

液中プラズマによるダングリングボンド形成を通じた 六方晶窒化ホウ素への官能基修飾

Functionalization of hexagonal boron nitride via dangling bond formation using plasmas in solution

東大新領域¹, 産総研², 名大低温プラズマ科学研究センター³

○井上 健一^{1,2}, 高木 直人¹, 伊藤 剛仁¹, 清水 禎樹², 石川 健治³, 堀 勝³, 寺嶋 和夫^{1,2}

The Univ. of Tokyo¹, AIST², Nagoya Univ.³

○Kenichi Inoue^{1,2}, Naoto Takagi¹, Tsuyohito Ito¹, Yoshiki Shimizu², Kenji Ishikawa³,

Masaru Hori³, Kazuo Terashima^{1,2}

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

緒言 プラズマは優れた表面改質プロセス反応場を提供し、六方晶窒化ホウ素(hexagonal boron nitride; h-BN)などの化学的安定な材料にも官能基を修飾でき、親水性や分散性を改善することができる^{1,2}。特に液中プラズマを用いた h-BN 表面改質は有機/無機複合材料開発において効果的である¹。液中プラズマが h-BN 表面に官能基を修飾する過程については、プラズマによって B-N 結合が切断され、形成したダングリングボンドが酸化されることでヒドロキシ(OH)基等の修飾がなされると推測される。液中プラズマ処理によるダングリングボンド形成は電子スピン共鳴(Electron spin resonance; ESR)によって確認されたが、その後の官能基修飾の過程は観測されておらず、修飾反応後も残る ESR 信号強度とゼータ電位の相関が確かめられるまでであった³。そこで本研究は、先行研究と異なる h-BN に対し液中プラズマ処理を行い、大気環境下での緩やかな酸化により生じるダングリングボンドへの OH 基修飾を ESR やフーリエ変換赤外分光から分析した。

実験 5 g の h-BN 粉末(Maruka, AP-100S)と 1 L の純水を分散装置(日本スピンドル, Jetpaster)で循環させながら分散液中でプラズマを 20 分間生成し処理を行った¹。液中プラズマはパルス電源(栗田製作所, MPP-HV-04-300kHz)より双極パルス電圧(周波数 300 kHz, ピーク電圧 1.4 kV)を流路中に設置したタングステン針電極(φ1 mm, 電極間距離約 1 mm)に印加し生成した。液中プラズマ処理後、室温大気中で 5-90 日間経過した h-BN に対して、ESR(Bruker, EMX Plus)によるダングリングボンドの検出やフーリエ変換赤外分光による B-OH 振動に由来する吸収スペクトルを計測した。

結果と考察 Figure は液中プラズマ処理 h-BN の ESR スペクトルを経過日数毎に、未処理 h-BN のスペクトルと共に示している。液中プラズマ処理によって h-BN のマイクロ波共鳴吸収が増加しており、これは Three-boron centers(TBC)と呼ばれる h-BN のダングリングボンドに由来するスペクトルと同定される³。さらに大気中での経過日数に応じて、形成した TBC 由来のスペクトルが減少していく様子も ESR より観測された。フーリエ変換赤外分光からは日数経過によって B-OH 振動由来の吸収スペクトルが生じることも確かめられ、液中プラズマによって形成したダングリングボンドに対し緩やかに OH 基が修飾されていく過程が観測された。発表ではさらなる詳細を報告する予定であり、本研究がプラズマ表面改質プロセスについてその素過程解明の一助となることを期待する。

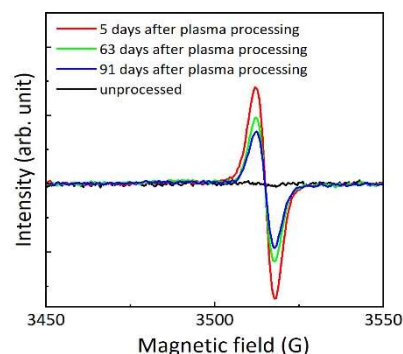


Fig. ESR spectra of plasma-processed h-BN with different air exposure days and unprocessed h-BN

参考文献 [1] K. Inoue, T. Goto, T. Ito, Y. Shimizu, Y. Hakuta, K. Ito, and K. Terashima, J. Phys. D: Appl. Phys. **54**, 425202 (2021). [2] A. Pakdel, Y. Bando, and D. Golberg, ACS Nano **8**, 10631 (2014). [3] T. Ito, T. Goto, K. Inoue, K. Ishikawa, H. Kondo, M. Hori, Y. Shimizu, Y. Hakuta, and K. Terashima, Appl. Phys. Express **13**, 066001 (2020).