

酸化グラフェンの機能性と電極への応用

Properties of Graphene Oxide and Its Application to the Electrodes

松本 泰道*

Yasumichi Matsumoto

Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University

Abstract

In this review, the preparation methods for the reduced graphene oxide (rGO) from graphene oxide (GO) and their properties are reported. In particular, electrochemical functions such as electrodes for supercapacitor and oxygen reduction reaction (ORR) in fuel cell are demonstrated citing some references. The rGO and MO_x/rGO (M: transition metal) have high double layer capacitance and high catalytic activity for ORR. Finally, the photochemical and photoelectrochemical reduction methods developed by us are explained, and the electrochemical properties of the rGO prepared by these methods are described in detail. rGO prepared by the photoelectrochemical method also had high double layer capacitance and high catalytic activity for ORR. CeO_x/rGO was prepared by photoelectrochemical method. This electrode had significantly higher capacitance and electrocatalysis for ORR. The redox reaction of Ce³⁺/Ce⁴⁺ in the deposited nano-sized CeO_x having oxygen vacancies on the rGO surface will be very important for the catalytic activity for ORR. Thus, rGO and its nano-hybrid materials with metal oxides will be applied as the electrodes in supercapacitor and for ORR in fuel cell in the near future.

Key words: Graphene oxide; Supercapacitor; Electrocatalysis; Oxygen reduction reaction

1 はじめに

グラフェンはグラファイトの層を形成する一枚のシートであり、既に知られている材料と言える。但し、これを一枚として取り出し、その物性を測定したのはマンチェスター大学の Geim と Novoselov 教授のグループだけであり、さらに特別なユニークな物性（高い電子移動度、量子ホール効果など）があることを発

見し、それがノーベル賞につながったことは記憶に新しい。既に知られている材料があっても特段の注意も払わずその機能性をチェックすることをしないケースが多く、今回の受賞は人間の持つ盲点をついたものと言えなくもない。同時に我々研究者がいかに関心を持っていないか、という猛省も促しているのである。グラフェンは、炭素が sp² 結合した、いわゆるベンゼンが二次元に結合したものであり、上記の特性は全てシート全体に広がった π 電子に基づくものである。炭素間の結合は、ダイヤモンドの単結合に比

* 熊本大学 大学院自然科学研究科

べて二重結合に近いために非常に強い。Fig. 1にそのモデル図を示している。グラフェンは、バンドギャップゼロの半導体であるが、電子材料として使用するためにはいくらかのバンドギャップが必要であり、グラフェンを小さくしてバンドギャップを作る事も行われている（グラフェンリボンやグラフェンナノドット）。

グラフェンを応用しようとするとき、大量で安価にできる方法が日夜研究されている。シート1枚でも電気をよく流すので透明伝導膜に関する実用研究がさかに行われている¹。グラフェンの作製方法はCVDなどの気相法が代表的なものであるが、酸化グラフェンナノシート(GO)が簡単に作られることから、これを還元させる研究も盛んに行われた^{2,3}。Fig. 2にGOのモデル図を示す（図中で水素原子は省いてある）。GOを還元するとグラフェンに近い状態まで還元することは可能であるが、どうしても欠陥が生じる。わずかな酸素と欠陥を持つ還元された酸化グラフェン(rGO)は、電子移動度が重要になるデリケートな電子材料（例えばシリコンの代替材料）に使用するには不

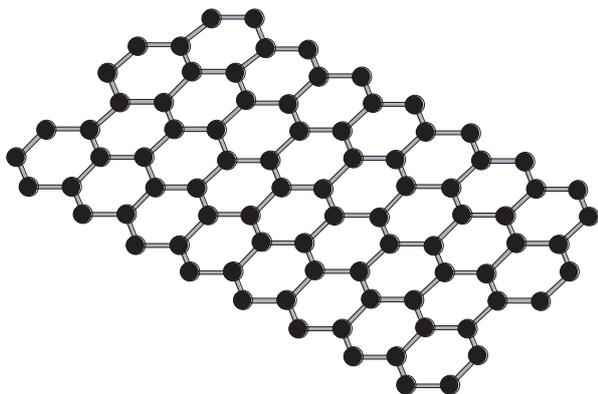


Fig. 1 Model of graphene sheet.

