



電気化学と海水への純金の溶解 — 化学と空想のはざままで

北 條 正 司*

令和2年は平穏に始まり、そのまま順調に推移して行くかに思われた。しかし、新型コロナウイルスが流行し始め、この4月の桜の時期には、指数関数的に拡大し、全世界が大変深刻な事態に陥っている。

昨年12月には、高エネルギー密度2次電池であるリチウムイオン電池の画期的な開発・発明を成し遂げた吉野彰氏が、ノーベル化学賞を受賞した。ケータイ電話を始めとする小型器機類や実用的な電気自動車の開発により、世界中の人々の暮らしの利便性が飛躍的に高まっている。

電池は、鉄や銅などの金属のサビ易い、サビ難いことが関係するイオン化傾向により、電極の正負が決まる。イオン化し易い金属は負極となり、反対にイオン化し難い金属は正極となる。ところで、金属リチウムは、イオン化傾向が著しく高いので、金属リチウムをそのまま負極として活用するには、難点が多すぎた。旭化成の研究者、吉野彰は研究を進め、遂に、1985年に伝導性プラスチックと構造の類似した炭素繊維を負極としたリチウムイオン電池の原型を完成させた。充電時には、炭素繊維中にリチウムイオンが取り込まれるが、電池として機能（放電）するときには、炭素繊維中から（あたかも、金属リチウムからイオン化して生じたイオンの如く）リチウムイオンが離れ、正極へ移動するとされている。

ここで確認しておきたいことは、酸化還元反応を伴わなくても、イオン移動だけで、電池として

機能できるが、その場合の電圧は高々、数十ミリボルトに過ぎないことである。開発された実用的なリチウムイオン電池においても、正負電極において酸化還元反応が働くはずである。筆者は、この点を疑問に思い、高知大学で開催された講演会の懇親会でビールを片手にして、吉野先生に、直接、疑問を投げ掛けたことがあった。「NMRのシグナルは、金属リチウムのシグナルと異なっており、リチウムはイオンのままであり、金属リチウムではない。」との回答をいただいた。

ノーベル賞受賞のちょうど1年前の出来事である。本筆者は、大変恐れ多いことであるが、次のよう推論した。負極の炭素繊維に取り込まれるリチウムは、リチウムイオン (Li^+) ではなく、 Li^0 ではないだろうか。この Li^0 は酸化還元現象においては金属リチウムと同等であるが、その他の特性は金属リチウムと大きく異なる。

一般に金属は金属光沢を持ち、導電性に優れている。これは金属原子の大集合（結晶化）によってもたらされる自由電子の為せる業である。例えば、金塊はまさに黄金色に輝くが、コロイド状の金 (Au) は、特殊な光学特性をもち、粒径により、赤や青色に見える。金イオン (Au^{3+}) を還元して得た Au^0 は、黒色の粉末であり、これを集めてルツボで加熱すると、金塊に変わる。「炭素繊維中に取り込まれたリチウムは集合した原子数が極端に少ないので、金属としての特性を観測できない。」との筆者の推論は、電気分析化学者として

*高知大学名誉教授，公益財団法人海洋化学研究所監事

の空想の域を出ないものであろうか。

唐突ではあるが、筆者は、海水と希硝酸の混合液中に純金が溶解することを発見した。一般に、純金は、濃硝酸と濃塩酸の混合物である王水中に溶解することが良く知られている。これまで長い間、希硝酸には酸化力がないと信じられてきた。しかし、濃硝酸でなくても、条件がそろえば希硝酸でも強い酸化力を発揮することが分かったのである。40年間に及ぶ長い化学の研究遂行の途上であった。純水に塩類などの電解質を混合すると、水の特性が著しく変化していき、ついにはバルク水としての性質を失い、極言すると、気体の H_2O のような性質になるとの実験結果に遭遇してしまったのである。

液体でありながらも気体のような特性に変化した H_2O 、すなわち周りの他の水分子とは互いに水素結合をしていない孤立状態の H_2O は、多数の水分子間による自己集合体（バルク水）とは異なり、溶媒としての酸性および塩基性を喪失し、あたかもエーテル（ R-O-R ）のような特性に「還元」されてしまう。このようなバルク水としての特性を失った水中では、誘電率は高いままでありながらも、希硝酸が完全解離できなくなり、分子状の HONO_2 が残存する。分子状の硝酸2量体から、反応中間体 NO_2^+ （ニトロニウムイオン）が生成し、強い酸化力を発現するという機構である。

このような機構、すなわち、希硝酸の不完全解

離は、塩濃度が高い海水中でも起こり得る。そのため希硝酸を混合した100 mLの室戸海洋深層水やハワイ沖の海水中（2モル濃度 HNO_3 50 mL+海水 50 mL）に、100℃において、純金0.1 gが約17時間で全溶解するのである。食塩を添加して、塩濃度を高めると、溶解速度は上昇する。

プロトンNMRを測定すると、溶媒である水の水素結合性が低減すると共に、化学シフト値が高磁場の方向に変化することが分かった。このような変化は、水に濃厚塩を加えること以外にも、非水溶媒を混合すること、水温を高めること、水を極微小なナノサイズに閉じ込めることなどに共通して起こる現象であり、同時にバルク水としての性質を失っていくのである。水という物質は不思議なものであり、その集団の大小により特性が大きく異なることを体得したのであった。

筆者は3年前に定年退職したが、それまでの教育・研究活動中で遭遇したことや思い付いたり、考えたことなどをまとめ、一冊の本「化学と空想のはざままで」（創風社出版）を上梓した。このとき、40年にも及ぶ筆者の研究が、幅広い範囲で人気を得なかったのは、筆者の力量不足に他ならないことに気付かされた。現在、海洋化学研究所の監事を勤めながら、新型コロナウイルスに感染することなく、自分自身の研究やその周辺の研究が、仮想化学から実在化学に変化していくことを夢見ている今日この頃である。