

ナノ粒子の電気化学的性質

福井大学工学研究科物理工学専攻 青木幸一

はじめに

1969年、安田講堂攻防戦に象徴される学生運動の末期では、日米安保やベトナム戦争に反対する議論を超えて、文化とは何か、自己否定の後に何があるか、生とは何かのように、抽象的な深い所に突き進んでいった。そんなとき大学に入学したものの授業がないから、バリケードをくぐって自主講座を開いた。高分子を専門とする先生がエンゲルスの自然弁証法の話がされたのが印象的だった。エンゲルスはヘーゲルの観念的な弁証法を物に反映させ、唯物論的弁証法である三つの原則、1. 量から質への転化ないしその逆の転化、2. 対立物の相互統一、3. 否定の否定(Aufheben, 止揚)を説いた。エンゲルスは量から質への転化の例として、分子が集まると分子の性質が材料の性質へ変わることなどを挙げているが、高分子の先生は多量のメチレン基の結合が分子の質をこれだけ変えるのだから、まさに自然弁証法の例のお手本であると言われた。ナノ粒子が流行し始めた頃、自然弁証法1が脳裏をかすめ、分子でも材料でもない「対立物の相互統一」も実現される面白い課題かとも考えた。しかし、私は哲学に動かされてナノサイエンスを始めたのではない。大学院生数の分だけ研究課題を増やすために始めただけである。

ナノサイエンスは今の時代の花形であるが、基礎電気化学の世界では古からナノの領域を扱ってきた。例を挙げると、電気二重層の厚さは1:1電解質を用いた場合には1 nm、1 Mでは0.3 nmになる。電気二重層効果はすべてナノサイエンスである。分子の大きさによる電気二重層構造に対する効果、電気二重層内の電位分布による電極反応速度定数の影響など、熱力学および量子化学の面から議論されてきた。一方、電極反応に伴う物質移動では、拡散層の厚さは高速測定でのみナノスケールになりうる。例えば、100 kHzの交流をかけたとき、拡散層の厚さは100 nmである。弱酸の解離物(H⁺)が電極反応すると酸平衡が移動するが、その逆反応速度は高速であり、反応層に厚さはnm以下になる。分子大にもおおよそ反応層を層としてみなせるかどうか、1965年頃欧州で活発に議論されたが¹⁾、結論が出ないままである。いずれも、原理を追求しない今のナノテク

より高い学問性があった。

ナノサイエンスで注目されている性質は、ナノスケールにすると、表面積が増えるために活性度と反応性が増える、界面張力が増すために金属の融点が減少する²⁾、界面におけるエバネッセント波により色が変化する、複合材として機械強度が増す、磁性体において磁区の大きさ小さくなるため履歴が下がる、金属細線において電子の原子核による散乱がないために電気伝導率が量子化するなど、変わった現象が現れる。しかし、エバネッセント波や量子化以外は新しい現象ではなく、効果の増大と見なしてもいい。

ナノメートルと電気化学を掛け合わせて出てくる課題は、ナノ粒子、ナノ吸着膜、ナノ線、ナノ電極などであろう。その中でも、金属イオンの電気化学的還元または化学還元により、ナノ粒子を析出させたナノ粒子膜の研究が圧倒的に多い。特別な目的があってナノ粒子膜を作製するわけではなく、同じくらいの大きさの粒子ができることに興味があるようだ。作製するだけでは研究として物足りないので、反応を促進したなどの利点を強調している。触媒的な性質が現れれば、実用上、理由を問う必要はない。そもそも触媒化学はそういう分野である。しかし、特定の条件で電解還元するとなぜナノ粒子が生成するかに答えるのが科学であろう。そのような報告を目にしない化学的理由は、ナノ粒子は複合物であるので純粋なナノ粒子を単離できないこと、ナノ粒子が不溶性であるゆえに溶液化学が破綻すること、存在するための特定の基盤が必要なことなどがある。いずれも平衡の考え方を使えない。それ以上に、応用と金に走る社会的な理由の方が大きいように思われる。

物理化学的に興味ある課題

電気化学に関するナノ物質の具体的な課題は、粒子の分散した膜の作製とその性質・機能性、コロイド科学へ通じる媒体中へ分散した粒子の性質、ナノ領域の状態検出をするナノ電極、吸着種を可視化する走査型プローブ顕微鏡 (STM, AFM)、カーボンナノチューブやナノファイバーなどの炭素固有のナノの性質、金属のナノ線に見られる量子化した伝導率、 dendrimer や フーレンなどの巨大分子、生体に関連するたんぱくなどの巨大分子などがある。多くの研究は

