

発表番号 24 (0306)

食塩結晶の形態制御の原子機構

新藤 齋^a, 羽田麻衣子^a, 郭 武宣^b, 五十嵐俊則^b, 伊藤彰彦^b狩野 弥^b, 山崎伸也^c中央大学 理工学研究所^a, 大学院理工学研究科^b, 理工学部応用化学科^c

食塩結晶の形を決める重要な因子である、結晶面の相対的安定性に対する溶媒・添加物の効果を調べるため、3方向の低指数面のエタノール溶液中での溶解に伴う微小なファセット形成の過程を原子間力顕微鏡で「その場」観察した。純エタノール中では図1に示したように(11n)面が形成され、中でも(113)面が安定であった。推定される吸着構造を図2(a)に示した。分子はNa原子からなるレッジの上で直線的に配列すると考えられる。

エタノールにCdCl₂を加えた場合は(112)面が安定化するが、分子はClイオンからなるレッジの上に6配位の錯体を作って直線的に並んで吸着すると考えられる。

HgCl₂は4配位の錯体として単分子的に吸着すると思われるが、(110)面を原子レベルで平坦化することができ、原子間力顕微鏡で原子像が観察された。

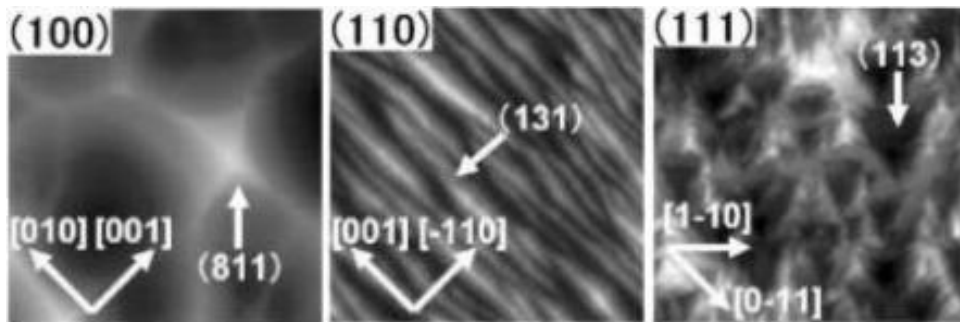


図1. エタノールに溶解中のNaCl結晶の低指数面の原子間力顕微鏡像(10 μm x 10 μm). {111}レッジを持つ{1 1 n}面が安定化している. 特に{113}面が最安定である.

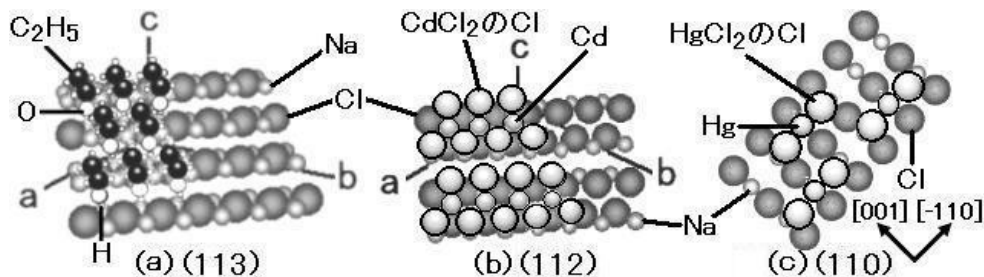


図2. NaCl表面のファセットを安定化させる吸着構造の分子モデル.

(a)(113)面上でエタノールの水酸基はNaとO, ClとHの静電結合で吸着し, エチル基も隣接分子間の疎水結合で安定化する. (b)CdCl₂分子はCl原子を表面、隣接分子と共有して[CdCl₆]⁺となって連なり, (112)面を安定化する. (c)HgCl₂分子は単分子的に吸着して(110)面を原子平坦化する.

6

助成番号 0306

食塩結晶の形態制御の原子機構

助成研究者：新藤 斎 (中央大学 理工学研究所)

共同研究者：羽田麻衣子 (中央大学 理工学研究所)

郭 武宣 (中央大学大学院理工学研究科)

五十嵐俊則 (中央大学大学院理工学研究科)

伊藤彰彦 (中央大学大学院理工学研究科)

狩野 弥 (中央大学大学院理工学研究科)

山崎伸也 (中央大学理工学部)

1. 研究目的

食塩結晶の晶癖、晶相を制御することは実用的に重要であり、さまざまな添加物を用いた方法が試みられ、多くの特許が認められている。しかし、結晶の成長条件と結晶形の対応が果たしたとしても、それで形態制御のメカニズムが十分理解できるようになったわけではない。結晶の成長は微視的に見れば表面における原子、分子レベルのステップのダイナミクスにまで還元されるべきものだからである。本研究では、食塩結晶の成長への添加物および溶媒の作用を原子レベルで理解するため、ミラー指数で厳密に定義されたさまざまな方向の結晶切断面上におけるステップの動きやファセット形成の過程を原子間力顕微鏡を用いて溶液中で直接観察し、添加物がどのような影響を与え、結晶が特有の形状に発展していくのかを明らかにする。

