

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

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

人見 尚^a, 瀧田 安浩^a, 菊田基志^b
Takashi Hitomi^a, Yasuhiro Fuchita^a, Motoshi Karita^b

^a(株)大林組, ^b静岡大学
^aObayashi Co. Ltd, ^bShizuoka Univ.

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 の撚線を対象に、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、外来物であ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) の撚線を対象として、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、宇宙環境曝露した 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、紫外線的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 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。本課題においては、国際宇宙ステーションの船外環境に曝露した MWCNT 撚糸に対する HAXPES 観察を実施した。

実験：

試料は、MWCNT の撚線を用いた。太さは、20 μm のものを用いた。MWCNT は、25 層からなる多層 CNT でこれを多数発生させて撚り合せた撚糸状のものである。撚糸は、大気中雰囲気生成し、撚り合わせている。長さは、数十 cm 以上の製造が可能であるが、宇宙環境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。図 1 に CNT 試験体の外観の SEM 画像を示す。

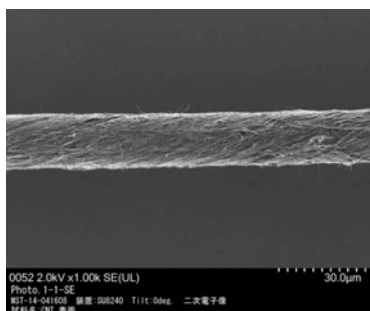


図 1. CNT 試験体の外観の SEM 画像

表 1. 原子状酸素の照射条件

原子状酸素の照射量[atoms/cm ²]
宇宙曝露環境 (SEES 予測値)
最大値 : 3.960x10 ²¹
平均値 : 2.468x10 ²¹
最小値 : 1.448x10 ²¹

CNT 試験体は、国際宇宙ステーションの船外に設置した試験装置 ExHAM に搭載する形で曝露試験に供した。曝露試験の環境条件は、正確に把握することが困難であった。JAXA 開発の「宇宙環境計測情報システム (Space Environment & Effects System : SEES)」による解析で、地上 410 km、国際宇宙ステーション進行方向前面 (Ram 面 : ラム面) では、2 年間曝露に相当する量が予測されている。条件を表 1 に示す。

HAXPES の条件としては、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' で実施した。

図 2 にワイドスキャンの結果を示す。以下図中の青線は照射前の MWCNT 撚線を、赤線は 1 年曝露後の MWCNT 撚線を示す。規格化は最大カウント数で規格化した。このため、曝露後の結果が大きく表示されている。285 eV 付近に C1s のエネルギーに相当するピークが双方に見られるが、曝露後の結果にはそれ以外のピークが多く見られる結果となった。

2017A 期に実施した宇宙環境を模擬した原子状酸素の照射試験結果では、照射後に酸素および鉄のピークが見られた。酸素は原子状酸素の結合によるものと考えられたが、鉄に関しては MWCNT を生成時に触媒として用いた塩化鉄が、MWCNT の組織の内部に取り込まれたものと考えられた。通常の XPS や XAFS においては鉄のピークは見いだすことができなかった。原子状酸素は MWCNT の表面を酸化するのみならず、高速粒子として MWCNT の組織を除去的に損傷し、MWCNT の内部に芯材的に存在する鉄が露出したためと判断した。

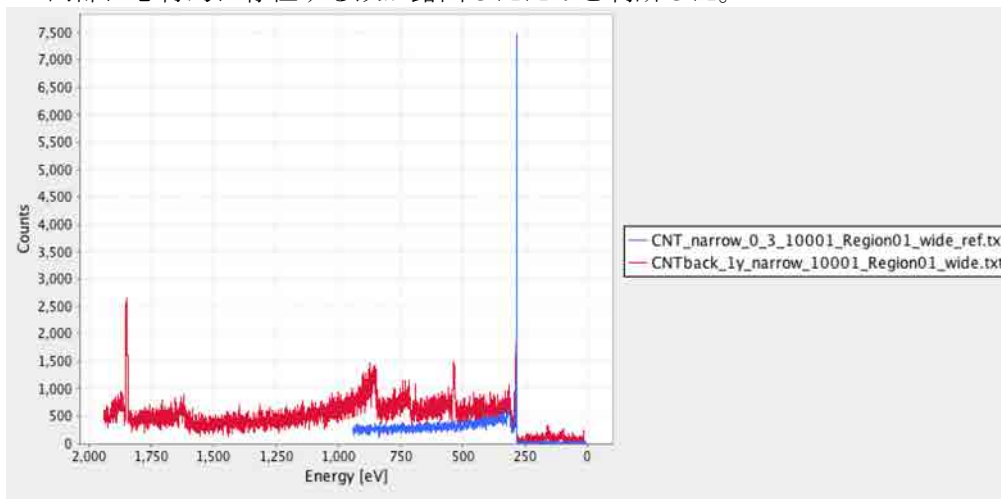


図 2. ワイドスキャンの結果

図 3 および図 4 に酸素および鉄のエネルギースペクトルとの比較を行なった結果を示す。それぞれ曝露後の MWCNT においては、酸素および鉄のピークと合致し、2017A 期に実施した宇宙環境模擬試験と一致する傾向を得た。すなわち、予想の通り地上高度 400 km の環境では、原子状酸素の影響が顕著であることが示された。