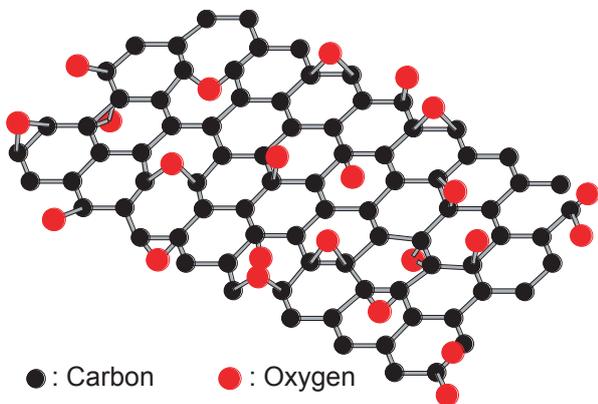


Fig. 2 Model of graphene oxide sheet.

向きであるが、透明電極などのマクロ的な材料には使用可能であろう。

本稿では、酸化グラフェンの様々な機能性およびスーパーキャパシター電極や酸素還元反応(ORR)触媒への応用について説明する。さらに、筆者のところで開発した光化学と光電気化学還元方法を紹介し、これらの方法で作製したrGOの電気化学的特性を詳細に解説する。

2 酸化グラフェン(GO)とその機能性

グラフェンを作るための出発材料GOとして、その還元方法が種々開発されてきた。その代表格は、熱とヒドラジンによる還元方法である。GOからグラフェンを作る試みは、先に述べたように欠陥が生じるので好ましくないと結論できるが、一方、GOそのものに特別な機能性があることが分かってきた。特にrGOになると伝導性も兼ね備えていることから多くの可能性がある。酸素官能基(sp^3 結合)は、一番多いエポキシ基(COC)、水酸基(COH)、カルボニル基(CO)、そしてカルボン酸基(COOH)からなっている。 sp^2 結合部は、伝導性が高く疎水性であり、 sp^3 結合部は親水性で絶縁体である。このような多様なGOの性質が多様な機能を生み出しているのである。還元処理を行うと、 sp^2 の部分が増え、結果として疎水性が増し、伝導性も増す。

GOの様々な機能性について、報告されている例をいくつか紹介しよう。酸化グラフェンは、 π 電子部分も持っているため、酸素官能基にとりついた発光物質の発光強度を減少させる消光作用があり、これを利用して、蛍光分子を持つDNAがはじめにGOに吸着した場合発光しないが、溶液に各塩基とフィットするDNAがやってくるとそれと結合しGOから離れるため発光するようになる。この現象を利用してDNAの塩基配列を決定する方法が開発された。一方、rGOになるとフォトルミネッセンス(PL)が生じることも報告されている。このとき、励起光の波長と平行して発光波長がシフトする現象が観察されており、二つの電子基底状態の存在が提案されている。また、我々が開発した光還元方法では、これを水中で行うことにより、水素と二酸化炭素が発生しており、同時にrGOにナノポアーが生成した。この結果、このように処理したrGOは室温でも強磁性を示す現象を発見した。ナノポアーに生じたグラフェン類似の炭素がジグザグエッジを形成していることによると考えられる。最近

では、GOの薄い積層膜で、アルゴンなどの小さい分子は透過しないが、水蒸気は選択的に透過するという報告があり、これについてはGOシート間に水分子層が吸着表面張力で移動する機構が提案されている。

3 酸化グラフェンの電極への応用

最近になって、グラフェンやrGOがスーパーキャパシター電極⁴や酸素還元電極触媒⁵として機能することが報告され、多くの注目を集めている。それは、白金を使用しない燃料電池の開発につながるからである。そのいくつかをここで紹介しよう。Table 1には、これまで報告されたGOが関係する電極材料とその作製方法、用途についていくつかの例を示している。まずスーパーキャパシター電極に関してであるが、rGOに還元することによりTable 1に示したように約200 F/gの電気容量を示すことが報告された。元々GOナノシートは非常に広い比表面積を有しているため、電子伝導があれば当然のことながら溶液と接する二重層容量は大きくなるのである。GOの特徴は、自身がマイナスの電荷を有していることから金属イオンの取り込み、それによる金属酸化物の形成がGO上で生じるので、金属酸化物/GOのハイブリッド化は容易である。酸素還元電極触媒としては、これまで酸化鉄、酸化コバルトなどの遷移金属酸化物とGOとのハイブリッド電極の活性が高いことが報告されている^{6,7}。しかしながら、白金触媒に対して過電圧は約0.2 V程度大きい。これまでrGOに関する代表的な酸素過電圧をTable 2に示した。

