

ハイブリッドアークによる  $C_{60}$  フラーレンの生成

山口大学工学部 大崎 堅  
山口大学大学院 福岡 朋之  
山口大学工学部 福政 修

Production of  $C_{60}$  Fullerenes by Using of Hybrid Arc

Katashi OSAKI, Tomoyuki FUKUOKA\* and Osamu FUKUMASA

Faculty of Engineering, Yamaguchi University

\*Graduate School, Yamaguchi University

## Abstract

The effects of the pulse parameters (frequency, duty ratio) of the pulse current and the hybrid ratio, i.e. ratio of the pulse current to the hybrid current, on the fullerene yield were studied experimentally. The hybrid carbon arc device, which was superimposed the square-wave pulse current upon the DC arc was used in this study. As a result, it was found that the fullerene yield for the hybrid arc was about twice as large as the one for DC arc and the fullerene yield was influenced by pulse parameters and strongly by the distribution of  $C_2$  density in the arc.

**Keywords :** Fullerene, Fullerene production, Hybrid arc, DC arc

## 1. はじめに

1985年にKrotoらにより発見<sup>1)</sup>された $C_{60}$ フルラーレンは、物性的に興味ある性質を有し、次世代における新材料創製の素材として注目されている。しかし、新材料創製のためには大量の $C_{60}$ フルラーレンが必要となるが、現時点において大量生産法と目されているHauflerらによって開発されたアーク放電法<sup>2)</sup>においてさえフルラーレンの生成率は十数%程度と低い。従って、フルラーレンの大量生産には、生成率の向上が重要な課題であり、そのためには生成機構の解明が必要となる。

ところで、炭素アーク放電でのフルラーレンは、陽極から蒸発した炭素がアーク中で分子、原子、イオン等の粒子種に分解され、それらがアーク周辺へ拡散し、ヘリウムとの衝突によって冷却される過程で形成されると見なされている。従って、アーク周辺部のフルラーレン形成域での炭素粒子種の挙動を調べることでフルラーレン生成機構解明につながると考えられる。

そこで、筆者らは、直流炭素アークに連続方形パルス電流を重畳したハイブリッドアーク<sup>3)</sup>を用いてフルラーレンを生成し、フルラーレン形成域での炭素粒子種の挙動をより詳細に調べてフルラーレンの生成機構の解明を試みている。本報告では、アーク電流、パルスパラメータ(周波数、デューティー比)、ハイブリッド比(ハイブリッドアーク電流に対するパルス電流の比率)等がフルラーレン生成並びに $C_2$ スペクトル強度分布に及ぼす影響について述べる。

## 2. 実験装置及び方法

試作したフラーレン生成装置と放射スペクトル計測系を Fig.1 に示す。フラーレン生成容器は内径 200mm, 軸長 230mm のステンレス製水冷容器である。容器内には, 対向した一对の炭素電極 (直径 5mm, 純度 99.97%) が水平に, また, 曲率半径 80mm の捕集面をもつ銅製の水冷スス捕集器 (80mm×60mm, 垂直方向に 15~100 mm 可動可能) が電極ギャップ真上に配置されている。なお, 容器の側面には, アーク観測用のパイレックス製窓 (直径 30mm) が 2カ所に設けられている。

パルス電源は周波数 0.1~10kHz, デューティー比 0~90%の連続方形パルス電流を発生でき, 10~60A(平均値)を, 直流電源(無負荷電圧 80V)は電流 20~60A を供給可能である。

ハイブリッドアークにおける電圧, 電流波形の一例を Fig.2 に示す。電圧は重畳した方形パルス電流に同期して規則的に変化し, さらに, パルス電流オン時に上昇している。これらのことから, アークの保有する熱エネルギーはパルス電流のオン, オフに応じて増加, 減少を規則的に繰り返しており, アークには熱的擾乱が生じていることが確認できる。

実験条件は, ハイブリッドアーク電流 25~60A(平均値), パルス周波数 0.1~10kHz, デューティー比 0~90%, ハイブリッド比 0~1, 容器圧力 100Torr (Heガス), 電極ギャップ 2mm, 放電時間 90sec である。なお, フラーレン生成率は, 回収したススをトルエンに溶解させた後, 抽出したフラーレン粉末の質量と回収したススの質量との比および回収したススの赤外分光分析結果から求めた。

