

磁気電析におけるキラリティ発現とその増幅作用に関する研究 Onset and Amplification of the Chirality of Films Fabricated by Magneto-electrodeposition

森本 良一¹, 茂木 巖², 杉山 敦史³, 三浦 誠⁴, 押切 剛伸⁵, 高木 智士⁶, 青柿 良一⁶

¹ 埼玉県企業局, ² 東北大・金研, ³ 早大・理工, ⁴ 秋田職業短大, ⁵ 山形産技短大, ⁶ 職業大
R. Morimoto¹, I. Mogi², A. Sugiyama³, M. Miura⁴, Y. Oshikiri⁵, S. Takagi⁶ and R. Aogaki⁶

¹ Saitama Prefecture Enterprise Bureau

² Institute for Materials Research, Tohoku University

³ Faculty of Science and Engineering, Waseda University

⁴ Polytechnic College Akita

⁵ Yamagata College of Industry and Technology

⁶ Polytechnic University

1. はじめに

電極面に対して垂直に磁場を作用させたときの電析では、マイクロミステリーサークル (micro-mystery circle) と呼ばれるミクロンオーダーの孔状形態を持った析出面が現れる[1]. この形態変化は、電析反応時に生じるイオン空孔[2-4]の滑り効果と巨視的な溶液回転である垂直 MHD 流れがもたらす歳差運動によって、キラルな渦流を生み出すことに由来する[5]. 垂直 MHD 流れの代わりに、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て微視的な渦流に歳差運動を与えることでも同様にマイクロミステリーサークルを形成することが可能である[6, 7].

また、茂木らは金属電析を垂直磁場下で行うことでキラルな析出面を発現することを明らかにしている[8-10].

キラリティ発現には、マイクロ MHD 効果によるナノスケールでの表面形態変化が必要であり、この表面形態変化をナノミステリーサークルと新しく定義した[11].

ここでは、電解槽全体の回転によるナノミステリーサークルの形成及びキラリティ発現とその増幅作用について検討した結果を報告する。

2. ナノミステリーサークル

ナノミステリーサークルは、マイクロミステリーサークルの形成[7]と同様の機構で生成するものと考えられる。これは、電析での非平衡ゆらぎの働きにおける二次元核形成と三次元核形成のサイズに対応したものである。さらにイオン空孔によって、上昇流を時計回りとした場合の下降流は時計回りとなり、キラルな関係が保たれることになる。またマイクロミステリーサークルが形成される二次元核上のすべり面 (free surface) と異なり、摩擦面 (rigid surface) では渦は摩擦で消滅し、三次元核が形成される。反応とともに生成するイオン空孔の働きにより、二次元核の場合と同様に free surface と rigid surface が形成される。電極系の回転を時計回りとした場合の流れの様子を Fig. 1 に示す。Fig. 1a に示す二次元核上の rigid surface では、ナノミステリーサークルが形成される。

3. 実験方法

3-1. 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

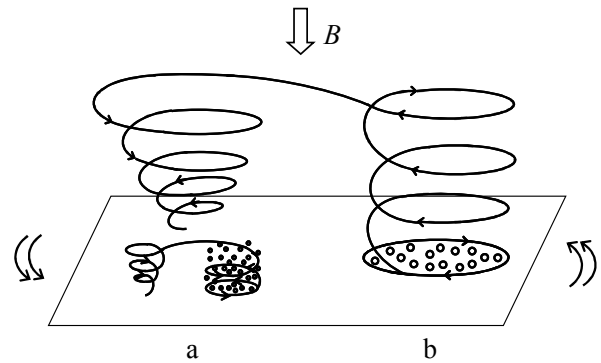


Fig. 1 Micro-scale vortices on 2D nuclei and nano-scale vortices on 3D nuclei. a: at 3D nuclei on the rigid surface without ionic vacancies of a 2D nucleus, b: on the free surface with ionic vacancies of a 2D nucleus, ○: ionic vacancy.

解槽全体を回転させる、回転電解槽装置を使用した[6, 7]. 作動極は、 $\phi 3.2$ mm の円板状であり、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 流れの回転運動を抑制するために、パルス電析を行うと同時に、電極面上に鞘状の空間ガイドを設けた。

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、共通の実験条件として、過電圧を $-0.453 \text{ V (vs. Cu)}$ 、磁場を超電導磁石により磁束密度 5 T 上向きに加え、電気量 $0.4 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ になるまで、パルス休止時間を 5 s 以上、オンタイム 5 s のパルス電析を行った。電解槽の回転速度は、電解槽の上方から見て時計回り及び反時計回りの 2 Hz あるいは、回転の無い場合である 0 Hz で行い、銅磁気電析膜を作製した。

3-2. 銅磁気電析膜のキラリティ選択性の測定[10]

それぞれの回転条件で製造した電極について、磁気電析後の処理として、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 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ で電位走引を行うこと

で、析出面の表面に安定な酸化膜 CuO 層を形成した。続いて $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 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)間の電位を $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ の条件で電位走引を行うことで *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板、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。

