



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C01B 31/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/00362 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Januar 1998 (08.01.98)
--	-----------	---

<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE97/01398</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Juni 1997 (27.06.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 27 338.2 28. Juni 1996 (28.06.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HAHN-MEITNER-INSTITUT BERLIN GMBH [DE/DE]; Glienicker Strasse 100, D-14109 Berlin (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PIETZAK, Björn [DE/DE]; Schwarzwurzelstrasse 40, D-12689 Berlin (DE). MERTESACKER, Bernd [DE/DE]; Braillestrasse 5, D-12165 Berlin (DE). WEIDINGER, Alois [DE/DE]; Am Schlachtensee 2, D-14163 Berlin (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
---	---

(54) Title: **ELECTRODE FOR PRODUCING HIGHER FULLERENES BY THE KRATSCHEMER-HUFFMAN ARC PROCESS**

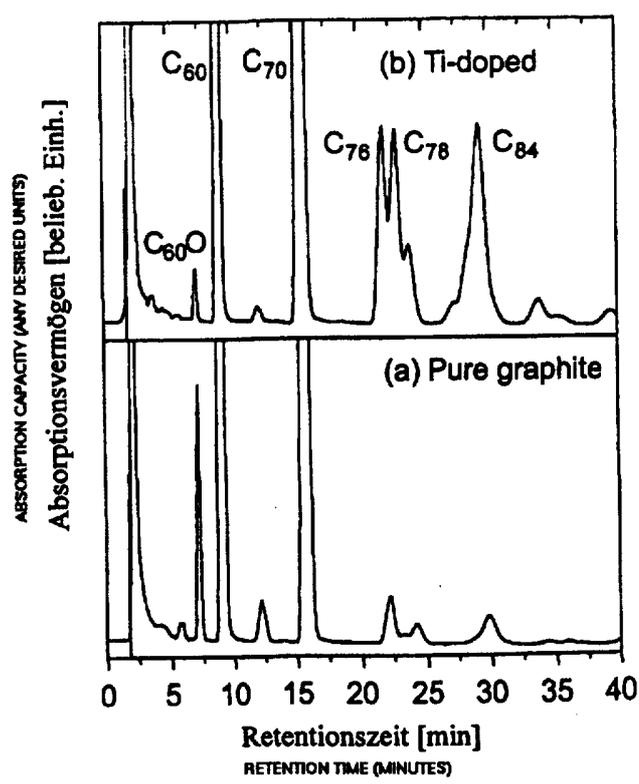
(54) Bezeichnung: **ELEKTRODE ZUR HERSTELLUNG VON HÖHEREN FULLERENEN NACH DEM KRÄTSCHEMER-HUFFMAN-LICHTBOGENVERFAHREN**

(57) Abstract

In order to improve the yield of higher fullerenes produced by the Krätschmer-Huffman arc process, the graphite electrode contains an oxygen-gettering material whose boiling point differs only slightly from the graphite evaporation point.

(57) Zusammenfassung

Zur Verbesserung der Arbeitsweise von höheren Fullerenen nach dem Krätschmer-Huffman-Lichtbogenverfahren enthält die Graphitelektrode sauerstoffgettemdes Material, dessen Siedepunkt nur wenig vom Verdampfungspunkt des Graphit abweicht.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Bezeichnung

5 Elektrode zur Herstellung von höheren Fullerenen nach dem Krätschmer-Huffman-Lichtbogenverfahren

Beschreibung

10 Die Erfindung betrifft eine Elektrode zur Herstellung von höheren Fullerenen nach dem Krätschmer-Huffman-Lichtbogenverfahren.

Bei dem nach Krätschmer und Huffman benannten Verfahren werden stabförmige Graphit-Elektroden im elektrischen Lichtbogen in einem mit Helium als Kühlgas gefüllten Rezipienten verdampft. Der Kohlenstoffdampf kondensiert zu kleinen Teilchen aus, die dann aufgefangen und untersucht werden können. Der He-Strom bewirkt, daß die Agglomerate, zu denen sich die verdampften C-Atome zunächst zusammenlagern, so lange in der Nähe des Lichtbogens gehalten werden, daß sie sich zu einer energetisch günstigen Struktur wölben und zu Käfigen schließen können.

