

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と考えられる。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。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 [1,2]。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 [3]。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。本年度は、銀電析膜の磁気電気化学キラリティについて、電析電位依存性や表面形態との関連について報告する。

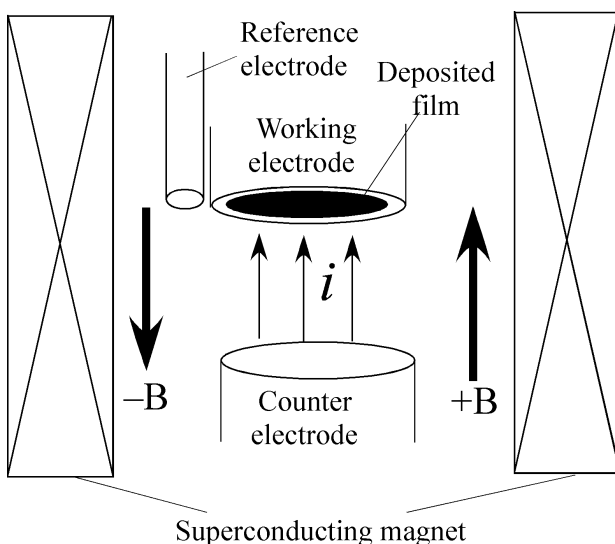


Fig.1. Electrode configuration in the magneto-electrodeposition process in a superconducting magnet.

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、定電位電解で 0.2 C cm^{-2} の電気量まで銀を析出させて作製した。電析電位を $-0.06 \sim -0.5 \text{ V (vs Ag/Ag}^+)$ までで変化させて電析膜の作製を試みた。磁気電析は、Fig.1 に示したような電極配置で、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。

MHD 効果がマクロには働かない条件であるにもかかわらず、電解電流の時間変化には、磁場引火による大きな電流増加が観察された。これは、電極エッジでの MHD 効果と、電析物界面での非平衡ゆらぎに起因したマイクロ MHD 効果によるものと考え

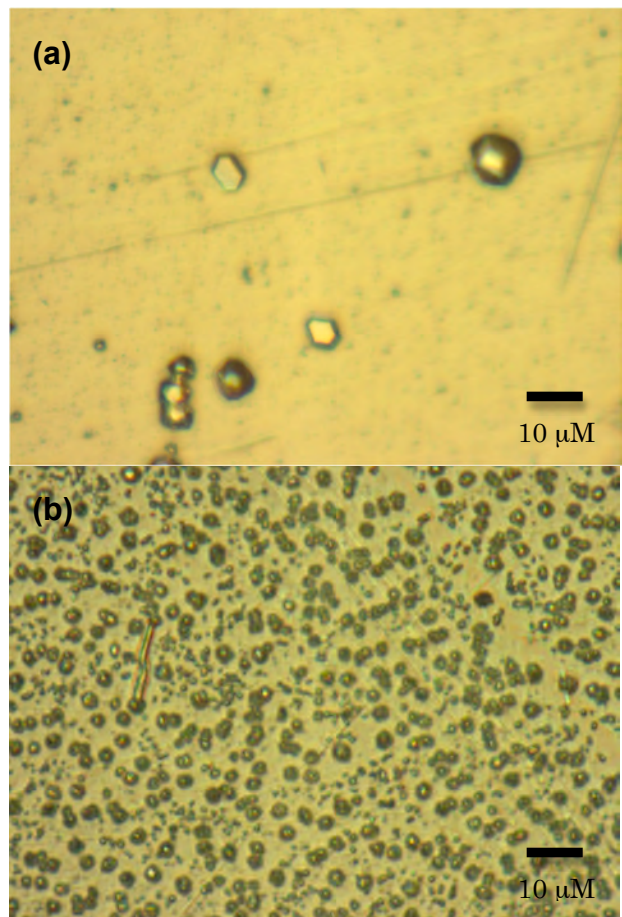


Fig. 2. Micrographs of the surfaces of the Ag +2T-films electrodeposited at (a) -0.06 V and (b) -0.2 V .

