

# 埼玉研究室における共同研究

科学技術振興事業団埼玉研究室 研究主任 青柿 良一

## 1. はじめに

本埼玉研究室は科学技術振興事業団の地域交流促進事業プロジェクト「各種反応・プロセスにおける磁気効果に関する研究」において、事業団、埼玉県、金属材料研究所の共同事業の一環として埼玉県工業技術センター内に平成八年一月に設置されたものである。スタートから五年がたち、ここに無事プロジェクトの終了とともに本研究室の幕を下ろす時期を迎えられたのは、ひとえに関係者皆様のご尽力のたまものと感謝にたえない。

そもそも本プロジェクトが開始された時点では、現在ほど新型の超伝導マグネットも広まっておらず、磁気の研究といえば磁性材料の研究がほとんどであり、現在磁気科学の分野に属する非磁性体の関与する研究は、いわば胡散臭い眼でみられるのが常だったといえる。しかしながらこの五年間の歩みをみると、この分野もかなり科学としての体裁を整えてきたように思える。われわれの活動が少しでもそのような流れを促進するのに役立ったとするならば、望外の喜びである。

本研究室はこの間、四回の研究報告会ならびにシンポジウムを開催して本プロジェクトの成果を公開するとともに、四冊の報告書ならびにプロシーディングを刊行し、全国各地域の研究者の研究交流につとめてきた。昨年、平成十一年十一月には、金属材料研究所と共同で、この種のものとしては世界初の国際シンポジウムを成功裏に開催させることができ、その成果を600ページにおよぶ英文のプロシーディングとして刊行したことも誇っていいことであろう。

また同時に、プロジェクトの中核研究拠点として、当研究室独自に磁気科学ならびにその応用技術の基礎を確立することを目標に掲げ、以下に示すようなさまざまな研究・開発を行ってきた。その成果は34報の論文と解説並びに15件の特許申請となって結実している。

## 2. 研究の概要

本研究室における研究業務は主として、次の3つの分野において行われてきた。すなわち、1. 電気化学分野、2. 非電気化学分野、3. 生物分野である。

このうち、1番目の電気化学分野は、研究主任である青柿が定式化したMHD効果をさらに発展させ技術的応用の確立までを目標として行われてきた。

また2番目の非電気化学分野の研究としては、主として溶液が持つ各種の磁性により生じる磁気対流、およびそのとき生じる物質移動過程の変化を理論化し、実験的検証を加えることで、磁気科学分野の基礎を確立することを目標としておこなわれた。3番目の生物分野の研究としては、磁気が生物にあたえる影響を知ろうとする目的ではじめられ、その後、生物細胞分離技術の開発へと発展したものである。

以上、主としてこの3つの分野の研究成果について解説をくわえる。

## 2. 1 電気化学分野

電気化学分野における基本現象としては、磁場中で電解電流がローレンツ力を生み出すことにより電解液の流動が起こり、その結果として物質移動が促進されるというMHD効果はその基本であるが、反応とMHD効果が結びついた場合、反応速度は磁場により促進、抑制などさまざまな変化をとげることが知られている。このことは、従来から知られている巨視的なMHD効果だけでなく、新しい概念の導入およびその理論的取り扱いの必要性を示している。そこで、より微視的な領域におけるMHD効果として、電極上の活性点の分布のゆらぎまでを考慮した、マイクロMHD効果の存在を提唱するとともに、その実験的検証を金属腐食に対する磁場効果にもとめた。

### a 磁気防食機構の解明

金属腐食に対して磁気が有効であるとの見解は古くから有り、現在たくさんの磁気防食装置が市販され、ほとんどのマンションやビル内の水周りに使用されている。このように実用上重要な現象であるにもかかわらず、磁気防食作用の実態はあきらかでなかった。その原因としては、使用する磁気の強さが十分でないために、効果があらわれるまでに時間がかかりすぎるとともに実験条件に大きく作用されるために、再現性に問題があったことがあげられる。しかしながら、金属材質に対する磁場の影響を検討するという観点からすると、今後ますますその応用が進むと見られるリニヤカーに代表される超伝導マグネット応用技術において、磁気の金属腐食に対する影響を検討することは極めて重要な問題であると考えられる。

