

## 塩化ナトリウム結晶の臭素イオン取り込み機構の解明

白川 善幸, 津川 侑平

同志社大学理工学部化学システム創成工学科

**概要** 日本の製塩プロセスで作られた NaCl 結晶には海水由来の不純物イオンが比較的多く含まれている。一般的に結晶製品に含まれる不純物の多くは製品中に残存した母液に由来しており、高純度、高品質な塩の製造において依然として残る課題となっている。取込現象に由来する K および Br イオン濃度は製品中の数百～千 ppm 程度にも達し、結晶洗浄では完全に除去できないため純度低下の主要因となっているが、取込機構はよく分かっていない。この機構を理解して取込を抑制できれば、高純度 NaCl の製造コストの低減が見込まれる。一方、海外では必須微量元素であるヨウ素やフッ素を塩に添加している。しかし、これらは水溶液として噴霧されているため時間とともに揮発して含有量が低下するという課題を抱えている。F, I は Cl, Br と同様にハロゲンであることから、Cl, Br イオンの取込機構が理解できれば、F, I イオンの取り込みに応用でき、結晶内に固定化できる可能性がある。

そこで本研究では、分子動力学シミュレーションによって結晶成長初期における NaCl 結晶と NaCl-NaBr または NaCl-NaI 水溶液の界面付近の溶液構造を解析し、不純物存在下でのイオン挙動について検討を行った。その結果、結晶-溶液界面近傍における不純物イオン (Br, I) 濃度が飽和濃度よりも高く、バルク部の組成と大きく異なることが分かった。この結果は、不純物イオン濃度が未飽和濃度であっても界面近傍における局所的な過飽和によって結晶化する可能性を示唆した。また、Br と I では結晶成長速度に対し異なる不純物効果を示した。Br が存在する場合、NaCl は NaBr と固溶体を形成しやすく、また Br の脱水和エネルギーは Cl よりも小さいため、Br は脱水和しやすい。しかし、Br の成長速度は Cl よりも遅いため、Br の律速によって全体の結晶成長速度を低下させる。一方で、I が存在する場合、NaCl は NaI と固溶体を形成しにくく、I の脱水和エネルギーは Cl よりも大きいため、I は脱水和しにくい。したがって、I はほとんど結晶表面には取り込まれず、界面近傍に高濃度で存在し結晶成長速度を低下させることが分かった。

## 1. 研究目的

日本ではイオン膜を用いて海水を濃縮し、蒸発法によりさらに濃縮、結晶化させて塩が造られている<sup>1)</sup>。したがって、製品中には海水からの不純物イオン (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Br<sup>-</sup> など) が比較的多く含まれている<sup>2-4)</sup>。一般に結晶製品に含まれる不純物の多くは製品中に残存した母液に由来しており、凝集晶を構成する粒子間へ母液が取り込まれる場合と母液中の不純物が結晶表面に吸着する場合が知られている<sup>5)</sup>。塩の場合、これら以外に K<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup> が結晶格子内へ選択的に取り込まれ、固溶体を形成することが知られている<sup>6-8)</sup>。この取込現象に由来する K<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup>

濃度は製品中の数百～千 ppm 程度にも達しており、結晶洗浄では完全に除去できず、純度低下の主要因となっている<sup>9)</sup>ため、高純度 NaCl を製造するうえで、K<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup> の取り込みを防ぐことが長年の課題となっている。

一方、除去だけでなく、添加についての課題も存在する。海外では必須ミネラルである I や虫菌防止効果が期待される F を塩に添加している<sup>10)</sup>。しかし、これらは NaCl 結晶格子内へ選択的には取り込まれにくい<sup>11)</sup>ため、水溶液として噴霧することで添加している<sup>11)</sup>。そのため、時間とともに揮発し、含有量が低下するという問題を抱えている。

これらの問題の原理的な理解を進めるため、NaCl の結晶成長における不純物イオンの取り込みに関する研究が行われている<sup>12-17)</sup>。例えば、NaCl 結晶の成長速度が大きく、種結晶の純度が高いほど不純物の取り込みが抑制されることが報告されている<sup>15)</sup>。その他にも、K<sup>+</sup>は結晶表面に荒れを形成させ、NaCl の結晶成長を阻害するため、結晶の粒子径によって不純物濃度が変化することが報告されている<sup>16,17)</sup>。これらの報告によって、結晶成長過程における不純物の取り込みに関するマクロな挙動が徐々に明らかになりつつある。しかし、これらの挙動はあくまでもミクロなスケールでの現象が起因するものであるため、実験的手法では詳細なメカニズムの解析は困難である。最近では、分子動力学(MD)シミュレーションによって、結晶成長の分子レベルでの基礎的な理解が進んでいる<sup>18-21)</sup>。内田らは、NaCl 結晶と NaCl-KCl 水溶液の界面付近の溶液構造を MD シミュレーションによって明らかにしている<sup>22)</sup>。しかし、Br<sup>-</sup>や I<sup>-</sup>の分子レベルでの取り込み現象について、MD シミュレーションを用いた報告は見当たらない。そこで、本稿では NaCl 結晶へのアニオン不純物の取り込み現象を分子レベルで理解するために、NaCl 結晶と NaCl-NaBr または NaCl-NaI 水溶液の成長初期における界面付近の溶液構造を MD シミュレーションにより解析したのでその結果を報告する。また、水和エネルギーや結晶成長速度を評価することで、NaCl 結晶成長への Br<sup>-</sup>や I<sup>-</sup>による不純物効果についても考察した。

## 2. 研究方法

### 2.1 シミュレーション方法

MD 法は系を構成する全粒子の運動方程式を数値的に逐次解くことにより粒子の位置、速度を求める手法である<sup>23)</sup>。ミクロな状態を数百から数万の原子の集合体としてモデル化し、個々の粒子の運動を数値的に予測するので、微視的な運動を追跡することにより巨視的な物理量等の評価を行うことができる<sup>24)</sup>。

分子動力学法による結晶成長シミュレーションを行うにあたり、本研究では H<sub>2</sub>O 分子、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>の 5 成分でシミュレーション系をモデル化した。また、H<sub>2</sub>O 分子は剛体回転子モデルである SPC/E モデルを用いた<sup>25)</sup>。SPC/E モデルのパラメータを **Table 1** に示す。

