

磁気電解エッチングによるキラル界面形成への特異吸着の効果

Effects of Specific Adsorption on Surface Chirality in Magnetochemical Etching

¹ 東北大金研, ² 職業大

○茂木 巖¹, 青柿 良一², 高橋 弘紀¹

¹IMR Tohoku Univ., ²Polytech. Univ.

○Iwao Mogi¹, Ryoichi Aogaki², Kohki Takahashi¹

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

1. はじめに

我々はこれまで、銅の磁気電析や磁気電解エッチングが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 渦流にマクロな垂直 MHD 対流が作用し、マイクロ MHD 渦流の対称性が破れることにより起こる。以前、Cl⁻を添加した銅磁気電析を試み、Cl⁻の特異吸着がキラル界面形成に著しい影響を及ぼすことを報告した。今回は、銅の磁気電解エッチングにおけるキラル界面形成に Cl⁻添加がどのような影響を及ぼすかを調べてみた。

2. 実験

磁気電解エッチング (MEE) は以下の手順で行った。はじめに 0.5 M 硫酸 + 50 mM 硫酸銅水溶液中で、定電流 2 mA cm⁻²、電気量 0.8 C cm⁻² の銅の電析を行い、膜厚 ~ 300 nm の銅の薄膜を作製した。この膜を同じ溶液中で、定電流 (3 ~ 31 mA cm⁻²) で電気量 0.4 C cm⁻² だけ電解エッチングを 5 T の磁場中で行った。Cl⁻添加の影響を調べるため、KCl を 0.05 ~ 0.30 mM の濃度で電解液に加えた。磁場の方向は、電極面に垂直で、ファラデー電流に平行 (+5 T) または反平行 (-5 T) である。作製した MEE 膜を電極に用いて、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 および -5T の磁場で MEE 膜の *ee* 値のエッチング電流依存性を調べた。添加剤がないとき +5T-膜は、電流が大きな領域で *ee* ~ -0.1 程度の D-活性を示し、-5T-膜では同じ電流域で同程度の L-活性を示した。観察された界面キラリティは磁場極性に対し対称であった。KCl を加えた溶液では、キラル挙動は劇的に変化した。KCl が 0.15 および 0.20 mM では、+5T-膜は全電流域で大きな D-活性 (*ee* = -0.1 ~ -0.2) を示したが、-5T-膜は *ee* < 0.05 程度の小さな L-活性しか示さなかった。磁場極性に対しキラル対称性が破れているように見える。さらに高濃度の 0.25, 0.30 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ルサイトが被覆されたものと推察される。以前報告した磁気電析では KCl の同じ濃度域で、L-活性に偏向したキラル対称性の破れが観察されており、特異吸着がマイクロ MHD 対流の対称性の破れを誘発するものと推察される。

[1] I. Mogi, K. Watanabe, *Int. J. Electrochem.*, 2011, ID: 239637 (2011).

[2] I. Mogi, R. Aogaki, K. Watanabe, *Magnetohydrodynamics*, 51 (2) (2015) 361-368.

[3] I. Mogi, R. Aogaki, K. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 88, (2015) 1479-1485.