

小特集

アーク放電による炭素クラスターの合成と応用

1. アーク放電を用いたフラーレン類の合成

三重野 哲
(静岡大学理学部)

Production of Fullerenes by Means of Arc Discharge

MIENO Tetsu

Faculty of Science, Shizuoka University, Shizuoka 422-8529, Japan

(Received 24 May 1999)

Abstract

Many kinds of fullerenes and nanotubes are produced efficiently by the arc discharge method, which is most effective method for producing large quantities of these materials. In this paper, various methods of fullerene production, carbon cluster families produced by arc discharges, basic processes and characteristics of fullerene synthesis, and the development and applications of arc production are introduced and discussed.

Keywords:

production of fullerene, arc discharge, carbon cluster, efficient production, new carbon material

1.1 はじめに

第三の炭素状態と呼ばれる中空炭素分子“フラーレン”の代表核、バックミンスターフラーレン（サッカーボール形状の C_{60} 分子）は、1985年に、グラファイト板へのレーザー照射による炭素の蒸発によりはじめて微量合成された[1]。そして、炭素棒の抵抗加熱による炭素昇華の方法により、分析可能な C_{60} 分子を合成することができた[2]。しかし、昇華温度約 $4,000^{\circ}\text{C}$ のグラファイト電極から大量にフラーレン含有すすを発生させる方法としては、抵抗加熱は難しく、すぐにアーク放電による合成が主流となった。アークプラズマで容易に発生される $10,000^{\circ}\text{C}$ オーダのプラズマは、炭素電極を容易に炭素蒸気に変えることができ、大量合成に向いている。

一方、自然界でのフラーレンの存在もこのころからかなり調査され、炭素質岩石や石炭の中に微量のフラーレンの存在が報告された[3,4]。特にコロラドで発見されたフルグライト（閃電岩）という岩石は、落雷により変

質した岩石であり、太古の高温反応が炭素質をフラーレンに変えた証拠を残している[5]。宇宙において星間空間の近赤外吸収スペクトルを観測していたグループが、星間に大量の C_{60}^{+} イオンが漂っている結果を報告した[6]。これが事実であれば、太古の昔から宇宙で大量にフラーレンが作られてきたことになる。

フラーレン発見以前においてもアーク光源やアーク溶接は日常的に使われてきたのであるから、その発生すすの中に少量のフラーレンが含まれていてもおかしくない。注目して調べられなかっただけであろう。

1.2 種々の方法によるフラーレン合成

レーザー蒸発法では微量のフラーレンしか合成できないが、質量分析器などと組み合わせて合成過程や合成条件に関する実験がかなり行われている[7]。近年、ベンゼンガスへレーザー照射し、フラーレンの微量合成に成功している[8]。抵抗加熱法においては、細く成形して

author's e-mail: sptmien@ipc.shizuoka.ac.jp

抵抗を大きくした炭素棒が用いられるが、加熱昇華後の原料供給が難しく、場合によっては点接触アーク[9]へ移行しやすい。よって、抵抗加熱による大量合成には難点がある。これに似た方法としてRF加熱法があり、真空容器内の炭素棒を周囲に置かれたコイルのRF誘導電流により加熱する方法である[10]。この方法では試料全体が加熱され、昇華効率が低く、大量合成には向かない。同様に、太陽炉を用いて炭素原料に太陽光を照射しフラーレンを合成する実験が行われた[11]。元々6,000℃付近の温度を持つ太陽光であるが、集光により試料を4,000℃以上に上げるには、かなり大面積で精密な集光装置が必要であり、地上での合成としては効率が悪い。むしろ太陽電池で発電してアーク放電に利用する方がかなり高効率となる[12]。電磁力などの外部加熱を用いない自然合成法としてベンゼン蒸気の不完全燃焼法があげられる[13]。ベンゼンの熱分解、酸化還元バランスにより炭素すすの多い不完全燃焼を実現できる。この不完全燃焼すす中にフラーレンが含まれる。この方法だと安い原料を連続供給できるメリットがある。しかし、供給燃料あたりのフラーレン合成率が低いことや種々の芳香炭素化合物が同時に発生するなどの問題点がある。現在、フラーレンの合成価格を下げる方法としての研究がなされている。フラーレンを特定の化学物質から液相反応や気相反応により低温合成する方法は見つかっていない。ベンゼンに超音波振動を与えると、発生するバブルのエネルギーは局所的に非常に大きくなる。この手法（キャビテーション法）でフラーレンの合成に成功している[14]。ベンゼンの効率的な分解が起きていると思われるが収量はわずかである。

