

S18026

## アルカリ金属を吸着した酸化グラフェンの XAFS による研究

**XAFS analysis for alkali metal adsorption from aqueous solution on graphene oxide**

圓谷 志郎<sup>a</sup>, 高岡 航大<sup>b</sup>, 李 松田<sup>a</sup>, 滝沢 優<sup>b</sup>, 境 誠司<sup>a</sup>  
Shiro Entani<sup>a</sup>, Kota Takaoka<sup>b</sup>, Songtian Li<sup>a</sup>, Masaru Takizawa<sup>b</sup>, Seiji Sakai<sup>b</sup>

<sup>a</sup>量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所, <sup>b</sup>立命館大学理工学部

<sup>a</sup>Takasaki Advanced Radiation Research Institute, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, <sup>b</sup>College of Science and Engineering, Ritsumeikan University

e-mail: entani.shiro@qst.go.jp

酸化グラフェンは放射性物質や希少金属の吸着・分離材料としての応用が期待されている。本研究では K や Sr を吸着させた酸化グラフェンの C および O K 吸収端 XAFS 測定を行い、金属吸着前後の酸化グラフェンの電子状態の変化を調べた。金属吸着により、C 原子の電子状態は顕著な変化が見られなかったが、O 原子では OH の電子状態が変化することが分かった。

Graphene oxide is expected to be one of the promising adsorbents for radioactive nuclides and rare metals in aqueous solutions. Its low cost, extremely large surface area and high chemical stability make its use feasible for large scale application. In this study, XAFS measurements show that an electronic structure of graphene oxide is influenced by the K and Sr adsorption. It can be deduced that K and Sr atoms bound to the oxygen functional group by substituting to H atoms.

**Keywords:** graphene oxide, C K-XAFS, O K-XASF, metal adsorption

**背景と研究目的**

近年、酸化グラフェン (Graphene oxide, GO) が水溶液中において放射性物質を含む種々の金属に対する吸着能力を発現することが明らかになり [1,2], 放射性物質や希少金属の新たな分離回収材料としての利用が期待されている。私たちは GO に種々の金属を吸着させ、GO や吸着した金属の原子構造・電子状態を探索し、GO への金属の吸着機構の解明を目指している [2,3]。本研究では、GO 分散水に K および Sr イオンを添加・吸着させ、吸着前後の GO の電子状態の変化を XAFS によって調べた。

**実験**

K および Sr を吸着した GO 試料は以下の手順で作製した。

- (1) GO 分散水 (SIGMA-ALDRICH 製, 2 mg/ml) 2 ml を測り取り、ろ過・純水洗浄を 3 回繰り返した後、2 ml の純水に再分散
- (2) 5 ml の 0.1 mol/l KCl または 0.1 mol/l SrCl<sub>2</sub> 水溶液に GO 分散水 2 ml を添加し、GO に K または Sr を吸着
- (3) ろ過・純水洗浄を 3 回繰り返し、K, Sr を吸着させた GO を KCl, SrCl<sub>2</sub> 水溶液から分離
- (4) 水溶液から分離した GO を純水 1 ml に分散させ、Cu 基板上にキャストし膜形成
- (5) 大気中において 120°C で加熱し、水分を除去

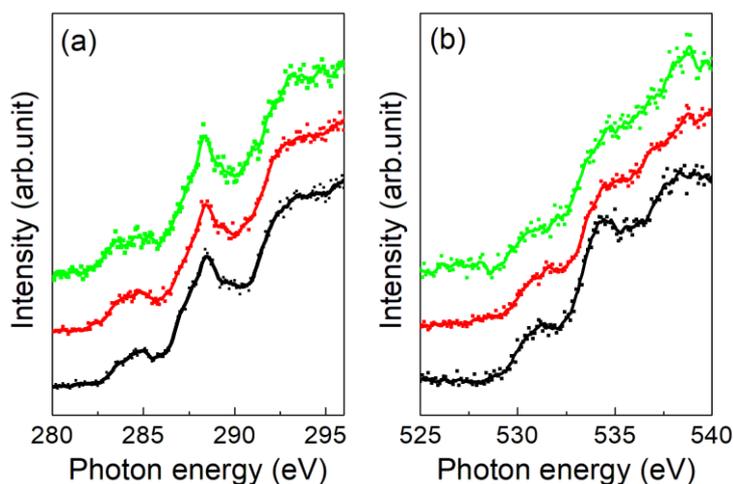
なお、Cu 基板は XAFS 測定時の試料のチャージアップを緩和するために用いた。

