

マイクロ電極における磁気電析のキラリティの破れ

Chiral Symmetry Breaking in Magnetoelectrodeposition on Micro-Electrodes

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 磁気電析は電析膜の表面にキラリティを誘発する[1,2]. 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. したがって, キラリティの符号は磁場の極性に依存する. 事実, これまで多くの実験において, 磁場反転によりキラリティの符号も反転すること (奇のキラリティ) が確認されている. しかしながら, 銅の磁気電析で, 塩化物イオンが吸着する系においては, 奇のキラリティが破れることが見つかった. 吸着によるマイクロ MHD 渦流の揺らぎが奇のキラリティの破れを誘発しているものと推察された. 今回は, 垂直 MHD 対流の影響が強く現れるマイクロ電極において, 銅の磁気電析を行い, 奇のキラリティの挙動を調べてみた.

2. 実験 直径 100 または 25 μm の白金ディスク電極上に, 50mM 硫酸銅+0.5M 硫酸水溶液中で銅の磁気電析を定電流モードで行った. 磁場は 1~5T で, ファラデー電流に平行(+)か反平行(-)に印加した. 作製した磁気電析 (MED) 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を測定した. ボルタモグラムにおけるキラリ挙動を定量化するために, ee (enantiomeric 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. 界面キラリティの磁場依存性 両方の磁場極性において, 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 ee を見積もった. 電極径 100 μm のとき, +2T-膜は電析電流 19mA cm^{-2} 付近で D 活性を, -2T-膜は同じ電流域で L 活性を示し, 明瞭な奇のキラリティが観察された. 3T-膜においても同様に奇のキラリティを観察することができた. 印加磁場を強くすると, 4T-, 5T-膜では両方の磁場極性で L 活性が現れ, 奇のキラリティの破れがみられた. 強磁場になるほど垂直 MHD 対流の影響が強くなるので, マイクロ MHD 渦流に揺らぎが誘発され, 奇のキラリティの破れが起こったものと考えられる.

4. 電極径の効果 電極径が 25 μm のときには 2T-, 3T-膜においても, 両方の磁場極性で D 活性が現れ, 奇のキラリティの破れが観察された. 電極径が小さくなったことにより垂直 MHD 対流の影響がさらに強まり, マイクロ MHD 渦流の揺らぎの効果が大きくなったためと推察できる. このように磁場依存性, 電極径依存性ともに, マイクロ MHD 渦流の揺らぎが奇のキラリティの破れを誘発することを示唆している.

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

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