

真空蒸着法によるフラーレンの分離

Separation of fullerene by evaporation method

野坂 俊紀*	櫻井 芳昭**	夏川 一輝**
<i>Toshikazu Nosaka</i>	<i>Yoshiaki sakurai</i>	<i>Kazuki Natsukawa</i>
四谷 任*	西田 勝美***	後藤 繁雄***
<i>Tsutom Yotsuya</i>	<i>Katsumi Nishida</i>	<i>Shigeo Goto</i>

(1995年8月21日 受理)

A evaporation method was used for separation of fullerene from both soot and a C60-C70 mixture. The mixture was obtained from the soot by usual Soxhlet extraction with toluene. The fullerene was evaporated from a carbon crucible in the vacuum chamber. It was heated by W filament in the range of temperature of 400~600 °C and was deposited on a glass substrate. A C70/C60 ratio and a C60 concentration of the deposited film were evaluated from the peak area obtained by the high performance liquid chromatography (HPLC).

The C70/C60 ratios for the deposited films decreased with decreasing a nozzle diameter of the crucible. Using the crucible of the nozzle of 0.2 mm ϕ in diameter, the C60 concentration in film was increased to 96 mass%. It was found that the C70 and the larger fullerenes condensed in the residue.

1. はじめに

1985年にサッカーボール状の新しい炭素クラスター物質(フラーレン)が発見¹⁾された。その後1990年にアーク放電法によるフラーレンの大量合成法²⁾が見いだされると、フラーレンが球状の特異な π 電子構造を持ち、アルカリ金属とのコンプレックスにより超伝導を示す、フラーレン内に金属が内包される、あるいは光伝導を示すなど、その興味ある構造、物性から盛んに研究されるようになった。³⁾しかしながら、フラーレンの価格は現在1gあたり2~8万円と高価であり、低価格化が重要な課題である。高価になる一因はフラーレンの分離方法にある。

フラーレンは主に炭素棒を用いたアーク放電法²⁾により合成されている。そのアーク放電法で合成したスス中のフラーレン含有量は少なく、10~14mass%である。スス中に含まれるフラーレンは、トルエンなどの溶剤で溶解後、カラムクロマトグラフィーを用いた湿式法で分

離している。このような分離方法は時間がかかるとともに、フラーレンの溶解に大量の溶剤が必要であり、また分離にシリカゲル、中性アルミナなどのカラム用充填剤が必要である。さらにフラーレン合成のスケールアップに伴い、発生する抽出溶剤や抽出後に生じる溶剤を含んだ大量のススはその処理方法で大きな問題になると思われる。これまでにフラーレンの分離方法は昇華法⁴⁾、再結晶法、カリックスアレーン法⁵⁾など考案されているが、フラーレンを大量に分離できるまでに至っていない。そのため簡易なフラーレンの分離方法が望まれている。

アーク放電法で作製したスス中のフラーレンは主に炭素60個(C60)と炭素70個(C70)の2成分からなり、これらは真空中で加熱すると分解せずに蒸発する。そこでフラーレンを真空蒸着法によりススから直接分離することを試みた。その結果、フラーレンはるつば温度400°C以上で蒸発するとともに、るつば蒸発源のるつば開口径を小さくすると蒸着膜中のC60フラーレンの含有比率は増加することが分かったので、その結果を報告する。

2. 実験方法

実験に用いた試料はアーク放電方式のフラーレン製造

* 材料技術部 電子デバイス研究室

** 材料技術部 有機材料研究室

*** 第一燃料工業(株)

装置により作製したスス（フラーレン含有量13.4mass%）と、そのススからトルエンで還流抽出した抽出フラーレン（C60-C70混合物）の2種類を使用した。図1はフラーレンの蒸着に使用した装置の概略図を示す。

