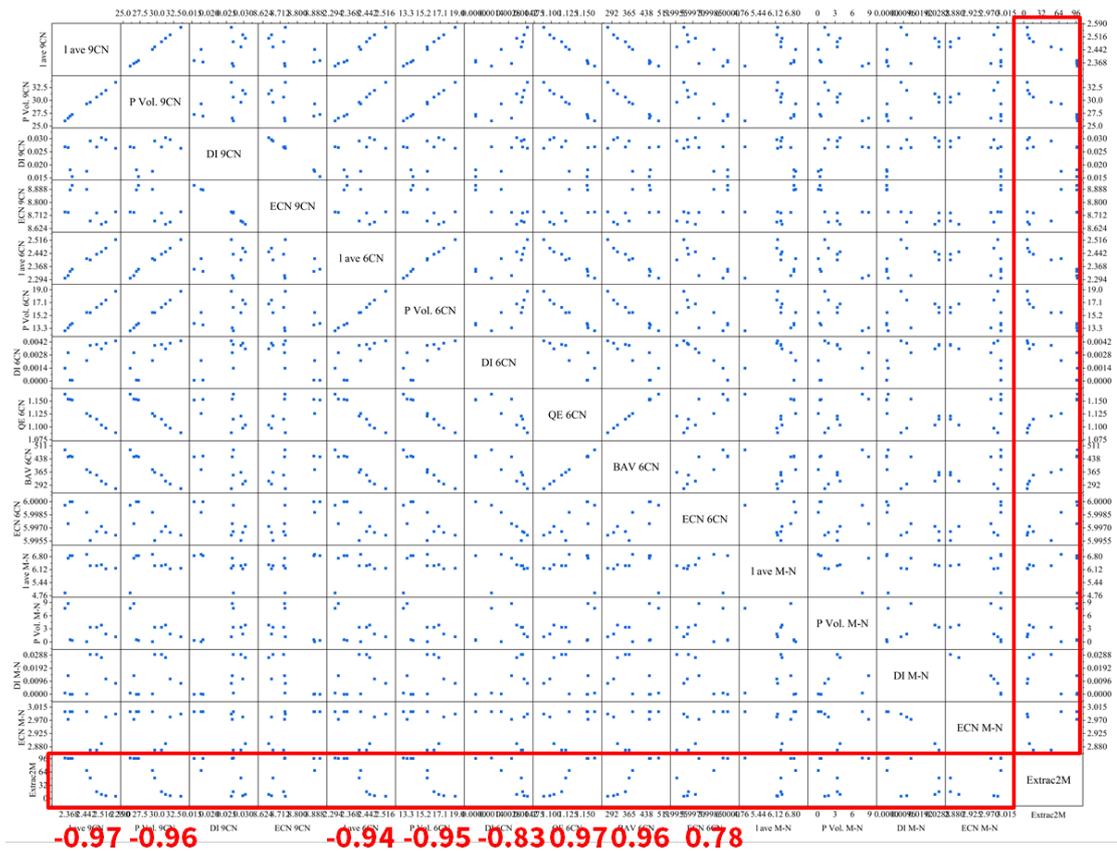


図 3.3.1-15 構造因子物理量と実験抽出率との線形相関関係図

(a)Eu-N(NO<sub>3</sub>)の3角形,4面体 (b) Eu-O(アミド基)の8面体 (c) Eu-O(アミド基+架橋)の14面体

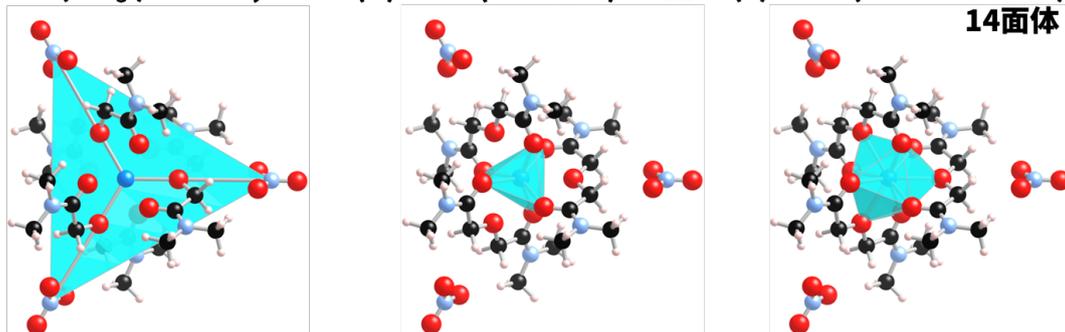


図 3.3.1-16 構造因子物理量を抽出した3種の多面体図(水色の多面体)

これらの構造因子物理量と実験抽出率との線形相関関係をピアソンの積率相関関係で評価した。実験値は、溶媒 *n*-ドデカン、硝酸濃度 2 M のものを用いた。相関図を図 3.3.1-16 に示す。図中の赤枠内が実験値と構造因子物理量との相関図となる。Eu-O 間平均結合距離 ( $I_{ave. 9CN}$ )、Eu と 9 個の O で作る多面体体積 ( $P Vol. 9CN$ )、Eu-O 間平均結合距離 ( $I_{ave. 6CN}$ )、Eu と 6 個の O で作る多面体体積 ( $P Vol. 6CN$ ) との間に高い負の線形相関があり、Eu-O (アミド基 O) 間結合の 2 次伸長 ( $QE 6CN$ ) および Eu-O (アミド基 O) 間結合の結合角分散 ( $BAV 6CN$ ) との間に高い正の線形相関が見出された。

## 参考文献

- [4] M. J. Frisch et al., Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [5] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, “A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP),” *Chem. Phys. Lett.*, 393, 51 (2004).
- [6] F. Weigend, and R. Ahlrichs, “Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 3297 (2005).
- [7] A. P. Thompson et al., LAMMPS -a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Comput. Phys. Commun.*, 271, 108171 (2022).
- [8] J. P. Foster and F. Weinhold, Natural Hybrid Orbitals, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7211 (1980).
- [9] W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives, The OPLS Potential Functions for Proteins. Energy Minimizations for Crystals of Cyclic Peptides and Crambin, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1657 (1988).
- [10] V. Migliorati, A. Serva, F. M. Terenzio, and P. D’ Angelo, Development of Lennard-Jones and Buckingham Potentials for Lanthanoid Ions in Water, *Inorg. Chem.*, 56, 6214 (2017).
- [11] V. Migliorati, A. Serva, F. M. Terenzio, and P. D’ Angelo, Development of Lennard-Jones and Buckingham Potentials for Lanthanoid Ions in Water, *Inorg. Chem.*, 56, 6214 (2017).
- [12] 令和3年度 文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業 原子力システム研究開発事業 “MA分離のためのフッ素系スーパー溶媒の探査” 成果報告書, 令和4年3月

### 3.3.2 大規模第一原理 MD 計算による現実系の模擬と実験・理論計算へのフィードバック

#### 【令和4年度までの実施内容および成果の概要】

令和3年度は、EuTDMGA 抽出錯体・有機相・硝酸イオンを考慮した第一原理 MD 計算を実施し、抽出錯体の動的構造特性および拡散挙動を評価した。フッ素系溶媒である HFC 中では、有機溶媒分子中の F が、抽出錯体の配位圏に存在し、錯形成を安定化していることが示唆された。EuTDMGA 抽出錯体・有機相・硝酸イオンを考慮した第一原理 MD 計算を実施し、抽出錯体の動的構造特性および拡散挙動を評価した。フッ素系溶媒である HFC 中では、有機溶媒分子中の F が、抽出錯体の配位圏に存在し、錯形成を安定化していることが示唆された。DFT に基づく第一原理 MD 計算は、VASP [13]を用いて行った。この理論計算には、射影補強波 (Projector Augmented-Wave : 以下、PAW と略記。) 法[14]を用い、交換相関汎関数は、一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation : 以下、GGA と略記。) における PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional) [15]を、平面波基底のカットオフエネルギーは、400 eV とした。逆格子空間における積分の k 点は、 $\Gamma$  点を採った。アンサンブルは、NPT と粒子数・体積・温度一定 (Number of particles, Volume, Temperature : 以下、NVT と略記。) とした。前項において、水、一般的な有機溶媒系からなる系については、古典力場を用いた MD 計算により、現実系の再現が可能であることを示した。しかしながら、抽出錯体を含むような系については、原子間ポテンシャルのパラメータを系ごとに決定する必要性があり、その信頼性や精度の観点から問題となる場合が多い。EuTDMGA 錯体のパラメータについて、TMDGA 錯体内は、H、C、N、O からなる一般的な有機物であるため、既存の広く使用されているポテンシャルを用いることが可能である。しかしながら、Eu と TMDGA の O 原子間ポテンシャルは、既往の報告も無く、独自に作製する必要性がある。そこで、この Eu-O (TMDGA) 間ポテンシャルを、一般的な DFT 計算結果を参照データとして、LJ6, 12 型ポテンシャルにフィッティングすることで算出を試みた。Eu-TMDGA 間距離を変化させ、系の全エネルギーを算出することで、エネルギーの距離依存性を算出し、LJ6, 12 型ポテンシャルでフィッティングした。図 3.3.2-1 に、そのポテンシャルの距離依存性を示す。点線で示したポテンシャル曲線は、赤丸点で示した DFT 計算結果に対して、精度良くフィットできていない。より精度の高いポテンシャルを探索するためには、ポテンシャル関数の選定からフィッティングまでを、経験論に基づき、試行錯誤的に行うか、網羅的に原子配置を考慮した機械学習が必要である。したがって、希土類やアクチノイド金属を含有する抽出錯体を含む計算体系については、原子間ポテンシャルが必要な古典 MD 計算ではなく、量子力学に基づく第一原理 MD 計算により評価することが望まれる。

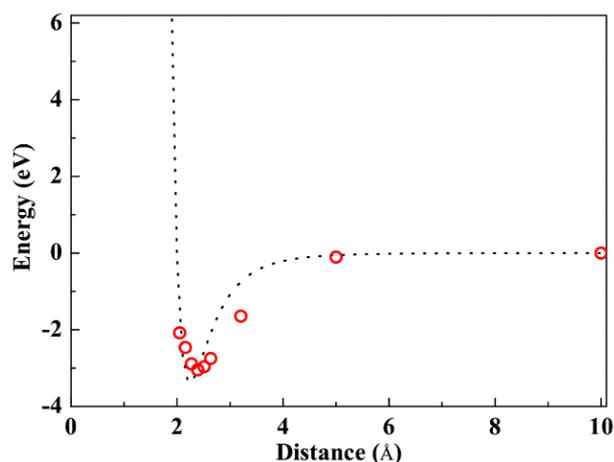


図 3.3.2-1 Eu-O (TMDGA) 間のレナード・ジョーンズ 6, 12 型ポテンシャル：  
(点線：カーブフィッティングしたポテンシャル曲線、赤丸点：DFT 計算結果)

上記理由から、本項では第一原理 MD 計算を実施した。古典 MD と同等の規模での第一原理 MD 計算は、計算コストの観点から不可能であるため、令和 3 年度は、まず、コンパクト系での評価を試みた。計算には、VASP を用い、PAW 法により実施した。計算モデルとして、EuTMDG-10HFC-3NO<sub>3</sub>系 (212 原子系) を用いた。これらの分子を、格子定数  $a = 1.55$  nm の立方晶セル内にランダムに配置し、NPT アンサンブルを用いて、常温常圧下 (300 K, 0.1 MPa) で 500 fs のシミュレーションを実施し、常温常圧下における安定体積に収束させた。これにより計算モデル系の構造は、空間群 P1 (格子定数： $a = 1.4132$  nm、 $b = 1.3518$  nm、 $c = 1.3819$  nm、 $\alpha = 89.88^\circ$ 、 $\beta = 90.91^\circ$ 、 $\gamma = 88.55^\circ$ ) 体積  $2.64$  nm<sup>3</sup>、密度  $1.92$  g/cm<sup>3</sup> となった。その後、この構造データを用いて、NVT アンサンブルで、常温、体積一定下 (300 K、 $V = 2.64$  nm<sup>3</sup>) で 1 ps シミュレーションを実施した。この第一原理 MD 計算により得られた 1 ps 後のスナップショットおよび Eu 配位圏を拡大したスナップショットを図 3.3.2-2 に示す。常温常圧下において、HFC 溶媒中で、EuTMDGA 抽出錯体は安定的に存在し、TMDGA の 3 つの O (O1~O3) と配位している。また、共存する NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオン 1 個が Eu 配位圏近傍に存在し、Eu と 2 座配位 (O4、O5) していることが分かる。さらに、溶媒である HFC の F 原子 4 つ (F1~F4) が、Eu 近傍に存在している。表 3.3.2-1 に、これらの O および F と Eu との結合長 (Eu-X 結合長) を示す。TMDGA 内の 3 つの O と NO<sub>3</sub><sup>-</sup>内の 2 つの O は、 $2.5$  Å 以内に存在し、強くイオン結合しているものと考えられる。HFC 内 F については、2 つが  $2.6$  Å 以内の配位圏内に、その他の 2 つが  $3\sim 3.6$  Å 程度に存在し、時間発展ごとの分子振動の影響は有るが、概ね Eu に配位しているものとみなせ、時間平均で Eu は、9 配位構造をとっている。EuTMDGA が 3 価のカチオン性錯体であることから、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>アニオンが配位し、さらに、電気陰性度の高い HFC 溶媒中の F が配位すると考えられる。錯体として固定化された Eu は、大きな拡散は起こらず、分子振動による原子変位が起こるのみである。したがって、一般的な炭化水素系溶媒と比較して、フッ素系溶媒では、有機層で生成したカチオン性の抽出錯体をより安定固定化する可能性が示唆された。本計算におけるモデル系は、現実系と比較すると、コンパクトな系であり、非常に濃度の濃い領域となっている。今後、第一原理 MD 計算におけるモデル体系を大きくす

るとともに、シミュレーション時間を伸ばすことで、比較的コンパクトな系における短時間スケールでのシミュレーション結果の妥当性評価を進める必要が有る。

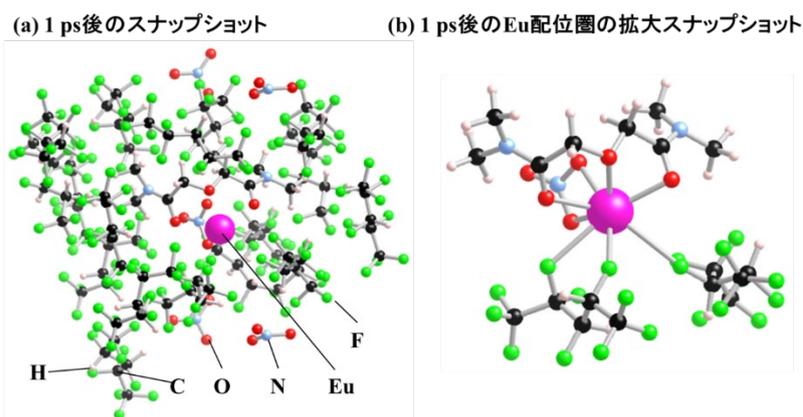


図 3.3.2-2 (a) 1 ps 後のスナップショットおよび (b) Eu 配位圏を拡大したスナップショット：

(Eu：紫色、C：黒色、F：緑色、O：赤色、N：薄青色、H：薄桃色)

表 3.3.2-1 Eu 配位圏に存在する X (X = O, F) と被抽出金属イオン Eu との結合長

Eu-O (TMDGA)			
Eu-O1 (Å)	Eu-O2 (Å)	Eu-O3 (Å)	
2.448	2.462	2.407	
Eu-O (NO <sub>3</sub> )			
Eu-O4 (Å)	Eu-O5 (Å)		
2.367	2.362		
Eu-F (HFC)			
Eu-F1 (Å)	Eu-F2 (Å)	Eu-F3 (Å)	Eu-F4 (Å)
2.551	2.551	3.167	3.566

令和4年度は、引き続き低コストなモデルの計算から開始し、徐々に高コストの計算に移行して、スパコンでの大規模第一原理 MD 計算を実施した。希土類やアクチノイド金属を含有する抽出錯体を含む計算体系については、原子間ポテンシャルが必要な古典 MD 計算ではなく、量子力学に基づく第一原理 MD 計算により評価する必要があることが分かっている。そこで、令和4年度は、令和3年度から引き続き、第一原理 MD 計算を実施した。計算には、VASP を使い、PAW 法により実施した。計算モデルとして、溶媒効果を検討するために、EuTMDGA-10 ドデカン-3NO<sub>3</sub> 系 (422 原子系) および EuTMDG-10HFC-3NO<sub>3</sub> 系 (212 原子系) を用いた。EuTMDGA 錯体と溶媒分子であるドデカンおよび HFC 分子を、それぞれ、格子定数  $a = 1.76, 1.55$  nm の立方晶セル内にランダムに配置した。ここに、EuTMDGA 錯体への配位数が 1、2、3 配位となるように NO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオンを取り入れた 3 種のモデルを構築し

た。これらの系について、NPT アンサンブルを用いて、常温常圧下 (300 K、0.1 MPa) で 2 ps のシミュレーションを実施し、常温常圧下における安定体積に、それぞれ収束させた。これにより、計算モデル系の構造は、ドデカン系で  $0.83\sim 0.92\text{ g/cm}^3$ 、HFC 系で  $1.48\sim 1.92\text{ g/cm}^3$  となった。その後、この構造データを用いて、NVT アンサンブルで、常温、体積一定下 (300 K) で 2 ps シミュレーションを実施した。この第一原理 MD 計算により得られた結果を用いて、結合組み替えや分子拡散による相互作用の経時変化を解析し、抽出挙動を評価した。ドデカン系および HFC 系の 2 ps 後のスナップショットおよび Eu 配位圏を拡大したスナップショットを図 3.3.2-3、図 3.3.2-4 に示す。ドデカン系では、(1)  $\text{NO}_3^-$  イオンが EuTMDGA に 1 配位した系では、TMDGA 配位子は 3 座配位し、3 つの  $\text{NO}_3^-$  イオンは、1 つが Eu に 2 座配位、1 つが外圈的に TMDGA 配位子と弱い水素結合をし、1 つが錯体との相互作用が無い形となった。後述するが、この系は、錯体近傍で電荷中性条件を満たさず、不安定であることが分かった。(2)  $\text{NO}_3^-$  イオンが EuTMDGA に 2 配位した系では、TMDGA 配位子は 3 座配位し、3 つの  $\text{NO}_3^-$  イオンは、2 つが Eu に 2 座配位し、1 つが外圈的に TMDGA に弱い水素結合することで、錯体近傍での電荷中性条件が満たされた状態となった。(3)  $\text{NO}_3^-$  イオンが EuTMDGA に 3 配位した系では、TMDGA 配位子は 3 座配位し、3 つの  $\text{NO}_3^-$  イオンは、すべて Eu に 2 座配位することで、錯体近傍での電荷中性条件が満たされ安定化することが分かった。HFC 系においても、基本的にはドデカン系と同様の状態となったが、電荷中性条件を満たしていない(1)  $\text{NO}_3^-$  イオンが EuTMDGA に 1 配位した系では、電気陰性度の高い溶媒分子中の F が弱く配位することで、安定化をしていることが示唆された。これらの HFC 内 F については、2 つが  $2.6\text{ \AA}$  以内の配位圏内に、その他の 2 つが  $3\sim 3.6\text{ \AA}$  程度に存在し、時間発展ごとの分子振動の影響は有るが、概ね Eu に配位しているものとみなせ、時間平均で Eu は、9 配位構造を取っている。錯体として固定化された Eu は、大きな拡散は起こらず、分子振動による原子変位が起こるのみである。したがって、一般的な炭化水素系溶媒と比較して、フッ素系溶媒では、有機相で生成したカチオン性の抽出錯体をより安定固定化する可能性が示唆された。

(a) 2 ps後のスナップショット (b) 2 ps後のEu配位圏の拡大スナップショット

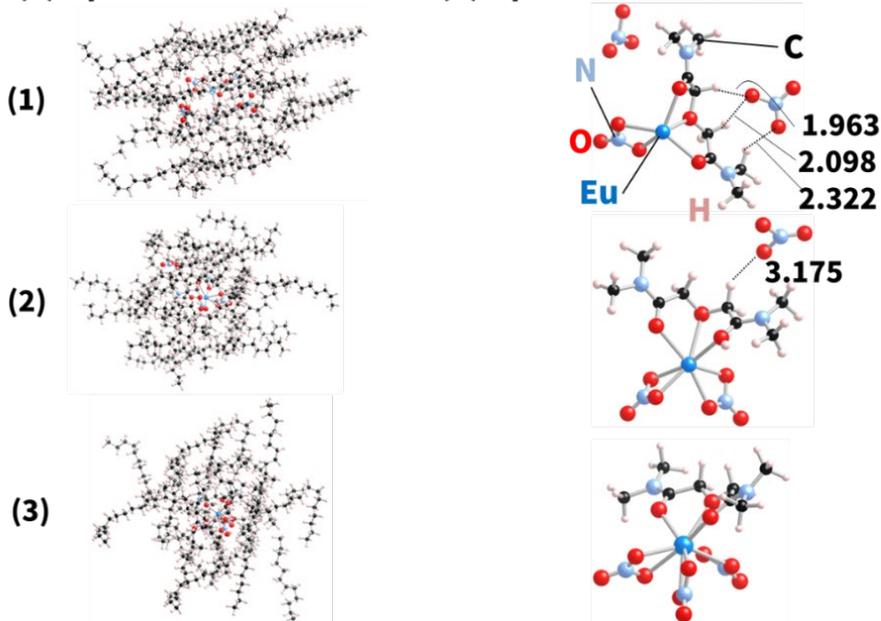


図 3.3.2-3 ドデカン系の 2 ps 後のスナップショットおよび Eu 配位圏を拡大したスナップショット： (1)  $\text{NO}_3^-$  イオンが EuTMDGA に 1 配位した系、 (2)  $\text{NO}_3^-$  イオンが EuTMDGA に 2 配位した系、 (3)  $\text{NO}_3^-$  イオンが EuTMDGA に 3 配位した系

(a) 2 ps後のスナップショット (b) 2 ps後のEu配位圏の拡大スナップショット

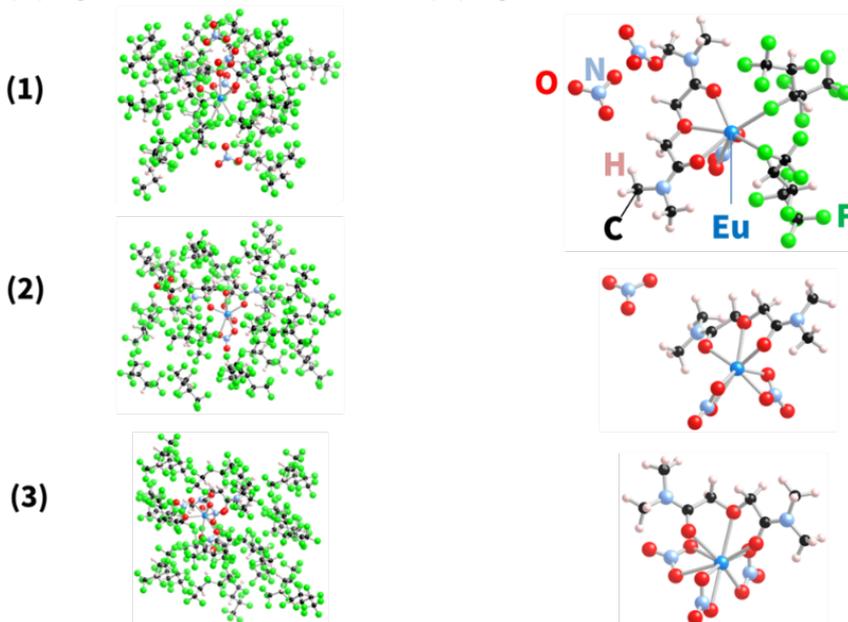


図 3.3.2-4 HFC 系の 2 ps 後のスナップショットおよび Eu 配位圏を拡大したスナップショット： (1)  $\text{NO}_3^-$  イオンが EuTMDGA に 1 配位した系、 (2)  $\text{NO}_3^-$  イオンが EuTMDGA に 2 配位した系、 (3)  $\text{NO}_3^-$  イオンが EuTMDGA に 3 配位した系

最後に、スパコンを用いて、より現実系に近い第一原理 MD 計算による大規模計算を試みた。これらの計算では、EuTMDGA3-20*n*-ドデカン-3 $\text{NO}_3$ 系 (878 原子系) および EuTMDG3-20HFC-3 $\text{NO}_3$ 系 (440 原子系) を用いた。モデル図を図 3.3.2-5 に示す。これらの系について

て、上記中規模計算系と同様に、NPT アンサンブルを用いて、常温常圧下（300 K、0.1 MPa）で 2 ps のシミュレーションを実施し、常温常圧下における安定体積に収束させることを試みた。しかしながら、初期密度の問題や、系の大きさからくる問題により、現状で収束解を得られていない。大規模計算において、波動関数の直交化条件が崩れることで、計算が発散するなどの問題が起こっており、モデルを含めた計算条件について詳細に検討中である。

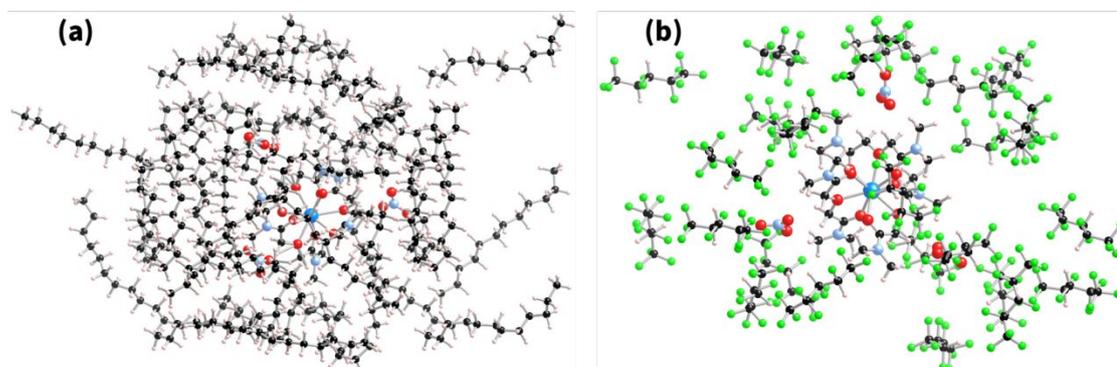


図 3.3.2-5 大規模計算に用いた計算モデル：  
(a) EuTMDGA3-20*n*-ドデカン-3NO<sub>3</sub>系、(b) EuTMDG3-20HFC-3NO<sub>3</sub>系

#### 【令和 5 年度の実施内容および成果】

令和 5 年度は、令和 4 年度に引き続き低コストなモデルの計算から高コストに至るまでの計算を実施し、スパコンでの大規模第一原理 MD 計算を実施した。ラボ機での計算については令和 4 年度に実施した市販の HFC 溶媒を想定した計算結果のエネルギー物理量、推算した化工物性をテーブル化し、MI の手法を基に、令和 5 年度までに得られた実験値との重回帰分析を行い、令和 5 年度のカブツ素系溶媒探査につなげた。高コストな第一原理 MD 計算は系が大きく東京工業大学のスパコンであっても長時間を要したため、機械学習検討においては、いかに低コストな計算の結果を用いて目的の実験値の重回帰を行うかが重要であると分かった。転移学習を活用した溶媒探査を実施し、Am と Eu 間で推定抽出率の差が最大となる逆設計を実施し、具体的な単一溶媒と混合溶媒の候補を得た。計算を継続したものの、計算系が極めて大きく際立った新しい成果は得られなかった。機械学習で溶媒探査を加速するに際して、計算も可能な限り低コスト、かつ効率的に進めていけるスキームとすることが極めて重要である。掲載負荷が大きくなかなか収束しなかったため、機械学習にこのような巨大なモデルでの計算結果を用いるのではなく、コストの低い計算から実施していく方向が望ましいという結論に至った。

#### (1) 転移学習を活用した溶媒探査

令和 3 年度では、前述した通り少数のデータを効率的に用いて予測モデルの学習を行う転移学習を利用するアプローチで溶媒探査を行った。転移学習の実現方法として、まずガウス過程に基づくアプローチを考察する。まず、2 つの実験系を考える。一方は既に実験が完了しているか、ある程度実験が進行してデータが一定量得られている系であり、

これが知識の転移元となり、元ドメイン (source domain) と呼ぶ。他方はこれから実験を行うまだデータが得られていない系であり、目標ドメイン (target domain) と呼ばれる知識の転移先となる。このような設定の下で、本研究ではDiff-GPモデル [16] を利用する (図 3.3.2-6)。Diff-GP モデルは、元ドメインで得られているデータからガウス過程モデルを学習し、これを用いて元ドメインのデータを目標ドメインのデータに「変換」する。変換された元ドメインのデータは、目標ドメインである系で得られたデータとみなすことができ、これを用いて目標ドメイン側のガウス過程を学習する。

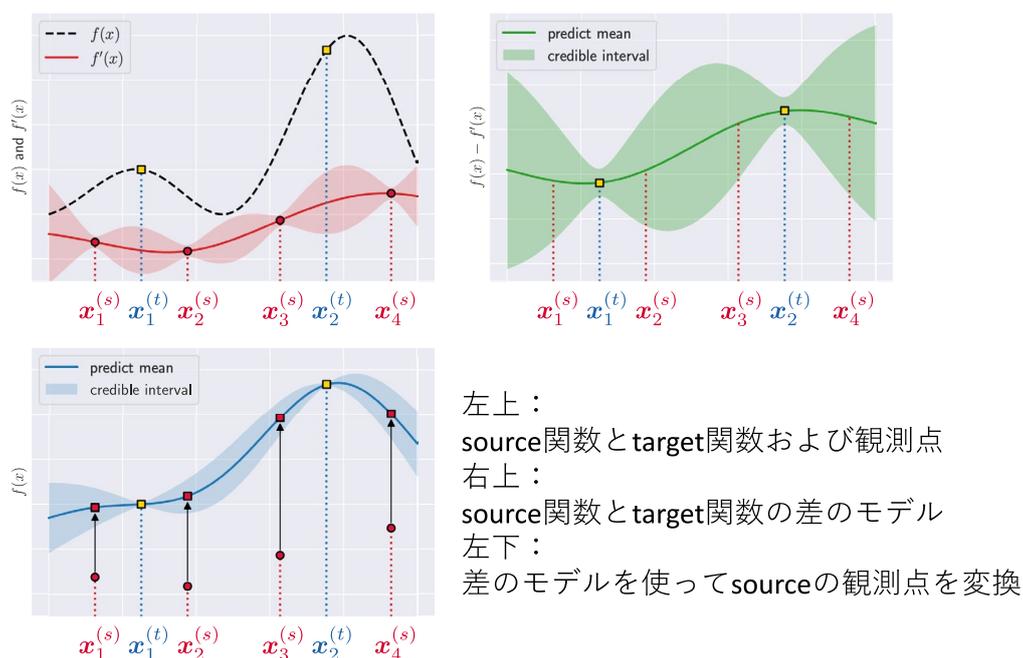


図 3.3.2-6 Diff-GP モデルの概念図

令和5年度では更に溶媒探査に際する転移学習によるアプローチの検討を行った。多くの実験に基づく網羅的な探査からの脱却の視点で、多くの MD 計算を何度も動かすのが難しい抽出率推定や逆設計などの系では機械学習モデルの活用することが今後の研究においては必須であり、本プロジェクトで実施した実験データを活用して模擬物質のデータを元ドメインとしてその知識を、ターゲットドメインに転移する転移学習のうち、異なるが関連するタスク間で知識を転移するためのインスタンスベース深層学習である TraAddaBoostR2 という手法を適用し、溶媒探査逆設計に供した [17][18]。これにより、今回は幾つかの Eu のデータから少数の Am データを使い、Am の抽出率推算モデルを構築した。

転移学習による抽出率推定においては、逆設計適用に際する適切なモデル構築のため、幾つかの特徴量を検討した。まず基本的な転移学習の性能を検討するため、特徴量として分配比を用いた転移学習を行った。次に溶媒探査適用を可能とするため、物性値からの抽出率推定を行うに当たり特徴量として HSP 値を用いた。また、HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital: 最高被占軌道)、LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: 最低空軌道) を特徴量とした転移学習についても同様に検討した。

