フラーレンとダイヤモンドの狭間で —粉体の未来技術に関する勉強会報告—

吉 江 建 一*
Kenichi YOSHIE

1. はじめに

粉体の未来技術勉強会が1993年8月28日と29日、長野県茅野市の日清製粉「たてしな寮」にて行なわれました。今回、この会の席上話題となりました炭素クラスターフラーレンの生成に関する最近の研究動向を、我々の検討結果とおり混せて報告させていただきます。なお、報告が甚だしく遅滞したことをおわび申し上げます。

2. フラーレン

フラーレンは炭素だけからなる、球殻状のクラスターであり、その最も有名かつ多量に生成される物が、サッカーボール型構造を有する C_{60} です。 C_{60} は1985年 Krotoらによってその存在が示唆され、1990年 Kratchmerらによって大量合成法が報告されるや爆発的に研究が進められ、多くの応用の可能性も報告されています。これらの内容については優れた総説^{1, 2)}があるのでここでは触れず、我々が行なった C_{60} の熱プラズマによる連続的合成法を紹介することとします。

3. 熱プラズマ法による C_{60} の生成

多くの炭素は黒鉛の昇華点である3800Kよりも低温で生成することが通常であり、炭化水素の燃焼火炎や熱分解では多環芳香族を経て黒鉛構造をベースとした粒子が生成します。しかし高温のプラズマ場で一度炭素を C 、 C_2 、 C_3 などの低分子ラジカルやイオンに分解し、この炭素ガスから強い温度勾配の場で非平衡的に凝縮させることによって固体炭素を析出させれば、従来知られている物とは異なる炭素粒子の生成が期待されます。 C_{60} はまさにその典型と言え、黒鉛電極の放電蒸発法によって今ではかなり容易に生成させることができます。

我々は連続的大量合成を目的として図1に示すような直流アークジェットと高周波プラズマのハイブリッド型プラズマを用い、これにカーボンブラックを導入して蒸

図1 ハイブリッドプラズマ反応装置概略図

表1 代表的な実験条件

(1) Pressure in the reactor	(torr)	260-760
(2) DC power supply	(kW)	5
(3) RF plate power input	(kW)	20(4 MHz)
(4) Gas flow rate		
DC arc jet	(l/min)	4
RF Axial direction	(l/min)	23
RF Swirl direction	(l/min)	26
Carrier gas of carbon black	(l/min)	10
Hydrocarbons	(l/min)	0.1-4.0
Quenching gas	(l/min)	0-35
(5) Feed rate of carbon black	(g/min)	0.05-0.5

発させ再析出させることにより、最大7%の収率で C_{60} などのフラーレン類を得ることができました³⁻⁵⁾。代表的な実験条件を表1に示します。我々のプロセスでは系内の圧力が高い方が収率が高く、またプラズマ尾炎部での急冷（図1のBからアルゴンガスを導入する）は収率を下げるなどが分かりました。前者の原因は低圧ほどプラズマ流の速度が速く、高温部での滞留時間が短いため導入粒子が完全に蒸発していないことが考えられ、後者についてはフラーレンの生成にはある高温部分でのフラーレン前駆体の熟成が必要なたためと思われます。こ

1994年6月13日受付

*三菱化成機総合研究所（〒227 横浜市緑区鴨志田町1000）
TEL. 045-963-3649

のことは Kroto のレーザー蒸発法の実験結果⁶⁾ から良く説明できますし、ベンゼンの低圧燃焼法の実験でもいわゆるカーボンブラック生成よりもフラレーン生成が遅れて起こることも報告されており⁷⁾、いずれにしてもC₂などのラジカルが存在する雰囲気下でフラレーンは徐々に成長するのではないかと考えられます。成長過程については諸説⁸⁻¹⁰⁾ が提案されていますが未だ定説はないといえます。

4. 薄片状黒鉛の生成

このようにして、フラレーンがプラズマから生成可能であることがわかりましたが、例えばアセチレンやメタンなどの炭化水素を原料とすると、フラレーンはほとんど生成しなくなります。その代り生成物の中に非常に薄い黒鉛薄片が生成し、特に系内の水素／炭素のモル比が4.5以上になると、生成物のほとんどが黒鉛薄片となりました。この薄片の厚さが50～100Å程度で1000Å程度の広がりを持つことがわかりました。通常の黒鉛粉を粉砕してもこのような微細な薄片を得ることは難しいことは言うまでもありません。この薄片の成長にはH／C型が高いことの他に原料炭化水素が十分にプラズマ内で分解していること及びプラズマ尾炎部で急冷されることが必要であることがわかりました。この物質もプラズマプロセス特有の物とはいえ、気相中で異方性の高い物質が選択的生成をすることは無触媒のプロセスとしては特殊なことと思われます。

