

## 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

豊橋技術科学大学 滝川浩史, 河内 優  
今村雅則, 榊原建樹Optimum He Gas Pressure on Fullerene Productivity  
in Arc Discharge MethodHirofumi TAKIKAWA, Masaru KOUCHI,  
Masanori IMAMURA, and Tateki SAKAKIBARA  
Toyoashi University of Technology

Fullerene was synthesized by carbon arc discharge method as a function of He gas pressure (0.8 to 120 kPa). Fullerene yield in weight percent, fullerene production rate, and substantial fullerene yield (production rate divided by anode evaporation rate) were obtained, and composition of fullerene was analyzed by HPLC (high performance liquid chromatography). It is found that optimum He gas pressure was 7 to 10 kPa for fast production of macroscopic amount of fullerene whilst it was 100 kPa for efficient production to the anode materials. It is also found that weight ratio of  $C_{60} : C_{70} : \text{higher fullerenes}$  was 70 : 26 : 4, being independent of He gas pressure.

## 1. はじめに

He ガス中において短ギャップのグラファイト電極アーク放電を発生させると、陽極が激しく蒸発してすすが発生し、そのすす中に  $C_{60}$  や  $C_{70}$  などのフラーレンが混入している<sup>1)</sup>。筆者らはこれまで、アーク放電法によるフラーレン生成に関し、電極直径<sup>2),3)</sup>、電極間ギャップ長<sup>2)</sup>、アーク電流<sup>2),4)</sup>、雰囲気ガス種<sup>5)</sup>、冷却ジャケット半径<sup>2)</sup>、およびチャンバ内圧力<sup>2)</sup>を変化させ、フラーレンの生産性に及ぼすそれらのプロセスパラメータの影響を調べてきている。なかでも、雰囲気ガス種を He, Ne, Ar, Kr,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  と変化させ、フラーレンの生産性に及ぼす影響を調べたところ<sup>5)</sup>、He のときに最も効率的にフラーレンを生成でき、 $N_2$ ,  $O_2$  のときには効率が悪いことがわかった。また、たとえ雰囲気ガスに He を用いても、空気のリークがあるような装置を用いると、フラーレンの生産性が低下することを明らかにした<sup>6),7)</sup>。10 分間の放電の場合、空気リーク量を、単位時間あたりの空気分圧の増加率で 0.2%/min 未満にする必要がある。また、装置チャンバ内壁に水分が付着していると、フラーレン収率が低下することもわかった。ところが、以前報告したフラーレンの生産性に対する He 雰囲気ガス圧力依存性の実験計測<sup>2),3)</sup>では、装置の空気リーク量を確かめておらず、また、装置内壁の水分付着に関しても注意していなかった。

以上の背景のもと、本論文では、装置の空気リーク量が 0.02 %/min 未満であることを確かめ、かつ装置内壁の水分を除去した上で、He ガス圧力を 0.8 kPa から 120 kPa の間で変化させてフラ

ーレンを生成し、フラーレンを生成するのに最適な He ガス圧力を明らかにする。

## 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。同装置はこれまで<sup>2)</sup>・<sup>7)</sup>と同様で、直径 200 mm $\phi$  長さ 300 mm の SUS304 製の円筒型真空チャンバ内に、直径 10 mm $\phi$  長さ 100 mm のグラファイト電極（日本カーボン製 EGF-263H、純度：99.998%）を水平対向に配置したものである。これを Fig.1 に示す。電極の周りには、内径 130 mm $\phi$  長さ 200 mm の SUS304 製の円筒型冷却ジャケットを電極と同軸に配置した。冷却ジャケットには、アーク観測用の直径 30 mm $\phi$  の孔を設けてある。電源には、TIG 溶接用インバータ直流電源

（ダイヘン社製：インバータアルゴ 300P、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。

フラーレンの生成は以下の手順で行った。まず、装置内壁への水分の付着を防止するため、室内の相対湿度を 60%未満に保つと同時に、強制的に水分を除去するため、装置全体を微量の He パージ下で真空排気しながら、170 $^{\circ}$ Cで 30 分間ベーキングした。次に、He を設定圧力まで導入した状態で、空気リーク量が 0.02%/min 未満であることを確かめた。その後、両電極を接触させた状態で電流を流し、陽極を開極してアークを点弧した。アーク放電中は、目盛り付きのスクリーン上に 2 倍に拡大させたアーク像を観測しながら陽極先端の位置を調整し、ギャップ長を 1.5~2.0 mm 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 mm $\phi$ 、電極間ギャップ長：1.5~2.0 mm、放電時間：10 min 一定とした。実験パラメータは圧力（10 min 間の平均圧力）とし、0.8~120 kPa の間で変化させた。