えられる。

Fig. 2は+2Tの磁場中で(a)−0.06 Vと(b)−0.2 Vの電位で電析させた銀薄膜表面の顕微鏡写真である。膜は1~5 μMの粒径の単結晶部分と、その周りの粉末状の部分からなっている。過電圧の小さな−0.06 Vでの電析膜は単結晶の数が少ないが、それぞれが5 μM程度と大きく、明瞭に結晶面が現れている。他方、過電圧の大きな−0.2 Vでの電析膜では、1~2 μMの小さな粒径の結晶が数多く析出している。

3. 磁気電析膜のキラルな電極特性

そのような磁気電析膜のキラルな特性を調べてみた。Fig.3は(a)−0.06 Vおよび(b)−0.2 Vの電位で作製した磁気電析膜を電極に用いたときのグルコースのボルタモグラム(電流-電位曲線)である。0.2 V付近の電流ピークのところで、グルコースの電極酸化反応が起こっている。(a)では、ピーク電流は0.3 mA cm^{−2}と小さく、D-体とL-体のボルタモグラムはほとんど一致しており、キラルな特性はほとんど見られない。他方、(b)では、L-体のピーク電流が1.1 mA cm^{−2}と(a)のその3倍以上であり、D-体とL-体の

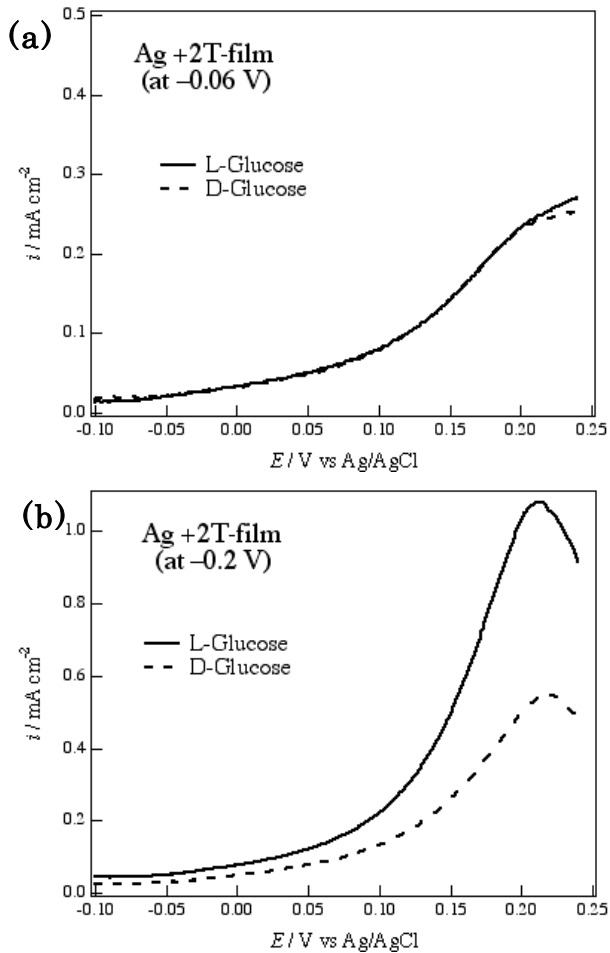


Fig. 3. Voltammograms of 20 mM L- and D-glucoses in a 0.1 M NaOH aqueous solution on the +2T-film Ag electrodes prepared at (a) −0.06 and (b) −0.2V.

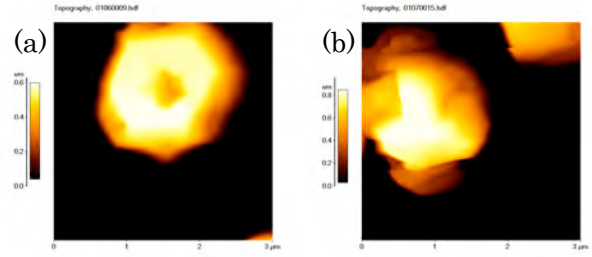


Fig. 4. AFM images (3×3 μM) of the surfaces of Ag (a) 0T-film and (b) +2T-film electrodeposited at −0.2 V.

電流差も大きく、キラルな電極特性が顕著に観察されている。−2T膜電極では、逆にD-体の酸化電流が大きく、L-体のそれが小さくなり、磁場の反転によりキラリティも反転する。この結果は、キラリティ発現の起因がローレンツ力であることを示唆している。

電析過程は一般に非平衡状態で進行する。ごく初期の段階では、電析界面は平滑であるが、非平衡ゆらぎのため次第に表面に凹凸が現れてくる。電流分布を考えると、凸部周辺では電流はその頂点に向かって流れようとする。磁場を電極面に垂直に印加すると、凸部周辺では、ファラデー電流に磁場と垂直な成分が存在するためローレンツ力が働き、渦巻き状のイオンの流れが生じる。これが垂直磁場下におけるマイクロMHD効果である[4]。凹凸ができた電極界面付近のいたるところで、イオンがスパイラルに移動して析出が起こるのだとすると、なんらかのキラルな構造が形成されるのではないかと推察される。

