

発表番号 3

## 食塩結晶の形態制御の原子機構

新藤 斎<sup>a</sup>, 郭 武宣<sup>b</sup>, 狩野 弥<sup>b</sup>, 伊藤彰彦<sup>b</sup>, 小瀬多門<sup>b</sup>  
 中央大学 理工学研究所<sup>a</sup>, 大学院理工学研究科<sup>b</sup>

食塩結晶が三相共存条件で成長する場合の代表例としてホイスカー成長がある。セロハン中に保持した種々のアルカリハライド飽和水溶液から成長する例を過去の助成研究(#0108)で報告した。NaClの場合は主として中空管形のホイスカーが成長するが、今回は中空管の成長過程を連続観察するほか、セロハンとの接着面の構造などを詳しく調べることにより、成長機構を明らかにした(海水誌58(6))。固結防止剤のフェロシアンイオン共存下でのホイスカー成長の様子も調べた。

成長する中空管ホイスカーを横方向から光学顕微鏡観察したところ、成長はセロハンとの接着部で起こっており、接着面の面積が増大する場合にピラミッド状の先端形状が形作られることが分った。ホイスカーを接着面から外して先端及び基部を電子顕微鏡(SEM)で観察した結果を図1に示す。

基部外面は食塩水に漬かっており、水平方向への成長が見られること、管の内外をつなぐダクトがあること、管内は必ずしも水で満たされていないこと、成長点であるらせん転位の芯は接着面上にあるべきことなどが分った。

フェロシアンイオンを加えたときの形状変化から、結晶軸方位の近い無垢のホイスカーが横に連絡して中空管になること、様々な微結晶のうち中空管のみが三相共存環境で成長できることなどが分った。

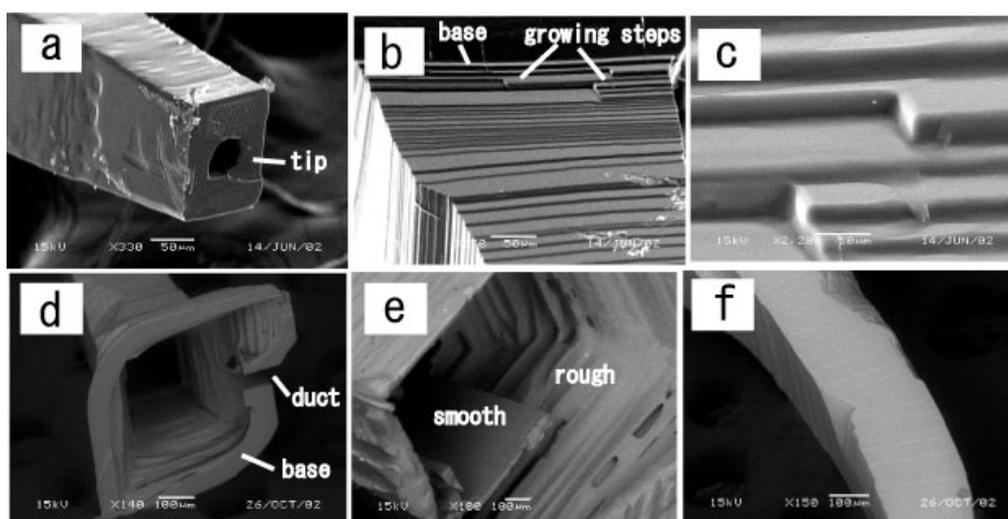


図1. NaCl中空管ホイスカーの電子顕微鏡像. a. 先端形状; 管の内面は不定形. b, c. 基部外面; 接着面付近に水平方向に成長するマクロステップが見られる. d. 接着面; 管の内外をつなぐダクトが見られる. e. 基部内面; 平坦面(水と接触)と疎面(空気と接触)が共存. f. 接着面の回転によりねじれながら成長したホイスカー.