4 酸化グラフェンの光還元方法の開発と電極材料への応用⁸⁻¹⁰

さて、以上のような背景の元、我々の研究室ではGOの光還元の方法を開発した。研究をスタートするにあたり、膨大な数の文献の中で、どこに着目すべきか、が重要なポイントになる。GOの還元方法の開発として、比較になるのが高温での加熱とヒドラジンによる還元である。両者の場合の弱点は、マイルドな環境でない点であり、将来GOからなるデバイス作製後に還元処理を行う場合には欠点となる。一方、光還元方法は既に開発されていたが、それは酸化チタンなどの光触媒を用いる方法であり、材料に光触媒が混入する欠点があった。そこで、我々は単に室温で光照射するだけでGOがrGOに還元されることを見だし、それが主にエポキシ基の還元に基づいていることを明らかにした。光還元法の特徴は、当然それが光パターンニングへと応用可能であり、我々が行った実験では、サブミクロンまでは光パターンニングが可能といえる。このようにして得られたrGOの抵抗は、出発材料のGOに比べて 10^5 倍程度の伝導性の増加が見られた。詳しい光電子分光法(XPS)によるスペクトルの定量分析から、出発材料としてのGOの酸素の含有率は約35%前後であり、大部分がエポキシ基からなっている。還元処理を行うと、その酸素含有率が約26%以下になると急激に伝導性が向上する。また、同時にエポキシ基の量は照射後急速に減少し、水酸基やヒドロキシル基が増加する。rGOの伝導機構として、伝導部分の sp^2 ドメインが還元により増加し、その結果電子

Table 1 Various rGO electrodes for supercapacitor.

| Electrode materials | Processes | Capacitance / F g ⁻¹ | References |
|----------------------------|---|---------------------------------|------------|
| rGO | Chemical reduction (room temperature, hydrazine gas) | 205 | 1 |
| Few-layered rGO | Thermal reduction (200 °C, high vacuum (<1 Pa)) | 264 | 2 |
| Porous-rGO | Thermal annealing (800 °C, KOH) | 166 | 3 |
| CeO ₂ /Graphene | Preparing conductive 3D graphene and adding Ce(NO ₃) ₃ | 208 | 4 |

Table 2 Representative overpotentials for ORR of various rGO electrodes.

| Electrode materials | Processes | Overpotentials / V | References |
|---|---|---------------------|------------|
| N-doped graphene | CVD method (1000 °C, NH ₃ gas) | 0.45 (in 0.1 M KOH) | 5 |
| Cu ₂ O/rGO | Thermal annealing (180 °C, Copper acetate) | 0.38 (in 0.1 M KOH) | 6 |
| Co ₃ O ₄ /N-doped rGO | Hydrothermal reaction (150 °C, Co(OAc) ₂ and NH ₄ OH) | 0.31 (in 0.1 M KOH) | 7 |

はそのドメインをホッピングしながら移動すると考えられている。そのように考えると、上記の酸素含有率のみが伝導性に直接関係し、酸素官能基の種類はほとんど伝導性に関係しないと言えよう。また、光還元法は前記したように水中では、ナノポアーが生成する特徴を併せ持つ。以下に光還元法の特徴を示す。

- (1) 伝導性の飛躍的上昇
- (2) rGO では疎水性が強くなる
- (3) 膜の表面だけがrGOになる（逆に多量のGOの還元には不向き）
- (4) 水中ではナノポアーが生成し、強磁性が発現する
- (5) 光パターンニングが可能

上記の(1)や(2)は熱還元法やヒドラジン法と同じであるが、(3)から(5)は光還元法の特長と言えよう。

さて以上のような特長を生かして、電極材料としてrGOを作製する際にこの光還元法を発展させたところ、さらなる発展が期待された。すなわち、光照射しながら電位を印可させる手法である。これは光電気化学的還元法と換言しても良い。GOには前にも述べたように伝導性 sp^2 ドメインが絶縁性 sp^3 の中に点在しており、この結果、 sp^2 ドメインの π 電子は、いわゆる量子サイズ効果により、その広さに応じてバンドギャップの異なる様々な半導体の価電子帯と伝導帯を形成している。つまり、一枚のGOシートにはバンドギャップの異なる半導体ドメインが多数存在している状況なのである。このため、そのバンドギャップに応じた光応答性が見られる。その結果、 sp^2 ドメインは半導体光触媒に類似した反応を示す。水中でGOに光照射すると、水素と二酸化炭素が発生するが、それらはそれぞれ光によって生成した電子とホールによる反応なのである。水素は、水と電子の反応によって生成し、二酸化炭素は、ホールとGO中の酸素官能基との反応によって生成する。