そこで本研究室では、実験対象として硝酸による銅の腐食をとりあげ、超伝導マグネットから得られる10テスラ(T)までの高磁場をもちいて実験をおこなった。その結果、磁場中での金属溶解においては、図1に示されるように金属表面に微小な電流が流れ、それが磁場との作用により局所的なローレンツ力を生み出し、さらに局所

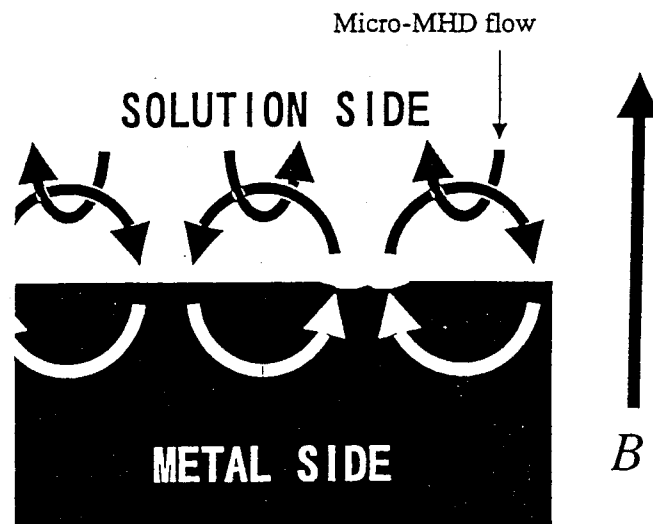


図1 マイクロMHD流れ発生の模式図  
局所的な電解電流と外部磁場の相互作用によるローレンツ力によって、溶液運動が発生する。

的对流つまりマイクロMHD流れを引き起こすことが判明した [1-4]。その結果図2に示すように、この微視的流れが、反応を支配している硝酸イオンの濃度ゆらぎを攪乱して、腐食反応の抑制にいたることが明らかとなった。図3に示すように、腐食速度は磁束密度の $-3/2$ 乗に比例して減少する。しかしながら理論的な検討によると、溶液の組成によっては逆に腐食が促進される場合があり、実際にそのような場合の存在が確かめられた。図4にその例を示す。腐食速度は磁束密度の $1/2$ 乗に比例して増大する。今後これらの成果は磁気防食だけでなく、高磁場中における金属材料の劣化という問題にたいしても、基礎的な情報を提供するものと考えられる。

