
拡大アーク法を用いた
C₆₀合成プロセスの開発

(課題番号 05650736)

平成5～7年度科学研究費補助金（一般研究（C））

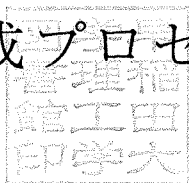
研究成果報告書

平成8年3月

研究代表者 伊藤 公久
(早稲田大学理工学部)

DJ
Kak

拡大アーク法を用いた C60合成プロセスの開発



研究組織

研究代表者：伊藤公久（早稲田大学理工学部）

研究経費

平成5年度	1300千円
平成6年度	500千円
平成7年度	400千円
計	2200千円

目次

I	緒論	
1.	緒言	1
2.	従来の研究	3
II	計算結果	
1.	熱力学計算	4
2.	反応容器内の熱流体解析	5
III	実験方法	
1.	分析方法	8
2.	実験装置	10
3.	実験方法	11
IV	実験結果	
1.	ヘリウムガス吹き込み方向の影響	12
2.	アーク電流および容器内圧力の影響	15
3.	ヘリウムガス流量の影響	16
4.	C 60、C 70の生成比	17
5.	金属内包フラーレン合成と炭化水素利用の試験	18

V	考察	
1.	アーク電流および容器内圧力の影響	20
2.	ヘリウム流量および捕集器構造の影響	20
3.	ガス遠心分離法の応用	22
VI	結論	24
	参考文献	26

I 緒論

1. 緒言

C 60を始めとしたフラーレンの研究は、1985年のKrotoによるC 60の存在確認の報告¹⁾、1990年のKratschmerによる大量合成法の報告²⁾がなされてから、さかんに行われ、現在では異なった分野における研究者達による多角的な研究も拡大されている。

フラーレンの合成法はKrotoの報告したレーザー照射法に始まり、Kratschmerらの報告した抵抗加熱法によって大量合成することが可能になった。そして、現在、合成法として、プラズマ放電法、高周波誘導加熱法などが研究されているが、一般によく知られ、用いられているのはSmalleyらによって報告³⁾されたアーク放電法である。アーク放電法に代表される、上述した合成法の原理は皆ほぼ同じで、炭素(グラファイト)を低圧の不活性ガス中で蒸発させてフラーレンを合成しようとした報告である。また、他の報告として、炭化水素を原料にして、燃焼により合成する方法⁴⁾も聞かれるが、アーク放電法ほどの合成効率はまだ得られていない模様である。

上述したような多くの合成法が提案されているが、フラーレンの合成はまだ微量であることは否めない。また、必要な特定のフラーレンのみが、高選択的に合成できる方法があるのが、理想だがそこまでの方法は現在まだ報告されていない。

本研究では、容器内の熱およびガスの流れをシミュレートした上で、反応装置を設計し、雰囲気温度、ガス流速が既知の状態で行わせることにより、従来ブラックボックスとして取扱ってきた合成反応装置の制御性を飛躍的に高めることを目的としている。さらに、従来のアーク法を改良し、流したガスをアーク中でプラズマ化する「拡大アーク法」によってC 60の合

成を行うことを特色としている。今回は、冷却およびキャリアガスとしてヘリウムを用いたが、従来報告されているものよりもはるかに高流量のガスをアーク部分に導入し、アークの安定化と拡大化を図った。ガスの吹き込み方向、圧力及び流量を変化させ、C 60、C 70に関して、生成比及びスス中の含有率について調査した。またススの捕集方法にも注目し、捕集部分変化によるC 60、C 70及びススの分布について調査した。

2. 従来の研究

Krotoによって発見されたC₆₀はレーザー照射法によって合成されたもので、その装置の概念図をFig. 1に示す。この装置は10Torrのヘリウムガスをキャリアガスとし、グラファイトに高エネルギーのレーザー光（532nm、出力30-40mJ）を照射し、炭素板を原子あるいはクラスター状に蒸発させ、それをヘリウムガスで急冷安定化し、細管末端部の減圧容器中に送り込むものであった。蒸発成分は自由膨張し、超音速ビームを作り出してイオン化するため、それを質量分析することによってC₆₀の存在を確認した。

この発見の後、最初の大量合成プロセスとしてKratschmerとHuffmanが抵抗加熱によるグラファイトの蒸発法を提案した。装置の概念図をFig. 2に示す。これは金属微粒子製造でよく用いられるガス蒸発法と同じであるが、10~100Torrのヘリウムガス中で炭層棒に電流を流し、ジュール熱によって炭素を蒸発させる方法である。またこの提案の後、SmalleyらはFig. 3に示すコンタクトアーク法による炭素蒸発法を提案した。これは2本の炭素電極棒の間に直流電流を流すことにより放電を起こし、陰極から陽極に向かって発生する熱電子により、陽極の炭素を蒸発させる方法である。この方法は、現在最も広く用いられている方法であり、本実験ではこの手法を採用し、更にFig. 4に示すParkerらの報告⁵⁾を参考にし、実験装置を作成した。また、コンタクトアーク法において発生した炭素イオンは陰極に引きつけられ、多孔質の陰極堆積物となる。この堆積物中にはC₅₀などの炭素が筒状に結合するナノチューブが存在することが確認され、新たな研究対象として注目されている。⁶⁾

II 計算結果

1. 熱力学計算

C₆₀、C₇₀などフラーレンの生成において、重要な役割を果たすのはC₂であるということがHebard¹⁾によって報告されている。その報告をもとに炭素を蒸発させたときのC₂について熱力学的計算を用いて、考察してみた。Fig. 5に以下の反応における、1atmでの自由エネルギーの差 ΔG の計算結果を示す。



この結果から4196KでC₃、4473KでC₂、4610KでCが $\Delta G=0$ となることがわかる。つまり炭素蒸気として最初に現れるのはC₃でC₂、Cといった順番で発生することがわかる。

更に詳しく計算するために熱力学計算ソフトFACTを用いて計算を行った。その結果をFig. 6に示す。計算は固体炭素1molを任意の温度に熱し、平衡に達したときの各々の炭素ガスのモル数を算出している。なお、実際の実験条件に合わせ、圧力は100Torrとした。Fig4-3-2より炭素ガスは主にC、C₂、C₃によって成り立っていることがわかる。また4000K付近ではC₃が、5000Kを超える温度ではCがかなり優勢になっていることがわかる。またC₂に関しては4000~5000Kでなだらかなピークを描いているものの炭素蒸気の10~20%程度しか生成されないことがわかる。つまりC₆₀、C₇₀などのフラーレンのみを生成することの可能性はあまりないと考えられる。ただし、より効率的な生成には4000~5000Kでの温度制御が必要であることはいえる。

次にC₂のみに注目した計算結果をFig. 7に示す。圧力は100、200、300、400、500、760Torrとする。図から、圧力増加にともなってC₂が増加していることがわかる。つまりC₂の存在のみを考えるならば、圧力は高いほうが良いという結論が得られる。ただし圧力増加にともない、ピークの温度も上昇している

ため、条件に見合った温度制御を行うことが必要である。

100Torr、4000Kにおいて、平衡状態で炭素蒸気の20%程のC₂が得られることが計算できた。フラレンの生成において、C₂は重要な役割を持つことから、C₂が発生する最適な状態で生成を行うことが必要である。C₂は高温、高圧で多く現れることから、より高温域での温度制御が必要であろう。

2. 反応容器内の熱流体解析

計算機でのシミュレーションにより実験で用いる反応容器内の流れ及び温度分布を計算した。シミュレーションには汎用熱流体解析コードPHOENICS (CHAM社)を用い、チャンバーを40×25にメッシュを切ったものについて計算した。計算結果は時間を無限大とした定常状態を表したものである。

最初に、装置 a) をイメージしたFig. 8 に示すモデル a) によって計算した結果を示す。Fig. 9 ~ 12 にヘリウム流量0、1、5l/minについて、熱源7000℃で計算した容器内流れ及び温度分布の結果を示す。モデル a) では容器内の流れは、ヘリウム流量によらず、チャンバー全体に広がる傾向がわかる。つまり生成されたススは捕集器に堆積せず、チャンバー中に広く分布することになり、効率的な捕集には不適である。また温度分布は容器内流れに影響され、0l/minでは上部に、1l/minでは下部に高温域がのびている。5l/minでは全体の流れが激しく攪拌されるのか、全体に温度が低くなっている。アーク上部に設置した捕集器でススを捕集した時、C₆₀、C₇₀の含有率はヘリウム流量の増加にともない増加する。つまり、穏やかな温度分布に要因があることが考えられる。

次に、Fig. 13 に示す装置 b) を簡略化したモデル b) を用いて、計算を行った。モデルの捕集器間に隙間を設けたのは、実際の装置では密閉がうまくいかず、煙が漏れるのが観察されたためである。Fig. 14 ~ 17 にヘリウム流量1お

よび5l/min、熱源7000℃での計算結果を示す。熱源の横にも捕集器を設置することによって、ヘリウムの拡散を防ぎ、捕集器内で別に流れを持つことが観察できる。また、円盤捕集器の他に円筒捕集器を設置することにより、ススの捕集率は上昇することはシュミレーションの結果からも考察できる。また本実験では捕集部分によるC 60、C 70の分布を調査した。フラーレンが多く分布する部分は流れの渦巻いている部分とほぼ一致し、フラーレンの捕集には循環流が影響することが考えられる。更に、Fig. 18に示す装置c)のモデルc)を用いて、ヘリウム流量0、1、5l/min、熱源7000℃での計算した結果をFig. 19～22に示す。同軸吹き込みではヘリウム流量変化によって、流速は変化するが、容器内の流れのパターンは余り変化がないことがわかる。しかしフラーレンの分布は変化することから、流速も要因の一つであると考えられる。以上のことからフラーレンの効率的な捕集のためには容器内の流れのパターン及び流速を考慮に入れた装置の設計が必要であることが考えられる。また温度分布は、モデルa)と同様に、高流量で穏やかな温度分布が観察される。前述したようにC 2がフラーレン生成に影響を与えるため、熱源の温度制御が必要であるが、同様にC 2がフラーレンの形に結合する温度領域があると考えられ、高流量ではその領域が広いことが考えられる。Fig. 23～26に熱源が容器内流れ及び温度分布に与える影響の計算結果を示す。ヘリウム流量5l/min、熱源3000℃、5000℃とした。流速及び部分の温度は温度上昇にともない増加するが容器内流れ及び温度分布の形状にはあまり影響がないことがわかる。このため熱源には高温のものを用い、炭素蒸発速度を大きく、高温域を広くすることが望ましいと考えられる。本実験ではC 70が高い存在比率で観察されたが、高流量による高温領域の拡大の影響が考えられ、選択的に意図するフラーレンを生成できる可能性が期待できる。

本実験では捕集器同士に隙間が存在することから、モデルの上部と下部に隙間を設けたが上部から抜けるヘリウムの流速は非常に大きいことがわかる。本実験では20～30%のススの捕集率であったが、流速の大きい部分に沿ってス

スが運ばれるとすれば、上部からかなりのススが抜けていくことが考えられる。つまり捕集率の向上には熱源より上部のシールが大切であることが考えられる。これを考慮に入れ、モデル b) の上部を密閉したモデル d) において、シュミレーションを行う。モデル d) を Fig. 27 に示し、計算結果を Fig. 28 ~ 31 に示す。ヘリウム流量 0、1、5 l/min、熱源 7000℃ とする。モデル b) と比べて、形状そのものは上部からの漏れがなくなっただけで、大きな違いは見られないが、流速が小さくなること及び漏れが少なくなることから、より捕集器に堆積することが考えられ、捕集率の向上が期待できる。ただし高流量においては、下部にも対流が起きること及び隙間の流速が大きいことから、モデル b) と同様にススの漏れが考えられる。

以上の考察から、フラーレンの生成及び捕集には容器内の対流、流速、温度分布に影響されることが提案できる。また他にも吹き出し口の位置、大きさなどの影響も考えられ、装置設計において、考慮すべき事柄が明確となった。特に、拡大アーク生成に効果的と思われる同軸の吹き込み方法は、陰極側に向かって速い流れが生じ、容器内の流れに偏りが生じることが明らかとなった。

III 実験方法

C 60をはじめとするフラーレン類の生成機構はKroto⁷⁾やSmalley⁸⁾が提案したモデルやAchibaらが提案したモデル⁹⁾ (Ring-Stacking Model) などがある。本実験ではC 60などのフラーレン類は炭素を蒸発させることによって得られるスス中に存在するという事実に基いて実験を行った。

炭素蒸発の方法としてアーク放電法を採用した。アーク放電とは、気体放電が最も進展した状態で、陽、陰極の電流の出入りする部分は特に輝き、その間に円筒状に輝く陽光柱を持つものである。温度は3000~6000Kに達し、熱電離が行われる。アーク放電は適当な抵抗を直列に入れて電源につないだ電極を、一度接触させてから引き離すときに生ずる。

アーク放電の安定化、キャリアガス、冷却ガスとして用いる不活性ガスにはヘリウムガスを採用した。

アーク放電によってススを得了後、Soxlet抽出器によって、ススを溶媒(トルエン)中に溶解する成分と溶解しない成分に分けた。そのうちの溶解成分を試料とし、分析、考察を行った。

1. 分析方法

本実験において、合成した試料がC 60、C 70であることを確認するために質量分析、X線回折、紫外線吸収スペクトル分析を行った。標準試料(栗田工業より購入、純度C 60 98%、C 70 98%)を用いたC 60、C 70のX線回折及び紫外線吸収スペクトル分析の結果を各々Fig. 32~35に示す。また本実験で得られた試料の質量分析、X線回折、紫外線吸収スペクトル分析の結果を各々をFig. 36~38に示す。

Fig. 36には720及び840にピークが観察され、各々C 60、C 70の質量数に一致

する。またFig. 32, 33 より C 60、C 70の (111)、(220)、(311) のfcc 面のピークが観察されている。Table 1に観察されたピークの 2θ 及び格子定数を示す。この結果より試料はC 60、C 70を含有していることが確認できる。更にFig. 34, 35において、見ることでできるピークはFig. 38にも見られることがわかる。本研究では紫外線吸収スペクトル分析から得られる吸光度をC 60、C 70の定量分析に用いることにした。

以下に質量分析、X線回折、紫外線吸収スペクトル分析の条件を示す。

1) 質量分析

二重収束型質量分析器SX-102A,JEOL社製

Inlet section	Direct
Ion mode	FAB+
Accel voltage(kV)	1
MS resolution	3000
Scan mass range	600-1000
Scan speed(sec)	3.0

2) X線回折

RAD2C	
Target	Cu
Vol and Cur	40kV 30mA
Scan speed	4deg/min
Step	0.02deg

3) 紫外線吸収スペクトル分析

島津製自記分光光度計UV-3101PC
溶媒 トルエン

2. 実験装置

Fig.39, 40 に実験装置の全体図及び断面図を示す。装置は耐熱性を考慮に入れたステンレス製とし、気密性を保ちながら外部からの操作ができるようにシールしてある。また周りに水冷管を取り付け、温度の異常な上昇に備えた。ススの捕集はアーク近傍に設けた捕集器によって行った。捕集器は以下に示すものを用いた。

a) Fig. 41 に構造を示す。アーク上部に円盤捕集器を設置し、温度制御を可能にするために水冷管及び円盤中心に熱電対を取り付けた。円盤捕集器はステンレス製、内径160mm、外径165mm、高さ17mmである。a) の捕集器において、ヘリウム流量、容器内圧力、電流値、捕集器温度に対する依存性を調査した。更に本実験ではヘリウム流量に注目し、調査を行った。その際、ススの捕集効率を向上させるために、以下のb) に示す捕集器を用いた。

b) Fig. 42 に構造を示す。アーク周囲の密閉度を増すために、上部の捕集器をムライト製内径120mm、高さ15mmの円盤とし、周囲に外径120mm、内径105mmのムライト製円筒にはめ込むようにした。また捕集部分の違いによる変化を観察するために、円筒捕集器を3部分に分割できるようにした。高さは上部、中部、下部、各々30mm、60mm、35mmである。

以上のa) b) の捕集器での調査は電極に対して鉛直方向からヘリウムガスの吹き込みを行う方法であるが、拡大アークを効率的に生成させるには、中空黒鉛電極内部よりガスを同軸で吹き込む方法が最も効果的である。後述するように、中空黒鉛電極の製造が困難であったため、以下のc) に示すガス吹き込み口を採用して、同軸吹き込みによる拡大アークの発生を行った。

c) Fig. 43 に構造を示す。b) と同じ捕集器を用い、ガス吹き込み口を陽極側におき、電極と同方向にガスを導入することによる変化を観察した。

なお、ススの原料となる炭素棒は松下電池工業社製、炭素含有量98%以上、直径6mm、長さ120mmを用い、電源にはダイヘン社製溶接電源アルゴ300P（定格電圧200V、定格出力電流300A）を用いた。中空電極の製作は、機械的強度を保持することが困難であったため、今回の実験では、中空電極の使用は行わなかった。またヘリウムガス流量計はエステック社製マスフローコントローラSEC400MARK3を用いたが、この流量計はN₂ガス用であるので、石鹼膜流量計により流量検定を行った。

3. 実験方法

前述した a) ~ c) の装置によって実験を行った。実験の手順を以下に示す。

1) ススの生成

Fig2-3-1に示した装置において、アーク放電を行い、炭素棒を蒸発させ、ススを捕集した。装置によって、異なるが実験条件は以下に示すものとする。

電流値	60A,70A
容器内圧力	100~500Torr
ヘリウムガス流量	0~5l/min
捕集器温度	400~600K

2) 抽出

1) で得られたススに溶媒（ベンゼンもしくはトルエン）を加え、Soxlet抽

出器によって溶液と残留物成分に分ける。

3) 抽出物の定量分析

2) で得られた溶液を加熱して、溶媒を蒸発させることにより黒色の粉末を得る。このうち定量を測り、再び溶媒に溶かし、紫外線吸収スペクトル分析によりその吸光度から定量を行った。

IV 実験結果

1. ヘリウムガス吹き込み方向の影響

本実験では冷却ガスとしてのヘリウムガスに更に注目し、吹き込み方向を変化させることによるC 60、C 70の生成への影響を調査した。吹き込み方向は前述した実験で用いた電極に対して鉛直方向から吹き込む鉛直吹き込みと今回の電極と同軸方向から吹き込む同軸吹き込みの2種類とする。実験は装置c)を用いて、同軸吹き込みを採用し、陽極側から陰極側にヘリウムガスを吹き込み、流量を0~5l/minに変化させ、70A、100Torrの条件で行う。捕集器は装置b)と同じものを用いることにする。Fig. 44にヘリウムガス流量変化に伴うスス中のC 60、C 70の含有率の変化を示す。同軸吹き込みではC 60、C 70ともにヘリウム流量4l/minで最大値をとることが観察される。しかし後述するように、鉛直吹き込みの実験では含有率は単調増加していることから、ヘリウムの吹き込みはC 60、C 70の生成に対して影響を与えているといえる。またFig. 45にヘリウムガス流量変化に伴うC 70のC 60に対する重量比を示す。鉛直吹き込みにおいても本実験では高いC 70の重量比が確認されたが、同軸吹き込みでは特に中程度の流量で鉛直吹き込みより大きな値が得られている。つまり吹き込み方向の変化によりC 60、C 70の生成の変化が観察された。ただし本実験では吹き込み口とアーク部分の距離が異なるため、アーク部分でのガス流速の違いが考えられ、吹き込み口とアーク部分の距離とC 60、C 70の生成の関係の調査が必要であると考えられる。

更に鉛直吹き込みと同様に捕集器によるC 60、C 70の分布についても調査した。Fig. 46にC 60、Fig. 47にC 70、Fig. 48にC 60+C 70、Fig. 49にススのヘリウム流量変化に伴う分布の変化を示す。C 60分布は低流量でアーク近傍の2部分

が優勢であるが、高流量になるとアークより離れた2部分が逆転することが観察できる。C 70、C 60+C 70分布においても同様の傾向がみられる。ただし極低流量においては円盤への分布が多くなることが観察される。スス分布は中程度の流量で円筒中部(middle)捕集器において多く捕集されることが特徴として観察できる。またFig. 50 ~ 53 に捕集器別のスス中のC 60、C 70の含有率を示す。円筒下部(lower)を除いた3部分は4l/minにピークを持つことが観察され、円筒下部(lower)では単調増加が観察できる。またアーク付近の2部分においてはヘリウム流量に対して穏やかに含有率が増加するのに対して、アークから離れた2部分では3l/minのヘリウム流量を境に急激に増大する様子が観察される。しかもスス中の含有率が2%を超えるのはアークから離れた2部分の高流量域であることがわかる。また特に円盤捕集器でのヘリウムガス流量4l/minでのC 60、C 70の含有率は6%程度の値を持ち、本実験では最大の値であった。次にFig. 54 に各捕集器でのヘリウム流量変化に伴うC 70のC 60に対する重量比を示す。多少のばらつきはみられるが、特に低流量においてはC 70の重量比が大きい捕集部分が目立つ。つまり吹き込み方向の変化によって捕集器での付着状況は異なり、捕集効率向上のために捕集器構造の調査が必要であることがいえる。

また 炭素棒を電極としてアーク放電を行い、ススを作成すると、陰極側には硬い円筒状の堆積物が作られる。Fig. 55 に陰極堆積物のX線回折の結果、Fig. 56 にグラファイトのX線回折の結果を示す。2つの図の比較から陰極堆積物の成分はグラファイトであることがわかる。つまり、アーク放電によって、陽極の炭素棒から蒸発させられた炭素の一部が陰極堆積物として消費されているのである。Fig. 57 に陰極堆積物を100としたときの同軸吹き込み及び鉛直吹き込みの場合のススの生成量を示す。この時のススの量は陽極の炭素棒の減少量と陰極堆積物の重量の差とする。ススの生成量は陰極堆積物の50 ~ 80%であることがわかる。同軸吹き込みではヘリウム流量にそれほど大きな依存性はないのに対し、鉛直吹き込みでは流量増加にともないススの生成

量は増加している。つまり、ススの生成効率の面では鉛直吹き込みのほうが最適と考えられる。ただし、本実験では同軸吹き込みの際、装置の都合上、陽極側から陰極側へヘリウムを流したため、陰極堆積物が生成しやすくなったことも考えられるので、拡大アーク生成のためのヘリウムを、炭素棒と鉛直の方向から流すこととした。

2. アーク電流および容器内圧力の影響

本実験では装置 a) を用いて、電流値及び容器内圧力が C 60、C 70 の生成に及ぼす影響について調査した。ヘリウム流量を 5l/min、電流値を 60 もしくは 70A とし、容器内圧力を変化させたときのスス中の C 60、C 70 の含有率について調査した結果を Fig. 58 ~ 59 に示す。本実験では電流値を 10A ごとに調査を行ったが、50A 以下では安定なアーク放電が得られにくく、ススを得るのが困難であったこと、また 80A 以上では実験装置本体の温度上昇が大きく、安全の問題が生じたことから、今回は 60 及び 70A で実験を行っている。電流値に関わらず、スス中の C 60、C 70 の含有率は容器内圧力 100Torr の時に最大値を示している。しかし 70A に比べ、60A のほうが高い含有率を示している。特に低圧力において、2 倍程度の値を持つことがわかる。従って電流値 60A、容器内圧力 100Torr が最適値であることがわかる。また Fig. 60 に同条件でのグラファイトの蒸発速度を示す。容器内圧力上昇に伴い蒸発速度が上昇することがわかる。また電流値 70A が 60A の 2 倍程度の値を持つことがわかる。

得られた結果から電流値及び容器内圧力には最適値があることがわかった。また生成効率の点から蒸発速度も考慮に入れるべきであることが提案できる。本実験では電流値によってスス中の C 60、C 70 の含有率の変化の傾向が変わらないこと、及び実験効率を高めることを考え、以上の結果から以降の実験条件を電流値 70A、容器内圧力 100Torr とし、他の調査を行った。

3. ヘリウムガス流量の影響

本実験では装置 a) を用いて、電流値70A、容器内圧力100Torrにおいてヘリウムガス流量を変化させ、スス中のC 60、C 70の含有率について調査を行った。結果をFig. 61に示す。含有率はC 60ではヘリウムガス流量3l/min付近で、C 70ではヘリウムガス流量2l/min付近でピークを持つことがわかる。ヘリウムガスは冷却ガスとして、用いられていることから、前述の容器内圧力の結果と併せて、C 60、C 70の生成は冷却ガスの流量及びガス雰囲気に影響されることがいえる。

