

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390040

研究課題名(和文) マイクロ磁気流体力学的効果によるキラル界面生成とキラル分子認識

研究課題名(英文) Chiral Surface Formation and Chiral Molecular Recognition by
Micro-Magnetohydrodynamic Effect

研究代表者

茂木 巖 (Mogi, Iwao)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：50210084

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者らは以前、磁場を印加しながら電析を行う磁気電析という手法で、金属の電析膜にキラル界面が生成することを発見した。本研究では様々な実験条件で銅の磁気電析を行い、キラル界面の生成機構の概要を明らかにし、磁気電析膜のキラル界面がアミノ酸の分子キラリティを認識することを見出した。また、回転磁気電析や磁気電解エッチングという新しい手法においても、キラル界面が生成することを発見した。

研究成果の概要(英文)：In our previous studies, we reported that electrodeposition under magnetic fields (magneto-electrodeposition) is able to produce chiral surfaces on metal films. In this study, we have conducted the magneto-electrodeposition of copper metal under various conditions. As a result, we have found the mechanism of chiral surface formation and the chiral recognition of amino acids on such chiral surfaces. Furthermore, we have found that chiral surfaces can be formed by new methods of magneto-electrochemical etching and rotational magneto-electrodeposition.

研究分野：磁気科学，電気化学

キーワード：マイクロ渦流 キラリティ 磁気電気化学 磁気流体力学 アミノ酸

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らは以前の研究で、磁場が電析物にミリメートルスケールのキラル構造を誘発することを見出していた。そこで、強磁場を用いてこのようなキラル構造をナノメートルスケールで形成させることはできないかと考え、金属の磁気電析を試みた。その結果、銀や銅の磁気電析膜が界面にキラリティを有することを見つけ、磁気電気化学キラリティと呼ぶことにした。しかしながら、磁気電気化学キラリティの発現条件や発現機構などは分かっていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、磁気電気化学キラリティの種々の実験例を見出し、そのキラリティ発現機構を解明することを目的とする。さらに、磁気電析膜がどのように分子キラリティを認識しているか、その機構も明らかにする。これらの成果を、キラル電極触媒の物質設計へと応用する。

3. 研究の方法

(1) 液体中に流れる電流に磁場が作用しローレンツ力が働き、対流が発生する現象はMHD(磁気流体力学的)効果と呼ばれている。磁気電析過程では、電極界面付近 μm サイズのMHD対流が発生することが知られており、それらは互いに接し合う流れが逆向きにならないように、時計回りと反時計回りの対流が必ず共存する。この対称性を破らない限り、キラルな界面は生成しない。まず本研究では、磁気電析におけるマイクロMHD渦流の対称性を破るような電析条件を探索した。具体的には、銅の磁気電析を、磁場強度、電極電位、電解電流、膜厚、電極径などの実験条件を変化させて行い、キラリティの有無を確認する。

(2) キラリティの有無は、磁気電析膜を電極に用いてキラルな化合物の電気化学測定を行う方法で調べた。左右の光学異性体で電流値が異なれば、磁気電析膜がキラル界面を有しているものと判断した。銅の磁気電析膜を種々の条件で作製し、それらを電極に用いて、アミノ酸や酒石酸などの電極反応を調べた。

(3) 磁気電析の実験は、東北大学金属材料研究所の強磁場センターにある無冷媒超伝導マグネットに電気化学測定システムを組み込んで行った。磁場はファラデー電流に対して平行または反平行に印加することができ、磁場方向と電析膜のキラリティとの関係を調べることができた。

(4) 一定の力学的回転をしている系の中に存在する渦流では、右回りと左回りでコリオリ力に差ができるため、次第に異なる歳差運動を行うようになる。同様の事象を磁気電析に適用すれば、マイクロMHD渦流の対称性を破ることができる。すなわち、磁場中で電解セルを回転させる回転磁気電析法である。

