

磁場による酸素溶解加速効果

Acceleration Effect on the Rate of Dissolution of Oxygen in a Magnetic Field

池添泰弘*・廣田憲之**・崎浜竜也*・茂木邦雄*・植竹宏往*

本間琢朗*・中川 準***・菅原宏治***・北沢宏一***

*東京大学工学部応用化学科, 東京都文京区本郷 7-3-1 (☎113-8656)

**科学技術振興事業団, 埼玉県川口市本町 4-1-8 (☎332-0012)

***TDK(株)基礎材料研究所, 成田市南羽鳥字松ヶ下 570-2 (☎286-8588)

Y. Ikezoe,* N. Hirota,** T. Sakihama,* K. Mogi,* H. Uetake,*

T. Homma,* J. Nakagawa,*** H. Sugawara,** and K. Kitazawa***

*Dept. of Applied Chemistry, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

**Japan Science and Technology Co., 4-1-8 Hon-cho, Kawaguchi, Saitama 332-0012

***TDK Co., Ltd., Material Research Center, 570-2 Matsugashita, Minamihatori, Narita 286-8588

The process of oxygen concentration in water was examined in the presence of a magnetic field. The equilibrium concentration of oxygen was found to remain the same whether the field was present or absent, in accordance with the prediction of the laws of thermodynamics. However, it was found that the rate of oxygen dissolution in water was significantly enhanced in a magnetic field. The degree of enhancement of the dissolution rate depended on the magnetic force $(\chi/\mu_0) \cdot B \cdot (dB/dx)$ showing a minimum at the position in which the magnetic field was strongest. The phenomenon was explained by assuming that liquid-phase convection is caused by the gradient distribution of dissolved oxygen in water, which in turn raises the gradient of the magnetic susceptibility in a direction perpendicular to the magnetic field gradient.

Key words: para-/dia-magnetic substances, water, oxygen, equilibrium state, dissolution rate, magnetoconvection

1. はじめに

常磁性・反磁性などほぼ非磁性の物質に対する磁場効果についての研究は以前から多数なされているが、その多くは1 T以下の弱い磁場のもとでのものだった。しかし、近年の超伝導磁石の発展に伴い、以前に比べて比較的容易に強磁場を得られることから、10 T程度の磁場を利用した研究を行う機会も豊富になっている。その結果、磁場の影響はほとんどないと考えられていた現象に対しても、大きな効果が観測されるようになり、ますますこの分野の研究が盛んになってきている。最近の研究をみても、液体表面および2液体界面の形状制御¹⁾、腐食に対する影響²⁾、金属の無電界析出における形状変化³⁾など、非常に多岐にわたっている。

これらの新しい研究のほかに、比較的古くから関心がもたれていたもので、水中の溶存酸素濃度、あるいは生体中の酸素濃度が、磁場により数10%も大きく増加するといった報告が、特許・論文などに多数存在する^{4)~8)}。しかし、水や酸素に与えられる磁気エネルギーの大きさは、熱エネルギーに比べるとはるかに小さく、平衡状態は磁場によってほとんどずれない。熱力学的に計算すると、10 Tという強磁場中の水中溶存酸素濃

度も、ゼロ磁場中の値に比べて、わずかに0.07%増大するのみである。上記の報告の中には、一部を除いて、実験の信頼性などが乏しいものが多いことも確かである。しかし、酸素や水に対し磁場が影響することが事実であれば、生命活動、および水や酸素を用いた物理化学的プロセスに対しても、磁場が大きく影響を及ぼすこととなり、これは非常に重要な問題であると考えられる。したがって我々は、水への酸素溶解現象に対する磁場の影響を明らかにすることを目的として、条件を厳密に制御した実験を強磁場下で系統的に行い、これを評価した。

2. 実験方法

実験においては、結果の再現性・信頼性の向上のため、特に以下の点に留意した。まず第1に、温度コントロールを徹底した。室温付近における水中溶存酸素濃度の平衡値は、5℃違うと10%以上も変化することから、実験空間の周囲には恒温水を循環させ、目標温度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内に制御した。第2点として、溶存酸素計は電気化学的反応を利用しているが、これに対する磁場の影響を排除するため、酸素濃度の測定をすべて磁場外で行った。また、第3に、初期条件を一定にするために、あらかじめ脱気した水を利用した。

