

銅電析における磁気電気化学キラリティ Magnetoelectrochemical Chirality in Cu 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、本研究では銀の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[2,3]。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。この磁気電気化学キラリティが磁気電析における普遍的な現象であるかどうかを確かめるために、今年度は銅の磁気電析を試み、キラリティの発現を調べた。

2. 銅の磁気電析膜の作製

銅の電析膜は 50mM 硫酸銅+0.5M 硫酸水溶液中、 $-0.4\text{V (vs Ag/AgCl)}$ の定電位電解で通常 0.4 C cm^{-2} の電気量まで銅を析出させて作製した。磁気電析は、超伝導マグネット 6T-CSM を用い、5 T 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+5T 膜、反平行な配置のものを-5T 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。

ゼロ磁場および+5 T での銅電析の電解電流の時

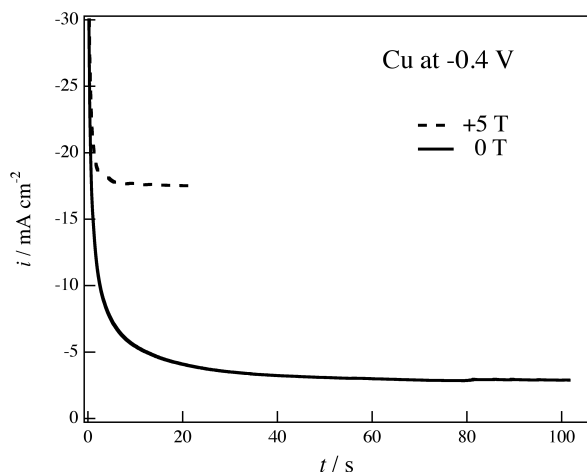


Fig. 1. Current-time curves during the Cu electrodeposition in 0 T and +5 T.

間変化を Fig. 1 に示す。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、磁場印加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 効果によるものである。

Fig. 2 は(a) 0T-膜と(b) +5T-膜の表面形態である。0T-膜は $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の大きさの銅粒子がランダムに凝集してできている。他方、+5T-膜では、表面に μm サイズのネットワーク構造が観察されている。このようなネットワーク構造は、マイクロ MHD 効果が働く系においてこれまで報告されており、この+5T-膜においても、膜の析出形態にマイクロ MHD 効果が重要な役割を果たしていることが示唆される。

3. 銅磁気電析膜のキラリティ

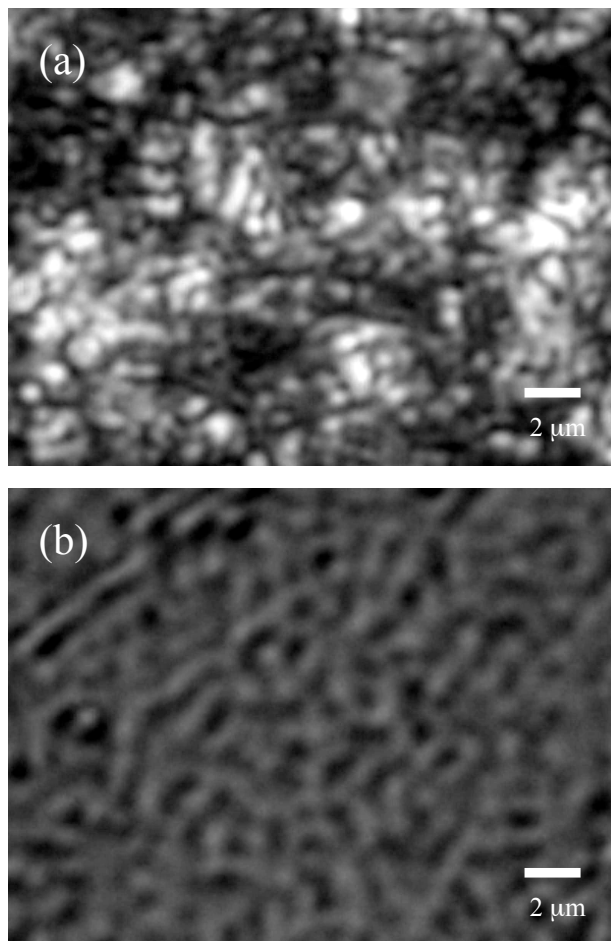


Fig. 2. Microphotographs of the surface morphology of the Cu (a) 0T- and (b) +5T-films.

