

大気圧プラズマイクログリアクターによるダイヤモンドイド合成とその反応機構

Synthesis and investigation of reaction mechanisms of diamondoids obtained by plasma microreactors at atmospheric pressure

東大新領域¹, 東大工² °石井 千佳子¹, 栗原 晃一², シュタウス スヴェン¹, 占部 継一郎¹, 寺嶋 和夫¹

Univ. Tokyo, °Chikako Ishii, Koichi Kuribara, Sven Stauss, Keiichiro Urabe, Kazuo Terashima

E-mail: ishii@plasma.k.u-tokyo.ac.jp

はじめに: ダイヤモンドイド¹⁾とは、 sp^3 混成炭素で構成されたかご型構造を有し、表面の未結合手を水素で終端させた炭化水素化合物であり、分子内のかご型構造の数を次数という。ダイヤモンドの誘導体は医薬品として実用化されているほか、光電子・ナノ工学分野での応用も期待されているが、研究・応用が進んでいるのは大量合成可能な低次の数種類に限られている。当研究室では、超臨界流体 (SCF) 中で発生させたプラズマを用いて、1 次のダイヤモンドであるアダマンタンを原料として、高次ダイヤモンドの合成を行ってきた²⁾。近年、連続フロー式 SCF プラズマイクログリアクターを開発し、2 次のダイヤモンドであるジアマンタンを 600 ppm という高収率で合成することに成功したが³⁾、SCF プラズマを用いた実験は、混合ガスの使用などの実験条件の最適化が困難なことが課題である。そこで、本研究では、ダイヤモンドのプラズマ CVD⁴⁾で用いられる水素やメタンの混合によるダイヤモンド合成反応の促進を試みるため、大気圧下で連続フロー式プラズマイクログリアクターを用いたダイヤモンドイドの合成を行った。

実験方法: 実験装置の概要を Fig. 1 に示す。アダマンタン蒸気、アルゴン、水素 (10–40 vol%) およびメタン (0–1 vol%) を石英マイクロリアクターに導入し、ガス総流量の変化により滞留時間を $8-8 \times 10^2$ ms の範囲で変化させた。リアクターに 10 kHz、5.2–9.5 kV_{pp} の正弦波交流電圧を印加してプラズマを発生させ (Fig. 2)、ダイヤモンドイド合成実験を行った。発光分光測定 (OES) によってプラズマを、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS; GCMS-QP2010Plus; 島津製作所) で生成物をそれぞれ解析することにより、ガス組成や滞留時間が生成物に与える影響を調べた。

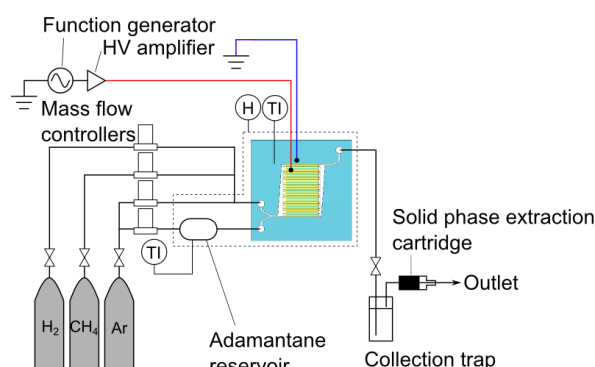


Fig. 1 Experimental setup of plasma microreactor system (TI: temperature indicator; H: heating circuit).

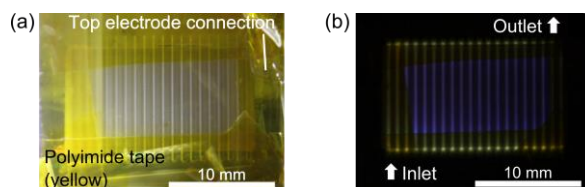


Fig. 2 Photos of plasma microreactor. (a) Before plasma generation. (b) During synthesis.

結果: GC-MS 解析により、アダマンタン誘導体とジアマンタンの合成が確認され、水素やメタンの混合および滞留時間の変化によって、それらの生成量が変化した。OES の結果、CH の発光強度とジアマンタン生成量との関連は見られなかった。本講演では、CH や C₂ の発光強度、アダマンタン誘導体およびジアマンタン生成量について述べ、それらの比較を通して、アダマンタンからジアマンタンへの成長機構を考察する。

参考文献

- 1) G. A. Mansoori *et al.*: Diamondoid Molecules: With Applications in Biomedicine, Materials Science, Nanotechnology & Petroleum Science (World Scientific, Singapore, 2012).
- 2) T. Shizuno *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 030207.
- 3) F. Oshima *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **53** (2014) 010214.
- 4) F. G. Celii and J. E. Butler: Annu. Rev. Phys. Chem. **42** (1991) 643.