

磁気電析金属薄膜のキラリティ Chirality of Magneto-Electrodeposited Metal Films

東北大学・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

右手と左手の関係にあるキラルな分子を磁場により選択的に合成したり、分離したりする試みは古くから行われてきたが、ほとんど成功することがなかった。しかしながら、これは磁気科学にとって極めて魅力的なテーマであり、実現す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期待される。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誘発す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な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い、キラリティが誘発されるかどうかを調べてみた。本年度は、銀の磁気電析膜について報告する [3,4]。

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 -0.1V(vs Ag/Ag⁺) の定電位電解で、0.2 C cm² の電気量まで銀を析出させて作製した。膜厚はおおよそ 500nm である。磁気電析は、Fig.1 に示したような電極配置で、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重合した膜を +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。

電解電流の時間変化には、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、磁場中では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られる。

Fig.2 は 0T 膜および 2T 膜の表面形態を観察した AFM 像である。0T 膜は数百 nm の針状結晶を含む多結晶状態である。他方、2T 膜では大きな針状結晶はほとんどみられず、丸みがあった穴が数多く開いたような形態になっている。もちろん、この AFM 像からキラルな構造が存在するかどうかはわからないが、少なくとも 100 nm 以下のスケールでもマイ

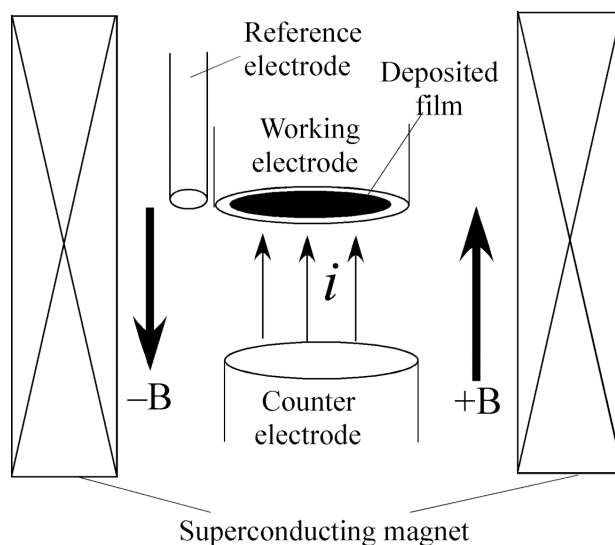


Fig.1. Electrode configuration in the magneto-electrodeposition process in a superconducting magnet.

クロ MHD 効果が有効に働いていることが推察される。

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を修飾電極に用い、D-および L-グルコースの酸化反応を調べてみた。Fig.3 がその結果である。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。0T 膜電極では D-および L-グルコースのボルタモグラム（電流-電位曲線）はほぼ一致したが、+2T 膜電極では L-体で酸化電流が大きく、D-体で小さくなった。他方、-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

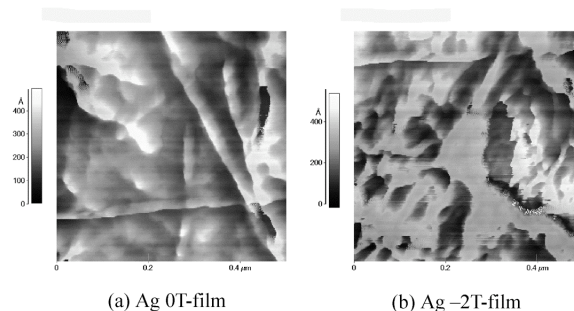


Fig.2. AFM images of Ag (a) 0T-film and (b) -2T-film.

