

## 食塩結晶の形態制御の原子機構

新藤 齋 (中央大学理工学研究所)  
 小瀬 多門 (中央大学大学院理工学研究科)  
 松川 崇志 (中央大学大学院理工学研究科)  
 玉木 敦 (中央大学大学院理工学研究科)  
 甲田 啓 (中央大学大学院理工学研究科)  
 櫻木 喬規 (中央大学大学院理工学研究科)

食塩結晶の形は使用する溶媒や添加物により図1のように変化することが知られている。本研究では、それらの晶相変化がどのような原子的メカニズムにより起こるのかを知るため、母体結晶からさまざまな方向に切り出した結晶表面の溶解過程を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察した。ファセット形成の様子から、どの結晶面が安定かを知ることができる。安定性の高い面は原子平坦面を与える。

メタノールを溶媒としたとき(113)面が安定であり、エタノールの場合と同様であった。安定化は負電荷を持ったアルコール分子の水酸基が Na<sup>+</sup> イオンの作る(111)レッジに沿って吸着することによって起こり、アルキル基の間の疎水結合は鎖の長さにさほど依存しないと考えられる。メタノールの場合(110)面も安定化することができるが、これは分子サイズが小さいためだと推定される。

塩化第二水銀/エタノールは(110)面を安定化し、c(2x2)吸着構造に対応する原子像を与えた。表面の塩化物イオンと結合し、HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンを作っていると考えられる。同じ溶液で(100)面を溶解したところ、<110>方向の単原子高さのらせんステップから成る極めて浅いエッチピットが観察された。(100)面および、その上にある(111)レッジが安定化されていることになる。この場合、吸着構造

は(110)面の場合とは同じではない。

その他、ホルムアミドは(111)面のみを安定化すること、また固結防止剤のフェロシアンイオンは(120)面と(100)面を安定化することなども分かった。フェロシアンイオンの場合、(120)面の安定化は針状結晶の成長を説明できる。

原子平坦化された(110)面および(111)面では摩擦力顕微鏡 (FFM) によるナノスケール摩擦の測定を行い、予測と一致する結果を得た。

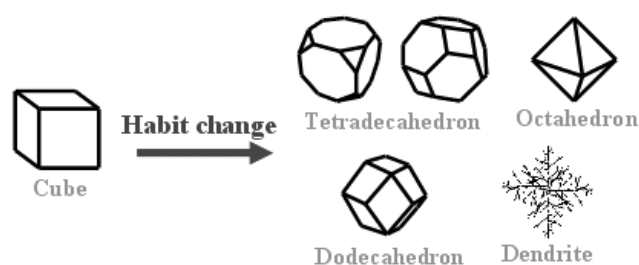


図1. 食塩結晶の晶相変化  
 通常は安定な{100}面のみからなる立方体形状をとるが、溶媒の選択や添加物の使用により{111}面が安定化された8面体や14面体、{110}面の安定化された12面体、デンドライトなどの形ができる。



助成番号 0505

## 食塩結晶の形態制御の原子機構

新藤 齋 (中央大学理工学研究所)  
 小瀬 多門 (中央大学大学院理工学研究科)  
 松川 崇志 (中央大学大学院理工学研究科)  
 玉木 敦 (中央大学大学院理工学研究科)  
 甲田 啓 (中央大学大学院理工学研究科)  
 櫻木 喬規 (中央大学大学院理工学研究科)

## 1. 研究目的と方法

結晶はその成長条件により特有の形をとる。食塩結晶のようなイオン結晶の場合、結晶外形を形作る結晶面の静電的安定性が特に重要な因子となる。

Fig. 1 に代表的な低指数の結晶面を示したが、正負の電荷がチェッカー盤のように交互に配列し電気的に中性な(100)面、同一イオンのみからなり極めて極性の大きい(111)面、また、正電荷の列と負電荷の列が交互に配列した(110)面など、結晶の切断方向によりさまざまな特徴的のある配列が得られる。(110)面や(111)面は通常は不安定で結晶外形に表れにくい。しかし、結晶を成長させるのにさまざまに異なった溶媒や添加物を使用することによりこれらを安定化することが可能であり、Fig. 2 に示したようなさまざまな形の結晶を作ることができる。しかし、特定の結晶面がどのようなメカニズムで安定化されるのかは詳しくは分っていない。本研究ではさまざまな添加物を加えた溶液中での食塩単結晶の表面形状の変化を原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)を用いて観察し、吸着分子による特定の結晶面の安定化の仕組みを原子レベルで解明することを目的とする。