アークやプラズマを使ったフラーレン合成法が現時点の大量合成の主流である。アークやプラズマ内の高温電子流が炭素原料表面を効率的に加熱するので、この方法が現時点でフラーレン合成に適した方法といえる。基本的には、Fig. 1のような単純な装置で合成が行える[15]。ヘリウムガス中に炭素の対向電極を置き、直流アーク放電を起こし、アノードでの電子加熱による炭素昇華によりフラーレンを合成する。このとき、電極の極性を切り替えて両炭素電極を消費させる方法がある[16]。60 Hz程度の交流印加では、電極の加熱冷却が繰り返されるので昇華効率はかなり悪くなる。陽極炭素棒を弾倉型の保管部に装填しておき、自動制御により連続供給する方法が、より大量合成に向いている。Fig. 2に開発された装置の概略が示されている[17]。アーク条件を保ち昇華効率を一定に保つために、アーク発光強度が一定になるよ

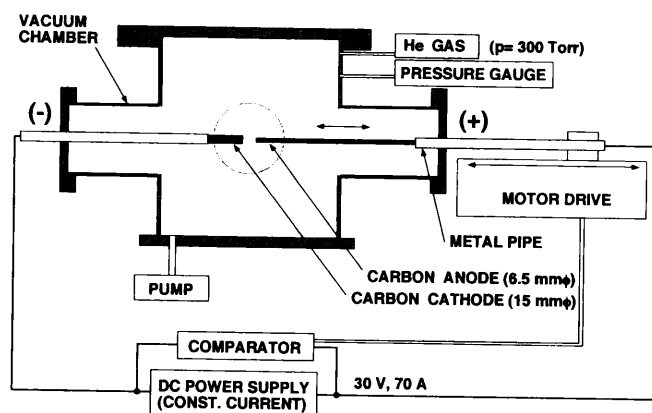


Fig. 1 Basic composition of an arc reactor to produce fullerenes. See ref. [15].

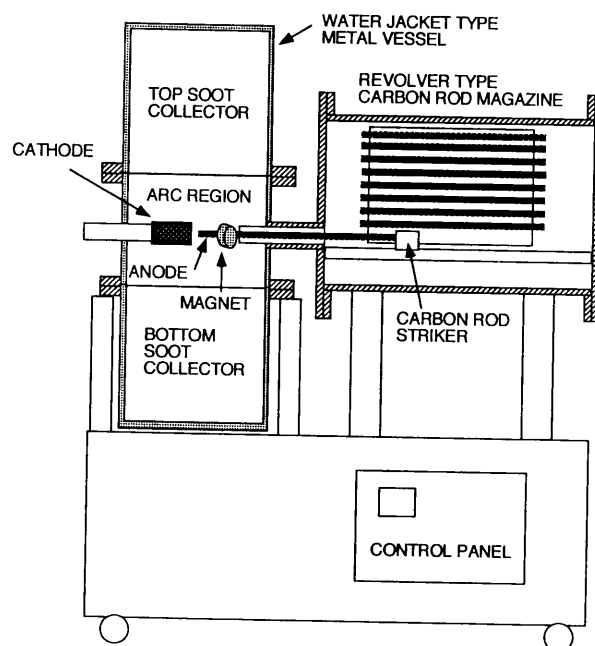


Fig. 2 Schematic of a revolver-injection type arc reactor. As much as 50 carbon rods can be stored in a rotatable magazine and they are automatically fed to arc region. See ref. [17].

