



(10) 申请公布号 CN 119095794 A

(43) 申请公布日 2024.12.06

(21) 申请号 202280095253.4

(22) 申请日 2022.09.30

(30) 优先权数据

PCT/JP2022/034481 2022.09.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/036803 2022.09.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/057555 JA 2024.03.21

(71) 申请人 M技术株式会社

地址 日本

(72) 发明人 大川秀树 榎村真一

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 张智慧

(51) Int.Cl.

C01B 32/15 (2006.01)

C09K 11/65 (2006.01)

B82Y 5/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2006.01)

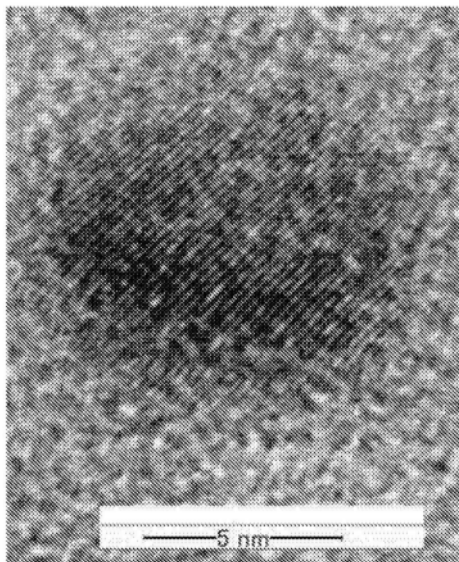
权利要求书2页 说明书18页 附图9页

(54) 发明名称

单晶球状碳纳米粒子的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及单晶、球状的单晶球状碳纳米粒子的制造方法。采用本发明的制造方法制造的单晶球状碳纳米粒子通过采用从紫外线的紫外到可见光的宽波长的光的激发能够以高荧光量子效率产生荧光,能够使目前为止已知的碳纳米粒子的荧光量子效率增加10%以上。采用本发明的制造方法制造的单晶球状碳纳米粒子不具有由镉、硒、碲等形成的化合物半导体具有的对生物体的毒性,因此能够在药物递送中使用。进而,采用本发明的制造方法制造的单晶球状碳纳米粒子为球状,因此能够高密度地填充太阳能电池、二次锂离子电池的电极材料等,能够作为锂离子电池的负极、太阳能电池的电极材料使用。



1. 制造方法,是单晶、球状的单晶球状碳纳米粒子的制造方法,包括将包含卤化碳的原料液与包含由锂、钠或钾和稠合芳族化合物生成的所述稠合芳族化合物的阴离子的还原液混合并使其反应的工序,所述稠合芳族化合物的阴离子通过将锂、钠或钾与稠合芳族化合物在不到0°C下混合而得到。

2. 根据权利要求1所述制造方法,其中,使用采用透射电子显微镜观察的所述单晶球状碳纳米粒子的投影图像的周长(Z)和面积(S),采用数学式: $4\pi S/Z^2$ 算出的圆形度的平均值为0.9以上。

3. 根据权利要求1或2所述制造方法,其中,平均粒径为1nm~30nm。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的制造方法,其中,使用如下装置将所述原料液和所述还原液混合并使其反应,

所述装置包括:对被处理流动体赋予压力的流体压赋予机构;第一处理用部和可相对于所述第一处理用部相对地接近和/或分离的第二处理用部至少两个处理用部;和使所述第一处理用部和第二处理用部相对旋转的旋转驱动机构,

在所述各处理用部中相互对向的位置设置有第一处理用面和第二处理用面的至少两个处理用面,所述各处理用面构成使所述压力的被处理流动体流过的被密封的流路的一部分,在所述两处理用面间混合在至少任一种中包含反应物的2种以上的被处理流动体并使其反应,