5

助成番号 0405

## 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：郭 武宣（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）

伊藤彰彦（中央大学大学院理工学研究科）

小瀬多門（中央大学大学院理工学研究科）

## 1. 研究目的

結晶はその成長条件により特有の形をとるが、それにはそれぞれ理由があるはずである。筆者らは結晶の形ができるメカニズムを調べるため、食塩をはじめとして様々な結晶の様々な方向の面の安定性を原子レベルで調べてきた。前年度は NaCl 結晶の代表的な結晶面である (100)、(110)、(111) 面その他を切り出して添加物を加えたエタノール中で溶解し、そのときに形成されるファセットの形状を原子間力顕微鏡で観察した<sup>1)</sup>。それにより、様々な結晶面の安定性の比較を行うとともに、添加物イオンが結晶面に吸着するときの状態を推定した。本年度はそれをさらに詳しく検討したほか、より複雑な多原子イオンを含むアラゴナイト（炭酸カルシウム）結晶などについても結晶面の安定性の比較を行った<sup>2,3)</sup>。

上で述べたような結晶面の安定性の比較から求まるのは結晶の「構造形」である。しかし、現実には様々な実験条件でできる結晶の形は「成長形」である。成長の過程をリアルタイムで追跡することができれば結晶の形作りのメカニズムをよく理解することができると思われる。その例として、気相（水蒸気）、液相（食塩水）、固相（食塩結晶）の三相共存系である食塩ホイスカーの成長をとりあげた。中空管の形をしたものがよく見られることは以前の研究（#0108）で報告したが、その成長機構については明らかにできなかった。本年度はより詳しい観察を行うことによりほぼ全容を解明することができた<sup>4)</sup>。

## 2. 研究方法

結晶面の安定性の比較の実験については前年度に詳しく述べたので、本年度はホイスカー成長実験について述べる。ホイスカーの成長過程を実時間観察するためには成長の起こる場所をある程度限定する必要がある。成長法としてはセロファン膜に食塩水を包んで放置する Amelinckx の方法<sup>5)</sup>を基礎とし、Fig. 1に示すようなセルを構成

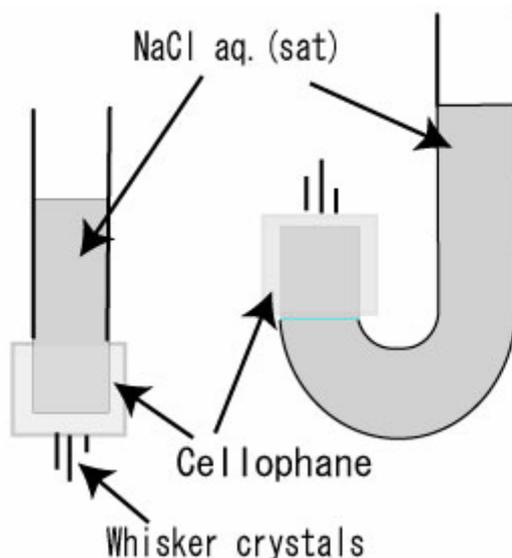


Fig. 1 Experimental setups for in situ observation of the growth of alkali halide whiskers with optical microscopy.

した。中空管ホイスカーはセロファン膜の面からほぼ垂直に伸びるので、これを横方向から顕微鏡観察する。観察には鏡筒を任意の方向に傾けられるKeyence VH-5000デジタルマイクロスコプを用いた。

ホイスカーの構造をより高分解能で調べる時にはホイスカーをセロファン膜から外し、JEOL 5600LV型電子顕微鏡により観察した。低圧の空気を共存させる低真空モードを用いることにより、電気絶縁体の試料でも金属コーティングを行わずに観察ができる。

食塩結晶の固結防止剤であるフェロシアン化カリウム結晶をNaCl(100)面の上に置いておくと湿度が高くなってもNaClの単原子ステップの移動速度が抑制されることを以前の研究(#0108)で見出していた。ホイスカー成長に対してもフェロシアンイオンの影響があると期待されるので、 $K_4Fe(CN)_6$ を低濃度で食塩水に溶かしておいたときの成長についても調べた。わずかの量を加えただけでも成長の様子は大きく変わった。

### 3. 研究結果と考察

#### 3.1 NaCl中空管ホイスカーの成長

Amelinckx はセロファン膜を用いたNaClホイスカーの成長を行い、らせん転位による成長メカニズムを提唱した。セロファンとの接着面において1個の転位の回りを成長ステップが周回して、ホイスカーを面と垂直な方向に送り出すという考え方であり、転位の芯まで結晶化が起これば無垢のホイスカーになるし、外周のみが速く成長すればホッパー形や中空管ができることになる<sup>5-7)</sup>。しかし、根元で成長するという根拠は示されておらず、中空管内部の水の役割についても結論が得られていない。

