

アーク放電フラレン生成過程における温度場の測定

Temperature Field Measurement During the Arc-Discharge Fullerene Generation Process

正 丸山 茂夫 (東大工)
機学 加地 与志男 (東大工学)

機学 *高木 敏男 (東大工院)
正 井上 満 (東大工)

Shigeo Maruyama, Toshio Takagi, Yoshio Kaji and Mitsuru Inoue
The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

In order to study the formation mechanism of fullerene, the yield of fullerene was measured under various experimental conditions of the arc discharge fullerene generator. At the same time temperature field of the chamber was measured with 7 thermocouples. The yield of fullerene was sensitive to the pressure and the flow rate of helium. It was found that there was a strong correlation between the temperature and the yield of fullerene. The high yield was achieved, when the average temperature above 4cm from the arc was about 650 .

Key Words: Fullerene, Carbon Cluster, Arc-Discharge, Temperature Field

はじめに

Fig.1に代表されるような、5員環と6員環が中空のネットワーク構造をとる炭素分子を総称してフラレンと呼ぶ。1990年に化学的実験を行うに必要な量のフラレンを入手できる生成方法が発表されてから⁽¹⁾、新分子フラレンは盛んに研究されている。しかし、フラレンの発見はいわば偶然なものであり、炭素が蒸発し再凝縮する過程で合成されるフラレンが、どのようなメカニズムで生成されているのかは解明されておらず、サイズの大きい高次フラレン、金属内包フラレンやフラレンが筒状に伸びたバッキーファイバーなどの大量生成法は確立していない。

そこで著者らは、フラレン生成のメカニズムを知る手がかりとしてアーク放電式フラレン生成装置を製作し、様々な条件下でのフラレンの生成率の違いを定量的に検討すると共に、HPLC(高性能液体クロマトグラフィー)によって生成したフラレンの成分の分析を行ってきた^(2,3,4)。本報では、フラレン生成率とヘリウ

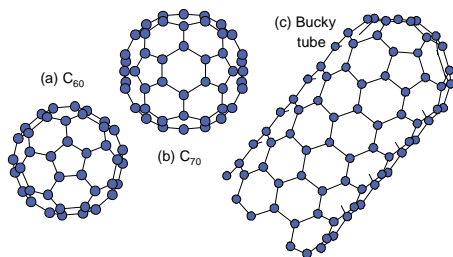


Fig. 1 Example of fullerene

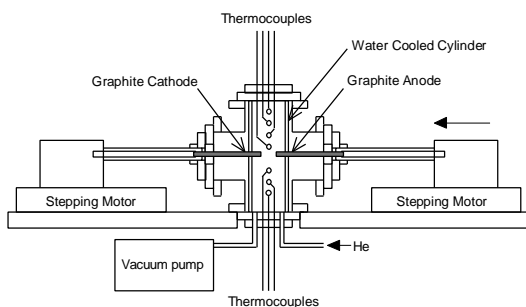


Fig.2 Schematics of experimental apparatus

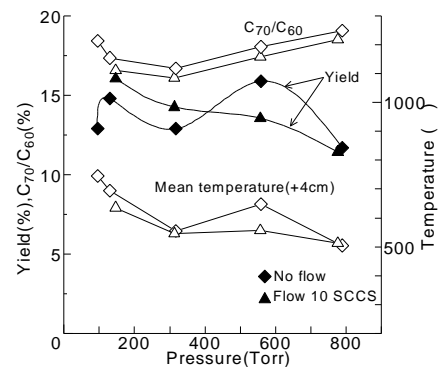


Fig. 3 Effect of Helium pressure on yield

ム圧力の関係を検討すると同時に、フラレンの生成過程に大きな影響を与えられられる生成装置内の温度分布を計測し、フラレン生成率との関連を検討する。

実験装置および方法

Fig.2 に実験装置の概略図を示す。実験装置は前報⁽⁴⁾と同様であり、Smalley らの考案⁽⁵⁾したアーク放電式フラレン生成装置を改良し、装置内の温度測定用の熱電対は、チャンパー中心軸上に電極上方 12cm, 9cm, 4cm, 1cm, 下方 3cm, 6cm, 9cm の 7 点に配置した。アーク放電によって蒸発した炭素は、生成装置の水冷円筒内壁にススとフラレンの混合物となって付着するが、フラレンのみがトルエンなどの有機溶媒に溶ける性質を利用して、フラレンとススの混合物をソックスレーと 0.2 μm のフィルターでトルエン抽出し、フラレンとススを分離しフラレンのトルエン溶液を得る。トルエンをエバポレーターで蒸発させて得られるフラレンの質量より収率を求める。

またアーク放電を安定させるために放電設定電流を 100A とした。

フラレン生成率の圧力依存性

放電設定電流 100A, 電極密度約 1.7g/cm³, 電極送り速度 3mm/min の条件でのヘリウム圧力のフラレン生成率に与える影響を、容器下部からのヘリウムの流入(流量 10SCCS)のある場合とない場合について Fig.3 に示した。ヘリウムの流入のない場合には、ヘリウム圧力 100Torr, 550Torr 付近でそれぞれ生成率のピークが見られるが、ヘリウムを流入

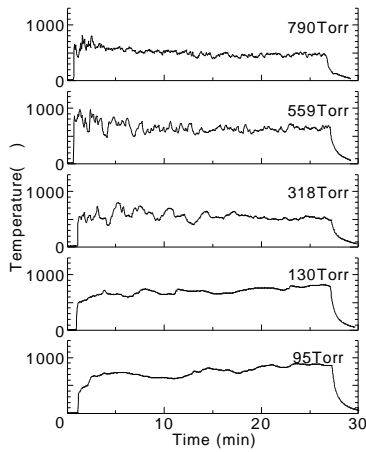


Fig. 4 Effect of Helium pressure on temperature fluctuations [4 cm above arc]