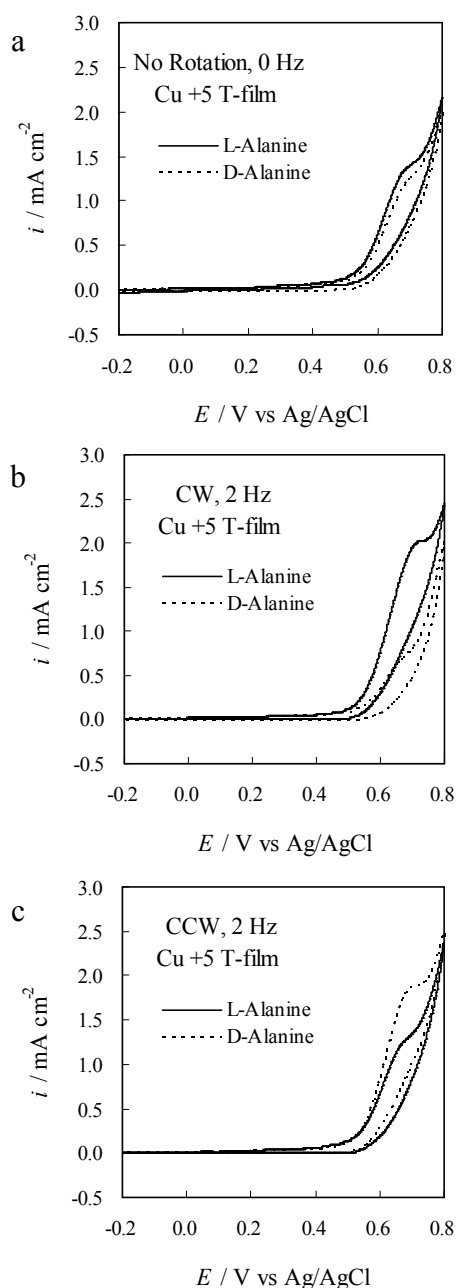


Fig. 2 Cyclic-voltammograms for the various electrodes of Cu +5T-film in a $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ *L*- and *D*-alanines solution containing $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH. a: electrode fabricated with no rotation (0 Hz), b: with 2 Hz clockwise rotation, c: with 2 Hz counterclockwise rotation.

4. 結果及び考察

Fig. 2a に示すとおり、回転無し (0 Hz) の回転条件で作製した磁気電析電極では、*L*-体の電流値がやや高くなっている。これは、鞍状の空間ガイドで抑制したものの、垂直磁気電析で生じる垂直 MHD 流れによる回転効果が現れたものと考えられる。Fig. 2b の電気化学セルの上方から見て時計回り 2 Hz の条件で回転させて作製した磁気電析電極では、*L*-体の電流値が大幅に増加し、*L*-体のキラル選択性が増幅されている。一方、反時計回り 2 Hz で作製した電極では、Fig. 2c に示すように電流値が反転して逆に *D*-体の電流値が増加して、*D*-体のキラル選択性が増幅されている。

このことから、磁場中で電気化学セル全体を回転させることで、ナノステリーサークルの形成とキラリティ発現が可能であることが明らかになった。これは巨視的回転が結晶表面のキラルな原子配列を決定することを意味する。すなわち、上方から見て時計回りの回転は *L*-体、反時計回りの回転は *D*-体の選択性に対応する結晶表面を与える結論される。

参考文献

- [1] A. Sugiyama, M. Hashiride, R. Morimoto, Y. Nagai, R. Aogaki, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 5115.
- [2] R. Aogaki, *Electrochemistry*, 76 (2008) 458.
- [3] R. Aogaki, K. Motomura, A. Sugiyama, R. Morimoto, I. Mogi, M. Miura, M. Asanuma, *Proc. of 8th Inter. Pamir Conf. Fundamental and Applied MHD*, (2011) 717.
- [4] R. Aogaki, M. Miura, Y. Oshikiri, *ECS Trans.*, 16 (2009) 181.
- [5] 高木智士, 元村健太郎, 杉山敦史, 森本良一, 青柿良一, 第 5 回日本磁気科学会年会要旨集, 2010, p.100.
- [6] 青柿良一, 茂木 巖, 森本良一, 杉山敦史, 逢坂哲彌, 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, 高木智士, 浅沼美紀, 杉山敦史, 茂木巖, 青柿良一, 表面技術協会第 123 回講演大会要旨集, 2011, p.138.
- [8] I. Mogi, K. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) L199.
- [9] I. Mogi, K. Watanabe, *J. Chem. Chem. Eng.*, 4 (11) (2010) 16.
- [10] I. Mogi, K. Watanabe, *Int. J. Electrochem.*, 2011 (ID 239637) (2011) 1.
- [11] R. Aogaki, R. Morimoto, "Chap.9 Nonequilibrium Fluctuations in Micro-MHD Effects on Electrodeposition", *Heat and Mass Transfer - Modeling and Simulation*, ed. Monwar Hossain, InTech, Croatia, 2011, p. 189.