Table 1 SPC/E model parameters

$r_{OH}$	0.1	[nm]
$\angle HOH$	109.47	[°]
$\sigma_{OO}$	0.31656	[nm]
$\epsilon_{OO}$	0.65017	[kJ/mol]
$q_H$	0.4238e	[C]
$q_O$	-0.8476e	[C]

さらに H<sub>2</sub>O 分子やイオンの各成分粒子間に働く相互作用として、

$$U_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left\{ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} + \sum_{\alpha}^{l_i} \sum_{\beta}^{l_j} \frac{Z_{i\alpha} Z_{j\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha} r_{j\beta}}$$

に示すポテンシャル関数  $U_{ij}(r_{ij})$  を使用した。

このポテンシャル関数は、第一項目のファンデルワールス相互作用や交換斥力を表す Lennard-Jones potential と第二項目のクーロン相互作用を表す Coulomb potential の和で表される。また、添え字  $i$  および  $j$  は粒子番号、 $\alpha$  および  $\beta$  は分子の相互作用点、 $l$  はその数である。また、 $Z$  は原子の電荷、 $e$  は電気素量、 $\pi$  は円周率、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率を表す。 $\epsilon$  および  $\sigma$  は Lennard-Jones パラメータであり、H<sub>2</sub>O 分子は SPC/E モデルのパラメータ、イオンについては Joung-Cheatham パラメータを使用した<sup>26)</sup>。このパラメータを **Table 2** に示す。また、異種粒子間におけるフィッティングパラメータは

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}, \quad \sigma_{ij} = (\sigma_{ii}\sigma_{jj})/2$$

に示す Lorentz-Berthelot 則により算出し、用いた<sup>27,28)</sup>。

Table 2 Joung-Cheatham parameters

	$\sigma$ [nm]	$\epsilon$ [kJ/mol]	$q$ [e]
Na <sup>+</sup>	0.2160	1.475	1.00
Cl <sup>-</sup>	0.4830	0.05349	-1.00
Br <sup>-</sup>	0.4902	0.1128	-1.00
I <sup>-</sup>	0.5201	0.1790	-1.00

## 2. 2 シミュレーション条件

結晶成長シミュレーションの種結晶 (Fig. 1 A 部)として、純粋な NaCl 結晶, ランダムに一部の Cl を Br に置換した NaCl-NaBr 結晶 (Br: 3.1-15.0 wt%) の作成を行った。作成時のシミュレーション条件および構成イオン数を Tables 3, 4 に示す。種結晶のセルサイズは 1 辺 2.820 nm の立方体としており, 初期配置は NaCl 型結晶格子となるように配置した。この条件下で 300 ps 間平衡化した後, 結晶成長シミュレーションに使用した。また, NaCl 結晶 (Br: 0 wt%) については二体分布関数により結晶構造の再現性の検討を行った。

結晶成長シミュレーションの過飽和溶液 (Fig. 1 B 部)として, NaCl, NaBr, NaI, NaCl-NaBr および NaCl-NaI 溶液モデルの作成を行った。過飽和溶液のセルサイズは  $L_x, L_y$  は 2.820 nm,  $L_z$  は溶液密度から算出しており, H<sub>2</sub>O 分子および各種イオンの初期配置はランダムに配置し, 300 ps 間平衡化した。その後, NaCl, NaCl-NaBr, NaCl-NaI 溶液については結晶成長シミュレーションに使用した。

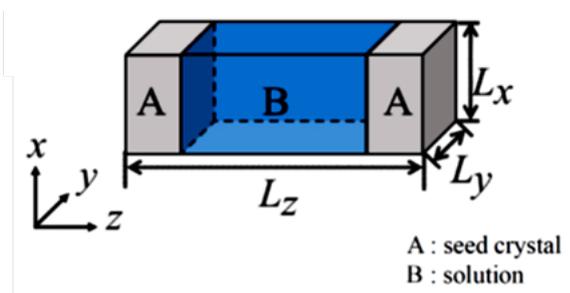


Fig. 1 The crystal growth simulation model

Table 3 Crystal simulation conditions

$L_x, L_y, L_z$	2.820	[nm]
Temperature	363.15	[K]
Step number	300000	[step]
Time step	1.0	[fs]
B.C.	PBC	

Table 4 The number of ions in the simulations

Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup> [wt%]
500	500	0	0
500	486	14	3.7
500	473	27	7.1
500	456	44	11.3
500	440	60	15.0

## 3. 研究結果及び考察

作成した種結晶の妥当性の検討を行うために, NaCl 結晶の構造の妥当性を PDF (pair distribution function) により確認した。PDF より Na-Cl 間距離 0.281, 0.488, 0.630, 0.846 nm においてピークがみられた。これらのピーク位置は NaCl 結晶の格子定数から算出した理論的なピーク位置 0.281, 0.487, 0.629, 0.844 nm とほぼ一致した。

### 3. 1 過飽和溶液のモデル化

過飽和溶液の妥当性を確認するために自己拡散係数を算出し, 評価した。298.15 K の水溶液中における各イオン (Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) の自己拡散係数の濃度依存性を見ると, いずれのイオンもイオン濃度の上昇とともに自己拡散係数が減少しており, シミュレーション値と実験値<sup>29,30)</sup>で同じ傾向が得られた。また, シミュレーション値と実験値を比較すると, MD シミュレーションによるイオンの拡散係数は実験値よりもわずかに大きい。しかし, このような不一致は他の論文<sup>31, 32)</sup>でも報告されており, すべての値が同じオーダーであることから, 定性的評価を行う上で十分な妥当性が確認された。

