

# 磁気電析におけるキラリティ増幅作用に関する研究

## Amplification of the Chirality of Films Fabricated by Magneto-electrodeposition

森本 良一<sup>1</sup>, 茂木 巖<sup>2</sup>, 青柿 良一<sup>3</sup>, 三浦 誠<sup>4</sup>, 押切 剛伸<sup>5</sup>, 杉山 敦史<sup>6</sup>, 高木 智士<sup>3</sup>  
<sup>1</sup> 埼玉県企業局, <sup>2</sup> 東北大・金研, <sup>3</sup> 職業大, <sup>4</sup> 北海道職業大, <sup>5</sup> 山形産技短大, <sup>6</sup> 早大・先進理工  
R. Morimoto<sup>1</sup>, I. Mogi<sup>2</sup>, R. Aogaki<sup>3</sup>, M. Miura<sup>4</sup>, Y. Oshikiri<sup>5</sup>, A. Sugiyama<sup>6</sup>, S. Takagi<sup>3</sup>  
<sup>1</sup> Saitama Prefecture Enterprise Bureau, <sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University  
<sup>3</sup> Polytechnic University, <sup>4</sup> Hokkaido Polytechnic College, <sup>5</sup> Yamagata College of Industry and Technology,  
<sup>6</sup> Faculty of Science and Engineering, Waseda University,

### 1. はじめに

電極面に対して垂直な磁場中での電析では、巨視的な溶液回転である垂直 MHD 流れと電極表面上に生じる微小渦流(マイクロ MHD 流れ)が現れる[1]。このとき得られた磁気電析膜は、キラルな光学活性を有することを、茂木らは明らかにしている[2-4]。そして、垂直 MHD 流れの代わりとなる巨視的な回転として、溶液を含めた電解槽全体を回転させた場合においても、得られた磁気電析膜にキラルな光学活性が認められ、さらにはより増幅してキラリティが測定されることが分かった[5, 6]。

ここでは、電解槽全体を回転させて得られた磁気電析膜におけるキラリティ増幅作用について報告する。

### 2. 実験方法

#### 2-1. 銅電析による磁気電析膜の作製

垂直 MHD 流れの代わりとなる巨視的回転として、電解槽全体を回転させることのできる回転電解槽装置を使用した[5]。作動極は、 $\phi 3.2$  mm の円板状の銅電極とし、自然対流を防止するために上部下向きに固定した。対極には銅板、照合極には銅線を使用した。電解槽全体を超電導磁石の常温ボア空間内に吊り下げ、非磁性超音波モーターを使用して電解槽全体を回転させた。

さらに垂直 MHD 流れの発生を抑制するために、電極面上に円筒状の空間ガイドを設けるとともに、パルス電析を行った。

溶液は、硫酸銅  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  および硫酸  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  からなる硫酸酸性の硫酸銅溶液を使用し、過電圧を  $-0.453 \text{ V}$  (vs. Cu)とした。磁場を電極面に対して垂直上向きに印加した。磁場の向きは、電析時のファラデー電流と同じ向きを正として考え、今回は負の方向となる。磁束密度  $-1 \text{ T}$ ,  $-3 \text{ T}$ ,  $-5 \text{ T}$ ,  $-8 \text{ T}$  の各条件で、電気量  $0.4 \text{ C cm}^{-2}$  になるまで、パルス休止時間を  $5 \text{ s}$  以上、オンタイム  $5 \text{ s}$  のパルス電析を行った。電解槽の回転速度は、電極面から見て時計回り(CW)及び反時計回り(ACW)の  $2 \text{ Hz}$  として、銅の磁気電析膜を作製した。

#### 2-2. 銅の磁気電析膜のキラリティ[4]

前項の各回転・磁場条件で作製した銅の磁気電析膜のキラリティを測定した。まず前処理として、ゼロ磁場および静止条件下において、水酸化ナトリウム  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の溶液中で  $-0.3 \sim 0.4 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl)間を  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  で電位走引を行い、析出面の表面に安定な酸化膜  $\text{CuO}$  層を形成した。続いて、同様にゼロ磁場および静止条件下において、 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の *L*-体のアラニン

または *D*-体のアラニンを含む水酸化ナトリウム  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の溶液中で  $-0.3 \sim 0.8 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl)間を  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  の条件で電位走引を行い、*L*-体と *D*-体に対するキラル選択性を確認した。これら測定の際には白金、照合極には銀塩化銀電極を使用した。また、アラニン *L*-体と *D*-体に対するキラル選択性を確認するための電極は、それぞれ同一の実験条件で作製した別個の電極を用いた。

