

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2024年3月21日(21.03.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/057464 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C01B 32/15* (2017.01) *B82Y 5/00* (2011.01)  
*C09K 11/65* (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/034481
- (22) 国際出願日: 2022年9月14日(14.09.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: エム・テクニク株式会社 (M. TECHNIQUE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5941144 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番16号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 大川 秀樹(OHKAWA Hideki); 〒5941144 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番16号 エム・テクニク株式会社内 Osaka (JP). 榎村 眞一(ENOMURA Masakazu); 〒5941144 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番16号 エム・テクニク株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人坂本国際特許商標事務所 (SAKAMOTO & PARTNERS); 〒1600004 東京都新宿区四谷二丁目13番地 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: SINGLE-CRYSTAL SPHERICAL CARBON NANOPARTICLES

(54) 発明の名称: 単結晶球状カーボンナノ粒子



(57) Abstract: The present invention relates to single-crystal spherical carbon nanoparticles, each characterized by being a single crystal, being spherical, and having an average particle diameter of 1 nm to 30 nm. Single-crystal spherical carbon nanoparticles according to the present invention can generate fluorescence at a high fluorescence quantum efficiency by means of excitation via light of a wide wavelength range stretching from ultraviolet light to visible light, and can increase the fluorescence quantum efficiency of conventionally known carbon nanoparticles to 10% or higher. Single-crystal spherical carbon nanoparticles according to the present invention are non-toxic to living organisms held by compound semiconductors formed from cadmium, selenium, tellurium, or the like, and can therefore be used in drug delivery. Furthermore, single-crystal spherical carbon nanoparticles according to the present invention are spherical, and therefore can be packed with an electrode material, etc. for solar cells or secondary ion batteries at a high density and can

WO 2024/057464 A1

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

be used as an electrode material for solar cells as well as negative electrodes of lithium-ion batteries.

(57) 要約 : 本発明は、単結晶であり、球状であり、平均粒子径が1 nm~30 nmであることを特徴とする単結晶球状カーボンナノ粒子に関する。本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子は、紫外線の光から可視光までの広い波長の光による励起によって高い蛍光量子効率で蛍光を生じることができ、従来までに知られているカーボンナノ粒子の蛍光量子効率を10%以上に増加させることが可能である。本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子は、カドミウム、セレン、テルル等から形成される化合物半導体をもつ生体への毒性がないため、ドラッグデリバリーに使用できる。更に、本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子は、球状であるために、太陽電池や二次イオン電池の電極材料等を高密度に充填することができ、リチウムイオン電池の負極、太陽電池の電極材料として使用することができる。

## 明 細 書

発明の名称：単結晶球状カーボンナノ粒子

### 技術分野

[0001] 本発明は、単結晶球状カーボンナノ粒子に関する。

### 背景技術

[0002] カーボンナノ粒子は、炭素原子からなるナノ粒子であり、その粒子径が10nm未満のものはカーボン量子ドットとも呼ばれる。量子ドットには、CdSe、CdTe等の金属元素から形成され、蛍光を示す量子ドットが知られている。しかし、これらの量子ドットは、人体内での利用には適さないため、代替物質の探索が進められてきた。

[0003] カーボンナノ粒子は、トップダウン又はボトムアップの方法によって製造することができることが知られている。トップダウンによるカーボンナノ粒子の製造方法としては、例えば、レーザーアブレーション、アーク放電、電気化学的な手法を用いて、グラファイト、カーボンナノチューブ、ダイヤモンド等の少なくともミクロンサイズの炭素材料からカーボンナノ粒子を製造する方法が知られている。これに対して、ボトムアップによるカーボンナノ粒子の製造方法としては、例えば、ハイドロサーマル法として知られる高温高圧条件での純水や有機溶媒を熱処理する方法、及び化学的気相成長法(CVD)を利用する方法が知られている。

[0004] カーボンナノ粒子を人体内でドラッグデリバリーとして利用する場合、疎水性のカーボンナノ粒子を親水化処理することが必要である。そのため、大気中での酸化反応や、水溶液中で界面活性剤を混合して水溶液に分散してから、酸化剤等によるカーボンナノ粒子表面の親水化処理が行われている。界面活性剤を併用した水溶液におけるカーボンナノ粒子の親水化処理は、処理後の界面活性剤除去のために、洗浄プロセスが必要であり、このような煩雑な処理が課題となっていた。

[0005] 特許文献1の請求項1には、炭素原子、酸素原子、窒素原子及び必要に応

じて水素原子を含有する炭素ナノ粒子蛍光体が記載されている。C-N結合とC-O結合を有するため、炭素ナノ粒子蛍光体は水溶液に分散できる。炭素ナノ粒子蛍光体は、クエン酸、安息香酸、グルコース、フルクトース及びスクロースからなる群から選択される有機物と、アミン類と、無機酸及び酢酸から選択される一種以上とを水溶性溶媒に溶解させた溶液を水熱合成するステップを含む方法で製造されることが、特許文献1の請求項9に開示されている。炭素ナノ粒子蛍光体の構造情報である空間格子については開示されていない。

[0006] 特許文献2には、ナノシート状酸化グラフェン又はその還元物とカーボン量子ドットとを含む酸素還元触媒用炭素複合体（請求項1）が記載されている。カーボン量子ドットは、慣用の水熱反応により得られるカーボン、例えば、クエン酸等の炭素源化合物とエチレンジアミン等の窒素源化合物とを含む水溶液を水の沸点以上の温度で加熱してカーボンであってよいことが記載されている（請求項6，[0031]等）。このカーボン量子ドットは本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子とは異なり、炭素ナノ粒子蛍光体が単結晶で球状であることは開示されていない。

[0007] 特許文献3には、炭素源化合物及び窒素源化合物を含有する原料溶液をソルボサーマル合成法等で反応させる反応ステップを備える発光性ナノカーボンの製造方法（請求項1，[0013]）が記載されている。この発光性ナノカーボンは、特許文献1の製造方法と同様な水熱合成で製造されるものであるが、炭素ナノ粒子蛍光体が単結晶で球状であることは開示されていない。

[0008] 特許文献4には、カーボンドットを形成する方法であって、（a）炭素粉末を硫酸及び硝酸と混合して、炭素粉末混合物を形成することと；（b）前記炭素粉末混合物を還流下で加熱して還流炭素粉末混合物を形成し、次いで（c）前記還流炭素粉末混合物を冷却することと；（d）前記還流炭素粉末混合物を中和して、可溶化カーボンドットを含む中和炭素粉末混合物を形成すること等を含む方法（請求項1，[0036]）が記載されている。この

工程（a）で酸を使用することで、炭素粉末が1.5～6 nmの量子サイズまで酸化される（[0037]，[0038]）。上記の形成方法で調製されるカーボンドットは、表面上に豊富なカルボキシル基を有し、カルボキシル基上に負電荷を有し得る（[0048]）。カーボンドットは、表面上に豊富なカルボキシル基を有するため、本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子とは異なる。また、特許文献4には、炭素ナノ粒子蛍光体が単結晶で球状であることは開示されていない。

[0009] 本出願の出願人に係る特許文献5には、接近、離反可能な相対的に回転する処理用面間を備えた流体処理装置を用いることによる半導体微粒子の製造方法（請求項1）が記載されている。半導体元素の具体例として、シリコン、ゲルマニウム、炭素及び錫からなる群から選ばれた元素であること（[0037]）が記載されている。しかし、半導体元素が炭素である具体的な実施例は全く記載されていない。特許文献5に基づいても、単結晶球状カーボンナノ粒子を得ることはできない。

[0010] 本出願の出願人に係る特許文献6には、接近、離反可能な相対的に回転する処理用面間を備えた流体処理装置を用いることによるフラーレンからなる結晶の製造方法（請求項1）が記載されている。この製造方法は、あらかじめ原料にフラーレンを用いて、再結晶する方法であり、フラーレンそのものを製造する方法ではない。以上の通り、特許文献6には、炭素ナノ粒子蛍光体が単結晶で球状であることは開示されていない。

[0011] 非特許文献1には、四塩化炭素をリチウムアルミニウムヒドライド等のヒドライド還元剤で還元してカーボン量子ドットとし、続いて白金触媒存在下、アリールアミンと反応させることで、アミン末端処理されたカーボン量子ドットを合成したことが記載されている。非特許文献1のカーボン量子ドットは表面にNH<sub>2</sub>基を有しているため、本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子とは異なる。また、カーボン量子ドットが単結晶で球状であることは開示されていない。

**先行技術文献**

## 特許文献

- [0012] 特許文献1：WO 2018/163955  
特許文献2：特開2019-155349  
特許文献3：特開2021-183548  
特許文献4：特開2019-511442  
特許文献5：特許4458202  
特許文献6：特許4363495

## 非特許文献

- [0013] 非特許文献1：Journal of Materials Chemistry, Volume 2, pp. 6025-6031 (2014)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0014] 本発明の課題は、紫外光から可視光までの励起波長によって青色から赤色の蛍光を生じることができ、毒性がほとんどないドラッグデリバリーとして生体内に注入できる蛍光マーカーとして使用でき、二次電池の電極材料を高密度に充填できるカーボンナノ粒子を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0015] 本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意検討した結果、単結晶であり、球状であり、平均粒子径が1 nm～30 nmである単結晶球状カーボンナノ粒子が、発光効率を低減する粒界をもたない単結晶であるために、紫外光から可視光までの広い波長の光による励起によって高い蛍光量子効率を生じることができ、ドラッグデリバリーの蛍光マーカーとして使用でき、二次電池の電極材料を高密度に充填できることを見出して、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下の通りである。

- [0016] [1] 単結晶であり、球状であり、平均粒子径が1 nm～30 nmであることを特徴とする単結晶球状カーボンナノ粒子。

[2] 六方晶である、[1]に記載の単結晶球状カーボンナノ粒子。

[3] 単純格子、菱面体格子、又は単純格子と菱面体格子からなる空間格子から形成されている、[2]に記載の単結晶球状カーボンナノ粒子。

[4] 透過電子顕微鏡によって観察される単結晶球状カーボンナノ粒子の投影像の周囲長 ( $Z$ ) 及び面積 ( $S$ ) を用いて、数式： $4\pi S/Z^2$  で算出される円形度の平均値が0.9以上である、[1]～[3]のいずれかに記載の単結晶球状カーボンナノ粒子。

[0017] [5] IR吸収スペクトルにおいて、 $2800\text{ cm}^{-1}$ ～ $2950\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲に吸収ピークを示し、

$900\text{ cm}^{-1}$ ～ $1900\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲を波形分離して得られる $1000\text{ cm}^{-1}$ ～ $1100\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークの面積が、 $900\text{ cm}^{-1}$ ～ $1900\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲の全面積に対して、15%以下である、[1]～[4]のいずれかに記載の単結晶球状カーボン粒子。

[6] ラマン散乱スペクトルにおいて、 $1650\text{ cm}^{-1}$ ～ $1550\text{ cm}^{-1}$ のピークの強度を $I_G$ とし、 $1250\text{ cm}^{-1}$ ～ $1350\text{ cm}^{-1}$ のピークの強度を $I_D$ としたときに、 $I_D/I_G$ の比が1.0以下である、[1]～[5]のいずれかに記載の単結晶球状カーボンナノ粒子。

[0018] [7] 蛍光スペクトルにおいて、 $400\text{ nm}$ ～ $600\text{ nm}$ の波長範囲に蛍光極大を生じる、[1]～[6]のいずれかに記載の単結晶球状カーボンナノ粒子。

[8] IR吸収スペクトルにおいて、 $900\text{ cm}^{-1}$ ～ $1900\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲を波形分離して得られる $1300\text{ cm}^{-1}$ ～ $1400\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークの面積が、 $900\text{ cm}^{-1}$ ～ $1900\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲の全面積に対して、10%以下である、[1]～[7]のいずれかに記載の単結晶球状カーボンナノ粒子。