## 3. 結果および考察

3.1 電極質量変化とすす生成量 アークを消弧してから約 1 時間装置を放置して冷却した後、装置を大気圧に戻した。その後、陽極および陰極の質量を計量するとともに、装置内のすすをすべて回収した。すすの 8~9 割は、冷却ジャケットの内壁に付着していた。

Fig.2 に 1 min あたりの電極の質量変化、すなわち、陽極蒸発速度（陽極から炭素が蒸発して損耗した量）および陰極堆積速度（陽極から蒸発した炭素が陰極に堆積した量）を塗りつぶしのプ

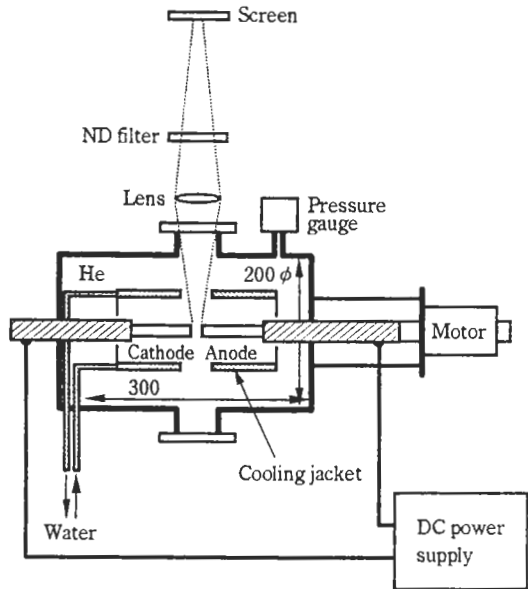


Fig.1 Carbon arc apparatus for fullerene synthesis.

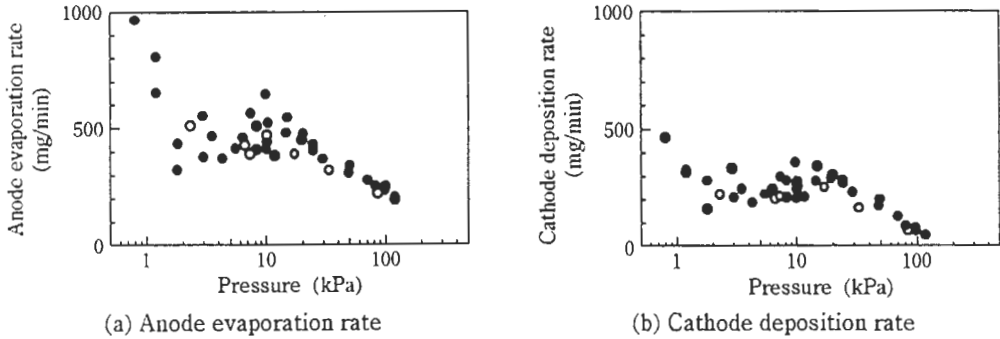


Fig.2 Anode evaporation and cathode deposition rates.

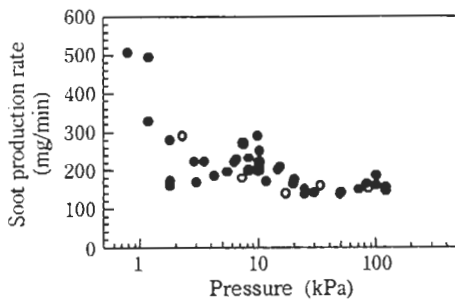


Fig.3 Raw soot production rate.

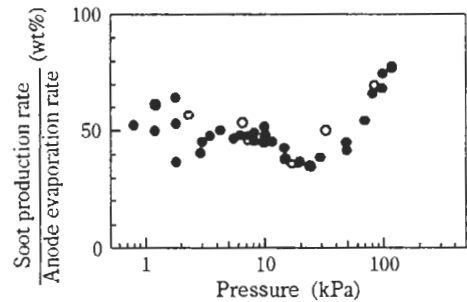


Fig.4 Ratio of soot production rate to anode evaporation rate.

