

閉鎖容器中アーク放電によるバックミンスターフラーレン (C_{60} , C_{70}) の合成と結晶成長

三重野 哲, 高塚博幸, 桑川恵理子, 桜井 厚, 浅野 勉
(静岡大学理学部)

(1993年1月11日受理/1993年3月19日改訂原稿受理)

Production of Buckminsterfullerenes (C_{60} , C_{70}) by an Arc Discharge
in a Closed Chamber and their Crystal Growth

Tetsu Mieno, Hiroyuki Takatsuka, Eriko Kumekawa
Atsushi Sakurai and Tsutomu Asano

(Received January 11, 1993/revised manuscript received March 19, 1993)

Abstract

Buckminsterfullerenes (C_{60} , C_{70}) are produced in a closed chamber by means of an arc discharge between carbon rods in helium atmosphere. Production rate of the fullerene as a function of discharge conditions is measured to make clear the molecular process of carbon atoms in the discharge space and to obtain optimum condition to produce C_{60} , C_{70} and other heavier fullerenes. Special shapes of C_{60} , C_{70} crystals are obtained by slow evaporation of xylene solvent.

Keywords:

buckminsterfullerene, C_{60} , C_{70} , fullerene, arc discharge, C_{60} crystal,

1. 序言

中空炭素分子 (Buckminsterfullerene; フラーレン) C_{60} の存在が1985年に Sussex 大学の Kroto らにより炭素のレーザー蒸発法を用いて発見された[1]. また, 1990年には Max Plank 研究所の Krätschmer らがヘリウム中炭素の電流加熱法によるフラーレンの大量合成法を発見し[2, 3], 現在までに多くの研究者がこの新分子の物理的, 化学的性質や応用の可能性を調べるため研究に参加している[4]. 著者らは種々の合成法の中で,

特に, アーク放電が高効率に中空炭素分子 (フラーレン) を合成できることに注目し, 炭素原子が放電空間中で色々なフラーレンに成長していく過程を明らかにすることを目的として実験を行っている[5]. この実験により, フラーレンの効率的大量合成条件や C_{70} より大きい大フラーレンの効率的大量合成法を求めることも狙っている. また, 第2の目標として, 生成された煤 (すす) 中からフラーレンを大量に抽出, 分離し, フラーレン結晶, フラーレン薄膜, フラーレンのイオン化等の

実験を行い、新物質の新しい性質とその応用について探る。

このような目標の下、1991年10月より閉鎖容器ヘリウムガス雰囲気中直流アーク放電を用いたフラーレンの合成実験を始めた。実験ではマクロな測定（放電条件、基板条件、装置境界条件等と煤の合成量、 C_{60} 、 C_{70} の含有率、発光スペクトルの関係を調べる実験）により炭素分子のミクロな素過程を明らかにしていく研究を行っている。また、合成されたフラーレンは結晶成長の実験やフラーレンイオンの実験に使用されている。これらの測定で、炭素原子の蒸発速度、空間中での形成時間、ヘリウムとの衝突頻度、不純物ガスが合成に重要な因子であることが分かった。また、 C_{70} の合成率がこれまでの報告[6]と比べ、かなり大きくなる条件を得ており、大フラーレンの効率合成につながると考える。結晶成長では、溶媒の蒸発法によりフラーレンと C_{60} 、 C_{70} の特徴的な結晶成長が行えた。

2. 実験装置

アーク放電装置は図1に示される。内直径

184mm、高さ200mmのステンレス製容器をターボ分子ポンプとロータリーポンプで 10^{-3} Pa以下に排気して不純物の影響を押さえた。容器側面は冷却水で水冷している。直径7mm、長さ50～300mmのカーボンロッド（東洋炭素社製、純度99.8%以上）を左右より挿入して直流電源につながり、接触後放電を開始する。放電の様子は前後の視窓より観察できる。放電中はガス供給と排気のパルプを閉め、閉鎖容器とした。圧力測定にはブルトン管絶対真空計を用い、ヘリウムガス（純度、99.995%以上）の圧力 p は $6.7 \times 10^3 - 6.7 \times 10^4$ Paの間で一定にした。この圧力領域ではアーク部の熱によりヘリウムが熱せられ、気体の自然対流が起こる。ヘリウムを連続供給する方法も行ったが、ヘリウムの消費が多くなるだけで、フラーレンの合成率は返って低下した。連続供給法ではアークで発生する不純物を排気できる半面、ポンベからの不純物ガスを増やす。また、発生した不純物は壁の活性炭素で吸着されていくことから、ヘリウムは容器内に留めておいた。放電電圧 $V_d = 15 - 30$ V、放電電流 $I_d = 45 - 100$ A、ギャップ長 $d_g = 0.5 - 30$ mmで一定になるように制御し

