

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-134702

(P2015-134702A)

(43) 公開日 平成27年7月27日(2015.7.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 31/02 (2006.01)	CO1B 31/02	1O1Z 4G146
CO9K 11/65 (2006.01)	CO9K 11/65	ZNM 4H001
CO9K 11/08 (2006.01)	CO9K 11/08	G

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2014-235842 (P2014-235842)	(71) 出願人	504136568 国立大学法人広島大学
(22) 出願日	平成26年11月20日 (2014.11.20)		広島県東広島市鏡山1丁目3番2号
(31) 優先権主張番号	特願2013-263218 (P2013-263218)	(74) 代理人	110001427 特許業務法人前田特許事務所
(32) 優先日	平成25年12月20日 (2013.12.20)	(72) 発明者	灰野 岳晴 広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立 大学法人広島大学大学院理学研究科内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	関谷 亮 広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立 大学法人広島大学大学院理学研究科内
		Fターム(参考)	4G146 AA01 AB01 AB07 AC16A AC16B AC30A AC30B AD15 AD17 AD28 BA02 CB10 CB11 CB12 CB14 CB19 CB21 CB23 CB35 CB37 4H001 CA02 CC13 XA06

(54) 【発明の名称】 グラフェン構造体

(57) 【要約】

【課題】可視領域(380~700nm)をカバーする発光スペクトルを有し、白色発光材料として有用なグラフェン化合物を提供する。

【解決手段】グラフェン構造体は、単層のグラフェンシートからなり、グラフェンシートの端部にアームチェア型の端面部を有するグラフェン量子ドットを有し、端面部の一部が、3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジル、3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジル、3,5-ビス(3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルからなる群より選ばれる1種の dendrimer を有する嵩高い基、3,4,5-トリ(ヘキサデシルオキシ)ベンジル、及びポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサンからなる群より選ばれる1種により被覆されている。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

単層のグラフェンシートからなり、該グラフェンシートの端部にアームチェア型の端面部を有するグラフェン量子ドットを有し、

前記端面部の一部が、3, 5 - ビス(ベンジルオキシ)ベンジル、3, 5 - ビス(3, 5 - ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジル、3, 5 - ビス(3, 5 - ビス(3, 5 - ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルからなる群より選ばれる1種の dendrimer を有する嵩高い基、3, 4, 5 - トリ(ヘキサデシルオキシ)ベンジル、及びポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサンからなる群より選ばれる1種により被覆されていることを特徴とするグラフェン構造体。

10

【請求項 2】

360 nm ~ 480 nm の波長を有する励起光により得られる発光スペクトルが、380 nm ~ 700 nm の波長領域を有するとともに、緑色発光領域に発光ピークを有することを特徴とする請求項 1 に記載のグラフェン構造体。

【請求項 3】

放出される光の CIE 色度図上の色度座標が、CIE 色度図上の(0.240, 0.265)、(0.336, 0.420)、(0.450, 0.320)の3つの色度座標を結ぶ領域内にあることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のグラフェン構造体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

20

【0001】

本発明は、白色蛍光発光材料として有用なグラフェン構造体に関する。

【背景技術】**【0002】**

グラフェンは、二次元平面内において、炭素原子が正六角形の頂点に格子状に並んだ、1原子の厚さを有するものである。このグラフェンは、優れた化学的安定性を有するとともに、光学特性、熱的特性等に優れていることから、次世代の新規材料として注目を集めており、光学、センサ、医療等の様々な分野において研究開発が行われており、例えば、蛍光材料として、グラフェンを有するカーボン蛍光体が提案されている。

【0003】

30

より具体的には、グラフェンナノシートからなり、シートの端部にアームチェア型端面部を含むシート部と、アームチェア型端面部と1辺のみを共有して結合している末端6員環と、末端6員環を構成する炭素原子の内、アームチェア型端面部と結合していない炭素原子、及び、シート部を構成する炭素原子から選ばれるいずれか1以上の炭素原子に結合した窒素含有官能基とを有する窒素含有グラフェン構造体が開示されている。そして、このようなグラフェン構造体は、シート部又は末端6員環を構成する炭素原子のいずれか1以上に窒素含有官能基が導入されているため、発光効率を増大することができるとともに、発光波長が長波長化すると記載されている(例えば、特許文献1参照)。

【先行技術文献】**【特許文献】**

40

【0004】

【特許文献1】特開2013-6732号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

しかし、上記特許文献1に記載のグラフェン構造体では、発光効率は向上(約20%に向上)するものの、蛍光波長が450~520 nm の範囲であるため、発光領域が青から緑に限定されてしまい、結果として、グラフェン構造体単独では白色光を得ることができないという問題があった。

【0006】

50

そこで、本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、可視領域（380～700 nm）をカバーする発光スペクトルを有し、白色発光材料として有用なグラフェン構造体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的を達成するために、本発明のグラフェン構造体は、単層のグラフェンシートからなり、グラフェンシートの端部にアームチェア型の端面部を有するグラフェン量子ドットを有し、端面部の一部が、3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジル、3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジル、3,5-ビス(3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルからなる群より選ばれる1種の dendrimer を有する高い基、3,4,5-トリ(ヘキサデシルオキシ)ベンジル、及びポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサンからなる群より選ばれる1種により被覆されていることを特徴とする。

10

【0008】

また、本発明のグラフェン構造体は、360 nm～480 nmの波長を有する励起光により得られる発光スペクトルが、380 nm～700 nmの波長領域を有するとともに、緑色発光領域に発光ピークを有することを特徴とする。

【0009】

また、本発明のグラフェン構造体は、放出される光のCIE色度図上の色度座標が、CIE色度図上の(0.240, 0.265)、(0.336, 0.420)、(0.450, 0.320)の3つの色度座標を結ぶ領域内にあることを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0010】

単独で白色光を発光することが可能なグラフェン構造体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】アームチェア型のグラファイトの端面構造を示す図である。

【図2】ジグザグ型のグラファイトの端面構造を示す図である。

【図3】本発明の実施例1におけるグラフェン量子ドット(GQD-2)のX線光電子分光スペクトル(XPS)データである。

30

【図4】本発明の実施例1におけるグラフェン量子ドット(GQD-2)の¹³C NMRスペクトルデータである。

【図5】本発明の実施例1におけるグラフェン量子ドット(GQD-1、GQD-2)のIRスペクトルデータである。

【図6】本発明の実施例1におけるグラフェン量子ドット(GQD-1)の¹H NMRスペクトルデータである。

【図7】本発明の実施例1～3におけるグラフェン量子ドット(GQD-3a～3c)の¹H NMRスペクトルデータである。

【図8】本発明の実施例1～3におけるグラフェン量子ドット(GQD-3a～3c)のIRスペクトルデータである。

40

【図9】本発明の実施例1におけるグラフェン量子ドット(GQD-3a)の発光スペクトルデータである。

【図10】本発明の実施例2におけるグラフェン量子ドット(GQD-3b)の発光スペクトルデータである。

【図11】本発明の実施例3におけるグラフェン量子ドット(GQD-3c)の発光スペクトルデータである。

【図12】本発明の実施例1～3におけるグラフェン量子ドット(GQD-3a～3c)のCIE色度図である。

【図13】本発明の実施例1におけるグラフェン量子ドット(GQD-3a)の原子間力顕微鏡(AFM)の写真、及び高さ特性を示す図である。

50

【図14】本発明の実施例1におけるグラフェン量子ドット(GQD-3b)の原子間力顕微鏡(AFM)の写真、及び高さ特性を示す図である。

【図15】本発明の実施例1におけるグラフェン量子ドット(GQD-3c)の原子間力顕微鏡(AFM)の写真、及び高さ特性を示す図である。

【図16】本発明の実施例4におけるグラフェン量子ドット(GQD-3d)の¹HNM Rスペクトルデータである。

【図17】本発明の実施例4におけるグラフェン量子ドット(GQD-3d)のIRスペクトルデータである。

【図18】本発明の実施例5におけるグラフェン量子ドット(GQD-3e)の¹HNM Rスペクトルデータである。

【図19】本発明の実施例5におけるグラフェン量子ドット(GQD-3e)のIRスペクトルデータである。

【図20】本発明の実施例4におけるグラフェン量子ドット(GQD-3d)の発光スペクトルデータである。

【図21】本発明の実施例5におけるグラフェン量子ドット(GQD-3e)の発光スペクトルデータである。

【図22】本発明の実施例4におけるグラフェン量子ドット(GQD-3d)の原子間力顕微鏡(AFM)の写真、及び高さ特性を示す図である。

【図23】本発明の実施例5におけるグラフェン量子ドット(GQD-3e)の原子間力顕微鏡(AFM)の写真、及び高さ特性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明のグラフェン構造体は、単層のグラフェンシートからなり、グラフェンシートの端部にアームチェア型の端面部を有するグラフェン量子ドット(GQDs)を有し、端面部の一部が、3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジル、3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジル、3,5-ビス(3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルからなる群より選ばれる1種の dendrimer を有する嵩高い基、3,4,5-トリ(ヘキサデシルオキシ)ベンジル、及びポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサンからなる群より選ばれる1種により被覆されている構造体であり、より具体的には、例えば、下記式(1)で表される。