本研究では不安定な面でも単結晶から切り出して表

面観察を行っている。任意方向での結晶切断法については平成15年度の助成研究報告で詳しく書いたので今回は省略する<sup>1)</sup>。

切断面は最初は粗面であるが、溶液処理によりいくつかのファセット(小さな結晶面)を作るようになるので、結晶面の安定性の相対比較は可能である。しかし、AFM装置によるファセットの二面角の測定値はそれほど正確ではない。特定の結晶面が最安定であることを確認するためには結晶をその方位に切断し、表面が原子レベルで平坦化することを確認する必要がある。

(110)面、(111)面のような特殊な面を添加物により十分に安定化できればその表面物性を調べることができる。本研究では表面摩擦の測定を摩擦力顕微鏡(FFM: Frictional Force Microscope)により行った。(100)面における摩擦の異方性については多くの研究グループが種々のハロゲン化アルカリ結晶について引っ掻き針を用いた巨視的な測定を行ってきたが、統一した結果が得られていなかった。しかし、著者らの過去の助成研究で微視的スケールでの摩擦測定を行ったところ、(100)面についてはすべての岩塩型結晶について一貫した結果が得られている<sup>2-5)</sup>。

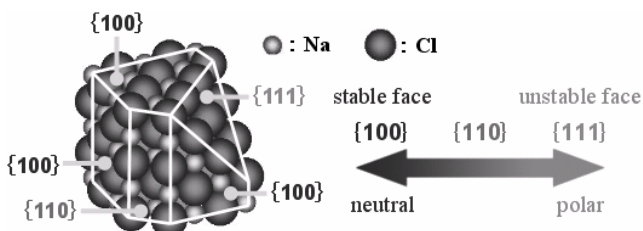


Fig. 1 Structures and stabilities of low index faces of NaCl crystal.

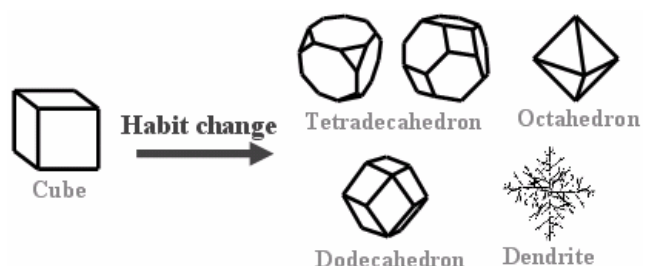


Fig. 2 Various crystal forms of NaCl obtained in the presence of additives.

微視的な測定によって初めて結晶表面の本質が分るのであれば、食塩結晶の(110)面、(111)面の摩擦測定を行うことには大きな意義がある。特に(110)面は食塩結晶のすべり変形を起こす面であるから重要度が高い。

## 2. 種々の溶液中での食塩結晶面の安定化

### 2.1 アルコール中での安定化

Table 1 にさまざまな添加物、溶媒を用いたときに得られると報告されている結晶の形、および安定化されていると考えられる結晶面を示した。

著者らの研究でも純エタノールを用いたときに(11n)面がナノレベルでも安定化されることを確認した。さらに(100)、(110)、(111)面のすべての面でのファセット形成過程の比較などを経て、(113)面が最安定であることを見出した<sup>1)</sup>。

この面におけるエタノール分子の吸着構造を考えたところ、Na原子のみからなる(111)レッジ(階段の蹴込みにあたる面)にアルコールのO原子が吸着し、エチル基同士は疎水結合により凝集している構造が考えられた。もし、この疎水結合が重要であるならば、(113)面の安定化の程度はアルキル鎖の長さに依存する可能性が強い。この点を確認するため、メタノール中でのファセット形成過程を観察した。