### 3. 2 溶液内のイオン分布

PDF を用いて NaCl, NaBr, NaCl-NaBr 水溶液中におけるイオン間の溶液構造を解析した。Fig. 2 (a)にその結果を示す。Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>間および Na<sup>+</sup>-Br<sup>-</sup>間の PDF より, Na<sup>+</sup>に対する Cl<sup>-</sup>と Br<sup>-</sup>のピークが NaCl-NaBr 水溶液中においても NaCl, NaBr 水溶液と同じ位置であることがわかる。また, 同イオン間の分布にも大きな差は見られなかった。これより, NaCl-NaBr 水溶液中において, Cl<sup>-</sup>と Br<sup>-</sup>は互いのイオン構造に干渉せず, NaCl や NaBr 水溶液と同じ溶液構造を形成していると考えられる。これは K<sup>+</sup>と Cs<sup>+</sup>や Ca<sup>2+</sup>と Sr<sup>2+</sup>などの類似性が高いイオン同士の溶液構造差は小さいことが知られている<sup>33)</sup>ことから, Cl<sup>-</sup>と Br<sup>-</sup>でも同様に, イオン

半径と電荷密度の類似性が、溶液構造差を小さくし、お互いの構造に大きな影響を与えないと考えられる。

次に、NaCl, NaI, NaCl-NaI 水溶液におけるイオン間の溶液構造を解析することで、Cl<sup>-</sup>とのイオン半径の差が Br<sup>-</sup>よりも大きい I<sup>-</sup>について溶液構造への影響を検討した。

**Fig. 2 (b)**にその結果を示す。Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>間および Na<sup>+</sup>-I<sup>-</sup>間の PDF より、Br<sup>-</sup>の場合と同じように Na<sup>+</sup>に対する Cl<sup>-</sup>と I<sup>-</sup>のピークが NaCl-NaI 水溶液においても NaCl, NaI 水溶液と同じ位置であることが分かる。一方で、Cl<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>間および I<sup>-</sup>-I<sup>-</sup>間の PDF から Cl<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>間の距離が短くなり、I<sup>-</sup>-I<sup>-</sup>間の距離が長くなっていることが分かる。つまり、NaCl-NaI 水溶液において Cl<sup>-</sup>と I<sup>-</sup>は互いのカチオン-アニオン間構造には干渉しないが、アニオン-アニオン間構造には干渉していることが判明した。また、カチオン-アニオン間構造が変化しないことから、Cl<sup>-</sup>と I<sup>-</sup>の水和状態が NaCl 水溶液や NaI 水溶液中とは異なると考えられる。これらの結果から、類似性の高いイオンは共存しても互いの溶液構造を阻害しないが、類似性の低いイオンは互いの溶液構造に干渉していることが示された。

また、イオンを取り巻く H<sub>2</sub>O 分子の構造を解析するために、イオン-酸素原子間の PDF を計算した。その結果、Na<sup>+</sup>は 0.24 nm 付近、Cl<sup>-</sup>は 0.31 nm 付近、Br<sup>-</sup>は 0.33 nm 付近において H<sub>2</sub>O 分子が水和構造を形成していることがわかった。

次に、イオンの水和数を確認するために、イオン-酸素原子間の RDF を計算した。その結果、各関数の第一ピーク部の面積から Na<sup>+</sup>は約 4.2 個、Cl<sup>-</sup>は約 5.7 個、Br<sup>-</sup>は約 5.9 個の H<sub>2</sub>O 分子に水和されていることがわかった。これらの水和位置と水和数の計算値と文献値<sup>34)</sup>を **Table 5**にまとめた。計算値が文献値とほとんど一致していることがわかる。また、**Table 5**からイオン半径が大きい Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>の順に水和数が少なくなっていることがわかる。これは、水和している H<sub>2</sub>O 分子は溶質のイオン半径が小さいほど強く水和し、イオン半径が大きくなると、水和結合力は小さくなるが、その分周りの H<sub>2</sub>O 分子との接触面積が広くなり、配位数は増大する<sup>35, 36)</sup>。本シミュレーションにおいても同様にイオン半径が小さくなることで、水和数が減少した。

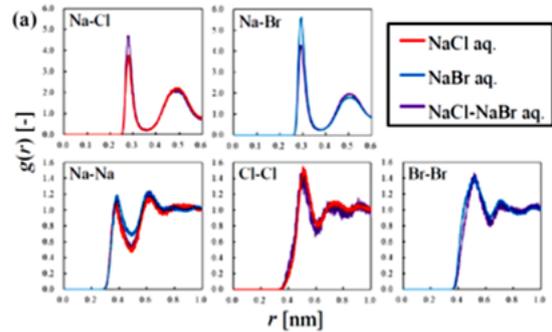


Fig. 2 (a) Pair distribution functions between the ions in NaCl (red line), NaBr (blue line) and NaCl-NaBr (purple line) bulk aqueous solutions

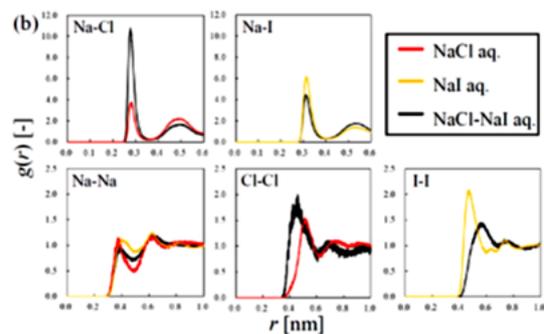


Fig. 2 (b) Pair distribution functions between the ions in NaCl (red line), NaI (yellow line) and NaCl-NaI (black line) bulk aqueous solutions.

Table 5 First hydration position and number

	Hydration position [nm]		Hydration number [-]	
	Sim. value	Ref. value <sup>48)</sup>	Sim. value	Ref. value <sup>48)</sup>
Na <sup>+</sup>	0.236	0.242	4.21	4
Cl <sup>-</sup>	0.314	0.314	5.73	6
Br <sup>-</sup>	0.328	0.333	5.94	6

### 3. 3 イオン-水間のエネルギー分布

NaCl, NaBr および NaCl-NaBr 水溶液におけるイオン-H<sub>2</sub>O 間の EDF (Energy distribution function) を **Fig. 3 (a)** に、NaCl, NaI および NaCl-NaI 水溶液におけるイオン-H<sub>2</sub>O 間の EDF を **Fig. 3 (b)** に示す。いずれの溶液においても、Na<sup>+</sup>は  $-16 \times 10^{-20}$  J 付近にピークが存在し、Cl<sup>-</sup>や Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>よりも H<sub>2</sub>O との相互作用が大きいことがわかる。Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> および I<sup>-</sup>はそれぞれ  $-9 \times 10^{-20}$  J,  $-8 \times 10^{-20}$  J および  $-6 \times 10^{-20}$  J 付近にピークが存在し、イオン半径の差が小さい Cl<sup>-</sup>と Br<sup>-</sup>