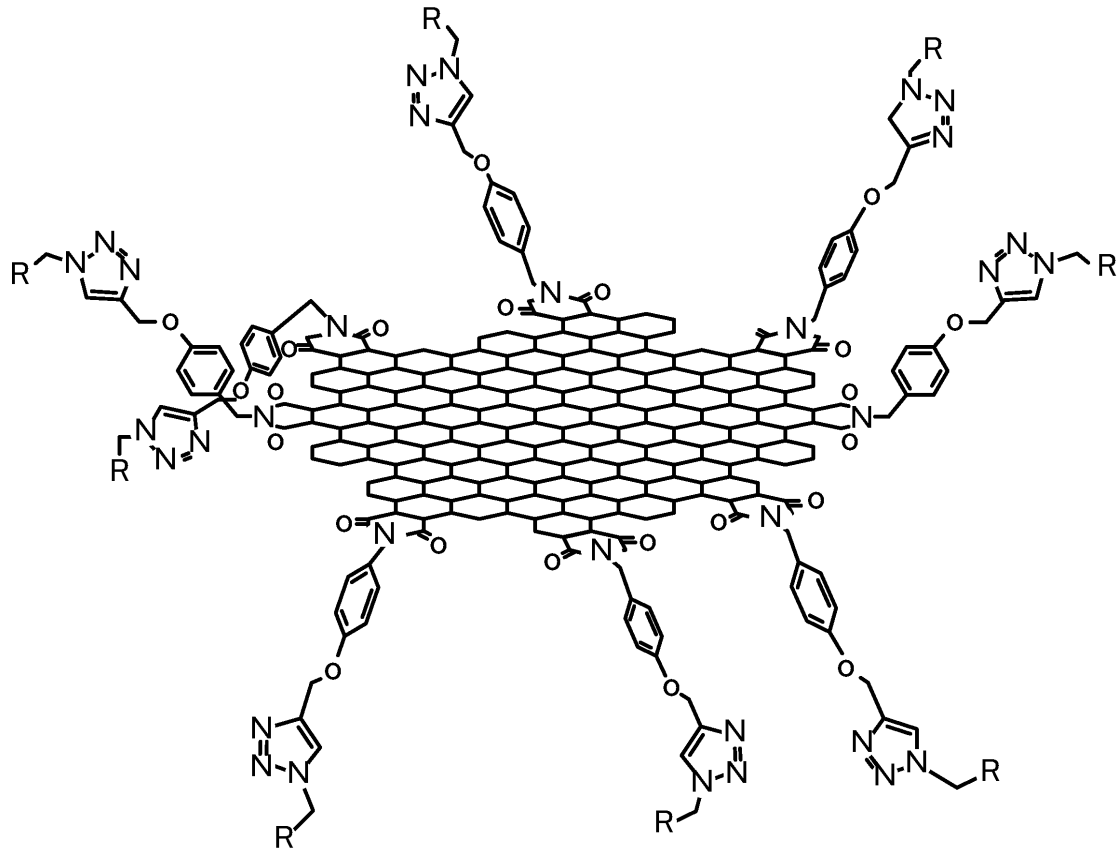
【0013】

10

20

30

【化 1】



10

20

(1)

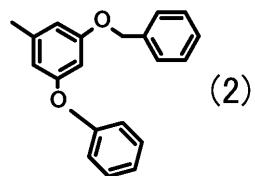
(式中、Rは、アルコキシ基を末端に有する dendリマー、3,4,5-トリ(ヘキサデシルオキシ)ベンジル、またはポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサンを表す。)

また、この dendリマーとしては、例えば、下記式(2)~(4)を挙げることができる。

30

【0014】

【化 2】

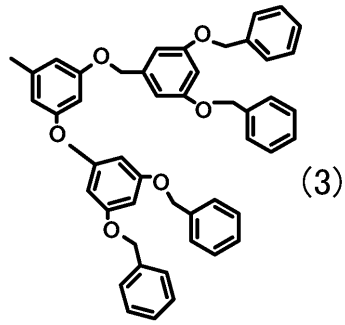


(2)

40

【0015】

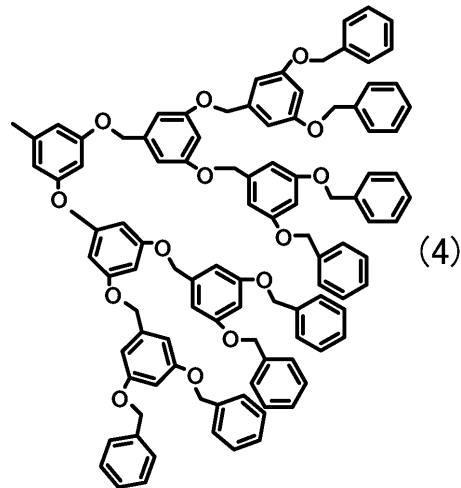
【化3】



10

【0016】

【化4】



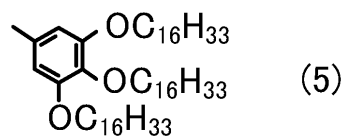
20

【0017】

また、3, 4, 5 - トリ (ヘキサデシルオキシ) ベンジルを下記式 (5)、ポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサンを下記式 (6) に示す。 30

【0018】

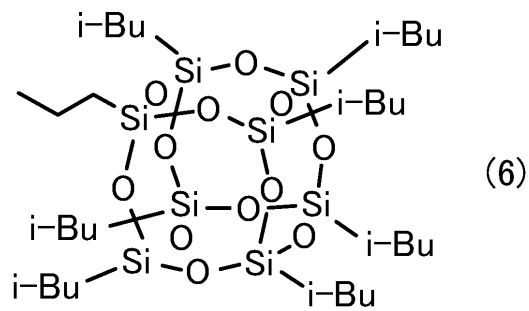
【化5】



40

【0019】

【化 6】



10

【 0 0 2 0 】

そして、式(1)で表されるグラフェン構造体は、多層ではなく、単層のグラフェンシートからなるため、発光時にエネルギーの拡散を抑制することが可能になる。従って、上記従来のグラフェン構造体と異なり、広範囲の励起光(360~480nm)に対して、可視領域(380~700nm)をカバーする発光スペクトルを有することになり、グラフェン構造体単独で白色光を得ることが可能になる。その結果、白色発光材料として有用なグラフェン構造体を提供することが可能になる。

【 0 0 2 1 】

なお、ここで言う「グラフェンナノシート」とは、20nm程度の大きさを有するグラフェンシートをいう。

20

【 0 0 2 2 】

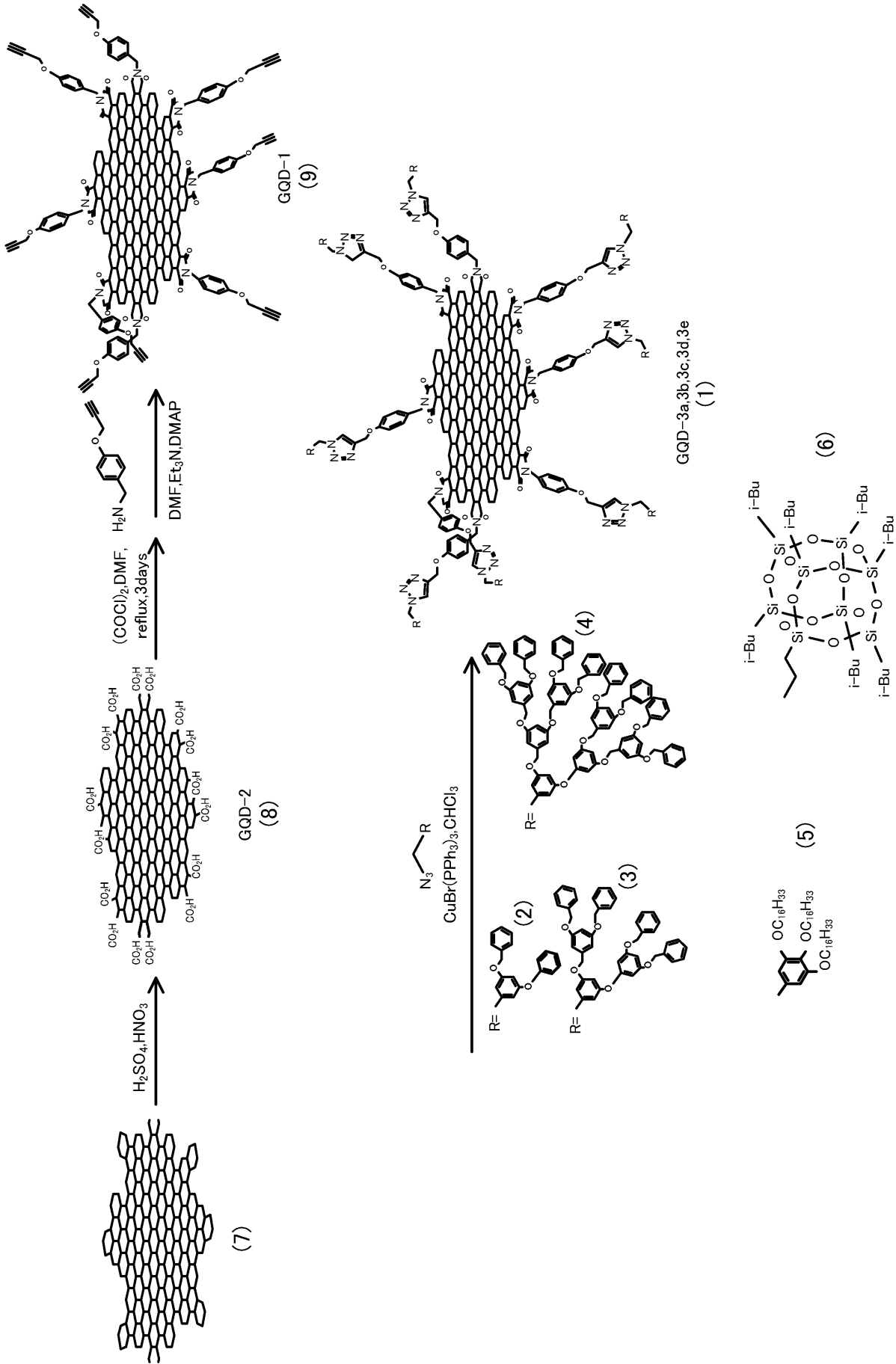
次に、本実施形態におけるグラフェン構造体の製造方法の概略を以下の反応スキーム1に示す。