まずは、Eu のデータを用い Am データを推算するモデル構築の検討として、分配比を特

微量に用いた転移学習の検討を行った。図 3.3.2-7 は Eu の抽出実験データを活用して少数の Am のデータを使い、分配比をインプットとして TraAddaBoostR2 で抽出率を推定するモデルを構築したものであり、青点が Eu、黄色点が Am、赤点が Am の推定値である。この際の誤差を表 3.3.2-2 に示す。Eu のデータの抽出率データの特徴がうまく Am の抽出率推定値へ転移されていることが分かり、内挿部分だけでなく外挿部分へもうまく特徴が適用されていることが分かる。

次に、物性値として HSP 値を特徴量に用いた転移学習の検討を行った。この際の誤差を表 3.3.2-3 に示す。現状の精度は低いものの図 3.3.2-7 のような分配比から抽出率を推定するリグレーションの特徴を転移する単純な系での推算の結果は良好であり、HSP からの推算においても適切なデータ密度を目指して Eu、Am のデータを拡充し、データ同化の手法を組み合わせることで、さらに精度を高めることができるものと考えられる。さらに、本質的には、物性値ではなく構造的な情報を用い、錯体構造のエネルギー情報や元素のイオン半径などを加味した特徴量を扱うことで抽出率を推定することが重要であり、分離という観点からは科学的な電子配置の情報を扱うことが重要でもあると推察される。これにより溶媒探査だけでなく、抽出剤探査の実現へ結節していくことも可能になるものと推察する。また、このような元ドメインのデータの拡充においては、ガウス過程を活用して溶媒探査をする上で効率的な実験データ取得を行うことが重要となるが、これらを継続的かつスムーズに実施する上では、マニュアルや研究室におけるマネジメントに頼ることも可能だが、対話的な統合環境を構築することで効率化することが望ましく、後述するアプリケーション構築に至った。基本的に分配比が高まると抽出剤濃度は高まり、外挿部分の推定値は Eu のデータの特徴を転移しているが実際は Eu のデータが拡充するまでの間に、Eu や Am の実験データに本質的に含まれる実験データ誤差なども人の目で判断していき、一定のタスクの統一化も兼ねることで、少ないデータを活用した転移学習の精度や不確実性へ人間が介在していくことも考えられる。これは人間介在型機械学習と呼ばれ Human In The Loop として知られる手法であり、後述するアプリケーションのコンセプトの 1 つでもある。

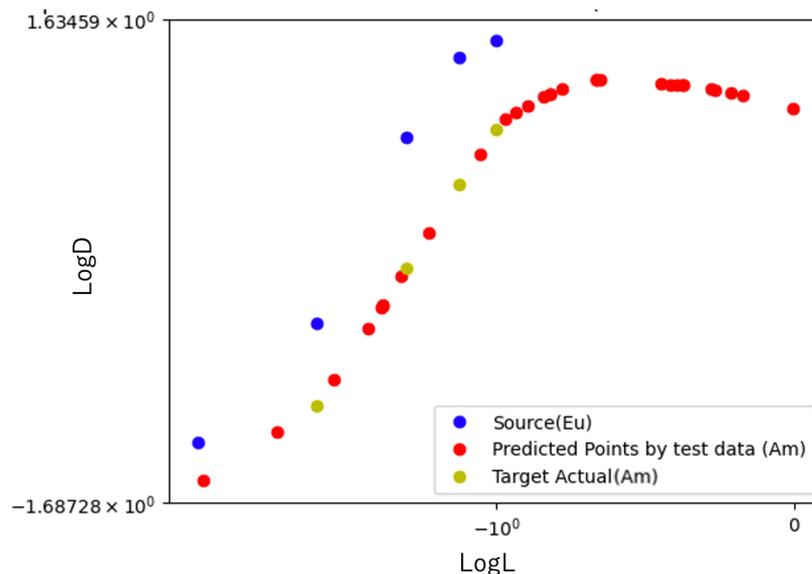


図 3.3.2-7 転移学習による知識転移 (Eu⇒Am)

表 3.3.2-2 転移学習による分配比からの抽出率推定 (Am) の精度

MAE (Mean Absolute Error)	0.00662858
MSE (Mean Squared Error)	0.00008129
R2	0.99984058

表 3.3.2-3 転移学習による HSP 値からの抽出率推定 (Am) の精度

MAE (Mean Absolute Error)	1.20553140
MSE (Mean Squared Error)	2.22082090
R2	-1.25791730

最後に、HOMO、LUMO を特徴量とした転移学習の検討を行ったが、探査する溶媒データベースの HOMO、LUMO を推算する際のコストが高いため、今回の溶媒探査の検討では最終的には用いないこととした。今後は、混合溶媒も含めた HOMO LUMO の推算を低コストで実施することが課題となる。乃至は、分子構造から HOMO、LUMO といった反応性にとって重要なパラメータを機械学習で取得するアプローチも有効であると考えられる。

まとめとして、計算を低コストという視点で HSP 値を活用した転移学習を適用することは非常に有用な手法となり得、今後さらなる実験データ拡充による精度向上を目指す必要が有る。一方、転移学習およびそれによる溶媒探査の妥当性向上における今後の課題としては、抽出する元素のイオン半径の情報を含むベクトルを特徴量として抽出率推定を行うなど、元素の持つ特性や溶媒と溶質の関係性を記述できる情報を特徴量に用いた推定を行うことで、さらなるブレイクスルーを期待できる。また、もっと複雑な錯体構造を想定した探査を実施するためには、元素との結合距離などを考慮した抽出率推定を行うことで、より妥当な溶媒探査を実現することができる。

今回の検討では、HSP 値を活用した転移学習による溶媒探査を行った。図 3.1.2-13 に示した通り実験データおよび物性値データと HSP を活用した機械学習モデルによる抽出率推定を活用した溶媒探査スキームを構築したが、このスキームへ転移学習を適用することで、Am などの実験データの数が模擬物質よりも比較的少ない元素間での抽出率の差が最大化するような溶媒を探査することが可能であり、表 3.3.2-4、表 3.3.2-5 は Eu と Am で先の HSP 値を用いた転移学習モデルを用いて推定抽出率の差が大きい溶媒を探査し逆設計した結果の表である。実際の抽出環境への適用性の視点でも重要であり、例えば実際に抽出分離したい MA とそうでない MA の抽出率差を生むことのできる溶媒を探査するためには、上記のような視点で溶媒に対するランクを付けることが重要となる。既存のインフラや API (Application Programming Interface) を活用することで、沸点や管理対象物質など最新情報にアクセスしながらスクリーニングすることは極めて重要である。現状では常温で気体の物質も探査されており、今後の検討においては、沸点、引火点、環境影響などを、機械学習モデルを活用して物性値から各値を推算することでスクリーニングし、さらに外部データベースを参照しながらエキスパートがより厳密なスクリーニングを行った上で実験検討実施へとスムーズに移行できるよう工夫する必要がある。

表 3.3.2-4 混合溶媒の候補一覧（一部抜粋）

混合溶媒	SMILES	混合割合
Ethyl Cinnamate	<chem>CCOC(=O)C=CC1=CC=CC=C1</chem>	0.24
2-Nitrobenzyl Chloride	<chem>C1=CC=C(C(=C1)CCl)[N+](=O)[O-]</chem>	0.19
N-Acetyl Caprolactam	<chem>CC(=O)N1CCCCC1=O</chem>	0.22
1,1,4-Trifluorobutane	<chem>C(CC(F)F)CF</chem>	0.39
Undecanenitrile	<chem>CCCCCCCCC#N</chem>	0.38

表 3.3.2-5 単一溶媒の候補一覧（一部抜粋）

溶媒	SMILES
C5H2F10	<chem>FCC(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)F</chem>
C6H2F12	<chem>FCC(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)F</chem>
Perfluorobutyl iodide(423-39-2)	<chem>FC(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)I</chem>
1H-PERFLUOROPENTANE(CB6476607)	<chem>FC(F)C(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)F</chem>
C7H2F14	<chem>FCC(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)F</chem>
C6HF13	<chem>FC(F)C(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)F</chem>

なお、時間や予算の都合上、逆設計により得られた溶媒候補についての抽出実験は実施していないが、溶媒探査で得られたもののうち、さらにスクリーニングした候補溶媒で実験実施を検討している。上述のように、多くの種類やプロセスで機械学習を活用して溶媒逆探査を実験者やアクチノイド化学研究者が継続的に進めていくのは大変な作業となる。さらに、MA 抽出への機械学習の活用は、多くの条件入力に基づいた転移学習に

なるため、実際はより複雑な系となり、その上溶解性の評価などもステップワイズで実施する必要が有る。そこで図 3. 2-8 に示す通り、データ取得、前処理、機械学習に夜溶媒探査・不確実性計算、エキスパートによる判定、ベイズ過程を活用した実験パラメータの再計画と実験への流れを、できるだけ効率化し、溶媒設計と実験に集中することで MA 抽出実験全体を最適化していくことが重要である。

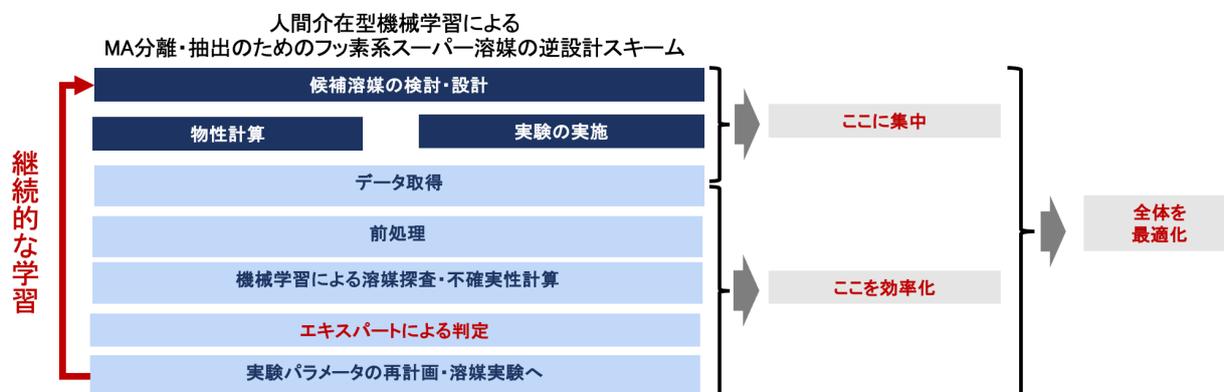


図 3. 3. 2-8 逆設計における継続的な機械学習適用の計画

(2) 統合的機械学習アプリケーション Accelerator Actinoid Chemistry Experiments :  
AACE の開発

そこで、一部画面として図 3. 3. 2-9、図 3. 3. 2-10 に示す通り、これらの操作や機械学習検討を統合し、実験者や化学の専門家が継続的な操作を容易にするためのアクチノイド化学における持続的な機械学習、転移学習を活用した溶媒探査を統合的に支援するアプリケーション AACE (Accelerator Actinoid Chemistry Experiments) を構築した。



図 3.3.2-9 AACE のメニュー

AACE は、より精度の高い抽出実験支援を実現することを目的とし、Tensorflow を基本とした機械学習機能などを備えている。ユーザーインターフェース (User Interface : 以下、UI と略記。) は MIT ライセンスである Streamlit を活用し、設定値フォーム、スライダーなどの UI と機械学習のシームレスな連携を実現している。機能としては、実験データの読み込み修正、前処理、溶媒探査に使う転移学習設定やモデル構築、モデル構築におけるハイパーパラメーター最適化、溶媒探査実施、物性値による溶媒スクリーニング、人の目による溶媒スクリーニング、物性や抽出率推定に関わる物性値のデータ同化などである。機械学習に必ずしも詳しくないエキスパートが、あらゆるチュートリアルを活用しながらコマンドラインを駆使して実施を進めるより、グラフィカルユーザインターフェース (Graphical User Interface : 以下、GUI と略記。) を通じて機械学習で継続的に MA 実験やその計画を支援できることで、これまで準備から検討までかかっていた時間を大幅に削減することができる。図 3.3.2-9 に示すように、MA 抽出性能推定を転移学習によって行うことが可能となっている。さらにその他の機能として、MA 抽出溶媒探査、実験条件の策定、それらによる実験計画が含まれており、これまで検討した通り GP を用いた抽出実験パラメータの計画の実施まで可能となる。図 3.3.2-10～図 3.3.2-15 には、AACE による転移学習の機能の流れを示している。エネルギー物理量、推算した化工物性をテーブル化し、MI の手法を基に、令和 5 年度までに得られた実験値との重回帰分析を行い、フッ素系溶媒探査につなげた。まずは、1 学習に使うデータをアプリケーションにロードさせ、その中からソースデータとなる模擬物質のデータを選択する。さらにターゲットデータとなる MA 物質のデータを選択する。その後ハイパーパラメーター最適化の画面に移り、ソ

ースデータによるモデルのハイパーパラメーター最適化を実施可能になっている。ここで最適化したハイパーパラメーターを使い、ターゲットとなる MA 物質の抽出率推定が可能な転移学習を行い得るようになっており、すべてマウスのトラック&ドラッグやクリックで完結するよう設計した。

**MA 抽出性能 推定(転移学習)**

データ入力 ハイパーパラメータ最適化 MA抽出性能推定(転移学習)

データ入力

Choose a file

Drag and drop file here  
Limit 200MB per file

Browse files

02\_LaEuAcAm-DD-mod.csv 463.0B

	log L-Ac	logD-Ac (DD)	log L-La	logD-La (DD)	log L-Eu	logD-Eu (DD)	log L-Am	logD-Am (DD)
0	-1.6021	-1.0175	-2	-1.3257	-2	-0.9777	-2	-1.2715
1	-1.301	-0.081	-1.6021	-0.9652	-1.6021	0.2412	-1.6021	-0.4577
2	-1.1249	0.5022	-1.301	-0.4488	-1.301	0.8952	-1.301	0.8241
3	-1	0.8745	-1	-0.1289	-1	1.2411	-1.1249	1.3683
4	None	None	None	None	None	None	-1	1.4836

サロゲートデータX列名を選択してください。

log L-Ac

図 3.3.2-10 AACE 画面：データのローディング

**AACE**

Acceleration of Actinide Chemistry Experiments.

by Nakase Lab.

メニュー

MA抽出性能推定(転移学習)

GPU

0

You need set up for GPU.

0	-1.6021	-1.0175	-2	-1.3257	-2	-0.9777	-2	1.2715
1	-1.301	-0.081	-1.6021	-0.9652	-1.6021	0.2412	-1.6021	-0.4577
2	-1.1249	0.5022	-1.301	-0.4488	-1.301	0.8952	-1.301	0.8241
3	-1	0.8745	-1	-0.1289	-1	1.2411	-1.1249	1.3683
4	None	None	None	None	None	None	-1	1.4836

サロゲートデータX列名を選択してください。

log L-Ac

log L-Ac

logD-Ac (DD)

log L-La

logD-La (DD)

log L-Eu

logD-Eu (DD)

log L-Am

logD-Am (DD)

サロゲートデータX列: log L-Ac

サロゲートデータY列: log L-Ac

MAデータX列: log L-Ac

MAデータY列: log L-Ac

Transfer from Salogate to MA

図 3.3.2-11 AACE 画面：転移学習のためのデータ選択

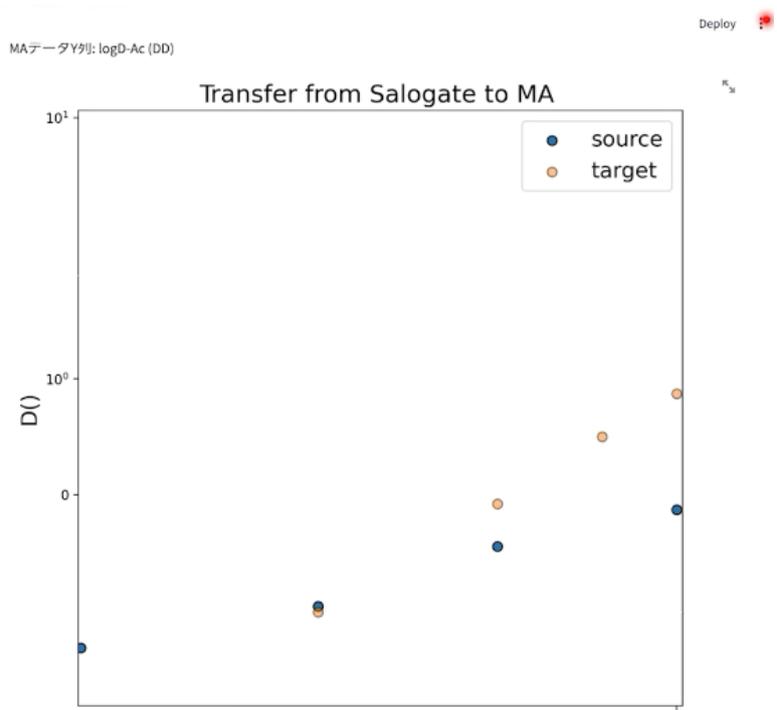


図 3. 3. 2-12 AACE 画面 : 転移学習のためのデータ表示・確認



ハイパーパラメータ最適化

サロゲートデータ飲みを使い、ハイパーパラメータ最適化を行います。

units number options (to search)  
5 × 20 × 10 × 50 × 100 × 150 × 200 ×

activation options (to search)  
relu × elu ×

Select a range of epochs  
300 997

epochs steps  
20

units number options (to search)  
8 × 16 × 32 × 64 ×

探索回数  
1 100 200

図 3. 3. 2-13 AACE 画面 : ハイパーパラメータ最適化



図 3. 3. 2-14 AACE 画面：転移学習の実施

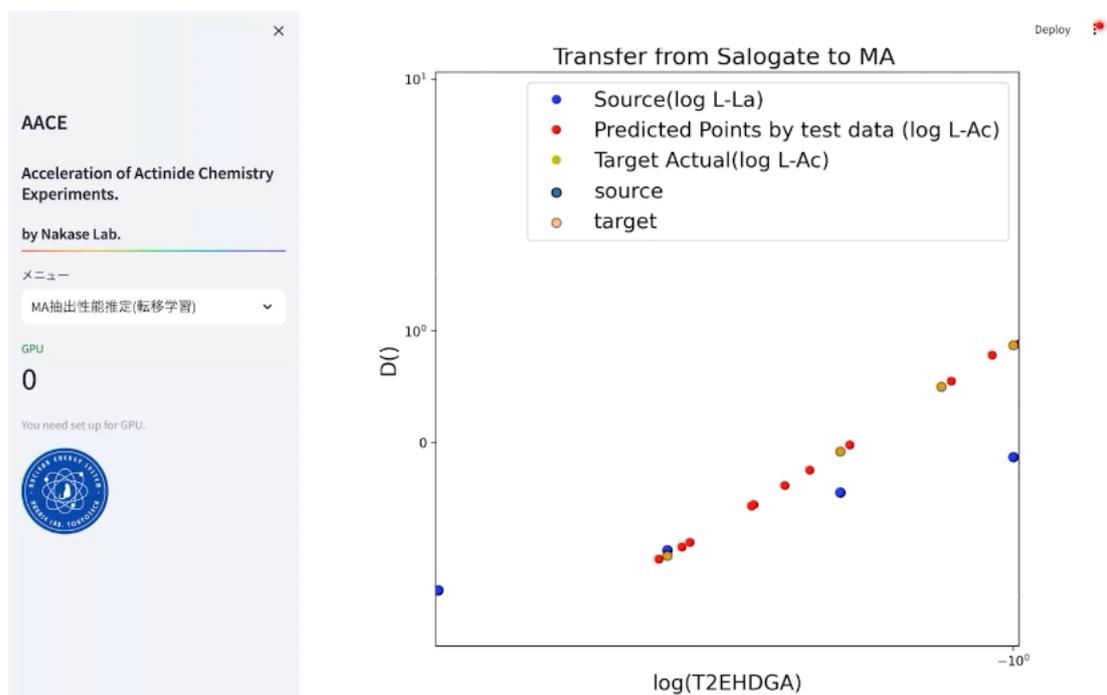


図 3. 3. 2-15 AACE 画面：転移学習結果の例

図 3. 3. 2-16 に示すように、UI で行った操作は全てインタラクティブに Python コードに反映され、その場でコードが実行されるようになっている。今後の課題として、転移学習後に溶媒探索へこのモデルがどの程度活用可能かといった評価、また転移のしやすさの評価、さらには汎化誤差、不確実性の評価を内挿外挿部分で可能とするなどの点を残している。

**マウスのみで操作  
yamlファイルの読み書き**



**コードがインタラクティブに動作**

**機能強化**

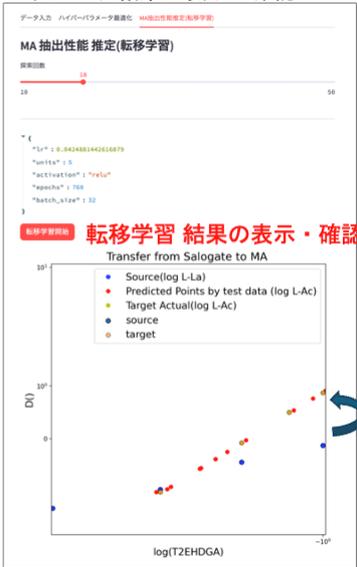
- ✓ 転移学習に使えるか判定
- ✓ 転移のしやすさの評価 (ソースデータの質)
- ✓ 汎化誤差・不確実性の評価 (内挿、外挿性の質)

**ハイパーパラメータ最適化**



**ボタンひとつで最適化の実行  
- 実行中はプログレスホイール表示  
✓ 実施データ保存・管理**

**パラメータ結果の表示・確認**



**転移学習結果の表示・確認**

Reporting機能

図 3.3.2-16 AACE 画面 : Python コードベースの Streamlit を活用したリアルタイム計算・グラフ表示

## HITLビュー

モデル精度向上 外挿性能の追加

### モデル精度向上

#### 転移学習済モデルの選択

再学習する対象モデルを選択してください。

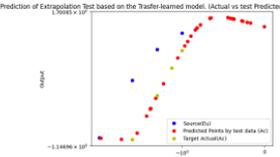
学習済モデル選択

230929-Eu2Ac

230929-Eu2Ac

230929-La2Ac

Prediction of Extrapolation Test based on the Transfer-learned model. (Actual vs test Predicted Output / Train6648008R2)



command	rating	is_widget
0L_Eu_DD	4	<input checked="" type="checkbox"/>
0L_Ac_DD	5	<input type="checkbox"/>
0L_Eu_DD	4	<input checked="" type="checkbox"/>
0L_Ac_DD	5	<input type="checkbox"/>
0L_Eu_DD	4	<input checked="" type="checkbox"/>
0L_Ac_DD	5	<input type="checkbox"/>

図 3.3.2-17 AACE 画面 学習済みモデルの選択

転移学習モデルを構築した後に、実験を追加で行い、データが拡充されていく中で、既存の学習済みモデルを使いその精度を向上するための UI を作成した。これにより実験者が過去の学習済みモデルを活用して、様々な溶媒探査に臨むことができる。また図 3.3.2-17 のように、再学習の際の操作指定を行うことができ、その際には仮想データの追加や実データの修正等のデータ同化を意識した機能を追加した。実際はデータ同化の機能を入れているわけではないため、今後の課題となるが、図 3.3.2-18 に示す通り、デ

ータの整理、修正が可能であり、最終的には図 3.3.2-19 に示す通り再学習を実行することができる。

## 再学習の操作指定

再学習する操作を追加し、指定してください。

操作名

仮想データの追加

仮想データの追加①

追加先

Eu(DD)のX列

操作追加

図 3.3.2-18 AACE 画面：データ編集画面イメージ

## 再学習の実行

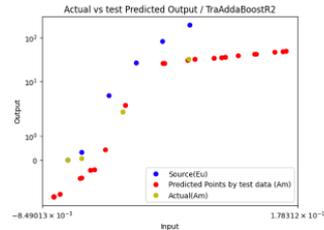
探索回数

30

転移学習 再実行

- 仮想データの追加 ① 読み込み完了！
- 転移学習実行中

🍏 転移学習完了！



command	rating	is_weight
01_Eu_DD	4	<input checked="" type="checkbox"/>
01_Ac_DD	5	<input type="checkbox"/>
01_Eu_DD	4	<input checked="" type="checkbox"/>
01_Ac_DD	5	<input type="checkbox"/>
01_Eu_DD	4	<input checked="" type="checkbox"/>
01_Ac_DD	5	<input type="checkbox"/>

モデル名

230929-Eu2Ac-002

保存

図 3.3.2-19 AACE 画面：再学習実施操作画面イメージ

上述のように、AACE へ抽出実験からデータを取り込み、あらゆる転移学習や実験計画を GUI でマウス操作のみで実験と溶媒逆探査に関わる転移学習や機械学習検討と活用を行うことが可能となり、機械学習との結節とそれによる実験検討や議論を実施しやすくなった。さらに、データ同化や過去のデータで容易に溶媒探査に活用することができるようになった。継続的に AACE の機能をアップデートしていくことで、今後様々な系のアクチノイド化学研究における課題の取り組みの加速が期待できる。

## ※ まとめ

3年にわたり第一原理計算や第一原理分子動力学計算を実施した。結果を要約すると、本来の3:3錯体ではなく簡易化した1:1錯体、側鎖長を短くした計算などでも、十分に機械学習に供することができるパラメータが取得できる可能性が示唆された。今後の課題としては、合成可能性が高く低コストでかつ実用可能な物質を逆設計するため、不確実性を踏まえたスクリーニングの実施やモデル精度向上、実験データ取得を効率的に行うことである。なお、今回の重回帰、機械学習の検討では、用いた抽出率データは実験条件が限定的である。例えば、金属イオン濃度、抽出剤濃度、振とう時間、その他の条件を揃えているが、実際の再処理プロセスにおいて全く同じ条件であることは有り得ない。また、実験の都合上若干条件がずれていることも多く、これらのデータをうまく取り込んで機械学習の教師データとする必要が有る。また、本質的に抽出操作は誤差を含むため、推算の精度を上げることに加えて多様な条件における推算を可能とすることが実用上のメリットが大きい。それらの条件をさらに AACE に入れ込んでいくことで、さらに高い精度で MA 抽出研究の加速に寄与することができる。

## 参考文献

- [13] G. Kresse, J. Furthmüller, “Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-energy Calculations Using a Plane-wave Basis Set,” *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996).
- [14] P. E. Blochl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, 50, 17954 (1994).
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865 (1996).
- [16] A. Shilton et al., Regret bounds for transfer learning in Bayesian optimisation, AISTATS 2017.
- [17] C. Tan, F. Sun, T. Kong, W. Zhang, C. Yang, and C. Liu, “A Survey on Deep Transfer Learning,” in *Artificial Neural Networks and Machine Learning - ICANN 2018*, Springer International Publishing, 2018, pp. 270-279.
- [18] D. Pardoe and P. Stone, “Boosting for regression transfer,” in *Proceedings of the 27th International Conference on International Conference on Machine*

Learning, in ICML' 10. Madison, WI, USA: Omnipress, Jun. 2010, pp. 863-870.

### 3.4 錯体の構造解析【R3-R5】

#### 3.4.1 単結晶 X 線構造解析（再委託先：原子力機構）【R3-R5】

##### 【令和 4 年度までの実施内容および成果の概要】

抽出剤による金属イオンとの錯形成メカニズムは、新規な溶媒探査・開発を進める上で基盤すべき知見である。特に抽出錯体の構造は最も基本的かつ非常に重要な知見を与える。単結晶 X 線構造解析は物質を構成する元素の 3 次元座標を 1000 分の 1 Å 以下の精度で決定できるなど、物質の構造を最も正確に知ることができる手法である。そこで、令和 3 年度の研究では、結晶構造解析に適した単結晶試料の作成方法等に関する条件検討、並びに、実際に作成した単結晶試料の測定結果や結晶構造データベースによる錯体構造の調査を行った。

令和 4 年度の研究では、幾つかの典型的なアクチノイド抽出剤のランタノイド錯体の単結晶試料の作製と構造解析を実施した。

##### 【令和 5 年度の実施内容および成果】

令和 5 年度の研究では、幾つかの典型的なアクチノイド抽出剤のランタノイド錯体の単結晶試料の作製と構造解析を実施するとともに、令和 4 年度までの結果と併せてデータを整理し、その化学的特徴を考察した。

##### (1) 単結晶試料の作製

マイナーアクチノイド元素の模擬となるランタノイドを用い、アクチノイド抽出剤の候補となる典型的な配位子との錯体の単結晶試料の作製を試みた。配位子には T2EHDGA、ADAAM、NTAamide 誘導体である *N,N,N',N',N'',N''*-hexaethyl nitrilotriacetamide (= HONTA) に加え、T2EHDGA や ADAAM と同様に 3 座配位の骨格構造を有する 2,2':6',2''-terpyridine (= Terpy) や *N*-phenyl-1,10-phenanthroline-2-carboxamide (= PTA) などを用いた。用いた配位子の化学構造を図 3.4.1-1 に示した。令和 4 年度の検討では、T2EHDGA、ADAAM、HONTA で配位子と Ln の金属塩を混合した場合に液滴状の物質しか得ることができず、Ln のカウンターアニオンを hexafluorophosphate に置き換えることで ADAAM で結晶試料を得ることができた。令和 5 年度の検討では、試料調製に用いるカウンターアニオンや溶媒などの条件を変更して試料調製を試みたが、T2EHDGA、HONTA で結晶試料は得られなかった。一方、Terpy や PTA の場合、Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O エタノール溶液と配位子のエタノール溶液を Ln 濃度が 5 mM、配位子濃度が 10 mM となるよう混合し、この溶液に 10 v% の酢酸エチルを添加した後に数日間静置することで Ln 錯体と思われる結晶試料を得ることに成功した。

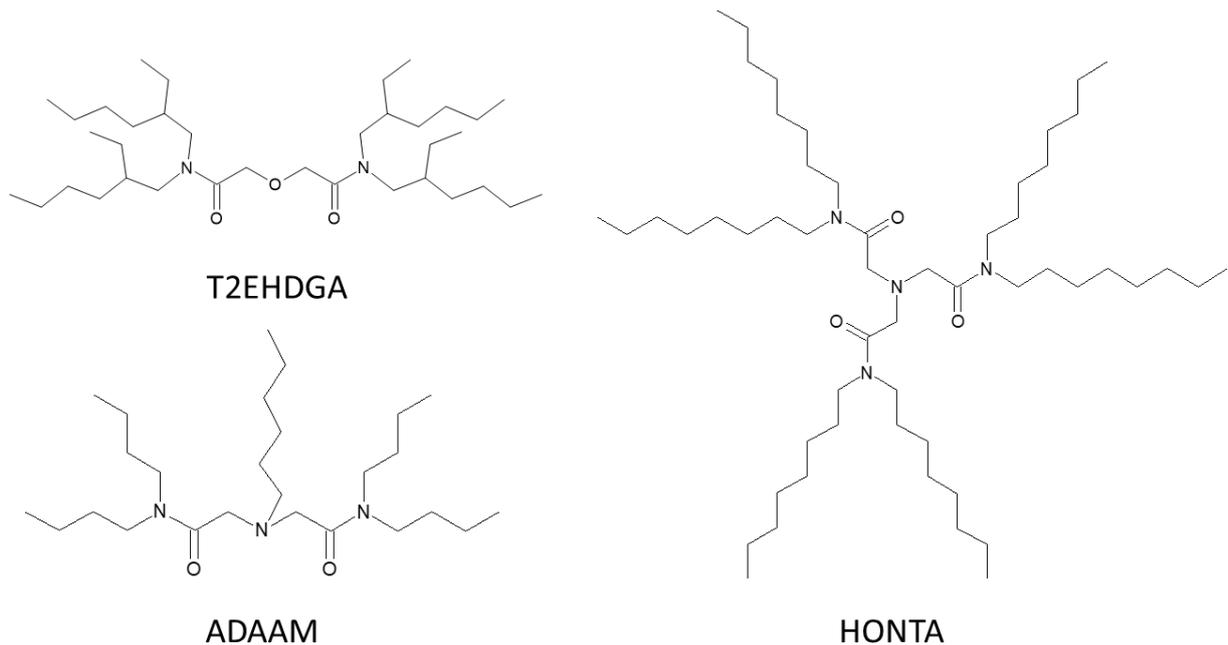


図 3. 4. 1-1 単結晶試料作製に用いた配位子の化学構造

## (2) 結晶試料の単結晶 X 線構造解析

上述の検討により、得られた結晶試料について単結晶 X 線構造解析を行った。用いた結晶は Terpy または PTA と  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を混合した溶液から得られたもので、大きさがそれぞれ  $0.50 \times 0.50 \times 0.09$  mm および  $0.41 \times 0.19 \times 0.10$  mm の無色透明の柱状結晶である。結晶はガラス製のキャピラリ上にエポキシ系接着剤を用いて接着した。データの測定はリガク株式会社製の単結晶 X 線構造解析装置 SATURN 724 CCD System (図 3. 4. 1-2) を用いた。測定条件は、管電圧=50 kV、管電流=40 mA、測定温度=室温、カメラ長=45.5 mm、露光時間=10 sec/deg、振動角=0.2 deg/image、 $\omega$  スキャン= $-110.0^\circ \sim 65.0^\circ$ 、 $2\theta$  max = 54.92 deg にて行った。データ測定・処理には Crystal Clear を用いた。また、構造解析には Crystal Structure [19] を用いた。初期構造は SIR92 を用いた直接法により決定し、これを基に最小二乗法により構造の精密化を行った [20], [21]。最適化には、非水素原子は異方性温度因子を用い、水素原子は riding モデルを用いた。