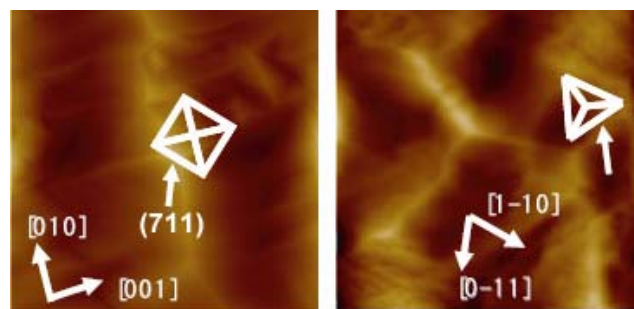
Table 1 Habit modification by various additives and solvents.

Additives	Shape	Stable face
Urea	Octahedron	{111}
Formamide	Octahedron	{111}
Ferricyanide	Pyramidal cube	{120}
Ferrocyanide	Dendrite	{120}
HgCl <sub>2</sub>	Dodecahedron	{110}
PbCl <sub>2</sub>	Octahedron	{111}
Methanol	Octahedron	{11n}
Ethanol	Octahedron	{11n}
Acetone	Octahedron	{11n}

Fig. 3 (a), (b)に示したのは(100)面および(111)面をメタノール中で溶解したときの AFM 像である。これらの面を見る限り、現われる(117)面などのファセットはエタノール中の溶解の場合と同じである。したがって、最安定と考えられる(113)面について(c)に示したモデルのように、-OH基がNaイオンのつくる(111)レッジに吸着し、直線的に配列した構造が考えられる。エタノールとメタノールで結果が変わらないのであれば、レッジへのアルコール分子の吸着安定化においてアルキル基同士の疎水結

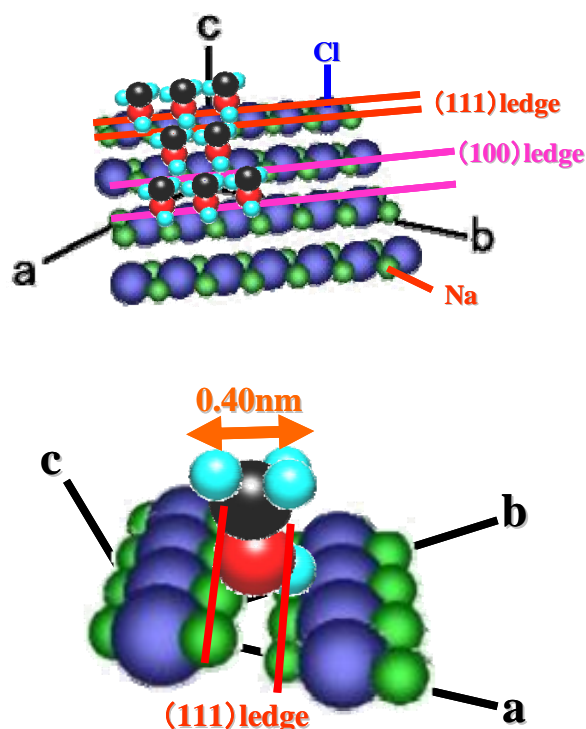
合は大きな寄与をしていないと考えられる。

しかし、(110)面については結果が両者で異なる。エタノールを用いた場合は既に報告<sup>1)</sup>したように表面が(113)ファセットに覆われるのに対し、メタノールの場合には(110)面自身が平坦化する傾向が見られた。メタノール分子は小さいので、Fig. 4に示すように(110)表面に密に吸着できるのだと考えられる。



(a) AFM image (10 μm sq.) of (100) at 60 min.

(b) AFM image (10 μm sq.) of (111) at 100 min.



(c) Structure models of methanol adsorbed at (111) ledges of Na ions at NaCl(113) surface.

Fig. 3 AFM images of (100) and (111) surfaces of NaCl during dissolution in methanol(a, b) and models of methanol adsorbed at (113) surface.