【 0 0 2 3 】

< 反応スキーム 1 >

【 0 0 2 4 】

【化7】



10

20

30

40

式(1)で表される dendrimer を有する graphene 構造体を得るには、まず、式(7)に記載の graphite を、濃硫酸と硝酸との混合溶液に加え、graphite を酸化処理することにより、graphite の端面に酸素含有官能基であるカルボキシル基を導入し、式(8)に示す graphene 量子ドット (GQD-2) を得る。

【0026】

次に、式(8)に示す graphene 量子ドット (GQD-2) を塩化オキサリルに溶解し、この溶液に、N,N-ジメチルホルムアミドを添加することにより、カルボン酸塩化物を合成する。

【0027】

次に、塩化オキサリルを除去した後、残留物を N,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、この溶液に、4-プロピニルオキシベンジルアミン、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン、及びトリエチルアミンを加え、カルボン酸塩化物と4-プロピニルオキシベンジルアミンとを反応させることにより、式(9)に示す graphene 量子ドット (GQD-1) を得る。

10

【0028】

なお、式(9)に示す graphene 量子ドット (GQD-1) の精製は、粒子充填型カラムを用いたカラムクロマトグラフィーにおいて、ジクロロメタンと酢酸エチルの混合溶媒(極性溶媒)を移動相として使用することにより精製することができる。

【0029】

粒子充填型カラムとしては、例えば、高純度シリカゲル(金属不純物が極めて少ないシリカゲル)が充填されたカラム(例えば、富士シリシア化学(株)製、商品名:クロマトグラフィー用シリカゲルPSQ-100B)を使用することができる。

20

【0030】

ここで、一般に、graphene 構造体は、水等の極性溶媒にしか溶解しないが、式(9)で表される graphene 量子ドット (GQD-1) は、酢酸エチル、アセトン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、及びアセトニトリル等の一般的な有機溶媒に可溶である。

【0031】

これは、式(8)で表される graphene 量子ドット (GQD-2) と4-プロピニルオキシベンジルアミンを反応させることにより、graphene シートの端面の一部が、4-プロピニルオキシベンジル基により被覆されるが、この4-プロピニルオキシベンジル基の部分が、 π -スタッキング相互作用によって、自己凝集を防止し、 SP^2 の炭素表面の立体保護を行うためであると考えられる。

30

【0032】

また、graphene シートの端面の形状は、「アームチェア型」(図1参照)と「ジグザグ型」(図2参照)の2種類の形状があるが、本発明の graphene シートは、アームチェア型の端面を有する graphene シートであるため、graphene 構造体 (GQD-1) の端面が、5員環フタルイミド構造を有している。

【0033】

次に、式(9)に記載の graphene 量子ドットと、上記式(2)で表される dendrimer を有する窒素化合物である酸アジド(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルアジド)をクロロホルムに溶解させた溶液に、触媒として作用する臭化トリフェニルホスフィン銅($CuBr(PPh_3)_3$)を添加し、ヒュスゲン環化付加反応(アルキンと窒素化合物による環化反応)を行うことにより、上記式(1)で表される graphene 構造体(即ち、Rが、式(2)で表される dendrimer である graphene 量子ドット。以下、「GQD-3a」と言う)を得る。

40

【0034】

なお、式(2)で表される dendrimer を有する窒素化合物の代わりに、式(3)で表される dendrimer を有する窒素化合物である酸アジド(3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルアジド)を使用して、上述のヒュスゲン環化

50

付加反応を行うことにより、上記式(1)で表されるグラフェン化合物(即ち、Rが、式(3)で表される dendrimer であるグラフェン量子ドット。以下、「GQD-3b」と言う)を得ることができる。

【0035】

また、同様に、式(2)で表される dendrimer を有する窒素化合物の代わりに、式(4)で表される dendrimer を有する窒素化合物である酸アジド(3,5-ビス(3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルアジド)を使用して、上述のヒュスゲン環化付加反応を行うことにより、上記式(1)で表されるグラフェン化合物(即ち、Rが、式(4)で表される dendrimer であるグラフェン量子ドット。以下、「GQD-3c」と言う)を得ることができる。

10

【0036】

また、同様に、式(2)で表される dendrimer を有する窒素化合物の代わりに、式(5)で表される dendrimer を有する窒素化合物である酸アジド(3,4,5-トリ(ヘキサデシルオキシ)ベンジルアジド)を使用して、上述のヒュスゲン環化付加反応を行うことにより、上記式(1)で表されるグラフェン化合物(即ち、Rが、式(5)で表される dendrimer であるグラフェン量子ドット。以下、「GQD-3d」と言う)を得ることができる。

【0037】

また、同様に、式(2)で表される dendrimer を有する窒素化合物の代わりに、式(6)で表される dendrimer を有する窒素化合物である酸アジド(ポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサンを有するアジド)を使用して、上述のヒュスゲン環化付加反応を行うことにより、上記式(1)で表されるグラフェン化合物(即ち、Rが、式(6)で表される dendrimer であるグラフェン量子ドット。以下、「GQD-3e」と言う)を得ることができる。

20

【0038】

また、式(1)に示すグラフェン量子ドット(GQD-3a~3c)の精製は、粒子充填型カラムを用いたカラムクロマトグラフィーにおいて、アセトンを用いて移動相として使用することにより精製することができる。また式(1)に示すグラフェン量子ドット(GQD-3d~3e)の精製は、粒子充填型カラムを用いたカラムクロマトグラフィーにおいて、ヘキサンを用いて移動相として使用することにより精製することができる。

30

【実施例】

【0039】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明する。なお、本発明は、これらの実施例に限定されるものではなく、これらの実施例を本発明の趣旨に基づいて変形、変更することが可能であり、それらを本発明の範囲から除外するものではない。

【0040】

(実施例1)

(グラフェン構造体の合成)

まず、式(7)に記載のグラファイト7.5gを、濃硫酸(360ml)および硝酸(120ml)の混合溶液に加え、この溶液を3時間、超音波処理し、120℃で24時間、攪拌した。

40

【0041】

次いで、この混合物を、室温(約20℃)まで冷却して、脱イオン水で希釈し、炭酸カリウムを使用して中和(約pH5~6)した。次いで、0.2μmのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)膜を使用して溶液を濾過し、その後、数日間、透析バッグ(2000ダルトン)を用いて透析を行うことにより、式(8)に示すグラフェン量子ドット(GQD-2)を得た(収量は、3.78g)。

【0042】

なお、得られた生成物のX線光電子分光スペクトル(XPS)データ(図3参照)、¹³C NMRスペクトルデータ(図4参照)、及びIRスペクトルデータ(図5参照)から

50

、生成物が式(8)に示すグラフェン量子ドット(GQD-2)であることを確認した。

【0043】

より具体的には、XPS測定は、XPS測定装置(SHIMADZU製、商品名: ESCA-3400)を用い、X線源としてMgK線(1253.6 eV)を用いて行った。図3に示すように、284.6 eV付近に sp^2 のC=C結合に由来するピークが検出され、288.5 eV付近にC=O結合に由来するピークが検出された。

【0044】

このことから、得られた生成物では、主に、C=Cバンドが示されており、この結果から、炭素の sp^2 ネットワークが維持されていることを確認した。

【0045】

また、本実施例における ^{13}C NMRスペクトルの測定は、核磁気共鳴測定装置(JEOL製、商品名: ECA 500 MHz spectrometer)を用い、内部基準としてアセトンを使用するとともに、周波数を125 MHzに設定して行った。そして、図4に示すように、 sp^2 ネットワーク由来のシグナルが137 ppm付近に観測されたが、水酸基(C-OH)やエポキシ基(-C-O-C-)等のグラフェン表面が酸化されたことを示すシグナルは観測されなかった。このことは、グラフェンシート表面が殆ど酸化されていないことを示すものであり、XPSの測定結果を支持するものであると言える。

【0046】

また、IRスペクトルの測定は、赤外分光計(JASCO製、商品名: FT-IR 420 spectrometer)を使用し、KBr錠剤(30 mg程度)と測定する試料を20回程度すりつぶして、加圧することにより、KBrディスクを作製し、これを測定することにより行った。