さて、GOを電極に固定し、電解液中でこの電極に光照射すると電位が卑な場合には、酸素官能基の還元と水素発生によるカソード光電流が観察され、一方、電位が貴になると二酸化炭素発生によるアノード光電流が観察される。このように、光照射に加えて電位を印可することにより、GOの光反応は大きく加速されるのである。この現象を利用すると、電位を卑にした状態で光照射することで、GOをさらに大きく還元することが可能になる。我々は、このようにして電極にGOを泳動電着した後、電位が卑の状態で光照射した光電気化学還元を行い、それをそのまま電極材料として使用した。もちろん光照射しないでも、電位を

卑にするとそれだけでGOの還元は生じるが、光照射はさらにその還元を高めるのである。Fig. 3に出発材料GOと電位の卑な範囲まで電位走査した場合の炭素C1sの結合エネルギーの変化を示した。酸素官能基が著しく還元されていることが分かる。

さて、このようにして作製した電極のボルタモグラムの例をFig. 4に示した。(a), (b), (c)はそれぞれ、GOのみ、電解液に約0.003%のヒドラジンを含んだ場合のGO、電解液に0.04%の硝酸セリウムを含んだ場合のGOのボルタモグラムである。図には、単に光照射しただけ、光照射なしで電位走査を行った場合、そして光照射しながら電位走査した場合、がそれぞれ示されている。いずれの場合とも光照射しながら電位走査を行うことにより、二重層容量の電流が大きく増大していることが分かる。また、それらを比較してみるとヒドラジンの添加により電流が増大し、セリウムを添加するとさらに大きく増大していることが分かる。ヒドラジンの添加はGOの還元を促進し、一方セリウム添加の場合にもFig. 3のXPSに示したようにさらに還元が促進されている。特にエポキシ基の還元はその効果が大きいことが言える。これらのことを総合的に考察すると、GOの還元が大きく進めば進むほど、二重層容量が大きくなると結論できるが、事はそう簡単ではないだろう。

セリウム添加で光還元を行うと電極近傍で硝酸イオンや酸素還元に伴って電解液のpHが上昇する。その結果、セリウムイオンは、 CeO_{2-x} のいわゆるセリアとして電極に析出する。すなわち、セリウムイオンを

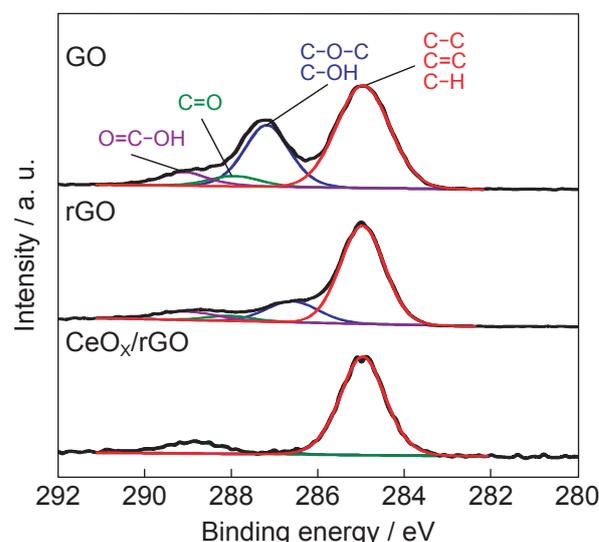


Fig. 3 XPS spectra of C1s.

添加して光照射のもと電位走査を行うと rGO の生成と同時にセリアが析出するのである。透過電子顕微鏡 (TEM) の観察からセリアは 2~5 nm の粒子サイズで、その全体の膜厚は約 10~20 nm であった。XPS のスペクトル分析から析出したセリアの中でセリウムイオンは 3 価と 4 価の混合体からなっていた。すなわち、析出セリアは相当量の酸素空孔を含んでいると言える。

さて、GO から伝導性のよい rGO が形成されるとその膜の表面全体が電解液と接触して、電気をよく通すので表面積の広い電極、すなわち電気二重層の容量が大きい電極となり得る。但し、rGO の場合、それだけではない。還元が進むと、疎水性の sp^2 ドメインの生成に加えて表面に OH や COOH 基が生じ、電解液の水との相互作用により界面で表面電気化学反応が増大し、電気容量が増えるのである。これは、遷移金属酸化物である二酸化マンガンや酸化ルテニウムのいわゆる疑似キャパシタ容量に相当する。仮に、還元

