

フラーレン生成における温度場の影響

東京大学工学部機械工学科

丸山茂夫， 高木敏男， 金原秀明， 井上満

1. はじめに

フラーレンのうち C_{60} と C_{70} の入手は困難でなくなってきたが，フラーレン生成のメカニズムには依然として未知の部分が多く，フラーレンをより大量に効率よく生成する方法や，高次フラーレン，金属内包フラーレンなどの大量生成方法は確立されていない．そこで，アーク放電式の生成装置を製作し，ヘリウム圧力，放電電流，炭素棒の送り速度など種々のパラメータがフラーレンの生成率にどのように影響するかを検討してきた^(1,2)．本研究では，緩衝ガスの圧力や炭素電極の送り速度などのパラメータがフラーレンの生成メカニズムといかに関連するかの検討の第一歩として，タングステン・レニウム熱電対を用いた装置内の温度分布測定を行った．また，従来の報告よりも炭素棒の送り速度を極端に遅くした場合に，フラーレン生成率が最も高くなるヘリウム圧力が550Torr程度となり，かつ，従来の送り速度で100Torr前後のヘリウム圧力で得られる生成率より高い生成率が得られた．

2. 実験

実験装置は前報^(1,2)のものに若干改良を加えたものを使用し，実験中の炭素電極間の電流，電圧，炭素電極の駆動距離，真空容器内の圧力のモニターに加えて，Fig. 1に示すように炭素電極の下方4 cm (TC1)，9 cm (TC2)，12 cm (TC3)に配置したタングステン・レニウム熱電対で温度を測定した．また，同時に装置上部の覗き窓からアーク放電の様子をCCDカメラで撮影して電極間距離をモニターした(Fig. 2)．

実験には直径6.35 mmの高純度炭素棒(99.98 %)を用い，放電設定電流を直流150 Aとして，ヘリウムの圧力と炭素棒の送り速度を変化させた．フラーレン生成反応の終了後には，Fig. 1に示す各位置(Top, Up, Mid+, Mid-, Low)のサンプルを少量(約20 mg)づつ回収し，HPLCによって各位置でのフラーレンの生成率を求めた．また，残りのススをトルエンを用いたソックスレー抽出後にフラーレンの質量を求めて平均の生成率を求めた．

3. 温度およびフラーレン生成率の空間分布

Fig. 3は測定した電流，圧力，温度(TC1, TC2, TC3)をプロットしたものである．アーク放電中の炭素電極の先端を観察すると，アーク放電中のプラズマの状態が不安定であったり，放電中に電極の先端部から炭素の破片が飛散したり，一定速度で送っている

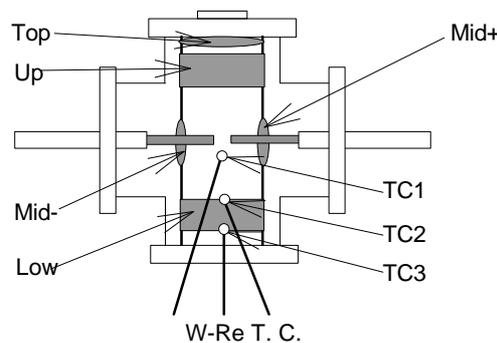


Fig. 1 Measurement of temperature and spatial distribution of yield

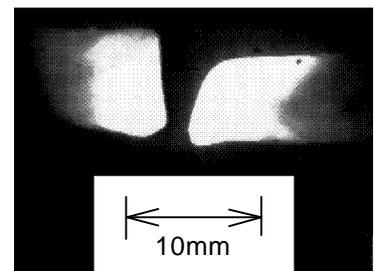


Fig. 2 Tip of carbon electrodes during the arc discharge [100 Torr, 8 mm/min]