【0047】

図5に示すように、1710 cm^{-1} 付近に、カルボキシル基に由来するピークが検出された。

【0048】

これは、グラファイトの酸化分解によって、グラフェンシートの周辺部分にカルボキシル基(-COOH)が導入されたことを示している。

【0049】

次に、式(8)に記載のグラフェン量子ドット(0.40 g)が溶解した塩化オキサリル(5 ml)溶液に、N,N-ジメチルホルムアミド(20 μ l)を添加した後、この溶液を3時間、超音波処理し、60 で3日間、攪拌した。

【0050】

次に、この混合物を室温まで冷却し、塩化オキサリルを減圧下で除去した後、残留物をN,N-ジメチルホルムアミド(10 ml)に溶解し、この溶液に、4-プロピニルオキシベンジルアミン(0.60 g、3.7 mmol)、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン(4.5 mg、3.7 $\times 10^{-2}$ mmol)、及びトリエチルアミン(3 ml)を加えた。

【0051】

次に、この溶液を100 で3日間、攪拌した後、室温まで冷却し、ジクロロメタンを加えた。そして、沈殿物を濾過により除去した後、溶媒を蒸発させた。

【0052】

次に、残留物をジクロロメタンに溶解した後、この溶液を脱イオン水で洗浄し、真空条件下で濃縮した。

【0053】

そして、シリカゲルが充填されたカラム(富士シリシア化学(株)製、商品名: クロマトグラフィー用シリカゲルPSQ-100B)を使用したカラムクロマトグラフィー(移動相は、ジクロロメタン: 酢酸エチル = 4:1の溶液を使用)により、反応混合物を精製し、式(9)に示す褐色粉末状のグラフェン量子ドット(GQD-1)を得た(収量は、0.10 g)。

10

20

30

40

50

【0054】

なお、得られた生成物の¹H NMRスペクトルデータ（図6参照）、及びIRスペクトルデータ（図5参照）から、生成物が式（9）に示すグラフェン量子ドット（GQD-1）であることを確認した。

【0055】

より具体的には、本実施例における¹H NMRスペクトルの測定は、核磁気共鳴測定装置（VARIAN製、商品名：VARIAN 300MHz spectrometer）を用い、内部基準としてCHCl₃を使用するとともに、周波数を300MHzに設定して行った。また、測定温度は、293K、303K、313K、及び323Kに設定して行った。そして、図6に示すように、4-プロピニルオキシベンジル基に由来するブロードなシグナルが観測された。この結果は、多数の4-プロピニルオキシベンジル基がグラフェンシートの周辺部分に導入されたことを示すものである。

10

【0056】

また、IRスペクトルの測定は、上述の式（8）に示すグラフェン量子ドット（GQD-2）の測定と同様に行った。

【0057】

そして、図5に示すように、3286cm⁻¹と2199cm⁻¹に、4-プロピニルオキシベンジル基の末端に存在するアセチレン部位に由来するピークが検出された。また、1765cm⁻¹と1712cm⁻¹に、五員環イミドに由来するピークが検出された。

20

【0058】

このことから、グラフェンシートの周辺部分に4-プロピニルオキシベンジル基が導入されたこと、及び4-プロピニルオキシベンジルアミンとグラフェンシートが反応することにより五員環イミドが選択的に形成されたことが示された。

【0059】

次に、式（9）に記載のグラフェン量子ドット（10.1mg）と、上述の式（2）に示される dendrimer を有する3,5-ビス（ベンジルオキシ）ベンジルアジド（20.0mg、57.9μmol）が溶解したクロロホルム（2ml）溶液に、臭化トリフェニルホスフィン銅（CuBr（PPh₃）₃）を2.7mg（2.9μmol）を添加した後、この溶液を、20℃で48時間、攪拌した。

30

【0060】

次に、真空条件下で溶媒を除去した後、シリカゲルが充填されたカラム（富士シリシア化学（株）製、商品名：クロマトグラフィー用シリカゲルPSQ-100B）を使用したカラムクロマトグラフィー（移動相は、アセトンを使用）により、反応混合物を精製し、式（1）に示すグラフェン量子ドット（GQD-3a）を得た（収量は、15.1mg）。

【0061】

そして、得られた生成物の¹H NMRスペクトルデータ（図7参照）、及びIRスペクトルデータ（図8参照）から、生成物が式（1）に示すグラフェン量子ドット（GQD-3a）であることを確認した。

40

【0062】

より具体的には、本実施例における¹H NMRスペクトルの測定は、上述の式（9）に示すグラフェン量子ドット（GQD-1）の測定と同様に行った。なお、測定温度は、293Kとした。そして、図7に示すように、4-プロピニルオキシベンジル基の末端のアセチレン部位に由来するシグナルが完全に消失したとともに、3,5-ビス（ベンジルオキシ）ベンジル基由来のブロードなシグナルが観測された。この結果は、GQD-1の周辺部分に、3,5-ビス（ベンジルオキシ）ベンジル基が多数導入されたことを示すものである。

【0063】

また、IRスペクトルの測定は、上述の式（8）に示すグラフェン量子ドット（GQD

50

- 2) の測定と同様に行った。

【0064】

そして、図8に示すように、 1600 cm^{-1} 付近に、3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジル基の芳香族C-C伸縮振動に由来するピークが検出された。

【0065】

このことから、グラフェン周辺部位に3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジル基が多数導入されたことが明らかとなった。この結果は、GQD-3aの $^1\text{H NMR}$ スペクトルの測定結果を支持するものである。

【0066】

(実施例2)

式(9)に記載のグラフェン量子ドット(9.9mg)と、上述の式(3)に示される dendrimer を有する3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルアジド(41.1mg、 $53.5\text{ }\mu\text{mol}$)が溶解したクロロホルム(3ml)溶液に、臭化トリフェニルホスフィン銅($\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3$)を2.5mg($2.7\text{ }\mu\text{mol}$)を添加した後、この溶液を、45で120時間、攪拌した。

【0067】

その後、上述の実施例1と同様に、カラムクロマトグラフィーにより、反応混合物を精製し、式(1)に示すグラフェン量子ドット(GQD-3b)を得た(収量は15.1mg)。

【0068】

そして、得られた生成物の $^1\text{H NMR}$ スペクトルデータ(図7参照)、及びIRスペクトルデータ(図8参照)から、生成物が式(1)に示すグラフェン量子ドット(GQD-3b)であることを確認した。

【0069】

より具体的には、本実施例における $^1\text{H NMR}$ スペクトルの測定は、上述の式(9)に示すグラフェン量子ドット(GQD-1)の測定と同様に行った。なお、測定温度は、293Kとした。そして、図7に示すように、4-プロピニルオキシベンジル基の末端のアセチレン部位に由来するシグナルが完全に消失したとともに、3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジル基由来のブロードなシグナルが観測された。この結果は、GQD-1の周辺部分に、3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジル基が多数導入されたことを示すものである。

【0070】

また、IRスペクトルの測定は、上述の式(8)に示すグラフェン量子ドット(GQD-2)の測定と同様に行った。

【0071】

そして、図8に示すように、 1600 cm^{-1} 付近に、3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジル基の芳香族C-C伸縮振動に由来するピークが検出された。

【0072】

このことから、3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジル基が多数導入されたことが明らかとなった。この結果は、GQD-3bの $^1\text{H NMR}$ スペクトルの測定結果を支持するものである。

【0073】

(実施例3)

式(9)に記載のグラフェン量子ドット(10.1mg)と、上述の式(4)に示される dendrimer を有する3,5-ビス(3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルアジド(80.0mg、 $49.4\text{ }\mu\text{mol}$)が溶解したクロロホルム(3ml)溶液に、臭化トリフェニルホスフィン銅($\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3$)を2.3mg($2.5\text{ }\mu\text{mol}$)を添加した後、この溶液を、45で120時間、攪拌した。

10

20

30

40

50

【0074】

その後、上述の実施例1と同様に、カラムクロマトグラフィーにより、反応混合物を精製し、式(1)に示すグラフェン量子ドット(GQD-3c)を得た(収量は15.0mg)。

【0075】

そして、得られた生成物の¹H NMRスペクトルデータ(図7参照)、及びIRスペクトルデータ(図8参照)から、生成物が式(1)に示すグラフェン量子ドット(GQD-3c)であることを確認した。

【0076】

より具体的には、本実施例における¹H NMRスペクトルの測定は、上述の式(9)に示すグラフェン量子ドット(GQD-1)の測定と同様に行った。なお、測定温度は、293Kとした。そして、図7に示すように、4-プロピニルオキシベンジル基の末端のアセチレン部位に由来するシグナルが完全に消失したとともに、3,5-ビス(3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジル基由来のブロードなシグナルが観測された。この結果は、GQD-1の周辺部分に、3,5-ビス(3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジル基が多数導入されたことを示すものである。

10

【0077】

また、IRスペクトルの測定は、上述の式(6)に示すグラフェン量子ドット(GQD-2)の測定と同様に行った。

20

【0078】

そして、図8に示すように、1600cm⁻¹付近に、3,5-ビス(3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジル基の芳香族C-C伸縮振動に由来するピークが検出された。

【0079】

このことから、3,5-ビス(3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジル基が多数導入されたことが明らかとなった。この結果は、GQD-3cの¹H NMRスペクトルの測定結果を支持するものである。

【0080】

(実施例4)