の  $\text{H}_2\text{O}$  との相互作用は同程度であることがわかる。これは前述したように、イオン半径が小さいほど水和結合力が強くなることわかっており、静電的相互作用が増大するためだと考えられる。また、 $\text{NaCl-NaBr}$  水溶液では、 $\text{NaCl}$  水溶液と比較して  $\text{Cl}^-$ - $\text{H}_2\text{O}$  間のピーク高さが低く、 $\text{Na}^+$ - $\text{H}_2\text{O}$  間のピーク高さも低くなっている。さらに  $\text{NaBr}$  水溶液よりも  $\text{Br}^-$ - $\text{H}_2\text{O}$  間のピーク高さが高く、 $\text{Na}^+$ - $\text{H}_2\text{O}$  間のピーク高さも高くなっていることが分かる。これは  $\text{Na}^+$  の共通イオン効果により、 $\text{NaCl}$  が結晶化する方向に平衡がシフトするためだと考えられる。すなわち、 $\text{NaCl-NaBr}$  水溶液中の  $\text{Cl}^-$  の安定性は  $\text{NaCl}$  水溶液中よりも低く、 $\text{Br}^-$  の安定性は  $\text{NaBr}$  水溶液中よりも高くなっていることによる (Fig. 3 (a))。

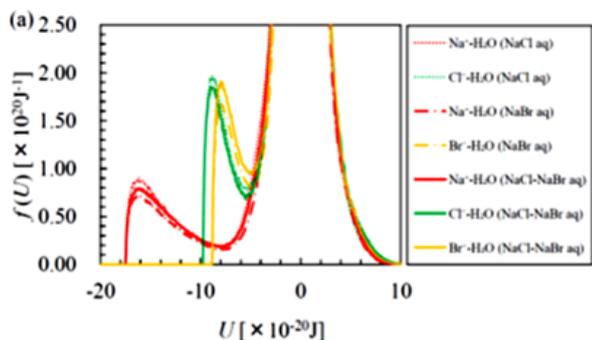


Fig. 3 (a) Energy distribution functions between two bodies of ions and  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ , and  $\text{NaCl-NaBr}$  bulk aqueous solutions.

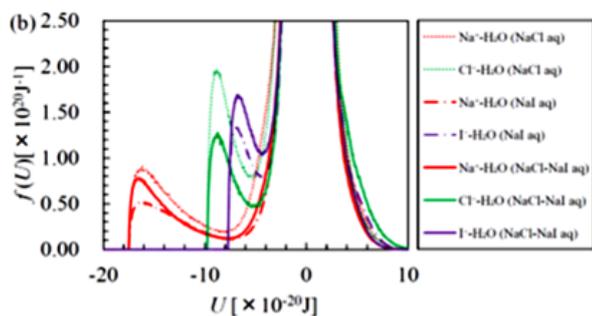


Fig. 3 (b) Energy distribution functions between two bodies of ions and  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaI}$ , and  $\text{NaCl-NaI}$  bulk aqueous solutions.

Table 6 Hydration energy [kJ/mol]

	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
$\text{NaCl aq.}$	-509.78	-342.28	-	-
$\text{NaCl-NaBr aq.}$	-460.39	-293.03	-266.61	-
$\text{NaBr aq.}$	-400.52	-	-218.76	-
$\text{NaCl aq.}$	-509.78	-342.28	-	-
$\text{NaCl-NaI aq.}$	-366.77	-151.50	-	-180.98
$\text{NaI aq.}$	-293.53	-	-	-124.27

$\text{NaCl}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaCl-NaI}$  水溶液においても  $\text{NaCl-NaBr}$  水溶液の場合と同様に  $\text{Na}^+$  の共通イオン効果により同様の傾向が得られたが、 $\text{NaCl-NaI}$  水溶液では  $\text{Cl}^-$ - $\text{H}_2\text{O}$  間、 $\text{I}^-$ - $\text{H}_2\text{O}$  間のピーク高さが大きく変化することが確認された (Fig. 3 (b))。

次に、イオン- $\text{H}_2\text{O}$  間の EDF より水和エネルギーを算出し、 $\text{NaCl-NaBr}$  水溶液中の  $\text{Cl}^-$  と  $\text{Br}^-$ 、 $\text{NaCl-NaI}$  水溶液中の  $\text{Cl}^-$  と  $\text{I}^-$  の安定性を比較検討した。その結果を Table 6 に示す。 $\text{NaCl-NaBr}$  水溶液中において  $\text{Cl}^-$  および  $\text{Br}^-$  の水和エネルギーはそれぞれ  $-293.03$  kJ/mol、 $-266.61$  kJ/mol であり、 $\text{Br}^-$  の水和エネルギーが  $\text{Cl}^-$  より大きい。これは、 $\text{NaCl}$  水溶液と  $\text{NaBr}$  水溶液における  $\text{Cl}^-$  と  $\text{Br}^-$  の水和エネルギーの大小関係と同様である。一方で、 $\text{NaCl-NaI}$  水溶液中において  $\text{Cl}^-$  および  $\text{I}^-$  の水和エネルギーはそれぞれ  $-151.50$  kJ/mol、 $-180.98$  kJ/mol であり、 $\text{I}^-$  の水和エネルギーが  $\text{Cl}^-$  より小さい。これは、 $\text{NaCl}$  水溶液と  $\text{NaI}$  水溶液における  $\text{Cl}^-$  と  $\text{I}^-$  の水和エネルギーの大小関係とは異なり、 $\text{NaCl-NaI}$  水溶液中では大小関係が逆転していることがわかる。 $\text{NaCl}$  と  $\text{NaI}$  では溶解度の差が大きいため、 $\text{Na}^+$  の共通イオン効果による影響も大きくなったと考えられる。したがって、バルク溶液中におけるイオンの水和エネルギーからは  $\text{NaCl-NaBr}$  水溶液では  $\text{Br}^-$  の脱水和が容易な状態であり、 $\text{NaCl-NaI}$  水溶液では  $\text{Cl}^-$  の脱水和が容易な状態であることが分かった。

