



# 宇宙環境曝露実験に供するカーボンナノチューブにおける原子状酸素起因の構造劣化に対する XAFS 分析評価

人見尚<sup>1</sup>， 瀧田安浩<sup>1</sup>， 石川洋二<sup>1</sup>， 井上翼<sup>2</sup>， 馬場尚子<sup>3</sup>  
1 株式会社大林組， 2 静岡大学， 3 有人宇宙システム株式会社

## 1. 測定実施日

2016年11月19・20日 10時 - 19時 (2シフト) , BL7U  
2016年 1月26・27日 10時 - 19時 (2シフト) , BL7U

## 2. 概要

宇宙航空分野においても、将来の有望な構造素材と考えられているカーボンナノチューブに対し、宇宙空間で物性取得を目的として XAFS 観察を実施した。多層カーボンナノチューブ燃線を用い、宇宙空間に卓越して存在するとされる原子状酸素について、地上における施設で照射した試料を測定し、照射が進むにつれて損傷によると思われる変化を観測し、本測定法の有効性を確認した。

## 3. 背景と研究目的

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube : CNT)は、その軽量性に比べて、高強度であることから、宇宙航空分野においても、将来の有望な構造素材と考えられている。しかし、大気中の物性に関しては多くの知見が得られているが、大気が希薄な高高度環境における物性に関しては知見が乏しい。本研究では、静岡大学が開発した多層 CNT(Multi-Walled CNT : MWCNT)の燃糸を実験対象(サンプル)<sup>1)</sup>とし、地上 400km の高度に位置する国際宇宙ステーション「きぼう」日本実験棟の船外実験プラットフォームに設置された簡易曝露実験装置(ExHAM)において、JAXA との共同研究のもと宇宙環境曝露実験に現在取り組んでいる。宇宙環境に最長 2 年間曝露された実験サンプルは地上へ回収され、評価を行う。曝露環境では、原子状酸素(Atomic Oxygen : AO)、紫外線、電子線

が卓越して存在し、その影響が懸念されている。本研究の目的は、AO に注目し、その影響による曝露試験前後の CNT の品質変化の定量的評価が可能な分析方法の確立、さらに分析結果から予測される影響の把握を目的とした。

#### 4. 実験内容

MWCNT の撚糸を対象に、XAFS および XPS 観察を実施した。Fig.1 に MWCNT 撚線の SEM 像による外観を示す。MWCNT は直径が数十 nm 程度の MWCNT を撚り合わせて、直径 0.02 mm の撚糸にしてある。製造は全て静岡大井上研究室で行ったものを用いた。

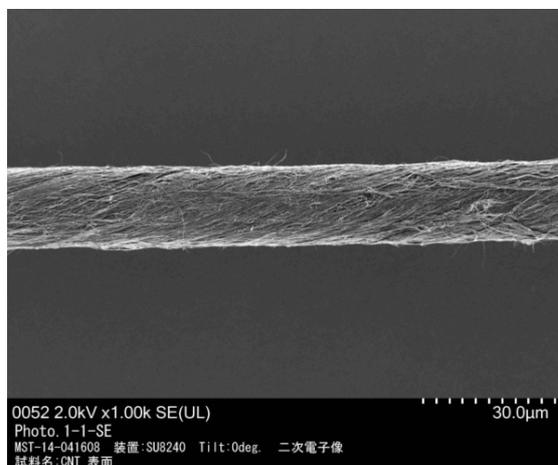


Fig.1 MWCNT の SEM 像

AO 照射試験は JAXA の真空複合環境試験設備 FAST II<sup>2)</sup>を用いた。照射量の総量は、宇宙環境での 2 年間の照射量に相当する  $7.0 \times 10^{20}$  [atoms/cm<sup>2</sup>]とした。照射期間を 3 等分し、その 0/3 (= 照射なし)、1/3、2/3、3/3 (= 全期間の照射)について XPS および XAFS 観察を実施した。参照材料として、HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, 高配向性熱分解グラファイト) を加えた。

測定は、ビームライン BL7U で実施した。試料は、モリブデン製の専用の治具に巻きつけて観察に供した。Photo1 に XAFS 装置の外観を、Photo2 にモリブデン製の治具とそこに巻き付けた MWCNT を示す。

