

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月6日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760688

研究課題名（和文）超臨界流体中プラズマによる新規ダイヤモンド分子の作製とその評価

研究課題名（英文）Diamond molecule synthesis by plasmas generated in supercritical fluids and their characterization

研究代表者

シュタウス・スヴェン（STAUSS SVEN）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：40549573

研究成果の概要（和文）：ダイヤモンドイドと呼ばれるダイヤモンド分子は、生命工学や医学、電子光学などの幅広い分野での応用が期待されている物質であるが、その人工合成は困難であった。我々は、高圧・超臨界流体プラズママイクロリアクターを開発し、この装置を用いて、最小のダイヤモンドイドを炭素源および種結晶としたダイヤモンドイド合成に成功した。ガスクロマトグラフィー質量分析により、このマイクロリアクターを用いた場合の収率は、バッチ式反応装置を用いた場合よりも高いことがわかった。また、最大でケージ数 11 のダイヤモンドイドの合成が示唆された。分子量の小さなダイヤモンドイドがより大きなダイヤモンドイドに成長する機構は、末端水素の除去およびメチルラジカルの付加による逐次反応であると推測される。

研究成果の概要（英文）：Diamond molecules, so-called diamondoids, hold promise for a wide range of applications such as biotechnology, medicine, and optoelectronics. However, their synthesis has shown to be difficult. We have developed a high-pressure / supercritical plasma microreactor that allows the synthesis of diamondoids, using the smallest diamondoid as a precursor and seed. This microreactor showed higher reaction yields compared to similar synthesis approaches and gas chromatography - mass spectrometry measurements indicate the synthesis up to the eleventh diamondoid member. The growth process of higher diamondoids from lower ones was found to proceed in a step-wise manner, with repeated removal of hydrogen terminations and attachment of methyl radicals.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：ダイヤモンドイド合成・超臨界流体・マイクロプラズマ・マイクロリアクター

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドイドは炭素同位体で、炭素ナノ材料の一種である。フラーレンやカーボンナノチューブ、グラフェンとは異なり、ダイヤモンドイドは炭素の sp^3 結合からなる結晶構造をしており、優れた熱安定性や化学的安

定性を有する。

ダイヤモンドイドの誘導体は、アルツハイマー病やパーキンソン病の治療薬として既に応用されているほか、かご状の分子構造やそれに起因する興味深い物性から、マイクロ・光電子工学においても幅広い応用が期待されている。

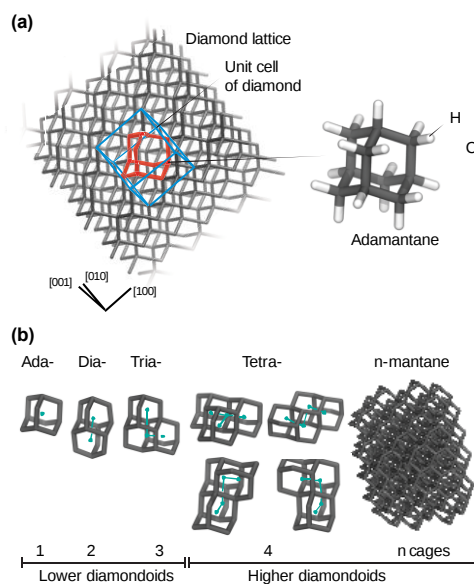


図 1. ダイヤモンドイドの構造。(a) ダイヤモンドイドの構造とダイヤモンド格子との関係。(b) 低次および高次ダイヤモンドイドへの分類。ケージ数が増えるにつれて、ケージ構造の組み合わせの場合の数が増加し、テトラマンタンからは構造異性体が生じる。

しかし、4 つ以上の単位ケージ構造を持つダイヤモンドイド（高次ダイヤモンドイド）の通常の有機化学合成は非常に困難であり、現在のところ、高次ダイヤモンドイドは主に石油や天然ガスからの抽出によって入手するほかない。