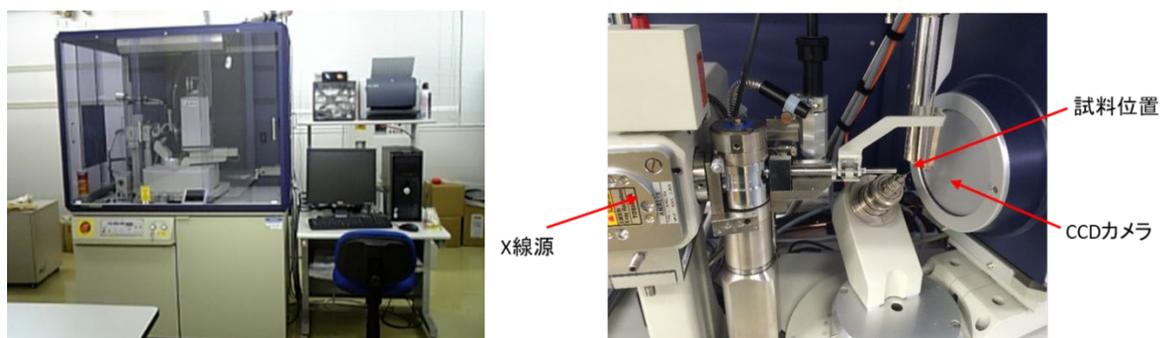


図 3. 4. 1-2 単結晶 X 線構造解析装置 SATURN 724 CCD System の外観 (左) および測定部の拡大 (右)

構造解析により得られた構造パラメータを表 3.4.1-1、表 3.4.1-2 に示した。Yb-Terpy 錯体の結晶は Monoclinic、 $P2_1/n$  で晶系、空間群が保持されている。結晶の組成は  $C_{12}H_{17}Yb_1N_6O_{10}$  で単位格子中に 4 分子の錯体が存在している。一方で、Yb-PTA 錯体の結晶は Triclinic、 $P-1$  で晶系、空間群が保持されている。結晶の組成は  $C_{42}H_{34}Yb_1N_9O_{13}$  で単位格子中に 2 分子の錯体が存在している。次に、構造解析、精密化により得られた分子の構造を図 3.4.1-3、図 3.4.1-4 に示した。Yb-Terpy 錯体の組成は  $[Yb(Terpy)(NO_3)_3(EtOH)]$  であり、Yb の内圏には Terpy は 1 分子のみ配位しており、残りの配位座には 3 つの硝酸イオンと 1 つのエタノール分子が配位している。内圏に配位している Terpy は 3 つのピリジル窒素で 3 座配位子として配位している。一方で、Yb-PTA 錯体の組成は  $[Yb(PTA)_2(NO_3)_2](NO_3)(AcOEt)$  で、Yb の内圏には 2 分子の PTA が配位し、残りの配位座には 2 つの硝酸イオンが配位している。また、Yb 錯体の外圏には 1 つの硝酸イオンと 1 分子の酢酸エチルが存在している。内圏に配位している PTA は 1 つのアミド酸素と 2 つのフェナントロリン窒素で 3 座配位子として配位している。令和 4 年度までの検討で明らかになっている Ln-ADAAM 錯体の結晶構造では、3 分子の ADAAM が 3 座配位子として配位することで Ln の配位座を埋めており、Ln の対イオンはすべて外圏に存在している。また、結晶構造データベース上に報告されている *N,N,N',N'*-tetra(2-ethylhexyl)-diglycolamide (= TEDGA) の Ln 錯体も ADAAM と同様の配位構造をとっている。今回の結果は、複素環窒素のような剛直でかさ高い骨格構造を有する配位子では、配位子のみで Ln の配位空間を埋めるような配位座をとることが幾何的に不可能であり、残りの配位座を埋めるように硝酸イオンや溶媒分子が内圏に配位することを示唆している。このような配位構造の違いは、Ln に対する抽出特性にも大きな影響を与えるものであると推測される。ADAAM や diglycolamide 誘導体 (= DGA) のような配位子の場合は 3 分子の配位子が Ln を取り囲むことで錯体の外側は疎水的な環境にあると予想できる。一方で、Terpy や PTA のような配位子の場合、Ln に硝酸イオンが配位したような高い極性を持つと予想される部分構造を持つ。実際に本研究で調製した ADAAM や DGA の Ln 錯体試料は水などの極性溶媒には難溶で、ハロゲン系溶媒など比較的極性が低い溶媒に可溶である。一方で、Terpy や PTA の Ln 錯体試料は水-アルコール混合系など極性が高い溶媒にも易溶であった、このような錯体の溶解性に違いは抽出特性にも大きく影響するもので、ADAAM や DGA 誘導体が高い Ln 抽出特性を有する事実と整合する。

表 3. 4. 1-1 Terpy の Yb 錯体の構造パラメータ

Empirical formula : $C_{17}H_{17}YbN_6O_{10}$	
Crystal system : Monoclinic	Space group : $P2_{1/n}$ (#14)
a = 8.802 Å	$\alpha = 90.000^\circ$
b = 22.021 Å	$\beta = 91.052^\circ$
c = 11.505 Å	$\gamma = 90.000^\circ$
Volume = 2229.7 Å <sup>3</sup>	Z value = 4
Goodness-of-fit on $F^2 = 0.824$	
R indices [ $I > 2s(I)$ ] : $R_1 = 0.0412$ , $wR_2 = 0.0683$	

表 3. 4. 1-2 PTA の Yb 錯体の構造パラメータ

Empirical formula : $C_{42}H_{34}YbN_9O_{13}$	
Crystal system : Triclinic	Space group : P-1 (#2)
a = 11.617 Å	$\alpha = 111.139^\circ$
b = 13.499 Å	$\beta = 105.548^\circ$
c = 17.065 Å	$\gamma = 91.049^\circ$
Volume = 2384.9 Å <sup>3</sup>	Z value = 2
Goodness-of-fit on $F^2 = 0.592$	
R indices [ $I > 2s(I)$ ] : $R_1 = 0.0751$ , $wR_2 = 0.2075$	

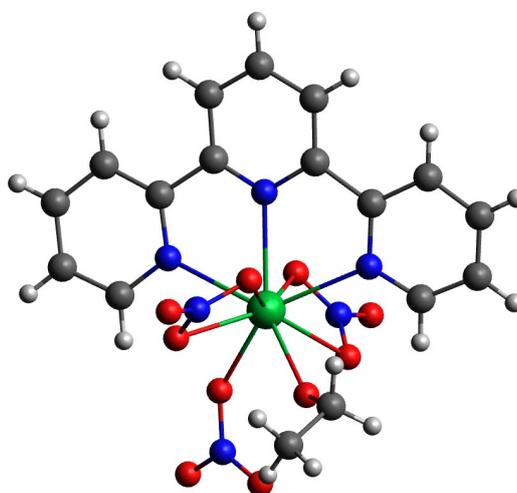


図 3. 4. 1-3 Terpy の Yb 錯体の結晶構造

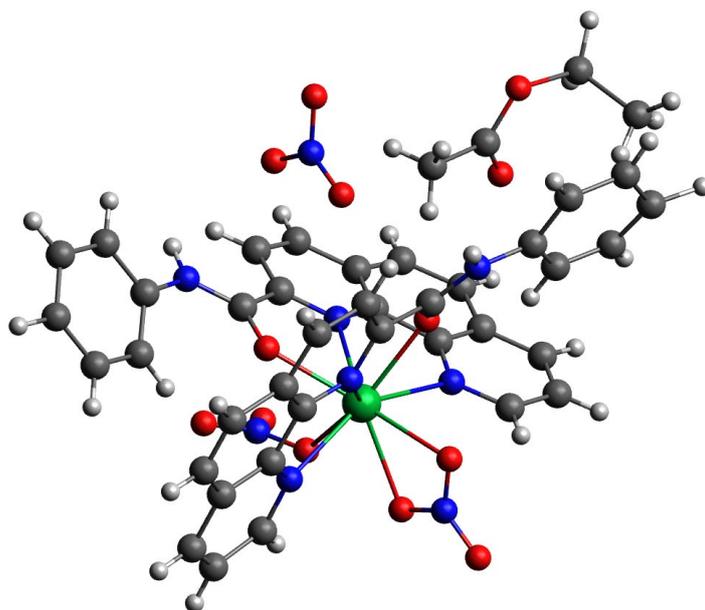
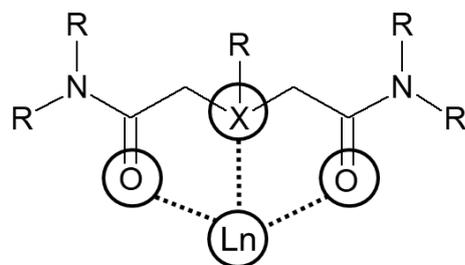


図 3. 4. 1-4 PTA の Yb 錯体の結晶構造

次に、Ln(III) と An(III) の一括抽出や相互分離において有望視されている抽出剤である ADAAM や DGA の錯形成特性についてより詳しく考察するために、令和 4 年度までの検討で明らかになっている Ln-ADAAM 錯体の結晶構造と、結晶構造データベース上に報告されている Ln-TEDGA の結晶構造[22], [23]について議論する。図 3. 4. 1-5 に配位構造の模式図と結晶構造から明らかとなっているそれぞれの結合距離を示した。なお、ADAAM、TEDGA とともに 3 分子の配位子が配位しているが、3 つの分子の間で結合距離に大きな差は無く 3 分子はほぼ等価に配位していると考えられるため、図中には 3 分子の平均の結合距離を示している。また、ADAAM、TEDGA とともに分子内に 2 つのアミド基を有し、これらの酸素原子が Ln に配位しているが、この 2 つの Ln-O 距離にも大きな差が無く、これら 2 つのアミド酸素は等価に配位していると判断できることから、これらも平均値として示した。ADAAM では、アミド酸素との結合距離は 2.326~2.431 Å である。一方、窒素との結合距離は 2.721~2.775 Å と、酸素との結合より明らかに長い。この結果は、ハードなイオンである Ln イオンは、よりハードなドナー元素である酸素とより高い親和性を持つことを示している。TEDGA では、アミド酸素との結合距離は 2.332~2.444 Å であり、これは ADAAM でのアミド酸素との結合距離とほぼ一致しており、配位骨格の中心元素がエーテル酸素かアミン窒素かの違いや側鎖の違いによる電子的な効果や立体反発の効果などは、アミド酸素との結合には殆ど影響を及ぼさないことを示唆する。一方で、TEDGA のエーテル酸素との結合距離は 2.442~2.541 Å であり、これは ADAAM での窒素との結合距離より明らかに短い。この結果は、よりハードなエーテル酸素は Ln とより強く結合することを示唆する。次に、Ln のイオンサイズと結晶構造から明らかとなっているそれぞれの結合距離との関係を図 3. 4. 1-6 に示した。図中には、Shannon のイオン半径から推定した水和錯体の Ln-O 結合距離も同時に示している。Ln イオンは原子番号が大きくなるに連れて、Ln 収縮によりイオン半径が徐々に小さくなるという性質を持つ。水和錯体の Ln-O 結合は、

Ln のイオン半径が小さくなると、その減少分だけ結合距離が短くなる。これは配位している水分子に配位ジオメトリーの制限や分子間の反発などが殆ど無く、イオンサイズの変化に合わせて配位ジオメトリーが変化できるためであり、Ln のイオン半径が小さくなればその分だけ水分子も近づくという現象に基づいている。Ln-ADAAM 錯体では、アミド酸素との結合距離はイオンサイズの変化に応じて変化する。この結果は ADAAM の骨格構造は脂肪族鎖で構成されていることから構造に自由度があり、イオンサイズの変化に応じて骨格構造のコンフォメーションが変化することでアミド酸素が錯形成に最適なジオメトリーを取ることができるということを示している。一方で、イオンサイズが変化した時の窒素との結合距離の変化量は、酸素との結合距離のそれよりは明らかに小さい。このことは、イオン半径が小さくなっても、その分だけ窒素ドナーが近づくことはできない、すなわち、窒素ドナーとの結合は Ln イオンサイズが小さくなると相対的に長くなることを示している。この結果は、イオンサイズの減少に伴う骨格構造の歪みを解消するために、相互作用の弱い窒素ドナーが追い出されるように相対的に遠ざかるという令和 4 年度までの考察を裏付けるものである。一方で、Ln-TEDGA 錯体では、アミド酸素、エーテル酸素ともに、Ln のイオン半径が小さくなるとその減少分だけ結合距離が短くなる。これは、TEDGA においてもイオンサイズの変化に応じて骨格構造のコンフォメーションは変化するものの、前述の通りエーテル酸素との結合はより強くその結合力が骨格構造の歪みを解消しようとする力を上回るため、エーテル酸素もが錯形成に最適なジオメトリーを取ることができることを示している。

DGA による Ln の溶媒抽出では、Ln の原子番号の増大に伴い抽出分配比が大きくなることが知られている。原子番号の増大に伴って分配比が増加する現象は、一般的な Ln 抽出剤であるリン酸系配位子をはじめ多くの抽出剤で見られる現象である。これは、錯形成能力が金属イオンの電荷密度の大きさに依存するためであると考えられており、骨格構造による配位ジオメトリーの制限や配位子間の立体反発の影響を受けずに錯形成可能な場合に起こる現象であると推察できる。上述の通り、DGA では配位骨格の歪みの効果が小さく、アミド酸素、エーテル酸素ともに錯形成に最適な配位座に位置することができ、このことは DGA で見られる抽出挙動と整合する。一方で、ADAAM による Ln の抽出では、Ln の原子番号の増大に伴い抽出分配比は低下する [24]。これは、アミン窒素との結合が相対的に弱く、Ln のイオンサイズの変化に伴う骨格構造の歪みの影響を受けるため、原子番号の増大に伴って結合が弱くなるということが大きな要因の 1 つであると考えられる。このように、結晶構造解析により明らかになる結合距離などの情報は、抽出剤による抽出特性を理解する上で非常に有益な情報であるとともに、その構造化学的な特徴はその配位子による抽出挙動を予測する指標とすることができる。



	Ln-O	Ln-X
Nd-ADAAM	2.431 Å	2.775 Å
Eu-ADAAM	2.390 Å	2.748 Å
Tb-ADAAM	2.362 Å	2.732 Å
Er-ADAAM	2.326 Å	2.721 Å
Nd-TEDGA	2.444 Å	2.541 Å
Eu-TEDGA	2.398 Å	2.495 Å
Tb-EHGDA	2.365 Å	2.478 Å
Er-EHDGA	2.332 Å	2.442 Å

図 3.4.1-5 結晶構造解析で明らかになった配位構造の模式図（上）と Ln-配位元素間の結合距離

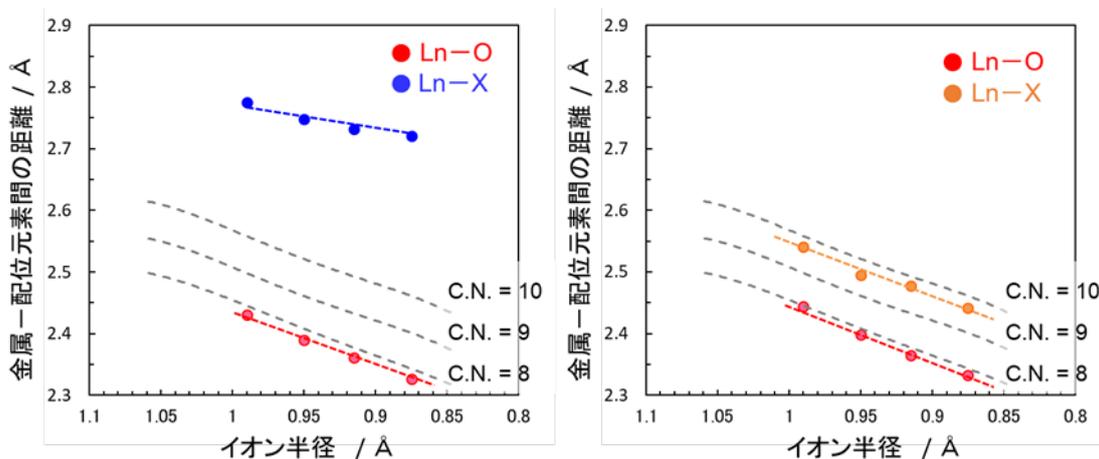


図 3.4.1-6 Ln のイオン半径と ADAAM 錯体（左）または TEDGA 錯体（右）の結晶構造における配位結合距離

（赤色のプロットは Ln-アミド酸素間の平均結合距離、青色のプロットは Ln-窒素間の平均結合距離、橙色のプロットは Ln-エーテル酸素間の平均結合距離を示している。また、灰色の破線は Shannon のイオン半径から推定した水和錯体の Ln-O 結合距離を示しており、上から順に配位数 (= C.N.) が 10、9、8 の時の値である。）

### 3.4.2 放射光 EXAFS（再委託先：原子力機構）【R3-R5】

#### 【令和4年度までの実施内容および成果の概要】

令和3年度は、3.4.1項では錯体の単結晶X線構造解析について述べた。単結晶X線構造解析は物質の構造を精確に知ることができる優れた手法である。一方で、溶媒抽出法における抽出錯体など、溶液中に溶存している錯体では、金属イオンと配位子は多くの場合で平衡過程にあり、また、溶媒との相互作用や分子の運動による熱振動、それに伴う立体障害の緩和などの影響で、結晶化した状態とは異なる構造をとる可能性が有る。放射光 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure: 広域X線吸収微細構造) は、溶液中に溶存している錯体の構造に関する知見を得られる強力なツールである。X線を物質に照射すると、その物質を構成する元素ごとに異なる特有のエネルギーのX線を吸収する。このエネルギーをX線吸収端と呼び、X線吸収端近傍のエネルギーで吸収スペクトルを測定することで観測される振動構造をX線吸収微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)と呼ぶ。XAFSは、吸収端近傍のXANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) 領域と、吸収端から後方に離れたEXAFS領域に分けて解析が行われる。EXAFS領域で観測される振動構造は、X線を吸収することで原子から放出された光電子が周囲の元素により散乱して干渉を起こすことで生じるものである。すなわち、EXAFS領域の振動構造を解析することにより、測定元素の周りの配位数や結合距離など、局所構造に関する情報が得られる。実験的には、目的元素の吸収端近傍エネルギーでの吸収スペクトルまたは蛍光スペクトルを取得するというもので、試料はX線を透過する、もしくは蛍光X線を放出する状態であれば形態は問わない。すなわち、物質が結晶化している状態である必要は無く、固体や液体、気体等どのような試料でも構造に関する情報を得ることができる。ただし、EXAFS法では3次元の情報を得ることは難しく、また、結合距離や配位数などの精度は理論的に結晶構造解析には劣る。したがって、結晶構造解析とEXAFS法を併せて実施し、双方からその構造を議論することが重要である。本検討では、抽出錯体の化学構造を明らかにすることを目的に、放射光を用いたEXAFS測定の準備、並びに予備計測を実施し、得られた結果から錯形成における溶媒の効果について考察した。

令和4年度は、抽出錯体の化学構造を明らかにすることを目的に、抽出試料のEXAFS測定および解析を行った。

#### 【令和5年度の実施内容および成果】

令和5年度は、はじめに錯体構造の結晶状態と溶液状態での違いを検討することを目的に、Lnの硝酸塩とADAAMまたはTEDGAを混合したメタノール溶液のEXAFS測定および解析を行った。また、最も典型的なMA抽出剤であるDGAによる抽出における溶媒の効果を検討することを目的に、金属にはMA元素の模擬となるLnを、抽出剤にはT2EHDGAを用い、種々の溶媒を用いて抽出した抽出溶液のEXAFS測定および解析を行った。錯体構造の結晶状態と溶液状態での違いを検討することを目的とした測定ではLnの硝酸塩とADAAMまたはTEDGAをメタノール中で混合し、Ln濃度を50 mM、配位子濃度を200 mMとした溶液を測定試料とした。溶液とすることによる錯体構造の違いをイオンサイズの関連も検

討することを目的に、Ln には Nd および Eu を用いた。XAFS 測定では一般的に蛍光法による測定よりも透過法による測定の方が良質なスペクトルを得ることができるが、透過法による測定には十分な  $\Delta\mu t$  とするために試料濃度は高い必要が有る。この試料の場合、試料中の Ln 濃度を十分に濃くすることが可能であるため、測定手法には透過法を用いた。測定する吸収端は Nd または Eu の K 吸収端とし、試料の厚みは 10 mm とした。抽出溶液の測定については、フッ素系溶媒をはじめとする種々の有機溶媒に T2EHDGA を溶解させた溶液を用いて、Ln の硝酸塩を水中から抽出した溶液を測定試料とした。令和 4 年度は Eu の抽出試料について検討を行ったが、令和 5 年度は、結晶構造解析と同様にイオンサイズの効果から錯形成特性を考察することを目的に、Ce または Nd について検討を行った。抽出試料においては、有機相中に抽出される目的元素の量が抽出剤や溶媒の性能に依存するため、Ln 濃度が低い試料も想定する必要が有る。また、フッ素系や塩素系溶媒のように X 線の吸収率が高い元素を多く含む溶媒を用いるため、十分な  $\Delta\mu t$  とするために試料の厚みを増やす方法は適さない。したがって、抽出試料の測定には蛍光法を用いた。K 吸収端のような高エネルギーの X 線を用いる場合、試料からのコンプトン散乱の影響が大きく、蛍光 X 線を感度良く検出できない可能性が有る。そのため、測定する吸収端は Ln の  $L_{III}$  吸収端とした。XAFS 計測は、SPring-8 の原子力機構専用ビームライン BL22XU にて行った (図 3.4.2-1)。実験定盤上に、2 台の電離箱型の検出器を光軸上にタンデムに配置し、この 2 台の検出器の間に試料を設置した。また、試料の横方向、光軸に対して  $90^\circ$  の位置には 19SSD (19 素子 Ge 半導体検出器 : 19-element Ge Solid State Detector) を設置した。これらの検出器を用い、BL22XU の光学ハッチ内に設置された分光器を走査しながら各種 X 線強度を測定することで、透過法および蛍光法による XAFS スペクトルを得た。なお、電離箱型の検出器は応用光研工業株式会社製の寸 170 mm の電離箱を、19SSD はキャンベラ社製のものを用いた。XAFS 測定システムの写真を図 3.4.2-1 に示した。

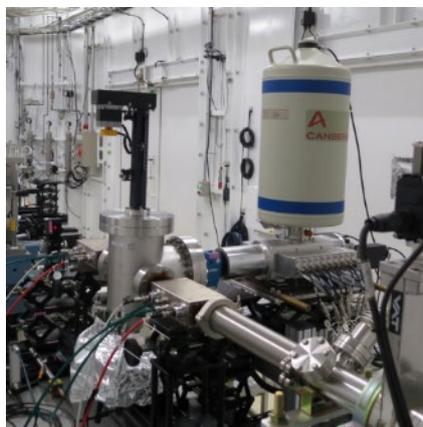


図 3.4.2-1 BL22XU に設置されている XAFS 測定システム

Ln の硝酸塩と ADAAM または TEDGA をメタノール中で混合した溶液の XAFS スペクトルを図 3.4.2-2 に示した。このように、すべての試料について良好なスペクトルを得ることができた。そこで、測定したスペクトルより解析ソフトウェア WinXAS4.0[25]を用いて EXAFS 振動成分のみを抽出し、それをフーリエ変換することで動径構造関数を得た。その

EXAFS 振動を図 3.4.2-3 に、EXAFS 動径構造関数を図 3.4.2-4 示した。EXAFS 振動では、すべての試料で  $k = 12$  程度の領域まで振動構造をはっきりと確認できる。EXAFS 動径構造関数では  $2.0 \text{ \AA}$  付近に大きなピークが確認できる。これは、Ln に直接配位した ADAAM または TEDGA の酸素ドナーおよび窒素ドナーに由来すると考えられる。ピーク位置は硝酸 Nd または Eu の水溶液と似ていることから、その結合距離は水和原子間距離とほぼ同等と考えられ、これは結晶構造解析の結果から得られている結合距離と概ね一致する。また、 $3.0 \text{ \AA}$  前後に僅かにピークが見られ、これは、ADAAM または TEDGA のキレート骨格中の炭素の存在を示していると考えられる。このことから、有機相中においても ADAAM または TEDGA が Ln の内圏に配位していることが示唆される。次に、EXAFS の結果からその錯体構造をより正確に議論することを目的に、結晶構造解析で得られている各元素の座標データより EXAFS 散乱パスを計算し、これを用いて XAFS の測定結果に対して散乱理論によるカーブフィッティングを行うことで、結合距離、配位数、熱振動因子、位相シフトなどの構造パラメータを得た。散乱パスの計算には FEFF8.5 プログラム[26]を、カーブフィッティングには解析ソフトウェア WinXAS4.0 を用いた。なお、フィッティングは主たるピークである EXAFS 動径構造関数の第 1 ピークのみに対して行っている。結晶構造解析の結果では、ADAAM では酸素ドナーと窒素ドナーの結合距離に明確な違いが見られるため、それぞれに由来する散乱を個別のシェルとして扱い、それぞれの結合距離を計算した。一方、DGA ではアミド酸素とエーテル酸素の結合距離の差が小さいため、これらの散乱パスを同一のシェルとして扱い、これらの平均結合距離を求めた。配位数の合計は、結晶構造と同じく 9 に固定して計算を行った。カーブフィッティングの結果は図 3.4.2-3 および図 3.4.2-4 中に同時に示している。また、フィッティングで得た結合距離は熱振動因子を表 3.4.2-1 にまとめた。配位数を 9 に固定することで実験結果と計算結果はよく一致することから有機相中の抽出錯体の構造は結晶構造と似たものであると考えられる。溶液中の錯体では結合距離が結晶構造よりも最大で  $0.04 \text{ \AA}$  程度長い値となった。これは、溶液中における配位子と溶媒の相互作用や分子の運動による立体障害の緩和が主な要因と考えられる。この結合距離の違いは、ADAAM では窒素との結合よりもアミド酸素との結合でより顕著に見られる。このことは、溶媒和や立体障害の緩和の効果は、結合力が相対的に弱いアミン部分ではなく、骨格構造の末端にあるアミド部分でより大きいことを示唆している。一方で、DGA でも同様に、溶液中の錯体の方が結合距離は長い傾向にある。結合距離の差は  $0.02 \text{ \AA}$  程度と小さいが、アミド酸素とエーテル酸素に由来する結合を平均したものであることを考慮すると、DGA でも ADAAM と同様に溶媒和や立体障害の緩和の効果を受けていると考えられる。DGA の溶液錯体では、アミド酸素とエーテル酸素に由来する結合距離をそれぞれ個別に求めることはできなかったが、ADAAM では結合力が弱い窒素部分ではなく末端のアミド部分でその効果が大きかったこと、ADAAM の窒素より DGA のエーテル酸素の方が相互作用は強いと予想できることなどから、DGA でも同様に末端のアミド部分でより大きな影響を受けるものと予想される。

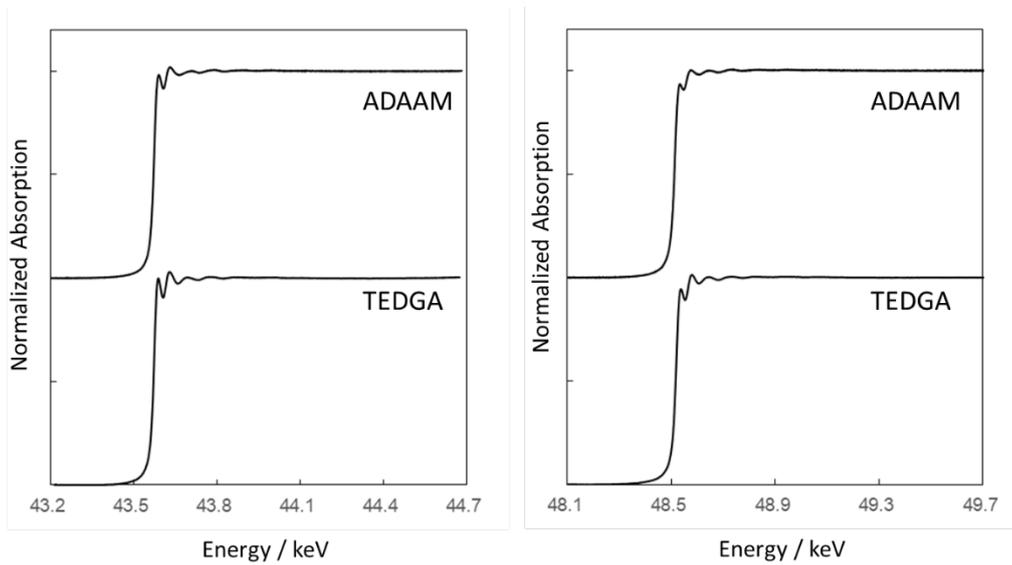


図 3.4.2-2 Ln の硝酸塩と ADAAM または TEDGA をメタノール中で混合した溶液の Nd-K 吸収端 (左) と Eu-K 吸収端 (右) の XAFS スペクトル

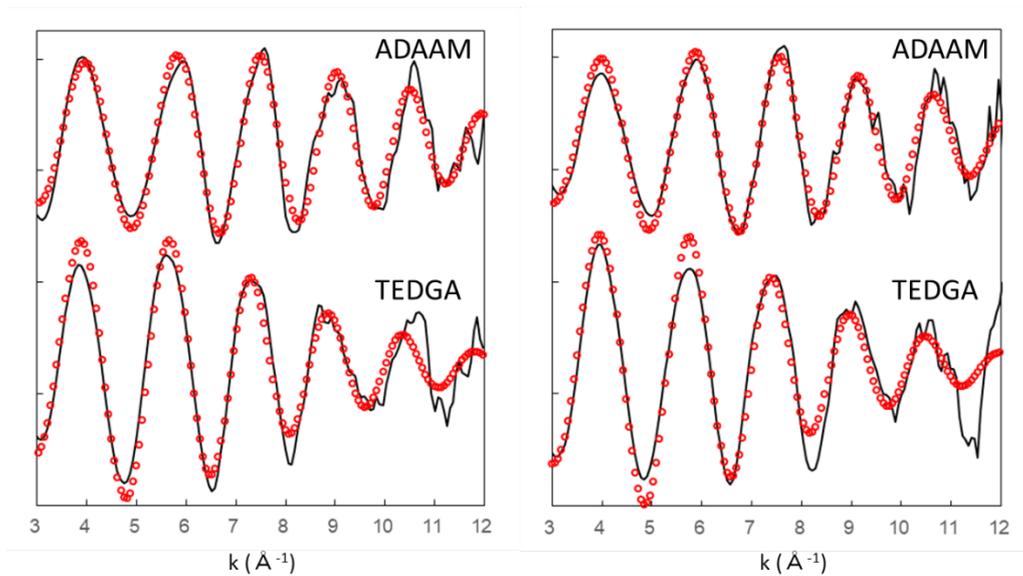


図 3.4.2-3 Ln の硝酸塩と ADAAM または TEDGA をメタノール中で混合した溶液の Nd-K 吸収端 (左) と Eu-K 吸収端 (右) の EXAFS 振動