させることによって、550 Torr 付近のピークがなくなっているのが分かる。同時にプロットした電極上部 4cm での平均温度とフラーレン生成率がよく似た変化をしていることも興味深い。

それぞれの条件について HPLC で測定した C_{70} の C_{60} に対する割合をプロットしてある。どちらの条件の場合にも、ヘリウム圧力 100Torr - 200Torr で C_{70} の割合が少なくなっているのが分かる。

温度測定

電極上方 4cm での温度変動の結果を容器内の圧力ごとに Fig. 4 に示した。

圧力が高くなるにつれて温度変動の周期が短くなっているのがわかる。圧力の増加にもない急激にグラスホフ数が増大することや、実験装置上部の窓から観察される真空容器内のススの動きなどから、アーク放電近傍で加熱されたヘリウムの自然対流の流速が増すためだと考えられる。

Fig. 5 は Fig. 3 に示した条件での各測定点の平均温度を、横軸をアーク中心からの距離として、圧力ごとにプロットしたものである。全般に容器内の圧力が低いほど、各測定点での平均温度は高くなっているが、対流の影響を強く受ける電極上部では、温度勾配が小さくなり、ヘリウム圧力の違いによる温度差が少なくなり、容器上部では逆転している。またヘリウム圧力が高くなるにつれて容器内の温度勾配は小さくなっている。

アークを半径 10mm、温度 3000 および 2500 の黒体球と仮定、冷却筒を半径 50mm、高さ 400mm、温度 50 の黒体円柱と仮定して求めた熱電対の温度を Fig. 5 に測定値と一緒にプロットしてある。ヘリウム圧力が低いときの温度分布が、上記の見積もりと類似していることから、低圧の場合には、ススの感じる温度は、主にアークからの熱放射によって決まっていることが分かる。

同様の条件でアーク放電中にヘリウムを容器の下から流量 10SCCS で流入させたときの容器内の温度分布を Fig. 6 に示す。このように少ない流量では、容器内の温度分布はヘリウムの流入のない場合と大きく変わらないが、ヘリウムが流入してくる容器下部での温度は、ヘリウムの流入の無い場合に比べ低下し、圧力の違いによる温度差も少なくなっている。

Fig. 5, Fig. 6 から分かるように、生成率の高くなる条件(ヘリウム流入のない場合、100Torr、550Torr 付近、ヘリウム流入のある場合、100Torr 付近)では、電極上方の温度分布が、電極上方 4cm 付近で異なった傾向を示している、そこで

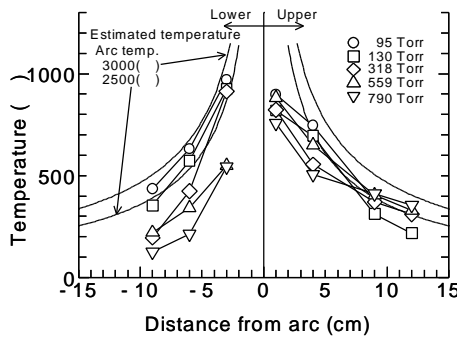


Fig. 5 Mean temperature distribution

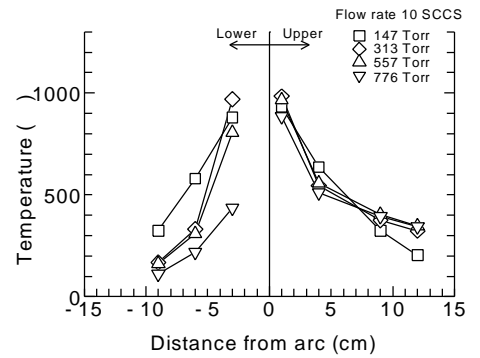


Fig. 6 Mean temperature distribution [Flow rate 10 SCCS]

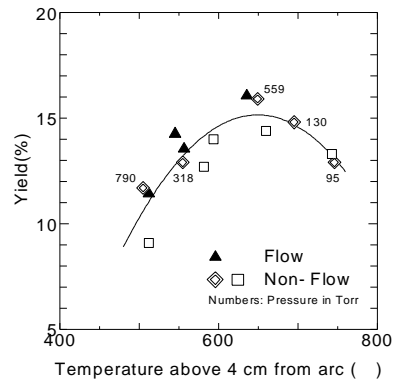


Fig. 7 Correlation of yield to the mean temperature above 4cm from arc

Fig. 7 に電極上方 4cm の平均温度に対するフラーレン生成率をプロットした。この測定点での温度が約 650 で生成率がピークとなっている。

まとめ

フラーレン生成率は前報⁽⁴⁾にも報告したように実験条件によって大きく変化するが、今回行った温度測定の結果 Fig. 7 に示すように、ヘリウムの圧力や流れに依らずに、アーク上方 4cm での時間平均温度が約 650 となるときにフラーレン生成率が最大となっていることが分かった。このことは、この付近での温度がフラーレン生成を左右する重要なパラメータであることを示す。

C_{60} を加熱した場合に、その構造が崩壊するのは、1000 程度と考えられるので、これ以上高温の場合にフラーレン構造が完成しているとは考えがたい。よって、炭素クラスターがアークの中心部を離れて、冷却される過程で、1000 から 650 程度の温度範囲での恐らくはクラスターのアニール過程がフラーレン生成のために非常に重要なものと考えられる。

参考文献

- (1) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman: *Nature* **347**, 354 (1990).
- (2) 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).
- (3) 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).
- (4) 丸山・高木・金原・井上: 第7回C60総合シンポジウム講演要旨集, p. 233 (1994).
- (5) 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.* vol. **206**, p. 627 (1991).