Hashimoto and Kobayashi<sup>8)</sup> はホイスカーの軸方向のらせん転位を検出したと報告しているが、VermaはNaClの中空管ホイスカーについては転位が見当たらないと報告している<sup>9)</sup>。Shichiriも直径10ミクロン以下の細いホイスカーについてはらせん転位がなく、底面での2次元核成長の機構を提案している<sup>10)</sup>。

このように研究者により結果が一致しないのは、ホイスカー成長の過程について十分な観察が行われていないためだと思われる。もう一度基本に戻って詳しく調べることが必要である。

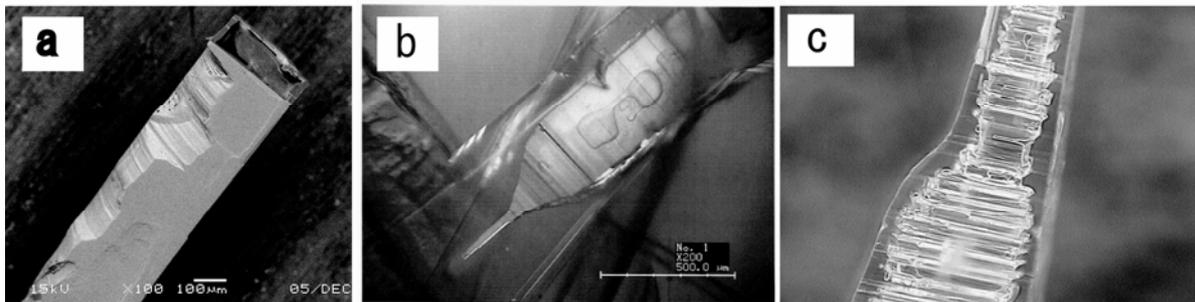


Fig.2 . Various tube whiskers of NaCl observed with SEM and an optical microscope. (a) SEM image (scale bar, 100  $\mu\text{m}$ ) of a whisker with wide open top. (b) An optical microscope image (scale bar 500  $\mu\text{m}$ ) of a tapered whisker during the growth. Air bubbles are seen inside. (c) An optical microscope image of a whisker with a rough inner surface.

Fig. 2(a)は以前に報告したNaCl中空管ホイスカーの先端部の電子顕微鏡像である<sup>11)</sup>。大きな開口部を持ち、成長時はおそらく管は食塩水で満たされていたと思われる。内部に水があったことはFig. 2(b)の光学顕微鏡写真からも分る。この場合、中心に沿って空気の泡が連なっているので水の存在がわかるのである。この水は成長とどう関わっているのか？ また、この場合先端が針のように尖っているが、この部分はいつ、どのように形成されたのであろうか？ 数あるホイスカーの中にはFig. 2(c)のように、管の内面が粗面になっているものも見られる。食塩水と接しているのならより平坦になると思われるので、この場合は空気と接していたものと思われる。それでは内部に水があることは成長の必要条件ではないのか？

以上のような疑問に答えるためには成長の過程をリアルタイムで観察するのがよいと思われる。Fig. 3にその例を示した。

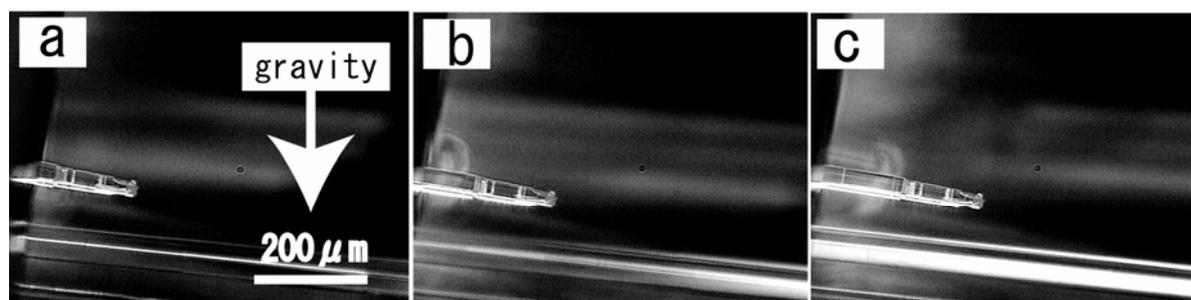


Fig. 3 . Optical microscope images of a growing NaCl whisker; (a) 0 min., (b) 70 min. and (c) 150 min. The cellophane surface is seen to the left.

