

研究成果報告書

研 究 題 目		グラフェンと有機材料の複合化による機能性炭素材料の開発	実 施 年 度
			2 6 年度
代 表 研 究 者	所 属	広島大学大学院理学研究科化学専攻	
	氏 名	関 谷 亮	印

1. 研究の目的・背景

研究背景

sp^2 炭素のみで形成されるグラフェンは、他の半導体材料を凌駕する可能性を秘めた次世代材料として有力な候補である。2004年にGeimらが単層グラフェンの剥離に成功して以来、世界中でグラフェンに関する研究開発競争が激化している。諸外国、特に欧州や中国では、グラフェンに関する研究に多額の研究費が投じられている。一方、我が国では、その後塵を拝しているのが現状である。資源が少ない我が国にとって、レアメタル等の戦略物質になりえない安価なグラファイトから得られるグラフェンを基盤とした炭素材料の開発は極めて重要である。グラフェンの研究は、主として理論・物性の観点から研究が推進されているが、有機化学的・超分子化学的な観点からグラフェンを扱う研究は殆どなされていない。これは、(1)グラフェンが有機溶媒に不溶であり、そのため (2)グラフェンに対する化学的な修飾法が確立されていないためである。

研究代表者は、これまで有機化学及び超分子化学を中心に研究を行ってきた。有機化学は、分子の精密設計を可能とするものであり、超分子化学は、分子間に働く相互作用を駆使することで、分子同士の集合とそれによる機能発現を可能にするものである。「グラフェンの科学」と「有機化学・超分子化学」を有機的に融合することができれば、炭素を基盤とした原子層化学の創製と、それによる機能性炭素材料の実現が可能になる。

研究目的

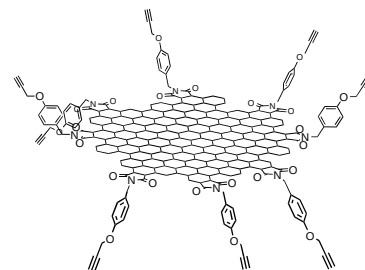
グラフェンを機能性材料として応用するには解決しなければならない問題が残されている：(イ) Hummers method (酸化による剥離) によって得られたグラフェンの平面は水酸基等で酸化されているため、それらを還元的に除去する必要がある。(ロ) 剥離されたグラフェンは親水性であるため、グラフェンの表面や外周部分に有機化合物を導入するための有効な手段が限られている。(ハ) グラフェンは π - π 相互作用により凝集し沈殿する。これらの問題を有機合成化学的に解決することは、グラフェンの新たな機能創出のためには必要不可欠である。そこで本研究では、(イ)～(ハ)の問題に対して独自の方法を確認し、グラフェンと有機化合物とを複合化することによる発光性炭素材料の開発等を目的とした。

グラフェンの化学的修飾は表面部分と外周部分に分けられ、有機化合物とグラフェンの連結は、共有結合によるものと非共有結合によるものに分けられる。本研究では、外周部分の修飾に共有結合を用いた手法でグラフェン-有機化合物複合体の開発を行った。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

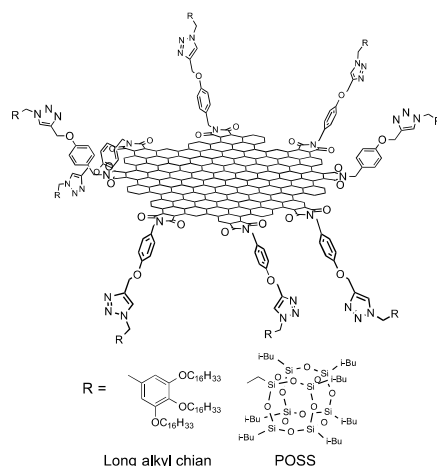
ナノグラフェン外周部分の化学修飾

研究の推進には、炭素材料の出発物質として用いるナノグラフェン（GNS-1）の合成法を最適化する必要がある。これまで GNS-1 の精製には通常の有機化合物と同様にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで行ってきた。しかし、シリカゲルに対する GNS-1 の吸着量が比較的多く、精製時に収量が低下するという欠点があった。このため、種々の条件を検討した結果、サイズ分画用の充填剤を用いることで GNS-1 の収量を飛躍的に増大させることに成功した。これにより、GNS-1 を出発物質として用いる炭素材料の開発に弾みがついた。



GNS-1

炭素材料を発光材料、光電変換材料へと応用展開するには、グラフェンの有機溶媒やマトリックスへの溶解性（分散性）を向上させる必要がある。そこで、種々の有機化合物を GNS-1 に導入し、有機溶媒への親和性の調査を行った。その結果、右図に示す有機化合物（long alkyl chain, POSS）を GNS-1 の外周部分に導入することで、芳香族炭化水素やヘキサン等の低極性溶媒に対する溶解性が大きく向上することが分かった。そこで長鎖アルキル基を有する GNS について、マトリックス中への分散を試みた。有機溶媒中で長鎖アルキル基を有する GNS とマトリックスを混合し、ガラス基板上に塗布したところ GNS-マトリックスからなる薄膜の形成に成功した。この結果は、ナノグラフェンを基盤とした薄膜材料への展開に繋がる重要な結果である。



