

連続パルス電流アーク放電によるフラーレンの生成

豊橋技術科学大学 滝川浩史、河内 優、松尾廣伸
今村雅則、榎原建樹

Fullerene Production by Arc Discharge with Continuously Pulsed Current

Hirofumi TAKIKAWA, Masaru KOUCHI, Hironobu MATSUO,
Masanori IMAMURA, and Tateki SAKAKIBARA
Toyoashi University of Technology

In this paper, fullerene is produced by carbon arc discharge with continuously pulsed current. Experimental conditions are as follows; pulse current 300 A, base current 4 A, pulse width 50 %, pulse frequency 25, 50, 500 Hz, ambient gas He, pressure 9 kPa, carbon electrode diameter 10 mm, gap length 2 mm, cooling jacket diameter 90 mm, discharge time 10 min. As a result, it is found that (1) raw soot production rates are 320, 400, and 230 mg/min for 25, 50, and 500 Hz, respectively, (2) fullerene yield is about 15 wt% for pulse current, whereas that is approximately 10 wt% for dc 150 A, and (3) fullerene production rates are 50, 55, and 35 mg/min for 25, 50, and 500 Hz, respectively, whereas that is 30 mg/min for dc 150 A.

1. はじめに

アーク放電法によるフラーレンの生成は、交流アークより直流アークの方が生産性がよいといわれている¹⁾。筆者らはこれまで、直流アーク放電を用い、雰囲気ガス種²⁾、圧力³⁾、電流の大きさ³⁾、電極直径^{3),4)}、電極間ギャップ長³⁾、冷却装置の大きさ³⁾、など種々のプロセスパラメータを変化させてフラーレンを生成し、フラーレンの生産性とプロセスパラメータとの関係を明らかにしてきている。一方で、アークから放射されるスペクトルを計測し、フラーレンが効率的に生成される場合のプラズマの状態を明らかにしてきている^{2)~6)}。

以上のように、従来、直流および交流アーク放電を用いたフラーレンの生成は数多く行われてきている。しかしながら、パルス電流アーク放電を用いてフラーレンを生成したという報告例はみられない。そこで、本論文では、連続直流パルス電流のアーク放電を用いフラーレンを生成し、すすの生成量、フラーレン収率およびフラーレン生成量のパルス周波数依存性を明らかにする。また、アークからの放射スペクトルを計測し、フラーレン生成に及ぼすパルス周波数の影響を考察する。

2. 実験装置および方法

フラーレン生成用カーボンアーク装置を Fig.1 に示す。アーク装置は、直径 200 mm ϕ 、長さ 300 mm の SUS304 製真空チャンバ内に、直径 10 mm、長さ 100 mm のグラファイト（日本カ

一ボン製 EGF-263H, 純度 : 99.998 %) 電極を水平対向に配置したものである。電極の周りには、電極軸と同軸に、内径 90 mmφ の SUS304 製円筒状水冷ジャケットを配置した。この水冷ジャケットには、アークの観測方向に直径 30 mm の孔を両側に設けてある。アーク放電中は、スクリーン上に 2 倍に拡大したアーク像を観察しながら、モータ駆動アクチュエータで陽極位置を調整し、電極間ギャップ長を一定に保った。

電源には、TIG 溶接用直流パルス電源 (ダイヘン製 ; インバータアルゴ 300P) を用いた。この電源は、定格出力電流 : 300 A, パルス / ベース電流 : 4 ~ 300 A, パルス周波数 : 0 ~ 500 Hz, 開放電圧 : 65 V のものである。実験条件は、パルス電流 : 300 A, ベース電流 : 4 A, パルス幅 : 50 % 一定 (すなわち、平均電流約 150 A) とし、パルス周波数を 25, 50, および 500 Hz と変化させた。その他の条件は、雰囲気ガス : He, 圧力 : 9 kPa, 電極直径 : 10 mm, ギャップ長 : 2 mm, 放電時間 : 10 min とした。

3. 結果および考察

<3.1> フラーレン生成 Fig.2 に、1 min 当たりの電極の質量変化、すなわち陽極からの蒸発量および陰極への堆積量を示す。同図から、陽極蒸発量および陰極堆積量は、パルス周波数 25 および 50 Hz の場合は直流の場合のそれより多く、500 Hz の場合は直流のそれよりやや少ないことがわかる。チャンバ内からすすをすべて回収し、すす生成量を求めた。その結果を Fig.3 に示す。すす生成量は、陽極蒸発量と陰極堆積量との差にほぼ等しい。パルス周波数 25 Hz の場合、