試料は図1に示す装置内の蒸発源中央に設置したるつぼに入れ、装置内の圧力を 10^{-5} Pa台まで真空排気後、るつぼを所定の温度まで加熱してスライドガラス基板上にフラーレンを蒸着した。るつぼに入れた試料重量はススで100mg、抽出フラーレンで10mgまたは50mgである。るつぼ温度は500℃または600℃に設定し、蒸着時間は1時間とした。るつぼは高純度黒鉛製（大きさ：内径14mmφ×15mm）で、るつぼ開口径は0.2mmφ、0.5mmφ、1mmφ、2mmφの大きさのものを使用した。るつぼ-基板間距離は160mmとし、スライドガラス基板は加熱しなかった。るつぼ温度はるつぼ下部からシース熱電対を接触させて測定した。スライドガラス基板上に蒸着した膜のC70/C60比は膜をトルエンで溶解、ろ過後、ろ液を高速液体クロマトグラフィー（HPLC）によりC70とC60を分離し、分離したピークのピーク面積比とした。またC60、C70混合物中のC60濃度はC60を 2.08×10^{-4} mol/l、C70を 3.57×10^{-5} mol/lの溶液試料のHPLC測定結果のピーク面積から換算した。そのHPLC分析条件を表1に示す。

表1 HPLC分析条件
Table 1 Analytical conditions of HPLC.

カラム: COSMOSIL
内径 4.6mm × 150mm
移動相: トルエン
流速: 1.0 ml/min
カラム温度: 30℃
検出波長: 330nm
圧力: 37 kg/cm ²

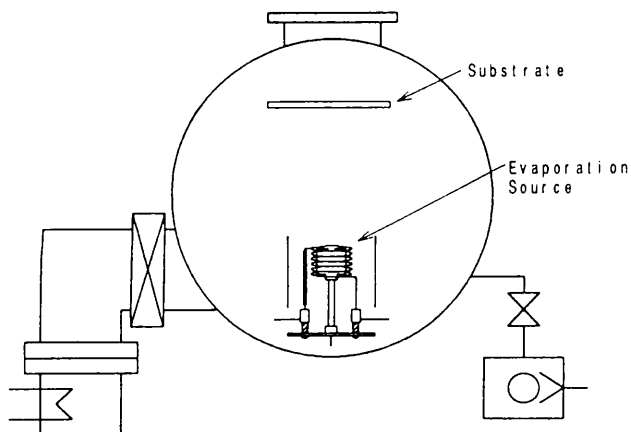


図1 フラーレン蒸着装置の概略図

Fig. 1 Schematic diagram of the evaporation apparatus.

3. 実験結果

表2は使用した試料（スス、抽出フラーレン）をHPLCで分析し、C70/C60比およびC60の濃度を求めた結果を示す。なおススの値はススを室温でトルエンに溶解、ろ過後、ろ液を分析したものである。

表2 試料のC70/C60比及びC60濃度
Table 2 C70/C60 ratio and C60 concentration of samples.

試料	C70/C60比	C60濃度 (mass%)
スス (室温トルエン抽出)	0.123	84.5
抽出フラーレン (C60-C70混合物)	0.139	82.0

この結果から、ススのC70/C60比は抽出フラーレンの値に比べて小さく、室温ではC70の溶解が少ないことが分かる。

るつぼに抽出フラーレンを入れて加熱すると、るつぼ温度約400℃からフラーレンの蒸発が認められた。そこで、るつぼにスス100mgまたは抽出フラーレン50mgを入れ、るつぼのふたを開放して600℃、1時間真空蒸着した。蒸着後の膜のC70/C60比はそれぞれ0.07、0.128を示した。表2の結果と比較し、ススまたは抽出フラーレンいずれの蒸着膜もC70が少なくなる。特にススから蒸着した蒸着膜のC70/C60比は0.07と小さく、C70が蒸発しにくいことが分かった。

スス100mgおよび抽出フラーレン10mgをるつぼに入れ、るつぼ温度500℃、600℃で1時間蒸発したときのるつぼ開口径と蒸着膜のC70/C60比との関係を図2に示す。

