

オパールの合成と構造評価

樋山浩平、野口久美子、中田博保

大阪教育大学 教育学部 教養学科 自然研究専攻

〒582-8582 大阪府柏原市旭ヶ丘4丁目698番地1

Synthesis and structural evaluation of opal

K.Hiyama, K.Noguchi and H.Nakata

Department of Arts and Sciences, Faculty of Education Osaka Kyoiku University

4-698-1 Asahigaoka, Kasiwara, Osaka 582-8582 Japan

Abstract

We synthesized opal, a kind of the jewel with chemical composition of $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. The raw materials used to synthesize it are water, ortho silicic acid ethyl, an ethanol, and ammonia. We study the structure of the opal by AFM and SEM. The diameter of the silica spheres were (550 ± 75) and (489 ± 68) nm.

1. はじめに

オパールとは珪酸 (SiO_2) の非晶質の粒が規則正しく配列して出来ていて、水を成分に含んでいて水晶とは異なり粒子性結晶であり、もろく壊れやすく、成分の水が枯れるとひび割れてしまう。化学組成は $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で、成分中に 10% ぐらいまでの水分を含む。モース硬度は、5 - 6 であり比重は 1.9 - 2.2 である。

オパールの特性のとして、見る方向によって虹色に変化する遊色効果が挙げられる。珪酸球が結晶の中の原子のように規則正しく並び、X 線が結晶で回折するように、可視光線が球の並びで回折する^[1]。球の大きさは一般的に 150 ~ 500 nm である。

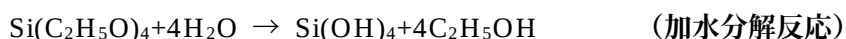
AFM (Atomic Force Microscope) とは原子間力顕微鏡のことで、走査型プローブ顕微鏡の一種である。カンチレバーに探針を装着し、そのカンチレバーの先端にレーザ光を当てて、反射光の変位を 4 ないし 2 分割フォトダイオード等を用いて測定する^[2]。探針が試料表面に近づくと、探針と試料表面原子との原子間力によりカンチレバーが変位する。それを反射光で測定して、探針の変位が一定になるようにカンチレバーもしくは試料を上下する。そのときの制御信号が試料の表面状態 (凹凸の様子) として観察される。AFM の特徴としては、STM と違い絶縁性の物質の測定が出来ること。真空中にしないで空気中で測定が出来ること。装置が比較的小型であること。また STM 用試料と違い金属コーティ

ングの必要がなく、試料をより自然に近い状態で測定できることなどが挙げられる。

2. 試料作成と実験

オパールを作成方法は水15、オルト珪酸エチル15、エタノール70の割合で混合して溶液Aを作り、水40、エタノール40、アンモニア20の割合で溶液Bを作る。そして溶液Aをかき混ぜながら溶液Bをゆっくり加えていくと白濁し始めるので、1時間ほどゆっくりとかき混ぜる。この白濁がSiO₂の球となり、同じ大きさの球が規則正しく配列することでオパールができる。この際、珪酸球を規則正しく配列させるために約1ヶ月安置する。

この方法はゾルーゲル法といい、液体原料から高温溶融を経ずにシリカガラスを作成する方法である。オルト珪酸エチル、エタノール、水を混合し、これに加水分解用の水及び触媒として酸またはアンモニアを加え、室温～80℃で攪拌、反応を行い、保持すると次式に示すようなオルト珪酸エチルの加水分解・脱水縮合により透明なゲルが得られる^[3]。



このような方法で2つのオパールを作成し、それぞれAFMとSEMで観察した。

3. 結果と考察

図の1, 2, 3, 4を見比べるとSEMで観察した画像とAFMで観察した画像がかなり異なっている。この原因として二つのことが考えられる。まず、一つ目として、オパールは絶縁性なのでSEMで観察する際に金蒸着を行った。このことによって表面の形状が実際のオパールのとは少し違う形状になってしまった可能性がある。二つ目として、AFMで観察する際、探針が試料表面に直接触れるので、それによって試料の形状が変化してしまった可能性がある。しかし、AFMで同じところを繰り返し観察しても、毎回ほぼ同じ画像になることから、探針によって形状が変化している可能性は低く、SEMとAFMの差は金蒸着による可能性が高いと言える。

