真空中での光触媒によるコンタミネーション防止実験^{*1}

Study on Molecular Contamination Prevention by Using Photocatalysts under Vacuum Conditions

浦山 文隆^{*2}・古川 睦久^{*2}・小澤 清^{*3}・土佐 正弘^{*3}・木村 秀夫^{*3}
Fumitaka URAYAMA, Mutsuhisa FURUKAWA, Kiyoshi OZAWA, Masahiro TOSA and Hideo KIMURA

Key Words: Molecular Contamination, Photocatalyst, Vacuum, Ultraviolet

Abstract: To better understand the characteristics for preventing organic contaminants from accumulating on the critical surfaces of spacecraft, we studied on the effective prevention of molecular contaminants by using photocatalysts under ultraviolet irradiation and vacuum conditions. Squalene, tetra-methyl tetra-phenyl tri-siloxane, oleamide and diethylhexyl phthalate were used as model contaminants. TiO_2 particles and TiO_2 -coated substrates were used as photocatalysts. TiO_2 was effective in weight losses of all organics under the conditions. Transmittance of the TiO_2 -coated substrates increased depending on UV irradiation time.

1. はじめに

宇宙環境下において宇宙機用材料等から放出される分子状コンタミネーションは、宇宙機表面へ付着し、熱制御材の太陽光吸収率の増加や光学系の反射率・透過率の低下を引き起こし、ミッションへ悪影響を及ぼすことが知られている^{1,2)}。

軌道上でのコンタミネーション付着物の除去方法として、例えばハッブル宇宙望遠鏡や我が国の太陽観測衛星「ひので」では光学系を室温より若干高い温度で付着物を昇華させる³⁾などに見られるように、現時点で実用化されている手法は昇温のみである。また、原子状酸素による付着物の浸食現象による除去も期待されるが、原子状酸素フルエンスの微小な低軌道宇宙機のウェイク側や静止軌道衛星、探査衛星、月面では無効である。そこで、我々は宇宙に豊富にある太陽紫外線を有効活用し、特別な機構を必要としない光触媒によるパッシブなコンタミネーション防止に着目し、実験研究を進めている。半導体である光触媒に紫外線(UV)が当たると、価電子帯の電子が伝導帯へと励起し、電子と正孔が生じる。酸素と水がそれぞれ電子と正孔に反応し、活性酸素及びヒドロキシラジカルが有機分子を酸化分解すると言われている⁴⁾。これが光触媒によるコンタミネーション防止のメカニズムである。一方、自然の宇宙環境には水は存在しないが、宇宙機自体の材料からは有機物のほかに水も放出されている。我が国の Space Flyer Unit (SFU)では打上げから約3ヵ月間まで質量分析器により水が検出され続けており⁵⁾、宇宙機自体が水の供給源となる。日照時に宇宙機の温度が上がると有機物と一緒に水も放出される傾向

があり、光触媒によるタイムリーなコンタミネーション防止が期待できる。ただし、アウトガス放出レートは時間の経過とともに減少していく特徴がある^{6,7)}ため、アウトガス放出レートが高いミッション初期のみでもコンタミネーションの付着防止を図ることにより、結果的にミッションの長寿命化につながると期待される。また、国際宇宙ステーションなどの有人宇宙機では、船内の大気から収集した凝縮水を船外へ定期的に排水するため⁸⁾、光触媒にとっては貴重なリソースである。光触媒には有機物の酸化分解効果のほか、超親水性という特長もあわせ持ち⁹⁾、水が光触媒の表面に吸着した状態でアウトガスの到来を待ち受けることになる。

これまでの研究では、コンタミネーションモデル物質として炭化水素のアタクティック・ポリスチレン(MW ca 100,000)とスクアレン($\text{C}_{30}\text{H}_{50}$, MW 411)、光触媒として二酸化チタン TiO_2 粒子と水酸化チタン $\text{Ti}(\text{OH})_x$ 粒子を用いて真空中で UV 照射実験を行った。その結果、真空中においても TiO_2 と $\text{Ti}(\text{OH})_x$ の混合物は、低分子であるスクアレンの重量減少に有効であることを見出した¹⁰⁾。

本稿では、「ひので」使用材料から放出されるアウトガス成分などをモデル物質として、これら光触媒粒子によるモデル物質の重量減少の効果を確認するとともに、 TiO_2 薄膜によるコンタミネーション防止効果として可視光透過スペクトル特性を分析し評価した結果をまとめている。