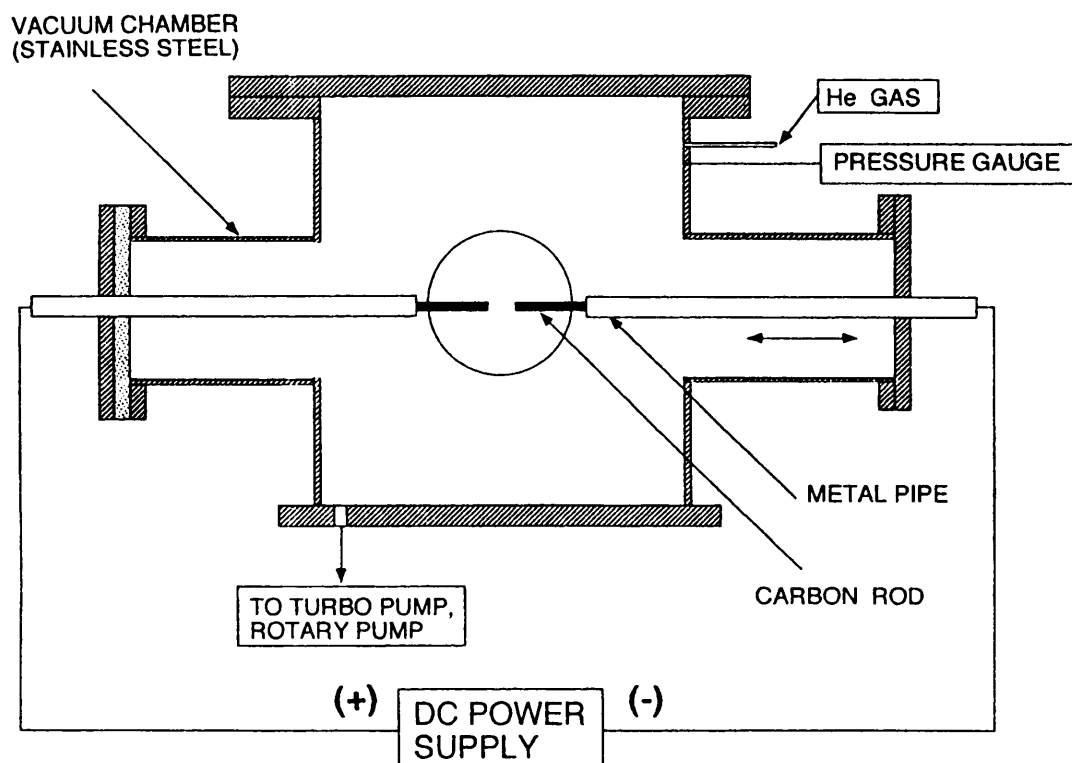


図1 Schematic of experimental setup.

た。

3. アーク放電

図2はヘリウム圧力 $p = 1.33 \times 10^4 \text{ Pa}$, ギャップ長 $d_G \approx 1 \text{ mm}$ の条件での放電電圧と放電電流の関係である。定電圧領域で放電が行われていることが分かる。閉鎖容器を用いるので、放電によるガス圧力の変化より、ガスの空間平均温度を測ることができる。この実験では、投入電力1-2kW に対応して470-600°k になっている。図3はヘリウム圧力に対する放電電圧の変化を示したグラフである。ここに、放電電流 $I_d = 50 \text{ A}$, $d_G \approx 2 \text{ mm}$ である。 $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下の圧力で放電電圧が上昇する傾向にあり、それ以上の圧力では放電電圧はほぼ一定である。図4はギャップ長に対

する放電電圧の変化である。ここに、 $I_d = 50 \text{ A}$, $p = 1.33 \times 10^4 \text{ Pa}$ である。ギャップ長と共に放電電圧が上昇している。アーク中でしばしば緑色

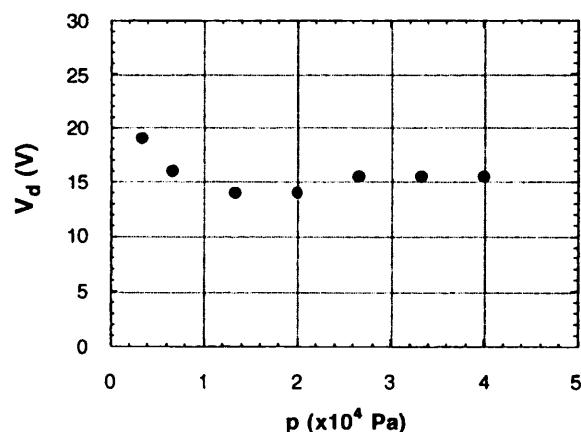


図3 Discharge voltage versus helium pressure. $I_d = 50 \text{ A}$ and $d_G \approx 2 \text{ mm}$.

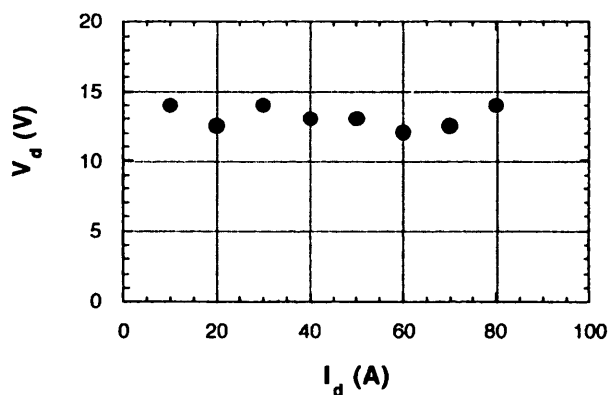


図2 Discharge voltage V_d as a function of discharge current I_d . Helium pressure $p = 1.33 \times 10^4 \text{ Pa}$ and gap distance $d_G \approx 1 \text{ mm}$.