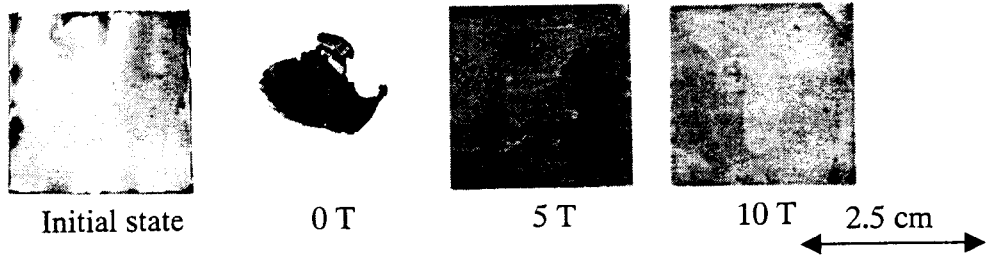


図2 硝酸中で腐食した銅板の写真  
原型をとどめぬほどに腐食する条件でも、強磁場中ではほぼ腐食していない。

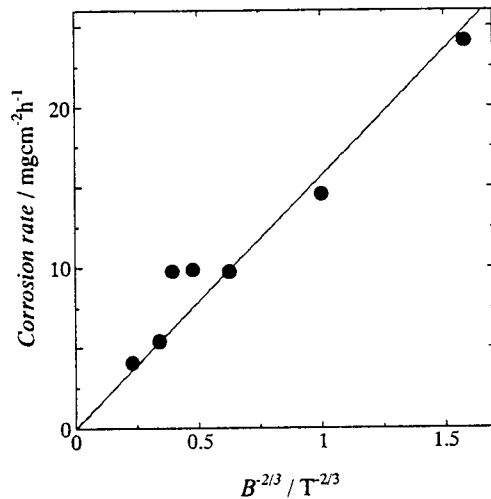


図3 3M硝酸中における銅の腐食速度  
比較的高濃度の硝酸中では、銅の腐食速度は外部磁束密度の $-2/3$ 乗に比例して抑制される。

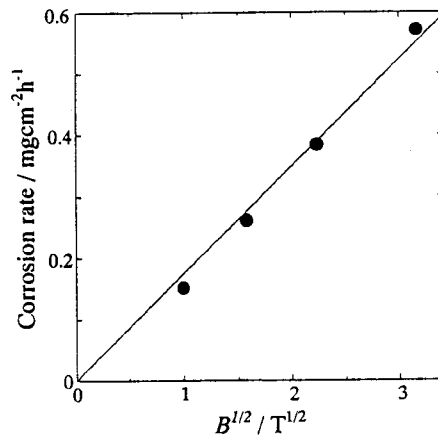


図4 5mM硝酸中+2M硝酸カリウム溶液中での銅の腐食速度  
反応種の拡散に反応が律速される場合、腐食速度は磁束密度の $1/2$ 乗とともに上昇する。

## b. マイクロMHD効果によるMHD効果の再構成

MHD効果の根底にはマイクロMHD効果が横たわっていることがあきらかになったところで、通常の電極（MHD電極）で生じる巨視的なMHD流れ中のマイクロMHD流れ発生 of 理論的検討を行い、電解電流のゆらぎが生み出す電解溶液の微小な渦運動を介して生じる機構があきらかになった。図5では巨視的なMHD流れによって、電極近傍で引き起こされるマイクロMHD流れの様子を模式的に示してある。この流れが電気化学的結晶成長にあたる影響を検討したところ、磁場による結晶析出面の平滑化機構が解明されるに至った [5]。

今後、同様な理論的取り扱いを施すことで、電気化学反応における磁場効果の理論解析に大きな力を発揮することが期待されるだけでなく、磁場を利用した新しいめっき技術開発に対しても有益な情報を与えるものと考えられる。

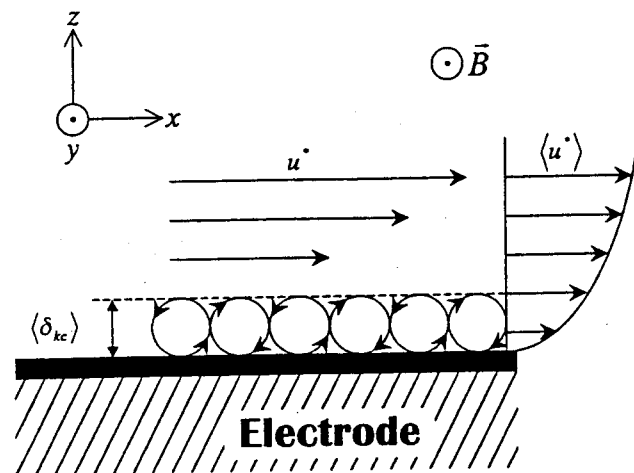


図5 巨視的なMHD流れに付随するマイクロMHD流れの模式図

## c. MHD電極による電極反応解析法の開発

磁場中での電極反応は、今まで述べたように、主としてMHD効果により大きな影響を受ける。そこで磁場による効果を効率よく調べるために、磁束密度を時間走引してその電流応答を動的に解析する方法（サイクリックマグネタンメトリー）が開発された。同時に電流応答をシミュレーションする計算機プログラムを開発して、電気化学的結晶成長が磁場により抑制される場合の反応活性低下の様子を再現することに成功した [6]。図6に測定結果とシミュレーションの結果を示す。

