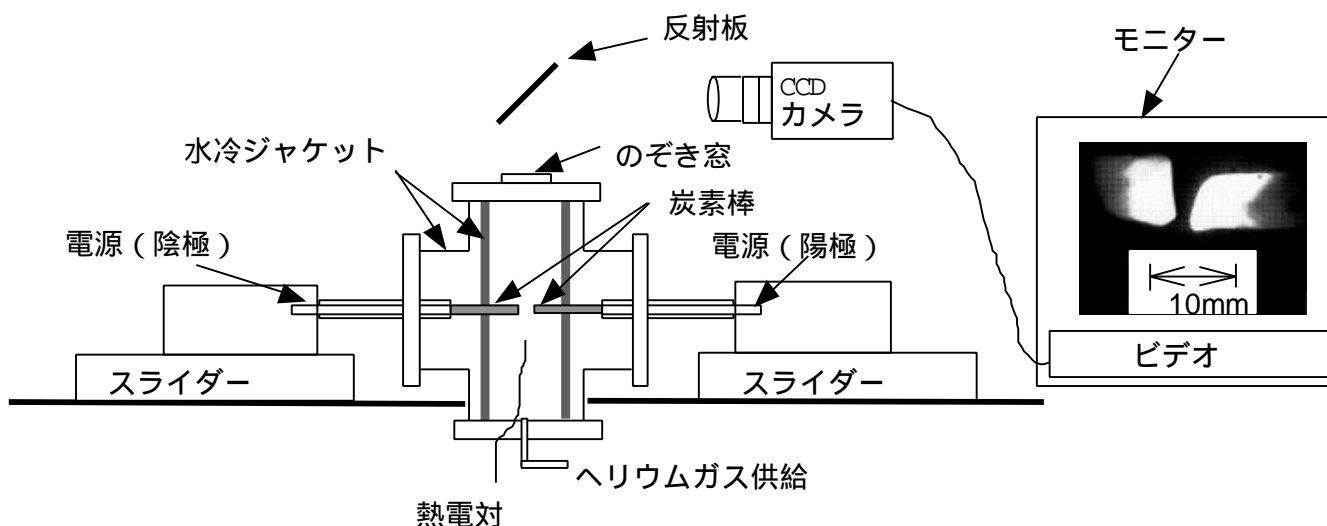


1 - 3 節 生成方法

1-3-1. アーク放電法による生成

1990年に Krätschmer ら⁽¹⁾が偶然に発見した抵抗加熱法をその直後に Smalley ら^(2,3)が改良して収率を向上させた接触アーク放電法が現在でも実用的なフラーレン生成法である。図1に最近のアーク放電法による装置の例⁽⁴⁾を示す。容器を真空にした後に約 50-600 Torr のヘリウムを封入し、黒鉛を電極として溶接機の電源を用いてアーク放電をさせると、電子衝突によって陽極が消耗し、陰極には独特な堆積物が成長する。図1の装置ではステッピングモーターを用いて、炭素棒間の距離が 1~6mm 程度で一定となるように炭素棒の消耗分だけ送る機構と、アーク放電による放熱分を冷却するために円筒型の水冷ジャケットを設けている。アーク放電を終了して冷却後にススを回収してトルエンやベンゼンに溶かせばフラーレンのみが溶け、トルエンを蒸発させれば、 C_{60} が 80% 程度 C_{70} が 15% 程度を含むフラーレンの粉末ができる。図2(a)には、混合フラーレンの FT-ICR 質量分析結果^(5,6)を示すが、 C_{60} 、 C_{70} とよりサイズの大きい高次フラーレン (C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{90} , C_{94} , C_{96}) が生成されていることが分かる。これらの分離は液体クロマトグラフィー⁽⁷⁾によって可能である。フラーレンの収率は冷却用の緩衝ガス種類、圧力、放電電流、炭素棒寸法、放電中の炭素棒間ギャップ、外回りの冷却設計、緩衝ガス中の不純物混入量などに強く依存する。緩衝ガスとしては、アルゴン、キセノン、窒素、酸素などでも一定の収率が得られるがヘリウムを用いた場合に収率が最も高くなる^(3,8)。図3に図1の装置で生成された混合フラーレン収率の圧力依存性を示す。炭素棒の送り速度が比較的大きく炭素電極のギャップが小さい場合は従来の多くの報告^(2,3,8)の通り、50~200 Torr のときに収率が最大(混合フラーレンと回収ススとの比で 10-15% 程度)となるが、送り速度が遅い場合にはより高い圧力で収率の最大が認められ、特に冷却を促進するための水冷ジャケット構造によるものと考えられる。なお、図1に挿入した写真のように実際のアーク放電部分の形は相当に不規則で、時々刻々変化する。アーク放電の不安定性に加えて、緩衝ガスの圧力を変化させると放電の様相の変化、自然対流の乱れなども加わり、収率と圧力依存性を統一的に説明するのは簡単でない。緩衝ガスであるヘリウムの圧力をやや高めの条件(300-500Torr)とすると、陰極堆積物の中には多層炭素ナノチューブが大量に生成される⁽⁹⁾。また、炭素と 1% 程度の La, Y, Sc