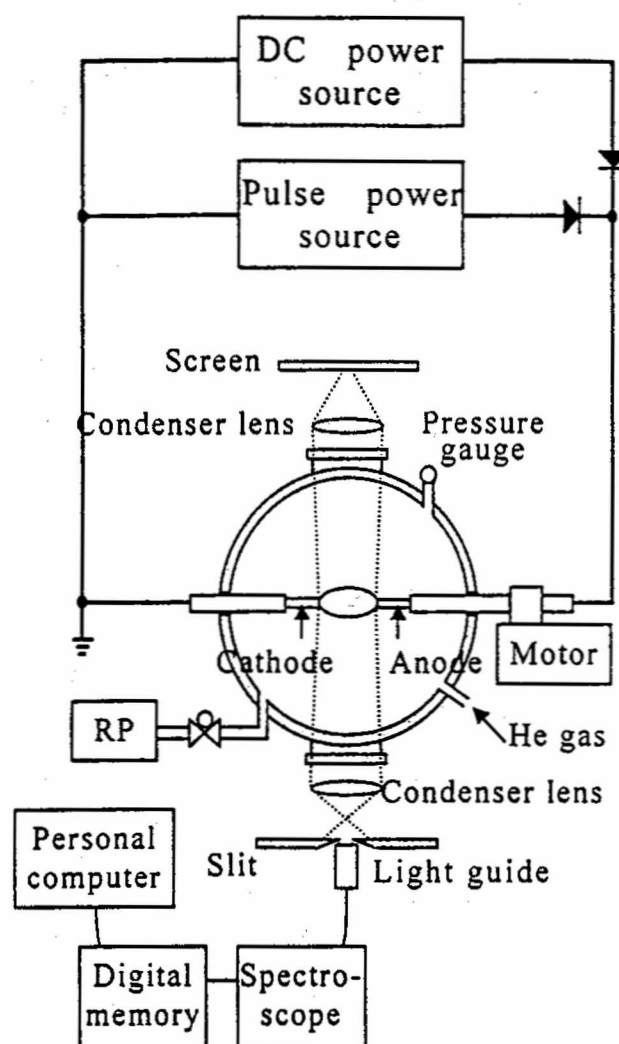


Fig.1 Hybrid arc apparatus for producing the fullerene and measurement system.

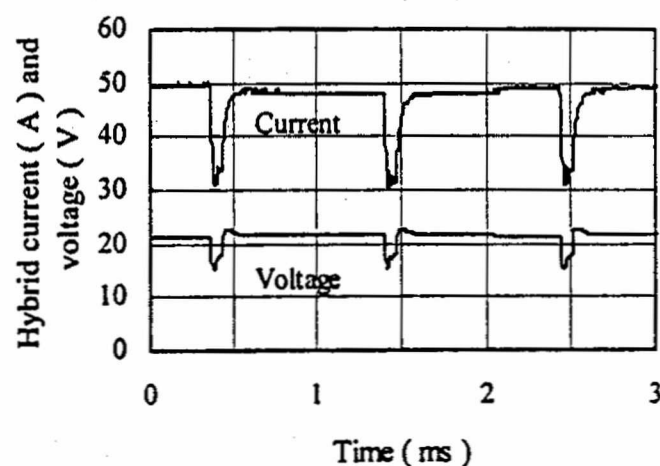


Fig. 2 Wave forms of hybrid arc voltage and current. Arc current:47A, duty ratio:90%, hybrid ratio:0.27.

