

S20009

選択的酸素官能基付与された酸化グラフェンの XAFS による研究

XAFS analysis of graphene oxide with selectively formed oxygen functional groups

圓谷 志郎^a, 滝沢 優^b, 水口 将輝^c, 渡邊 英雄^d, 山崎 雄一^a, 針井 一哉^a, 大島 武^a
Shiro Entani^a, Masaru Takizawa^b, Masaki Mizuguchi^c, Hideo Watanabe^d,
Yuichi Yamazaki^a, Kazuya Harii^a, Takeshi Ohshima^a

^a量子科学技術研究開発機構, ^b立命館大学理工学部,

^c名古屋大学工学研究科, ^d九州大学応用力学研究所

^aNational Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, ^bRitsumeikan University,

^cNagoya University, ^dKyusyu 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、高エネルギーイオン照射を用いることにより酸素官能基の種類・量を制御した酸化グラフェン薄膜の作製法を新たに開発した。O K 吸収端 XAFS 測定により、カルボニル基が優先的に形成されることが分かった。

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, graphene oxide with selectively formed oxygen functional groups was successfully fabricated by high-energy ion irradiation. O K-edge XAFS measurements revealed that a carbonyl group is mainly formed in the graphene sheet.

Keywords: graphene oxide, O K-XANES, high-energy ion irradiation

背景と研究目的

酸化グラフェン (Graphene oxide, GO) はグラフェンの大量合成を可能にする素材や新たな吸着材料としての利用が期待されている物質である[1-3]。GO の基礎物性を明らかにし、産業応用を実現するためには、層数が制御された連続的なシートの形成法が未確立であること、酸素官能基の種類や量の制御が困難であることが課題となっている。私たちは高エネルギーイオン照射による非平衡励起反応場を利用することで[4,5], 厳密に 1 原子層の連続したシートで酸素官能基の種類・量の制御が可能な GO の作製法を探索している。本研究では、同手法によって形成した酸素官能基の種類を XAFS によって調べた。

実験

銅箔上に化学気相蒸着 (CVD) 法により成長したグラフェンをサファイア上に転写した[6,7]。同グラフェン/サファイア表面上に真空・液体窒素温度において 100 L (1 L = 1.3×10^{-4} Pa·sec) の水分子を曝露することで水の薄膜を作製した。H₂O/グラフェン界面に高エネルギーイオン (2.4 MeV ⁶³Cu²⁺) を照射することで、グラフェン表面に酸素官能基を形成した (Fig. 1)。照射量はグラフェンの原子数密度の 10% に相当する 10^{14} ions/cm² を中心に行った。高エネルギーイオン照射は九州大学応用力学研究所のタンデム加速器を用いた。イオン照射後、

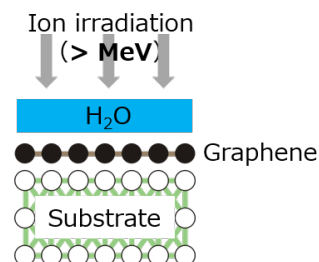


Fig. 1 Schematic representation of oxygen doping into graphene by high-energy ion irradiation.

真空中で100 °Cに昇温することで未反応の水をグラフェン表面から除去した。

立命館大学SRセンターBL-8にて、OのK吸収端XAFS測定を行い、グラフェンに付与された酸素官能基の種類を同定した。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. 2 にイオン照射された H₂O/グラフェンの O K 吸収端 XAFS スペクトルを示す。531 eV および 533.5-534.4 eV の構造はそれぞれ $\pi^*(C=O)$ および $\sigma^*(COOH, OH)$ に由来する。GO のスペクトルと比較して、C=O のピーク強度が COOH や OH 等の他の酸素官能基に由来する構造より大きいことから、イオン照射により主として C=O (カルボニル基) がイオン照射により選択的にグラフェンに形成されることが分かった。一方、酸素官能基に由来する 531. 533.5-534.5 eV の構造の強度は、X 線の入射角により変化することが分かった。C=O, COOH, OH の内、COOH は自由に回転することが可能であることから X 線入射角による強度変化は示さないものと考えられる[3]。さらに XPS の測定結果も合わせて考えると、イオン照射によりカルボニル基に加えてヒドロキシ基 (OH) も形成されたことが示唆される。主要な酸素官能基であるカルボニル基は、グラフェン端にグラフェンの面内方向に形成され、ヒドロキシ基は、グラフェンの垂直方向に形成されていることが示唆される (Fig. 2 右)。

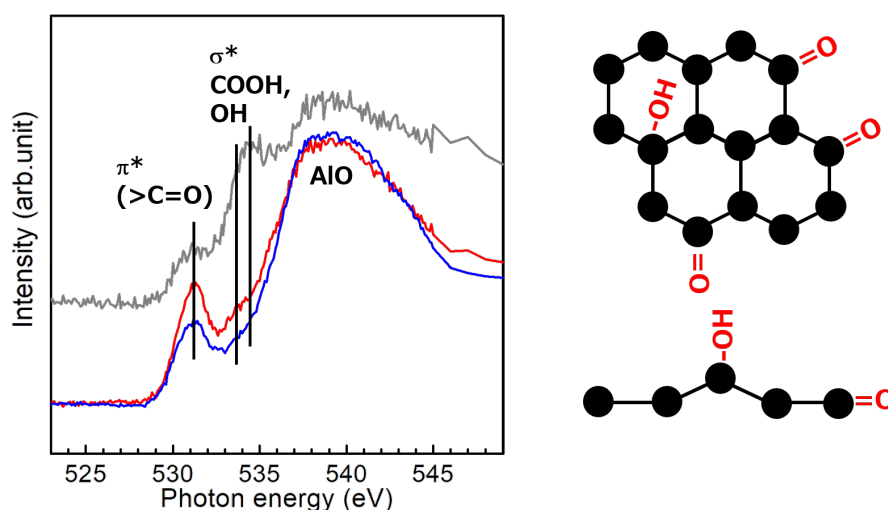


Fig. 2 (Left) O K-edge XAFS spectra of 10^{14} ions/cm² irradiated H₂O/graphene (red and blue lines) and GO (grey line). The incident angles of photon beams from the surface are 90° (blue) and 30° (red). (Right) Top and side views of a proposed atomic structure of oxygen doped graphene. Carbon atoms are shown by black circles.

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. Mitsuhashi, M. Takizawa, S. Entani, S. Sakai, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 16 (2018) 320.
- [4] S. Entani, M. Mizuguchi, H. Watanabe, L. Yu. Antipina, P. B. Sorokin, P. V. Avramov, H. Naramoto, S. Sakai, RSC Adv. 6 (2016) 68525.
- [5] S. Entani, K. V. Larionov, Z. I. Popov, M. Takizawa, M. Mizuguchi, H. Watanabe, S. Li, H. Naramoto, P. B. Sorokin, S. Sakai, Nanotech. 31 (2020) 125705.
- [6] S. Entani, M. Takizawa, S. Li, H. Naramoto, S. Sakai, Appl. Surf. Sci. 475 (2019) 6.
- [7] S. Entani, M. Honda, H. Naramoto, S. Li, S. Sakai, Surf. Sci. 704 (2021) 121749.

研究成果公開方法/産業への応用・展開について

- ・本研究成果は 2021 年第 68 回応用物理学会春季学術講演会にて成果公開を行った。