

自然界に学ぶ化学 ―光合成と超撥水―

クリーンエネルギー研究センター・太陽エネルギー変換研究部門 依田 将臣、高嶋 敏宏、入江 寛

1. 光合成

光合成は、緑色植物が太陽光エネルギーを使って水と空気中の二酸化炭素から炭水化物（糖類：例えばショ糖やデンプン）を合成し、水を分解する過程で生じた酸素を大気中に供給する反応です（図1）。この光合成反応を人工的に模擬し、“光触媒”と呼ばれる材料上で光をエネルギーとして、水と二酸化炭素を原料として利用することで水素やアルコール、炭化水素を合成する化学反応を“人工光合成”と呼んでいます。

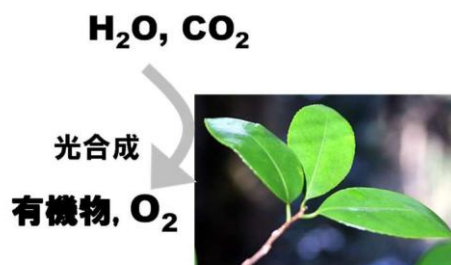


図1 光合成反応

水分解光触媒による水素製造

人工光合成のひとつの反応である光触媒による水分解反応を考えてみましょう（図2）。光触媒材料が太陽光を吸収することにより電子が光励起され、光励起電子（ e^- ）と光生成正孔（ h^+ ）が生じます。正孔は水から電子を奪い（水を酸化）、酸素とプロトン（ H^+ ）を生成します。一方、プロトンは電子を受容し（プロトンの還元）、水素を生成します。この反応を水分解と呼び、水分解によって水は水素と酸素に分解され、水素を製造することができます。皆さんは中学で水の電気分解を学習したと思います。電気分解には1.5 Vの電圧を印加したはずですが、この電圧分を光エネルギーが担うのです。水の電気分解と対比させて、水の光分解とも呼びます。

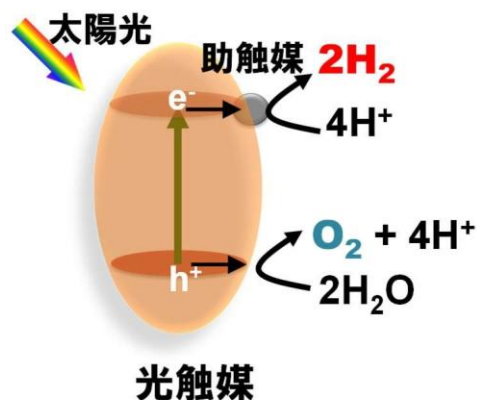


図2 人工光合成反応のひとつの光触媒による水分解反応

実習 1. 光触媒による水素製造を体感しよう

少量のエタノールを加えた蒸留水の入った容器の底に光触媒材料を静置しています。ここでは酸化チタンに助触媒として白金を担持した白金担持酸化チタンを使用しています。下から太陽光を模擬したキセノン光源を照射します。光が照射されている部分だけから気泡の発生が観察できます。

この気泡が水素です。ここで少量のエタノールを加えている理由は、図2で示す酸化反応をエタノールの酸化によって酸化反応の効率を向上し、還元反応による水素生成反応を促進するためです。ですので、厳密に言えばこの反応は水の光分解ではなく、水の半反応による水素製造です。

注意: キセノン光源を照射するときは必ず遮光メガネを装着してください。まぶしくないように可視光をカットしていますが強力な紫外光が出ていますので遮光メガネなしでは目を傷めてしまいます。

2. 超撥水表面

雨上がりのハスの葉、ハスの葉の上を水滴がコロコロと転がっている様子(図3)を見たことがありますか? 通常の固体表面上では水滴は引っ張られて伸びたような形状となります(図4a)。ですが固体表面上にもかかわらず丸い水滴の状態が維持できる表面があります。その様な表面を“超撥水表面”と呼びます。空中ではまん丸の水滴ですので、超撥水表面上での水滴は空中と同じ状態を維持できるのです(図4b)。



図3 ハスの葉の上の水滴

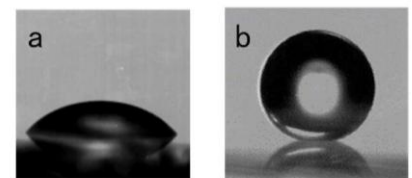


図4 (a) 固体表面上の通常の水滴、(b) 超撥水固体表面上の水滴

では、なぜハスの葉の上では丸い水滴が維持できるのでしょうか? これは2つの要因が考えられます。1つ目は表面粗さ(凹凸)の組み合わせです。ハスの葉を電子顕微鏡で拡大してみますと図5のように大きな凹凸の中に小さな凹凸が加わった、異なる大きさの粗さが組み合わされていることが分かります。この粗さの組み合わせによって水滴と固体表面の接触面積をできるだけ低減させ、水滴と空気の接触面積をできるだけ増加させて、あたかも水滴が空中に存在するようにしているのです。2つ目は固体表面の引っ張りエネルギー