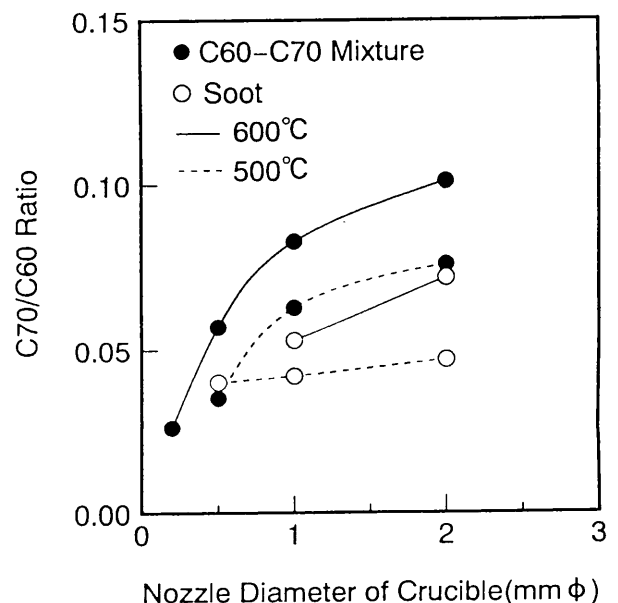


図2 C70/C60比とるつぼ開口径の関係

Fig. 2 C70/C60 ratio as a function of the nozzle diameter.

図2から、C70/C60比はススの方が小さくなるとともに、いずれの試料もるつぼ開口径を小さくするほどC70/C60の比は小さくなる。また、るつぼ温度500℃の方がC70/C60比はより小さくなる。図3は図2の結果を蒸着膜中のC60濃度に換算した結果を示す。

この結果から、るつぼ温度600℃、るつぼ開口径を

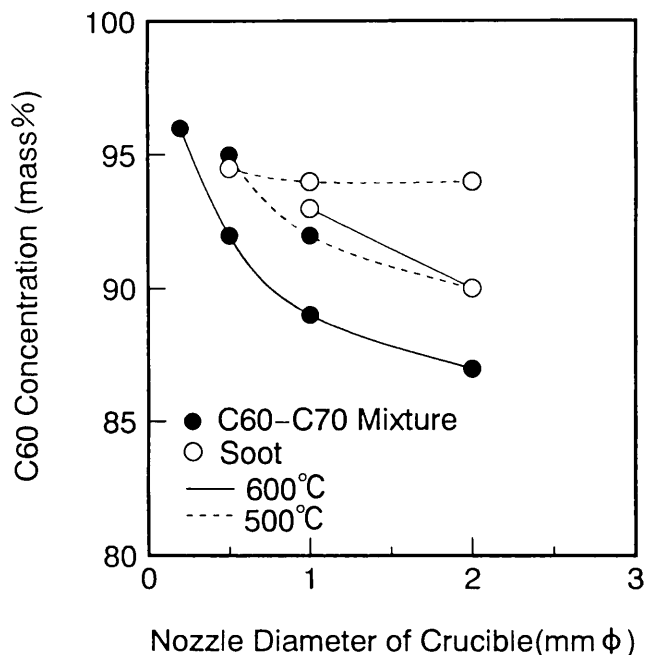


図3 C60濃度とるつぼ開口径の関係

Fig. 3 C60 concentration as a function of the nozzle diameter.