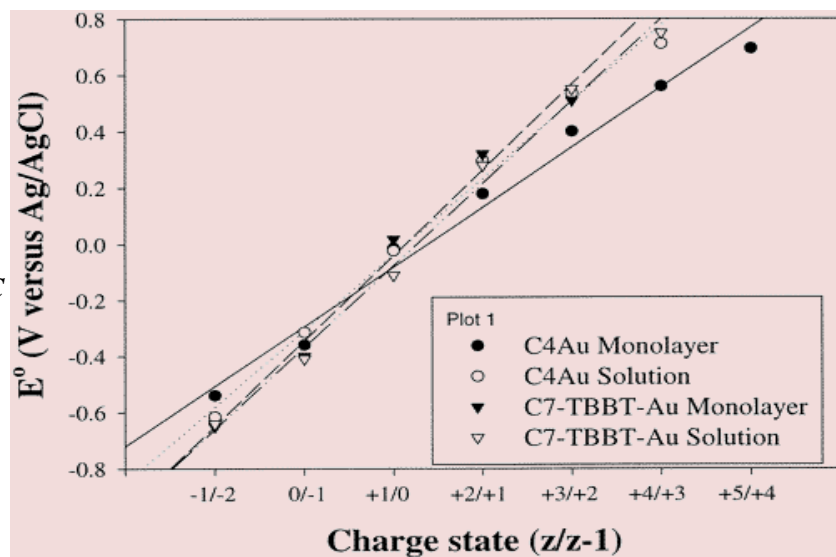
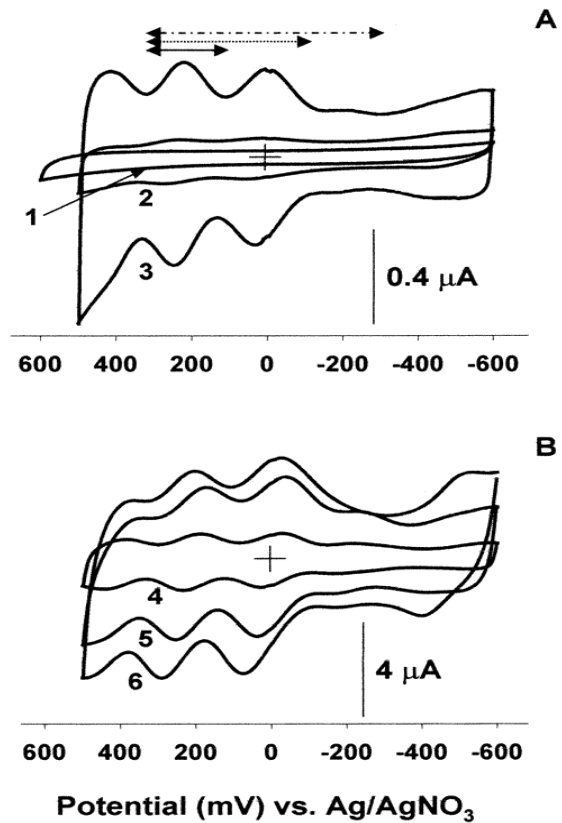
粒子の分散した膜の触媒機能に注がれている。この小論説では、科学的な議論のできる系に焦点を当てるため、触媒の話を除く。著者が判断で可能な4つの以下の課題について批判的に述べてみる。(A) 電気二重層容量の量子化、(B) 金属ナノ線の量子化電気抵抗、(C) 分散した金属ナノ粒子のボルタンメトリ、(D) ナノ電極とナノ領域 SECM

(A) 電気二重層容量の量子化

これはノースカロライナの R. W. Murray が提案した研究であり³⁾、電極に吸着した電極不活性のナノ粒子が、波を打った電流電位曲線を示すというものである。その条件として、粒径のそろったナノ粒子が電極に吸着していることが必要である。充電電流は電気二重層の静電容量によるものだから、分極ベクトルが量子化されることになる。ナノ粒子を多層に吸着すると、各層の量子

