

# 塩粒表面の不思議な世界

—結晶はどのようにでき、その表面では何が起きているのか—

新藤 齋

中央大学理工学部 教授

## 1. はじめに

ダイヤモンドのような宝石、あるいは雪の結晶など、私たちの身の回りにはさまざまな美しい結晶がある。実は、各家庭にある食塩も粒の一つ一つを大きく拡大してみると、やはりきれいな形をした結晶であることが分かる。結晶というのは、固体状態の物質がとるいちばん普通の形なのである。この講演では、なぜ規則的な構造を持った結晶が自然にできるのか、また、同じ結晶でも与えられた条件によってどのような形に変化するのかを食塩を中心として説明する。さらに、結晶の表面で起きているさまざまな事柄を説明する。私たちの日常の世界で見られる現象と、原子・分子の世界で起きていることとのつながりを知って頂けたらと思う。

## 2. 結晶のでき方

結晶がなぜできるかという、その原理は意外に単純なものである。図 1 に金の結晶の例を示す。この例では図に描かれた立方体が繰り返しの単位(単位格子と呼ぶ)になっており、原子が空間をすき間なく埋めていくのである。立方体の 8 個の頂点のほか、立方体各面の中心にも 1 個ずつ計 6 個の原子がある。それで、この格子は「面心立方格子」と呼ばれている。金属の場合にはいちばんよくある形である。

この構造を作るための原理は、『なるべく沢山のお友達と仲良くしましょう』という幼稚園あるいは小学校低学年レベルの単純なものである。図 1 で左上から右下にかけて、原子の層が積み重なっていることが分かる。それぞれの層の中では、1 個の原子の周りには 6 個の原子が接している。これは混んだ電車の中と同じで、周り

には必ず 6 人の人がいる。結晶の場合には頭の上にも 3 人、足の下にも 3 人の隣人がいるので、全部で 12 人のお隣さんがいる(12 配位ということになる)。

このように多数の原子が配位できるのは、金結晶が 1 種類の原子のみからなり、各原子の間には方向を問わず、「金属間結合」という強い引力が働くためである。元素によっては方向による結合の強さの違いが出てきて、「6方最密格子」や配位数の小さい「体心立方格子」などを作ることもある。しかし、金属の場合、基本的には『なるべく配位数を大きくする』ように結晶ができる。

ダイヤモンドの場合も 1 種類の原子(炭素)でできた結晶をつくるが、この場合は炭素原子が隣と結合できる方向が、正四面体の頂点に向かう 4 方向だけに限られるため、配位数は 4 である。したがって、ダイヤモンドも立方体の単位格子を作るけれども原子の詰まり方はゆるく、金属のように密度の大きな結晶にはならない。

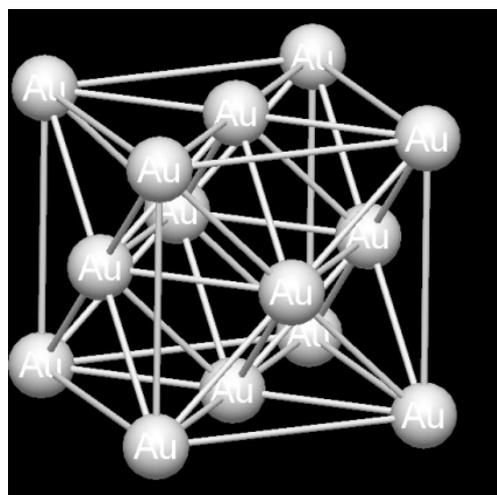


図 1. 金原子のつくる面心立方格子

2種類以上の原子から成る結晶になると多様性が出てきて、俄然面白くなる。図 2 に示したのは高校の教科書にも出てくる食塩結晶の単位格子である。プラスの電荷を持った Na イオンとマイナスの電荷を持った Cl イオンからできている。プラスとマイナスの電荷の間には引力が働くけれども、プラスとプラス、あるいはマイナスとマイナスの電荷は反発する。ここでは、『プラスとマイナスの電荷はなるべく近づける一方、同じ種類の電荷はあまり近づかないようにしよう』という基本方針で結晶が作られている。+と-の電荷を男女の性別に例えれば、思春期のやや複雑な人間関係を彷彿とさせる。

プラス電荷のイオンとマイナス電荷のイオンは一般に大きさが異なるし(通常はプラスの方が小さい)、また、イオンにより電荷の大きさが異なる場合もあるから、イオンの組み合わせによって、上の基本方針で形作られる結晶にはさまざまな種類が出てくる。食塩の場合はNaイオンもClイオンも一価のイオンであり、それぞれ6個の相手原子が接近して周りを取り囲んでいる。

雪の結晶では水分子(H<sub>2</sub>O)のO原子の間にH原子がはさまって分子どうしがつながる「水素結合」によって結晶が作られる。防虫剤に使われるナフタリン(六角形のベンゼン環が二つ接合)などでは分子間で結合しやすい部位がすぐには見当たらないが、それでも結晶を作っている。どんな分子の間にも弱い「分子間力」は働くから、温度を下げれば基本的に全ての物質は結晶となる。

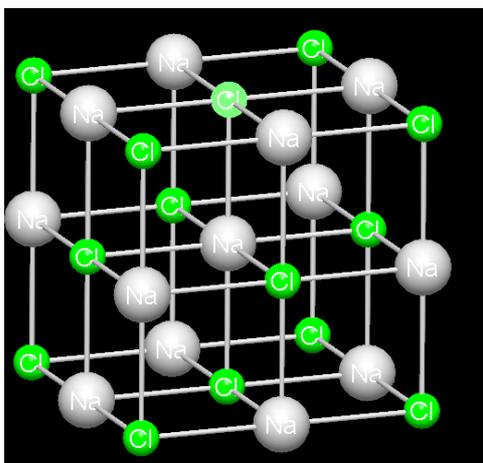


図 2. 食塩結晶の単位格子

### 3. 結晶の形と表面構造

前節で述べたように、結晶のできる原理は比較的わかり易いが、結晶の「表面」となると、途端に大学レベルの難しさになる。図 3 に示したのは図 2 と同じ食塩の結晶であるが、それをさまざまな方向に切断していくつかの異なる結晶面を露出させたものである。