### 3. 結果及び考察

Fig. 1 に  $B = -1 \text{ T}$  の磁場中で電析した電極による電位走引の結果を示す。 $-1 \text{ T}$  では、磁場効果による表面形態変化がキラリティ発現をもたらすまでには至らず、

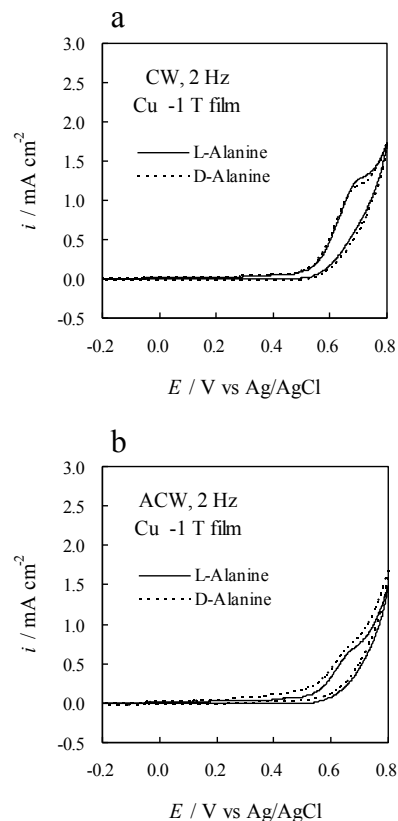


Fig. 1 Cyclic-voltammograms for the electrodes of copper film fabricated by magneto-electrodeposition in a  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  *L*- or *D*-alanine solution containing  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$ . a: electrode fabricated with  $2 \text{ Hz}$  clockwise (CW) rotation in  $-1 \text{ T}$ , b: with  $2 \text{ Hz}$  anticlockwise (ACW) rotation in  $-1 \text{ T}$ .