うにギャップ長を制御する方法[18]や放電電圧と放電電流が一定になるようギャップ長を制御する方法[15]、一定速度でゆっくりアノードを挿入していく方法がある。

マイクロ波放電やRF放電でもフラーレンは合成されている。圧力の低いプラズマでの原料分解では十分にフラーレン反応時間が取れないように見える。RF大電力パルスアークによるフラーレン合成は、短時間の大量合成の能力がある[19]。炭素棒ではなく、炭素粉体をガスに混合して導入し、プラズマトーチを用いたフラーレン合成に成功している[20]。投入電力に対する合成効率は高くないが、カーボンブラックなどの粉体原料を連続的

に供給できる利点を持つ。

1.3 アーク放電によるフラレンとその仲間分子の合成

通常のアーク放電ではすすの10-20 W%程度の C_{60} , 1-3 W%の C_{70} が含まれる。すす中には, C_{72} , C_{74} , C_{76} ...など, C_{70+2n} ($n > 0$ で50以上になる) の高次フラレンが含まれている。これらのフラレンは六員環と五員環より作られた球殻状分子であり, いずれも isolated pentagon rule と呼ばれる, 五員環同士が並ばない構造となっている (安定フラレンには必ず12個の五員環が含まれている) [7]。この高次フラレンの含有率はすすの0.1 W%程度とわずかである。すすから溶媒でフラレンを抽出する場合, C_{72} , C_{74} , C_{80} などは抽出が難しい。また, それぞれの高次フラレンは, 多くの異性体を持っているが, アーク放電で合成される異性体は, その中の数種類に限られている[21]。合成炭素原料に金属酸化物を混入させてアーク放電を行うと金属内包フラレンを大量合成できる[22]。しかし, 現時点では, 内包できる元素は限られている。Ni, Co などの触媒を含有した炭素棒をアーク放電させると炭素ナノチューブを合成できる。チューブは合成すす中とカソード析出物の中に含まれ, 特に単相ナノチューブの合成に注目が集まっている。炭素に混合する添加物の種類や形状により炭素殻の中に金属, 合金, 金属酸化物の結晶が閉じ込められた炭素ナノカプセルや金属内包チューブも合成され, 微粒子科学の方面で注目を浴びている[23]。フラレンに混じってフラレンが何層にも入れ子状になったバッキーオニオンフラレンも合成される[24]。これは, 非常に安定な微粒子であり, 応用が期待されている。炭素以外の元素を骨格に含んだフラレン類も合成が行われるようになった。炭素の一部がホウ素に置き換わったヘテロフラレン, 炭素でなく, B, N 元素でできたナノチューブ[25], Si や Ti と C で球状構造になった分子など, アークの中から新しい分子が生まれつつある。

1.4 合成の条件

1.4.1 ミクロな過程

アークやレーザー蒸発では, フラレン形成のスタートは気相での C, C_2 炭素ガスである。炭素分子間の衝突結合により分子が成長していくが, アークの高温度, 高圧力, 高分子密度状態では, ミクロな形成過程の観察が難しい。一方, レーザー蒸発の低分子密度での観察が, イオンドリフト法と質量分析法を駆使してなされ, 大き

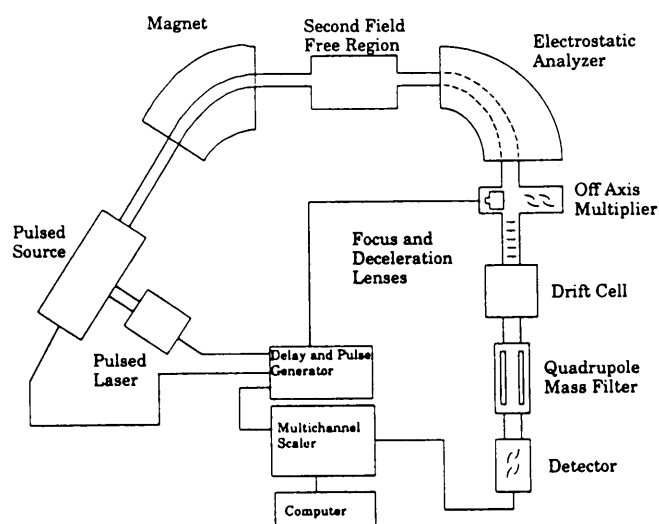


Fig. 3 Schematic of experimental setup of carbon cluster ion analysis. Carbon clusters are produced by laser vaporization and they are mass-separated by a sector type magnet. Selected ions are injected at low energy into a drift cell. Traveling time distributions are recorded using an ion gate and a detector. This figure is extracted from ref. [26].