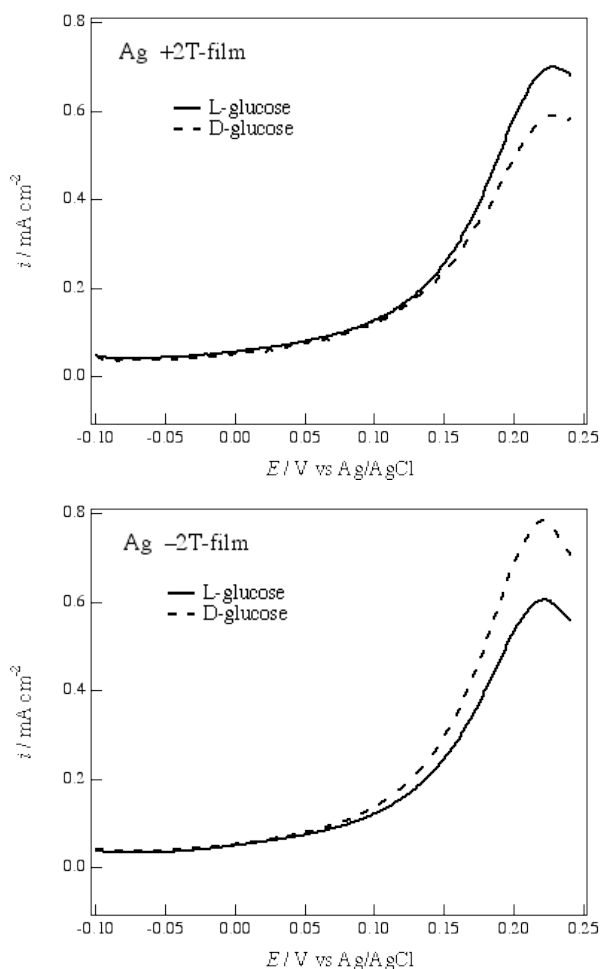


Fig.3. Voltammograms of 20 mM D- and L-glucoses in 0.1 M NaOH aqueous solution on the Ag electrodes of the +2T-film and the -2T-film. The potential sweep rate was 50 mV s⁻¹.

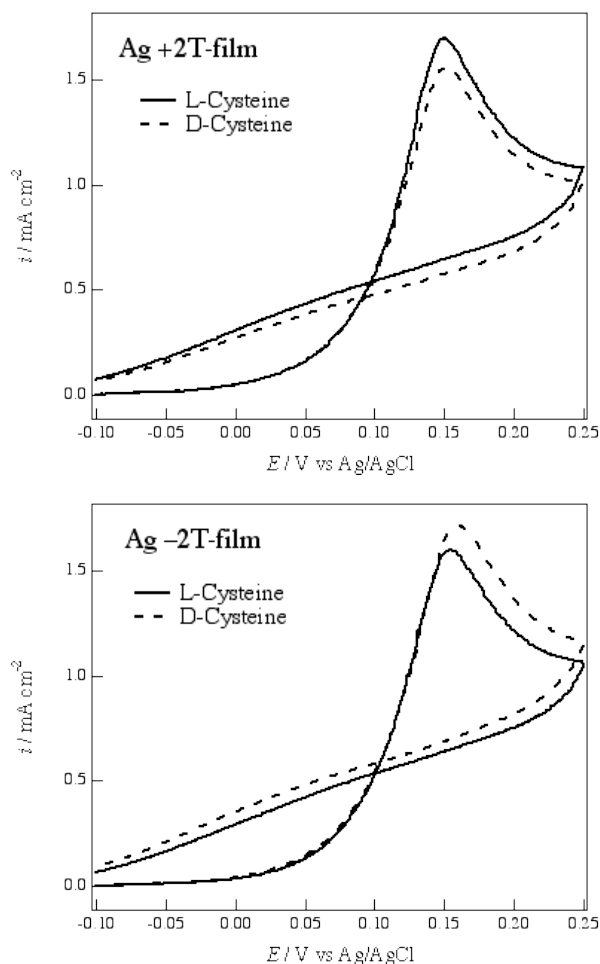


Fig. 4. Cyclic voltammograms of 20 mM D- and L-cysteines in 0.1 M NaOH aqueous solution on the Ag electrodes of the +2T-film and the -2T-film. The potential sweep rate was 10 mV s⁻¹.

リキラリティも反転することがわかった。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。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。

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.4 がその結果である。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。銀の+2T-膜を電極としたときには、L-体の酸化電流のほうが大きく、逆に、-2T-膜電極上では D-体のほうが大きくなっている。グルコースのときと同様に、磁場の反転でキラリティの反転も観察されており、これら銀電極がシステインのキラリティを認識していることが示された。

4. まとめ

銀の電析過程に磁場を印加することにより、電析膜がキラルな特性を有し、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見出した。

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] 茂木巖, 化学工業, 58 (2007) 417.