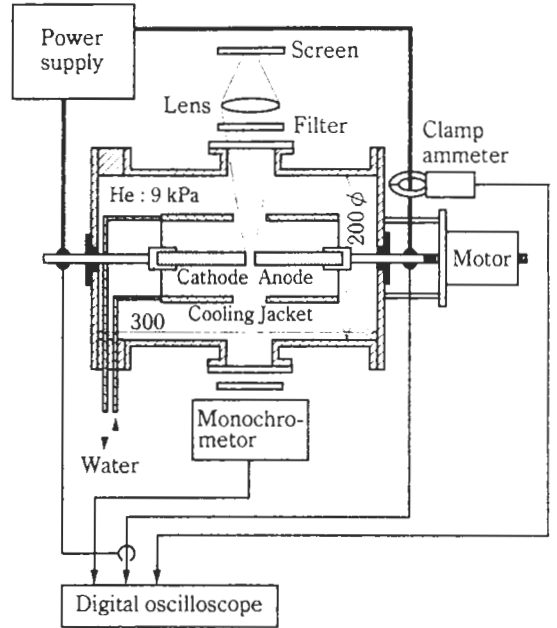


Fig.1. Arc apparatus and measurement system.

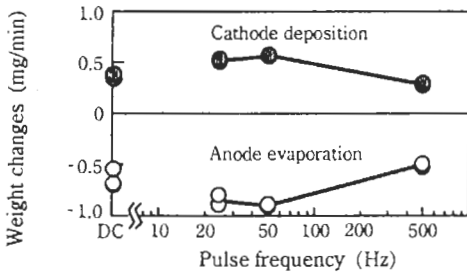


Fig.2. Weight changes of electrodes

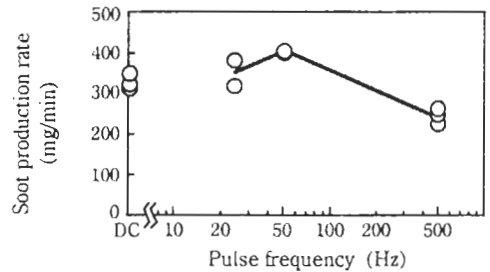


Fig.3. Raw soot production rate.

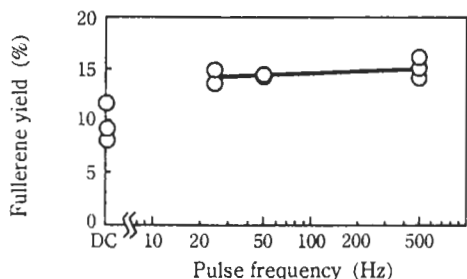


Fig. 4. Fullerene yield.

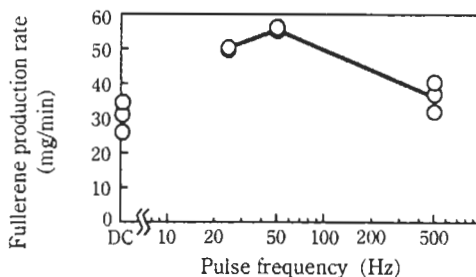


Fig. 5. Fullerene production rate.

すす生成量は直流の場合のそれ (320 mg/min) とほぼ同程度で、50 Hz の場合、約 400 mg/min と多くなり、500 Hz では、約 230mg/min と少ない。

回収したすすの一部から、トルエンを溶媒とした Soxhlet 抽出器を用いてフラーレンを抽出し、真空乾燥して粉末フラーレンを得た。Fig. 4 にフラーレン収率 (粉末フラーレンとすすとの質量比) を示す。パルス電流の場合の収率は約 15 % と、直流の場合の 8~12 % と比べて高くなっている。パルス周波数の依存性はあまりみられない。Fig. 5 に 1 min 当たりのフラーレン生成量 (すす生成量×フラーレン収率) を示す。フラーレン生成量は、直流の場合、約 30 mg/min である。パルス電流の場合、パルス周波数 25 Hz の場合、約 50 mg/min と増加し、50 Hz の場合には約 55 mg/min と、直流の場合の約 1.8 倍にもなる。ところが、500 Hz の場合には約 35 mg/min と、直流のそれとあまり変わらない。

なお、直流の場合、アーク電流を 200 A に増加させると、すす生成量は約 450 mg/min に増加するが、フラーレン収率は 9% に減少し、フラーレン生成量は約 40 mg/min となる⁷⁾。