### 3. 4 結晶表面への付着挙動

種結晶と過飽和溶液を組み合わせた結晶成長シミュレーションにおいて、種結晶  $\text{Br}$  濃度 7.6 wt% における結晶表面の経時変化を Fig. 4 に示す。

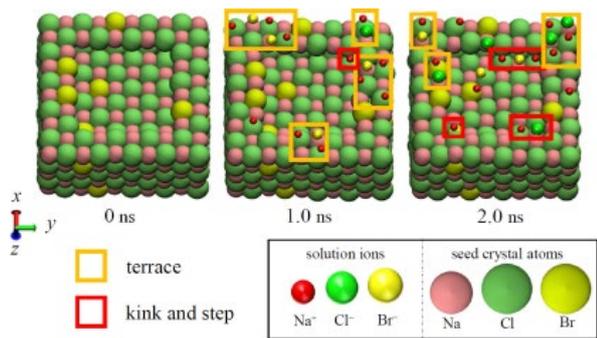


Fig. 4 Snapshot of crystal surface.  
(Br:7.6 wt%)

Fig. 4 において淡い色の粒子は種結晶を構成する粒子であり、濃い色の粒子は成長した粒子を表している。1.0 ns 時点ではキックやステップ部分への成長(赤枠)はほとんどみられず、テラス部分への付着(黄枠)が多くみられた。一方で、2.0 ns ではテラス部分だけではなく、キックやステップ部分においても成長がみられた。そこで、キックやステップ部分へ成長したイオンの追跡を行った。その結果、大きく分けて3つのステップが確認された。第1ステップではイオンがテラス部分に付着し、第2ステップでは付着したイオンがキックやステップ部分に引き寄せられ、第3ステップではキックやステップ部分のサイトでイオンが成長する。これより、イオンにとって比較的安定なキックやステップ部分に直接成長するのではなく、脱水和に要するエネルギーが少ないテラス部分へ付着することで一時的に安定となり、その後さらに安定なキックやステップ部分へ移行していることが分かった。

結晶-溶液界面における水和状態を調べるために、Brを7.6 wt%含んだ種結晶とNaCl-NaBr水溶液を用いて、z軸方向に対する各イオンの水和数を計算した。その結果、界面から約0.3 nm以上離れた場所では、Na<sup>+</sup>は約4個、Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>は約6個のH<sub>2</sub>O分子に水和されており、界面から約0.3 nm以内で水和数が減少していることがわかる。これは界面近傍において、結晶からの静電的相互作用の影響により、水和構造が崩れ、脱水和が生じていると考えられる。また、界面近傍において水和数が約1/6減少していることがわかる。これはイオン周りを6方向と考えたとき、界面近傍においてイオンが結晶表面のテラス部に付着することにより、6方向のうち1方向が減少し、水和数も1/6減少したと考えられる。

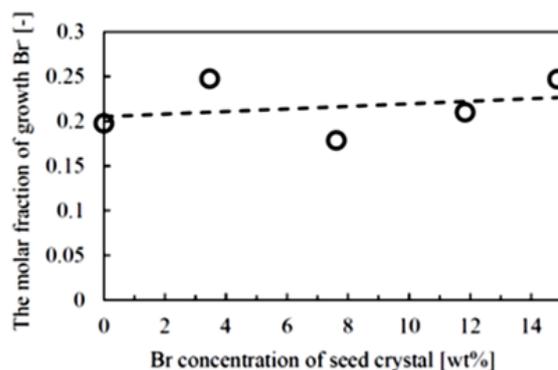


Fig. 5 The molar fraction of growth Br against Br concentration of seed crystal.

次に、Brを0-14.9 wt%含んだ種結晶とNaCl-NaBr水溶液を用いて、Br取込に対する種結晶中のBrの影響を検討した。その結果をFig. 5に示す。ここで、横軸が種結晶中のBr濃度であり、縦軸が成長した全てのイオンに対するBrのモル分率である。種結晶中の不純物濃度が高いと、最終的に得られる結晶の不純物濃度が高くなることが知られている<sup>15)</sup>。しかし、いずれのBr濃度の種結晶においても成長したBrのモル分率に大きな差は確認されなかった。成長初期におけるシミュレーションであるため、不純物の表面への付着は比較的不安定であり、不純物の表面における着脱が容易であると考えられる。そのため、より長期的なシミュレーションを行い、不純物が安定サイトであるキックやステップなどに付着・成長すれば、実験的傾向に近づくと考えられる。

結晶-溶液界面の構造を調べるために、結晶としてNaCl結晶、溶液としてNaCl-NaBr水溶液(不純物イオン; Br)またはNaCl-NaI(不純物イオン; I)水溶液を用いたときの各成分の密度分布を計算した。その結果、いずれの水溶液においても界面近傍においてH<sub>2</sub>O分子の密度が上昇していることが分かった。これまでも溶液と結晶表面を系内に配置させたときの密度分布に関する計算は行われている<sup>37-39)</sup>。例えばOyenらやShintoらはNaCl結晶に対して希薄な塩化ナトリウム水溶液を接触させている<sup>37,38)</sup>。またBoekらは尿素結晶と過飽和尿素水溶液が共存する場合の数密度分布についての計算を行っている<sup>39)</sup>。溶液濃度が希薄な場合と濃厚な場合のどちらの計算においても、結晶界面近傍でH<sub>2</sub>O分子の数密度が高くなることが示されている。今回の計算結果でも同様に界面においてH<sub>2</sub>O分子の数密度が高くなった。さらに界面でH<sub>2</sub>O分子の数密度が

高くなる現象は、シミュレーションによる報告だけでなく、いくつかの実験でも得られている<sup>40-42)</sup>。例えば Li らはマイカ表面の水溶液濃度を AFM で観測し、H<sub>2</sub>O 分子の吸着が起こっていることを確かめ、界面で水の数密度が高くなることを示している<sup>42)</sup>。また、溶質イオンについても界面近傍において密度が上昇していることがわかる。これは結晶からの相互作用により H<sub>2</sub>O 分子が界面に引き寄せられ、それに伴って水和状態にある溶質イオンも界面に引き寄せられることで界面のイオン密度が上昇したと考えられる。

