

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1405059ST

BL番号：BL11

(様式第5号)

実施課題名：酸化した高純度鉄箔へのガス浸炭における、鉄原子の挙動の分析
Analysis for property of iron atom in high temperature gas carbonization of purity iron foil

著者 住友電気工業株式会社 大久保 総一郎
Soichiro Okubo Sumitomo Electric Industries LTD,

共著者 住友電気工業株式会社 飯原 順次
Junji Iihara Sumitomo Electric Industries LTD,

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

高純度鉄箔を降温大気中酸化し、アセチレンガスを含む雰囲気中で熱処理すると、酸化物の還元後、浸炭が始まり、その後熱歪みにより発生した亀裂の内部には、多数のカーボン繊維が成長する新しい現象を発見した。この現象について、Fe原子の状態がどのように変化するかを確認するため、一連の工程をin-situでXAFS分析を行った結果、XANES領域において大気中酸化では、Fe₂O₃が観察され、2% C₂H₂中での850℃処理により、高温時に室温の金属Feとは異なるプロファイルとなり、Fe高温相とも違うピークも見られた。降温により700℃付近では室温の金属Feのプロファイルとなった。

(English)

Oxidized high purity (5N) iron foil in air at 850°C, and many cracks were appeared on its surface after it was processed in 2% C₂H₂+98% He atmosphere at 850°C by distortion of heating stress. We found the new phenomenon that many amount of carbon nanofibers were grown in these cracks bridging between from edge to edge. We studied about this phenomenon by XAFS analysis of Fe signal at 850°C in-situ. And at oxidizing Fe foil process, Fe₂O₃ was detected. At reduction and carburizing process with Fe₂O₃, by C₂H₂ Fe signal was different shape from metal Fe.

2. 背景と目的

カーボンナノチューブは1次元構造による、高い導電性を持つため、次世代の導電材料として期待されている。しかし、現在のカーボンナノチューブ成長方法においては、ナノチューブ1本の長さが最大でも1センチ程度であり、通常の大量生産式では数十μm程度である。

現在はこの短いCNT繊維を紡いで電線として作成している例があるが、繊維間の接触抵抗が線材の電気特性を支配しており、CNT本来の電気特性を実現できていない。

当社においては、この問題を解決するべく、ナノチューブ1本を長尺化するべく研究を進めており、純鉄箔を大気中で酸化後に、高温の炭化水素ガス中で浸炭を行うことで、あたかも納豆が糸を引くように、炭素のナノ繊維が引き出されることを見いだした。

この現象については、高純度鉄由来の酸化鉄からのみ観察されるが、その発生メカニズムを解明するため、炭化水素雰囲気+高温下でのFe原子周辺の局所構造状態の分析を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

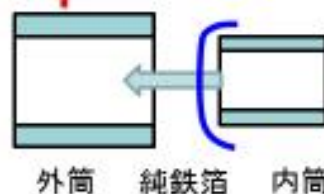
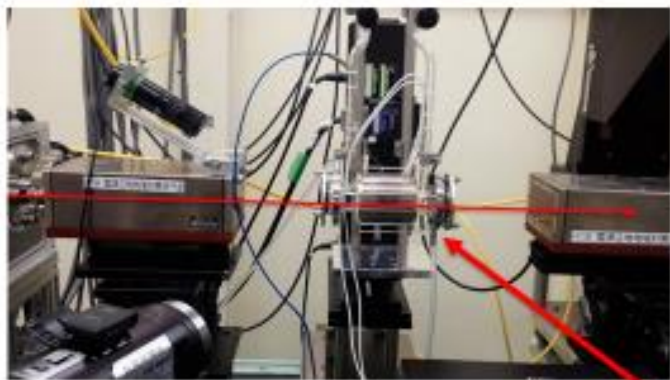
実験は、BL-11にガス雰囲気調整可能な石英ガラス製の小型管状炉を用いた加熱装置を設置し、試料温度とガス雰囲気を制御しながら、入射光と試料透過光の差分をイオンチャンバーにより、測定した。サンプルの温度はサンプル部付近まで挿入された熱電対により温度を検知して制御する。

処理条件は、超高純度鉄(5N)箔を用い、実験装置内で、高温大気酸化→アセチレンによる高温中還元浸炭→不活性ガス中での降温という工程において、FeのXANES・その場観察を行った。鉄箔の厚みは、測定に必要なX線の透過量を維持しつつ、Fe量を最大となるように、 $20\mu\text{m}$ とした。

佐賀SR XAFSその場測定(BL11)

1

試料: 純鉄箔(厚み $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ を準備)