ロットで示す。陽極蒸発速度、陰極堆積速度ともに、圧力の増加に伴い減少する傾向にある。参考として、空気リーク量が不明な状態で計測した結果<sup>2),3)</sup>を白抜きのプロット(Figs. 3~7も同様)で示した。今回の結果と以前の結果とで大差は見られない。

Fig.3にすすの全回収量を放電時間で除したものを、すなわち、すす生成速度を示す。すすの回収率(全すす回収量/(陽極蒸発量-陰極堆積量))は97%以上であった。Fig.3から以下のことがわかる。すす生成速度は圧力1 kPaでは約500 mg/minであり、圧力の増加に伴って減少し、30 kPaでは約150 mg/minになる。圧力が30 kPa以上では、すす生成速度は大きく変化しない。

Fig.4に陽極蒸発速度をすす生成速度で除したものを示す。これは陽極から蒸発して損耗した量のうち、どれだけの量がすすになったかを示している。同図から以下のことがわかる。圧力0.8~25 kPaの範囲では、陽極蒸発量のうちすすになる量は圧力の上昇に伴って、約60 wt%から約35 wt%へと減少する傾向にある。ところが、圧力25 kPa以上では、すすになる割合は圧力の増加とともに急激に増加し、120 kPaでは約80%になる。すなわち、圧力が高いほうが、陽極から蒸発する量に比べ、陰極へ堆積する量が減り、すすが効率よく生成される。

3.2 フラーレンの生産性 回収したすすをよくかき混ぜた後、500 mgを無作為に取り出し、トルエンを溶媒としたソックスレー抽出器を用いてすす中のフラーレンを抽出した。油温は150°C一定、抽出時間は6時間とした。6時間の抽出後には抽出部におけるトルエン溶媒は、ほぼ

完全に無色透明になった。このことは、トルエンに可溶性フラレーンほとんど抽出されことを意味している。その後、ロータリエバポレータを用いて抽出液からトルエンを蒸発させ、真空乾燥して粉末状フラレーンを得た。その粉末状フラレーンを計量し、その値を500 mgで除し、すす中のフラレーン収率を求めた。

Fig.5 にフラレーン収率の He 圧力依存性を示す。同図から以下のことがわかる。すす中のフラレーン収率は、圧力 0.8~10 kPa の範囲では圧力の増加に伴い増加傾向にあり、7~10 kPa において約 16 wt%と最大となる。10~20 kPa の範囲ではわずかな圧力増加に対し急激に減少し、20 kPa で約 7 wt%と極小となる。20~100 kPa の範囲では圧力の増加に伴い増加傾向にあり、100 kPa では約 14 wt%となる。しかし、圧力がそれ以上になると収率は減少し、120 kPa では約 12 wt%である。空気リーク量が不明な状態で生成した場合のフラレーン収率（白抜きプロット）は、今回の結果よりも小さい箇所があるが、これは空気リークの影響、あるいは装置内壁へ付着した水分の影響であったと考える。なお、100 kPa 前後の圧力領域におけるフラレーン収率の圧力依存性に関し、林らも同様な傾向があることを報告している<sup>9)</sup>。

Fig.6 に、Fig.3 のすす生成速度と Fig.5 のフラレーン収率との積、すなわち、1 min あたりのフラレーン生成速度を示す。同図から以下のことがわかる。フラレーン生成速度はフラレーン収率とほぼ同様な傾向であり、7~10 kPa で平均約 40 mg/min と最大、20~30 kPa で約 10 mg/min と最小、100 kPa で約 24 mg/min の極大をとる。

フラレーン生成速度は、1 min あたりに生成されるフラレーンの量を示している。フラレーンの大量生産という観点からは、フラレーン生成速度は重要な要因である。しかしながら、グラファイト原料からフラレーンをより効率的に生産するという観点からは、蒸発して損耗した陽極からどれだけフラレーンが生成されたのかが重要な要因となる。そこで、Fig.4 の（すす生成速度/陽極蒸発速度）と Fig.5 のすす中のフラレーン収率との積により、陽極蒸発量に対するフラレーン生成量（Fig.6 のフラレーン生成速度を Fig.1(a)の陽極蒸発速度で除しても同じ）を求めた。これを実質フラレーン収率とし、Fig.7 に示す。同図から以下のことがわかる。実質フラレーン収

