

銅電析における磁気電気化学キラリティの研究

Magneto-electrochemical Chirality in Cu Electrodeposition

茂木 巖, 渡辺 和雄
東北大・金研

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、磁気科学におけるもっとも魅力的なテーマの一つであり、実現できれば磁場応用に大きなブレイクスルーをもたらすものと考えられる。近年、磁場中での電析(磁気電析)の研究から、磁場がローレンツ力を介してスパイラルやヘリカルな構造を誘発することが明らかになった[1]。このような現象を磁気電気化学キラリティと呼んでいる。

もしキラルな構造を電析膜上に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、センサーなどへと幅広い展開が期待できる。最初の試みとして、本研究では銀の金属薄膜の磁気電析を行い、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[2,3]。この磁気電析膜のキラル誘導が普遍的な現象であることを確かめるために、異種の金属として銅の磁気電析膜のキラリティについて調べている[4]。昨年、の年次報告で、銅の磁気電析膜がアミノ酸の酸化反応に対してキラルな挙動を示すことを報告した。今年度は、磁場強度、電析電位、電極径などの電析条件を変化させ、キラリティの発現条件を検討した。

2. 銅の磁気電析膜の作製

銅の電析膜は 50mM ($M = \text{mol dm}^{-3}$) 硫酸銅 + 0.5M 硫酸水溶液中、定電位電解で 0.4 C cm^{-2} の電気量まで銅を析出させて作製した。作用電極は、通常では直径 3mm の白金ディスク電極を用い、電位は $0 \sim -0.6 \text{ V}$ (vs

Ag/AgCl) の範囲で設定した。磁気電析は、大口径超伝導マグネット 6T-CSM を用い、5 T までの磁場を印加させて行った。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 +5T 膜、反平行な配置のものを -5T 膜と呼ぶ。銅電極はアルカリ溶液中で容易に酸化されるため、前処理として $-0.3 \sim 0.3 \text{ V}$ の範囲の電位走引を一度行い、表面に安定な酸化膜 CuO を形成させた。このような前処理を施した銅電極で、アミノ酸の一種であるアラニンのエナンチオマーのサイクリックボルタモグラム (CV) を 0.1M NaOH 水溶液中で調べてみた。

3. 磁気電析膜電極のキラル挙動

銅の+5T-膜を電極に用いたときのアラニンの L-体と D-体の CV を Fig.1 に示す。0.7 V 付近でアラニン分子のアミノ基の酸化反応が起こっている。L-体と D-体でピーク電流に差がみられ、+5T-膜を電極に用いたときには、L-体の酸化電流のほうが D-体のそれより大きい。磁場を反転させて電析させた-5T-膜では L-体と D-体の関係が逆転した。この結果は磁気電析膜がアラニンのキラリティを認識していることを示している。

磁気電析におけるキラリティの磁場依存性を調べたところ、キラルな挙動は 2T 以上の磁場を印加したときに現れることがわかった。Fig.2 は+5T-膜のキラリティの電析電位依存性を調べた結果である。縦軸の Δ は L-体と D-体のピーク電流の差である。0 ~ -0.1 V の過電圧が小さな電位ではキラリティは現れず、 $-0.2 \sim -0.5 \text{ V}$ 領域

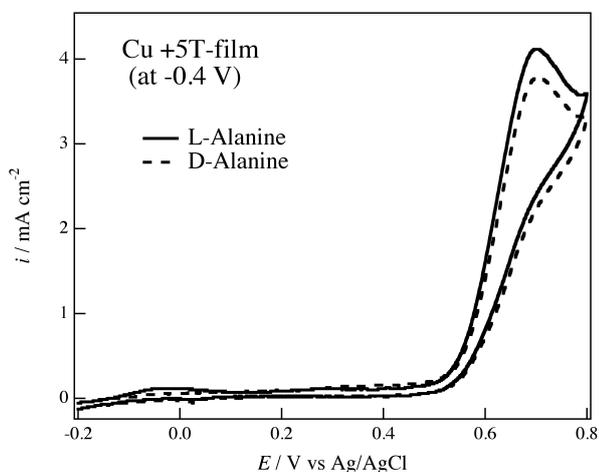


Fig. 1. CVs of the enantiomers of alanine (20 mM) on the Cu +5T-film electrodes in a 0.1 M NaOH aqueous solution.

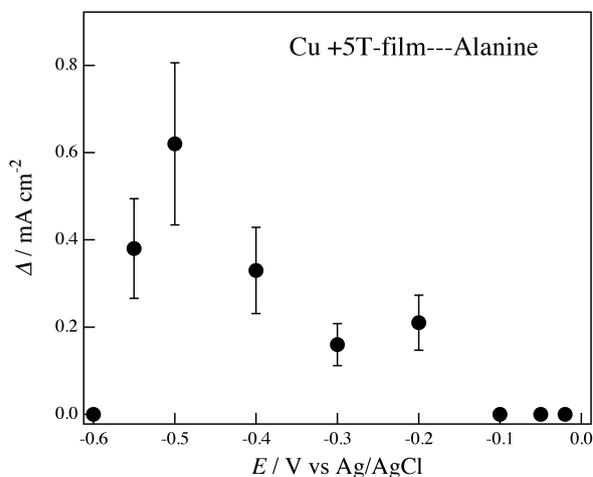


Fig. 2. Dependence of the chirality of the +5T-film on the electrodeposition potentials E . Δ is the CV peak current difference between L- and D-alanines