(黒の実線は実験で得られた結果を、赤色のプロットはカーブフィッティングによる解析結果を示している。)

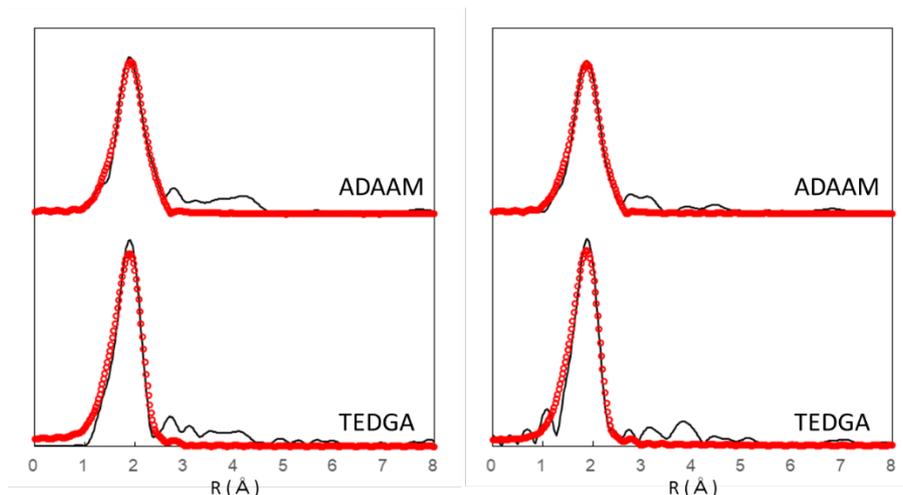


図 3.4.2-4 Ln の硝酸塩と ADAAM または TEDGA をメタノール中で混合した溶液の Nd-K 吸収端 (左) と Eu-K 吸収端 (右) の EXAFS 動径構造関数

(黒の実線は実験で得られた結果を、赤色のプロットはカーブフィッティングによる解析結果を示している。)

表 3.4.2-1 EXAFS のカーブフィッティングで得られた溶液錯体の配位結合距離と熱振動因子 (結合距離の括弧内は結晶構造における結合距離を示している。)

sample	Shell	Coordination number	Bond distance / Å (crystal state)	$\sigma^2$
Nd-ADAAM	Nd-O	6	2.471 (2.431)	0.0079
	Nd-N	3	2.776 (2.775)	0.0105
Eu-ADAAM	Eu-O	6	2.427 (2.390)	0.0083
	Eu-N	3	2.749 (2.748)	0.0114
Nd-TEDGA	Nd-O	9	2.492 (2.476)	0.0113
Eu-EHDGA	Eu-O	9	2.456 (2.430)	0.0115

次にフッ素系溶媒をはじめとする種々の有機溶媒に T2EHDGA を溶解させた溶液を用いて、Ln の硝酸塩を水中から抽出した試料の XAFS スペクトルを図 3.4.2-5 に示した。図 3.4.2-5 に示すように抽出に用いる溶媒の種類を変えても吸収端位置に全く変化は見られない。このことは、溶媒が異なっても Ce や Nd の価数に変化はなく、+3 価の状態で抽出されていることを示す。次に、メタノール溶液試料の場合と同様に EXAFS 振動成分のみを抽出し、それをフーリエ変換することで動径構造関数を得た。その EXAFS 振動を図 3.4.2-6 に、EXAFS 動径構造関数を図 3.4.2-7 示した。EXAFS 振動では、殆どの試料で  $k = 8 \sim 9$  程度の領域まで振動構造をはっきりと確認できる。EXAFS 動径構造関数では 2.0 Å 付近に大きなピークが確認できる。これは、Ln に直接配位したアミド酸素およびエーテル酸素に由来すると考えられる。そこで、錯体構造をより正確に議論することを目的に、カーブフィッティングにより、結合距離、配位数、熱振動因子、位相シフトなどの構造

パラメータを計算した。DGA 錯体のメタノール溶液の場合と同様、アミド酸素およびエーテル酸素との結合に起因する散乱パスは同一のシェルとして扱い、これらの平均結合距離を求めた。配位数の合計は、結晶構造と同じく 9 に固定した。カーブフィッティングの結果は図 3.4.2-6 および図 3.4.2-7 中に同時に示している。また、フィッティングで得た結合距離は熱振動因子を表 3.4.2-2 にまとめた。表 3.4.2-2 には、令和 4 年度の検討で明らかにした Eu の抽出錯体の構造パラメータも同時に示している。配位数を 9 に固定することで実験結果と計算結果は比較的よく一致することから有機相中の抽出錯体の構造もやはり結晶構造と似ていると考えられる。結合距離は溶媒の種類により異なるが概ね結晶構造における結合距離と似ている。また、メタノール溶液での構造パラメータと比較すると、いずれの場合も結合距離は抽出錯体の方が短く、熱振動因子も小さい。この結果は、抽出溶液中の方が DGA より強固に錯形成することを意味する。メタノール溶液系では、配位子、金属塩がそれぞれ解離した状態でも溶解し得るため、錯形成は平衡下にあると考えられる。したがって、その平均的な構造においては揺らぎが大きく、熱振動因子は大きく、結合距離が長くなる傾向にあると思われる。一方で、抽出系では、液-液界面での平衡反応は存在するものの、有機相に溶解した錯体のみを観測している状態は非平衡状態と等しいと考えられる。このことが、構造パラメータに大きく影響すると考えられる。結合距離と熱振動因子は溶媒の種類によって僅かな違いが見られた。この結果は溶媒と抽出剤との相互作用により、配位子の結合力や分子の運動状態に変化が生じることを示す。結合距離が長く、熱振動因子が大きいものほど、溶媒の相互作用が強く、抽出錯体の形成に大きな影響を与えていると予想される。また、錯体と溶媒との間の相互作用は、錯体の凝集、第 3 相の形成にも大きく影響する。これらの構造パラメータと錯体の溶解度、抽出特性などとの関係を整理することで、より優れた溶媒設計の指針とすることができる。さらに多くの放射光実験から脱却するため、上述の EXAFS のカーブフィッティングで得られた各種溶媒を用いた場合の Ln-T2EHDGA 抽出錯体の配位結合距離と熱振動因子を推算するための機械学習に供した。

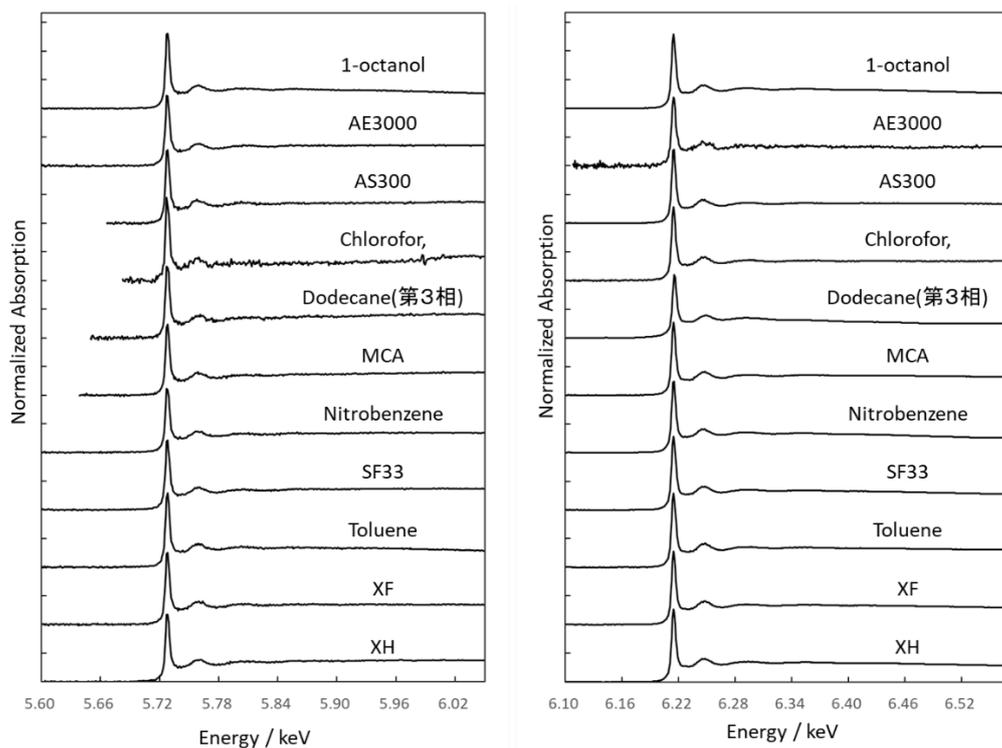


図 3.4.2-5 種々の溶媒を用いて T2EHDGA により Ln を抽出した溶液の Nd-K 吸収端（左）と Eu-K 吸収端（右）の XAFS スペクトル

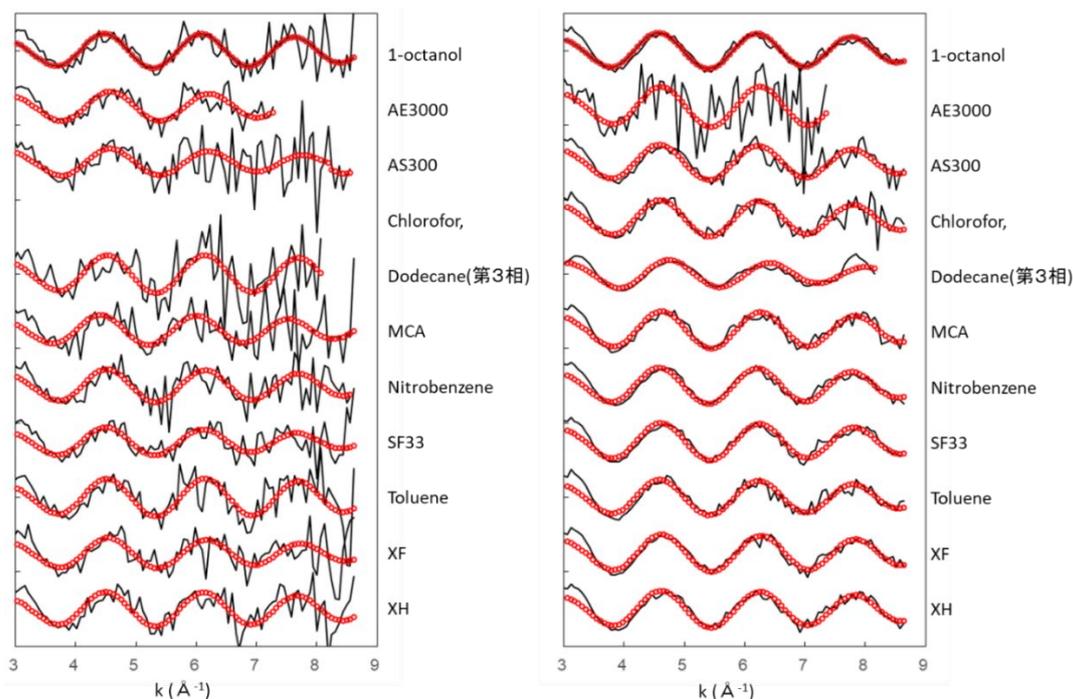


図 3.4.2-6 種々の溶媒を用いて T2EHDGA により Ln を抽出した溶液の Nd-K 吸収端（左）と Eu-K 吸収端（右）の EXAFS 振動

（黒の実線は実験で得られた結果を、赤色のプロットはカーブフィッティングによる解析結果を示している。）

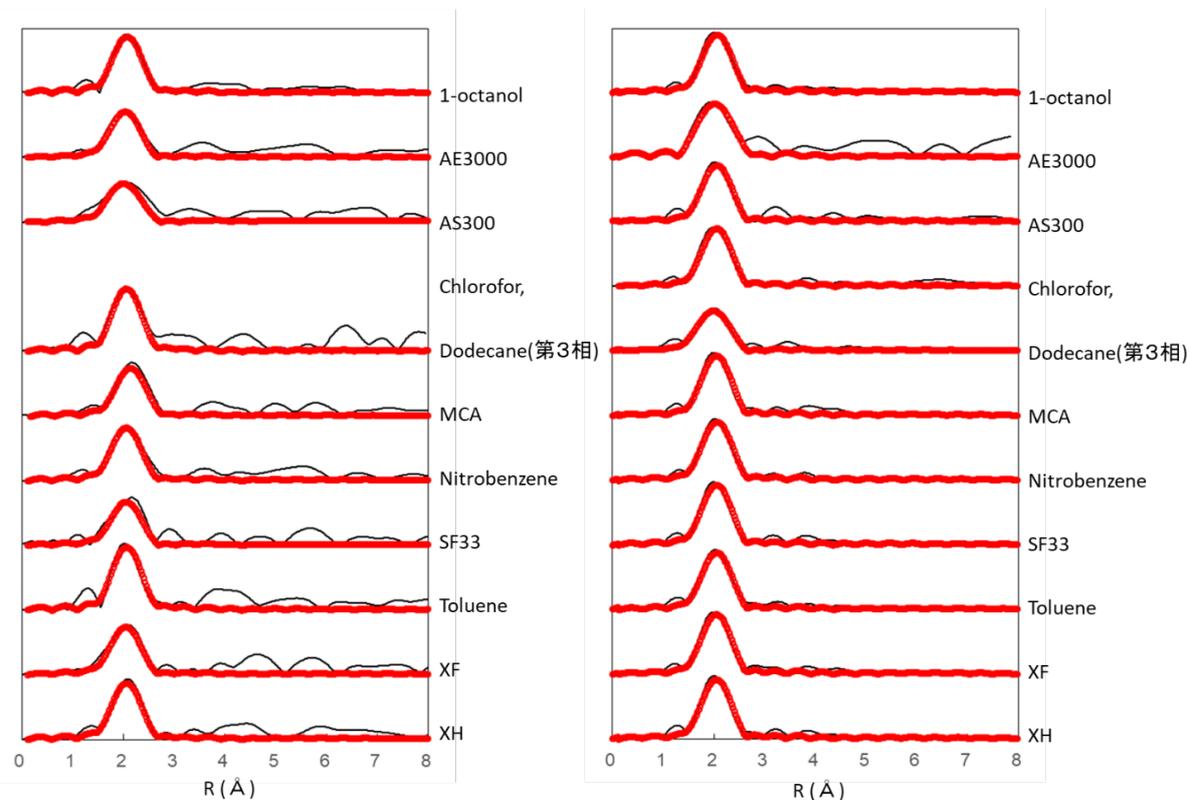


図 3.4.2-7 種々の溶媒を用いて T2EHDGA により Ln を抽出した溶液の Nd-K 吸収端（左）と Eu-K 吸収端（右）の EXAFS 動径構造関数

（黒の実線は実験で得られた結果を、赤色のプロットはカーブフィッティングによる解析結果を示している。）

表 3.4.2-2 EXAFS のカーブフィッティングで得られた各種溶媒を用いた場合の Ln-T2EHDGA 抽出錯体の配位結合距離と熱振動因子

Solvent	Ce		Nd		Eu	
	Bond distance (Å)	$\sigma^2$	Bond distance (Å)	$\sigma^2$	Bond distance (Å)	$\sigma^2$
1-octanol	2.501	0.0054	2.458	0.0056	2.416	0.0067
AE3000	2.464	0.0091	2.442	0.0041	2.410	0.0052
AS300	2.467	0.0108	2.454	0.0061	2.445	0.0070
Chloroform	—	—	2.449	0.0058	2.425	0.0069
n-dodecan (3rd phase)	2.484	0.0042	2.417	0.0109	2.411	0.0056
MCA	2.531	0.0071	2.440	0.0055	2.395	0.0055
Nitrobenzene	2.486	0.0066	2.457	0.0055	2.444	0.0060
SF33	2.494	0.0094	2.446	0.0054	2.395	0.0062
Toluene	2.484	0.0042	2.451	0.0061	2.413	0.0051
XF	2.477	0.0083	2.440	0.0055	2.418	0.0048
XH	2.489	0.0057	2.443	0.0056	2.417	0.0057

## 参考文献

- [19] J. R. Carruthers, J. S. Rollett, P. W. Betteridge, D. Kinna, L. Pearce, A. Larsen, E. Gabe, CRYSTALS Issue 11, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, UK. (1999).
- [20] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. Burla, G. Polidori, M. Camalli "SIR92 - a program for automatic solution of crystal structures by direct methods" J. Appl. Cryst. 27, 435 (1994)
- [21] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, R. Israel, J. M. M. Smits, "The DIRDIF-99 program system" Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands. (1999)
- [22] T. Kawasaki, S. Okumura, Y. Sasaki, Y. Ikeda, "Crystal Structures of Ln(III) (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd) complexes with N,N,N',N'-Tetraethyldiglycolamide associated with Homoleptic [Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>" Bull. Chem. Soc. Jpn. 87, 294-300 (2014)
- [23] S. Okumura, T. Kawasaki, Y. Sasaki, Y. Ikeda, "Crystal Structures of Lanthanoid(III) (Ln(III), Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) Nitrate complexes with N,N,N',N'-Tetraethyldiglycolamide" Bull. Chem. Soc. Jpn. 87, 1133-1139 (2014)
- [24] H. Suzuki, Y. Tsubata, T. Matsumura, "High-Performance Alkyl Diamide Amine and Water-soluble Diamide Ligand for Separating of Am(III) from Cm(III)" Anal. Sci. 33, 239-242 (2017)
- [25] T. Ressler, "WinXAS: a program for X-ray absorption spectroscopy data analysis under MS-Windows" J. Synchrotron. Radiat. 5, 118-122 (1998)
- [26] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr and S.D. Conrads, "Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of X-ray-absorption near-edge structure" Phys. Rev. B 58, 7565-7576 (1998)

### 3.4.3 溶液散乱実験【R3-R5】

一般に、X線散乱測定による有機物やポリマーの構造解析では、結晶部位の格子構造と物質全体における結晶部位の割合（結晶化度）、凝集体（散乱体）の構造を検討する。よく知られている結晶性ポリマー（ポリエチレンなど）の構造解析によって得られる情報を図 3.4.3-1 にまとめる。

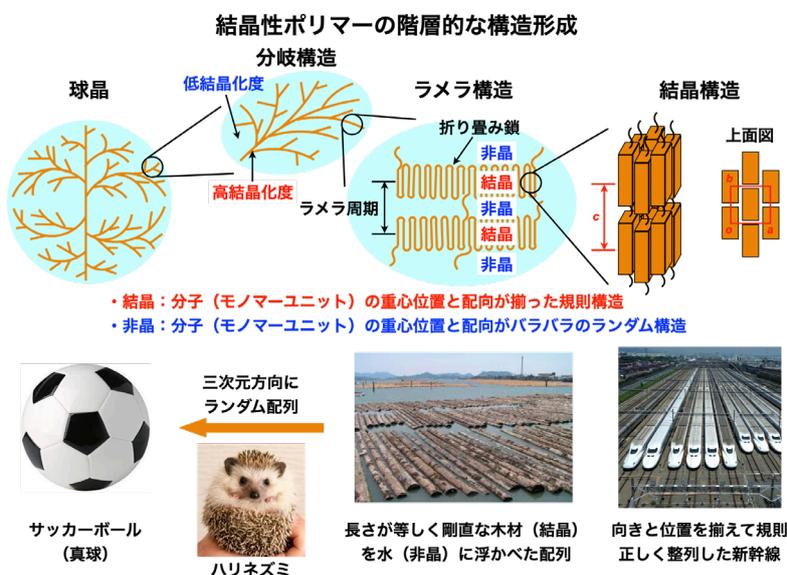


図 3.4.3-1 X線散乱測定による結晶性ポリマーの構造解析の概略図

ゲルなどの巨視的な構造体についても同様に、小角 X 線散乱測定による構造解析が行われている（図 3.4.3-2）。この解析技術が抽出錯体の凝集構造の解析に用いられる。



図 3.4.3-2 小角 X 線散乱（SAXS）測定によるゲルなどのネットワーク構造形成の調査の概念図

今回ターゲットとするフッ素系溶媒を用いて抽出した錯体・凝集体の溶液散乱測定は、ゲルの構造解析と類似の検討が想定され、小角 X 線散乱（Small Angle Xray Scattering：以下、SAXS と略記。）測定が適していると言える。ここで、溶液散乱測定では以下の 4 点の留意が必要である。

- ① キャピラリや溶液セルを用いた透過測定が必須である。
- ② カメラ長を長くする必要が有る。
- ③ サンプルの構成元素の種類と構成比によっては、高エネルギーの X 線が必要。
- ④ S/N を向上するためには、高輝度光を用いた長時間測定が有効である。

これらの課題を実現するための最適解としては放射光測定が好ましい。そこで、放射光施設（KEK Photon Factory, SPring-8）での X 線構造解析およびその前段階としてのラ

ボ機を用いたスクリーニング的な予備測定の前準備を進めた。

- ・放射光施設およびラボ機による溶液散乱の装置セットアップの確立
- ・放射光施設（KEK-PF、SPring-8）での予備検討
- ・SAXS パターンの比較検討項目の頭出し

SAXS パターンの比較検討項目は溶媒抽出により形成される抽出錯体、第3相・凝集体がゲルと類似したX線散乱パターンを与えると考えられることから、令和4年度は「ゲルを形成するポリマーの種類」、「溶媒の種類」、「サンプルの温度依存性」、「金属種依存性」、「リガンド濃度依存性」の各項目について検討できるような装置セットアップを放射光施設とラボ機で確立した。その上で種々の実験を実施した。

### 【令和4年度までの実施内容および成果の概要】

令和3年度は、本研究で探査するフッ素系溶媒をはじめとした各種溶媒中で形成されるMAを模擬したLnの抽出錯体やその凝集体の構造を溶液X線散乱の測定により、これに由来する第3相形成条件やメカニズムの検討、他のサブテーマの検討への有力な情報を提供することを目的に、溶液散乱測定の前準備を進め、予備測定を行った。

令和4年度は、令和3年度に行った溶液散乱測定の前準備を用いて、様々な条件の抽出錯体入りの有機相の溶液散乱実験を行い、得られた散乱パターンから凝集体構造を考察した。抽出錯体を含むHFCの溶液散乱により錯体サイズや凝集体形成について知見をまとめた。放射光施設での装置セットアップとして、SPring-8のビームライン（BL04B2、課題番号2022B1459、マイナーアクチノイドの分離に向けたハイドロフルオロカーボンとハイドロフルオロオレフィンの精密構造解析）で種々の検討を行い、散乱パターンから凝集体構造を考察した。図3.4.3-3に試料調整および装置セットアップを示す。様々な条件の抽出錯体が含まれる溶液をキャピラリ（φ1.5 mm）に詰め、キャピラリ入り口を光硬化性樹脂で封止した（図3.4.3-3左）。次にサンプルをビームラインに設置した試料台のオートサンプルチェンジャーにセットした（図3.4.3-3中）。サンプル後方に備え付けの検出器で散乱像を得た。本セットアップで評価可能な角度範囲（ $2\theta$ ）は $0.3^\circ$ 以上であり、61.4 keVのエネルギーの放射光を照射することで、85 Åの凝集体構造まで評価できる。

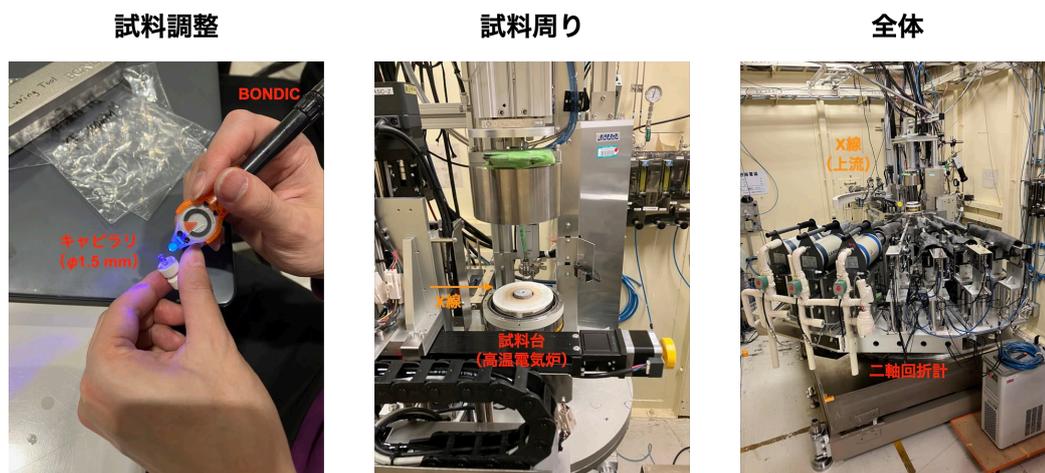


図 3.4.3-3 透過X線散乱測定の前準備と装置セットアップ

### 【令和5年度の実施内容および成果】

令和5年度は、令和4年度の検討を継続しながら、様々な条件の抽出錯体入りの有機相の溶液散乱実験を行い、得られた散乱パターンから凝集構造を考察した。室温において各種金属の入った抽出錯体がフッ素系溶媒および非フッ素系溶媒中で形成する凝集構造を検討した。具体的には、フッ素系溶媒および比較としての芳香族または脂肪族炭化水素系溶媒（非フッ素系溶媒）にNdまたはEu、Ceの入った抽出錯体を加え、硝酸水溶液と混ぜた混合溶液を調整し、抽出作業を行って有機相と水相を分離し、得られた有機相についてそれぞれの構造解析を実施した。興味深いことに、脂肪族炭化水素系溶媒（非フッ素系溶媒）であるn-ドデカンを有機相とした場合は第3相の形成が顕著であったのに対して、芳香族炭化水素（非フッ素系溶媒）のトルエンおよびフッ素系溶媒であるXFを有機相とした場合は第3相が殆ど形成されなかった。これは、金属錯体の各種有機溶媒に対する親和性が影響しているものと推察される。そこで、溶媒ごとに金属錯体の種類と濃度を変えたサンプルを抽出し、得られた有機相と第3相の透過X線散乱測定を行い、未だに明らかとなっていない第3相の組成や状態を明らかにするとともに、各相における金属錯体の凝集構造を検討した。

まず、n-ドデカンを用いた抽出により得られる第3相について詳しく検討した。予備検討として、金属錯体が存在しない条件での透過X線散乱測定を行った。図3.4.3-4に得られたX線パターンを示す。

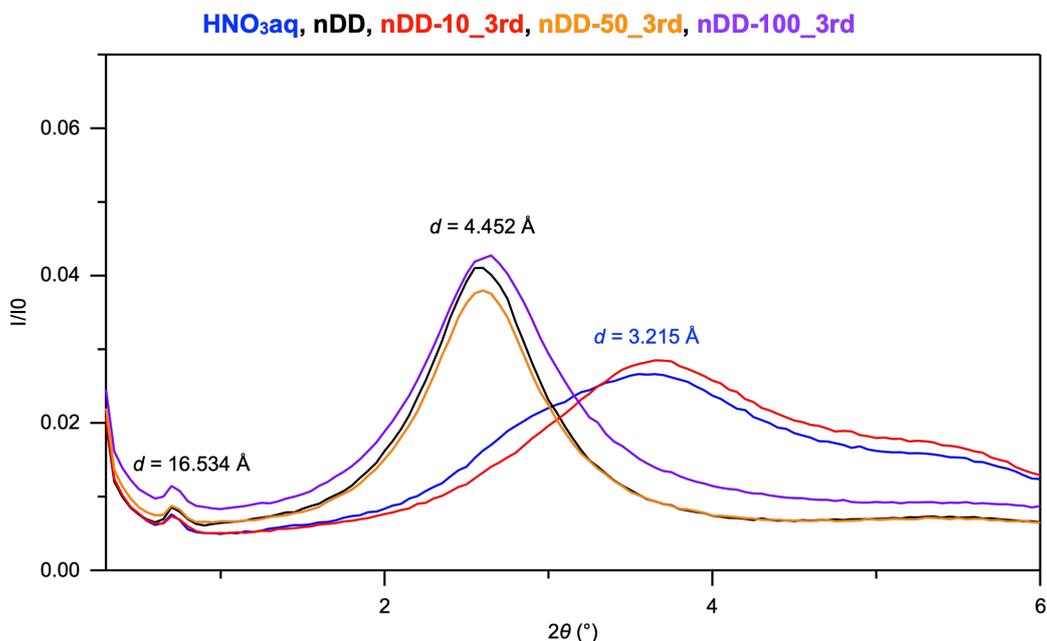


図 3.4.3-4 n-ドデカン (nDD)、抽出剤（溶媒名の横の数字は濃度）、硝酸水溶液 (HNO<sub>3</sub>aq) による抽出で得られた各溶液の X 線散乱パターン

比較対象として抽出前の硝酸水溶液と n-ドデカンの X 線散乱パターンも加えている。ここで、水相（硝酸水溶液）は  $d = 3.215 \text{ \AA}$  にブロードな散乱パターンを与える。これは、水分子のサイズに対応する大きさである。一方、n-ドデカン (nDD) の X 線散乱パターンからは、 $d = 4.452 \text{ \AA}$  の大きな散乱ピークが観測された。これは炭化水素鎖の直径に

相当しており鎖の排除体積に対応する。上記の2つのパターンから、有機相では約 4.5 Å のピークが現れ、水相では約 3.2 Å のピークが見られると言える。その予備情報に基づき、改めて図 3.4.3-4 のパターンを見ると、抽出剤の割合によって第3相が水相由来から有機相由来へと変わっていることが分かる。まず、抽出剤を 10 M 加えた nDD-10\_3rd (赤線) では水相由来のパターンであったのが、抽出剤濃度を高くした nDD-50\_3rd (オレンジ線) と nDD-100\_3rd (紫線) では有機相由来のパターンへと、明確なピークシフトを起こした。これらの結果から、第3相は抽出剤の割合によって組成を大きく変えることができる。ここで、その理由を考察してみると、抽出剤は有機相にも水相にも比較的親和性が高い、または低いことが予想される。しかし、親和性が低い場合はそもそも溶解性が悪くなるため、今回のようなケースでは、双方に対する親和性が高いものと考えられる。後述するが、この有機相と水相の両方に高い親和性を持つことが、金属錯体からなる凝集体形成に重要であることから、今回の発見および説明は本プロジェクトにおける一連の研究に対して非常に重要な知見と言える。

次に、上記の混合溶液に金属種として Eu を加えた抽出実験を行い、得られた有機相および第3相の透過 X 線散乱測定を行った。得られた透過 X 線散乱パターンを図 3.4.3-5 および図 3.4.3-6 に示す。第3相の透過 X 線散乱パターン (図 3.4.3-5) から、金属種 (Eu) の割合の変化に伴い、散乱パターンの特異な変化が観測された。Eu の量が少ない nDD-100\_Eu-1\_3rd (赤線) および nDD-100\_Eu-10\_3rd (オレンジ線) では、有機相由来の  $d = 4.368 \text{ \AA}$  のピークを与えた。それに対して、Eu の量が多い nDD-100\_Eu-50\_3rd (紫線) および nDD-100\_Eu-100\_3rd (緑線) では、水相由来のパターンとなった。これは、抽出剤に Eu を加えることにより、水相との親和性が高くなると考えられる。

ここで、図 3.4.3-5 の小角領域を見ると、サンプルによって明確なパターンの差異が観測された。nDD-100\_Eu-10\_3rd (オレンジ線) では  $d = 15.432 \text{ \AA}$  に強い散乱ピークが観測された。また、さらに小角領域にも散乱が有るように見える。この結果は nDD-100\_Eu-1\_3rd (赤線) でも観測されている。さらに、 $d = 15 \text{ \AA}$  付近のピークは弱いながら nDD-100\_Eu-50\_3rd (紫線) でも観測されている。すなわち、 $d \approx 15 \text{ \AA}$  のサイズの凝集体が、これら中程度 Eu が混入した第3相には存在できると言える。これらの結果は、溶液中の特定金属種の選択的除去および濃度センシングに有用と考えられる。

一方、有機相の X 線散乱パターン (図 3.4.3-6) においては、すべてのサンプルで同様のパターンを示した。ただ、この場合も  $d = 4.4 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 2.5^\circ$ ) 付近のピーク強度は Eu 濃度の変化に対応して変化している。具体的には、強度の強い順に  $\text{Eu-10} > \text{Eu-50} > \text{Eu-100} > \text{Eu-1}$  となり、第3相の  $d \approx 15 \text{ \AA}$  の結果と類似と言える。

