

アーク放電法におけるフラーレン生産性の放電時間 および冷却ジャケット径依存性

豊橋技術科学大学 滝川浩史, 中村政則
榎原建樹

Dependences of Discharge Time and Cooling Jacket Radius on Fullerene Production in Arc Discharge Method

Hirofumi TAKIKAWA, Masanori NAKAMURA,
and Tateki SAKAKIBARA

Toyohashi University of Technology

Fullerene was synthesized in the arc apparatus with different cooling radii as a function of discharge time (2 to 10 min). In case of larger cooling jacket and He pressure of 100 kPa, fullerene yield and production rate increased with discharge time, whereas for the other conditions they just slightly increased or nearly constant. Fullerene yield had maxima at 10 and 100 kPa and minimum at 20 kPa, and weight ratio of $C_{60} : C_{70}$: higher fullerenes was 68 : 26 : 6 for all cases. A model was proposed to interpret the discharge time dependence of fullerene production and why fullerene yield could not break through a certain value.

Keywords : arc discharge method, fullerene synthesis, discharge time, cooling jacket radius,
He pressure

1. はじめに

フラーレンを現在最も効率的に製造する手法として、グラファイト電極を用いたアーク放電法^{1), 2), 3)}が知られている。筆者らは、これまで、同手法によるフラーレンの生産性（収率および時間あたり生成量）を向上させるため、種々のプロセスパラメータを変化させて実験を行ってきた。これまで対象としたプロセスパラメータは、電極直径^{4), 5)}、電極間ギャップ長⁴⁾、アーク電流（大きさ⁴⁾や連続パルス⁶⁾）、雰囲気ガス種⁷⁾、冷却ジャケット半径⁴⁾、およびチャンバ内圧力^{4), 8)}である。一方、装置内へ空気が漏れるとフラーレンの生成が阻害されることを明らかにし^{9), 10)}、また、装置内の残留水分（装置内壁に付着した水分）がフラーレン収率を低下させることもわかった。しかしながら、これまでのところフラーレン収率が16 wt%を越えるプロセスパラメータは見出せていない。そこで、本論文では、アーク放電法におけるフラーレン収率がその値を超えない理由を考察するため、放電時間および冷却ジャケット径をパラメータとしてフラーレンを生成し、フラーレンの生産性がどのように変わるか調べた。

2. 実験装置、方法および条件

フラーレン生成用カーボンアーク装置はこれまでと同様^{4)~10)}である。その装置を Fig. 1 に示す。電極の周りには、電極と同軸上に長さ 200 mm の SUS 製の円筒状水冷冷却ジャケットを配

置した。冷却ジャケットには、アークの観測方向に小孔を設けてある。電源には、溶接用インバータ直流電源（定格出力電流：300 A，無負荷電圧：65 V，負荷電圧：30 V）を用いた。放電開始前にベーキングして装置内部の残留水分を除去した後，設定圧力の状態（排気バルブ閉）で空気リーク量が許容範囲内^{8),9),10)}であることを確かめた。放電中は，スクリーン上でアーク像を観測しながらギャップ長を一定に保った。

実験条件は，アーク電流：直流 150 A，雰囲気ガス種：He，電極直径（陽極・陰極とも）：10 mmφ（日本カーボン製 EGF-263H，純度：99.998 %），電極間ギャップ長：1.5～2.0 mm 一定とし，圧力を 10，100 kPa，放電時間を 2，4，6，8，10 min，冷却ジャケット半径を 25，45，65 mm と変化させた。

3. 実験結果

3.1 すず生成量の放電時間依存性

アーク消弧後，陽極および陰極の質量を計量するとともに，冷却ジャケットの内壁，外壁，およびチャンバ内壁に付着したすずを回収した。すずの 80～90 wt% は，冷却ジャケット内壁に付着していた。Fig. 2 にすずの全回収量を放電時間で除したものを，すなわち，すず生成速度を示す。すずの回収率（全すず回収量／（陽極蒸発量－陰極堆積量））は 90 wt% 以上であった。Fig. 2 から以下のことわかる。冷却ジャケット半径 65 mm の場合，すず生成速度は，圧力 10 kPa のとき 240～320 mg/min であり，放電時間に対しやや減少する傾向にある。これに対し，100 kPa のときは 120～170 mg/min であり，放電時間に対しやや増加する傾向にある。冷却ジャケット半径 45 mm の場合のすず生成速度は，冷却ジャケット半径 65 mm の場合とほぼ同様である。冷却ジャケット半径 25 mm の場合，圧力 10 kPa のとき，2～6 min の範囲では 300～400 mg/min で減少傾向にあるが，その後増加傾向となる。圧力 100 kPa の場合，120～160