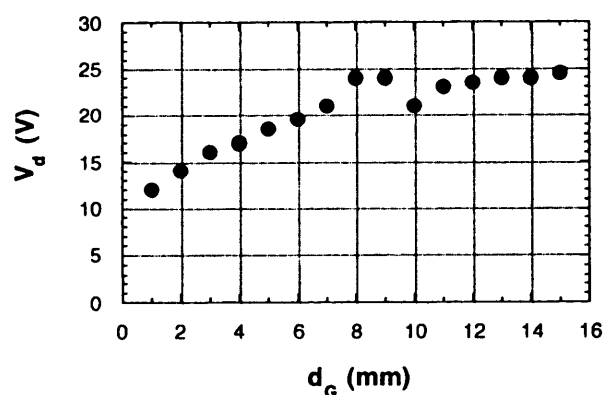


図4 Discharge voltage versus gap distance. $I_d = 50 \text{ A}$ and $p = 1.33 \times 10^4 \text{ Pa}$.

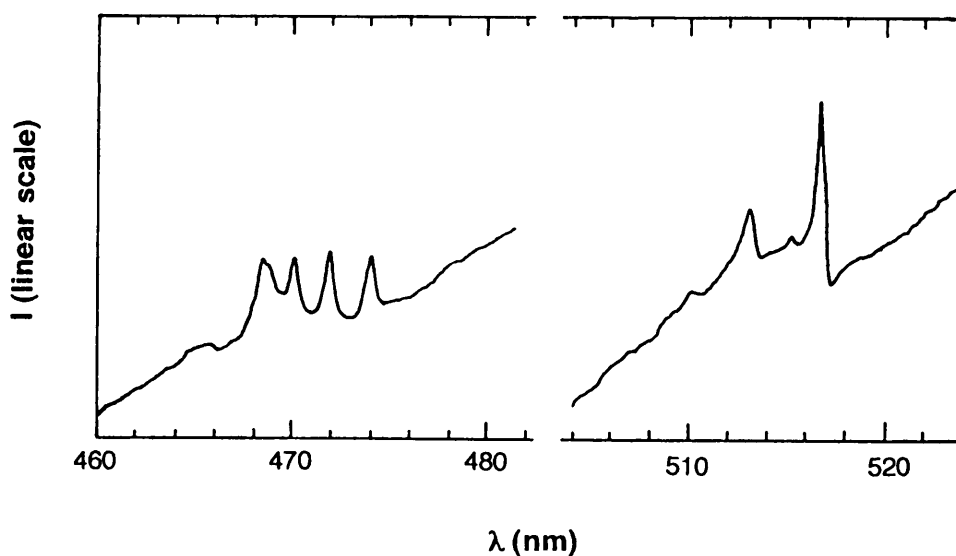


図5 Radiation spectrum from the arc spot. $V_d = 20 \text{ V}$, $I_d = 50 \text{ A}$, $p = 1.33 \times 10^4 \text{ Pa}$, $d_G \approx 4 \text{ mm}$.

の炎が揺らぐ様子を観測した。これは C_2 分子のスワンバンド発光だと思われる。図5は $V_d = 20V$, $I_d = 50A$, $p = 1.33 \times 10^4 Pa$, $d_G \approx 4 mm$ の実験条件でのアーク発光部の可視スペクトルを、視窓に固定した直径1mmの光ファイバーを用いて測定した結果である(回折格子分光器の最大分解能, 0.1nm)。 C_2 スワンバンドの帯スペクトル, 1-0 (473.7nm) と 0-0 (516.5nm) のバンドが測定され[7], C_2 分子の存在が確認できた。この発光を用いて炭素分子の空間分布を見積ることが可能である。放電部の高温ガスは対流を引き起こし、炭素分子を上蓋へ運ぶ。よって、炭素の煤は上蓋と容器上側面に主に付着する。煤は細かいスポンジ状になっており、容易に剥がすことができる。写真1は煤の電子顕微鏡写真(200倍)であり、網の目構造になっていることが分かる。対流に乗らなかった煤は負電極表面に再付着したり、小塊として容器底部にたまる。これらの炭素中にはフラーレンはほとんど含まれない。我々の実験では消耗した炭素棒の約50重量%がフラーレンを含む煤となっている。

4. フラーレン合成量の測定

生成された煤をベンゼン抽出して、その溶液を ^{13}C NMR (核磁気共鳴法) で測定した結果が図6である。ここに、放電条件は $V_d = 20V$, $I_d = 50A$, $p = 1.33 \times 10^4 Pa$, $d_G \approx 4 mm$ である。 C_{60} に特徴的な1本の化学シフト ($\delta = 143.27 ppm$) と C_{70} に特徴的な5本の化学シフト ($\delta = 130.91, 145.41, 147.45, 148.15, 150.70 ppm$) [6] が観測され、溶質のほとんどが C_{60} , C_{70} であることが分かった。各分子の数密度がピークの高さの総和に比例するので、図より両者の数量組成比を計算でき、2.1 : 1となっている[5]。これまでの報告ではこの組成比は5 : 1程度であり[6]、この条件では C_{70} が合成されやすいことが分かった。ヘリウム圧力をこれより高めると C_{70} の比率が減少する結果を得ており、放電条件と組成比の関係を調べることは大フラーレンの合成に関連して重要である。