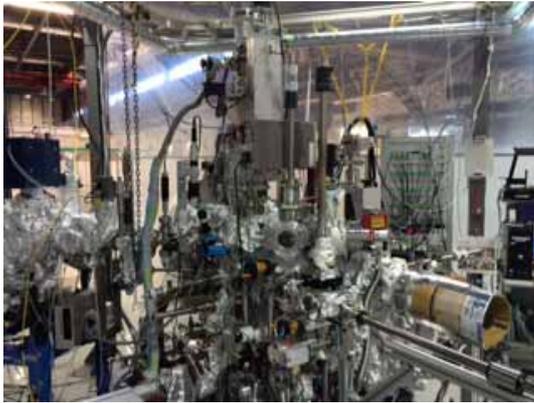


Photo1 XAFS装置の外観



Photo2 治具と巻き付けたMWCNT

## 5. 結果および考察

Fig.2 に XAFS の測定結果を示す。横軸はエネルギー，縦軸は X 線強度比を表す。MWCNT の  $sp^2$  軌道の  $\Pi^*$  のエネルギーは，283.3 [eV] と 285.5 [eV] の 2 つに見られ，HOPG が 285.5 [eV] のピーク 1 つであることと比較すると MWCNT ではピーク位置が異なる結果となった。MWCNT および HOPG いずれの結果でも， $sp^2$  軌道の  $\sigma^*$  のエネルギーは 291.5 [eV] 付近にすべて存在することが確認された。295 [eV] 以上のエネルギー範囲では，MWCNT はほぼ同様の結果を示した。1/3 の結果では， $\Pi^*$  の軌道にピークが現れなかった。これは測定に不具合があった可能性があり，今後の課題とする。村松の報告<sup>4)</sup>によると，HOPG の  $\Pi^*$  のエネルギーは，287 [eV] 付近にピークが現れること，フラーレン  $C_{60}$  および  $C_{70}$  では 284.5 [eV] および 287 [eV] 付近の 2 か所にピークが現れることが示されている。MWCNT の測定結果は HOPG の特徴である C の平板状結合構造である特性も兼ね備えるが，フラーレンにほぼ近いものと判断された。

Fig.3 に 2 か所にみられた  $\Pi^*$  のエネルギーの比を示す。HOPG では 283.5 [eV] のピークは見られないのに対し MWCNT では，初期から大きく，照射が進むにつれてその割合が大きくなる傾向が見られたが，このことは，構造がフラーレンのものに近づくことを示唆するもので円筒状の構造が顕著に表れることにつながり，CNT が照射に伴い多層構造の外側の層からだんだんと失っていく様子に呼応するものと考えられる。Fig.4 に 285.5 [eV] の  $\Pi^*$  と  $\sigma^*$  のエネルギーの比を示す。強度比は，HOPG に比べ，CNT は低くなり，さらに AO の照射期間に関わらず，一定の値となる結果を示した。

原子状酸素によって CNT は損傷を受けるが，その損傷形態は組織を切り取る

ように除去し,残った CNT の組織は欠損部を含むが,構造的に変化を生じない状態で見ると考えられる。これらの現象が観察できたことで,本手法を用いた観察法が有効であることを確認した。