さらに、不均一な磁場中でMHD電極を働かせると、MHD効果のほかに生成物の磁氣的性質により磁気対流が生じ、物質移動速度は干渉作用を受けて促進または抑制される。この二種類の流れの共存する系の理論解析をおこない、その機構が明らかになった。この不均一磁場中でのMHD効果を利用することで、反応生成物の磁氣的解析がその場測定で可能となる [7]。

さらにMHD電極の応用技術として、ローレンツ力を利用して重力に対抗させ、微小重力環境を作り出そうとの試みがなされた。また同時に理論的解析も行われ、MHD流れと重力対流の拮抗関係が両者の非線形な相互作用から生じるものであることが判明した [8]。

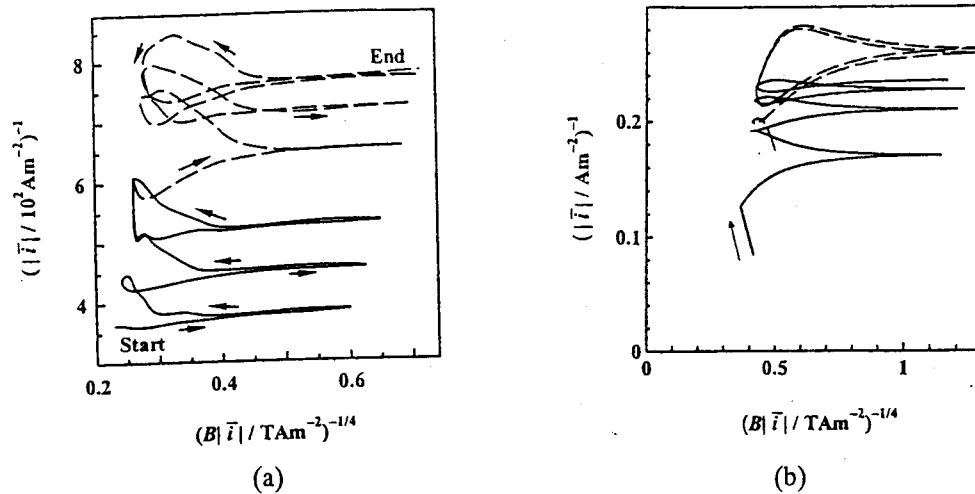


図6 銅イオンの還元に対するサイクリックマグネタメトリーとシミュレーション  
 (a)非定常サイクリックマグネタグラム (磁場掃引速度  $1 \text{ Tmin}^{-1}$ )。 (b)計算機シミュレーションによる非定常サイクリックマグネタグラム。

d. 磁気めっきへの応用

以上のさまざまな基礎技術開発のもとで、応用技術開発の一環として磁場を用いた新しいめっき技術の開発がなされた。そもそも、めっき浴槽に単に磁場を印加するだけで、MHDおよびマイクロMHD効果によりめっき面は平滑化する傾向をもっている [6, 9, 10]。図7にその様子を示す。また磁場はその性質として、物質内部に深く浸透する性質をもっていることから、近年一段と多層化の進んでいるプリント基板製造技術において、入り組んだ穴の奥にめっきを行う上で、制御可能な外部場として磁場の応用は今後重要となっていくものと思われる。当研究室では埼玉県工業技術センターと共同で新しいめっき技術の開発に努めており、すでに磁場を利用した分散めっきに関する特許を申請中である。