情報が得られる。1粒子の静電容量を C とすれば n 番目のピークの電位は $E = E_{pzc} + (n - 0.5)e/C$ で表わされるとい

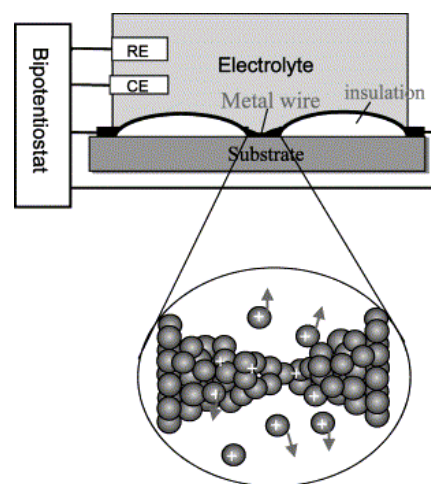
う。誘電分極は電磁気学的に量子化するはずがないこと、



および単純な量子化では熱力学的な観点から波を打たないことを批判として述べたい。分極は[電荷]×[電荷分離距離]であり、ファラデー電荷は量子化されるが電荷分離距離は連続である。もし電荷が量子化されれば、それはファラデー電流である。ただし粒子が液晶のような方向性を持って配列していれば分離距離が量子化される可能性はある。電気二重層に電圧 V を与えたとき、ある粒子は電荷 e をもち、他の粒子は $2e$ をもち、平衡に達しているとする。電荷 ne をもつときの静電容量エネルギーは $neV/2$ であるから、活動度 a_n をもつ1粒子の(電気)化学ポテンシャルは $\mu_n = neV/2 + k_B T \ln a_n$ である。 $n = 1, 2, 3$ のとき、 μ_1 と μ_2 の平衡を考えると $\mu_2 - \mu_1$ に相当する電位 $V/2$ で $n = 2$ から 1 へ種の最大の変化が生じ、この電位でピークが CV に現れる。 μ_2 と μ_3 の平衡でも $\mu_3 - \mu_2$ に相当する電位 $V/2$ でピークが出る。つまり逐次波が現れることはない。等間隔の電位で波が現れるとしたら、化学ポテンシャルの静電気分は $neV/2$ ではなく $n^2eV/2$ でなければならない(2回差分が定数になる)。そのような誘電分極はありえない。しかし、大物が一旦言い出すと、CV に少しでも凸凹があれば電気二重層容量の量子化である、と誰でも平気で主張できる。主張の中に、量子化に関する次の研究課題が発案されれば、物理的に不明なことがあっても素晴らしい。

(B) 金属ナノ線の量子化電気抵抗

バルク金属中の電子の伝導率は電子のドリフト速度に依存するが、低温におかれたナノメートル領域の金属では、電子が原子核に衝突しないので、大きな伝導率になる。さらに電子の波動性が現れ、伝導率が量子化する。量子化単位をコンダクタンス量子 $G_0 = e^2/h$ という(h はプランク定数)。本にはあまり載っていないので説明する。金属細線が、化学ポテンシャル μ_1 と μ_2 をもつ電池により挟まれているとき(電位差 V , $\mu_2 - \mu_1 = eV$)、細線には速度 v で長さ当たり n 個の電子が移動し、その電流は $J = evn$ である。電流をその間の化学ポテンシャル μ で表わすと



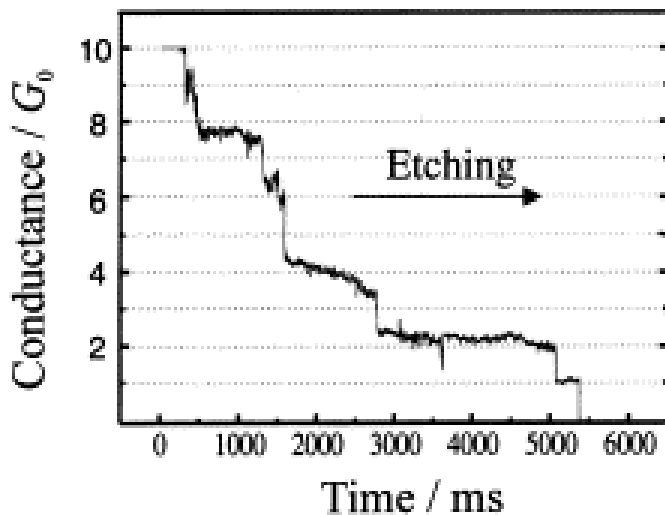
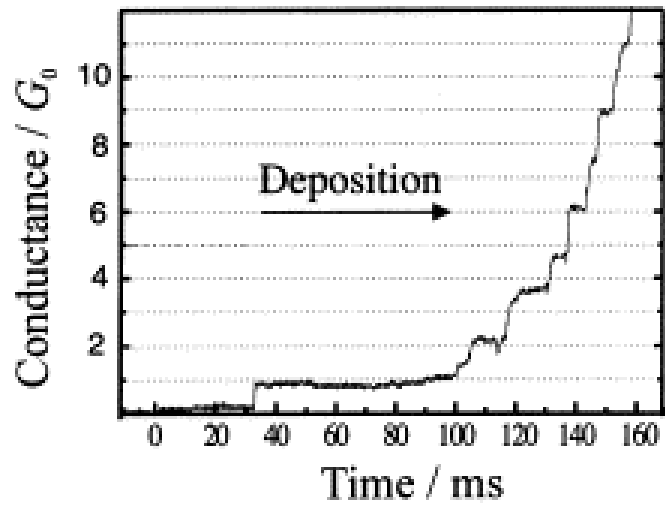
$$J = ev(dn/d\mu)(\mu_2 - \mu_1) = ev(dn/d\mu)eV$$