へき開で容易に得られる安定な(100)面については、飽和食塩水中での単原子ステップの移動過程について既に報告した¹⁻³⁾。しかし、結晶の全体的な形を議論するには、(111)面、(110)面のような不安定な面の性質も調べる必要がある。そこで、水の代わりにエタノールを用いて溶解速度を抑制し、溶媒および添加物の効果を調べることとした。添加物として、正8面体(6配位)のクロロ錯体を作りやすい塩化カドミウムおよび正4面体(4配位)のクロロ錯体を作りやすい塩化第二水銀を選んだ。これらの添加物が特定方向の結晶面と相互作用してそれらを安定化すれば、上記の低指数面の上でさまざまなファセットの形成が起こるはずである。平坦面におけるミクロンレベルのファセット形成では、溶液中の物質輸送の問題は比較的単純であると考えられるから、面の相対的安定性の違いが直接的に観察できると考えられる。

2. 研究方法

食塩結晶は割れやすいので、これを任意の方向に切断するために、まず、大きな単結

晶を樹脂に包埋する。切断時にかかる応力が小さくなるように、Fig.1(a)に示した



(a) Saw microtome

(b)AFM apparatus →



Fig.1 Saw microtome(a) and AFM apparatus(b) used in sample preparation and observation of surface structures, respectively.

ーゲマイクロトム (Leica, SP1600) により、ドーナツ形状の内刃を用いて結晶を任意の方向に切断する。切断中は水を流して冷却するので結晶表面が一部溶解するが、同時に刃に含まれるダイヤモンド砥粒による研磨が行われているので、実質的には問題はない。

切断された平板状結晶は液中測定セル内に固定し、Fig.1(b)に示した原子間力顕微鏡 (AFM; Digital Instruments, NanoScope) を用いて大気中での結晶表面形状を測定した後、エタノール溶液を加えて表面の溶解過程を継続観察する。AFM観察中は溶液は静止させる。

3. 研究結果と考察

3.1. エタノール中のファセット形成

エタノール中での (100) , (110) , (111) 面の溶解過程をFig.2に示す。 (100) 面はへき開面、他は切断面である。切断面は溶解前から特有の凹凸形状を持っているが、溶解の進行と共にそれらは消え、独自のファセットが形成されて行く。

(100) 面は $(\infty 11)$ 面であると言ってもよいが、溶解により四角錐形状のピットが成長する。その側面の面指数は (511) , (811) などである。 $(n11)$ 面のど