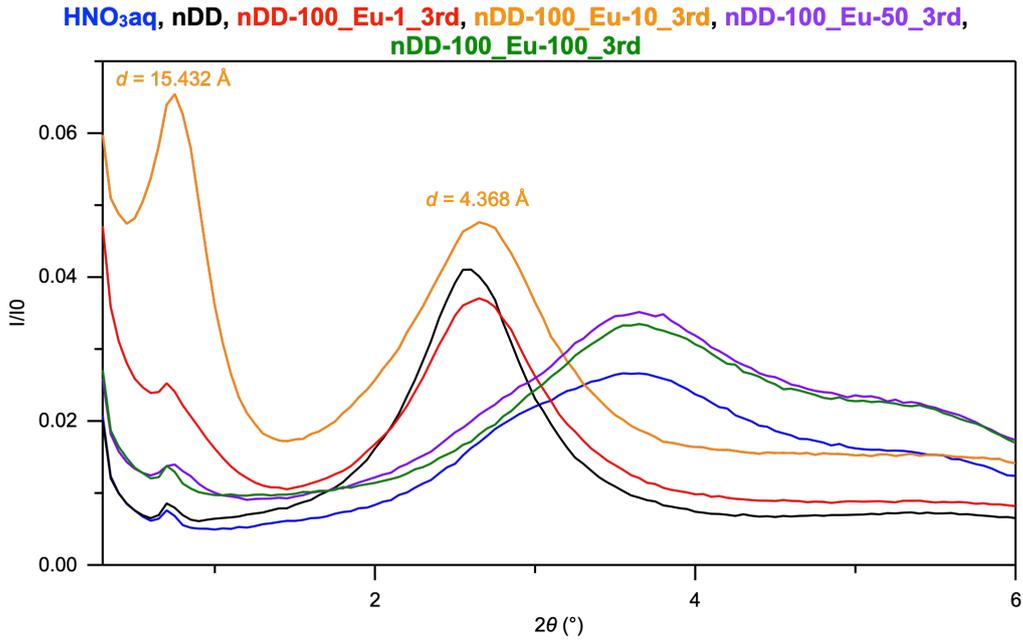


図 3.4.3-5 *n*-ドデカン (nDD)、Eu、抽出剤 (溶媒名の横の数字は濃度)、硝酸水溶液 (HNO<sub>3</sub>aq) による抽出で得られた第 3 相の X 線散乱パターン

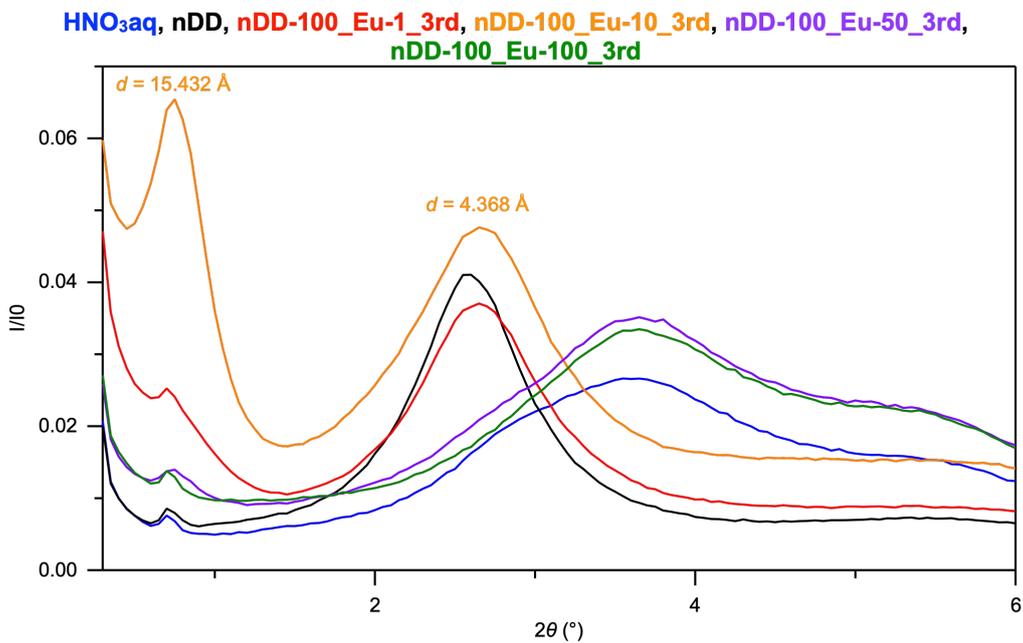


図 3.4.3-6 *n*-ドデカン (nDD)、Eu、抽出剤 (溶媒名の横の数字は濃度)、硝酸水溶液 (HNO<sub>3</sub>aq) による抽出で得られた有機相の X 線散乱パターン

金属種を Nd に変えた各サンプルについて、第 3 相の X 線散乱パターンを図 3.4.3-7 に示す。Nd で凝集体を形成するには、Eu より多くの物質が必要であることが明らかとなった。

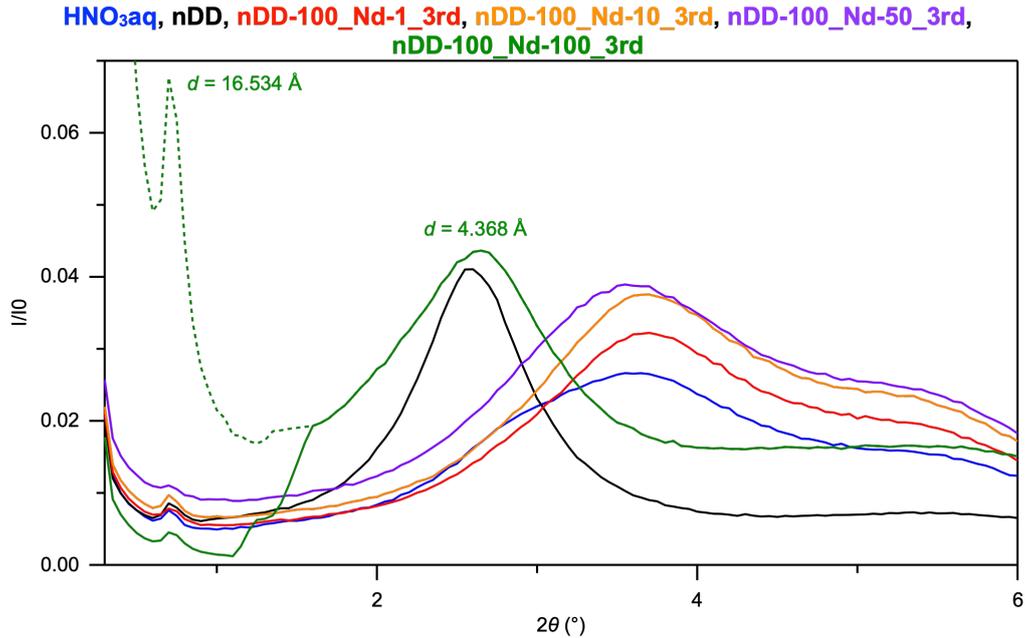


図 3. 4. 3-7 n-ドデカン (nDD)、Nd、抽出剤 (溶媒名の横の数字は濃度)、硝酸水溶液 (HNO<sub>3</sub>aq) による抽出で得られた第 3 相の X 線散乱パターン (緑線は小角側で強度にずれが生じたため、補正をかけたパターンを緑点線で示す。)

上記の結果を踏まえて、n-ドデカンと有機酸であるヘキサン酸の混合溶液中における各種金属種 (Eu、Nd、Ce) の凝集体形成について、T2EHDGA の有無による検討を行った。具体的には、n-ドデカンとヘキサン酸の割合を 80 : 20 とし、硝酸水溶液に金属種を溶かし込んだ溶液を用いた抽出で得られた有機相の X 線散乱測定を実施した。

ここで、上記の測定は SPring-8 の放射光を照射して散乱パターンを得ていたが、今回は測定試料数が多いことも有り、また今後、同様の検討が一般化されれば、スクリーニング的に適宜測定することも必要になることを鑑みて、ラボ機を用いて測定した。セットアップを図 3. 3. 3-8 に示す。X 線散乱測定装置はリガク社 NANO-Viewer を用いて、検出器には 2 次元検出器である PILATUS 100k を選定した。なお、本装置は複数のカメラ長に対応するため、真空パスの長さが可変である (SAXS 測定)。加えて、真空パスを取り外すことにより、広角測定も可能となる (WAXS 測定)。

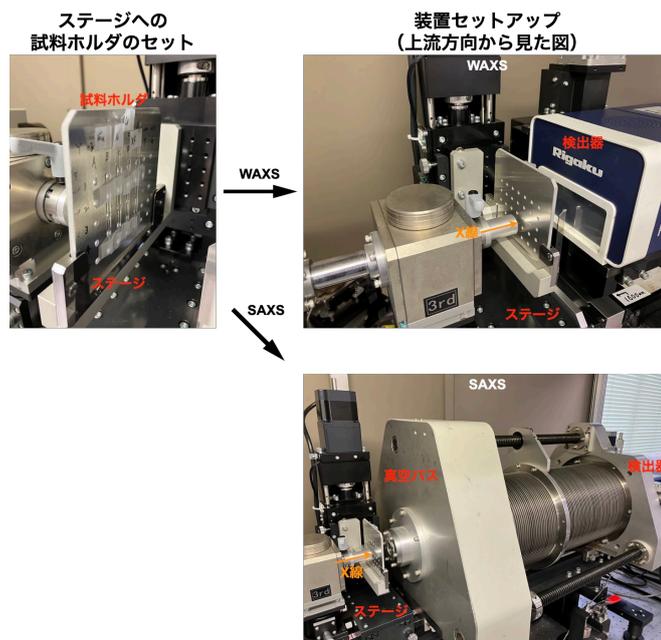


図 3.4.3-8 NANO-Viewer を用いた透過 X 線散乱測定装置の装置セットアップ

ラボ機を用いたこれらの測定で最も危惧されるのは、重金属を含んだ溶液試料に対して X 線が透過せず、所望の散乱パターンが得られないことである。そこで、金属種を含む抽出前の水溶液の X 線散乱測定を行い、透過性を確認した。後述のフッ素系溶媒 (XF) も併せて確認した結果を図 3.4.3-9 に示す。全試料について十分な散乱強度が得られたため、ラボ機でも放射光と同様の X 線透過および散乱パターンが得られることを確認した。

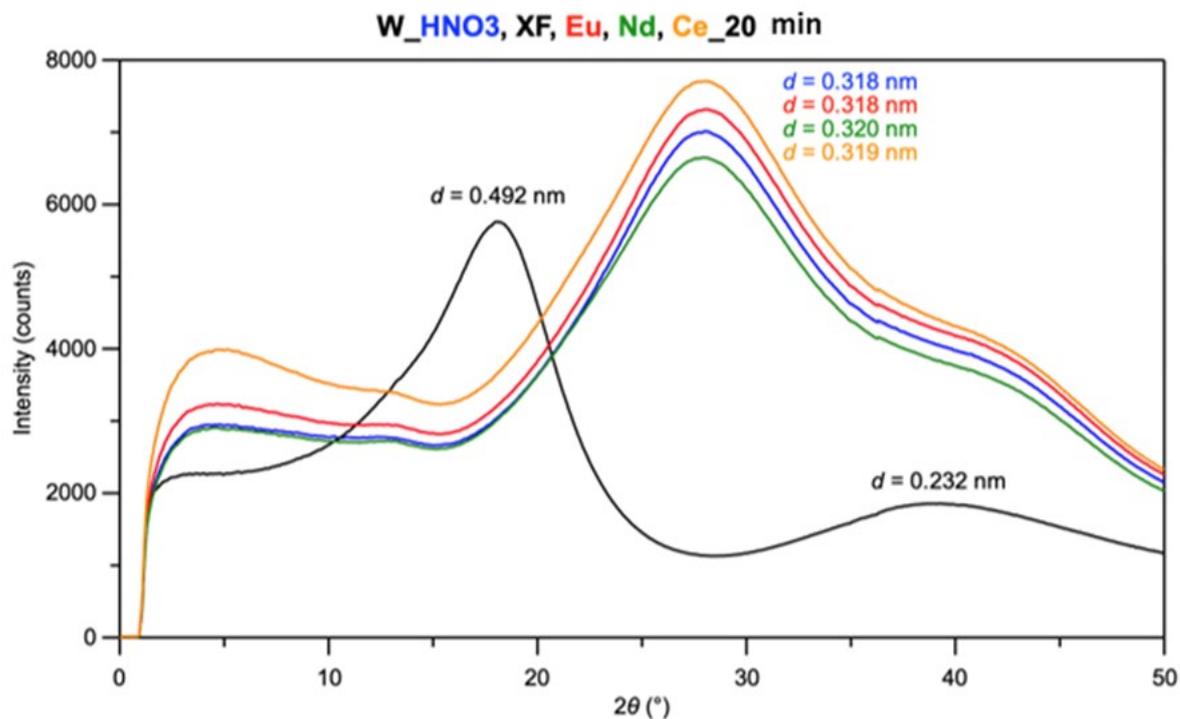


図 3.4.3-9 硝酸水溶液 (HNO<sub>3</sub>aq) および 1 mM の金属種 (Eu, Nd, Ce) 混合硝酸水溶液、XF の X 線散乱パターン (20 分照射)

次に、*n*-ドデカンおよびヘキサン酸の混合溶媒を用いた抽出で得られた有機相試料の線散乱測定を実施した。得られた散乱パターンを図 3.4.3-10、図 3.4.3-11 に示す。T2EHDGA を含まない有機相では (図 3.4.3-10)、中角領域 ( $2\theta < 10^\circ$ ) において Eu のみ反射強度が低くなった。これは金属種の取り込みによる凝集構造の形成能が他の 2 種 (Nd、Ce) とは異なることを示している。ところが、図 3.4.3-11 に示すように T2EHDGA を含む溶液で抽出した有機相ではすべての金属種が同程度、そしてすべて中角領域から小角領域に向けて強い散乱強度を示した。これは T2EHDGA により金属種の凝集体形成が促進されたことを示唆している。したがって、T2EHDGA はすべての金属種に対して同様に凝集体形成能の影響を与えていると考えられる。他方、広角領域 ( $2\theta \approx 20^\circ$ ) のピークは、これまでの知見からアモルファス halo であると考えられるが、これらの *d* 値は T2EHDGA を加えるとすべて小さくなった。これらの挙動は中角領域～小角領域の散乱強度の向上と対応している。つまり、凝集体形成の程度を検討するには、散乱強度の変化より広角領域の *d* 値の変化に注力する方が、センシング能として敏感であると言える。今回の測定結果からは、Ce の *d* 値の変化が最も小さく、Eu と Nd の変化は大きい。すなわち、*n*-ドデカンを用いた抽出における凝集体形成は Ce が弱いと考えられるだろう。凝集体のサイズの定量的な評価については、図 3.4.3-11 の  $2\theta \approx 5^\circ$  にブロードなショルダーピークが観測された。そのことから、 $d \approx 1.8$  nm 程度の凝集体が形成されていると考えられる。

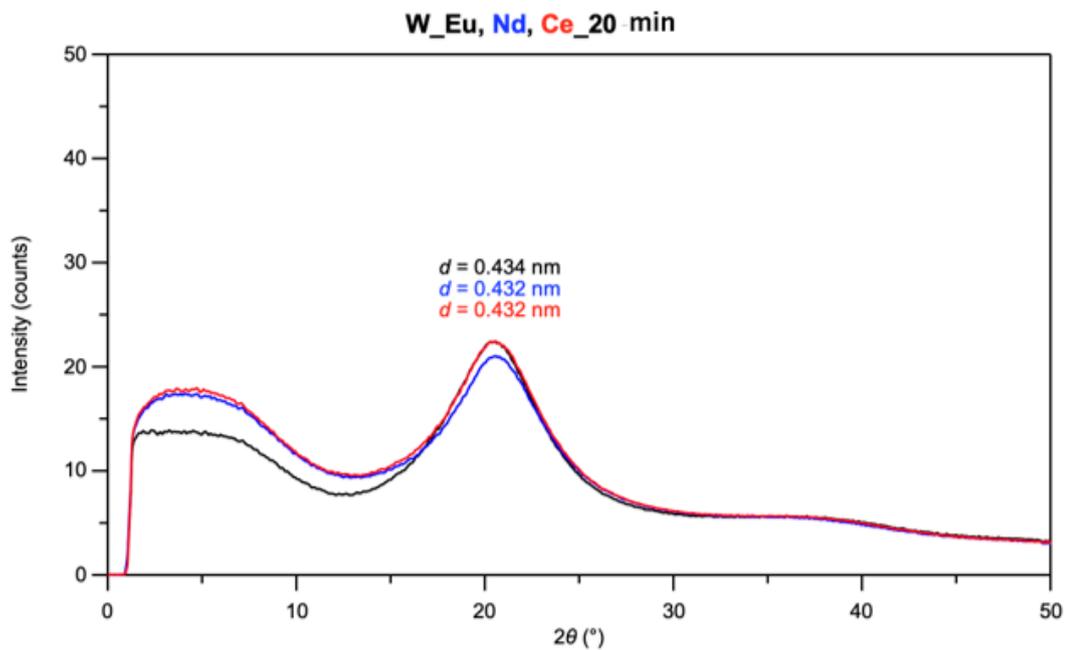


図 3.4.3-10 *n*-ドデカン (nDD) とヘキサン酸 (80 : 20) の混合溶液、1 mM Eu、Nd、Ce 含有硝酸水溶液 (HNO<sub>3</sub>aq) による抽出で得られた有機相の X 線散乱パターン

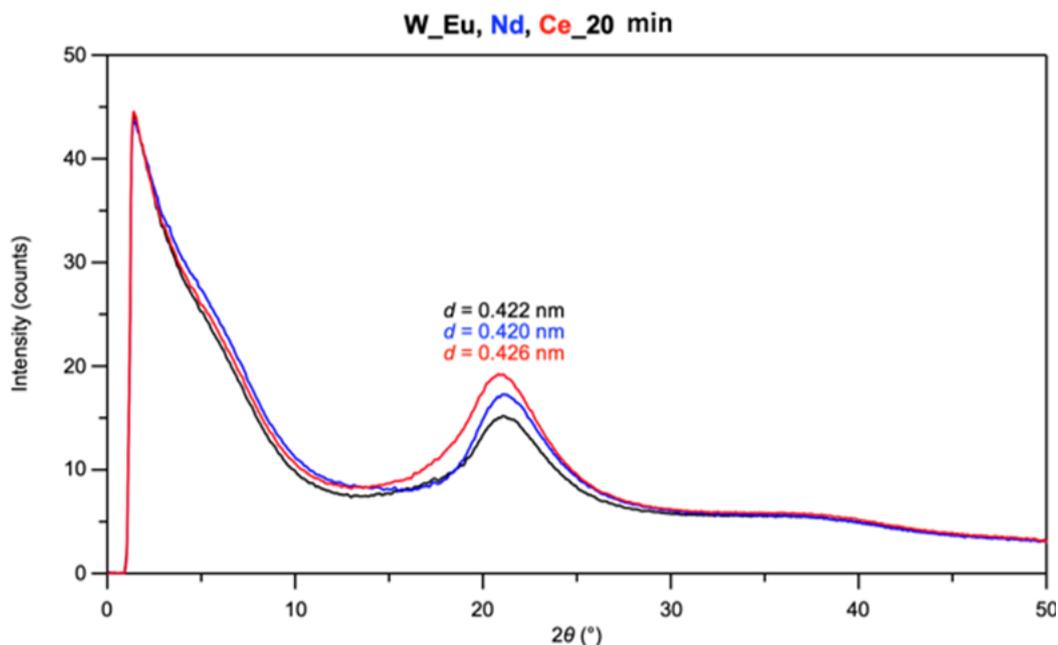


図 3. 4. 3-11 T2EHDGA 入り *n*-ドデカン (nDD) とヘキサン酸 (80 : 20) の混合溶液、1 mM Eu、Nd、Ce 含有硝酸水溶液 (HNO<sub>3</sub>aq) による抽出で得られた有機相の X 線散乱パターン

ここで 1 点気になることが有る。T2EHDGA 入りの溶媒で抽出すると小角領域に向けて散乱強度が上がっているが、さらに大きな凝集構造が形成されているのであろうか？この疑問に対して検討するために、さらに小角領域の散乱測定を実施した。図 3. 4. 3-8 の右下に示すように真空パスを伸ばし、カメラ長を最長にしたセットアップを組み、X 線散乱測定した。その結果得られた散乱パターンを図 3. 4. 3-12 に示す。すべての試料について  $q \approx 0.3 \text{ nm}^{-1}$  までは散乱強度が上昇したが、さらに小角領域 ( $q < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ ) では明らかに上昇が止まった。これは、大きな凝集構造の形成は起こっておらず、せいぜい 20 nm 程度までのサイズに止まっていると考えられる。これは、後述の XF の場合とは異なる。

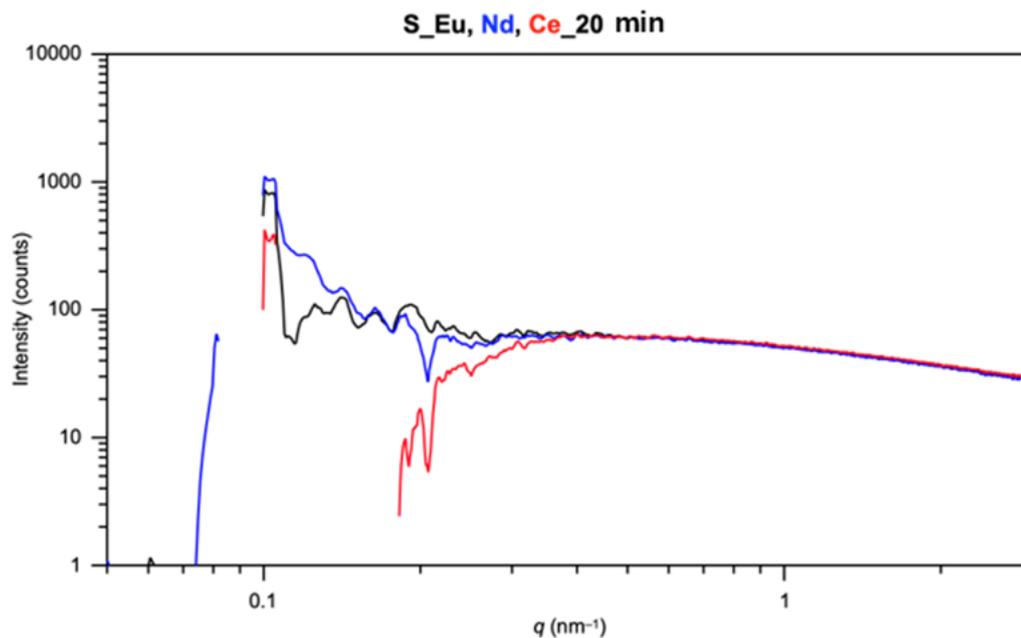


図 3.4.3-12 T2EHDGA 入り *n*-ドデカン (nDD) とヘキサン酸 (80 : 20) の混合溶液、1 mM Eu、Nd、Ce 含有硝酸水溶液 (HNO<sub>3</sub>aq) による抽出で得られた有機相の SAXS パターン

次に、フッ素系溶媒である XF を用いた抽出による有機相の X 線散乱測定を実施した。抽出および測定条件は *n*-ドデカンを用いた検討に合わせた。図 3.4.3-13 および図 3.4.3-14 からは以下の 2 点が分かる。

- (1) XF を用いた試料の中角領域～小角領域の散乱強度の変化は、*n*-ドデカンを用いた試料と比べて大きくならなかった。これは、凝集サイズの違いで本測定の検出領域では観測されなかったためと考えられる。
- (2) 中角領域～小角領域における T2EHDGA を加えた試料の散乱強度の上昇は、金属種として Eu を用いた場合が大きかった。これは、凝集体形成能および金属種のセンシング能に影響していると言える。

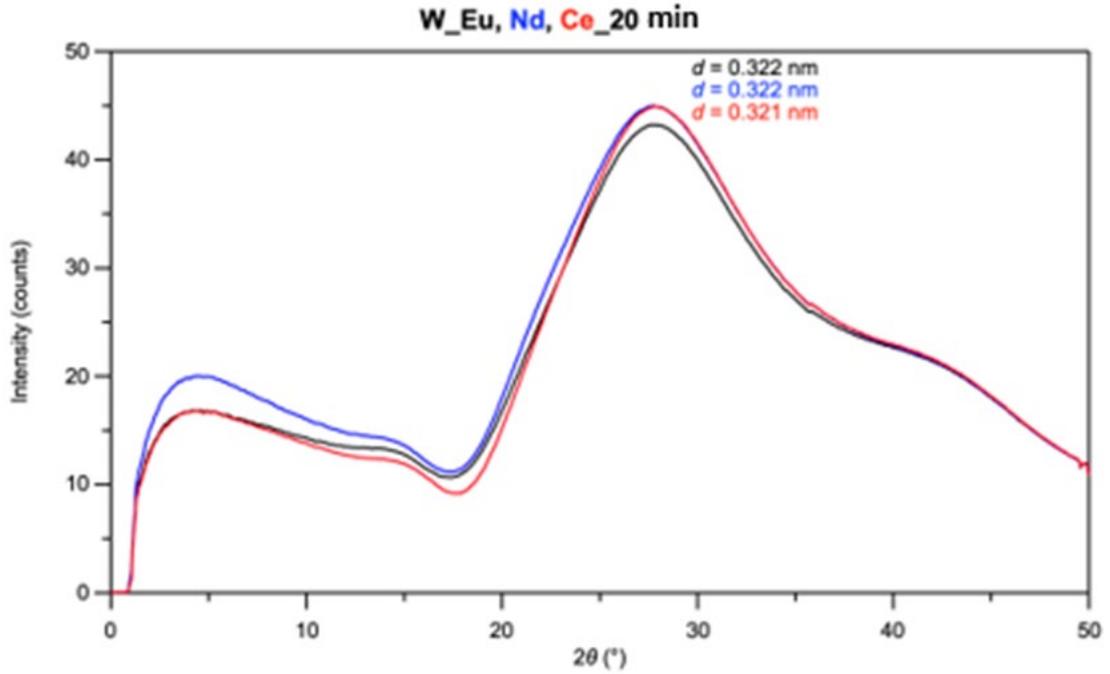


図 3. 4. 3-13 フッ素系溶媒 (XF) とヘキサン酸 (80 : 20) の混合溶液、  
1 mM Eu、Nd、Ce 含有硝酸水溶液 (HNO<sub>3</sub>aq) による抽出で  
得られた有機相の X 線散乱パターン

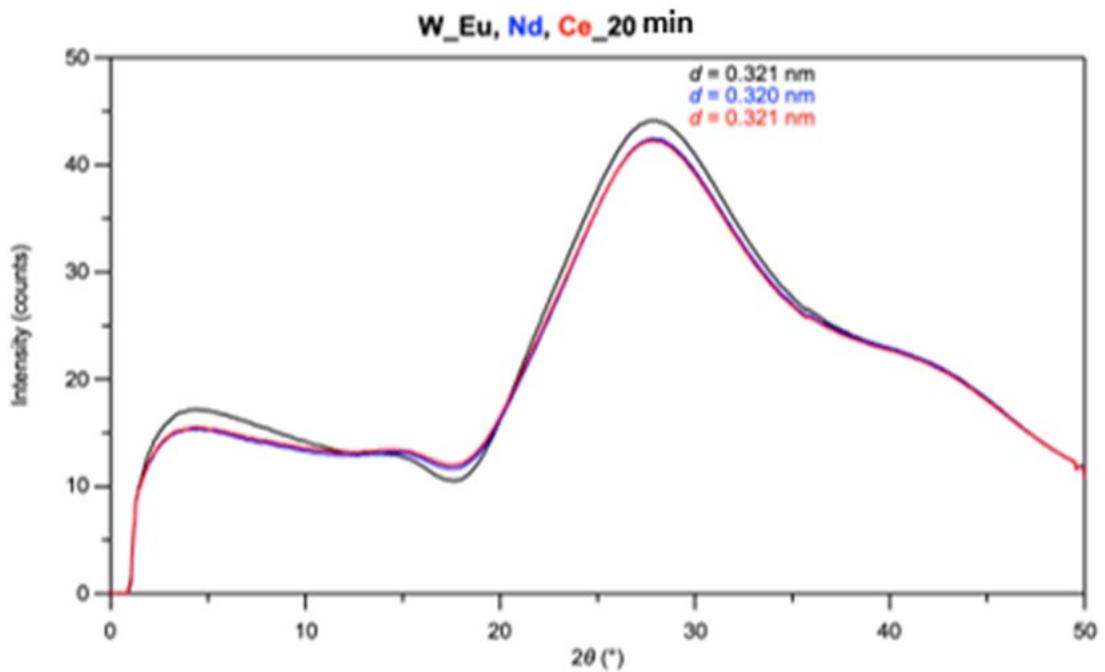


図 3. 4. 3-14 T2EHDGA 入りフッ素系溶媒 (XF) とヘキサン酸 (80 : 20) の混合溶液、  
1 mM Eu、Nd、Ce 含有硝酸水溶液 (HNO<sub>3</sub>aq) による抽出で得られた  
有機相の X 線散乱パターン

図 3. 4. 3-14 のさらに小角領域に着目すると、興味深い結果が得られた。図 3. 4. 3-15 に

小角 X 線散乱パターンを示す。上述の *n*-ドデカンでは  $q < 0.3 \text{ nm}^{-1}$  で散乱が弱くなったが、XF の場合は散乱強度が強くなり続けている。これは、*n*-ドデカン溶媒存在下で作る凝集体より大きな凝集体であると考えられ、そのサイズは *n*-ドデカンのものより 1~2 桁大きいことが推測される。ただ、本装置および放射光も含む一般的な SAXS 測定では図 3.4.3-15 の観測範囲程度が小角側の限界であり、さらに大きなサイズを評価する場合は USAXS (Ultra Small Angle X-ray Scattering: 超小角 X 線散乱法) が必要になる。これは今後の課題および検討事項ではあるが、まずは本課題の主眼であるフッ素系溶媒の探索という観点から、広角~中角~小角に至る広いレンジでの X 線散乱測定が、凝集体形成(能)の評価には非常に有効であることが示された。

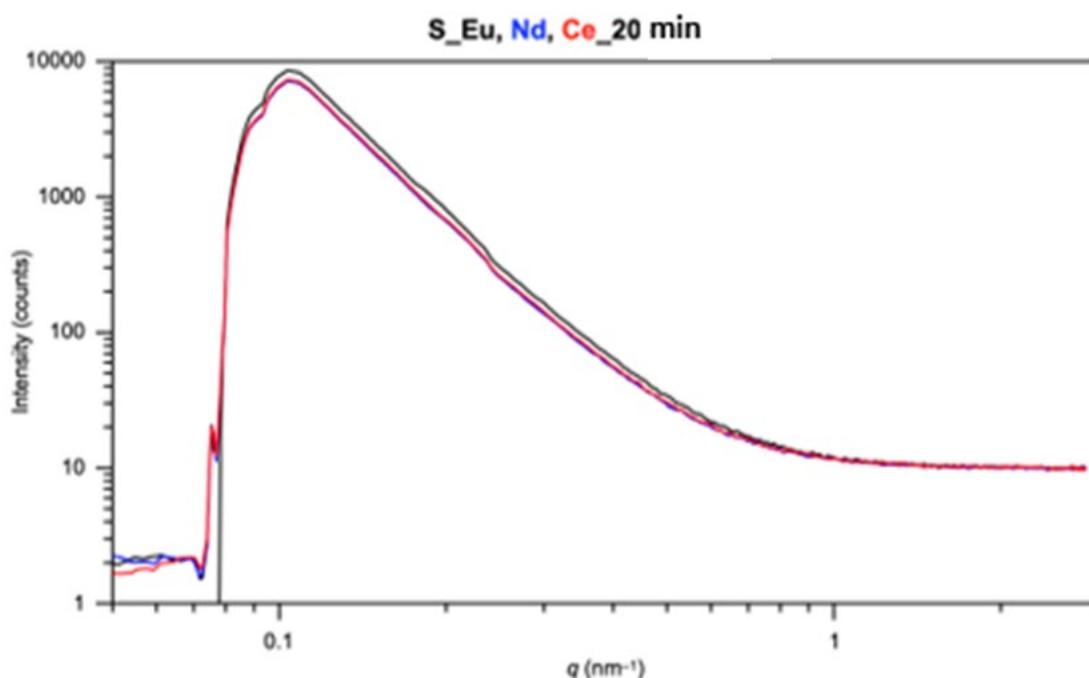


図 3.4.3-15 T2EHDGA 入り *n*-ドデカン (*n*DD) とヘキサン酸 (80 : 20) の混合溶液、1 mM Eu、Nd、Ce 含有硝酸水溶液 (HNO<sub>3</sub>aq) による抽出で得られた有機相の SAXS パターン