30

次に、式(9)に記載のグラフェン量子ドット(21mg)と、上述の式(5)に示される長鎖を有する3,4,5-トリ(ヘキサデシルオキシ)ベンジルアジド(248mg、290μmol)が溶解したクロロホルム(5ml)溶液に、臭化トリフェニルホスフィン銅(CuBr(PPh₃)₃)12mg(13μmol)を添加した後、この溶液を、20で108時間、攪拌した。

【0081】

次に、真空条件下で溶媒を除去した後、シリカゲルが充填されたカラム(富士シリシア(株)製、商品名:クロマトグラフィー用シリカゲルPSQ-100B)を使用したカラムクロマトグラフィー(移動相は、ヘキサンを使用)により、反応混合物を精製し、式(1)に示すグラフェン量子ドット(GQD-3d)を得た(収量は、37mg)。

40

【0082】

そして、得られた生成物の¹H NMRスペクトルデータ(図16参照)、及びIRスペクトルデータ(図17参照)から、生成物が式(1)に示すグラフェン量子ドット(GQD-3d)であることを確認した。

【0083】

より具体的には、本実施例における¹H NMRスペクトルの測定は、上述の式(9)に示すグラフェン量子ドット(GQD-1)の測定と同様に行った。なお、測定温度は、293Kとした。そして、図16に示すように、4-プロピニルオキシベンジル基の末端のアセチレン部位に由来するシグナルが完全に消失したとともに、3,4,5-トリ(ヘキサデシルオキシ)ベンジル基由来のブロードなシグナルが観測された。この結果は、GQ

50

D - 1の周辺部分に、3, 4, 5 - トリ (ヘキサデシルオキシ) ベンジル基が多数導入されたことを示すものである。

【0084】

また、IRスペクトルの測定は、上述の式(6)に示すグラフェン量子ドット(GQD-2)の測定と同様に行った。

【0085】

そして、図17に示すように、2916と2850 cm^{-1} 付近に、3, 5 - ビス(ベンジルオキシ)ベンジル基のアルキル鎖C-H伸縮振動に由来するピークが検出された。

【0086】

このことから、グラフェン周辺部位に3, 4, 5 - トリ(ヘキサデシルオキシ)ベンジル基が多数導入されたことが明らかとなった。この結果は、GQD-3dの $^1\text{H NMR}$ スペクトルの測定結果を支持するものである。

10

【0087】

(実施例5)

次に、式(9)に記載のグラフェン量子ドット(28mg)と、上述の式(6)に示されるポリヒドロラルオリゴメリックシルセスキオキサンを有するアジド(264mg、290 μmol)が溶解したクロロホルム(5ml)溶液に、臭化トリフェニルホスフィン銅($\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3$)を13mg(14 μmol)を添加した後、この溶液を、20で120時間、攪拌した。

【0088】

20

次に、真空条件下で溶媒を除去した後、シリカゲルが充填されたカラム(富士シリシア(株)製、商品名:クロマトグラフィー用シリカゲルPSQ-100B)を使用したカラムクロマトグラフィー(移動相は、ヘキサンを使用)により、反応混合物を精製し、式(1)に示すグラフェン量子ドット(GQD-3e)を得た(収量は、22mg)。

【0089】

そして、得られた生成物の $^1\text{H NMR}$ スペクトルデータ(図18参照)、及びIRスペクトルデータ(図19参照)から、生成物が式(1)に示すグラフェン量子ドット(GQD-3e)であることを確認した。

【0090】

より具体的には、本実施例における $^1\text{H NMR}$ スペクトルの測定は、上述の式(7)に示すグラフェン量子ドット(GQD-1)の測定と同様に行った。なお、測定温度は、293Kとした。そして、図18に示すように、4-プロピニルオキシベンジル基の末端のアセチレン部位に由来するシグナルが完全に消失したとともに、ポリヒドロラルオリゴメリックシルセスキオキサン由来のブロードなシグナルが観測された。この結果は、GQD-1の周辺部分に、ポリヒドロラルオリゴメリックシルセスキオキサンが多数導入されたことを示すものである。

30

【0091】

また、IRスペクトルの測定は、上述の式(6)に示すグラフェン量子ドット(GQD-2)の測定と同様に行った。

【0092】

40

そして、図19に示すように、1110 cm^{-1} 付近に、ポリヒドロラルオリゴメリックシルセスキオキサンのSi-O-Si伸縮振動に由来するピークが検出された。

【0093】

このことから、グラフェン周辺部位にポリヒドロラルオリゴメリックシルセスキオキサンが多数導入されたことが明らかとなった。この結果は、GQD-3eの $^1\text{H NMR}$ スペクトルの測定結果を支持するものである。

【0094】

(発光スペクトル測定)

次に、上述の実施例1~3における各グラフェン量子ドット(GQD-3a~3e)に対して、波長が360~480nmの紫外線を励起光として照射し、発生する蛍光の強度

50

(即ち、発光スペクトル)を測定した。

【0095】

なお、発光スペクトルの測定は、蛍光分光光度計(JASCO製、商品名:FP-6500)を使用した。以上の結果を図9(GQD-3a)、図10(GQD-3b)、図11(GQD-3c)、図20(GQD-3d)、図21(GQD-3e)に示す。

【0096】

図9~図11、図20、図21に示すように、上述の実施例1~5における各グラフェン量子ドット(GQD-3a~3e)のいずれにおいても、360nm~480nmの波長を有する励起光により得られる発光スペクトルが、380nm~700nmの波長領域を有するとともに、緑色発光領域(495nm~570nm)に発光ピークを有することが判る。

10

【0097】

即ち、上述の実施例1~5における各グラフェン量子ドット(GQD-3a~3e)は、広範囲の励起光(360~480nm)に対して、可視領域(380~700nm)をカバーする発光スペクトルを有すると言え、本発明のグラフェン構造体は、単独で白色光を得ることが可能であることが判る。

【0098】

(色度評価)

次に、上述の実施例1~5における各グラフェン量子ドット(GQD-3a~3e)における発光色(励起光の波長は、360nm)の色度を評価した。以上の結果を図12(CIE色度図)に示す。

20

【0099】

図12に示すように、グラフェン量子ドット(GQD-3a)からの光の色度座標は(0.336, 0.394)となり、グラフェン量子ドット(GQD-3b)からの光の色度座標は(0.340, 0.392)となった。また、グラフェン量子ドット(GQD-3c)からの光の色度座標は(0.324, 0.383)となり、グラフェン量子ドット(GQD-3d)からの光の色度座標は(0.287, 0.340)となった。更に、グラフェン量子ドット(GQD-3e)からの光の色度座標は(0.248, 0.271)となった。

【0100】

以上より、上述の実施例1~3における各グラフェン量子ドット(GQD-3a~3c)から放出される光のCIE色度図上の色度座標が、CIE色度図上の(0.240, 0.265)、(0.336, 0.420)、(0.450, 0.320)の3つの色度座標を結ぶ領域内(即ち、図12において三角形で囲まれる、白色を示す領域内)に含まれており、上述の実施例1~3における各グラフェン量子ドット(GQD-3a~3c)は、白色光を発光していることが判る。

30

【0101】

即ち、実施例1~3における各グラフェン量子ドット(GQD-3a~3c)を使用することにより、単独で白色光を得ることができることが判る。

【0102】

(原子間力顕微鏡観察)

次に、実施例1~5における各グラフェン量子ドット(GQD-3a~3e)について、原子間力顕微鏡(AFM、Agilent Technology製、商品名:Agilent PicoPlus 5100)を室温で使用し、0.4μm四方の領域をタッピングモードで走査して観察した。

40

【0103】

なお、観察用の試料は、新たに切断した雲母基板上に分散液をドロップキャストさせ、その後、真空条件下で乾燥させることにより作製した。

【0104】

以上の結果を、図13(a)(GQD-3a)、図14(a)(GQD-3b)、図1

50

5 (a) (G Q D - 3 c)、図 2 2 (a) (G Q D - 3 d)、及び図 2 3 (a) (G Q D - 3 e) に示す。

【 0 1 0 5 】

また、図 1 3 (a) に示す、実施例 1 におけるグラフェン量子ドット (G Q D - 3 a) A ~ C の高さ特性を図 1 3 (b) ~ (d) に示す。

【 0 1 0 6 】

また、同様に、図 1 4 (a) に示す、実施例 2 におけるグラフェン量子ドット (G Q D - 3 b) A ~ C の高さ特性を図 1 4 (b) ~ (d) に示す。

【 0 1 0 7 】

また、同様に、図 1 5 (a) に示す、実施例 3 におけるグラフェン量子ドット (G Q D - 3 c) A ~ C の高さ特性を図 1 5 (b) ~ (d) に示す。

10

【 0 1 0 8 】

また、同様に、図 2 2 (a) に示す、実施例 4 におけるグラフェン量子ドット (G Q D - 3 d) A ~ B の高さ特性を図 2 2 (b) ~ (c) に示す。

【 0 1 0 9 】

また、同様に、図 2 3 (a) に示す、実施例 5 におけるグラフェン量子ドット (G Q D - 3 e) A ~ B の高さ特性を図 2 3 (b) ~ (c) に示す。