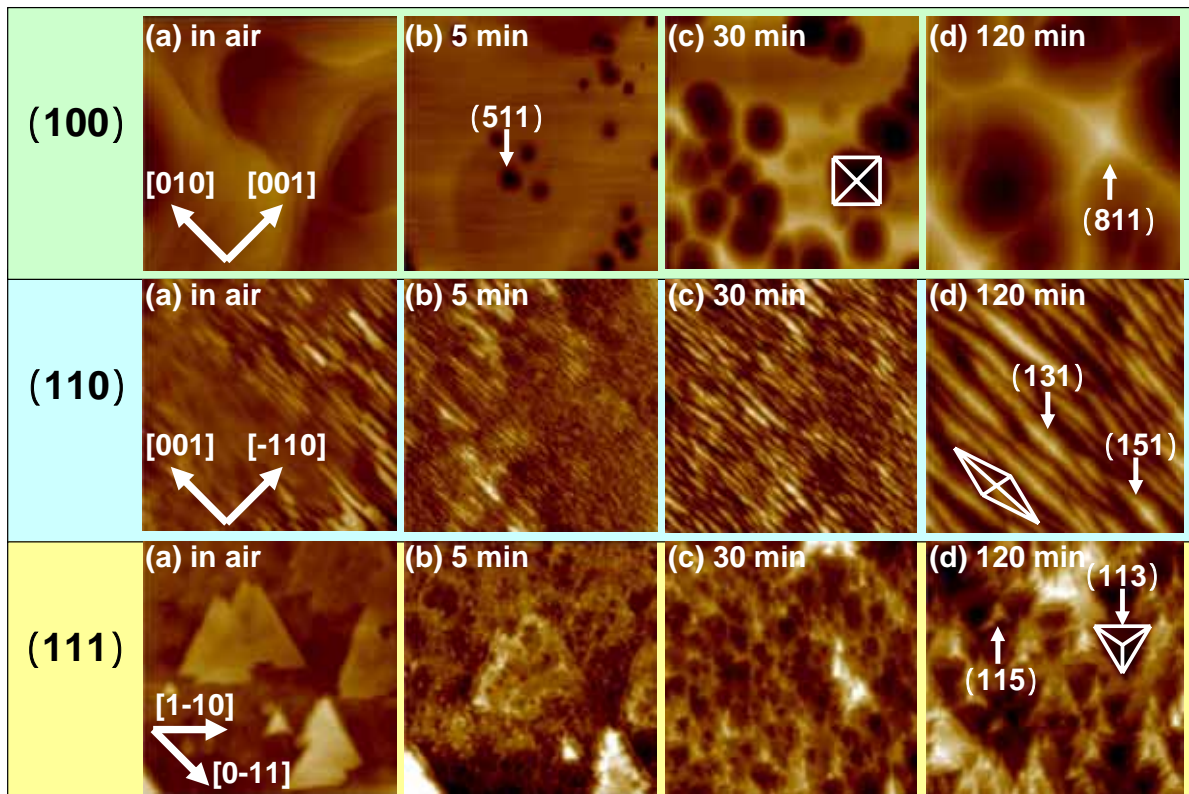


Fig.2 AFM images ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) of dissolution processes at (100), (110) and (111) surfaces of NaCl in ethanol. Facets having Miller indices of $\{n11\}$ are formed at all three surfaces, suggesting stabilization of steps in $\langle 110 \rangle$ directions.

れかが最安定となるものと考えられる。

(110)面の上ではc軸方向に細長く伸びた四角錐状の突起が残される。これらの側面は(131), (151)などの指数を持ち、やはり $\{n11\}$ 面が安定化していることが分る。(111)切断面では三角錐状のピットが形成されるが、側面の指数はやはり(113), (115)などである。

(n11)面のうちでどれが最安定かを調べるためには、結晶面を安定と思われる方向に切り出して溶解過程を調べる必要がある。もし最安定であればその面では更なるファセット形成は起こらず、原子平坦化が進行すると考えられる。最安定でなければ、より安定な面によるファセット形成が起こるはずである。

Fig.3には安定と思われる(113)方向に切り出した結晶面の溶解過程を示した。この面では(112), (115)などのファセット形成は見られなかったので、エタノールは(113)面を安定化すると考えられる。溶媒分子の可能な吸着構造モデルをFig.3

