

銅磁気電析のキラル界面形成への添加剤の影響

Additive Effects on Surface Chirality of Magnetoelectrodeposited Cu Films

¹ 東北大金研, ² 職業大

○茂木 巖¹, 青柿 良一², 渡辺 和雄¹

¹IMR Tohoku Univ., ²Polytech. Univ.

○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。昨年は、銅の磁気電析膜のキラリティが電析電流に依存することを発表した。今回は、添加剤を加えて銅の磁気電析を行い、添加剤がキラル界面形成にどのような影響をおよぼすかを調べた。

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。添加剤として塩化物イオンを用いるため、KCl を $0.10 \sim 0.26 \text{ mM}$ の濃度で電解液に加えた。磁気電析は、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。このようにして作製した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 を見積もった。添加剤がないとき +5T-膜では、電析電流が小さな領域で D-活性が現れ、大きな領域では L-活性が現れる。-5T-膜では、+5T-膜とは逆のキラリティが現れる。添加剤を加えるとキララル挙動は劇的に変化した。KCl 0.10mM のとき、+5T-膜では全電流領域で D-活性、-5T-膜では全領域で L-活性が現れ、キラリティは磁場の極性に依存した。ところが、0.13, 0.20 mM のときは +5T-膜、-5T-膜の両方で L-活性のみが現れ、キララル対称性が破れる結果になった。さらに高濃度の 0.26 mM ではキラリティはほぼ消失した。Cl⁻の特異吸着によりキララルサイトが被覆され、電析反応が反応律速へと移行していくことが考えられる。特異吸着とマイクロ MHD 対流との関係も、キララル対称性の破れを考察する上で興味深い問題である。

[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.