液中プラズマを用いたナノグラフェン合成における活性種の効果

Effects of radicals on nanographene synthesis using liquid plasma

名大低温プラズマ [1], 名大院工 [2]
○近藤 博基 [1], 濱地 遼 [2], 堤 隆嘉 [1], 石川 健治 [1], 関根 誠 [1], 堀 勝 [1]
Nagoya Univ. Ctr. Low Temp. Plasma[1], Nagoya Univ. Eng.[2] ○Hiroki Kondo[1], Ryo Hamaji[2], Takayoshi Tsutsumi[1], Kenji Ishikawa[1], Makoto Sekine[1], Masaru Hori[1]
E-mail: hkondo@nagoya-u.jp

アルコールに対する液中プラズマ照射によって、ナノグラフェンを 1 mg/min.以上の高い合成速度で合成可能である[1]。またこの方法では、G バンドピーク半値全幅が 30 cm^{-1} 未満である高い結晶性のナノグラフェンが合成される [2]。しかしながらプラズマ放電中に同時に発生する多様な反応活性種および副生成物の生成と、ナノグラフェンの合成とダメージ印加の詳細は十分明らかでない。そこで本研究では、同手法において、液中プラズマ照射時にアルコール中および気相中に生成される活性種と副生成物を詳細に調べ、ナノグラフェンの結晶性との相関を詳細に調べた。

ガラスビーカーに 200 ml のエタノールを注ぎ、気相領域は Ar ガス 6 slm によって置換した。液中および気相中に設置した 2 本の対向電極間に AC 9 kV を印加することでプラズマを生成した。5 分照射後、吸引濾過によりナノグラフェンを収集し、残った濾液に対して再びプラズマを 5 分間照射した。このサイクルを 8 回繰り返した。Fig. 1(a)は、ナノグラフェンの合成速度と、ガスクロマトグラフで検出された副生成物由来のピークの強度の合計照射時間依存性である。合成速度が照射時間に依存せず一定であるのに対し、副生成物ピークは顕著に増加している。一方、プラズマ発光分光において、C_2 ピークの発光強度は照射時間に依存せず、一定であった。Fig. 1(b)は、ラマンスペクトルにおける G バンドピークの半値全幅 ($FWHM_G$)と、発光スペクトルにおける OH と Ar のピーク強度比の照射時間依存性である。25 分以降において、$FWHM_G$ の値は上昇し、OH ピークの相対強度は減少することがわかる。これらの結果より、ナノグラフェンの合成速度に対して、気相で検出された C_2 ラジカルが本質的に寄与しているのに対し、アルコール中に生成される六員環構造を含む副生成物は寄与していないと推測される。また OH ラジカルがナノグラフェンの結晶性に寄与していることが示唆される。

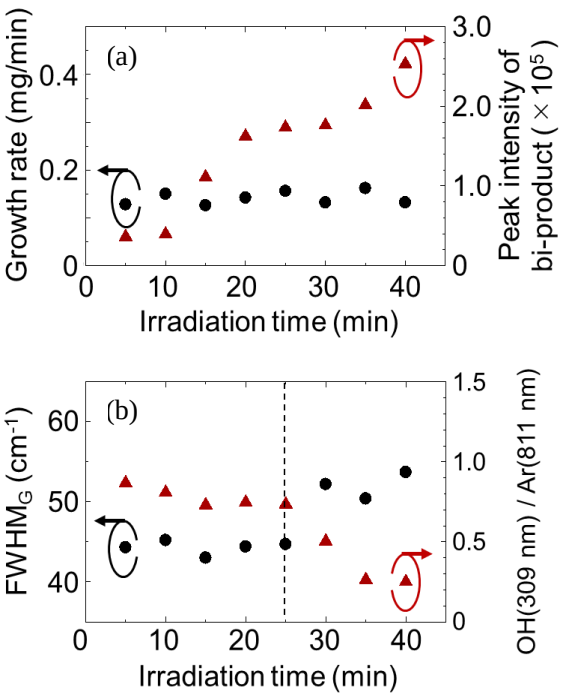

Fig.1 Irradiation time dependence on (a) growth time and bi-product, and (b) FWHM value of G-band peak and relative intensity of OH.

[1] T. Hagino et al., Appl. Phys. Exp. **5** (2012) 035101.
[2] T. Amano et al., Jpn. J. Appl. Phys. **57** (2018) 045101.