

2017B1632

BL46XU

宇宙環境に曝露したカーボンナノチューブの HAXPES による電子構造変化の観察

Analysis on Electronic-Structural Change of Carbon Nanotube Exposed to Space Environment with HAXPES

人見 尚, 湊田 安浩
Takashi Hitomi, Yasuhiro Fuchita

(株)大林組
Obayashi Co., Ltd.

軽量かつ高強度の性質を持つカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube: CNT)は、将来の航空宇宙材料としての応用が期待される。高度 400 km の宇宙空間に曝露した多層 CNT の撚糸を対象に、その影響を HAXPES で評価した。多層 CNT 撚糸は侵食の影響を受け、芯材のように存在する鉄成分の露出や、国際宇宙ステーションの素材に由来すると考えられるケイ素化合物の付着など様々な影響を受けたことを確認した。

キーワード： 航空宇宙材料、CNT、原子状酸素、鉄、ケイ素化合物、HAXPES

背景と研究目的：

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube: CNT)は、従来の鉄鋼材料と比較して 20 倍も機械強度を有し、軽量であることから航空宇宙材料の利用が期待されている。CNT は航空宇宙の構造材料や電子材料としても将来有望な材料の一つである。我々は、多層型のカーボンナノチューブ (Multi-Wall CNT: MWCNT) の撚糸[1]を対象として、その実用化に取り組んでいる。

これまでに大気環境下における CNT の検討は行われているが、宇宙環境への曝露に対する CNT の耐久性の試験評価はほとんどなされていない。例えば、高度約 400 km における国際宇宙ステーション周辺の環境では、電磁波や放射線に加え、紫外線の作用により酸素が分解され、酸化作用の強い原子状酸素の濃度が高いことが知られている。そのため、MWCNT 撚糸はこの環境において酸化による劣化が懸念される。本研究では宇宙航空研究開発機構(JAXA)との共同研究の下、「きぼう」の船外にて最大 2 年間の曝露試験を実施した。前報 (課題番号: 2017A1596) では、曝露試験を模擬した原子状酸素照射の模擬室内試験を行い、MWCNT 撚糸は強い酸化作用を受けたことが知見として得られた[2]。前報で照射試験後に確認された Fe は、太さ 20 μm 以上の MWCNT 撚糸の中心部分に位置することが SEM 観察で確認されており、これを確実に観察するには HAXPES 観察が有効であることが確認された。

本課題においては、国際宇宙ステーションの船外環境に 1 年および 2 年間曝露した MWCNT 撚糸に対する HAXPES 観察を実施し、前報の模擬試験と同様に MWCNT 撚糸の酸化作用やその他の影響について、C、Fe などの結合状態を中心に調べた。

実験：

MWCNT の太さ約 20 μm の細線と同約 40 μm の太線の撚糸 (以降、細線と太線と表記) を試料とした。図 1 に MWCNT 撚糸の外観の SEM 像を示す。長さは、数十 cm 以上の製造が可能であるが、原子状酸素曝露試験の際にはおよそ 10 cm、HAXPES 観察の際には、これをさらにおよそ 10 mm に切り出したものを試験体として用いた。MWCNT の撚糸を構成するユニット(1 本分の糸)の太さは約 20 nm で、およそ 25 層からなる[1]。MWCNT 生成時に触媒として塩化鉄を用いた。

MWCNT 試験体は、地上高度 410 km に位置する国際宇宙ステーションに設置の写真 1 に示す「きぼう」の船外曝露ユニット「ExHAM」[3]の側面に 10 cm 四方の試料台に貼り付ける形で設置した。なお、試料台は国際宇宙ステーションの進行方向の背面に設置された。HAXPES の観察の条件は、X 線エネルギーを 7.94 keV、パスエネルギーを 200 eV、スリット形状は‘curved 0.5 mm’、光電子検出角度(TOA)は 80°および中和銃の使用は‘無し’とした。