な成果をあげた[26]。アーク放電の場合も類似の素過程が起きていると予想される。その方法は Fig. 3 に示される。気相で発生した不安定炭素分子をセクタ磁場により質量分離し, 決まった質量のイオンのみを選択する。そのイオンをガス中でドリフトさせ, ドリフト速度の差から分子形状の差を推定する。その実験結果が Fig. 4 に示されている。炭素分子は, 鎖状分子から, リング状分子になり, 枚葉状分子から, 立体籠状分子になり, その分子が膨れてフラレンになる。 C_{60} 以下の球殻分子も多く作られるが, 高い反応性のために壁などで容易に崩壊してしまう。正, 負イオン実験では, 合成分子の形状に差がでてくる[27]。この実験では, 中性分子の測定はできない。また, 形成におけるイオンの役割は明白でない。

1.4.2 マクロな合成条件

種々のアーク条件において C_{60} 合成率の測定がなされており, マクロな見方での合成条件がわかってきた[28]。昇華した炭素は熱対流に乗って上方へ運ばれるが, アーク中心からアーク炎端部に広がる $1,000-5,000^{\circ}C$ のガス空間 (直径 $1-2\text{ cm}$ 程度の球で, 主に緑色に発光する部分) でフラレン合成が起きる。さらに上方の低温部分では反応は進まない[29]。ガス圧力を 50 Torr 以下にすると C_{60} 合成率が大幅に下がる。これは, 昇華炭素が十分に衝突を繰り返さないうちに低温側へ拡散し, C_{60} 以下の小さい分子のみを大量に作ってしまうためと

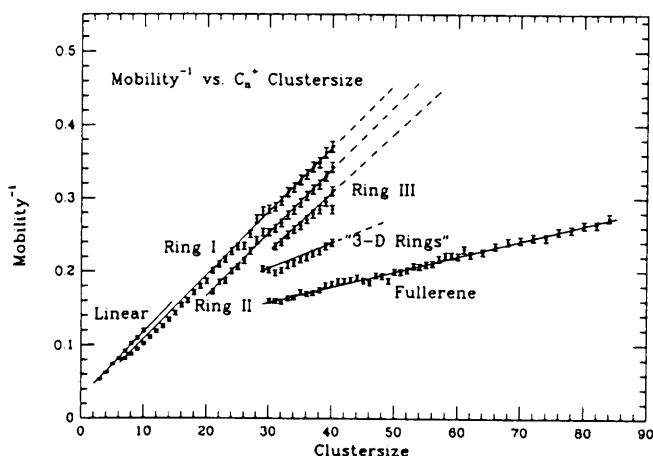


Fig. 4 Result obtained by the experimental setup of Fig.3. Plot of inverse mobility as a function of cluster size for all clusters and isomers observed is shown. Linear style, ring style and fullerene style clusters are separately detected. Above C_{40}^+ , the resolution to detect the ring type clusters is insufficient. Above C_{30}^+ , fullerene type clusters are detected. This figure is extracted from ref. [26].

考えられる。逆に 500 Torr 以上の高圧力ではすす発生量は増えるが、炭素の原子状昇華が抑えられ、非反応炭素粉を発生させる。よって、すす中 C_{60} 含有率が抑えられる。ヘリウムガスは、それ自身が消耗することはないので、反応中にヘリウム供給の必要はない。ただし、原料、壁などからの不純ガスの発生に対してはヘリウムガスの入れ替えが必要である。

放電電流依存性においては、陽極炭素直径に依存し(放電電流密度に依存し)最適な電流が存在する。過大な電流では、炭素消費速度は増えるが非昇華炭素粉の発生が起き、 C_{60} 合成効率が落ちる。8 mmφ の炭素棒では 120 A 程度の電流が適切である。そのとき、すす発生率は約 10 g/h、 C_{60} 合成率は約 1 g/h 程度である。

ギャップ長依存性では、1 mm 以下のギャップ長においてカソードへ再堆積する炭素が増加し合成効率が下がる。また 10 mm 以上のギャップでは、アーク電圧が上昇するが、アークの体積が大きい分、ガス加熱エネルギーが増え、合成効率が落ちる。5-10 mm 程度が適切になっている。アーク電流の方向を重力に対して変えてみると、電流が下向き(アノードが上側)のとき、 C_{60} 合成率が半分以下に下がる[30]。この場合、強い熱対流のガスがアノードに衝突し、炭素原子の昇華を抑えていると予想される。電流が上向きと水平方向では大きな差はでなかった。