在所述第一处理用部与第二处理用部中,至少第二处理用部具备受压面,并且该受压面的至少一部分由所述第二处理用面构成,该受压面受到所述流体压赋予机构赋予被处理流动体的压力,产生使第二处理用面向从第一处理用面分离的方向移动的力,通过使所述压力的被处理流动体在可接近和/或分离并且相对旋转的第一处理用面与第二处理用面之间通过,所述被处理流动体形成薄膜流体,进而具备有与所述压力的被处理流动体流过的各处理用面间的流路独立的另外的导入路,在所述第一处理用面与第二处理用面的至少任一者中具备至少一个与所述另外的导入路相通的开口部,将从所述另外的导入路输送来的至少一种被处理流动体导入所述两处理用面间,将包含在至少所述各被处理流动体的任一种中的所述反应物和与所述被处理流动体不同的被处理流动体在所述薄膜流体内混合。

5. 根据权利要求4所述的制造方法,其中,将所述开口部设置在通入所述两处理用面间的被处理流动体的流动成为层流的点的下游侧。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的制造方法,其中,所述锂、钠或钾与所述卤化碳的摩尔比为7:1~4:1。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的制造方法,其中,所述稠合芳族化合物为选自联苯、萘、1,2-二氢萘、蒽、菲和芘中的至少一种。

8. 根据权利要求7所述的制造方法,其中,在所述稠合芳族化合物为联苯、萘或蒽的情况下,在还原液的IR吸收光谱中,在 1200cm^{-1} ~ 1100cm^{-1} 的波数范围中显示吸收峰。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的制造方法,其中,所述还原液所含的溶剂是残留水分为10ppm以下的四氢呋喃和/或二甲氧基乙烷。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的制造方法,其中,所述还原液所含的溶剂是包含酚系的阻聚剂、残留水分为10ppm以下、残留氧浓度不到0.1ppm的四氢呋喃。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的制造方法,其中,所述原料液所含的溶剂是残

留水分为10ppm以下、残留氧浓度不到0.1ppm的四氢呋喃。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的制造方法,其中,所述卤化碳为四氯化碳、四溴化碳或四碘化碳。

13. 根据权利要求1~12中任一项所述的制造方法,其中,所述单晶球状碳纳米粒子为六方晶,空间晶格由简单晶格、菱面体晶格或简单晶格和菱面体晶格构成。

14. 根据权利要求1~13中任一项所述的制造方法,其中,所述单晶球状碳纳米粒子在IR吸收光谱中在 2800cm^{-1} ~ 2950cm^{-1} 的波数范围中显示吸收峰,将 900cm^{-1} ~ 1900cm^{-1} 的波数范围进行波形分离而得到的 1000cm^{-1} ~ 1100cm^{-1} 的吸收峰的面积相对于 900cm^{-1} ~ 1900cm^{-1} 的波数范围的总面积,为15%以下。

15. 根据权利要求1~14中任一项所述的制造方法,其中,所述单晶球状碳纳米粒子在IR吸收光谱中将 900cm^{-1} ~ 1900cm^{-1} 的波数范围进行波形分离而得到的 1300cm^{-1} ~ 1400cm^{-1} 的吸收峰的面积相对于 900cm^{-1} ~ 1900cm^{-1} 的波数范围的总面积,为10%以下。

16. 根据权利要求1~15中任一项所述的制造方法,其中,所述单晶球状碳纳米粒子在拉曼散射光谱中,将 1550cm^{-1} ~ 1650cm^{-1} 的峰的强度设为 I_G ,将 1250cm^{-1} ~ 1350cm^{-1} 的峰的强度设为 I_D 时, I_D/I_G 之比为1.0以下。

17. 根据权利要求1~16中任一项所述的制造方法,其中,所述单晶球状碳纳米粒子在荧光光谱中,在400nm~600nm的波长范围产生荧光极大。

单晶球状碳纳米粒子的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及单晶球状碳纳米粒子的制造方法。

背景技术

[0002] 碳纳米粒子为由碳原子构成的纳米粒子,其粒径不到10nm的碳纳米粒子也称为碳量子点。在量子点中,已知由CdSe、CdTe等金属元素形成、显示荧光的量子点。但是,这些量子点由于不适于在人体内的利用,因此进行了代替物质的探索。

