

フラーレン生成過程に及ぼす対流の影響

伝正 丸山茂夫 (東大工)
金原秀明 (東大工学)

機学 *高木敏男 (東大工院)
伝正 井上 満 (東大工)

The Effect of Helium Convection on the Generation Process of Fullerene

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

In order to study the formation mechanism of fullerene, the yield of fullerene was measured under various experimental conditions of the carbon arc fullerene generator. The yield of fullerene was very sensitive to the pressure of helium, the feed speed of carbon rods and the flow rate of helium. Furthermore, the spatial variation of the fullerene yield was measured using the HPLC. It was demonstrated that relatively higher yield of fullerene was achieved at the top and upper side of the reactor.

1. はじめに

1990年に炭素原子60個がサッカーボール型に結合した 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の炭素固体として話題を集めている. Fig. 1に幾何学形状を示した C_{60} や C_{70} などのように偶数個の炭素原子が中央に空洞のある閉じた殻状に結合した分子をフラーレンと呼ぶ.

接触抵抗アーク加熱法⁽¹⁾, アーク放電法⁽²⁾などのフラーレン生成法により少量の C_{60} や C_{70} を入手することは困難ではなくなったが, フラーレンの量的生成方法は, いわば偶然に発見されたものであり, フラーレンの生成過程に関しては依然として未知の部分が多い. このため, C_{60} , C_{70} をさらに大量に効率よく生成する方法や, よりサイズの大きい高次フラーレンや中央の空洞部に金属原子が入った金属内包フラーレンを効率よく生成することは困難なのが現状である. 前報⁽³⁾ではフラーレンの大量生産の可能なアーク放電式のフラーレン生成装置を試作し, 種々のパラメータを変化させた場合のトルエン抽出混合フラーレンの生成率を報告した. 本報では, HPLC (高速液体クロマトグラフィー) によって混合フラーレンの成分を分析したうえで, 緩衝ガスの圧力, 炭素電極の送り速度などのパラメータが各フラーレン成分の生成率に及ぼす影響を検討するとともに, 生成装置内の位置による生成率の違いを明らかにする.