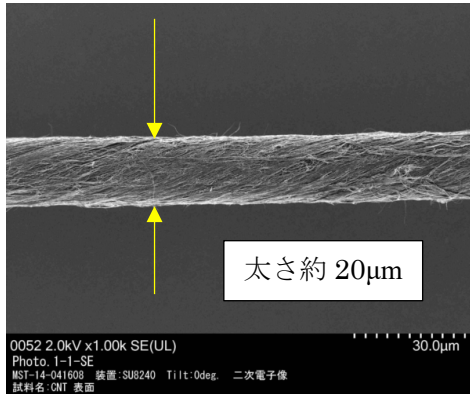


図 1 MWCNT 撚糸外観の SEM 像

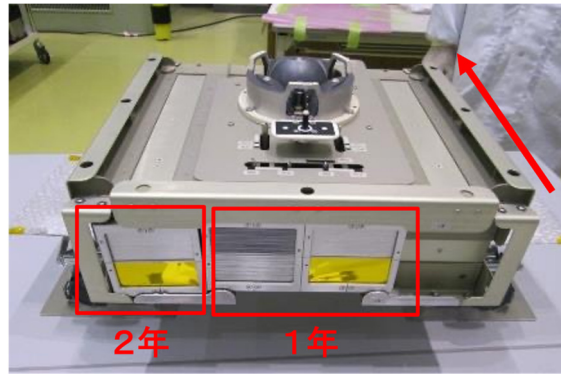


写真 1 ExHAM と試料台の外観

結果：

図 2 に各試験体のワイドスキャンスペクトルを示す。図の下から順に、曝露試験前の細線 (Raw_n、青線)、曝露期間 1 年と 2 年の細線 (n_1y、赤線； n_2y、紫線)、曝露期間 1 年と 2 年の太線 (w_1y、緑線； w_2y、紺線) のスペクトルである。それぞれのデータを見やすくするために、400 カウントずつ表示をずらした。

曝露試験前の MWCNT 撚線のスペクトルには、285 eV 付近に C 1s に相当するピークのみが確認され、Si および Fe のピークは確認されなかった。一方、曝露後の MWCNT 撚線のスペクトルには C に加え、O や Si および Fe のピークが確認された。1630 eV 付近に Fe のオージェ遷移 (Fe KLL) に起因すると思われるピーク [4] が現れた。また、微弱ではあるが 685 eV 付近に F と思われるピーク [5] が現れた。国際宇宙ステーションには、ソーラーパネルや、ステーションの外装材にケイ素化合物やフッ素化合物が使われ、原子状酸素の影響を受けて表面侵食を受け、アウトガスを発生することが報告 [6, 7] され、本測定で観察されたケイ素およびフッ素成分もこのアウトガスの付着によるものと推定された。

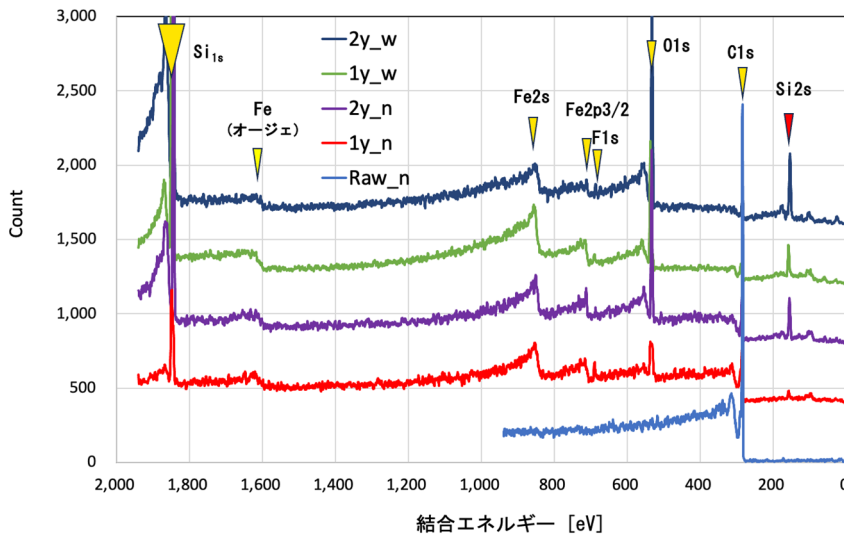


図 2 曝露後の MWCNT のワイドスキャンスペクトル

図 3 および図 4 に MWCNT の細線と太線の C 1s スペクトルを示す。測定値は 279~280 eV の区間でのカウント数の平均値で平均値をベースラインとして差し引いたものを測定値とした。

