

磁気電析キラル界面形成におよぼす垂直 MHD 対流の効果

Effects of Vertical MHD Flows on Chiral Surface Formation in

Magnetoelectrodeposition

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、磁気電析が銀や銅の薄膜界面にキラリティを誘発することを見出してきた [1-4]。磁気電析では、非平衡ゆらぎと磁気流体力学的(MHD)効果により電極界面に μm サイズのマイクロ MHD 渦流が発生する。他方、電極の周りにはマクロな垂直 MHD 対流が発生し、マイクロ MHD 渦流に干渉作用をおよぼし自己組織化状態を形成する。この機構により物質移動の対称性が破れ、キラル界面が形成されるものと考えられている。今回は、電極を筒のなかに埋め込み垂直 MHD 対流を制御して磁気電析を行うことにより、垂直 MHD 対流がキラル界面形成におよぼす効果を調べてみた。

2. 実験 直径 3mm の白金ディスク作用電極の周りにテフロン製の筒を設置し、筒の長さを変化させて銅の磁気電析を以下のように行った：50 mM ($M = \text{mol dm}^{-3}$) 硫酸銅 + 0.5 M 硫酸水溶液中、定電位電解で 0.4 C cm^{-2} の電気量だけ銅の薄膜を析出させた。磁気電析は、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。界面キラリティを調べるため、磁気電析膜を電極に用いて、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 電位を変化させて磁気電析を行い、 ee 値の電析電位依存性を調べた。筒がない時には、低過電圧域で、+5T 膜が D 活性、-5T 膜が L 活性を示した。他方、物質移動律速となる高過電圧域では、逆に、+5T 膜が L 活性、-5T 膜が D 活性を示した。長さ 12mm の筒を用いて磁気電析を行うと、+5T 膜、-5T 膜ともに、全電位範囲で明瞭なキラリティを示さなかった。筒があるときには筒の入口付近で垂直 MHD 対流が発生するが、筒が十分に長いと、垂直 MHD 対流は電極界面まで到達することができない。そのため、マイクロ MHD 渦流の対称性が破れず、キラル界面が生成しないものと推察される。この結果は、これまで考えてきた垂直 MHD 対流下のキラル界面形成のモデルが正しいことを意味している。

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

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

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

[4] I. Mogi, R. Morimoto, R. Aogaki, *Curr. Opin. Electrochem.* 7 (2018) 1-6.