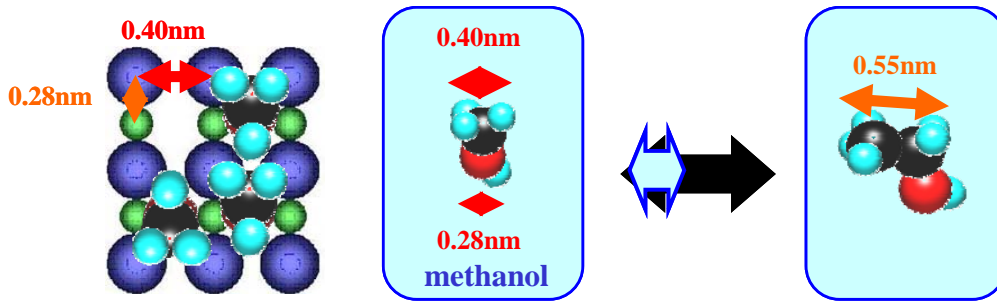


Fig. 4 Structure model of methanol adsorbed at NaCl(110) surface. The smaller size compared to ethanol allows dense packing.

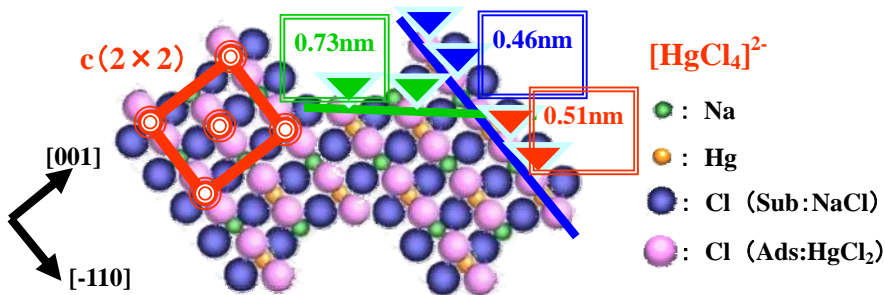


Fig. 5 Model of c(2x2) adsorption of HgCl<sub>2</sub> at NaCl(110) surface.

## 2. 2 塩化第二水銀(II)の添加効果

HgCl<sub>2</sub> 分子はエタノール溶液中で NaCl(110) 面を安定化することが知られており、著者らもこの面の原子平坦化を報告した<sup>1)</sup>。さらに実験を繰り返したところ、HgCl<sub>2</sub> 分子がより密に吸着して Fig. 5 に示したような c(2x2) の周期構造に相当する AFM 原子像が得られた。HgCl<sub>2</sub> 分子が表面の二個の Cl イオンと結合して HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> 錯イオンを作り、イオン間に静電反発があると考えれば説明できる。

しかし、NaCl(100) 面について同じ HgCl<sub>2</sub>/エタノール溶液を用いてエッチングを行ったところ、Fig. 6 のような AFM 像が得られた。正方形に近いエッチピットが螺旋転位の回りに生じているが、穴は浅く、基本的に(100)面が安定化されていることが分かる。また、正方形の各辺が結晶軸からほぼ 45 度の方向に傾いているが、このことは(110)レッジでなく、むしろ(111)レッジが安定化されていることを示唆する。ただし、(111)表面自身を溶解しても全体が平坦化することはなく(113)ファセットが出現するから、(111)レッジに沿った鎖状の構造が安定なのだと考えられる。

したがって、HgCl<sub>2</sub> 分子は(110)面だけでなく、(100)面や(111)レッジにも吸着し、安定化するのである。各面の周期構造は異なるので、それぞれ異なった吸着モデルを考える必要がある。

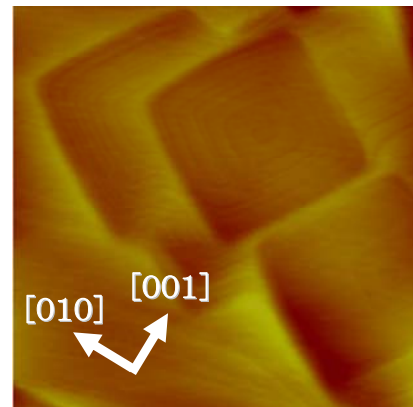


Fig. 6 AFM image (7.4 μm sq.) of NaCl(100) face during dissolution in ethanol solution of HgCl<sub>2</sub> (50 mM). A spiral step with monatomic height originate at the bottom of each square etch pit.