15
20

In den letzten Jahren wurde nach Möglichkeiten gesucht, sowohl gezielt in ihrer Struktur geänderte Fullerene herzustellen, beispielsweise endohedrale Fullerene, als auch die Ausbeute des Verfahrens an sich zu verbessern.

25

Das üblicherweise zur Herstellung von reinen Fullerenen angewendete Krätschmer-Huffman-Lichtbogenverfahren wurde dahingehend weiterentwickelt, daß bei Verdampfen der Graphit-Elektroden, denen nunmehr Metalloxide oder -salze zugefügt wurden (d.h. die Graphit-Elektroden wurden mit diesen Metallverbindungen "dotiert"), ein Gemisch von Fullerenen und endohedralen Fullerenen aus den Ausgangsatomen hergestellt werden kann (beispielsweise beschrieben in *Nature* **355**, 239-240 [1992]).

30

Zur Verbesserung der Effizienz des Krätschmer-Huffman-Lichtbogenverfahrens, insbesondere zur Erhöhung des Anteils der Ausbeute von höheren Fullerenen wurde dem Stand der Technik nach die zu verdampfende Elektrode mit als Katalysator wirkenden Substanzen versehen.

35

So ist in "Progress in Fullerene Research, International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials", ed. by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth, (World Scientific, 1994) pp. 74 beschrieben, daß Elektroden aus Graphit und gefüllt mit Hafniumkarbid (HfC) verwendet werden.
5 Ziel der Anwendung des Krätschmer-Huffman-Lichtbogenverfahrens mit derartigen Elektroden war es eigentlich, Hf-Fulleren-Komplexe herzustellen. Es konnte nachgewiesen werden, daß HfC einen katalytischen Effekt auf die Bildung höherer Fullerene ausübt.

10 In Synthetic Metals 77 (1996) 213 wird darüber berichtet, daß in weiterführenden Experimenten mit dem Ziel der Vergrößerung des Anteils an höheren Fullerenen (C_n mit $n > 70$) kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Fullerenausbeute und der Konzentration von HfC in den Elektroden, dem He-Druck und dem Strom für die Lichtbogenentladung nachgewiesen werden
15 konnte.

Mit dem Ziel der Herstellung des dotierten Fulleren $C_{58}B_2$ wurde im Krätschmer-Huffman-Lichtbogenverfahren eine Elektrode mit Bor versehen, wie in J. Phys. Chem. 1995, 99, 17785-17788 berichtet wird, und das
20 Verfahren in einem N_2 - He_2 -Gemisch durchgeführt. In der Auswertung zeigte sich, daß neben dem eigentlichen Ziel auch ein größerer Anteil von höheren Fullerenen mit den Bor aufweisenden Elektroden in einem bestimmten Konzentrationsbereich hergestellt werden konnte. Ein direkter und eindeutiger Zusammenhang zwischen Bor-Konzentration in der Elektrode und dem
25 erzeugten Anteil höherer Fullerene an der Gesamtmenge der hergestellten Fullerene konnte nicht ermittelt werden. Außerdem wurden auch weiterführende Experimente mit Elektroden durchgeführt, die mit Si- oder Al-Pulver gemischt mit hochreinem Graphitpulver gefüllt waren. Es wurde festgestellt, daß die Menge der hergestellten höheren Fullerene zur Menge der
30 entstehenden C_{60} -Fullerene von Elektrodenstab zu Elektrodenstab variiert.