である。移動中の化学ポテンシャルは速度の形になっている。一方、電子の流れを波動とみなすと $1/n$ は波長であり、運動量 p はプランク定数により hn に等しい。そこで $\mu = mv^2/2 = p^2/2m = (nh)^2/2m$ となる。これを上式に代入した後に微分すると、 $J = Ve^2vm/nh^2$ 。上式より $n/m = v/h$ を代入すると $J = Ve^2/h$ となり、伝導率は e^2/h となり、コンダクタンス量子という。この値の逆数は $h/e^2 = 13 \text{ k}\Omega$ である。

メゾスコピックの言葉が流行したころ、リソグラフィで作った細線における伝導率の測定が盛んに行われた⁴⁾。Tao は細線を電解析出または溶出

によってSTM技術を利用して細線を作製し、析出時および溶出時に電流が階段状になることを見出した⁵⁾。階段状の電流の電流一段はコンダクタンス量子、 G_0 、であるという。STMと組み合わせて、階段状の電流と基盤距離との関係を探っている。伝導率の量子化は金属でなくても観測されており、北大のグループが積極的に進めている。

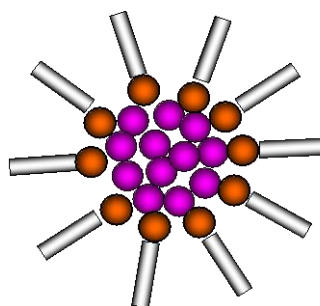
量子化に関する論文は多数あるが、残念ながら電流値と電位値の明示がないばかりか、電位はどこの電位かの議論がない。言い換えれば、電流は目的とする金属中の電子伝導電流なのか、析出に関するファラデー電流なのかよくわからない。電気化学的条件が定まっていない点では、腐食の世界と同等である。



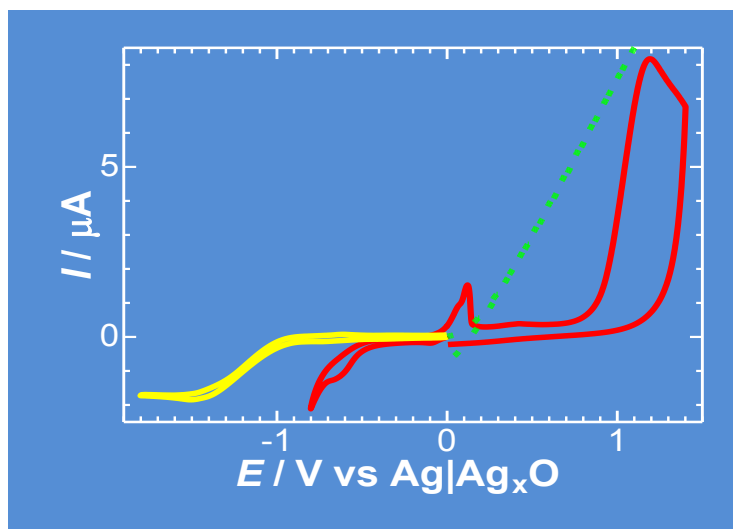
原子状金属線という現代のハイテクを腐食と同等扱いにすると叱られるが、基礎電気化学的には同等である。また、常温で量子化が現れるのも腑に落ちない。それ以上に、ナノ線の存在さえ不明である。大声で主張した方が勝ちの世界である。この分野は「本当に細線になっていますか」との質問は、禁句である。