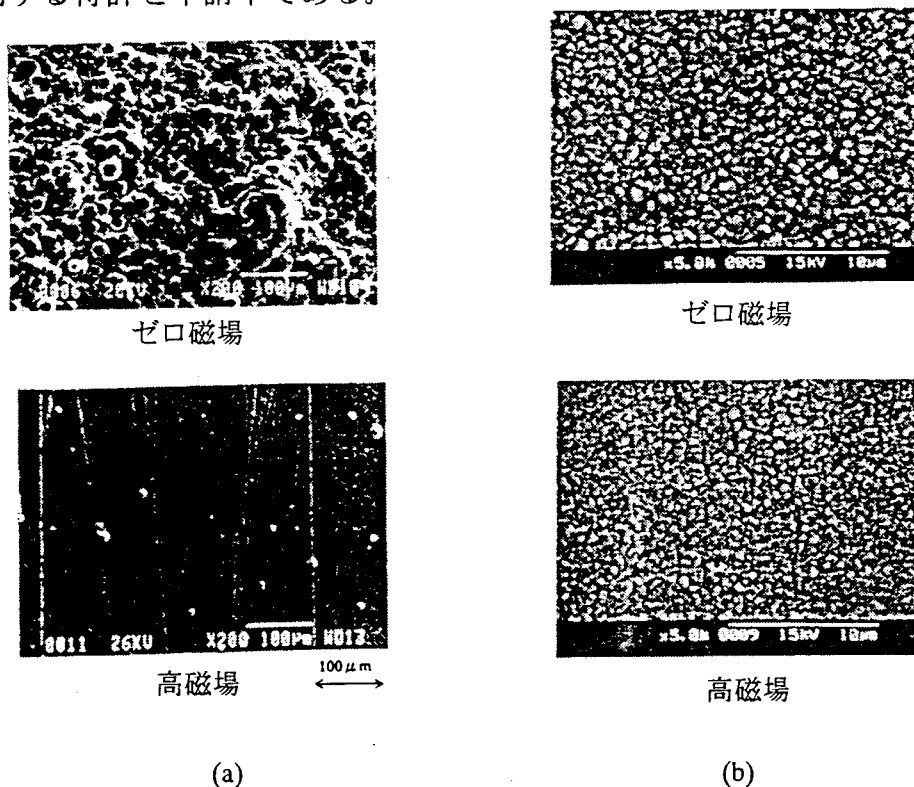


図7 磁場中で行われた銅メッキ面の観察写真  
 (a)電気メッキ、(b)無電解メッキの結果。両者ともに強磁場中では結晶粒が微細化され、平滑化がなされている。

## 2. 2 非電気化学分野

当研究室の研究の柱として、磁気科学への基礎的貢献という目標があるが、それはこの分野がまだ誕生して間もない新しい分野であり、これからの応用展開を図る上でも、基礎的な知見およびデータの蓄積が欠かせないものと考えられるからである。

ここで述べる磁気科学とは、常磁性体や反磁性体といったいわゆる非磁性体の関わる分野であるから、高磁場中でこれらの物質がどのような磁気力を受けるか、またその結果どのような現象が起こるかといったことが中心になる。また生じる現象も平衡状態に対応するものと非平衡状態に対応するものとに分類される。前者の代表例としては、磁場配向をあげることができ、後者の場合としては、磁気対流をあげることができる。本研究室としては新材料開発への応用を考え、主として後者の非平衡状態を引き起こす場合について取り組んできた。特にMHD効果、マイクロMHD効果との対応から、さまざまな場合の磁気対流の解析とその時生じる物質移動速度の定式化を行ってきた。以下において、そのうちの代表例およびこれら非磁性体に関する新しい磁化率測定法の開発について述べる。