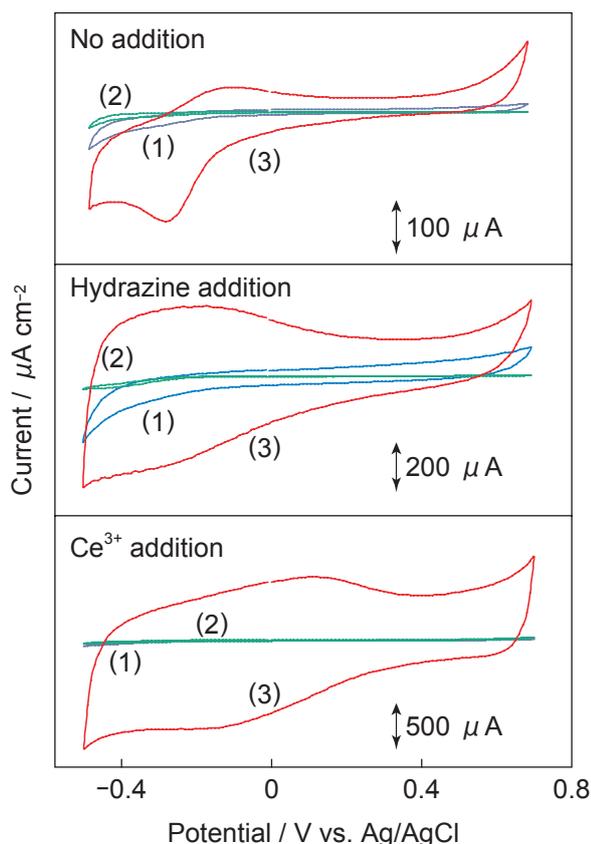


Fig. 4 Cyclic voltammograms of rGO electrodes prepared (1) under irradiation, (2) by scanning potential voltammetry in the dark, and (3) by scanning potential voltammetry under irradiation (Scan rate: 0.1 V/s, in 0.1 M Na_2SO_4).

がさらに進行すると、OH や COOH 基の量も減少し、疎水性の sp^2 ドメインが増加し、この疑似キャパシタ電流は少なくなる。その面では、還元過ぎない程度の rGO がキャパシタ電極として適当であると言えよう。rGO 上のセリアでは、セリア表面の上記した反応による疑似キャパシタ電流が生じるものと考えられる。この場合、電子伝導性のないセリアでなぜ電気が流れるのか、という疑問が生じる。それはおそらく生成したセリア粒子が小さいことさらには膜厚が非常に薄いことが原因していると考えられる。rGO からの電子は微粒子の表面へトンネル電流が流れ、そこで電気化学反応が生じると考えることができよう。このように、光電気化学プロセスは rGO やセリア/rGO など電極材料作製として最適なプロセスと言える。

さて、これらの電極の酸素還元電極触媒特性についても検討した。その結果を Fig. 5 に示した。電極の作製方法は上記と同じである。基板の ITO だけでは酸素還元電流は見られないのに比して、rGO になると酸素還元電流が見られ、ヒドラジン添加、そしてセリア電析膜の順に活性が高くなっている。同図には、Pt 電極の場合も比較のために示している。見かけ上、セリア/rGO 電極は Pt 電極に比べて約 0.15 V 程度過電圧が高いのであるが、過電圧が小さい電位範囲での拡大図では、セリア/rGO 電極と Pt の酸素還元電流の立ち上がり電流は同じである。実際、0.2 V での酸素還元電流は両者の電極で観察されたのに対して 0.3 V では両者ともまったく観察されなかった。すなわち、セリア/rGO 電極の酸素還元電極触媒活性は Pt に匹敵す

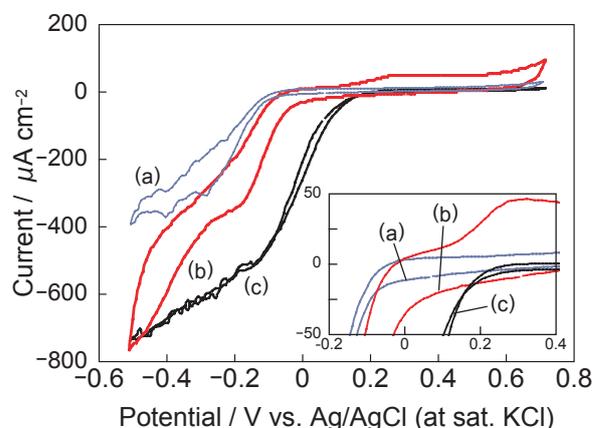
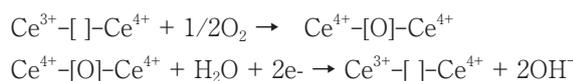


