

磁場中で調製したシリカゲルの構造異方性

Structural Anisotropy of Silica Hydrogels Prepared under Magnetic Field

徳島大・先端技術科学教育部 富田 亮介
徳島大・ソシオテクノサイエンス研 森 篤史
首都大・都市環境科学 山登 正文
山形大・理工 古川 英光
東北大・金研 高橋 弘紀

R. Tomita¹, A. Mori², M. Yamato³, H. Furukawa⁴, and K. Takahashi⁵

¹ Graduate School of Advanced Technology and Science, The University of Tokushima

² Institute of Technology and Science, The University of Tokushima

³ Faculty of Urban Environmental Science, Tokyo Metropolitan University

⁴ Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University

⁵ Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

ゲルは、ランダム系の典型だとみなされている。そのため、磁場印加によってゲルが秩序化することは、直感に反することである。ところが、高分子ゲルを磁場中で調製すると、構造異方性を生じる[1-3]。高分子ゲルについては、ゲルの網目を構成する単位構造が磁気感受性を持てば、磁場に対して平行あるいは垂直に配向した網目が形成されると考えられる。

我々は、結晶成長の媒質として磁場中で調製したシリカゲルを用い、そのシリカゲルが構造異方性を有することを示唆する結晶成長の結果を得た[4,5]。臭化鉛(II)を磁場中で調製したシリカゲルを媒質として成長させたところ、磁場方向に配列した微結晶の集合体を観察した。磁場中で硝酸鉛(II)添加シリカゲルを調製した場合は、結晶成長時に磁場を印加していないに関わらず、このような微結晶の集合体が観察されたことから、磁場中調製により、シリカゲルに構造異方性が生じていると言える。高分子ゲルと違い、シリカゲルには磁気感受性を持つような単位構造は存在しない。したがって、磁場配向の機構は、直感では想像できないものである。この機構と異方性シリカゲルの構造を解明することが、本研究のひとつの大きな課題である。

シリカゲルに鉛(II)イオンを添加していることがポイントでないかと予想している。実際に、鉛(II)イオンを添加しないサンプルを磁場中で調製したところ、鉛(II)イオンを添加して磁場で調製したものが複屈折性となったことに對し、複屈折を示さなかった。これから考えられる機構としては、シリカの形成するループと鉛(II)イオンが何らかの複合構造を形成し、その構造が磁場配向するものである[6]。ハイドロゲルであることから、ネットワークの間には多量の水が存在する。架橋密度は低く、Si からつながる4個のOのすべてに別のSiが結合したような構造は稀で、2個あるいは1個は水素で終端された形となっているものと予想される。シラノール基が二つずつ並んだような構造は、鉛(II)イオンの存在下で、共役高分子でそうであるように、ソリトン型の導電性の励起を可能とするものかも知れないと予想できる。このような機構を通

じて、シリカハイドロゲルの閉じたループ上に環電流を生じる可能性がある[6]。環電流が生ずれば、そのようなループは磁場に垂直に配向する。

複屈折の大きさと磁場との関係性を裏付ける結果を以前の研究より得た。3Tまでは非複屈折性であり 5Tから 10Tの間で「双安定性領域」となり非複屈折性と複屈折性の両方が現れる傾向がみられた。5Tの磁場下で調製したサンプルのうち、複屈折性を示したものは、動的相関関数の緩和時間の分布が、非複屈折性のサンプルの緩和時間の分布より狭いことを見出している。これば、シリカゲルの網目の閉じたループが磁場に垂直に配向すること考えることにより説明できる。閉じたループが磁場に垂直に配向していれば、磁場の方向に垂直な面内の網目の特徴的サイズの分布は小さくなる。同時に、イントリンシックな複屈折の大きさが正であると仮定すると、閉じたループが磁場に垂直に配向することによって負の複屈折性をコンシステントに説明できる。

以下、強磁場中で調製したシリカゲルの複屈折測定による研究の結果の報告を行う。以前の研究では、5T付近に「双安定性領域」が存在すること[6]と 10T の強い磁場を印加した時、負の複屈折性となることの裏付けとなる結果を得た。さらに正確な同定のためガラスセルと石英セルを用いた複屈折測定を行った。

2. サンプルの調製

シリカゲルは、メタケイ酸ナトリウム水溶液を精製水で希釈したものに濃酢酸を加えて強酸性にしたものを静置することにより準備した。硝酸鉛(II)を添加し、前回と同様に、原料の混合比を決定した[8]。まず、比重 1.06g/cm³のメタケイ酸ナトリウム水溶液を、50gのメタケイ酸ナトリウム・九水和物に 103mlの精製水を加えることによって作製した。次に必要量のメタケイ酸ナトリウム水溶液をそれと等量の精製で希釈した。次に希釈したメタケイ酸ナトリウム水溶液と等量の濃酢酸(市販のものをそのまま用いた)を攪拌しながら加えた。更に、メタケイ酸ナトリウム水溶液(希釈前)の 80%の容量の 1Mの硝酸鉛(II)水溶液を加えた。これを 2 時間攪拌した後、様々な磁場下で 1 週間の間静置してゲル化させた。

3. 複屈折測定

セナルモン法による複屈折測定を行っている。通常のセナルモン法では、偏光子に対し対角位にサンプル挿入し、検光子の前に 1/4 波長板(セナルモンコンペンセーター)を挿入してサンプルによって楕円偏光になった光を直線偏光に変換し、直線偏光の偏光方向を検光子の消光位を目視によって決めることによって、複屈折位相差 $\delta=2\pi\Gamma/\lambda$ を($\Gamma=\Delta nd$)求めている。ここで d はサンプルの厚みであり、 λ は光源の光の波長であり、通常は光源として水銀ランプが用いられ $\lambda=546\text{nm}$ である。

