

フラーレン生成機構

東京大学工学部機械工学科

○丸山茂夫, 高木敏男

はじめに

1990年にフラーレンの量的生成法^[1,2]が発見されて、現在では物理・化学用の少量のサンプルであれば安価に市販のC₆₀, C₇₀を入手できる。しかしながら、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、より大きなサイズのフラーレンや金属内包フラーレンに関してはようやく原理的な分離生成が可能となったところであり、少量のサンプルを入手することも相当困難である。そこで、C₆₀, C₇₀についてはさらに大量に効率のよい生成方法、金属内包や高次フラーレンについては実用的な量的生成方法の確立をめざしてアーク放電型の実験装置で生成プロセスの最適化を試みている。具体的には、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、電極間距離、炭素棒の寸法、炭素材料の差異等による各種フラーレンの生成率の変化を検討している。このためには、フラーレン生成のメカニズムの解明が必要となり、生成過程での緩衝ガスの役割や炭素原子が経験する温度履歴と生成の動的過程の関連について考察するため、炭素の結合エネルギーに基づくポテンシャルを用いた分子動力学法によるシミュレーションを行っている。

実験

実験装置の概要を図1に示す。原理的にはSmalleyら^[2]が考案した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を電源として炭素棒間でアーク放電をさせ、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。放電部分は水冷二重円筒で囲まれ、熱的な境界条件を簡単にしたうえで、チャンバー内に挿入したタングステン・レニウム熱電対によりフラーレンが感じる温度を計測する。一定流量の緩衝ガスを流入させる場合には、真空ポンプバイパスの電磁弁の開閉で圧力を一定に保つ。

主に冷却筒に付着したフラーレン入りのススを回収した後に、トルエンで抽出を行い、

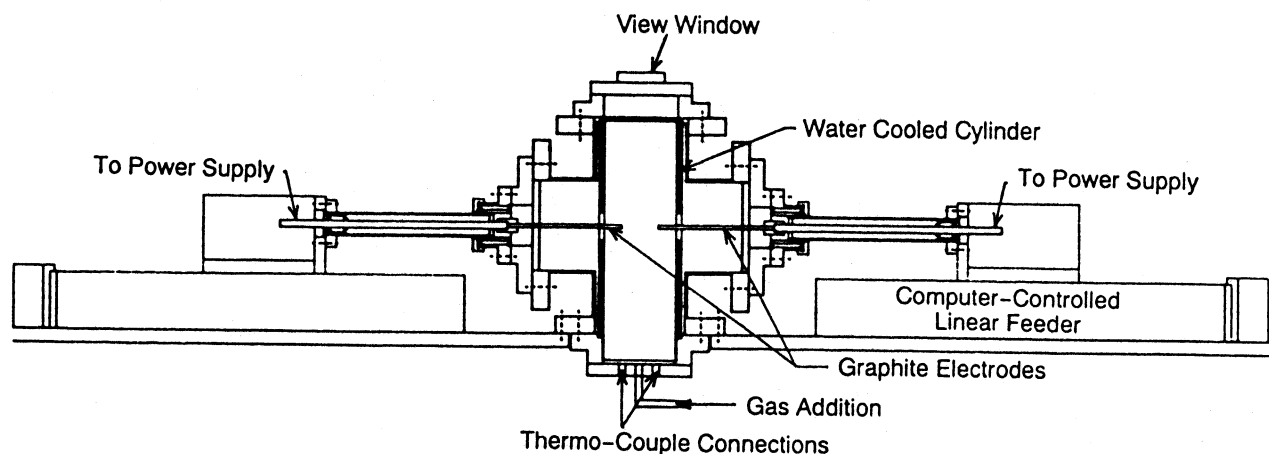


図1. フラーレン生成装置の概要

最終的に0.2 μ mのフィルターを通してススを分離，トルエンを蒸発させて粉末状のフラーレンを得る．このサンプルのトルエン溶液を高速液体クロマトグラフィー（HPLC, Waters 610 System）にて解析した．