Fig. 5 Cyclic voltammograms of rGO electrodes for ORR. (a) rGO, (b) CeO_x/rGO , and (c) Pt electrodes (Scan rate: 0.01 V/s, in 0.1 M Na_2SO_4 saturated with O_2).

るほど高いと言える。なぜ、セリアは電極触媒活性が高いのか？ 考えられる理由の一つにセリアの特殊な酸素授受反応が挙げられる。セリア表面では、酸素空孔[]に大気中の酸素分子が解離して容易に取り込まれ、空孔が酸化物イオンで占有される。その表面格子酸素がそのまま水と電気化学反応を起こし、直接OH⁻イオンとなり、表面格子の中に酸素空孔が生じる。そして再び、酸素分子がその格子に取り込まれるのである。反応は以下のように進む。



酸素分子1個に対して4電子還元反応が生じる。このようなプロセスがセリアの電極触媒活性を高いものにしていくと解釈できる。

5 酸化グラフェンの将来展望

酸化グラフェンは、その表面に親水性となる様々な酸素官能基と疎水性となるπ電子共役系が同時に存在するという分子レベルで多機能性を著しく予感させる材料である。還元処理によってその量や官能基の種類を変化させ、電子伝導性やプロトン伝導性を変化させることができる。現在、様々なハイブリッド材料が報告されているが、電池材料としての可能性は計り知れないものが有る。加えて、材料そのものの価格が極めて安価である点を考慮すると、大学と企業との共同研究の格好の材料といえよう。現在、中国や韓国で猛烈な研究が行われており、我が国でやや遅れをとっていることが危惧される。

文献

1. Yan Wang, Zhiqiang Shi, Yi Huang, Yanfeng Ma, Chengyang Wang, Mingming Chen, and Yongsheng Chen, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 13103 (2009).
2. Wei Lv, Dai-Ming Tang, Yan-Bing He, Cong-Hui You, Zhi-Qiang Shi, Xue-Cheng Chen, Cheng-Meng Chen, Peng-Xiang Hou, Chang Liu, and Quan-Hong Yang, *ACS nano*, **3**, 3730 (2009).
3. Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Meryl D. Stoller, K. J. Ganesh, Weiwei Cai, Paulo J. Ferreira, Adam Pirkle, Scie Robert M. Wallace, Katie A. Cychosz, Matthias Thommes, Dong Su, Eric A. Stach, and Rodney S. Ruoff, *Science*, **332**, 1537 (2011).
4. Yi Wang, Chun Xian Guo, Jiehua Liu, Tao Chen, Hongbin Yanga, and Chang Ming Li, *Dalton Trans.*, **40**, 6388 (2011).
5. Liangti Qu, Yong Liu, Jong-Beom Baek, and Liming Dai, *ACS nano*, **4**, 1321 (2010).
6. Xiao-Yan Yan, Xi-Li Tong, Yue-Fei Zhang, Xiao-Dong Han, Ying-Yong Wang, Guo-Qiang Jin, Yong Qin, and Xiang-Yun Guo, *Chem. Commun.*, **48**, 1892 (2012).
7. Yongye Liang, Yanguang Li, Hailiang Wang, Jigang Zhou, Jian Wang, Tom Regier, and Hongjie Dai, *Nat. mater.*, **10**, 780 (2011).
8. Yasumichi Matsumoto, Masato Morita, Su Yeon Kim, Yusuke Watanabe, Michio Koinuma, and Shintaro Ida, *Chem. Lett.*, **39**, 750 (2010).
9. Yasumichi Matsumoto, Michio Koinuma, Su Yeon Kim, Yusuke Watanabe, Takaaki Taniguchi, Kazuto Hatakeyama, Hikaru Tateishi, and Shintaro Ida, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3461 (2010).
10. Yasumichi Matsumoto, Michio Koinuma, Shintaro Ida, Shinya Hayami, Takaaki Taniguchi, Kazuto Hatakeyama, Hikaru Tateishi, Yusuke Watanabe, and Satoru Amano, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 19280 (2011).