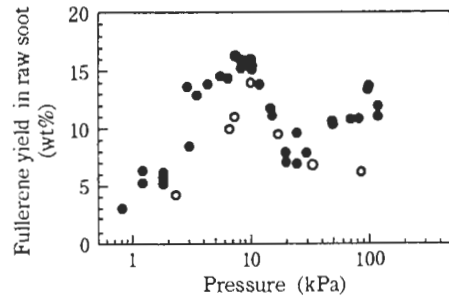


Fig.5 Fullerene yield in raw soot.

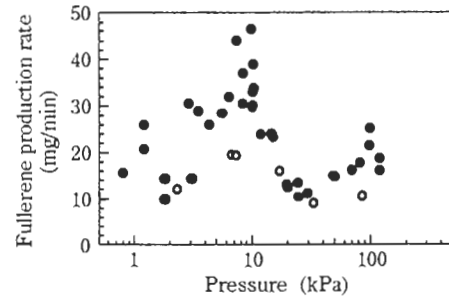


Fig.6 Fullerene production rate.

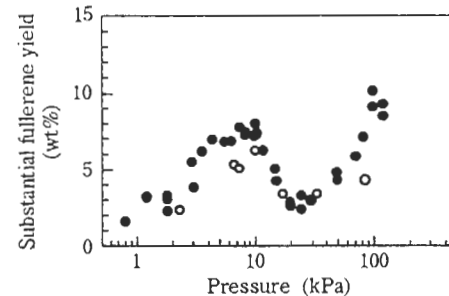


Fig.7 Substantial fullerene yield.

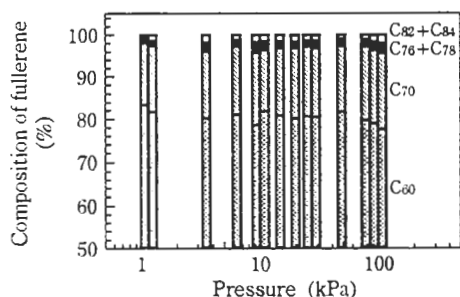


Fig.8 Composition of fullerene measured at 350 nm by HPLC.

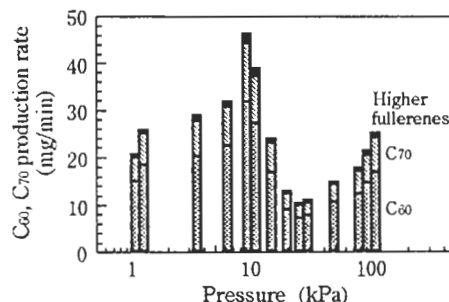


Fig.9 Production rate of each fullerene.

率は、圧力 1 kPa で 2.5 wt% で、圧力の増加に伴って増加し、7~10 kPa で 8 wt% となる。圧力がさらに増加すると急激に減少し、25 kPa で 2 wt% となる。さらに圧力が増加すると実質フラーレン収率は増加し、100 kPa で約 10 wt% となり、7~10 kPa での値を超える。しかし、120 kPa になるとわずかに減少する。このように、実質フラーレン収率は、7~10 kPa で極大値をとるものの、本実験範囲内では 100 kPa で最大となることがわかった。

3.3 フラーレンの成分 アーク放電法によって得られたすすからトルエンを溶媒として抽出したフラーレンは、C<sub>60</sub> だけでなく、C<sub>70</sub> や、C<sub>76</sub>、C<sub>78</sub>、C<sub>82</sub>、C<sub>84</sub> といった高次フラーレンを含んでいる。そこで、種々の圧力で得られたフラーレンを、高速液体クロマトグラフィー (High Performance Liquid Chromatography : 以後 HPLC と略す) を用いて、定性および定量分析を行った。HPLC 装置は、日本分光製 PU-980 ポンプと Hewlett-Packard 社製 1040A フォトダイオードアレイ検出器とで構成され、コンピュータ制御されたものである。試料の注入には、Rheodyne 7125 インジェクタを用いた。カラムは、内径 4.6 mmφ、長さ 150 mm の Superiorex ODS を用い、カラム温度は 25°C 一定とした。移動相には、トルエン/メタノール比が 55/45 の溶媒を用い、流量は 1 ml/min とした。