## 2. 3 ホルムアミドの効果

ホルムアミド (O=CH-NH<sub>2</sub>) は飽和食塩水中で NaCl(111)面を安定化させ、八面体の結晶を成長させることが Radenović らによって報告されている<sup>6,7)</sup>。ホルムアミドを加えた飽和食塩水の中に切り出した NaCl(111)面をつけておくと、Fig. 7 に示したように平坦化が起こった。(d)の原子像ではホルムアミド分子の配列が観察されているが、NaCl(111)面での Na イオンの配列周期と一致している。負電荷を持ったホルムアミドの O 原子が静

電的に Na イオンに吸着すると考えられる。アミノ基は分子間の水素結合により吸着層を安定化していると考えられる。

さらに長時間溶液に漬けておいたところ、六角形のエッチピットが観察されるようになったが、これは方向の異なる他の{111}面が安定化していると考えれば解釈できる。ホルムアミドはこの面のみを安定化する。

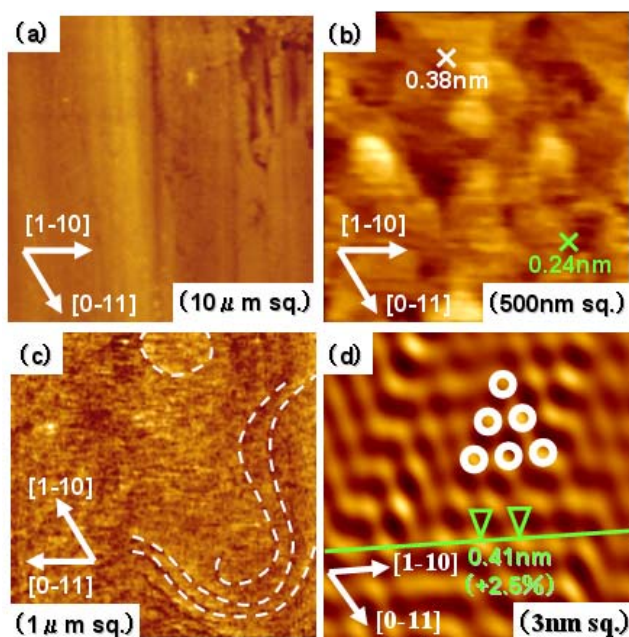


Fig. 7 AFM images of NaCl(111) surface after soaking in a saturated aqueous solution added with formamide. Fairly flat surface was obtained in 2 days (a), where steps having nearly bilayer height of 0.33 nm were observed (b). Twenty days after, step structures became distinct (c) and atom-resolved images were observed(d).

## 2.4 フェロシアンイオンの効果

フェロシアン化物は塩の固結防止剤として有名である。著者らはこのイオンが大気中の NaCl(100) 表面でのステップ移動を阻害すること<sup>8)</sup>、三相共存下での NaCl 中空管ホイスカーの成長を妨げ、高濃度ではデンドライト成長に導くことなどを既に報告した<sup>9, 10)</sup>。また、過去に行われたフェロシアン化物共存下での NaCl 結晶の晶相変化の実験では(100)、(110)、(120)、(111)面などの安定化が報告されている。今回、フェロシアン化物存在下での溶解実験を行った。

フェロシアン化カリウムを 0.5 mM の濃度で水 (20wt%) - エタノール混合溶媒に溶かし、溶解過程を液中で観察した。Fig. 8 に示したのは(110)面の AFM 像である。溶解は速く、結晶軸方向に伸びる屋根型のファセットが形成された。屋根面の傾きは(120)面ないしは(130)面であり、これらは(100)レッジと(110)レッジを組み合わせた面である。平坦な(110)面がそれほど安定でないのだから、(110)または(100)レッジに沿った直線的な吸着構造が安定化されていると考えられる。