結果と考察

直径6.35mm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He圧力によるフラーレン収率（トルエン抽出物／回収量）の変化を図2にプロットした．He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．He流の有無に関わらずHe圧力がおよそ550Torrで収率が最大となり，He流がある場合の方が高い収率が得られた．最大収率を与えるHe圧力は従来50-200Torrとされており，本実験装置が特異性を持つことが分かる．現在のところ，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ている．炭素棒の直径および電流の収率に対する影響は，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．

図3は，最も生成率が高かった条件 [He 566Torr, 10sccs] のトルエン抽出物のHPLCによるクロマトグラムである．シリカベースC18の逆相カラム（ μ Bondasphere C18, 5 μ 100A）を用いて，移動相にはトルエン／メタノール（55／45）溶液を用いた．C₆₀とともにそのおよそ18%のC₇₀とそれぞれ1.6%, 1.3%程度のC₇₆, C₈₄のピーク，さらに，C₇₈の2つの異性体とC₈₂と予想されるピークが分離されている．

C₆₀に対するC₇₀の比率は図2中に示してあるが，He圧力の上昇とともにC₇₀の割合が増える傾向が読み取れる．また，この比率はHe流の有無にはほとんど影響されていないことがわかる．さらに大きなフラーレンについては，図4にC₆₀のピーク面積を合わせて，高次フラーレン生成量の圧力による変化の様子を示した．He流がある場合も対応する圧力のHe

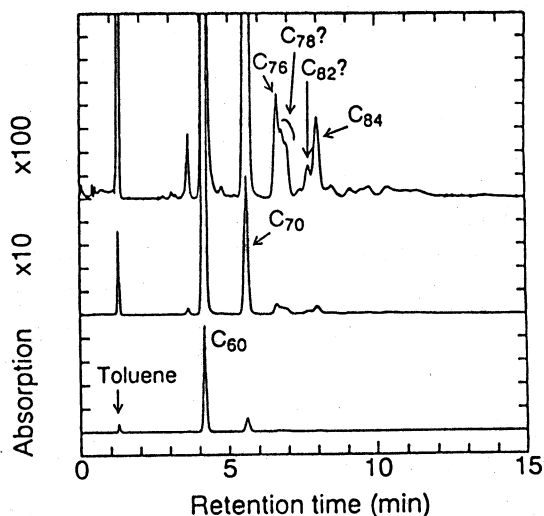
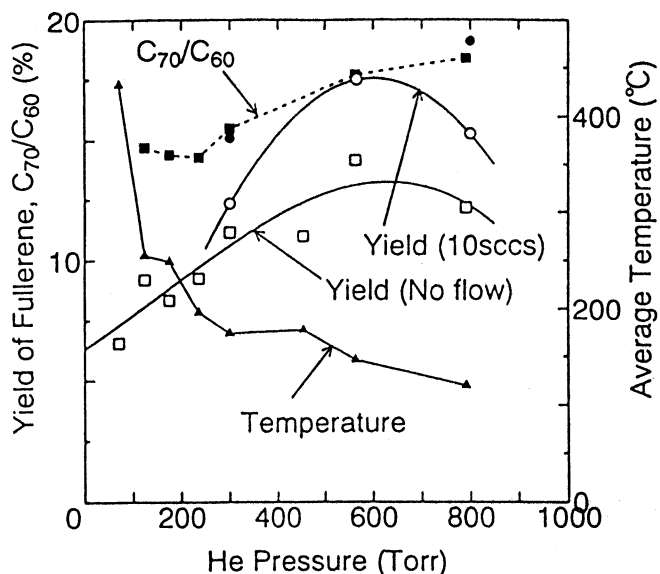