Fig. 1は、装置の概略図であり、Fig. 2は、純水と酸素ガスが接触する部分の拡大図、および磁場分布図である。磁石は、室温水平ボア($\phi 50\text{ mm}$)を有する、直冷式超伝導磁石(東芝製TM-10)を用い、溶存酸素濃度の測定は、ガルバニ電池式隔膜電極法による溶存酸素計(東亜電波工業製DO-25A)を用いた。装置は、水と酸素を接触させる部分となるガラス容器と、圧力センサー・ロータリーポンプ・酸素ボンベとつながっているステンレス管の二つの部分に分けられる。Fig. 2のように、ステンレス管にガラス容器を接続させることで密封系が構成され、この内部では酸素ガス圧力および温度が制御可能になる。実際手順は、まず初めに、マグネットの外でFig. 2に示した円筒形パイレックスガラス容器(外径22 mm, 長さ70 mm)に純水7.0 mlを入れ、ステンレス管に装着する。次に、ガラス容器を液体窒素に浸して内部の水を凍結させ、ポンプで真空に引いたのち、再び隔解させて純水の脱気を行う

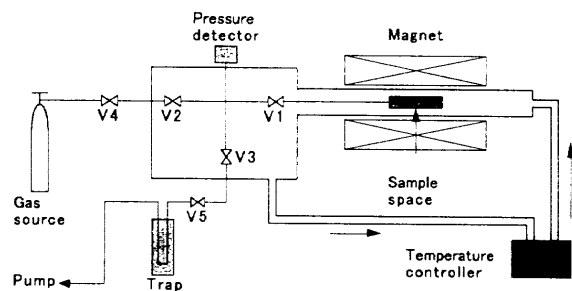


Fig. 1 Schematic profile of the experiment setup.

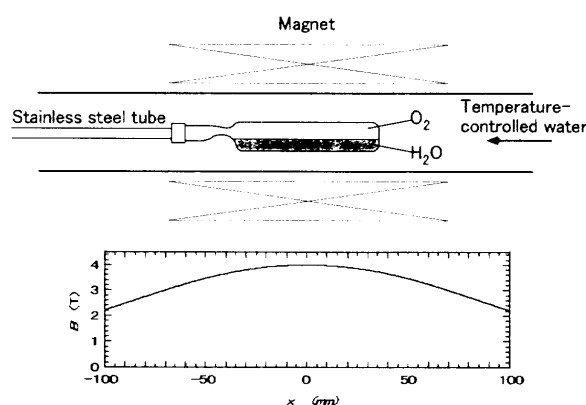


Fig. 2 Magnetic distribution around the sample position.

(凍結脱気). 上記作業を3回繰り返すことにより、水中の溶存酸素濃度はほぼゼロとなる。次に、ガラス容器の中心が磁場強度最大となる点に一致するように、磁石のボア中に挿入する。試料の周囲に恒温水を循環させ、温度が安定するのを待って、励磁する。実験温度は5.0, 15.0, 25.0°Cであり、それぞれ ± 0.1 度以内に温度制御し、それぞれの温度で0, 2, 4 Tの磁場下で酸素溶解現象を観測した。また、圧力センサーは、各時点における系内の水蒸気圧を示しているの、この値からも系内の温度が確認できる。励磁後、0.5気圧の酸素ガスを導入し、水と酸素の接触を開始して所定時間経過後、素早く磁場外に取り出し溶存酸素計で濃度を測定した。このとき、溶存酸素計のまわりにも、系と同じ温度の恒温循環水を流してある。

実験はバッチ制であるが、水と酸素の接触時間を、最短で5分、最長で24時間まで変化させて、酸素の溶解過程を観測した。また、Fig. 2からもわかるように、ガラス容器の中心と端の点での磁場強度の変化量がおよそ7%のほぼ均一な磁場空間を用いている。したがって、モーゼ効果による水面の表面積の変化は非常に小さく、0 Tの場合に比べ4 Tでの値は0.03%増大するのみである。後半で、不均一な磁場空間中での実験についても述べるが、これに関しては後で詳しく議論する。