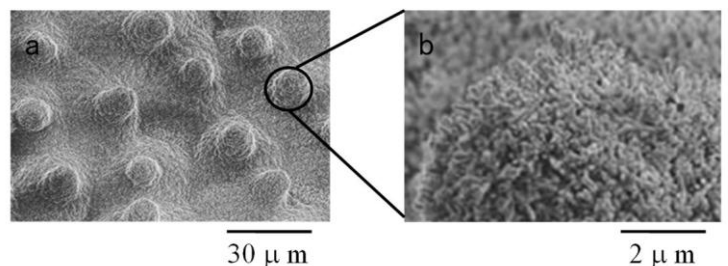


図5 ハスの葉の電子顕微鏡写真、(a) 大きな凹凸と (b) 小さな凹凸

ルギーを低減させているのです。図4aで「水滴は引っ張られて伸びたような形状」と書きましたがまさに固体表面が有する水滴を引っ張るエネルギーが大きく、水滴の丸まろうとする表面エネルギーが固体表面の引っ張りのエネルギーより小さく、丸い形状が維持できないため、伸びたような形状となるのです。すなわち、固体の表面エネルギーが小さくなれば水滴の丸まろうとする表面エネルギーが勝り、丸い水滴が維持されます。ハスの葉では表面エネルギーの小さな炭化水素系の物質によって覆われています。すなわち、ハスの葉はその表面に大きさの異なる粗さを付与すること、そして小さな表面エネルギーを持つことにより超撥水を実現し、雨が降ったあとでも水滴がコロコロと転がし排除することができるのです。

実習2. 超撥水表面を作製してみよう

(1) 準備品

- ・保護手袋 ・ガラス基板 (50 mm×50 mm) 2 枚 ・OHP シート (30 mm×60 mm) 2 枚
- ・400 番の紙やすり ・市販の撥水剤 ・蒸留水入りのビーカー ・スポイト ・キムワイプ

(2) 手順

注意: 保護手袋をして作業してください。ガラス基板の破断面に注意し、破断面で手を傷つけないようにお願いします。特に、紙やすりで研磨するときは注意してください。

- ① 必要に応じ、ガラス基板 2 枚をキムワイプで拭きましょう。
- ② ガラス基板の約半分を OHP シートで覆います。OHP シートで覆っていない部分に市販の撥水剤を塗布し、乾くまで待ちます (表面エネルギーの低下)。スポイトを用いて蒸留水を数滴、撥水剤塗布していない部分 (水滴の様子 A)、撥水剤塗布した部分 (水滴の様子 B) に滴下し、水滴の様子を観察しましょう。
- ③ もう 1 枚のガラス基板を紙やすりで全体を研磨し、傷をつけます (表面粗さの付与)。このとき、粗さの組み合わせの観点から様々な方向に研磨しましょう。研磨によるガラス粉などをキムワイプで拭いて取り除く。
- ④ ②と同様に、ガラス基板の約半分を OHP シートで覆います。OHP シートで覆っていない部分に市販の撥水剤を塗布し、乾くまで待ちます (表面エネルギーの低下)。スポイトを用いて蒸留水を数滴、撥水剤塗布していない部分 (水滴の様子 C)、撥水剤塗布した部分 (水滴の様子 D) に滴下し、水滴の様子を観察しましょう。

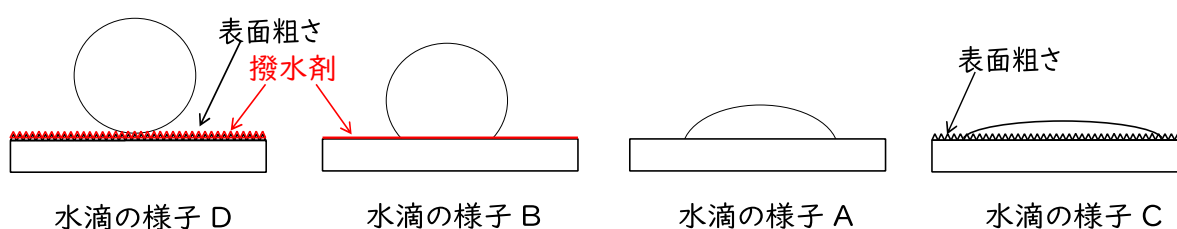


図 6 予想される水滴の形状

水滴の様子 D が超撥水状態です。以下、水滴の様子 B、A、C の順に水滴が引っ張られて伸びた状態 (濡れ広がる) はずです (図 6 ですが実際は水滴 D と水滴 B の違いはそれほど大きくありません。これは撥水剤塗布による撥水剤由来の粗さが付与されるためと考えられます。よく観察すると差が見えるはずです)。

- ⑤ 時間が余ったらキムワイプでも、普通紙でも撥水剤の塗布の有無による水滴の様子の違いを観察してみてください。 以上