[0003] 已知碳纳米粒子能够采用自上而下或自下而上的方法制造。作为采用自上而下的碳纳米粒子的制造方法,例如已知使用激光烧蚀、电弧放电、电化学的方法由石墨、碳纳米管、金刚石等至少微米尺寸的碳材料制造碳纳米粒子的方法。而作为采用自下而上的碳纳米粒子的制造方法,例如已知作为水热法已知的将高温高压条件下的纯水、有机溶剂热处理的方法、和利用化学的气相生长法(CVD)的方法。

[0004] 在将碳纳米粒子在人体内作为药物递送利用的情况下,必须对疏水性的碳纳米粒子进行亲水化处理。因此,进行了在大气中的氧化反应;在水溶液中将表面活性剂混合以在水溶液中分散后进行了采用氧化剂等的碳纳米粒子表面的亲水化处理。就将并用表面活性剂时的水溶液中的碳纳米粒子的亲水化处理而言,由于将处理后的表面活性剂除去,需要清洗工艺,这样的烦杂的处理成为了课题。

[0005] 在专利文献1的权利要求1中记载了含有碳原子、氧原子、氮原子和根据需要的氢原子的碳纳米粒子荧光体。由于具有C-N键和C-O键,因此碳纳米粒子荧光体能够在水溶液中分散。在专利文献1的权利要求9中公开了采用包含如下步骤的方法制造碳纳米粒子荧光体:将选自柠檬酸、苯甲酸、葡萄糖、果糖和蔗糖中的有机物、胺类、选自无机酸和醋酸中的一种以上溶解于水溶性溶剂的溶液进行水热合成。对于作为碳纳米粒子荧光体的结构信息的空间晶格并没有公开。

[0006] 在专利文献2中记载了包含纳米片状氧化石墨烯或其还原物和碳量子点的氧还原催化剂用碳复合体(权利要求1)。记载了碳量子点可为采用惯用的水热反应得到的碳,例如将包含柠檬酸等碳源化合物和乙二胺等氮源化合物的水溶液在水的沸点以上的温度下加热而得到的碳(权利要求6,[0031]等)。该碳量子点与本发明的单晶球状碳纳米粒子不同,没有公开碳纳米粒子荧光体为单晶、球状。

[0007] 在专利文献3中记载了发光性纳米碳的制造方法,其包括使含有碳源化合物和氮源化合物的原料溶液采用溶剂热合成法等反应的反应步骤(权利要求1,[0013])。该发光性纳米碳采用与专利文献1的制造方法同样的水热合成制造,没有公开碳纳米粒子荧光体为单晶、球状。

[0008] 在专利文献4中记载了形成碳点的方法,包括:(a)将碳粉末与硫酸和硝酸混合,形成碳粉末混合物;(b)将所述碳粉末混合物在回流下加热,形成回流碳粉末混合物;接着,(c)将所述回流碳粉末混合物冷却;(d)将所述回流碳粉末混合物中和,形成包含可溶化碳点的中和碳粉末混合物等(权利要求1,[0036])。通过在该工序(a)中使用酸,从而将碳粉末

氧化到1.5~6nm的量子尺寸([0037],[0038])。采用所述形成方法调制的碳点在表面上具有丰富的羧基,在羧基上可具有负电荷([0048])。碳点由于在表面上具有丰富的羧基,因此与本发明的单晶球状碳纳米粒子不同。另外,在专利文献4中没有公开碳纳米粒子荧光体为单晶、球状。

[0009] 在本申请的申请人涉及的专利文献5中,记载了半导体微粒的制造方法,其使用具备可接近和/或分离的相对旋转的处理用面间的流体处理装置(权利要求1)。作为半导体元素的具体例,记载了为选自硅、锗、碳和锡中的元素([0037])。但是,完全没有记载半导体元素为碳的具体的实施例。基于专利文献5,不能获得单晶球状碳纳米粒子。

[0010] 在本申请的申请人涉及的专利文献6中,记载了由富勒烯构成的晶体的制造方法,其使用具备可接近和/或分离的相对旋转的处理用面间的流体处理装置(权利要求1)。该制造方法是预先在原料中使用富勒烯、再晶体的方法,并不是制造富勒烯本身的方法。如上所述,在专利文献6中没有公开碳纳米粒子荧光体为单晶、球状。