(C) 分散した金属ナノ粒子のボルタンメトリ

ナノ粒子が電気化学的に活性であれば、電気化学者がまず第一に測定するのは、分散した金属粒子の CV であろう。しかしナノ粒子は一般に溶媒に分散（溶解）しない。溶解しても電極反応しない。その理由は金属粒子が界面活性剤のような保護剤で取り囲まれているからである。取り囲まれているからこそ、凝集せずにナノ粒子でいられる。この矛盾をどこかで妥協させる必要がある。残念なことに、金属ナノ粒子を扱っている多くの人は、矛盾のあることを意識していない。



脂肪酸銀を低温分解して出来た銀ナノ粒子(直径 5nm)は酸化波と還元波を出した。酸化波はコアの銀が銀イオンへ、還元波は脂肪酸銀が解離して銀になったと考えられる⁶⁾。このように酸化と還元の両方が測定できる分散系は珍しい。だから熱力学的議論



を展開できる可能性を秘めているが、可能性の和音は、何を触媒するか、いくらの経済的効果があるかなどの雑音にかき消されてしまう。酸化電気量と還元電気量の比は、TGAによる熱分解および酸化滴定値と一致した。濃度を g dm^{-3}

単位で表している報告が多いが、数濃度を求めるべきである。それには粒子の直径から1粒子の体積を求め、浮力などから推定した密度を基にして1粒子の質量を求める。サンプルの乾燥質量を1粒子の質量で割って、個数および数濃度を求める。数濃度と測定量から、1粒子中の電子移動数や酸化還元サイト数などの重要な情報が得られる。この過程をたどれる人は、ポーラログラフ学会関連の人に限られるかもしれない。このような着実な手順を踏むだけで、ポーラログラフ学会の方はナノ粒子の新鮮味にあずかれる。

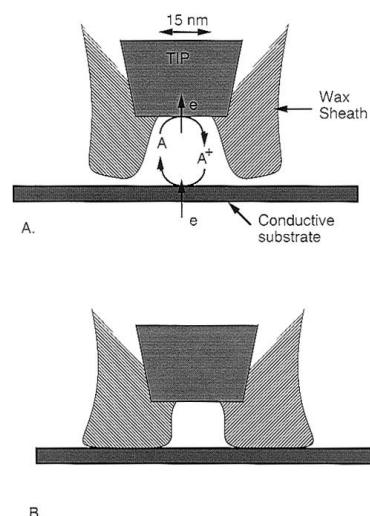
粒径が小さくなると金属の融点の下がることは有名であるが、ちょっとした実験をやってみた。表面の保護剤を化学的及び電気化学的に取り去ってみたら、金属膜ができていた。金属微粒子を加熱しても表面の保護剤が飛んで金属膜ができた。ちょうど微粒子金属の融点下がったように感じられる。つまり、金属の融点下がるといわれていたのは、界面張力の大きさ依存性ではなく²⁾ (効果が小さ過ぎ)、表面の保護剤が化学分解されて融着するだけのことか⁷⁾。

脂肪酸銀粒子の問題点として、電極を超音波洗浄すると電流が出ない、吸着した粒子の酸化波は出ない、粒子の製法により見た目が異なる、長時間放置すると色が変化する、実験者に依存性する、本当に溶解したかななどの問題が残る。これは多くのナノ粒子の共通な弱点であろう。分散したナノ粒子の分散的性質を大福餅に例えられる。打ち粉があるため分散するが電気導電性はない、表面をなめても餅があるために餡の味がしない(金属性が出ない)、かぶりつくと餡に味が出る(化学的に表面を破壊すると金属が出る)、賞味期限がある(経時変化)、作った人によって大きさや風味に違いが出るなどの点で、我が大好物の大福餅と相通ずるとは。

(D) ナノ微小電極とナノ領域 SECM

走査型トンネル顕微鏡の探査針を電極として用いると、基盤と探査針の間にある酸化還元物質のナノ領域情報を得ることができる。Bardらは探査針の周囲をワックスで覆って閉じたナノ領域を作り出し、基盤電極との探査電極との間でレドックスサイクルを起こすことにより、1分子の酸化還元応答を検出した⁸⁾。

1mM の酸化還元対は 1 辺が 12 nm の立方体中に 1 分子があることに相当するので、先端部が 12nm の探査針を 12nm まで基盤電極に近づければ、1 粒子を閉じ込めたことになる。フェロセンの単純な拡散律速であれば 1 pA 程度の電流が得られ、フェロセンが 1 秒間に 10^6 回電極を往復することになる。それに近いオーダーの実験値が得られている。しかし、この実験は極めて高い器用さが必要で、再現はできない。実験者によって結果が異なる。そのようなものが実験と言えるかどうか。