図7は煤1mgを7mlのヘキサンに溶かし、

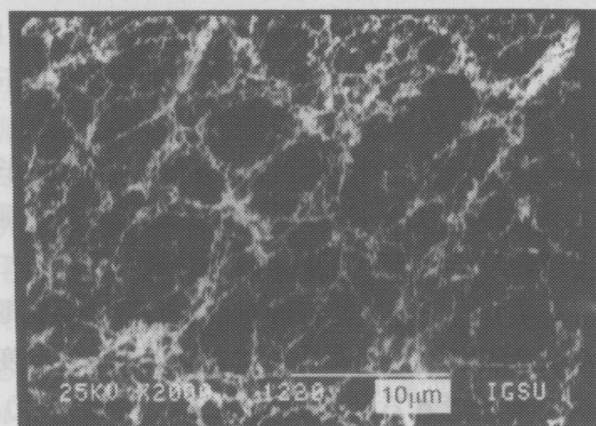


写真1 SEM photograph of the soot deposited on the chamber wall (X200).

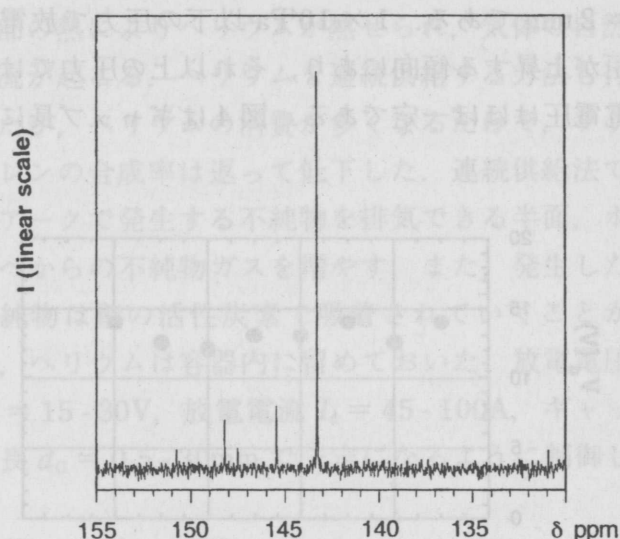


図6 ^{13}C NMR spectrum of fullerenes in benzene- d_6 .

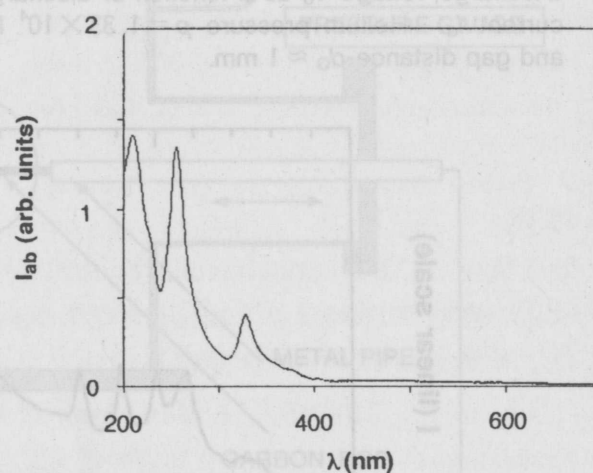


図7 UV/visible spectrum of hexane extract of the carbon soot (absorbance).

30分間攪拌後、濾過した溶液の紫外・可視吸収スペクトル(吸光度)を測定した結果である。こ

ここに、放電条件は $V_d = 20V$, $I_d = 80A$, $p = 4.0 \times 10^4 Pa$, $d_G \approx 7 mm$ である。350nm 以下の紫外部に3つの大きい吸収ピークを見いだせる。これは C_{60} の吸収ピーク (328nm, 256nm, 211nm) に一致する[8]。また、400nm 付近に C_{70} の小さいピークが見える。この測定結果からもフラーレンの抽出が正しく行われていることが分かる。NMR は C_{60} , C_{70} の定量測定に適しているが、微量の ^{13}C 同位体のみを検知することになるため、測定に多大の時間を必要とする。一方、吸光測定では分子種の選択性が悪くなるが、吸光度が溶液内のフラーレンの数密度に比例するため、 C_{60} , C_{70} の含有率をより容易に測定できる。以降、上記の方法で吸光度を測定した。