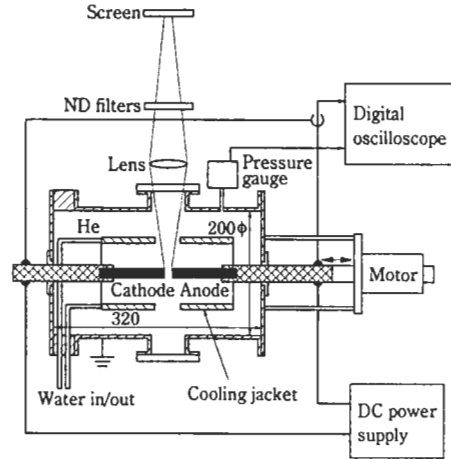
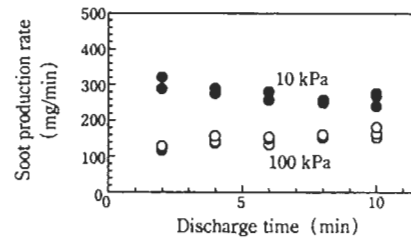
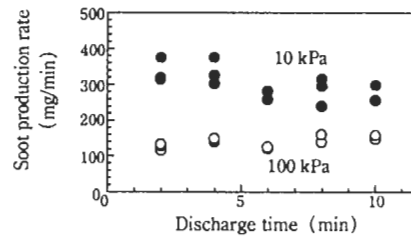


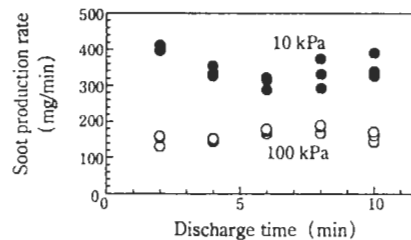
Fig. 1 Carbon arc apparatus for fullerene synthesis.



(a) Cooling jacket radius : 65 mm



(b) Cooling jacket radius : 45 mm



(c) Cooling jacket radius : 25 mm

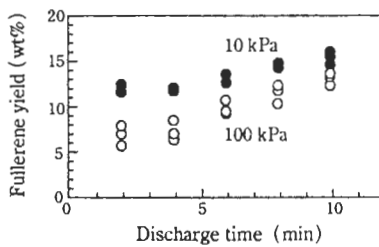
Fig. 2 Soot production rate as a function of discharge time.

mg/min で僅かに増加傾向にある。

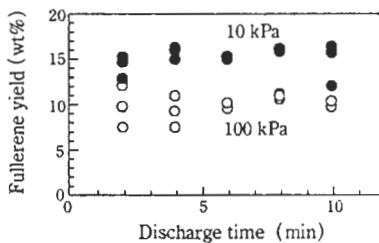
3.2 フラーレン生産性の放電時間依存性

回収したすすからフラーレンを抽出し⁸⁾、フラーレン収率を求めた。Fig. 3 にフラーレン収率の放電時間依存性を示す。冷却ジャケット半径 65 mm の場合、フラーレン収率は、放電時間の増加とともに圧力 10 kPa で 12 wt% から 16 wt% へ、100 kPa で 6 wt% から 14 wt% へと増加している。これに対し、冷却ジャケット半径 45 mm の場合、フラーレン収率は、圧力 10 kPa の場合、放電時間 2 min では約 14 wt%、4 min 以上では 15 wt% 強と高収率でほぼ一定である。100 kPa の場合も、放電時間に対してあまり変化せず、約 10 wt% 一定であると判断できる。さらに冷却ジャケット半径が 25 mm と小さくなると、計測結果に多少ばらつきがあるものの、圧力 10 および 100 kPa で、それぞれ、13 および 10 wt% でほぼ一定である。