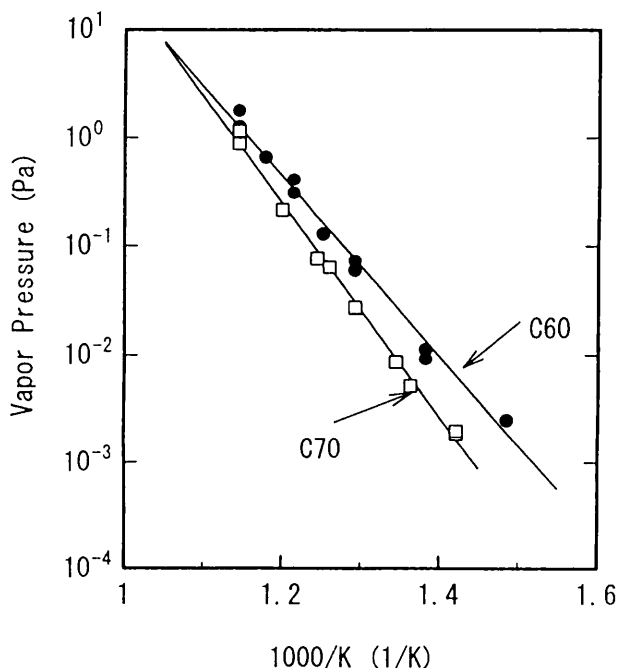


図4 C60, C70の蒸気圧

Fig. 4 Vapor pressure of C60 and C70.

0.2mmφにしたとき抽出フラーレンから蒸発した蒸着膜のC60の濃度は96mass%まで向上した。図4は、C60, C70の蒸気圧⁶⁾を示す。500℃, 600℃でのC60とC70の蒸気圧を比較すると、C60の蒸気圧がいずれの温度でも高く、C60が蒸発しやすいことが分かる。図5は図4の結果から分子流領域⁷⁾におけるフラーレンの単位面積、単位時間あたりに入射する分子数を計算した結果を示す。

図5における入射分子数もC60の方が大きくなることから、るつぼ開口径の減少に伴いC70/C60比が小さくなるのは、(1) C60の蒸気圧がC70に比べて高いこと、(2) るつぼ内から開口部に入射してくるC70とC60分子数が分子量の平方根に逆比例するため、C60分子が多く開口部に入射すること、(3) るつぼ中のC60量がC70量に比べ多いこと、により蒸着膜中のC70分子数が少なくなったと考えられる。

図6は用いた試料である抽出フラーレン、抽出フラーレンの蒸着膜および蒸発後のるつぼ内残渣のHPLC測定結果の一例を示す。

蒸着膜のHPLC結果から、蒸着により膜中のC70含有量は抽出フラーレンのHPLCにおけるピークを比較すると著しく減少していることが分かる。また蒸着後のるつぼ内残渣のHPLC測定結果からC60の濃度は減少し、C70の濃度が増加するとともにC60, C70のピークより長い保持時間を持ったハイヤーフラーレン(炭素数が70より高分子量のフラーレン類)のピークが認められる。これはススから抽出された少量のハイヤーフラーレンが、

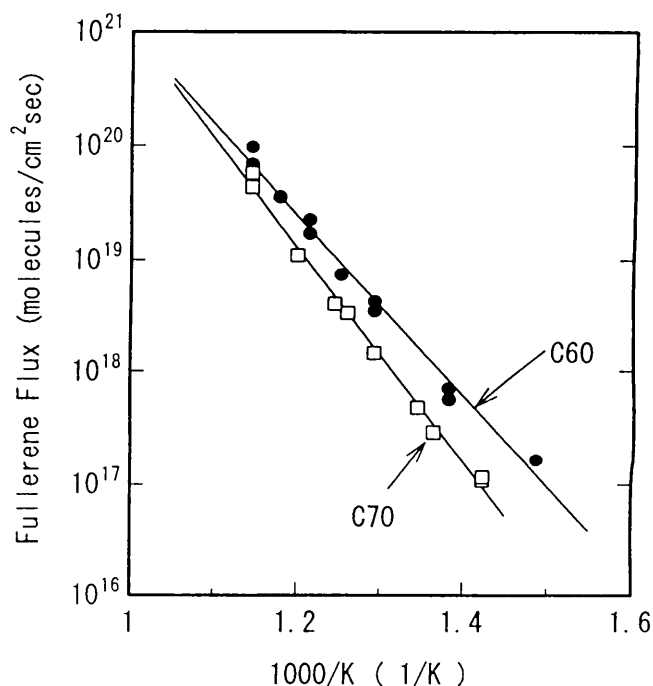


図5 C60, C70入射分子数の温度依存性

Fig. 5 Temperature dependence on the fullerene flux of C60 and C70.