[0011] 在非专利文献1中记载了通过将四氯化碳用氢化铝锂等氢化物还原剂还原以制成碳量子点,接着在铂催化剂存在下与芳基胺反应,从而合成了经胺末端处理的碳量子点。非专利文献1的碳量子点在表面具有NH₂基,因此与本发明的单晶球状碳纳米粒子不同。另外,没有公开碳量子点为单晶、球状。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:W02018/163955

[0015] 专利文献2:日本特开2019-155349

[0016] 专利文献3:日本特开2021-183548

[0017] 专利文献4:日本特开2019-511442

[0018] 专利文献5:日本专利4458202

[0019] 专利文献6:日本专利4363495

[0020] 非专利文献

[0021] 非专利文献1:Journal of Materials Chemistry, Volume 2, pp.6025-6031 (2014)

发明内容

[0022] 发明要解决的课题

[0023] 本发明的课题在于提供能够利用从紫外光到可见光的激发波长产生蓝色至红色的荧光、能够用作作为几乎无毒性的药物递送能够注入生体内的荧光标记物、能够将二次电池的电极材料高密度地填充的碳纳米粒子的制造方法。

[0024] 用于解决课题的手段

[0025] 本发明人为了解决所述课题而深入研究,结果发现:通过将锂、钠或钾与稠合芳族化合物在不到0°C下混合,从而制备稠合芳族化合物的阴离子,通过将包含卤化碳的原料液与制备的包含所述稠合芳族化合物的阴离子的还原液混合,使其反应,从而能够制造单晶、球状的单晶球状碳纳米粒子,所制造的单晶球状碳纳米粒子为不具有降低发光效率的晶界的单晶,因此通过利用从紫外光至可见光的宽波长的光的激发,能够产生高荧光量子效率,

能够作为药物递送的荧光标记物使用,能够将二次电池的电极材料高密度地填充,完成了本发明。

[0026] 即,本发明如下所述。

[0027] [1] 制造方法,是单晶、球状的单晶球状碳纳米粒子的制造方法,包括将包含卤化碳的原料液与包含由锂、钠或钾和稠合芳族化合物生成的所述稠合芳族化合物的阴离子的还原液混合并使其反应的工序,所述稠合芳族化合物的阴离子通过将锂、钠或钾与稠合芳族化合物在不到 0°C 下混合而得到。

[0028] [2] 根据[1]所述制造方法,其中,使用采用透射电子显微镜观察的所述单晶球状碳纳米粒子的投影图像的周长(Z)和面积(S),采用数学式: $4\pi S/Z^2$ 算出的圆形度的平均值为0.9以上。

[0029] [3] 根据[1]或[2]所述制造方法,其中,平均粒径为 $1\text{nm} \sim 30\text{nm}$ 。

[0030] [4] 根据[1]~[3]中任一项所述的制造方法,其中,使用如下装置将所述原料液和所述还原液混合并使其反应,所述装置包括:对被处理流动体赋予压力的流体压赋予机构;第一处理用部和可相对于所述第一处理用部相对地接近和/或分离的第二处理用部至少两个处理用部;和使所述第一处理用部和第二处理用部相对旋转的旋转驱动机构,在所述各处理用部中相互对向的位置设置有第一处理用面和第二处理用面的至少两个处理用面,所述各处理用面构成使所述压力的被处理流动体流过的被密封的流路的一部分,在所述两处理用面间混合在至少任一种中包含反应物的2种以上的被处理流动体并使其反应,在所述第一处理用部与第二处理用部中,至少第二处理用部具备受压面,并且该受压面的至少一部分由所述第二处理用面构成,该受压面受到所述流体压赋予机构赋予被处理流动体的压力,产生使第二处理用面向从第一处理用面分离的方向移动的力,通过使所述压力的被处理流动体在可接近和/或分离并且相对旋转的第一处理用面与第二处理用面之间通过,所述被处理流动体形成薄膜流体,进而具备有与所述压力的被处理流动体流过的各处理用面间的流路独立的另外的导入路,在所述第一处理用面与第二处理用面的至少任一者中具备至少一个与所述另外的导入路相通的开口部,将从所述另外的导入路输送来的至少一种被处理流动体导入所述两处理用面间,将包含在至少所述各被处理流动体的任一种中的所述反应物和与所述被处理流动体不同的被处理流动体在所述薄膜流体内混合。