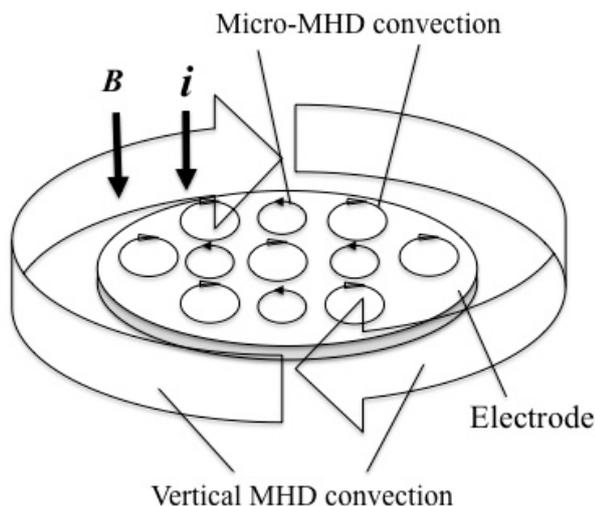


Fig. 3. Micro-MHD convections on the electrode surface and vertical MHD convection around the electrode edge in the magnetoelectrodeposition with the magnetic field B parallel to the faradaic current i and perpendicular to the electrode surface.

のような過電圧が増加して電極過程が物質移動律速になるとキラリティが出現することがわかった。このことは、キラリティの誘発にMHD対流が関与していることを示唆している。さらに、 -0.6 Vの電析でキラリティが消失しているのは、この電位でプロトンが還元され水素ガスの発生が始まったため、気泡の形成により界面でのMHD対流が乱され、キラリ界面の形成が阻害されたものと考えられる。

磁気電析において、磁場が電極面に垂直に印加されるときには、2種のMHD対流が発生する[5]。Fig. 3に示したように、電析膜の界面近傍では、非平衡ゆらぎに由来するマイクロMHD対流が発生し、電極のエッジ付近ではファラデー電流の水平成分由来する垂直MHD対流が発生する。マイクロMHD対流では、隣り合った流れが競合しないように時計回りと反時計回りの対流が混在する。青柿は、垂直MHD対流がマイクロMHD対流に干渉することにより対称性が破れ、キラリな界面が生成するというモデルを提唱している[5]。

垂直MHD対流のマイクロMHD対流への干渉効果は、電極のサイズに依存するものと考えられる。電極の径が十分に大きいときには、電極中心付近ではそのような干渉効果は小さい。電極サイズが μm 領域になると、拡散層が球状になるため、垂直MHD対流が発生し易い。微小領域での垂直MHD対流はマイクロMHD対流と強く相互作用するものと期待される。そこで、電極径が100および25 μm のマイクロディスク電極を用いて銅の

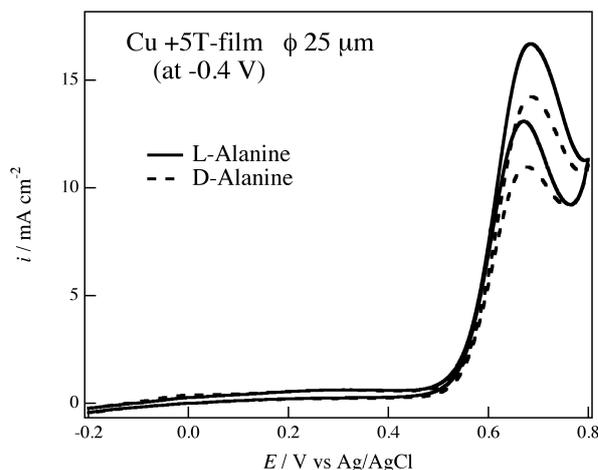


Fig. 4. CVs of 20 mM L- and D-alanines on the Cu +5T-film electrode with the diameter of 25 μm in a 0.1 M NaOH aqueous solution.

磁気電析を行い、磁気電析膜のキラリな電極挙動を調べてみた。Fig. 4は、直径25 μm の電極を用いて作製した+5T膜を電極に用いたときのLおよびD-アラニンのCVである。微小電極においても、明瞭にキラリな電極挙動が観察されている。径が100 μm の電極においても同様の結果が得られた。これらの結果から、垂直MHD対流はマイクロMHD対流をかき乱すのではなく、何らかの相互作用をしてマイクロMHD対流における対称性の破れを助長する働きがあるものと推察される。

4. まとめ

銅の磁気電析を種々の実験条件で行い磁気電気化学キラリティの出現条件を検討した。磁場は2T以上、電位は物質移動律速となるような領域で磁気電析膜にキラリティが出現した。また、電極径を25 μm まで小さくしてもキラリティが出現したことから、垂直MHD対流とマイクロMHD対流の干渉効果がキラリ界面形成に重要な役割を果たしているものと推察された。

参考文献

- [1] I. Mogi, M. Kamiko and S. Okubo: *Physica B*, 211, 319 (1995).
- [2] I. Mogi and K. Watanabe: *ISIJ Int.*, 47, 585 (2007).
- [3] I. Mogi and K. Watanabe: *J. Chem. Chem. Eng.* 4 (11), 16 (2010).
- [4] I. Mogi and K. Watanabe: *Int. J. Electrochem.*, 2011 ID: 239637 (2011)
- [5] R. Aogaki and R. Morimoto, *Heat and Mass Transfer-Modeling and Simulation* (ed. M. Hossain, InTech, Croatia) p.189 (2011).