Fig.3の(a)と(b)のL-グルコースのピーク電流に着目すると、(b)のほうが3倍以上大きいことがわかる。Fig.2の表面形態では、単結晶の数や単結晶部分の総面積は(b)のほうがはるかに大きい。これらのことから、グルコースの電極反応は主に膜の単結晶部分で起こっているものと考えられる。したがって、キラリティを有するサイトも単結晶部分にあるものと推察される。

一般に立方格子のような高い対称性を有する結晶はキラリティを示さない。ところがAttardらは、白金や銀のような面心立方格子の結晶であっても、単結晶表面のキックにはキラリティが存在し、そのような界面を電極に用いるとグルコースの不斉分子認識が可能になることを報告している[5]。Fig.4は−0.2 Vで電析させた0T膜と+2T膜の単結晶部分のAFM像である。0T膜の結晶は六角形の結晶面が明瞭に現れているのに対し、+2T膜の結晶は不規則な形をしている。後者のような結晶の表面には多くのキック、コーナーキックなどが存在する。磁気電析膜のキラルなサイトの可能性としては、そのようなものが考えられる。しかしながら、物質移動が対称的であれば、個々のキックがキラルであったとし

ても、右手形と左手形のキックの数は同じはずである。磁気電析過程ではマイクロ MHD 効果によって結晶の周りの物質移動の対称性が破れており、このため右手形と左手形の分布がどりらかに偏っているものと推察される。

グルコース以外にもキラルな分子認識が可能かどうかを確かめるために、アミノ酸の一種であるシステインのボルタモグラムを調べてみた。Fig.5 は (a)−0.06 V および(b)−0.2 V の電位で作製した磁気電析膜を電極に用いたときのシステインのボルタモグラムである。システインの酸化反応は、銀電極上では 0.15 V 付近に観察される。グルコースの場合と同様に、(a)ではピーク電流が小さく、キラリティもほとんど認められないのに対し、(b)では磁気電析膜による不斉分子認識が明瞭に観察されている。

4. まとめ

銀の磁気電析過程において、磁場が電析膜にキラリティを誘発するという磁気電気化学キラリティを見だし、それを電極に用いることで、グルコースやアミノ酸などの不斉分子認識が可能となることを示した。

参考文献

- [1] I. Mogi, K. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) L199.
- [2] I. Mogi, K. Watanabe, *Sci. Tech. Adv. Mat.* 7 (2006) 342.
- [3] I. Mogi, K. Watanabe, *ISIJ Int.*, 47 (2007) 585.
- [4] R. Aogaki, *Magneto hydrodynamics*, 39 (2003) 453.
- [5] A. Ahmadi, G. Attard, *Langmuir*, 15 (1999) 2420.

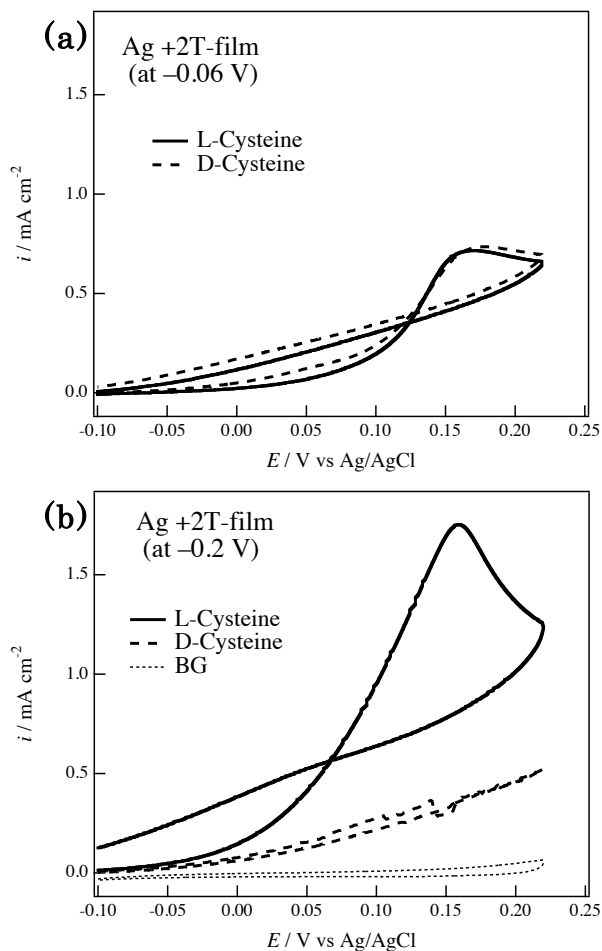


Fig. 5. Voltammograms of 20 mM L- and D-cysteines in a 0.1 M NaOH aqueous solution on the +2T-film Ag electrodes prepared at (a) −0.06 and (b) −0.2V.