

# 磁場中調製シリカゲルを用いた異方性材料開発

## Development of anisotropic materials using silica gels prepared under magnetic field

森 篤史<sup>1</sup>, 古川 英光<sup>2</sup>, 山登 正文<sup>3</sup>, 高橋 弘紀<sup>4</sup>

<sup>1</sup>徳島大・ソシオテクノサイエンス,<sup>2</sup>山形大・理工,<sup>3</sup>首都大・都市環境,<sup>4</sup>東北大・金研.

A. Mori<sup>1</sup>, H. Furukawa<sup>3</sup>, M. Yamato<sup>2</sup>, and K. Takahashi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Institute of Technology and Science, The University of Tokushima

<sup>2</sup> Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University

<sup>3</sup> Faculty of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University

<sup>4</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University

### 1. はじめに

我々は、磁場中で調製したシリカハイドロゲルを媒質として用いた結晶成長実験を行い、磁場中調製によって鉛(II)を添加したシリカハイドロゲル中に構造異方性が生じることを示唆する結果を得ている[1,2]。

シリカハイドロゲル中に形成される構造異方性を同定するために、複屈折測定と走査型顕微光散乱 (SMILS) 測定を行なった[3]。複屈折測定の結果は、5T の磁場中で調製した場合、磁場印加方向を光学軸とするような負の複屈折を一軸生媒質の性質を示すサンプルが現れるというものであった。また、SMILS では、光電場の自己相関関数の緩和時間の分布幅が、複屈折性のサンプルの方が非複屈折性のサンプルのものよりも狭かった。これは、複屈折性のサンプルの方が、ゲルの網目ないしはループの方向が揃っていることを示唆している。これらの研究では、メタケイ酸ナトリウムを出発材料として用い、鉛(II)イオン源としては硝酸鉛(II)水溶液を添加した。また、ゲル化に必要な強酸性に保つために、農作業酸を加えた。これらの混合液を 5T までの磁場中で1週間静置してゲル化させた。

これに対し、前年度は、市販のシリカゲルを作製するのに用いられる、テトラエトキシシラン (TEOS) を出発材料として用い、試料を強酸性に保つために希塩酸を加える作成法を試した (希塩酸とエタノールの混合液を添加した)。鉛(II)イオン源としては、塩化鉛(II)水溶液を添加した。乾燥シリカゲルを劈開して、劈開面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、構造異方性を検出しようと試みた。しかし、劈開時に生じた、応力起因の構造と、ゲル網目の構造異方性起因の構造を区別することが出来なかった。

本年度は、メタケイ酸ナトリウムを出発材料としたシリカハイドロゲルの SMILS による網目構造の観察を行うこととし、また、TEOS を出発材料として乾燥シリカゲルの SEM による異方性同定を試みることにした。乾燥シリカゲルは、ダイヤモンドホイールソー (半導体の切り出しに用いられるダイヤモンドワイヤソーの方がより適しているかもしれないが、準備出来なかった) で切断し、切断面を観察しようと計画した。しかし、両面テープでスライドガラスにサンプルを接着して切断を試みたところ、切断時にサンプルが飛び散ってしまい、失敗に終わった。サンプルの固定法を工夫する必要がある。本報告では、メタケイ酸ナトリウムを出発材料とした、シリカハイドロゲル

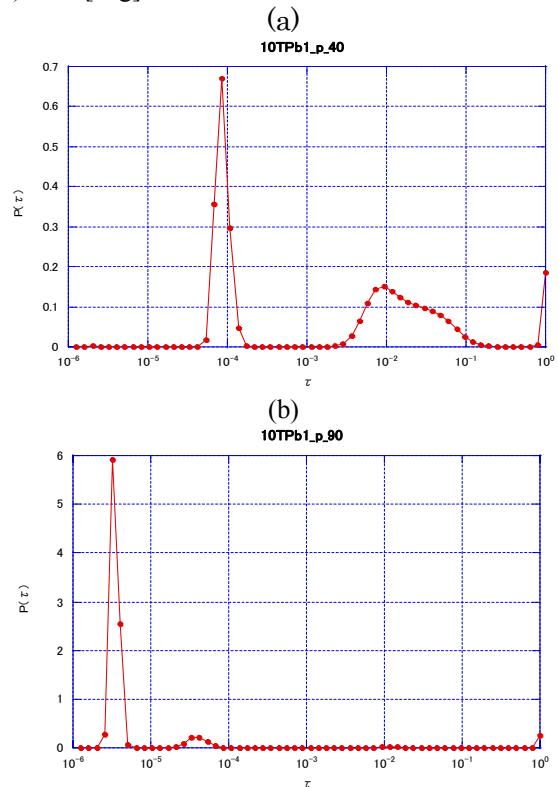
についてのみ記す。

### 2. 実験

#### 2-1. サンプル調製

まず、メタケイ酸ナトリウム・9水和物 50g に精製水 103ml を加え、2 時間攪拌し、メタケイ酸ナトリウム水溶液を作製した。そのようにして作製したメタケイ酸ナトリウム水溶液 75ml に精製水 75ml と濃酢酸 15ml を攪拌しながら加えた後、更に攪拌しながら 1M の硝酸鉛(II)水溶液を 6ml を加え、その後 2 時間攪拌した。それをろ過

Fig. 1. Examples of the results of the scanning microscopic light scattering measurement. Distributions of the relaxation time  $\tau$  of the electric field autocorrelation function are plotted for the sample doped with lead (II) and prepared under  $B = 10$  [T] with the incident light parallel to the magnetic field  $B$ : In (a) the scattering angle was  $\theta=40$ [deg] and (b)  $\theta=90$ [deg].

