

# 光触媒による宇宙機のコンタミネーションの分解

静岡大学 大学院工学領域

下迫 直樹

## 1. はじめに

宇宙機の多くは、宇宙空間で主に光を観測している。しかし、これらの宇宙機による観測データが時間の経過とともに劣化することが報告されている。図1に太陽観測衛星「ひので」のスループットの変化を示す<sup>1)</sup>。時間の経過とともに、スループットが徐々に減少していることが確認できる。この観測データの劣化は、宇宙機に使用されている有機材料から放出された有機物の付着、すなわち、分子状コンタミネーションが原因であると結論付けられている<sup>2)</sup>。

宇宙機は軽量化のために様々な有機材料を使用しており、これらの材料に含まれている未反応物質や添加剤が宇宙空間で放出される。このアウトガスがミラーやレンズなどの観測系に付着することで、観測光を散乱・吸収し、観測データの劣化を引き起こす。これを分子状コンタミネーションと呼ぶ。一方で、塵や埃などが該当する粒子状コンタミネーションも問題となっているが、本研究では分子状コンタミネーションに焦点を当てるため、以下では「コンタミネーション」は分子状コンタミネーションを指すこととする。なお、宇宙機のコンタミネーションに関する詳細は Ref. 3 が参照されたい。

我々は、宇宙機のコンタミネーション対策として光触媒に着目している。光触媒は光エネルギーを利用して、付着した有機物を分解することができる。光触媒材料として広く知られるTiO<sub>2</sub>はすでに実用化されており、ホームセンターなどで入手可能である。地上環境で実績のある光触媒であるが、宇宙という過酷な環境における動作確認が必要となる。本研究では特に真空環境に着目した。光触媒による分解反応には、大気中の酸素や水も関与しており、それらが存在しない場合には光触媒活性が著しく低下することが報告されている<sup>4)</sup>。そのため、真空環境では光触媒は有効ではないと思われるかもしれないが、宇宙機における汚染物質の量は地上に比べて非常に少なく、かつ、有機材料からの汚染物質の放出レートは年単位の時間スケールであり非常に遅い<sup>5)</sup>。このため、たとえわずかでも分解が進めば光触媒は宇宙機のコンタミネーション対策に十分に有効であるといえる。

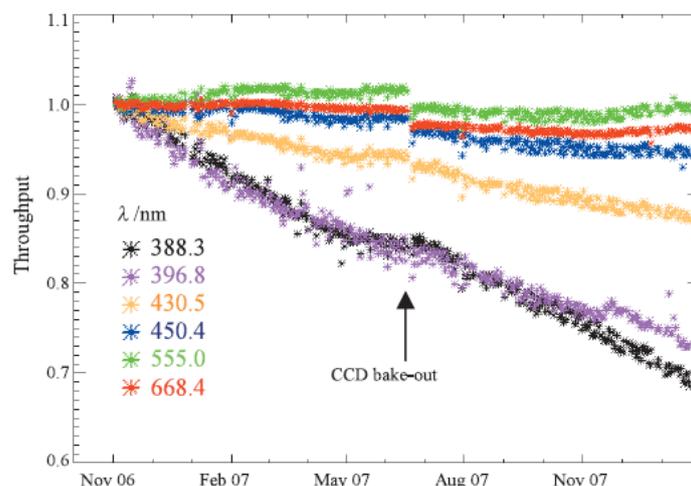


図1 太陽観測衛星「ひので」のスループットの変化<sup>1)</sup>。

表 1 MoO<sub>3</sub> 作製の RF スパッタリングのパラメータ.

真空度	1.2×10 <sup>-2</sup> Torr
基板温度	室温
雰囲気	Ar: 50 sccm, O: 10 sccm
電力	50 W
ターゲット	MoO <sub>3</sub>
基板	QCM
スパッタ時間	60 min

本研究では、光触媒材料として、TiO<sub>2</sub>より大きな酸化力を持つ MoO<sub>3</sub>を使用し、大気中および真空中における光触媒活性を評価した。光触媒活性の評価には、水晶振動子マイクロバランス (QCM) 法を用いた。QCM は、石英の共振周波数変化から付着物の質量変化をナノグラムオーダーでリアルタイムにモニタリングできる。通常、QCM は真空蒸着などで堆積中の薄膜の重量増加を測定し、成膜速度を求めるために使用される。しかし、本研究では光触媒による汚染物質の質量減少を利用して、光触媒活性の評価に活用した。これまでの研究では、QCM 上に TiO<sub>2</sub> 粒子を固定化し、汚染物質の質量減少から光触媒活性を見積もった<sup>6)</sup>。

