

選択的レアメタル回収剤の理論設計：

第一原理分子動力学法に基づく微視的溶媒和理論とその工学への応用

Theoretical design of rare metal extractants:

Microsolvation theory based on *ab initio* molecular dynamics simulation

お茶の水女子大学大学院人間文化創成科学研究科 森 寛敏

【背景】

我々の生活を支える電子機器，排ガス浄化触媒システムには，Co・Pt・Pd 等の「レアメタル」が多用されている．レアメタルの産地は，中国・アフリカ・南北アメリカに偏在し，我が国の生活・経済はこの点において，外国に依存している．我が国が，今後も産業競争力を維持していくため，大量に廃棄されるスクラップ（都市鉱山）から，有用元素を上手くりサイクルする技術の開発が求められている．

本研究では，Pd の回収に焦点を当てた．Pd は，溶媒中，二価閉殻イオン： Pd^{2+} として存在する．従来， Pd^{2+} をスクラップ中より回収する方法として，クラウンエーテル骨格をもつ大環状分子による化学抽出の試みがなされてきた．大環状分子の骨格を候補総当たりに変化させた実験から，キレート元素として O と S を 2:4 の割合で含む SuperLig が，現時点で最も高い Pd^{2+} 抽出効率をもつことが知られている．だが，他金属のキレート回収効率に比べると，SuperLig の Pd^{2+} 回収効率は低い．本研究の目標は， Pd^{2+} 回収効率最適化のためのキレート分子設計指針を理論的に導くことである．第一原理分子動力学シミュレーション法を，レアメタルイオンの溶液錯体化学に応用し，レアメタルの抽出リサイクル技術の開発促進への寄与を目指した．

【方法】

クラウンエーテル (18-crown-6) ・チアクラウンエーテル・SuperLig の 3 種の大環状キレートによる，水相での Pd^{2+} イオンの捕捉動力学を，カー・パリネロ (CP) 法に基づくメタダイナミクス計算により追跡した．密度汎関数として BLYP を，擬ポテンシャルには Goedecker 型のものを適用し，298 K の条件で 50 ps に亘るシミュレーションを行った．

【結果と考察】

解決すべきは，従来提案された Pd^{2+} 抽出キレート剤の内，何故，SuperLig が最も高い Pd^{2+} 回収効率を示したかということである． Pd^{2+} イオンは，平面四配位構造を好む比較的ソフトな金属イオンである．従って，ソフトな配位元素である硫黄を二つしかもたない SuperLig が，硫黄のみをもつチアクラウンエーテルに比べ高い Pd^{2+} 親和性を示すことは，古典無機化学の知識だけでは説明できない．実際に，CP 法に基づき各キレート剤の Pd^{2+} 結合自由エネルギーを求めたところ，その結果は，チアクラウンエーテル < SuperLig ($9.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) > クラウンエーテル ($28.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) となり，古典無機化学に反する結果は得られなかった．一方で，CP 法より得られた自由エネルギープロファイルを SuperLig とチアクラウンエーテルで比較すると，各環状キレートが Pd^{2+} を捕捉するために超えなければならない自由エネルギー障壁は，それぞれ $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ および $6.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ となり，SuperLig の方が速度論的にキレート捕捉されやすい状況にあることが分かった．これは，レアメタルキレート回収剤の設計には，分子の揺らぎを考慮したりガンド設計が必要であることを示している．