

液中プラズマ表面改質六方晶 BN 微粒子の ESR 測定

Electron spin resonance measurement of hexagonal BN fine particles surface-modified via plasma in solution

東大新領域¹, AIST², 名大工³ ○伊藤 剛仁^{1,2}, 後藤 拓^{1,2}, 井上 健一^{1,2}, 石川 健治³,
近藤 博基³, 堀 勝³, 清水 禎樹², 伯田 幸也², 寺嶋 和夫^{1,2}

Univ. Tokyo¹, AIST², Nagoya Univ.³, °Tsuyohito Ito^{1,2}, Taku Goto^{1,2}, Kenichi Inoue^{1,2}, Kenji Ishikawa³,
Hiroki Kondo³, Masaru Hori³, Yoshiki Shimizu², Yukiya Hakuta², Kazuo Terashima^{1,2}

E-mail: tsuyohito@k.u-tokyo.ac.jp

液中で生成される液中プラズマは、荷電粒子源、活性粒子源等として、材料合成、表面改質、医療・農業応用等、広く応用展開が進められているプラズマである。微粒子の表面改質では、液中に高密度で分散させた微粒子を、プラズマ直下もしくは極近傍で処理することができるため、短寿命ラジカルの利用が期待できるのみならず、気相・液相両者における反応活性種が寄与するプロセスの設計も期待できる。我々は、このような液中プラズマを用いた微粒子の表面改質を通じ、しなやかさと強靱性を備えた複合材料～タフコンポジット～の創成に取り組み、六方晶 BN 微粒子(hBN)のプラズマ表面改質が、複合材料内での hBN の高分散性をもたらすとともに、強靱化に結び付くことを報告してきた [1]。一方、hBN 表面に官能基が付与することを赤外吸収分光により明らかにした [2]ものの、更なるプロセスおよび複合材料の最適化には、液中プラズマ表面改質の更なる理解が望まれている。その様な背景のもと、本研究では、液中プラズマ表面改質をもたらす表面欠陥状態の変化をとらえるため、不対電子を選択的に観測する電子スピン共鳴(ESR)による観察を行った。

測定対象は、上記先行研究同様、直径約 200 nm、厚み約 40 nm の平板状 hBN とした。液中プラズマ表面改質は、バイポーラパルス電源を用いて NaCl 水溶液内にて行った(詳細は文献 [1]を参照)。本研究における表面改質時間は、最長 60 分とした。表面改質後の hBN は、ろ過、洗浄を行い、80℃で 8 時間乾燥した。その後、30-50 mg の hBN を電子スピン共鳴測定装置(Bruker 社製 EMX Plus)にて測定を行った。未処理サンプルも含め、全てのサンプルにおいて、g 値 2 付近に、three-boron centers (TBC)および one-boron centers (OBC)のものと思われる 2 つのピーク [3]が観測された。TBC のシグナルは表面改質時間とともに大きな増加を示し、表面改質時間 60 分において未処理 hBN の 3 倍以上の強度を示した。一方、OBC は大きな変化を示さず、60 分の表面改質時間においても 50%以下のシグナル増加にとどまった。これらの ESR 測定結果は、主な化学修飾先である二次元構造のエッジ部のみならず、液中プラズマ表面改質では、二次元構造面内も修飾可能であることを示唆する結果と考えている。熱重量損失測定では、面内への官能基修飾と矛盾しない結果も得られている。会議では、ESR 以外の hBN 解析結果も含め、詳細を報告する。

謝辞：本研究の一部は、名古屋大学低温プラズマ科学研究センターにおける共同利用・共同研究として実施されました。ESR 測定にご協力を頂きました名古屋大学の堤先生、水野様、劉様、大橋様に感謝いたします。

[1] T. Goto, et al., Appl. Phys. Lett. **112**, 101901 (2018).

[2] T. Goto, et al., J. Jpn. Inst. Met. Mater. **82**, 403 (2018).

[3] J. R. Toledo, et al., Phys. Rev. B **98**, 155203 (2018).