

伝正 *丸山茂夫（東大工）
機学 望月敏雄（東大工学）

伝正 井上 満（東大工）
機学 高木敏男（東大工学）

Carbon Cluster (Generation of Fullerene)

S. Maruyama*, M. Inoue, I. Mochizuki, and T. Takagi
Dept. of Mech. Eng., The Univ. of Tokyo, Tokyo

The production of macroscopic amount of fullerene, hollow spherical molecules of carbon such as C_{60} , was made possible in 1990. An arc discharge generator of fullerene was newly designed to achieve the more efficient production and to explore the formation mechanism of fullerene. With the efficient cooling cylinder, the maximum yield of fullerene was obtained at 550 Torr of helium atmosphere. The yield of fullerene is closely related to the temperature of helium.

1. はじめに

1990年に、炭素原子60個がFig. 1に示す切頭20面体構造となった C_{60} の単離が可能となり⁽¹⁾、ダイヤモンドと黒鉛に次ぐ第3の炭素同位体として話題を集めている。すでに1970年にその構造モデルが日本の雑誌⁽²⁾に登場していたが、1985年にSmalleyとKrotoらの⁽³⁾質量スペクトルが発表されるまでは、ほとんど知られざる存在であった。この幾何学構造(Fig. 1)が建築家Buckminster Fullerが設計したドーム構造と似ていることからBuckminsterfullereneという名前が付けられ、Buckyなどと呼ばれるようになった。 C_{60} 以外にも C_{70} など偶数個の炭素原子が同様に中央に空洞のある閉じた殻状の分子となることが分かっており、これらをまとめてフラーレン(fullerene)と呼ぶ。オイラーの公式により、五角形と六角形でできる閉じた多面体には常に12面の五角形があり、六角形の数 n によって頂点の数が $2n+20$ ($n = 0, 2, 3, 4, 5, \dots$)となる。 C_{60} は $n = 20$ の最も対称性の高い形状である。実験的には、 C_{32} より大きい炭素偶数個の安定なクラスターが

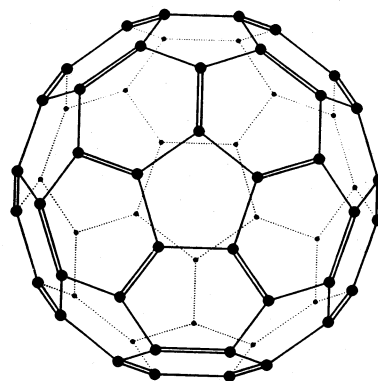


Fig. 1 Structure of C_{60}
(truncated icosahedron)

C_{600} 程度まで確認されている。Fig. 2はこの例であり⁽⁴⁾、レーザー蒸発超音速膨張法によって生成した炭素クラスターをフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析器(FT-ICR)⁽⁵⁾で観察したものである。この場合は C_{300} 程度の巨大フラーレンが検出できるようにFT-ICRを調整しており、拡大図から明らかなようにすべてのピークは炭素原子数が偶数個の場合と対応している。

1990年に化学的実験を行うのに必要な量の C_{60} 、 C_{70} が入手できるような生成法が発表されて^(1,6)、フラーレンの研究は量的にも質的にも大きく変わった。しかしながら、現在のところ、より大量に材料を必要とする実験は困難な状況にあるとともに、金属原子を殻の内部に含むフラーレン^(7,8)や C_{70} より大きなサイズのフラーレン^(4,5,9,10)、バッキーファイバーと呼ばれる筒状のフラーレン⁽¹¹⁾に関してはようやく僅かな量(数mg)の原理的な分離生成が可能となりつつあるところである。そこで、 C_{60} 、 C_{70} についてはさらに大量に効率のよい生成方法、金属内包や巨大フラーレンについては実用的な量的生成方法の確立が重要な課題となっており、これにはフラーレンの生成機構の解明と、それに基づくより実用的な装置のエンジニアリングが必要となる。

2. 実験

実験装置の概要をFig. 3に示す。原理的にはSmalleyら⁽⁶⁾が考案し、いくつかの稼働例があるアーク放電方式であり、広範囲の実験条件を再現性よく実現できるように工夫した。真空容器中に各種の緩衝ガスを導入して溶接器（最大電流200A）を電源として炭素棒間でアーク放電をさせる。炭素電極はコンピュータ制御のステッピングモーターで駆動する。放電部分は水冷円筒で囲まれ熱的な境界条件を簡単にしたうえでガス温度の計測が可能となっている。緩衝ガスの種類と圧力、ガス流の有無、放電電流、直流と交流、炭素棒の寸法、炭素材料の差異等によるフラーレンの生成率の変化を検討する。