## 2. 実験方法・試料作製

MoO<sub>3</sub> 薄膜は RF スパッタリング法で QCM 上に作製した。スパッタリング時のパラメータを表 1 に示す。作製後、MoO<sub>3</sub>/QCM 試料は大気中にて 1 時間、100~400℃でアニールした。光触媒活性評価の汚染物質としてクエン酸を用いた。大気環境における分解では、MoO<sub>3</sub>/QCM に ~5 μg/cm<sup>2</sup> のクエン酸を真空蒸着し、LED を用いて UV 光を照射しながら、試料の質量減少を QCM によってリアルタイムにモニタした。一方で、真空環境における分解実験では、~50 μg/cm<sup>2</sup> のクエン酸を蒸着し、真空環境下において UV 光を照射した。

## 3. 実験結果

図 2 に MoO<sub>3</sub>/QCM のクエン酸の質量減少のアニール温度依存性を示す。QCM 単体の質量減少は光分解や熱による蒸発によるものであり、MoO<sub>3</sub> の質量減少はこれらに加えて光触媒によ

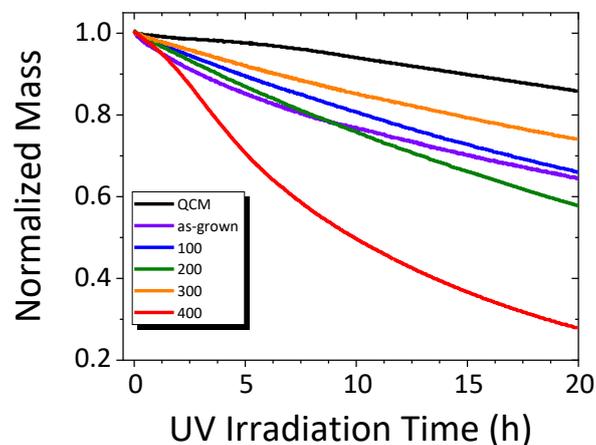


図 2 MoO<sub>3</sub>/QCM のクエン酸の質量減少のアニール温度依存性.

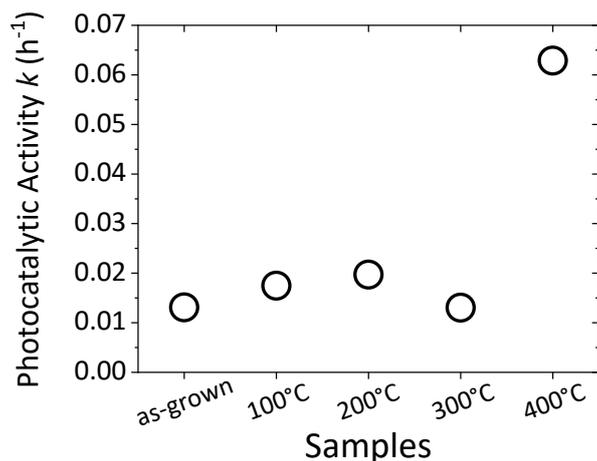


図3 MoO<sub>3</sub>/QCM の光触媒活性のアニール温度依存性.

る分解によるものも含まれる. MoO<sub>3</sub> の質量減少が QCM 単体と比べて大きいため, 本研究で作製した MoO<sub>3</sub> 試料が光触媒活性を示す. 光触媒活性  $k$  を比較するために, 減衰曲線を単一指数関数  $M(t)/M_0 = \exp(-kt)$  でフィッティングした. ここで,  $M(t)$  は紫外線照射時間  $t$  における質量,  $M_0$  は初期質量である. フィッティングによって見積もられた光触媒活性  $k$  のアニール温度依存性を図 3 にまとめた. これらの値は, QCM 単体の  $k$  値を差し引くことによって光分解や熱による蒸発の影響を取り除いている. すべてのアニール温度において, 光触媒活性を示すことがわかる. 中でも 400°C アニールの試料は最も高い光触媒活性を示した. 400°C アニールで活性が最大になった理由はアニールに伴う結晶構造の変化だと思われる<sup>7)</sup>.