### a. 不均一磁気対流

一般的に磁気力は磁場勾配中で物質のもつ磁化率によって生み出されるから、気-液、固-液界面において物質移動が生じているときに、このような磁場勾配をもった磁場を印加することで磁気力による磁気対流を生じさせ、物質移動速度ひいては反応速度をコントロールできる。磁場のこれらの物質に対する高い透過性はその有用性を保証するものである。磁場の印加方向は接線方向と法線方向の二つに大別できる。本研究室ではこのいずれの場合についても検討を加え、その機構の解明および物質移動速度の定式化に成功を収めている。実験には気-液間物質移動である酸素の水への溶解、および固-液間物質移動として硫酸銅単結晶の水への溶解がとりあげられた。図8は水面に沿って放物回転対称な磁束密度分布をもつ場合の酸素の水への溶解速度が磁束密度の $1/4$ 乗に比例して増加する様子を示す [11, 12]。また図9には硫酸銅単結晶表面に法線方向に分布をもつ磁場を加えた場合、水への溶解速度が磁束密度の $1/3$ 乗に従って増加することが示されている [13]。さらに法線方向に磁場を加える、垂直磁場の場合には、10 ミクロンオーダーの直径を持つ

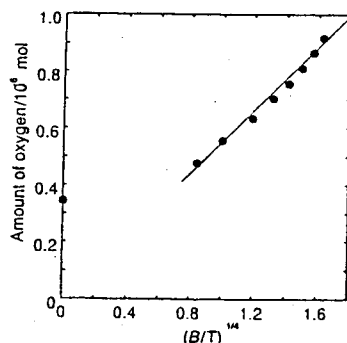


図8 不均一磁場中における気液界面での酸素の溶解速度変化  
界面と水平な面に放物線上の分布を持つ磁場中においては、酸素溶解の速度は中心磁場の $1/4$ 乗に比例する。

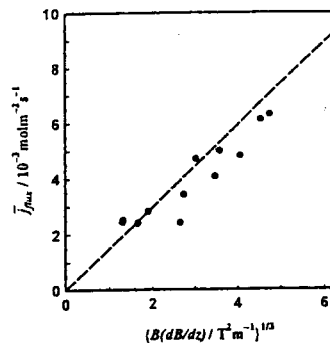


図9 界面と垂直方向に変化する磁場中における硫酸銅結晶の純水への溶解速度  
固液界面においては、磁気対流による溶解促進は外部磁気力場  $B(dB/dz)$  の  $1/3$  乗に比例する。

微小対流セルが形成されるという理論的予測をもとに、磁気対流の可視化が積極的に展開され、最近になってこの対流セルと思われる微小流動を見出すことに成功した [14]。

### b. 異方性磁気対流

磁気力の形成機構から、磁気対流は不均一磁場中でのみ起こると考え勝ちであるが、最近、実際には均一な磁場中でも磁気対流が生じることがわかってきた [15, 16]。図 10 は均一の磁場中で酸素の水への溶解速度が磁場により加速されることを示す実験結果である。ただし不均一磁場中では平衡系においても磁気力が生じるのに対し、こちらは非平衡系でのみ生じる力である点が異なる。界面に於ける磁化率の異方性が力の起源であることから、異方性磁気力および異方性磁気対流と名づけられ理論的検討がなされた。現在、酸素—水系、硫酸銅—水系、さらに電気化学系においても実験的検討が行われている。

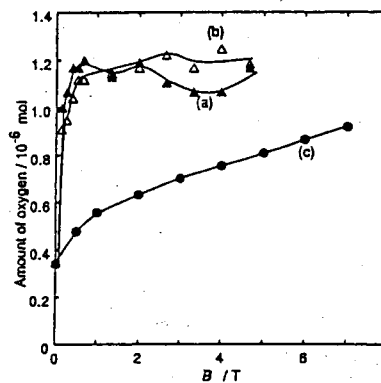


図 10 均一磁場中における気液界面での酸素溶解の速度  
(a,b)均一磁場中、(c)不均一磁場中

### c. 新しい磁化率測定法の開発

新材料開発へ磁気を応用するにあたっては、材料のもつ磁化率が問題になる。そこで、新材料開発において重要になる液体材料、および粉体材料など固体微粒子の磁化率を連続かつ非接触で測定する方法の開発を行い成功を収めた。

図 11 には 2 枚の円盤のすき間に沿って放物回転対称な磁束密度分布を作り出し、

そこに常磁性体である硫酸銅溶液を注入すると溶液がドーナツ状に広がっていく様子を示す。この時の速度を測定することで硫酸銅溶液の磁化率を測定することが出来る [17, 18]。