The growth occurs not at the tip, but at the base of the whisker.

左端にセロファン表面が見えている。先の方に数本の縦線が見えるのにご注意頂きたい。これは管の太さが急に変化するなどしてできた構造である。時間経過とともにホイスキーの長さが増しても先端から縦線までの距離、縦線同士の間隔は変わっていない。すなわち、成長は先端部では全く起こっていないのである。ホイスキーの成長は明らかに根元で起こっている。

では、Fig. 2(b)のような先の尖ったホイスキーはどうであろうか。Fig. 4の連続写真を御覧頂きたい。ここではホイスキーがだんだん太くなりながら成長する様子が捉えられている。(b)、(c)を比べてみると、やはりホイスキーの軸と直交する白線が見え、先端からの距離が変わっていないことも見て取れる。従って、先細のホイスキーについてもやはり根元で成長が起こっており、根元で太さが増すことによりピラミッド形状となるのである。Fig. 4(c)では太さがほぼ一定になったところである。

ホイスキーの成長が根元で起こることは明らかとなったが、よりミクロなスケールでは何が見えるだろうか。Fig. 5に示したのはセロファンからていねいに取り外した様々なホイスキーの電子顕微鏡像である。それぞれ異なる試料のいろいろな部分を見ている。

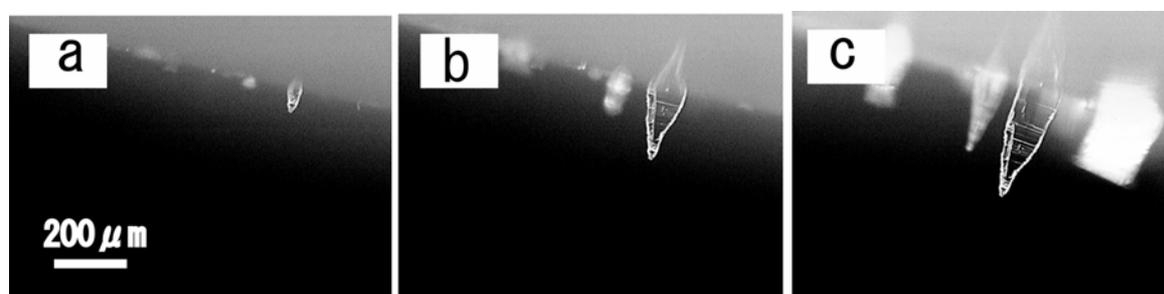


Fig. 4 .Optical microscope images of a tapered whisker at the initial stage of the growth; (a) 0 min., (b) 80 min., and (c) 180 min. The cellophane surface is seen at the top. The base of the whisker gradually became wider and reached a constant size in (c).