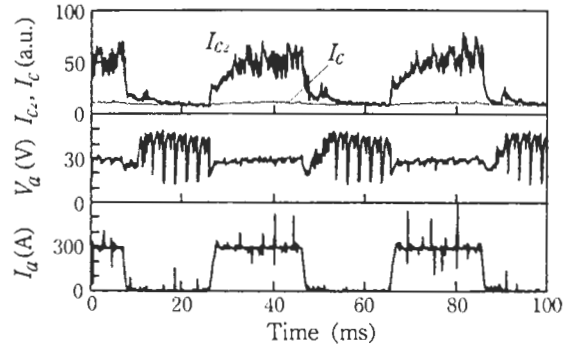
〈3・2〉アーク電流・電圧波形およびプラズマ放射 プラズマの状態を検討するために、フラーレンの生成と同時に、アーク電流および電圧の波形をデジタルオシロスコープを用いて計測した。計測系を Fig. 1 に示す。アーク電流は、クランプ電流計 (DC~1 kHz) を介し、アーク電圧は直接計測した。更に、プラズマからの放射を、観測窓近くに配置した分光器を用いて同時に計測した。観測波長は 516.5 nm および 520.0 nm とした。前者は、プラズマ中の C₂ Swan 系 (0,0) 帯頭 (516.2 nm) の放射、後者は、プラズマからの連続放射と電極の連続放射の和に対応するものである。以上の結果を Fig. 6 に示す。同図から以下のことがわかる。

パルス周波数 25 および 50 Hz の場合、アーク電流 I_a の波形はほぼ設定どおりの矩形波である。しかし、500 Hz の場合はノコギリ波状である。これは、電源の電流立ち上がりおよび立ち下がり速度が 0.3×10^6 A/s であることに起因する。パルス周波数 25 Hz の場合、アーク電圧 V_a は、電流 High 時には約 30 V 一定であるが、電流 Low 時には開放電圧ではなく、10~50 V の範囲で周期的に振動している。一方、C₂ スペクトルの放射強度 I_{C_2} は、電流の立ち上がりよりも緩やかに増加し、電流が立ち下がるとほぼ同時に弱くなっている。また、連続放射 I_c の強度の変化はあまりみられない。パルス周波数 50 Hz の場合、電流 High 時のアーク電圧は約 25 V 一定で、電流 Low 時には 15~45 V の範囲で振動している。C₂ スペクトルの強度変化は電流波形とほぼ同様である。連続放射についてみると、電流 Low 時の強度はパルス周波数 25 Hz の場合の 2 倍程度になっており、電流 High 時にはその 1.5 倍である。パルス周波数 500 Hz の場合、アーク電圧は

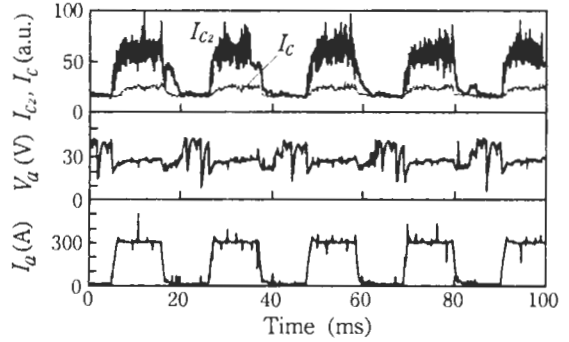
電流の増減とほぼ同様に増減し、最大 28 V, 最小 18 V である。C₂ スペクトルの強度は、電流のピークよりやや遅れて最大となる。連続放射の強度は、周波数 25 Hz の場合より強いが、50 Hz の場合よりやや弱く、電流と連動した変化もあまりみられない。

<3.3> 考察 パルス電流を用いると、直流の場合よりフラージェン収率が增加することがわかった。このことについて次のように考える。フラージェンは、陽極から蒸発した炭素が高温のアークプラズマ内で分子・原子まで分解され、それがプラズマ周辺で冷却されるときに再結合して形成される。従って、直流の場合、Fig.7 (a) に示すように、フラージェンが形成される空間はプラズマの表層部のみである。パルス電流の場合でも、電流 High のときはこの状態と同様である。ところが、電流が High 状態から Low 状態に急変すると、Fig.7 (b) に示すように、プラズマ空間は急激に収縮する。そうすると、電流 High 状態のときと電流 Low 状態との差の空間にいた粒子は急激に冷やされる。すなわち、フラージェンが形成可能な空間が直流の場合より瞬間的に拡大することになる。この結果、フラージェンの生成が促進される。