Long alkyl chain

POSS

ナノグラフェンの蛍光材料への応用

ナノグラフェンを蛍光材料へと応用するには、有機化合物がナノグラフェンの発光波長に与える影響を調査する必要がある。今回開発した長鎖アルキル基及び POSS を外周部分に有するナノグラフェンは、



360 nm で励起することによりいずれも白色に発光した（右の写真，右側が長鎖アルキル基を導入した GNS，左側が POSS を導入した GNS。溶媒は塩化メチレン）。これらの GNS の CIE 図上の座標は、同じく白色発光する Fréchet 型デンドロンを導入した GNS とは異なっていた。この結果は、有機化合物を導入することで、発光色を変化させることができることを示すものである。一方、量子収率に変化はなく、これに関して今後検討する必要がある。

これらの研究により、研究計画に対して 60% 程度達成ができたと考えている。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

1. 有機合成に用いる試薬類や溶媒等（消耗品）

有機化合物を合成するための原料となる試薬や、その他合成・精製に必要な溶媒を購入した。また分光分析用に必要な溶媒を購入した。

2. 実験遂行に必要な消耗品類及び機器類（消耗品）

実験を遂行するために必要な消耗品・器具類を購入した。

器具：ガラス器具，合成用のスターラー，オイルバス，撈拌子，サイクリックボルタモグラム制御・測定用の機器等

3. GNS の精製のためのフィルター（消耗品）

GNS の精製の前処理としてフィルター（関東化学製）を購入した。

4. GNS の分光分析用の石英セル（消耗品）

GNS の吸収・発光スペクトルを測定するため光路長が異なる石英セルを購入した。

5. GNS を分取するためのカラム（消耗品）

GNS のサイズ別に分取するための分析用カラム（Shodex 製）を三本購入した。

6. 学会参加費（旅費）

研究代表者（関谷亮）と研究協力者（植村友一郎，大学院生）の旅費・学会参加費を支出した。（参加した学会は次頁のとおりである）大学院生の学会参加及び研究発表は大学院生の教育及び研究発表の機会を与えることを目的とした。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

今後の発展性

これまでのグラフェンの化学修飾は、主として水溶液中で行われており、導入できる有機化合物の種類に制限があった。本研究グループが開発した GNS-1 の場合、有機化合物をナノグラフェンの外周部分に有機溶媒中で導入できるため、導入できる有機化合物に制限が殆どない。今回見出した分離精製法を用いることで、化学修飾されたナノグラフェンの収量を向上させることができた。これらの結果は、今後の炭素材料開発にとって非常に重要である。

種々の有機化合物の導入によって有機溶媒・有機化合物の対する親和性が向上し、薄膜材料への展開の可能性が開けた。ナノグラフェンの発光に関しても、白色発光を実現しており、さらに有機化合物の導入により発光波長が変化する可能性が示唆された。これらの結果より、今後 GNS-1 を基盤とした炭素材料開発が今後大きく発展することが期待される。

実用化

発光性の薄膜材料としての実用化が期待される。その際、量子収率（～1%程度）が問題となる。そのため、現在 GNS-1 のさらなる化学修飾（特に表面修飾）やナノグラフェンのサイズの縮小化による量子収率の向上等を検討している。

5 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

平成 26 年 4 月 1 日-平成 27 年 3 月 31 日

学会発表（最新のものから）

日本化学会第 95 春季年会(日本大学 理工学部船橋キャンパス／薬学部)

Huisgen 環化反応により修飾したグラフェン量子ドットの物性 (3D3-41)

○植村友一朗・鈴木花歩・関谷亮・灰野岳晴

第 25 回基礎有機化学討論会（東北大学川内キャンパス）

白色発光を示すグラフェン量子ドットの合成 (1A09)

○関谷亮・植村友一朗・鈴木花歩・灰野岳晴

周辺修飾により変化するグラフェン量子ドットの発光 (2P071)

○植村友一朗・鈴木花歩・関谷亮・灰野岳晴

International Symposium on Polymeric Material Based on Element-Blocks (Kyoto Institute of Technology)

Development of Size-Regulated Graphene Quantum Dots (P-20)

○Takeharu Haino, Yuichiro Uemura, Ryo Sekiya

第 63 回高分子年次大会（名古屋）

Optical Properties of Edge-Functionalized Graphene Quantum Dots (1L11)

○Ryo Sekiya・Yuichiro Uemura・Takeharu Haino

脂溶性グラフェン量子ドットの合成 (1Ph088)

○植村友一朗・関谷亮・灰野岳晴

論文（投稿準備中）

Chemical Functionalization and Photoluminescence of Graphene Quantum Dots（仮題）

Ryo Sekiya, Yuichiro Uemura, Hiroyoshi Naito, Kensuke Naka, and Takeharu Haino