[0031] [5] 根据[4]所述的制造方法,其中,将所述开口部设置在通入所述两处理用面间的被处理流动体的流动成为层流的点的下游侧。

[0032] [6] 根据[1]~[5]中任一项所述的制造方法,其中,所述锂、钠或钾与所述卤化碳的摩尔比为 $7:1 \sim 4:1$ 。

[0033] [7] 根据[1]~[6]中任一项所述的制造方法,其中,所述稠合芳族化合物为选自联苯、萘、1,2-二氢萘、蒽、菲和芘中的至少一种。

[0034] [8] 根据[7]所述的制造方法,其中,在所述稠合芳族化合物为联苯、萘或蒽的情况下,在还原液的IR吸收光谱中,在 $1200\text{cm}^{-1} \sim 1100\text{cm}^{-1}$ 的波数范围中显示吸收峰。

[0035] [9] 根据[1]~[8]中任一项所述的制造方法,其中,所述还原液所含的溶剂是残留水分为 10ppm 以下的四氢呋喃和/或二甲氧基乙烷。

[0036] [10] 根据[1]~[9]中任一项所述的制造方法,其中,所述还原液所含的溶剂是包含酚系的阻聚剂、残留水分为 10ppm 以下、残留氧浓度不到 0.1ppm 的四氢呋喃。

[0037] [11]根据[1]~[10]中任一项所述的制造方法,其中,所述原料液所含的溶剂是残留水分分为10ppm以下、残留氧浓度不到0.1ppm的四氢呋喃。

[0038] [12]根据[1]~[11]中任一项所述的制造方法,其中,所述卤化碳为四氯化碳、四溴化碳或四碘化碳。

[0039] [13]根据[1]~[12]中任一项所述的制造方法,其中,所述单晶球状碳纳米粒子为六方晶,空间晶格由简单晶格、菱面体晶格或简单晶格和菱面体晶格构成。

[0040] [14]根据[1]~[13]中任一项所述的制造方法,其中,所述单晶球状碳纳米粒子在IR吸收光谱中在 2800cm^{-1} ~ 2950cm^{-1} 的波数范围中显示吸收峰,将 900cm^{-1} ~ 1900cm^{-1} 的波数范围进行波形分离而得到的 1000cm^{-1} ~ 1100cm^{-1} 的吸收峰的面积相对于 900cm^{-1} ~ 1900cm^{-1} 的波数范围的总面积,为15%以下。

[0041] [15]根据[1]~[14]中任一项所述的制造方法,其中,所述单晶球状碳纳米粒子在IR吸收光谱中将 900cm^{-1} ~ 1900cm^{-1} 的波数范围进行波形分离而得到的 1300cm^{-1} ~ 1400cm^{-1} 的吸收峰的面积相对于 900cm^{-1} ~ 1900cm^{-1} 的波数范围的总面积,为10%以下。

[0042] [16]根据[1]~[15]中任一项所述的制造方法,其中,所述单晶球状碳纳米粒子在拉曼散射光谱中,将 1550cm^{-1} ~ 1650cm^{-1} 的峰的强度设为 I_G ,将 1250cm^{-1} ~ 1350cm^{-1} 的峰的强度设为 I_D 时, I_D/I_G 之比为1.0以下。