シミュレーション結果から界面付近のイオン密度を求めると、溶質イオン(Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)の密度も増加している。カチオンである Na<sup>+</sup>の密度はいずれの溶液においても付着層(水色領域)で高く、アニオン(Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)は付着層とその近傍で密度が高くなっていることがわかる。このようにカチオンとアニオンで密度のピーク位置が異なる現象は、イオンの局所的な配位状態に起因するものであることが知られている<sup>19)</sup>。付着層におけるイオンのピーク位置と結晶表面を構成するイオンの距離は、NaCl, NaBr, NaI 結晶の結合距離(Na-Cl:0.281 nm, Na-Br:0.298 nm, Na-I:0.324 nm)とほぼ一致しており、結晶表面にイオンが付着していることがわかる。また、付着層近傍のピークは結晶表面から Cl<sup>-</sup>で 0.31 nm, Br<sup>-</sup>で 0.33 nm, I<sup>-</sup>で 0.36 nm 離れたところに位置している。これらの距離は各イオンの水和半径(Cl<sup>-</sup>:0.314 nm, Br<sup>-</sup>:0.333 nm, I<sup>-</sup>:0.360 nm)に対応している。つまり、界面近傍において付着層内のイオンは水分子を介さずに結晶表面に付着しており、付着層近傍のイオンは水分子を介して結晶表面に付着していると考えられる。

次に、結晶成長が起こるためには界面近傍での数密度よりも、それぞれの濃度が重要となる。そこで密度分布から局所的な濃度分布を計算した結果、両溶液において付着層近傍の不純物イオン(Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)濃度はバルク部のおよそ 2 倍に上昇しており、付着層近傍における相対的な Cl<sup>-</sup>濃度は低下していることがわかる。また、付着層近傍の濃度は不純物イオンを含まない NaCl 水溶液を用いた場合の Cl<sup>-</sup>濃度よりも低く、不純物イオンの影響によって Cl<sup>-</sup>濃度が低下していることが示された。このような界面でのハロゲンイオンの挙動はいくつか報告されている。例えば、Jungwirth らは気液界面においてより分極率の大きい Br<sup>-</sup>や I<sup>-</sup>の濃度が上昇することを報告している<sup>43)</sup>。他にも、

Lima らは同モル濃度の NaCl 水溶液と NaI 水溶液の混合水溶液とイコサン(C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>) 壁の固液界面において、I<sup>-</sup>の濃度が Cl<sup>-</sup>よりも高く、Cl<sup>-</sup>が界面付近から押し出されることを確認した<sup>44)</sup>。NaCl 結晶界面においても、分極率が大きい不純物イオン(Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)が結晶表面近傍を占有し、静電的な相互作用によって分極率が小さい Cl<sup>-</sup>が結晶界面へ接近しにくくなっていると考えられる。

また、密度分布において、NaCl-NaBr 水溶液では付着層近傍に Cl<sup>-</sup>のピークはみられるが、NaCl-NaI 水溶液では付着層内で Cl<sup>-</sup>のピークがみられた。NaCl-NaBr 水溶液では、脱水和エネルギーが小さい Br<sup>-</sup>が脱水和しやすいため、付着層近傍の Br<sup>-</sup>濃度が減少し、静電効果による Cl<sup>-</sup>の供給を抑制する力が弱くなっている。それにより、付着層近傍へ Cl<sup>-</sup>が供給されやすくなり、停滞したと考えられる。一方、NaCl-NaI 溶液では、脱水和エネルギーが小さい Cl<sup>-</sup>が脱水和しやすいため Cl<sup>-</sup>は付着層内に多くなり、脱水和しにくい I<sup>-</sup>は付着層近傍で濃度が高くなっている。それにより Cl<sup>-</sup>の供給を抑制する力が強く、付着層近傍の Cl<sup>-</sup>が少なくなったと考えられる。

さらに、濃度分布から局所的な過飽和度を計算した。その結果、不純物イオン(Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)濃度はバルク部では未飽和であるが、界面近傍において Br<sup>-</sup>および I<sup>-</sup>の過飽和度はそれぞれ 70%および 79%となっており、過飽和状態となっていることがわかった。NaCl 結晶と NaCl-KCl 水溶液を用いたシミュレーションにおいても、バルク部では未飽和である KCl が界面付近での飽和濃度に達することが報告されている<sup>22)</sup>。この結果は、NaBr や NaI が未飽和濃度でも界面付近の局所的な過飽和によって結晶中に取り込まれる可能性を示唆している。

NaCl 結晶の結晶成長速度への不純物イオンによる影響を確認するために、NaCl, NaCl-NaBr, NaCl-NaI 水溶液からの成長速度を比較した。その結果、NaCl-NaBr および NaCl-NaI 水溶液における結晶の成長速度は NaCl 水溶液での成長速度よりも著しく遅いことが分かった。結晶成長速度は不純物濃度と負の相関があることが報告されており<sup>59)</sup>、この結果は NaCl 結晶に対する Br<sup>-</sup>と I<sup>-</sup>による不純物効果に起因するものと考えられる。

そこで、Cl<sup>-</sup>と不純物陰イオン(Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)の成長速度を比較した。その結果、わずかではあるが Cl<sup>-</sup>の方が Br<sup>-</sup>よりも成長速度が大きいことが分かった。これは陰イオンのサイ

ズ効果であると考えられる。次に、Iが初期ステップでわずかに成長し、その後は成長しない結果が得られた。これはNaBrとは異なり、NaIはNaClとほとんど固溶体を形成しない。したがって、界面に引き寄せられたIのほとんどが成長せずに、付着層近傍に多く存在していると考えられる。

上記成長挙動の違いから、BrとIでは結晶成長速度への異なる不純物効果が働いていると考えられる。NaClとNaBrは固溶体が形成されやすく、さらにNaCl-NaBr水溶液においてBrは脱水和しやすいため、Brは比較的結晶化しやすい。そのため、静電的作用による界面へのCl<sup>-</sup>供給の抑制効果は小さい。しかし、結晶化しやすいBrの成長速度が遅いため、律速効果によって全体の結晶成長速度が遅くなったと考えられる。一方で、NaClとNaIは固溶体が形成されにくく、さらにNaCl-NaI水溶液においてIは脱水和しにくいいため、Iはほとんど結晶化しない。そのため、Iは界面近傍において多く存在し、静電的作用による界面へのCl<sup>-</sup>供給の抑制効果が大きく、結晶成長速度が遅くなったと考えられる。

