

電子と光が働き合う不思議な界面

電気化学

光エネルギー変換の基礎

中戸義禮 著，藤平正道・魚崎浩平 監修

A5 判上製
456 ページ
本体価格：6800 円＋税
東京化学同人



トランジスタの発明者ブラッテンがノーベル賞受賞の前年（1955年）にゲルマニウム電極の論文を出し、半導体電極研究の幕が開く。光照射の効果を調べる研究も始まり、1972年の『ネイチャー』論文で本多・藤嶋（評者の師匠・兄弟子）が水の光分解を報じて以降、翌年のオイルショックにも後押しをされ、光電気化学という広い分野が拓かれた。

1970年代には国内外の研究者が続々と光電気化学の研究に参入する。本書をものされた中戸先生も、監修者の藤平・魚崎先生も当時、二十～三十代の若手として数々の成果を発表された（やがて光合成分野に進む評者も、お三方と交流しつつ末席を汚した）。

ご承知のとおり光電気化学は現在、近未来のエネルギー確保にからんで関心を集める。そこで中戸先生は、数十年の研究歴をベースに、半導体電極を柱とする化学的な光エネルギー変換の基礎をまとめられた。そんな本書は、ほぼ210頁ずつの前半（第1～5章）と後半（第6～9章）に分かれる。

執筆の意図を伝える短い第1章に続く前半が、書名どおりの伝統的な「電気化学」を扱う。後半に関係する「半導体」と「光」の顔もチラ見せしながら、物質のマイクロ構造を皮切りに、固体のエネルギー状態、金属-溶液界面の姿、イオン移動などを眺めたあと、第2章と第3章で「電極電位」を解剖する。

第2章の中核は、「固体の電子構造」

と「電位」のリンクにある（液間電位・膜電位の紹介も含む）。続く第3章には、電極-溶液界面の電子授受平衡と電極電位の関係がわかりやすく述べてある。

以上の「熱力学」を経て速度論に入る第4章では、章名にもある「過電圧」に注目し、「電荷の動きを阻む要因」を考える。続く第5章で、量子論をもとに界面で進む電子授受の速さを論じたあと、「電池と電解」の原理を振返って「電気化学」の部分を終える。

電気化学の理解には、電極電位の意味をつかんだうえ、電極側・溶液側の双方につき、界面からnm～ μm に及ぶ電位分布を正しく思い浮かべるのが欠かせない。たしか1970年代の末ごろ、分子の分光化学と光化学から出発された坪村 宏先生（中戸先生のお師匠。2008年ご他界）が、「電気二重層こそが肝心なのですね」としみじみ述懐されていた。電気二重層とは、電位差が集中する「溶液側の空間」をいい、本書は第5章で扱っている（流れるには、第2章か第3章でもよかったか？）。

界面の電気二重層（溶液側）も、後半で主役となる空間電荷層（半導体側）も、電子や光子が働き合う不思議な世界だけれど、そのイメージをつかまなければ前に進めない。総数230点のうち70点を超す図版が「界面」の図解に充ててあるのも理にかなう。

著者が「はじめに」で予告のとおり、大事な概念や数式には「手抜き」が少な

い。また、電気化学を根元からつかむのに必要な量子論と熱力学の発想も「ごまかしなく」使われる。要するに、基礎をじっくりと掘り下げている。

だから半面、大学1年生が一気に読むのはむずかしい。理系の学生なら、並行して学ぶはずの量子論や熱力学をフィードバックしつつ、「折り折りに読み返す」ことになろうか。むろん、物理化学系の大学院生と研究者には抵抗なく読める（と信じてい）。

後半（第6～9章）が半導体電極の本格的な扱いになる。莫大な自由電子をもつ金属とは好対照に、「自由な電荷の密度が電解液よりずっと小さい」ところが半導体の特徴で、空間電荷層にできる独特な電位分布や電流の「整流性」も、そこに源をもつ。多くの図解を手がかりに、界面の不思議な空間をイメージできるようしよう。

おおむね暗所下の挙動が第6章、光触媒も含む光照射下の挙動が第7章に述べられる。以上をまとめる形の第8章で「電流-電位曲線」のくわしい解析が進み、最終の第9章が、実用化への雰囲気も強い「光半導体電極」の解説になる。

誕生から40年余と日の浅い光電気化学が、ファラデー以後170年余の歴史を誇る電気化学とどう連関しつつ進化してきたか、また今後どんな展開を期待できるか…そこを知りたい若手の皆さんに一読をおすすめしたい。

（東京理科大学教育支援機構 渡辺 正）