2. 光触媒の合成

真空中での光触媒によるモデル物質の重量変化を電子天秤で検出し易くするため、光触媒薄膜よりも有機物との接触面積が大きくなる粒子を実験に用いた。光触媒の種類としては、日本アエロジル社の TiO_2 超微粒子 P25 (平均粒径約 21 nm)、三塩化チタンとアンモニア水から $\text{Ti}(\text{OH})_x$ 粒子($x =$

^{*1}©2007 日本航空宇宙学会

平成 19 年 7 月 31 日原稿受理

^{*2}国立大学法人 長崎大学大学院

^{*3}独立行政法人 物質・材料研究機構

3.2)を合成し、250℃で24時間熱処理したものを用いた¹⁰⁾。後者は、熱処理後に乳鉢ですり潰したものの視認できる程度の粒径(およそ100 μm以下)であった。第1図に示す粉末X線回折(XRD)測定結果からアナターゼ型TiO₂のピークが見られるため、合成・熱処理を行った粒子はアナターゼ型TiO₂とアモルファスのTi(OH)_xの混合物¹¹⁾と推測される。

次に、ゾル・ゲル法によりCaF₂基板にTiO₂薄膜をコーティングした。原料にはチタン酸イソプロピル(TTIP)、2-プロパノール(*i*-PrOH)、2-メチル-2-プロパノール、エタノール(EtOH)、ジエタノールアミン(DEA)を用いた。TTIPを*i*-PrOHに溶解し、窒素雰囲気下でDEAを添加した後に室温で2時間攪拌した¹²⁾。この溶液を用いてスピンコート法(2500 rpm, 30秒間)により7 mm四方のCaF₂基板(UVグレード)及びSiO₂基板にコーティングし、100℃で20時間乾燥、500℃で1時間の結晶化熱処理を行った。代表的な宇宙機構造部材であるAl合金A2024に2滴コーティングしたときはSEM断面観察より200 μm厚であった。そのときのTTIP濃度を半分、1滴としたため、厚さは50 μm程度と推測される。XRD測定結果からアナターゼ型のピークが観察された。CaF₂基板にコーティングしたTiO₂薄膜サンプルの紫外・可視(UV/VIS)透過率スペクトルを第2図に示す。波長約340 nm以下にTiO₂薄膜による強い吸収が見られた。

第1図 Ti(OH)_x粒子の熱処理前後のXRD測定結果

第2図 TiO₂薄膜/CaF₂基板のUV/VIS透過率スペクトル

3. 実験

UV照射実験装置の概観を第3図に示す。到達真空度は10⁻⁴ Paである。光源には三栄電機製作所の200 W水銀キセノン光源UVF-203Sを用い、波長245~475 nm, 中心波長

365 nmの紫外・可視光を照射することができる。UV強度測定には波長290~390 nmを範囲とするカスタムのUV-340を用い、サンプル位置でのUV強度を適宜測定した。

コンタミネーションモデル物質にはスクアレンのほか、「ひので」使用材料のアウトガス成分であるオレアミド(C₁₈H₃₅NO, MW 281), フタル酸ジエチルヘキシル(DEHP, C₂₄H₃₈O₄, MW 391), テトラメチル・テトラフェニル・トリシロキサン(MPS, C₂₈H₃₂O₂Si₃, MW 485)を用いた。これらの化学構造を第4図に示す。

光触媒粒子を用いたサンプルは次のように作成した。光触媒粒子をEtOHに懸濁しシャーレまたはCaF₂基板に滴下後EtOHを蒸発させ、その後、常温で液体のスクアレンまたはMPSを滴下した。常温で固体のオレアミドについては、EtOHに溶解しシャーレに滴下後EtOHを蒸発させた。これらの方法により、光触媒粒子と有機物の重量比をある程度コントロールすることができる。一方、TiO₂薄膜に関しては、1~2 mgのオレアミド、DEHPを付着させた。

第3図に示すように真空中でサンプルにUVを照射し、UV照射前後のサンプルの重量を電子天秤で測定した。光触媒粒子を用いたサンプルの作成に当たっては、秤量時における光触媒の吸湿の影響を少なくするため、光触媒の重量パーセントが極力少なくなるように調製した。そのほか、島津製作所のMPS-2400による基板サンプルのUV/VIS透過率スペクトル測定、日本分光のFT/IR-8000による赤外(IR)透過スペクトル測定を行った。