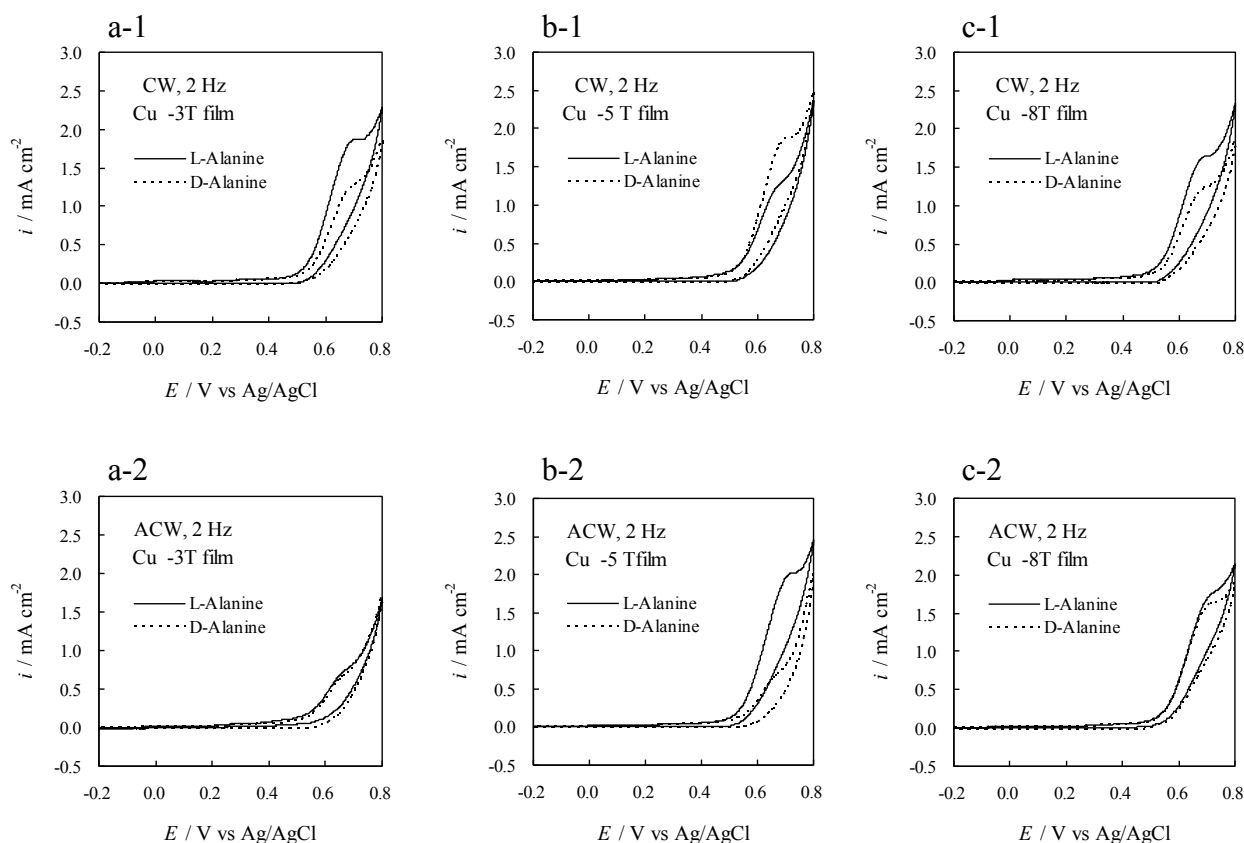


Fig. 2 Cyclic-voltammograms for the various electrodes of copper film fabricated by magnetoelectrodeposition in a  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  L- or D-alanine solution containing  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  NaOH. a-1: electrode fabricated with 2 Hz clockwise (CW) rotation in  $-3 \text{ T}$ , a-2: with 2 Hz anticlockwise (ACW) rotation in  $-3 \text{ T}$ , b-1: with CW rotation in  $-5 \text{ T}$ , b-2: with ACW rotation in  $-5 \text{ T}$ , c-1: with CW rotation in  $-8 \text{ T}$ , c-2: with ACW rotation in  $-8 \text{ T}$ .

L-体とD-体の電流値に差は見られない。

一方で, Fig. 2 に示すとおり磁束密度が強まると, L-体とD-体の電流値に差が見られ, 銅の磁気電析膜にキラリティが発現していることが分かる。さらには, 時計回り (CW) について見ると,  $-3 \text{ T}$  と  $-8 \text{ T}$  では L-体のキラリティが見られるのに対して,  $-5 \text{ T}$  では D-体のキラリティが見られる。また, 反時計回り (ACW) においても, 同様に磁束密度により変動が見られ,  $-3 \text{ T}$  ではキラリティが見られないが,  $-5 \text{ T}$  では非常に大きくなり,  $-8 \text{ T}$  では小さくなっている。

磁場がさほど強く無い  $-1 \text{ T}$  では, マイクロ MHD 流れの微小渦流による表面形態変化が, キラリティをもたらすほどには製膜されないためであると考えられる。そして磁場が強まり, マイクロ MHD 流れが表面形態にキラリティをもたらすほどになったときには, 電解槽の回転による効果との相互作用から表面形態変化が起こることが示されている。

キラリティ増幅のためには, 電解槽全体の回転が有効であることが明らかとなっているが[5, 6], Fig. 1 の結果からある程度の磁場の強さが必要であることも示唆している。また,  $-8 \text{ T}$  のように磁場が強くなりすぎると, 特に反時計回り (ACW) の場合に顕著なように, 回転から得られる効果との相互作用が  $-5 \text{ T}$  の状況からずれてし

まい, キラリティが小さくなっている。

回転速度を一定とした条件で磁束密度を変化させて実験を行った結果, 電解槽全体の回転速度と磁束密度との間には, キラリティを増幅させるための最適条件が存在することが分かった。

#### 参考文献

- [1] R. Aogaki, *Electrochemistry*, 76 (2008) 458.
- [2] R. Aogaki, S. Takagi, R. Morimoto, A. Sugiyama, I. Mogi, M. Asanuma, M. Miura, Y. Oshikiri, Y. Yamauchi, *Iron and Steel Research, International*, vol. 19, Supplement 1 (2012) 1158.
- [3] I. Mogi, K. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) L199.
- [4] I. Mogi, K. Watanabe, *Int. J. Electrochem.*, 2011 (ID 239637) (2011) 1.
- [5] I. Mogi, K. Watanabe, *Chem. Lett.*, 41 (2012) 1439.
- [6] 青柿良一, 茂木 巖, 森本良一, 杉山敦史, 電極製造方法、電極製造装置および電極, 特願 2011-105396 (2011).
- [7] 森本良一, 茂木 巖, 杉山敦史, 三浦 誠, 押切剛伸, 浅沼美紀, 高木智士, 青柿良一, 第7回日本磁気科学会年会要旨集, 2012, p.38.