更に、本実験では生成されたC 60、C 70の重量比にも注目した。Fig. 62に流量変化に伴うC 70のC 60に対する重量比の変化を示す。C 70の重量比は流量増加に伴い、増加する傾向が見られる。つまりヘリウムガス流量の増加に伴い、C 70の生成が促進されることがいえ、蒸発させたグラファイトを速く冷却することによって、特定の高次フラーレンを生成することが期待できる。また本実験では最高30%程度のC 70の生成が観察されているが、従来の報告¹⁰⁾によるとC 70はC 60の1/10程度の生成しか観察されていない。これは従来の報告ではヘリウム流量は1ml/min程度で、本実験と比較して、非常に小さいものであることが原因と考えられ、冷却方法によるフラーレン生成への影響がここからも確認できる。

また本実験では捕集率に関しても調査を行った。捕集率は得られたススの炭素棒の減少量に対する百分率とする。Fig. 63に結果を示す。中程度の流量で捕集率は特に低い値を示した。また捕集率の良い部分でも10%弱程度の値であり、本実験の捕集率はあまり良い値は得られなかった。従って捕集率向上のための改良が必要であることが考えられ、以降の調査はそれをふまえて行った。

4. C 60、C 70の生成比

装置 a) での捕集率は3~8%程度しか得られず、捕集率向上のための改良が必要であることがわかった。そのため本実験では円盤捕集器の他に円筒捕集器を取り付け、ススがすぐに外部に漏れないようにした装置 b) を用いて、70A、100Torrの条件でヘリウムガス流量を変化させ、調査を行った。また、捕集部分によるC 60、C 70の分布を調査するために、円筒捕集器を3分割し、(upper, middle, lower 捕集器)、円盤捕集器を含めた4部分で調査を行った。Fig. 64 にヘリウムガス流量変化に伴う捕集率の変化を円筒捕集器を用いた場合、用いない場合について示す。ヘリウムガス流量変化に関わらず、捕集率に関して、格段の向上が見られた。ただし円筒捕集器を用いた場合、流量増加に伴い、捕集率が減少することがわかった。これは捕集器を分割したために、捕集器間に隙間が存在し、隙間からの漏れが影響したことが考えられ、実験中にも様子が観察できた。今後は更に密閉した捕集器での調査が必要であることが考えられる。

更に、本実験では装置 b) によってC 60、C 70のスス中の含有率を調査した。Fig. 65 にヘリウムガス流量変化に伴うスス中のC 60、C 70の含有率変化について示す。含有率は流量増加に伴い、単調増加していることがわかる。また円筒捕集器を用いない場合と比較して、含有率は大きく、特に高流量において2倍程度の含有率を得られたことがわかる。これは捕集器によって周囲を取り囲んだことによって、容器内の対流によって蒸発したグラファイトが再び、アーク放電部に材料として供給されることが考えられ、捕集器の構造による生成効率の向上が期待できる。またFig. 66 にヘリウムガス流量変化に伴うC 70のC 60に対する重量比を示す。C 70/C 60は円筒捕集器を用いない場合以上に大きな値を持つことがわかる。従って円筒捕集器の採用はC 70の生成促進の効果もあったと考えられる。

また本実験ではフラーレンの選択的生成及び捕集の第一歩として、捕集方

法に注目し、捕集部分による C 60、C 70の分布の変化を調査した。Fig. 67 に C 60の分布、Fig. 68 に C 70の分布、Fig. 69 にフラーレン全体の分布、Fig. 70 にススの分布を示す。流量の増加に伴い、C 60、C 70の分布が全体に広がっていく傾向がわかる。特にヘリウムガス流量 0l/minにおいては、大部分が円盤捕集器において捕集されている。これは捕集器によって周りを囲ったため、捕集器内部で煙が対流している様子が実験中に観察できたことから、流量増加に伴い、流れが激しくなり、分布が均一化していくことが考えられる。またフラーレンと比較して、流量変化に伴うススの分布はあまり見られないことから、捕集器構造及びそれに伴う容器内流れの変化によるフラーレンの選択的捕集が期待できる。また本実験で用いた捕集器においては円盤捕集器に多くのフラーレンを観察したが、アーク部分より下のlower捕集器において比較的多くのフラーレンが分布していることがわかる。

更に本実験では捕集部分別のスス中の C 60、C 70の含有率について調査した。Fig. 71～74に円盤(disk)、円筒上部(upper)、円筒中部(middle)、円筒下部(lower)でのヘリウムガス流量変化に伴う含有率の変化を示す。図より捕集部分に関わらず、含有率はヘリウムガス流量増加に伴い、単調増加する傾向がみられる。また高流量においては、どの部分も含有率は大きな違いはない。ただし低流量においては円盤捕集器が他と比較して大きな含有率を示し、特に C 70については大きな値を示している。以上の結果からもフラーレンの選択的捕集が期待でき、更なる調査のために容器内の流れの観察が必要であることが考えられる。

5. 金属内包フラーレン合成と炭化水素利用の試験

有機金属溶液からの金属内包フラーレン合成や黒鉛以外の炭素源としてのトルエン等の有機溶液の利用を試みた。アーク内にヘリウムガスとともに噴

霧した溶液を導入するため、マイクロポンプを用いた装置を開発・作成し、アトマイザーで、アーク部分に吹き込んだ。

Laを内包するフラーレンの合成のため、2-エチルヘキサン酸ランタンのトルエン溶液 (La:7%) を吹き込んで実験を行ったが、エチルヘキサンの分解によって、安定なアークを保持することが困難であった。また、トルエン単独の実験においても、長時間の実験が不可能であったため、合成の可否についての知見は得られなかった。液体を原料に用いるためには、さらに大容量の実験設備もしくはプラズマアーク装置が必要であるとの結論を得た。

V 考察

1. アーク電流および容器内圧力の影響

本実験では電流値は60及び70Aを使用し、調査を行った。その結果、電流値60Aの条件でのスス中のC₆₀、C₇₀の含有率は70Aの2倍程度の値を得た。また容器内圧力は100Torrにおいて、スス中のC₆₀、C₇₀の含有率はピークを持つことがわかった。従って本実験装置では60A、100TorrがC₆₀、C₇₀生成の最適値であることが提案できる。この結果を得られた理由としては蒸発したグラファイト蒸気の冷却効率が考えられる。つまり、電流値を増加させることによって、アーク放電部の温度を増加させ、C₆₀、C₇₀生成の原料となるグラファイト蒸気の発生を増加させられるが、同時に冷却ガスとしてのヘリウムガスがグラファイト蒸気のC₆₀、C₇₀への結合を促進するだけの冷却効率を持たなければならず、蒸発速度と冷却効率の関係がC₆₀、C₇₀の生成に関与することが考えられる。従って、今後はアーク放電部分の温度分布について調査を行うことが必要であると考えられ、C₆₀、C₇₀の生成を促進する温度勾配があることが考えられる。

2. ヘリウム流量および捕集器構造の影響

本実験ではヘリウム流量を変化させ、調査を行った。ヘリウムガスはアーク放電を安定にし、かつ蒸発した炭素をC₆₀、C₇₀などのフラーレンに再結合させるために冷却するという役割のために流されており、スス中のC₆₀、C₇₀の含有率に影響を与え、最適値が存在することがわかった。含有率は装置

a) で3l/min、装置c) で4l/minでピークをとり、装置b) で単調増加することがわかり、ヘリウム吹き込み方向、捕集器構造にもなって最適値は異なってくるということがわかった。つまりアーク放電部分及び捕集器内部でのヘリウムガスの流速及び流れがC 60、C 70の生成に影響を与えていることが考えられ、前述したようにアーク放電により炭素が蒸発してから再結合を行う間に最適な冷却速度もしくは温度勾配が存在することが考えられる。また本実験において特徴的であった結果はC 70の生成率の高さである。従来の報告はC 70はC 60の1/10程度であるのに対して、本実験では1/3~1/2程度の値が得られた。これは従来の報告が0~1l/minの低流量で行われているのに対して、本実験では最大5l/minという非常に大きな流量を用いていることが原因と考えられる。ヘリウム流量の増加はC 70の生成の促進効果があることが考えられる。

ヘリウムの吹き込み方法については、本実験では鉛直吹き込みと同軸吹き込みを比較するとC 60、C 70の含有率及びススの生成率において、鉛直吹き込みのほうが優れた値を持つことがわかった。これは鉛直吹き込みの場合、蒸発した炭素蒸気を電極の近傍から遠ざけることによって、更に炭素の蒸発を促進させ、陰極堆積物の生成を抑え、効率よくC 60、C 70を生成したことが原因と考えられる。ただし吹き込み方法に関しては本実験では真空ポンプによる排気が鉛直方向で行われていたこと、同軸吹き込みを陽極側から行ったこと及び吹き込み口とアーク放電部分の距離が異なったことといった装置特性による影響が考えられ、今後の調査が必要であることが考えられる。

更に効率的にフラレーンを得るためには捕集方法が重要と考えられ、本実験では捕集器構造にも注目した。本実験では円盤捕集器及び円筒捕集器によってアーク放電部を囲み、ススが直接、排気されないようにしたところ、捕集率がかなり向上した。またC 60、C 70の含有率の向上もみられ、蒸発したグラファイトが外に排気されない構造が必要であることがわかった。含有率の向上にはヘリウムガスが捕集器内部を対流することによって、ススが再び、原料としてアーク放電部に流れ込むことが原因と考えられ、容器内の流

れの調査が今後、必要であることが考えられる。また流量及び吹き込み方法によって捕集器でのC 60、C 70の分布が異なったが、この原因としても容器内の流れが重要であることが考えられ、容器内の流れを意図するとおりに作りだせば、C 60、C 70及びその他のフラーレンの選択的捕集が期待できる。

3. ガス遠心分離法の応用

前述した容器内流れのシュミレーションにより、渦流れ部分でのC 60、C 70の分布の増加がわかった。本実験では遠心力によるガス分離の可能性について検討してみた。この原理はガス遠心分離法と呼ばれ、ウランの同位体分離（ウラン濃縮）技術の一つである。

分子量の異なる2成分混合ガスを円筒容器に入れて回転させると、ガス分子も粘性によって同じ角速度で回転し、ガス分子に遠心力が働く。そのため重い分子は円筒の周辺に、軽い分子は円筒の中心に集まり、分離、濃縮される。

2種類のガス種g 1とg 2の質量(kg)をM1、M2 (M1>M2)、モル量をm1、m2とする。g 1とg 2のモル比(m2/m1)をXで表し、内側(I)と外側(O)で比較すると次式が成立する。

$$\eta = X_{(I)} / X_{(O)} = \exp(\Delta M V^2 / 2 R T) \cdots \cdots (1)$$

ここでV(m/s)は周速、R(J/k・mol)は気体定数、 $\Delta M = M1 - M2$ (M1>M2)である。 η は平衡分離係数と呼ばれ、2種類のガス種の分離の度合いを示す。この(1)式からわかるように、平衡分離係数は質量の比ではなく差で決まり、周速のみに依存することがわかる。

平衡分離係数 η はg 1とg 2のモル比を内側と外側で比較したものであるので、 $\eta = 1$ で内側と外側は全く分離されていない状態、 $\eta = \infty$ で完全に分離された状態である。

Fig. 75 に C 60 と C、C 70 と C、C 60 と C 70 間の平衡分離係数 η と周速の関係を示す。温度は 800K とした。3 種類のガスの η は非常に大きな値を持つことがわかり、分離が容易であることがわかる。これは 3 種類の質量差が大きいことが原因と考えられ、その影響が大きく現れていることがいえる。

更に Fig. 76 に外側の C 60、C 70 の比を意図した値に変化させたい場合に、どのくらいの周速が必要かを計算した結果を示す。このとき内側の C 70/C 60 の値は 0.5 とした。外側の C 70/C 60 を r とすると次の式が成立する。

$$\eta = 2 r \cdots \cdots (2)$$

(2) 式より外側の C 70/C 60 を変化させたときの η の値がそれぞれ得られ、その η から Fig. 76 を用いて、周速を求めることができる。周速はウラン濃縮の場合よりは容易に得られる速度であるが、本実験において、数十から数百 m/s の周速を持っているとは考えにくく、今後の調査が必要である。

本実験ではヘリウムガス流量を変化させ、調査を行ったが、その渦流れや流速は制御できていないため、現状でヘリウムガスの流れが分布の変化に影響を与えたとは断言できないが、実際の分布では偏りがみられ、遠心分離の可能性がみられた。今後、ヘリウムガス流れをより高速にし、装置内部の制御が可能とできるなら、C 70/C 60 を意図的に変化させることが期待できる。

VI 結論

大量のヘリウムガスをアーク内に導入することによって、安定な拡大アークを生成させ、C 60、C 70の合成を行い、以下の知見を得た。

1) 鉛直吹き込みと同軸吹き込みではC 60、C 70の含有率およびススの生成率において、鉛直吹き込みの方が優れた値を得た。鉛直吹き込みはグラファイト蒸気を電極近傍から遠ざけ、陰極堆積物の生成を抑制し、効率よくC 60、C 70を生成していることが考えられる。

2) 本実験では60、70Aの2種類のアーク電流で実験を行なったが、スス中のC 60、C 70の含有率では、60Aのほうが高い値を得た。一方グラファイトの蒸発速度は70Aのほうが大きかった。

3) スス中のC 60、C 70の含有率のピークが、容器内圧力100Torrで観察された。C 60、C 70の生成はグラファイト蒸気がヘリウム原子と衝突し、冷却されることによって行われるが、その冷却速度に最適値があることが考えられる。

4) 一定圧力の実験下では、ヘリウム流量にも最適値が存在した。これは、冷却速度と容器内流れへの影響によると考えられ、捕集器構造、吹き込み方向によって最適値が変化することが観察された。また、従来の報告ではC 70はC 60の1/10程度の生成量であったが、本実験では1/2程度の生成量が観察され、これは従来の報告にない高流量のヘリウムガスを流したことによって、生成比の変化や相互分離が生じたものと思われるが、その機構は明確ではない。

5) 捕集方法についても調査を行った結果、C 60、C 70の捕集器毎の分布は、ヘリウムガス流量変化に伴って変化した。熱流体計算の結果と比較した結果、渦の部分で捕集率が大きくなること、また、捕ガスとともに対流しているスが原料として、再びアーク放電部に供給されていることが明らかとなった。さらに、熱力学計算の結果から、フラーレン生成に重要な役割を果たすC2を効率的に発生させるには熱源温度及び容器内圧力の最適値での制御が必要であることが考えられ、容器内の流れについても効率的な捕集のための捕集器構造の提案がなされる必要がある。

6) 有機液体を原料とする場合、分解熱を補償しうる大容量の装置の開発が必要である。

最後に、本研究の遂行に多大な協力をいただいた、早稲田大学大学院生、松山真也君、小島学君、高松操君、高橋昭次君、名畑秀彦君、早稲田大学学生、塚本信一君に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) H.W.Kroto,Smalley ;Nature,vol.318.162(1985)
- 2) W.Kratchmer,et al ;Nature,vol347.354(1990)
- 3) R.E.Haufler,et al ;J.Phy.Chem,94.8634(1990)
- 4) H.Hepp,et al ;Met.Res.Soc.Symp.Proc.vol359,517(1995)
- 5) D.H.Parker,et al ;J.Am.Chem.Soc.113,7499(1991)
- 6) Andrew G,et al ;Met.Res.Soc.Symp.Proc.vol359,61(1995)
- 7) H.W.Kroto ;Nature.329.529(1987)
- 8) R.E.Smalley ;ACC.Chem.Res.25.98(1992)
- 9) Y.Achiba,T.Wakabayashi ;Chem.phy.Lett.190,465(1992)
- 10) J.B.Howard,et al ;Nature.352.139(1991)
- 11) Fullerenes ACS Symposium Series481.1(1992);Edited by George S.Hammond,et al

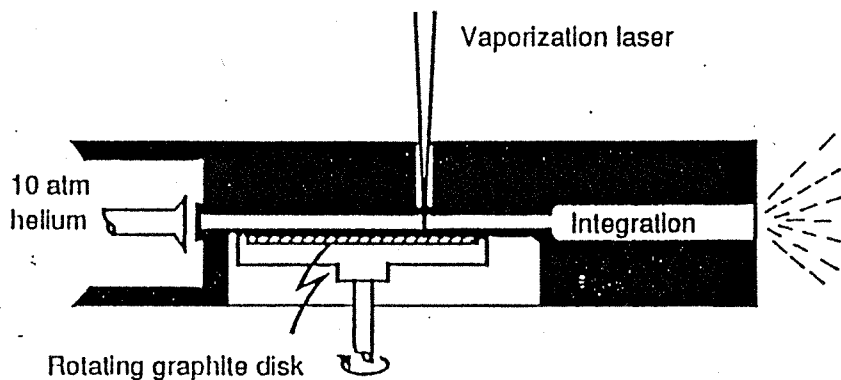


Fig.1 Schematic diagram of the pulsed supersonic nozzle used to generate carbon cluster beams