第3図 UV照射実験装置の概観

第4図 コンタミネーションモデル物質の化学構造

4. 結果と考察

4.1 光触媒微粒子 まず、前報¹⁰⁾で使用したスクアレンを用いて、UV 照射時間と光触媒粒子による重量減少効果の関係を調べた。真空中 UV 照射によるスクアレンの重量減少率を第 5 図に示す。第 5 図の Equivalent Sun Days (ESD) は、波長 290~390 nm での UV 強度と照射時間から換算したエアマスゼロでの等価太陽照射日数である。ここでは、スクアレンの初期重量を 20~40 mg とし、光触媒を 4~18 wt% とした。TG-DTA より $\text{TiO}_2/\text{Ti}(\text{OH})_x$ 粒子は 10 wt% 程度¹⁰⁾、P25 超微粒子は 2 wt% 弱の保水力を有したため、スクアレンと $\text{TiO}_2/\text{Ti}(\text{OH})_x$ の混合物に対する大気中水分の影響は最大でも 1.8 wt% と推測される。UV 照射時間に伴い、どのサンプルにおいても重量減少率が高くなる傾向があった。また、スクアレン単体よりも、光触媒粒子を添加したサンプルの重量減少率のほうが高くなった。重量減少の要因としてスクアレン自体の蒸発もあるが、真空中 UV 非照射下でのスクアレンの重量減少率は 39 時間で 0.2 wt% にも満たなかった。また、第 6 図に示すように、UV 照射前のスクアレン(二重結合数 6)には波長約 300 nm 以下に吸収があるため、本実験に使用した UV 光源により光化学反応を起こし得る必要条件を満たしており、かつ、UV 照射後のスクアレンでは波長約 350 nm 以下での UV 吸収が増加した。したがって、第 5 図に示すスクアレン単体の重量減少は蒸発よりも光分解に起因するものと推測される。一方、前報¹⁰⁾では TiO_2 と $\text{Ti}(\text{OH})_x$ の組合せがスクアレンの重量減少に効果的であると報告したが、今回の実験により TiO_2 (P25) のみの場合でも効果があることが判った。第 7 図に UV 照射前後のスクアレンの FTIR 透過スペクトルを示す。いずれのサンプルにおいてもそれぞれ 1732, 1720 cm^{-1} にカルボニル基 R-CHO, R-CO-R' による吸収¹³⁾が見られた。大気中でスクアレンに UV を照射するとこれらカルボニル基が生じたとの報告もある¹⁴⁾。真空チャンバからサンプルを取り出した後に FTIR 分析を行っているため、大気曝露による酸化の影響もあると考えられるが、P25 を添加したサンプルのほうが若干ながら酸化が進んでいる傾向が見られ、真空チャンバ中でも酸化が起きていると推測される。真空中で酸化が起こるためには酸素や水が必要であるが、前述の TG-DTA データから $\text{TiO}_2/\text{Ti}(\text{OH})_x$ 自体が有機物の分解に関与する水の供給源になり得ると考えられる。P25 は $\text{TiO}_2/\text{Ti}(\text{OH})_x$ よりも保水力に劣るが、第 5 図に示すように P25 を添加したサンプルの重量減少率は $\text{TiO}_2/\text{Ti}(\text{OH})_x$ よりも高くなった。これは、P25 超微粒子(比表面積約 50 m^2/g)とスクアレンの接触面積が $\text{TiO}_2/\text{Ti}(\text{OH})_x$ 粒子(比表面積の概算値 0.01 m^2/g)の場合よりも大きく、化学反応がより生じやすい条件であった可能性がある。そのほか、酸素が関与している可能性もある。酸素の起源については諸説あり、超高真空下でも残

留酸素分子が関与する説¹⁵⁾、 TiO_2 結晶表面近傍の格子酸素が抜けて関与する説¹⁶⁾、 TiO_2 表面の水酸基が関与する説¹⁷⁾、がある。酸素が関与するとしても光触媒粒子の比表面積が重要なファクタと考えられる。我々が実施した実験では重量減少の主要因を特定することはできなかったが、 10^{-4} Pa 程度の真空中でも光触媒によるスクアレンの重量減少効果があったと言える。

第 5 図 UV 照射によるスクアレンの重量減少率

第 6 図 UV 照射前後のスクアレンの UV/VIS 透過スペクトル

第 7 図 UV 照射前後のスクアレンの FTIR 透過スペクトル

次に、「ひので」に使用されている材料からのアウトガス成分である MPS 及びオレアミドを対象として、光触媒粒子を用いて実験を行った。MPS 及びオレアミドの重量減少に