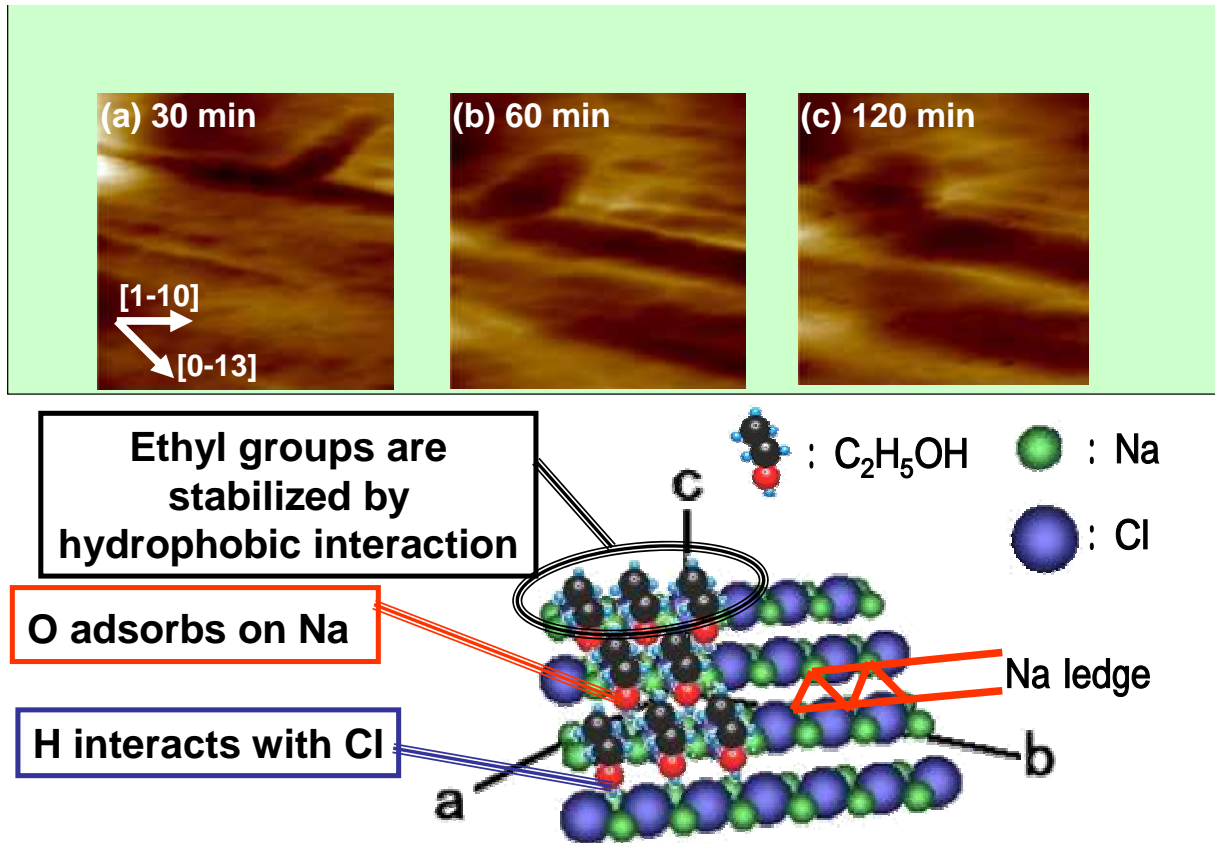


Fig.3 AFM images(a-c) ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) of NaCl(113) surface during dissolution in ethanol together with a model of adsorption stabilizing the surface. No facet formation was observed at the surface.

に合わせて示した。水酸基のO原子はNaイオンからなる(111)レッジに静電的に吸着し、H原子は下段のClイオンと相互作用できる。また、エチル基は隣接分子間で疎水結合を作ってレッジに沿って直線状に配列すると考えられる。エタノールは分子全体としては電気的に中性であるからお互いの間に反発はなく、疎水の相互作用を考えれば密に吸着する方が有利であると考えられる。炭化水素鎖が長くなっても立体的な阻害は比較的小さいものと考えられる。

3.2. 塩化カドミウムの添加効果

CdCl_2 はアルコールに溶かして方向選択的なエッチング剤とし、NaCl結晶表面の螺旋転位のある場所を顕微鏡で探すのに使われる⁴⁻⁶⁾。0.01 mol/Lのエタノール溶液を用いてNaClの各面を溶解したときのAFM像をFig.4に示す。