各面に付けた3つの数字の組みは結晶面の方向を区別するための指数(ミラー指数)である。結晶の単位格子の隅に原点をとり、各辺に平行な直交座標をとる。各方向の面が3本の結晶軸と交わる座標の逆数をとって並べ、それを簡単な整数比にしたものである。だから、数字の0は無限遠方で交わる、すなわち、その軸とは平行であることを示す。ここでは3つの数字の中に1(または-1)が何個含まれているかが区別できればよい。

図 3 で(001)、(010)、(100)の3つの面は同等であり(まとめて{100}と表記)、図 2 の単位格子の各面を作っている。この面ではプラスイオンとマイナスイオンがチェッカー盤のように交互に並んでおり、正負の電荷が互いに打ち消しあっているから、安定な面である。それに対し、右上に描いた(111)面では同じ種類のイオン(図3ではCl)だけが露出しているから表面が大きな電荷を持ち、通常は不安定な結晶面である。(110)面(図3では(1-10)面)ではCl原子の列とNa原子の列が交互に配列した面である。電気的には中性だが、(100)面ほど安定ではない。このように結晶面の向きにより安定性は異なる。

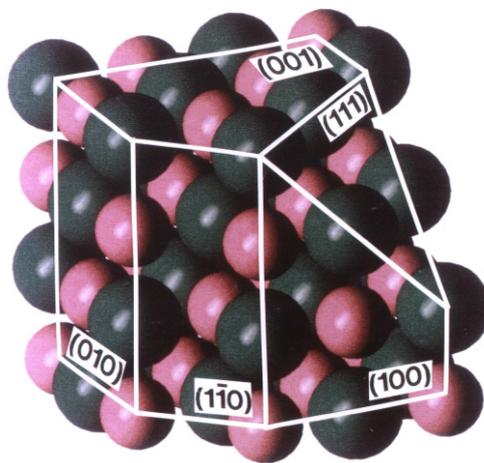


図 3. 食塩結晶の切断面の構造(大きな球がCl)

結晶面の安定性を比べるには、少し難しいが「表面エネルギー」という概念を用いる。結晶をある面を境にして2つに切り分け、新しい表面を作るときには、結晶面の両側をつないでいた結合を切断する必要があるから、そのために仕事をする、すなわち力学的エネルギーを与えることになる。このエネルギーが表面エネルギーである。「表面張力」という言葉が液体についてよく用いられるが、これと同じものである。液体では表面の向きによる違いがないが、固体では向きに大きく依存する。

例として図3の(111)面を考えてみる。この面を作るためには、図に表示されているマイナス電荷の並ぶ面と、それと向かい合っていたプラス電荷の並ぶ面の間を引き離す必要があり、大きな電気引力に逆らって仕事をする必要がある。だから(111)面は大きな表面エネルギーを持つのである。(100)面の場合にはどちらも電気的に中性な面どうしなので、比較的小さな仕事で両側を引き離すことができる。すなわち表面エネルギーが小さい。(110)面の表面エネルギーは中くらいだと推定できる。

自然界で結晶が時間をかけてゆっくり成長するとき、その形を決めるのは上で述べた表面エネルギーである。ある量の物質を結晶の形にまとめるとき、結晶を囲む面の表面エネルギー(単位面積の表面エネルギー×表面積)の総和が最も小さい形になろうとする。液体なら表面エネルギーが方向によらないので、単に表面積の小さい球形が安定である。しかし、固体では向きにより表面エネルギーが異なるので、多少表面積が大きくなって、エネルギーの小さい方向の面の割合を多くした方が全体のエネルギーが小さくなり、安定となる。

図4に食塩結晶の取り得る形のいくつかの例を模型で示した。通常は最も安定な(100)面(6つ)だけで囲まれたaのような立方体の形が最も表面エネルギーの小さい形である。8つの角を削ったら全表面積は小さくできるのだが、その部分には面積が小さくてもエネルギーの大きな(111)面などができてしまうから、却って全体のエネルギーが増大してしまうのである。

しかし、各結晶面の安定性は結晶成長の環境により変化する。例えば、NaClの(111)面は電荷を持っているため不安定だと述べたが、その電荷に引き寄せられて表面に強く吸い寄せられる分子が溶液に加えてあれば(111)面はかえって安定となり、図4bのような正八面体

の形に結晶化することがある。(110)面を安定化する分子も経験から知られているが、もし、この面だけが安定であれば、図4cのような12面体の結晶となるはずである。

上にあげた3つの結晶面の安定性が近ければ、それらの面が組み合わさって図4d、eのように、 $6+8=14$ 面体、あるいは $6+8+12=26$ 面体の形もできる。使われる面の数が多ければ食塩粒子の形は丸くなるから、さらさらとして流動性の高い塩粒ができる。そのような添加剤による粒子形状の制御についての研究開発も行われてきた。もちろん、食用の場合は人体に無害な添加剤のみが用いられる。

実際にさまざまな添加剤が食塩の特定の結晶面を安定化させる仕組みを原子のレベルで調べた結果を文献<sup>1)</sup>にまとめたので、興味のある方はお読み頂きたい。医薬品などでは結晶の形状が薬効や保存性に影響することもあり、結晶の形態制御は特に重要である。

#### 4. 結晶表面での原子の動き

結晶が何らかの理由で形を変えるとき、その変化は表面で起こっているはずである。だから、表面での原子の動きを観察することが重要である。図5に示した原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)はそのための有力な道具である。