3. 結果と考察

Fig. 3は、温度15°C・酸素0.5気圧・磁場0.4 Tの条件下で、水と酸素を12時間接触させた場合の溶存酸素濃度の測定結果を示したものである。横軸は実験の順番を表している。このとき、水中溶存酸素濃度は、十分平衡に達している。平均値

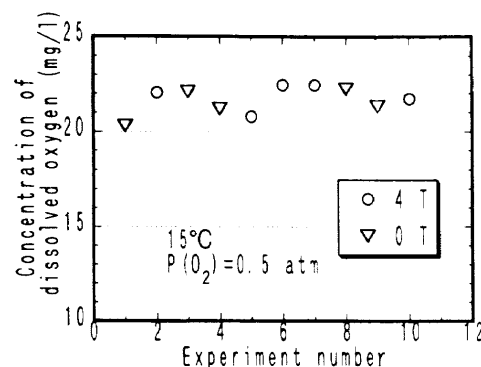


Fig. 3 Concentration of oxygen in the water after 12 hours under magnetic fields (0, 4 T).

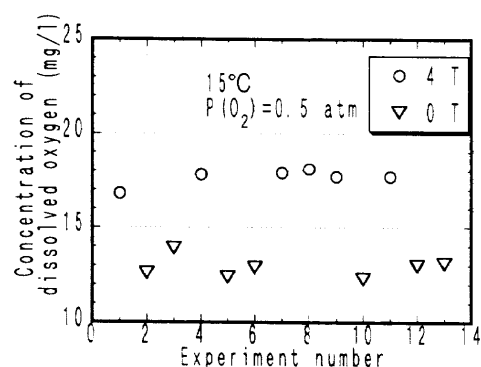


Fig. 4 The concentration of oxygen in the water after 1 hour under magnetic fields (0, 4 T).

は、4 T, 0 Tにおいて、それぞれ21.9 mg/l, 21.44 mg/l、標準偏差値は4 T, 0 Tにおいて、それぞれ0.61 mg/l, 0.70 mg/lであるから、磁場中およびゼロ磁場中での測定結果の間には重なる部分が大きく、有意な差は見られない。やはり、熱力学的に予想されるように、磁場によって平衡状態は大きくずれないことがわかった。

次に、水中の溶存酸素濃度が平衡に達していない、接触時間が十分短い実験を行った。Fig. 4は、Fig. 3と同じ温度・酸素圧・磁場強度の下で、水と酸素を1時間接触させた場合の水中溶存酸素濃度の測定結果を示したものである。Fig. 3と違い磁場中およびゼロ磁場中での結果の間には平均値で4.78 mg/lの違いがあり、明らかに有意差がある。したがって、以上から平衡状態に磁場の影響はほとんど見られなかったものの、そこに至るまでの過程には磁場効果が存在し、溶解速度が増大するという可能性があることがわかる。

上の結果を踏まえて、4, 2, 0 Tの磁場下で、接触時間をいろいろ変えて酸素濃度を測定した結果を示したのがFig. 5である。やはり、酸素と水の接触時間が長く、十分平衡に達している場合の測定値については有意差は見られない。しかし、接触時間が短いところ、すなわち酸素が溶解していく過程には磁場の影響が見られ、印加磁場が増大するとともに、溶解速度も増大することがわかった。

酸素の溶解過程には、気相中での酸素の拡散、水面での溶解反応、水中での酸素の拡散、の三つの要素過程がある。ただし、一般的に気相中での拡散は他の二つに比べると速いと予想されることから、溶解反応と水中での拡散のどちらかが律速段

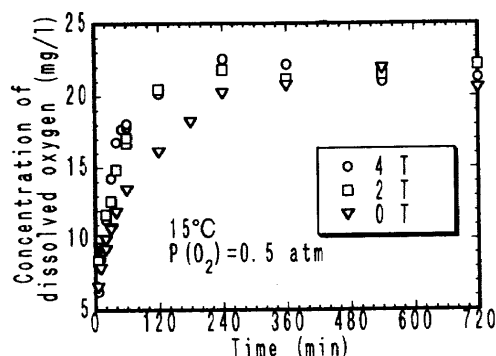


Fig. 5 Time dependence of the oxygen concentration at 0, 2, and 4 T.