近年、最小のダイヤモンドイドであるアダマンタン（ケージ数 $n=1$ ）を炭素源および種結晶として超臨界流体中で発生させたプラズマにさらすことで、高次ダイヤモンドイドが合成可能であることが報告された。超臨界流体を溶媒とした化学反応では反応速度が大きくなったり、高い収率が得られたりする。これは、超臨界流体は密度が大きく、また、密度揺らぎが大きいことに起因する。この超臨界流体をプラズマと組み合わせることにより、熱的に非平衡な反応場を作り出すことができる。

従来、超臨界流体中で発生させたプラズマを用いた化学合成はバッチ式のマイクロリアクター中で行われてきた。

数 μm から数十 μm の寸法の流路内で化学反応が起こる連続フロー式の高圧・超臨界流体マイクロリアクターを用いた場合には、上述のような従来の化学合成と比較して高い反応速度および収率が得られたほか、体積が小さいことから安全性も向上した。

しかし、高圧プラズママイクロリアクターを用いてダイヤモンドイドのような炭素ナノ材料を合成した研究は現在までに報告されていない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、マイクロリアクター内の高圧気体あるいは超臨界流体中で発生させたプラズマを用いた、より高効率なダイヤモンドイド合成手法を開発することである。本研究の主要な目標は下記の通りである。

- (1) 超臨界流体の利点、すなわち、高溶解性および高密度と、マイクロリアクターの効率性、およびマイクロプラズマの高化学反応性を組み合わせた高圧・超臨界流体プラズママイクロリアクターを開発すること。
- (2) 開発したマイクロリアクターを用いてダイヤモンドイドを合成すること。
- (3) 生成物を顕微ラマン散乱分光測定およびガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS) によって同定すること。
- (4) 反応機構を調べ、ダイヤモンドイド合成のさらなる効率化を達成すること。

3. 研究の方法

前章で述べたプラズママイクロリアクターを用いたダイヤモンドイド合成を実現するための手法の概要は下記の通りである。

- (1) 内径 150 μm から 700 μm の市販のマイクロキャピラリーと、直径 100 μm から 500 μm のタングステン線を電極とした [図 2 (b)]。プラズマを観察するため、酸化インジウムスズの透明導電膜をマイクロキャピラリーの外側に蒸着した。この電極を用いて、圧力が 5.84 MPa から 5.99 MPa、温度が 279.2 K から 284.4 K の高圧および超臨界流体キセノン（臨界点 5.84 MPa、臨界温度 289.7 K）中で円筒状のマイクロプラズマを発生させることに成功した。
- (2) ダイヤモンドイド合成のために、最小のダイヤモンドイドであるアダマンタン ($n=1$, 図 1 (a)) を炭素源および種結晶として用いた。24.5 mg から 25.2 mg の少量のアダマンタンを封入した容器を反応装置の前部に連結した後、装置全体を高圧

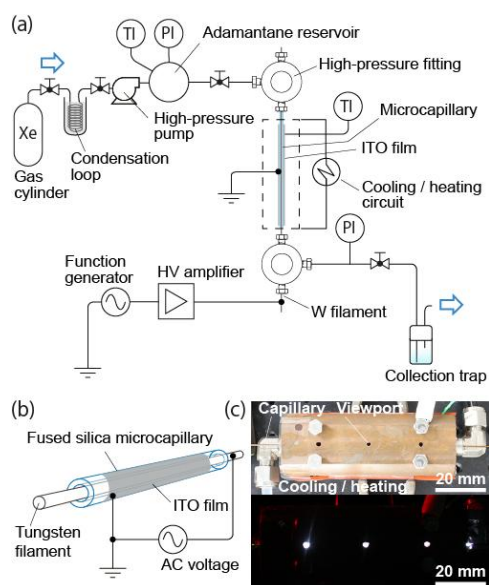


図 2. 高圧・超臨界流体プラズママイクロリアクター。(a) プロセスフロー概要。圧力と温度は、それぞれ圧力計 (PI) と温度計 (TI) によって測定した。(b) マイクロキャピラリーリアクターの詳細な構造。(c) プラズマ発生前および発生中のマイクロリアクターの写真。