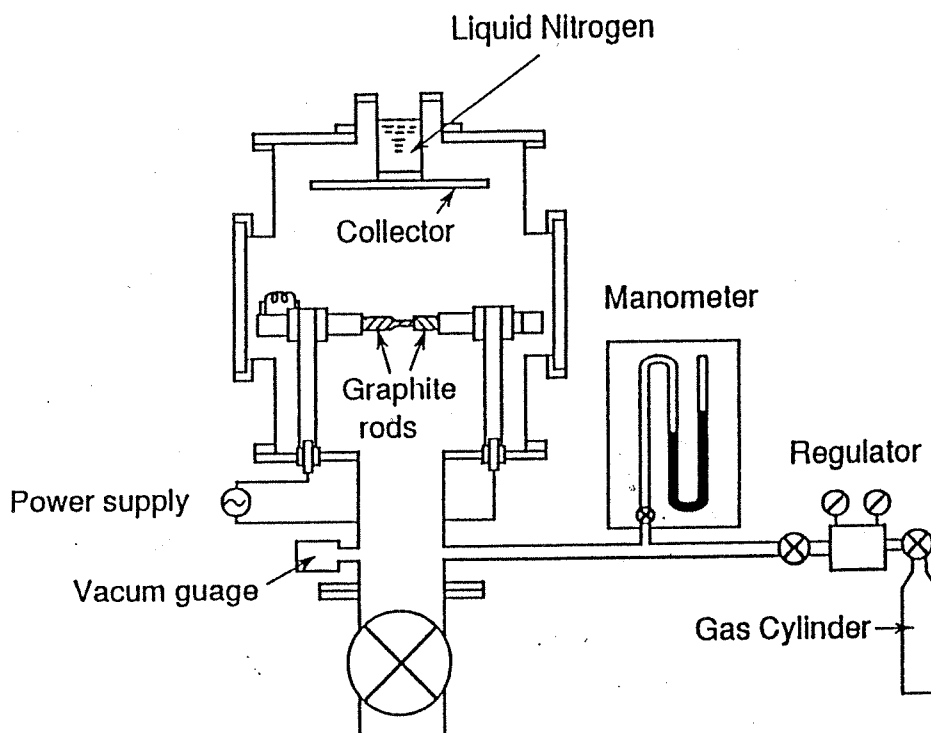


Fig.2 Schematic diagram of graphite vaporization with resistive heating

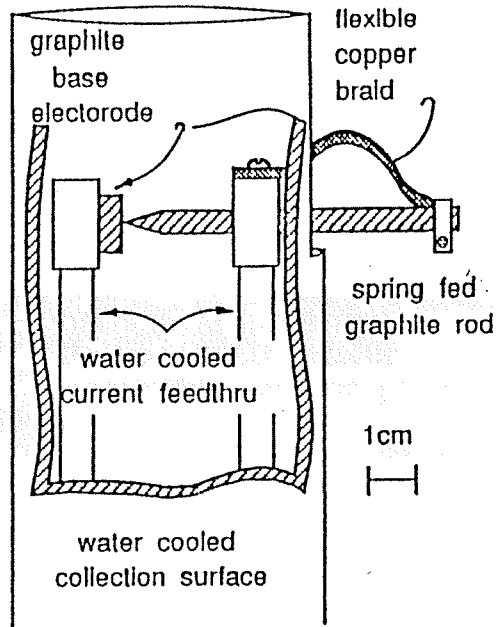


Fig.3 Schematic diagram of graphite rod contact-arc C60 generator

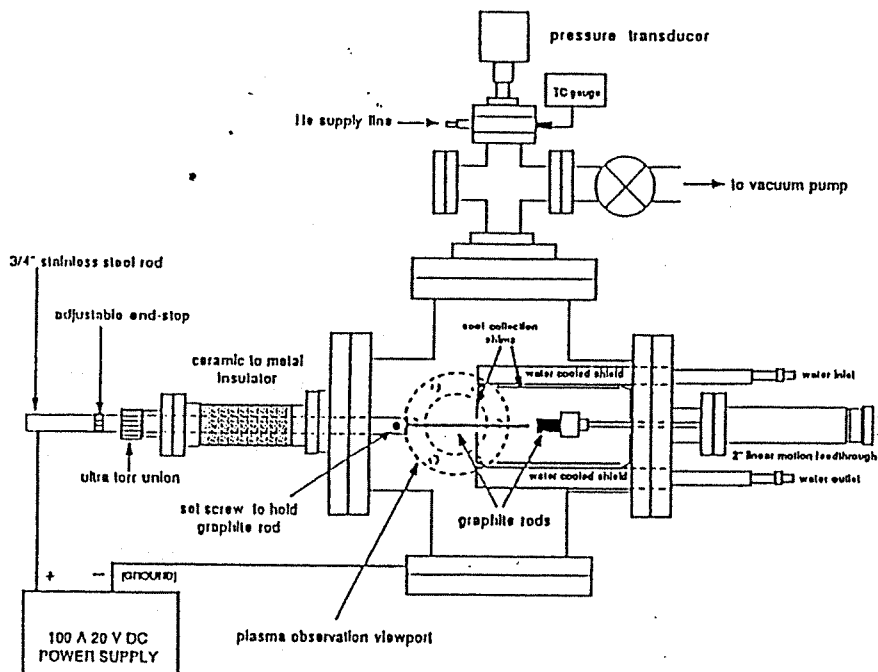


Fig.4 Schematic diagram of graphite rod plasma C60 generator

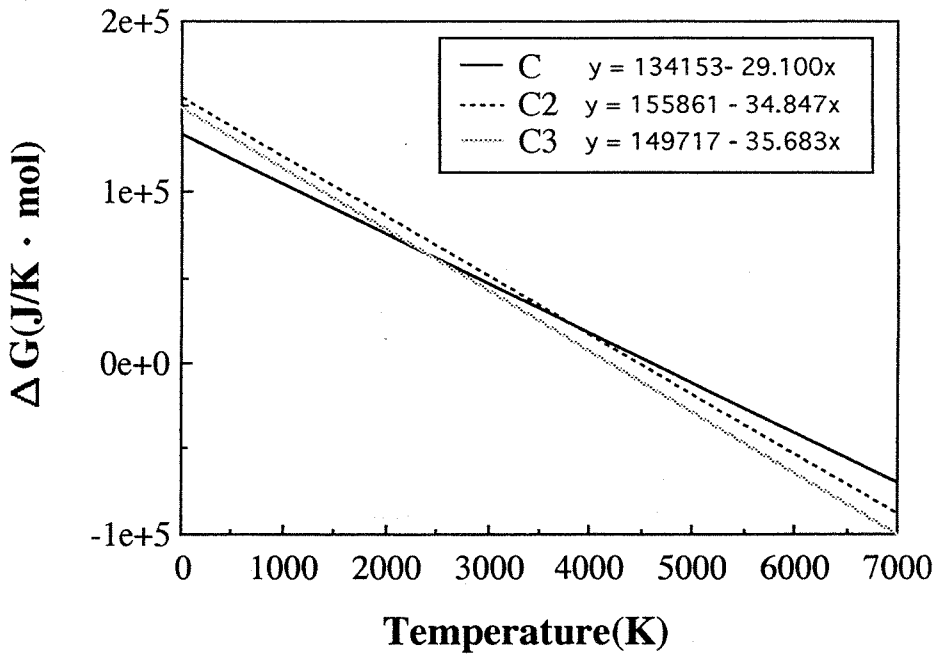


Fig.5 The relation between ΔG and temperature

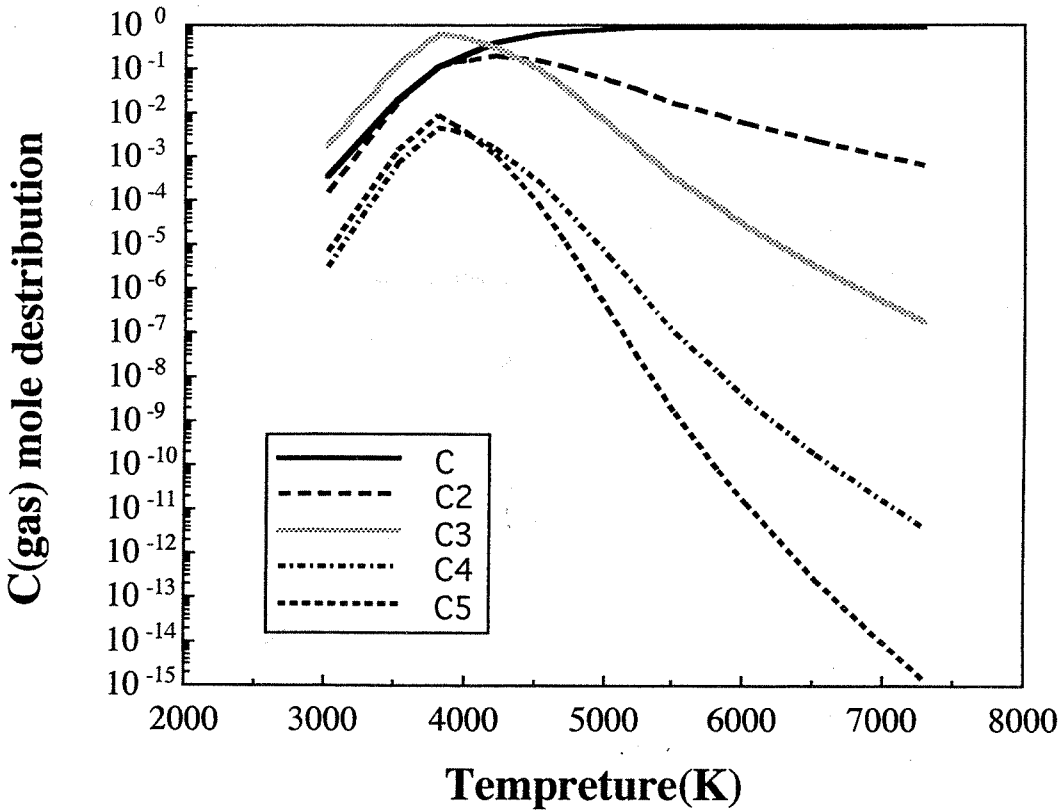


Fig.6 The relation between temperature and $C(\text{gas})$ mole distribution

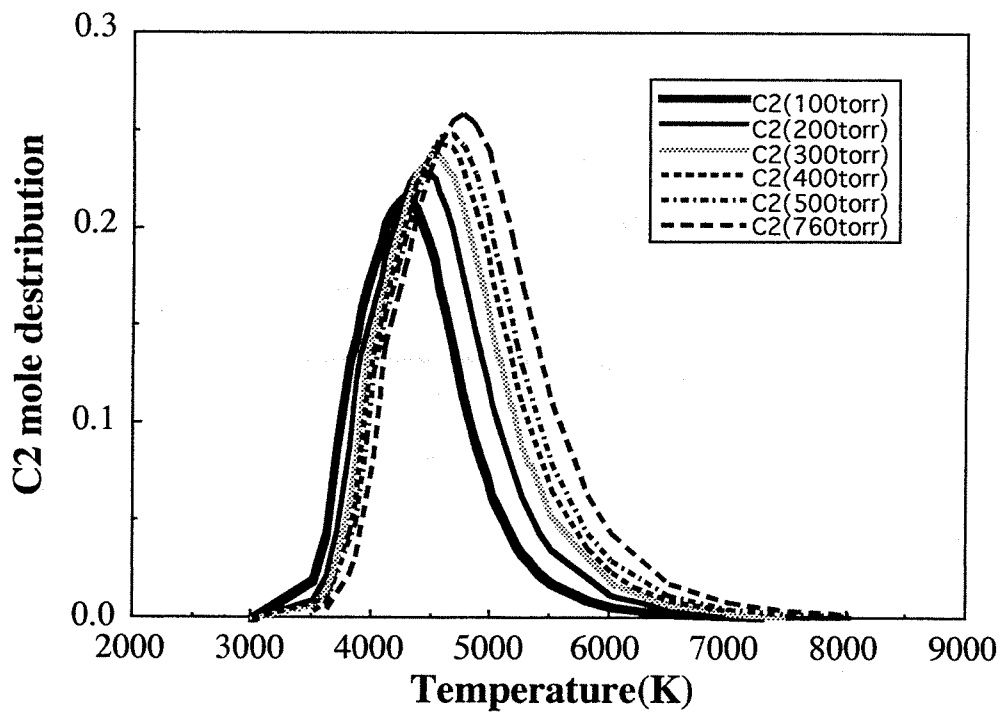
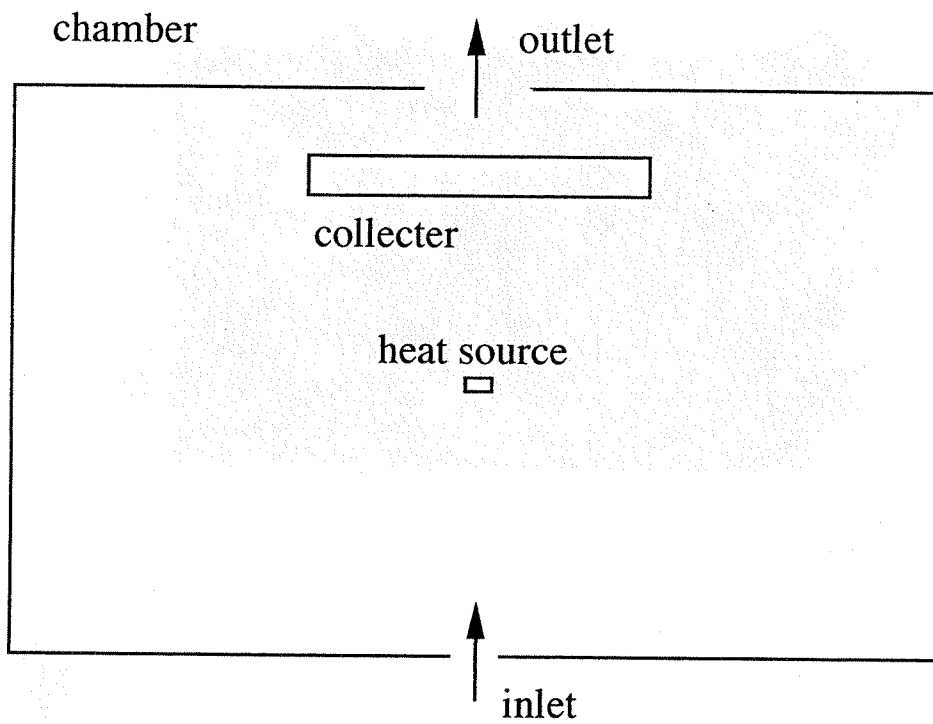
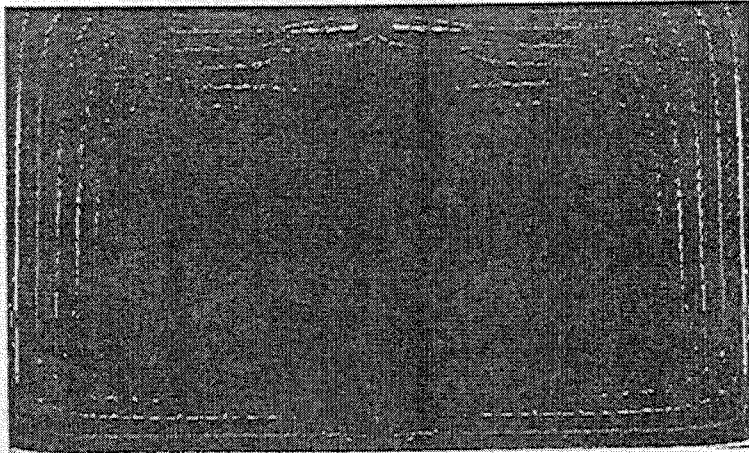


Fig.7 The relation between temperature and C2(gas)mole distribution



model size condition	
chamber	250mm×400mm
inlet	6mm
outlet	60mm
heat source	3mm×0.1mm
collector upper	10mm×120mm

Fig.8 Model of vertical flow chamber for simulation (a)



1.24 m/s

Fig.9. Simulation of helium gas flow in chamber(1L/min,7000°C)

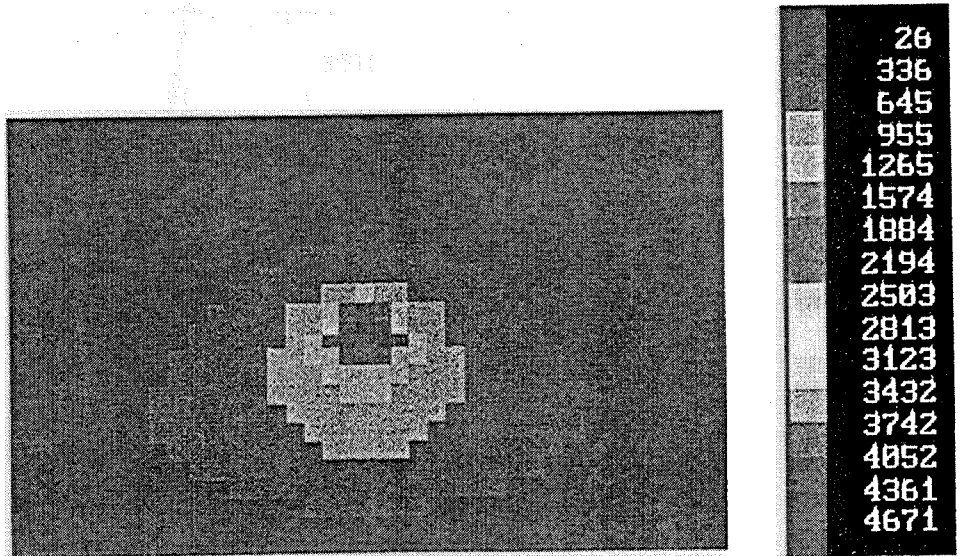


Fig.10. Simulation of temperature distribution in chamber(1L/min,7000°C)

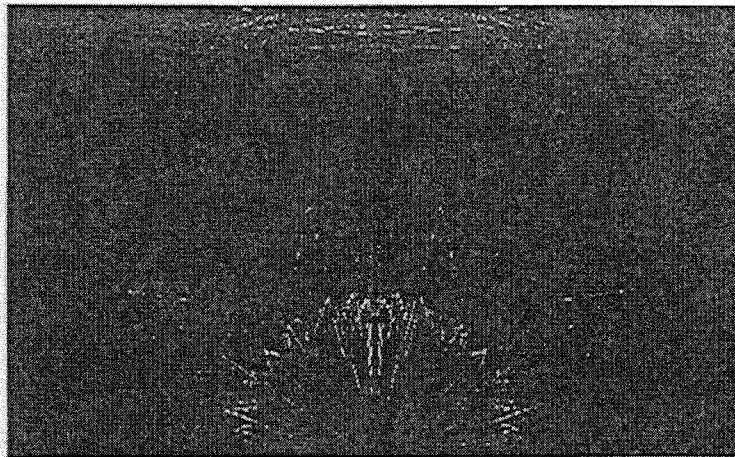


Fig.11 Simulation of helium gas flow in chamber(5L/min,7000°C)

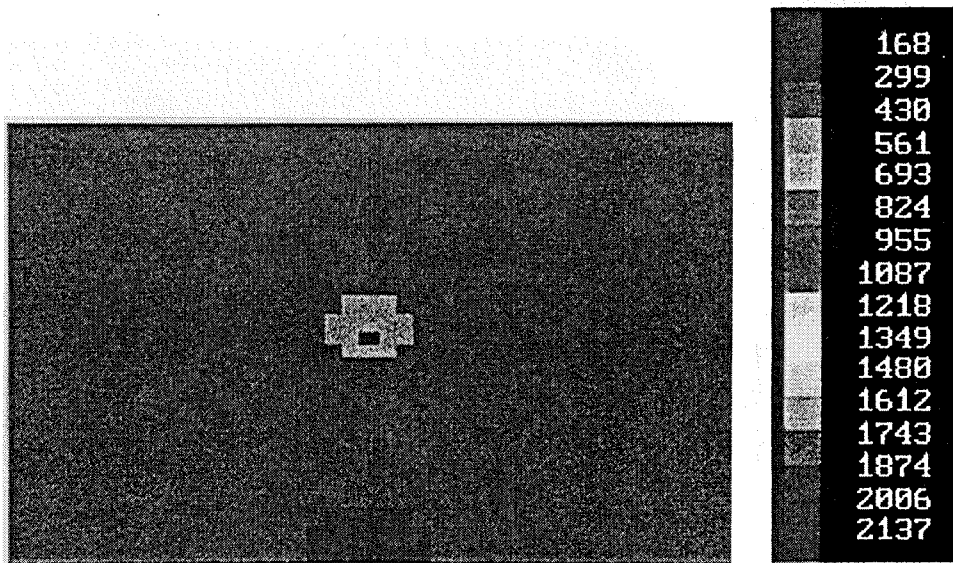
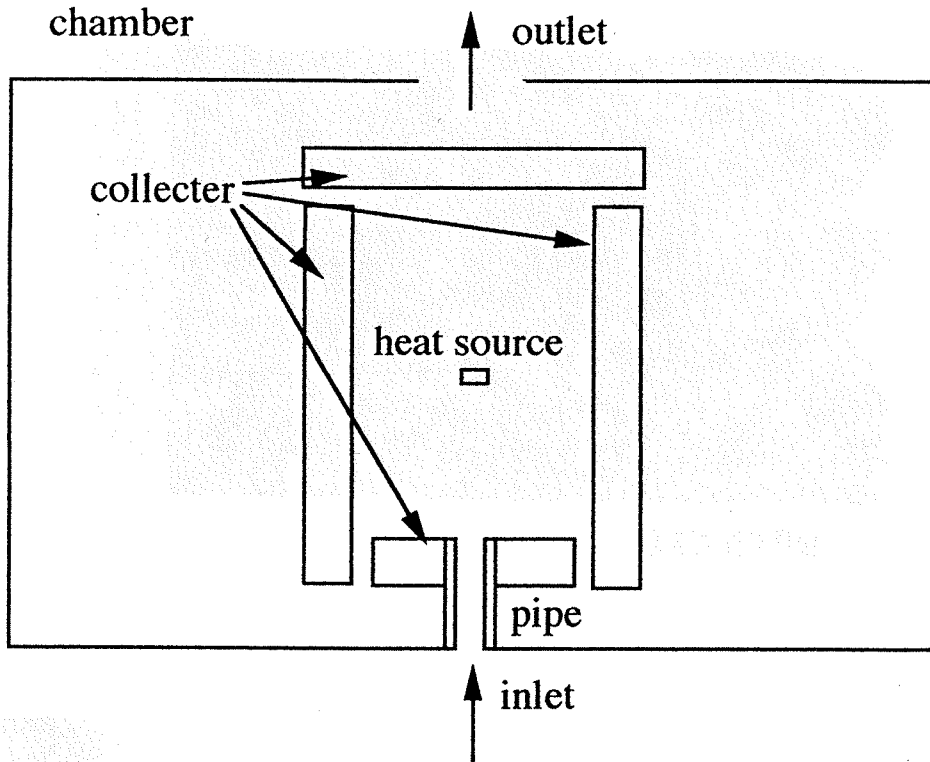


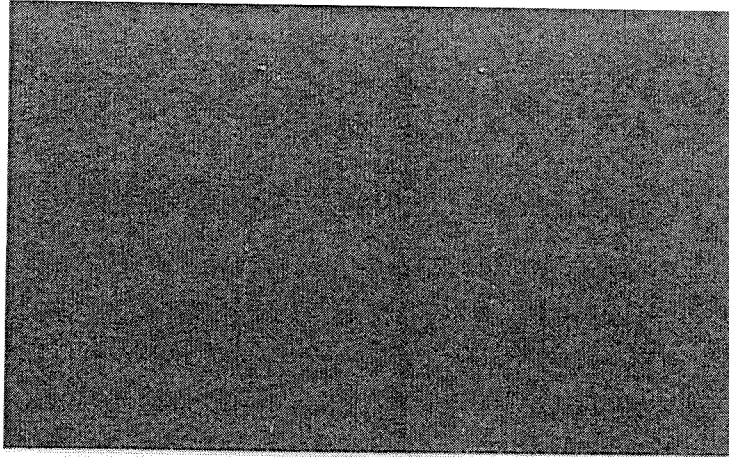
Fig.12 Simulation of temperature distribution in chamber(5L/min,7000°C)



model size condition

chamber		250mm×400mm
inlet		6mm
outlet		60mm
heat source		3mm×0.1mm
collector	upper	10mm×120mm
	side	10mm×200mm
	lower	10mm×98mm
	collector gap	1mm

Fig.13 Model of vertical flow chamber for simulation (b)



0.56 m/s

Fig.14. Simulation of helium gas flow in chamber(1L/min,7000°C)

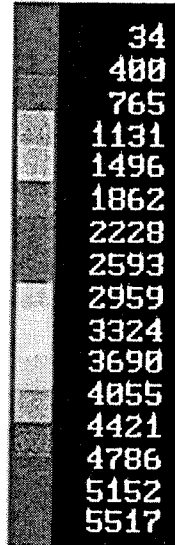
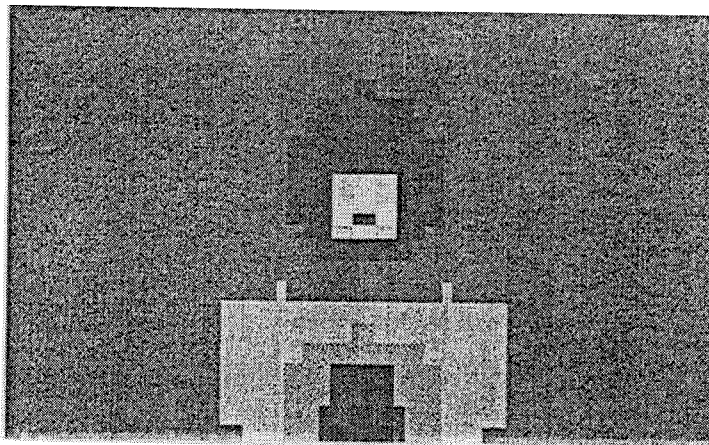
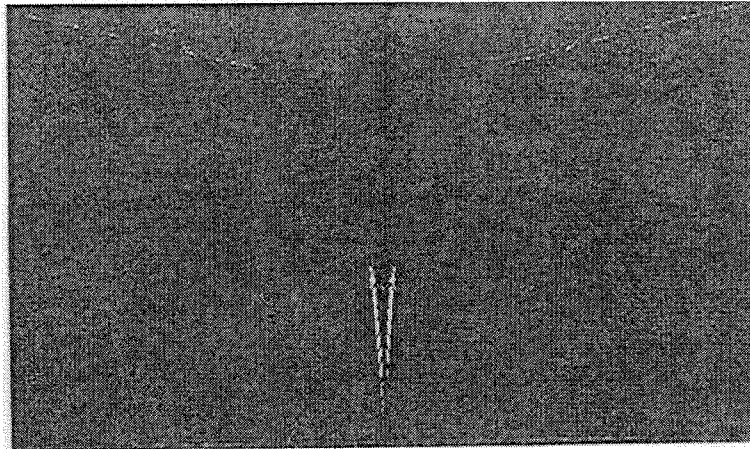


Fig.15: Simulation of temperature distribution in chamber(1L/min,7000°C)



0.02 m/s

Fig.16 Simulation of helium gas flow in chamber(5L/min,7000°C)

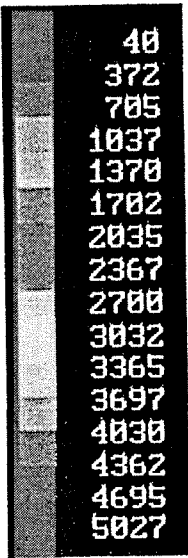
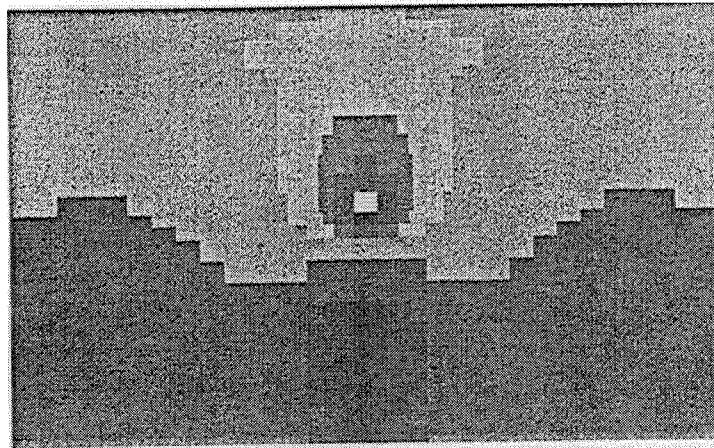
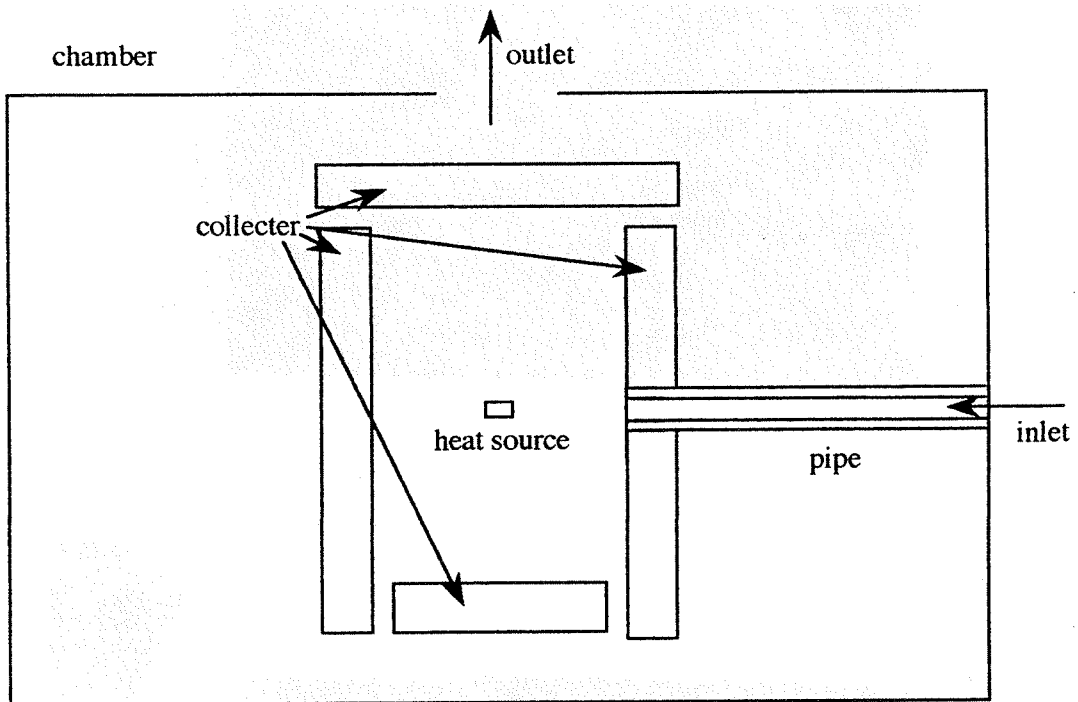


Fig.17 Simulation of temperature distribution in chamber(5L/min,7000°C)



model size condition		
chamber		250mm×400mm
inlet		6mm
outlet		60mm
heat source		3mm×0.1mm
collector	upper	10mm×120mm
	side	10mm×200mm
	lower	10mm×98mm
	collector gap	1mm

Fig.18 Model of coaxial flow chamber for simulation

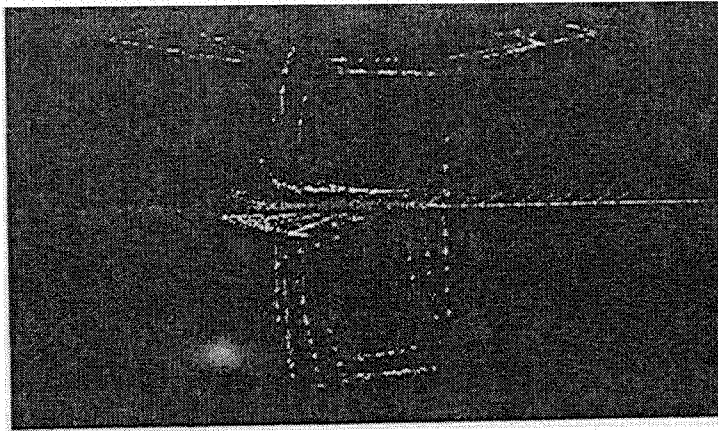


Fig.19. Simulation of helium gas flow in chamber(1L/min,7000°C)