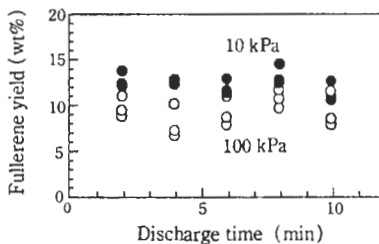
Fig. 4 に、Fig. 2 のすす生成速度と Fig. 3 のフラーレン収率との積、すなわち、単位時間当たりのフラーレン生成速度を示す。同図から以下のことがわかる。冷却ジャケット半径 65 mm の場合、フラーレン生成速度は、フラーレン収率とほぼ同様な傾向で、圧力 10 kPa では放電時間に対してあまり変化していないが、100 kPa では放電時間の増加とともに増加する傾向にある。



(a) Cooling jacket radius : 65 mm

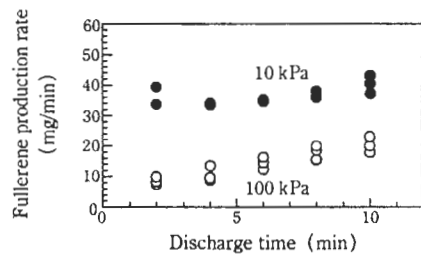


(b) Cooling jacket radius : 45 mm

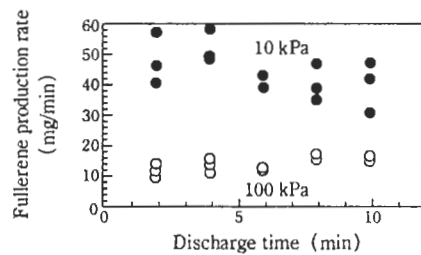


(c) Cooling jacket radius : 25 mm

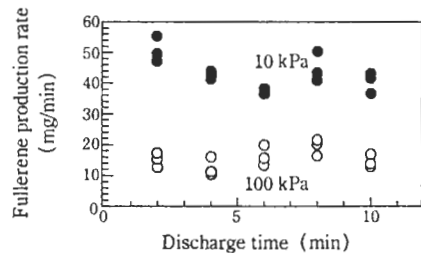
Fig. 3 Fullerene yield as a function of discharge time.



(a) Cooling jacket radius : 65 mm



(b) Cooling jacket radius : 45 mm



(c) Cooling jacket radius : 25 mm

Fig. 4 Fullerene production rate as a function of discharge time.

ジャケット半径 45 mm の場合、フラーレン生成速度は、圧力 10 および 100 kPa とともに、放電時間に対してあまり変化しない。ジャケット半径 25 mm の場合も、放電時間に対する依存性は顕著ではない。

3.3 フラーレン収率の冷却ジャケット径依存性

冷却ジャケット径がフラーレンの収率に影響を及ぼすかどうかを把握するため、放電時間 10 min の場合の結果に関し、冷却ジャケット半径をパラメータとしてフラーレン収率-圧力特性をまとめた。その結果を Fig. 5 に示す。同図には従来の結果^{4),8)}および新しい実験結果も含めた。この結果から以下のことがわかる。冷却ジャケット半径 65 mm の場合にフラーレン収率が極大値をとる圧力、すなわち、10 および 100 kPa では、冷却ジャケット半径が小さい方がフラーレン収率がやや低い傾向にある。しかしながら、冷却ジャケット径を変えても、フラーレン収率は、約 10 および 100 kPa で極大値を示し、20 kPa で極小値を示している。

3.4 フラーレンの成分

抽出したフラーレンは C_{60} だけでなく、高次フラーレンも含んでいる⁸⁾。そこで、フラーレンの成分を高速液体クロマトグラ

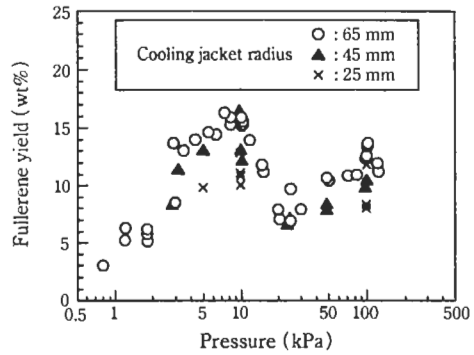
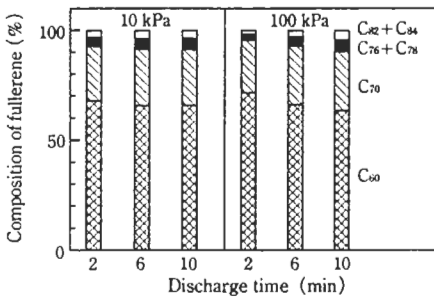
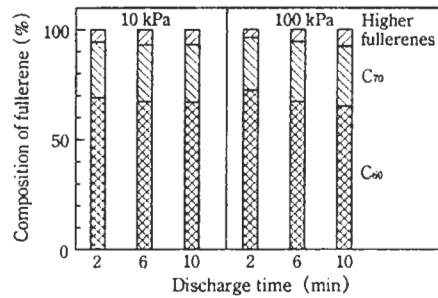