#### ※ まとめ

令和 5 年度の検討では、MA 元素の模擬となる Ln を用い、代表的なアクチノイド抽出剤との単結晶試料の作成と構造解析を実施した。剛直でかさ高い骨格構造を有する配位子では配位ジオメトリーの制限から配位子のみで Ln の配位空間を埋めるように錯形成することができず、このことが抽出挙動に大きく影響することが示された。また、令和 4 年度までの検討結果や結晶構造データベース上に報告されている構造情報を整理、考察した。その結果、配位元素のジオメトリーは骨格構造の歪みなどの立体効果の影響を受けるとことや、その影響は配位元素のドナー性により異なることなどを明らかにするとともに、これらの構造化学的特徴に基づいて抽出特性を説明できることを明らかにした。このように、結晶構造解析により明らかにできる結合距離などの構造パラメータは、抽出挙動

等を理解、予測する指標とできる。

SPring-8内の原子力機構専用ビームラインBL22XUにおいて、ADAAMまたはTEDGAのLn錯体のメタノール溶液試料、およびT2EHDGAによりLnを抽出した抽出錯体試料のXAFSデータを取得した。また、結晶構造をモデルとした解析により、その結合距離、配位数、熱振動因子、位相シフトなどの構造パラメータを算出した。メタノール溶液試料の検討では、錯体を溶液中に溶解させることで溶媒和や立体障害の緩和などの効果を受けて構造パラメータが変化すること、その効果は骨格構造の末端に近い部位でより大きいことなどを明らかにした。抽出試料の検討では、結合距離や熱振動因子などの構造パラメータが溶媒の種類により異なることを明らかにした。これらの構造パラメータは錯体と溶媒との相互作用を理解する指標となるものであり、より優れた溶媒設計の指針とすることができる。

溶液散乱実験では、様々な条件の抽出錯体入りの有機相および第3相の溶液散乱実験による散乱パターンから凝集構造およびその形成能について考察した。抽出錯体を含むHFCの溶液散乱により錯体のサイズや凝集体形成について知見をまとめ、今後の課題や検討事項についても整理した。

### 3.5 連続多段抽出と分離プロセス解析【R4-R5】

#### (1) 連続多段抽出

##### 【令和4年度までの実施内容および成果の概要】

令和4年度は、フッ素系溶媒の工学適用性を高めるため、小型ミキサセトラ（5～10 mLの容量、1～16段まで変化可能）を用いた流動試験と、連続抽出実験を行った。まず廉価なイソパラフィン系低臭溶剤 Isopar L を用いて流動実験を行った後に、バッチ抽出実験で溶液条件を検討し、策定した条件で Isopar L を用いた連続抽出試験を行った。その後、フッ素系溶媒である Vertrel XF でもバッチ抽出試験により溶液条件を策定し、連続抽出試験を行った。以上により Technical Readiness Level（技術成熟度）を1段階高めることができた。ドデカンは水より軽い、フッ素系溶媒である Vertrel XF は水より重く、かつ水との比重差が大きいため、バッチ式抽出では良好に有機相が分散、微粒化して今回の抽出条件ではドデカン同等の時間で抽出平衡に到達する。しかし、連続抽出試験ではインペラ形状の関係で、攪拌効率が低下し、これに伴い、連続抽出は成立するものの全体的な性能は Vertrel XF の方が低い結果を得た。しかしながらこれは抽出器の改良と、また工学適用時には、より処理容量が大きい遠心型ミキサセトラを適用すると考えられ、これらにより問題無く実装されると判断した。用いた多段式ミキサセトラはコンパクトであり、各段は高々5～10 mLの容量である。視認性のために、透明な部材を用いている。流路に設置した液面調整期によって段数を～16段まで変化させることができる。流動状態を把握できるように、有機相を色素で着色して実験を行った（図3.5-1）。多段式ミキサセトラ実験の手順作成から行った。まず廉価な Isopar L を用いて流動実験を行った。Isopar L は昭和セル石油の製品であり、炭化水素系の溶媒だが、枝分かれした構造の炭化水素などが混ざっており、廉価である。水相よりも軽く、上相が有機相、下相が水相となる。



図 3.5-1 多段式ミキサセトラに染料を加えた有機相を流している様子

本溶媒系で最適な有機相と水相の導入速度について検討した結果、5 mL/min とした。

これよりも速いと両端から導入している水相や有機相が入り口近くにたまり、良好な油水接触ができず、また、細い流路を良好に通益せずにあふれる場合があることが確認された。インペラの回転速度は十分に攪拌されて抽出が進みつつ、かつ相分離して次の段に送液出できる条件の設定が必要だった。攪拌不足による抽出率の低下は流速を落とすことで平均滞留時間を増加させることで対応できる、単位時間当たりの処理量が小さくなる。ポンプに適した送液速度があるため、機器選択を見直す必要が出て来る可能性も有る。今回用いた抽出器はコンパクトにラボスケールで実験することに特化しており、多様に条件を変化させて連続抽出挙動を調査するには適していない。一般的に処理スケールによって抽出器を選択するが、ある程度の規模の際には遠心抽出機の利用が適している。こういった事情を勘案の後に、Isopar L、Vertrel XF での実験時は、流速が水相、有機相ともに 4.2 mL/min、金属イオン入りの水相、抽出剤入り有機相を投入し始めてから 4 時間運転後に装置を停止し、各段の水相を回収し、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy : 以下、ICP-AES と略記。) による定量分析を行うこととした。なお、Vertrel XF の場合は、流路がアクリルだとヒビが発生するため、熱可塑性スーパーエンジニアリング樹脂である PEEK (Poly Ether Ether Ketone) を材料に用いた。

Isopar L におけるバッチ抽出結果と、連続抽出結果を示した (図 3.5-2)。バッチ抽出試験では T2EHDGA 濃度が 10 mM の時には殆ど抽出されず、80 mM では 75% 程度の抽出率となった (図 3.5-2(1))。両条件で連続抽出を行った結果を図 3.5-2(2) に示した。バッチ式で殆ど抽出されない条件では、多段化しても抽出はされない。基本的にはバッチ式抽出で 50% を超えていることが多段抽出による濃縮分離操作には必要である。80 mM では、1 段目から約 50% であり。9 段程度で既に抽出率は 100% に達した。このように、まずは廉価な Isopar L での連続多段抽出に成功した。

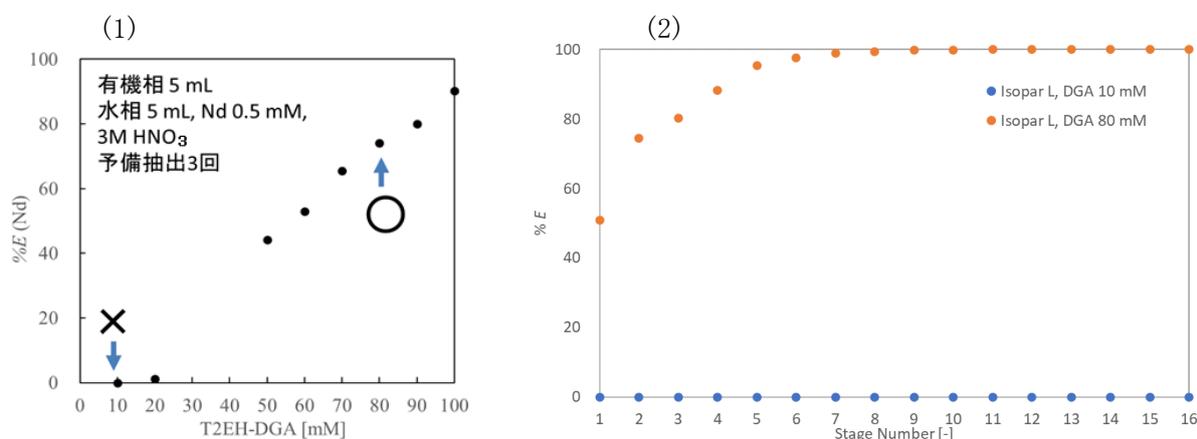


図 3.5-2 Isopar L を溶媒に用いた場合の(1)バッチ抽出試験と(2)連続抽出試験結果

次に、フッ素系溶媒である Verrel XF におけるバッチ抽出結果と、連続抽出結果を示した (図 3.5-3)。抽出率はこれまでの検討で明らかになっているように、Vertrel XF では T2EHDGA 濃度が 50 mM 程度で既に 80% に達し、 hidrocarbon より高い抽出率を示した。バッチ抽出の結果だけ見ると連続多段抽出でも Isopar L よりも高い性能が発揮され

る可能性が予期されたが、実際は逆の傾向が得られた。連続多段抽出では、抽出速度の影響や、油水分散性、相分離挙動などの影響が抽出挙動に大きく影響する。また、抽出剤が界面活性効果を発現するような系では、抽出剤濃度によって溶媒物性が大きく変わるため、分散性も変化する。攪拌状態を観察すると、攪拌効率の差が性能差として現れている可能性が示唆された。このような攪拌効率、また、送液速度が高まった際の底流時間の低下などによる性能の低下は、抽出プロセス解析においては段効率を考慮することで補正される。バッチ抽出における平衡状態の抽出率に対して何%の抽出率かを示す指標が段効率であり、おそらく、Isopar L よりも Vertrel XF の方が、攪拌効率の影響により段効率が低下しているものと考えられる。適切に段効率を考慮することで、いずれの相の時でも抽出挙動のシミュレーションが可能である。フッ素系溶媒の Vertrel XF でも連続多段抽出が可能であることが実証され、Technical Readness Level を一段階高めることができた。

#### 【令和5年度の実施内容および成果】

令和5年時も連続多段抽出実験を試みたが実験上の困難性が生じたため、プロセス解析で代替することとした。

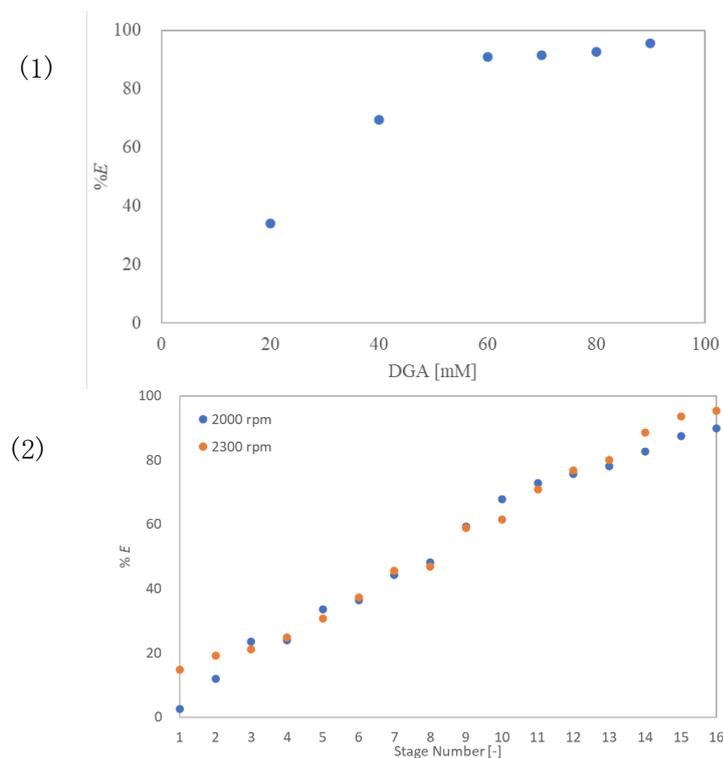


図 3.5-3 Vertrel XF を溶媒に用いた場合のバッチ抽出試験と連続多段抽出結果

#### (2) 分離プロセス解析

##### 【令和5年度の実施内容および成果】

令和5年度は、装置の不具合の関係でミキサセトラの油水界面の調整が困難であったため、スーパー溶媒の候補の1つとして浮かび上がって来た混合溶媒系について、バッチ式で得た抽出データを用いて段数解析を行い、技術成立性を検討した。

再処理プロセス計算コードの PARC-MA を用いた[27]。PARC-MA では PUREX (Plutonium Uranium Redox Extraction : プルトニウム-ウラン溶媒抽出) 法の計算に必要な抽出データ、速度式が搭載されているが、さらにユーザーが任意の平衡式や速度式を入力してプロセス解析を行うことができる。多段式ミキサセトラを用いると、基本的には抽出率、分配比は段数を増やすごとに増加するが、分配比の比である分離係数は増加しない。したがって、MA を高純度に回収するには本質的に高いイオン認識性を有する抽出剤の開発が必要である。インプットとしては、図 3.1.2-2 の混合溶媒を用いた際の T2EHDGA による Eu 抽出に及ぼす抽出剤濃度依存性、図 3.1.2-3 の T2EHDGA と混合溶媒を用いた際の Eu 抽出に及ぼす硝酸濃度依存性のデータを用いた。これらを回帰直線とともに図 3.5-4、図 3.5-5 に示した。これらの関係性を数式で書き下し、これを PARC-MA に入力値として与えることで解析を行った。

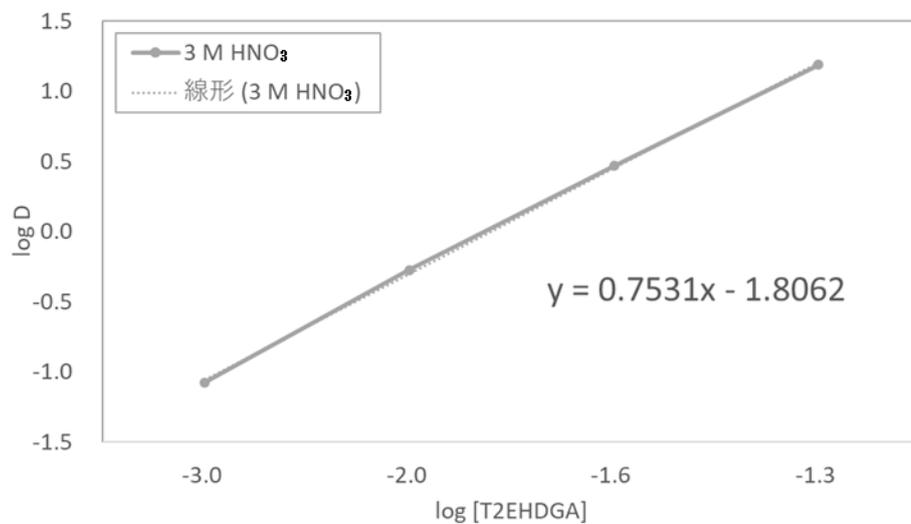


図 3.5-4 混合溶媒を用いた際の T2EHDGA による Eu 抽出に及ぼす抽出剤濃度依存性

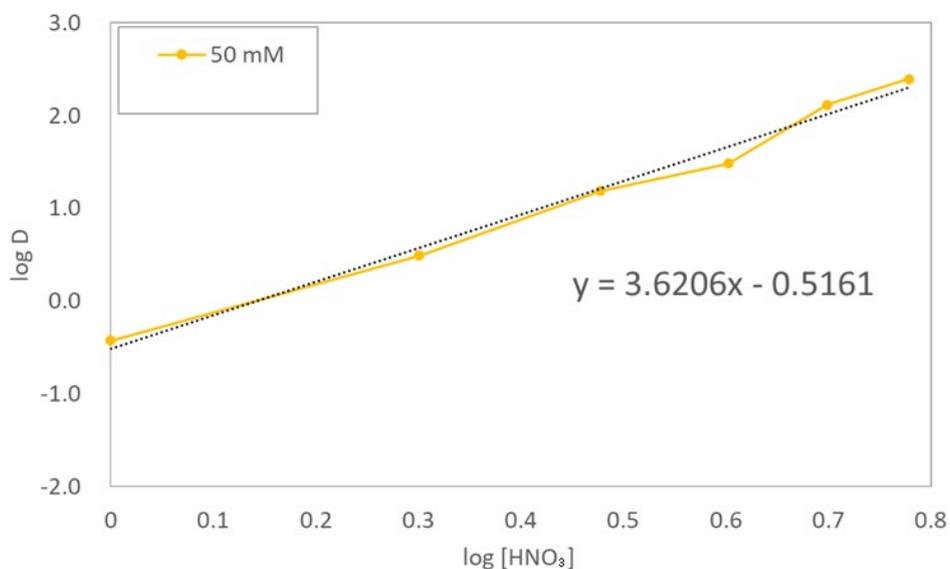


図 3.5-5 T2EHDGA と混合溶媒を用いた際の Eu 抽出に及ぼす硝酸濃度依存性

シミュレーションする多段式ミキサセトラの段構成を図 3.5-6 に示した。より実際の分離プロセスを想定できるように、有機相と水相との接触による正抽出のみならず、洗浄、逆抽出までを想定した構成とした。多段式ミキサセトラによる連続多段抽出条件を表 3.5-1 に示した。

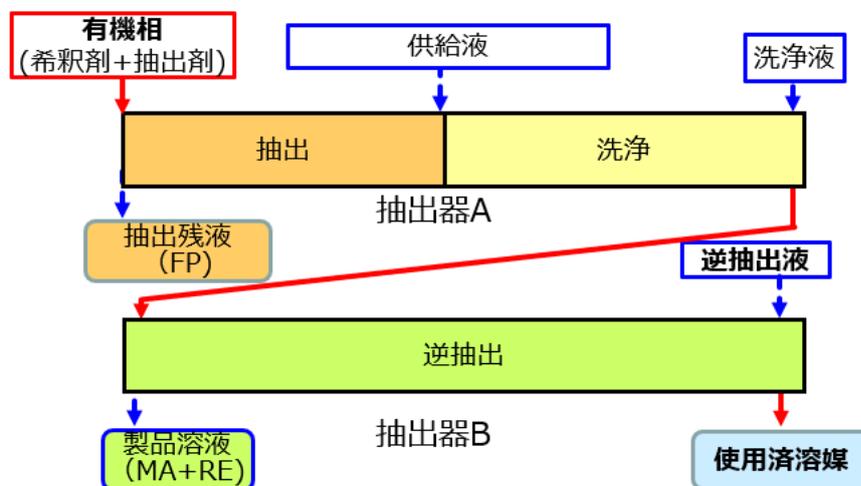


図 3.5-6 多段式ミキサセトラにおける段構成

表 3.5-1 多段式ミキサセトラによる連続多段抽出の条件

フロー	[M]	流速 [mL/h]
抽出溶媒	Vertrel XF : Hexanoic acid = 80 : 20 0.05 M T2EHDGA	100
抽出液 (HNO <sub>3</sub> )	3.0 M	50
洗浄液 (HNO <sub>3</sub> )	1.5 M	50
供給液	1 mM Nd	50
逆抽出液 (HNO <sub>3</sub> )	0.05 M	100

段数解析結果を図 3.5-7 に示した。水相供給液を 1 個目のミキサセトラの 8 段目から投入し、16 段目から洗浄、抽出剤を含む有機相は 1 段目から投入した。逆抽出液には 2 つ目のミキサセトラの 16 段に投入した。設定した体積流量は、抽出装置が問題無く動くことが前提となっている。また、ミキサセトラの格段の滞留時間で十分に抽出が進む範囲の設定としている。この前提の下で、抽出と逆抽出が良好に行われている様子が確認できる。実際に混合溶媒を用いたとすると、バッチ抽出が結果が正しく、また攪拌相分離が十分に行われると、このようなプロファイルが得られる。実プロセスでは遠心型の抽出器を用いると想定される。しかしながらこのようなシミュレーションにより工学試験時の条件を設定し、実際の工学規模試験による TRL 向上へと進むこととなる。今回、シミュレーションとは言え実機適用性を推算することができた。

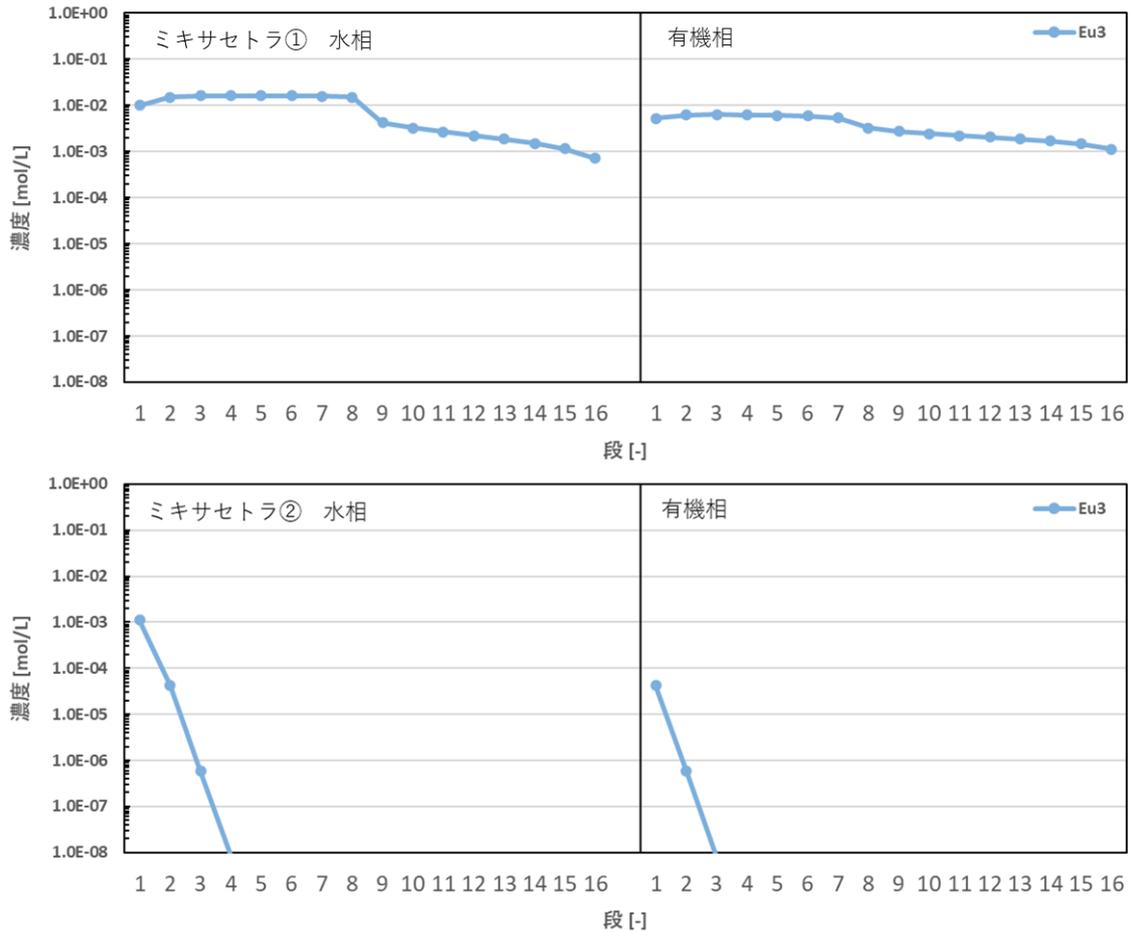


図 3.5-7 混合溶媒による連続多段抽出シミュレーション結果

※ まとめ

バッチ式の抽出実験では、平衡論的な抽出挙動が得られる。実際はミキサセトラの多段接続や、パルスカラム、遠心抽出器などを用いて連続的に処理される。そこで、小型の多段式ミキサセトラを用いて連続抽出を実証した。流動状態の観察から、重相と軽相がドデカンとフッ素系溶媒である Vertrel XF では逆転するが、問題無く操作が可能であった。一方で、インペラの形状がドデカンなどハイドロカーボン系に合わせて設計されていたため、より比重差の大きい Vertrel XF 時には攪拌性が不十分であった。しかし、工学規模の試験では遠心抽出器を用いると考えられ、油水分散性と相分離性は今回用いたミキサセトラより格段に良かったため、おそらく問題とならないと考えられる。本研究で、フッ素系溶媒を用いた連続多段抽出をラボスケールで実証し、TRL を一段階高めることができた。今後はさらに工学規模試験を実施し、TRL をさらに高めることで社会実装に向けた検討が加速されることが望まれる。

参考文献

[27] 津幡靖宏ら，再処理抽出分離工程シミュレーションコード PARC の開発，JAEA-Daa/Code 2008-010，2008

### 3.6 工学適用に向けた課題検討（委託先：三菱重工業）【R4～R5】

#### 【令和4年度までの実施内容および成果の概要】

令和4年度は、国内外の再処理工場における事故事例や技術基準から溶媒に対する安全要件を抽出し、フッ素系溶媒を MA 分離プロセスに適用する際の課題点を整理した。また、整理した課題点として、重大事故を想定した対応策についても検討を行った。国外の再処理関連施設の事故教訓により得られた知見や国内で定められている現行再処理工場向けの技術基準に基づき、溶媒に関する安全要件を抽出した。抽出した安全要件を勘案し、フッ素系溶媒として Vertrel XF を MA 分離プロセスに適用する際の留意点と課題、重大事故時を考慮した対応策についても検討した。

#### 【令和5年度の実施内容および成果】

令和5年度は、既往の抽出機器（ミキサセトラ、パルスカラムなど）の技術仕様を参考に、フッ素系溶媒を適用させた場合の評価および課題点を検討した。また、MA 抽出プロセスから想定されるフッ素系廃棄物の処理・処分に関する方針についても検討した。

#### (1) プロセス要件の検討・課題整理

フッ素系溶媒は一般産業において、半導体用エッチング剤やドライクリーニングなどの幅広い用途で使用されている。その特徴として難燃性低気化熱の性質を有しており、工学的プロセスにおけるフッ素系溶媒の利用は、火災・爆発リスクを大幅に低減、かつ、熱交換により容易に回収、再利用ができるといったメリットが期待できる。これに加え、フッ素系溶媒を MA 分離プロセスに適用することで、従来の MA 分離プロセスに無い新発想<sup>\*1</sup>により経済的なプロセスを構築できると考えられる。一方で、原子力分野におけるフッ素系溶媒に対する固有の安全性、プロセス機器の検討、廃棄物の処理・処分などに関するデータは少ない。本研究では、フッ素系スーパー溶媒の MA 分離技術への工学適用を目標に、MA 抽出プロセスにフッ素系溶媒を適用させた際の課題検討を行う。令和4年度は、国内外の再処理工場における事故事例や技術基準に基づく安全要件からフッ素系溶媒に対する固有の安全性を検討し、MA 抽出プロセスにフッ素系溶媒を適用させた際の工学的効果および課題点を検討した。令和5年度は、既往の抽出機器（ミキサセトラ、パルスカラムなど）の技術仕様を参考に、フッ素系溶媒を適用させた場合の評価および課題点を検討した。また、MA 抽出プロセスから想定されるフッ素系廃棄物の処理・処分に関する方針についても検討した。

\*1 低気化熱であることを活かし、MA 回収後の有機相（抽出剤と希釈剤）を加熱することで MA の転換などを行う。

#### ① フッ素系溶媒固有の安全性に関する検討

フッ素系溶媒固有の安全性に関する検討では、国内外の再処理工場における事故事例や技術基準から溶媒に対する安全要件を抽出し、フッ素系溶媒を MA 分離プロセスに適用する際の課題点を整理した。また、整理した課題点として、重大事故を想定した対応策についても検討を行った。図 3.6-1 に本研究の検討プロセスを示す。



図 3.6-1 フッ素系溶媒の工学適用に向けた検討プロセス

### 1) 検討方針

フッ素系溶媒の安全性に関する研究内容について、検討方針を以下に示す。

#### a) 安全要件の抽出

原子力分野におけるフッ素系溶媒の使用実績については、実例が少なく、工学適用を踏まえた安全要件の検討が殆どなされていない。そのため、本研究では、国外の再処理関連施設の事故教訓により得られた知見や国内で定められている現行再処理工場向けの技術基準に基づき、溶媒に関する安全要件を抽出する。なお、調査方針としては、希釈剤を起因とする事故と溶媒を使用する際に考慮すべき事象（火災・爆発など）に絞って調査を行った。

#### b) MA 分離プロセスに適用する際の課題整理

MA 分離プロセスの課題整理については、調査・抽出した安全要件からフッ素系溶媒を MA 分離プロセスへ適用させる場合に期待される効果と課題点を検討する。また、重大事故時を考慮した対応策についても検討する。

### 2) フッ素系溶媒に対する安全要件の抽出

本項では、フッ素系溶媒の安全要件について、国内外の再処理関連施設の事故教訓の

知見や技術基準を参考に抽出を行う。以下に事故事例の調査結果、国内の技術基準、安全要件の抽出結果を示す。

#### a) 国外の再処理関連施設における事故事例の調査

過去に発生した再処理関連施設における溶媒火災事故の概要、事故原因、事故から得られた教訓を調査・整理した。ここでの溶媒火災とは、溶媒抽出における有機相を構成する希釈剤（溶媒）から生じる火災を示し、抽出錯体や水素ガスなどを起因とする火災は対象外とした。なお、国内で発生した再処理関連施設の代表的な火災事故は、1997年3月11日に発生した東海再処理工場のアスファルト固化火災による事例[28]のみであるため、本研究では国外の再処理関連施設に絞って調査を行った。表3.6-1に調査・整理結果を示す。

表 3.6-1 国外の再処理施設における事故事例（火災・爆発）の概要

再処理施設	事故概要	事故要因	事故後の教訓
キュシュテム再処理施設 (ロシア：1957年)	HALW 貯槽が爆発し、建屋損傷により放射性物質が環境中に放出	測定計器、貯槽の冷却系統の故障により、崩壊熱除去機能が喪失（蒸発乾固に進展）	信頼性の高い測定計器の導入
ウインズケール（セラフィールド）再処理工場 (イギリス：1973年)	抽出塔での発火により放射性物質が空気中に飛散し、作業員が被ばく	有機溶媒の供給器に不溶解残渣が蓄積したため、崩壊熱により発火	抽出操作前に発火性の有る不溶解残渣を除去（清澄工程の義務化）
トムスク-7 軍用再処理施設 (ロシア：1993年)	抽出工程での硝酸ウラン水溶液の調整槽が爆破し、建屋が破損	調整槽内に蓄積した溶媒劣化物と高濃度の硝酸が反応することで爆発	TBP 除去工程の導入、芳香族を含まない希釈剤の使用、蒸発濃縮缶の冷却機能の追加

#### i. キュシュテム再処理施設（ロシア）[29], [30]

##### ・事故概要

キュシュテム再処理施設は、旧ソ連時代に建設された軍用再処理施設である。

本事故は、1957年9月29日に高レベル放射性廃棄物貯槽の爆発により放射性物質が一般公衆へ拡散された事故である（一般的に、「ウラル核惨事」とも称される。）。事故の影響としては、貯槽内に貯留していた放射性物質（約  $7.4 \times 10^{17}$  Bq）のうち、約9割が施設内とその周囲地域に、約1割が環境中に放出されたため、周囲の河川などを汚染し、多くの人々が被ばくする事態となった。

#### ・事故原因

本事故は、貯槽内の温度センサーと冷却系統が故障したことが原因と考えられている。事故事象としては、冷却機能の喪失後、崩壊熱により貯槽内の温度が上昇し、タンク下部に蓄積した硝酸塩（硝酸ソーダ、酢酸ソーダ）が自然発火したことで爆発が生じたと考えられている。

#### ・事故教訓

事故後の対応としては、独立した換気系統と信頼性の高い計測器の設置などが行われた。また、溶媒沸騰による蒸発乾固防止の観点では、系統構成の改善に加え、貯槽内の溶媒温度が沸点以下となるように操作する必要がある。

### ii. ウインズケール再処理工場（イギリス）[29], [31]

#### ・事故概要

ウインズケール再処理施設は、使用済核燃料の再処理を目的とした再処理施設である。1951年に運転を開始して以来、国内のみならず国外から発生した使用済み核燃料を請負形式で再処理しており、2005年以降より運転が停止している状況である。