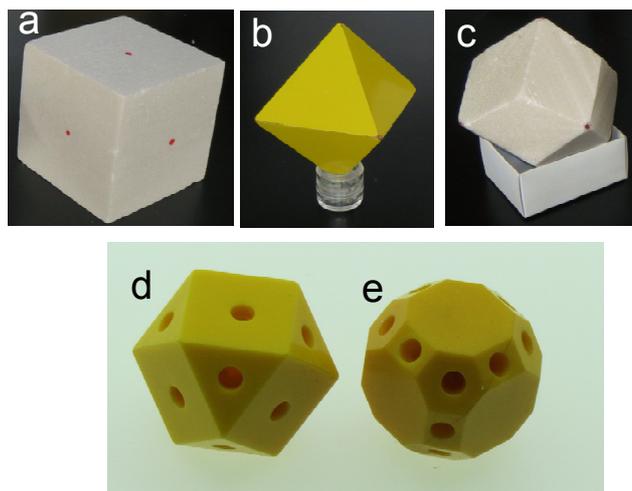


図4. 食塩結晶の取り得る形の例

a: {100}面の作る立方体、b: {111}面の作る正八面体、c: {110}面の作る12面体、d: {100}, {111}面からなる14面体、e: {100}, {110}, {111}面からなる26面体

AFMではピラミッド状に尖った探針を試料面に沿って動かす。このとき、表面の凹凸にしたがって板バネ(カンチレバー)が上下する動きをレーザー光の反射の向きの違いとして記録すれば、表面の形状を精密に計測することができる。この装置で、例えば食塩結晶の(100)表面での規則的な原子配列を直接画像化することができる。ここでは表面にある原子の階段の動きについて述べる。

図6は湿度62%の大气中で食塩結晶の(001)面を観察した時のAFM画像である。表面の高い所から低い所に塩が流れ下るのだが、原子は1原子層高さの段差を作りながら動いていく。ここでは表面にらせん転位(原子のマス目が1つ(または数個)ずれた格子欠陥)や穴などの傷があるときの段差の動きへの影響を調べている。

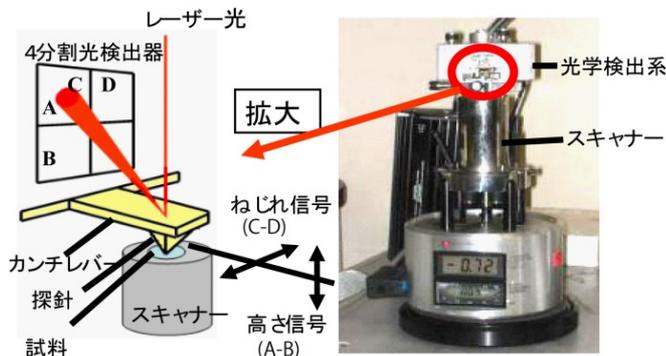


図5. 原子間力顕微鏡(AFM)の構造

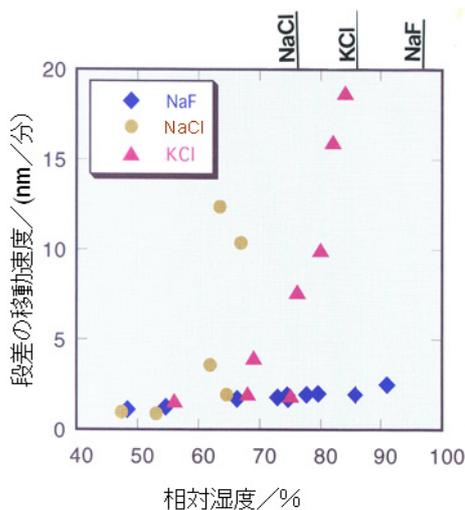


図7. NaCl, KCl, NaF 結晶(001)面上の段差の移動速度の湿度依存性。潮解点を上部に示す。

段差の動きが明瞭に分かるのは湿度がある程度高いからである。図7にNaCl表面で段差の動く速度の湿度依存性のデータを示した。低湿度では動きが極めて遅く、潮解点(飽和食塩水の与える湿度)に近づくにつれ動きは激しくなる。KCl結晶でも同様である。水にやや溶けにくいNaF結晶の表面では、湿度90%でも段差の動く速度は極端に大きくはならない。どの場合も表面には液体の水があり、段差の移動を引き起こしている。

NaClでは段差の移動速度が湿度により極端に変わるので、おそらく結晶表面の水の状態にはNaイオン、Clイオンを少しずつ溶かして運ぶ薄層状態の水(2次元的)と、多くのイオンを溶かして運ぶ通常の(3次元的な)水の二種類があるのだと想像している。

NaCl(001)結晶面の一箇所にAFM測定用の探針を

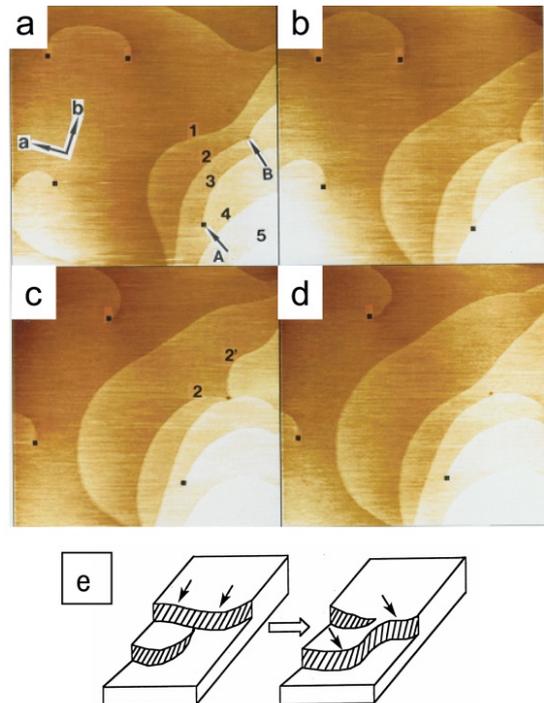


図6. 湿度62%の大气中で観察されたNaCl(001)結晶表面のAFM像(4 μm×4 μm)。高い部分ほど明るく表示されている。a:0分、b:11.0分、c:19.0分、d:21.5分。曲線はNaCl 1層分の段差であり、らせん転位(■で示す)から始まっている。段差3は初めらせん転位Aから出発しているが、後ろから段差4が追いつくとその半分が段差3と一緒に進んでいく。模式図eにその様子を示す。Bの地点には穴があり、中に水が凝縮して塩を溶かすので段差2がなかなか前進できないでいる。