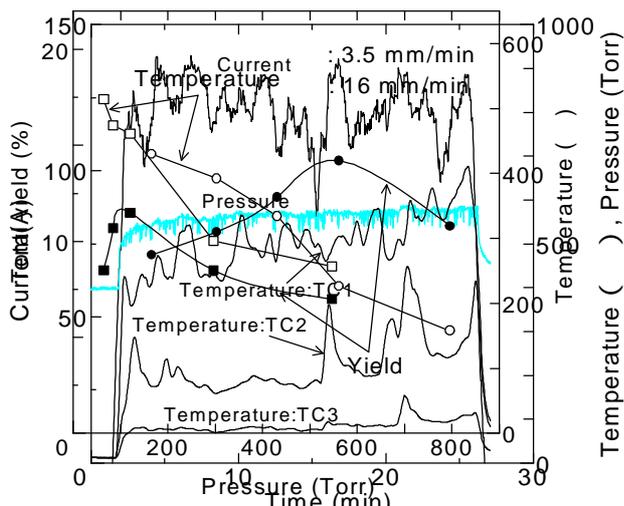


Fig. 3 Measurement of experimental parameters [550 Torr, 3 mm/min]

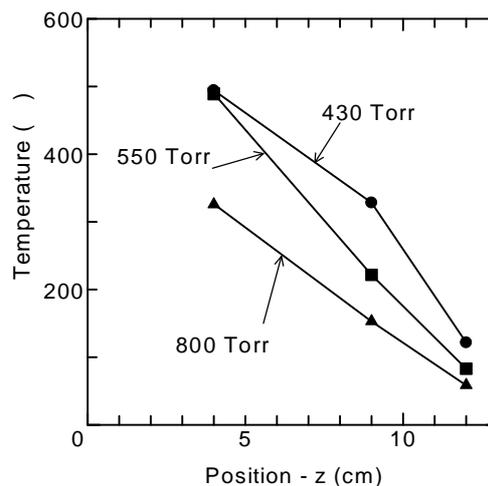


Fig. 4 Temperature distribution [3 mm/min]

ために炭素電極間の距離がわずかに変化したりする等のアーク状態の複雑な変動が観察される。Fig. 3で見られるような測定温度および電流の複雑な変動の時間スケールがアーク状態変動の時間スケールと一致することから、これらの変動はアーク放電の状態の複雑な変化に影響されているためと考えられる。測定された温度は複雑な変動とともに徐々に上昇

する傾向を持ち、これは容器内ヘリウム圧力の上昇とよく対応し、装置全体の温度上昇の影響を受けていることが考えられる。この緩やかな温度上昇はヘリウム圧力が低いほど顕著であった。なお、露出型の熱電対による温度測定結果についての放射伝熱補正は行っていないが、測定された温度は基本的にはヘリウムの温度であり、その位置でのフラーレンの感じる温度に近いものと考えた。

炭素棒の送り速度が3 mm/min、ヘリウム圧力を430 Torr, 550 Torr, 800 Torrと変えた場合の、炭素電極の下方4 cm, 9 cm, 12 cmの位置での測定温度の時間平均値をFig. 4にプロットした。各点での平均温度は炭素電極からの距離が離れると共にほぼ直線的に低下し、ガス圧力が低いほど高温となっている。

Fig. 5にはフラーレンの生成率の場所ごとの違いを示した。既報⁽²⁾に報告した各種パラメータの影響からは一定の法則は見いだせなかったが、場所ごとの分布が有為であることと分布が実験条件によって相当に変化することは明らかとなった。一般的にはFig. 5(b)に示すように容器上部 (TopやUp) の生成率が高い場合が多いもののFig. 5(a)に示すように完全に逆転してしまう場合もあり、従来考えられているように「アーク放電部分から飛び散る黒鉛の小片が容器中央部に付着するために中央部の生成率の相対値を下げる」といった簡単な解釈では説明できない。容器内の圧力が高い場合やヘリウムの流れがある場合に各位置ごとの生成率の差が小さくなる傾向があったこと⁽²⁾、アーク放電中のススの観察によって高圧の場合やヘリウムの流れがある場合にヘリウムの強い対流が確認されていることと考えあわせると、容器内のヘリウムの対流と関連が深いと考えられる。また生成率の低いときにはC₇₀など高次フラーレンの割合が高くなっていることからC₆₀の方が生成条件の変化に対してより敏感に反応すると考えられる。