階となり、そこに磁場効果が存在すると考えられる。つまり、反応速度定数あるいは、拡散係数に磁場依存性があるということになる。この場合溶解反応における遷移状態のエネルギーが磁場により低下したと仮定するとその変化は大きくともたかだか酸素ガスに与えられる磁気エネルギーと考えられる。しかしながらこの磁気エネルギーは、熱エネルギーに比べて非常小さいので、反応速度定数および拡散係数もほとんど磁場の影響は受けないはずである。与えられた磁気エネルギーと、実験結果の熱力学的な解析値とを比較するため、温度 5.0, 25.0°C でも同様の実験を行い、二つの仮定に基づいて解析した。

溶解反応（一次反応）律速を仮定した場合の水中溶存酸素濃度の時間変化は、

$$\ln \left[\frac{C(t) - C_{\infty}}{C_0 - C_{\infty}} \right] = -kt \quad (1)$$

$$k = A \exp \left(\frac{-\Delta E}{RT} \right) \quad (2)$$

のように表される。ただし、ここで $C(t)$ は時間 t における水中溶存酸素濃度、 k は反応速度定数、 R は気体定数、 T は温度、 A は定数である。水面での溶解反応が一次反応であることは、脱気した水を激しくかくはんしながら酸素を溶解させ、人為的に溶解反応律速の状態をつくり、溶存酸素濃度の時間変化を測定することによって確認した。Fig. 6 は、15.0°C における溶存酸素濃度の時間変化から、式 (1) を基にプロットしたものである。反応速度定数は印加磁場の増大とともに増大し、解析の結果、 $k(4 \text{ T}) = 5.95 \times 10^{-5} (\text{s}^{-1})$ 、 $k(0 \text{ T}) = 2.24 \times 10^{-5} (\text{s}^{-1})$ となり、4 T の場合はゼロ磁場の場合に比べ、2 倍以上になっていることがわかる。さらに、5.0, 25.0°C でも同様の解析を行い、得られた反応速度定数 $k(B)$ から式 (2) を基にしたアレニウスプロットにより、それぞれの磁場中での活性化エネルギーを見積った。この機構に従えば、4 T の磁場による活性化エネルギー ΔE の変化量は、 $\Delta E_M(4 \text{ T}) = 22.1 \text{ kJ/mol}$ で、酸素ガスに与えられた磁気エネルギー $\Delta E_M = 0.28 \text{ J/mol}$ に比べ、5 桁程度も大きいエネルギー変化に相当する。

拡散律速を仮定した場合の水中溶存酸素濃度の時間変化は、

$$C(t) = \frac{2C_{\infty}S}{\sqrt{\pi V}} \sqrt{Dt} \quad (3)$$

のように表される。ただし S , V , D は、それぞれ気液界面の表面積、水の体積、水中溶存酸素の拡散係数である。この式は、

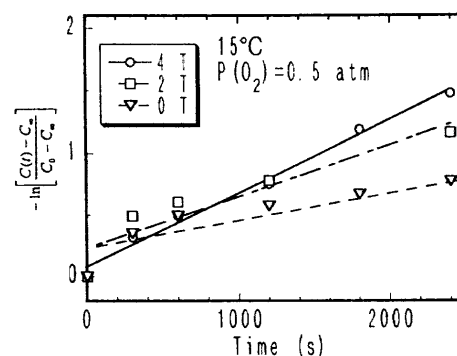


Fig. 6 $-\ln \left[\frac{C(t) - C_{\infty}}{C_0 - C_{\infty}} \right]$ vs. time for oxygen concentration at 0, 2, and 4 T.

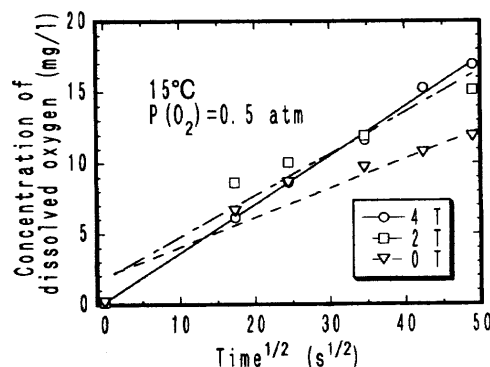


Fig. 7 Oxygen concentration vs. square root of t .