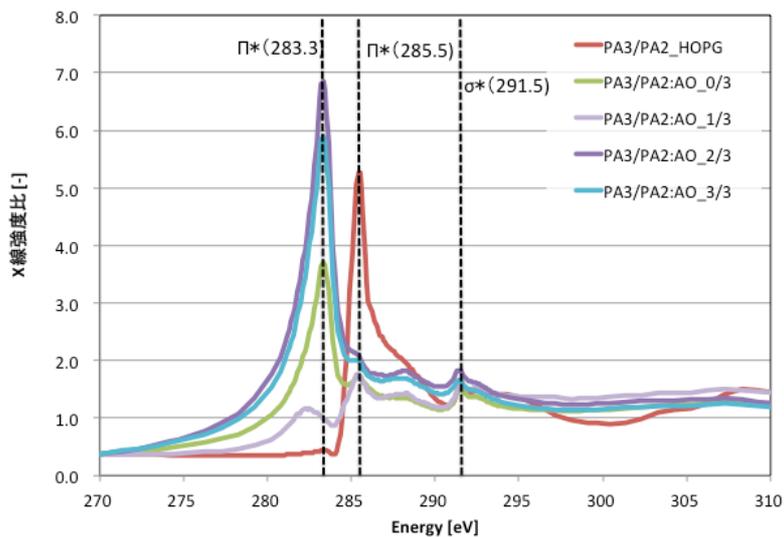


Fig.2 XAFS 測定結果

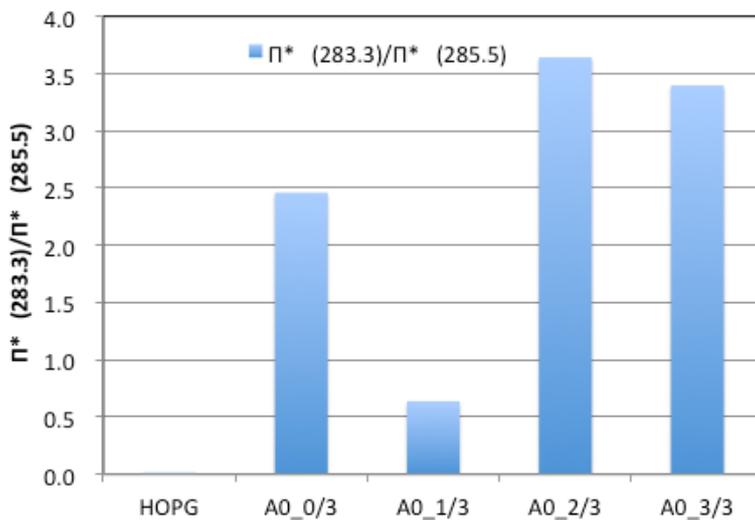


Fig.3 \*軌道の強度比

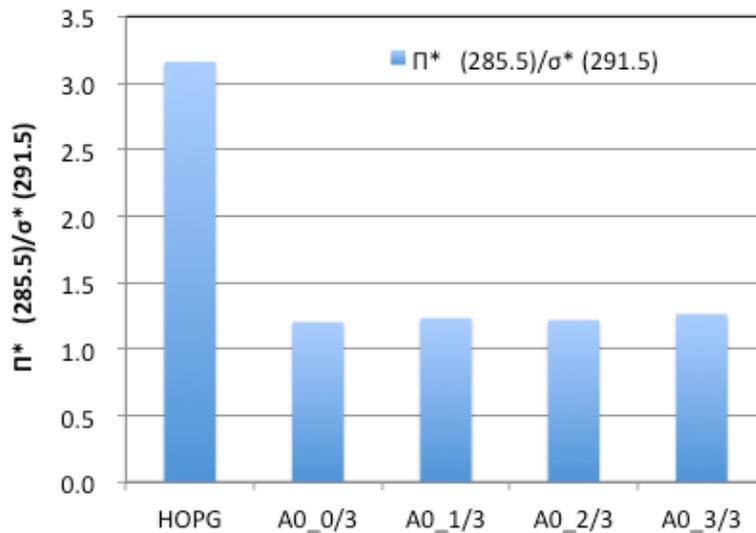


Fig.4  $\pi^*(285.5)$ 軌道と  $\sigma^*$ 軌道の強度比

## 6. 今後の課題

今回の測定では、概ね MWCNT の損傷様式が推定されたが、照射期間 1/3 の試料の測定で妥当な結果がられなかった。これらの測定を再度行うこと、さらに定量評価まで可能となるような測定法などを検討していきたい。

## 7. 参考文献

- 1) Inoue, Y. et.al., Anisotropic carbon nanotube papers fabricated from multiwalled carbon nanotube webs, CARBON, 49 (2011), pp. 2437-2443.
- 2) 木本雄吾ら：低軌道における宇宙用材料への原子状酸素の影響とその地上評価，J. Vac. Soc. Jpn., Vo.52, No.9(2009), pp.475-483.
- 3) 村松康司：放射光軟X線分光法による炭素材料の精密状態分析，第2回炭素材料学会10月セミナー「炭素材料応用の現状と診断法の新展開」pp.1-11，2007