## 発明の効果

[0019] 本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子は、蛍光効率を低減する粒界を持たない単結晶であるため、紫外線の光から可視光までの広い波長の光による励

起によって高い蛍光量子効率で蛍光を生じることができ、従来までに知られているカーボンナノ粒子の蛍光量子効率を10%以上に増加させることが可能である。また、本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子は、カドミウム、セレン、テルル等から形成される化合物半導体がもつ生体への毒性がないため、ドラッグデリバリーに使用できる。更に、本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子は、球状であるために、太陽電池や二次イオン電池の電極材料等を高密度に充填することができ、リチウムイオン電池の負極、太陽電池の電極材料として使用することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0020] [図1]実施例1-1で作製した単結晶球状カーボンナノ粒子のTEM観察像を示す。
- [図2]実施例1-2で作製した単結晶球状カーボンナノ粒子の波数 $2700\text{ cm}^{-1}$ ~ $3050\text{ cm}^{-1}$ におけるIRスペクトルである。
- [図3]実施例1-2で作製した単結晶球状カーボンナノ粒子の波数 $900\text{ cm}^{-1}$ ~ $1900\text{ cm}^{-1}$ におけるIRスペクトルの波形分離を示す。
- [図4]実施例1-3で作製した単結晶球状カーボンナノ粒子の規格化蛍光スペクトル、すなわち、最大強度を1.0として、励起波長 $300\text{ nm}$ から $750\text{ nm}$ まで $40\text{ nm}$ ごとに変化させた規格化蛍光スペクトルを示す。
- [図5]図4の結果に基づいて作製した、励起波長と蛍光ピーク波長の関係を表す図である。実施例1-3の単結晶球状カーボンナノ粒子の蛍光ピーク波長の励起波長依存性を示す。
- [図6]実施例1-3で作製した単結晶球状カーボンナノ粒子の波数 $1250\text{ cm}^{-1}$ から $1700\text{ cm}^{-1}$ におけるラマン散乱スペクトルを示す。
- [図7]実施例1-1~実施例1-3で作製した単結晶球状カーボンナノ粒子の回折角度( $2\theta$ ) $42^\circ$ ~ $46^\circ$ におけるX線回折パターンを示す。
- [図8]実施例3-1~実施例3-3で作製した単結晶球状カーボンナノ粒子の回折角度( $2\theta$ ) $42^\circ$ ~ $46^\circ$ におけるX線回折パターンを示す。
- [図9]実施例3-3で作製した単結晶球状カーボンナノ粒子の規格化蛍光スペ

クトル、すなわち、最大強度を1.0として、励起波長240nmから360nmまで変化させた規格化蛍光スペクトルを示す。

### 発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の実施態様を説明する。しかし、本発明は、以下に記載の実施態様のみ限定されるものではない。また、例示的に蛍光を生じる発光材料への適用例を説明するが、本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子の用途はこれらに限定されるものではない。

[0022] 1. 単結晶球状カーボンナノ粒子

本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子は、単結晶であり、球状であり、平均粒子径が1nm～30nmである。平均粒子径が30nm以上では、単結晶球状カーボンナノ粒子を二次電池負極材料に用いる場合、高密度の充填ができにくくなる。単結晶球状カーボンナノ粒子は、六方晶である。この六方晶の空間格子は、単純格子と菱面体格子の構造をとることができる。単結晶球状カーボンナノ粒子は、好ましくは、透過電子顕微鏡によって観察される単結晶球状カーボンナノ粒子の投影像の周囲長（Z）及び面積（S）を用いて、数式： $4\pi S/Z^2$ で算出される円形度の平均値が0.9以上であり、より好ましくは0.92以上であり、更に好ましくは0.95以上である。単結晶球状カーボンナノ粒子からの蛍光を利用しようとする場合、単結晶球状カーボンナノ粒子の平均粒子径は、好ましくは1.2nm～10nmが挙げられ、より好ましくは1.5nm～7nmが挙げられ、更に好ましくは2nm～5nmが挙げられる。

[0023] カーบอนは、様々な構造を有し、 $sp^2$ 混成軌道を有する炭素原子からなるC=C結合を基本とするグラフェン層、このグラフェン層がc軸方向に積層されたグラファイト、またカーボンナノチューブとしての構造も知られている。しかし、これらはバンドギャップを持たないために、励起光によって生成する励起電子と、励起電子の抜けた電子空孔である正孔はただちに再結合し、蛍光を生じない。このため、 $sp^2$ 混成軌道を有する炭素原子からなるカーบอนは、何らかの手法でバンドギャップを生成できるようにする必要がある。

る。そのための一つの手法が、グラフェン層内の  $sp^2$  混成軌道を有する炭素原子の結合の領域を切断して、炭素原子や炭素原子以外の元素と結合することによって生成する  $sp^3$  混成軌道を有する炭素原子の結合を導入することである。 $sp^3$  混成軌道を有する炭素原子の結合は、グラフェン層の端部に水素や酸素が結合することで、C-H結合やC-O結合を生成させることができる。従って、単結晶球状カーボンナノ粒子を構成するグラフェン層内にC-H結合を、またグラフェン層端部にC-O結合が存在させたグラフェン層を積層させた構造を有するカーボン粒子とすることが好ましい。単結晶球状カーボンナノ粒子にC-O結合が存在することは、例えばIR吸収スペクトルにおいて、C-H結合の伸縮振動に帰属される  $2800\text{ cm}^{-1} \sim 2950\text{ cm}^{-1}$  の波数領域と、C-O結合の伸縮振動に帰属される  $1000\text{ cm}^{-1} \sim 1100\text{ cm}^{-1}$  の波数領域における吸収の存在で確認することができる。実施例1-2の単結晶球状カーボンナノ粒子は、図2と図3に記載の通り、 $2925\text{ cm}^{-1}$ と $2852\text{ cm}^{-1}$ にC-H結合による吸収ピーク、また $1097\text{ cm}^{-1}$ にC-O結合による吸収ピークが存在することで $sp^3$ 混成軌道を有する炭素原子の存在によるバンドギャップの生成に寄与する構造の変化を確認することができる。

[0024] 単結晶球状カーボン粒子は、好ましくは、IR吸収スペクトルにおいて、 $2800\text{ cm}^{-1} \sim 2950\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲に吸収ピークを示し、 $900\text{ cm}^{-1} \sim 1900\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲を波形分離して得られる $1000\text{ cm}^{-1} \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク（C-O結合の伸縮振動）の面積が、 $900\text{ cm}^{-1} \sim 1900\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲の全面積に対して、15%以下（C-O結合の比率）、より好ましくは2%以上15%以下、更に好ましくは2%以上10%以下、更により好ましくは2%以上8.5%以下である単結晶球状カーボン粒子が挙げられる。

[0025] 単結晶球状カーボン粒子は、好ましくは、ラマン散乱スペクトルにおいて、 $1650\text{ cm}^{-1} \sim 1550\text{ cm}^{-1}$ のピークの強度を $I_G$ とし、 $1250\text{ cm}^{-1} \sim 1350\text{ cm}^{-1}$ のピークの強度を $I_D$ としたときに、 $I_D/I_G$ の比が1

、0以下、好ましくは0.95以下、更に好ましくは0.85以下、更により好ましくは0.65以下、より更に好ましくは0.55以下である単結晶球状カーボンナノ粒子が挙げられる。

[0026] 単結晶球状カーボン粒子は、好ましくは、蛍光スペクトルにおいて、400 nm～600 nmの波長範囲に蛍光極大を生じる単結晶球状カーボンナノ粒子が挙げられる。

単結晶球状カーボン粒子は、好ましくは、IR吸収スペクトルにおいて、 $900\text{ cm}^{-1}$ ～ $1900\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲を波形分離して得られる $1300\text{ cm}^{-1}$ ～ $1400\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークの面積が、 $900\text{ cm}^{-1}$ ～ $1900\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲の全面積に対して、10%以下（C-N結合の比率）、より好ましくは8%以下、更に好ましくは6.5%以下である単結晶球状カーボンナノ粒子が挙げられる。

[0027] カーボンナノ粒子の蛍光は、以下の3つの異なるメカニズムで生じることが知られている。

(A)  $sp^3$ 混成軌道を有する炭素原子が導入されたカーボンナノ粒子の粒子径に応じて、電子エネルギーのバンドギャップを変化させるという物理的要因の制御による蛍光色の制御（量子効果として知られる）

(B) カーボンナノ粒子表面を種々の化学物質で処理するという表面修飾によって、シリコンナノ粒子表面に、分子鎖の長さの異なるアルキル基やアミノ基等の様々な置換基を化学結合させた状態で、表面置換基を介在した蛍光色の制御

(C) カーボンナノ粒子中に含まれる酸素や窒素を介する組成変化を利用することによる化学的な要因による蛍光色の制御

[0028] 本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子は、上記(A)～(C)の3つのメカニズム中、(A)量子効果のメカニズムと(C)酸素を介するメカニズムが相乗的に作用して、蛍光を生じる。(A)量子効果のメカニズムと(B)表面修飾のメカニズムを用いる非特許文献1のアミノ基終端カーボンナノ粒子とは、メカニズムが異なる。本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子は、好

ましくは、400 nm～600 nmの波長範囲に蛍光極大を生じる。

[0029] 2. 単結晶球状カーボンナノ粒子の製造方法

本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子は、例えば、対向して配設された接近、離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する2つの処理用面の間にできる薄膜流体中で、単結晶球状カーボンナノ粒子の原料を含む液（B液）と、金属リチウムと縮合芳香族化合物を含む還元液（A液）とを混合することで製造することができる。

[0030] （単結晶球状カーボンナノ粒子原料液（B液））

単結晶球状カーボンナノ粒子の原料としては、還元することで単結晶球状カーボンナノ粒子を析出させることができる物質であれば、特に限定されない。原料としては、好ましくは四ハロゲン化炭素が挙げられ、より好ましくは四塩化炭素、四臭化炭素、四ヨウ化炭素等が挙げられる。更に好ましくは四塩化炭素、四臭化炭素等が挙げられる。

[0031] 単結晶球状カーボンナノ粒子原料液の溶媒としては、単結晶球状カーボンナノ粒子の原料を還元して単結晶球状カーボンナノ粒子を析出させることができ、還元反応に影響を与えず不活性である物質であれば、特に限定されない。溶媒としては、好ましくはエーテル等が挙げられ、より好ましくはテトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン（DME）、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、又はこれらの混合物等が挙げられ、更に好ましくはTHFやDME等が挙げられる。

[0032] （溶媒の残留水分）

本発明で使用する溶媒中の残留水分は10 ppm以下となっている溶媒を使用することが必要である。その理由は、単結晶球状カーボンナノ粒子を溶媒中で還元反応によって製造する場合、残留水分が10 ppmより多い場合には、グラフェン層の酸化反応が著しくなり、グラフェン層がc軸方向に積層して生成されるグラファイト構造に歪みをもたらすためであり、グラフェ

ン層が、互いに積層できない場合には単結晶球状カーボンナノ粒子とならない不都合が生じるためである。

[0033] (単結晶球状カーボンナノ粒子還元液 (A液))

単結晶球状カーボンナノ粒子還元液に含まれる還元剤としては、単結晶球状カーボンナノ粒子原料液に含まれる単結晶球状カーボンナノ粒子の原料を還元して単結晶球状カーボンナノ粒子として析出させることができるものであれば、特に限定されない。還元剤としては、例えば、金属リチウムと縮合芳香族化合物の組み合わせが挙げられる。

