

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 15 日現在

機関番号：32621

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15211

研究課題名（和文）宇宙機の汚染除去を目指した真空環境下で長期間機能する光触媒の開発

研究課題名（英文）Development of photocatalysts that can work for a long time in vacuum for decontamination of spacecraft

研究代表者

下迫 直樹 (Shimosako, Naoki)

上智大学・理工学部・研究員

研究者番号：80838095

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：真空環境下で光触媒活性が低下する原因解明のため、二酸化チタンによるメチルレッドの分解実験を行った。その結果、真空環境下では活性酸素種、ラジカル連鎖反応が生じない、光触媒活性が低下することを明らかにした。  
また、水晶振動子マイクロバランスを用いた光触媒活性の評価や、窒化ガリウムとジルコニアの基本的な光触媒活性の評価も行った。水晶振動子マイクロバランスを用いて汚染物質の質量減少から光触媒活性を評価することに成功し、窒化ガリウムの光触媒活性は二酸化チタンと同程度、ジルコニアの光触媒活性は二酸化チタンの10倍以上であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

真空環境下で光触媒活性が低下する原因解明は、真空環境下でより長期間動作する光触媒の開発に貢献できると考える。また、水晶振動子マイクロバランスを用いた光触媒活性の評価は、宇宙機用光触媒の光触媒活性評価の標準的な手法となると考えられるため、今後の宇宙機用光触媒の開発を加速させると考える。窒化ガリウムとジルコニアの基本的な光触媒活性の評価は、これまで地上では利用されてこなかった光触媒材料の宇宙利用の可能性を見出した。これらの成果は、宇宙航空の分野のみならず、光触媒の分野にも貢献したと考える。

研究成果の概要（英文）：In order to apply photocatalysis to the contamination control of spacecrafts, we conducted a degradation experiment of methyl red by titanium dioxide to elucidate the cause of the decrease in photocatalytic activity under vacuum condition. As a result, we found that the photocatalytic activity decreases under vacuum condition due to the lack of reactive oxygen species and the absence of radical chains of oxygen molecules.  
We also evaluated the photocatalytic activity using quartz crystal microbalance and the basic photocatalytic activity of gallium nitride and zirconia. We succeeded in evaluating the photocatalytic activity based on the mass loss of contaminants using quartz crystal microbalance, and found that the photocatalytic activity of gallium nitride was comparable to that of titanium dioxide and that of zirconia was 10 times higher than that of titanium dioxide

研究分野：コンタミネーション

キーワード：宇宙機 コンタミネーション 汚染 光触媒 真空 窒化ガリウム ジルコニア

## 1. 研究開始当初の背景

宇宙機の多くは「光」を観測することでデータを取得しているが、その光学測定観測強度値が、時間とともに減少することが報告されている [A. C. Tribble, “Fundamentals of Contamination Control” (SPIE, 2000).]. その測定値低下は、例えば、太陽観測衛星「ひので」では4年で最大70%に達している [浦山文隆他, 日本航空宇宙学会論文集 56, 543 (2008).]. これらの光学系の劣化は、宇宙機の有機材料から放出された汚染物質の付着が原因だと結論付けられている. この宇宙機のコンタミネーションの問題は、1960年代から認識されており、その課題に取り組んでいるが、今に至るまで対処療法的な対策しかなく、本質的な解決には至っていない.

我々は、宇宙機のコンタミネーション対策として、光触媒に着目した. 光触媒として現在最も使用されている  $\text{TiO}_2$  は、すでに身近なところで数多く利用されている.  $\text{TiO}_2$  は UV 光が照射されることによって、電子・正孔対が励起され、その電子・正孔が表面まで拡散し、有機物を酸化することで、最終的に有機物を  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{CO}_2$  まで分解できる. 光触媒は、地上では既に応用されているが、宇宙環境は地上とは著しく異なる環境であるため、宇宙環境においても光触媒が高活性に動作するか、宇宙機のコンタミネーション除去への有効であるかどうかを確認する必要がある.

光触媒反応には酸素と水が関与するため、真空環境下は光触媒に大きな影響を与えると考えられる.  $\text{Ar}$  中や真空中では  $\text{O}_2$  中に比べて、光触媒活性の低下することが報告されており、我々の測定においても、真空環境下では大気環境下に比べて、分解速度が徐々に低下し、約1日で分解が停止することが明らかとなった.