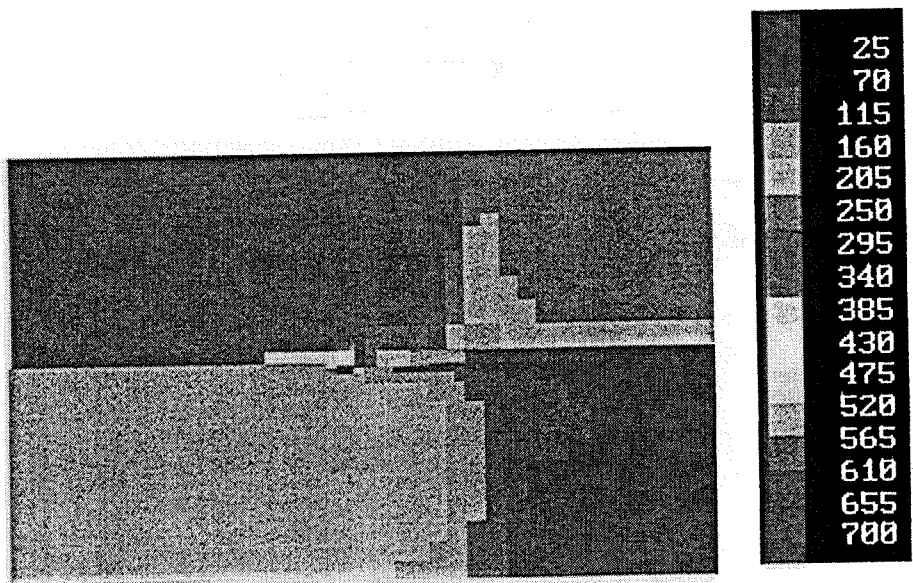


Fig.20' Simulation of temperature distribution in chamber(1L/min,7000°C)

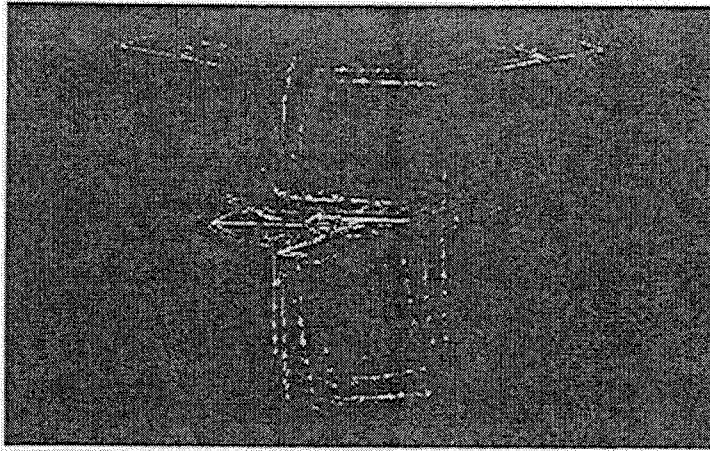


Fig.21 Simulation of heliumu gas flow in chamber(5L/min,7000°C)

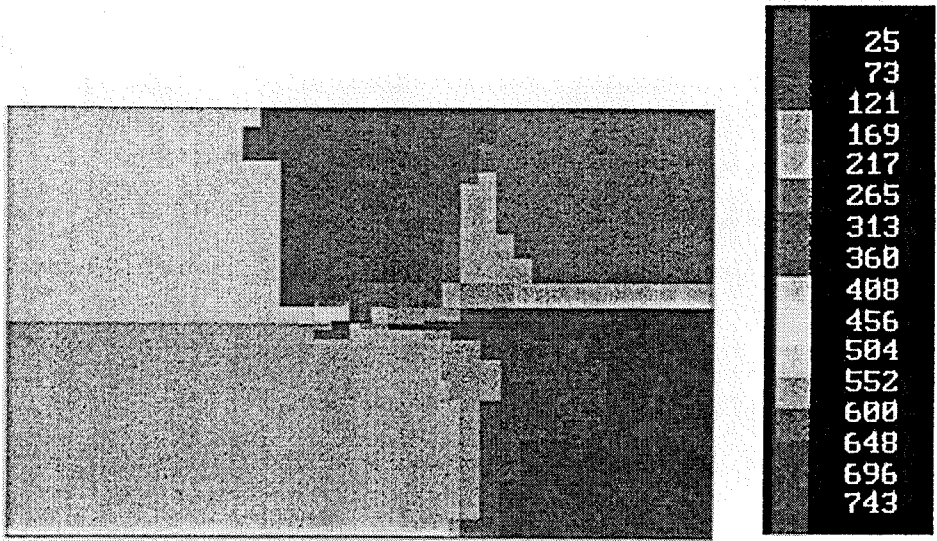
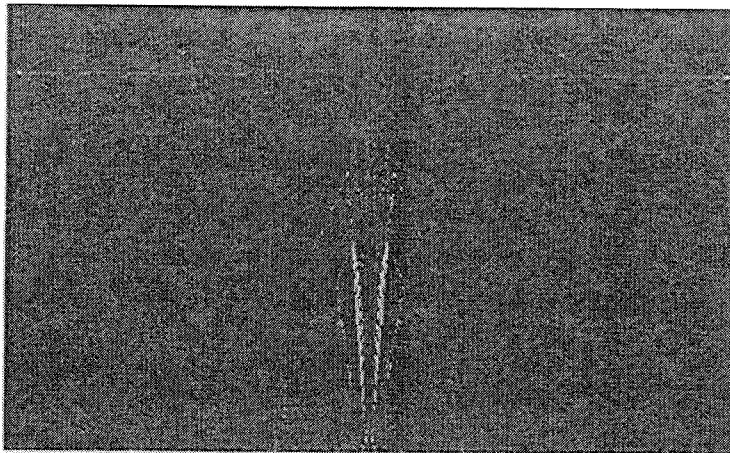


Fig.22 Simulation of temperature distribution in chamber(5L/min,7000°C)



0.51 m/s

Fig.23 Simulation of helium gas flow in chamber(5L/min,3000°C)

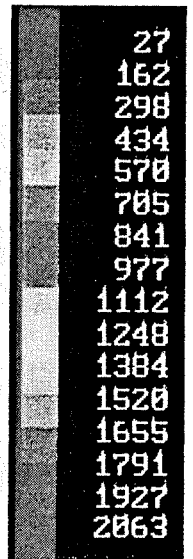
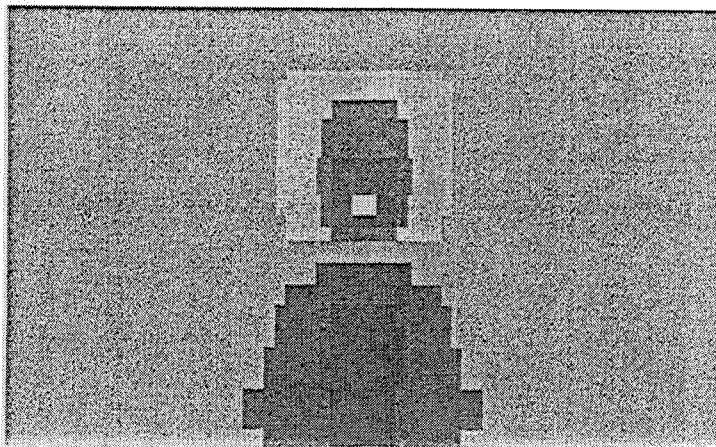


Fig.24 Simulation of temperature distribution in chamber(5L/min,3000°C)

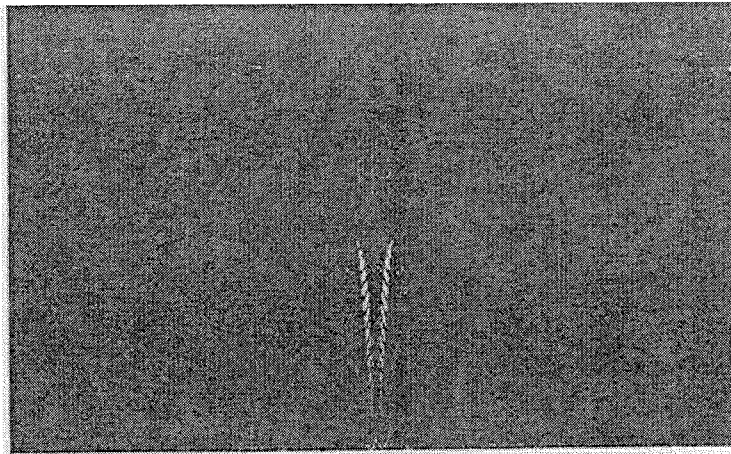


Fig.25. Simulation of helium gas flow in chamber(5L/min,5000°C)

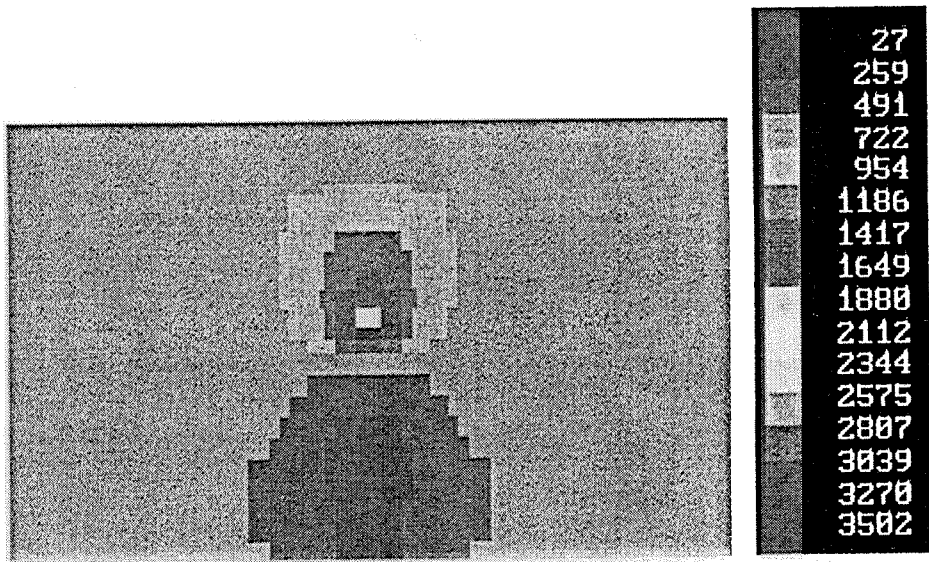
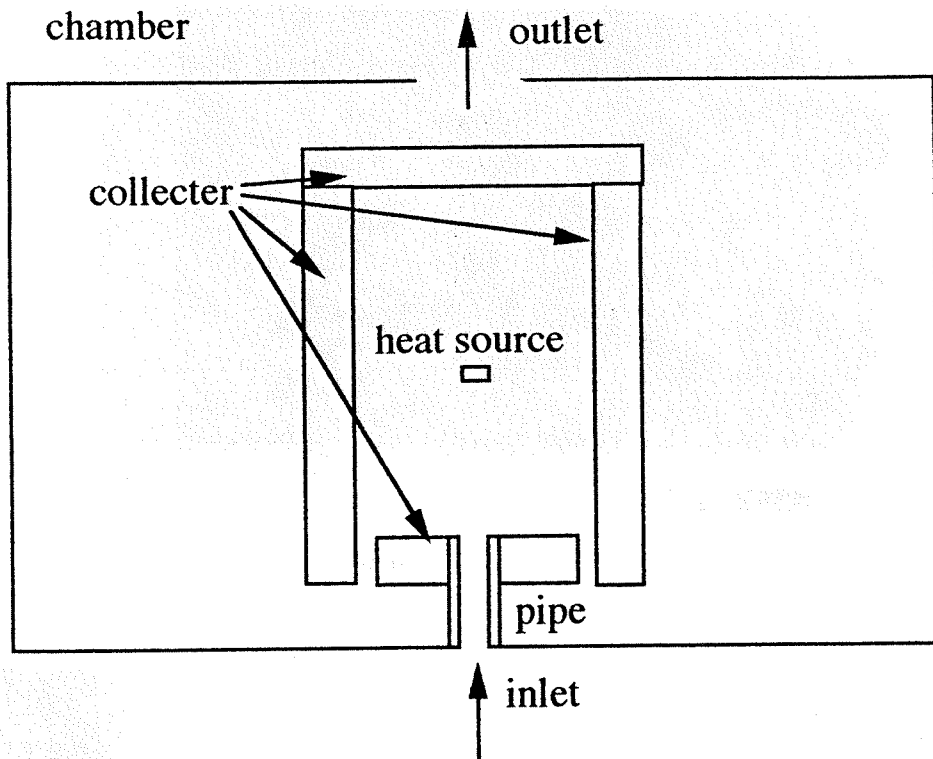


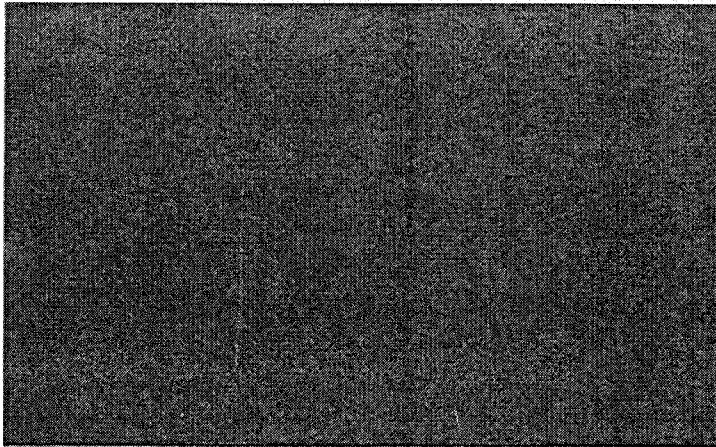
Fig.26 Simulation of temperature distribution in chamber(5L/min,5000°C)



model size condition

chamber		250mm×400mm
inlet		6mm
outlet		60mm
heat source		3mm×0.1mm
collector	upper	10mm×120mm
	side	10mm×200mm
	lower	10mm×98mm
	collector gap	1mm

Fig.27 Model of vertical flow chamber for simulation (d)



0.50 m/s

Fig.28: Simulation of helium gas flow in chamber(1L/min,7000°C)

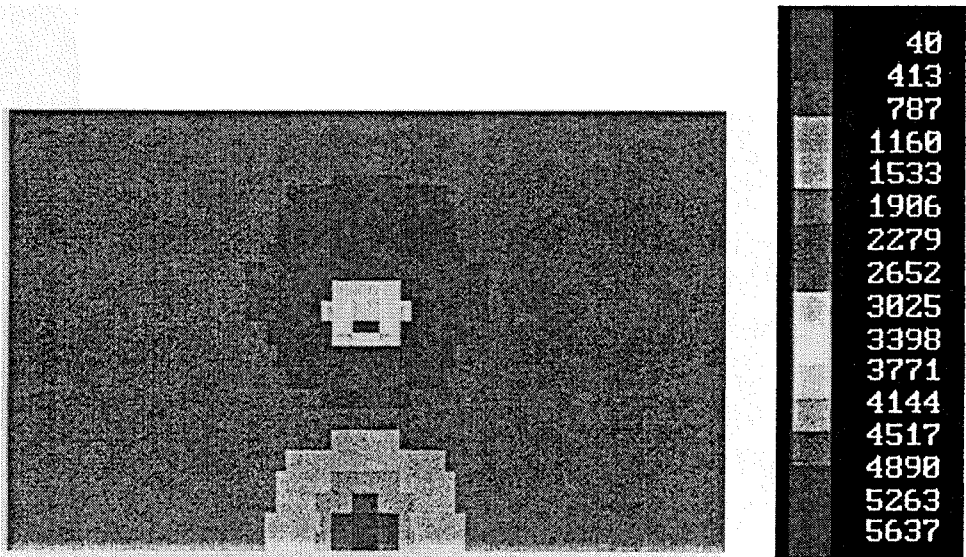


Fig.29: Simulation of temperature distribution in chamber(1L/min,7000°C)

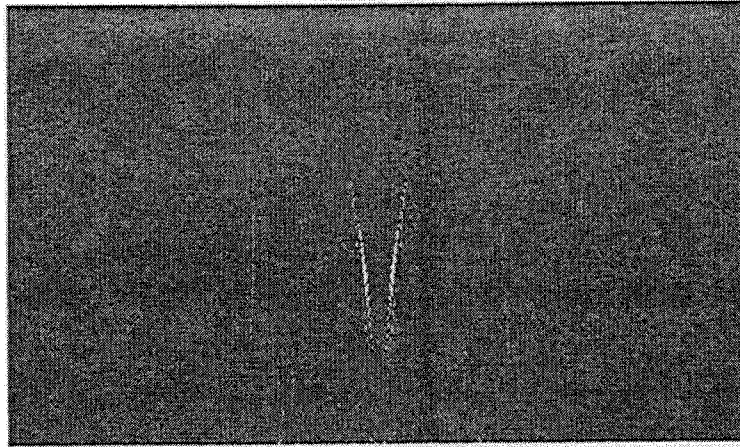


Fig.30 Simulation of helium gas flow in chamber(5L/min,7000°C)

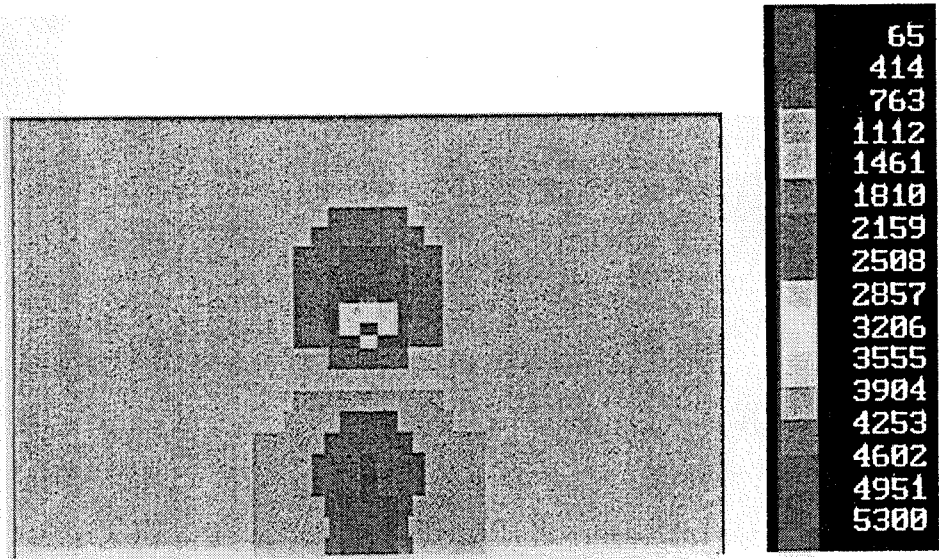


Fig.31 Simulation of temperature distribution in chamber(5L/min,7000°C)