水面の溶存酸素濃度が常に飽和濃度にあると仮定し、誤差関数を基に、各単位時間当たりに表面から溶け込む酸素の量を、時間 t で積分して得られたものである。Fig. 7 に、15.0°C における各々の磁場での測定値を式 (3) に基づいてプロットした図を示した。ゼロ磁場中の拡散係数の値は、 $D(0 \text{ T}) = 7.17 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ となり文献値⁹⁾とほぼ一致するが、4 T の磁場中での値は、 $D(4 \text{ T}) = 19.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ なり 0 T での値に比べ 2 倍以上という結果になった。この結果も先程と同様に、与えられた磁気エネルギーに比べ 5 桁程度も大きいエネルギー変化に相当する。

上記のように、溶解反応、または水中での酸素の拡散が磁場の影響を受けると仮定した場合、与えられた磁気エネルギーと比較して非常に大きなエネルギー変化に相当し、この現象を説明することができない。そこで、拡散以外に水中で酸素を移動させることができる過程を考え、新しく、磁場による水溶液自体の対流の概念を導入した。これは、水溶液中の個々の酸素分子に磁気力が影響するという考え方は異なり、酸素分子を含んだ水全体に磁気力が加わり、水が流動を起こすというものである。Fig. 8 は、この磁気対流の概念図を示したものであり、この図に基づいて、磁気対流の考え方について以下に述べる。

一般に、磁場に勾配がある空間では、物質に対して磁気力が生じることがよく知られている。この力の大きさは $B \cdot (dB/dx)$ および体積磁化率の大きさに比例する。また、その向きは磁化率の符号に依存しており、酸素などの常磁性物質には、磁場強度が強い方向に、逆に、水などの反磁性物質には、磁場強度が弱い方向に磁気力が働く。

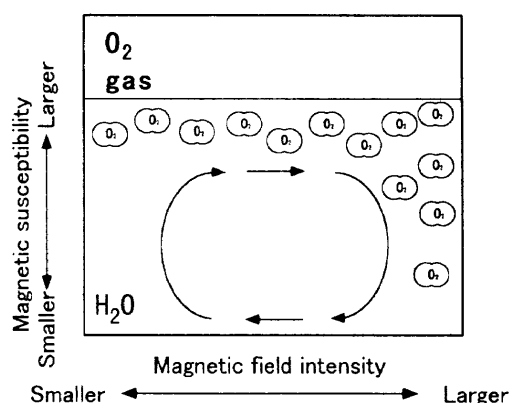


Fig. 8 Schematic figure of the magnetoconvection.

これをふまえて、水中に酸素が溶解する過程を考える。酸素溶解の初期は、水の表面付近の方が底の方よりも酸素濃度が高いことから、表面付近の水の方が底の部分の水よりも相対的に磁化率が大きくなっている。さらに、これに加えて、Fig. 8のように、酸素溶解を観測している系内に、勾配のある磁場が存在した場合、磁化率の大きい表面付近の水は磁場強度の強い方へ、磁化率の小さい底の付近の水は磁場強度の弱い方へ磁気力を受け、図に示されているような流れを生じると考えられる。また、磁気力が大きいほど、流れが激しく起こり溶解速度も速くなることも予想できる。これまでの実験は、比較的磁気力の小さい磁場中心付近で行ったものだったが、それでも容器の端の部分（磁場中心から 35 mm 離れた点）での $B \cdot (dB/dx)$ は $56 \text{ T}^2/\text{m}$ 程度の大きさであった。