## 2. 研究の目的

軌道上にて、打ち上げ後数カ月から数年に渡って、汚染物質付着量は増加している [坂東貴政他, 第55回宇宙科学技術連合講演会講演集, JSASS-2011-4254 (2011), 堂谷忠靖他, 第53回宇宙科学技術連合講演会講演集, JSASS-2009-4265 (2009).]. そのため、長期間にわたって光触媒活性が維持できる光触媒の開発が望まれる. 本研究の目的は、より長期間機能する光触媒を開発するために、真空環境下で分解が停止する原因を明らかにし、真空環境下で長期間機能する光触媒を開発することである.

## 3. 研究の方法

真空環境下で分解が停止する原因を解明するために、真空環境下にて、 $\text{TiO}_2$  によるメチルレッド (MR) の分解実験を行った.  $\text{TiO}_2$  は石英ガラス基板上にゾルゲル法で作製された. その後、 $\text{TiO}_2$  試料の表面にアセトンで希釈した MR をスピコートした. 真空環境下で試料に UV 光を照射し、MR の吸光度変化を観測することで光触媒活性を評価した. 加えて、UV 照射時に  $\text{TiO}_2$  の電気抵抗をモニタした. MR の分解は  $\text{TiO}_2$  薄膜試料のほかに、 $\text{TiO}_2$  粉末試料でも行い、MR の光触媒分解による質量変化及び、ガスクロマトグラフィー-質量分析法 (GC/MS) によって、MR の分解生成物を調べた.

上記の光学測定的手法では、 $\text{TiO}_2$  の光吸収のない、可視光より長波長の領域に特徴的な光吸収を持つ汚染物質にしか適応できないため、水晶振動子マイクロバランス (QCM) を利用した汚染物質の質量減少による光触媒活性の評価を試みた. QCM 上に  $\text{TiO}_2$  をゾルゲル法で作製し、その光触媒活性を汚染物質の質量変化を観測した.

$\text{TiO}_2$  以外の光触媒の有効性を評価するために、 $\text{GaN}$  と  $\text{ZrO}_2$  の光触媒活性を評価した.  $\text{GaN}$  薄膜は市販されているサファイア基板に成膜された試料を使用し、 $\text{ZrO}_2$  薄膜は石英ガラス上にゾルゲル法で作製した.  $\text{GaN}$  の光触媒活性はメチレンブルー (MB) の分解実験によって評価・比較した.  $\text{ZrO}_2$  の場合は、MR を  $\text{ZrO}_2$  の上にコートし、重水素ランプ (UV-C) を照射し、分解実験を行った.

## 4. 研究成果

当初の最終目的である、真空環境下で長期間機能する光触媒の開発は達成することはできなかったが、真空環境下が光触媒活性に与える影響を解明し、真空環境下で長期間機能する光触媒の開発の基盤となる成果を上げることができたと考えている. 以下に成果を報告する.

### (1) $\text{TiO}_2$ による MR の光触媒分解の真空環境の影響

図1は  $\text{TiO}_2$  にコートされた MR の吸光度スペクトルの UV 光照射時間依存性である. 大気中では、MR の吸光度は完全に0となり、 $\text{TiO}_2$  は MR を完全に分解することができる. しかし、真空環境下では、

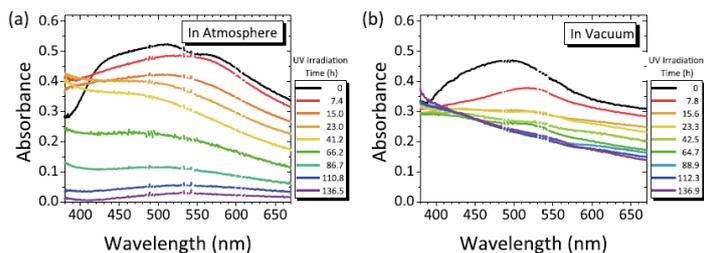


図1: 大気・真空環境下での MR 吸光度変化

スペクトルが変化せず、分解が停止することがわかる。この結果から、真空環境下では、 $\text{TiO}_2$  は MR を中間生成物へは分解することができるが、中間生成物をそれ以上分解できないことがわかる。GC/MS と MR の光触媒分解に質量減少、分解中の  $\text{TiO}_2$  の電気抵抗値変化の結果から、 $\text{TiO}_2$  表面に残留した中間生成物は、ベンゼン環を1つ持つ分子であると考えられ、中間生成物を真空環境下で分解できない原因は、活性酸素種の欠如や酸素分子のラジカル連鎖が生じないためであると考えられる [N. Shimosako, *et al. Acta Astronaut.* 178, 693 (2021).].