しばらく固定しておいた前後の AFM 画像を図 8 に示した。結晶表面と探針の接触部ではすき間に水蒸気が勝手に凝縮して液体の水になる「毛管凝縮」という現象が起こる。周囲から運ばれてきた塩がこの水にたっぷり溶け込んだところで探針を表面から離すと、水が再び蒸発するときに、溶けきれなくなった塩が丘を作るのである。図 8 の場合、塩は結晶基板と同じ向きの結晶を作っている。この現象は次節で述べる塩の固結の話とも関わっている。

AFM は液体の中でも使用することができる。図 9 は飽和食塩水中での NaCl(001) 表面での段差の動きを AFM で観察した時の画像である。結晶表面には多少とも凹凸があるから、より滑らかな表面形状を目指して高い所から低い所へと塩が移動するのである。詳しく見てやると、1原子層の高さの段差は素早く動くことができるが、高さが2原子層以上になると立体的構造の特徴により動きにくい部分が出てきて、次第に雲形の構造が安定になってくるのが分かる。

本稿では詳しい説明は省くが、ここで述べたことは文献<sup>2)</sup>にまとめてある。原著論文もその中で引用しているので、参考にして頂きたい。

## 5. 食塩の固結現象

家庭用に市販されている食塩が台所で保管中に固まってしまうことは最近ではあまり見られないが、昔は塩が容器の中で固まるのはよく見られる現象であった。いまでも倉庫に高く積み上げて保管される塩については、固結を防ぐために温度や湿度、あるいは積載荷重などの管理が重要である。また、寒冷地で道路の融雪用に保管される塩についても、また別の点から注意が必要である。

前節で述べたことから分かるように、湿度がある程度高ければ、塩粒どうしの接触部には大気中から塩の結晶表面に水が凝縮し、塩は水に溶けて表面を移動できる。したがって、塩粒の接触部で粒子の間を強く結ぶような構造が作られることは容易に推定できる。その過程を調べるために行った固結現象のモデル実験の結果について以下に述べる。

まず、図 10 の上段のように 2 枚の食塩結晶基板を平行に配置し、そのすき間に食塩水を注入して結晶間に

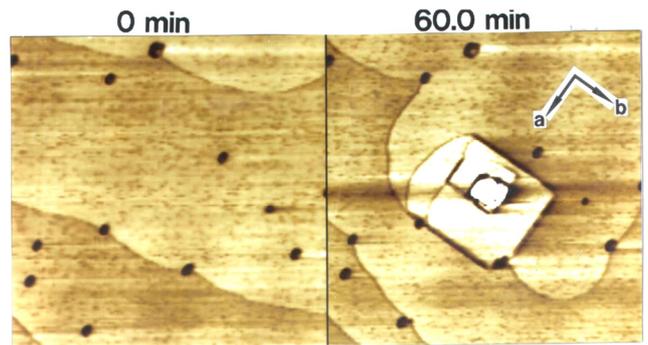


図 8. AFM 探針と NaCl(001) 結晶面の接触部で毛管凝縮(湿度 58.5%)した水により周囲から集められた塩でできた丘の AFM 像(3  $\mu\text{m}$   $\times$  3  $\mu\text{m}$ )

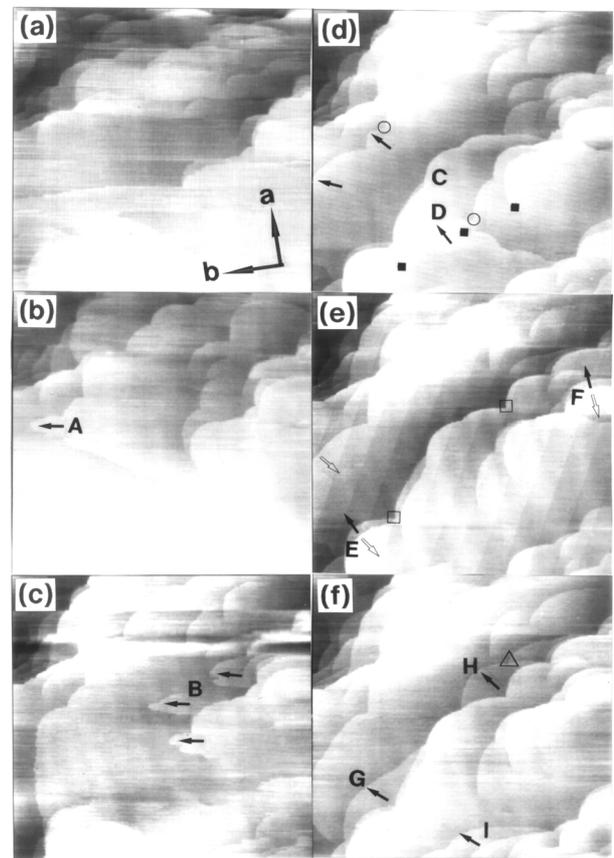


図 9. 飽和食塩水中で観察した NaCl(001) 表面の AFM 像(10  $\mu\text{m}$   $\times$  10  $\mu\text{m}$ )。 (a) 0 s、(b) 125 s ; 1原子層の高さの段差 A が急速に前進、(c) 360 s ; 1原子層の段差群 B も急速に前進、(d) 441 s ; 段差群 B は 2原子層高さの段差 C となって形が安定化、(e) 532 s ; 大きな段差の凹入部(□)では空間的制約により段差の前進が遅い、(f) 599 s ; 大きな段差の底部から新しい原子層が少しずつ湧き出す。