実験の手順としては、最初に容器を 10^{-3} Torr以下の真空とし、フラーレン生成を妨げる酸素や水を取り除く。次に、所定の圧力の緩衝ガスを加え、炭素棒間のアーク放電を起こす。場合によって、アーク放電中に装置内に一定流量の緩衝ガスを流入させながら圧力を一定に保つように真空引きする。炭素棒を消耗したところで、主に冷却筒に付着したフラーレン入りのススを回収する。フラーレンのみが有機溶媒に溶ける性質を利用してトルエンに溶す。最終的に0.2 μ mのフィルターを通してススを分離して、トルエンを蒸発させて粉末状のフラーレンを得る。赤外吸収スペクトルの測定を行う場合にはフラーレンのトルエン溶液をKBr板上に滴下してトルエンを蒸発されてサンプルを作る。測定はPerkin Elmer 1725X FT-IR分光計で行った。

3. 実験結果と考察

$\phi 6.35$ mmの高純度炭素棒(99.98%)を用いて、直流150A、炭素棒の送り0.35mm/minとした場合にヘリウム圧力によるフラーレン収率（フラーレン/回収量）の変化をFig. 4にプロットした。ヘリウム流の無い場合には真空容器内の初期圧力とアーク放電時の圧力の比から求まる容器内平均温度も同時に示した。流れの有無に関わらずヘリウム圧力がおよそ550Torrで収率が最大となり、流れがある場合に17.5%の最大収率が得られた。最大収率を与えるヘリウム

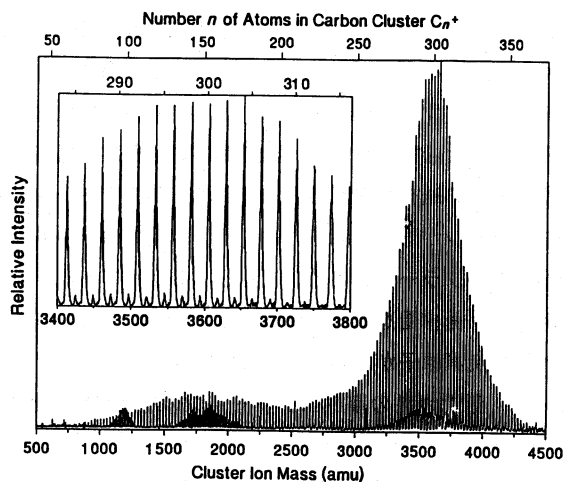


Fig. 2 FT-ICR detection of giant fullerene generated by laser vaporization supersonic nozzle.

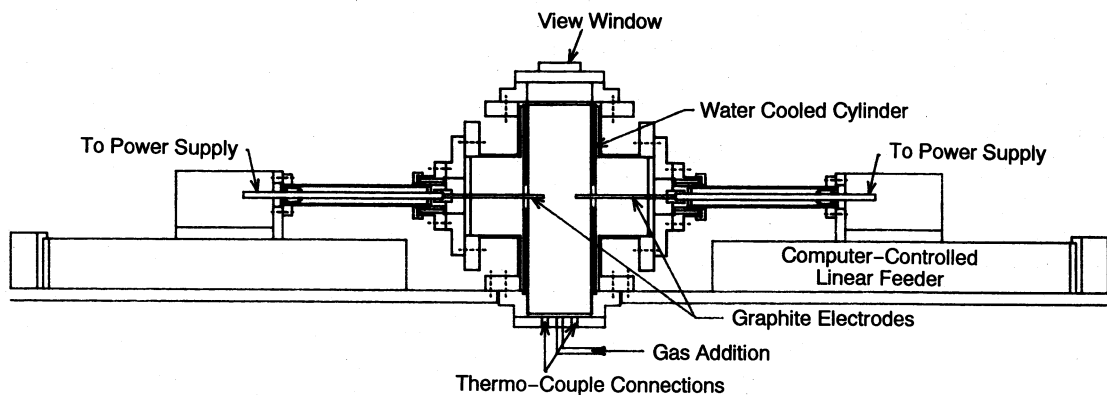


Fig. 3 Schematic diagram of fullerene generator

ム圧力は従来50-200Torrとされており^(6,10)、本実験装置が特異性を持つことが分かる。平均温度と収率の関係は圧力が高くなって収率が低下する部分を除けば逆比例となっており、従来より効率のよい冷却円筒を用いたことが高圧での収率を高くする原因と考えられる。炭素棒の直径および電流の生成率に対する影響は、プラズマの電流密度を考えることによって整理でき、本実験の条件下では電流密度が高いほど高いフラーレン収率が得られた。

