

定電流磁気電析による界面キラリティの制御

Control of Surface Chirality by Galvanostatic Magnetoelectrodeposition

¹ 東北大金研, 職業大 ²○茂木 巖¹, 青柿 良一², 渡辺 和雄¹IMR Tohoku Univ.¹, Polytech. Univ.², Saitama-Pref. Showa³,○Iwao Mogi¹, Ryoichi Aogaki², Kazuo Watanabe¹

E-mail: mogi@imr.tohoku.ac.jp

1. はじめに

我々はこれまで、銀や銅の磁気電析が電析膜界面にキラリティを誘発することを報告してきた [1-3]. この磁気電気化学キラリティの発現は、マイクロ MHD 対流にマクロな垂直 MHD 対流が作用し、MHD 渦流の対称性が破れることにより起こる. これまでの磁気電析実験では、主に定電位電析により金属の析出を行ってきた. 今回は、定電流モードで銅の磁気電析を試み、電析電流の値によりキラリティがどのように変化するかを調べてみた. 驚いたことに、電流値に依存してキラリティの符号が反転するという新奇な現象が観察された.

2. 実験

銅の電析膜は 50 mM ($M = \text{mol dm}^{-3}$) 硫酸銅 + 0.5 M 硫酸水溶液中、定電流 ($4 \sim 22 \text{ mA cm}^{-2}$) 電解で 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、超伝導マグネットの中で、5 T の磁場を印加させて行った. 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. このような磁気電析膜を電極に用いて、アミノ酸の一種であるアラニンのエナンチオマーのボルタモグラムの、0.1M NaOH 水溶液中で測定した. ボルタモグラムにおけるキラル挙動を定量化するために、 ee (enantiometric excess) を次のように定義した. $ee = (i_p^L - i_p^D) / (i_p^L + i_p^D)$, ここで i_p^L と i_p^D は L 体および D 体のピーク電流である.

3. 結果

+5T と -5T の磁場で、電析電流を変化させて磁気電析を行い、それぞれの磁気電析膜電極でのアラニンのボルタモグラムから ee を見積もってみた. +5T-膜では、電析電流が小さな領域 (11 mA cm^{-2} 付近) で D-活性のキラリティが現れ、中間域 (15 mA cm^{-2} 付近) で一旦、キラリティが消失し、さらに電流値が大きな領域 (20 mA cm^{-2} 付近) では L-活性が現れる. 対照的に -5T-膜では、電流が小さな領域 (8 mA cm^{-2} 付近) で L-活性が現れ、大きな領域 (17 mA cm^{-2} 付近) で D-活性が現れる. これらの結果は、磁気電析膜のキラリティの符号が、電析電流の大きさと磁場の極性に依存することを示している. キラリティが磁場極性に依存することは、垂直 MHD 対流の方向が磁場の極性で決まることから理解できる. キラリティの電析電流依存性は、これまで観測されていない興味深い現象であるが、その発現機構の解明は今後検討を要する.

[1] I. Mogi, K. Watanabe: *ISIJ Int.*, 47, 585 (2007).[2] I. Mogi, K. Watanabe, *Int. J. Electrochem.*, 2011, ID: 239637 (2011).[3] I. Mogi, R. Morimoto, R. Aogaki, K. Watanabe, *Scientific Reports* 3 (2013) 2574.