図8はギャップ長に対する煤生成量 (SOOT WEIGHT) と吸光度 I_{ab} を測定した結果である。ここに、 $V_d = 20V$, $I_d = 70A$, $p = 4.0 \times 10^4 Pa$, 放電時間 $T_d = 2hr$ である。煤生成量は放電容器の4箇所の枝管部分を除く部分に付着した煤の総重量とし、吸光度 I_{ab} としては328nm のピークの高さを採用している。煤生成量と吸光度の積がフラーレン合成量に比例する。ギャップ長が短いと煤生成量が多いが、 C_{60} 含有率はたいへん低い。これは局所温度が高すぎて炭素が原子状で昇華せず、クラスター状になって大きな熱速度を持って剥がれていき、炭素原子からのフラーレン合成が起きにくいためではないかと思われる。含有率は $d_G \approx 10mm$ で最大となっている。図8より $p =$

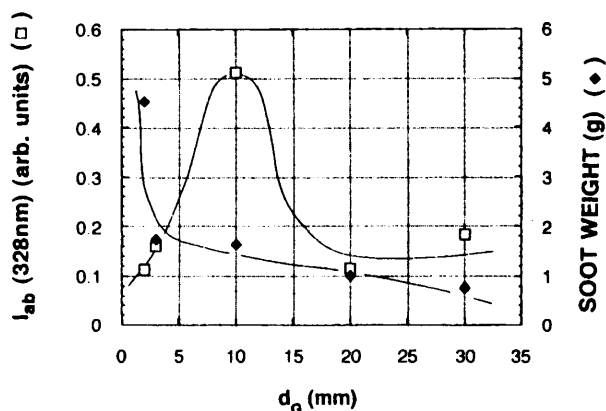


図8 Soot weight and C_{60} content (absorbance at 328nm) versus the gap distance. $V_d = 20 V$, $I_d = 70 A$, $p = 4.0 \times 10^4 Pa$ and discharge time $T_d = 2 hr$.

$4.0 \times 10^4 Pa$ の時、 $d_G \approx 10mm$ で、 C_{60} の合成量が最大になっている。また、 $p = 5.3 \times 10^4 Pa$ の条件での同様な測定 (今回は図示していない) では $d_G \approx 5mm$ で、 C_{60} の合成量が最大になり、ヘリウム圧力により最適合成条件が変わる。図9は放電電流に対する煤合成量と C_{60} 含有率を測定した結果である。ここに、 $V_d = 20V$, $p = 1.33 \times 10^4 Pa$, $d_G = 3-4 mm$, $T_d = 6hr$ である。この条件では放電電流が多いほど効率良く C_{60} が合成されている。これまでの測定では $p = 5.2 \times 10^4 Pa$, $I_d = 60A$ 付近で C_{60} の合成率が最大となっている (今回は図示していない)。しかし、1条件の測定にかなり時間がかかることや実験パラメータが多いため、まだ、最適な合成条件は決定されておらず、現在実験中である。

図10はヘリウム圧力に対する煤合成量と C_{60} 含

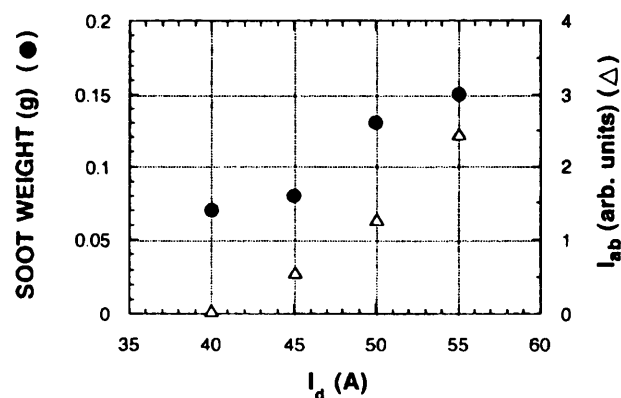


図9 Soot weight and C_{60} content (absorbance at 328nm) versus the discharge current. $V_d = 20 V$, $p = 1.33 \times 10^4 Pa$, $d_G = 3-4 mm$ and $T_d = 6 hr$.

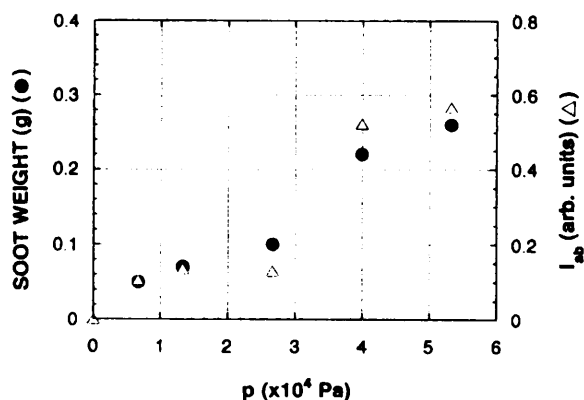


図10 Soot weight and C_{60} content (absorbance at 328nm) versus the helium pressure. $V_d = 20 V$, $I_d = 55 A$, $d_G \approx 4 mm$ and $T_d = 3 hr$.