In Chemical Physics Letters 246 (1995) 571-576, in dem ebenfalls Untersuchungen zur Abhängigkeit der Konzentration von Bor in den Graphit-Elektroden beschrieben sind, wird festgestellt, daß der Anteil an höheren
35 Fullerenen bei Verwendung von mit Bor "volumendotierten" Graphit-Elektroden größer ist als bei Verwendung von "reinen" Graphit-Elektroden. Dieser Effekt

wird begründet mit der katalytischen Wirkung der entstehenden Bor-Graphit-Cluster in einem frühen Stadium der Fulleren-Bildung.

Obwohl also verschiedene Untersuchungen zur Vergrößerung des Anteils bzw. zur Vergrößerung der Ausbeute von höheren Fullerenen durchgeführt wurden, konnte keine eindeutige Lösung angegeben bzw. konnten bisher keine reproduzierbaren Ergebnisse in Abhängigkeit von der Gestaltung der Graphit-Elektroden vorgelegt werden.

Deshalb ist es Aufgabe der Erfindung, eine Elektrode für das Krätschmer-Huffman-Lichtbogenverfahren anzugeben, die eine reproduzierbare Vergrößerung des Anteils von höheren Fullerenen ermöglicht.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Graphit-Elektrode sauerstoffgetterndes Material enthält, dessen Siedepunkt nur wenig vom Verdampfungspunkt des Graphit abweicht.

Bei Untersuchungen des entstehenden Rußgemisches mittels HPLC (high performance liquid chromatography) wurde überraschenderweise festgestellt, daß der Anteil von höheren Fullerenen umgekehrt proportional ist zum Anteil von $C_{60}O$ im entstehenden Fullerengemisch. Deshalb muß die Entstehung von $C_{60}O$ unterdrückt werden. Dies erfolgt in der erfindungsgemäßen Lösung durch Zugabe von sauerstoffgetternden Materialien zu den zu verdampfenden Graphit-Elektroden. Damit wird der Sauerstoff im Reaktionsraum gebunden - der O_2 -Partialdruck sinkt - und steht für die Bildung von $C_{60}O$ nicht mehr zur Verfügung.

Auch Kohlenstoff selbst wirkt bereits als Gettermaterial, wodurch CO entstehen und die außerdem entstehenden Fullerene C_n zerstören könnte. Somit wirkt das Einbringen von sauerstoffgetterndem Material in die Graphit-Elektroden auch dieser unerwünschten Reaktion entgegen.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß das sauerstoffgetternde Material Substanzen aufweist, die der Gruppe Hf, Zr, Ti angehören. Diese Gettermaterialien haben sich in den durchgeführten Untersuchungen als besonders günstig in ihrer Wirkung herausgestellt.

Das sauerstoffgetternde Material ist in der Elektrode in einer Konzentration von 0,1 bis 1 Gew.-% enthalten.

5 In weiteren Ausführungsformen sind die Gettermaterialien als zusätzliche Schicht auf der Graphit-Elektrode aufgebracht oder als gepreßte Pillen in eine mittig zur Längsrichtung der Graphit-Elektrode angeordnete Bohrung gefüllt.

10 Mit der erfindungsgemäßen Lösung wird der O_2 -Partialdruck in der Reaktionskammer reduziert, was auf die Getterwirkung der verdampfenden Metalle zurückzuführen ist, und damit indirekt die Bildung von höheren Fullerenen unterstützt. Somit kann mit einfachen technischen Mitteln in vorhandenen Vorrichtungen zur Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung von höheren Fullerenen nach dem Krätschmer-Huffman-Lichtbogenverfahren deren Ausbeute wesentlich erhöht werden.

15

Die Erfindung wird im folgenden Ausführungsbeispiel anhand einer Figur näher erläutert.

Dabei zeigt

20

Fig. 1 die HPLC-Chromatogramme der im Krätschmer-Huffman-Lichtbogenverfahren mit einer Ti-Schicht bedeckten und mit einer reinen Graphit-Elektrode hergestellten Fullerene im Vergleich.