本事故は、1973年9月26日に有機溶媒を逆抽出塔に供給する際に、供給器から火災が発生した。この火災により放射性物質がエアロゾルとなって、供給器周囲の建屋内に拡散したことにより35名の運転員が被ばくする事態となった。

#### ・事故原因

本事故の原因は、供給器の底に蓄積した不溶解残渣の崩壊熱（主な発熱は放射性ルテニウムによる。）で高温となった溶媒が引火したことによる。また、完全な閉じ込め機能を有していない点も放射性物質が漏えいした原因の1つだと考えられている。

#### ・事故教訓

事故後の対応としては、抽出工程前に不溶解残渣を除去する清澄工程の追加と不溶解残渣の蓄積を検知する計器の設置が義務付けられた。また、爆発防止の観点では、引火性を有する溶媒を使用する場合はプロセス温度が溶媒の引火点以下となるように管理する必要がある。

### iii. トムスクー7再処理施設（ロシア）[29], [32]

#### ・事故概要

トムスクー7再処理施設は、ロシアのシベリア地区に位置し、キュシュテム再処理施設と同様に軍事用再処理施設である。

本事故は、1993年4月6日に抽出工程における硝酸ウラン水溶液の酸調整槽が爆発し、建屋が崩壊した事故である。本事故により環境中に放射性物質が拡散する事態となった。

## ・事故原因

本事故の原因は、硝酸ウラン水溶液の酸濃度調整槽に濃硝酸を攪拌せずに注入したことにより、槽内の溶媒\*1と急速な熱分解反応を起こし、爆発したと推測されている。当時の使用溶媒は、石油系希釈剤（ケロシン）や芳香族炭化水素などの放射線による溶媒劣化物が発生しやすい溶媒であったため、蓄積した溶媒劣化物と濃硝酸の熱分解反応により爆発したと考えられている。

\*1：事故前の槽内は多量の有機溶媒を含んだ硝酸ウラン水溶液が半年にわたり貯蔵されていた。

## ・事故教訓

事故後の対応としては、石油系希釈剤（ケロシン）や芳香族炭化水素を使用した溶媒が起因したことから硝酸と反応性の低い溶媒に変更された。例として、国内の六ヶ所再処理工場では、硝酸との反応性が低いn-ドデカンを採用しており、本事故の教訓が反映されている。

### b) 国内の技術基準

国内の技術基準に関する調査では、原子力規制委員会が定める六ヶ所再処理工場に対する技術基準「再処理施設の技術基準に関する規則（令和2年度原子力規制委員会規則第9号）」[33]に則り、調査を実施した。本研究では、溶媒に起因する事象（火災・爆発事故など）に着目し、技術基準に記載された条文を取り上げた。

#### i. 火災・爆発の防止対策（第11条、第35条、第41条）

溶媒から起因する事象として火災・爆発に着目して条文を調査した。六ヶ所再処理工場で使用されるn-ドデカンは、引火性を有するため、溶媒を取り扱うプロセス機器において引火点以下で管理することが求められている。具体的な取り扱い方針については、火災による損傷防止として第11条、第35条、溶媒による火災・爆発に対処する設備として第41条に記載されている。

火災による損傷防止に関する条文の代表的な方針として、以下（原文一部抜粋）が定められている。

- ・有機溶媒その他の可燃性液体（以下この条において「有機溶媒」という。）を取り扱う設備は、有機溶媒等の温度をその引火点以下に維持すること（第11条）
- ・発火性又は引火性の物質を内包する系統の漏えい防止その他の措置（第35条）
- ・火災又は爆発の発生（リン酸トリブチルの混入による急激な分解反応により発生するものを除く。）を未然に防止するために必要な設備（第41条）

本条文から、溶媒を取り扱う場合は、火災・爆発の防止対策として、引火点以下で操作すること、火災または爆発を未然に防止するための設備が必要である。

## ii. 崩壊熱除去対策（第 39 条）

溶媒による事故の代表例として蒸発乾固事象が挙げられる。再処理施設における硝酸や溶媒を内包する機器は、冷却コイルなどの安全冷却システムを設置している。蒸発乾固事象は、安全冷却システムが冷却機能喪失することで、内包する溶液が崩壊熱により沸騰し、乾固する事故である。蒸発乾固事象を回避する対応として、第 39 条に崩壊熱を除去するための方針が記載されている。

崩壊熱除去に関する条文の代表的な方針として以下（原文一部抜粋）が定められている。

- ・ 蒸発乾固の発生を未然に防止するために必要な設備
- ・ 蒸発乾固が発生した場合において、放射性物質の発生を抑制し、及び蒸発乾固の進行を緩和するために必要な設備

本条文から、溶媒を取り扱う場合は、溶媒の沸点や蒸発乾固事象を未然に防ぐ設備が必要となる。

## c) 安全要件の抽出結果

「a) 国外の再処理関連施設における事故事例の調査」、および「b) 国内の技術基準」から溶媒に対する安全要件の抽出を行った。溶媒の安全要件として、国外の再処理施設の事故事例による知見や国内の技術基準を参考に「溶媒の引火性」、「溶媒の沸点」、「硝酸との反応性」、「放射線による影響」の 4 つを安全要件として抽出した。抽出結果を以下に示す。

### i. 溶媒の引火性

溶媒の安全要件として、引火性を抽出した。ウインズケール再処理工場で発生した事故では、蓄積した不溶解残渣の崩壊熱により引火性を有する溶媒が加熱され、火災・爆発が発生している。事故教訓として、引火性を有する溶媒については、引火点以下で管理する必要がある。また、国内の技術基準として、再処理施設の技術基準に関する規則の第 11 条、第 35 条から引火性の溶媒に対する管理温度や漏えい防止策が記載されている。このことから、溶媒の引火性を考慮した安全設計が求められている。

以上より、溶媒の引火性は安全を考慮する上で重要な観点であると考えられるため、安全要件の 1 つとして定義した。

### ii. 溶媒の沸点

溶媒の安全要件として、溶媒の沸点を抽出した。キュシュテム再処理施設では、貯槽内に内包された溶媒が沸騰し、貯槽内の底部に乾固した硝酸塩が自然発火したことで火災が発生した。事故教訓として、溶媒を取り扱う場合は、沸点以下で管理する必要がある。国内の技術基準として、再処理施設の技術基準に関する規則の第 39 条から蒸発乾固事象に関する防止策が記載されている。このことから、溶媒の沸点を考慮した安全設

計が求められている。

以上より、溶媒の沸点は安全を考慮する上で重要な観点であると考えられるため、安全要件の1つとして定義した。

### iii. 硝酸との反応性

溶媒の安全要件として、溶媒と硝酸との反応性を抽出した。トムスクー7 再処理施設で発生した事故では、溶媒と硝酸との反応熱や錯体の熱分解反応により火災・爆発が発生している。なお、溶媒と硝酸との反応については、既往の研究[32]において、芳香族化合物と硝酸との反応により発熱反応が生じることから火災・爆発の要因の1つとされている。事故教訓として、硝酸との反応性が低い溶媒を採用することや硝酸の濃度調整を行う必要などを挙げている。また、国内の技術基準として、直接的な記載ではないが、第41条にリン酸トリブチルの急激な分解反応による火災または爆発の発生以外に対する火災・爆発を考慮する必要がある旨が記載されていることから、硝酸との反応性についても留意する必要があると考えられる。

以上より、硝酸との反応性は安全を考慮する上で重要な観点であると考えられるため、安全要件の1つとして定義した。

### iv. 放射線による影響

溶媒の安全要件として、放射線による溶媒への影響を抽出した。c)-iiiで述べたようにトムスクー7 再処理施設で発生した事故では、溶媒自体と硝酸との反応以外に放射線による溶媒劣化物が硝酸と反応したと考えられている。放射線に照射された溶媒は、活性種を生成するため反応性が高くなることが知られており、反応を防ぐ観点から溶媒劣化物を蓄積させないことが重要である。また、国内の技術基準では、放射線による溶媒への影響について、具体的な方針が記載されていないが、トムスクー7 再処理施設事故事例や放射性物質を取り扱う原子力施設においては重要な考慮事項であると考えられるため、安全要件の1つとして定義した。

## 3) フッ素系スーパー溶媒をプロセス適用させた際の課題検討

### a) フッ素系溶媒の適用による工学的効果と課題点

抽出した溶媒に対する安全要件に基づき、フッ素系溶媒をMA分離プロセスに適用させた場合において工学的に期待される効果と課題点を検討した。なお、MA分離において適用するフッ素系溶媒は、他テーマの機械学習手法を取り入れた研究にて検討中であるが、本検討では、暫定として一般産業で使用実績の豊富なHFC (Vertrel XF) [34]の物性情報を参考とした。表3.6-2に検討結果を示す。

表 3.6-2 フッ素系溶媒の工学的効果と課題点

溶媒（希釈剤）の考慮事項	工学的に期待される効果	課題点
i 引火性	引火点を有さないため、火災・爆発事故のリスクが低減	無し
ii 沸点・揮発性	低気化熱のため、希釈剤の回収効率が高い（調達コストや廃溶媒量が低減）	低沸点（約 55℃）のため、低温での温度管理が必要
iii 硝酸との反応性	芳香族炭化水素を含まないため、硝酸との反応によるニトロ化物の火災・爆発事故のリスクが低減	無し
iv 放射線による影響	高放射線において安定なため、溶媒劣化物の生成が起きにくいことから溶媒劣化物が低減	フッ素系溶媒の安定性により抽出剤の劣化速度が大きくなるため、溶媒再生系設備等の劣化物除去プロセスが必要

引火性の観点では、フッ素系溶媒は引火点を有さないことから六ヶ所再処理工場に比べ、プロセス上の火災・爆発事故に対するリスク低減が期待できる。

沸点の観点では、フッ素系溶媒の揮発しやすい性質（低沸点、低気化熱）から希釈剤として使用すれば、熱交換による高い回収効率が見込め、再利用が容易であることから、廃溶媒量およびフッ素溶媒の調達コストの低減が期待でき、経済性効果が高くなると予想される。一方、課題点としては、フッ素溶媒の沸点は比較的低い（Vertrel XF の沸点：約 55℃）、低温管理が可能な冷却機能を有する機器を用いて取り扱う必要が有る。

硝酸との反応性の観点では、フッ素溶媒は炭化水素を含まないため、トムスク-7 再処理施設のような硝酸との発熱反応による火災・爆発事故は発生しないと考えられる。

放射線による影響の観点では、前項までの研究成果からフッ素系溶媒は高放射線下において安定であることが確認された。よって、フッ素系溶媒からは溶媒劣化物の生成が起きにくいので廃溶媒量の低減が期待できる。一方、課題点としては、高放射線下におけるフッ素系溶媒の安定性により抽出剤の劣化速度が速くなるため、劣化した抽出剤への対応として以下のいずれかを考える必要が有る。

- ・抽出剤を希釈剤とともに焼却（希釈剤は熱交換で回収）
- ・劣化した抽出剤を除去するための設備を導入（溶媒再生系設備など）

以上から、フッ素系溶媒を MA 分離プロセスに適用することで、火災・爆発のリスク、廃溶媒量、希釈剤の調達コストなどの低減が期待できる。一方、課題として低気化熱、低沸点であることから、低温での管理が必要なことや、n-ドデカンに比べ蒸発乾固事象の進展速度が速くなることに留意する必要が有る。

## b) 重大事故などを想定した対応策

フッ素系溶媒の工学適用による課題点として、フッ素系溶媒が低沸点が課題であることから、重大事故における蒸発乾固事象の進展速度が速くなることに留意する必要がある。蒸発乾固の進展速度について、核燃料サイクル施設シビアアクシデント研究ワーキンググループフェーズⅡ [35] で検討された蒸発乾固時の進展予想（廃液沸点 120℃）を参考として、廃液貯槽における冷却機能喪失から乾固まで約5日を要している。この時、フッ素系溶媒を想定した場合では、約2日以内に乾固すると推測される。そのため、蒸発乾固防止のため、崩壊熱除去や揮発性核種の除去の観点からフッ素系溶媒が蒸発乾固事象に至らないような対応策を以下とした。

### <対応策>

- ・フッ素系溶媒を沸点以下の温度となるように冷却機能を維持させる（崩壊熱除去）
- ・崩壊熱密度（W/m<sup>3</sup>）を考慮した機器の容量や寸法を設定（崩壊熱除去）
- ・蒸発乾固時で懸念される主要核種（Ru、Rh）を MA 抽出プロセスと別に分離・保管させる（揮発性核種の除去）

上記の対応策の成立性については、プロセスの具体化や処理量などを踏まえ、後継研究にて検討を行う。

## ② フッ素系溶媒のプロセス機器への適用性

本項では、フッ素系溶媒のプロセス機器への適用性として、抽出・分離操作が容易かつ原子力分野において実績のある既存機器を対象に、フッ素系溶媒を適用した場合の特徴を整理した。

課題点を整理した。

### 1) 検討方針

本検討では、MA 分離・抽出操作が容易なプロセス機器を候補を選定し、使用実績に基づく技術仕様からフッ素系溶媒への適用性を評価する。MA 分離技術に関する既往研究では、フッ素系溶媒を使用した MA 分離技術の実績が少ないことから放射性物質に対する閉じ込め性、臨界性、分離抽出操作が可能な原子力分野において使用実績のあるプロセス機器を候補とする。候補とするプロセス機器については、六ヶ所再処理工場や MA 分離技術に関する研究で実績を有する機器を候補とした。以下に本研究で候補としたプロセス機器を示す。

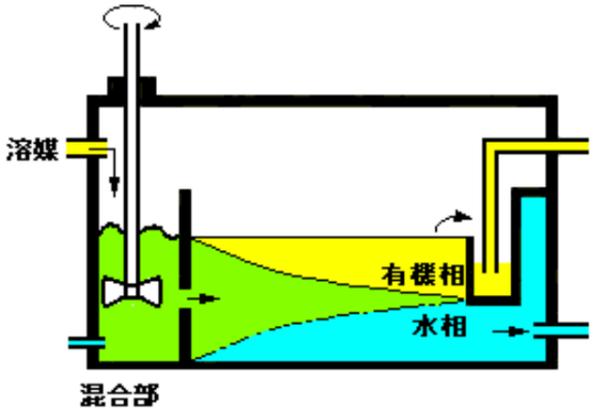
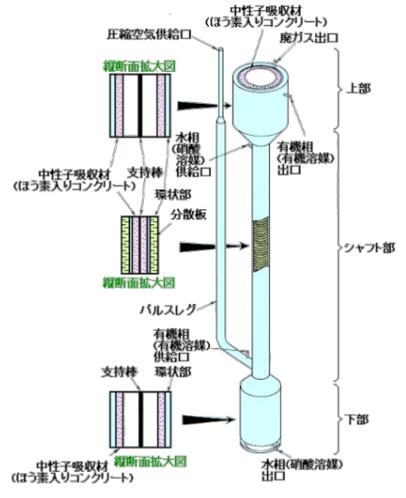
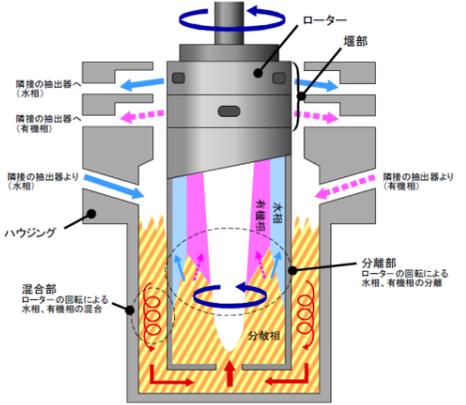
- ・ミキサセトラ：六ヶ所再処理工場、東海再処理工場
- ・パルスカラム：六ヶ所再処理工場、東海再処理工場
- ・遠心抽出器：東海再処理工場（高速炉燃料再処理）

上記のプロセス機器に対して、フッ素系溶媒を使用した際の特徴および課題点をプロセス機器の処理方法やフッ素系溶媒の物性情報を参考に検討を行う。

## 2) プロセス機器の技術仕様

プロセス機器の技術仕様については、使用実績の有る流体、温度、圧力、抽出効率、動的機器の有無を項目とした。技術仕様の整理結果を表 3.6-3 に示す。

表 3.6-3 既存プロセス機器の技術仕様およびフッ素系溶媒の適用性整理結果 [28]～[31]

機器名称		ミキサセトラ	パルスカラム	遠心抽出器
概要図				
概要		有機相と水相をミキサ室で混合することで抽出、セトラ室で比重差により分離する。内部循環により体積比を調整でき、抽出効率の良い運転がしやすい。	有機相と水相の比重差で向流接触させて抽出を行う。この際、パルセーションを行い、一方の相を液滴とし、分散させて抽出効率(接触面積)を増加させる。	有機相と水相を混合部でロータにより混合することで抽出を行い、ロータ内部で遠心力により有機相と水相に分離する。
技術仕様	主な流体	水相：硝酸系の水溶液 有機相：30%TBP & n-ドデカン (比重：0.8239 g/cm <sup>3</sup> @20°C)	・同左	・同左
	使用温度	・約 50°C (n-ドデカンの引火点である 74°C未満)	・常温	・約 40°C
	使用圧力	・負圧 (-0.69～-0.49 kPa [gage])	・ミキサセトラと同様。	・不明
	抽出効率	・ミキサのインペラ形状、回転数、攪拌時間等が影響。	・水相と有機相の比重差、分散板の配置間隔等が影響。	・ロータの回転数、攪拌時間等が影響。
	構造上の特徴	・機器内部にミキサを有する。	・機器内部に動的機器無し。 ・カラム内に分散板を有する。	・機器内部にロータを有する。 ・ハウジング構造が複雑。
フッ素系溶媒の適用性	特徴・工学的効果	・国内の原子力施設では、TRP および RRP で実績有り。 ・従来の再処理溶媒に比べ、比重差が有るので水相と有機相を分離しやすいため、滞留時間が短い。	・国内の原子力施設では、RRP で実績有り。	・国内外で研究開発の実績有り。 ・比重差が有るので水相と有機相を分離しやすい。
	課題	・フッ素系溶媒による運転データや知見が不足。 (有機相を重相とした場合の運転条件の確認が必要。)	・同左 ・パルセーションにより溶媒がガス化する可能性が有る。 ・従来の再処理溶媒に比べ、比重差が大きいので線流速が速く、機器が長尺化する可能性が有る。	・同左 (オーバーフローやエントレインメントが発生しないため、運転条件の確認が必要。)

#### a) ミキサセトラ

ミキサセトラは、インペラを用いて有機相と水相を混合するミキサ室と比重差により分離するセトラ室で構成され、ミキサ室とセトラ室を水平方向に複数並べることで抽出操作を行う。六ヶ所再処理工場および東海再処理工場において使用実績が有り、内部循環により体積比を調整でき、抽出効率の良い運転がしやすい特徴が有る。

使用実績の有る主な流体については、再処理工場で行われる U/Pu 抽出操作として 30% TBP 抽出剤-n-ドデカン系の混合有機溶媒と硝酸水溶液が対象となる。使用温度については、約 50℃としている。これは、火災・爆発防止の観点から n-ドデカンの引火点 74℃未満となるようプロセス温度を設定している。使用圧力については、閉じ込め性能が維持できるよう負圧状態としている。抽出効率については、研究テーマ5のミキサセトラ流動試験からもインペラの形状、回転数、攪拌時間、流速などの因子により抽出性能に影響が及ぼされることが分かる。動的機器については、ミキサ室に攪拌羽を回転させるためのモータが付帯されているため、保守時には MERC\*1 による保守方法が必要とされる。

\*1 : Mobil Equipment Replacing Cask の略称

#### b) パルスカラム

パルスカラムは、有機相と水相の比重差から向流接触させて抽出を行うプロセス機器である。六ヶ所再処理工場および東海再処理工場において使用実績が有り、圧縮空気によるパルスーションを行うことにより片方の液相を液滴として、分散させることで抽出効率（接触面積）を増加させる特徴が有る。

使用実績の有る主な流体については、ミキサセトラと同様に 30% TBP 抽出剤-n-ドデカン系の混合有機溶媒と硝酸水溶液が対象となる。使用温度については、常温として運用している。使用圧力については、ミキサセトラと同様に閉じ込め性能が維持できるよう負圧状態としている。抽出効率については、比重差による向流接触による抽出を行うため、水相と有機相の比重差や分散版の配置間隔などが影響を及ぼす。また、パルスカラムの内部は、動的機器を有さない構造となっているが、カラム内に分散板を有していることからマスターマニピュレーターを用いた保守が必要となる。

#### c) 遠心抽出器

遠心抽出器は、有機相と水相を混合部でロータによる遠心力を用いて相分離を行う。国内外で豊富な研究実績を有しており、国内では高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究[36]から高速炉燃料の再処理を想定した抽出性能、流動性、保守性などの実績が有る。遠心抽出器の特徴としては、接触時間が短いため溶媒劣化が低減されること、遠心力により相分離の時間が短縮されることで滞留時間が短くなること（設備稼働率の向上）などが挙げられる。

使用実績の有る主な流体、温度については、ミキサセトラと同様である。抽出効率については、ロータの回転数や攪拌時間などが影響を及ぼす。また、構造上の特徴としては、機器内部にロータを有することやハウジング構造が複雑な点が挙げられる。

### 3) プロセス機器に対するフッ素系溶媒の適用性

プロセス機器の候補としたミキサセトラ、パルスカラム、遠心抽出器について、フッ素系溶媒を想定した際の特徴・工学的効果および課題点を整理した。以下に整理結果を示す。なお、想定するフッ素系溶媒は、一般産業等で実績が豊富な HFC を代表として検討を行った。

#### a) 特徴・工学的効果

ミキサセトラは、セトラ部において比重差による相分離を行うため滞留時間の長期化により放射線による溶媒劣化が起りやすい等の課題点がある。ミキサセトラにフッ素系溶媒を採用した場合、*n*-ドデカンをベースとするプロセス温度、圧力に対しても HFC の物性情報（沸点：約 55℃、引火点無し）を考慮すると対応可能であると考えられる。また、有機相と水相の比重差として、六ヶ所再処理工場で使用される *n*-ドデカン系 0.3（水：1.0、*n*-ドデカン：0.7）に対してフッ素系溶媒系 0.5（HFC：1.5、水：1.0）であるため、比重差による分離が行いやすい。これにより、滞留時間短縮により溶媒劣化の抑制が期待できるとともに、従来のミキサセトラの処理容量に対して、簡素化が期待できるため、フッ素系溶媒の適用により設備コストの削減が期待できる。また、溶媒の劣化に関しては、研究テーマ1の結果より、フッ素系溶媒に長鎖カルボン酸を添加して混合溶媒とすることで、劣化を抑制可能と考える。

パルスカラムは、ミキサセトラに比べて滞留時間が短いため、放射線による溶媒劣化が起りにくく、処理能力が大きいことが特徴とされる。パルスカラムにフッ素系溶媒を採用した場合、*n*-ドデカンをベースとするプロセス温度、圧力に対しても HFC の物性情報（沸点：約 55℃、引火点無し）を考慮すると対応可能であると考えられる。

遠心抽出器は、ミキサセトラ、パルスカラムと同様にフッ素系溶媒を採用した場合、*n*-ドデカンをベースとするプロセス温度、圧力に対しても HFC の物性情報（沸点：約 55℃、引火点無し）を考慮すると対応可能であると考えられる。遠心力による比重差分離を行うため、ミキサセトラと同様に有機相と水相に分離しやすいことが考えられる。これにより遠心抽出器の設備稼働率が向上できると推測できる。

#### b) 課題点

ミキサセトラ、パルスカラム、遠心抽出器にフッ素系溶媒を採用した場合の課題点について整理する。3つのプロセス機器に共通する課題点としては、フッ素系溶媒が低沸点の場合、*n*-ドデカンに比べて蒸発乾固に達する進展速度が速いことからシビアアクシデント事象に留意した低温での管理が必要なため、冷却を行う冷水処理設備などが必要となる。また、フッ素系溶媒と硝酸水溶液との反応性に関するデータや運転データ知見が不足しているため、工学規模スケールを想定した研究開発を推進する必要がある。

ミキサセトラについては、*n*-ドデカン系を使用した運用で対応可能であると推測できるため、フッ素系溶媒を採用した場合の大きな課題点はない。なお、研究テーマ5より、フッ素系溶媒は比重が大きいためインペラでの攪拌性が低下し、*n*-ドデカンに比べて抽出効率が低くなる傾向が見られた。そのため、フッ素系溶媒を適用する場合は、インペ

ラの形状等を工夫することで攪拌性および抽出効率の向上を図り、工学規模試験による検証が必要であると考える。

パルスカラムについては、低沸点のフッ素系溶媒を採用した場合、パルセーションによりガス化させると液体/気体の平衡反応が複雑化するため、液滴の分散性が低下する可能性が有る有る。また、ミキサセトラのように試薬供給や抽出液の取り出しなどを抽出段ごとに独立させて操作ができないため、5 価 Np のような価数変動に応じた抽出条件の変更が困難になると推測される。これにより、5 価 Np 抽出では、別系統のパルスカラムが必要となるため、設備コストの増加が懸念される。

遠心抽出器については、国内外で工学規模試験の実績が豊富ではあるが、実用化レベルまでの実績が無いため、ミキサセトラやパルスカラムと比較した場合、研究開発の進捗性が低いことが課題となる。ミキサセトラと同様にフッ素系溶媒を採用した場合の大きな課題点は無いが、研究データが少ないため、エントレインメントやオーバーフローなどの発生に注意する必要がある。

### ③ フッ素系新規溶媒から発生する廃棄物の取り扱い

本項では、フッ素系溶媒を採用した MA 抽出プロセスから発生するフッ素系廃棄物の取り扱いとして、一般産業や原子力分野での処理・処分技術を参考に、既往技術への適用性や課題点を整理する。

#### 1) 検討方針

フッ素系廃棄物の処理に関する検討方針としては、一般産業では、フロンガスを対象とした処理技術に関して豊富な実績が有るため、代表的な処理技術を参考として、処理方法や処理反応（生成する物質など）を調査する。調査結果からフッ素系廃棄物を処理する際の条件（必要温度、腐食性）を整理し、本研究で想定するフッ素系廃棄物に対しても適用可能性を検討する。さらに、MA 抽出プロセスでは、高レベル放射性廃棄物を取り扱う観点から六ヶ所再処理工場における廃溶媒および硝酸廃液に対する処理方法を参考に、原子力特有の処理条件についても整理する。また、フッ素系廃棄物における処理後の処分方針について、一般産業および原子力分野におけるフッ素系廃棄物の処分方法や基準などを調査し、処分条件を整理した。

#### 2) フッ素系廃棄物の処理・処分方法

##### a) 想定するフッ素系廃棄物

本研究で想定するフッ素系廃棄物は、溶媒抽出操作により発生する廃溶媒（有機相）または硝酸成分系廃液（水相）の 2 種類が考えられる。硝酸成分系廃液については、フッ素成分の一部が硝酸に溶解していると推測されるが、ガラス固化前に蒸発濃縮操作により気体として排出されるため、六ヶ所再処理工場から発生する硝酸成分系廃液と同等の扱いとして差し支えないと考える。そのため、本研究で対象とするフッ素系廃棄物は、フッ素成分で構成する廃溶媒とする。

## b) フロンガスの処理技術(一般産業)

一般産業におけるフッ素系廃棄物の処理事例としては、フロンガスの処理が挙げられる。フロンガスは冷蔵庫やエアコンなどに使用されているが、オゾン層破壊物質の1つとされており、環境中への放出を法令により禁じられている。フロンガスの処理方法としては、環境省が制定しているフロンガス破壊処理[37]のガイドラインに則り、加熱による分解反応による処理等が行われる。処理方法は、混焼処理法と専用処理法の大きく2つに分類される。混焼処理法は、都市ゴミ処理設備の焼却炉を共用してフロンガスを完全燃焼させる方法である。専用処理法は、フロンガスの処理のみを目的とした処理技術であり、混焼処理法と同様の焼却処理をはじめ、化学分解や光分解などが採用されている。本研究では、代表的な混焼処理法 oyobi

専用処理法を取り上げ、具体的な処理方法と処理時の反応について整理した。調査結果を表 3.6-4 に示す。

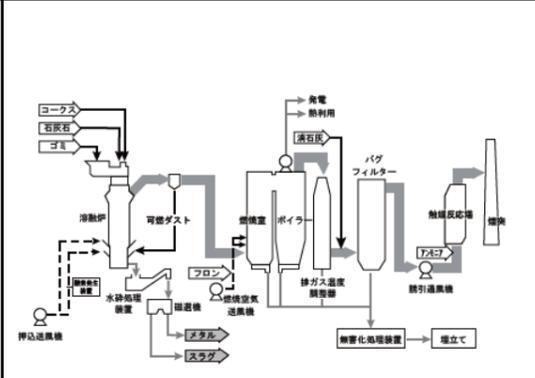
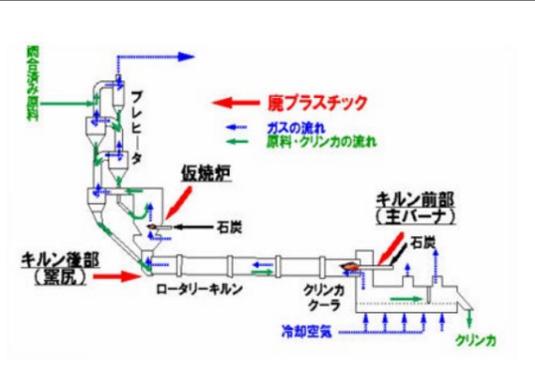
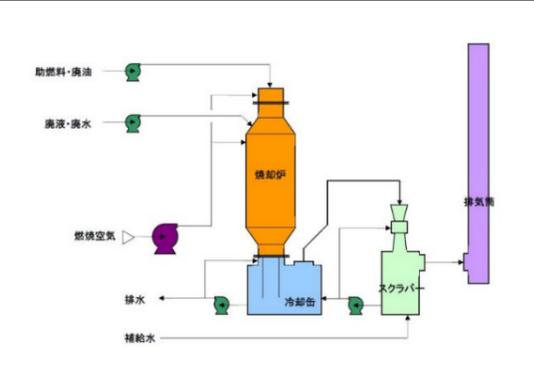
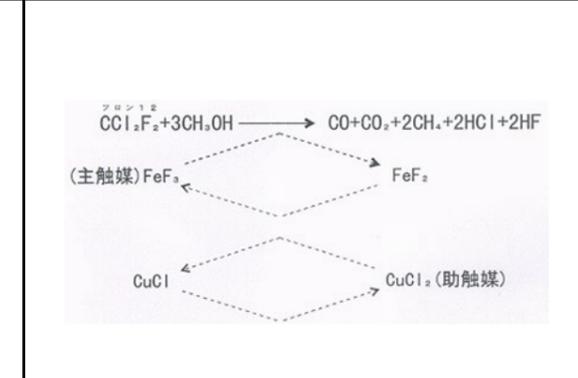
処理方法としては、フロンガスは化学結合性が高いことから、ロータリーキルン（セメントキルン）や液中燃焼などにおいて 1000℃以上の温度確保が必要となる。加熱により分解したフロンガスからは、二酸化炭素や水蒸気が発生するとともにフッ化水素や塩化水素が生成される。フッ化水素や塩化水素は腐食性が高いため、処理時に取り扱う際にはテフロン材質などの採用が必要となる。また、発生するフッ化水素への対応策としては、アルカリ剤（水酸化ナトリウムまたは炭酸カルシウム）を使用した固化処理プロセスにより処理する必要がある。

以上より、一般産業においてフッ素ガスの処理に必要とされる条件は以下となる。

- ・ 分解処理時の高温の確保
- ・ 分解生成物(塩化水素、フッ化水素)による腐食防止
- ・ アルカリ剤(水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム)による固化処理

本研究で想定されるフッ素系廃棄物は、フロンガスと違い液体として発生するが、HFCを例とした場合、低気化熱（低温で気化しやすい）の性質を有するため、フロンガスと同様の加熱処理を用いた技術に対しても適用性が期待できると考えられる。一方で、加熱処理によるフッ酸の発生が一般産業と同様に懸念されるため、フッ酸の処理を行うアルカリ水溶液等を用いた処理工程が必要となる。

表 3.6-4 一般産業におけるフロンガス処理技術の整理結果 [33]～[35]