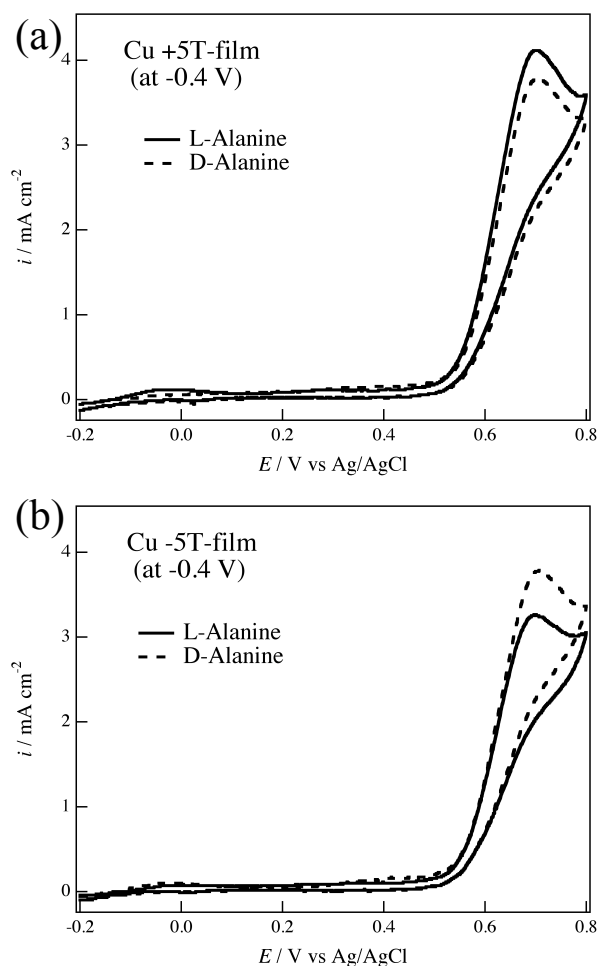


Fig. 3. CVs of 20 mM L- and D-alanines on the Cu (a) +5T-film and (b) -5T-film electrodes in a 0.1 M NaOH aqueous solution.

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 $-0.3 \sim 0.3$ 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、種々のアミノ酸のエナントオマーの酸化反応を 0.1M NaOH 水溶液中で調べてみた。Fig. 3 に (a) +5T-膜および (b) -5T-膜を電極に用いて測定したアラニンの酸化反応のサイクリックボルタモグラム (CV) を示す。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-体にそれより大きい。それに対して、反転した磁場で電析させた-5-膜の電極では、D-体の電流が L-体のそれよりも大きくなっている。この結果は、銅の磁気電析膜が表面にキラリティを有しており、アラニンの分子キラリティを識別できることを意味している。さらに、磁場の反転によりキラリティも反転したことから、キラリティ発現の原因がマイクロ MHD 効果であることが示唆される。

磁気電析膜のキラリ挙動の膜厚依存性を調べてみた。Fig. 4 は、+5T-膜を電極に用いたときの CV ピー

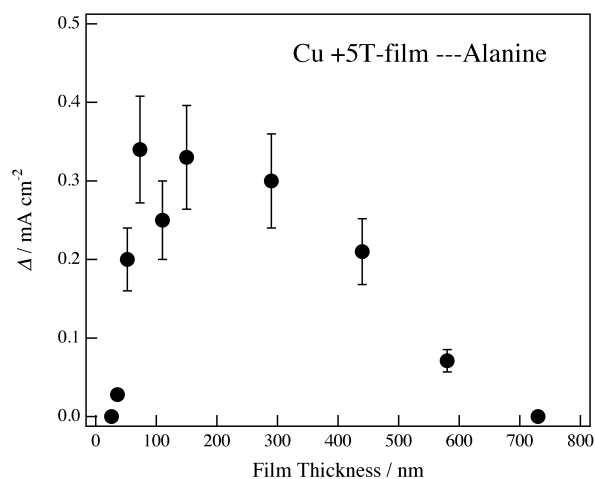


Fig. 4. Film thickness dependence of the magnetoelectrochemical chirality.

ク電流の L-体と D-体との差 Δ を膜厚に対してプロットしたものである。膜厚は、電析過程での電気量と銅の密度および電極面積から見積もった。キラリな電極特性は、膜厚が 50 nm から 600 nm くらいまで観察され、それ以上の膜厚では消失してしまう。表面組織を観察してみたところ、キラリな特性を示す膜厚領域では、Fig. 2(b) のようなネットワーク構造が見られたのに対し、700 nm 以上の膜厚では、ゼロ電析界面のゆらぎとマイクロ MHD 効果の相互作用により、電極界面で対流セルと電析構造の自己組織化が起こっていて、それがキラリ構造形成に重要な役割を果たしているものと推察される。膜が厚くなるにつれ、電析界面の非平衡ゆらぎが優勢になり自己組織化構造が壊れてしまうものと考えられる。

銅の 5T-膜を電極に用いて数種類のアミノ酸の電極反応を調べてみた。その結果、アスパラギン酸とグルタミン酸に対してキラリ認識を示すことが分かった。他方、フェニルアラニン、リシン、アルギニン、ヒスチジンなどにはキラリ特性を示さなかった。このことから、磁気電析膜のキラリサイトとアミノ酸分子はいわゆる「鍵と鍵穴」の関係にあり、何らかの立体選択制を有していることが示唆される。分子構造から推察すると、R 基内のカルボキシル基はキラリサイトへの特異吸着を助長するように働き、フェニル基とアミノ基にはそのような働きはないと言える。

昨年まで行ってきた銀電析のみならず銅電析においても磁気電気化学キラリティが確認されたことは、キラリティの誘発が磁気電析の普遍的な現象であることを強く示唆している。

参考文献

- [1] I. Mogi, M. Kamiko, J. Crystal Growth 166 (1996): 276.
- [2] I. Mogi, K. Watanabe, ISIJ Int., 47 (2007) 585.
- [3] I. Mogi, K. Watanabe, J. Chem. Chem. Eng. 4 (11) (2010) 16.