4. 磁気対流効果

磁気対流効果を確認するため、次のような実験を行った。

磁石は室温水平ボア ($\phi 100 \text{ mm}$) を有する直立式超伝導磁石（住友重機械工業製 HF-10-100 VHT-5）を用いた。ガラス容器は、これまでと異なりボア軸方向の長さが 35 mm、径方向の幅 55 mm、水深 10 mm（水量 15.0 ml）である。実験手順はこれまでと同じだが、磁気対流の効果を顕著に観測するために、磁場強度は最大でも磁気力が比較的小さい磁場中心（P 点）に加え、磁気力最大となる 2 点（Q, R 点）でも実験を行った。中心磁場は 10 T とし、温度 15.0°C 、酸素 0.2 気圧の条件下、上記の 3 点において、水と酸素を 30 分間接触させ、水中溶存酸素濃度を測定した。このとき、P 点での $B \cdot (dB/dx)$ の最大値は、ガラス容器の端（磁場中心から 17.5 mm 離れた点）でおよそ $90 \text{ T}^2/\text{m}$ 、Q, R 点では $420 \text{ T}^2/\text{m}$ となる。実験の結果、P 点での平均値は 5.62 mg/l 、Q および R 点での平均値は 6.86 mg/l となり、磁気力最大の方の方が、磁場中心に比べ溶解速度が速いことがわかった。また、ゼロ磁場中での測定結果の平均値は、 4.37 mg/l であった。これらの結果は、前節で予想したような磁気対流の発生を示唆しているといえる。また、磁気力による流れをナビエ-ストークスの式を用いて解析した。用いた条件は、 $B \cdot (dB/dx)$ 、水の粘性率を、それぞれ $420 \text{ T}^2/\text{m}$ 、 $1.1383 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、水中の溶存酸素の濃度分布については、0.2 気圧酸素ガス中において、酸素ガスと接触している水面が飽和濃度の 9.77 mg/l 、底をゼロと

し、深さ方向に直線的に変化するような濃度分布とした。また、境界条件は、水面では自由表面、底では固定表面とした。この解析の結果、 10 mm/s 程度の流れが生じている可能性があることもわかった。極端な仮定であるため、実際の系よりも流速を過大評価していると考えられるが、比較的流速の大きい流れが生じている可能性が示唆されたといえる。以上のように、観測された酸素溶解加速効果の機構の一つとして、磁場による対流が挙げられることがわかった。

我々は、前半部分の実験で、そば均一な磁場空間において水と酸素を接触させていると仮定した。しかし実際には、ガラス容器の端では $B \cdot (dB/dx)$ が $56 \text{ T}^2/\text{m}$ 程度の磁場勾配が存在するほどの比較的広い空間を利用していた。したがって、酸素の溶解加速現象が観測された理由の一つは、実験に利用した空間が、磁気対流を発生させるような不均一な磁場空間であったからだといえる。このことは、全く均一な磁場空間で実験を行えば、溶解速度の増大は観測されない可能性があることも含んでいる。しかし、現実の有限の大きさをもつ系に対して、厳密に均一な磁場空間を得ることは非常にむずかしい。

5. ま と め

今まで、水中の平衡溶存酸素濃度が磁場によって増大するという多くの報告があったが、脱気した水を使うなど、実験条件を整えて、この現象を評価した結果、熱力学的に予想されたように、平衡濃度に対する磁場効果は見られなかった。その一方で、溶解速度は磁場によって増大することが判明した。この現象を、水面での酸素溶解反応、または、水中での酸素の拡散が磁場の影響を受けていると仮定して解析したが、観測された結果を説明することができなかった。そこで、新たに磁気対流という概念を導入した。実験と計算の結果から、酸素の溶解が加速される現象は、この磁気対流効果により、よく説明されることがわかった。このことは、気体や液体のように流動が可能な系においては、常に磁気力による対流を考慮しなければならないことを意味する。これは、磁場を用いた研究に新たな視点を与えることになり、非常に重要な知見であると考えられる。

文 献

- 1) N. Hirota *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L991 (1995).
- 2) 水上 洋, 矢尾板 仁, 青柿良一: 1997 年電気化学秋季大会 (東京) 講演要旨集, p. 176 (1997).
- 3) I. Mogi, S. Okubo, and Y. Nakagawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**, 3200 (1991).
- 4) B. N. Lyu, M. L. Efimov, V. K. Kul'sartov, and R. M. Yakupova: *Biofizika*, **23**, 159 (1978).
- 5) S. Ueno and K. Harada: *IEEE Trans. Magn.*, **18**, 1704 (1982).
- 6) H. Katayama and M. Yamashita: *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63,296,896* (1988).
- 7) 亀井裕孟: 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-92-221 (1992).
- 8) S. Valenta and H. Rybinova: *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praz, Fyz. Mater. Merici. Tech.*, **P2**, 93 (1997).
- 9) Kim and Kinoshita: *Electrochemical Oxygen Technology*, p. 8 (John Wiley & Sons, Inc., 1992).

1997 年 10 月 29 日受理, 1998 年 2 月 2 日採録