(100)面では純エタノールの場合と同様(n11)ファセットの形成が見られた。しかし、(110), (111)の両面では状況が異なり、{112}ファセットの形成

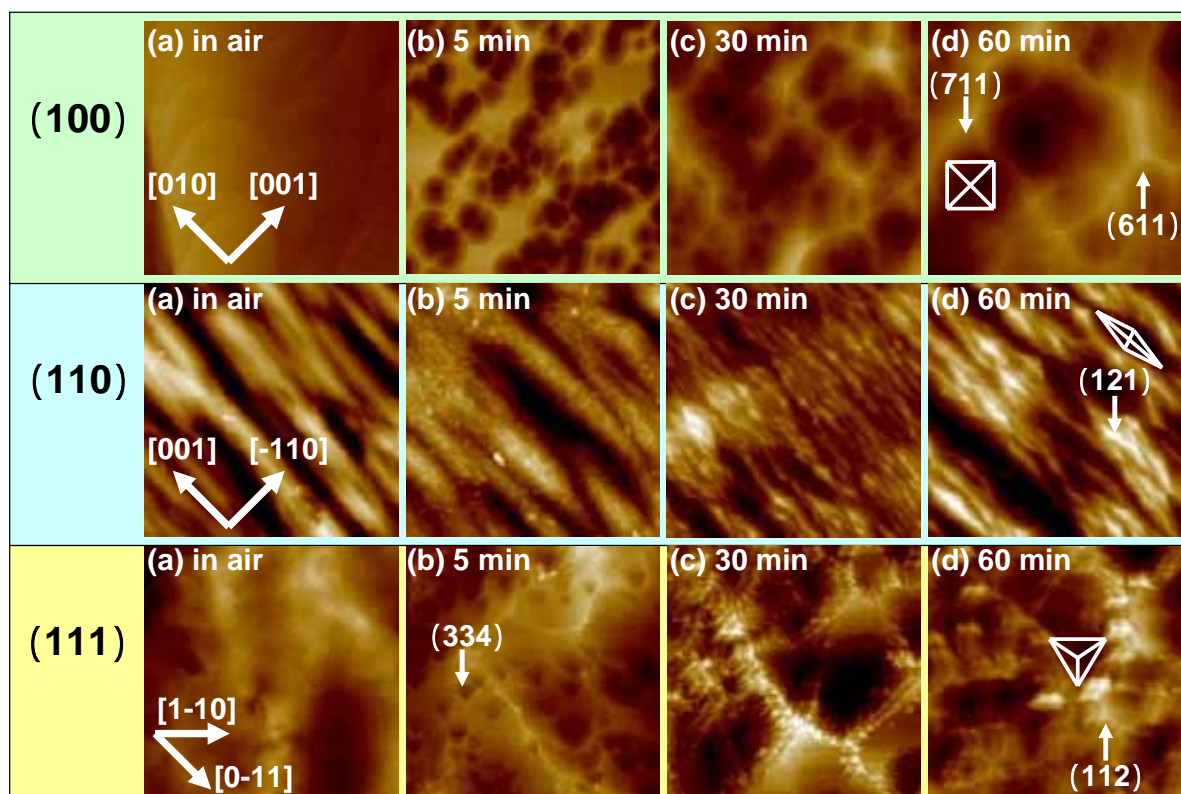


Fig.4 AFM images ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) of dissolution processes at (100), (110) and (111) surfaces of NaCl in ethanol solution of 0.01 mol/L CdCl_2 . Formation of $\{112\}$ facets were observed at (110) and (111) surfaces.

が見られた。 $\{112\}$ 面と $\{113\}$ 面ではレッジの周期構造が異なる。

(112)面の安定性を確認するため、この方向に結晶面を切り出して、同じ塩化カドミウムのエタノール溶液で溶解したときのAFM像をFig.5に示す。時間経過と共に表面の凹凸がなくなり、平坦化して行くのが分る。やはりこの面が塩化カドミウム存在下での安定面となっている。

カドミウムは水溶液中で安定な6配位正8面体型のクロロ錯体 $[\text{CdCl}_6]^{4-}$ を作る。 NaCl 結晶表面のCl原子を共有することを考えれば、Fig.5下部に示したような CdCl_2 の安定な吸着構造が考えられる。

(112)面ではNaイオンの作る(111)レッジと、Clイオンの作る(111)レッジが交互に現れる。 CdCl_2 分子はClレッジに吸着すると考えられる。このとき、カドミウム原子は自分の持っていた2個のCl原子に加えてレッジを構成する3個のCl原子にも配位すると考えられる。これだけでは6配位にならないが、隣り合って吸着した分子があれば、1個のCl原子を共有することにより、 CdCl_6 の安定構造を作るこ