目視による場合は、消光位に数度の誤差を伴ってしまう。従って、 $d\sim 1\text{cm}$ の場合の誤差は 10^{-6} のオーダーとなり、有意な結果が得られない。そこで、透過光強度 I を検光子の透過軸の方向 θ の関数として測定した。測定結果を $I(\theta)=A\cos(2\theta-\delta)+B$ でフィッティングすることにより δ を求めている[6]。今の場合、磁場方向に光電場が平行な場合の屈折率を n_{\parallel} 、垂直な場合の屈折率を n_{\perp} として $\Delta n=n_{\parallel}-n_{\perp}$ である。

ガラス試験管(内径 $d=7.8\text{mm}$)を用いた場合は、試験管だけでも $7\sim 9\times 10^{-7}$ 程度の絶対値の Δn があった。そこで、より正確な測定のために、分光用のガラスセルおよび石英セル(1辺 $d=1\text{cm}$ の正方形の断面)を用いたサンプルの作製を行った。

4. 結果と考察

4-1. Δn v.s. B

2節に記したままの混合比[4-6,8]について、0-10Tの磁場に対して Δn を測定した結果はガラスセル、石英セルに対してそれぞれ Fig.1, Fig2 のようになった。使用したガラスセルと石英セルは、磁場印加のない状態でゲルを調製したとき 10^{-8} のオーダーの Δn となったものを選択的に用い「状態図」の完成を目的とし測定を行った。Fig.1 にガラスセルを用いたサンプルの測定結果を示す。やはり 5T 付近に「双安定性領域」と、それ以降の強い磁場印加の下で調製したセルで -3×10^{-7} 程度の負の複屈折性が確認できた。

Fig.2 の石英セルの結果は以前のガラスセルで行ったものと違い正の複屈折性を示した。ガラスセルのような「双安定性領域」は確認できなかったが強磁場にシフトするごとに Δn の値が大きくなっているのが読み取れる。容器の違いでこのような結果に差が出ることから、セルとバルク部分の境界付近で明確に構造の違いがあるためと予想できる。

4. まとめにかえて

ガラスセルに対しては以前の研究[6]の Δn v.s. B を肯定する結果となった。しかし石英セルに対しては予想に反する正の複屈折性を示すような Δn v.s. B となった。今回の結果より、磁場によるゲル網目の配向は主にセルとバルク部分の境界で起こっていると考察することができる。境界の影響は測定方向のバルク部分の厚みを変化させることで確認できるだろう。

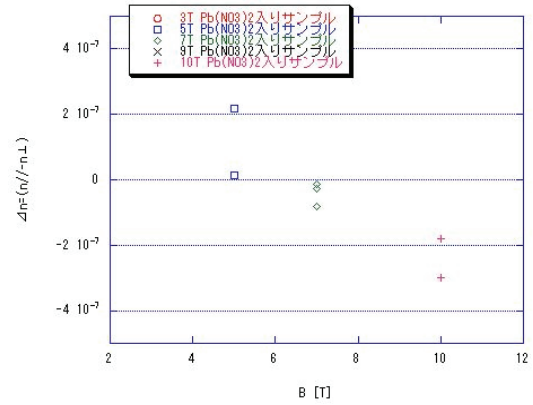


Fig.1 Δn v.s. B for samples prepared in glass cells.

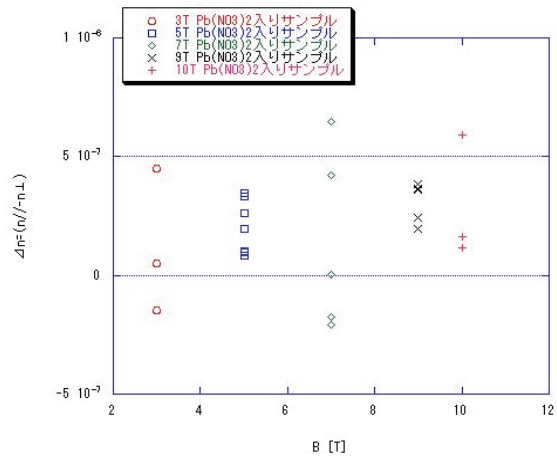


Fig.2 Δn v.s. B for samples prepared in quartz cells.

参考文献

- [1] I. Otsuk, H. Abe, and S. Ozaki, Sci. Technol. Adv. Mater. 7 (2006) 327-331.
- [2] I. Yamamoto, S. Saito, T. Makino, M. Yamaguchi, and T. Takamasu, Sci. Technol. Adv. Mater. 7 (2006) 332.
- [3] Y. Shigakura, Y. M. Chen, H. Furuawa, T. Kaneko, Y. Osada, and J. P. Gong, Adv. Mater. 17 (2005) 3695-3699.
- [4] T. Kaito, S.-i. Yanagiya, A. Mori, M. Kurumada, C. Kaito, and T. Inoue, J. Cryst. Growth 289 (2006) 275-277.
- [5] T. Kaito, S.-i. Yanagiya, A. Mori, M. Kurimada, C. Kaito, and T. Inoue, J. Cryst. Growth 289 (2006) 407-410.
- [6] A. Mori, T. Kaito, and H. Furukawa, Mater. Lett. 62 (2008) 3459-3461.
- [7] H. Furukawa, K. Horie, R. Nozaki, and M. Okada, Phys. Rev. E 68 (2003) 031406.
- [8] H. Kusumoto, T. Kaito, S.-i. Yanagiya, A. Mori, and T. Inoue, J. Cryst. Growth 277 (2005) 536-540.