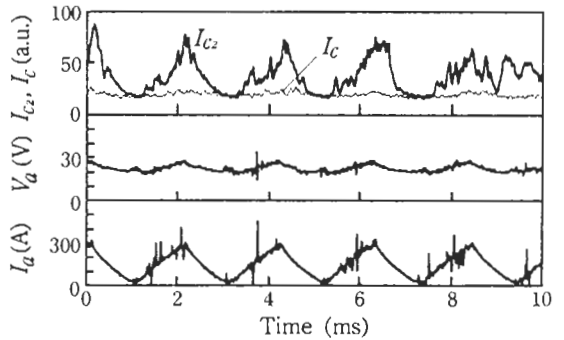
また、フラージェン収率はパルス周波数にあまり依存しないが、すす生成量は 50 Hz のときに最大となる。このことについて次のように考える。パルス周波数 25 Hz の場合、電極の冷却期間が長いために、電極表面温度が上昇しない。これは、Fig.6 (a) の連続放射 I_c が弱いことから裏付けられる。従って、すすの発生が少ない。50 Hz の場合、電極の冷却期間が短くなり、電極が十分に加熱され、陽極の蒸発が盛んとなる。500 Hz の場合、電極の冷却期間は更に短くなるが、陽極の蒸発は少なくなる。これは、陽極の蒸発は、プラズマからの強い放射、特に C₂ Swan 系の強い放射^{*)}に促進されるためである。500 Hz の場合、 I_{C_2} と I_a との比較からわかるように、プラズマの成長が電



(a) Pulse frequency : 25 Hz



(b) Pulse frequency : 50 Hz



(c) Pulse frequency : 500 Hz

Fig.6. Wave forms of arc current I_a and voltage V_a and variations of C₂ Swan (0,0) radiation I_{C_2} and continuum radiation I_c .

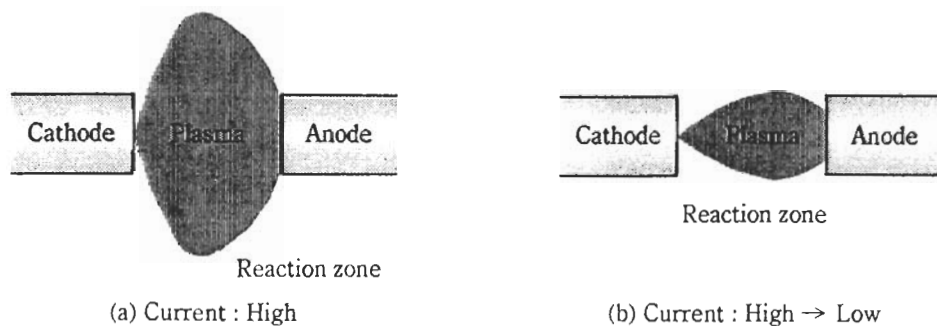


Fig.7. Plasma and fullerene reaction zone when the current is high and those when the current becomes low.

流の増加に対して遅れている。このため、50 Hz の場合と比較して、陽極の蒸発量が減り、すす生成量が少なくなる。

4. まとめ

直流連続パルスカーボンアーク放電により、パルス周波数を 25, 50, 500 Hz と変え、フラーレンを生成した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) すす生成量は、パルス周波数 25, 50, 500 Hz で、それぞれ、320, 400, 230 mg/min と、50 Hz で最大となる。
- 2) フラーレン収率は、直流の場合の 8~12 % と比べ、15 % と増加する。パルス周波数の依存性はあまりみられない。
- 3) すす生成量は、パルス周波数 25, 50, 500 Hz で、それぞれ、50, 55, 35 mg/min と、50 Hz で最大となる。この値は、直流の場合の 30 mg/min の 1.8 倍である。

参考文献

- 1) 古賀：「特集：Ⅲ．フラーレンの作り方」，電気学会雑誌，114，23（1994）
- 2) H.Matsuo, I.Nakagawa, H.Takikawa, T.Sakakibara: "Fullerene production by carbon arc method in various gases", *MRS-J*, (1996), in print.
- 3) H.Matsuo, H.Takikawa, T.Sakakibara: "Influence of process parameters on productivity of fullerene synthesized by carbon arc method", *2nd APCPST*, p.135 (1994)
- 4) H.Matsuo, M.Sakaki, H.Takikawa, T.Sakakibara: "Influence of carbon anode/cathode diameter on fullerene productivity in arc discharge", *3rd APCPST*, p.269 (1996)
- 5) 滝川，松尾，榑原：「フラーレン生成用カーボンアークからの放射スペクトル」，電気学会論文誌 A，114，267（1994）
- 6) 松尾，滝川，飯嶋，榑原：「高温炭素蒸気からの放射スペクトルとフラーレン生成用炭素アークの温度」，電気学会論文誌 A，114，869（1994）
- 7) 松尾，飯嶋，滝川，榑原：「フラーレン生成に及ぼす電極電流密度の影響とアークの温度分布」，第 8 回 C₆₀ 総合シンポジウム，p.79（1995）
- 8) 滝川，軸丸，榑原：「ポリエチレン分解高温ガスの全放射パワーの計算および計測」，電気学会論文誌 B，113，335（1993）