超伝導マグネットの中で電解セルを回転する装置を試作し、キラリティ発現を確かめた。(5) 磁気電析で観察されるキラル界面形成は、電流方向が逆になる電解エッチングにおいても可能ではないかと発想し、銅の磁気電析エッチングを試みた。

(6) 銅の電析膜の構造を制御するために塩化物イオンを添加剤として加える方法がある。我々は、添加剤が界面キラリティに影響するものと考え、キラリティの塩化物イオン濃度依存性を調べた。

4. 研究成果

(1) 銅の磁気電析の実験条件を精査し、定電流モードでの磁気電析が界面キラリティを制御するのに適していることを見出した。アミノ酸の電極反応におけるキラル挙動の解析から、電析反応における律速過程とMHD渦流の方向によりキラリティの符号が決定されることが明らかとなった。この結果により、界面キラリティ制御の手法を確立することができた。

(2) 銅の磁気電析膜を電極に用いて、キラル分子の酒石酸の電気化学的酸化反応を、電位スイープ速度を変えて調べた。結果は、遅い電位スイープで顕著にキラリティが観察された。この結果より、磁気電析膜のキラル分子認識は、電極界面での電子移動速度の違いに起因していることが判明した。

(3) 新しい磁気電析の手法として、超伝導マグネットの中で電解セルを回転させる回転磁気電析装置を作製し、回転によるキラル界面制御を試みた。その結果、2Hzの回転周波数と5テスラでの磁気電析の組み合わせで、界面キラリティの符号を回転方向で制御できることを見出した。さらに、不斉選択制の高いキラル界面の作製にも成功した。今後、周波数と磁場強度を様々に変化させることにより、より選択制の高いキラル界面の作製を期待できる。

(4) 銅の磁気電析エッチングを試み、キラル界面形成に成功した。この結果は、磁気電気化学プロセスにおけるキラリティ発現の普遍性を示すものであり、学術的に極めて意義深い。さらに、還元だけではなく酸化プロセスにおいてもキラル界面形成が可能になったので、酸化物などの種々の物質においてキラル界面を作製する道が開けた。

(5) 磁気電気化学キラリティへの添加剤の効果を研究した。塩化物イオンを添加剤として加えることで、磁気電析膜のキラリティが劇的に変化することを見出した。界面キラリティの新しい簡便な制御法として今後の応用が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 9件)

Y. Oshikiri, R. Aogaki, M. Miura, A. Sugiyama, R. Morimoto, M. Miura, I. Mogi, Y. Yamauchi, Microbubble Formation from Ionic Vacancies in Copper Anodic Dissolution under a High Magnetic Field, *Electrochemistry*, 83 (7) (2015) 549-553. 査読有
<http://dx.doi.org/10.5796/electrochemistry.83.549>

I. Mogi, R. Aogaki, K. Watanabe, Tailoring of Surface Chirality by Micro-Vortices and Specific Adsorption in Magneto-electrodeposition, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 88 (2015) 1479-1485. 査読有
doi:10.1246/bcsj.20150208

I. Mogi, R. Aogaki, K. Watanabe, Chiral Surface Formation of Copper Films by Magneto-electrochemical Etching, *Magnetohydrodynamics*, 51 (2) (2015) 361-368. 査読有
<http://mhd.sal.lv/contents/2015/2/MG.51.2.21.R.html>

M. Miura, R. Aogaki, Y. Oshikiri, A. Sugiyama, R. Morimoto, M. Miura, I. Mogi, Y. Yamauchi, Microbubble Formation from Ionic Vacancies in Copper Electrodeposition under a High Magnetic Field, *Electrochemistry*, 82 (8) (2014) 654-657. 査読有
DOI:10.5796/electrochemistry.82.654

I. Mogi, R. Aogaki, R. Morimoto, K. Watanabe, Chirality Induced by Magneto-electrolysis, *Acta Physica Polonica A* 126 (2014) 380-381. 査読有
DOI:10.12693/APhysPolA.126.380