導入ガス種を他の希ガスに変え、合成効率を比較したが、ヘリウムガスが最も効率が良い[28]。励起準位の多

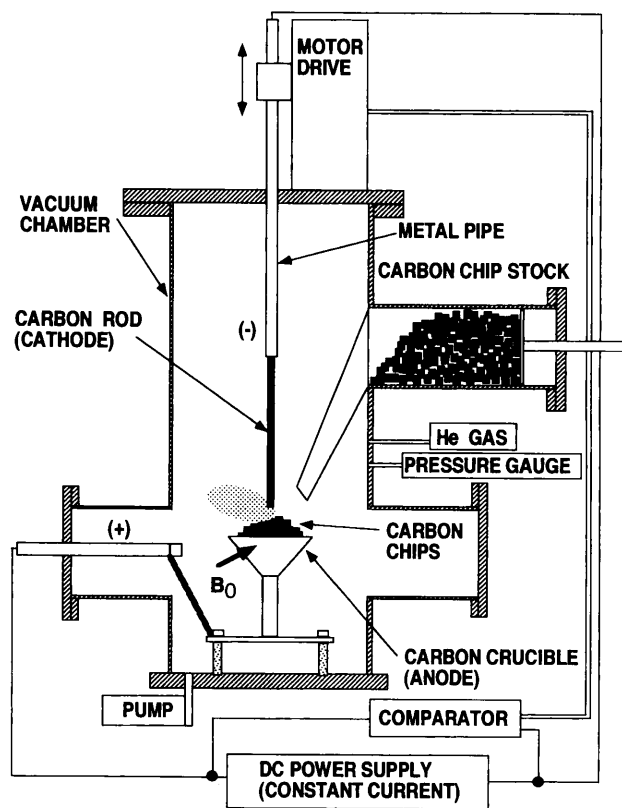


Fig. 5 Schematic of a carbon-chip injection type arc reactor. In a carbon crucible type anode, chip or grain type carbon materials are dropped and they are continuously sublimated. In this reactor, magnetic field is applied to increase production rate. See ref. [33].

い原子はアークプラズマを冷やす役割をし、反応を下げると考えられる。酸素、一酸化炭素ガスではかなり高効率にフラーレンが合成できることが示されている[31]。ヘリウムガスに種々の不純物を混ぜて合成を行った[29]。水素、酸素、窒素、シリコン、アルミ、鉄などを混ぜたガス雰囲気での合成では、特に、水素の影響が最も大きかった。約 5% の分圧の水素混合でもフラーレン合成は大幅に下がった。宇宙環境でのフラーレン生成や有機ガス中でのフラーレン生成においては、水素が大きな阻害要因になると思われる。窒素やシリコンでも影響が現れたが、窒化炭素や炭化硅素の発生が、フラーレン合成を阻害するためと考えられる。そのほか、鉄、アルミ、タングステン、金などの混入の効果はあまりなかった。

1.5 アーク合成の応用

これまでのアーク合成では、アーク条件とガスの熱対流で決まる平衡条件中で炭素が昇華し、短時間の高温ガス中反応で合成が起き、低温側で冷却安定化する。その流れは、アーク条件で自然に決まっている。そこで、そ

の生成環境を能動的に変えるため、30 Gauss程度の磁場を電流と垂直方向に印加した。すると $J \times B$ 力によりアークがジェット噴出した。この方法により C_{60} 合成率が上昇し、カソードへの再付着が減少した[32]。 $J \times B$ アークが特に有効に働く場合として、Fig. 5のようにアノードを炭素るつぼ状にし、塊状(チップ状)炭素投入型フラーレン合成装置に適用した場合である[33]。磁場印加によってすす発生率を大幅に上昇させることができた。この装置では、種々の形状の炭素原料からフラーレンを大量合成できる。筆者は、熱処理した植物性原料(木炭、活性炭など)や熱処理した使用済み炭素含有原料(合成ゴム、トナーなど)からのフラーレン合成に成功している[34]。

熱対流を抑えると昇華した炭素は多衝突系の熱拡散になる。重たく大きい分子ほど熱拡散速度が遅くなるので、高温ガス中での滞在時間が長くなり、合成反応が持続する。つまり、高次フラーレンや金属内包フラーレンの合