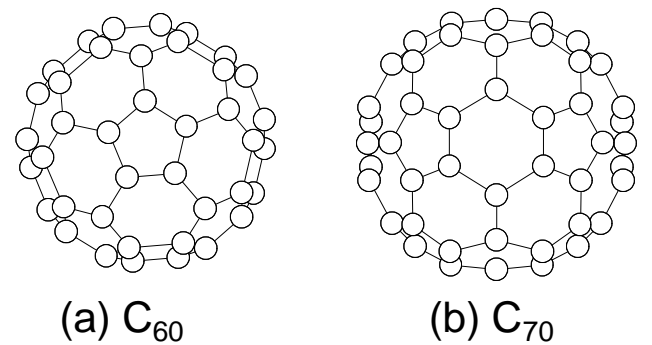


Fig. 1 Two examples of fullerene

2. 実験装置および方法

フラーレン生成装置は前報⁽³⁾のものに若干の改良を加えたものであり, その概要をFig. 2(a)に示す. 実験は, 真

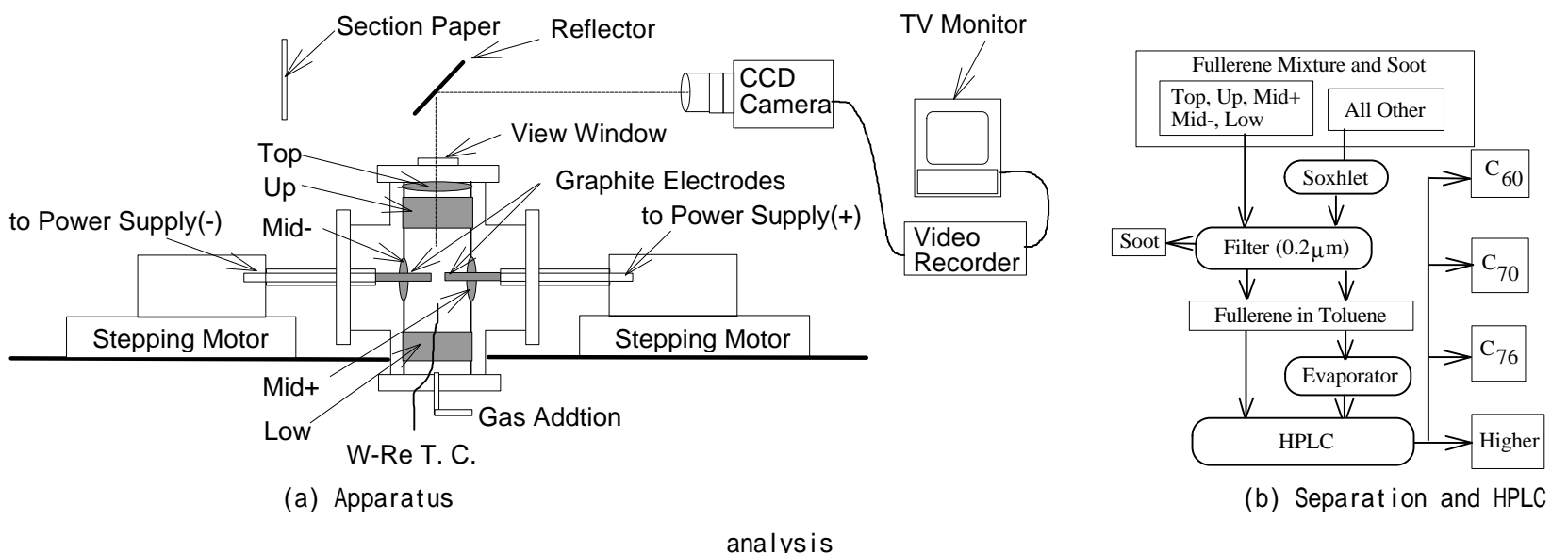


Fig. 2 Schematics of experiments

空容器をロータリーポンプで 10^{-3} Torr以上の真空にした後に、一定圧力のヘリウムガスを入れ、市販の溶接機を電源として一定の電流に設定して炭素電極間のアーク放電を生じさせる。ステッピングモーターを用いて電極を一定速度で送ることによってアーク放電を維持して、電極をおよそ100 mm 消耗したところで終了する。このとき、放電の様子は装置上部の窓からCCDカメラで撮影して、電極間距離をモニターした (Fig. 3)。

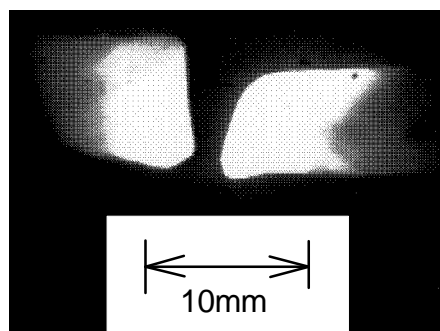


Fig. 3 Tips of carbon electrodes during the arc discharge. [100 Torr, 8 mm/min]

アーク放電中にはFig. 4に示すように炭素電極間の電圧，電流，炭素電極の駆動距離，真空容器内の圧力，炭素電極の下方7 cmに配置したタングステン・レニウム熱電対での温度をモニターした。熱電対はアークからの直接放射を受けるとともにススの付着が避けられず、その測定温度の解釈は容易でないが、その位置でのフ

