



令和 5 年 5 月 8 日
国立大学法人弘前大学

報道関係各位

気液界面における多種イオンのマイクロ相分離構造の定量的描像

【本件のポイント】

- 多種イオンを含む水溶液界面におけるイオンの局在構造を、界面選択的な振動分光法とシミュレーションを組み合わせることで定量的に評価することに成功しました。
- 定量的な評価が可能になることで、界面ではイオンの塩析と塩溶が同時に起こっていることを明らかにしました。
- このような多種イオンの水溶液の界面構造が明らかになっていくことで、海水からのヨウ素放出のメカニズムや波飛沫内のイオンの組成がバルクの海水のものと異なる理由などへの理解を深めることができると期待されます。

【本件の概要】

弘前大学大学院理工学研究科の関貴一助教、マックスプランク高分子研究所 (Max-Planck Institute for Polymer Research, Germany) の Mischa Bonn 教授と Yuki Nagata 博士らの共同研究グループは界面選択的な振動分光法と分子動力学 (Molecular dynamics, MD) シミュレーションを組み合わせることで、多種イオンを含む水溶液界面におけるイオンの局在構造を定量的に評価することに成功しました。

空気-水の界面ではバルクと比べて水分子の密度が減少することにより、イオンの水和構造やイオン間のクーロン力の遮蔽長が変化し、イオンの表面活性※1 に影響を与えることが知られており、20 世紀初頭から単一の電解質の表面活性については詳細な研究が行われてきました。しかし、例えば、バッテリーの効率に重要な影響を与えるポリマーと電解質の界面などの複数種の電解質が存在する界面でのイオンの局在構造は明らかになっていませんでした。この界面は、単純に単一の電解質の界面構造の重ね合わせなのでしょうか。

この疑問に答えるために、共同研究グループは高精細に界面の水分子の水素結合構造を認識する和周波発生振動分光法 (sum-frequency generation spectroscopy, SFG) ※2 を用い、イオンが界面の水素結合環境に残した「足跡」を定量的に判定することで、親水性イオンの存在により疎水性イオンがより界面に押し出され、その一方で親水性イオンがバルクに押し下げられていること



を明らかにしました（図1）。また、MDシミュレーションとの定量的な比較により、水和エネルギーがこの界面におけるイオンのマイクロ相分離の重要なパラメータであることを突き止めました。

本研究成果は米国化学会誌『Journal of the American Chemical Society』にオンライン掲載されました。（2023年5月4日）。

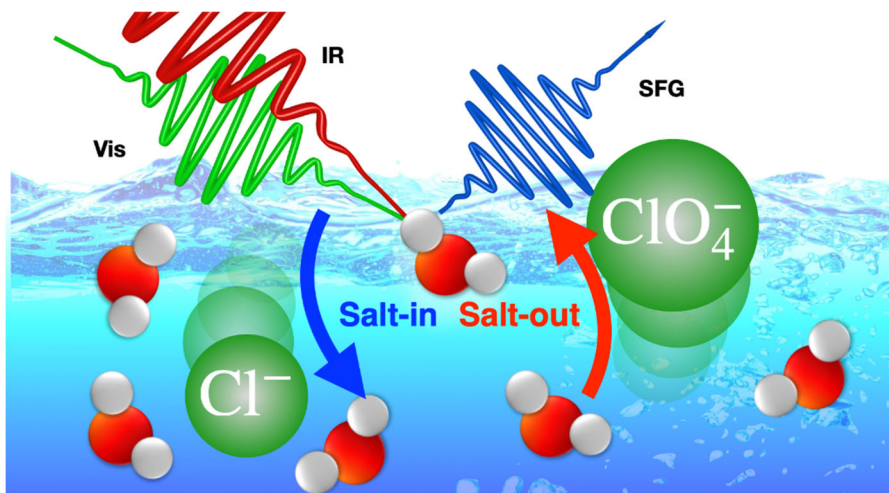


図1. SFG分光法で捉えた、多種のイオンが存在する空気-水界面においてイオンの塩析と塩溶が同時に起こる界面分子描像の模式図

【本件の背景】

電解質溶液の表面におけるイオンの局在性、つまりイオンの界面活性については、20世紀初頭のHeydweillerによる電解質水溶液の表面張力測定やOnsagerらによる理論的研究を皮切りに、長らく注目を集めてきました。単一の電解質に関しては、これまで表面・界面選択的なX線反射測定、表面張力測定、SFG分光法などの実験手法や、MDシミュレーションや第一原理計算などの計算科学に基づき、さまざまな知見が集められてきています。

近年、単一の電解質でなく複数種の電解質を組み合わせることで、ポリマーの凝集構造を電解質の濃度に対して非線形に変化させるといったことや、さらに海水のように多様なイオンが存在する界面では、水の華とも言われる微小な藻類が高密度に発生し水面付近が変色する現象が起こることも報告されており、多種イオンの存在する界面のイオンの分布を理解することは、これらの複雑な化学・物理現象を解き明かす鍵であると考えられています。