R. Aogaki, R. Morimoto, A. Sugiyama, I. Mogi, M. Asanuma, M. Miura, Y. Oshikiri, Y. Yamauchi, Magneto-Rotational Symmetry in Chiral Magneto-electrodeposition, *Acta Physica Polonica A* 126 (2014) 378-379, 査読有
DOI:10.12693/APhysPolA.126.378

A. Sugiyama, R. Aogaki, R. Morimoto, M. Miura, Y. Oshikiri, M. Miura, I. Mogi, Y. Yamauchi, T. Osaka, Non-electrochemical Nanobubble Formation in Ferricyanide/Ferrocyanide Redox Reaction by the Cyclotron Effect under a High Magnetic Field, *Electrochemistry*, 81 (11) (2013) 890-892. 査読有
doi:10.5796/electrochemistry.81.890

I. Mogi, R. Morimoto, R. Aogaki, K. Watanabe, Surface chirality induced by rotational electrodeposition in magnetic fields, *Scientific Reports* 3 (2013) 2574. 査読有
DOI: 10.1038/srep025745

I. Mogi, R. Aogaki, R. Morimoto, K. Watanabe, Magneto-electrodeposition for the Chiral Surface Formation of Cu Films, *ECS Trans.* 45 (12) (2013) 1-8. 査読有

doi:10.1149/04512.0001ecst.

[学会発表](計15件)

茂木巖, マイクロ電極における磁気電気化学キラリティへの挙動, 電気化学会第83回大会, 2016年3月29~31日, 大阪大学

茂木巖, 磁気電気化学キラリティへのマイクロ電極の効果, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 2016年3月19~22日, 東京工業大学

茂木巖, 磁気電気化学キラリティへのマイクロ電極の効果, 2015年電気化学秋季大会, 2015年9月11日~12日, 埼玉県深谷市, 埼玉工業大学

茂木巖, マイクロ電極における磁気電気化学キラリティ, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年9月13日~16日 名古屋市, 名古屋国際会議場

茂木巖, Chiral surface formation by galvanostatic magneto-electrodeposition, PACIFICHEM 2015, (Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-19, 2015)

茂木巖, Surface Chirality Tailored by Micro-MHD Effects and Specific Adsorption, 6th Int. Conf. on Magneto-Science, (長野県松本市, プエナビスタホテル, Oct. 27-31, (2015))

茂木巖, Chirality Induction by Galvanostatic Magneto-electrodeposition, 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Taipei, Taiwan, Oct. 4 - 9, 2015)

茂木巖, 定電流磁気電析によるキラリ界面形成と添加剤効果, 第9回日本磁気科学会年会, 2014年11月13日~14日 高山市市民文化会館

茂木巖, 定電流磁気電析による銅薄膜の界面キラリティの制御, 2014年電気化学秋季大会, 2014年9月27日~28日 札幌市, 北海道大学

茂木巖, 定電流磁気電析による界面キラリティの制御, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 2014年9月17日~20日 札幌市, 北海道大学

茂木巖, Control of Surface Chirality of Cu Films by Galvanostatic Magneto-electrodeposition, 6th Int. Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields, (沖縄県糸満市サザンビーチホテル, July 8-11, 2014)

茂木巖, Chiral Surface Formation by Magneto-electrochemical Etching, 9th Int. PAMIR Conf. on Fundamental and Applied MHD, Thermo Acoustic and Space Technologies, (Riga, Latvia, Jun. 15-20, 2014)

茂木巖, Chiral surface formation by Magneto-electrolysis, 第38回日本磁気学会学術講演会(招待講演), 2014年9月2

日～5日，横浜市，慶應義塾大学
茂木巖，Surface Chirality Induced by
Rotational Magneto-electrodeposition, 5th Int.
Conf. on Magneto-Science, (Bordeaux,
France, Oct. 13-17, (2013)) (招待講演)
茂木巖，Chirality Induced by
Magneto-electrolysis, 15th Czech and Slovak
Conference on Magnetism, Jun. 17-21
(Kosice, Slovakia, 2013)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

茂木 巖 (MOGI Iwao)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：50210084