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 ススに含まれるフラレンの同定

生成したフラレン粉末の IR スペクトルの一例を Fig.3 に示す。波数 1429, 1183, 575, 525cm<sup>-1</sup> における 4 本のピークから C<sub>60</sub> の, また, 波数 797, 673cm<sup>-1</sup> における 2 本のピークから C<sub>70</sub> の存在を確認することができる。アーク放電法により生成されたフラレン中の C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> および高次フラレンの構成比は, ほぼ 70:26:4 であり, その比は雰囲気圧力に依らずほぼ一定であることが示されている<sup>4)</sup>。従って, 本実験で得られたフラレン中のそれらの構成比も同じ値と考えられる。

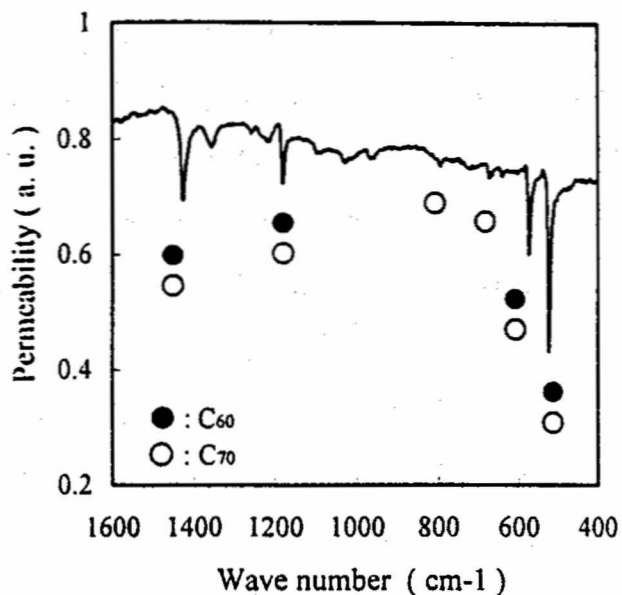


Fig.3 IR spectrum of fullerenes.

#### 3.2 フラレン生成率の諸パラメーター依存性

##### 3.2.1 アーク電流依存性

Fig.4 にフラレン生成率のアーク電流依存性の一例(周波数 1.0kHz, デューティ比 90%, パルス電流 12A)を示す。フラレン生成率は, 電流の増加とともに増大し, 42A を越えると急増している。通常, アーク放電においては, 電流が増大すると電極蒸発量及びアーク温度が増加し, また電極ジェットも強力となる。従って, 42A 以上の領域では, 陽極から蒸発した大量の炭素粒子(スス)が陽極ジェットによって高温のアーク内に効率良く輸送され, 炭素粒子種の密度が増加したため, 生成率が急増したと考えられる。なお, 50A 以上において飽和の傾向を示しているのは, 容器内圧力の上昇によるものと思われる。

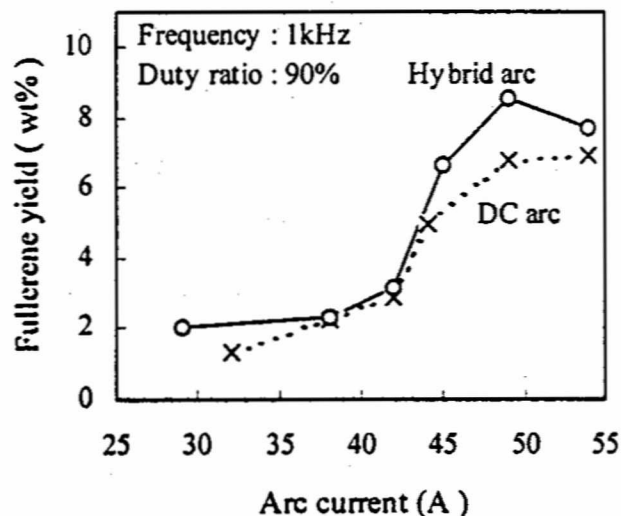


Fig.4 Fullerene yield versus arc current. Pulse current:12A, collector position:30 mm.