対する光触媒粒子の効果をそれぞれ第8, 9図に示す。MPSの初期重量は30 mg 前後、オレアミドは80 mg 前後であった。第10, 11図にはUV照射前後のMPS及びオレアミドのUV/VIS透過スペクトルをそれぞれ示す。スクアレンと同様、4つのフェニル基を有するMPS、1つのカルボニル基と1つの二重結合を有するオレアミドにもUV光源波長域に吸収があり、第8, 9図より真空中UV非照射下での蒸発量も比較的少なかった。また、第10, 11図より、波長300 nm以上で真空中UV照射後の吸収が増加傾向にあった。したがって、MPS、オレアミド単体の重量減少は蒸発というよりも光化学反応に起因すると考えられる。

MPSに関しては、波長253.7 nmのUVを照射すると、 H_2 と CH_4 が脱離するとの報告がある¹⁸⁾。実験に使用したUV光源の最短波長は245 nmであり、5 eVのエネルギーがある。MPS中のSi-O, Si-Phenyl (Ph), C-H, Si- CH_3 の結合エネルギーはそれぞれ8.3, 5.8, 4.5-4.8, 3.1 eVとされており^{19, 20)}、C-H, Si- CH_3 結合の切断が可能となる。UVにより切断された $\cdot H$, $\cdot CH_3$ がそれぞれ再結合し、 H_2 , CH_4 が脱離すると推測される。このため、選択的なMPSの化学結合の切断が予想されたが、FTIR透過スペクトルではそのような傾向は示されなかった。重量減少に関しては、 $TiO_2/Ti(OH)_x$ 粒子の顕著な効果は見られなかった。これは、光触媒粒子によるUV遮蔽効果が現れ、MPS自体の光分解を阻害していた可能性がある¹⁰⁾。一方、P25超微粒子に関してはスクアレンと同様に重量減少効果が見られた。

オレアミドに関しては、スクアレンやMPSに比べて重量減少率が小さかった。スクアレン、MPSは標準状態で透明な液体であり、オレアミドは白い固体である。オレアミドをホットプレートで100℃近くに加熱すると透明な液体になった。室温の真空チャンバ内ではオレアミドは白いままの状態であった。このことから、オレアミドは真空中でも室温では固体と推測される。液体の有機物と比べ、UVにより固体の有機物にラジカルが生じても拡散して他のラジカルに会合し難く、元の状態に戻り易いと考えられる。したがって、スクアレンやMPSに比べてオレアミドのラジカルと活性酸素、ヒドロキシラジカル、あるいはオレアミドのラジカル同士が会合し難く、重量減少が進行し難い可能性がある。

第8図 MPSの重量減少率

第9図 オレアミドの重量減少率

第10図 UV照射前後のMPSのUV/VIS透過スペクトル

第11図 UV照射前後のオレアミドのUV/VIS透過スペクトル

4.2 光触媒薄膜 前節では光触媒粒子がコンタミネーションモデル物質の重量減少に効果があることを確認した。ここでは、重量減少及び可視光透過率に対する光触媒薄膜の効果を確認した。モデル物質にはオレアミド及び DEHP