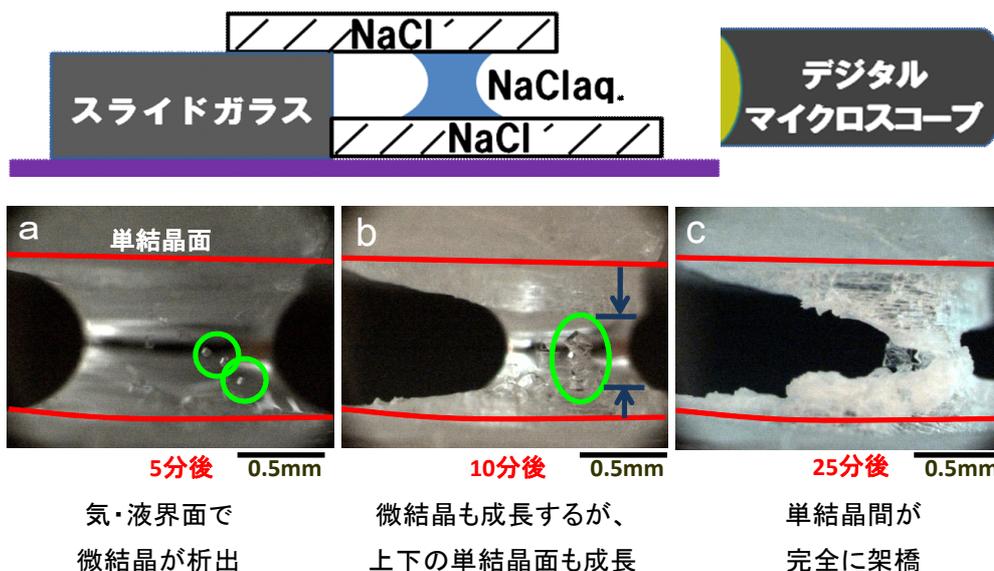


図 10. 塩の固結過程観察実験の装置と観察結果

液体の橋を架けた。塩粒の間に水が凝縮した状態を作ったことになる。水分が蒸発する過程で、橋のかかった部分がどのように変化するかをデジタル顕微鏡で観察した。

図 10 の下部が観察結果であるが、水が蒸発するに連れて液柱は細くなり、空気との境界に小さな塩粒が生成して育っていくのが見える。また、結晶基板・溶液・空気の3つが接する境界からも塩の結晶化が進んでいる。最後には橋架けの周囲が完全に固体となるが、接合部をはがして見ると、内部には溶液が残っていた。結晶基板の向きを変えたりしながら何度も実験を繰り返したが、基本的には常に内部に溶液を残したまま、外側が筒状に固体となった。

常温での固結現象を上モデルに基づいて考えると、湿度が高い時に粒子間に凝縮した水が食塩を溶かし込み、次いで湿度が低下した時に結晶化が進み、粒子間に固体の橋を架けるのだと思われる。既に経験から分かっているように、湿度の上昇・下降の繰り返しが固結を招くのである。

特に、塩袋を積み上げるなどして大きな荷重が加わると固結が起きやすい。おそらく水が塩粒の引っ張った部分を溶かして塩粒の外形が小さくなった時に荷重が粒子間の距離を縮め、固結を助長しているのであろう。

ところで、雪の降る地域で、冬季に道路面の雪を解か

し凍結による事故を防止する目的で塩を撒くことがあるのをご存知だろうか。北米などでは天候が塩の価格を動かすくらい大量に使用されている。そのため、自動車の下側にタールを塗って錆を防止しないと、マフラーなどの大きな部品が簡単に脱落することになる。

塩が雪を解かすのは高校の化学で習う「凝固点降下」によるものである。純粋な水であれば、大気圧の下で氷と水が共存する温度は $0^{\circ}\text{C}$ である。しかし、水に何らかの溶質が溶け込んで水の純度が下がると、(専門的に言うと水の Gibbs エネルギーが低下するため、)氷と水溶液の共存する温度は低温側にずれる。だから、氷点下でも雪が解けて水溶液になってくれるのである。溶かすものは何でもよいのだが、価格が安く比較的的環境に悪影響を与えにくいものとして塩が選ばれてきた。塩の濃度が十分高ければ、原理的には $-21^{\circ}\text{C}$ まで水の凍結を防ぐことができる。

日本でも北海道では塩を融雪剤として使う。ところが、この塩が倉庫の中で袋ごと固結してしまったことがあるそうである。低温で固結が起こる原因は上で述べた常温の場合と少し異なる。

図 11 に示したのは、図 10 に示した実験装置を冷凍庫の中に入れ、結晶基板の間に $-10^{\circ}\text{C}$ に冷やした飽和濃度に近い食塩水を注入して橋を架け、液柱内部の様子を顕微鏡観察したときの画像である。

図 11A に示したように溶液注入 2 分後には六角板状の  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (二水塩) 結晶が生成し、上の基板面からはがれ落ちている。溶媒の蒸発に伴い、下の基板面上で二水塩結晶は大きく成長する。このように、低温になると食塩水は水分子を含んだ二水塩結晶をつくる。この結晶を外に取り出して常温下に放置すれば、次第に塩の粉末と水溶液とに分離する。

