酸塩基反応を用いた 六方晶窒化ホウ素(h-BN)の剥離膜の作製と発光特性

Preparation and luminescent properties of

exfoliated hexagonal boron nitride (h-BN) films using acid-base reaction 神戸大理¹,物質材料・研究機構² ^O(M1)三嶋 里奈¹,安達 裕²,瀬川 浩代²,内野 隆司¹

Kobe Univ.¹, NIMS², °Rina Mishima¹, Yutaka Adachi², Hiroyo Segawa², Takashi Uchino¹

E-mail: 228s225s@stu.kobe-u.ac.jp

【緒言】近年,我々の研究グループは,h-BN(粒径 0.1 - 1 μ m)と H₂SO₄ 溶液との混合液を 170℃で数十時間大気加熱するとインター カレーションが進行することを報告した[1]。本研究では,まず,粒 径 10 μ m の h-BN を用いて h-BN / H₂SO₄ 層間化合物を作製した。次 に,h-BN / H₂SO₄ 層間化合物を液相状態の NaHCO₃ と反応させるこ とで h-BN の剥離を試みた。さらに,得られた上澄み液に対して溶 媒抽出を行うことにより,剥離 h-BN 層を得た。

【実験】h-BN / H₂SO₄ 層間化合物を得るため,h-BN 粉末(高純度化 学研究所)と H₂SO₄(富士フィルム和光純薬,97%)の混合試料(試 料 A),及びこの混合液をオートクレーブ中で200℃で400-500時 間加熱した試料(試料 B)をそれぞれ基板(ガラスまたは Si)上に 滴下し,電気炉で170℃で20-48時間大気加熱した。次に,h-BN 層を剥離させるため,試料 B に NaHCO₃(富士フィルム和光純薬, 99.5 - 100.3%)水溶液を加え,遠心分離にかけて上澄み液を分離し た。さらに,剥離した h-BNを生成した塩である Na₂SO₄と分離する ために,この上澄み液を1-ペンタノールと混合し,溶媒抽出を行っ た。溶媒抽出によって得られた油層を Si 基板上に滴下し自然乾燥さ せた(試料 C)。

【結果と考察】170℃で大気加熱した試料 A, B の XRD 観察結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より, 粒径 10µm の h-BN に同様の処理を施し た試料Aではインターカレーションの進行は確認できず、オートク レーブ処理した試料Bのみから面間隔7.45Åを有するインターカレ ーションの一連のピークが観察された。この結果は、h-BN の粒径 が大きい試料を用いて層間化合物を合成するためにはオートクレ ーブを用いた高温,高圧条件での熱処理が有効であることを示して いる。試料 B の層間に H₂SO₄ が挿入されていることが確認できたので、 この試料にNaHCO3溶液を反応させると酸・塩基反応により層間のH2SO4 が中和され Na₂SO₄が生成することで h-BN が単層剥離すると予想される。 遠心分離後に得られた上澄み液及び溶媒抽出液に 405nm のレーザー光を 当てると、発光を伴うチンダル現象により緑色の光の筋が観察された (Fig. 2, 挿入図参照)。この上澄みに含まれる発光コロイド粒子は剥離 した h-BN であると考えられる。この上澄み液及び溶媒抽出液の発光及び 発光励起スペクトルを粉末 h-BN の測定結果と共に Fig. 2 に示す。いずれ の試料からも構造を有した発光スペクトルが確認できた。ただし、上澄 み液の発光スペクトルの方が h-BN 粉末の発光よりスペクトル幅が広く, より長波長側にシフトすることがわかった。剥離 h-BN 層の発光及び発光



Fig. 1. XRD patterns of (a) h-BN powder sample, (b) sample A and (c) sample B after heating at 170°C in air.



Fig. 2. PL and PLE spectra of (a) the h-BN powder and the supernatant fluid, (b) before and (c) after solvent extraction. Inset is Tyndall effect for each solution under irradiation of 405 nm laser light, showing a greenish luminescence.



Fig. 3. (a) AFM image of sample C on Si substrate. (b) The line profile along the white line.

励起スペクトルについて, 溶媒抽出前の上澄み液と比べて溶媒抽出後の油層は発光強度が増加し, h-BN 粉末に近いスペクトル形状を示した(Fig. 2)。また, 試料 C に対する AFM 測定の結果より, 溶媒抽出 で得られた剥離 h-BN 層の厚みは最も薄いもので約 2nm であることがわかった(Fig. 3)。h-BN の層間 距離は0.33nmであるため, ここで得られた剥離 h-BN 層は5 - 6 層程度が積層したものだと考えられる。 【参考文献】[1] T. Tsujimura and T. Uchino, ACS Omega, 6, 6482-6487 (2021).