

2017A1596

BL46XU

宇宙環境を模擬した原子状酸素の曝露によるカーボンナノチューブ撚糸の損傷状態の HAXPES による電子構造観察

Analysis on Electronic-Structural Change of Carbon Nanotube Exposed to Atomic Oxygen by HAXPES

人見 尚, 淵田 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。本課題では、多層 CNT の撚糸について、高度 400 km 空間に存在する国際宇宙ステーションの環境を模擬した条件での原子状酸素の照射試験を実施し、その影響について HAXPES を用いて評価した。

キーワード： 航空宇宙材料, CNT, 原子状酸素, 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だけでなく、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 の諸性状の検討は行われているが、宇宙環境で曝露された CNT に対する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 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。このため、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 JAXA との共同研究の下、「きぼう」の船外にて 2 年間の曝露試験を実施している。

本研究で用いている MWCNT 撚糸は、大気中で塩化鉄を用いる化学気相堆積(CVD)法を用いて CNT アレイを生成し、これを紡績することで製造された[1]。TEM 観察で MWCNT を詳細に観察したところ、MWCNT の中心の空間部分に鉄系物質の充填が散見された。

原子状酸素の MWCNT への作用過程によっては、この鉄系物質が露出することも考えられた。

本課題においては、国際宇宙ステーションの環境を模擬した地上対照試験装置を用い、2 年間の曝露条件と同等の原子状酸素を照射した MWCNT 撚糸について、構成元素である炭素の結合状態の変化と、照射試験後の MWCNT の内部に位置する鉄系物質の観測を目標に、XPS よりも深い位置の観測が可能である HAXPES を用いた観察を実施した。

実験：

MWCNT の撚糸を試料とした。太さは 20 μm のものを用いた。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 観察の際にはおよそ 10 mm に切り出したものを CNT 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 層の CNT からなる。

曝露試験に先駆けて、MWCNT の撚糸は、国際宇宙ステーションの環境を模擬した模擬試験(以下、地上対照試験)に供された。曝露試験時の原子状酸素の照射量は、JAXA 開発の宇宙環境計測情報システム (Space Environment & Effects System : SEES)[2]による解析によって推定された。解析の条件は、地上 410 km、国際宇宙ステーション進行方向前面の 2 年間の曝露を想定した。曝露試

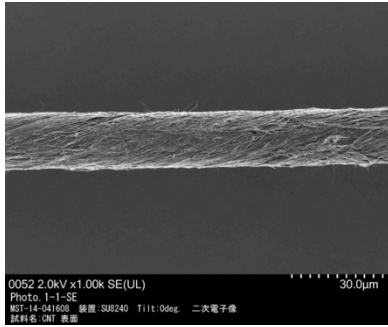


図 1 MWCNT 撚糸外観の SEM 像

表 1 原子状酸素の照射条件

原子状酸素の照射量[atoms/cm ²] (2年間)	
宇宙曝露環境 (SEES 予測値:2年間)	対照試験照射量 (6ヶ月間)
最大値 : 3.960x10 ²¹	7.163x10 ²⁰
平均値 : 2.468x10 ²¹	
最小値 : 1.448x10 ²¹	

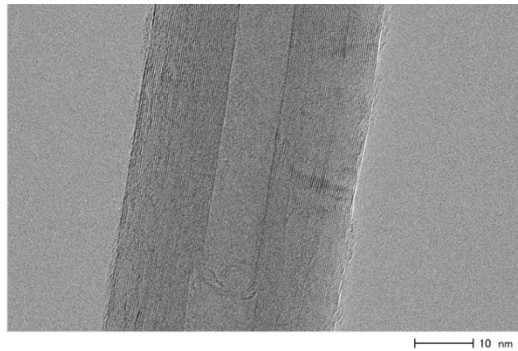


図 2 MWCNT ユニットの TEM 像

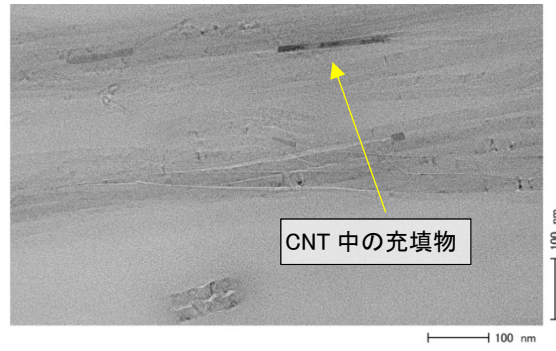


図 3 MWCNT ユニットの充填物(TEM 像)

