

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

京大・工 市坪 哲

山形大・理工 古川 英光

東北大・金研 高橋 弘紀

A. Mori¹, R. Tomita², M. Yamato³, T. Ichitsubo⁴, H. Furukawa⁵ and K. Takahashi⁶

¹ Institute of Technology and Science, The University of Tokushima

² Graduate School of Advanced Technology and Science, The University of Tokushima

³ Faculty of Urban Environmental Science, Tokyo Metropolitan University

⁴ Graduate School of Engineering, Kyoto University

⁵ Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University

⁶ 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、単位構造が磁場に対して平行になった方が磁場との相互作用のエネルギーが小さくなるか垂直になった方が小さくなるかによって、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。

われわれは、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、シリカゲル構造異方性を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。

シリカゲルに鉛イオンを添加していることがポイントでなかと予想している。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対し、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は、大まかなものしか得られておらず、これを精密化することが、本研究の一つの目標である。5Tまでの磁場を印加して調製した結果、3Tまでは有意な大きさの複屈折は現れなかったが、5Tの磁場の場合は、磁場方向を光学軸とするような 10^{-6} のオーダーの負の負屈折性を示すサンプルが存在することを見出している[6]。更に、走査型顕微光散乱によるゲル網目構造のキャラクタリゼーション[7]を行っている。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コンシステントに説明することできる。

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[6]では、5Tの場合に複屈折性と非複屈折性の両方のサンプルが得られることと、3T以下では非複屈折性しか得られないという結果であった。本研究では、複屈折 Δn と磁場Bの関係において、「双安定性」が現れる領域を確定させることを目指した。

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得ている。臭化鉛IIの結晶成長のために硝酸鉛(II)を添加したシリカゲルにおいて、磁場中調製より構造異方性を示唆する結果がえられたことから、それに用いた原料の混合比を用いた[8]。まず、比重 1.06g/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。

鉛(II)イオンを添加するために加える塩を変えた場合のどのような違いが現れるかを調べることは、鉛(II)イオンが本質的なのか、硝酸基が重要なのかを確定させるために役に立つ。この結果は、添加する硝酸鉛(II)の濃度を変えた場合の結果とともに、現在解析中である。

今までは、磁場中で静置する前に混合液を2時間の間攪拌している[4-6,8]。この時間を変えて、その影響を調べることは、網目構造形成のどの時期に磁場の効果が効くのかを確定させることに繋がるため、興味深い。磁場をオンにするまで時間を置いた場合の複屈折測定は行った。

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(セナルモンコンペネーター)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、 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。

セナルモン法による測定では、 δ に 2π の整数倍を加えても同じ結果となる。つまり、 δ はそれだけ不確定となる。また、サンプルを偏光子の透過軸に対して $+45^\circ$ 方向に挿入するか -45° 方向に挿入するかおよび、セナルモンコンペネーターの進相軸が偏光子の透過軸と平行か垂直かによって δ の符号が代わる。別の方法を補助的に用いることにより、これらを決定することができる。本研究では、プラスチックフィルムに対して顕微分光を用いた複屈折測定を行ったものと、プラスチックフィルムを水平方向から傾けて測定したセナルモン法を捕縛

的に用いた。

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 7.9×10^{-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、Fig.1のようになった。5T付近に「双安定性領域」が存在するという予想[6]を裏付ける結果となっている。尚、これらの測定においては、ガラス試験管を用いているため、 10^{-7} のオーダーの絶対値の Δn を非複屈折性と判断している(水を封入して測定した Δn の結果が -1×10^{-6} 程度の値であったため)。最終的な「状態図」を完成させるためには、更に測定を重ねる必要があるが、3T以下では非複屈折性であり、10Tで絶対値が 10^{-6} のオーダーの負の複屈折となり、その間では非複屈折性と複屈折性の両方が現れる傾向を読み取ることができる(10Tでは、 -9×10^{-7} 程度の Δn と -1.5×10^{-6} 程度の Δn の二つの状態が現れているようだが、データを増やせば、 -1.2×10^{-6} 程度の一つの状態に収束するとの予想に立って読み取った傾向である)。

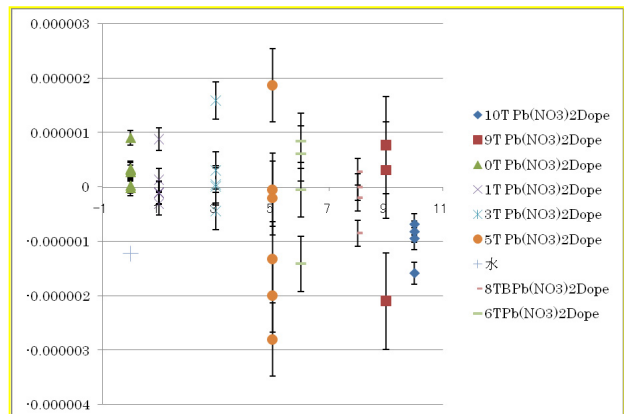


Fig.1 Δn v.s. B for samples prepared with the composition described in Refs. [4-6].

4-2. 磁場をオンにするまでの時間の影響

磁場をオンにするまでとして、6時間としたものをガラス試験管でサンプル作製し、14時間としたものを分光用ガラスセルおよび石英セルでサンプル作製した。前者は、 1×10^{-6} 以下の絶対値の Δn であった。後者では、 1×10^{-7} 以下の絶対値の Δn の測定結果を得た。ただし、ガラスセルについては、例外的にガラスセルだけで複屈折性を示すものがあり、それらは除外した。

これらの結果から、閉じたループが生じた後、それが磁場を感じて配向するようなサイズであるような間に磁場の効果があるものと予想される。そのようなサイズよりもゲルの網目のクラスターが大きく発達してしまうと、もはや磁場による配向は起らないと考えられる。

後者の結果で、ガラスセルと石英セルで優位な差が見られなかったことから、分光用のセルは、石英セルよりも安価なガラスセルであっても、試験管を用いた場合に較べてより正確な Δn の測定を可能にすると言える。

4. まとめにかえて

以前の研究[6]の予測を裏付けるような Δn v.s. B の結果を得た。最終的な「状態図」の完成のためには、分光用のセルを用いた正確な複屈折測定が必要である。

磁場をオンにするまでの時間の影響としては、ゲル網目のクラスターのサイズがある程度以上大きくなると、もはや磁場によるトルクでは配向が起らないことを考察した。小さなクラスターについては、熱振動の効果が磁場効果に勝ると考えられる。これを確かめるためには、磁場を途中でオフにする実験を行うとよいであろう。また、磁場が有効に働くようなクラスターサイズを求める(時間領域をクラスターサイズに変換)ための直接的な方法として、磁場中で動的な光散乱測定を行い、クラスターサイズ発展を見ることが考えられる。このためには、新たに装置を開発する必要がある。

既に記したが、鉛(II)イオンを添加するために加える塩の種類を変えたサンプルについての測定は、実施している最中である。これと並行して、鉛(II)以外のイオンを添加した場合についても調べる計画である。

操作型顕微光散乱によるゲルの網目の特徴的サイズの測定は、 Δn についてのサンプルの整理が終了し次第行う予定である。

シラノール基の並んだようなシリカネットワークと鉛(II)イオンがどのような複合構造を作り、そのうちでどのようなものが導電性となるかは、未だ準備段階である。

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.