さらに図 12 には球状様子が磁場中で磁気力と粘性力の釣り合いにより静止する様子を示す。この時の両者の値から球状粒子の磁化率が決定できる [19]。

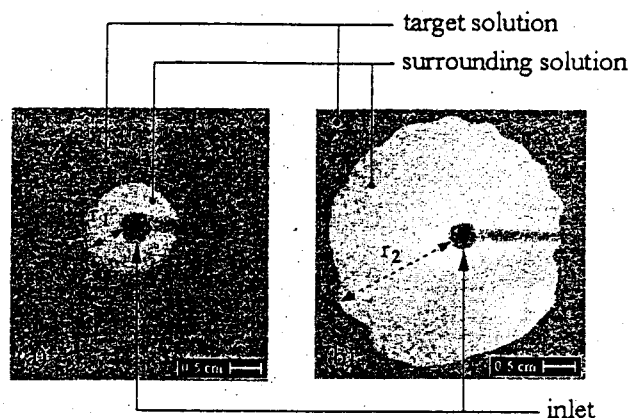


図 1 1 水平面に分布を持つ磁場中において磁気力で平板間を運動する液体の様子  
薄い層状の空間に中央で注入された液体は、周囲との磁化率差と磁場勾配とによって運動する。(a)注入 1 秒後、(b)注入 9 秒後。中心磁束密度 5T

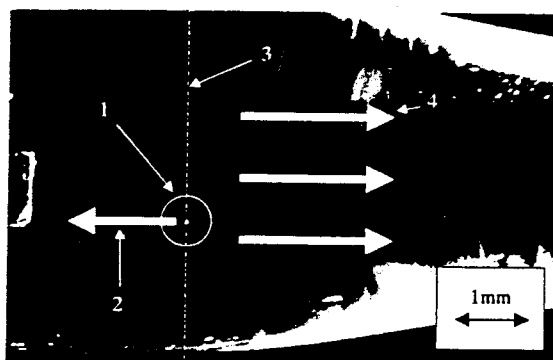


図 12 勾配磁場中で粘性力と磁気力によってトラップされた微小球体の写真  
1, 静止されたポリスチレン球; 2, 磁気力の方向; 3, 磁気力が最大となるポイント; 4, 周囲の流れの方向。

### 2. 3 生物分野への応用

磁場が物質に与えるエネルギーは小さく、したがって対象とする分子や原子の電子状態を変化させ、化学的性質を変えるには至らない。このことは処理による損傷を嫌う生物分野への応用に対しては好都合である。本研究室では溶液中を移動する生体細胞をその磁化率によって分別することを目的としておこなわれた。この研究は科学技術振興事業団の独創的研究育成事業プロジェクトに参加する形で行われた。

### 3. おわりに

磁気はエネルギーとしては、光などと異なり、極めて小さなエネルギーしか持たない。したがって、個々の原子や分子の電子状態に変化を与えたりすることはできないかわりに、ローレンツ力や磁気力という形で集団としての原子や分子に対して影響を



及ぼすことになる。この意味では特殊な場合を除いて、化学反応過程そのものには影響を及ぼすことはないといえる。それでは反応などに影響を及ぼすことはないのかというとそうではない。むしろ溶液を流動させたり、特定の物質に対して力を及ぼしたりすることで、物質移動過程をふくむ反応過程全体に大きな効果をもたらす。現実のさまざまなプロセスは個々の要素過程の単純な集まりではなく、それらの有機的な結合による極めて複雑な関係を有する集団である。この意味で、分子や原子の集団に働きかける力をもつ磁気は、いままでどちらかというところ無視されてきた、物質や生体の『複雑性』に直接作用するものとして重要である。

またそのエネルギーが小さいということは磁場が電場などに比べて物質と相互作用をしないということであり、このことはそれだけ磁場が物質内に浸透しやすいということの意味している。したがって、物質内部深くにおける複雑な各種プロセスを外から無損傷で制御することが可能な手段として、磁気の有用性は今後ますます高まるものと期待される。