(標準状態で液体)を用いた。DEHP も「ひので」使用材料から放出されるアウトガス成分である。アナターゼ型 TiO_2 の屈折率は 2.6⁹⁾、DEHP は 1.485 であるため、 $\text{TiO}_2/\text{CaF}_2$ 基板に DEHP を塗布すると DEHP が反射防止膜として作用し、第 2 図に示す透過率よりも大きくなる現象があった。透過率変化を指標として光触媒によるコンタミネーション防止効果を評価するに当たり、このような現象は評価をより困難にした。そのため、1) モデル物質を塗布した $\text{TiO}_2/\text{CaF}_2$ 基板、2) $\text{TiO}_2/\text{CaF}_2$ 基板、3) モデル物質を塗布した CaF_2 基板、4) CaF_2 基板、の計 4 サンプルを 1 つのシャーレ内に入れ、真空中 UV 照射実験を行った。No.1, 3 に関しては重量変化を測定し、No.2, 4 に関しては UV/VIS 透過スペクトル測定を行った。モデル物質を塗布していない No.2, 4 の基板には、隣の基板上的モデル物質からの光分解物や蒸発物に加え、真空チャンバ自体からのコンタミネーションが入射すると考えられる。UV 照射による各モデル物質の重量変化を第 12, 13 図、透過光強度変化を第 14, 15 図に示す。第 14, 15 図中の波長は「ひので」可視光磁場望遠鏡の観測波長である。UV/VIS 分光光度計による透過光強度の測定誤差は±0.01 である。第 12, 13 図より、 TiO_2 薄膜上のモデル物質の重量減少率はモデル物質単体よりも若干上回ったが、光触媒粒子に比べると TiO_2 薄膜によるモデル物質の重量減少効果は少なかった。これは、 TiO_2 薄膜と有機物の接触面積が光触媒粒子の場合よりも小さくなるためと考えられる。一方、透過光強度に関しては、第 14, 15 図に示すように、 $\text{TiO}_2/\text{CaF}_2$ 基板では増加傾向を示し、 CaF_2 基板では減少傾向を示した。また、 $\text{TiO}_2/\text{CaF}_2$ 基板では長波長よりも短波長の透過光強度のほうが大きくなる傾向を示し、 CaF_2 基板ではその逆となった。第 15 図より、いずれの基板においても大気中で UV を照射しアセトンで洗浄すると元の透過光強度に戻った。これらの傾向は $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 基板、 SiO_2 基板でも同様であった。光触媒をコーティングしていない CaF_2 、 SiO_2 基板にはコンタミネーションが付着し、時間の経過とともに短波長側の透過光強度が徐々に低下している²⁾と推測される。 $\text{TiO}_2/\text{CaF}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 基板の透過光強度増加の原因としては、1) ゼル・ゲル法で合成した TiO_2 薄膜内に原料の有機物が含有され、真空中 UV 照射により分解除去された、2) 低屈折率の付着物が反射防止膜として作用した、が挙げられる。

TiO_2 薄膜内に残留した原料の有機物が原因であるならば、アセトン洗浄前後で透過光強度は変化しないと考えられるが、第 15 図よりほぼ元の状態に戻ったためこれが主要因とは考え難い。

次に反射防止膜効果について考察する。DEHP の屈折率を 1.485、 TiO_2 薄膜を 2.6、付着物の光吸収率をゼロと仮定して反射防止膜効果²¹⁾を計算すると第 16 図の通りとなる。

第 16 図では波長が短いほど透過光強度が高くなる傾向を示しており、第 14, 15 図の $\text{TiO}_2/\text{CaF}_2$ 基板の傾向と一致している。また、付着物が除去されると透過光強度は 1 となるが、第 15 図よりアセトン洗浄後に透過光強度がほぼ元の状態に戻っており、これについても傾向が一致している。さらに、第 13 図に示すように、 $\text{TiO}_2/\text{CaF}_2$ 基板上的 DEHP は完全に分解されずに約 5 wt% 残留した。したがって、真空中で TiO_2 薄膜は付着物を完全に分解できず、一部残留してしまったものが反射防止膜として作用した可能性がある。

第 12 図 オレアミドの重量変化

第 13 図 DEHP の重量変化

第 14 図 オレアミド周辺に置いた基板の透過光強度変化

第 15 図 DEHP 周辺に置いた基板の透過光強度変化

第 16 図 付着物の反射防止膜効果 (計算値)

5. む す び

TiO₂ 粒子及び TiO₂ 薄膜は、真空中 UV 照射下でのコンタミネーションモデル物質(スクアレノ, MPS, オレアミド, DEHP)の重量減少に効果があることがわかった。また、原因の特定には至っていないが、TiO₂ 薄膜サンプルの透過光強度は時間の経過とともに増加していく傾向があることがわかった。

本研究では、熱制御材や光学系への光触媒の適用を目指しているため、第一段階としてコンタミネーション付着量と光学的な変化に焦点を当てて実験を行った。今回の実験で観察された現象の解明には、直接的な分析(表面分析、脱離物の分析)も併用していく必要がある。また、第 2 図に示すように、可視光での TiO₂ 薄膜サンプルの透過率は CaF₂ 基板より最大 30% 低いものであった。TiO₂ の熱処理方法を改善するとともに、コーティング厚をさらに薄くする必要がある。宇宙環境への適用を目指すためには、放射線による劣化特性や、熱サイクルによる基板への光触媒薄膜

の密着性なども評価する必要がある。

本研究は(財)日本宇宙フォーラムが推進している「宇宙環境利用に関する地上研究公募」プロジェクトの一環として行ったものである。本実験に当たり、国立天文台の常田佐久教授に太陽観測衛星「ひので」のコンタミネーション物質に関する情報をご提供頂いた。著者一同深く感謝している。