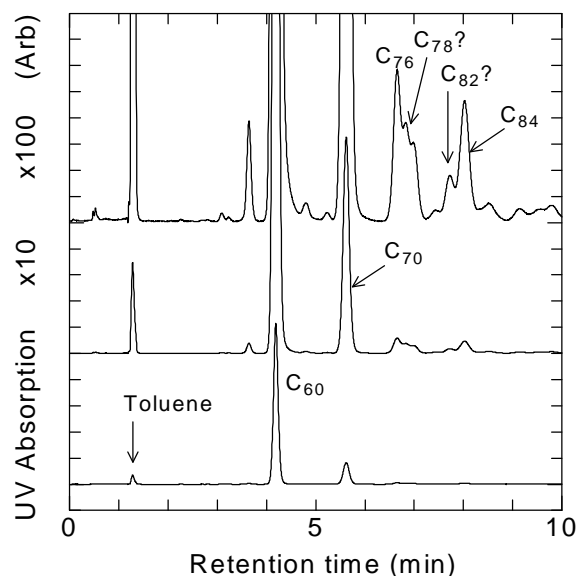


Fig. 5 Typical chromatograph [550 Torr]

ラーレンを感じる温度に近いものと考えた。測定温度はFig. 4の場合のように徐々に上昇する場合と急激に変動する場合があったが、いずれにしてもアーク放電中の最高温度と最低温度の平均を容器内の平均温度の目安とした。

アーク放電の終了後、装置内部に付着したススを回収し、Fig. 2(b)のプロセスでススとの分離とHPLC分析を行った。ここで、混合フラーレンの生成率は、混合フラーレンと回収したススの質量をそれぞれ測定して、これらの比とした。また、Fig. 2(a)に示す各位置(Top, Up, Mid+, Mid-, Low)のサンプルを少量 (約20 mg) ずつ回収しHPLCによって各位置のフラーレン生成率を求めた。

Fig. 5は混合フラーレンのHPLCによるクロマトグラムの例である。シリカベース C_{18} の逆相カラム (μ Bondasphere C_{18} , 5μ 100A) を用いて、移動相にはトルエン/メタノール混合溶液 (55/45) を用いた。また、検出には330 nmの紫外線吸収を用いた。 C_{60} とともにそのおよそ15%の C_{70} とそれぞれ1%程度の C_{76} , C_{84} のピーク、さらに、 C_{78} の2つの異性体と C_{82} と予想されるピークが分離されている。

3. 実験結果

直径6.35 mmの高純度炭素棒(99.98%)を用いて、放電電流を直流150 A、炭素棒の送り速度を3.5 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ーレン生成率の変化と測定された平均温度をFig. 6にプロットした。ただし、送り速度3.5 mm/minの場合の平均温度は容器内の圧力上昇から求めた系全体の平均温度である。炭素棒の送り速度の速い場合には、従来報告されているように^(2,4)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遅い場合には、最大生成率を与える圧力が550~600 Torrに上昇することが分かる。容器内の平均温度はヘリウム圧力の上昇とともに単調に低下していることが分かる。

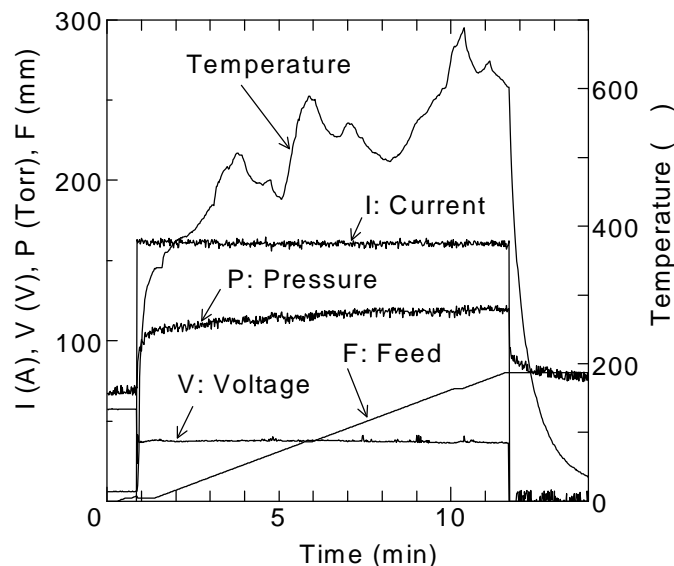


Fig. 4 Measurements of experimental parameters. [100 Torr, 8 mm/min]