(100)面での実験では表面が平坦化したのでこの面は安定である。また、{120}面を側面とする深いピットも生成するから、安定面は(100)および(120)面であると結論できる。(120)面の安定性は、この面を切り出して溶解したときの原子平坦化により確認した。(100)面と(120)面のみが安定化されるのであれば、成長実験で得られる軸方向に伸びる針状結晶の形が説明できる。

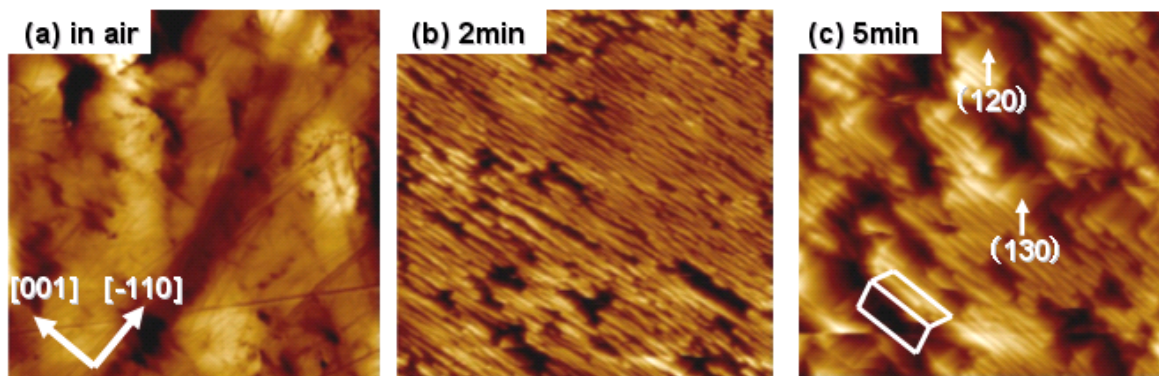


Fig. 8 AFM images (20 μm sq.) of NaCl(110) before and during dissolution in 0.5mM solution of  $K_4Fe(CN)_6$  in aqueous(20 wt%) ethanol. The (110) surface was faceted into (120) or (130) faces.

### 3. 食塩結晶低指数面での摩擦測定

上記の研究によって(110)面、(111)面の原子平坦化ができたので、これらの面をエタノールで洗い、ナノスケールでの摩擦測定を行った。

Fig. 9 には各面の構造と摩擦の測定方向、測定結果を示す。(100)面については既に報告したとおりであるが、(110)面での目立った異方性は特筆すべきである。(111)面で異方性が見られないことも静電的相互作用の計算により容易に説明できた。

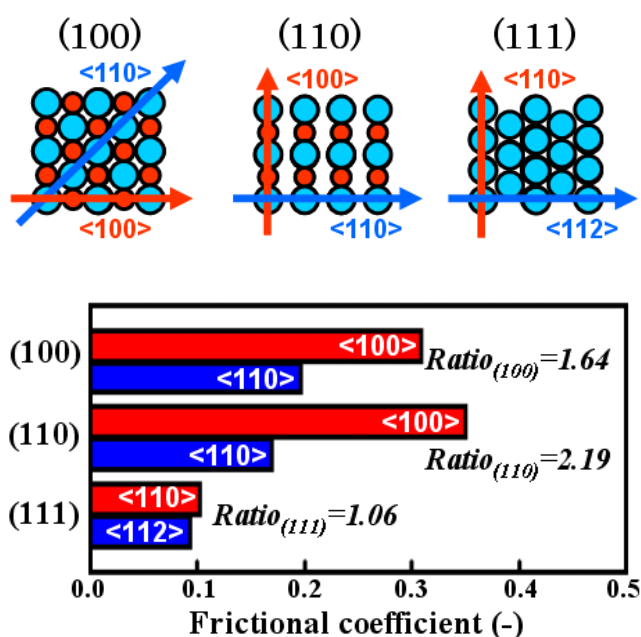


Fig. 9 Frictional coefficients measured with FFM along designated directions at (100), (110) and (111) surfaces of NaCl crystal.

