

フラーレン煤はグラファイト的かフラーレン的か？

炭素の第3の安定な同素体として C_{60} , C_{70} が発見されて以来、フラーレンは瞬く間に科学者にとって最もなじみの物質名になりましたが、実はどういう物質までをフラーレンと呼ぶかについては今日なお曖昧なままです。アーク放電の条件によっては、籠状分子だけでなく、チューブや、多層構造をもった粒などと言った特異な形状の炭素構造物も生成することが明らかになっています。また実際には、アーク放電の生成物のなかでは、この様な特別の構造で特徴づけられない無定形の「煤」が圧倒的に多いのです。この「煤」はフラーレン煤とも呼ばれています。

我々は主生成物であるフラーレン煤の性質を熱力学的側面から解明するために、フラーレン煤の燃焼熱測定を行いました。燃焼熱はその物質の内部エネルギーを直接反映する量です。すでに我々の燃焼熱測定では、 C_{60} , C_{70} はグラファイトに比べて炭素 1 g 当たり 3 kJ もエネルギー的に不安定であることが明らかになっています。エントロピー最大のプラズマ状態から極めて対称性の高いフラーレン分子が生まれる不思議な

機構を明らかにする上でも、フラーレン煤のエネルギー状態を知ることが意義のあることです。

フラーレン煤は 200 Torr のヘリウムガス中で高純度炭素棒を電極として、32V, 150A の交流放電で生成させました。 C_{60} のフラーレン煤に占める割合は約 2.5% で、フラーレンを生成させる放電条件としては極めて緩やかです。炭素電極の破片や電極上に成長した構造物を除くため、電極から 5 cm 離れた冷却壁に付着した煤のみを捕集しました。煤の表面積は大きく、極めて活性が高いと考えられるので、空気に触れさせずに捕集・保存して表面状態を煤の生成時のままに保つことが望ましいと思われます。しかし実際には放電装置への空気の混入を完全に防ぐことも極めて困難なので、室温で空気酸化し、一定の湿度のもとにある煤について燃焼熱を測定することにしました。このため燃焼ガス分析や XPS など、あらかじめ煤表面の酸化状態や水や窒素の吸着量の分析をおこないました。その結果、空気と吸着平衡にある煤の質量の約 95% が炭素で、化学吸着した酸素は全

Table 1 Standard Energies of Combustion of Various Carbon Species

species	$-\Delta_c U^\circ$ / kJ · g ⁻¹
C (g)	92.311
C ₂ (g)	50.955
C ₃ (g)	55.973
C ₄ (g)	52.970
fullerene soot	36.0 ± 0.5
C ₆₀ (g)	36.231
C ₇₀ (g)	35.902
giant fullerenes	(< 35)
fullerene onions	(< 35)
graphite (single sheet)	33.287
graphite (multi-layer)	32.762

質量の2~3%であることが分かりました。

燃焼熱は当研究センター既設のマクロ燃焼熱量計を用いました。煤は炭化水素などと比べて大変に燃焼させにくく、完全燃焼させるため質量で約10倍量のパラフィンオイルを助燃剤として用いました。5回の燃焼実験で得られた炭素1g当たりの煤の燃焼エネルギーは -35.472 ± 0.088 kJ でした。この煤の表面は既に空気酸化されているので、表面酸素の結合解離エネルギーを適当に見積もって、アーク放電で生成した未酸化の煤の燃焼エネルギーを -36.0 ± 5 kJ/g と推定しました。比較のために、この値をグラファイトやダイヤモンド、 C_{60} 等の燃焼エネルギーとともに表1にまとめました。大変おもしろいことに、この値はグラファイトよりはむしろ C_{60} や C_{70} の値に近く、エネルギー的にはフラレン的であると言えます。

燃焼熱の結果はアーク放電による C_{60} の生成機構を考える上でも役に立ちます。実際、アーク放電では条件をうまくすれば、数10%の収率で C_{60} を生成することができます。これを保障するためには、 C_{60} に至る反応経路がエネルギー的に再安定の径路であることが必要ですが、燃焼熱が示すのはフラレン煤に至る反応経路はけっしてエネルギー的に C_{60} への経路より安定ではなく、またフラレン煤はグラファイトのエネルギーまで安定化することはないと言うことです。

(長野八久)

参考文献

Naoki Man, Yatsuhisa Nagano, Tetsu Kiyobayashi and Minoru Sakiyama, *J. Phys. Chem.*, **99**, 2254-2255(1995).