炭素原子同士の結合を考えると六員環の方がフラーレンに含まれる五員環より明らかに安定である。それにも関わらずフラーレンが形成されるのは、平面構造ではその外周の炭素原子が炭素同士の結合に与れない価電子を持つため閉殻構造のフラーレンの方が安定となるためである。すなわち、五員環の存在による歪と結合が満たされることとの競合が平面構造をとるか閉殻構造となるかの鍵を握ると考えられる。例えば、活性ガスの雰囲気下では平面構造の外周の炭素原子が水素等との反応で安定となり、フラーレンの構造が平面構造に対する有利な条件がなくなる。よって、活性ガスの存在はフラーレンの生成には禁物である。さて、ヘリウムのような不活性ガスの役割は、蒸発した炭素原子を空間的に閉じこめることと冷却することであろう。炭素原子がC₆₀の構造を形成するためには適当なエネルギーを持つ状態で適当な回数の衝突が必要であるから、適度の空間的閉じこめと適当な冷却速度が必要である。

Fig. 4で収率が最大のFlow-550Torrの場合とNo Flow-170Torrの場合のサンプルについて赤外吸収スペクトルよりC₆₀とC₇₀の成分比を比較したのがFig. 5である。図中にはC₆₀とC₇₀を分離したうえで測定された結果⁽¹²⁾も示す。検出されているのは基本的にC₆₀とC₇₀に対応するピークのみであることより、本実験で生成されたフラーレンの成分は、従来同様C₆₀が80%程度、C₇₀が10%程度であると考えられ、かつ、C₆₀とC₇₀の含有比率はヘリウム圧力にそれほど依らないことが分かる。

最後に、実験を遂行する上で御協力頂いた(株)長野計器、(株)ナガノ、(株)住友金属、(株)住友重機、FT-IRの測定に関して御協力を頂いた橋本博文君(東京大学院)に感謝する。

参考文献

- (1) W. Krätschmer *et al.*: *Nature* **347**, 354 (1990).
- (2) 大沢映二: *化学* **25**, 854 (1970).
- (3) H. W. Kroto *et al.*: *Nature* **318**, 162 (1985).
- (4) S. Maruyama, M. Y. Lee, R. E. Haufler, Y. Chai, and R. E. Smalley, unpublished data obtained at Rice University.
- (5) S. Maruyama, L. A. Anderson, R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 3686 (1991).
- (6) R. E. Haufler *et al.*: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **206**, 627 (1991).
- (7) Y. Chai *et al.*: *J. Phys. Chem.* **95**, 7564 (1991).
- (8) H. Shinohara *et al.*: *J. Phys. Chem.* **96**, 3571 (1992).
- (9) S. Maruyama *et al.*: *Z. Phys. D* **19**, 409 (1991).
- (10) T. Wakabayashi and Y. Achiba: *Chem. Phys. Lett.* **190**, 465 (1992).
- (11) T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan: *Nature* **358**, 220 (1992).
- (12) J. P. Hare *et al.*: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 412 (1991).

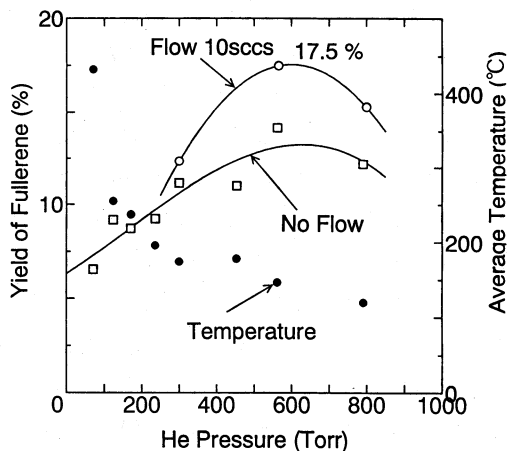


Fig. 4 Yield of fullerene

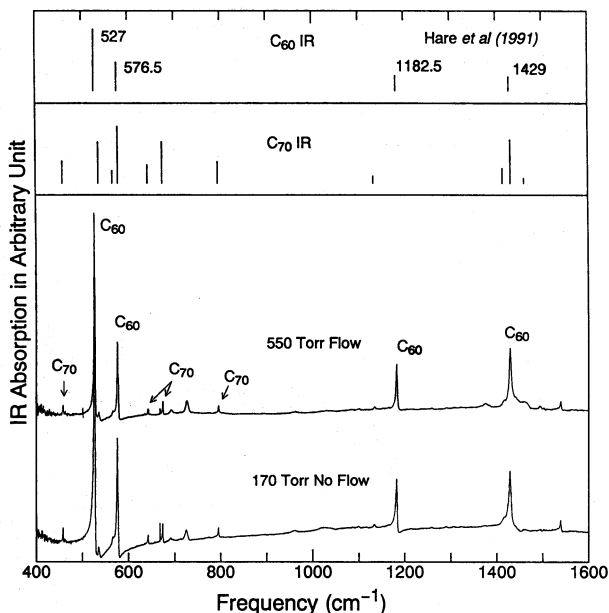


Fig. 5 Infrared absorption spectrum