図 3 および図 4 において、いずれの MWCNT でも曝露期間の増加に伴い、C 1s のカウント数は大きく減少した。曝露によって C の結合が破壊されたことを示す結果を得た。さらに C 1s のカウント数の減少の割合は太線の場合において顕著であった。

図 5 に Fe 2p スペクトルを示す。縦軸は 250 カウントずつずらして表示した。ベースラインの差し引きは行っていない。曝露期間が 1 年では Fe のピークは明瞭ではなかったが、曝露期間が

2年では、Fe $2p_{1/2}$ および $2p_{3/2}$ ピークが明瞭に観察され、鉄成分の存在が確認された。国際宇宙ステーションの軌道付近の雰囲気中での鉄元素の存在確率は低い。MWCNT の内部に残留していた触媒の塩化鉄に由来する鉄化合物が、曝露期間が長くなるにつれてこれが観察されたものと推定された。この結果は前報（課題番号：2017A1596）とも呼応し、原子状酸素の影響によるものと推定された。鉄成分は少量のため情報が乏しく、その状態についての考察は今後の課題としたい。

図6に Si 1s スペクトルを示す。細線および太線で Si 1s ピークが観察され、曝露期間の増加でピーク位置に変化が確認された。ただし、曝露1年の太線 (w_1y) のスペクトルの 1848 eV 付近のピークは通常 Si 1s ピークが観測される範囲 (1844 eV~1839 eV [5]) から大きく逸脱していた。逸脱方向が高結合エネルギー側であるため、ピーク位置の変化は化学状態の変化によるものではなく、試料帯電の度合いの違いによるものである可能性が高い。この結果より Si の化学状態を推定することは現時点では難しいと判断された。

Si の起源に関しては、ISS や ExHAM に用いられた外装材に由来すると考えられるが、これらの発生に関する情報は乏しい。本報では、Si の成分が認められたことを指摘することにどめたい。