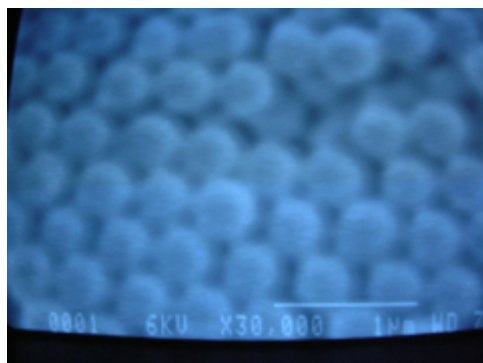


図1、SEMで観察した試料1

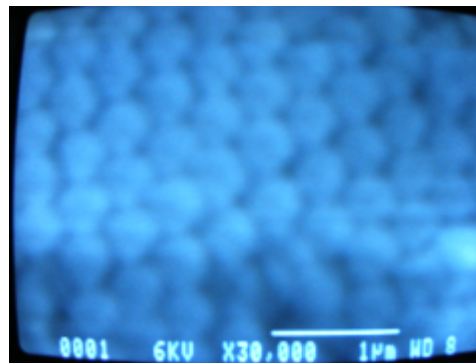


図2、SEMで観察した試料2

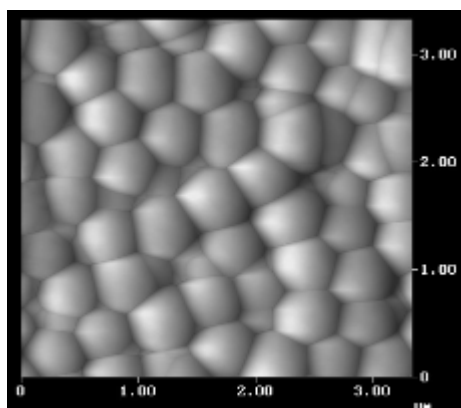


図3、AFMで観察したオパール試料1の表面

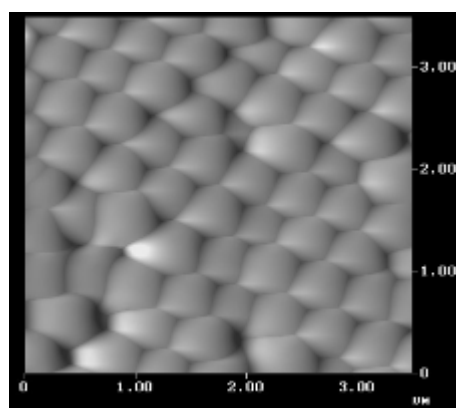


図4、AFMで観察したオパール試料2の表面

SEMで観察した結果、試料1の珪酸球の直径の平均は490nm、試料2の直径の平均は420nmだった。AFMで観察した結果、試料1のオパールの珪酸球の直径は (550 ± 75) nm、試料2のオパールの珪酸球の直径は (489 ± 68) nmだった。また、凹凸の平均も試料1では8.3nm、試料2では7.0nmだった。このように、試料1の珪酸球は、試料2の珪酸球に比べて大きい。

このように珪酸球の大きさに差が出た原因の一つとして薬品の濃度が関係していると思われる。試料1の合成に使用したアンモニアは開封後時間が経っており、あまり保存状態のよくないものを使用した。試料2は開封後間もないアンモニアを使った。このため、合成した時に配合したアンモニア水の量は同じでも、実質的に試料1はアンモニア濃度が低い状態で合成されていたことになる。このことから、アンモニア濃度を調節することによってオパールの珪酸球のサイズを調節することが可能であると思われる。