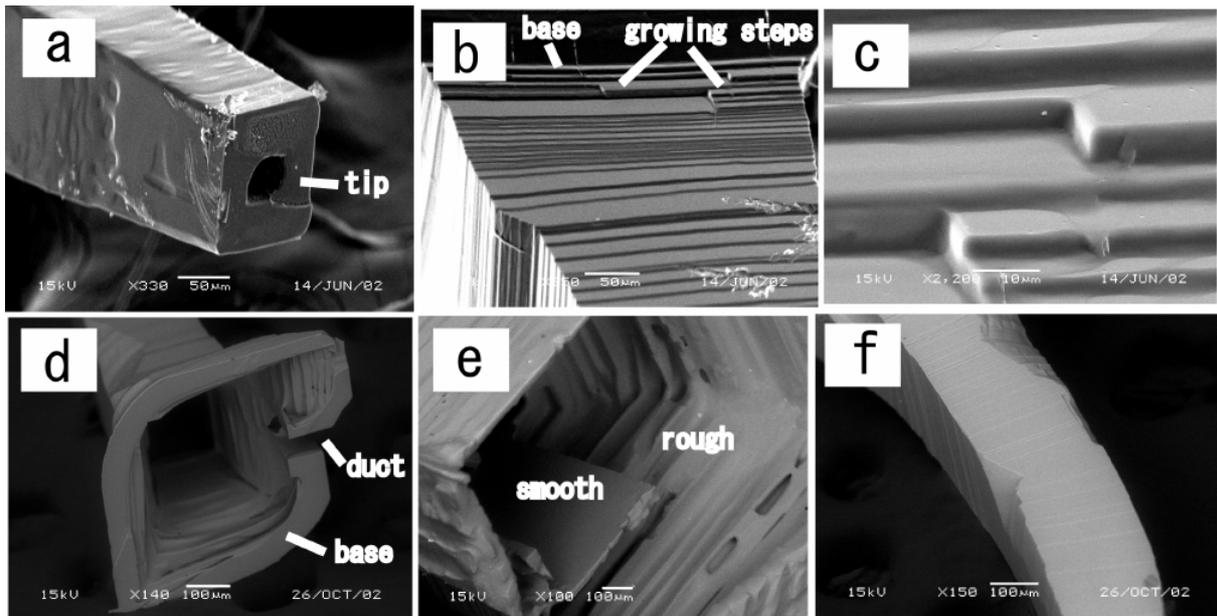


Fig. 5 . SEM images of tube whiskers. (a) A tip of a slightly tapered and thick-walled whisker (scale bar 50  $\mu\text{m}$ ). (b) Outer surface near the base (scale bar 50  $\mu\text{m}$ ). Macro-steps are observed near the base. (c) Magnified image of the growing steps in (b) (scale bar 10  $\mu\text{m}$ ). (d) Base region of a whisker seen from the bottom (scale bar 100  $\mu\text{m}$ ). The smooth bottom surface suggests a good contact with the cellophane surface. A duct connects the inside to the outside of the tube whisker. (e) Inner surface of a whisker near the base (scale bar 100  $\mu\text{m}$ ) having both smooth and rough parts. (f) A twisted and bent whisker (scale bar 100  $\mu\text{m}$ ).

Fig. 5(a)は先端部である。外形は長方形なので、Fig. 2(a)の場合と同様、単結晶だと思われる。ただし、壁がかなり厚く、管の内面形状が円に近いという違いがある。

Fig. 5(b)はホイスキアの基部の外面を先端方向から見たものである。多くのマクロステップが見られ、ホイスキアが太くなる過程が捉えられている。接着面付近を拡大したものをFig. 5(c)に示した。沢山のマクロステップが外周を取り巻いて同じ方向に進行し、ホイスキアを太らせる過程が捉えられたものと思われる。試料採取時、接着面付近のこの部分は食塩水と接していたことになる。接着面からある程度離れたところにはこのような進行中のステップは見られないので、水位は接着面から50ミクロン程度だと考えられる。

Fig. 5(d)はセロファンと接着していた部分を裏側から見たものである。すその開いたホッパー形状になっていることが分る。接着面は平らであり、セロファンとホイスキアが密着していたことが分る。しかし、成長が起こっているのだから、固着はしていない。重力があるのにホイスキアが脱落しないのは、毛管力が働いているためだと考えられる。ホイスキアの側面とセロファン表面の角度は、大気側から見れば負の曲率を持っている。

Fig. 5(b), (c)で見た通り、外壁の下部は食塩水に浸っているため、接着部近傍の食

塩水表面も凹面となっているから、Laplaceの式で決まる負圧を生じるのである。

もう一つ大きな特徴は、中空間の内部と外部をつなぐ溝があることである。溝を通して水や空気が通過することができれば、ホイスカーの内外の圧力差を解消する手段が与えられる。そうでなければホイスカー内部が負圧となって、長さ方向の成長が阻害されるはずである。ホイスカー内部が水で満たされていれば毛管上昇によって食塩水が先端まで到達することができる。

ホッパー型の結晶の成長について、Amelinckx<sup>7)</sup>は、らせん転位の回りをステップが周回するメカニズムを提案している。しかし、今回の場合はその機構は適用できない。ステップは底面の溝に達したところで消滅してしまうからである。単結晶が速く成長する場合、らせん転位による成長を考えるのは理にかなっている。今回の場合、転位の芯は中空間の中心にあるのではなく、接着面上にあると考えるのが妥当である。らせん転位は無限に新しいステップを生み出すから、ステップが溝に到達して消滅しても成長が止まることはない。実際にらせん転位の存在を確かめようとするなら、ホイスカーの側壁または底面の接着部で探すべきである。