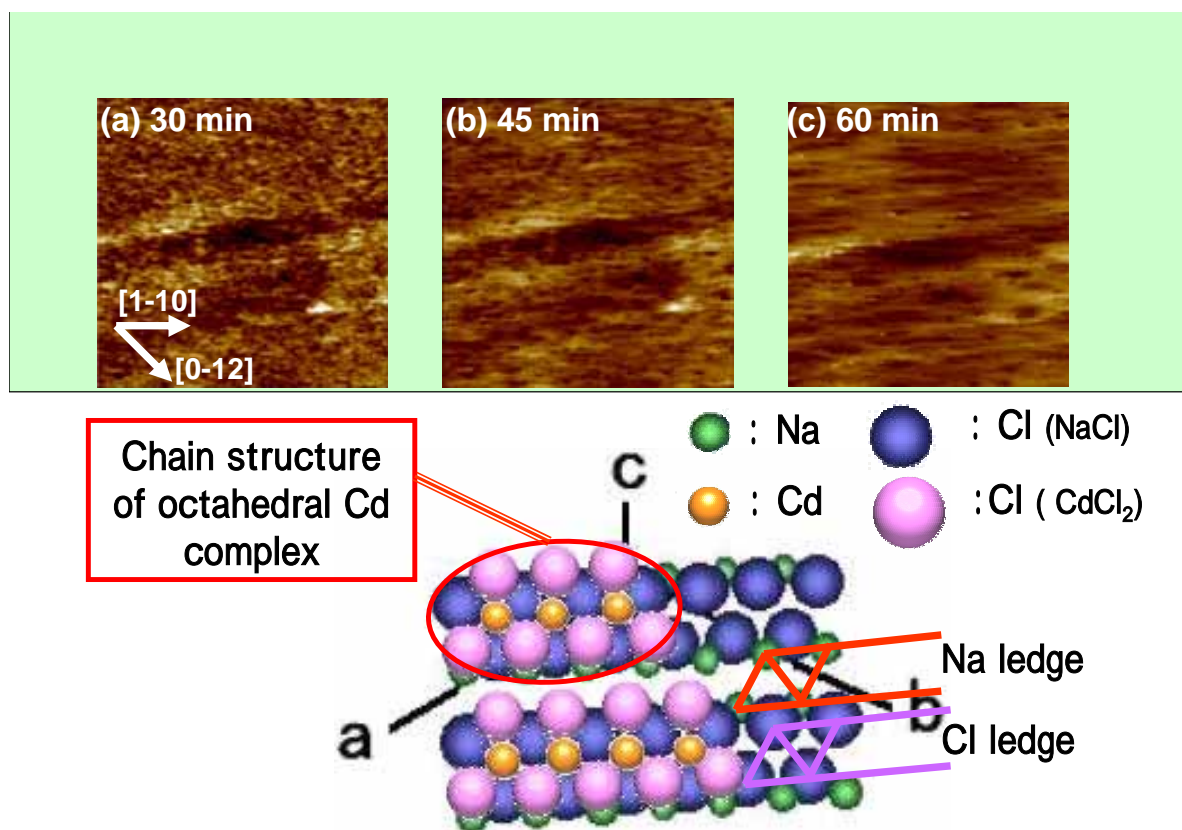


Fig.5 AFM images of NaCl(112) during dissolution in ethanol solution of 0.01 mol/L CdCl₂, together with a model adsorption structure of CdCl₂ stabilizing the surface. At this surface, (111) ledges of Na ions and Cl ions alternate. CdCl₂ molecules most probably adsorb at Cl ledges sharing Cl atoms of the substrate and neighboring adsorbates.

とができる。Fig.5に示した鎖状構造はそれを可能にし、(112)面の安定化を説明することができる。

溶媒のみのときに安定化された(113)面の場合は、同種のレッジが近接しているが、(112)面の場合は2種類のレッジが交互に並ぶので、[CdCl₆]⁴⁻の列が適度に離れており、静電的な反発が緩和されると考えられる。

3.3. 塩化水銀 () の添加効果

HgCl₂はNaCl結晶の{110}面を発達させることが知られており、それは[HgCl₄]²⁻イオンの吸着によることが推定されている⁷⁾。このことを使うと不安定な(110)面を平坦化できる可能性がある。そこで、NaCl(110)面をHgCl₂のエタノール溶液(0.05 mol/L)で処理した。そのときのAFM像をFig.6に示したが、溶液処理により平坦なテラスが発達することが分る。

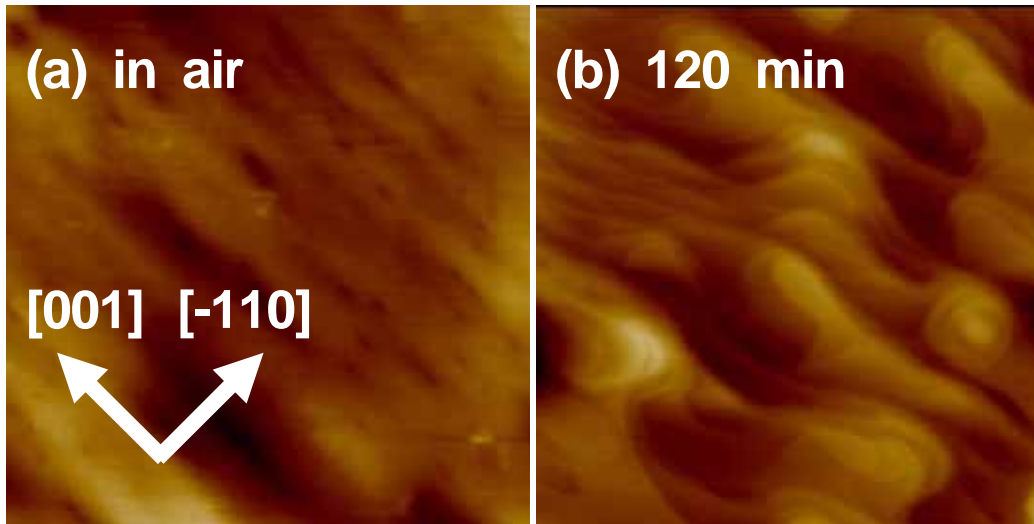


Fig.6 AFM images (2.5 μm x 2.5 μm) of NaCl(110) surface (a) before and (b) after etching with 0.05 mol/L HgCl₂ in ethanol. Very flat terraces are developed in (b).

これらのテラスの平坦性を確認するため、大気中に取り出してエタノールで軽く洗浄した後AFM測定を行った。その結果をFig.7(a)に示した。原子レベルの周期構造が見えているが、この周期はNaCl(110)面そのものとは一致しない。

HgCl₂分子が正四面体の[HgCl₄]²⁻イオンとして吸着すると考えれば、NaCl表面のCl原子2個を共有することが必要である。そのような吸着構造で、Fig.7(a)のAFM像を説明できるモデルを考えるとFig.7(b)のようになる。Hg原子がNa原子の真上に来ればよいのである。[HgCl₄]²⁻イオンが結晶軸方向に並ばないのは、アニオン同士の静電反発があるためだと思われる。吸着構造を行列表示すると、 $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$ のようになっている。