[0034] 縮合芳香族化合物としては、金属リチウムから縮合芳香族化合物に1電子移動してリチウムイオンと縮合芳香族化合物アニオン(ラジカルアニオン)を生成できるものが挙げられる。1電子移動された縮合芳香族化合物アニオンは、縮合芳香族化合物の最低空軌道(LUMO)に1電子を有する。例えば、単結晶球状カーボンナノ粒子の原料が四塩化炭素である場合、四塩化炭素の還元電位が $-1.9\text{ V}$ であるため、四塩化炭素からカーボンナノ粒子に還元するためには、縮合芳香族化合物アニオンの電位は、 $-1.9\text{ V}$ より電位が卑である必要がある。ここで、電位とは基準電極(参照電極)として銀(Ag)/塩化銀(AgCl)に対する値である。 $-1.9\text{ V}$ より電位が低い縮合芳香族化合物としては、例えば、ナフタレン( $-2.53\text{ V}$ )、DBB( $-2.87\text{ V}$ )、ピフェニル( $-2.68\text{ V}$ )、1,2-ジヒドロナフタレン( $-2.57\text{ V}$ )、フェナントレン( $-2.49\text{ V}$ )、アントラセン( $-2.04\text{ V}$ )、ピレン( $-2.13\text{ V}$ )、又はこれらの混合物等が挙げられ、好ましくは、ナフタレン、DBB、ピフェニル等が挙げられる。他方、テトラセン( $-1.55\text{ V}$ )、アズレン( $-1.62\text{ V}$ )は、四塩化炭素の還元には適さない。

[0035] 金属リチウムと縮合芳香族化合物のモル比は、例えば $1:1\sim 1:5$ が挙げられ、好ましくは $1:1\sim 1:1.2$ が挙げられ、より好ましくは $1:1\sim 1:1.5$ が挙げられる。

金属リチウムと単結晶球状カーボンナノ粒子の原料のモル比は、例えば1

0 : 1 ~ 1. 2 : 1 が挙げられ、好ましくは 7 : 1 ~ 1. 5 : 1 が挙げられ、より好ましくは 5 : 1 ~ 3 : 1 が挙げられる。金属リチウムを単結晶球状カーボンナノ粒子の原料よりも過剰に用いることが好ましい。過剰に用いることで、単結晶球状カーボンナノ粒子を調製することができる。金属リチウムを単結晶球状カーボンナノ粒子の原料より少ない 3 / 4 の量を用いた場合は、完全に還元されないために、単結晶球状カーボンナノ粒子に、原料に由来する塩素原子が残存し、多結晶になり、球状ではなくなる。単結晶球状カーボンナノ粒子還元液の溶媒としては、単結晶球状カーボンナノ粒子原料液で用いられる上記の溶媒が挙げられる。単結晶球状カーボンナノ粒子還元液中の金属リチウムの濃度としては、特に限定されないが、上記の金属リチウムと単結晶球状カーボンナノ粒子の原料のモル比に従って決められる。

[0036] (還元液の低温調液)

アルカリ金属は、縮合芳香族化合物の共存でエーテル系有機溶媒に溶解させることができるが、溶解温度が 0℃以上では、縮合芳香族化合物アニオンが不安定となり、縮合芳香族化合物とアルカリ金属原子との化学反応が生じてしまうことで還元液の効果が損なわれる問題があった。例えば、縮合芳香族化合物にナフタレン（分子式： $C_{10}H_8$ ）、アルカリ金属にリチウム（Li）を用いた場合では、 $C_{10}H_7Li$ のような化合物が生成することで、還元剤として作用するナフタレンアニオン濃度の変化が生じてしまう傾向があることが問題となっていた。このため本発明による製造法では、単結晶球状カーボンナノ粒子の還元液を作製する段階の調液温度を 0℃未満に維持するようにして、縮合芳香族化合物アニオンが安定に存在できるようにして、縮合芳香族化合物アニオンの分解を抑制している。

[0037] 金属リチウムの電子が、縮合芳香族化合物に電子移動して生成する縮合芳香族化合物アニオンは、電子移動を行って生成する金属リチウムのカチオンとクーロン力を介して結合することができるが、このことによって、一旦生成した縮合芳香族化合物アニオンから電子が、リチウムカチオンへ逆電子移動することによる還元力の変化が懸念される。還元力の変動は、得られる単

結晶球状カーボンナノ粒子の粒子径分布につながるため、逆電子移動による還元力の変動を抑制するためには、リチウムカチオンと縮合芳香族化合物アニオンとが溶媒分子を介したクーロン力による結合形態をもつことで可能となる。このような溶液内のアニオンとカチオンの状態は、紫外-可視分光分光スペクトルの測定から確認できることが知られている。それによれば、金属リチウムであっても、金属リチウムとナフタレンをエーテル系有機溶媒であるテトラヒドロフランに溶解した組み合わせでは、25℃においてTHFが介在した状態は60%~80%であるが、金属ナトリウムとナフタレンをTHFに溶解させた組み合わせでは、ほとんどTHFを介在しない直接ナトリウムカチオンとナフタレンアニオンとが直接クーロン力で結合した状態であることが知られている。

[0038] 溶媒を介在するためには溶媒の温度を低温とすることで可能となっている。すなわち、溶媒を介するとは、リチウムカチオンと縮合芳香族化合物アニオンそれぞれが溶媒分子によって取り囲まれた溶媒和されたカチオンと溶媒和されたアニオンが存在しており、互いの溶媒同士が接する状態のことを意味している。このような溶媒が介在してカチオンとアニオンが接している状態を溶液内に生成させることができるため、縮合芳香族化合物アニオンが安定に存在でき、縮合芳香族化合物アニオンから、リチウムカチオンへの逆電子移動を抑制できる。このような溶液構造をあらかじめ調製液した溶液状態は、0℃以上の温度で溶媒和が十分に行われていない状態や、溶媒和状態に分布が生じている状態で調液された還元液を、カーボンナノ粒子調製時に低温としても、溶媒和は必ずしも完全には行われなため、還元力のばらつきを生じることによって、溶液内部においてカーボンナノ粒子の粒子径の分布を生じる原因となる。温度が低い状態で直接イオン同士がクーロン力で結合して平衡状態となっている状態は、カーボンナノ粒子の調製時に低温に冷却されてもクーロン力に打ち勝って溶媒分子がカチオンとアニオン間に侵入していくことはできにくい。従って、調液時の温度が重要である。

[0039] (単結晶球状カーボンナノ粒子の製造方法)

本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子は、例えば、対向して配設された接近、離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する2つの処理用面の間にできる薄膜流体中で、単結晶球状カーボンナノ粒子の原料を含む液（B液）と、金属リチウムと縮合芳香族化合物を含む還元液（A液）とを混合することで製造することができる。

本発明の製造方法で用いられる装置としては、例えば、本願の出願人によって提案された特開2009-112892号公報に記載された流体処理装置等が挙げられる。前記装置は、断面形状が円形である内周面を有する攪拌槽と、該攪拌槽の内周面と僅かな間隙を在して付設される攪拌具とを有し、攪拌槽には、少なくとも二箇所の流体入口と、少なくとも一箇所の流体出口とを備え、流体入口のうち一箇所からは、被処理流体のうち、反応物の一つを含む第一の被処理流体を攪拌槽内に導入し、流体入口のうちで上記以外の一箇所からは、上記反応物とは異なる反応物の一つを含む第二の被処理流体を、上記第一の被処理流体とは異なる流路より攪拌槽内に導入するものである。攪拌槽と攪拌具の少なくとも一方が他方に対し高速回転することにより被処理流体を薄膜状態とし、この薄膜中で少なくとも上記第一の被処理流体と第二の被処理流体とに含まれる反応物同士を反応させるものである。また、特許文献6及び7に記載の流体処理装置と同様の原理の装置が挙げられる。

[0040] 好ましくは、前記薄膜流体中で前記単結晶球状カーボンナノ粒子の原料を含む液（B液）と前記還元液（A液）を混合することで、単結晶球状カーボンナノ粒子を製造する。単結晶球状カーボンナノ粒子は、まず単結晶球状カーボンナノ粒子の核としてのグラフェン層が生じてから、これらが互いに積層された単結晶球状カーボンナノ粒子が成長するという2段階のステップで製造される。5℃未満の温度としたA液に対してB液が接して反応が開始しても、単結晶球状カーボンナノ粒子成長の核の発生頻度が低くなっているため、単結晶球状カーボンナノ粒子の核であるグラフェン層同士の接触頻度も低下する。このため、単結晶球状カーボンナノ粒子成長においては、周囲の

単結晶球状カーボンナノ粒子の成長による原料液濃度の変化の影響を受けにくくなり、単結晶球状カーボンナノ粒子成長に必要な原料の供給が均一となる。

[0041] 対向して配設された接近、離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する2つの処理用面の間にできる薄膜流体に導入する単結晶球状カーボンナノ粒子還元液（A液）の温度としては、例えば、 $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $25^{\circ}\text{C}$ が挙げられ、好ましくは $-10^{\circ}\text{C}$ ～ $25^{\circ}\text{C}$ が挙げられ、より好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ ～ $25^{\circ}\text{C}$ が挙げられる。実施例1と3では、A液の温度を $17^{\circ}\text{C}$ として製造を行った結果、単結晶であり、球状であり、高い蛍光量子効率で蛍光を生じる単結晶球状カーボンナノ粒子を製造することができた。

[0042] 対向して配設された接近、離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する2つの処理用面の間にできる薄膜流体に導入する単結晶球状カーボンナノ粒子原料液（B液）の温度としては、例えば、 $-10^{\circ}\text{C}$ ～ $25^{\circ}\text{C}$ が挙げられ、好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ ～ $25^{\circ}\text{C}$ が挙げられ、より好ましくは $10^{\circ}\text{C}$ ～ $25^{\circ}\text{C}$ が挙げられる。実施例1～3では、B液の温度を $23^{\circ}\text{C}$ として製造を行った結果、単結晶であり、球状であり、高い蛍光量子効率で蛍光を生じる単結晶球状カーボンナノ粒子を製造することができた。

[0043] 単結晶球状カーボンナノ粒子の製造において、例えば、塩化リチウムが副生物として生成される。塩化リチウムは反応溶媒に対する溶解度が高いため、単結晶球状カーボンナノ粒子との遠心分離による分離が容易である。

[0044] 3. 単結晶球状カーボンナノ粒子の用途

本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子は、例えば、発光素子、蛍光を生じる発光材料、リチウムイオン電池の負極、太陽電池の電極材料、半導体デバイスの基板への接合材料等として使用することができる。

## 実施例

[0045] 以下、本発明について実施例を挙げて更に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0046] （透過型電子顕微鏡（TEM）：TEM観察用試料の調製）

実施例及び比較例で得られた単結晶球状カーボンナノ粒子を、容器中で凡そ0.001%程度の濃度でTHF中に分散させた。得られた分散液を含む容器をアルゴン雰囲気グローブボックス内に導入し、前記分散液をカーボン支持膜に滴下し、乾燥させてTEM観察用試料とした。

[0047] (TEM観察)

単結晶球状カーボンナノ粒子のTEM観察には、透過型電子顕微鏡JEM-2100(日本電子株式会社製)を用いた。試料として上記TEM観察用試料を用いた。観察条件は、加速電圧を200kVとし、観察倍率を1万以上とした。TEMによって観察された単結晶球状カーボンナノ粒子の最大外周間の距離より粒子径を算出し、50個の粒子について単結晶球状カーボンナノ粒子径を測定した結果の平均値(平均粒子径)を算出した。

[0048] (赤外線(IR)吸収スペクトル)