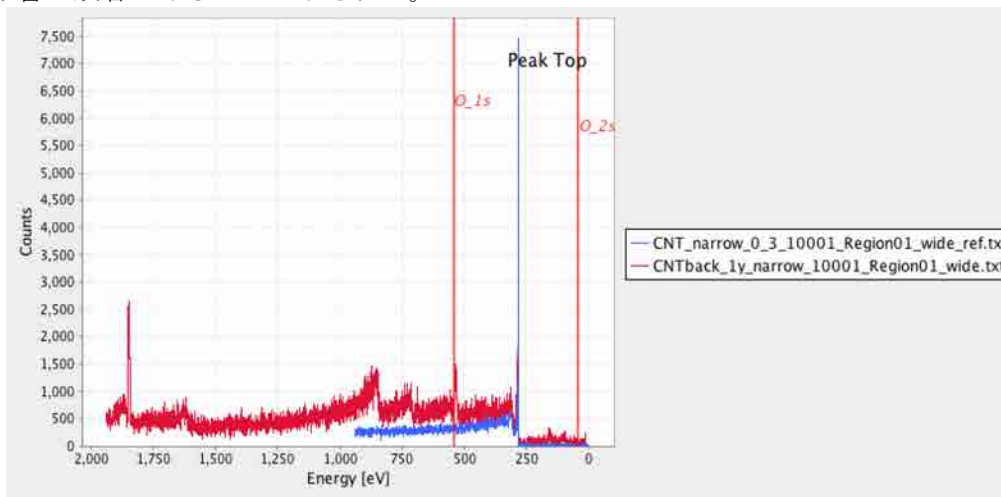


図 3. 酸素のスペクトルとの比較

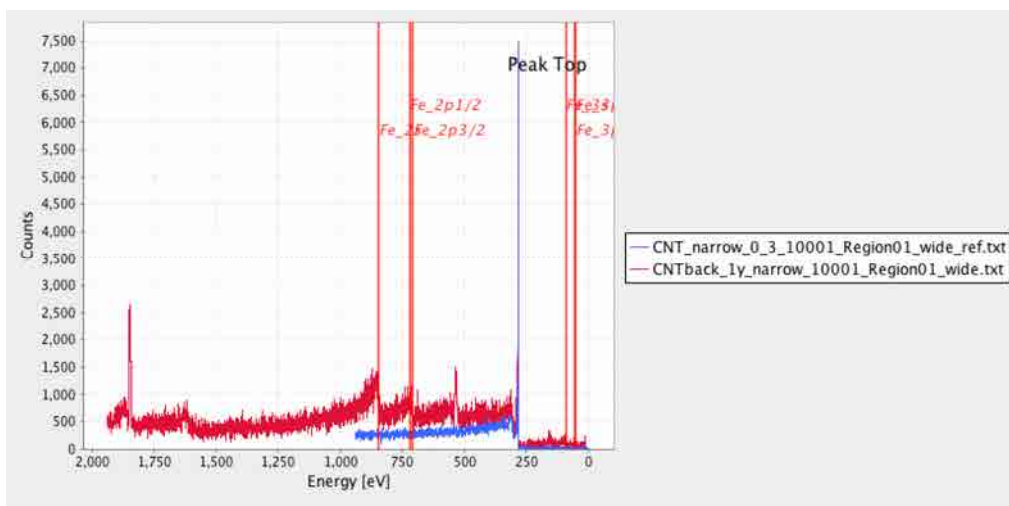


図 4. 鉄のスペクトルとの比較

しかしながら、1850 eV 付近のピークはこれらの元素と合致していない。検索の結果、ケイ素との一致であることが分かった。結果を図 5 に示す。ケイ素の由来は、MWCNT からのものではないと判断されるが、その由来については未解明である。地球および地球に接近する隕石による、国際宇宙ステーションの構成材など様々な由来が考えられるが、今後の課題である。

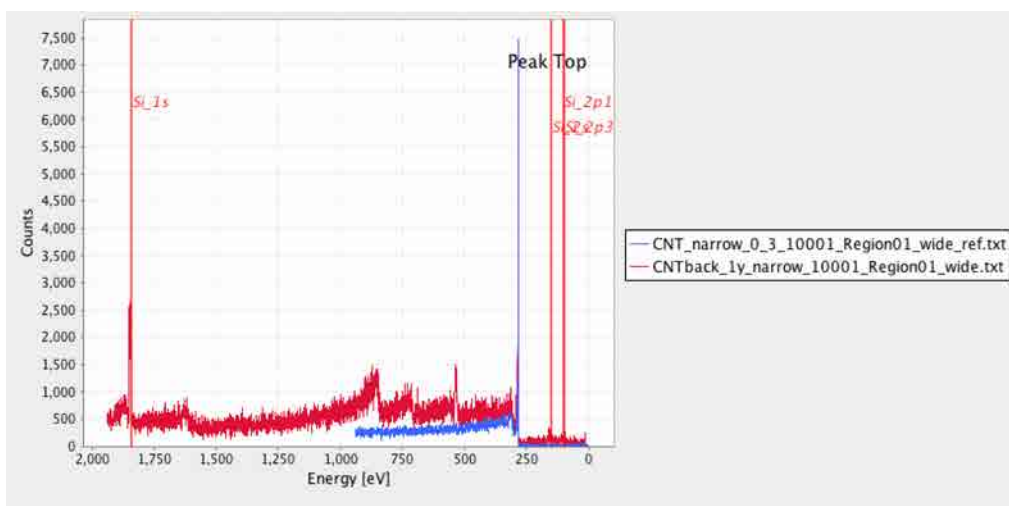


図 5. ケイ素のスペクトルとの比較

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、現時点で由来は不明であるが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。曝露試験自体は 2 年間実施しており、今回は 1 年の曝露の結果である。今後、2 年間の曝露の MWCNT の測定や、損傷のモデル化、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。