参 考 文 献

- 1) Mauldin, L. E., III and Chu, W. P.: Optical Degradation Due to Contamination on the SAGE/SAGE II Spacecraft Instruments, Proc. SPIE, Vol. 338, 1982, pp.58-64.
- 2) Tribble, A. C., Boyadjian, B., Davis, J., Haffner, J. and McCullough, E.: Contamination Control Engineering Design Guidelines for the Aerospace Community, NASA CR-4740, 1996.
- 3) Leschly, K., Taylor, D. M., Jenkins, T. K. and Barengoltz, J. B.: Strategy for Contamination Control to Improve Wide-Field Planetary Camera Far-Ultraviolet Performance, Proc. SPIE, Vol. 1329, 1990, pp. 42-57.
- 4) Du, Y. and Rabini, J.: The Measure of TiO₂ Photocatalytic Efficiency and the Comparison of Different Photocatalytic Titania, J. Phys. Chem. B, **107** (2003), pp.11970-11978.
- 5) 佐々木進, 賀谷信幸, 佐川永一: Space Flyer Unit (SFU)で計測されたガス環境, 宇宙科学研究所報告第 97 号, 1997.
- 6) Hayashi, T., Urayama, F., Takeda, N., Yoshikawa, J. and Baba, N.: Experimental Approach for Modeling on External Molecular Contaminants Behaviors, 54th IAC, 2003.
- 7) 浦山文隆, 渡辺吉男, 矢野敬一, 馬場尚子: ひので可視光望遠鏡における軌道上コンタミネーションの影響評価, 宇宙技術, **6** (2007), pp.25-30.
- 8) Schmidl, W., Alred, J., Mikatariyan, R., Soares, C., Miles, E., Howorth, L., Mishina, L. and Murtazin, M.: U.S. LAB Condensate Vent Experiment and Analysis", 9th International Symposium on Materials in a Space Environment, 2003.
- 9) Diebold, U.: The Surface Science of Titanium dioxide, Surf. Sci. Rep., **48** (2003), pp.53-229.
- 10) 浦山文隆, 古川睦久, 小澤清, 土佐正弘, 木村秀夫: 真空環境下での光触媒による有機物分解の試み, 第 50 回宇宙科学技術連合講演会講演集, 2006, pp.1279-1282.
- 11) 西本清一, 大谷文章, 坂本章, 鍵谷勤: 硫酸チタン(IV)から調製した酸化チタン(IV)の光触媒活性, 日本化学会誌, **2** (1984), pp.246-252.
- 12) Takahashi, Y. and Matsuoka, Y.: Dip-Coating of TiO₂ Film Using a Sol Derived from Ti(O-*i*-Pr)₄-diethanolamine-H₂O-*i*-PrOH System, J. Mater. Sci., **23** (1988), pp.2259-2266.
- 13) Rugg, F. M., Smith, J. J. and Bacon R. C.: Infrared Spectrophotometric Studies on Polyethylene, J. Polymer Science, **13** (1954), pp.535-547.
- 14) Yeo, H. C. H. and Shibamoto, T.: Formation of Formaldehyde and Malonaldehyde by Photooxidation of Squalene, LIPIDS, **27**, 1 (1992), pp.50-53.
- 15) Brinkley, D. and Engel, T.: Photocatalytic Dehydrogenation of 2-Propanol on TiO₂(110), J. Phys. Chem. B, **102** (1998), pp.7596-7605.
- 16) Iseda, K.: Oxygen Effect on Photocatalytic Reaction of Ethanol over Some Titanium Dioxide Photocatalysts, Bull. Chem. Soc. Jpn., **64** (1991), pp.1160-1166.
- 17) Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. and Bahnemann, D. W.: Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, Chem. Rev., **95** (1995), pp.69-96.
- 18) Siegel, S. and Stewart, T.: Vacuum-Ultraviolet Photolysis of Polydimethylsiloxane, J. Phys. Chem., **73**, 4 (1969), pp.823-828.
- 19) Hall, D. F. and Stewart, T. B.: Photo-Enhanced Spacecraft Contamination Deposition, AIAA-85-0953, 1985, pp.1-9.
- 20) Dever, J. A.: In Flight-Vehicle Materials, Structures, and Dynamics, New York, 1994, Vol. 2, Section 5, pp. 426.
- 21) 金原寿郎編: 基礎物理学, 裳華房, 1963.