験は、装置の運転時間の制限から 6 ヶ月分の照射量に設定した。照射は JAXA に設置の複合照射装置 FAST II 照射装置[3]を用いた。表 1 に SEES の解析結果と対照試験における照射量を示す。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。

結果および考察：

対照試験前の MWCNT の TEM 観察を行った。図 2 に MWCNT の TEM 像を示す。中心部は空隙となり筒状の多層構造となっていることが確認できた。図 3 に複数の MWCNT の TEM 像を示す。図中に示すように MWCNT の中心部の空隙に充填物の存在が確認された。TEM に付属の EDS を用いた元素分析により、充填物が Fe を主要元素としていることがわかった。

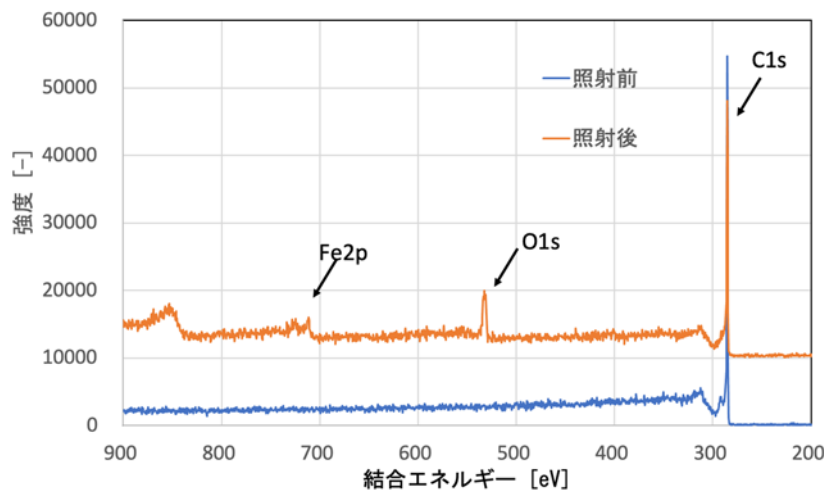


図 4 照射試験前後の CNT のワイドスキンスペクトル

図 4 に、ワイドスキンスペクトルを示す。C1s ピークは対照試験前後で確認されたのに対し、O1s と Fe2p ピークは対照試験後のみ認められた。このことから、MWCNT 撚線は、対照試験前はほとんど酸化されていないのに対し、対照試験後は、原子状酸素により酸化されていると同時

に、表面が損傷し、CNT 生成の核となった鉄粒子からの光電子が検出されたと考えられる。

図 5 に対照試験前の CNT 試験体の C 1s スペクトルを、表 2 にピークの一覧と結合の種類を示す。バックグラウンドの除去には、Shirley 法に基づくアルゴリズムを用いた。バックグラウンド除去後のスペクトルに対し、Gauss 関数の線型結合によるフィッティングを行った。フィッティングのアルゴリズムは、Python 上の科学計算ライブラリー SciPy.Optimize 関数群の curve_fit 関数を用いた。フィッティングでは 5 本の Gauss 関数ピークを仮定した。フィッティングパラメータに対する束縛条件は設けていない。得られたピークの結合状態の同定結果も図中に示した。ピークの同定には、鷹林ら[4]および Wepasnick ら[5]を用いた。フィッティングの結果得られた主成分である 284.6 eV および 284.8 eV のピークは、C-C または C=C 結合と同定し、290.9 eV の小さいピークは π - π^* 遷移と同定した。一方、285.0 eV および 286.0 eV のピークを見出したが、これらをそれぞれ一つの化学状態に同定するには半値幅が大きすぎる。また、Goldoni ら[6]は CNT の C1s ピークは非対称となり、高結合エネルギー側に大きくテールを引くことを報告しているため、これらのピークは対称的な関数である Gauss 関数では再現できない 284.6 eV と 248.8 eV のピークの高結合エネルギー側のテールを単に表しているに過ぎない可能性がある。