5. プラズマから生成する炭素

以上の我々の実験結果に加え更にH／C比の高い条件下では、適切な温度に設定した基板をおくことにより、ダイヤモンド薄膜の生成が可能であることも報告されています¹¹⁾。これらをまとめて図2に示します。

図2 プラズマ中のH/Cと生成物の関係

水素の無い条件下では中間体のラジカルは寿命が長いと考えられ、かつ球殻状ラジカルは同数の炭素原子を有する平面状ラジカルよりダングリングボンドが少ないので安定であり、これが選択的に生成しフラレーン形成が行なわれると思われます。水素が系内に存在すると、中間体ラジカル末端に水素が結合して安定化しフラレーン生成は起こりにくくなりランダムに凝縮したすすとなります。さらに水素が増加すると平面構造を有する中間体が、曲面を有する中間体より生成エネルギーの点で安定と考えられるため選択的に生き残り、薄片生成の前駆体となるように思われます。水素がきわめて多い状況下では、基板上でのsp³結合形成が支配的となり、気相中での多環芳香族生成はほとんど行なわれなくなり、ダイヤモンド生成に向かうのではないかと考えられます。

いずれの生成機構も諸説多々ある中で私の私見にすぎませんが、熱プラズマのプロセスにおいて気相中にC、C₂、C₃などの低分子ラジカルを存在させることが一つの重要な条件であり、また水素が構造制御の重要な役割を果たすことは間違いないことといえます。

気相からの固体炭素生成において、このように準安定物質が制御されて生成可能となったのはこの4～5年のことですが、いわゆるすす生成の研究と言えばカーボンブラックの製造課ディーゼルエンジン排ガス中のすす生成制御のいずれかであり、両者とも生成量の問題が主であったことがいま固体構造の制御に問題が移りつつあるように感じられます。固体炭素の世界には上記の物質の他、ナノチューブやカルビンさらには6環構造中に7員環や8員環を含む創造上の物質である負曲面炭素など、生成機構の上からも物性的にも興味深い物質があります。我々はこれらの物質に関する多くの研究から新しい考え方を学ぶと共に、従来の炭素材料をもう一度見直すことによって応用の新しい道を見出したいと考えています。

引用文献

- 1) 別冊化学「C₆₀・フラレーンの化学」、化学同人(1993)
- 2) Curl, R. F. and R. E. Smalley: *Scientific American* pp 32-41 (1990)
- 3) Yoshie, K., S. Kasuya, K. Eguchi and T. Yoshida: *Appl. Phys. Lett.* 61, 2782 (1992)
- 4) 吉江 建一, 粕谷 重明, 江口 啓之, 吉田 豊信: 第4回C₆₀総合シンポジウム講演要旨集, p 132 (日本化学会編)
- 5) 吉江 建一, 粕谷 重明: 三菱化成 R & D Review, Vol. 8, No. 2, (to be published)
- 6) Kroto, H. W., J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: *Nature*, 318, 162,

- (1985)
- 7) 幸田清一郎：燃焼研究，第94号，pp. 1~8
(1993年10月)
- 8) Smalley, R. E. : Acct. Chem. Res., **25**, 97-105
(1992)
- 9) Wakabayashi, T. and Y. Achiba : *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 465-468 (1992)
- 10) Helden, G. V., N. G. Gots and M. T. Bowers :
Nature, **363**, 60-63 (1993)
- 11) Matsumoto, S., M. Hono and T. Kobayashi :
Appl. Phys. Lett., **57**, 2560 (1986)

★ 四分法の原稿を募集中!!

会誌がお手もとに届くと，まず「四分法」という方が多いようです
この人気ある四分法に気軽にご投稿されませんか……………
長さは552字以内で内容はできるかぎり粉に関連したものが
望ましいのですが，限定はいたしません。ご投稿を心よりお待ちしております。