シリンジポンプを用いて加圧した [図 2 (a)]。その後、周波数 10 kHz、ピーク間振幅 4 kV から 6 kV の交流電圧を印加し、数時間プラズマを発生させた。

- (3) 生成物はマイクロリアクターの出口で回収し、顕微ラマン散乱分光測定および GC-MS によって解析した。プラズマは電流・電圧測定および発光分光測定によって解析した。
- (4) 高圧ポンプの流量を 0 に設定したバッチ式の合成に加えて、流量を 0.05、0.1、および 0.5 mL min⁻¹ に設定し、流量が生成物に与える影響を調べた。その結果、マイクロリアクターを用いることによって収率が向上しただけではなく、流量を変えることにより生成するダイヤモンドの種類の種類が変化することが判明した。
- (5) ダイヤモンド合成の反応メカニズムの仮説を検証するため、GC-MS を用いて中間生成物の解析を行った。

4. 研究成果

本研究の主要な成果を下記にまとめた。

- (1) キセノンの臨界圧力以上の圧力を含む高

圧環境下において、マイクロキャピラリー内でプラズマを発生させることに成功した。我々の知る限りでは、このような高圧プラズママイクロリアクターの実現はこれまでに報告されていない。

- (2) 電流・電圧測定により、この高圧プラズマは典型的な誘電体バリア放電の特徴を有しており、持続時間が数十 ns の微細なフィラメント状放電によって形成されたことがわかった。プラズマは白色であり、その発光スペクトルは離散的なピークを持たないブロードなスペクトルであった。現在のところ、このブロードな発光スペクトルの理由は明らかになっていないが、プラズマが生成される媒体の密度が高いことに起因する制動放射の影響であると推測される。
- (3) 図 3 に示されたような生成物の顕微ラマンスペクトルは、500 cm⁻¹ から 800 cm⁻¹ に見られる C-C-C 曲げおよび C-C 変形振動由来のピークや、1000 cm⁻¹ から 1500 cm⁻¹ に見られる CH 縦揺れ・CH₂ ひねりおよび CH₂ はさみ振動に起因するピーク、2800 cm⁻¹ から 3060 cm⁻¹ に見られる sp³・sp² 伸縮振動に起因するピークといったダイヤモンドの顕微ラマンスペクトルと同様の特徴を持つ。
- (4) 生成物を GC-MS で解析した結果、様々なダイヤモンドが生成されたことがわかった。ガスクロマトグラフィーの保持時間とマスのピークの比較により、最小のダイヤモンドであるアダマンタンから *n*=2 のジアマンタンが合成されたことが示された [図 4 (a) - (b)]。
- (5) これまでに、ダイヤモンドのケージ数が大きくなるにつれてガスクロマトグラフィーにおける保持時間が長くなるこ