単結晶球状カーボンナノ粒子のIR吸収スペクトルは、フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-6600(日本分光株式会社製)を用いて、全反射減衰(ATR)法で測定した。測定条件は、分解能 $4.0\text{ cm}^{-1}$ 、積算回数128回であり、ダイヤモンドプリズム(FT/IR-6600の付属品ATRPRO470-H)を用い、入射角は $45^\circ$ とした。積算回数128回、FT/IR-6600の付属品ATRPRO ONEに、ダイヤモンドプリズム(PKS-D1F)(広領域):屈折率2.4を組みこみ、入射角は $45^\circ$ とした。実施例で製造された単結晶球状カーボンナノ粒子、及び比較例で製造された多結晶カーボンナノ粒子に対して測定した赤外線(IR)吸収スペクトルは、IRスペクトルと表記する。

[0049] (蛍光スペクトル)

単結晶球状カーボンナノ粒子の蛍光スペクトルは、分光蛍光光度計FT-6500(日本分光株式会社製)を用いて測定した。試料として上記TEM観察用試料を用いた。試料として、THFに分散した試料液を、アルゴン雰囲気グローブボックス内で、石英セル(光路長:1cm)に入れて上部を密栓後、グローブボックスから取り出して測定した。測定条件は、励起バンド

幅 3 nm、蛍光バンド幅 3 nm、レスポンス 0.1 秒、走査速度 100 nm/min、データ取り込み間隔 0.5 nmとした。同様にして、相対蛍光量子効率の基準物質としての 9,10-ジフェニルアントラセンについても同条件で蛍光スペクトルを測定した。

[0050] (蛍光スペクトルの波形分離)

測定された単結晶球状カーボンナノ粒子の蛍光スペクトルは、9,10-ジフェニルアントラセンの蛍光量子効率に対する相対蛍光量子効率算出のため、波形分離を行って、430 nmにピークを示す蛍光スペクトルの面積%を算出した。波形分離は、IR吸収スペクトル測定で用いた FT/IR-6600 内蔵の波形分離ソフトを用いて行った。

[0051] (相対蛍光量子効率)

蛍光物質における蛍光量子効率は、励起光に対して生じる蛍光の効率で評価することができる。本発明において、単結晶球状カーボンナノ粒子の蛍光量子効率は、基準物質として 9,10-ジフェニルアントラセンの蛍光量子効率を 1.0 として、これに対する相対値である蛍光量子効率として算出した。9,10-ジフェニルアントラセンは、430 nmの蛍光ピーク波長において蛍光量子効率が 1.0 である。相対蛍光量子効率は以下の式 (1) によって算出した。

$$\Phi_x = \Phi_s \cdot (F_x / F_s) \cdot (A_s / A_x) \cdot (I_s / I_x) \cdot (n_x^2 / n_s^2) \cdot \dots \quad (1)$$

[式中、x は単結晶球状カーボンナノ粒子を意味する。s は 9,10-ジフェニルアントラセンを意味する。Φ<sub>x</sub> は単結晶球状カーボンナノ粒子の相対蛍光量子効率である。Φ<sub>s</sub> は 9,10-ジフェニルアントラセンの量子効率である。F は蛍光スペクトルの面積である。A は励起波長での吸光度である。I は励起光の強度である。n は使用した溶媒の屈折率である。]

本発明では、基準物質である 9,10-ジフェニルアントラセンと、単結晶球状カーボンナノ粒子とでは、蛍光を測定する分光蛍光光度計の測定条件である励起光のバンドパス幅、蛍光バンドパス幅、走査速度、データ取り込

み間隔、測定感度を全て一定とし、また同一の溶媒であるTHFを用いているため、式(1)における $(I_s/I_x)(n_x^2/n_s^2)$ は1.0である。従って、単結晶球状カーボンナノ粒子のTHF分散液と9,10-ジフェニルアントラセンのTHF溶液におけるそれぞれの蛍光スペクトルの面積と、測定時の吸光度の値によって算出した。

[0052] (紫外可視：UV-vis吸収スペクトル測定)

単結晶球状カーボンナノ粒子のUV-vis(紫外-可視)吸収スペクトルは、紫外可視近赤外分光光度計(製品名：V-770,日本分光製)を使用した。測定範囲は、200nm~900nmとして、サンプリングレートを0.2nm、測定速度を低速として測定した。測定には、厚さ10mmの液体用石英セルを用いた。単結晶球状カーボンナノ粒子の相対蛍光量子効率算出のため、波長300nm~400nmにかけての吸光度が0.05以下となるようにTHFで希釈して測定した。同様の測定条件で9,10-ジフェニルアントラセンのTHF溶液の吸光度を測定した。

[0053] (円形度)

単結晶球状カーボンナノ粒子の球状を評価する指数として円形度を、以下のようにして算出した。単結晶球状カーボンナノ粒子の円形度は、TEM観察によって得られた画像を、TEM用画像ソフトウェアiTEM(Olympus Soft Imaging Solutions GmbH製)を使用して楕円として近似した。次にTEM画像解析ソフトウェアの解析結果より、単結晶球状カーボンナノ粒子の投影像である楕円の長径(D)、周囲長(Z)及び面積(S)を求めた。周囲長(Z)及び面積(S)の値を用いて $4\pi S/Z^2$ を算出して、円形度とした。円形度の値が1に近いほど、粒子が球形に近く、粒子形状が真球の場合には、円形度は最大1となる。

また、楕円の長径(D)の平均値を求め、平均粒子径とした。測定は独立した単結晶球状シリコンナノ粒子50個について算出した。

[0054] (X線回折：XRD)

X線回折(XRD)測定には、粉末X線回折測定装置EMPYREAN(

スペクトリス株式会社マルバーンパナリティカル事業部製)を使用した。測定条件は、測定範囲：10～100 [ $^{\circ} 2\theta$ ]、Cu対陰極、管電圧45 kV、管電流40 mA、走査速度0.013 $^{\circ}$ /minとした。

[0055] (ラマン散乱スペクトル測定)

単結晶球状カーボンナノ粒子のラマン散乱スペクトルは、日本分光製PR-1wパームトップラマン分光光度計を用いて測定した。励起レーザー光の波長は785 nm、レーザー光の出力は5 mW、3 cm $^{-1}$ /ピクセル、測定波数は200 cm $^{-1}$ ～3000 cm $^{-1}$ とした。

[0056] 実施例1

実施例1では、原料である四塩化炭素(CCl $_4$ )のTHF溶液(単結晶球状カーボンナノ粒子原料液)を、金属リチウムのナフタレン溶解THF溶液(単結晶球状カーボンナノ粒子還元液)を用いて還元して、単結晶球状カーボンナノ粒子を製造した。

表1に、実施例1-1～実施例1-4の処方を示す。

[0057] [表1]

	第一流体(A液) (単結晶球状カーボンナノ粒子還元液)				第二流体(B液) (単結晶球状カーボンナノ粒子原料液)	
	原料	[モル/L]	原料	[モル/L]	原料	[モル/L]
実施例1-1～ 実施例1-4	Li	0.4	C $_{10}$ H $_8$	0.4	CCl $_4$	0.1

[0058] 実施例1で用いた溶媒は、残留水分10 ppm以下の超脱水テトラヒドロフラン(富士フィルム和光純薬株式会社製)である。アルゴン雰囲気グローブボックス内で、単結晶球状カーボンナノ粒子還元液(A液)と、単結晶球状カーボンナノ粒子原料液(B液)を調液した。具体的には、A液の単結晶球状カーボンナノ粒子還元液は、調液温度-5 $^{\circ}$ C、ナフタレンを0.4モル/Lとなるように溶解させたTHF溶液に、0.4モル/Lの濃度となるように金属リチウムをガラスコートマグネティックスターラーで溶解させて調製液した。同様にB液の単結晶球状カーボンナノ粒子原料である四塩化炭素をTHFに溶解後、ガラスコートマグネティックスターラーで少なくとも

60分間攪拌した。表1に記載の化学式や略記号で示された物質については、 $CCl_4$ は四塩化炭素（関東化学株式会社製）、 $Li$ は金属リチウム（キシダ化学株式会社製）、 $C_{10}H_8$ はナフタレン（関東化学株式会社製）である。

[0059] 次に、本願の出願人による特許文献6に記載の流体処理装置を用いて、調製液した単結晶球状カーボンナノ粒子還元液（A液）と単結晶球状カーボンナノ粒子原料液（B液）を混合した。ここで、特許文献6に記載の流体処理装置とは、同公報の図1（A）に記載の装置であって、第2導入部の開口部d2がリング状に形成されたディスクである処理用面2の中央の開口を取り巻く同心円状の円環形状であるものを用いた。具体的には、A液である単結晶球状カーボンナノ粒子還元液又は単結晶球状カーボンナノ粒子原料液を第1導入部d1から処理用面1と2間に導入し、処理用部10を回転数500rpm～5000rpmで運転しながら、B液である単結晶球状カーボンナノ粒子原料液又は、単結晶球状カーボンナノ粒子還元液の内、A液として送液した液とは異なる他方の液を第2導入部d2から処理用面1と2間に導入して、単結晶球状カーボンナノ粒子原料液と単結晶球状カーボンナノ粒子還元液とを薄膜流体中で混合し、処理用面1と2間において、単結晶球状カーボンナノ粒子を析出させた。単結晶球状カーボンナノ粒子を含む吐出液を流体処理装置の処理用面1と2間から吐出させた。吐出させた単結晶球状カーボンナノ粒子分散液は、ベッセルを介してビーカーに回収した。

[0060] 表2に、実施例1の流体処理装置の運転条件を示す。表2に示したA液とB液の導入温度（送液温度）と導入圧力（送液圧力）は、処理用面1と2間に通じる密封された導入路（第1導入部d1と第2導入部d2）内に設けられた温度計と圧力計とを用いて測定したものであり、表2に示したA液の導入温度は、第1導入部d1内の導入圧力下における実際のA液の温度であり、同じくB液の導入温度は、第2導入部d2内の導入圧力下における実際のB液の温度である。

[0061]

[表2]

	ディスク回転数 [rpm]	導入液量 (送液液量) [mL/min]		導入温度 (送液温度) [°C]		導入圧力 (送液圧力) [MPaG]	
		A液	B液	A液	B液	A液	B液
実施例1-1	5000	20	20	17	23	0.1	0.1
実施例1-2	3500						
実施例1-3	2100						
実施例1-4	700						

[0062] 流体処理装置から吐出させ、ピーカーに回収した単結晶球状カーボンナノ粒子分散液から、ウェットケーキサンプルを作製した。作製方法としては、常法に従って行い、吐出された単結晶球状カーボンナノ粒子分散液を回収し、この回収液から単結晶球状カーボンナノ粒子を遠心分離（30, 190 Gで2時間）で沈降させて、上澄み液を分離した。その後、THFでの超音波洗浄と沈降とを繰り返し行い、最終的に得られた単結晶球状カーボンナノ粒子を0.10 MPaGにて25°Cで、20時間乾燥させて乾燥粉体とした。

[0063] 図1は、実施例1-1の単結晶球状カーボンナノ粒子のTEM観察像を示す。実施例1-2～実施例1-4の単結晶球状カーボンナノ粒子についても同様の結果が確認された。格子縞が一方向に観察されることから、単結晶であることが確認された。

[0064] (C-H結合)

図2は、実施例1-2の単結晶球状カーボンナノ粒子のIRスペクトル測定結果における波数2700 cm<sup>-1</sup>～3050 cm<sup>-1</sup>の領域について測定した結果を示す。2855 cm<sup>-1</sup>の吸収と2920 cm<sup>-1</sup>の吸収ピークは、C-H結合の伸縮振動に帰属されることから、単結晶球状カーボンナノ粒子が水素化されていることが確認された。実施例1-1、実施例1-3と実施例1-4についても同様に確認された。