図1 アーク放電フラーレン生成装置の例⁽⁴⁾

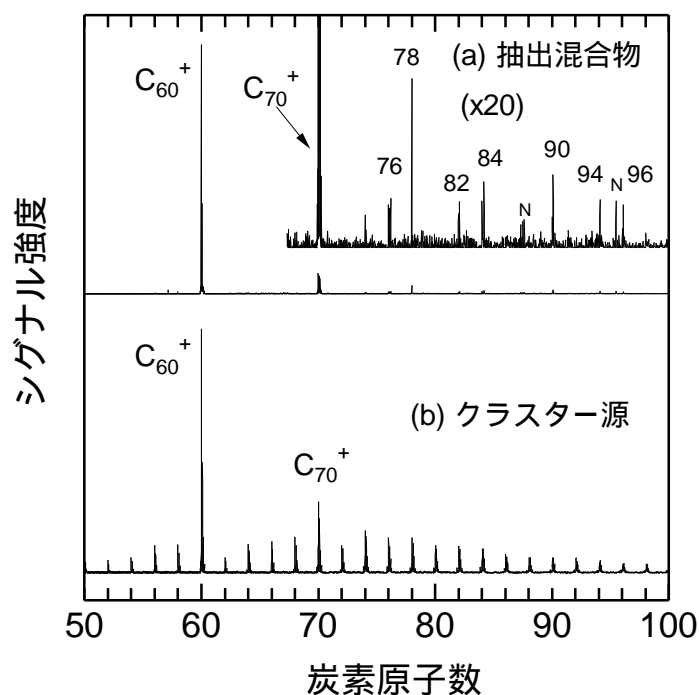


図2 アーク放電法で生成抽出された混合フラーレンとクラスタ源で生成される炭素クラスタのFT-ICR質量分析⁽⁶⁾

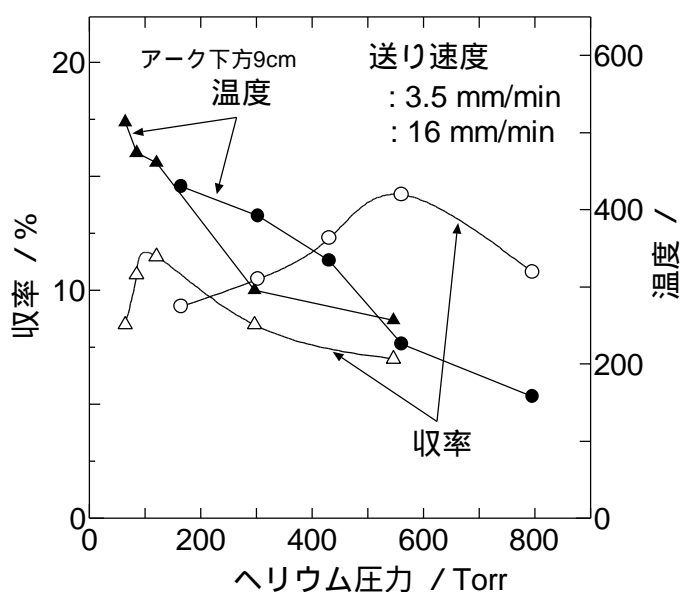


図3 アーク放電法によるフラーレン収率のヘリウム圧力依存性⁽⁴⁾

などの金属を焼き固めた電極を用いたり、炭素棒をくり抜いて金属を入れることによって、金属内包フラーレンが生成できる^(10,11)。特に金属内包フラーレンに関しては、生成後の大気中での反応が問題となり、嫌気下での回収が可能なアーク放電装置も用いられている⁽¹²⁾。さらに、NiとYを入れれば単層ナノチューブが生成されることが報告されている⁽¹³⁾。