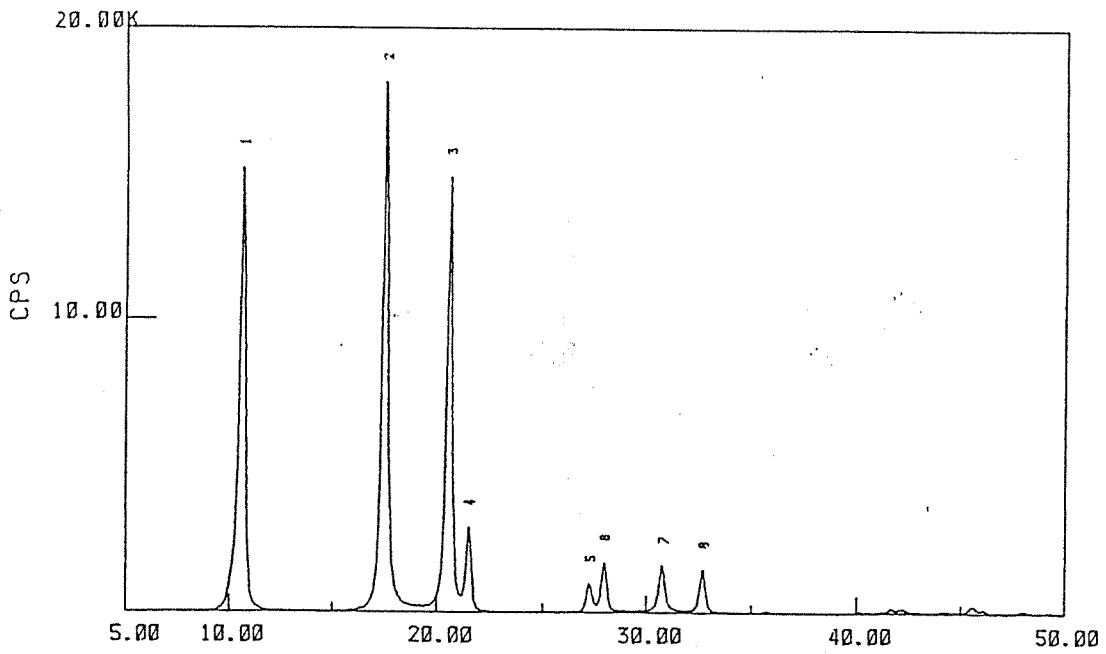


Fig.32 X-ray diffraction patterns of C60

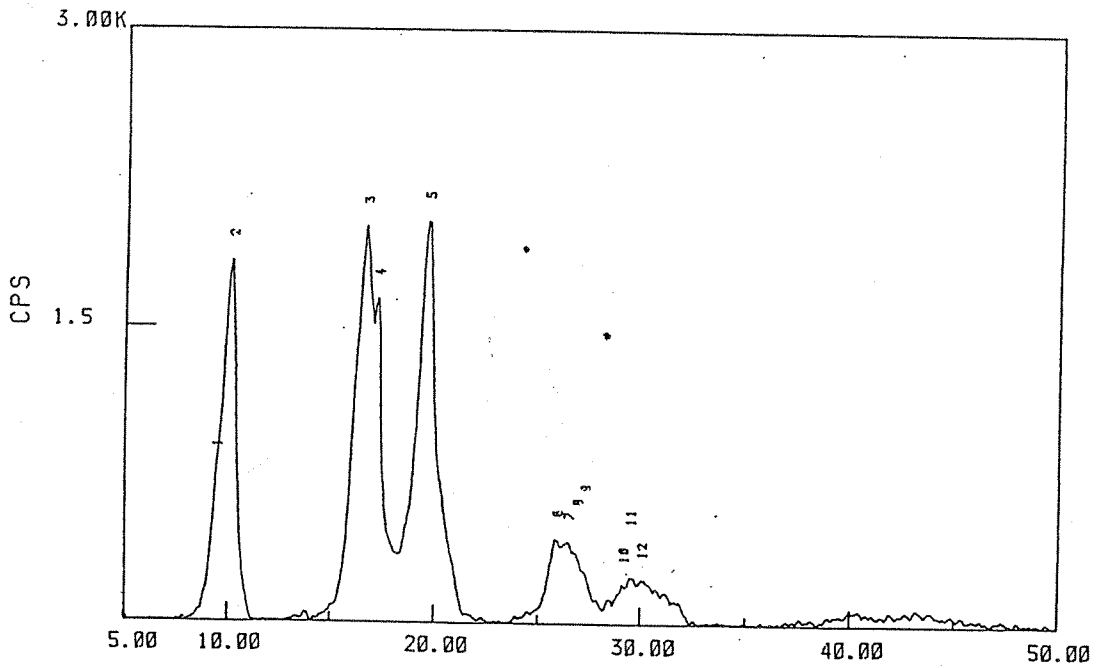


Fig.33 X-ray diffraction patterns of C70

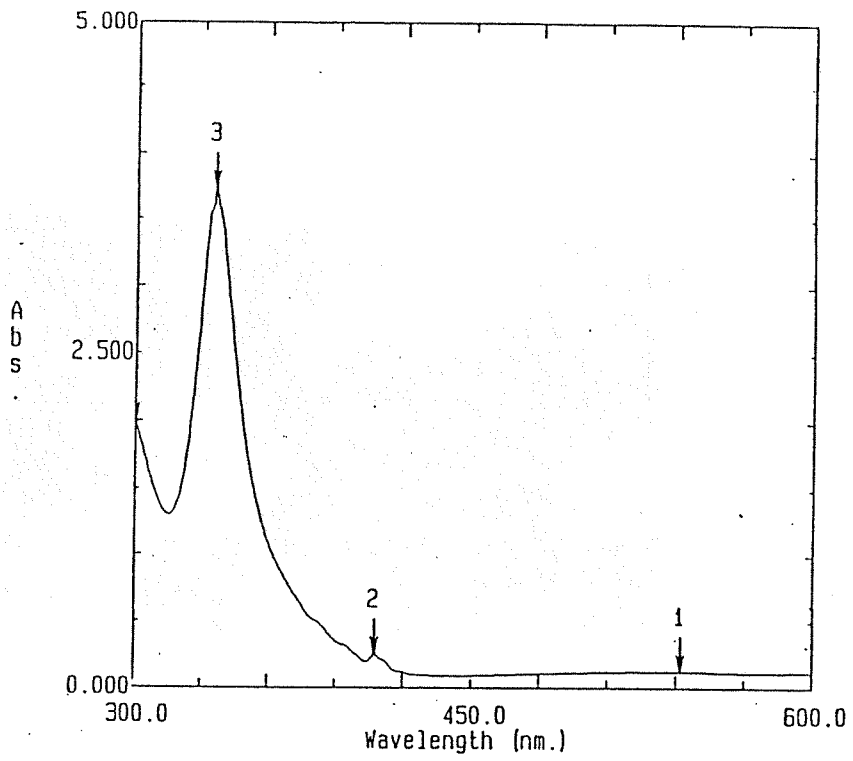


Fig.34 Ultraviolet absorption spectrum of C60

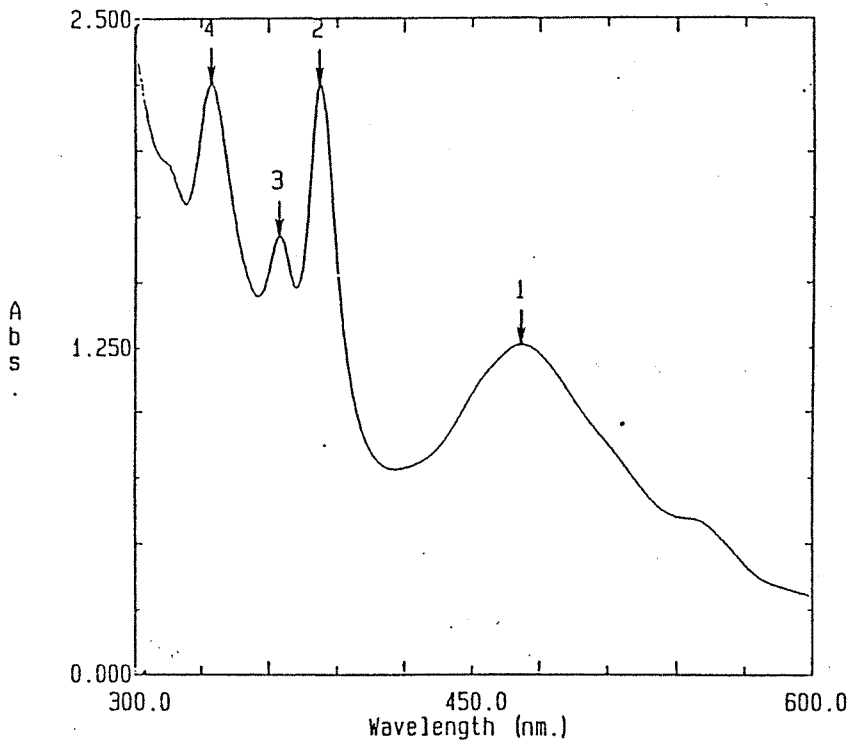


Fig.35 Ultraviolet absorption spectrum of C70

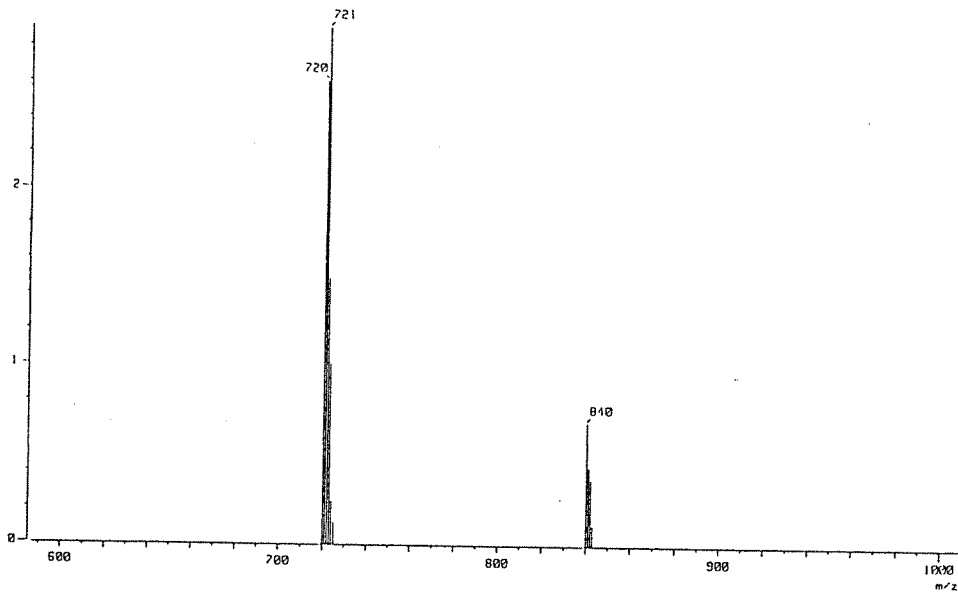


Fig.36 Mass spectrum of research materials

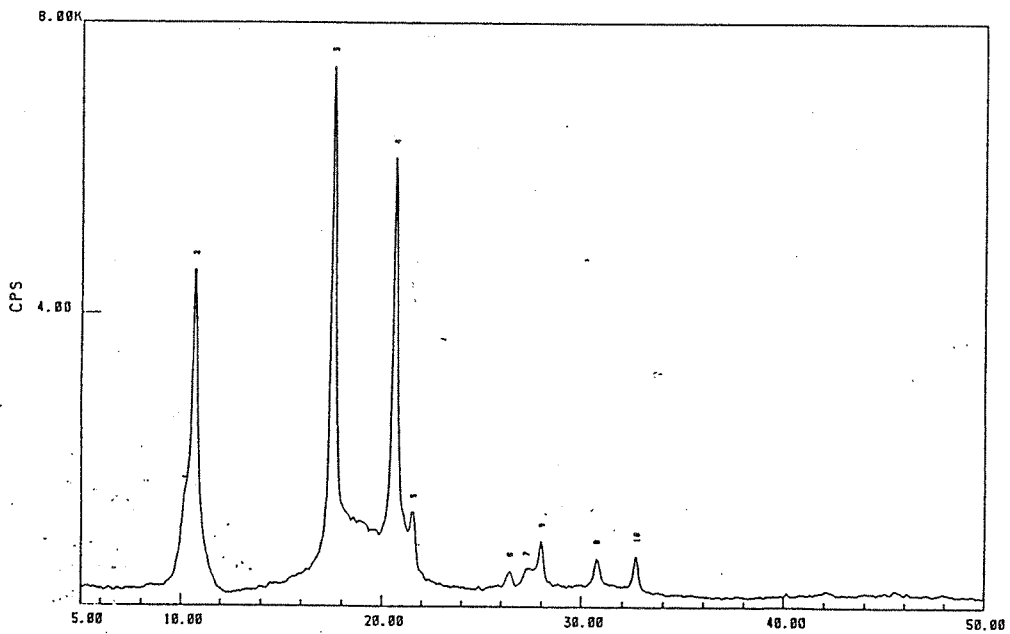


Fig.37 X-ray diffraction patterns of research materials

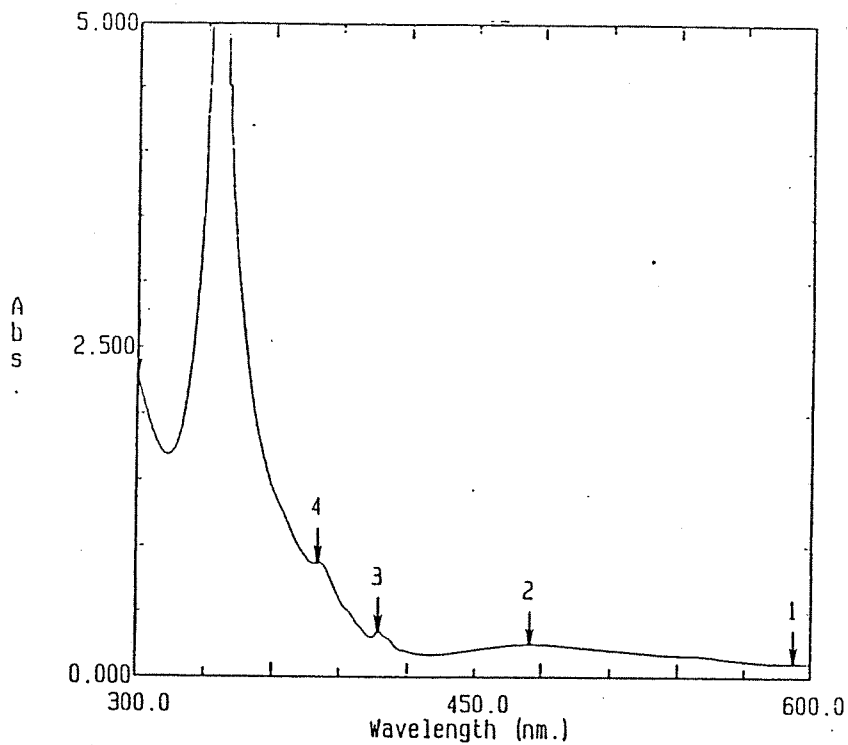


Fig.38 Ultraviolet absorption spectrum of research materials

Tab.1 2θ and lattice distance of C₆₀, C₇₀ and research materials

		C 60	C 70	research materials	
2θ	111	10.66	10.16	10.18	10.7
	220	17.56	16.64	17.58	
	311	20.64	19.62	20.64	
lattice distance	111	14.36	15.07	15.04	14.31
	220	14.27	15.06	14.26	
	311	14.26	15.00	14.26	

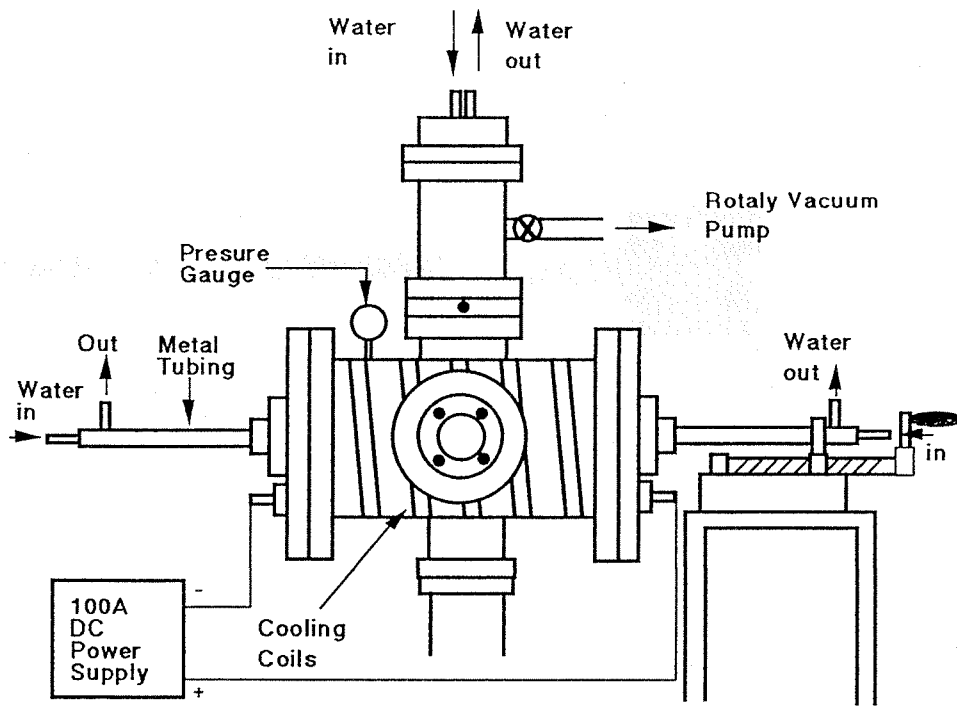


Fig.39 Schematic diagram of extended arc reactor

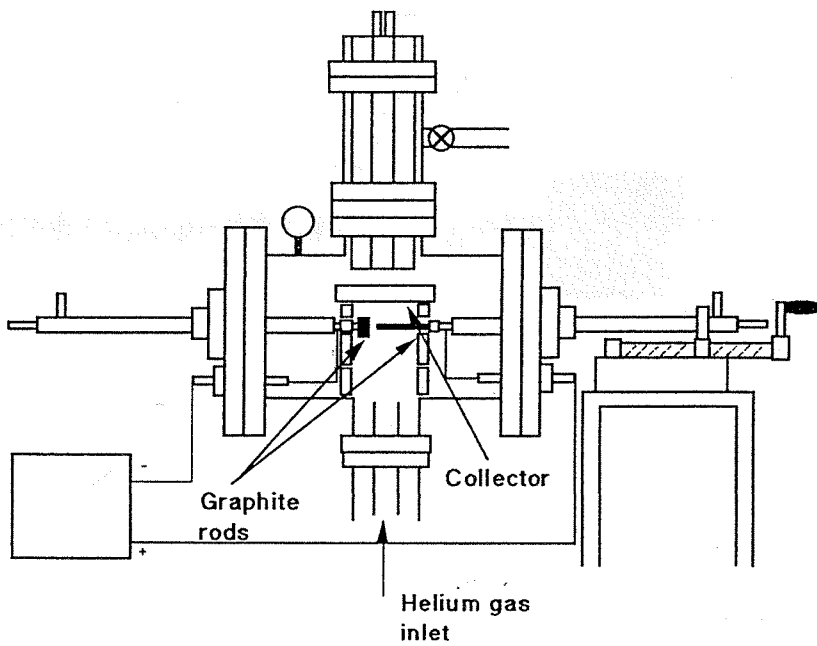


Fig.40 Cross-sectional view of the reactor

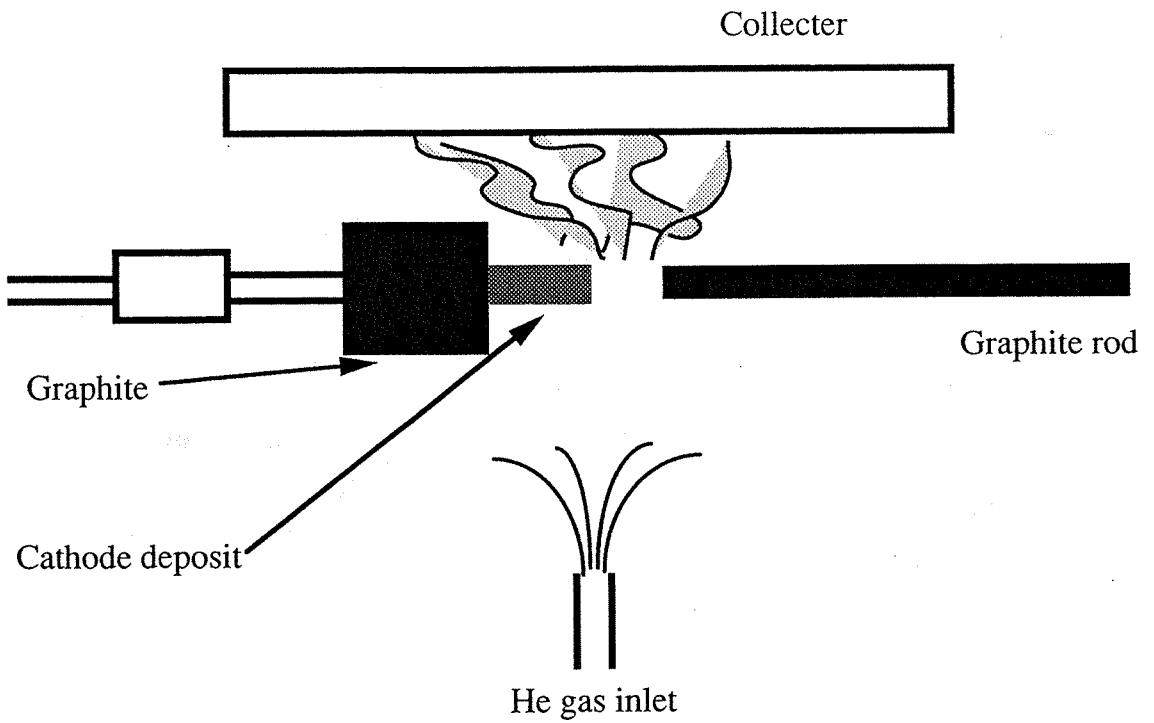


Fig.41 Schematic diagram of experimental apparatus(a) (close-up)

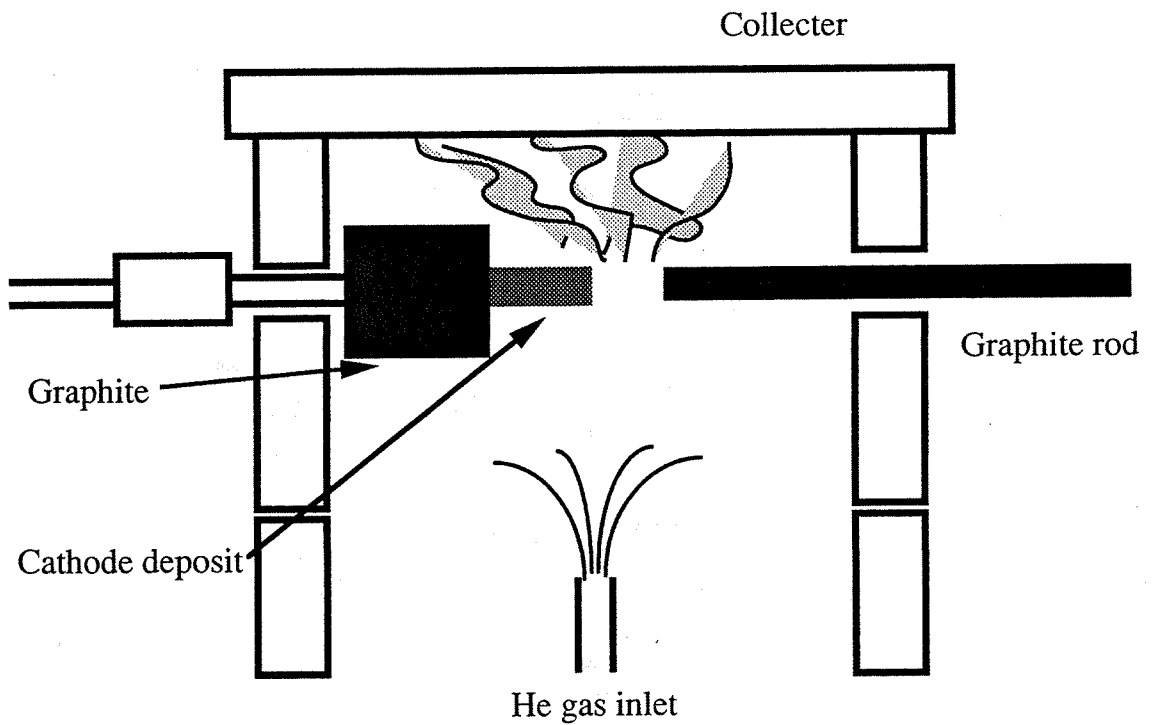


Fig.42. Schematic diagram of experimental apparatus(b) (close-up)

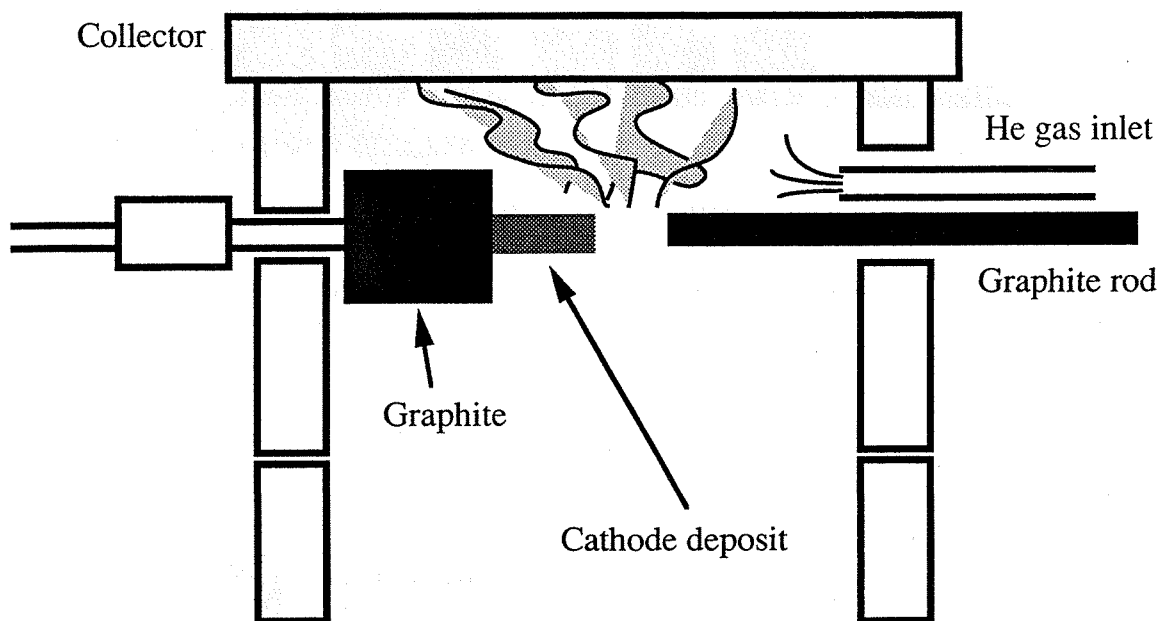


Fig.43: Schematic diagram of experimental apparatus(c) (close-up)