有率を測定した結果である。ここに、 $V_d = 20\text{V}$, $I_d = 55\text{A}$, $d_G \approx 4\text{mm}$, $T_d = 3\text{hr}$ である。この測定範囲では圧力が高いほど効率良く C_{60} が合成できる。圧力を 100Pa 以下にして炭素・ヘリウム間の衝突頻度を少なくすると、蒸発する炭素クラスターが放射状に飛び散る様子が観察できる。この場合のフラーレンの合成量は非常に少なくなるので、ヘリウムとの衝突が重要な役割をしていると考えられる。図11は放電電圧、放電電流一定での放電時間に対する煤合成量と C_{60} の含有率を示す。ここに、 $V_d = 20\text{V}$, $I_d = 55\text{A}$, $p = 1.33 \times 10^4\text{Pa}$, $d_G \approx 4\text{mm}$ である。当然、時間と共に合成する煤の量が増加するが、含有率も $T_d = 6\text{hr}$ まで増加している。これは容器内の不純物ガスは C_{60} の合成を阻害するが、不純物ガスが炭素との化学反応などの後、壁に吸着することにより、ヘリウムガスの純度が時間と共に高まり、フラーレンの生成率が増加するためだと思われる。

放電容器内上部に、上下に可動な直径150mm、高さ10mm のアルミニウム製円盤を入れ、対流の空間体積を変えるようにした。上蓋から円盤までの距離 $-d$ を変えて実験した結果を図12に示す。ここに、 $V_d = 20\text{V}$, $I_d = 55\text{A}$, $p = 2.66 \times 10^4\text{Pa}$, $d_G \approx 4\text{mm}$, $T_d = 3\text{hr}$ である。蓋を下げて体積を減らした方が円盤と側面に付着する煤に含まれる C_{60} の含有率が単調に減少している。容積が小さくなると対流速度が上昇し、また、放電部から上蓋までの距離も小さくなるので、炭素の空間滞在時間が短くなり、炭素分子の空間反応時間が不

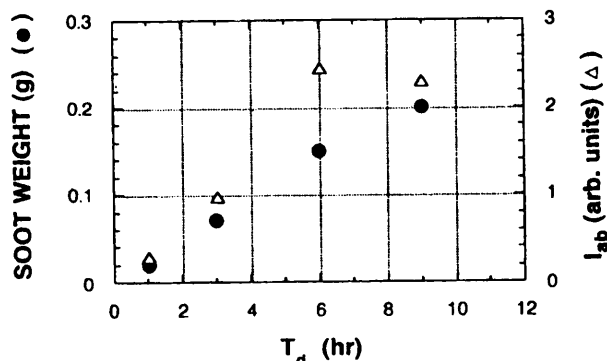


図11 Soot weight and C_{60} content (absorbance at 328nm) versus discharge time. $V_d = 20\text{V}$, $I_d = 55\text{A}$, $p = 1.33 \times 10^4\text{Pa}$ and $d_G = 4\text{mm}$.

足するためだと考える。

ヘリウム以外のガス（窒素、アルゴン、空気、メタン）で実験を行った。図13はその時の紫外・可視吸光スペクトルである。ここに、 $V_d = 20\text{V}$, $I_d \approx 55\text{A}$, $p = 1.33 \times 10^4\text{Pa}$, $d_G \approx 4\text{mm}$ である。メタンガスでは他の炭化物が多量にできてしまい、 C_{60} の存在が確認できなかった。空气中放電では C_{60} のピークがあり、他の炭化物と共に合

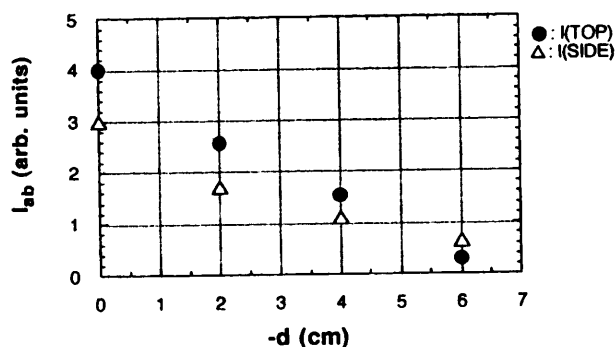


図12 C_{60} content (absorbance at 328 nm) as a function of volume of the discharge space (a disk position, $-d$) sampled at the top and the side of the chamber, $V_d = 20\text{V}$, $I_d = 55\text{A}$, $p = 2.66 \times 10^4\text{Pa}$, $d_G = 4\text{mm}$ and $T_d = 3\text{hr}$.