1-3-2. オープン・レーザー蒸発法による生成

オープン・レーザー蒸発法^(3,14)は、レーザー装置を必要とするために安価な大量生産には

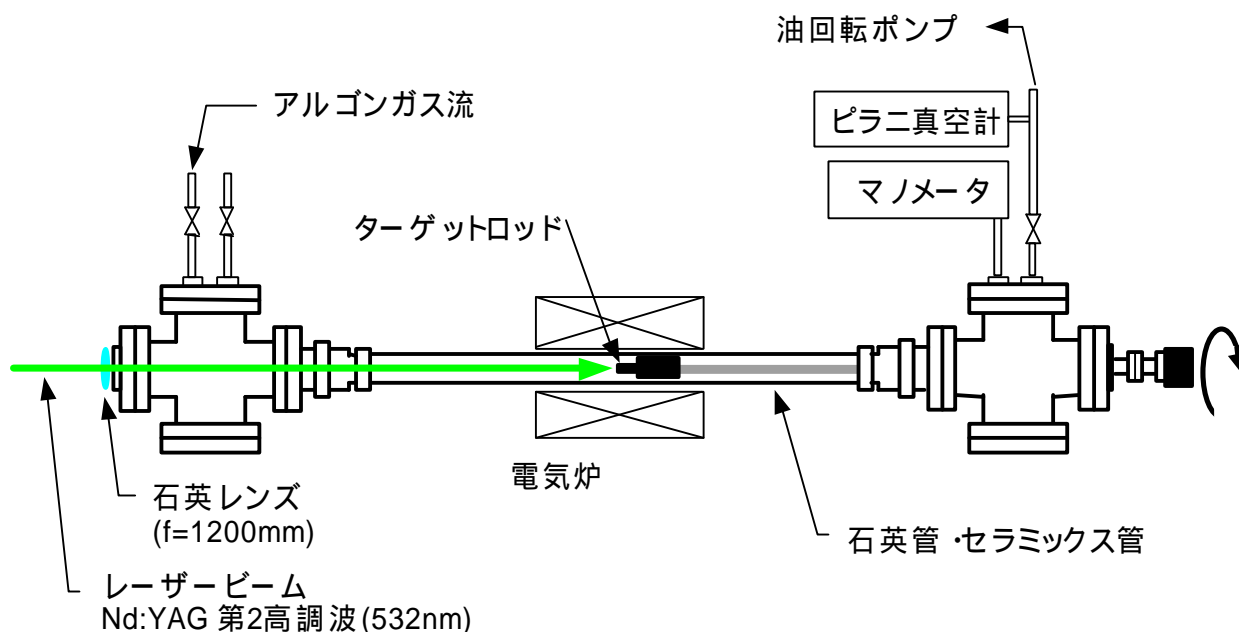


図4 オープン・レーザー蒸発フラレン生成装置⁽¹⁴⁾

不向きであるが、不安定なアーク放電と異なり加熱条件を制御できるために生成条件を変化させ、生成機構を解明するには極めて有力なフラレン生成方法である。実際、最初の金属内包フラレン⁽¹⁰⁾や単層ナノチューブの驚異的大量合成⁽¹⁵⁾もこの形式の実験装置で発見された。図4に東京都立大学で用いられている装置の概要を示す⁽¹⁴⁾。電気炉で加熱したアルゴンガス流雰囲気下(およそ 200-500Torr)で炭素棒を回転させそこに Nd: YAG の2倍波を集光するものである。極めて興味深いことに、アーク放電法で用いられるヘリウムを用いるとフラレン生成は認められず、かつ、電気炉によってアルゴンの雰囲気温度を700以上としないとフラレン生成が認められない⁽¹⁴⁾。生成されたフラレンは、アルゴン流に運ばれて電気炉の端で石英管に付着する。電気炉の温度に対する C_{60} 、 C_{70} 、高次フラレンの生成収率の依存性やレーザー照射後の発光の時間変化が阿知波ら^(14,16)によって測定され、レーザー照射点から少し離れた位置での温度がフラレン生成に極めて重要なキーとなることが示唆されている⁽¹⁶⁾。