SEMによる結果とAFMによる結果で珪酸球の大きさが異なっていた原因としては、金蒸着の際、蒸着膜にムラが出来たためにこのようなずれが生じたと考えられる。

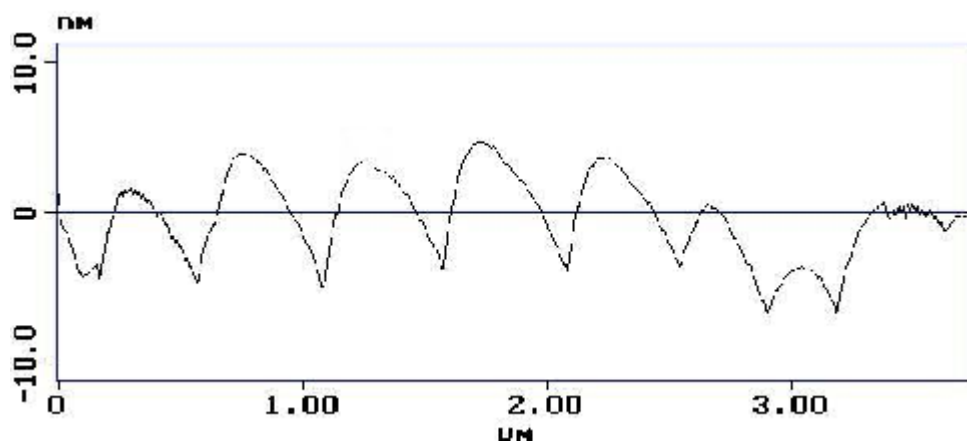


図5、試料1の断面図

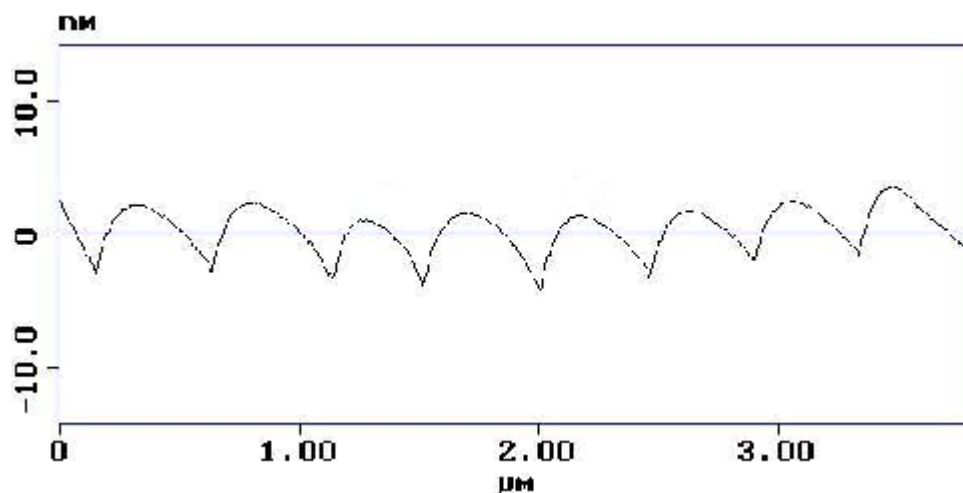


図6、試料2の断面図

4. まとめ・展望

オパールを観察には SEM よりも AFM の方が適していると言える。

アンモニア濃度の違いによって珪酸球の大きさや、大きさのばらつきが異なった。

今後、アンモニア濃度や、他の薬品の配合比率によって形成される珪酸球への影響を調べる予定である。

謝辞

本研究に多大な御協力を頂いた大阪教育大学助手串田一雅先生にこの場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- [1]秋月瑞彦 虹の結晶 裳華房
- [2]森田清三 走査型プローブ顕微鏡のすべて 工業調査会
- [3]北原文雄 コロイドの話 培風館