ハロゲン化アルカリ結晶は結晶の力学的性質を調べるためのモデルとして使われてきた。特に(110)面は「すべり面」として重要であり、多くの岩塩型結晶でその方向のすべり変形が観測されている⁸⁻¹¹⁾。原子平坦な(110)面が十分な広さで与えられれば、この面の上で原子レベルの摩擦測定などを行い、表面の物理的性質を直接調べることができる。著者らは既に(100)面での測定を行い、摩擦の異方性を見出している^{3, 11-13)}。同じ測定技術を用いればよいので、質の良い原子平坦面が得られるかどうかのポイントである。

4. 今後の課題

以上のように、平成15年度の研究では、食塩の結晶形態を変化させる添加物の効果を分子レベルで確認し、その作用機構についてモデルを提案することができた。まとめると

(b) model of adsorption

(a) AFM image

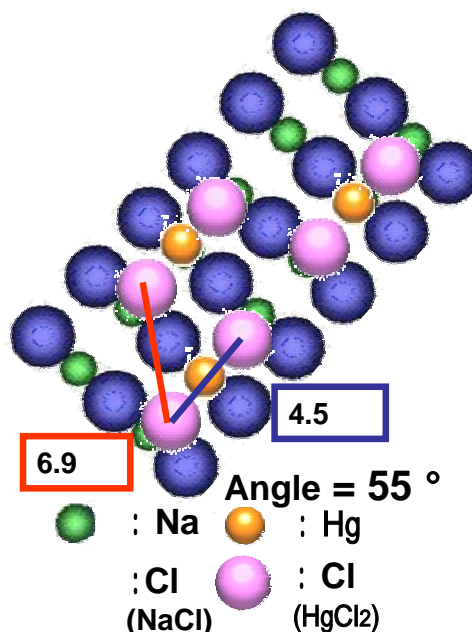
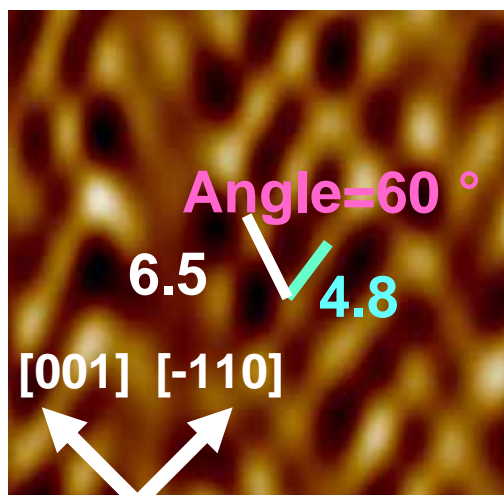


Fig.7 Atom-resolved AFM image (5 nm x 5 nm) of NaCl(110) surface observed after dissolution in ethanol solution of HgCl_2 , together with a model of the adsorption structure. Two Cl atoms of $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ are imaged in (a).

以下のようなになる。

- a . エタノール分子は $\{11n\}$ 面、中でも $\{113\}$ 面を安定化する . Na イオンの作る (111) レッジに水酸基による静電的結合とエチル基同士の疎水結合によって吸着し、 $\langle 110 \rangle$ 方向に直線的に並ぶと推定される .
- b . 塩化カドミウム分子は $\{112\}$ 面を安定化させる . Cl 原子のみからなる (111) レッジの上で表面の3個のCl原子および隣接して吸着した分子と共有するもう1個のCl原子を加えて正8面体型6配位のアニオンとなって $\langle 110 \rangle$ 方向に直線的に配列すると考えられる . 吸着分子列の間にはNa原子の (111) レッジがはさまるので、静電的な反発は緩和される .
- c . 塩化水銀 () 分子は $\{110\}$ 面を安定化し、原子平坦面を作る . 表面の2個のCl原子と合わせて正4面体4配位のイオンとなって単分子的に吸着すると推定される . 吸着分子間の静電反発を避けるように配列する .

添加物によるハロゲン化アルカリ結晶の晶癖の制御については、古くから多くの研究が

なされている。今回、添加物の吸着構造について分子モデルを与えることができた。しかし、それらはかなり推測に頼っているため、今後は既存の成長実験のデータとの整合性をはかり、モデルの信頼性を高める必要がある。

NaClの基本的な低指数面のうち(110)面の原子平坦化についてはある程度目途がついた。もう一つだいじなのは極性面である(111)面である。今回調べた塩化カドミウムは(111)レッジに吸着するが、吸着分子列の間の静電的な反発のため、(111)面全体を安定化させることはできなかった。より反発の少ない分子種を選ぶ必要がある。(111)面を安定化させる添加物についてもいろいろなものが知られているので、それらの中からいくつかを選んでさらに研究を進めてゆきたい。

溶解過程における微小なファセット形成をAFMで観察する方法は非常に簡便な方法であるが、さまざまな方向の結晶面をまとめて比較するのに良い方法である。通常の成長実験では溶液の攪拌、結晶粒子間の相互作用など、物質移動に関わる因子がかなり複雑である。また、過飽和度の制御も簡単ではない。