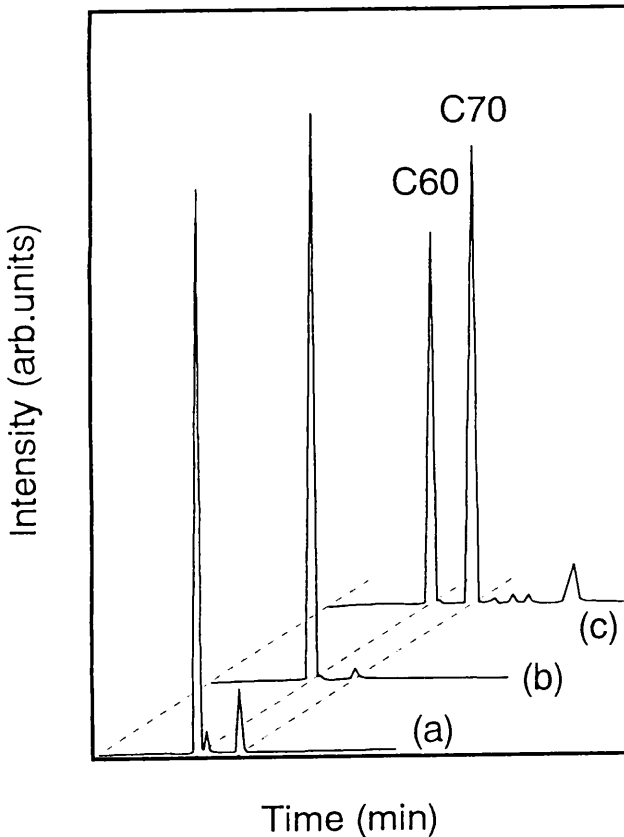


図6 HPLC測定によるフラーレンの組成
Fig. 6 Fullerene compositions by HPLC analysis.
(a) C60-C70mixture (b) evaporated film
(c) residue in the crucible

C60の蒸発後、るつぼ内に濃縮されたためと考えられる。この結果から、るつぼ残渣を回収することでC70とハイヤーフラーレンの回収も可能であることが分かった。

4. まとめ

アーク放電法により作製したススおよび抽出フラーレンから真空蒸着法によりフラーレンを分離することを試みた結果、以下のことが分かった。

1. 真空蒸着法によりススからフラーレンが分離できる。
2. 真空蒸着により膜中のC70含有量が減少する。
3. 蒸発源のるつぼ開口径を小さくすると蒸着膜中のC70/C60比は減少し、るつぼ開口径0.2mmφのとき、蒸着膜中のC60の濃度は96mass%まで増加する。
4. 蒸着後のるつぼ残渣中にC70、ハイヤーフラーレンが残ることから、C70、ハイヤーフラーレンの回収も可能である。

なお、本研究はイオン工学応用研究会におけるテーマ「イオン、プラズマによる薄膜デバイス化の基礎的研究」で行われたものである。

参考文献

- 1) Kroto. H.W., Heath. J., O'Brien. S.C., Curl. R.F., Smalley. R.E., Nature, 318, 162 (1985)
- 2) Kraetschmer. W., Fostiropoulos. K., Huffman. D.R., Chem. Phys. Lett., 170, 167 (1990)
Kraetschmer. W., Lamb. L.D., Fostiropoulos. K., D. Huffman, R., Nature, 347, 354 (1990)
Haufler. R.E., et al., J. Phys. Chem., 94, 8634 (1990)
- 3) C60・フラーレンの化学, 京都, 化学同人, 1993
第1～9回C60総合シンポジウム講演要旨集
- 4) Bethune. D.S., Meijer. G., Tang. W.C., Rosen. H.J., Chem. Phys. Lett., 174, 219 (1990)
- 5) Suzuki. T., Nakashima. K., Shinkai. S., Chem. Lett., 699 (1994)
- 6) Abrefah. J., Olander. D.R., Balooch. M., Siekhaus. W.J., Appl. Phys. Lett., 60, 1313 (1992)
- 7) 日本真空協会関西支部編, 「わかりやすい真空技術」, 東京, 日刊工業新聞社, 1990, P17