

## 面内 X 線回折による酸化グラフェンの結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of Graphene Oxide by In-plane XRD

坂井 伸行<sup>1,\*</sup>, 福田 勝利<sup>2</sup>, 海老名 保男<sup>1</sup>, 佐々木 高義<sup>1</sup>, 谷口 貴章<sup>1</sup>

<sup>1</sup>物質・材料研究機構 WPI-MANA, 〒305-0044 つくば市並木 1-1

<sup>2</sup>京都大学産官学連携本部, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

Nobuyuki Sakai<sup>1,\*</sup>, Katsutoshi Fukuda<sup>2</sup>, Yasuo Ebina<sup>1</sup>, Takayoshi Sasaki<sup>1</sup>, Takaaki Taniguchi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>WPI-MANA, National Institute for Materials Science (NIMS),  
1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

<sup>2</sup>Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University,  
Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501, Japan

### 1 はじめに

酸化グラファイトの単層剥離により得られる酸化グラフェン(GO)はイオン伝導性や選択的透過性を示し、生化学分野への応用が広がっている。また、GO を還元して得られる還元型酸化グラフェン(rGO)は導電性であり、電子工学材料やエネルギー貯蔵、触媒などに応用されている。一方、GO や rGO の結晶構造はその特性を理解するのに重要であるにも関わらず、構造の複雑さ、不均一性および不安定性により物議を醸している。本研究では、それらの真の2D構造を明らかにするため、放射光を用いた面内X線回折測定を行った[1]。

### 2 実験

既報に従い、2種類の方法(Brodie法、Hummers法)でGOを合成した[1]。いずれのGO(B-GO、H-GO)も酸素官能基を有し負に帯電していることから水に分散した。GO分散液にカチオン性ポリマー(pdda)で被覆したシリコンウェハー基板を浸漬することで基板上にGOの単層膜が得られた。pddaとGOの吸着を交互に繰り返し、GOの5層膜を作製した。これを水素(5%)を含むアルゴン気流中で300–700℃で4h加熱することによりrGO膜を得た。ビームライン6Cに設置されている薄膜回折計を用いて、波長 $\lambda = 0.11988$  nmの放射光を試料表面に入射してGO膜およびrGO膜の面内XRD測定を行った。

### 3 結果および考察

作製した2種類のGO膜の面内XRD測定では、いずれも $\sim 33^\circ$ と $\sim 58.5^\circ$ に回折ピークが観察された(図1)。これらのピークは、グラフェン様の二次元六方格子からの10回折と11回折に帰属できた。母結晶のグラファイトを酸化/剥離しても、O/C比が50%程度であれば、母層の構造を維持していることが確かめられた。また、還元雰囲気下で加熱した試料でも10回折と11回折が確認され、GOがrGOに還元してもグラフェンの骨格構造に顕著には影響しないことがわかった。

10回折ピークをガウス関数でフィッティングし、格子定数と格子歪みを算出した(図1)。B-GOはHOPGより大きい格子定数を示し、H-GOはHOPGと同程度の格子定数を示した。いずれのGOも還元により格子定数は小さくなり、格子歪みもより高温での還元により小さくなった。

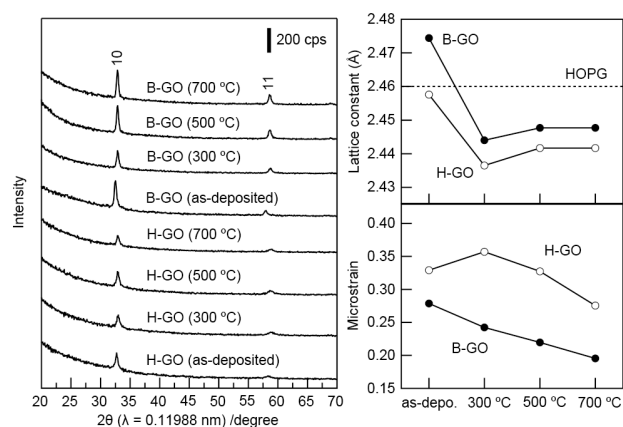


図1. 酸化グラフェンと、それを還元雰囲気下で加熱して得られた還元型酸化グラフェンの面内XRDパターン(左)と格子定数および歪み(右)

### 4 まとめ

面内XRD測定では、TEMの電子線照射などと異なり、GOやrGOの二次元結晶構造を破壊することなく高感度かつ定量的に調べることができた。

### 成果

[1] T. Taniguchi, L. Nurdiwijayanto, N. Sakai, K. Tsukagoshi, T. Sasaki, T. Tsugawa, M. Koinuma, K. Hatakeyama, S. Ida, "Revisiting the two-dimensional structure and reduction process of graphene oxide with in-plane X-ray diffraction," *Carbon* **202**, Part 2, 26 (2023). DOI: 10.1016/j.carbon.2022.11.009.

\* sakai.nobuyuki@nims.go.jp