著者らの用いている方法では物質移動については単純で、ほぼ1方向の拡散だけを考えればよいと思われる。結晶粒子間の相互作用も問題にならない。ただし、過飽和、未飽和の程度が大きいと溶解・成長の過程が速くなり、それを原子レベルで追跡するのは困難である。したがって、さまざまな条件下でほぼ平衡にある結晶-溶液系での結晶面方位による安定性の違いを調べるのに向いている。

食塩結晶の他に、アラレ石(CaCO₃)、硬セッコウ(CaSO₄)など、水に溶けにくい結晶に対してこの方法を応用しているが、結晶面の安定性の微妙な差を目に見える形で表してくれるのでかなり有用であると考えている。結晶の表面エネルギーを計算機シミュレーションにより比較する試みが多く行われている。結晶面の安定性に大きな差がある場合はともかく、それほど差がない場合に面の安定性を正確に比較することは現段階では難しい。計算のレベルを上げるためには実験研究の側から信頼できる実測データを十分に提供し、理論と実験が協力しつつ結晶表面の研究を進めることが今後とも重要だと考えられる。

5. 文献

- 1) H. Shindo and M. Ohashi, *Appl. Phys. A*, **66**, S487-S490 (1998).
- 2) 新藤、表面、**36**, 335-342 (1998).
- 3) 新藤、日本海水学会誌、**55**, 383-391 (2001).
- 4) N. F. Kostin, S. V. Lubenets and K. S. Aleksandrov, *Krystalogr.*, **5**, 737-744 (1961).
- 5) I. V. K. B. Raju and K. G. Bansigir, *J. Cryst. Growth*, **15**, 288-290 (1972).
- 6) V. H. Babu, K. G. Bansigir, *J. Appl. Phys.*, **38**, 908-909 (1967).
- 7) M. Redoute, R. Boistelle and R. Kern, *Compt. Rend., Ser A, B*, **262B**, 1081-1083 (1966).

- 8) M. J. Buerger, *Am. Mineral.*, **15**, 45-64 (1930).
- 9) M. J. Buerger, *Am. Mineral.*, **15**, 174-187 (1930).
- 10) M. J. Buerger, *Am. Mineral.*, **15**, 226-238 (1930).
- 11) 新藤、「新訂版 表面科学の基礎と応用 1編3章4節1. イオン結晶表面」(エヌ・ティー・エス 2004)
- 12) Y. Namai and H. Shindo, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **39b**, 4497-4500 (2000).
- 13) 新藤、無機マテリアル、**8**, 593-600 (2001).

Atomistic Mechanisms of Habit Modification of Alkali Halide Crystals

H. Shindo^a, M. Yamanobe-Hada, M. Kwak^b, T. Igarashi^b, A. Ito^b

W. Karino^b and S. Yamazaki^c,

The Institute of Science & Engineering^a

Graduate School of Science & Engineering^b

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering^c

Chuo University, Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551, Japan

Summary

In order to study atomistic mechanisms of habit control of NaCl crystal with additives, dissolution processes were observed *in situ* with atomic force microscopy (AFM) at (100), (110) and (111) surfaces in ethanol solutions of CdCl₂ and HgCl₂. Observed facet patterns were explained by molecular models of adsorption structures.

In the pure solvent, {11n} facets, especially {113}, were stabilized. At (113) surface, (111) ledge extends in [1-10] direction. The O atom of ethanol most probably adsorbs on 3 Na ions forming the (111) ledge by electrostatic interaction. The H atom of the -OH group can interact with Cl ions nearby. The ethyl groups will attract each other through hydrophobic interaction by forming a chain of adsorbates along the [1-10] direction.

When CdCl₂ (0.01 mol/L) was dissolved in ethanol, {112} facets rather than {113} were stabilized. At (112) surface, (111) ledges formed by Na and Cl ions, respectively, come alternately. CdCl₂ molecule most probably adsorbs at the (111) ledge of Cl ions, forming a stable [CdCl₆]⁴⁻ ion by sharing Cl atoms with neighboring adsorbates and the substrate. Strong electrostatic repulsion is avoided by the presence of the Na ledges between the Cl ledges.

In the ethanol solution of HgCl₂ (0.05 mol/L), NaCl(110) became atom-flat. Atom resolved AFM image was observed at the terrace. The periodicity of the image was $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$ in matrix notation. The HgCl₂ molecule is considered to adsorb molecularly over a Na ion forming a tetrahedral [HgCl₄]²⁻ complex by sharing two Cl ions at the surface. Strong electrostatic repulsion is avoided in the observed overlayer structure.

Observation of micro-facet formation is a useful technique in comparing stabilities of crystal faces in various directions. The same technique was applied to aragonite (CaCO₃) and anhydrite (CaSO₄) crystals.