[0065] 図3は、実施例1-2の単結晶球状カーボンナノ粒子のIRスペクトル測定結果における波数900 cm<sup>-1</sup>～1900 cm<sup>-1</sup>の領域について測定した後、波形分離を行った結果を示す。波形分離後の各バンドのピーク波数と、括弧内に相対面積比示した。波形分離は、FT/IR-6600に内蔵され

ている波形分離ソフトを用いて行った。

[0066] (C-O結合)

図3のIRスペクトルは波形分離によって10分割され、 $1000\text{ cm}^{-1}$ ～ $1100\text{ cm}^{-1}$ の波数領域における吸収はC-O結合に帰属される。この波数領域に波形分離されたバンド9とバンド10の全面積に対する割合(C-O結合の比率)は10.7%となった。C-O結合の比率は、2%以上15%以下が好ましく、2%未満では、単結晶球状カーボンナノ粒子の水溶液への分散が困難となり、また15%を超えると単結晶球状カーボンナノ粒子の円形度が0.9以下となり球状からの隔たりが大きくなることで、相対蛍光量子効率の低下を招く不都合があるためである。

[0067] 単結晶球状カーボンナノ粒子のC-O結合は、単結晶球状カーボンナノ粒子をテトラヒドロフラン(THF)中で残存水分が10ppm以下で規定されたグレードである超脱水THF中で還元反応によって製造するとき、常に10ppm以下に管理された水分によって生成させることができる。還元反応直後はグラフェン層が反応しやすいため、一定の水分による穏やかな酸化反応で単結晶球状カーボンナノ粒子を保護することができる。このようにして単結晶球状カーボンナノ粒子表面を保護しておくことで、洗浄回収作業時の酸化によるばらつきを抑制できる。この洗浄回収は、基本的には一旦、THF溶媒で残留有機物を溶解し、その後に純水洗浄を行うことが必要となっているが、この洗浄回収作業時にいくらか酸化反応が進行する。

[0068] (C-N結合)

C-N結合は、単結晶球状カーボンナノ粒子の洗浄回収作業において大気雰囲気暴露されることによって酸素では保護されていなかったグラフェン層の最表面と反応することで生成する。C-N結合は単結晶球状カーボンナノ粒子の還元反応に窒素を含む原料や溶媒を用いていないため、単結晶球状カーボンナノ粒子の反応後に生成することから、窒素の単結晶球状カーボンナノ粒子の蛍光特性には大きな影響は与えないが、窒素による欠陥の終端も可能となっている。図3のIRスペクトルにおいて、C-N結合は、130

$0\text{ cm}^{-1}\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ の波数領域に吸収を持つため、ピーク波数 $1357\text{ cm}^{-1}$ のバンド7が該当し、相対面積比率（C-N結合の比率）は6.2%である。C-N結合がC-O結合とともにグラフェン層のカーボン原子の結合が切断されている欠陥を終端する効果があるため、C-N結合の比率は、10%以下が好ましい。このC-N結合は、C-O結合がカーボン原子結合欠陥を終端している場合では検出されないことがあっても良い。

[0069] 図2で確認された単結晶球状カーボンナノ粒子のC-H結合は、単結晶球状カーボンナノ粒子表面を疎水化できることから、単結晶球状カーボンナノ粒子は有機溶媒中で良好に分散できる。しかし、図2の結果によれば、C-O結合が共存しているため、水系の溶媒に対する分散性も可能となっていることが確認された。

[0070] 図4は、実施例1-3の単結晶球状カーボンナノ粒子の蛍光スペクトルを示す。それぞれの励起波長ごとに得られた蛍光スペクトルの最大強度を1.0として規格化した蛍光スペクトルであり、励起波長を $320\text{ nm}\sim 580\text{ nm}$ まで $20\text{ nm}$ ごとに変化させた結果である。図4の結果から、実施例1-3の単結晶球状カーボンナノ粒子の蛍光は、励起波長に応じて、 $400\text{ nm}\sim 600\text{ nm}$ に極大ピークを示すことが確認された。

[0071] 図5は、図4の結果に基づいて作製した、励起波長と蛍光ピーク波長の関係を表す図である。実施例1-3の単結晶球状カーボンナノ粒子の蛍光ピーク波長の励起波長依存性を示す。単結晶球状カーボンナノ粒子の粒子径が増加すると、蛍光ピーク波長は長波長側に移動することが知られていることから、単結晶球状カーボンナノ粒子の粒子径が僅かずつ増加したナノ粒子からの蛍光が得られていると判断される。

[0072] この単結晶球状カーボン粒子における蛍光ピーク波長の変化は、前記(A)~(C)の3つのメカニズム中の(A)量子効果で説明される。すなわち、単結晶球状カーボンナノ粒子の蛍光ピーク波長は、単結晶球状カーボンナノ粒子の粒子径が減少するにつれてバンドギャップが増加するために、蛍光ピーク波長は短波長側にシフトしたものと考えられ、(A)量子効果のメカ

ニズムによる結果である。また、本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子は、アルキル基やアミノ基等の表面修飾を行っておらず、前記3つのメカニズム中の(B)表面修飾のメカニズムが存在しないため、単結晶球状カーボン粒子に酸素が結合していることによる(C)酸素を介するメカニズムと、(A)量子効果のメカニズムとによる相乗効果によって蛍光が生じていると考えられる。

[0073] 図6は、実施例1-3の単結晶球状カーボンナノ粒子のラマン散乱スペクトルを示す。

比較として、黒鉛坩堝を乳鉢粉碎した粒子のラマン散乱スペクトルを示す。グラファイトのラマン散乱スペクトルは、 $1650\text{ cm}^{-1}$ から $1550\text{ cm}^{-1}$ の波数領域のみに $I_G$ バンドと呼ばれるピークを示すが、グラフェン層の結合が乱れてグラファイトに欠陥が生じている場合には、 $1300\text{ cm}^{-1}$ から $1450\text{ cm}^{-1}$ に $I_D$ バンドと呼ばれるピークが出現することから、両者のスペクトル強度比である $I_D/I_G$ の値によって、カーボン材料の欠陥の見積もりを行うことができる。図6は、それぞれのカーボン粒子の $I_G$ バンドの強度を100として、 $I_D$ バンドの強度を相対比較した結果であり、実施例1-3で製造された単結晶球状カーボン粒子の $I_D/I_G$ 比は0.23となり結合欠陥が少ないことが確認された。

[0074] 図7は、実施例1-1、1-2、1-4の単結晶球状カーボン粒子のXRDパターンを示す。グラファイト結晶は、 $sp^2$ 混成軌道を有する炭素原子からなるC=C結合が平面層を形成したグラフェン層がc軸方向に積層された構造をとっており、結晶系として六方晶のグラファイトでは、空間格子としては単純格子と菱面体格子を形成することができる。回折角度 $2\theta$ が $42.2^\circ$ と $44.6^\circ$ であるピークは、六方晶構造の単純格子によって出現することに対して、 $2\theta$ が $43.3^\circ$ であるピークは菱面体格子によって出現する。この結果は、六方晶構造の単結晶球状カーボンナノ粒子において、空間格子が単純格子である場合は、2層のグラフェン層をA層とB層とすると、A B A B A B...のような積層構造となっていることを意味しており、菱

面体格子では、3層のグラフェン層をA層、B層、C層とすると、これらがABCABCABC・・・のような積層構造となっていることを意味している。平均格子面間隔は、回折角度 $2\theta = 44.6^\circ$ 近傍と $2\theta = 43.3^\circ$ 近傍に確認されたそれぞれの回折ピーク角度から、ブラッグの式によって算出される格子面間隔の2つの値の和を2で割った算術平均値を求めて、これを10試料について測定を行った後、これらの値の和を10で割った値を平均格子面間隔として算出した。

[0075] 表3は、実施例1-1～実施例1-4の単結晶球状カーボンナノ粒子の平均粒子径、平均円形度、結晶構造、グラフェン層の平均格子面間隔、IRスペクトルで得られたC-O結合の比率、ラマン散乱スペクトルで得られた $I_D/I_G$ 比及び相対蛍光量子効率を示す。

[0076] [表3]

	平均 粒子径 [nm]	平均 円形度	空間格子	平均格子面 間隔 [pm]	IR C-O結合 比率 [%]	ラマン $I_D/I_G$	相対蛍光量子 効率 [%]
実施例1-1	5.2	0.94	単純+ 菱面体	203	6.3	0.23	15
実施例1-2	6.2	0.93	単純+ 菱面体	204	7.2	0.42	14
実施例1-3	7.6	0.93	単純+ 菱面体	204	7.9	0.83	14
実施例1-4	8.1	0.91	単純+ 菱面体	205	8.5	1.0	12

[0077] 比較例1

比較例1の処方は、表1に示した実施例1と同一であるが、表4に示すようにディスク回転数を600rpmと500rpmに下げて単結晶球状カーボンナノ粒子を製造した。表5は、得られた単結晶球状カーボン粒子の結果を示す。ディスク回転数を700rpm未満と低速にすることで、結晶構造には変化はみられなかったが、平均円形度が0.9未満となり、 $I_D/I_G$ 比が1.0より増加して、欠陥が実施例1よりも増大したことで相対蛍光量子効率は5%以下の低い値となった。

[0078]

[表4]

	ディスク回転数 [rpm]	導入液量 (送液液量) [mL/min]		導入温度 (送液温度) [°C]		導入圧力 (送液圧力) [MPaG]	
		A液	B液	A液	B液	A液	B液
比較例1-1	600	20	20	17	23	0.1	0.1
比較例1-2	500						

[0079] [表5]

	平均 粒子径 [nm]	平均 円形度	空間格子	平均格子面 間隔 [pm]	IR C-O結合 比率 [%]	ラマン I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	相対蛍光量子 効率 [%]
比較例1-1	10.2	0.87	単純+ 菱面体	205	10.2	1.35	3
比較例1-2	11.2	0.85	単純+ 菱面体	206	11.5	1.67	3

[0080] 実施例2

実施例2は、単結晶球状カーボン粒子還元液を0℃未満の-10℃と10℃とし、ディスク回転数を5000rpmと3500rpmで作製した場合の単結晶球状カーボンナノ粒子の結果を示す。単結晶球状カーボンナノ粒子還元液と、単結晶球状カーボンナノ粒子原料液組成は実施例1と同一であり、表1に示した条件で製造した。表6は実施例2の製造条件を示し、得られた単結晶球状カーボンナノ粒子の結果は表7に示す通りである。実施例2で製造した単結晶球状カーボンナノ粒子においては、A液の単結晶球状カーボンナノ粒子還元液の温度は低いほうが平均粒子径は小さくなったが、相対蛍光量子効率は10%以上となった。

[0081] [表6]

	ディスク回転数 [rpm]	導入液量 (送液液量) [mL/min]		導入温度 (送液温度) [°C]		導入圧力 (送液圧力) [MPaG]	
		A液	B液	A液	B液	A液	B液
実施例2-1	5000	20	20	-10	23	0.1	0.1
実施例2-2	3500						
実施例2-3	5000			10			
実施例2-4	3500						

[0082]

[表7]

	平均 粒子径 [nm]	平均 円形度	空間格子	平均格子面 間隔 [pm]	IR C—O結合 比率 [%]	ラマン $I_D/I_G$	相対蛍光量子 効率 [%]
実施例2-1	4.2	0.94	単純+ 菱面体	203	6.9	0.56	10
実施例2-2	5.5	0.93	単純+ 菱面体	205	8.4	0.94	10
実施例2-3	4.9	0.95	単純+ 菱面体	205	6.2	0.22	14
実施例2-4	6.2	0.94	単純+ 菱面体	206	7.5	0.50	12