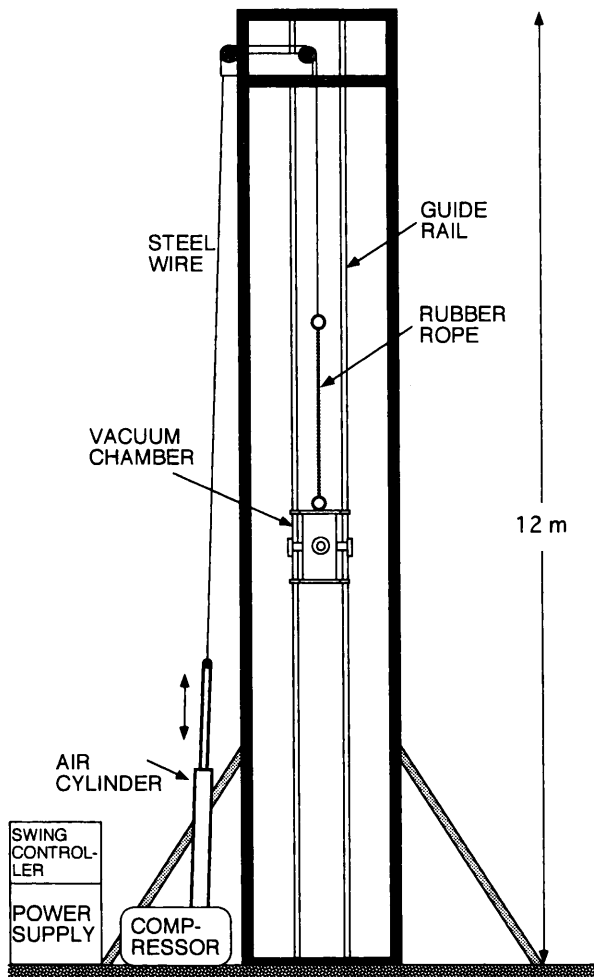


Fig. 6 Schematic of a 12 m vertical-swing-tower. By this tower, repetitively gravity-free arc can be realized. See ref. [36].

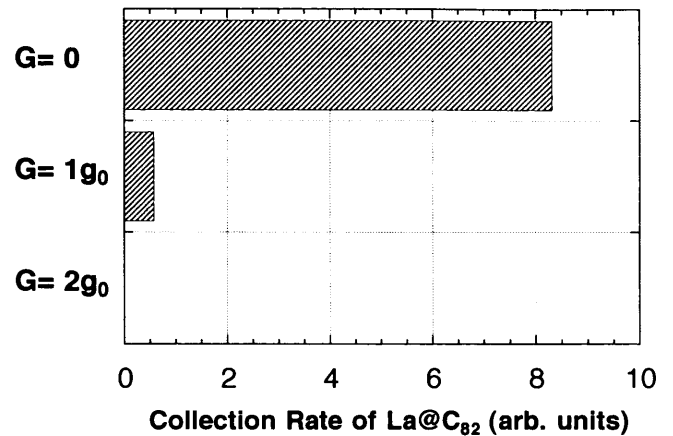


Fig. 7 Collection rates of La metallo-fullerene for three gravity conditions are compared at same discharge condition. La_2O_3 containing carbon rod is sublimated. He gas pressure is 300 Torr, discharge current is 40 A and discharge time is 30 min. See ref. [36].

成率の上昇が期待される[35]。Fig. 6に示されるように、筆者が開発した12 m垂直振動塔を用いて、重力の影響が調べられた。そして、Fig. 7に示されるように、ランタン内包フラーレンの収率が重力とともに大きく変化する結果が確認された[36]。

1.6 まとめと展望

C_{60} をはじめとするフラーレン、金属入りフラーレン、フラーレン化合物また、炭素ナノチューブ、ナノカプセルの応用がこれから広まってくると予想されるが、環境にやさしく高効率の合成法の確率が必要になると思われる。安価な大量合成がこの新原料の普及に求められている。アーク合成は、炭素原料と電力よりフラーレンと残留炭素と熱を発生する、かなり単純な工程である。合成時に発生する残留炭素に関しては、Fig. 5のような装置で再利用が可能である。電力効率に関しては、炭素電極の熱伝導損失とガスからの発光損失が80%以上あり、フラーレン合成に使われるエネルギーは電力の10%程度と見積もられている[37]。この効率を大幅に上げる工夫がコストダウンに必要と思われる。