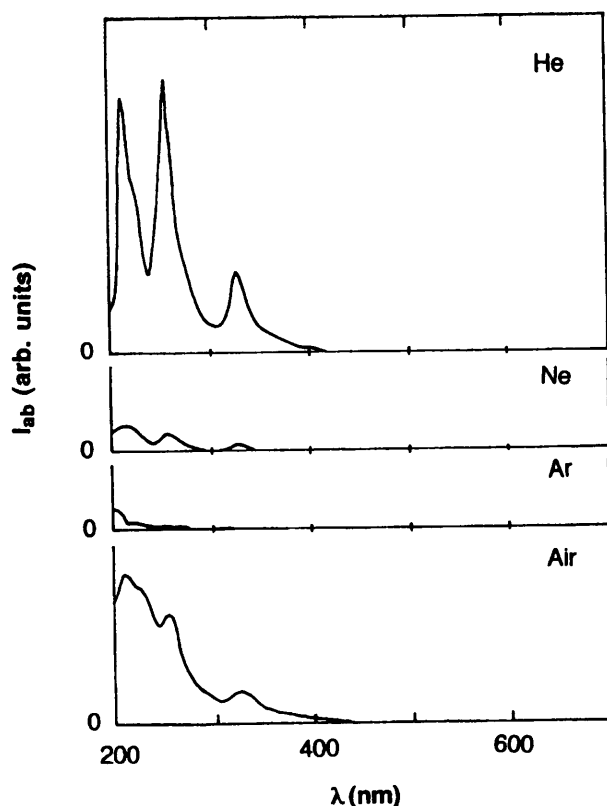


図13 UV/visible spectra of hexane extract for He, Ne, Ar and air gas discharges. $V_d = 20\text{V}$, $I_d \approx 55\text{A}$, $p = 1.33 \times 10^4\text{Pa}$ and $d_G \approx 4\text{mm}$.

成されていることが分かった。アセチレンの大気中燃焼の場合を調べると、他の炭化物がたくさんできてしまい、フラーレンの存在は確認できなかった。放電空間中に水素、酸素が含まれる場合、炭素同志の結合が十分に行われず、C-H 結合、C-O 結合が優先的に作られてしまい、フラーレンの合成が阻害されるのではないかとされる。Ne, Ar ガスではやはり C_{60} のピークを確認できたが、その含有率は小さく、煤合成量も少い。これは放電電圧がヘリウムの場合より低く、熱エネルギーを電極部に集中させにくいため、電源能力を変えて放電電流を 100A 以上に高くすれば、効率的な合成が可能であると考えられる。

5. 結晶成長

キシレンに溶解したフラーレンをガラス容器に入れ、静かな場所に放置して、溶媒の蒸発による結晶成長を行った。写真 2 は成長した結晶の電子顕微鏡写真 (倍率 480 倍) である。球状物質から直線的に放射状に結晶が成長していることが分かる。後述するように、 C_{60} は直線状に結晶成長しやすく、 C_{70} は球状に成長しやすいことから、棒

状の結晶は C_{60} ではないかと思われる。しかし、結晶の大きさが数 10 ミクロン程度で小さく、X 線回折による分子の同定はまだなされていない。写真 3 はカラムクロマトグラフィーで抽出した C_{60} のキシレン溶液をガラス容器に入れ放置して、溶媒の自然蒸発により作られた結晶の顕微鏡写真である (左側が倍率 10 倍、右側が倍率 50 倍)。フラクタル状の結晶が平面的に成長していることが分かった。この結晶の 1 つの枝を基板より剥がして X 線回折写真を取ると写真 4 のようになっ

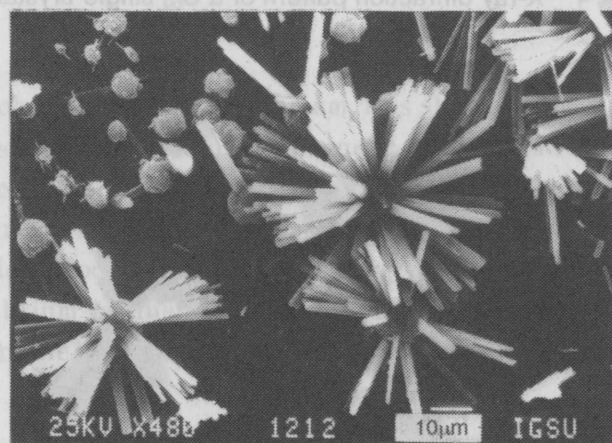


写真 2 SEM photograph of fullerene crystals ($\times 480$).

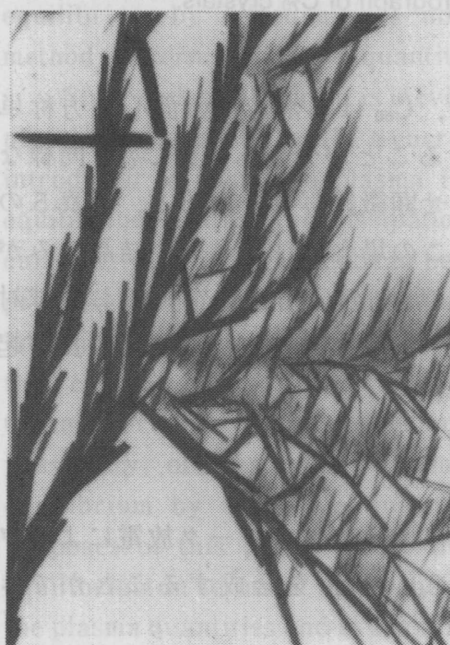
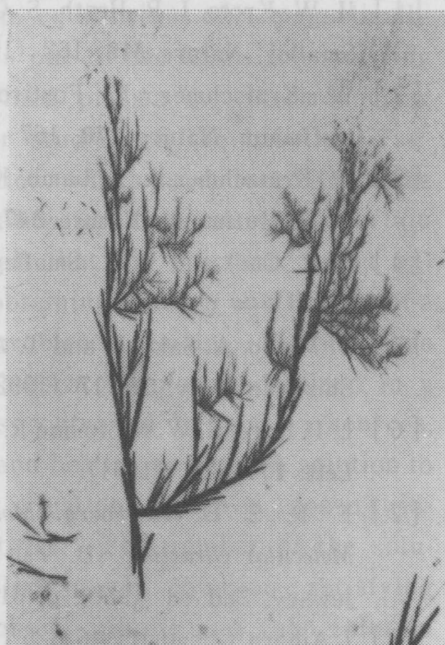


写真 3 photomicrographs of a dendrite type crystal of C_{60} (left side, $\times 10$ and right side, $\times 50$).