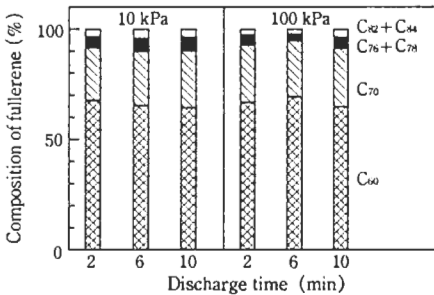
Fig. 5 Fullerene yield as a function of He gas pressure with various cooling jackets (discharge time: 10 min).



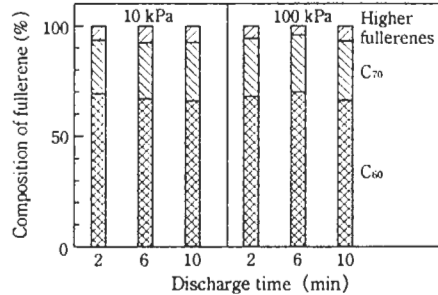
(a) Cooling jacket radius : 65 mm



(a) Cooling jacket radius : 65 mm



(b) Cooling jacket radius : 45 mm



(b) Cooling jacket radius : 45 mm

Fig. 6 Qualitative composition of fullerene (measured at 312 nm).

Fig. 7 Quantitative mass composition of fullerene.

フィーを用いて分析した。分析条件は文献8)と同じとした。ただし、検出波長は312 nmとした。定性分析の結果(吸光ピークの面積比)をFig.6に示す。圧力100 kPa, 冷却ジャケット半径65 mmの場合には、高次フラレンが放電時間とともにわずかに増加する傾向が見られるものの、全体的には、フラレンの組成比は放電時間および冷却ジャケット半径に依存していないと判断できる。Fig.7に、高純度の C_{60} および C_{70} を基準にして定量分析^{(11), (12)}した結果を示す。同図から、定量成分比は、全体的に見るとほぼ $C_{60} : C_{70} : \text{高次フラレン}(C_{76}, C_{78}, C_{82}, C_{84}) = 68 : 26 : 6$ (質量比)であることがわかる。

4. 考察

4.1 圧力およびアーク電圧の影響

今回の実験ではアーク放電中は排気バルブを全閉しているため、アーク点弧後、熱による気体の体積膨張に起因して、装置内の圧力が徐々に増加する。放電時間が2 min および10 minの場合の圧力変化(放電開始時圧力→放電終了時圧力)をTable 1に示す。放電期間における時間平均圧力が設定圧力となるようにしたため、2 minの場合に較べ、10 minの場合の開始圧力はやや低い。すなわち、10 minの方が放電中の圧力変化が大きい。例えば、フラレン収率の放電時間依存性が見られた冷却ジャケット半径65 mm, 圧力100 kPaの場合、放電時間10 minのときの圧力は、84 kPaから102 kPaへと変化した。ところで、Fig.5に示すフラレン収率-Heガス圧力特性⁹⁾において、この圧力領域におけるフラレン収率は $12 \pm 2 \text{ wt\%}$ である。この値は、Fig.3(a)の2 minの収率6 wt%より大きい。以上のことから、フラレン収率の放電時間依存性において、圧力変化の違いによる影響は少ないと考えてよい。

また、放電時間を変えることにより、アークへの電気的入力エネルギーすなわちアーク電圧(電流は一定であるので)が変化していないかどうかを確かめるため、アーク電圧を計測した。放電時間2 min および10 minの場合に関し、アーク電圧の時間平均をまとめたものをTable 2に示す。同表から、放電時間が変わってもアーク電圧は変化しないことがわかる。また、冷却ジャケット半径を変えてもアーク電圧の変化はない。なお、圧力10 kPaの場合のアーク電圧は約18 Vであるが、圧力が100 kPaと高くなると約26 Vへと増加する。