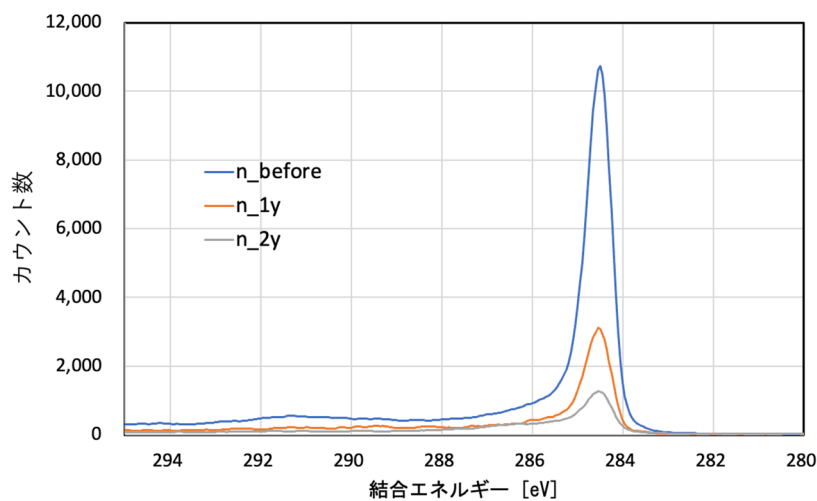


図3 細線 MWCNT の C1s スペクトル

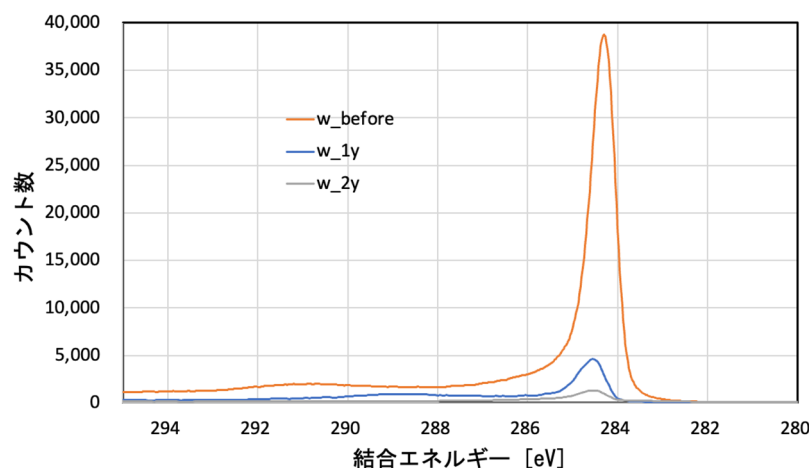


図4 太線 MWCNT の C1s スペクトル

今後の課題：

宇宙環境に曝露した MWCNT は、原子状酸素の影響を多く受けることや、国際宇宙ステーション由来のアウトガスが示唆されるケイ素の付着など様々な環境影響を受けることが分かった。今後は MWCNT の損傷を防ぐための被覆などの対策方法について研究を進める。

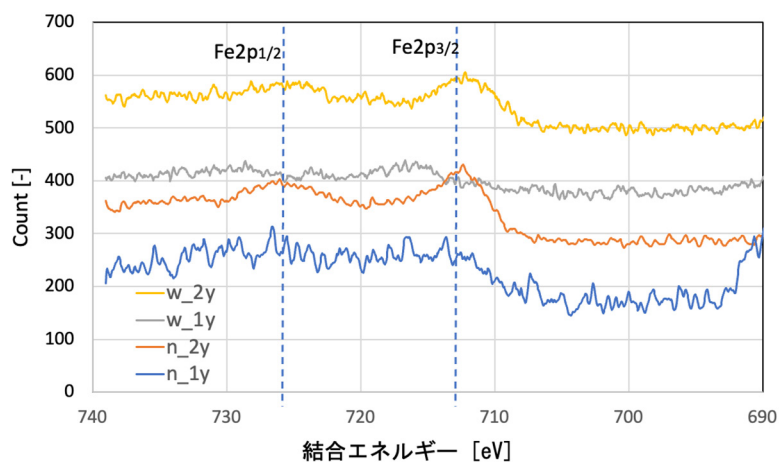


図5 細線及び太線 MWCNT の Fe 2p スペクトル

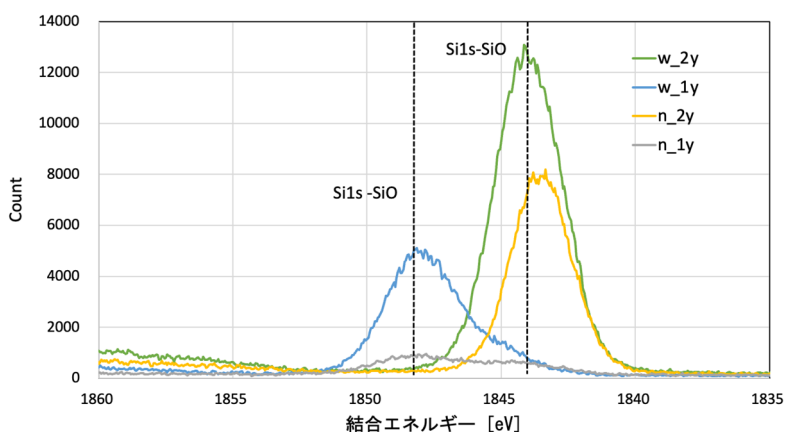


図6 細線及び太線 MWCNT の Si 1s スペクトル

参考文献：

- [1] 井上翼, 日本画像学会誌, **53**(1), 71 (2014).
- [2] 人見尚、湊田安浩, SPring-8/SACLA 利用研究成果, **10**(4), 381 (2022).
- [3] <https://iss.jaxa.jp/kiboexp/equipment/ef/exham/>
- [4] Satoshi Yasuno, Takahiro Matsumoto, Hiroko Nagao and Hideki Yoshikawa. "MDR HAXPES DB". Materials Data Repository, National Institute for Materials Science. (2021).
- [5] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (2000), DOI: <https://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>.
- [6] 木本雄吾ら, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **52**(9), 475 (2009).
- [7] Naoko Baba and Yugo Kimoto, *J. Spacecraft Rockets*, **46**(1), 33 (2009).

(Received: April 24, 2023; Accepted: June 3, 2024; Published: October 31, 2024)