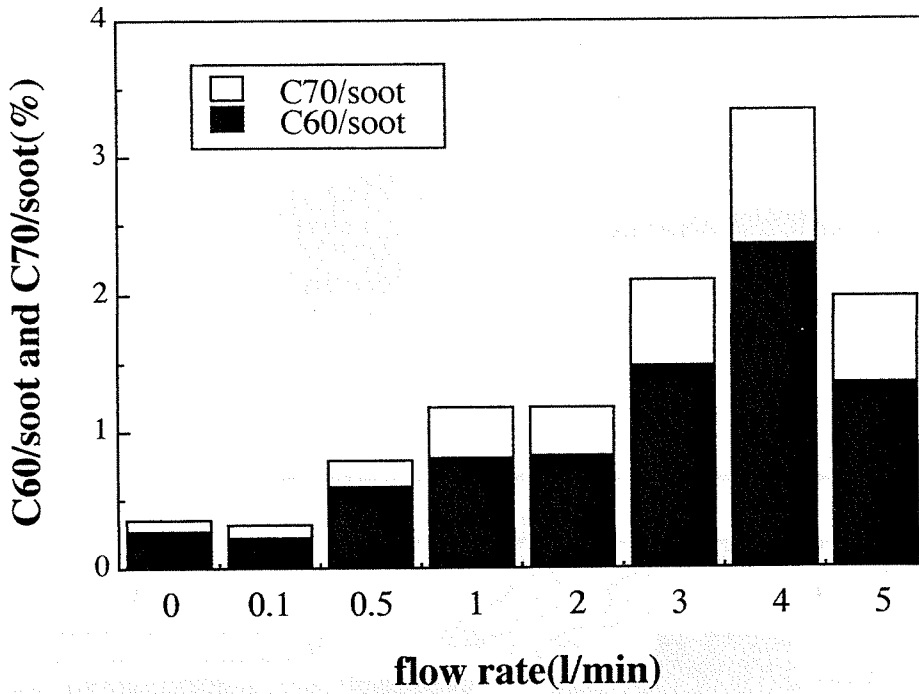


Fig.44 Effect of helium coaxial flow on the concentration of C60 and C70 in soot

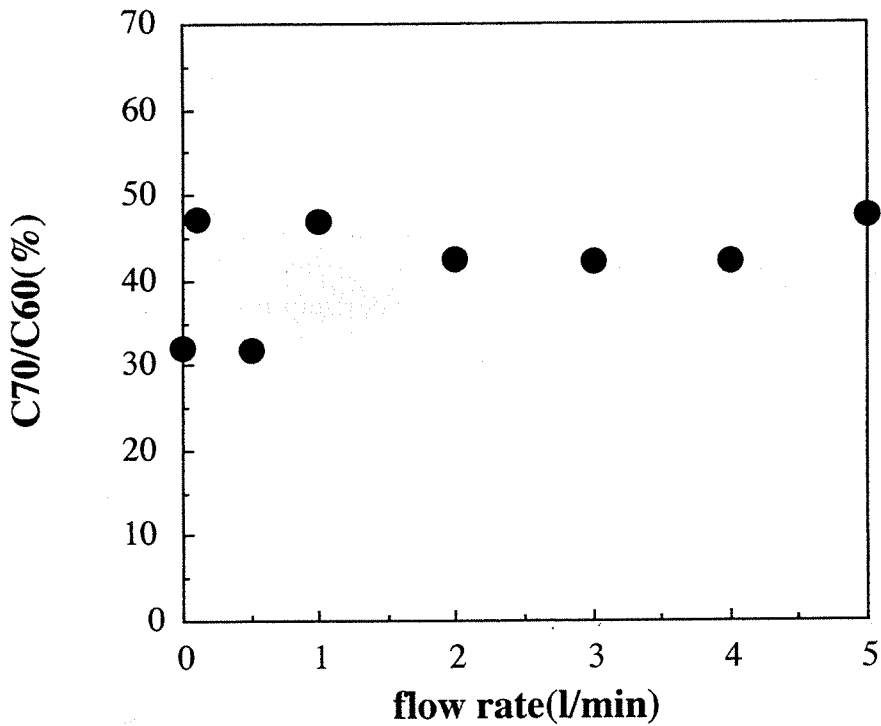


Fig.45 Effect of helium coaxial flow on C70/C60

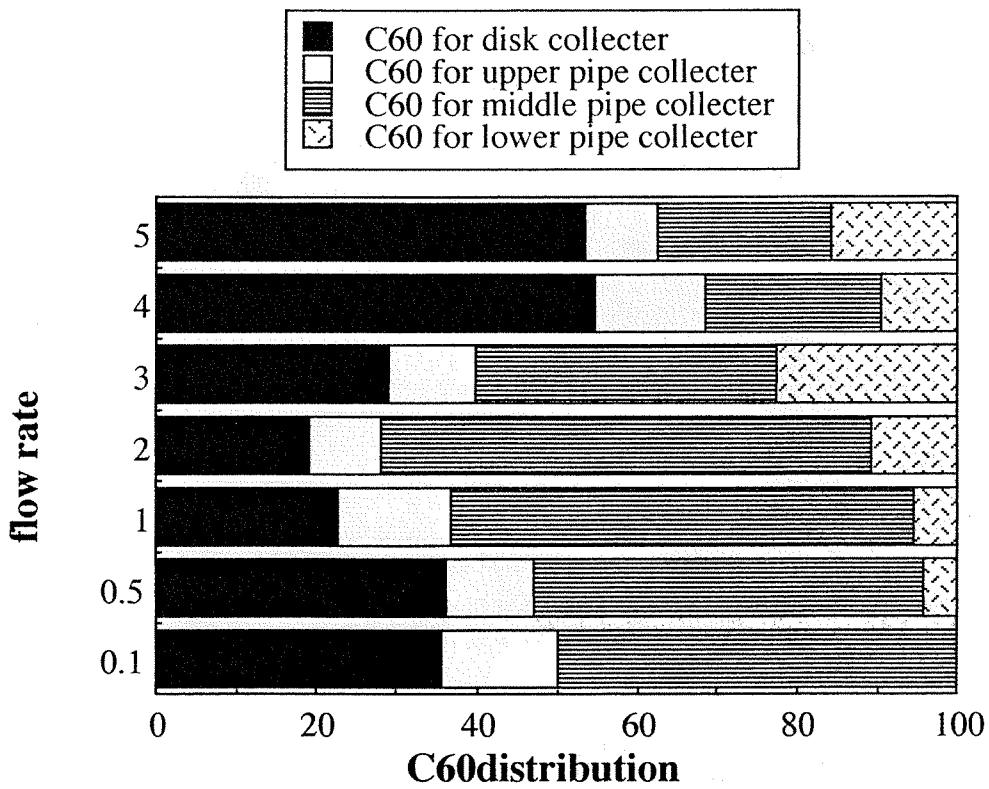


Fig.46 The distribution of C60 for each collector

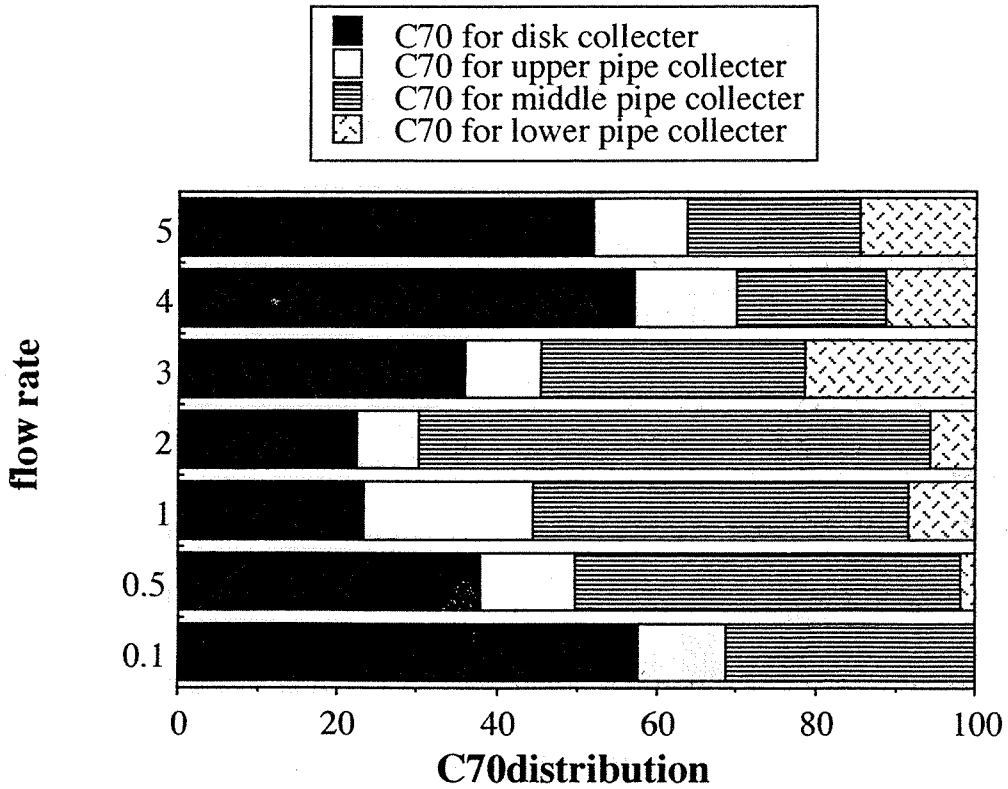


Fig.47 The distribution of C70 for each collector

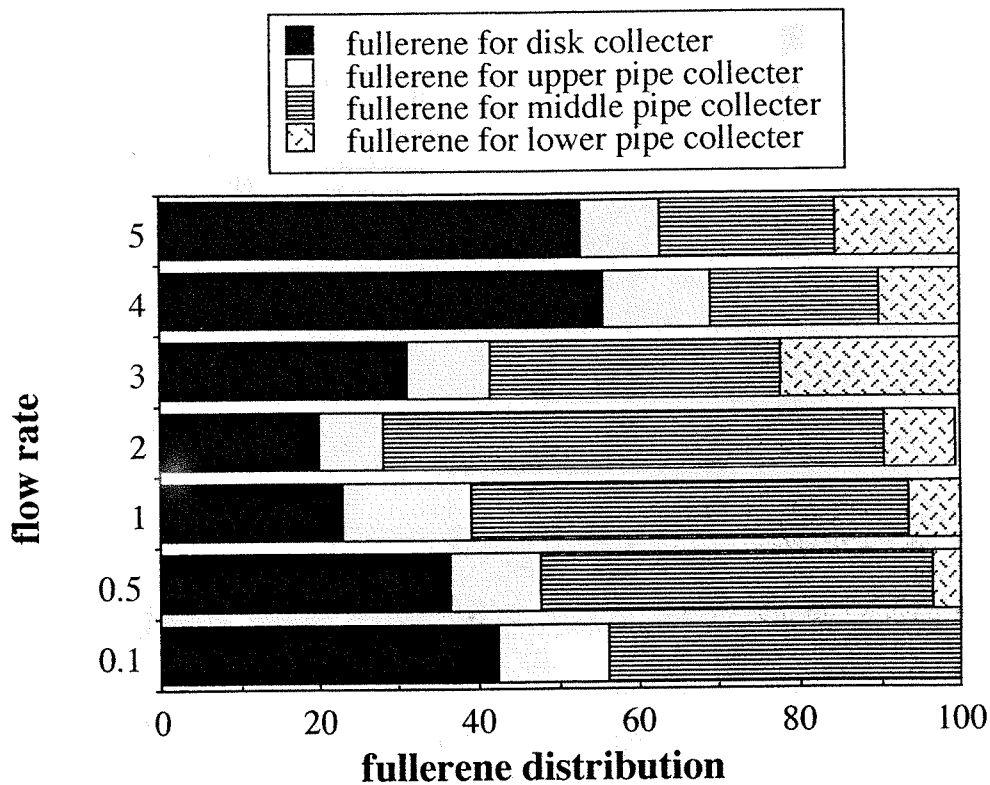


Fig.48 The distribution of fullerene for each collector

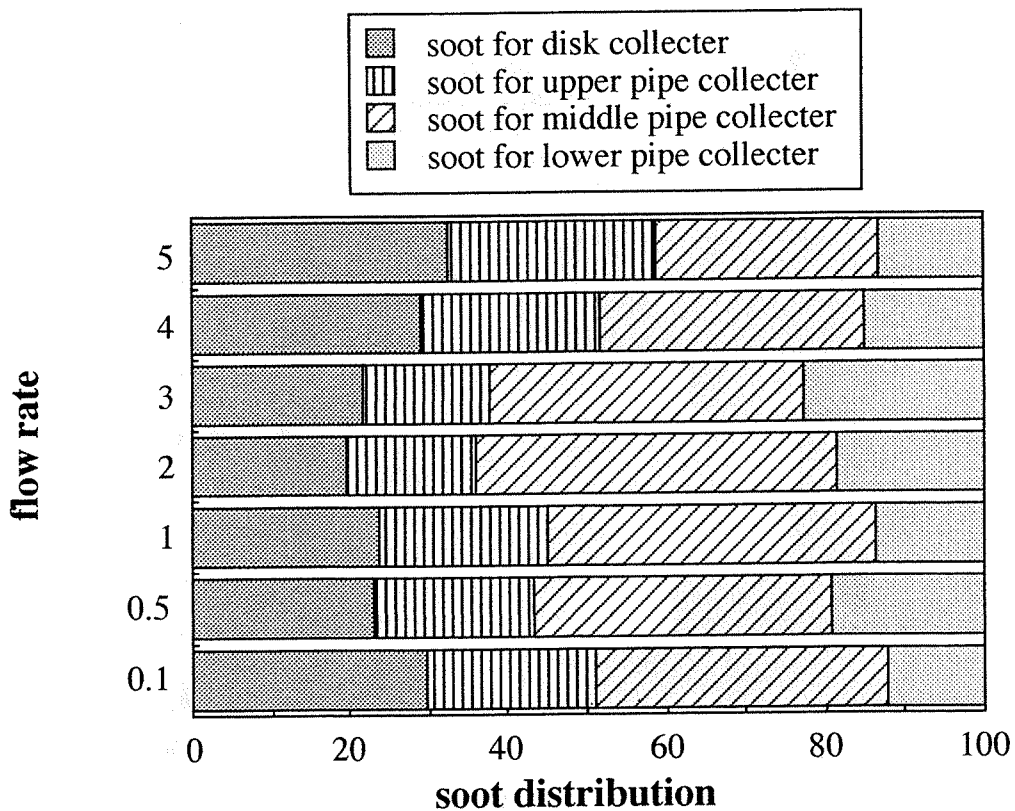


Fig.49 The distribution of soot for each collector

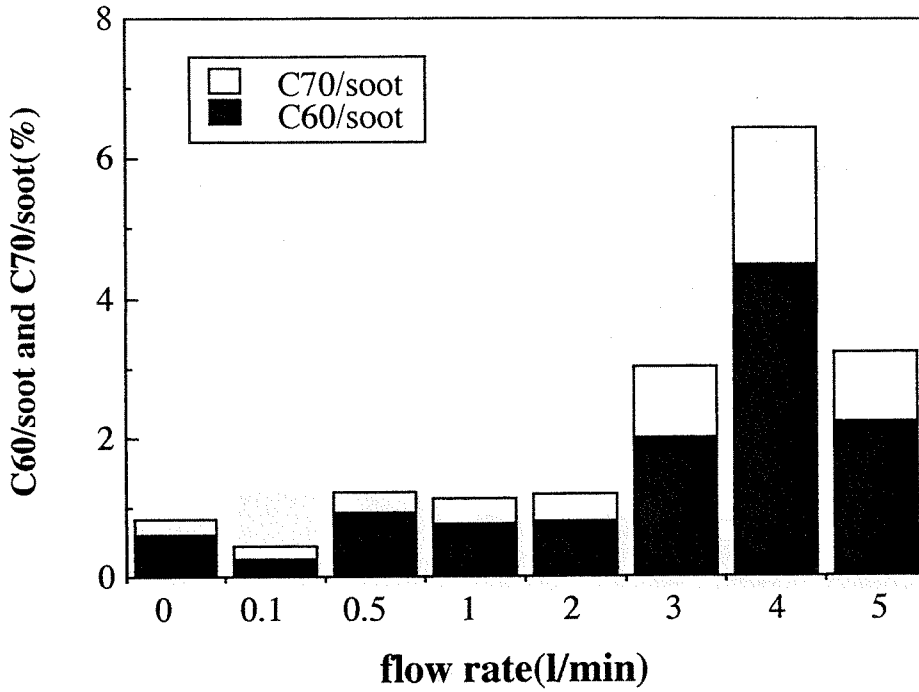


Fig.50 Effect of helium coaxial flow on the concentration of C60 and C70 in soot for disk collector

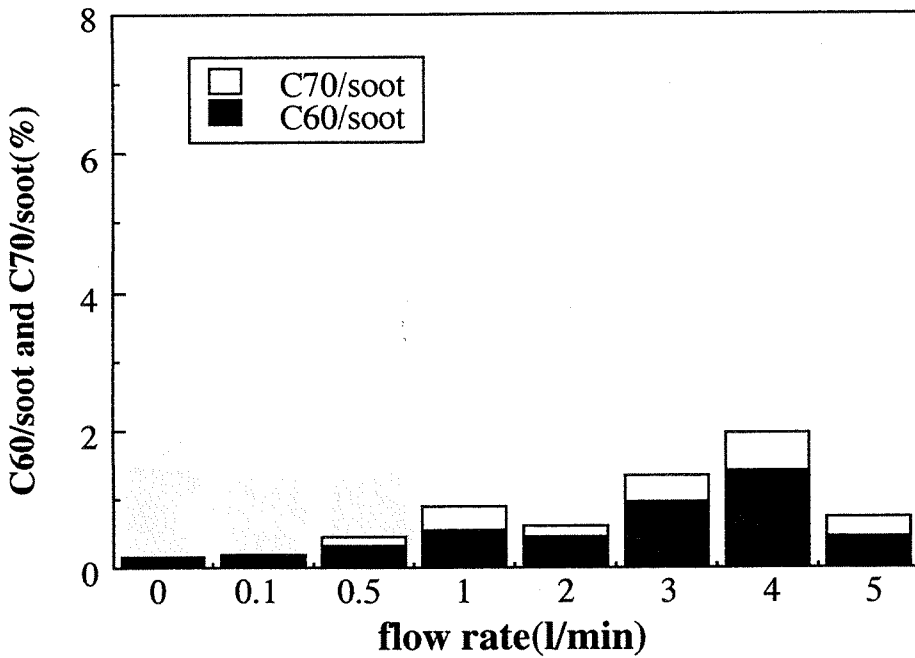


Fig.51 Effect of helium coaxial flow on the concentration of C60 and C70 in soot for upper pipe collector

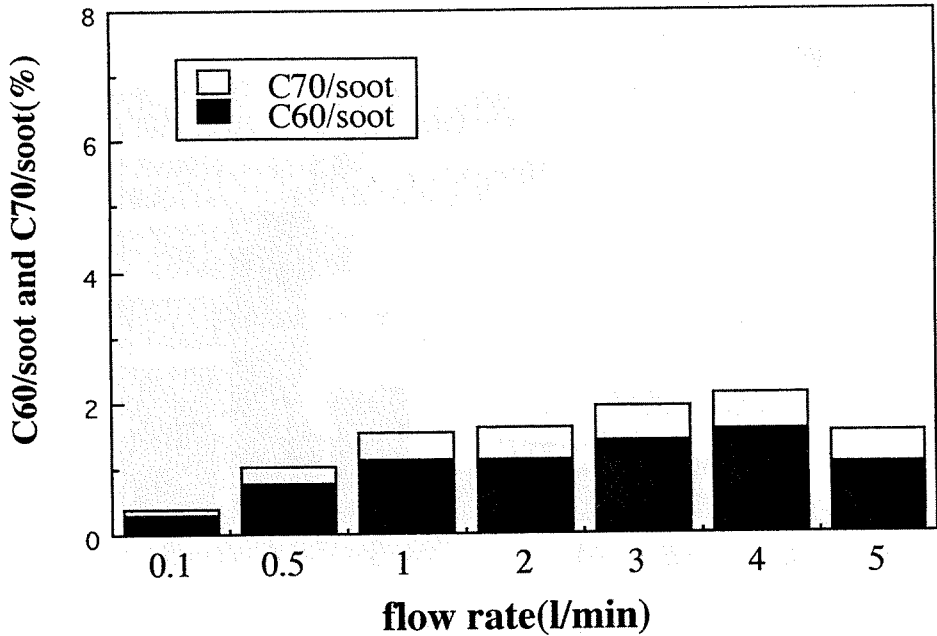


Fig.52 Effect of helium coaxial flow on the concentration of C60 and C70 in soot for middle pipe collector

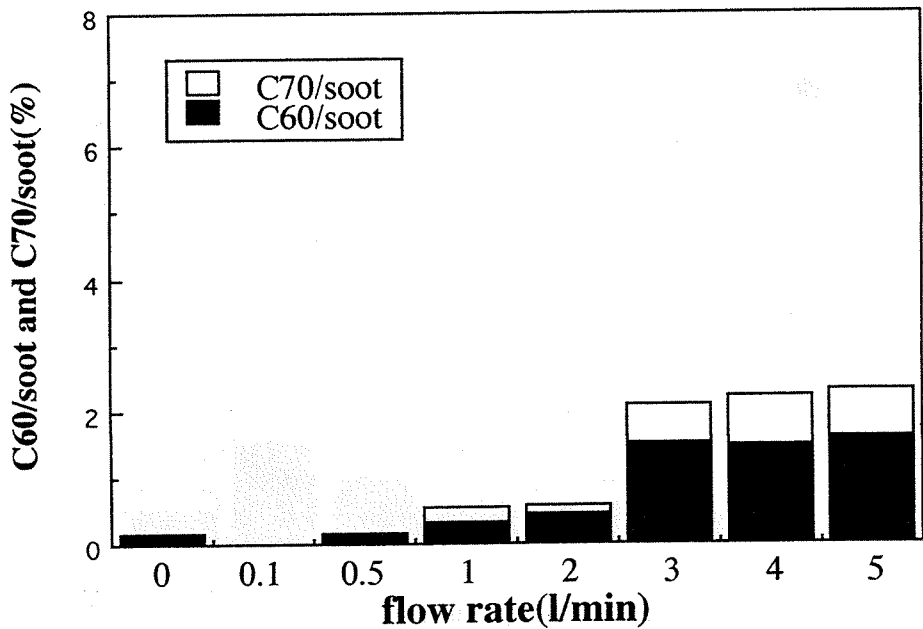


Fig.53 Effect of helium coaxial flow on the concentration of C60 and C70 in soot for lower pipe collector