1-3-3. レーザー蒸発によるミクロな生成

Kroto と Smalley ら⁽¹⁷⁾のフラレン発見で知られるレーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム装置が典型的な微量フラレン生成装置である。図5には最近のクラスタービーム装置の例を示す⁽⁶⁾。真空容器内の反応ノズルにパルスバルブからヘリウムを導入しノズル内の圧力が適当な値(およそ 200 Torr のオーダー)になった瞬間に黒鉛材料にレーザー光を集光して蒸発させる。蒸発した炭素はヘリウムとの衝突によって冷やされクラスターを生成する。図5の装置では、その後ウエイティングルーム内でおよそ 50 μ s の衝突の後に真空中へと超音速膨張し、スキマーを通過してクラスタービームとなる。典型的な正イオンクラスターの測定結果を図2(b)に示す⁽⁶⁾。炭素数がおよそ30以上の領域では炭素数が偶数個のクラスターしか観測されず⁽¹⁷⁾、この傾向は少なくとも C_{600} 程度まで続くことが確認されている⁽¹⁸⁾。また、 C_{60} と C_{70} が魔法数として大きなピークを示すとともにノズルの条件によ

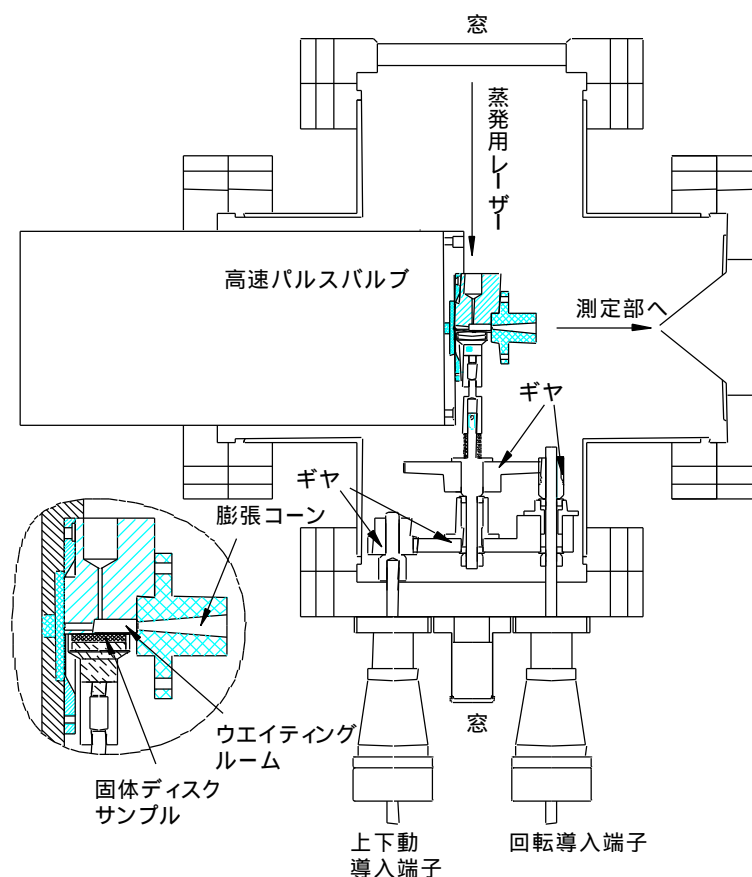


図5 レーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム源⁽⁶⁾

ってはほとんど C_{60} のみが観察されるようになる^(6,17)。クラスタービームの実験においては、反応の前駆体に対応すると考えられるクラスターについての情報が得られることことが大きなメリットであり、Smalleyら⁽¹⁹⁾の化学反応や光解離実験をはじめとして最近ではBowersら⁽²⁰⁾によるイオンクロマトグラフィーによってクラスターの幾何学構造に関する情報を得ることも可能となってきた。