Fig. 5(e)は別のホイスカーのつけ根の部分である。ここでは内壁に平らな部分と凹凸の激しい部分とが共存していることがわかる。平らな部分はおそらく食塩水と接しており、溶解平衡が成立していたものと思われる。対照的に凹凸のある部分は空気と接していたものと思われる。Fig. 2(c)の顕微鏡像はホイスカー内部が空気で満たされていたばあいであることがわかる。

ホイスカー内部が空気で満たされてしまえば毛管上昇は起こらなくなるから、食塩水がホイスカー内部に引き込まれることはない。したがって、塩の供給が止まり、内部では結晶成長が起こらない。成長はらせん転位による底面の成長と、外壁下部での横方向への成長だけになる。底面はセロファンと密着しているから、毛管効果により食塩水は供給されるがホイスカーの径や側壁の厚みが大きくなってくると食塩の供給量が不足し、長さ方向への成長が遅くなる。そうなると外壁における横方向への成長が目立つようになり、根元がどんどん太くなるのである。ホイスカーの根元がスカート状になるのはこのような理由によるものと考えるのが妥当である。

Fig. 5(f)のホイスカーはねじれた珍しい構造をとっている。おそらくセロファンとの接着面でホイスカーの回転が起こったものと考えられる。ホイスカーが密着してはいるが、固着はしていないという証拠である。

次に固結防止剤のフェロシアン化カリウムを飽和食塩水に添加したときのホイスカー成長の変化について述べる。この物質は極めて低濃度でも成長の様子を激変させる。Fig. 6に電子顕微鏡写真を示した。

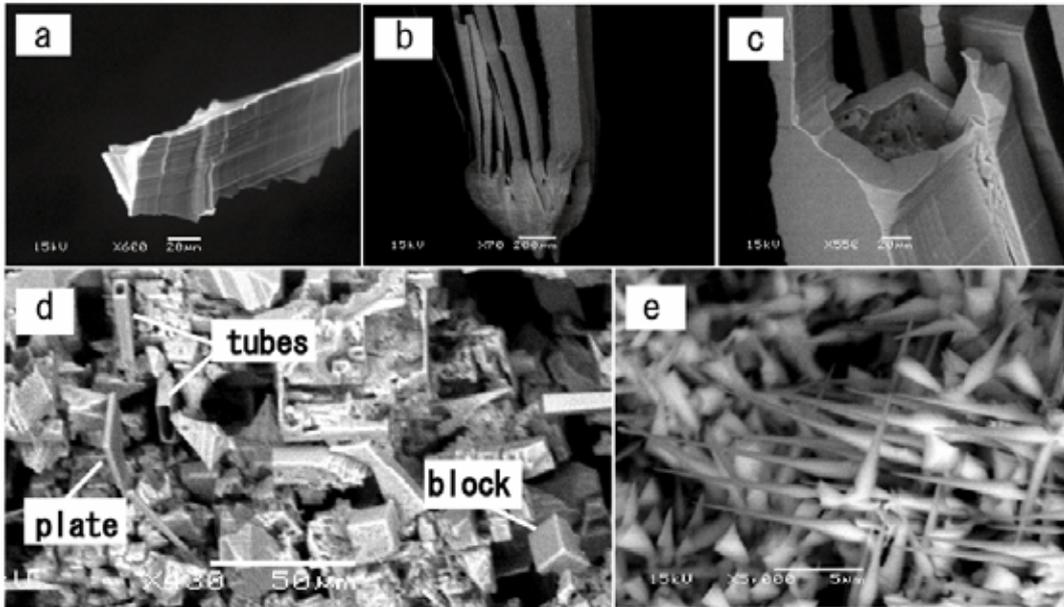


Fig. 6 . SEM images of NaCl whiskers and other structures grown from aqueous solutions added with  $K_4Fe(CN)_6$  with various concentrations X. (a) A solid and triangular prismatic whisker grew at  $X=1 \mu\text{mol/L}$  (scale bar  $20 \mu\text{m}$ ). Macro-steps are observed parallel and perpendicular to the axis of the whisker. (b) At  $X=10 \mu\text{mol/L}$ , lots of whiskers were bunched at a common base (scale bar  $200 \mu\text{m}$ ). (c) Also at  $X=10 \mu\text{mol/L}$ , two solid whiskers combined to make a tube whisker having a square cross section (scale bar  $20 \mu\text{m}$ ). (d) At  $X=0.5 \text{ mmol/L}$ , micro crystals in various shapes, including tubes, plates and blocks, were observed (scale bar  $50 \mu\text{m}$ ). (e) At  $X=1.0 \text{ mmol/L}$ , tiny sharp cones were formed (scale bar  $5 \mu\text{m}$ ).