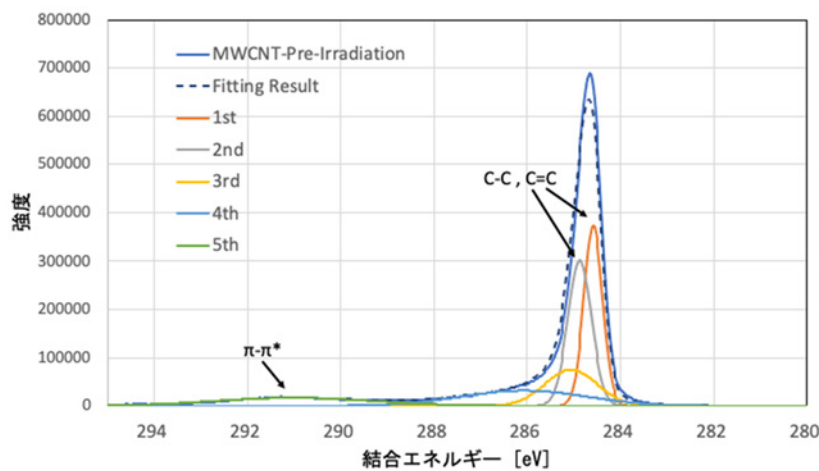


図 5 原子状酸素照射前の CNT の C1s スペクトル

表 2 原子状酸素照射前の MWCNT 試料の C 1s スペクトルのフィッティング結果

ピーク値 [eV]	半値幅(FWHM) [eV]	結合の種類	
1 st	284.6	0.7	C-C, C=C
2 nd	284.8	0.8	C-C, C=C
3 rd	285.0	1.8	ピークと判定せず
4 th	286.0	4.4	ピークと判定せず
5 th	290.9	5.5	π - π^*

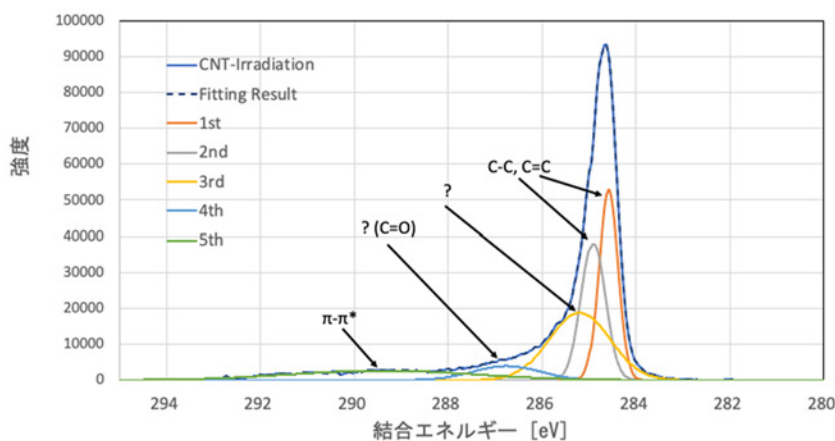


図 6 原子状酸素照射後の CNT の C1s スペクトル

図 6 に対照試験後の CNT 試験体の C 1s スペクトルを、表 3 にピークの一覧と結合状態の同定結果を示す。C-C または C=C のピークの位置と半値幅 (FWHM) は対照試験前と同じであった。さらに、対照試験前と同様に 285.0 eV さらに 286.7 eV のピークを見出したがこれら半値幅は大きい。これらのピークは対照試験前と同様に、C-C, C=C ピークのテール成分を主に表している可能性があるが、286.7 eV のピークについては照射試験前よりも高エネルギー側に分布が現れたことと、ワイドスキンスペクトルで照射後に O1s ピークが観測されたことから、テール成分に加えて C=O などの酸化物の成分も重畳していると思われる。すなわち、MWCNT 試料は原子状酸素の影響を受け、酸化された可能性を示唆する結果を得た。