これまでSFG分光法やMDシミュレーションにより、これらの複雑な異種イオンの存在する界面におけるイオンの界面への局在性は、単一の電解質のそれとは異なることが示唆されていました。しかしながら、従来法のSFG分光法では定量的な界面のイオンの分布についての知見を得ることはできておらず、多種イオンの存在する界面の具体的な描像は明らかになっていませんでした（図2）。

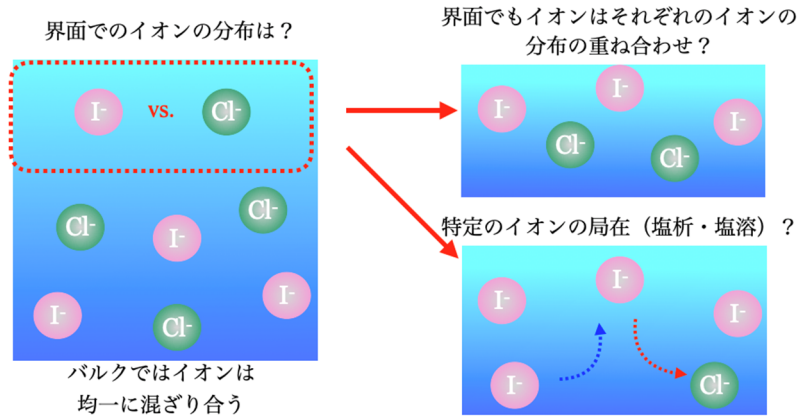


図2. 複数種の電解質の存在する水溶液界面のイオン（アニオン）の分布のイメージ図

【本件の内容】

本研究では従来のSFG分光法ではなく、ヘテロダイン検出SFG分光法（heterodyne-detected SFG, HD-SFG）※3 を利用することで、振動応答を直接示さない種々のイオン種の水和構造を高精度に抽出し、界面のイオンの分布を解析することを目指しました。HD-SFG分光法で得られる振動子の振動応答は、二次の非線形感受率（ $\chi^{(2)}$ ）の虚部（ $\text{Im}\chi^{(2)}$ ）として取得でき、その信号の符号は振動子の界面に対する上向き・下向きなどの絶対配向の情報を表しています。

具体例として、空気—重水（ D_2O ）界面のHD-SFGスペクトルは図3のようになります。振動数に応じて、水素結合している下向きの重水分子のO-D伸縮振動（ 2600cm^{-1} 以下）、重水分子のO-D非対称伸縮振動（ $2600\text{-}2700\text{cm}^{-1}$ の肩）、そして上向きの空気に突き出した重水分子のOD基のO-D伸縮振動（ 2730cm^{-1} 付近）など詳細な界面の水分子の構造を見ることができます。

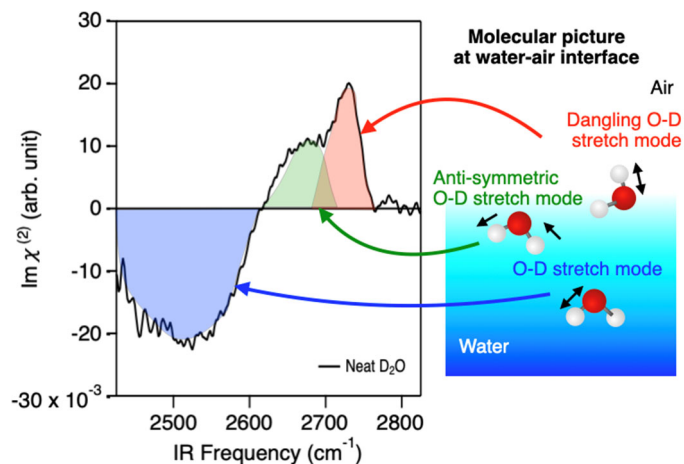


図3. 空気—重水界面から得られたHD-SFGスペクトルとその界面の分子描像の模式図



この方法を用いて、多様な電解質の混合溶液のHD-SFGスペクトルを取得しました。図4には、塩化ナトリウム (NaCl) 重水溶液と過塩素酸ナトリウム (NaClO₄) 重水溶液の混合物から得られたスペクトルとそれぞれの重水溶液から独立して得られたスペクトルを示しています。イオンの存在により重水のO-D伸縮振動モードのスペクトルの形状が変化します。

興味深いことに、電解質の混合物から得られたスペクトルは単一の電解質サンプルの単なる平均ではなく、過塩素酸ナトリウム (NaClO₄) 重水溶液に似ていることがわかりました。これをスペクトルの線形結合により解析すると、電解質の混合溶液の界面の過塩素酸イオンは単一の電解質サンプルと比べ20%局在量が増加していることがわかり、一方で塩素イオンはその分界面から減少していることがわかりました。これは、界面においてイオンによる他のイオンの塩析・塩溶が同時に起こっていることを示しています。