図2. フラーレン収率のHe圧力による影響

図3. トルエン抽出フラーレンのHPLC

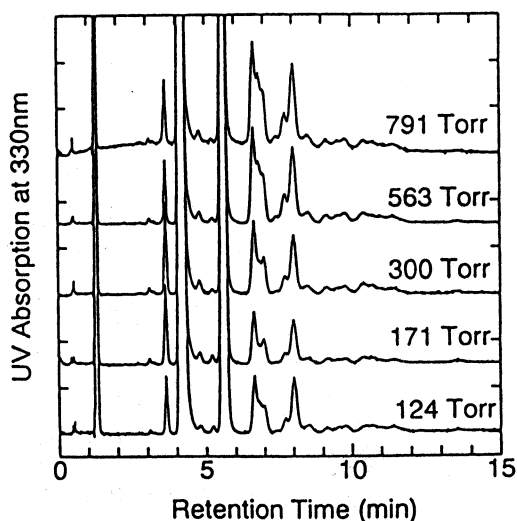


図4. 高次フラレンのHe圧力による影響

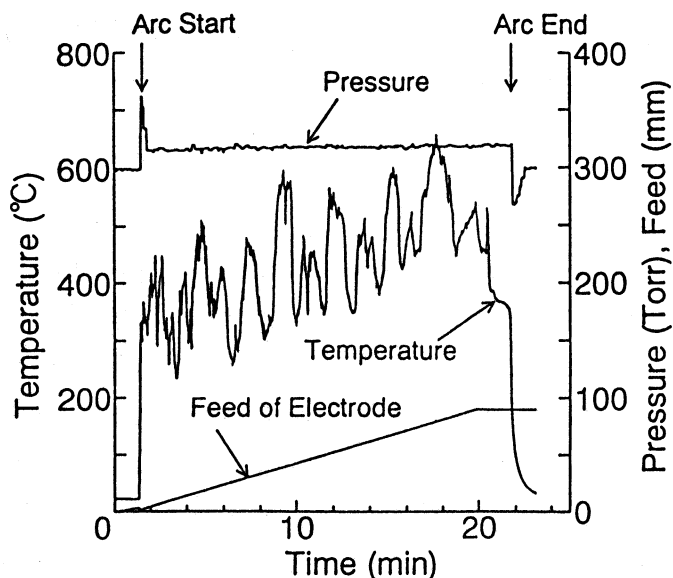


図5. チャンバー内温度変動

流無しの場合とほとんど完全に重なるので省略した。大きなフラレンもHe圧力の上昇とともにその生成割合が増える傾向にあるが、 C_{78} の異性体と思われるピークについては特異な変化をしていることがわかる。図4の171Torrおよび300Torrの場合は一本のピークしか認められないが、これら以外では2本のピークが認められる。 C_{78} に関しては、抵抗加熱法によるUCLAのグループとアーク放電加熱法による東京都立大のグループとで異なる異性体が観察され注目を浴びているが、本実験の結果からも、これらの異性体が生成条件に非常に敏感であることが予想される。

図5には、アーク放電中に炭素棒の下方7cmの位置に挿入した熱電対により計測された温度変化を示す。熱電対先端はススに覆われ、アークからの放射加熱とヘリウムガスによる冷却を受け丁度この位置にあるフラレンが感じる温度に近いものが計測されていると考えられる。放電位置よりかなり離れているにもかかわらず相当な温度変化があり、恐らく放電状態の変化を示していると考えられる。目視観察では、電極間の距離は5mm程度で比較的安定した放電を維持していた。

最後に、分子動力学法による解析については東京大学の山口康隆君、実験に関しては東京大学の金原秀明君および井上満氏の協力を得た。ここに謝意を表す。

参考文献

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman: *Nature* 347, 354 (1990).
- [2] R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. Conceicao, C. Jin, L.-S. Wang, S. Maruyama, and R. E. Smalley: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 206, 627 (1991).

連絡先

〒113 東京都文京区本郷3-7-1 東京大学工学部機械工学科 丸山茂夫

TEL: 03-3812-2111 (内線6421)

FAX: 03-5800-6983

E-Mail: maruyama@mech.t.u-tokyo.ac.jp