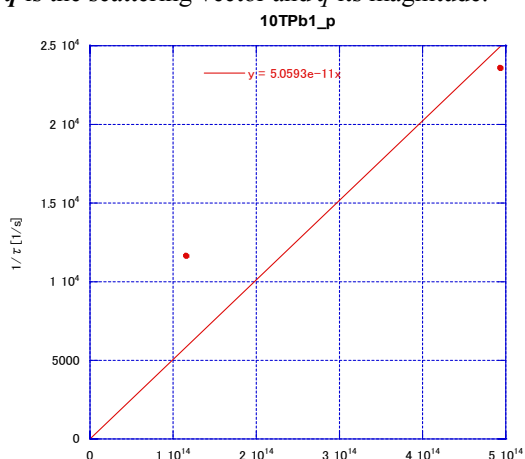


した後、10T までの磁場下で 1 週間静置してゲル化を行った。

## 2-2. SMILS

不均一なゲルに対して、サンプル内をスキャンしながら動的光散乱を行い、空間平均を計算することによってアンサンプル平均を求める方法が SMILS である。アンサンプル平均された光電場の自己相関関数に対して、緩和時間 $\tau$ を計算し、 $\tau^{-1}$ を $q^2$ に対してプロットし、その傾きから共同拡散運動の拡散係数を求める。ここで、 $q$ は散乱ベクトルで、 $q$ はその大きさある。その結果

Fig. 2.  $\tau^{-1}$ - $q^2$  relation for an example of Fig. 1, where  $q$  is the scattering vector and  $q$  its magnitude.



にストークス・アインシュタインの関係式を適用して、ゲル網目の特徴的サイズを求める。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に散乱光の光電場の自己相関関数の例を示す。これは、鉛(II)をドーブし、10T の磁場下で調製したサンプルに対する結果で、入射光は磁場を印加した方向に平行に入射している。Fig. 1(a)は散乱角 40 度、(b)は 90 度に対するものである。

Fig. 2 は、Fig. 1 の結果に対する $\tau^{-1}$ - $q^2$  関係のプロットである。他の磁場、鉛(II)を添加しないサンプル、磁場に垂直な光の入射に対しても、Fig. 1 および Fig. 2 と同様なプロットを行った。2.2 節に記したようにして、ゲル網目の特徴的サイズを計算した (Table 1)。ただし、この例に見られるように、十分な統計が得られている訳ではない。

## 4. まとめにかえて

シリカハイドロゲルに対しての SMILS 測定は、十分な統計が得られなかった。これは、SMILS のパラメータが、有機高分子ゲルに対して最適化されたものよく知られているのに対し、シリカの無機高分子網目の測定に対しての最適値がよく分かっていないためだと考えられる。また、以前の研究[3]の SMILS 測定の結果との一致も良くない。

以前の結果[3]を定量化することを目的に再調査を行ったが、その目的は達せられなかった。上述のように、

Table 1. Summary of characteristic sizes [nm] of gel network as determined by Stokes-Einstein equation applied to the diffusion coefficient calculated from the  $\tau^{-1}$ - $q^2$  relation. “No Good” indicates that we have not got good light scattering data to determine the characteristic size. NG indicates that the characteristic size could be determined but the number of qualified data was small (no good statistics).

	B/T						
	1	3	5	7	9	10	9
B parallel	14.8	No Good	5.02	No Good	15.0(NG)	28.8(NG)	22.3
B normal	17.4	2.53	No Good	1.11	28.5	11	29.6
Ph <sup>2+</sup> doping				done			no

SMILS のパラメータの最適化を行うことから始める、気の長い研究となることが予想される。

今回は、焼成は行わなかったが、焼成によって異方性シリカをセラミック化すれば、繊維の延伸方向に強度の強化された強度材料が得られることが予想される。

## 参考文献

- [1] T. Kaito, S.-i. Yanagiya, A. Mori, M. Kurumada, C. Kaito, and T. Inoue, *J. Cryst. Growth* **289** (2006) 275-277.
- [2] T. Kaito, S.-i. Yanagiya, A. Mor, M. Kurimada, C. Kaito, and T. Inoue, *J. Cryst. Growth* **289** (2006) 407-410.
- [3] A. Mori, T. Kaito, and H. Furukawa, *Mater. Lett.* **62** (2008) 3459-3461.