#### 4. 結論および今後の課題

本研究では、MDシミュレーションによって結晶成長初期におけるNaCl結晶とNaCl-NaBrまたはNaCl-NaI水溶液の界面付近の溶液構造を解析し、不純物存在下でのイオン挙動について検討を行った。その結果、結晶-溶液界面近傍における不純物イオン(Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)濃度が飽和濃度よりも高く、バルク部の組成と大きく異なることが分かった。この結果は、不純物イオン濃度が未飽和濃度であっても界面近傍における局所的な過飽和によって結晶化する可能性を示唆した。また、結晶成長速度に対しBrとIでは異なる不純物効果を示した。これは、NaClと不純物イオンとの間で固溶体形成が起こるか否か、また陰イオンが結晶表面に付着する際の脱水和とエネルギーの大きさに起因すること分かった。

今後は、シミュレーションの大規模化を実施し、さらに取り込み濃度の定量的な議論を行う予定である。

#### 5. 謝辞

公益財団法人塩事業センター海水総合研究所の正岡功士氏、中原憬氏には、本研究への有益なアドバイスをいただいた。ここの謝意を表す。

#### 6. 文献

- 1) T. Hashimoto, Processes of Salt Manufacture and Quality of Salts, *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology*, Vol. 49, No. 7, 437~446 (2002).
- 2) N. Ogata, K. Suzuki, Impurities in Salt Crystal, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, 47 (1993) 145-151.
- 3) Y. Yonei, T. Masuzawa, Impurities in Common Salt Crystals (in Crystal), *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, 20 (1967) 269-276.
- 4) T. Masuzawa, T. Matsumoto, Quality of Common Salt produced by Ion-Exchange Method, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, 29 (1975) 56-63.
- 5) 滝山博志, 晶析の強化書 ~有機合成者でもわかる晶析操作と結晶品質の最適化~, サイエンス&テクノロジー (2010).
- 6) H. To, K. Mashiko, M. Arita, Analysis of impurities in sodium chloride crystals using secondary ion mass spectrometry, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, 50 (1996) 164-169.
- 7) Y. Sugimoto, Y. Niino, N. Murashima, M. Tayama, Potassium and bromide ion in salt crystal of solar salt, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, 47 (1993) 86-90.
- 8) I. Sunagawa, K. Tsukamoto, GROWTH SPIRALS ON NaCl AND KCl CRYSTALS GROWN FROM SOLUTION, *J. Cryst. Growth*. 15 (1972) 73-78.
- 9) M. Ayai, M. Furusawa, On the Removal of Impurities in the Common Salt by the Washing Method, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, 13 (1959) 59-67.
- 10) T. Hashimoto, State of European Salt Industry, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, 45 (1991) 222-237.
- 11) Han Sol Doh, Jung A Ko, Hyun Jin Park: *Journal of Food Science* vol.83, iss.6(2018),1676-1684.
- 12) N. Kubota, H. Otsuka, N. Doki, M. Yokota, A. Sato, Effect of lead(II) impurity on the growth of sodium chloride crystals, *J. Cryst. Growth*. 220 (2000) 135-139.
- 13) Y. Wada, M. Matsumoto, K. Onoe, Antisolvent crystallization of NaCl using the minute-bubble

- technique - Effects of different antisolvent types, *J. Cryst. Growth*. 448 (2016) 76–81.
- 14) M. Matsuoka, K. Yamamoto, H. Uchida, H. Takiyama, Crystallization phenomena in ternary systems: Nucleation of KCl during dissolution of NaCl, *J. Cryst. Growth*. 244 (2002) 95–101.
- 15) K. Masaoka, H. Mineo, K. Nakajima, and A. Nakamura, “Incorporation Phenomena of Impurity Ions into Sodium Chloride Crystals”, Proceeding of World Salt Symposium (2018).
- 16) M. Hasegawa, K. Masaoka, Effect of Impurities in a Brine Obtained from Sea Water on Sodium Chloride Crystal Growth, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, 56 (2002) 346–349.
- 17) K. Maeda, K. Tojo, H. Miki, Y. Asakuma, K. Fukui, Impurity in Sodium Chloride MSMPR Crystals Crystallizer from a Continuous, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, 60 (2006) 187–194.
- 18) H. Dashtian, H. Wang, M. Sahimi, Nucleation of Salt Crystals in Clay Minerals: Molecular Dynamics Simulation, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 3166–3172.
- 19) F. Liu, D. Sun, Ion Distribution and Hydration Structure at Solid-Liquid Interface between NaCl Crystal and Its Solution, *ACS Omega*. 4 (2019) 18692–18698.
- 20) K. Kadota, T. Wake, K. Gonda, A. Kitayama, Y. Tozuka, A. Shimosaka, Y. Shirakawa, J. Hidaka, Effect of organic solvent on mutual diffusion and ionic behavior near liquid–liquid interface by molecular dynamics simulations, *J. Mol. Liq.* 197 (2014) 243–250.
- 21) H. Jiang, P.G. Debenedetti, A.Z. Panagiotopoulos, Nucleation in aqueous NaCl solutions shifts from 1-step to 2-step mechanism on crossing the spinodal, *J. Chem. Phys.* 150 (2019).
- 22) H. Uchida, H. Takiyama, M. Matsuoka, Molecular Dynamics Simulation of the Solution Structure near the Solid-Liquid Interface between the NaCl(100) and NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O Solutions, *Cryst. Growth Des.* 3 (2003) 209–213.
- 23) 岡崎進, 吉井範行, コンピュータ・シミュレーションの基礎[第2版]分子のミクロな性質を解明するために, 化学同人.
- 24) 神山新一, 佐藤明, 分子シミュレーション講座2 分子動力学シミュレーション, 朝倉書店 (1997).
- 25) H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, T.P. Straatsma, The missing term in effective pair potentials, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6269–6271.
- 26) I.S. Joung, T.E. Cheatham, Determination of alkali and halide monovalent ion parameters for use in explicitly solvated biomolecular simulations, *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 9020–9041.
- 27) H.A. Lorentz, Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase, *Ann. Phys.* 248 (1881) 127–136.
- 28) Berthelot D. C. R., *Hebd. Seanc. Acad. Sci., Paris*, 126, 1703. (1898).
- 29) Reginald Mills, A Remeasurement of the Self-diffusion Coefficients of Sodium Ion in Aqueous Sodium Chloride Solutions *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 23, 6116-6119.
- 30) R. Mills, V.M.M. Lobe, “Self-Diffusion in Electrolyte Solutions”, *Elsevier* (1989).
- 31) A. Kitayama, S. Yamanaka, K. Kadota, A. Shimosaka, Y. Shirakawa, J. Hidaka, Diffusion behavior in a liquid-liquid interfacial crystallization by molecular dynamics simulations, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 174707.
- 32) A. Kitayama, K. Kadota, Y. Tozuka, A. Shimosaka, M. Yoshida, Y. Shirakawa, Molecular aspects of glycine clustering and phase separation in an aqueous solution during anti-solvent crystallization, *CrystEngComm*. 22 (2020) 5182–5190.
- 33) R. Hartkamp, B. Coasne, Structure and transport of aqueous electrolytes: From simple halides to radionuclide ions, *J. Chem. Phys.* 141 (2014).
- 34) H. Ohtaki, T. Radnai, Structure and Dynamics of Hydrated Ions, *Chem. Rev.* 93 (1993) 1157–1204.
- 35) E. Spohr, Ion adsorption on metal surfaces. The role of