計測したクロマトグラムにおいて、どの圧力の場合も、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>+C<sub>78</sub>、および C<sub>82</sub>+C<sub>84</sub> の吸光ピークが見い出せた。フラーレンの吸光ピークの面積の総和に対し、各フラーレンの吸光ピーク的面積をとったものを Fig.8 に示す。同図は、HPLC の検出波長を 350 nm とした場合の結果である。同図から、各フラーレンの成分比は、生成時の圧力に依存せずほぼ一定であることがわかる。

フラーレンの吸光度は、各フラーレンによって波長依存性が異なる。従って、Fig.8 からは、フラーレン成分比の絶対値は得られない。そこで、高純度の C<sub>60</sub> および C<sub>70</sub> を基準サンプルとして、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub> および高次フラーレン (C<sub>76</sub>+C<sub>78</sub>+C<sub>82</sub>+C<sub>84</sub>) の定量分析<sup>9),10)</sup>を行った。その結果を Fig.9 に示す。同図から以下のことがわかる。フラーレン収率が最大となる 7~10 kPa では、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub> および高次フラーレンの生成速度は、それぞれ、27.8 mg/min、10.4 mg/min、1.5 mg/min である。すす中のフラーレン収率が極小値をとる 20~30 kPa では、それらは、それぞれ、8.1 mg/min、3.0 mg/min、0.4 mg/min である。実質フラーレン収率が最大となる 100 kPa では、15.8 mg/min、6.5

mg/min, 1.0 mg/min である。これらの値の比較から, Fig.9 を各圧力において相対的に書き直すと, フラーレンの質量成分比は, 圧力に依存せず, ほぼ,  $C_{60} : C_{70} : \text{高次フララーレン} = 70 : 26 : 4$  となることがわかる。

3.4 従来の報告例との比較 Fig.10 に, 今回得られたフララーレン収率の He ガス圧力依存性 (Fig.5 と同様) に加え, これまでに報告されている He ガス雰囲気のアーク放電法で生成したフララーレン収率のうちいくつかを白抜きのプロット ( $\square$  [1]~[8],  $\diamond$  [9]) で示した。白抜きプロットのデータは, 圧力以外の実験条件が必ずしも本論文での実験条件 (電流, 装置サイズ, 電極径, ギャップ長, 放電時間など) と同じではなく, また, 装置のどの部分から採取したすす中のフララーレン収率なのか, 抽出方法はなにか, などが明記していないものもある。従って, 今回の結果と直接的な比較はできない。しかしながら, Fig.10 において, 今回の結果とこれまでの報告例とはおおよそ一致していると見てよい。すなわち, フラーレンを効率的に生成するための He ガス圧力は, 10 kPa および 100 kPa 付近が適切であり, 約 2 kPa 以下および 15~50 kPa の範囲は適当でないと判断できる。

#### 4. まとめ

フララーレン生成用アーク装置の空気リーク量を 0.02%/min 未満とし, 装置内の水分を十分に除去した環境下で, He ガス圧力を 0.8~120 kPa の間で変化させてフララーレンを生成した。フララーレン生成の際に損耗した陽極グラファイトから, どれだけのフララーレンが生成されたかを示す量として, 実質フララーレン収率を導入した。また, フラーレンの組成に関して, 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。

フララーレン収率, フラーレン生成速度, および実質フララーレン収率の圧力依存性は, 次の通りである。圧力 0.8~7 kPa の範囲でそれらは圧力の増加に伴って増加し, 7~10 kPa では, すす中のフララーレン収率, フラーレン生成速度および実質フララーレン収率は, それぞれ, 16 wt%, 40

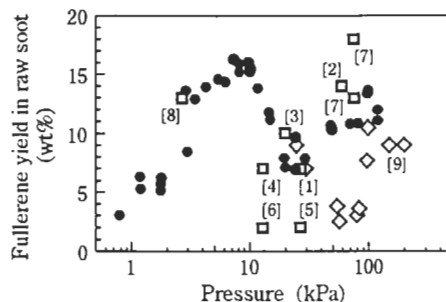


Fig.10 Fullerene yield obtained here compared to values reported previously in following references.