以上のことからすると、低温での塩の固結は温度の低下と上昇が繰り返されることによって起こると考えられる。塩粒の間に水が含まれる状態で低温にさらされると、水は高濃度で塩粒から  $\text{NaCl}$  を取り込みながら二水塩結晶を生成していく。このとき、塩粒も含めた全体の体積は小さくなるから、荷重が加わっていれば塩粒どうしの距離は縮まる。次いで温度が上昇したとき、塩は結晶面上に戻り、液体を含めた全体の体積が増えるから、塩粒はより密着するようになる。この過程を繰り返すことで袋の中の塩全体が固結していったものと思われる。

## 6. 固結防止剤の役割

前節で述べたように、塩の固結は実用的に大きな問題である。しかし、それを防ぐための固結防止剤もいろいろなものが用意されている。ここではその役割の違いを明らかにする。初めに図 12 の装置を用いて食塩(粉末)内部への水蒸気の侵入を調べた結果について述べる。

各種の固結防止剤(濃度 1.0 質量%)を加えた食塩粉末の層を通して高湿度の外気(69%)から時間の経過とともに水蒸気が侵入し、食塩層内側の湿度が上がっていく様子を調べた。その結果を図 13 に示す。

固結防止剤を加えないとき、内部の湿度は比較的短時間で外気と同程度の値まで上昇してしまう。これに比べて、塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2$ )あるいは磷酸三ナトリウム( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )を加えた場合は内部の湿度上昇を長時間にわたって抑制することが分かる。 $\text{CaCl}_2$  は化学式あたり 6 分子の水を固体として取り込み、さらに水溶液としても水蒸気を凝縮させることができる。 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  についても 12 分子の水を含む水和物をつくる。これら二つの固結防止剤は侵入する水蒸気を捉えて固体または液体とし、蒸気としての内部への侵入を防いでいるのだと考えられる。

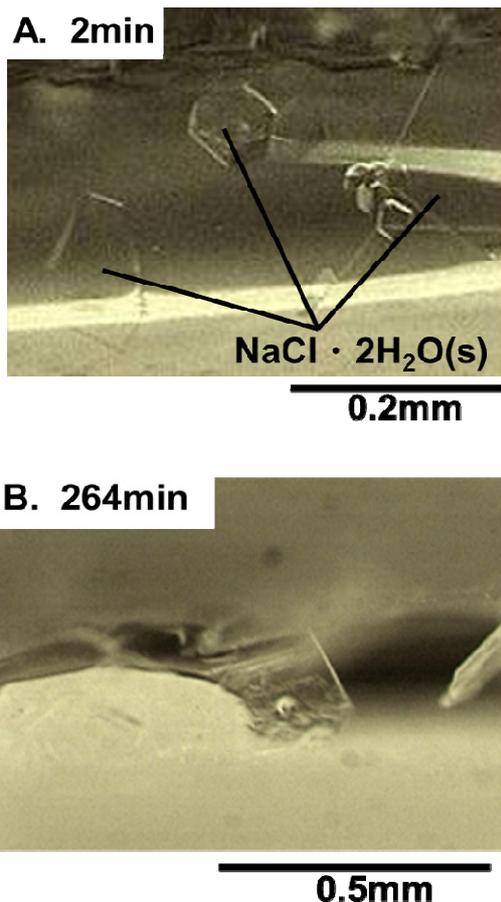


図 11. 低温における食塩水溶液中の  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  結晶形成過程の光学顕微鏡像。A;  $-10.9^\circ\text{C}$ 、六角板状結晶が  $\text{NaCl}$  基板面からはがれおちている。B;  $-13.5^\circ\text{C}$ 、水の蒸発に伴い二水塩結晶が成長。

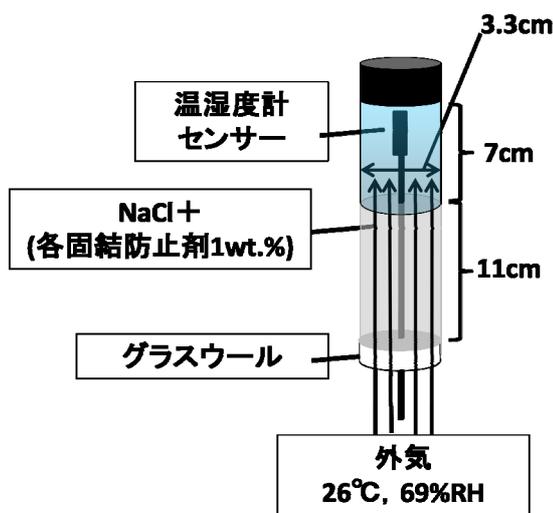


図 12. 固結防止剤を加えた食塩層内側への水蒸気の侵入を測る装置

塩基性炭酸マグネシウム ( $\text{Basic MgCO}_3 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) も水分子を固体構造の中に取り込む作用が期待される。しかし、図 13 の結果を見ると、この物質が水蒸気を直接固定する作用は強くないように思われる。何か別の役割を考えるべきである。

フェロシアン化カリウム ( $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ ) は強力な固結防止剤で、輸入塩などによく用いられているが、図 13 のデータで見ると、これも水蒸気の侵入を直接防いでいるわけではない。このことは後で述べる。

図 14 に示したのは、大気中、室温下で 2 枚の NaCl 基板の間に固結防止剤を挟んでおいたときに水が凝縮する様子を顕微鏡観察したものである。A は基板の間に  $\text{CaCl}_2$  結晶粒子を挟んだ時のものだが、湿度 50% でも大気から大量の水が凝縮して基板の間に橋を架けている。