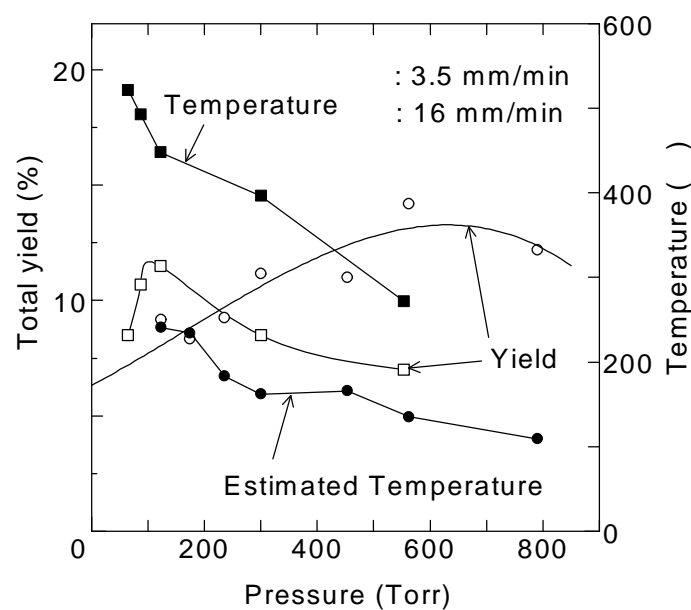


Fig. 6 Effect of helium pressure on yield of fullerene

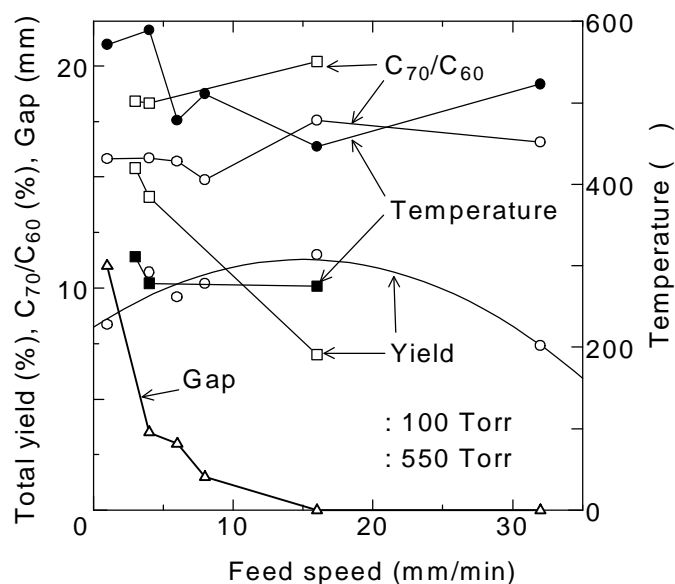


Fig. 7 Effect of feed speed on yield of fullerene

炭素電極の送り速度によるフラーレン生成の変化を、ヘリウム圧力100 Torrと550 Torrの場合についてFig. 7に整理した。また、圧力100 Torrの場合については電極間距離をFig. 3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の場合は測定した範囲内では送り速度が遅い方が生成率が高い。また、Fig. 7中には C_{60} に対する C_{70} の割合をプロットしてあるが、圧力が高いほど相対的な C_{70} の割合が増えることが分かる。

Fig. 8には、炭素棒の送り速度、ヘリウム圧力、ヘリウム流量を変えたときの容器内の各位置でのフラーレン生成率と C_{60} に対する C_{70} の割合をプロットした。実験条件によって異なるが各位置で生成率が有為な分布を持つことが明らかである。また、この分布は実験条件によって相当に変化することから、従来提案されている「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と考えられる。各種の実験条件による変化の傾向はつかみがたいが、全体として、TopやUpでのフラーレン生成率が高い場合が多く、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る。この傾向は、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から、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、生成装置の対称性からそれほど差がないと思われるMid+とMid-での生成率に大きな差がでる場合もある。さらに生成率の低いときには C_{70} など高次フラーレンの割合が高くなっていることから C_{60} 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。