1-3-4. その他の生成方法

マクロな量のフラーレンを生成する方法として、上述の手法以外にも燃焼⁽²¹⁾、スパッタリング⁽²²⁾、電子ビーム⁽²²⁾、太陽光等⁽²³⁾を用いた方法が試されており、さらに書墨⁽²⁴⁾、地下鉱脈中⁽²⁵⁾や宇宙空間⁽²⁶⁾にもフラーレンの存在が報告されている。このことから、適当な不活性ガスの雰囲気中で炭素材料が炭素原子又は小さなクラスター程度の大きさまで分解できる温度と適当な冷却がなされれば収率の多少はともかく C_{60} や C_{70} フラーレンが生成できると考えられる。

参考文献

- 1) W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature*, **347**, 354 (1990).
- 2) R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J.

- Wilson, R. F. Curl and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8634 (1990).
- 3) R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. J. Conceicao, C. M. Jin, L. Wang, S. Maruyama and R. E. Smalley, *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.*, **206**, 627 (1991).
- 4) 丸山茂夫・高木敏男・金原秀明・井上満, 第31回日本伝熱シンポジウム, 943 (1994).
- 5) S. Maruyama, L. R. Anderson and R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.*, **61**, 3686 (1990).
- 6) S. Maruyama, T. Yoshida, M. Kohno and M. Inoue, *5th ASME/JSME Thermal Engng. Conf.*, (1999) in press.
- 7) K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, M. Honda, S. Suzuki, K. Saito, H. Shiromaru, K. Yamauchi, I. Ikemoto, T. Kuramochi, S. Hino, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.*, **188**, 177 (1992).
- 8) Y. Saito, M. Inagaki, H. Shinohara, H. Nagashima, M. Ohkohchi and Y. Ando, *Chem. Phys. Lett.*, **200**, 643 (1992).
- 9) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 10) Y. Chai, T. Guo, C. M. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **95**, 7564 (1991).
- 11) H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito, M. Ohkohchi and Y. Ando, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3571 (1992).
- 12) S. Bandow, H. Kitagawa, T. Mitani, H. Inokuchi, Y. Saito, H. Yamaguchi, N. Hayashi, H. Sato and H. Shinohara, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9609 (1992).
- 13) C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fisher, *Nature*, **388**, 756 (1997).
- 14) T. Wakabayashi, D. Kasuya, H. Shiromaru, S. Suzuki, K. Kikuchi and Y. Achiba-Y, *Z. Phys. D*, **40**, 414 (1997).
- 15) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomának, J. E. Fischer and R. E. Smalley, *Science*, **273**, 483 (1996).
- 16) T. Ishigaki, S. Suzuki, H. Kataura, W. Krätschmer and Y. Achiba, *European Physical Journal D*, submitted.
- 17) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).
- 18) S. Maruyama, M. Y. Lee, R. E. Haufler, Y. Chai and R. E. Smalley, *Z. Phys. D*, **19**, 409 (1991).
- 19) R. F. Curl and R. E. Smalley, *Science*, **242**, 1017 (1988).
- 20) G. Helden, N. G. Gotts and M. T. Bowers, *Nature*, **363**, 60 (1993).
- 21) J. B. Howard, J. T. McKinnon, M. E. Johnson, Y. Makarovskiy and A. L. Lafleur, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6657 (1992).
- 22) R. F. Bunshah, S. Jou, S. Prakash, H. J. Doerr, L. Isaccs, A. Wehrsig, C. Yeretizian, H. Cynn and F. Diedrich, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6866 (1992).
- 23) L. P. F. Chibante A. Thess, J. M. Alford, M. D. Diener and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8689 (1993).
- 24) E. Osawa, Y. Hirose, A. Kimura, M. Shibuya, M. Kato and H. Takezawa, *Fullerene Science Technology*, **5**, 1045 (1997).
- 25) C. F. Daly, P. R. Buseck, P. Williams and C. F. Lewis, *Science*, **259**, 1599 (1993).
- 26) F. R. Brozolo, T. E. Bunch, R. H. Fleming and J. Macklin, *Nature*, **369**, 37 (1994).