以上のことから、放電時間依存性は圧力やアークへの入力エネルギーなどの巨視的なパラメータに起因しているのではないと結言できる。

4.2 アーク周辺における対流の影響

フラレンを生成しているアークにおいて、陽極からの激しい蒸発およびアークの高温に起因して、アークの周囲は激しい対流にさらされている。一方、陽極からの蒸

Table 1 Pressure variation in arc apparatus.
(Initial pressure → Final pressure: kPa)

Cooling jacket radius	10 kPa		100 kPa	
	2 min	10 min	2 min	10 min
65 mm	8.7 → 10.1	7.9 → 10.2	88.4 → 101.3	84.1 → 102.3
45 mm	9.1 → 10.6	8.7 → 10.7	90.4 → 101.7	87.5 → 102.1
25 mm	9.3 → 10.5	9.4 → 10.5	91.3 → 100.8	87.0 → 101.0

Table 2 Average arc voltage during discharge period.
(unit: V)

Cooling jacket radius	10 kPa		100 kPa	
	2 min	10 min	2 min	10 min
65 mm	18.5	18.5	25.5	25.8
45 mm	17.7	17.7	25.1	25.7
25 mm	17.9	18.2	26.2	26.9

発は、原子、イオンレベルの粒子だけでなく、比較的マクロな粒子（すす）も蒸発する。そのようなマクロ粒子の一部は、アークプラズマ中を通過するが、一部は通過しない。更に、プラズマ中を通過するマクロ粒子の一部は、プラズマ中で蒸発するが、一部は蒸発しきらずにプラズマ外へ放出される。しかしながら、プラズマ中を通過しなかったマクロ粒子およびプラズマ中を通過したものの蒸発しきらなかったマクロ粒子は、アーク周辺の対流によって、アーク内へ侵入、あるいは再侵入する。このようにしてアークプラズマ内へ再侵入したマクロ粒子が蒸発すると、それがフラージェンの起源となる。以上のモデルの概念を Fig. 8 に示す。このモデルに従えば、フラージェン収率の放電時間依存性に関し、次のように解釈できる。

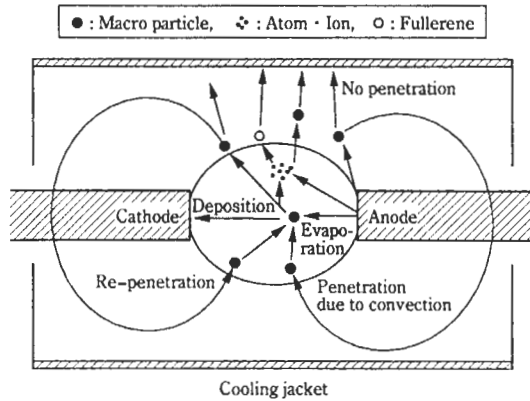


Fig. 8 An model of behavior of materials evaporated from anode and surrounding arc with convection flow.

アーク周辺の対流は、冷却ジャケットが小さいほど強い。従って、冷却ジャケットが小さいと、単位時間あたりのマクロ粒子の侵入あるいは再侵入頻度が高く、放電時間 2 min 以前に、一サイクル（蒸発-フラージェン生成-すすの再侵入-フラージェン生成）が終了し、飽和状態に達してしまうため、放電時間依存性が見られない。冷却ジャケットが大きいと、自由空間が広いと、一サイクルの時間が長く、今回の時間オーダにおいて放電時間依存性が見られる。なお、圧力の影響に関しては、10 kPa の場合、もともとフラージェンの生成効率が良く、蒸発量がかかり多いことから、圧力の高い場合と比べてマクロ粒子のプラズマ内への再侵入があまりないと考えられる。

なお、以上のモデルは、アーク放電法におけるフラージェンの収率がある値を超えない理由も説明できる。すなわち、フラージェンが分子レベルまで分解した陽極蒸発物質の再結合で形成されると考えると、そのレベルまで分解されるものは陽極蒸発物質のうちの一部にしか過ぎないからである。

5. まとめ

フラージェン生成用アーク放電装置の冷却ジャケット半径を 25, 45, 65 mm と変化させ、圧力 10 および 100 kPa において、フラージェン生産性の放電時間依存性を調べた。また、得られたフラージェンに関し、成分の定性および定量分析を行った。本論文で得られた主な結果を以下にまとめる。

(1) 冷却ジャケット半径 65 mm の場合、圧力 10 kPa のとき、フラージェン収率は、放電時間 2 min で 12 wt%、10 min で 16 wt% と放電時間に対しわずかに増加する。一方、圧力が 100 kPa では、フラージェン収率は、2 min で 6 wt%、10 min で 14 wt% と放電時間に対して顕著に増加する。