重畳したパルス電流の効果は電流が 44A 以上の領域で顕著に現れ, ハイブリッドアークでの生成率が 6.7~8.5% と直流アークでのそれより 1~2% 上回っている。これより, パルス電流によってアークに生じる熱的擾乱, 特に, パルス電流オフ時における炭素粒子種の熱的振る舞いがフラレン形成に大きく寄与しているものと推測される。

### 3.2.2 パルスパラメータ依存性

アークに熱的擾乱を与えるとフラレン生成率が向上することが分かった。従って、この熱的擾乱の時間的作用、すなわちパルスの周波数およびデューティ比が生成率に及ぼす影響を調べた。Fig.5 はデューティ比をパラメータとしたフラレン生成率の周波数依存性を示している。但し、アーク電流は44A、ハイブリッド比0.27、捕集位置50mmである。フラレン生成率は、パルス周波数の増加とともに増し、最大に達した後、減少している。この理由について次のように考えられる。パルス周波数0.5kHz以下では陽極点がふらついていること、パルス電流オフの時間が長いこと等により陽極の温度が上昇せず、スス発生量も少ないゆえ、生成率は低い。これに対し、周波数が0.5kHzを越えると、電極点の固着およびパルス電流のオフ時間の短縮により陽極温度が上昇し、スス発生量が増加するとともに、フラレン形成域における炭素粒子種に対する冷却作用が効果的になり、生成率は向上する。しかし、周波数が高くなりすぎると、形成域の炭素粒子種に対する冷却時間が反応を促進するには短すぎるゆえ、生成率は減少する。

一方、デューティ比10, 50, 90%において、生成率が最大になる周波数はそれぞれ5, 3, 1kHzであり、低周波側に移行している。ここで、これらの関係からパルス電流1周期中におけるオフ時間を求めると180~100 $\mu$ sとなる。特に、デューティ比90%、周波数1kHzで最高の生成率9.7%を示していること、また、このデューティ比におけるスス発生量はFig.6に示すように周波数0.5~5kHzの範囲でほぼ一定の約22mg/minであること等より、フラレンの形成時間は100 $\mu$ s程度であることを示唆しているものと考えられるが、更なる詳細な実験検討が必要である。なお、フラレンの形成時間としては、飯島<sup>5)</sup>や阿知波<sup>6)</sup>の実験結果では数msと報告されている。

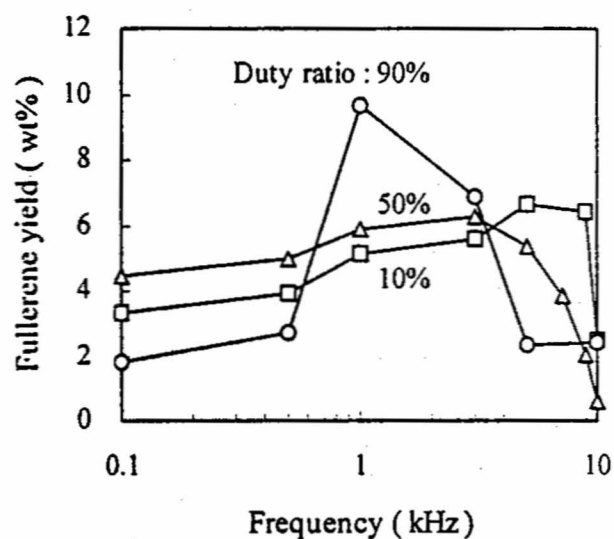


Fig.5 Fullerene yield versus pulse frequency. Hybrid arc current:44A, hybrid ratio:0.27, collector position:50mm.

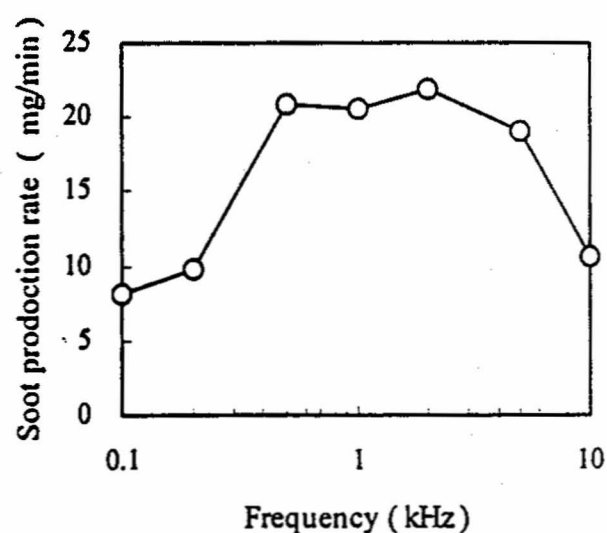


Fig.6 Soot production rate versus pulse frequency. Hybrid arc current:44A, duty ratio:90%, hybrid ratio:0.27, collector position:50mm.