## [0083] 比較例2

比較例2の処方は、表1に示した実施例1と同一であるが、表8に示すようにディスク回転数を700rpmと下げて、A液の単結晶球状カーボンナノ粒子還元液の温度を-10℃と10℃で単結晶球状カーボン粒子を製造した。表9は、製造した単結晶球状カーボンナノ粒子の結果を示す。ディスク回転数を700rpmと下げて、A液温度を10℃以下で製造した単結晶球状カーボンナノ粒子の平均円形度は0.9未満、ラマン散乱スペクトルによって算出した欠陥の存在比を示す $I_D/I_G$ 比は1.0以上と大きくなったことで、相対蛍光量子効率は5%以下の低い値となった。

## [0084] [表8]

	ディスク回転数 [rpm]	導入液量 (送液液量) [mL/min]		導入温度 (送液温度) [°C]		導入圧力 (送液圧力) [MPaG]	
		A液	B液	A液	B液	A液	B液
比較例2-1	700	20	20	-10	23	0.1	0.1
比較例2-2	700			10			

## [0085] [表9]

	平均 粒子径 [nm]	平均 円形度	空間格子	平均格子面 間隔 [pm]	IR C—O結合 比率 [%]	ラマン $I_D/I_G$	相対蛍光量子 効率 [%]
比較例2-1	6.8	0.88	単純+ 菱面体	206	6.9	1.48	2
比較例2-2	7.2	0.89	単純+ 菱面体	206	8.4	1.25	4

[0086] 実施例3は、A液とB液の処方は表1と同一で、A液の単結晶球状カーボ

ンナノ粒子還元液に対するB液の単結晶球状カーボンナノ粒子原料液の流量比を変化させて単結晶球状カーボンナノ粒子を作製した。表10は、単結晶球状カーボンナノ粒子の製造条件を示す。表11は、得られた単結晶球状カーボンナノ粒子の結果を示す。

[0087] [表10]

	ディスク回転数 [rpm]	導入液量 (送液液量) [mL/min]		導入温度 (送液温度) [°C]		導入圧力 (送液圧力) [MPaG]	
		A液	B液	A液	B液	A液	B液
実施例3-1	5000	40	40	17	23	0.1	0.1
実施例3-2			20				
実施例3-3			10				

[0088] [表11]

	平均 粒子径 [nm]	平均 円形度	空間格子	平均格子面 間隔 [pm]	IR C—O結合 比率 [%]	ラマン $I_D/I_G$	相対蛍光量子 効率 [%]
実施例3-1	5.2	0.94	単純+ 菱面体	209	5.2	0.32	15
実施例3-2	5.0	0.93	菱面体	209	4.6	0.95	15
実施例3-3	4.8	0.93	菱面体	210	4.3	1.0	17

[0089] 図8は、実施例3において得られた単結晶球状カーボンナノ粒子によるXRDパターンを示す。実施例3-1には、六方晶で菱面体の空間格子による回折角度 $2\theta$ が $43.25^\circ$ である回折ピークと、六方晶で単純格子による $44.6^\circ$ である回折ピークが見られる。実施例3-2と実施例3-3には、空間格子が菱面体格子による回折角度 $2\theta$ が $43.25^\circ$ である回折ピークが見られ、ほとんど菱面体格子と判断される結果を得た。実施例3-3では $43.5^\circ$ にもピークがみられるが菱面体格子によると判断した。

[0090] 図9は、実施例3-3によって製造した単結晶球状カーボンナノ粒子の蛍光スペクトルを示す。励起波長 $240\text{nm} \sim 360\text{nm}$ によって測定された蛍光ピーク波長は $420\text{nm}$ となり、励起波長依存性を示さない結果を得た。図4に示した実施例1-3の蛍光ピーク波長は励起光依存性を示し、励起波長が長波長となるにつれて蛍光ピーク波長も長波長側にシフトする結果を

得ているが、この場合の単結晶球状カーボンナノ粒子の構造は図7に示したように六方晶で単純格子と菱面体格子が混在している場合に相当する。実施例3-3では、菱面体格子のみの結果を得ていることから、蛍光ピーク波長の励起光依存性の差は単結晶球状カーボン粒子の空間格子の差によると考えられる。

[0091] 単結晶球状カーボンナノ粒子の製造において、A液の単結晶球状カーボンナノ粒子還元液流量が、B液の単結晶球状カーボンナノ粒子原料液流量よりも多くする効果は、還元反応速度を高くすることで、多数の微小なグラフェン層を製造することで、これらの微細なグラフェン層同士がc軸方向に積層することによって、より小さい単結晶球状カーボンナノ粒子を製造することができることに現れる。このようにA液の単結晶球状カーボンナノ粒子還元液流量が、B液の単結晶球状カーボンナノ粒子原料液流量よりも多くすることによって、蛍光スペクトルの対称性が良くなり蛍光スペクトル半値幅が70nmの狭い色純度の高い蛍光を得ることができた。

### 産業上の利用可能性

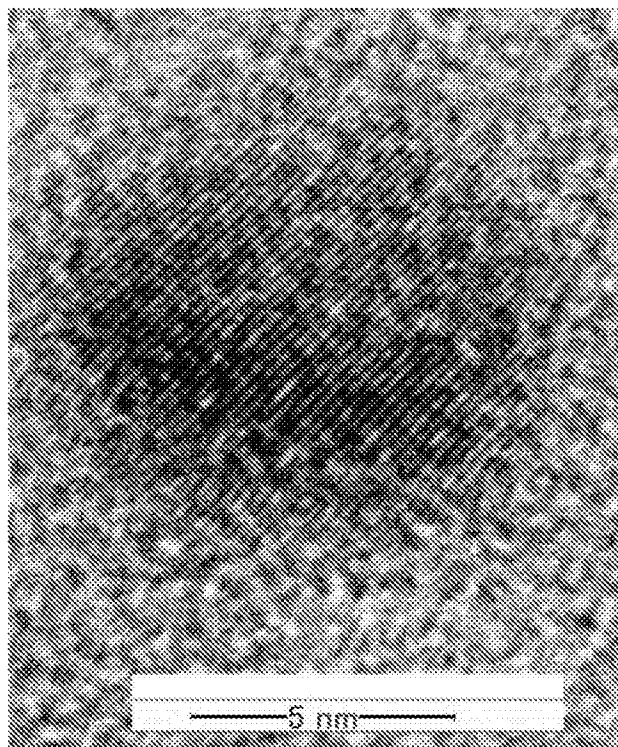
[0092] 本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子は、蛍光効率を低減する粒界を持たない単結晶であるため、紫外線の光から可視光までの広い波長の光による励起によって高い蛍光量子効率で蛍光を生じることができ、従来までに知られているカーボンナノ粒子の蛍光量子効率を10%以上に増加させることが可能である。また、本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子は、カドミウム、セレン、テルル等から形成される化合物半導体をもつ生体への毒性がないため、ドラッグデリバリーに使用できる。更に、本発明の単結晶球状カーボンナノ粒子は、球状であるために、太陽電池や二次イオン電池の電極材料等を高密度に充填することができ、リチウムイオン電池の負極、太陽電池の電極材料として使用することができる。

## 請求の範囲

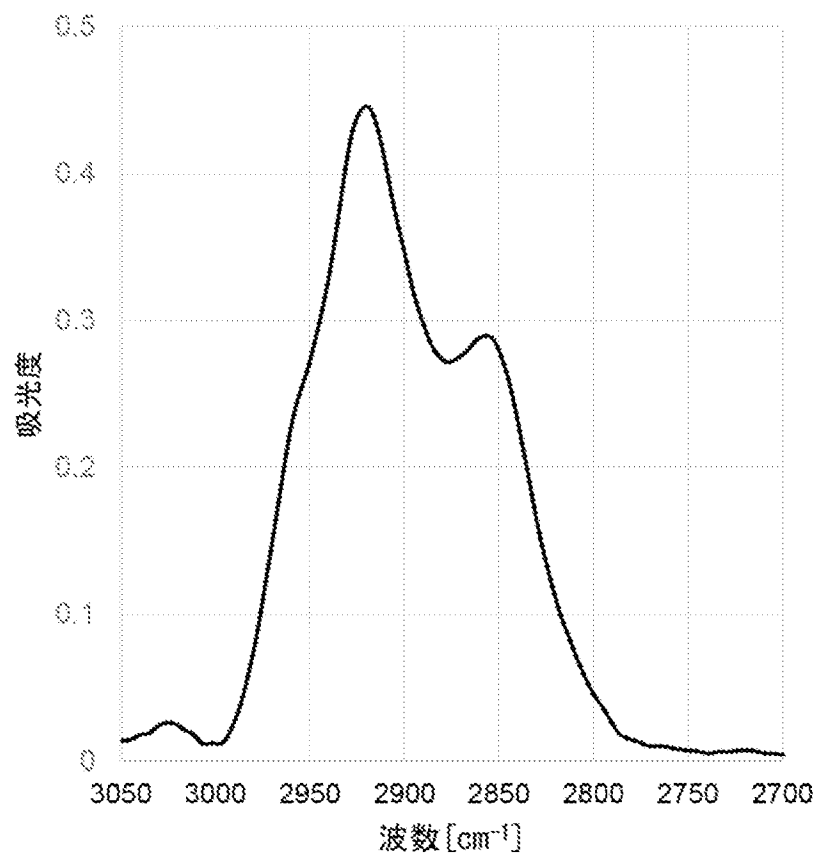
- [請求項1] 単結晶であり、球状であり、平均粒子径が1 nm～30 nmであることを特徴とする単結晶球状カーボンナノ粒子。
- [請求項2] 六方晶である、請求項1に記載の単結晶球状カーボンナノ粒子。
- [請求項3] 単純格子、菱面体格子、又は単純格子と菱面体格子からなる空間格子から形成されている、請求項2に記載の単結晶球状カーボンナノ粒子。
- [請求項4] 透過電子顕微鏡によって観察される単結晶球状カーボンナノ粒子の投影像の周囲長（Z）及び面積（S）を用いて、数式： $4\pi S/Z^2$ で算出される円形度の平均値が0.9以上である、請求項1～3のいずれかに記載の単結晶球状カーボンナノ粒子。
- [請求項5] IR吸収スペクトルにおいて、 $2800\text{ cm}^{-1}$ ～ $2950\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲に吸収ピークを示し、 $900\text{ cm}^{-1}$ ～ $1900\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲を波形分離して得られる $1000\text{ cm}^{-1}$ ～ $1100\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークの面積が、 $900\text{ cm}^{-1}$ ～ $1900\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲の全面積に対して、15%以下である、請求項1～4のいずれかに記載の単結晶球状カーボンナノ粒子。
- [請求項6] ラマン散乱スペクトルにおいて、 $1650\text{ cm}^{-1}$ ～ $1550\text{ cm}^{-1}$ のピークの強度を $I_G$ とし、 $1250\text{ cm}^{-1}$ ～ $1350\text{ cm}^{-1}$ のピークの強度を $I_D$ としたときに、 $I_D/I_G$ の比が1.0以下である、請求項1～5のいずれかに記載の単結晶球状カーボンナノ粒子。
- [請求項7] 蛍光スペクトルにおいて、400 nm～600 nmの波長範囲に蛍光極大を生じる、請求項1～6のいずれかに記載の単結晶球状カーボンナノ粒子。
- [請求項8] IR吸収スペクトルにおいて、 $900\text{ cm}^{-1}$ ～ $1900\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲を波形分離して得られる $1300\text{ cm}^{-1}$ ～ $1400\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークの面積が、 $900\text{ cm}^{-1}$ ～ $1900\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲の全面積に対して、10%以下である、請求項1～7のいずれかに記