立命館大学 SR センター BL-8 にて、K および Sr を吸着させた GO の主な構成成分である C, O の K 吸収端 XAFS 測定を行い、K, Sr 吸着前後の GO の電子状態の変化を調べた。測定モードは部分電子収量

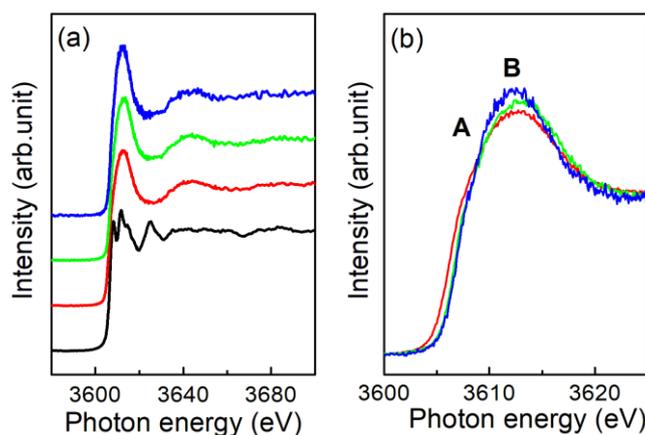
(PEY) にて行った。

### 結果および考察

Fig. 1 に K および Sr 吸着前後の GO の C, O K 吸収端 XAFS スペクトルを示す。C K 吸収端において、284 eV および 288 eV のピークはそれぞれ  $\pi^*(C=C)$  および  $\pi^*(C=O)$  に由来する。O K 吸収端において、532 eV および 535.5 eV の構造はそれぞれ  $\pi^*(O=C)$  および  $\sigma^*(O-H)$  に由来する。K および Sr の吸着に伴い、C K 吸収端スペクトルは顕著な変化が見られないが、O K 吸収端においては 534.5 eV の構造が明確に変化しブロードになることが分かった。同様に K や Sr においても GO への吸着に伴う XAFS スペクトルの変化が観察されている。例えば K の GO への吸着の場合では、KCl 水溶液に GO 分散水を添加すると、Cl の K 吸収端のスペクトルには変化が観察されない一方で、K の K 吸収端のエネルギーの高エネルギーシフトや吸収端近傍のピーク **A**, **B** の強度変化が観察されている (Fig. 2)。これらスペクトルの変化は、水溶液中において K が GO に吸着したことを直接的に示すとともに、吸着により K の 3d の電子状態や OH の電子状態が主として変化することを示している。Sr の GO への吸着においても K の吸着と同様に  $\sigma^*(O-H)$  由来の構造が変化していることから、K, Sr 原子は GO 中の酸素官能基の -OH に吸着していることが示唆される。



**Fig. 1.** (a) C K-edge and (b) O K-edge XANES spectra of pristine GO (black), potassium adsorbed GO (red) and strontium adsorbed GO (green). The incident angle of X-ray beams from the surface was set to  $90^\circ$ .



**Fig. 2.** K K-edge XAFS spectra of KCl film (black), 0.1 mol/l KCl solution (red), KCl solution with immersed GO (green) and K-adsorbed GO after removal of KCl solution (blue). Peak **A** pre-edge shoulder and Peak **B** are assigned to 1s to 3d and 1s to 4p transitions, respectively [4].

### 参考文献

[1] A. Yu. Romanchuk, A. S. Slesarev, S. N. Kalmykov, D. V. Kosynkin, J. M. Tour, Phys. Chem. Chem.

Phys. 15 (2013) 2321.

[2] S. Entani, M. Honda, I. Shimoyama, S. Li, H. Naramoto, T. Yaita, S. Sakai, Jpn. J. Appl. Phys. 57 (2018) 04FP04.

[3] K. Takaoka, K. Mitsuhara, M. Takizawa, S. Entani, S. Sakai, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 16 (2018) 320.

[4] S. Entani, M. Honda, K. Takaoka, M. Takizawa, S. Li, H. Naramoto, S. Sakai, unpublished.

#### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

[1] 圓谷志郎, 本田充紀, 下山巖, 滝沢優, 李松田, 馬場祐治, 檜本洋, 境誠司: 酸化グラフェンに吸着したアルカリ金属の XAFS による研究, 第 66 回応用物理学会春季講演会, 東京, 3 月 (2019) 10p-PA8-24.