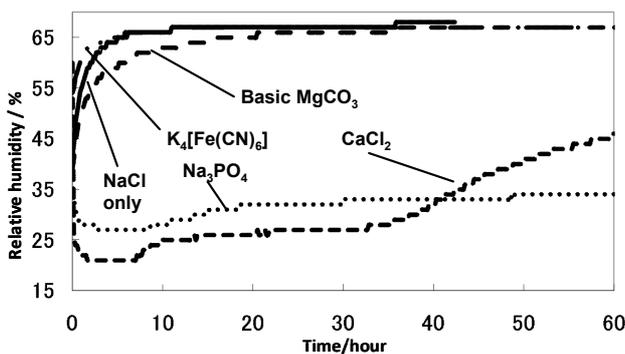


図 13. 固結防止剤を加えた (1 wt%) 食塩層。内側における湿度上昇の過程。

この水は湿度を下げててもなかなか蒸発しないから、NaCl 基板の間に固体の橋が架かることを防いでいる。粒子間の水を常に液体状態に保ち、固体の生成を防ぐというのが  $\text{CaCl}_2$  の固結防止作用だと考えられる。

図 14B は 2 枚の NaCl 基板の上で  $\text{CaCl}_2$  粉末を潮解させた上で水分を拭き取り、微量の  $\text{CaCl}_2$  を表面に残した上で基板を重ねた時の顕微鏡像である。35% の低湿度の下でも、基板の間に水が毛管凝縮しているのが分かる。ただし、基板の重なった領域の外まで水がはみ出ることはない。

塩化カルシウムは少量でも液体の水を保持する効果が大きい。一方、何も処理しない NaCl 基板を単に重ねておいただけでは、潮解点 (75%) に近い湿度 70% でも水の凝縮は起こらなかった。

図 14C は B と同じ処理をした NaCl 基板を重ねるとき、塩基性炭酸マグネシウム粉末を撒いておいたときの結果である。このときは湿度 60% でも水は凝縮しなかった。すなわち、塩基性炭酸マグネシウムは NaCl 粒子間の接触を防ぎ、水の凝縮を起ささないという作用がある (隔離作用)。この物質は水に難溶であるが、表面も水を強くはじく性質があるものと思われる。

最後にフェロシアン化カリウムの固結防止作用について述べる。この物質の作用は「媒晶作用」といい、NaCl の通常の安定面とは異なる面を安定化し、結晶を特異な形に制御するというものだと考えられている。我々の AFM を用いた実験でも、フェロシアンイオンが {120} 面と

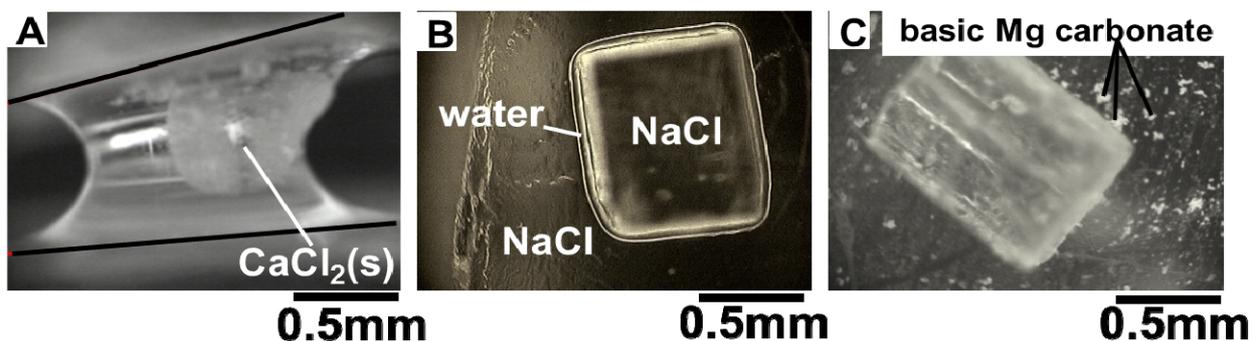


図 14. NaCl 基板間に固結防止剤粒子を挟んだ時の水の凝縮の様子 (光学顕微鏡像)。A;  $\text{CaCl}_2$  粒子を挟むと湿度 50% でも大量の水が凝縮し溶液の橋が架かる。B; 表面で  $\text{CaCl}_2$  を潮解させ、水分を拭き取った大小の NaCl 基板を重ねると、湿度 35% でも水が凝縮する。C; B と同様に処理した NaCl 基板を、塩基性炭酸マグネシウム粉末を散布した上で重ねると、湿度 60% でも水の凝縮は起こらなかった。

{100}面を安定化させることが分かっている。ここで{120}面というのは図3に示した(100)面と(1-10)面の中間の傾きを持つ面である。もし、{120}面だけが安定化されれば、NaCl結晶の形は図15の24面体になるはずである。この立体で尖っているのは8つの角であり、この向き、すなわち<111>方向にのみ結晶が速く成長できる。

フェロシアン化カリウムが実際に結晶の形にどのような影響を与えるかを調べるため、ホイスカー成長の実験を行った。これは多孔質のセロファンの袋の中に飽和濃度に近いNaCl水溶液を入れ、ぶら下げておくと、微細孔から溶液がしみ出しては水分が蒸発し、細長いひげのような結晶が成長するというものである<sup>4)</sup>。NaClだけなら、基本的には安定な{100}面を側面とした細長い四角柱が成長する。溶液にフェロシアン化カリウムをさまざまな濃度で加えておいて形の変化を調べてみた。NaClの場合に比べて結晶のサイズが小さくなるので、電子顕微鏡を用いて形を観察した。結果を図16に示す。

フェロシアン化カリウムの濃度がA. 80 μmol/L のとき、ホイスカーの形はNaCl単独の場合と同様、四角柱の形でセロファン面から垂直方向(一つの結晶軸方向)に比較的長く成長した。ここで注意すべき点は、ホイスカーの成長はセロファンと結晶の接合部で起こっているということである。すなわち、平坦性を維持しながら{100}結晶面が成長して結晶をどんどん押し上げているのである。