載の単結晶球状カーボンナノ粒子。

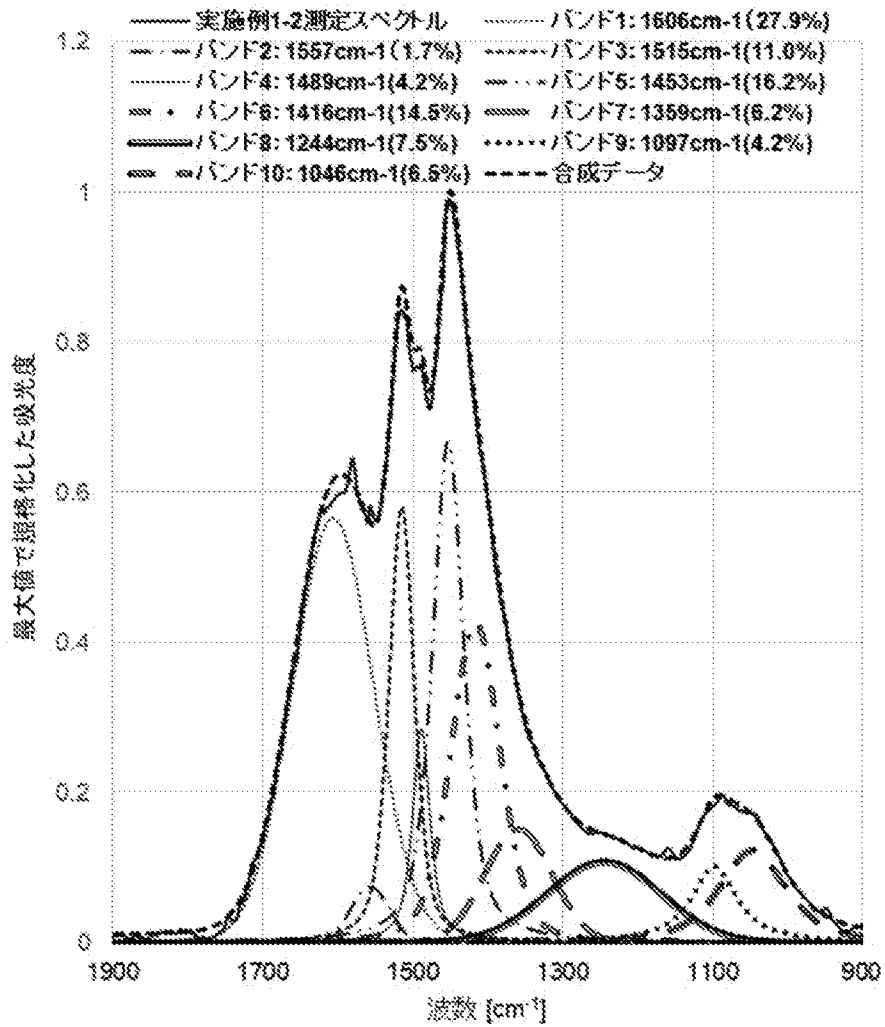
[図1]



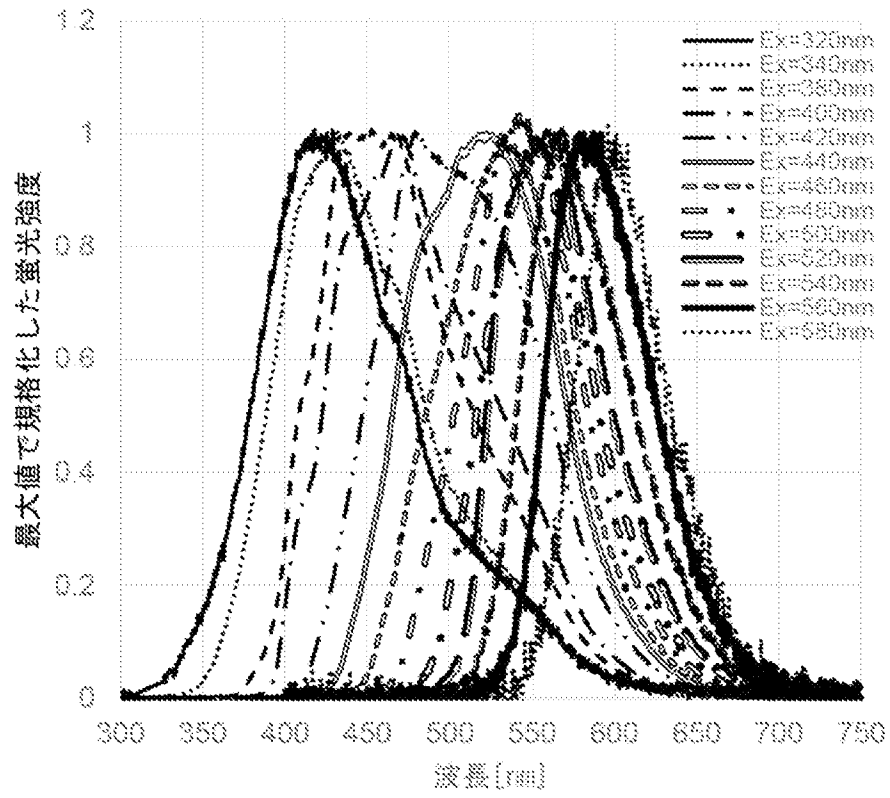
[図2]



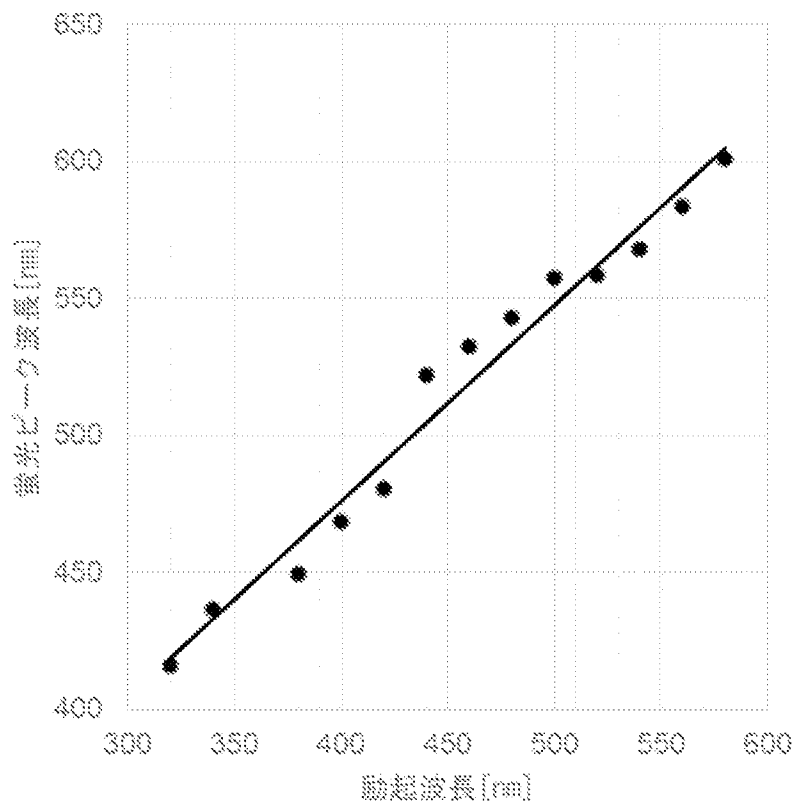
[図3]



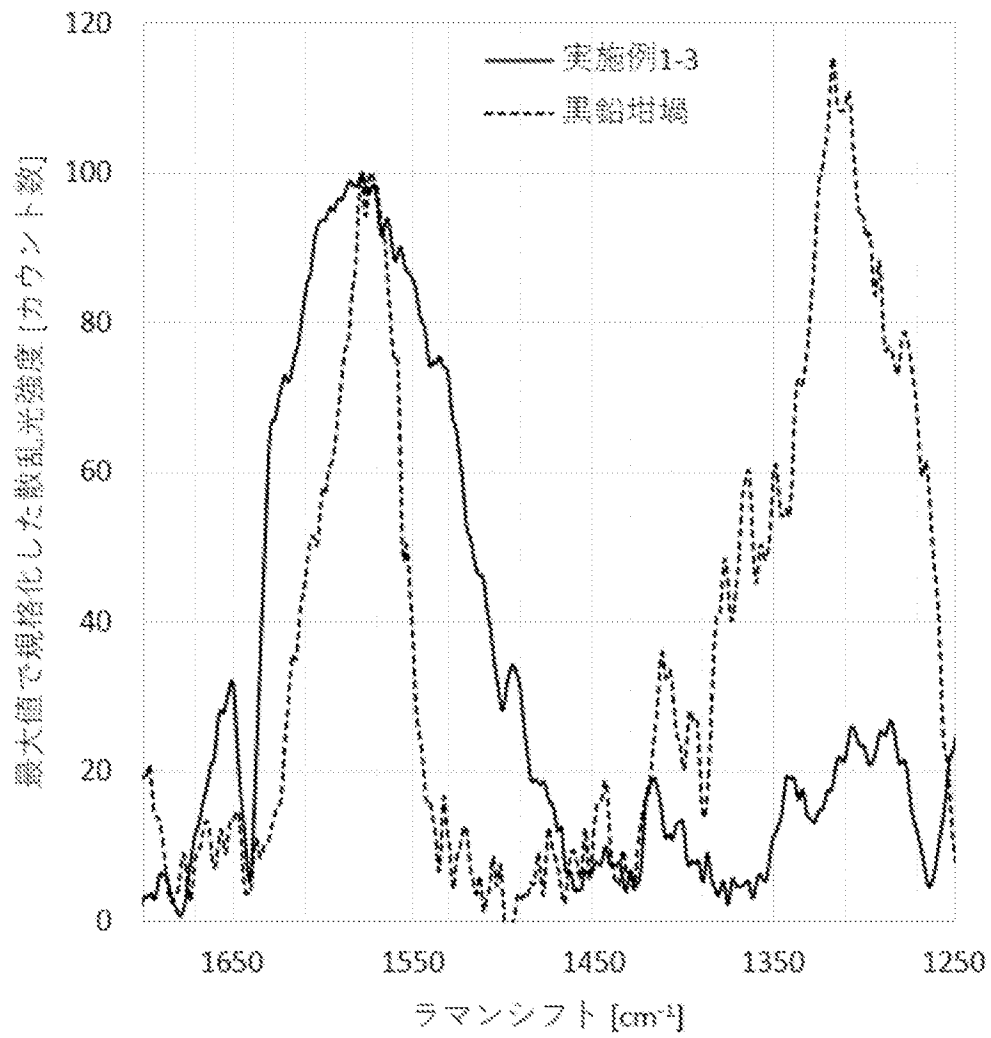
[図4]