25 Das Krätschmer-Huffman-Lichtbogenverfahren wird in einer evakuierten Reaktionskammer durchgeführt, deren Druck auf $5 \cdot 10^{-5}$ mbar mittels einer Turbomolekularpumpe eingestellt ist.

30 Die Lichtbogenentladung wird in einem kontinuierlichen He-Strom (200 mbar) durchgeführt. Der Abstand der Elektroden wird während der Entladung auf einem konstanten Wert (4 mm) durch einen Vorschub der Anode von 1,8 mm/min gehalten. Der Strom beträgt 150 A, die Spannung 24,5 V für diese Elektrodenkonfiguration. Die Lichtbogenentladung wird zum Vergleich der entstehenden Fullerene sowohl mit reinen Graphit-Elektroden als auch mit
35 Graphit-Elektroden, die mit einer 300 nm dicken Ti-Schicht bedeckt sind, durchgeführt.

Das Ergebnis ist in den HPLC-Chromatogrammen der jeweils entstehenden Fullerenproben - in Figur 1 ist das Absorptionsvermögen in Abhängigkeit von der Retentionszeit dargestellt - deutlich zu erkennen. Zu Vergleichszwecken wurden die Chromatogramme von Lösungen gleicher Konzentration angefertigt. Im unteren Teilbild für die Lichtbogenentladung mit reinen Graphit-Elektroden ist das C₆₀O-Maximum wesentlich größer als die Maxima für die höheren Fullerene C₇₆ bis C₈₄. Im oberen Teilbild, das das Ergebnis der Lichtbogenentladung mit Ti-bedeckten Elektroden wiedergibt, verhalten sich die Maxima gerade umgekehrt. Somit konnte eine entgegengesetzte Abhängigkeit zwischen den Maxima von C₆₀O und denen der höheren Fullerene belegt werden.

Patentansprüche

- 5 1. Elektrode zur Herstellung von höheren Fullerenen nach dem Krätschmer-Huffman-Lichtbogenverfahren,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Graphitelektrode sauerstoffgetterndes Material enthält, dessen Siedepunkt nur wenig vom Verdampfungspunkt des Graphit abweicht.
- 10 2. Elektrode nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
das sauerstoffgetternde Material Substanzen aufweist, die der Gruppe Hf, Zr, Ti angehören.
- 15 3. Elektrode nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
das sauerstoffgetternde Material in der Elektrode in einer Konzentration von 0,1 bis 1 Gew.-% enthalten ist.
- 20 4. Elektrode nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß
das sauerstoffgetternde Material als Schicht auf der Graphitelektrode aufgebracht ist.
- 25 5. Elektrode nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß
in eine mittig zur Längsrichtung der Graphitelektrode angeordnete Bohrung Pillen aus einem Graphit-sauerstoffgetternden Material-Gemisch gefüllt sind.