次に, 最も活性の高い 400°C アニールの試料を用いて真空環境下における光触媒活性を評価した. 図 4 に真空環境下における MoO<sub>3</sub>/QCM の相対質量の減少を示す. なお, この減衰は光触媒分解による減衰のみを議論するために, 大気中の結果と同様, UV 照射した QCM 単体の減衰を引いている. 真空環境下においても光触媒分解によって, 汚染物質を分解していることがわかる. しかし, その減衰速度は徐々に低下しており, その相対質量  $\sim 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  で分解が停止するような傾向を示した. 付着量は  $\sim 50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  であるため, 付着している汚染物質のすべてを分解する前に分解が停止する. 図 5 に真空環境下分解後の試料の写真を示す. 分解後では試料は黒く変質していることがわかる. また,  $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  分解した場合と  $11.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  分解した場合で

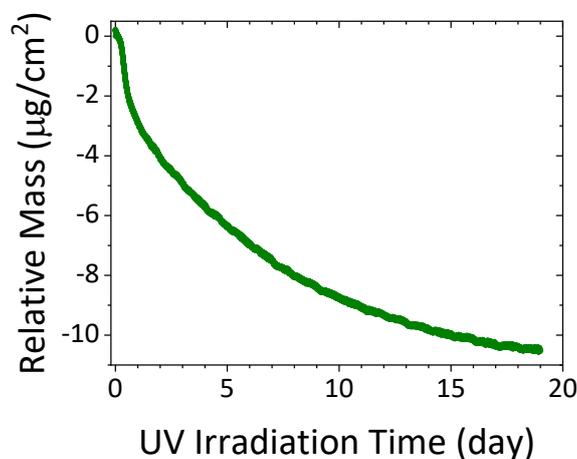


図4 真空環境下における 400°C アニールした MoO<sub>3</sub>/QCM の相対質量の UV 照射時間依存性.

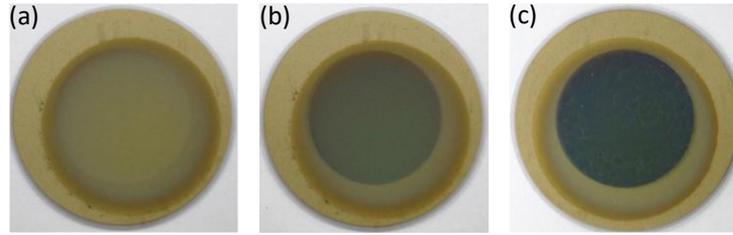


図5 (a) クエン酸蒸着後, (b) 分解量  $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ,  
(c) 分解量  $11.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  後の  $\text{MoO}_3/\text{QCM}$  の写真.

は、分解量が多い場合ではさらに黒色化が進んでいることがわかる。

一般的に、光触媒中に  $e^-$  と  $h^+$  が光励起され、 $e^-$  は大気酸素によって消費され、 $h^+$  が汚染物質を分解するといわれている。真空環境下では、大気酸素が存在しないために、 $e^-$  の消費が進まずに、 $e^-$  と  $h^+$  間の再結合確率が上昇するため、分解が停止すると考えられる。また、大気酸素が存在しない場合、光触媒自身の酸素を分解に使用することが知られており、本研究の場合でも、励起電子は自身の酸素を消費することで、光触媒分解が真空環境下においても進んでいると考えられる。酸素を消費した結果、 $\text{MoO}_3$  中に多くの  $\text{Mo}^{5+}$  が生成され、図5のように試料が黒色化したと考えられる。汚染物質の分解量が少ない場合では、図5に示すように中間色のグレーになるため、分解時に酸素が消費されるという考察と矛盾はない。酸素の消費には限界があるため、分解速度が徐々に減少し、分解が停止する傾向を示したと考えられる。

#### 4. まとめ

QCM 上に RF スパッタリング法によって  $\text{MoO}_3$  を作製し、真空環境下における光触媒活性を QCM 法によって評価した。大気中での分解実験によって、 $400^\circ\text{C}$  アニールの試料が最も活性が高いことが明らかとなった。真空環境下での分解実験によって、 $\text{MoO}_3$  は自身の酸素を消費することで、クエン酸を分解していることがわかった。自身の酸素を活用すれば、真空環境下においても十分に汚染物質の分解できる。一方で、これでは「光触媒」とは言えず、自身の酸素を消費せず、分解が停止しない真空環境対応の光触媒の開発が望まれる。

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

#### 参考文献

- 1) 浦山文隆, 矢野敬一, 山中理代, 宮崎英治, 木本雄吾, *日本航空宇宙学会論文集* **56**, 543 (2008).
- 2) A. C. Tribble, “Fundamentals of Contamination Control”, SPIE Publication (2000).
- 3) 例えば, 宮崎英治, *空気清浄* **49**, 4 (2011).
- 4) A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515 (2008)
- 5) NASA, “Space Station External Contamination Control Requirements”, SSP30426 (1994).
- 6) N. Shimosako, H. Sakama, T. Dotani, *Acta Astronaut.* **213**, 29 (2023).
- 7) N. Shimosako, K. Takahashi, H. Sakama, *Thin Solid Films* Submitted.