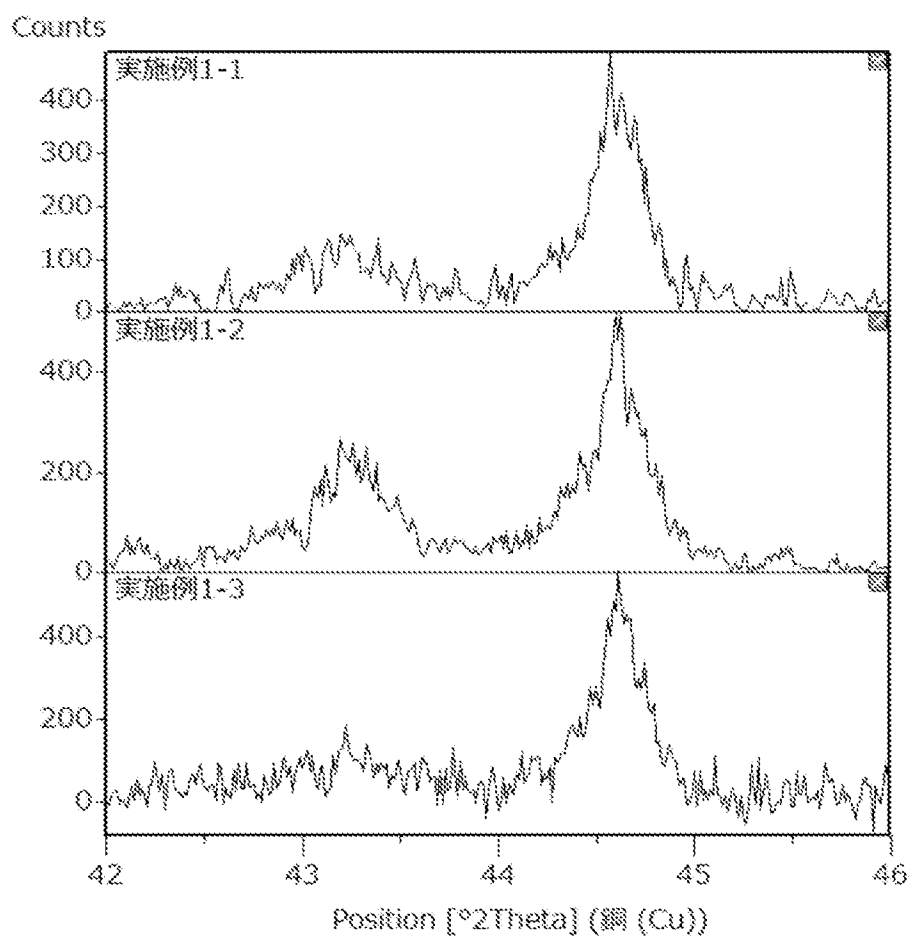
[図5]



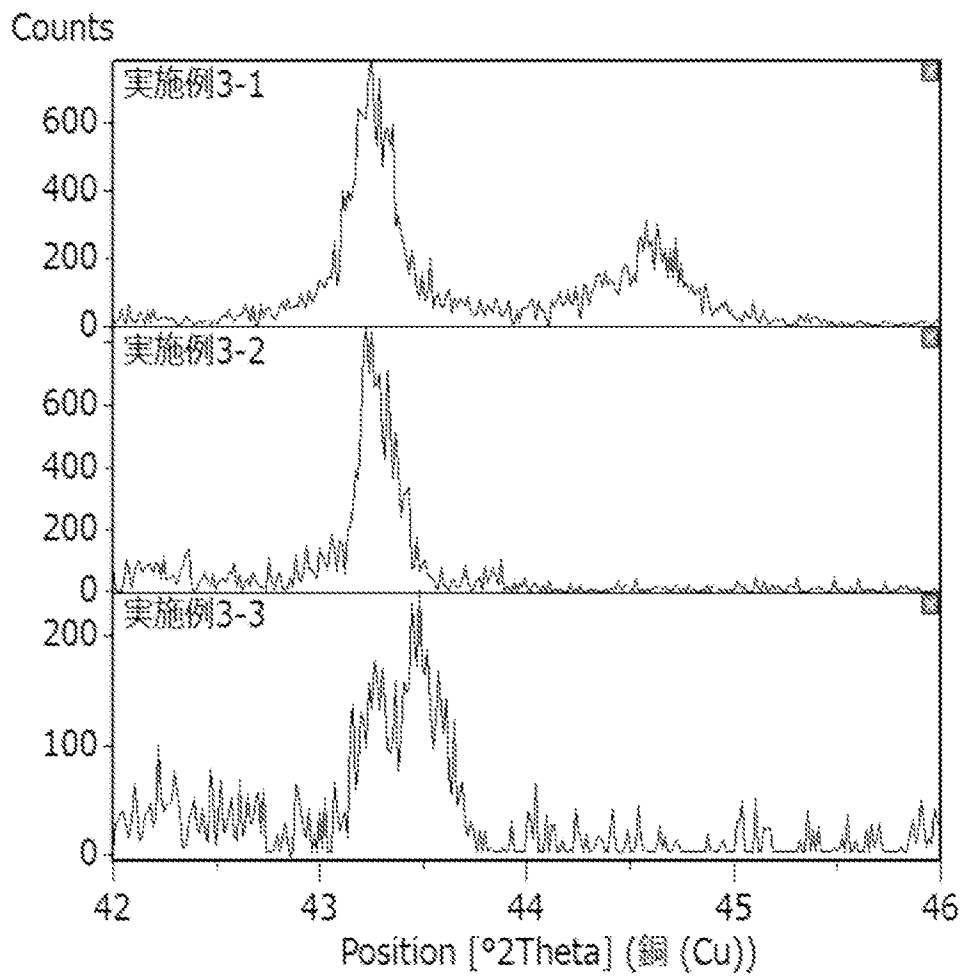
[図6]



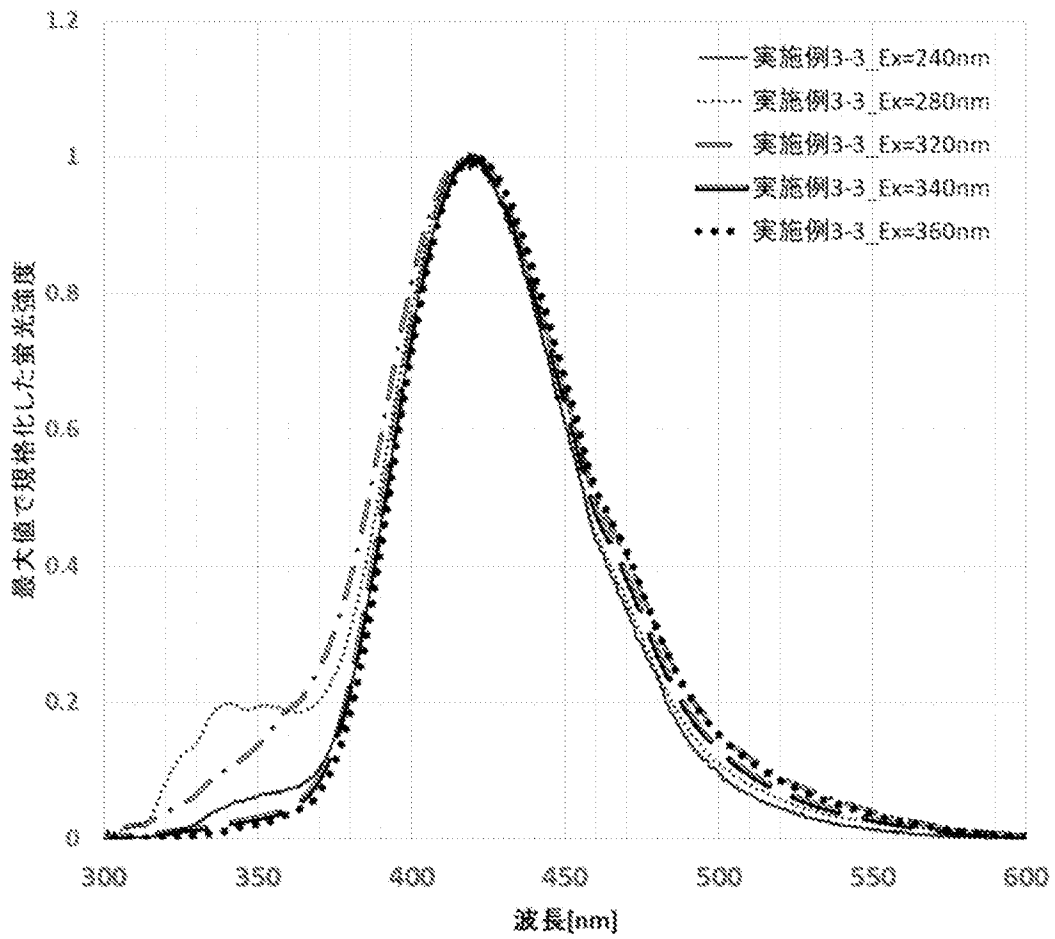
[図7]



[図8]



[図9]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/034481

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C01B 32/15</i> (2017.01)i; <i>C09K 11/65</i> (2006.01)i; <i>B82Y 5/00</i> (2011.01)n; <i>B82Y 30/00</i> (2011.01)n FI: C01B32/15; C09K11/65; B82Y30/00; B82Y5/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B32/15; C09K11/65; B82Y5/00; B82Y30/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2019/0315626 A1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17 October 2019 (2019-10-17) fig. 2, 5-6, 9, paragraphs [0012], [0037], [0135]-[0154]	1-8
X	CHENG, Yu et al. Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry. 17 March 2022, vol. 429, 113910, DOI:10.1016/j.jphotochem.2022.113910 abstract, 3.1. Characterization, fig. 2-4	1-5, 7-8
X	AWALLUDIN, Anis Sofia et al. Emergent Materials. 04 March 2022, vol. 5, pp. 133-143, DOI:10.1007/s42247-022-00365-z abstract, pp. 137-138, fig. 1-2	1-4, 7
X	CN 105860968 A (TECHNICAL INST PHYSICS & CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCE) 17 August 2016 (2016-08-17) claim 1, examples 1-4, fig. 1, 3	1-4, 7
X	US 2019/0035635 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 31 January 2019 (2019-01-31) fig. 4, paragraphs [0047]-[0049], [0085]-[0087], [0172], [0252]	1-3, 5-6, 8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>15 November 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>06 December 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/034481

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HIGASHI, Hidenori et al. Journal of Chemical Engineering of Japan. 2021, vol. 54, no. 5, pp. 266-275, DOI: 10.1252/jcej.20we143 abstract, 2. Results and discussion, fig. 2-7	1, 6
-----		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2022/034481</b>
---

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	2019/0315626	A1	17 October 2019	KR 10-2019-0119498	A
				KR 10-2020-0103603	A
-----					
CN	105860968	A	17 August 2016	(Family: none)	
-----					
US	2019/0035635	A1	31 January 2019	KR 10-2019-0012563	A
-----					

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 32/15(2017.01)i; C09K 11/65(2006.01)i; B82Y 5/00(2011.01)n; B82Y 30/00(2011.01)n FI: C01B32/15; C09K11/65; B82Y30/00; B82Y5/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01B32/15; C09K11/65; B82Y5/00; B82Y30/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 2019/0315626 A1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17.10.2019 (2019-10-17) Figs. 2, 5-6, 9, [0012], [0037], [0135]-[0154]	1-8
X	CHENG, Yu, et al., Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry, 2022.03.17, Vol.429, 113910, DOI:10.1016/j.jphotochem.2022.113910 Abstract, 3.1. Characterization, Figs. 2-4	1-5, 7-8
X	AWALLUDIN, Anis Sofia, et al., Emergent Materials, 2022.03.04, Vol.5, PP.133-143, DOI:10.1007/s42247-022-00365-z Abstract, PP.137-138, Figs.1-2	1-4, 7
X	CN 105860968 A (TECHNICAL INST PHYSICS & CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCE) 17.08.2016 (2016-08-17) 請求項1, 実施例1-4, 図1, 3	1-4, 7
X	US 2019/0035635 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 31.01.2019 (2019-01-31) Fig. 4, [0047]-[0049], [0085]-[0087], [0172], [0252]	1-3, 5-6, 8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	15.11.2022	国際調査報告の発送日 06.12.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  田口 裕健 4G 4663  電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	HIGASHI, Hidenori, et al., Journal of Chemical Engineering of Japan, 2021, Vol.54, No.5, PP.266-275, DOI: 10.1252/jcej.20we143 Abstract, 2. Results and Discussion, Figs.2-7	1,6
.....		

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/034481

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2019/0315626 A1	17.10.2019	KR 10-2019-0119498 A KR 10-2020-0103603 A	
CN 105860968 A	17.08.2016	(ファミリーなし)	
US 2019/0035635 A1	31.01.2019	KR 10-2019-0012563 A	