【 0 1 1 0 】

図 1 3 ~ 図 1 5、図 2 2 ~ 図 2 3 に示すように、上述の実施例 1 ~ 5 における各グラフェン量子ドット (G Q D - 3 a ~ 3 e) のいずれにおいても、グラフェン量子ドットの周辺部分に、3, 5 - ビス (ベンジルオキシ) ベンジル基 (G Q D - 3 a)、3, 5 - ビス (3, 5 - ビス (ベンジルオキシ) ベンジルオキシ) ベンジル基 (G Q D - 3 b)、3, 5 - ビス (3, 5 - ビス (3, 5 - ビス (ベンジルオキシ) ベンジルオキシ) ベンジルオキシ) ベンジル基 (G Q D - 3 c)、3, 4, 5 - トリ (ヘキサデシルオキシ) ベンジル基 (G Q D - 3 d)、及びポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサン (G Q D - 3 e) が多数導入されたことが確認され、更に、これらの置換基が導入されたグラフェン量子ドット (G Q D - 3 a, G Q D - 3 b, G Q D - 3 c, G Q D - 3 d, G Q D - 3 e) は単層であることが確認された。また、グラフェン量子ドット (G Q D - 3 d, G Q D - 3 e) においては、複数層のグラフェン量子ドットも存在することが確認された。