### (2) QCM による光触媒活性の評価

図2はQCM上に成膜した $\text{TiO}_2$ によって分解されたオレアミドのQCM周波数変化である。 $\text{TiO}_2/\text{QCM}$ , Blank (w/UV), Blank (w/o UV) はそれぞれ、 $\text{TiO}_2$ による分解、紫外線照射あり、紫外線照射なしを表す。周波数増加は質量減少に比例するため、このすべてのデータで、QCM上の質量は減少している。 $\text{TiO}_2/\text{QCM}$ の周波数増加速度は、Blank (w/UV)に比べて大きい。 $\text{TiO}_2/\text{QCM}$ 上のオレアミドは、UV照射による光分解、UV照射に伴う加熱による蒸発、光触媒分解によって質量が減少したと考えられる。一方、Blank (w/UV)では光触媒作用はなく、前者2つの影響によって周波数が増加したと考えられるため、 $\text{TiO}_2/\text{QCM}$ とBlank (w/UV)の差が光触媒作用による質量減少である。我々はQCMによって汚染物質の質量変化から光触媒活性を評価することに成功した。この手法を用いれば、真空環境下で、様々な汚染物質に対して光触媒活性が定量的に評価できると考える [N. Shimosako, *et al. Proc. SPIE* 11489, 114809S-1 (2020).].

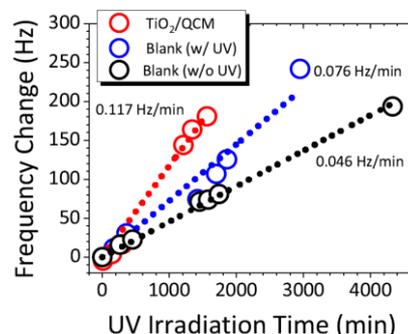


図2: QCM上に成膜した $\text{TiO}_2$ によって分解されたオレアミドのQCM周波数変化度変化。

### (3) GaN の光触媒活性の定量的評価

図3はGaN,  $\text{TiO}_2$ による光触媒分解、励起光による分解 (Blank), Blank と GaN の発光による分解 (Blank + PL) による MB 吸光度の UV 照射時間依存性である。GaN による分解時に GaN からの PL が観測された。一部の MB は GaN による光触媒作用によって分解される他に、GaN からの発光によって分解された可能性があった。そのため、GaN を MB の入ったシャーレの下に置き、GaN と MB は接触せずに、GaN の発光は MB に照射させるようにすることで、MB の PL と励起光による分解のみを取り出した。この MB の分解実験から、 $\text{TiO}_2$  と GaN の光触媒分解の量子収率を見積もると、 $\text{TiO}_2$  は 0.11%, GaN は 0.055% となった。GaN は PL によって励起キャリアの一部が損失しているにもかかわらず、 $\text{TiO}_2$  の半分程度の量子収率を示した。このことから、GaN は高活性な光触媒材料として期待できることを示す [N. Shimosako, *et al. AIP Adv.* 11, 025019 (2021).].

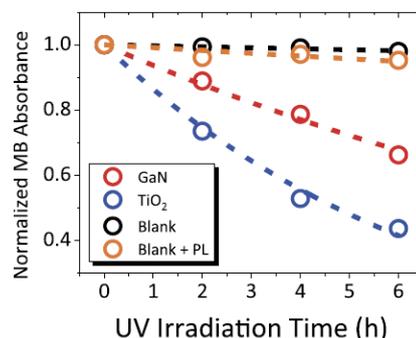


図3: GaN,  $\text{TiO}_2$ による光触媒分解、励起光による分解 (Blank), Blank と GaN の発光による分解 (Blank + PL) による MB 吸光度の UV 照射時間依存性。

### (4) $\text{ZrO}_2$ 薄膜の作製条件と光触媒活性の評価

$\text{ZrO}_2$  薄膜のアニール温度による特性変化と UV-C 照射下の光触媒活性を調べた。 $\text{ZrO}_2$  はアニール温度 500 度から 700 度で、正方晶と単斜層の混晶、700 度から 980 度で単斜層のみの構造を示した。また、500 度から 980 度の全アニール温度範囲で、膜に含まれる O 原子と Zr 原子の比は 2 を超えること、つまり、過剰酸素であることがわかった。図4は $\text{ZrO}_2$ の光触媒活性のアニール温度依存性と  $\text{TiO}_2$  薄膜の光触媒活性である。500 度から 700 度アニールの試料は 800 度以上の試料に比べて高い光触媒活性を示した。これは構造相転移による格子間型酸素の増加が原因だと考えられる。500 度から 700 度でアニールした試料は  $\text{TiO}_2$  の光触媒活性に比べて、約 10 倍高いことがわかった。この結果から、ワイドバンドギャップを持つ  $\text{ZrO}_2$  は UV-C 照射下では有望な光触媒材料であるといえる。