治具: 二重石英ガラスパイプに固定、XAFS電気炉 専用治具に装着

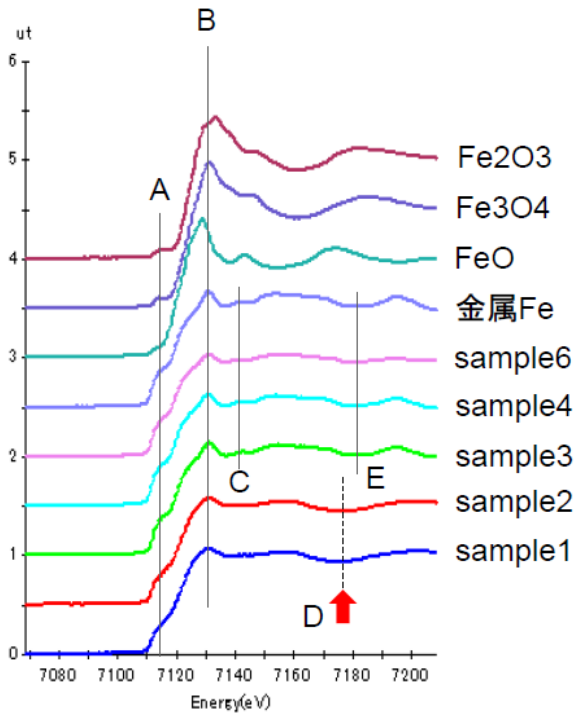
その後、フリースタンド (sample4~6)



4. 実験結果と考察

- 酸化: 試料厚さ、試料保持方法で酸化状態が異なっている。
- アセチレン導入: 低エネルギー側にピーク移動後、ピークが小さくなる。
低酸化数に変化した後、金属的な状態に変化。
- 降温時: 800°C ~ 750°C の間で、変化あり。鉄の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態による変化が大きいが、炭素の再析出が起きている可能性もある。
⇒CNT生成はこの過程で起きているのではないかと考えられる。

プロセス終了後の比較



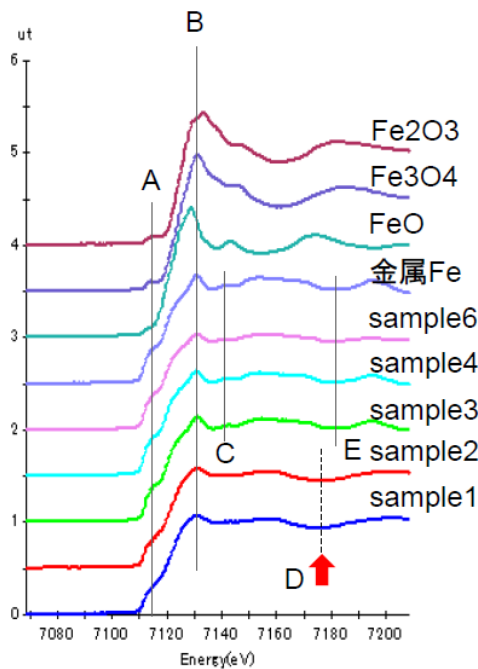
- A,Bは全試料と金属Feに共通
- Cはsample3,4,6と金属Feに共通
- Dはsample1,2に共通するが、該当する標準なし
- Eはsample3,5,6と金属Feに共通



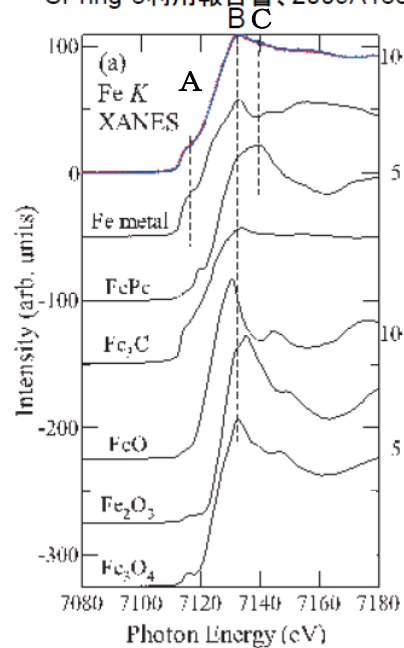
sample3,4,6は金属Fe

A

プロセス終了後の比較2



SPring-8利用報告書、2009A1857



sample1,2はFe₃Cの可能性あるが、Dの凹みは説明できない

5. 今後の課題

- 安定した酸化試料の作成。
 - ・ 実験室の再現。
 - ・ 実験室で作成し、XAFS測定はアセチレン導入から実施。
- 降温時
 - ・ 800°C～750°Cの間での反応追跡 ⇒ 技術的には可能。(今回は時間不足)
 - ・ 炭素の状態追跡 ⇒ XAFSでの技術的な可否の検討。

6. 参考文献

東京大学 尾嶋 正治 他

SPring-8 利用報告書 課題番号 2009A1857 BL14B2

「カーボンアロイ型燃料電池正極触媒の残存金属局所構造解析による触媒活性機構解明」

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

Takeshi Hikata, Soichiro Okubo, Yugo Higashi, Teruaki Matsuba,

Risa Utsunomiya, Sadahiro Tsurekawa, Katsuhisa Murakami and Jun-ichi Fujita

AIP Advances 3, 042127 (2013)

“Growth of bridging carbon nanofibers in cracks formed by heat-treating iron oxide thin sheets in acetylene gas”

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

Iron Oxide C₂H₂ reduction

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。)
長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

研究成果公報の原稿提出

(提出時期： 2016年12月)