しかし、フェロシアン化カリウム濃度がB. 100 μmol/L の場合、できた構造から考えると、セロファン面と垂直なのは<111>方向であり、微結晶は安定な3つの{100}面の出会う三角錐の形になって表面を埋め尽くす。この粗い表面では垂直方向への結晶成長は遅いと思われる。

以上のことを固結と関連付けて考えると、乾燥によりNaCl粒子間の水が失われるとき、NaCl単独では安定な{100}面を作りながら結晶粒子をつなぐ垂直方向に速やかに固体架橋が起こるのだと考えられる。一方、フェロシアン化カリウムを加えた場合には、結晶表面に粗い構造が発達し、粒子間をつなぐ方向の結晶成長速度は小さいと考えられる。

実際に図10と同様の観察を行ってみたところ、フェロシアン化カリウムを加えても円筒状の固体架橋は起こった。したがって、結晶成長速度の違いはそれ程大きな影

響を与えていないようである。しかし、できた筒状構造はNaClの場合と比べて隙間だらけであり、時間をおくと隙間から水溶液がしみ出して羽毛状の微結晶が数多く成長した(開花成長)。したがって、フェロシアンイオンの主な効果は、結晶表面構造を粗面化して、乾燥により架橋が起こっても穴だらけの弱い構造しか作らないという点にあると考えられる。また、効き目があるためには適当な濃度以上で用いる必要があるという点も今回実証することができた。

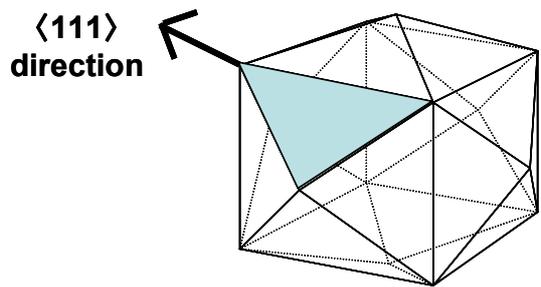
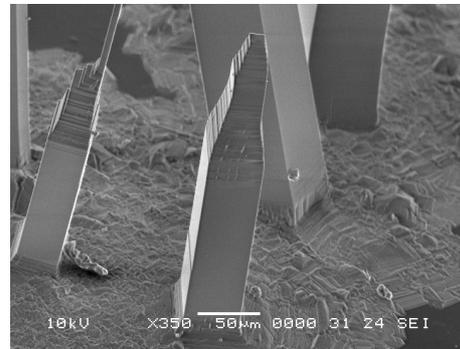


図15. {120}面のみが安定化されたNaCl結晶の形。速く成長できるのは<111>方向のみである。

### A. 80 μmol/L



### B. 100 μmol/L

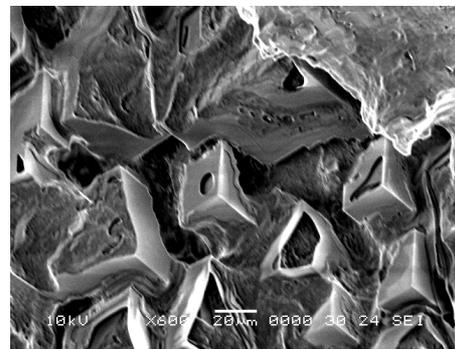


図16. フェロシアン化カリウムをNaCl水溶液に添加して成長させたホイスカー結晶の電子顕微鏡(SEM)写真

## 7. おわりに

以上、食塩結晶に関する微視的な話を日常的な現象とも関連付けて説明してきた。途中、結晶の表面エネルギーや面方位など、一部専門用語も使わざるを得なかったが、紙面節約のためお許し願いたい。

今回紹介した研究結果は、著者の研究室(応用化学科表面化学研究室)で学んだ多数の大学院生・卒業研究生との共同作業で得られたものであることを付記する。また、この間ソルト・サイエンス研究財団、日本学術振興会(科研費基盤研究)、私学振興共済事業団、中央大学理工学研究所の研究助成を受けたことに謝意を表す。

## 参考文献

- 1) 新藤 斎、狩野 弥、甲田 啓、「エタノール溶液中での様々なNaCl結晶面の原子平坦化のメカニズムおよび3つの低指数面でのナノスケール摩擦測定」、日本海水学会誌 **63** (5), 316-322 (2009)
- 2) 新藤 斎、「食塩結晶表面を原子間力顕微鏡で見る」、日本海水学会誌 **55** (6), 383-391 (2001)
- 3) 峯尾隼人、斎藤結子、大野文子、中村和正、新藤 斎、「NaCl 結晶間架橋のメカニズムと固結防止剤の作用」、日本海水学会誌、**63** (3), 183-189 (2009)

- 4) H. Shindo, D. Arai, D. Sato, S. Yamazaki, "Growth of tube whiskers of NaCl observed by means of optical microscopy and scanning electron microscopy", 日本海水学会誌、**58**(6), 585-591 (2004)

## 講演者略歴

新藤 斎(しんどう ひとし) 1950年東京生まれ

1979年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了(理学博士)。同年4月より通産省化学技術研究所(現 産業技術総合研究所)研究員。1985年主任研究官。1981~1982年米国 Syracuse 大学博士研究員。1992年中央大学理工学部助教授。1994年4月より教授。2006年日本海水学会学術賞受賞。

## 著書

- 1) 野副尚一、宮本 宏、新藤 斎、「STM/AFM が開く新しい化学・バイオの世界」、ぶんしん出版、1997年
- 2) 新藤 斎 編著、「ナノスケール・ミクロスケールから見えるビッグな世界」、中央大学出版部、2013年、第3章「イオン結晶表面におけるナノ・マイクロスケールの摩擦機構」、pp.45-64、第5章「結晶の形と成長環境表面の溶解過程でできるナノ・マイクロ構造から成長環境を推定する」、pp.83-101