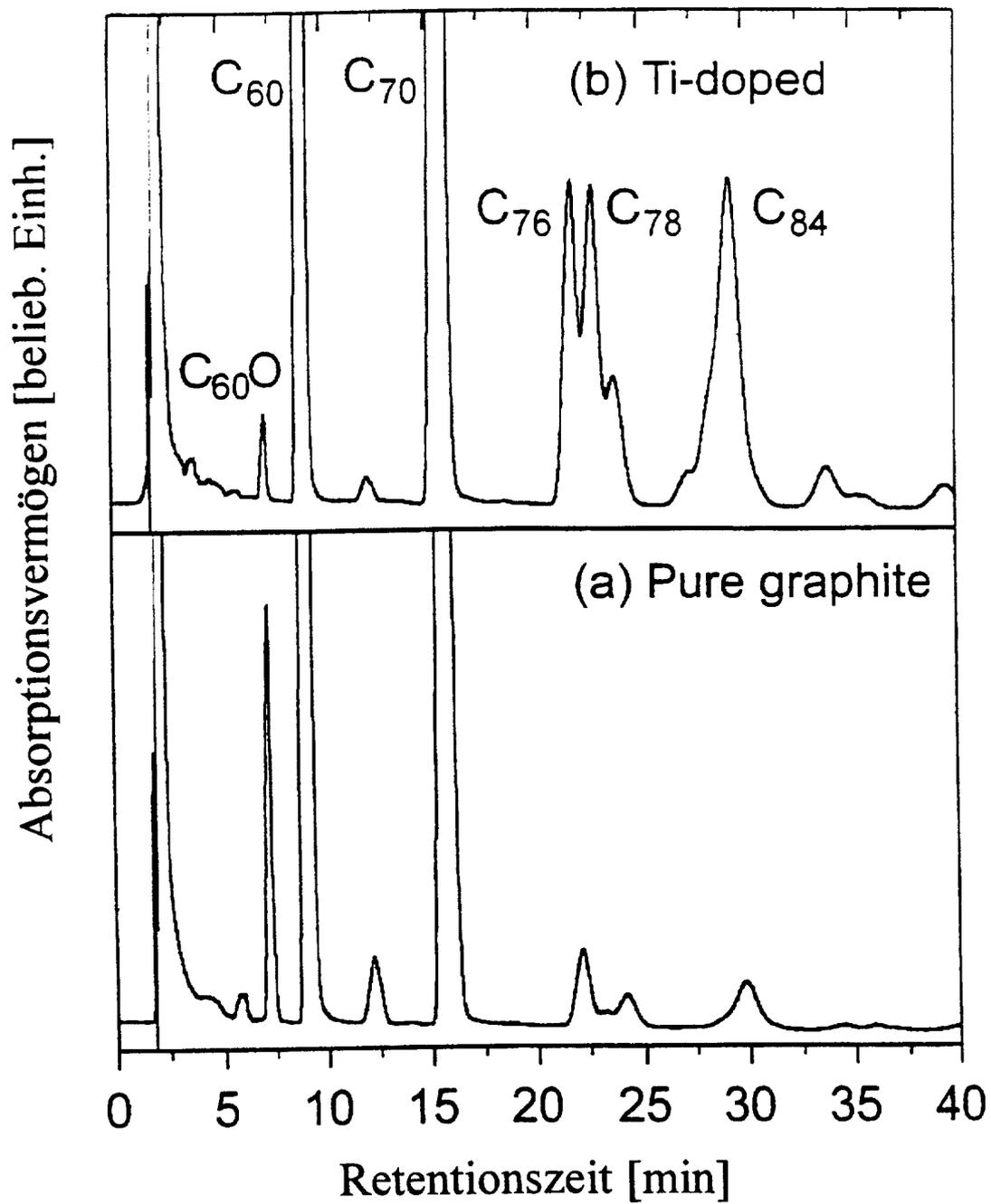


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 97/01398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 : C01B 31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 : C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 4335915 A1 (ROGGENKAMP, KARL-HEINZ), 27 April 1995 (27-04-95)	1-5
A	Synthetic Metals, Band 77, 1996, T. Almeida Murphy et al, "On the production of higher fullerenes with doped electrodes" Page 213 - page 215	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 October 1997 (15.10.97)

Date of mailing of the international search report

2 December 1997 (02.12.97)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

SA 66760

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

01/09/97

International application No.

PCT/DE 97/01398

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4335915 A1	27/04/95	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/01398

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C01B 31/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C01B

Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 4335915 A1 (ROGGENKAMP, KARL-HEINZ), 27 April 1995 (27.04.95)	1-5
	--	
A	Synthetic Metals, Band 77, 1996, T. Almeida Murphy et al, "On the production of higher fullerenes with doped electrodes" Seite 213 - Seite 215	1-5
	-- -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

Siehe Anhang Patentfamilie.

<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>	<p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
--	---

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
15 Oktober 1997	02.12.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter BRITT-MARIE LUNDELL
---	---

SA 56760

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
01/09/97

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 97/01398

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4335915 A1	27/04/95	KEINE	