謝辞

この記事をもとめるにあたり、静岡大学理学部の相原惇一先生と豊橋技術科学大学の澤田二先生のご助言に感謝いたします。

参考文献

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brein, R.F. Curl and R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [3] P.R. Buseck, S.J. Tsipursky and R. Hetich, *Science* **257**, 215 (1992).
- [4] M.A. Wilson, L.S.K. Pang and A.M. Vassallo, *Nature* **355**, 117 (1992).
- [5] T.K. Daly, P.R. Buseck, P. Williams and C.F. Lewis, *Science* **259**, 1599 (1993).
- [6] B.H. Foing and P. Ehrenfreund, *Nature* **369**, 296 (1994).
- [7] R.E. Smalley, *Acc. Chem. Res.* **25**, 98 (1992).
- [8] 大山俊之, 大澤秀一, 武内一夫: 第13回フラーレン総合シンポ講演集 (フラーレン研究会, 1997) p.157.
- [9] R.E. Haufler *et al.*, *J. Phys. Chem.* **94**, 8634 (1990).
- [10] G. Peters and M. Jansen, *Agrew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 223 (1992).
- [11] C.L. Field, J.R. Pitts, M.J. Hale, C. Bingham, A. Lewandowski and D.E. King, *J. Phys. Chem.* **97**, 8701 (1993).
- [12] 三重野 哲, 黒木康臣, 日比野 武: 太陽/風力エネルギー講演論文集 (1994) p.121.
- [13] J.B. Howard, J.T. McKinnon, M.E. Johnson, Y. Makarovskiy and A.L. Lafleur, *J. Phys. Chem.* **96**, 6657 (1992).
- [14] R. Katoh, E. Yanase, H. Yokoi, S. Usuba, Y. Kaku-date and S. Fujiwara, *Ultrasonics Sonochem.* **5**, 37 (1998).
- [15] T. Mieno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 4146 (1993).
- [16] R.E. Haufler *et al.*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **206**, 627 (1991).
- [17] T. Mieno, A. Sakurai and H. Inoue, *Fullerene Sci. Technol.* **4**, 913 (1996).
- [18] D.H. Parker *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7499 (1991).
- [19] G.N. Churilov, A.Y. Korets and Y.N. Titarenko, *Tech. Phys.* **41**, 102 (1996).
- [20] K. Yoshie, S. Kasuya, K. Eguchi and T. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2782 (1992).
- [21] L. Whetten, *Buckminsterfullerenes*, ed. W.E. Billups and M.A. Ciufolini, (VCH Publishers, Inc., New York, 1993) p.59.
- [22] D.S. Bethune, R.D. Johnson, J.R. Salem, M.S. de Vries and C.S. Yannoni, *Nature* **366**, 123 (1993).
- [23] 齋藤弥八, 坂東俊治: カーボンナノチューブの基礎 (コロナ社, 1998) p.15.
- [24] D. Ugarte, *Nature* **359**, 707 (1992).
- [25] N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Chrrey, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louise and A. Zettl, *Science* **269**, 58 (1996).
- [26] G. von Helden, M. Hsu, N. Gotts and M.T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **978**, 8182 (1993).
- [27] N.G. Gotts, G. von Helden and M.T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **149/150**, 217 (1995).
- [28] T. Mieno, H. Takatsuka, E. Kumekawa A. Sakurai and T. Asano, *J. Plasma Fusion Res.* **69**, 793 (1993) [*in Japanese*].
- [29] T. Mieno and D. Yamane, *J. Plasma Fusion Res.* **74**, 1444 (1998).
- [30] S. Aoyama and T. Mieno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L267 (1999).
- [31] H. Matsuo, I. Nakagawa, H. Takikawa and T. Sakakibara, *Mater. Res. Soc. Jpn.* **20**, 412 (1996).
- [32] T. Mieno, *Fullerene Sci. Technol.* **3**, 429 (1995).
- [33] T. Mieno, T. Asano and A. Sakurai, *Advanced Materials '93, I/B*, 1201 (1994).
- [34] 三重野 哲: 第16回フラーレン総合シンポ講演集 (フラーレン研究会, 1999) p.136.
- [35] T. Mieno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L591 (1996).
- [36] T. Mieno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L761 (1998).
- [37] J.C. Withers, C. Pan and R.O. Loutfy, *Recent Advance in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, ed. K. Kadish and R.S. Ruoff, **94-24**, (Electrochemical Society, Pennington, 1994) p.22.