### 3.2.3 ハイブリッド比依存性

ハイブリッドアークにおいては、熱的擾乱によるアークの膨張、収縮が繰り返されており、膨張状態から収縮状態に移行する際に生じる空間がフラレン形成に関与していると考えられる。よって、この空間の大きさがフラレン生成率に及ぼす影響を調べた。Fig.7はこの空間の大きさすなわち、前記したハイブリッド比とフラレン生成率との関係を示している。ただし、パルスの電流の周波数及びデューティー比はそれぞれ1.0kHz, 90%, スス捕集位置は50mmである。

アーク電流44Aの場合、ハイブリッド比0.27において最大の生成率9.4%を示し、以後ハイブリッド比の増加とともに減少する。これに対し、電流60Aの場合、生成率は、ハイブリッド比が0.8以下ではほぼ8%一定であるが、0.8を越えると急増し、0.9において約14%に達する。これら最大の生成率は直流アーク(ハイブリッド比が0の場合)のその約2倍に相当する。なお、スス発生量は、電流44Aではハイブリッド比0.27で40mg/minと最大を示し、60Aではハイブリッド比に依存せずほぼ100mg/min一定である。これらのことより、スス発生量が十分であると、ハイブリッド比が増大すなわち、この空間が拡大するほどフラレン生成率は増すことが分かった。なお、この空間における炭素粒子種の振る舞いについては滝川ら<sup>7)</sup>によって提案されたモデルが適用出来る。すなわち、膨張時にアーク周辺部に拡散された炭素粒子種は、収縮時にはこの空間に取り残され、ヘリウムガスによって急激に冷却されるゆえ、瞬間的にフラレン形成域が拡大したことになる。従って、この空間の拡大はフラレン形成域を拡大したことに等価である。

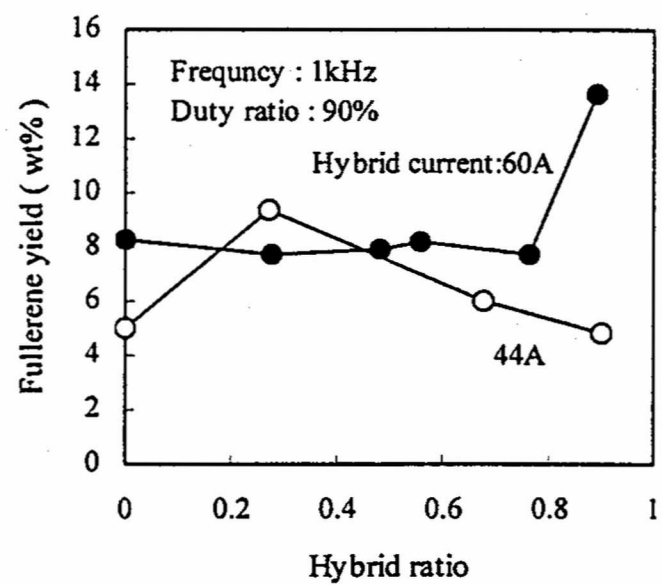


Fig.7 Dependence of fullerene yield on hybrid ratio. Collector position:50mm.