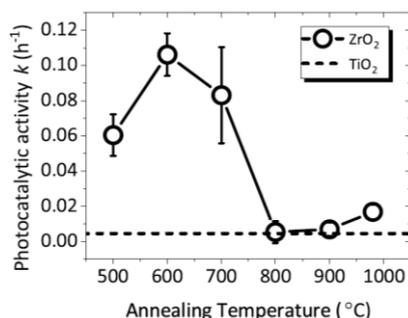


図4:  $\text{ZrO}_2$  の光触媒活性のアニール温度依存性。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

|  |                             |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>N. Shimosako, K. Yoshino, K. Shimazaki, E. Miyazaki, and H. Sakama   | 4. 巻<br>686                 |
| 2. 論文標題<br>Tolerance to electron beams of TiO <sub>2</sub> film photocatalyst  | 5. 発行年<br>2019年             |
| 3. 雑誌名<br>Thin Solid Films   | 6. 最初と最後の頁<br>137421-137421 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1016/j.tsf.2019.137421   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                   |
| 1. 著者名<br>N. Shimosako, M. Katoh, and H. Sakama  | 4. 巻<br>11489               |
| 2. 論文標題<br>Mass decrease in contaminants by photocatalytic decomposition of TiO <sub>2</sub> in vacuum               | 5. 発行年<br>2020年             |
| 3. 雑誌名<br>Proc. SPIE   | 6. 最初と最後の頁<br>114890S       |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1117/12.2567604  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                   |
| 1. 著者名<br>N. Shimosako, H. Sakama  | 4. 巻<br>178                 |
| 2. 論文標題<br>Influence of vacuum environment on photocatalytic degradation of methyl red by TiO <sub>2</sub> thin film | 5. 発行年<br>2021年             |
| 3. 雑誌名<br>Acta Astronautica  | 6. 最初と最後の頁<br>693-699       |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1016/j.actaastro.2020.10.003   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                   |
| 1. 著者名<br>N. Shimosako, H. Sakama  | 4. 巻<br>11                  |
| 2. 論文標題<br>Quantum efficiency of photocatalytic activity by GaN films  | 5. 発行年<br>2021年             |
| 3. 雑誌名<br>AIP Advances   | 6. 最初と最後の頁<br>025019-025019 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1063/5.0035628   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている（また、その予定である）  | 国際共著<br>-                   |

[学会発表] 計5件(うち招待講演 0件/うち国際学会 2件)

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>N. Shimosako, K. Shimazaki, E. Miyazaki, and H. Sakama                |
| 2. 発表標題<br>Decomposition of Oleamide by TiO <sub>2</sub> Photocatalyst in Vacuum |
| 3. 学会等名<br>32nd International Symposium on Space Technology and Science (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>下迫直樹, 吉野光祐, 加藤幹大, 坂間弘            |
| 2. 発表標題<br>TiO <sub>2</sub> 光触媒による汚染物質の重量減少 |
| 3. 学会等名<br>第63回宇宙科学技術連合講演会                  |
| 4. 発表年<br>2019年                             |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>加藤幹大, 下迫直樹, 坂間弘                          |
| 2. 発表標題<br>真空環境におけるTiO <sub>2</sub> 光触媒による汚染物質の重量減少 |
| 3. 学会等名<br>応用物理学会2020年春季大会                          |
| 4. 発表年<br>2020年                                     |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>N. Shimosako, M. Katoh, and H. Sakama   |
| 2. 発表標題<br>Mass Decrease in Contaminants by Photocatalytic Decomposition of TiO <sub>2</sub> in Vacuum |
| 3. 学会等名<br>SPIE Optical Engineering + Applications (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2020年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>下迫直樹, 坂間弘                      |
| 2. 発表標題<br>ZrO <sub>2</sub> 薄膜の基礎光触媒活性の評価 |
| 3. 学会等名<br>第64回宇宙科学技術連合講演会                |
| 4. 発表年<br>2020年                           |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|                           |                       |    |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|         |         |