Marked anisotropy was observed at (100) and (110) surfaces, in contrast to (111) surface.

### 4. 今後の課題

添加物によるNaCl結晶の晶相変化の原子的メカニズムについてはこれまで3年間の研究で概略をほぼ明らか

にすることができた。今後に残されたのはファセット間の安定性のより厳密な比較および吸着モデルの確定である。現在は可能性の高いと思われる構造を提示しているが、厳密な証明はできていない。モデル計算なども取り入れる必要があると考えられる。また、格子定数がNaClと異なる結晶について、添加物の効果の違いを比較することも有意義である。

摩擦の測定では結晶のすべり変形を説明するための重要な基礎データが得られたと思っている。しかし、結晶の機械的性質、特に破壊特性の原子レベルでの解明などの大きなテーマはほとんど手付かずであるから、長期的展望を持って挑戦を続けるべきだと思われる。

### 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) 新藤、生井、菅井、生田、楊、平成11年度助成研究報告集I (ソルト・サイエンス研究財団、2001), pp.63-73.
- 3) Y. Namai and H. Shindo, Jpn. J. Appl. Phys., 39b, pp.4497-4500 (2000).
- 4) 新藤、日本海水学会誌、55, pp.383-391 (2001).
- 5) 新藤、J. Soc. Inorg. Mater. Jpn., 8, pp.593-600 (2001).
- 6) N. Radenović, W. van Enckevort, P. Verwer and E. Vlieg, Surf. Sci., 523, 307-315 (2003).
- 7) N. Radenović, W. van Enckevort and E. Vlieg, J. Cryst. Growth, 263, 544-551(2004).
- 8) 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.
- 9) 新藤、郭、狩野、伊藤、小瀬、平成16年度助成研究報告集I (ソルト・サイエンス研究財団、2006), pp.103-112.
- 10) 新藤、日本海水学会誌、58, pp.585-591 (2004).

0505

## Atomistic Mechanisms of Habit Modification of Alkali Halide Crystals. 3. Effects of CH<sub>3</sub>OH, HgCl<sub>2</sub>, O=CHNH<sub>2</sub> and K<sub>4</sub>Fe[CN]<sub>6</sub>

H. Shindo <sup>a</sup>, T. Kose <sup>b</sup>, T. Matsukawa <sup>b</sup>, A. Tamaki <sup>b</sup>, H. Koda <sup>b</sup> and T. Sakuragi <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

Atomistic mechanism of habit modification, with additives or by the choices of solvents, of NaCl crystal was studied by observing facet formation processes with atomic force microscopy (AFM) in solutions. Methanol stabilizes (113) surface just like ethanol, which suggests that the O atom of alcohol adsorbs on (111) ledge formed by Na ions and that the hydrophobic interactions between the alkyl groups of alcohol are not very important for the stabilization of the surface. On the other hand, the smaller size of methanol enables stabilization of (110) surface, which does not occur with ethanol.

HgCl<sub>2</sub>/ethanol stabilizes NaCl(110) surface giving atom-resolved AFM images of c(2x2) adsorption structure. Most probably, the electrostatic repulsion between HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions causes the structure.

At NaCl(100) surface, on the other hand, very shallow square etch pits having each a screw dislocation at the bottom were formed in the same solution. The square bases and the monatomic steps forming square spiral runs in <110> directions. The (100) surface and (111) ledges on it are also stabilized by the HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions. The adsorption structure should be different with that at the (110) surface.

Formamide added to saturated aqueous solution of NaCl stabilized (111) surface, which probably was caused by adsorption of the carbonyl O atom on Na ions. This molecule did not stabilize any other face.

Ferrocyanide ion is a famous anti-caking agent. Addition of the potassium salt to aqueous ethanol stabilized (120) and (100) facets. Stabilization of these faces explains well the dendrite growth of NaCl in the presence of the agent.

Friction measurements with frictional force microscopy (FFM) at (110) and (111) Surfaces stabilized by above methods gave reasonable anisotropy just as expected from the periodicities of the surfaces.