# 銀電析における磁気電気化学キラリティ Magnetoelectrochemical Chirality in Silver Electrodeposition

東北大・金研 茂木 巖, 渡辺 和雄 I. Mogi and K. Watanabe Institute for Materials Research, Tohoku University

### 1. はじめに

磁場によるキラリティの制御は、磁気科学にとっ て極めて魅力的なテーマであり、磁場応用に大きな ブレイクスルーをもたらすもの考えられる.近年, 磁場中での金属電析の研究から、磁場がローレンツ 力を介してスパイラルな構造を誘発することが明ら かになった[1].もしこのようなキラルな構造を分子 レベルでつくることができたなら、不斉分子認識や 不斉電解合成などが可能な修飾電極や、触媒、セン サーなどへと展開が期待できる.

最初の試みとして,我々は導電性ポリマーのひと つであるポリアニリンの磁場中電解重合を行った. 出来た重合膜を修飾電極に用いアスコルビン酸やア ミノ酸の酸化反応を調べてみたところ,キラルな電 極反応特性が観察された [2,3]. このようなキラリ ティの発現が導電性ポリマーに限られたものなのか, それともより普遍的な現象であるのかを確かめるた めに,本研究では金属薄膜の磁気電析を行った.そ の結果,銀の磁気電析膜がグルコースの酸化反応に 対してキラルな電極挙動を示すことを見いだした [4,5]. このように,磁場により電析膜にキラリティ が誘発される現象を磁気電気化学キラリティと呼ぶ ことにする.

銀電極上での電気化学反応では、キラル分子の酸 化反応と同時に銀電極自体の酸化反応も進行し、で きた酸化銀 Ag<sub>2</sub>O が電極触媒として機能しているこ とが知られている.したがって、キラル電極として



Fig. 1. Successive CVs of 20 mM L- and D-glucoses in 0.1 M NaOH aqueous solution on the same electrode of the Ag +2T-film. A potential sweep rate is 10 mV s<sup>-1</sup>.

の機能は、表面の酸化状態に大きく影響を受けるものと考えられ、今年度はその点を調べてみた.

#### 2. 銀の磁気電析膜の作製

銀の電析膜は 50 mM 硝酸銀水溶液中, -0.2 V(vs Ag/Ag<sup>+</sup>)の定電位電解で 0.2 C cm<sup>-2</sup>の電気量まで銀を 析出させて作製した.磁気電析は, 6T-CSM を用い 主に 2T の磁場を印加して行った.このとき磁場と ファラデー電流が平行な配置で電析させた膜を+2T 膜,反平行な配置のものを-2T 膜と呼ぶ.いずれの 場合も,磁場と電極面は垂直な配置になっている. このようにして作製した磁気電析膜を電極に用いて, キラリティを有するグルコースやアミノ酸の一種で あるシステインの電極反応を調べ,キラルな分子認 識を示すかどうかを調べた.銀の表面酸化とキラリ ティの関係を調べるため,はじめに銀電極を 0.1M NaOH 水溶液に浸して電位走引を行い(pre-CV),その 電位範囲を変えることで銀の表面酸化レベルを制御 した.

#### 3. 銀の表面酸化と磁気電析膜のキラリティ

Fig.1 は同一の+2T-膜電極を繰り返し用いて 20 mM D-, L-グルコースのサイクリックボルタモグラム(CV)を測定した結果である.0.2 V 付近でグルコースの酸化反応が起こっている.1回目の走引で D 体を,2回目の走引で L 体を測定したときには,電流値に大きな差が見られ,磁気電析膜はグルコースの分子キラリティを認識していることがわかる.ところが,同じ電極で CV 測定を繰り返していくと,3



Fig. 2. CV of the Ag +2T-film in a 0.1 M NaOH aqueous solution.



Fig. 3. CVs of 20 mM L- and D-glucoses in 0.1 M NaOH aqueous solution on the Ag +2T-film electrode. The pre-CVs were measured at (a)  $-0.1 \sim 0.23$  V and (b)  $-0.1 \sim 0.3$  V in 0.1 M NaOH aqueous solution.

回目のD体のCVと4回目のL体のそれは電流値が 一致し,膜のキラリティが消失してしまうことが分 かった.

Fig.2 は銀+2T-膜の NaOH 水溶液中での CV である. a (0.26 V), b (0.34 V), c(0.71 V)の三つの酸化ピークと 帰りの走引で大きな二つの還元ピーク(c', b')がみら れる.銀の酸化還元挙動は Nagle 等により詳しく調 べられており[6],酸化ピーク a,b の電位では Ag(0) / Ag(I)の反応が,ピーク c では Ag(I) / Ag(II)の反応が 起こっている.それらに対応する還元ピークがそれ ぞれ b' (0.07 V)と c' (0.39 V)である.ピーク a と b は 同じ酸化反応であるが, a では表面の単原子層の銀 が酸化され Ag<sub>2</sub>O になり,b ではさらに深い多層域ま で酸化が進行するものとされている.そこで,この ような銀の酸化が磁気電析膜のキラリティにどのよ うな影響を及ぼすかを調べてみた.

Fig.3(a)は銀の pre-CV を-0.10~0.23 V の電位範囲 で行い,その後にグルコースの CV を測定した結果 である.ここでは, pre-CV の影響はほとんど見られ



Fig. 4. CVs of 20 mM L- and D-cysteine in 0.1 M NaOH aqueous solution on the Ag +2T-film electrode. The pre-CVs were measured at (a) -0.1 $\sim$  0.22 V and (b) -0.1 $\sim$  0.3 V in 0.1 M NaOH aqueous solution.

ず,+2T-膜はグルコースにたいしてキラルな電極特 性を示している.ところが,Fig.3(b)に示したように, pre-CV を-0.10 ~ 0.30 V の電位範囲で行うと,+2T-膜のキラルな電気化学特性は消失してしまう.

同様の結果がアミノ酸の一種であるシステインに ついても Fig.4 に示したように観察された. ここで は,0.14 Vのピークがシステインの酸化反応に対応 している.+2T-膜は-0.10 ~ 0.22 V の電位範囲の pre-CV のときはシステインの分子キラリティを認 識して異なるピーク電流を示しているが (Fig.4(a)), -0.10 ~ 0.30 V の pre-CV を行うと,システインにた いしてもキラルな認識は示さない (Fig.4(b)).

先に述べたように、pre-CV における 0.26 V の銀の酸化ピークでは、表面単原子層の銀が Ag<sub>2</sub>O になる反応が起こっている.したがって、-0.10~0.30 Vのpre-CV により表面単原子層がすべて酸化され、折り返しの走引で再び還元され銀に戻ると、キラリティは消失してしまうことが分かった.この結果は、キラルなサイトが表面単原子層に存在していることを

示唆している. そのようなキラルサイトの可能性として, 電極活性なサイトとしても知られているキンクやコーナーキンクが考えられる [7].

## 参考文献

- I. Mogi, M. Kamiko, J. Crystal Growth 166 (1996): 276.
- [2] I. Mogi, K. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) L199.
- [3] I. Mogi, K. Watanabe, Sci. Tech. Adv. Mat. 7 (2006) 342.
- [4] I. Mogi, K. Watanabe, ISIJ Int., 47 (2007) 585.
- [5] I. Mogi, ECS Transactions, 13 (16) (2008), 45.
- [6] L.C. Nagle, A.J. Ahern, L.D. Burke, J. Solid State Electrochem. 6 (2002) 320.
- [7] I. Mogi, K. Watanabe, Proc. 6<sup>th</sup> Int. Conf. Electromagnetic Processing of Materials, (Dresden, Germany, 2009) p.447.