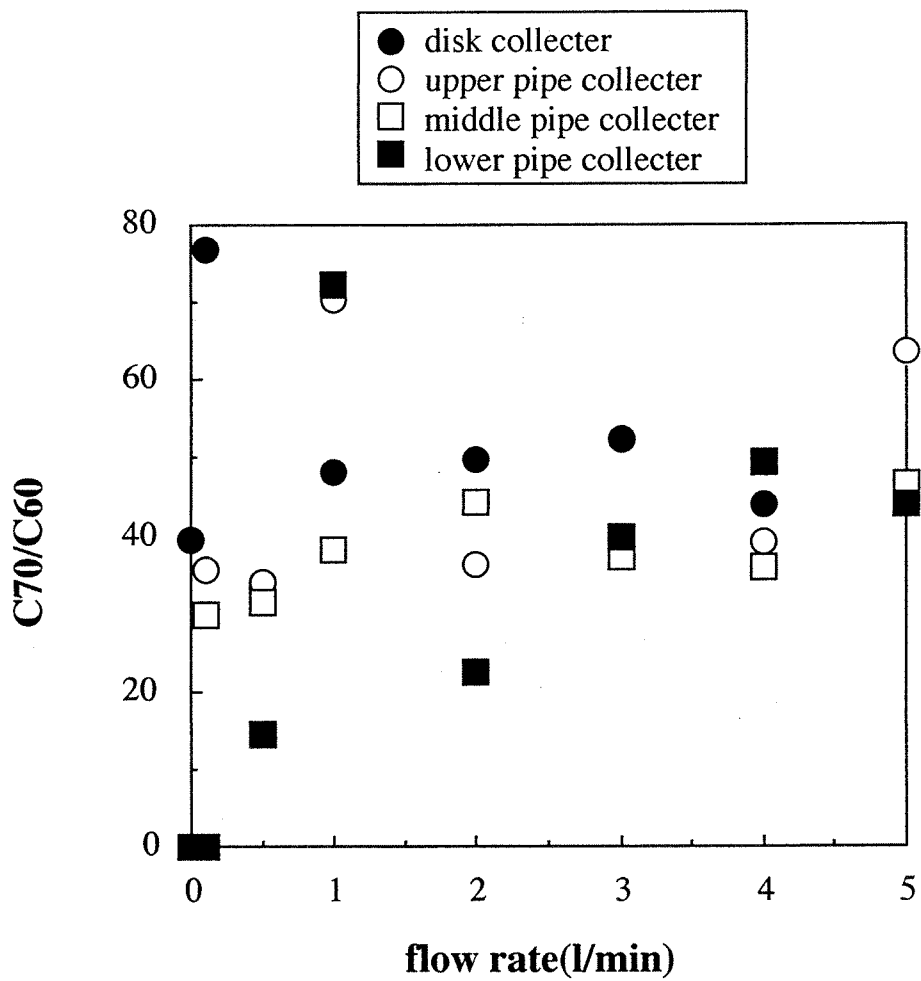


Fig.54: Effect of helium coaxial flow on C70/C60 in soot for each collector

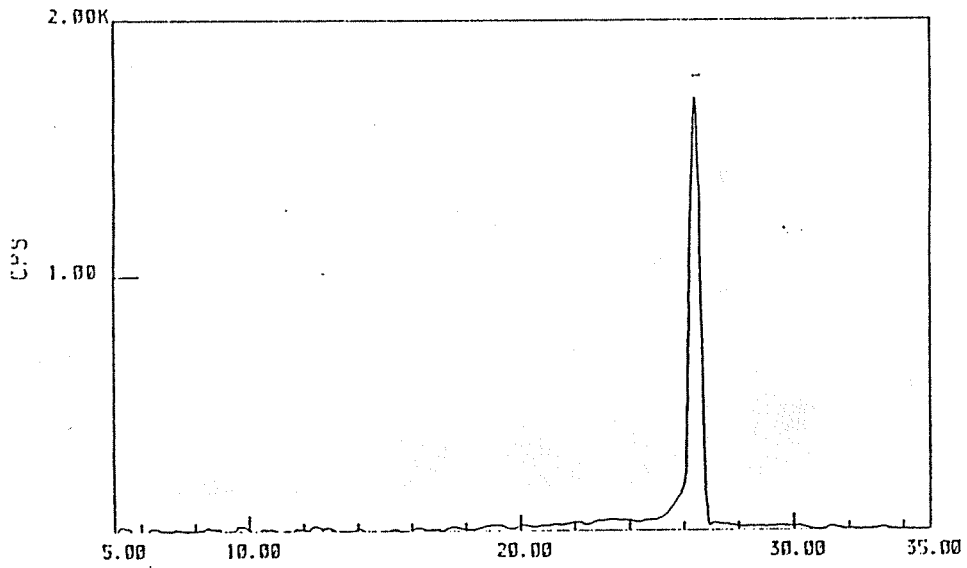


Fig.55: X-ray diffraction patterns of cathode deposit

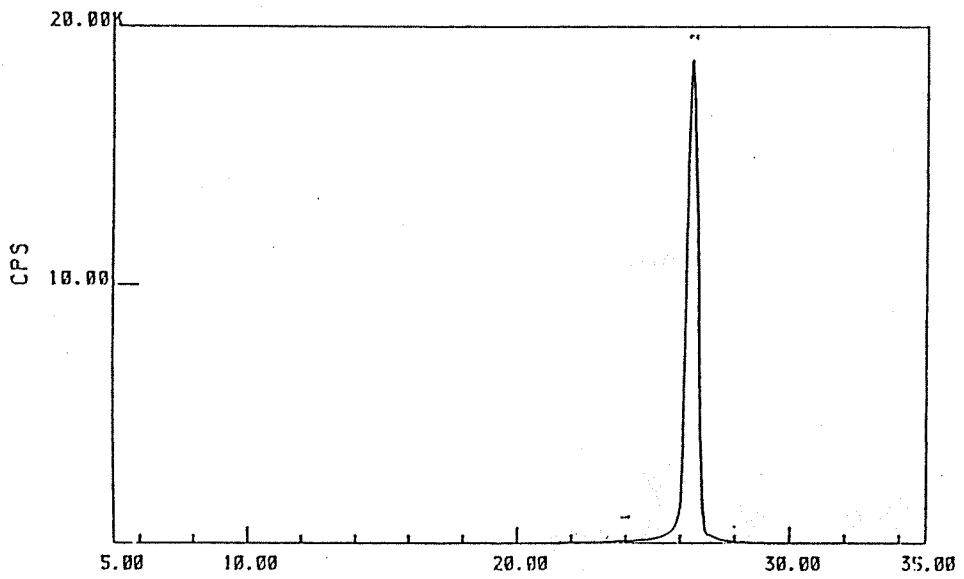


Fig.56 X-ray diffraction patterns of graphite

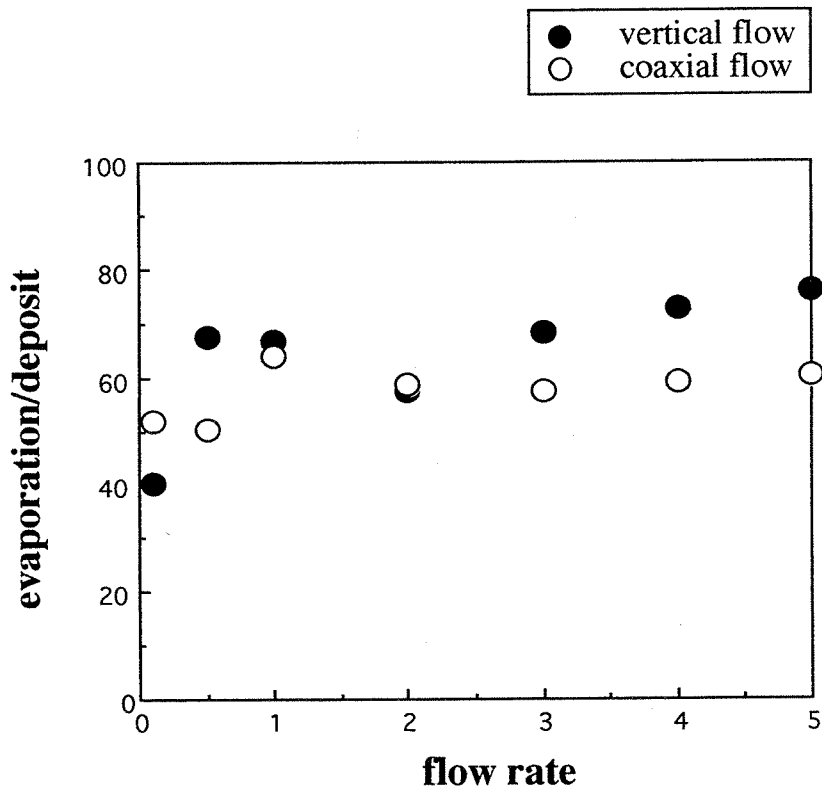


Fig.57 Effect of helium flow pattern on the evaporation rate

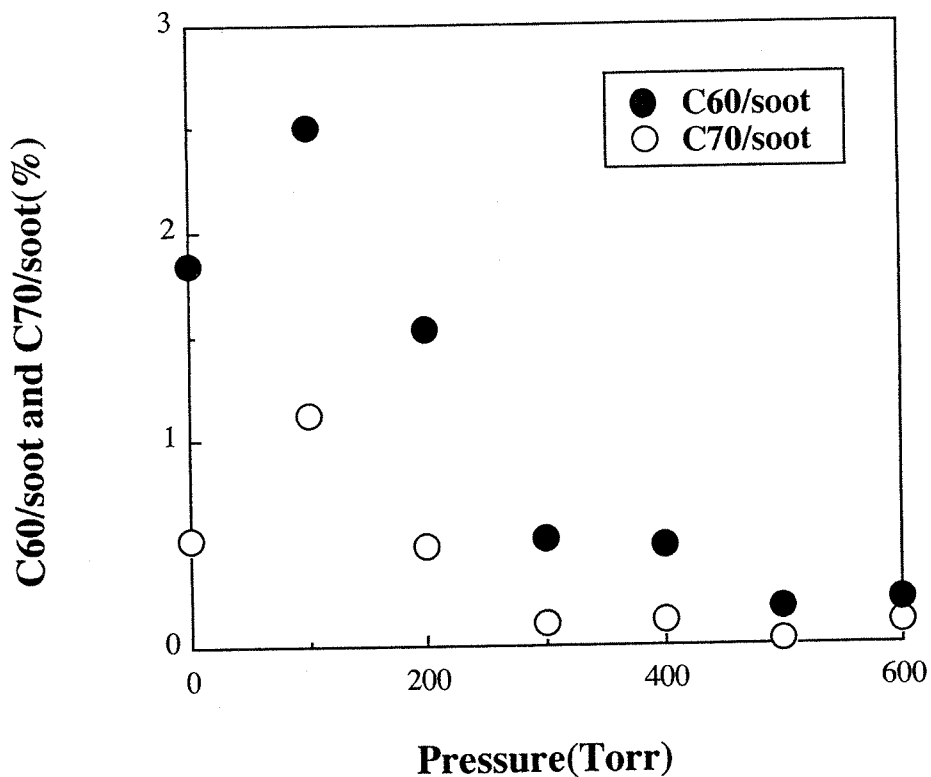


Fig.58 Relation between pressure and the concentration of C60 and C70 in soot(60A,5L/min)

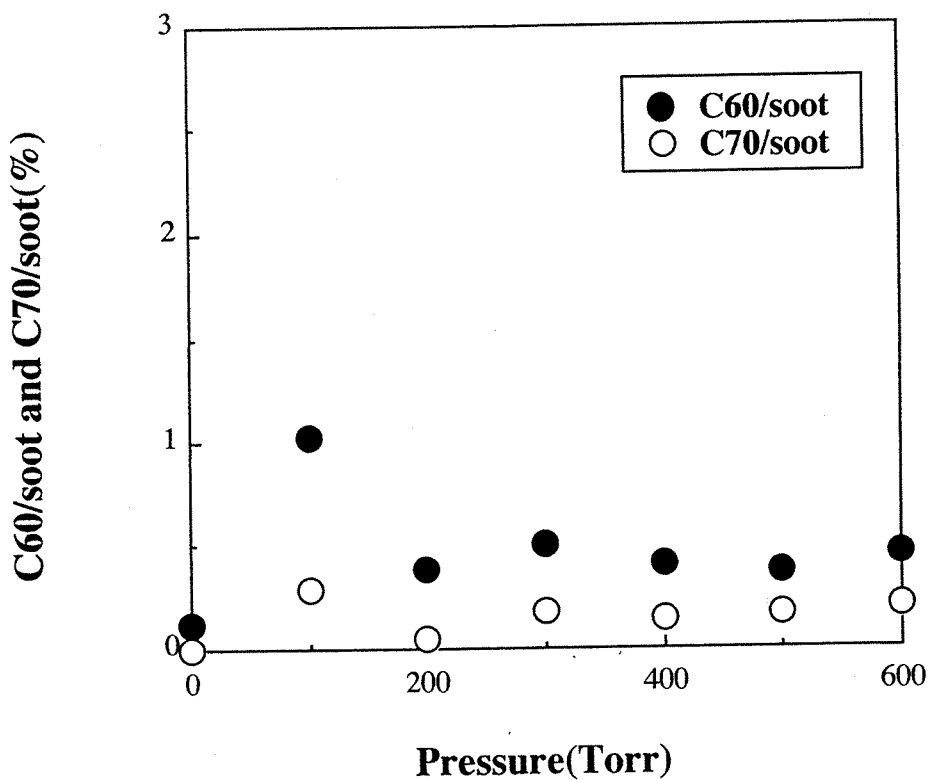


Fig.59 Relation between pressure and the concentration of C60 and C70 in soot(70A,5L/min)