(2) 冷却ジャケット半径 45 mm の場合、フラージェン収率は放電時間に対してあまり依存せず、

10 kPa では 15 wt% と高収率で一定である。しかしながら、100 kPa では 10 wt% と、冷却ジャケット半径 65 mm の場合ほどの収率は得られない。

(3) 冷却ジャケット半径 25 mm の場合、圧力に依らず、フラーレン収率は放電時間に対してあまり変化せず、その値は冷却ジャケット半径 45 mm より低い。

(4) フラーレン収率に及ぼす圧力の影響は冷却ジャケット径に依らない。放電時間 10 min の場合、フラーレン収率は、圧力 10 および 100 kPa で極大、20 kPa で極小を示す。

(5) フラーレンの成分比は、放電時間および冷却ジャケット半径にあまり依存せず、 C_{60} : C_{70} : 高次フラーレン (C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84}) の総和 = 68 : 26 : 6 である。

以上のように、冷却ジャケット径が大きい場合、フラーレン収率は放電時間に依存するものの、冷却ジャケット径が小さい場合には、放電時間にほとんど依存しないことがわかった。また、冷却ジャケット半径を 45 mm とすると、圧力 10 kPa で放電時間に依存せず、比較的高収率でフラーレンを生成できることを明らかにした。更に、フラーレン収率の放電時間依存性に関し、アーク周辺の対流の影響によるマクロ粒子のアーク内への侵入を考慮したモデルを用いて考察した。同時に、このモデルにより、アーク放電法におけるフラーレン収率が一定の値以上にならない理由も説明した。

参考文献

- 1) R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. Conceicao, C. Jin, L. S. Wang, S. Maruyama, & R. E. Smalley: "Carbon arc generation of C_{60} ," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **206**, 627 (1991)
- 2) R. E. Haufler, J. Conceicao, L.P.F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, & R. E. Smalley: "Efficient production of C_{60} (Buckminsterfullerene), $C_{60}H_{36}$, and the solvated buckide ion," *J. Phys. Chem.*, **94**, 8634 (1990)
- 3) 例えば、古賀義紀: 「特集: III. フラーレンの作り方」, *電学誌*, **114**, 23 (1994)
- 4) H. Matsuo, H. Takikawa, & T. Sakakibara: "Influence of process parameters on productivity of fullerene synthesized by carbon arc method," *2nd Asia-Pacific Conference on Plasma Science & Technology*, D1-5, p. 135, Korea (1994)
- 5) H. Matsuo, M. Sakaki, H. Takikawa, & T. Sakakibara: "Influence of carbon anode/cathode diameter on fullerene productivity in arc discharge," *3rd Asia Pacific Conference on Plasma Science & Technology*, A3-2, p. 269, Tokyo (1996)
- 6) 滝川浩史・河内優・松尾廣伸・今村雅則・榊原建樹: "連続パルス電流アーク放電によるフラーレンの生成", *プラズマ応用科学*, **4**, 23 (1996)
- 7) H. Matsuo, I. Nakagawa, H. Takikawa, & T. Sakakibara: "Fullerene production by carbon arc method in various gases", *MRS-J*, **20**, 412 (1996)
- 8) 滝川浩史・河内優・今村雅則・榊原建樹: "アーク放電法におけるフラーレン生産性の最適 He ガス圧力", *プラズマ応用科学*, **5**, 29 (1997)
- 9) 滝川浩史・古瀬博・榊原建樹: 「アーク放電法によるフラーレン生成に及ぼす空気リークの影響」, *電学論 A*, **117**, 645 (1997)
- 10) H. Takikawa, M. Imamura, M. Kouchi, & T. Sakakibara: "Decrease in fullerene productivity due to air leakage in carbon arc method", *Fullerene Sci. & Technol.* **6**(2), 339(1998)
- 11) 波多野博行・花井俊彦: 「実験 高速液体クロマトグラフィー」, p. 181 (1977) 化学同人
- 12) A. V. Cleempoel, R. Gijbels, D. Zhu, M. Claeys, H. Richter, & A. Fonseca: "Quantitative determination of C_{60} and C_{70} in soot extracts by high performance liquid chromatography and mass spectrometric characterization," *Fullerene Sci. & Technol.*, **4**, 1001 (1996)