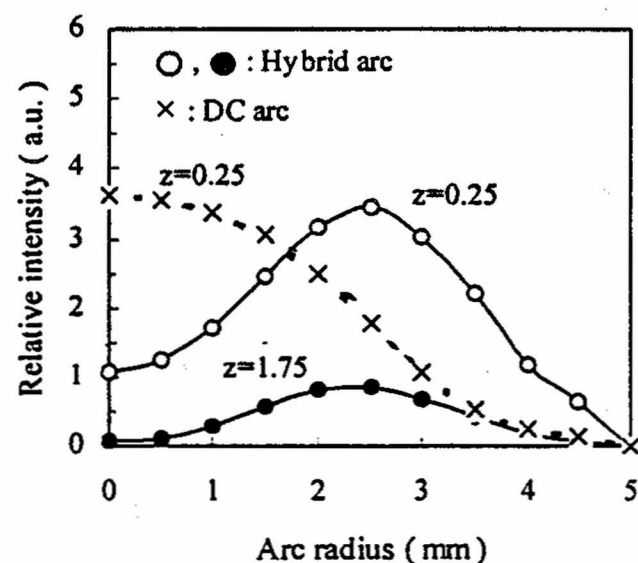


Fig.8 Radial distributions of C<sub>2</sub> spectral intensity. Arc current:44A, frequency:1 kHz, duty ratio:90%, hybrid ratio:0.27, z:distance from anode(mm).

### 3.3 C<sub>2</sub>粒子の放射スペクトル強度

放射スペクトル強度の測定には、C<sub>2</sub>

Swan 系(0,0)帯頭に相当する波長 516.5nm を選定し、アークは軸対称で光学的に薄いと仮定した。Fig.8 は、電流 44A, パルス周波数 1kHz, デューティー比 90%, ハイブリッド比 0.27 での  $C_2$  スペクトル強度の空間分布を示している。ハイブリッドアークにおける  $C_2$  スペクトル強度の径方向分布は off-axis peak 特性を示し、直流アークのそれとは大きく異なり、アーク周辺部まで  $C_2$  粒子が分布している。このような特性を示す理由は次のように考えられる。パルス電流オン時すなわち、アークの膨張時にアーク中の炭素粒子種が加熱されながらアーク周辺部へ効率よく拡散され、オフ時に冷却されて  $C_2$  粒子が生成される。このプロセスが周期的に繰り返されるために、アーク周辺部における  $C_2$  粒子の密度が高くなる。

この結果、アーク周辺部の広い領域において  $C_2$  粒子や他の炭素粒子種との反応が促進され、最終的に形成されるフラレンの生成率が直流の場合より向上したと考えられる。従って、アーク中での  $C_2$  粒子の密度分布状態がフラレン生成に大きく関与しているものと推察される。

#### 4. まとめ

直流炭素アークに連続方形パルス電流を重畳したハイブリッドアークを用いてフラレンの生成を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) フラレン生成率は、アーク電流の増加とともに向上し、最大 14% と直流アークのその約 2 倍である。
- (2) フラレン生成率は、パルスパラメータに依存し、周波数が 1 kHz, デューティー比が 90% で最大となる。このことより、フラレン形成時間は  $100 \mu s$  程度と見積もられる。
- (3) 最適なハイブリッド比は、アーク電流 44A では 0.27 であるが、60A では 0.9 であり、電流が増すと増大する。
- (4) フラレン生成率が高い条件では、アーク中の  $C_2$  スペクトル強度の径方向分布は off-axis peak 特性を示す。

#### 参考文献

- 1) H.W.Kroto *et al.*: " $C_{60}$ :Buckminsterfullerene", *Nature*, 318, 162-163 (1985).
- 2) R.E.Hauhler *et al.*: "Efficient Production of  $C_{60}$  (Buckminsterfullerene),  $C_{60}H_{36}$  and Solvated Buckide Ion", *J. Physical Chemistry*, 94, 8634-8636 (1990)
- 3) 大崎 堅 他:「ハイブリッドアークによる  $C_{60}$  フラレンの生成 -生成率のパルスデューティー比依存性-」, *高温学会誌*, 23 (1997), 春季総合学術講演会講演概要, 16
- 4) 滝川 浩史 他:「アーク放電法におけるフラレン生産性の最適 He ガス圧力」, *プラズマ応用化学*, 5, 29-35 (1997)
- 5) 飯島澄男:「カーボンナノチューブの生成」, 第 13 回フラレン総合シンポジウム講演要旨集, 97, 平成 9 年 7 月
- 6) 阿知波洋次:「フラレンとナノチューブ-構造, 物性, 生成-」, *電学誌*, 118 巻, 11 号, 667-680(1998)
- 8) 滝川 浩史 他:「連続パルス電流アーク放電によるフラレンの生成」, *プラズマ応用科学*, 4, 23-27 (1996)