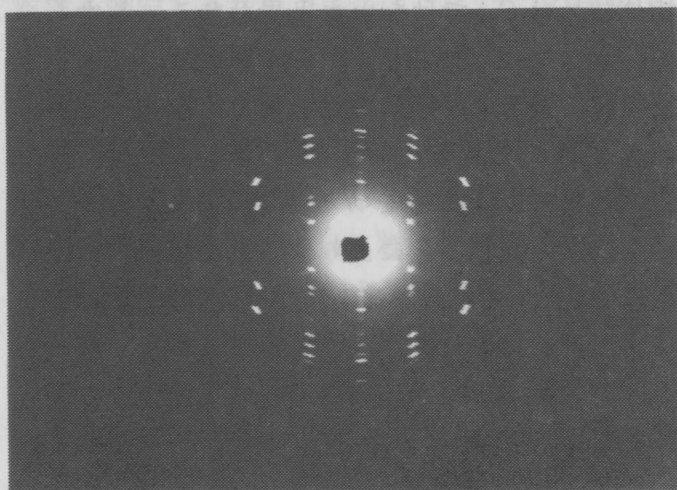


写真4 X-ray diffraction pattern of a C_{60} single crystal.

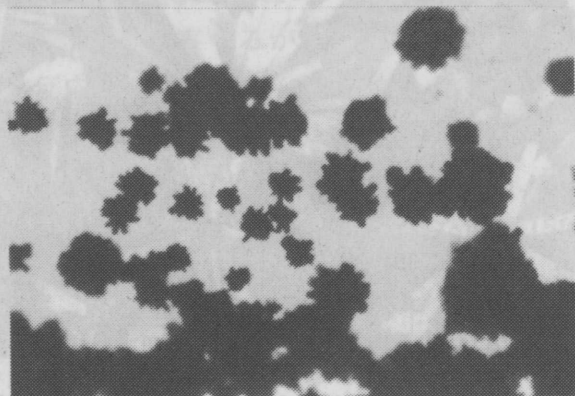


写真5 photomicrograph of C_{70} crystals.

た。この像より、 C_{60} は細密構造の面心立方単結晶になっていることが分かった。 C_{70} を同様な方法で結晶化させ顕微鏡写真を取ると、写真5のようになった。この場合は球状に近い結晶のみが存在する。 C_{70} は卵型の分子構造をしており球対称で無いため、一方向への安定した結晶成長が起きにくいと思われる。

6. まとめ

- 1: 閉鎖容器ヘリウムガス中アーク放電によりフラーレン (C_{60} , C_{70}) を合成することができた。
- 2: 放電条件と煤合成量、 C_{60} 含有率の測定より、炭素原子の蒸発速度、空間での滞在時間、ヘリウムとの衝突頻度、不純物ガス密度

がフラーレンの合成に重要な役割を果たすことが分かった。即ち、この実験では、放電電流が多いほど炭素原子の蒸発速度が増して C_{60} の合成量が増え (第9図参照)、放電空間の体積が大きくて炭素の空間滞在時間が長いほど C_{60} の含有率が増え (第12図参照)、ヘリウム圧力が高くて炭素ヘリウム間の衝突頻度が多いほど C_{60} の合成量が増え (第10図参照)、また、酸素、水素などの不純物がヘリウム中に含まれると C_{60} の合成が阻害される。

- 3: C_{60} は直線状に結晶成長しやすく、 C_{60} は球状に結晶の形を作る傾向にあり、分子の球対称性と関連あると考える。

謝辞

貴重なご助言をしていただいた、静岡大学教授の相原惇一博士に感謝します。静岡大学山際啓一郎教授の激励に感謝します。静岡大学池谷仙之教授より電子顕微鏡を借りました。また、宮内陽子さんの実験補助、池谷隆伺技官の材料工作に感謝します。

参考文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien and R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature* **170**, 167 (1990).
- [3] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [4] R. F. Curl and R. E. Smalley, *Sci. Am.*, Oct. 32 (1991).
- [5] T. Mieno, A. Sakurai and T. Asano, *Rep. Fac. Sci. Shizuoka Univ.* **26**, 17 (1992).
- [6] L. P. Hare, H. W. Kroto and R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.* **177**, 394 (1991).
- [7] F. R. S. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure* (D. Van Nostrand Co., New Jersey, 2nd ed. 1950) p. 31.
- [8] J. Aihara, *Chemistry* **46**, 825 (1991) [in Japanese].