処理技術	混焼処理法		専用処理法	
	廃棄物混焼法方式	セメント・石灰焼成炉混入法方式	炉内分解型液中燃焼法方式	触媒分解方式
処理例	 <p>都市ガスゴミ化焼却炉 (*1)</p>	 <p>セメントキルン法 (*2)</p>	 <p>液中焼却装置 (*3)</p>	 <p>触媒分解反応 (*4)</p>
処理方法	<p>ロータリーキルン内部にフロンガスを流入させ、過剰の酸素環境下で、メタンなどの助燃剤を加えて高温で燃焼させる。発生する分解生成物 (HCl、HF) は、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> または NaOH 水溶液により吸収除去する。</p>	<p>ロータリーキルンにフロンガスとともにセメント原料を導入する方法で、1400℃以上の高温で分解する。分解生成物 (HCl、HF) はセメントに吸着させることで、CaCl<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub> 固化体廃棄物として取り出すことが可能。</p>	<p>縦型燃焼炉の上部からフロンガスとプロパンなどの助燃剤、空気、水を導入し、約 1200℃で過熱蒸気により分解する。発生する分解生成物 (HCl、HF) は直接アルカリ水溶液に吹き込んで吸収除去する。</p>	<p>フロンガスと水を約 400℃の触媒充填層にて反応させて、分解処理させる。発生する分解生成物 (HCl、HF) は直接アルカリ水溶液に吹き込んで吸収除去する。</p>
処理反応例	$\text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{HCl} + 2\text{HF}$		$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO} + 3\text{HCl} + 3\text{HF}$	$\text{C}_\alpha\text{Cl}_\beta\text{F}_\gamma + \{(\beta + \gamma)/2\}\text{H}_2\text{O} + \{\alpha - (\beta + \gamma)/4\}\text{O}_2 \rightarrow \beta\text{HCl} + \gamma\text{HF} + \alpha\text{CO}_2$

\*1：浦野、加藤、資源環境対策、38p165～186 (2002) [29]

\*2：東京都環境局、[https://www.kankyo.metro.tokyo.lg.jp/resource/recycle/plastic\\_waste/promotion\\_rules/main\\_technique/baking\\_cement.html](https://www.kankyo.metro.tokyo.lg.jp/resource/recycle/plastic_waste/promotion_rules/main_technique/baking_cement.html)、アクセス日：2023年12月14日

\*3：月島環境エンジニアリング、  
<https://www.tske.co.jp/products/index.php/item?cell1003=%E5%BB%83%E6%B6%B2%E3%83%BB%E6%8E%92%E6%B0%B4%E5%87%A6%E7%90%86%E8%A3%85%E7%BD%AE&label=1&cell1004=&name=%E6%B6%B2%E4%B8%AD%E7%87%83%E7%84%BC%E8%A3%85%E7%BD%AE&id=1>、アクセス日：2023年12月14日

\*4：株式会社小松製作所、<https://www.jst.go.jp/pr/report/report28/details.html>、アクセス日：2023年12月14日

### c) 原子力分野におけるフッ素系廃棄物の処理[38]

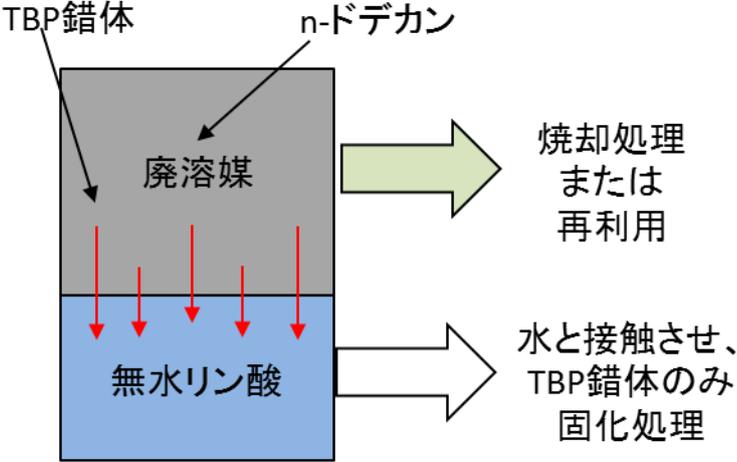
本研究では、フッ素系溶媒を使用した MA 抽出と類似する六ヶ所再処理工場の分離プロセスから発生する廃溶媒の処理方法を参考として、原子力特有の条件を整理する。整理結果を表 3.6-5 に示す。

再処理工場で発生する廃溶媒は、溶媒再生設備へ集められ、溶媒中に含まれる TBP (Tri-butyl Phosphate : リン酸トリブチル) 抽出剤および溶媒劣化物 (DBP (Di-butyl Phosphate : リン酸ジブチル) など) を取り除き、可能な限りリサイクルすることを基本としている。廃溶媒の処理は、焼却炉による加熱処理が基本とされている。一方で、廃溶媒中に TBP 抽出剤が含まれているため、TBP の熱分解を回避する観点から直接焼却炉で加熱処理することができない。そのため、再処理工場では、真空蒸留法による TBP の蒸留分離や、無水リン酸を用いた TBP の除去後に焼却する方法が取られている。また、廃溶媒中には微量の放射性物質が含まれるため、高線量を考慮した処理機器の安全設計が必要となる。これらの処理方法を整理すると、原子力分野における廃溶媒処理に対して必要な条件は以下となる。

- ・ 廃溶媒と抽出剤を分離させること
- ・ 加熱により分解処理が行えること
- ・ 高線量を考慮した安全設計 (遮蔽、臨界など)

本研究のテーマ1では、C、H、O、Nを骨格とするアミド系抽出剤 (DGA 系抽出剤) のフッ素系溶媒に対する溶解性試験を実施しており、フッ素系溶媒と DGA 系抽出剤との親和性が高いことが確認されている。フッ素系溶媒と DGA 系抽出剤の組み合わせを仮定した条件では、六ヶ所再処理工場で使用される TBP 抽出剤と違いリン酸系の有毒ガスが発生しないため、フッ素系溶媒と DGA 系抽出剤を分離せずに直接焼却処理が可能となる。これにより、廃溶媒と抽出剤の分離工程の削減が期待できる。

表 3.6-5 再処理工場における廃溶媒の処理方法

対象廃棄物	廃溶媒（有機相）
処理方法	
処理条件	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 廃溶媒中に含まれる抽出剤（TBP 錯体）を回収する</li> <li>・ 抽出剤を回収した廃溶媒を焼却により分解処理させる</li> </ul>
フッ素系溶媒を適用した場合の特徴	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ C、H、O、N 成分で構成する抽出剤のため、フッ素系溶媒とともに焼却処理が可能となることから抽出剤の回収操作が不要</li> <li>・ n-ドデカンに比べて放射線に対する安定性が高い（研究テーマ 1 成果）ため、廃溶媒が発生しにくい</li> </ul>

#### d) フッ素系廃棄物の処分[39], [40]

一般産業のフッ素系廃棄物の処分方法は、埋設処分とされている。しかしながら、近年において、埋設箇所が不足していることからフッ素を用いた製品はリサイクルを基本としている。原子力分野においても一般産業と同様に高レベル放射性廃棄物は、ガラス固化体としてキャニスターに詰めた上で深地層に埋設処分される。一般産業および原子力分野に共通して埋設処分が適用されていることと、本研究で想定するフッ素系廃棄物には、放射性物質が含まれていることから、埋設処分が適切な処分方法であると考えられる。本検討では、フッ素系廃棄物を埋設処分することを前提に埋設処分時の制約条件を整理する。

埋設処分として留意する観点は、大きく分類すると土壌汚染、地下水の水質汚染、埋設作業時の労働安全衛生である。上記の 3 つの観点からフッ素系廃棄物を埋設する際の制約条件を整理した。

#### i. 土壌汚染

土壌汚染対策法は、土壌に対する特定有害物の汚染状況を把握すること、および汚染

による人間への健康被害防止を目的として、2002年5月29日に環境省より制定されている。本対策法では、フッ素の土壌への含有量に対する規定が定められており、フッ素およびその化合物は特定有害物質に指定されている。フッ素の土壌への含有量制限は、4000 mg/kgとされているため、埋設処分時には含有量制限値を下回るような条件が必要となる。

## ii. 地下水の水質汚染

原子力分野では、深地層処分を採用していることから、高レベル放射性廃棄物と地下水の接触による地上への流出に留意した処分設計が求められる。地下水に対するフッ素の溶出量制限については、土壌汚染対策法から0.8 mg/L以下と定められているため、本基準を下回るような条件が必要である。

## iii. 労働安全衛生

作業員への労働安全衛生として、作業環境基準に係る管理濃度が厚生労働省より規定されている。フッ素の管理濃度としては、フッ化水素を取り扱う場合、0.5 mg/kgに定められている。また、原子力分野では、放射性物質を取り扱う際に作業員の管理区分が以下のグリーン区域、イエロー区域、レッド区域に分類されており、被ばく低減に向けた作業が必要とされる。

- ・グリーン区域：外部放射線に係る線量率が12.5 μSv/h以下の作業場所
- ・イエロー区域：外部放射線に係る線量率が500 μSv/h以下の作業場所。ただし、作業頻度が高い箇所では、25 μSv/h以下とする。
- ・レッド区域：外部放射線に係る線量率が500 μSv/hを超える作業場所

## ④ MA抽出プロセスの適用に向けた課題の整理

本項では、フッ素系スーパー溶媒のプロセス上の安全性、既往プロセス機器への適用性、MA抽出プロセスから発生するフッ素系廃棄物に対する処理・処分の条件について整理した。以下に本項で調査・整理した結果を示す。

### 1) フッ素系溶媒固有の安全性

国外の再処理関連施設の事故教訓により得られた知見や国内で定められる再処理工場向けの技術基準に基づき、溶媒を使用する際の考慮事項を抽出した。抽出した考慮事項からMA抽出プロセスにフッ素系溶媒を適用した際の工学的効果および課題点は以下である。

#### <工学的効果>

- ・引火点を有さないため、火災・爆発のリスクが低い
- ・芳香族炭化水素を含まないため、硝酸との反応によるニトロ化が発生しない
- ・高線量下で安定な構造を維持するため、溶媒劣化が起こりにくい

#### <課題点>

- ・低沸点である場合、シビアアクシデント（蒸発乾固）の進展速度が増加する
- ・フッ素系溶媒の放射線に対する安定性により、抽出剤劣化速度が増加する

研究テーマ 1 より DGA 系抽出剤-フッ素系溶媒に長鎖カルボン酸等の添加試薬を加えることで抽出剤のフッ素系溶媒への溶解性向上と共に、抽出剤劣化速度の抑制が確認できている。そのため、添加試薬を加えた混合溶媒を想定することで上記のフッ素系溶媒の放射線への安定性による抽出剤劣化の課題が解決できると考えられる。また、添加試薬を加えた混合溶媒は、フッ素系溶媒が有する難燃性の性質を喪失するが、抽出剤の再利用を行わずに直接に混合溶媒ごと焼却して酸化物とするプロセスなど[41]を組み合わせることも廃溶媒の処理において効果的と考える。

## 2) プロセス機器への適用性

フッ素系溶媒の既存プロセス機器への適用性については、抽出器の候補としたミキサセトラ、パルスカラム、遠心抽出器に対して、すべてに対応可能である。フッ素系溶媒を適用した場合、従来溶媒の n-ドデカンと比べ、以下の工学的効果および課題点が考えられる。

#### <工学的効果>

- ・ミキサセトラ：比重差が大きいため、水相と有機相が分離しやすく、滞留時間が短い
- ・遠心抽出器：比重差が大きいため、遠心分離による水相と有機相が分離しやすい

#### <課題点>

- ・ミキサセトラ：溶媒の比重増大により、インペラでの攪拌性が低下する可能性がある
- ・パルスカラム：パルセーションによる液体/気体の平衡反応が複雑化する
- ・遠心抽出器：実用化レベルまでの実績が他抽出器よりも少ない

フッ素系溶媒の既存プロセス機器の適用性検討からフッ素系溶媒の物性情報や機器の特徴を勘案するとミキサセトラを用いた処理が MA 抽出プロセスとして扱いやすいと考えられる。今後は、研究テーマ 5 で実施したミキサセトラの流動性の結果を基に、インペラ形状の改善検討、工学規模実証に向けたデータ取得が必要と考える。

## 3) フッ素系廃棄物の処理・処分

フッ素系廃棄物の処理については、一般産業におけるフロンガス処理技術を参考とし、高温加熱処理によりオフガス（水蒸気、二酸化炭素など）とフッ酸に分解させることで処理が可能である。また、再処理工場における廃溶媒処理の条件から、フッ素系溶媒と DGA 系抽出剤の組み合わせでは、廃溶媒と抽出剤の分離工程が不要となることが期待でき

る。

フッ素系溶媒の処分については、国が定めるフッ素に対する規制や原子力分野における放射性廃棄物の管理区分の規定を制約条件として、埋設処分により処分可能な見通しを得た。

## ※ まとめ

フッ素系溶媒は種々のメリットを有し、特徴を有する。ラボ内での抽出試験のみならず、これらの特徴が社会実装時にどのように影響するか、どのような課題が想定されるかを検討した。令和4年度、5年度の取り組みで、既往のドデカン系に対して安全性がどのように変化し得るか、既往プロセスとどのような差異が生じるのかを、既往の世界での再処理施設での事故に関する文献調査で明らかにし、また、使用できる工学機器、発生し得る廃棄物とその処理が既往プロセスで可能かといった社会実装上重要な検討を実施した。その結果、難燃性であるという特徴から再処理工場の安全性が向上すると考えられ、また、既往の装置、一般産業でのフッ素系化合物の処理プロセスを用いることが可能であり、社会実装性が高いことが示唆された。工学プロセス上、溶媒の物性値のあるべき値の範囲、特性などを想定して溶媒分子の探査を行うことも可能であると考えられ、今後実装のために具体的な概念設計をするに際しては、今回開発した AACE なども用いつつ、プロセスと溶媒仕様の結節を図りながら、溶媒探査（チューニング）をすることが重要であろう。以上を要約するに、より性能が高く、MA 分離用抽出剤が有する課題点を解決し得る溶媒を探査することで、より安全、社会実装可能なシステムを構築し得ることが明らかとなった。

## 参考文献

- [28] 動力炉・核燃料開発事業団、東海再処理施設アスファルト固化処理施設における火災爆発事故調査委員会第8回会合資料、1997年6月
- [29] 原子力百科事典 ATOMICA、世界の再処理施設における火災・爆発事故  
([https://atomica.jaea.go.jp/data/detail/dat\\_detail\\_04-10-03-03.html](https://atomica.jaea.go.jp/data/detail/dat_detail_04-10-03-03.html))
- [30] 原子力百科事典 ATOMICA、旧ソ連における南ウラル核兵器工場の放射線事故（キシュテム事故など） ([https://atomica.jaea.go.jp/data/detail/dat\\_detail\\_09-03-02-07.html](https://atomica.jaea.go.jp/data/detail/dat_detail_09-03-02-07.html))
- [31] 原子力百科事典 ATOMICA、セラフィールド再処理工場の技術開発と現状  
([https://atomica.jaea.go.jp/data/detail/dat\\_detail\\_14-05-01-17.html](https://atomica.jaea.go.jp/data/detail/dat_detail_14-05-01-17.html))
- [32] 日本原子力研究所、トムスク-7再処理施設で発生した反応性物質を含む溶媒と硝酸の熱分解反応に関する反応速度と反応熱（JAERI-Tech 96-056）、1996年12月
- [33] ]原子力規制委員会、再処理施設の技術基準に関する規則（令和2年度 原子力規制委員会規則第9号）」、2020年4月1日
- [34] Vertrel XF Technical Information ([https://www.chemours.com/ja/-/media/files/vertrel/vertrel-xf-technical-information.pdf?rev=6bbf12c762184208866929efb19ec\\_091](https://www.chemours.com/ja/-/media/files/vertrel/vertrel-xf-technical-information.pdf?rev=6bbf12c762184208866929efb19ec_091))

- [35] 日本原子力学会再処理・リサイクル部会、核燃料サイクル施設シビアアクシデント研究ワーキンググループフェーズⅡ報告書 「再処理施設において想定される事故の影響評価手法の現状と課題」、2017年1月31日
- [36] 鷺谷 他、「高速炉燃料再処理用遠心抽出機の開発」、サイクル機構技報No. 21 (p23～32)、2003年12月
- [37] フロン類破壊基準等検討会、フロン類破壊に関する基本的な考え方、  
<https://www.env.go.jp/press/files/jp/2755.html>、2001年9月4日
- [38] 原子力百科事典 ATOMICA (2023年12月14日時点)  
[https://atomica.jaea.go.jp/data/detail/dat\\_detail\\_04-07-02-10.html](https://atomica.jaea.go.jp/data/detail/dat_detail_04-07-02-10.html)
- [39] 百田邦堯、環境と資源から見る フッ素技術 ～固定化・リサイクル・規制～、2010年2月
- [40] 日本原子力研究開発機構、原子力施設における放射線作業管理について 資料2、2015年9月10日
- [41] 柿木 他、2021年原子力学会春の年会、難燃性低気化熱希釈剤とCHON抽出剤を用いたプロセスによるMA分別保管技術の開発 [2I01]、2021年3月18日

### 3.7 研究推進

本研究を推進するに当たり、月に1度の定例会と、外部評価委員会を実施した。定例会では、各拠点からの研究進捗報告に加えて、プログラムアドバイザーの名古屋大学松井孝太講師による機械学習理論や過去の事例紹介、および勉強会を1回当たり2時間で2回、また、研究代表の中瀬が名古屋大学を訪問して対面での機械学習に関する議論を複数回、オンライン打ち合わせも数回行った。外部評価委員会は、各電力会社、原子力機構、電力中央研究所、再処理事業者の日本原子燃料(株)といった研究機関、会社から参加してもらい、社会実装の観点から議論を行った。また、日本原子力学会 2022 春の年会では再処理リプロセッシング部会でのシリーズ発表を行った。ここでは松井孝太講師にもシリーズ発表に加わってもらい、部会での原子力システム研究の紹介、発信ができた。また、研究代表の中瀬が参画している日本原子力学会研究専門委員会「処分分離変換委員会」でのワーキンググループ活動において、軽水炉サイクルに元素分離プロセスを導入した際の利得について、「技術特性マトリクス」を各研究機関や大学等からの参加者とともにまとめ上げる作業を行ったが、その際に本研究でのフッ素系溶媒での MA 分離技術を導入した場合のシナリオについて検討することができた。これは、本研究における工学適用、社会実装の検討につながる重要なアクティビティであったと考える。

#### 4. 結言

本研究では、MA 抽出の諸課題を解決し得るフッ素系スーパー溶媒を機械学習も援用して探査するスキームを開発した。当初の計画を超える成果が得られたため、以下に概説する。

溶媒抽出のためにはまず抽出剤が溶媒に溶解する必要がある、多様なフッ素系溶媒での溶解性試験結果を基に、溶解性を推算するスキームを作成した。その上で抽出率を溶媒分子構造から推算するモデルを作成した。申請時には Am の模擬物質を用いた実験のみの計画であったら、研究進捗、研究環境の整備が進み、実際の Am についても多様な溶媒での抽出データ取得と抽出率推算モデルができた。このとき、化工物性の一つであるハンセン溶解度パラメータ (HSP) を用いることが適することを明らかにした。このとき、スーパー溶媒として 1. 単体のフッ素系溶媒、2. フッ素系溶媒に別試薬を溶解させた混合系溶媒 を候補として選定することとした。単体のフッ素系溶媒は放射線に対して安定であるが故に溶解させた抽出剤が活性種の影響を大きく受けて放射劣化が早まる傾向が見られた。これを解決するため、長鎖カルボン酸を溶解させると抽出剤の放射線劣化の影響が大きく緩和されることを明らかにするとともに、放射線分解により発生する化合物も同定し、メカニズムを明らかにした。

溶媒分子候補を逆設計するスキームも開発した。1. 溶媒の HSP 値を 3 次元の HSP 空間にプロット、2. 抽出率の大きさに応じてクラスタリング、3. 高抽出率のクラスターに HSP 値が含まれる分子をデータベースから抽出、4. 人間の目で不適切な分子を除去、5. ランク付け の手順により溶媒探査を実施し、その例を示した。混合物の HSP 値は加重平均で表現できることを利用し、混合溶媒の逆設計までを可能となった。不適切な分子とは、明らかに合成が難しい化合物、実験者の知見で不適と既にわかっている系統の分子等である。このような人間のエキスパートが介在する機械学習 (Human-in-the-loop machine learning) がアクチノイド化学における機械学習では重要であること示した。ただし、推算精度の向上とさらなる検証は今度の課題とした。

実際の Am の抽出データを取得できたことから、当初は想定していなかった転移学習 (Transfer learning) による模擬元素から実際の Am の抽出を推算する手法を適用できた。転移学習には外装的推算の誤差評価理論が未構築といった課題があるが、転移学習の利用により、1. 模擬物質の希土類からターゲットの Am 抽出率の推算モデル効率的な作成、2. Am 抽出率が高く、抽出したくない希土類元素 (性質の似た模擬元素) の抽出率が低い溶媒の選定、という革新的な溶媒探査手法が構築された。更にこれらの機械学習スキームは統合機械学習環境として、Acceleration of Actinide Chemistry Experiment (AACE) と名付けたアプリケーションにまとめた。これらは想定を大きく超える成果である。実際に溶媒を探査する際には、環境指標、毒性、法令区分、値段などを併せて検討する必要があるが、容易に実装可能となった。機械学習を実験と合わせて進めることができるシステム開発により、今後の技術開発に役立つと期待される。

以上により、熱力学データ (抽出率) 取得、溶媒化工物性取得や推算、計算科学によるエネルギー物理量の取得、メカニズム研究、さらにはミキサセトラ試験による工学適用性の向上、社会実装に向けた工学的課題の検討までを結節させた原子力システム研究を完遂した。溶媒探査スキーム開発のみならず、フッ素系溶媒を用いた連続多段抽出の実証により TRL を高めることができたことは社会実装上、大きな一歩である。メカニズム解明の観点からも、第一原理計算や単結晶 XRD、放射光 XAFS、X 線溶液散乱実験によって溶媒抽出分野のフロンティアである

溶媒効果について検討する道筋をつけた。以上、当初の研究目標に対して、想定以上の成果が得られ、3年間の溶媒探査プロジェクトは成功裏に完了することができた。各項目のまとめを以下に示して結びとする。

### (1) 熱力学データの取得

本サブテーマでは、当初の目的に対して想定以上の成果が得られた。例えば、Am の模擬物質に加えて、当初計画になかった実際の Am の抽出実験も実施でき、抽出率の推算モデルの作成、思いがけずフッ素系溶媒では抽出剤が放射線影響を受けやすい点について、混合溶媒とすることで影響を緩和できることなどが明らかになっている。

まず、連続多段抽出や放射線影響、溶媒物性測定に必要な T2EHDGA 抽出剤を大量合成した。また令和5年度は CPMO や ADAAM についてもフッ素系溶媒への適用性探査のために、溶解性試験と抽出実験を行った。また、令和3年度は多様な構造の非フッ素系、フッ素系溶媒での抽出データを取得し、令和4年度はより溶媒物性を容易に変更可能な混合溶媒系での検討を重点的に進めた。令和5年<sup>o</sup>にはこのための溶解性試験、抽出実験を行った。系統的な抽出実験により、機械学習に用いるデータテーブルを拡充できた。機械学習により抽出剤の溶媒への溶解性の推算、抽出率の推算を可能とした。また、当初の計画には無かったが、特記事項として実際の MA として Am の抽出実験を可能とし、トレーサー Am を用いた抽出実験を開始した。これにより、初年度既述した機械学習スキームのうちの1つである転移学習に供するデータが取得可能となった。工学適用性上も極めて重要な抽出に及ぼす放射線影響を東京工業大学 Co-60 照射室において有機相試料にγ線照射し、抽出実験、劣化挙動を調査し、フッ素系溶媒が極めて安定であること、それがゆえに有機相中の抽出剤が活性種の影響で劣化が早まること、長鎖カルボン酸の添加でこれを緩和させることができることまでを明らかにした。溶媒探査としても、単一の溶媒分子、並びに混合溶媒を探査できるように整備した。この時、HSP 値が重要であることを明らかにした。HSP 値は溶媒分子構造から推算することが可能であり、HSP 値を介して多様な物性や溶解性などを推算可能である。多様な条件の絞り込みにより最終的なスーパー溶媒候補は変わり得るが、今回の設定条件について適切と思われる溶媒分子構造の絞り込みに成功した。今後は抽出データの拡充と、転移学習利用の高度化、人間介在型機械学習の更に高度なスキームの整備を目指す。

### (2) 新溶媒による抽出挙動シミュレーションのための化工物性データ取得

本サブテーマは、当初の目的に対して想定以上の成果が得られた。物性値測定と計算値との検証を目標としていたが、更に機械学習での物性値推算まで取り組むことができた。

まず、再処理における MA 抽出の候補溶媒であるフッ素系スーパー溶媒を見出すことを目指した MI 分析の実施に向けて、実データとして必要な溶媒の化工物性データの測定を実施した。抽出性能と相関を持つことが期待される化工物性である、誘電率、比熱、水分量、表面張力、密度（比重）、屈折率を測定対象とした。令和5年度は、令和3年度に導入した測定環境を実際に使用して、これら化工物性データの計測を継続した。特に、フッ素系溶媒と長鎖カルボン酸の混合溶媒の物性値を中心に取得した。機械学習計算で推算された物性値と実測値との検証まで実施し、推算しやすい物性値と推算しにくい物性値が明らかとなった。溶媒物性を

取得する環境を構築したため、今後は継続的にデータの拡充を行いつつ、機械学習を適切に用いて、推算モデルの高度化を行う。

### (3) 計算検討

本サブテーマは、当初の目的に対して化学計算としては想定通り、機械学習検討については想定以上の成果が得られた。令和3年度に作成した解析体系や予備計算結果を反映し、理論計算による抽出支配因子の解析を実施した。理論計算により得られた物理量と実験による抽出率などの物理量との相関性を評価することで、抽出特性を支配する物理的・化学的因子の特定を試みた。希土類 TMDGA 錯体は、抽出剤である TMDGA が 3 つ配位し、さらに電荷中性条件を満たすように  $\text{NO}_3^-$  イオンが 3 つ外圈的に配位した  $\text{Eu}(\text{TMDGA})_3(\text{NO}_3)_3$  錯体が安定であることが分かった。さらに、実験抽出率と抽出錯体の構造との相関関係について評価したところ、Eu-O 間結合の 2 次伸長および Eu-O 間結合の結合角分散との間に高い正の線形相関が見出された。しかし、メカニズム研究ではなく機械学習で用いる目的ならば、最終的には初年度に実施した 1:1 錯体のコストを抑えた計算で十分である可能性が強く示唆された。また、大規模第一原理 MD 計算による現実系の模擬と実験・理論計算へのフィードバックについても、現在の計算機環境では計算時間を延長してもさらに有益な知見を得ることは、機械学習で抽出率を推算する目的であるならば不要である可能性が示唆された。なぜならば、今回の推算対象である抽出率は実験そのものに 10% 程度の誤差が載るため、計算精度を上げて実験値の誤差により精度が出せない可能性が有るためである。溶媒効果の検討としては、ドデカンおよび HFC を考慮した第一原理 MD 計算を実施し、抽出錯体と溶媒との相互作用を検討した。いずれの溶媒系においても、錯体近傍での電荷中性が満たされていることが、有機相中の抽出錯体の安定性の観点からは重要であることが確かめられた。

機械学習検討としては、転移学習 (Transfer learning) による模擬元素から実際の Am 抽出を推算する手法を用いた革新的な溶媒探査手法を構築した。機械学習における最新手法を適用する事例としても価値ある検討であると考えられる。ただし、精度の向上や適切な転移学習モデルの選定などは今後の課題である。最終的には機械学習スキームを統合機械学習環境としてまとめ、アプリケーション化した (Acceleration of Actinide Chemistry Experiment (AACE)) によって人間界剤型機械学習の重要性まで踏み込んだ。これらは想定を大きく超える成果である。

### (4) 錯体の構造解析

本サブテーマは、当初の目的に対して想定通りの成果が得られた。単結晶 X 線構造解析では、MA 元素の模擬となる Ln を用い、幾つかの典型的なアクチノイド抽出剤との単結晶試料の作製と構造解析を試みた。幾つかの典型的な MA 抽出用の抽出剤を用いて単結晶の作製に成功した。実際に得られた単結晶試料を用いて単結晶 X 線構造解析を実施することで錯体構造を明らかにした。さらに、得られた結晶構造、および結晶構造データベースに登録されている構造情報を基に、その結合特性など相互作用の特徴を議論し、配位元素のドナー性違いによる錯形成能力の変化が結合長に反映されることや、錯形成能力の変化が骨格構造の歪みや配位子間の立体反発などに起因することを明らかにした。これらの結果は、抽出剤による抽出

挙動等を議論、予測する指標となり得る。また、放射光 EXAFS では、SPring-8 内の原子力機構専用ビームライン BL22XU において T2EHDGA により希土類元素を抽出した抽出錯体の XAFS データを取得し、結晶構造モデルに基づいた解析により結合距離、配位数、熱振動因子、位相シフトなどの構造パラメータを算出した。その結果、結合距離や熱振動因子は溶媒の種類によって僅かに異なり、溶媒と Eu に配位した抽出剤との相互作用により配位子の結合力や分子の運動状態が変化することを明らかにした。これらの構造パラメータは溶媒が錯形成、抽出特性に及ぼす影響を理論的に予測する上で重要である。最終的には機械学習にも供した。

#### (5) 連続多段抽出と分離プロセス解析

本サブテーマは、当初の目的に対して想定通りの成果が得られた。ホットラボ用にコンパクトに設計された小型多段式ミキサセトラを用いて、まず廉価な Isopar L を用いた流路と装置内流動の確認を行った。その後、バッチ試験で抽出条件を策定し、連続抽出実験を行った。バッチ式での抽出率が低い条件では全く濃縮されず、バッチで抽出率が 50% を越える条件では段数が進むごとに抽出が進み、良好な多段式の抽出操作に成功した。次に、フッ素系溶媒として Vertrel XF を用いた連続抽出を行った。Isopar L とは軽相と重相が入れ代わることになるが、良好に流動させることができた。一方、バッチ式では高い抽出率となったが、多段抽出では、抽出率は予想ほど高まらず、段効率が Isopar L 時より相当低いと予期された。これは、軽相である水相と、重相である Vertrel XF の比重差が、Isopar L と水の時より大きく、今回用いている攪拌子では十分にミキシングされていないことに起因すると結論付けた。しかしながら、Vertrel XF を用いてはじめて連続多段抽出実験を実施し、TRL を一段階引き上げることができた。最終年度は、実際に取得した混合溶媒の抽出特性から、多段式ミキサセトラの抽出・逆抽出シミュレーションを原子力機構が開発・整備する PARC-MA で実施した。これにより、工学試験を行う際の抽出器選定や実験条件策定、想定される性能などを推算することが可能となる。

#### (6) 工学適用に向けた課題検討

本サブテーマは、当初の目的に対して想定通りの成果が得られた。既往の、六ヶ所で用いられているドデカンからフッ素系溶媒に展開した際の安全性の仕様変化について考察し、溶媒物性が重要であることをまとめた。その上で、溶媒物性に起因して発生した世界の再処理施設での事故概要を調査し、フッ素系溶媒にすることによるメリットについて考察した。国内外の再処理工場における事故事例や技術基準調査結果を基に、フッ素系溶媒の利用に必要な安全上の技術項目を抽出した。また、フッ素系溶媒を MA 分離プロセスに適用する場合の課題や重大事故時の対応策について検討、整理した。その上で MA 抽出使用機器の技術仕様、およびフッ素系溶媒の廃棄物処理条件を調査し、フッ素系スーパー溶媒の工学適用に向けたプロセス要件を検討した。MA 抽出機器の候補としたミキサセトラ等の 3 機器について、フッ素系溶媒の特性を基に適用性を検討した結果、適用可能であることを確認し、工学規模実証試験の必要性等を課題として整理した。また、フッ素系廃棄物の処理については、一般産業での処理技術と原子力特有の要求条件を調査し、適用可能な処分方法を検討した。その結果、フッ素系廃棄物を高温加熱処理することでオフガスとフッ酸に分解した上で、放射性廃棄物

の管理規定を制約条件として埋設処分可能な見通しを得られた。以上により、工学適用に向けた課題を抽出し、今後の工学規模実験への見通しを付けた。

以上