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) W. Krätschmer *et al.*: *Nature* **347**, 354 (1990).
- (2) R. E. Haufler *et al.*: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **206**, 627 (1991).
- (3) 丸山・井上・望月・高木: *第30回日本伝熱シンポジウム講演論文集*, 958 (1994).
- (4) T. Wakabayashi and Y. Achiba: *Chem. Phys. Lett.* **190**, 465 (1992).

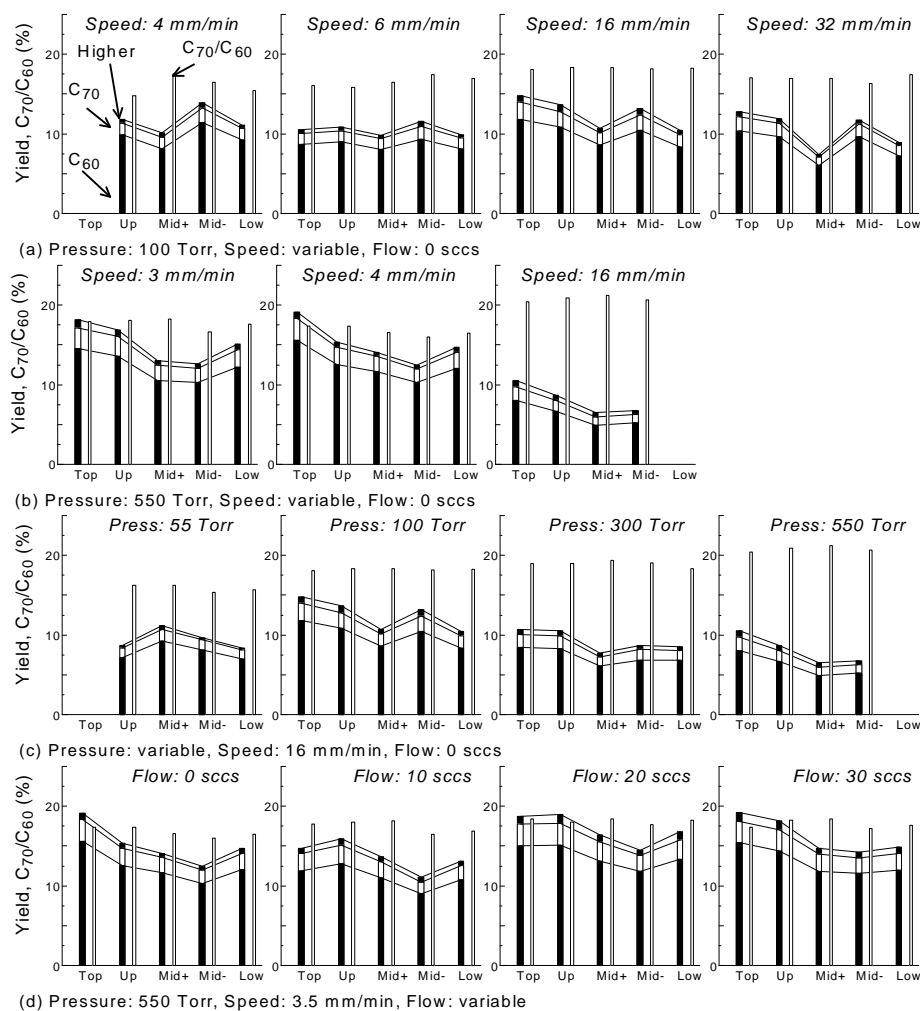


Fig. 8 Spatial variation of yield of fullerene