### 参考文献

ここでは本研究室における成果のいくつかを紹介するにとどめる。詳しくは各プロシーディング等を参照されたい。

- Magnetic Field Effect on Copper Corrosion in Nitric Acid.  
硝酸中での銅の腐食に対する磁場効果  
篠原賢次・青柿良一  
Electrochemistry 電気化学および工業物理化学(67, No2 1999 126~131)
- Electrochemical Measurement of Dissolved Oxygen from Atmosphere in a Highly Homogeneous Magnetic Field.  
Shin-ya Kishioka, Akifumi Yamada, Ryoichi Aogaki, Tsukasa Kiyoshi, Atsushi Goto, Tadashi Shimizu  
Chemistry Letters 2000 (656~657)
- Transport of Paramagnetic Liquids under Nonuniform High Magnetic Field.  
Oliver Devos, Ryoichi Aogaki  
Analytical Chemistry, Vol.72, No.13, July 1, 2000 (2835~2840)

### 引用文献

1. K. Shinohara and R. Aogaki, *Electrochemistry*, **67**, 126 (1999).
2. M. Asanuma and R. Aogaki, "*Electrochemical Approach to Selected Corrosion and Corrosion Control Studies*," (ed by P. L. Bonora and F. Deflorian), p. 310-331, IOM Communications, London (2000).
3. K. Shinohara, K. Hashimoto and R. Aogaki, "*Proceedings of International Symposium on New Magneto-Science '99*," p.320-323, Japan Science and Technology Corp., Kawaguchi (2000).
4. R. Aogaki and M. Asanuma, "*Proceedings of International Symposium on New*

- Magneto-Science '99*," p.22-42, Japan Science and Technology Corp., Kawaguchi (2000).
5. R. Aogaki, "Proceedings of Symposium on New Magneto-Science 2000," Japan Science and Technology Corp., Kawaguchi (2001).
  6. A. Sugiyama, S. Morisaki, and R. Aogaki, *Electrochemistry*, **68**, 771 (2000).
  7. K. Shinohara, K. Hashimoto and R. Aogaki, "Proceedings of Symposium on New Magneto-Science 2000," Japan Science and Technology Corp., Kawaguchi (2001).
  8. A. Sugiyama, S. Morisaki, and R. Aogaki, "Proceedings of International Symposium on New Magneto-Science '99", p.299-315, Japan Science and Technology Corp., Kawaguchi (2000).
  9. M.Hashiride and R. Aogaki, "Proceedings of International Symposium on New Magneto-Science '99", p.277-280, Japan Science and Technology Corp., Kawaguchi (2000).
  10. R. Morimoto, M. Hashiride and R. Aogaki, "Proceedings of Symposium on New Magneto-Science2000," Japan Science and Technology Corp., Kawaguchi (2001).
  11. S. Kishioka and R. Aogaki, *Chem. Lett.*, 91 (1999).
  12. S. Kishioka, A. Yamada and R. Aogaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, p. 4179-4183 (2000).
  13. A. Sugiyama, S. Morisaki, and R. Aogaki, *Materials Transactions, JIM*, **41**, 1019 (2000).
  14. H. Sakuma, A. Sugiyama, and R. Aogaki, "Proceedings of Symposium on New Magneto-Science 2000," Japan Science and Technology Corp., Kawaguchi (2001).
  15. S. Kishioka and R. Aogaki, *Chem. Lett.*, 473 (1999).
  16. S. Kishioka and R. Aogaki, *Chem. Lett.*, 676 (2000).
  17. O.Devos and R. Aogaki, *Chem. Lett.*, 169 (1999).
  18. O. Devos and R. Aogaki, *Anal. Chem.*, **72**, 2835-2840 (2000).
  19. K. Shinohara and R. Aogaki, *Chem. Lett.*, 1027 (1999).