20

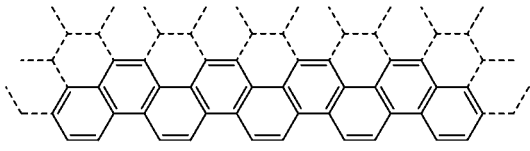
【 産業上の利用可能性 】

30

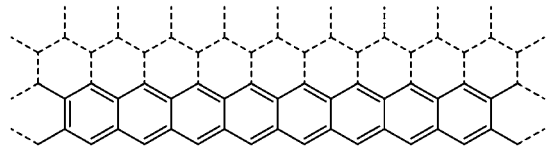
【 0 1 1 1 】

本発明の活用例としては、白色蛍光発光材料として有用なグラフェン構造体が挙げられる。

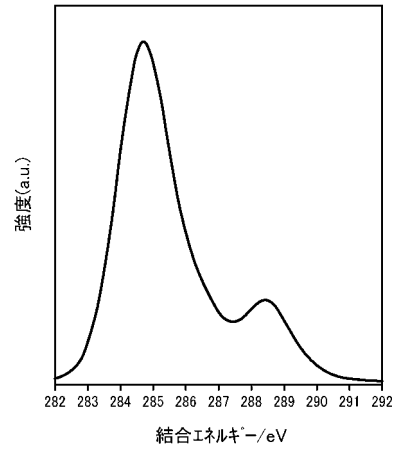
【 図 1 】



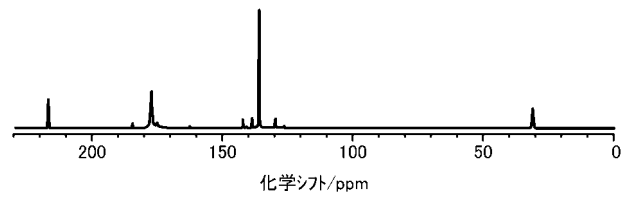
【 図 2 】



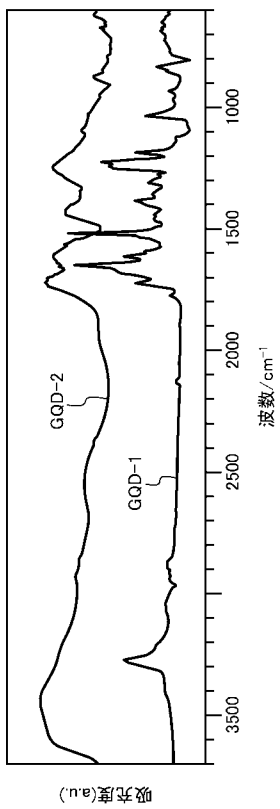
【 図 3 】



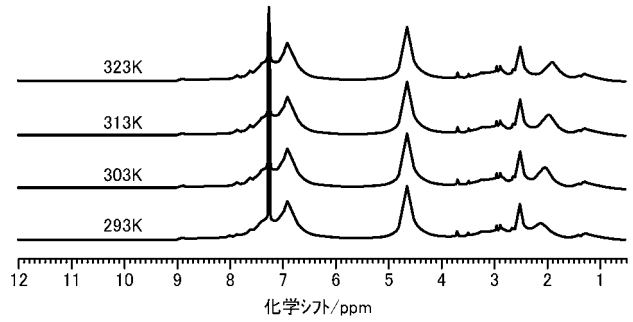
【 図 4 】



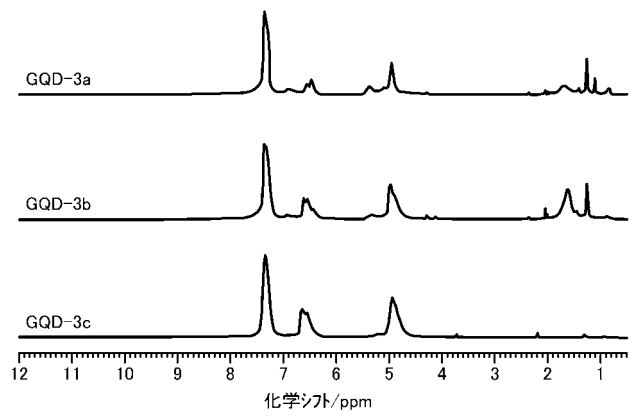
【 図 5 】



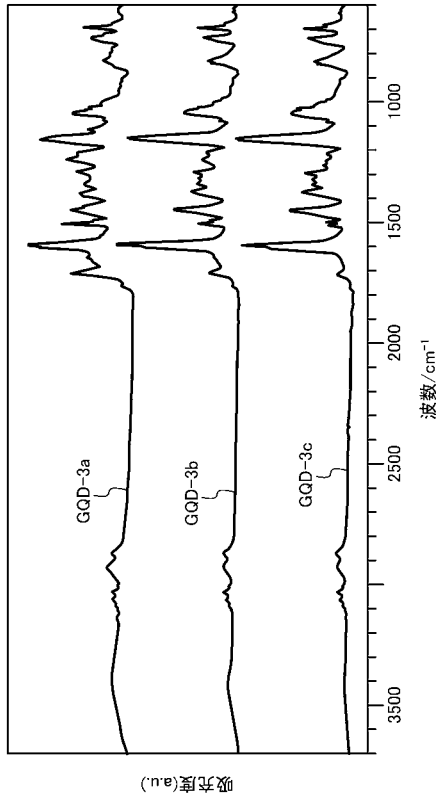
【 図 6 】



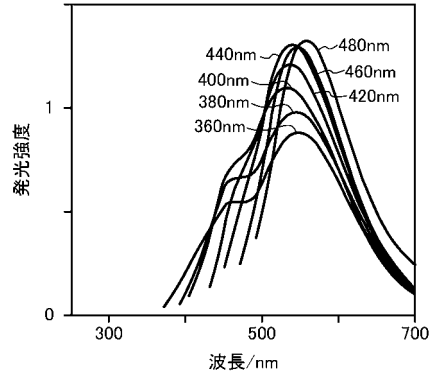
【 図 7 】



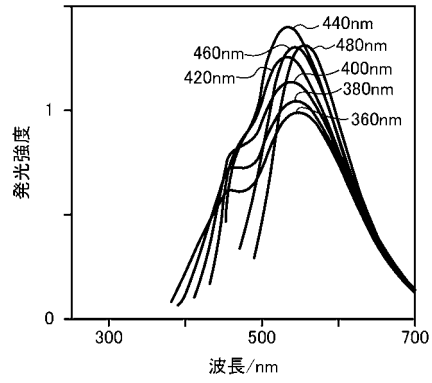
【 図 8 】



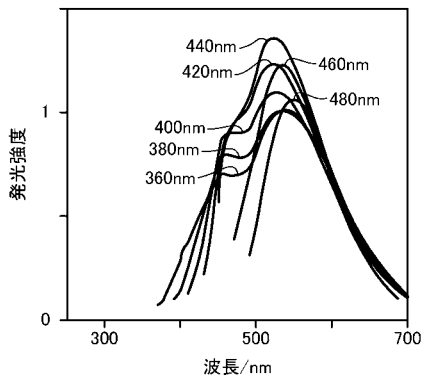
【 図 9 】



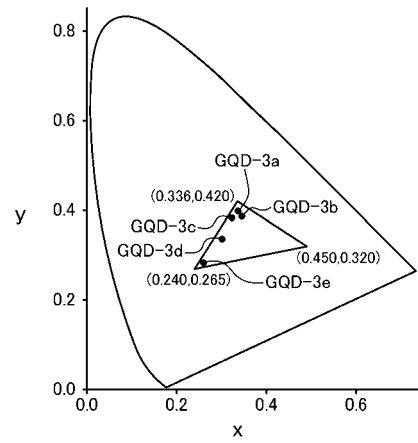
【 図 10 】



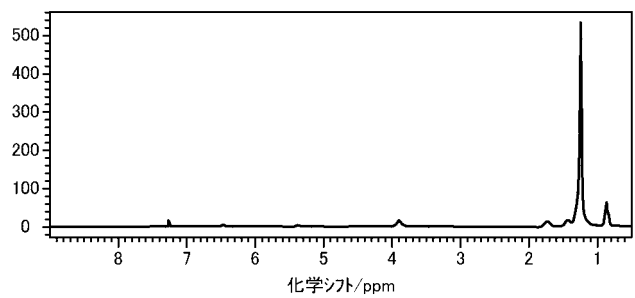
【 図 11 】



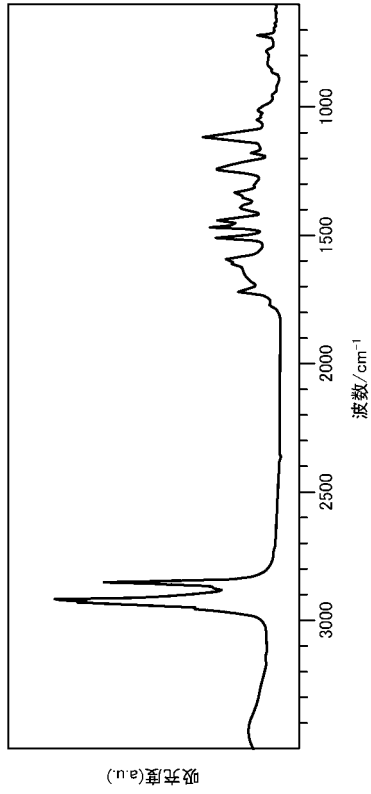
【 図 12 】



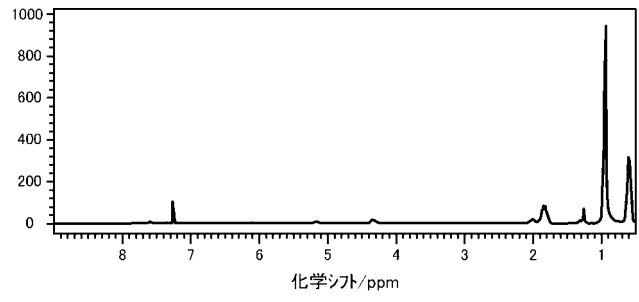
【 図 16 】



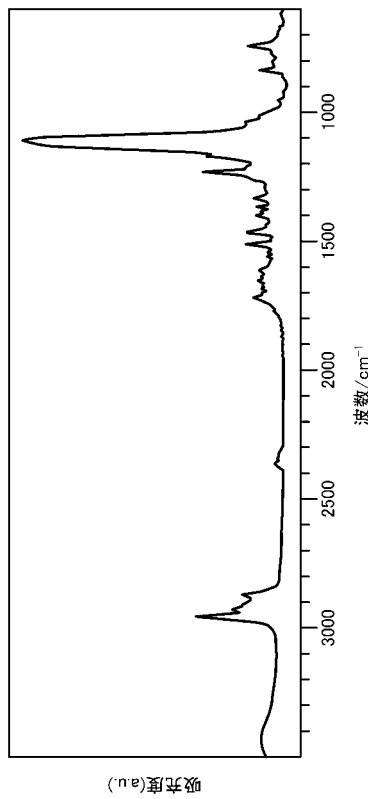
【 図 1 7 】



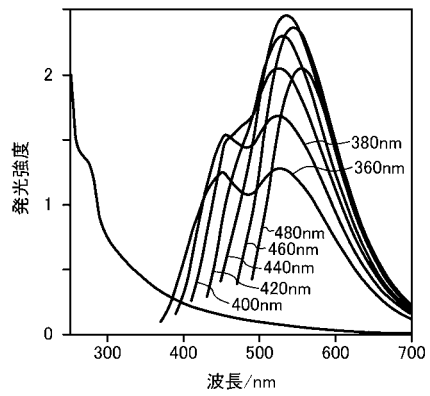
【 図 1 8 】



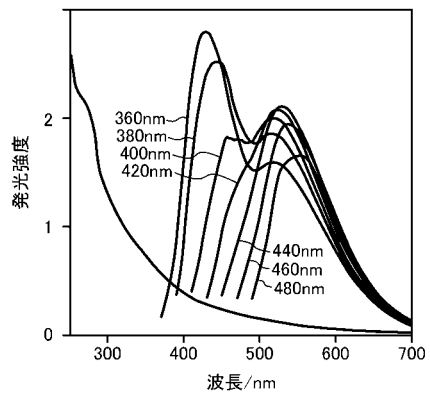
【 図 1 9 】



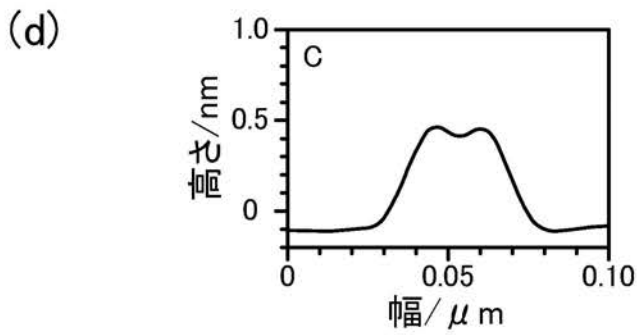
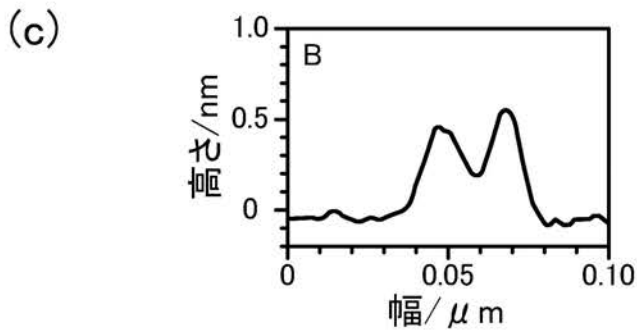
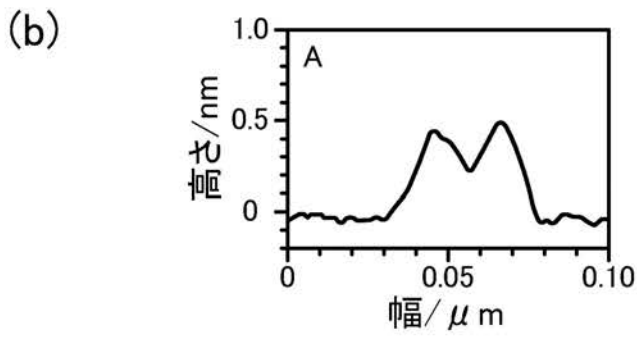
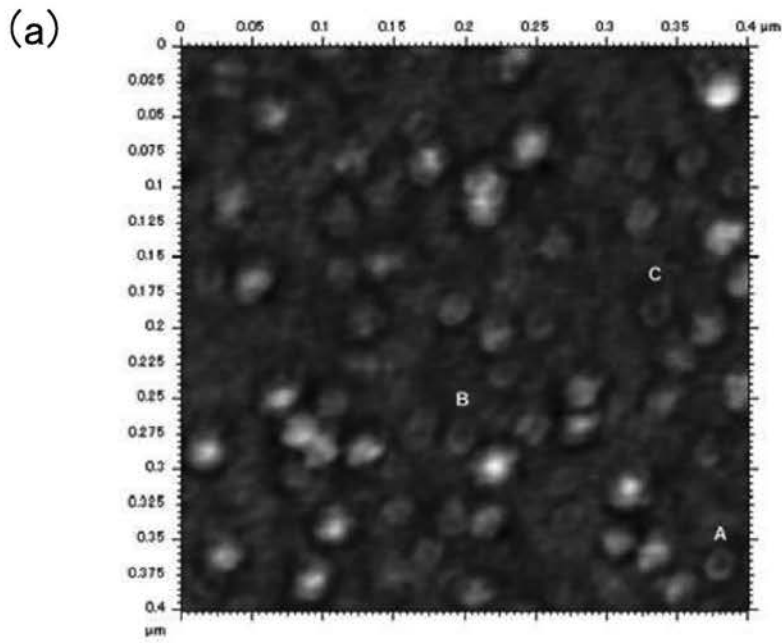
【 図 2 0 】