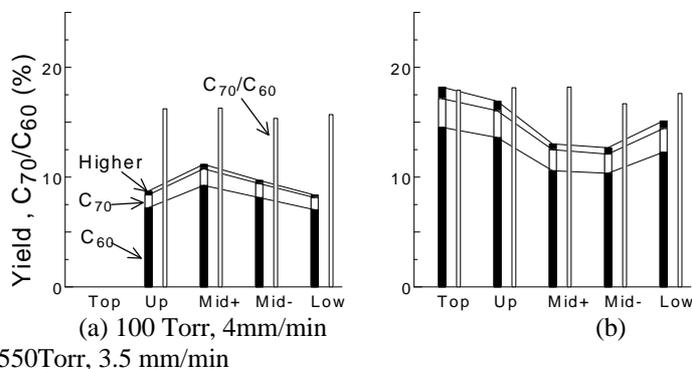


Fig. 5 Spatial variation of yield of fullerene

4. ヘリウム圧力及び炭素棒送り速度の影響

炭素棒の送り速度を3 mm/minと16 mm/minとした場合に、ヘリウム圧力による混合フラレン生成率の変化とTC2での測定温度の時間平均温度をFig. 6にプロットした。炭素棒の送り速度の速い場合（16 mm/min）には、従来報告されているように^(3,4)圧力約100 Torrで最大の生成率となっているが、炭素棒の送り速度が3 mm/minの場合には、最大生成率を与える圧力が550～600 Torrに上昇し、炭素棒の送り速度が速い場合に比べて最大生成率が高くなった。炭素棒の送り速度を低速にする方法は、実用的な生成装置を考案する場合には生成にかかる時間が増えるために必ずしも良い方法ではない可能性もあるが、フラレン生成の効率をよくするための有効な方法となりうる。容器内の平均温度はヘリウム圧力の上昇とともにおよそ単調に低下していることが分かる。

Fig. 7は、Fig. 6と同様の結果を炭素電極の送り速度に対して整理したものである。圧力100 Torrの場合については電極間距離をFig. 2に示すようなイメージから読み取った。圧力100 Torrの場合は送り速度が16 mm/min程度のときに生成率がピークを持ち、圧力550 Torrの場合は送り速度が3 mm/min程度のときにピークを持っている。また、Fig. 7中にはC₆₀に対するC₇₀の割合をプロットしてあり、圧力が高いほど相対的なC₇₀の割合が増えるものの、炭素棒送り速度の影響は小さいことが分かる。

最後に、本研究は文部省科学研究費（重点領域研究、炭素クラスター）による補助を受けた。

参考文献

- (1) 丸山・高木・山口・金原: 第6回C₆₀総合シンポジウム講演要旨集, p. 34 (1994).
- (2) 丸山・高木・金原・井上: 第31回日本伝熱シンポジウム講演論文集, p. 943 (1994).
- (3) R. E. Haufler *et al.*: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* vol. **206**, p. 627 (1991).
- (4) T. Wakabayashi and Y. Achiba: *Chem. Phys. Lett.* vol. **190**, p. 465 (1992).

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

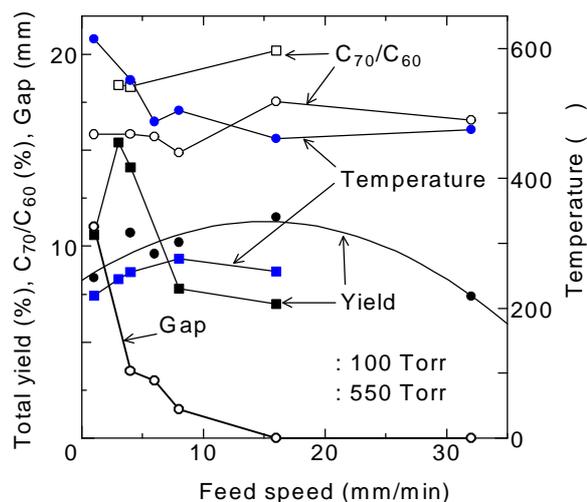


Fig. 7 Effect of feed speed on yield of fullerene