Fig. 6(a)はフェロシアン化カリウムを濃度  $1 \mu\text{mol/L}$ で加えたときの結果である。三角柱状で、中空管にはなっていない。結晶が細長く、軸方向及び軸に垂直な方向にマクロステップが見られるので、やはり底面のらせん転位で成長した単結晶だと考えられる。無添加の場合に比べると細いホイスカーである。

Fig. 6(b)はフェロシアン化カリウム濃度  $10 \mu\text{mol/L}$ のときに得られたものである。沢山のホイスカーが根元で束ねられている。成長は先端から起こるのであるから、この構造は独立して成長した無垢のホイスカー群の根元が横に連絡してできたものと考えられる。

Fig. 6(c)も同じ濃度で成長したものである。この場合は下の方が正方形に近い断面を持つ中空管になっており、全体が単結晶になっているものと思われる。2つの隅に無垢の細いホイスカーがある。ホイスカーが先端からできることを考えれば、細いホイスカーが先にでき、それが横につながって中空管になったと考えるのが妥当である。隅の2本のホイスカーがたまたま同じ結晶軸方位を持っていたため、全体が大きな単結晶になったのである。向きがそろわなかったら、(b)のような形になるはずである。したがって、中空管ホイスカーが生じるには偶然の要素が絡んでいる。それではなぜ、

いつも中空管ホイスカーばかりが目立つのであろうか。

Fig. 6(d)はフェロシアン化カリウム濃度が  $500 \mu\text{mol/L}$  のときの結果である。このときは光学顕微鏡ではセロファン表面が一面に粉を吹いたようになってホイスカーは認められず、電子顕微鏡で初めて様々な構造が見えた。この狭い領域だけでもサイコロ状、板状、針状、中空管など多様な単結晶構造が認められる。すなわち、種結晶は沢山できるのである。この中で中空管のみが生き残る理由があるはずである。

2節で述べたように、フェロシアン化カリウムは湿度が高い条件でも単原子ステップの移動を抑制し、結晶化を妨げることを以前に報告した<sup>11)</sup>。固結防止剤は表面をより乾燥した環境にするものと考えられる。だとすれば、固結防止剤を加えない場合はより湿潤な環境になっているはずである。

種結晶としてFig. 6(d)のような様々な形のものがあつたとしても、セロファン表面に大量の水があれば、それらの多くは再び溶解してしまう可能性が強い。その中にあって、セロファン面から垂直方向に伸びる中空管は有利である。その理由はいくつか考えられる。一つには、中空であるから比較的少量の材料を用いて速く伸びることができるという点がある。セロファン面からある程度の高さまで伸びれば水がついて行くことはできなくなる。もう一つ、中空管は毛管現象により内部に水をくみ上げることができる点も重要である。水が吸い上げられてしまえば中空管外部の水位は下がることになり、外面が溶かされる心配がなくなる。これらの理由により、セロファン面から垂直方向に伸びたホイスカーが生き残り易いのだと考えられる。

Fig. 6(e)はフェロシアン化カリウム濃度を  $1,000 \mu\text{mol/L}$  まで上げたときの結果である。円錐型の尖った針状結晶が直角方向に伸びているのが分る。これは食塩の単分子ステップの移動が完全に阻害され、結晶軸方向以外に成長できなくなったことを示す。このように、フェロシアンイオンの成長阻害効果は大変大きく、濃度に対する依存性も極端である。しかし、そのおかげでホイスカー成長のメカニズムについて深く理解することができた。

### 3.2 結晶面の安定性と結晶形状

昨年度はエタノール溶液中でNaClの低指数結晶面でどのようなファセットが作られるかを調べたが、本年度はより積極的に、特定の面を平坦化することを試み、いくつかの面で原子平坦化に成功した。それらの面を用いて摩擦の異方性を調べた。(110)面では期待通りの結果が得られた。(111)面については予測でも異方性が小さく、測定結果も同様であった。

多原子イオンを含む結晶の例としてアラゴナイト表面の酸性条件でのファセット形成について調べ、天然結晶の形と酸性条件での平衡形との違いを明らかにした<sup>2,3)</sup>。pHにより炭酸イオンへのプロトン付加および脱離が起こり、結晶最表面の電荷分布が変わることが形の違いの原因である。天然ではアルカリ条件でのみアラゴナイトが生