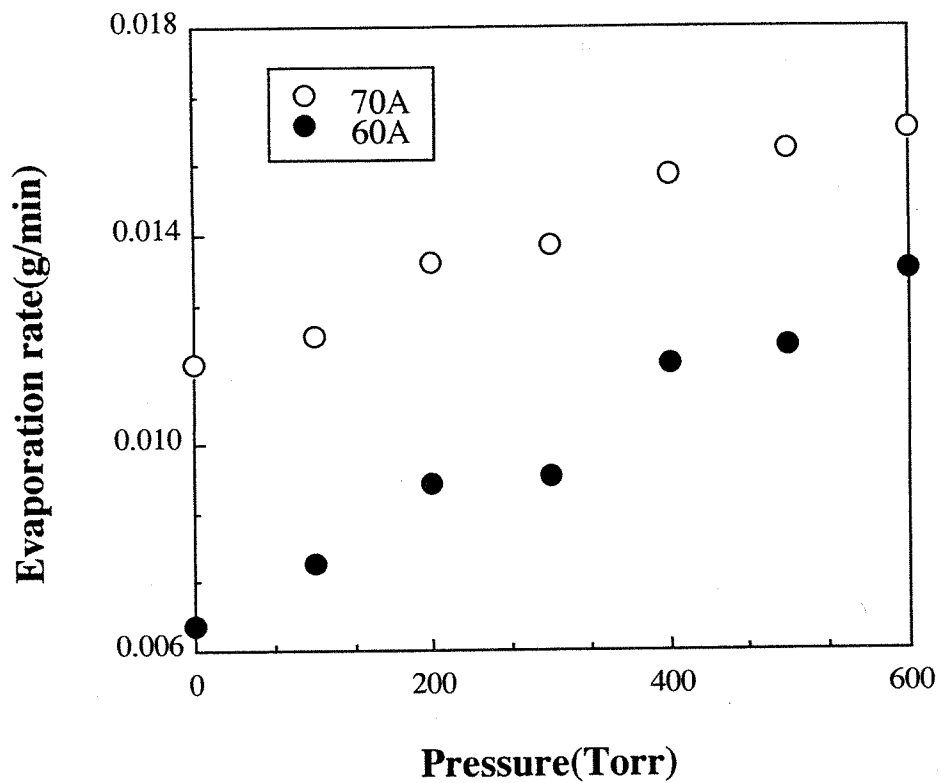


Fig.60 Relation between pressure and evapolation rate

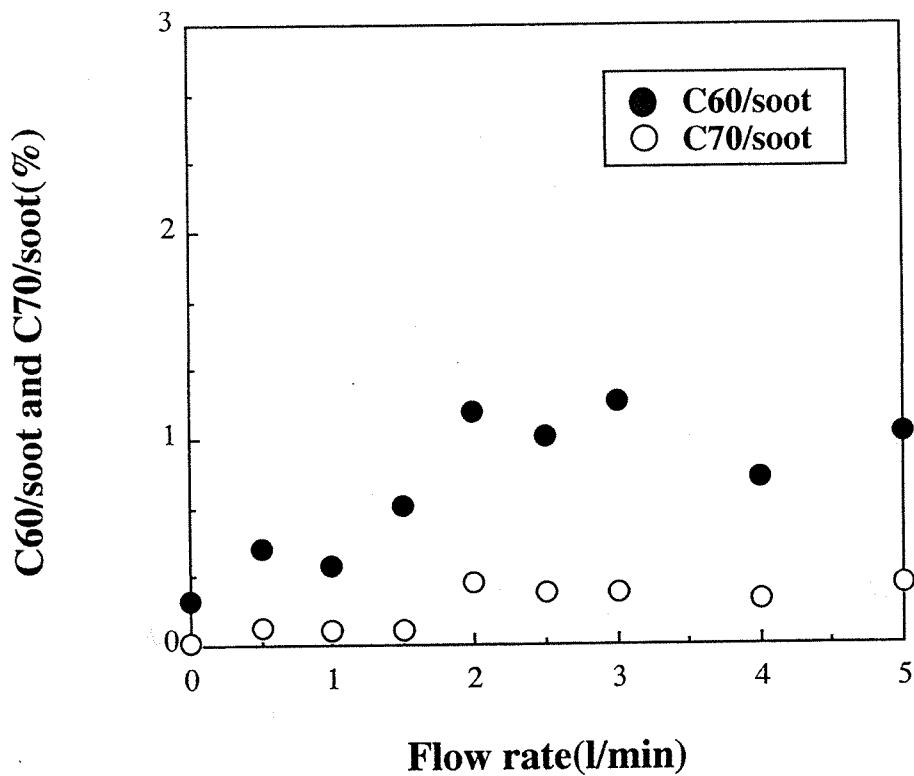


Fig.61 Effect of helium flow on the concentration of C60 and C70 in soot

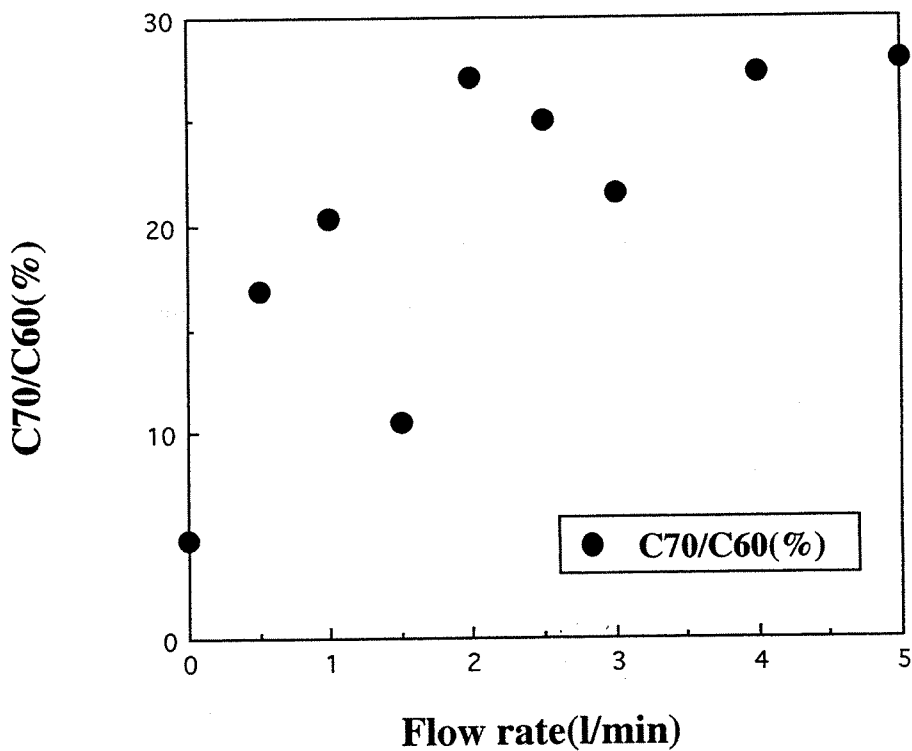


Fig.62 Effect of helium flow on C70/C60

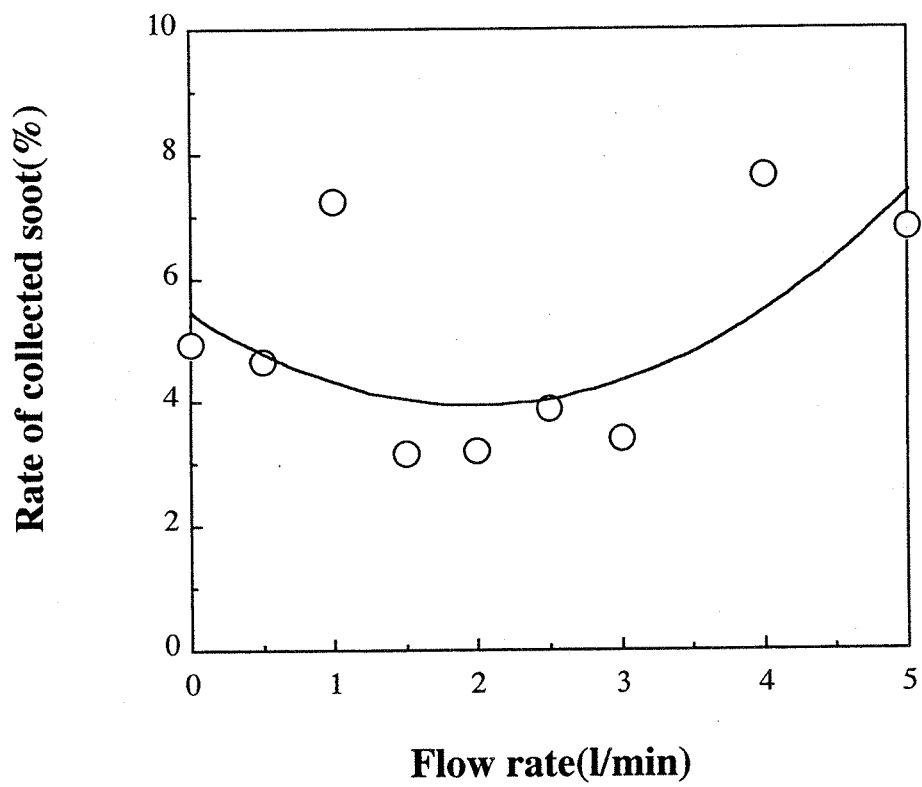


Fig.63 Effect of helium flow on rate of collected soot

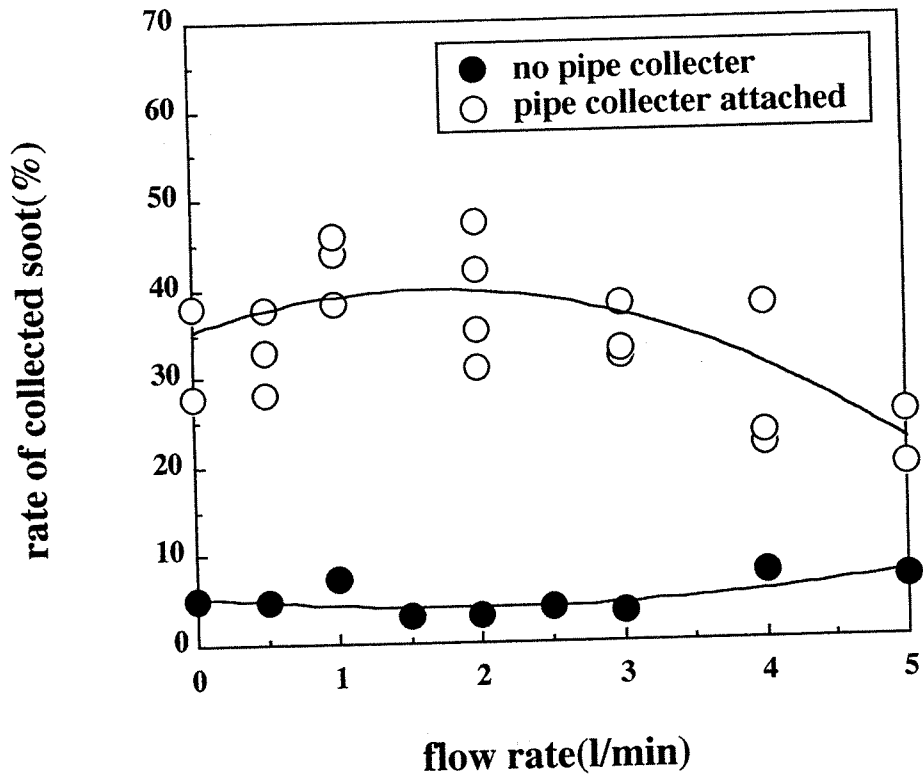


Fig.64 Effect of helium flow on rate of collected soot

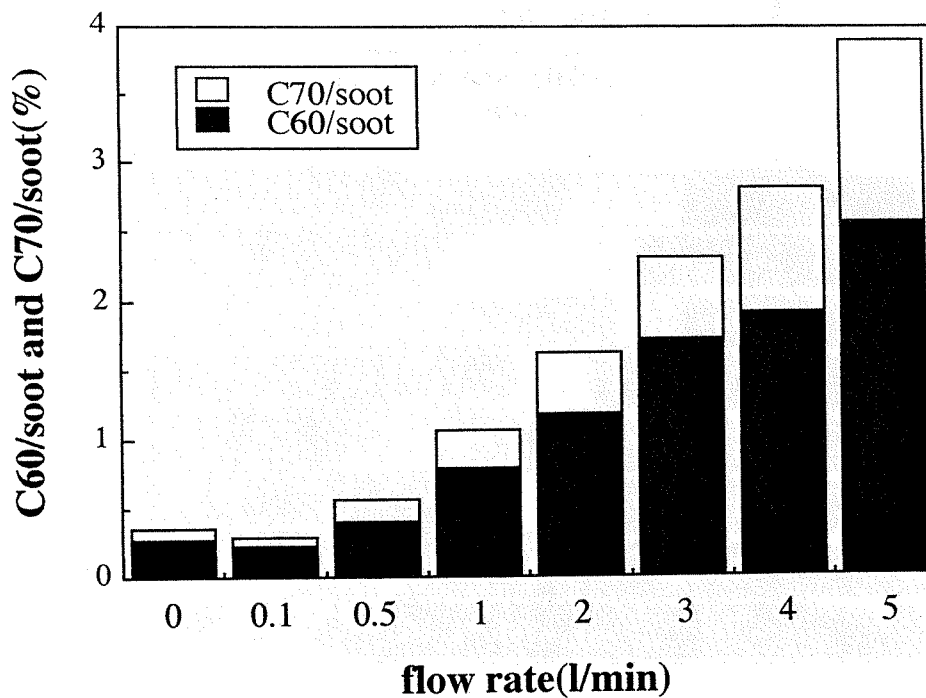


Fig.65 Effect of helium flow on the concentration of C60 and C70 in soot

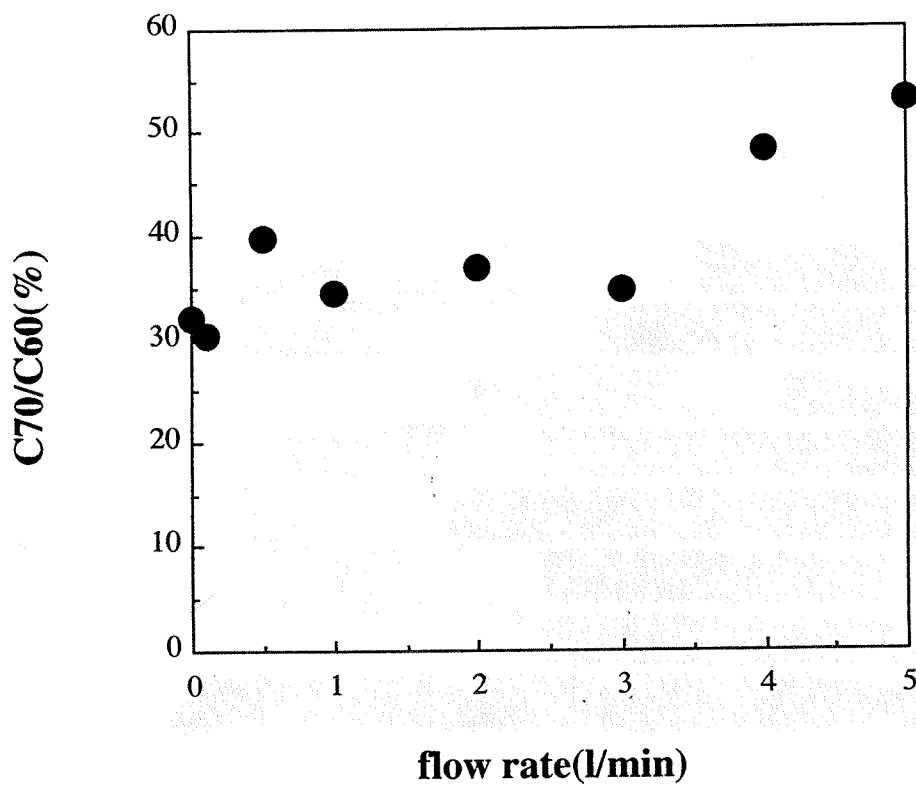


Fig.66 Effect of helium flow on C70/C60

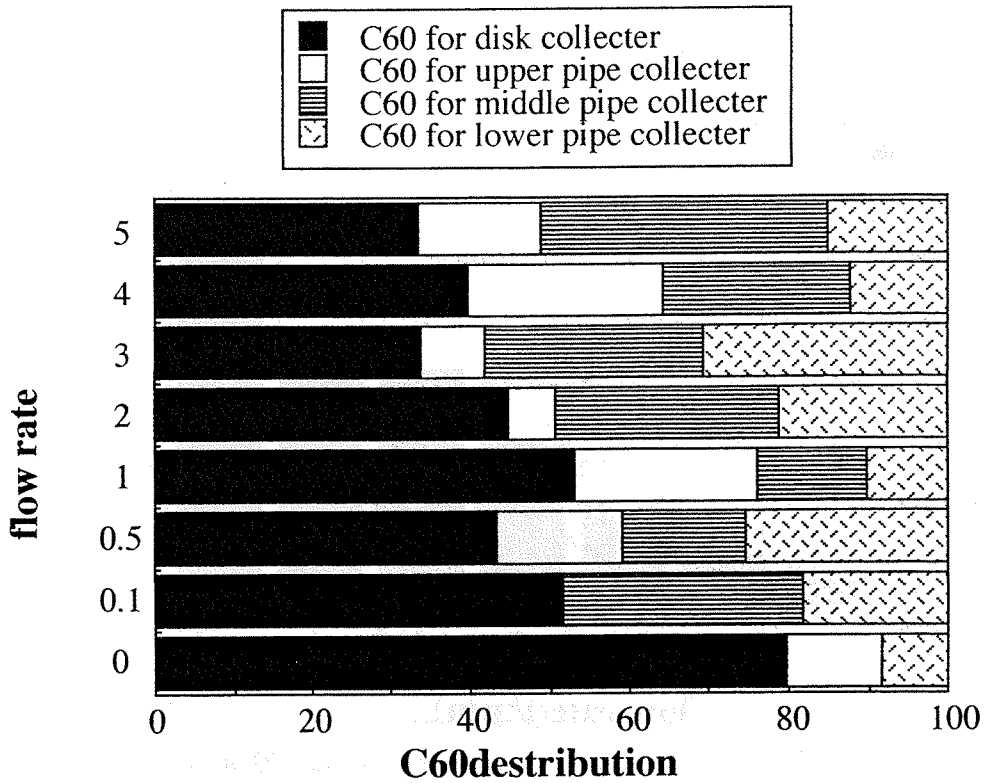


Fig.67 The distribution of C60 for each collector

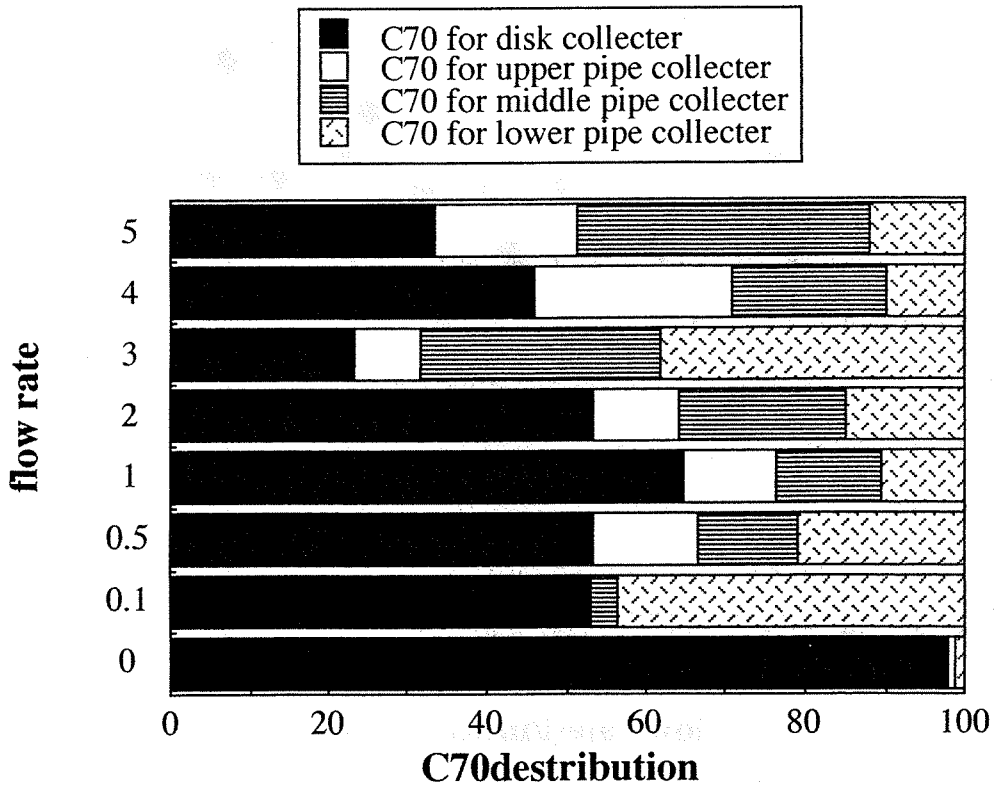


Fig.68 The distribution of C70 for each collector

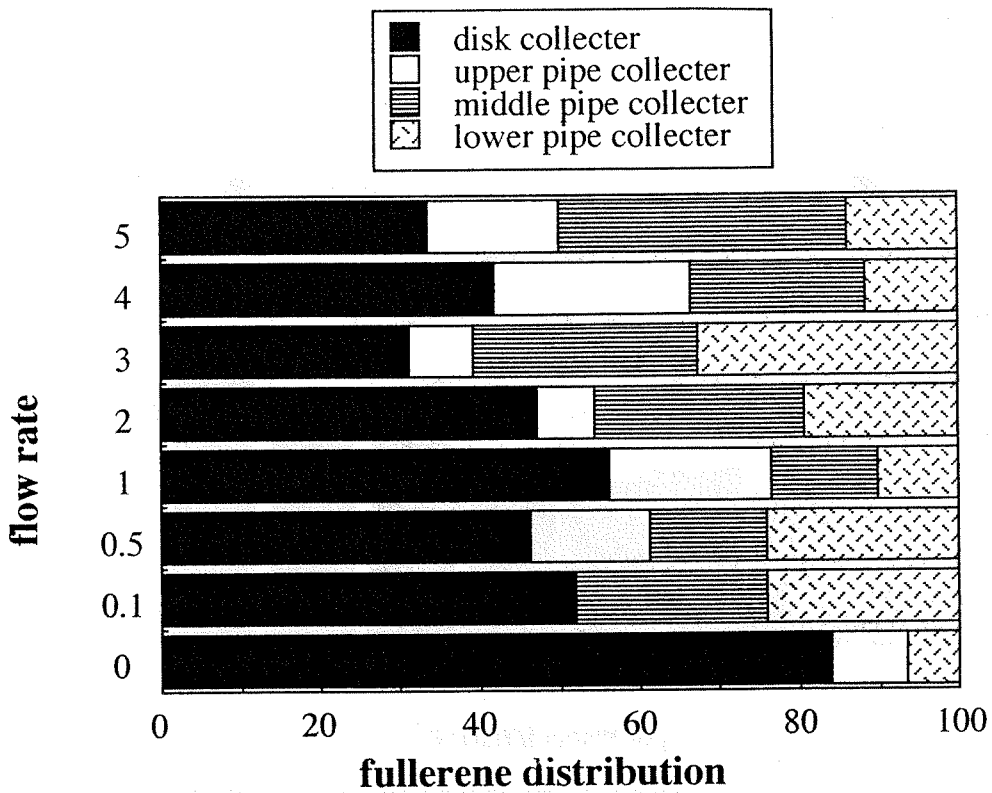


Fig.69 The distribution of fullerene for each collector

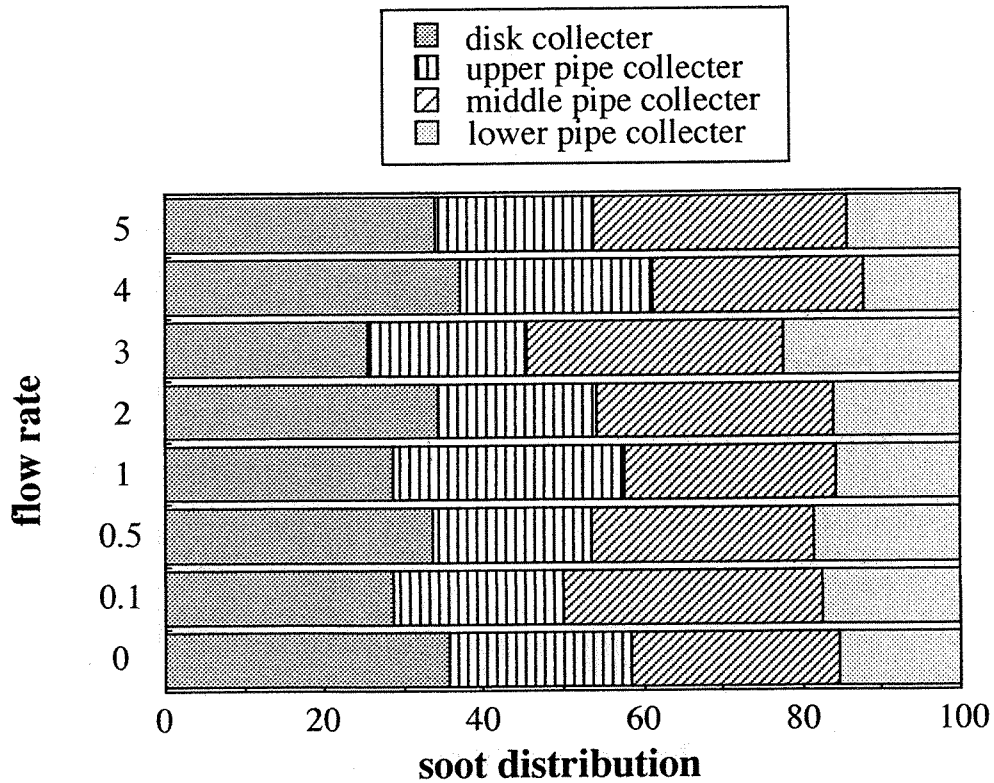


Fig.70 The distribution of soot for each collector

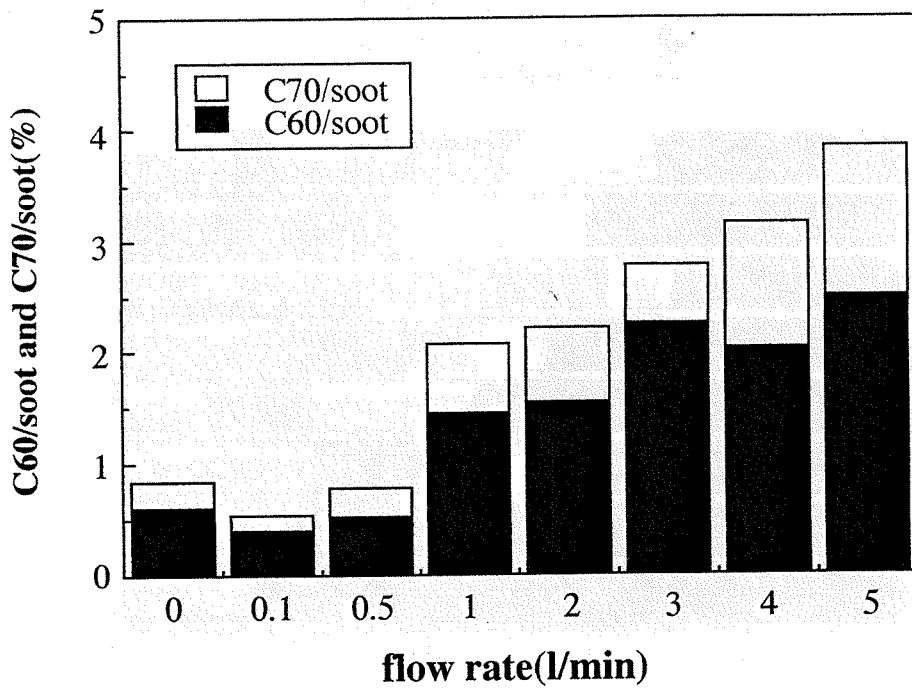


Fig.71 Effect of helium flow on the concentration of C60 and C70 in soot for disk collector

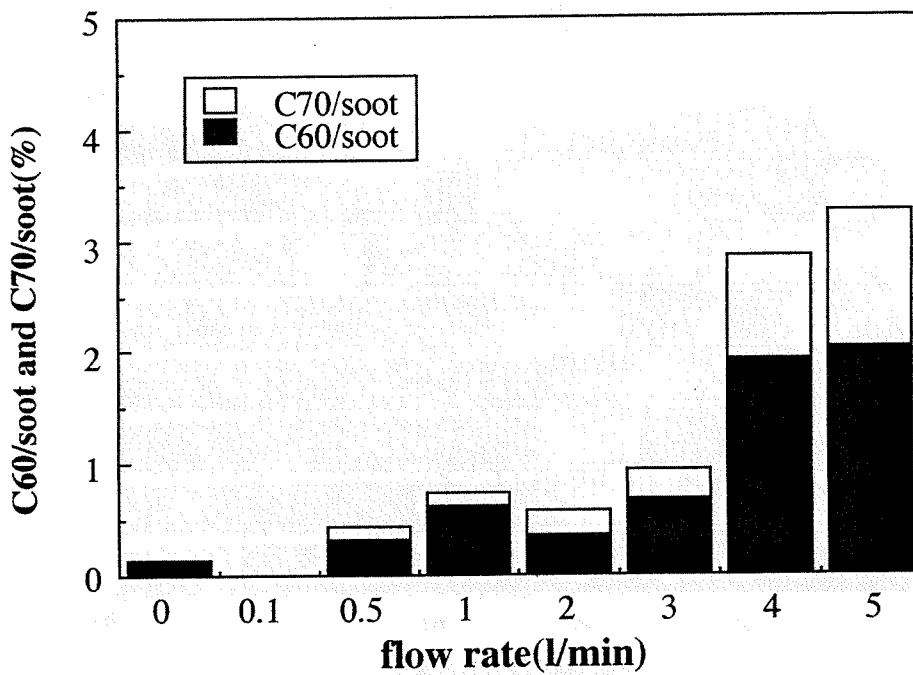


Fig.72 Effect of helium flow on the concentration of C60 and C70 in soot for upper pipe collector

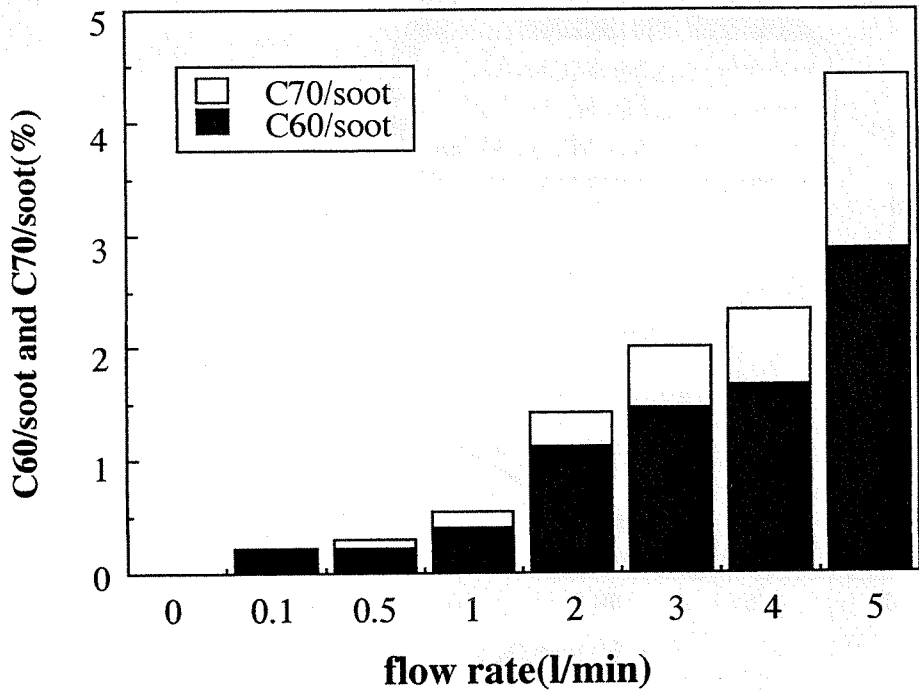


Fig.73) Effect of helium flow on the concentration of C60 and C70 in soot for middle pipe collector

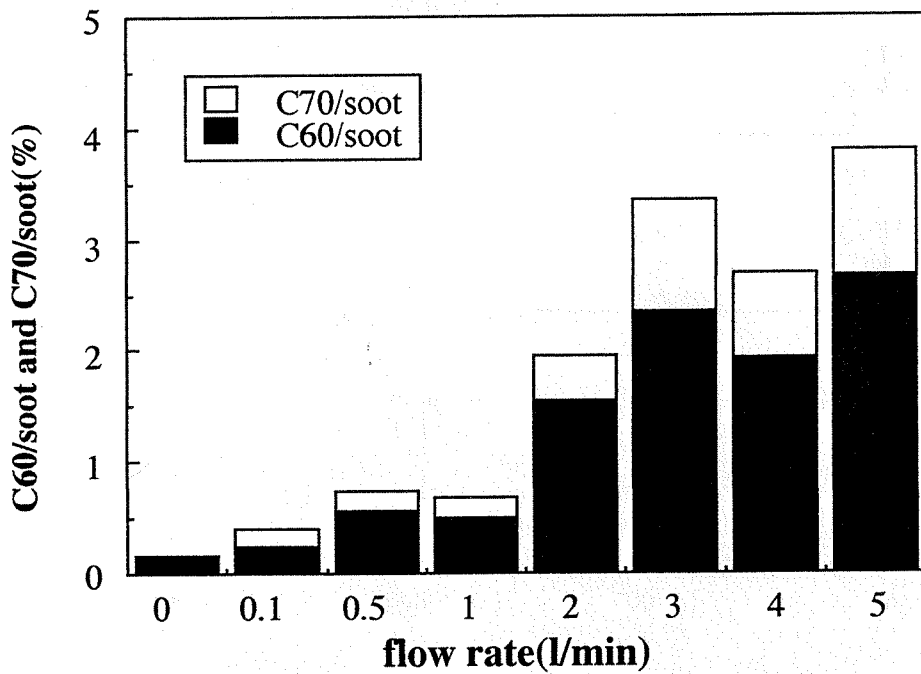


Fig.74 Effect of helium flow on the concentration of C60 and C70 in soot for lower pipe collector

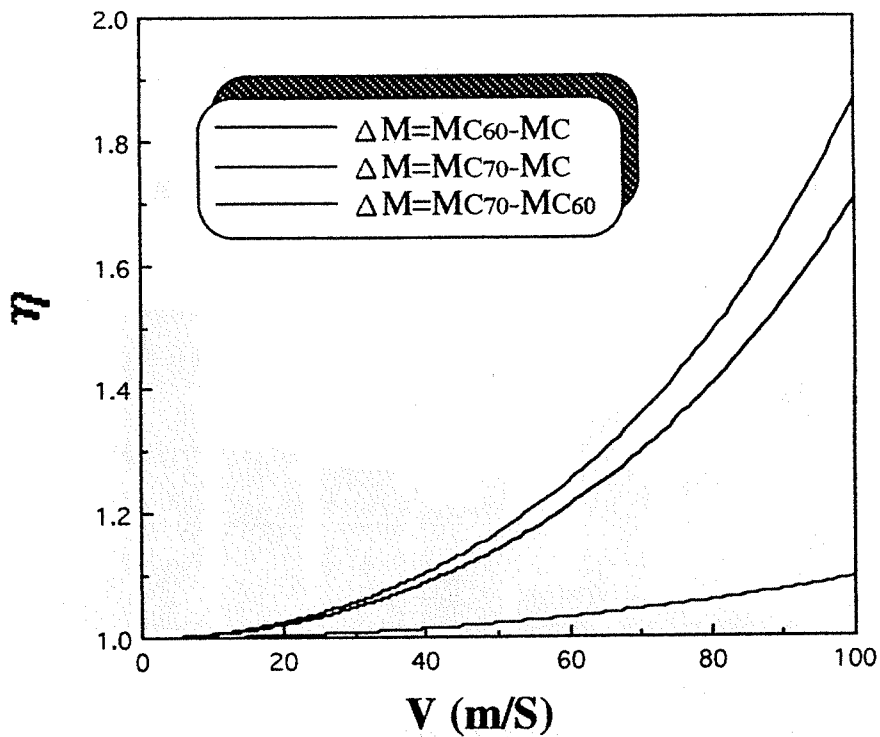


Fig.75 Relation between η and V (m/s)
($T=800K$)

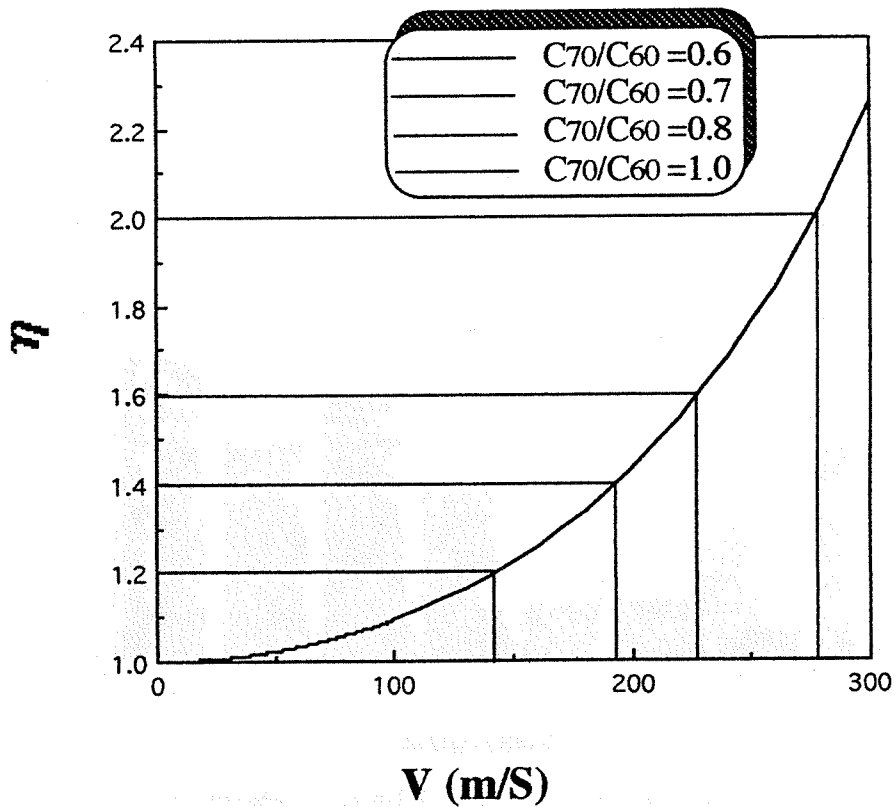


Fig.76 Effect of V (m/s) on the rate of C_{70}/C_{60}
($T=800K$)