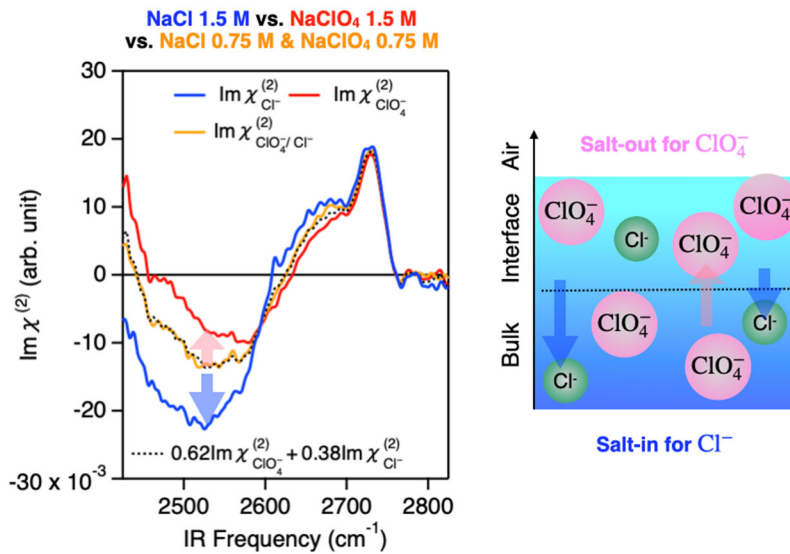


図4. 複数種の電解質の存在する重水溶液界面のHD-SFGスペクトルとイオン (アニオン) の界面分布のイメージ図

さらに、イオンを簡素化したモデル (電荷量を固定し、イオン半径のみを変化させる) を用いてMDシミュレーションを行った結果、イオン種の水和エネルギーの差分と元々のイオンの持つ表面活性の大きさという、混合電解質溶液のイオンの局在性を決める2つの重要なパラメータを明らかにできました。この結果を実験データと比較した結果、定量的な一致が得られることがわかりました。

このような定量的な解析が可能となることで、これまで示唆されていたイオンの界面局在性が明らかになるだけでなく、イオンの界面欠乏も含めた界面のイオンの定量的な統一的な描像が得られました。



【今後の展望】

本成果は、界面のイオンの局在性を、これまでの定性的な理解から、定量的な理解へと深化させる重要な結果です。自然科学的な側面だけでなく、このような観点から触媒や電極近傍のイオンの局在性が明らかになれば、エネルギーデバイスやセンサーなどの合理的な設計による性能向上につながると期待されます。

【用語説明】

- ※1. 表面活性：界面活性とも呼ばれ、ここでは表面または界面への吸着しやすさを指す。
- ※2. 和周波発生振動分光法（sum-frequency generation spectroscopy, SFG）：二次の非線形光学効果を用いた界面選択的な振動分光法である。対象とする界面に中赤外光と可視光のレーザーパルスを照射することで、反転対称性の破れた界面分子構造から、分子の振動情報（例えば水分子のO-H伸縮振動モードなど）がエンコードされたSFG信号が発生する。検出される信号は振動子の複素数である二次の非線形感受率の二乗であり、位相の情報は失われている。
- ※3. ヘテロダイン検出SFG分光法（heterodyne-detected SFG, HD-SFG）：従来の中赤外光と可視光の2つレーザーパルスに加えて、参照信号として新たにレーザーパルスを導入することで、二次の非線形感受率の位相を取得することができる。位相情報は振動子の界面に対しての上向き・下向きなどの配向情報を含んでいる。

【掲載論文情報】

[論文名] Ions Speciation at the Water-Air Interface

[著書名] Takakazu Seki(関 貴一)^{1,2}, Chun-Chieh Yu², Kuo-Yang Chiang², Alessandro Greco², Xiaoqing Yu², Fumiki Matsumura², Mischa Bonn², and Yuki Nagata²

1. 弘前大学大学院理工学研究科

2. Max-Planck Institute for Polymer Research (マックスプランク高分子研究所, ドイツ)

[雑誌名] Journal of the American Chemical Society

[DOI] 10.1021/jacs.3c00517

【情報解禁日時】 なし



HIROSAKI **プレス発表資料**
UNIVERSITY **PRESS RELEASE**

【研究サポート】 本研究は、公益財団法人 クリタ水・環境科学振興財団 2022年度国内研究助成萌芽的研究、公益財団法人 住友財団 2022年度基礎科学研究助成、the MaxWater initiative of the Max Planck Society、弘前大学の支援により実施しました。

【取材に関するお問い合わせ先】

(所 属) 弘前大学大学院理工学研究科

(役職・氏名) 助教 関 貴一

(電話・FAX) 0172-39-3947

(E - m a i l) tseki@hirosaki-u.ac.jp