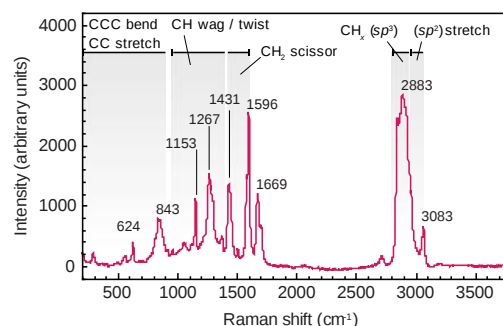


図 3 ダイヤモンドの顕微ラマンスペクトルの特徴を有する、生成物の顕微ラマンスペクトルの例。

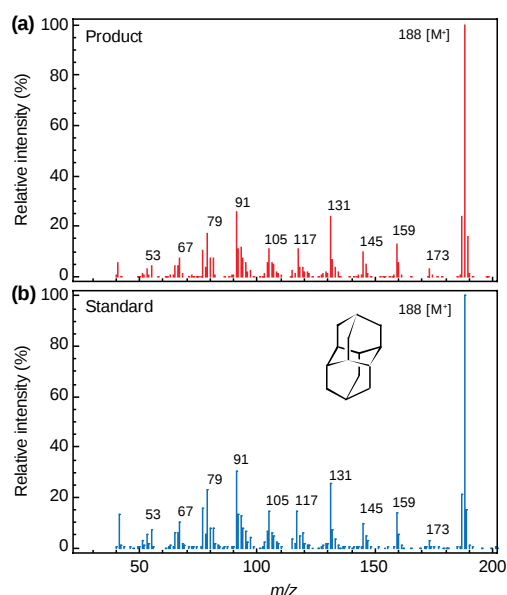


図4 マススペクトルの例。(a) マイクロリアクターを用いて得られた生成物。(b) 標準試料。 m/z 188 の分子イオンピークとフラグメントイオンピーク的一致により、ジアマンタンの合成が確認された。

とが示されている。この結果に基づいて生成物の解析を行った結果、最大で $n=11$ のダイヤモンドであるウンデカマンタンの合成が示唆された。

- (6) バッチ式の実験の代わりに連続フロー式の実験を行うことにより、立体障害が大きいためにこれまでに確認されていないダイヤモンドの合成が示唆された。生成物が常にプラズマにさらされて解離してしまうバッチ式のプロセスと比較して、連続フロー式のプロセスでは生成物がプラズマ反応場から離脱しやすいため、安定性の低い生成物が合成できたと考えられる。
- (7) 本研究で新規に開発した高圧プラズママイクロリアクターを使用することにより、大面積の誘電体バリア放電やパルスレーザーアブレーションによる超臨界流体中プラズマを用いた従来のダイヤモンド合成手法の10倍以上の600 ppmという高収率を達成した。また、このマイクロリアクターを用いることにより、収量が初めてmgオーダーに達した。この結果は、プラズマを用いないものも含めた他のマイクロリアクターの研究において報告されている効率の向上と合致するものである。

要約すると、本研究により、高圧プラズママイクロリアクターの実現が可能であり、それを用いたダイヤモンド合成が非常に有望であることが示された。特に、プラズマの高化学反応性と媒体の高密度性、および流量を変えることによる反応への影響を組み合わせることにより、様々な種類のダイヤモンドの合成が可能となった。

しかし、産業応用のためには、ダイヤモンドをさらに大量に合成する必要があり、現在の合成プロセスのさらなる改良が必要である。例えば、メタンなどを炭素源として使用することによりさらなる収率の向上が見込める。また、今後の高圧プラズママイクロリアクターの使用およびプロセスのスケールアップのためには、マイクロキャピラリーの代わりに電極が接地された多流路のガラス製マイクロチップを用いるべきである。この新規に開発された反応装置を使用することにより、他の有機あるいは無機ナノ材料の合成プロセスの改善が可能であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

- (1) Oshima, F.; Stauss, S.; Ishii, C. and Terashima, K. *J. Phys. D Appl. Phys.*, Vol. 45, No. 40, 2012, pp. 402003-1-5. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/45/40/402003>.

〔学会発表〕(計2件)

- (1) Oshima, F.; Ishii, C.; Stauss, S.; Terashima, K.: Generation of scXe plasma inside microcapillaries for the synthesis of diamondoid. 65th Gaseous Electronics Conference, October 22-26 2012, Austin, TX, USA.
- (2) 大島郁人; 石井千佳子; シュタウス スヴェン; 寺嶋 和夫: キャピラリーマイクロリアクター中での超臨界 Xe プラズマの発生とダイヤモンド合成への応用。第73回(2012年秋季)応用物理学会学術講演会、2012年09月11日~2012年09月14日、愛媛県松山市

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.plasma.k.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

シュタウス・スヴェン (STAUSS SVEN)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・
助教
研究者番号：40549573

(2) 研究分担者

()
研究者番号：

(3) 連携研究者

()
研究者番号：