表 3 原子状酸素照射後の MWCNT 試料の C 1s スペクトルのフィッティング結果

ピーク値 [eV]	半値幅(FWHM) [eV]	結合の種類
1 st	284.6	C-C, C=C
2 nd	284.8	C-C, C=C
3 rd	285.1	ピークと判定せず
4 th	286.7	? (C=O FWHM が大きい)
5 th	289.4	$\pi-\pi^*$

図 7 に対照試験後の CNT 試験体の Fe 2p スペクトルを示す。今回得られたスペクトルの S/N 比が小さいことと、Fe 化合物のスペクトル自体が多重項分裂などによりそもそも複雑であることから[7]、正確なピーク同定は難しいが、707 eV 付近の金属 Fe ないし Fe-C に同定されるピークよりも 715-709 eV に現れる Fe²⁺ないし Fe³⁺に同定されるピーク群が強く観測されていることから、Fe の大半が酸化を受けていることは確認できた。また、原子状酸素の照射で CNT 試験体はその表面が酸化されるに留まらず、内部の鉄系材料が露出する程度まで損傷を受けることを示唆する結果を得た。

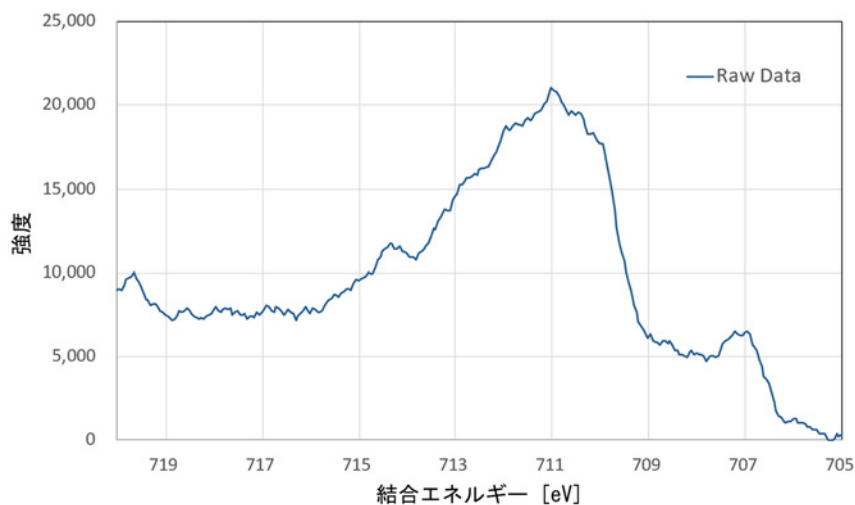


図 7 対照試験後の CNT 試験体の Fe 2p スペクトル

今後の課題：

得られたデータに対し、さらに分析を進め酸化による影響の詳細な把握を行う。本実験に先駆けて光電子分光を実施し、CNT 試験体の酸化は確認していたが、本実験では鉄成分までの酸化を確認することができた。また、今回は宇宙環境模擬試験(対照試験)に供した CNT 試験体であったが、実際の宇宙空間で暴露した CNT 試験体についても今後測定を行う。

参考文献

- [1] 井上翼, 日本画像学会誌, 53(1), 71 (2014).
- [2] https://sees.tkscl.jaxa.jp/fw/dfw/SEES/Japanese/Top/top_j.shtml

- [3] 木本雄吾 他, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **52**(9), 475, (2009).
- [4] 鷹林将, 高萩隆行, *J. Surf. Anal.*, **20**(1), 25 (2013).
- [5] K. Wepasnick *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, **396**(3), 1003 (2010).
- [6] A. Goldoni *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2165 (2002).
- [7] A. Grosvenor *et al.*, *Surface and Interface Analysis*, **36**(12) 1564 (2004).

(Received: August 31, 2020; Accepted: May 2, 2022; Published: August 31, 2022)