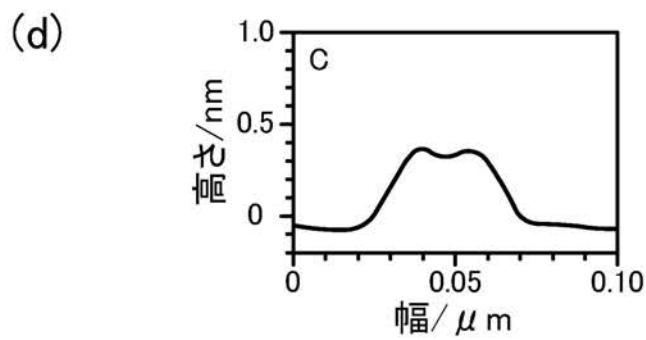
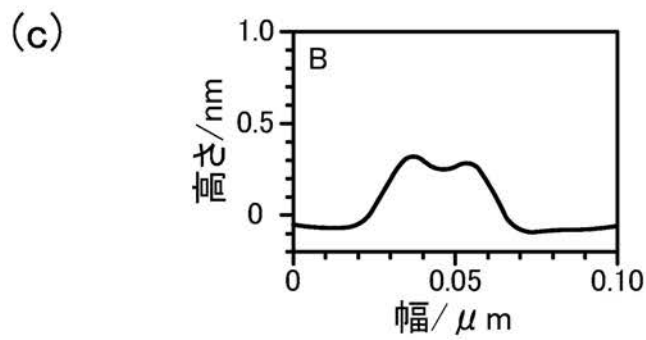
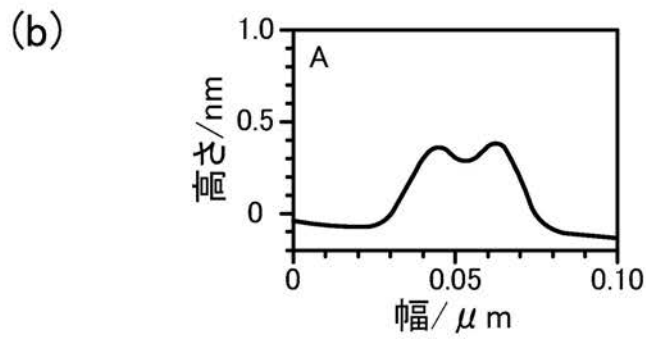
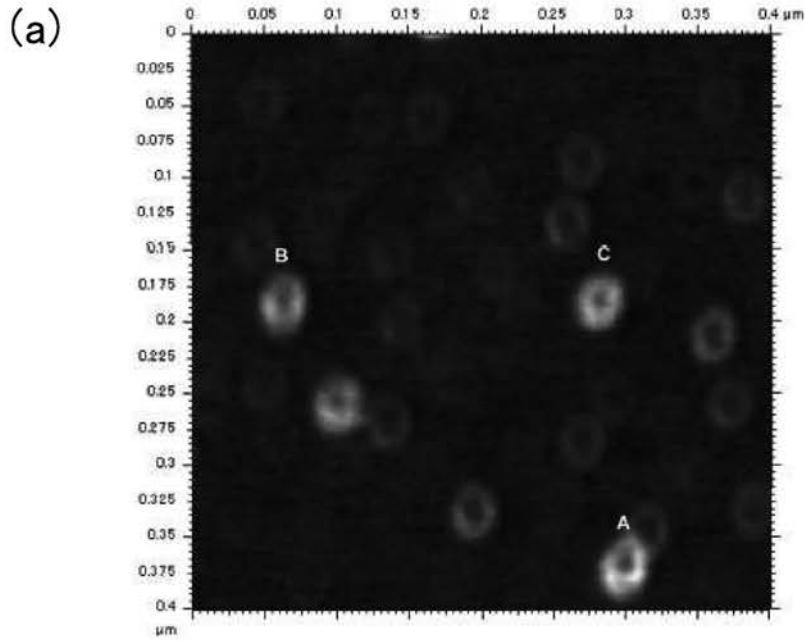
【 図 2 1 】



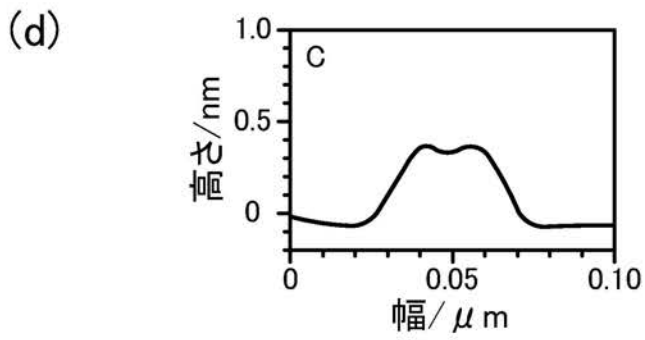
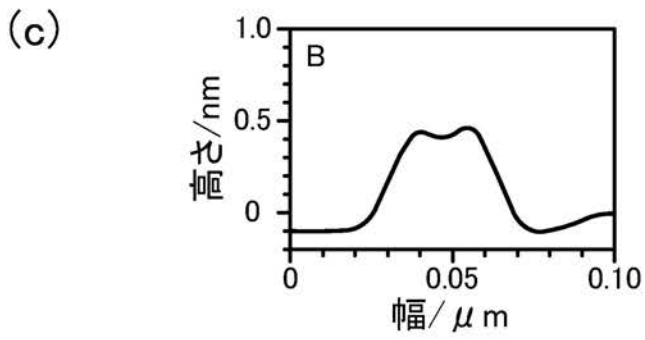
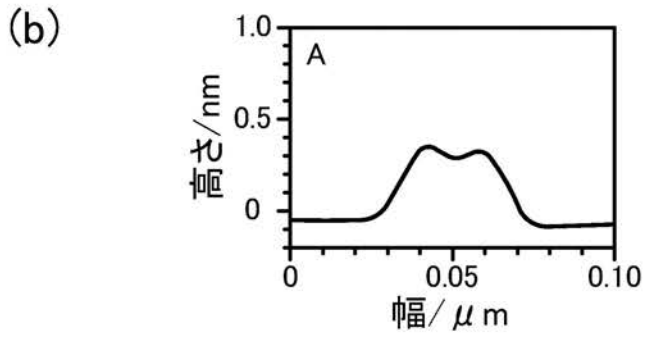
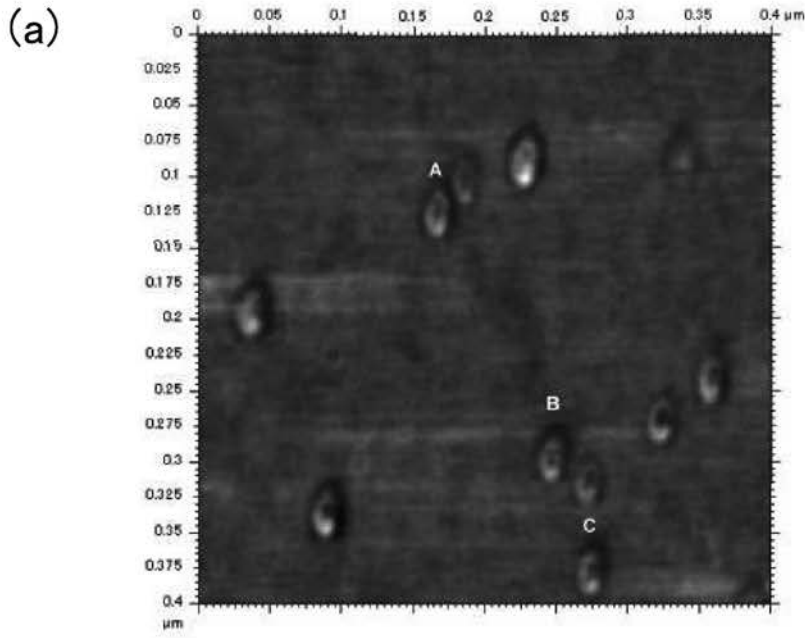
【 図 1 3 】



【 図 1 4 】

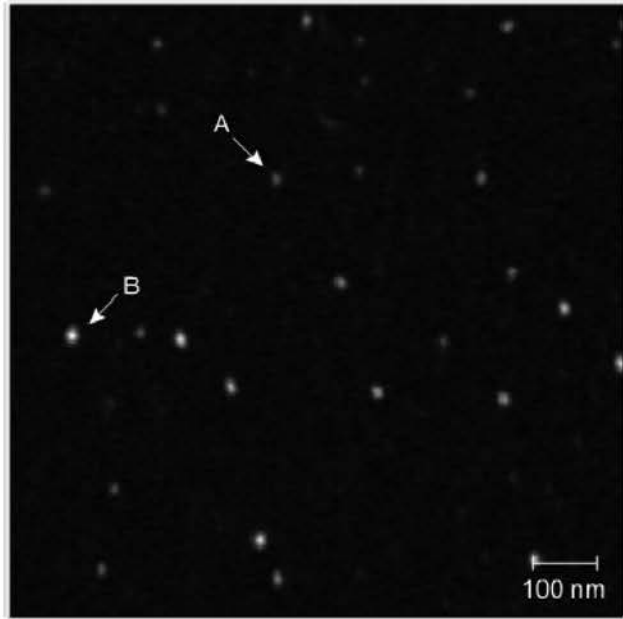


【 図 1 5 】

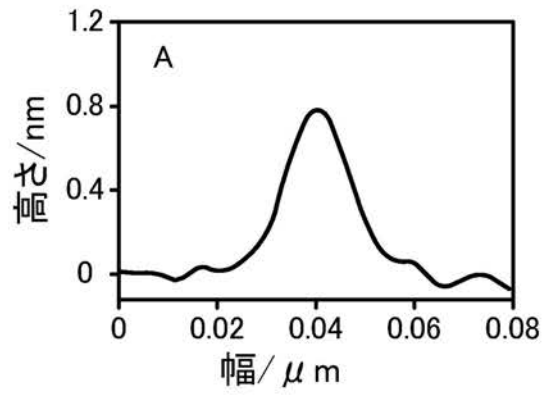


【 図 2 2 】

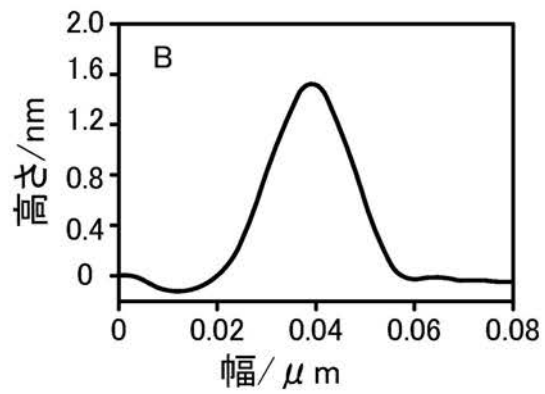
(a)



(b)



(c)



【 図 2 3 】

