

# 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・ソシオテクノサイエンス研 森 篤史

徳島大・先端技術科学教育部 富田 亮介

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

A. Mori<sup>1</sup>, R. Tomita<sup>2</sup>, M. Yamato<sup>3</sup>, H. Furukawa<sup>4</sup>, and K. Takahashi<sup>5</sup>

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

<sup>2</sup> Graduate School of Advanced Technology and Science, The University of Tokushima

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

<sup>4</sup> Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University

<sup>5</sup> 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ので、磁場印加によってゲルが秩序化することは、直感的には受け入れ難い。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もかかわらず、このような微結晶の集合体が観察された。これから、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、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、ソルト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。

以前の研究では、複屈折の大きさと磁場との関係性を裏付ける結果を得ている。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。これは、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。

以前の研究では、偏光顕微鏡に付属のセナルモンコンペンセーターを用いて複屈折測定を行なった。この方法では、検光子を手動で回転させ、検光子の回転角の関数として光強度を得た。本報告では、光源としてレーザーを用い、検光子をコンピューター制御で回転させ、自動に検光子の回転角の関数として光強度を得る方法によって測定した複屈折の結果を報告する。これによって、複屈折測定の精度が向上した。以前の結果を再調査する必要を示唆する結果が得られた。

### 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 $1.06\text{g/cm}^3$ 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

ガラスセルで  $3 \times 10^{-8}$ 、石英セルで  $\pm 1.5 \times 10^{-8}$  であっ

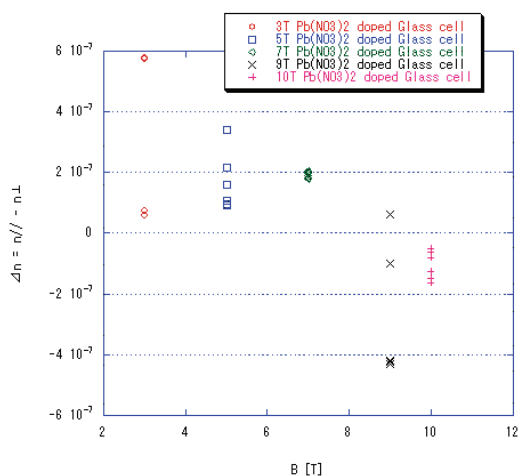


Fig.1  $\Delta n$  v.s.  $B$  for samples prepared in glass cells.

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  $\delta = 2\pi I/\lambda$  を ( $I = \Delta n d$ ) 求めている。ここで  $d$  はサンプルの厚みであり、 $\lambda$  は光源の光の波長である。

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  $\theta$  の関数として測定した。今回は、検光子をコンピュータ制御で回転させ、この関数を自動測定した。その後、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  $\delta$  を求めている[6]。磁場方向に光電場が平行な場合の屈折率を  $n_{//}$ 、垂直な場合の屈折率を  $n_{\perp}$  として  $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$  である。

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. $\Delta n$ v.s. $B$

0-10T の磁場に対して  $\Delta n$  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、 $\Delta n$  に換算して  $10^{-8}$  のオーダーのとなったものを用いて測定を行った。

今回の測定法では、サンプル内の一点の測定に掛かる時間が数分と、以前に比べて数十分の1以下に短縮されている。そこで、空のセルの複屈折測定を、セル内をスキャンして行なった。その結果は、 $\Delta n$  に換算して、

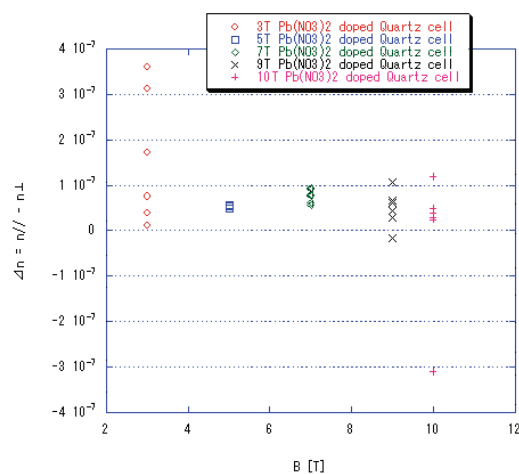


Fig.2  $\Delta n$  v.s.  $B$  for samples prepared in quartz cells.

た。

ガラスセル、石英セルともに、文献[6]で測定したような  $10^{-6}$  のオーダーの大きさの複屈折は測定されなかった。ガラスセルの結果は磁場の増加と共に  $\Delta n$  が減少し、 $B=9[\text{T}]$  以上で負になることを示しているが、石英セルの場合は、 $B=3[\text{T}]$  を除いて、 $10^{-7}$  以下の正の  $\Delta n$  となっている。

### 4. まとめにかえて

以前の研究[6]の  $\Delta n$  v.s.  $B$  の再調査の必要性を示唆する結果が得られた。ガラスセルと石英セルの表面構造の違いが異なる複屈折の結果になったのかどうかについても、調査し直す必要がある。つまり、セル自体のリターデーションの影響で違いを説明できる可能性が生じた。尚、磁場中調製によるシリカゲル中の構造異方性の出現自体は、結晶成長の結果[4]および走査型顕微光散乱の結果[6]から、確かであろう。

### 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. Mor, 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. Yanagya, A. Mori, and T.

Inoue, J. Cryst. Growth **277** (2005) 536-540.