- [1] 別冊化学:  $C_{60}$ ・フララーレンの化学 (1993) 化学同人, [2] 特集: 不思議な原子「炭素」, 電学誌, 114, 12 (1994), [3] Y. K. Bae, et al.: "Production, Characterization, and Deposition of Carbon Clusters", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **206**, 733 (1991), [4] G. Zhennan, et al.: "Buckminsterfullerene  $C_{60}$ : Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Structure Analysis", *J. Phys. Chem.*, **95**, 9615 (1991), [5] C. K. Mathews, et al.: "Preparation and characterization of Buckminsterfullerene and measurement of its heat of sublimation", *Current Science*, **61**, 834 (1991), [6] T. Mieno, et al.: "Buckminsterfullerene I. Production of Fullerenes  $C_{60}$  and  $C_{70}$ ", *Reports of the Faculty of Science, Shizuoka University*, **26**, 17 (1992), [7] 齊藤: 「 $C_{60}$  クラスターの合成, 構造と高圧下物性」, 日本化学会第 63 春季年会, 2425 (1992), [8] H. Ajie, et al.: "Characterization of the soluble all-carbon molecules  $C_{60}$  and  $C_{70}$ ", *J. Phys. Chem.*, **94**, 8630 (1990), [9] 林ら: 「黒鉛アーク電極蒸気の液体窒素槽壁での急速冷却によるフララーレン生成」, 電気関係学会東海支部連合大会, No.65, p.33 (1994)

mg/min, 8 wt%と最大あるいは極大となる。10~20 kPa の範囲では, それらは急峻に減少する。20~30 kPa で, それぞれ, 7 wt%, 10 mg/min, 2 wt%と極小値をとる。30~100 kPa の範囲では, フラレーン収率, 生成速度, 実質収率とも圧力の増加に伴って増加し, 100kPa でそれぞれ, 14 wt%, 24 mg/min, 10 wt%となり, 実質フラレーン収率は最大となる。100 kPa を越えると, それらはわずかに減少する。フラレーン収率の圧力依存性に関しては従来の報告例の傾向とほぼ一致している。一方, 抽出したフラレーンにおける  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}+C_{78}$ , および  $C_{82}+C_{84}$  の成分構成比は生成時の He ガス圧力に依らずほぼ一定である。 $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , および高次フラレーン ( $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$  の合計) の質量成分比はほぼ 70 : 26 : 4 である。

以上のように, フラレーンを短時間でより多く生成するためには, He ガス圧力を 7~10 kPa にするのが適切であることを再確認した。一方, グラファイト原料からフラレーンを効率的に生成するためには, He ガス圧力は 100 kPa が適当であることを明らかにした。また, フラレーンの成分構成比は生成時の圧力にあまり依存していないことを明らかにした。

#### 参考文献

- 1) 谷垣・菊池・阿知波・入山:「フラレーン -魅惑的な新物質群とその仲間達-」, (1992) 産業図書
- 2) 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)
- 3) H. Matsuo, M. Sakaki, H. Takikawa & T. Sakakibara: "Influence of carbon anode/cathode diameter on fullerene productivity in arc discharge", *3rd APCPST*, A3-2, p.269, Tokyo (1996)
- 4) 滝川・河内・松尾・今村・榎原:「連続パルス電流アーク放電によるフラレーンの生成」, *プラズマ応用科学*, 4, 23 (1996)
- 5) H. Matsuo, I. Nakagawa, H. Takikawa & T. Sakakibara: "Fullerene production by carbon arc method in various gases", *MRS-J*, 20, 412 (1996)
- 6) 滝川・古瀬・榎原:「アーク放電法によるフラレーン生成に及ぼす空気リークの影響」, *電学論 A*, 117, 645 (1997)
- 7) H. Takikawa, M. Imamura, M. Kouchi & T. Sakakibara: "Decrease in fullerene productivity due to air leakage in carbon arc method", *Fullerene Sci. & Tech.* (to be published)
- 8) 林・横水・小林・松村・鬼頭・平野・平松:「黒鉛アーク電極蒸気の液体窒素槽壁での急速冷却によるフラレーン生成」, *電気関係学会東海支部連合大会*, No.65, p.33.(1994)
- 9) 波多野・花井:「実験 高速液体クロマトグラフィー」, p.181 (1977) 化学同人
- 10) 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. & Tech.*, 4, 1001 (1996)