成し、酸性条件ではカルサイトになるという説が裏付けられた。

#### 4. 今後の課題

ホイスカーの成長については本年度の研究で成長メカニズムの理解が進んだ。今後はNaCl 以外の物質系との違いを調べるのが有意義だと思われる。

一般的な溶液成長条件での結晶面の安定性の比較は、実用的なレベルでの形態形成を理解する上で重要である。原子レベルでのステップダイナミクスまで明らかにすることができれば理想的である。

原子平坦な結晶面での摩擦については結晶の「すべり変形」などの機械的性質などにも関連して、物理的に重要である。以前に調べた(100)との比較、湿度依存性の検討を通じて研究の完成度を高める必要があると考えている。

#### 文献

- 1) 新藤、羽田、郭、五十嵐、伊藤、狩野、山崎、平成15年度助成研究報告集I(ソルト・サイエンス研究財団、2005) , pp.127-137.
- 2) M. Kwak and H. Shindo, *J. Cryst. Growth*, **275**, pp.E1534-E1538 (2005).
- 3) H. Shindo and M. Kwak, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, pp.691-696 (2005).
- 4) H. Shindo, D. Arai, D. Sato, and S. Yamazaki, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **58**, pp.585-591 (2004).
- 5) S. Amelinckx, *Physica*, **24**, pp.390-392 (1958).
- 6) S. Amelinckx, *J. Chem. Phys.*, **31**, pp.1687-1688 (1959)
- 7) S. Amelinckx, *Philos. Mag.*, **44**, pp.337-339 (1953).
- 8) I. Hashimoto and M. Kobayashi, *Ritumeikan Daigaku Rikogaku Kenkyusho Kiyo*, No.7,pp.1-3 (1962).
- 9) A. R. Verma, *J. Sci. Indust. Res.*, **32**, pp. 491-496 (1973).
- 10) T. Shichiri, *J. Cryst. Growth*, **24/25**, pp. 350-353 (1974).
- 11) 新藤、郭、檜山、北村、新井、平成13年度助成研究報告集I(ソルト・サイエンス研究財団、2003) , pp.79-89.

## Atomistic Mechanisms of Habit Modification of Alkali Halide Crystals.

### 2. Cases of NaCl Tube Whiskers.

H. Shindo<sup>a</sup>, M. Kwak<sup>b</sup>, T. Igarashi<sup>b</sup>, W. Karino<sup>b</sup>, A. Ito<sup>b</sup> and T. Kose<sup>b</sup>,  
The Institute of Science & Engineering<sup>a</sup> Graduate School of Science & Engineering<sup>b</sup>  
Chuo University, Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551, Japan

#### Summary

NaCl whiskers grown from the surface of cellophane in contact with saturated aqueous solution on the other side were observed by means of optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). Square tube whiskers, often tapered at the top, were commonly observed. In situ observation revealed that the growth occurred at the base, not at the tip. Tapered whiskers were also formed starting at the tip. Characteristic structures were found with SEM at the bases of well-developed tube whiskers, namely, macro-steps growing horizontally around the outer surface, smooth bottom face presumably in contact with the cellophane surface, and a duct connecting the inside to the outside of the tube. The lowest part of the whisker was covered with water on the outside. The tube size changes depending on the balance between the growth rates in horizontal and perpendicular directions. Presence of rough parts at the inner surface suggests that the sidewalls were not necessarily in contact with water.

Addition of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  with various concentrations markedly changed the whisker growth patterns by suppressing horizontal step motions on the (100) surface. At concentrations of 1-80  $\mu\text{mol/L}$ , whiskers started to grow as thin solid pillars. Horizontal connections were, then, gradually made at the base between the pillars, finally bunching into a common base. When two pillars having the same crystallographic orientation combined horizontally, a whole tube having a square cross section was generated. This explains how tube whiskers are formed. At a concentration of 0.5  $\text{mmol/L}$ , tiny single crystals in the forms of tubes having rectangular cross sections, rectangular plates and blocks were formed. Among them, the tubes would have better chances of growing bigger in wet conditions in the absence of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . At 1  $\text{mmol/L}$  concentration, tiny sharp cones were formed due to growth inhibition to all directions except along the crystal axes.