- water-metal interactions, *J. Mol. Liq.*, **64** (1995) 91-100.
- 36) 松井 徹, 輩極近傍での分子シミュレーション, 電気化学および工業物理化学, **63** (1995) 275-280.
- 37) E. Oyen, R. Hentschke, Molecular Dynamics Simulation of Aqueous Sodium Chloride Solution at the NaCl(001) Interface with a Polarizable Water Model, *Langmuir*, **18** (2002) 547-556.
- 38) H. Shinto, T. Sakakibara, K. Higashitani, Free Energy Profiles for Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> Adsorption onto Water/NaCl Crystal Interfaces Evaluated by Molecular Dynamics Simulation, *J. Chem. Eng. Japan.*, **31** (1998) 771-779.
- 39) E. S. Boek, W. J. Briels, D. Feil, Interfaces between a Saturated Aqueous Urea Solution and Crystalline Urea: A Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 1674-1681.
- 40) L. Cheng, P. Fenter, K. L. Nagy, M. L. Schlegel, N. C. Sturchio, Molecular-Scale Density Oscillations in Water Adjacent to a Mica Surface, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 156103.
- 41) N. J. Israelachvili, Intermolecular and Surface Force, Second Edition, Academic Press, London (2002).
- 42) Y. Li, Y. Kanda, K. Higashitani, Interaction forces between hydrophilic surfaces in electrolyte dimethyl sulfoxide solutions measured by atomic force microscopy, *Adv. Pow. Technol.*, **15** (2004) 165-180.
- 43) P. Jungwirth, D.J. Tobias, Molecular structure of salt solutions: A new view of the interface with implications for heterogeneous atmospheric chemistry, *J. Phys. Chem. B.* **105** (2001) 10468-10472.
- 44) E.R.A. Lima, M. Boström, D. Horinek, E.C. Biscaia, W. Kunz, F.W. Tavares, Co-ion and ion competition effects: Ion distributions close to a hydrophobic solid surface in mixed electrolyte solutions, *Langmuir*. **24** (2008) 3944-3948.

## Elucidation of the Mechanism to Include b Bromine Ions into Sodium Chloride Crystals

Yoshiyuki SHIRAKAWA, Yuhei TSUGAWA

Department of Chemical Engineering & Materials Science, Doshisha University

### Summary

NaCl crystals produced by the Japanese salt-making process contain a relatively large amount of impurity ions from seawater. In general, most of the impurities contained in crystalline products are derived from the mother liquor, which remains a problem in the production of high-purity and high-quality salts. The concentration of K and Br ions by the uptake phenomenon reaches several hundreds to 1,000 ppm in the product, and it cannot be completely removed by washing the products and the uptake mechanism is poor understood. If we can understand this mechanism and suppress the uptake, it is expected that the manufacturing cost of high-purity NaCl will be reduced. On the other hand, overseas, iodine and fluorine, which are essential trace elements, are added to the salt. However, since these are sprayed as an aqueous solution, they have a problem that they volatilize with time and their contents decrease. Since F and I ions are halogens like Cl and Br ions, if the mechanism of Cl and Br ion uptake can be understood, it can be applied to the uptake of F and I ions and may be immobilized in the crystal.

In this study, we analyzed the solution structure near the interface between NaCl crystal and NaCl-NaBr or NaCl-NaI aqueous solution in the early stage of crystal growth by molecular dynamics (MD) simulation and investigated the ionic behavior in the presence of impurities. As a result, it was found that the impurity ion ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) concentration near the crystal-solution interface was higher than the saturated concentration, which was significantly different from the composition of the bulk. This result suggests that even if the impurity ion concentration is unsaturated, it may crystallize due to local supersaturation near the interface. In addition,  $\text{Br}^-$  and  $\text{I}^-$  showed different impurity effects on the crystal growth rate. In the presence of  $\text{Br}^-$ , NaCl tends to form a solid solution with NaBr, and since the dehydration energy of  $\text{Br}^-$  is smaller than that of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  tends to dehydrate. However, since the growth rate of  $\text{Br}^-$  is slower than that of  $\text{Cl}^-$ , the rate-determining of  $\text{Br}^-$  reduces the overall crystal growth rate. On the other hand, in the presence of  $\text{I}^-$ , NaCl is difficult to form a solid solution with NaI, and the dehydration energy of  $\text{I}^-$  is higher than that of  $\text{Cl}^-$ , so that  $\text{I}^-$  is difficult to dehydrate. Therefore, it was found that  $\text{I}^-$  was hardly incorporated into the crystal surface and was present at a high concentration near the interface and slowed down the crystal growth rate.