ナノメートルの大きさの電極を用いると、電極反応速度が大きく測定されることが知られている。たとえば、フェロセンの電極反応速度定数として 0.05 cm/s から 220 cm/s の値⁹⁾が報告されている。4 桁のオーダーの幅があるのは、測定法と解釈に問題があることを示唆している。また、1 以上にもなる移動係数が求められる。アセトニトリル中のベンゾキノンの還元は、電極反応速度の比較的遅いものとして知られているが、フェロセンを基準として目的の酸化還元物質の電位と電流を微小電極で測定すると、ベンゾキノンの還元や鉄(2+/3+) (塩化、硫酸)イオンでは後続反応が律速であり、従来の解釈を見直す必要がある。微小電極の電極半径を求めるには、円盤電極における拡散律速電流を用いて、 $I = 4FcDa$ から計算する。半球電極では $I = 2\pi FcDa$ であるから、1.5 倍の誤差が出る。k 個の電極露出部があるときには、k 倍大きく半径を見積もってしまう。

まとめ

金属微粒子を電極や膜の上に析出して触媒能を検討する話をあえて除いた。これらは触媒化学の高い経験に基づき、我が稚拙な知識を超えているからである。しかしこれらの中にも、捜せば論理性の高い課題もあるが、統一性に欠ける。たとえば、パラジウム粒子の分散中における染料の還元反応では、粒子の大きさ変えると反応層の厚さ(20 nm)が恒量として得られ、粒子を小さくすると表面反応から体積反応に変わった¹⁰⁾。しかし、それから粒子の性質が概観できる

ような一般論が展開できない。触媒の個々の課題を科学すれば、全体を物理化学的に把握できる糸口がつかめるものと信じている。

定量的に議論できそうなナノ電気化学の4課題を述べてみたが、いずれも独り立ちできるほどの固いデータと解釈がない。その背景には、ナノ粒子が混合物であるため、先に述べた大福餅の性質が強く出てくるところにある。また、ナノサイエンスに実験には隠れた特徴があり、最先端の高い技術を駆使している。高い技術は素晴らしいことに思えるが、最先端技術には特定の研究者しかわからない方法が隠れていて、他の人には実行できない。もしその人が仕事を変えたらその研究は墓に埋もれる。「世界中で出来るのは俺だけだ」と威張る人がいる。しかしそれは実験ではなく魔術に近い。魔術をやっている限り、その研究はいつか消え去る。「俺だけできる技術」をもっておられたら、私のような不器用者にもできるよう、技術を噛み砕いていただきたい。

自然弁証法の量から質への転換は、少なくとも電気化学ナノサイエンスの立場からは *Aufheben* 以前である。せつかく分子の量を増やして新しい質を求めようとしても、すなわちテーゼ（命題）を出したけれど、アンチテーゼ（反対命題）となるはずの、量を増やすとどこでつまづくかが議論されていない。だから、ジンテーゼ(統合命題)が生まれるわけではない。ナノサイエンスのアンチテーゼと題したシンポジウムを開くといいかもしれない。しかし分子の「量」を研究者の量に置き換えると、へそ曲がりアンチテーゼとなり、科学政治の関連でジンテーゼが起こりうる。

参考文献

- 1) A. Bewick, M. Fleischmann, J. N. Hiddleston, L. WynneJones, *Discuss. Faraday Soc.* 39 (1965) 149; H. W. Neurnberg, G. Wolff, *J. Electroanal. Chem.* 21 (1969) 99.
- 2) J. P. Borel, *Surf. Sci.* 106 (1981) 1; M. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 9 (1954) 359.
- 3) A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 27; J. F. Hicks, D. T. Miles, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13322.
- 4) 福山秀敏、メゾスコピック系の物理、丸善 1993 pp.72-79.
- 5) C. Z. Li, N. J. Tao, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 894; S. Chen, *J. Phys. Chem. B*, 104

(2000) 663.

- 6) N. Yang, K. Aoki, *J. Phys. Chem. B*, *109* (2005) 23911.
- 7) N. Yang, K. Aoki, H. Nagasawa, *J. Phys. Chem. B* *108* (2004) 15027.
- 8) F. R. F. Fan, A. J. Bard, *Science*, *267* (1995) 871; F. R. F. Fan, J. Kwak, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, *118* (1996) 9669.
- 9) R. M. Penner, M. J. Heben, T. L. Longin, N. S. Lewis, *Science*. *250* (1990) 1118.
- 10) Y. Zhao, K. Aoki, *Chem. Phys. Lett.* *430* (2006) 117.