[0043] [17]根据[1]~[16]中任一项所述的制造方法,其中,所述单晶球状碳纳米粒子在荧光光谱中,在400nm~600nm的波长范围产生荧光极大。

[0044] 发明效果

[0045] 根据本发明的制造方法,能够制造单晶、球状的单晶球状碳纳米粒子。采用本发明的制造方法制造的单晶球状碳纳米粒子由于为不具有降低荧光效率的晶界的单晶,因此通过采用从紫外线的光到可见光的宽波长的光的激发能够以高荧光量子效率产生荧光,能够使目前为止已知的碳纳米粒子的荧光量子效率增加10%以上。另外,采用本发明的制造方法制造的单晶球状碳纳米粒子不具有由镉、硒、碲等形成的化合物半导体具有的对生物体的毒性,因此能够在药物递送中使用。进而,采用本发明的制造方法制造的单晶球状碳纳米粒子为球状,因此能够高密度地填充太阳能电池、二次锂离子电池的电极材料等,能够作为锂离子电池的负极、太阳能电池的电极材料使用。

附图说明

[0046] 图1为单晶球状碳纳米粒子的还原液中的羰阴离子产生的IR吸收光谱。

[0047] 图2表示实施例1-1中制作的单晶球状碳纳米粒子的TEM观察图像。

[0048] 图3为实施例1-2中制作的单晶球状碳纳米粒子的波数 2700cm^{-1} ~ 3050cm^{-1} 处的IR光谱。

[0049] 图4表示实施例1-2中制作的单晶球状碳纳米粒子的波数 900cm^{-1} ~ 1900cm^{-1} 处的IR光谱的波形分离。

[0050] 图5表示实施例1-3中制作的单晶球状碳纳米粒子的归一化荧光光谱,即,将最大强度设为1.0、从激发波长300nm到750nm每40nm变化的归一化荧光光谱。

[0051] 图6为表示基于图5的结果制作的、激发波长与荧光峰值波长的关系的图。表示实施例1-3的单晶球状碳纳米粒子的荧光峰值波长的激发波长依赖性。

[0052] 图7表示实施例1-3中制作的单晶球状碳纳米粒子的波数 1250cm^{-1} 至 1700cm^{-1} 处的拉曼散射光谱。

[0053] 图8表示实施例1-1~实施例1-3中制作的单晶球状碳纳米粒子的衍射角度(2θ) $42^\circ \sim 46^\circ$ 处的X射线衍射图案。

[0054] 图9表示实施例3-1~实施例3-3中制作的单晶球状碳纳米粒子的衍射角度(2θ) $42^\circ \sim 46^\circ$ 处的X射线衍射图案。

[0055] 图10表示实施例3-3中制作的单晶球状碳纳米粒子的归一化荧光光谱,即将最大强度设为1.0、从激发波长240nm变化到360nm的归一化荧光光谱。

具体实施方式

[0056] 以下,对本发明的实施方式进行说明。但是,本发明并不只限定于以下记载的实施方式。另外,例示地对产生荧光的发光材料的应用例进行说明,采用本发明的制造方法制造的单晶球状碳纳米粒子的用途并不限定于这些。

[0057] 1. 单晶球状碳纳米粒子

[0058] 采用本发明的制造方法制造的单晶球状碳纳米粒子为单晶、球状。单晶球状碳纳米粒子的平均粒径优选为 $1\text{nm} \sim 30\text{nm}$ 。如果平均粒径为 30nm 以上,在将单晶球状碳纳米粒子用于二次电池负极材料的情况下,难以进行高密度的填充。单晶球状碳纳米粒子为六方晶。该六方晶的空间晶格能够呈现简单晶格和菱面体晶格的结构。单晶球状碳纳米粒子为球状,可为大致球状。就单晶球状碳纳米粒子而言,优选地,使用采用透射电子显微镜观察的单晶球状碳纳米粒子的投影图像的周长(Z)和面积(S)、用数学式: $4\pi S/Z^2$ 算出的圆形度的平均值为 0.9 以上,更优选为 0.92 以上,进一步优选为 0.95 以上。在要利用来自单晶球状碳纳米粒子的荧光的情况下,单晶球状碳纳米粒子的平均粒径优选可列举出 $1.2\text{nm} \sim 10\text{nm}$,更优选地,可列举出 $1.5\text{nm} \sim 7\text{nm}$,进一步优选地,可列举出 $2\text{nm} \sim 5\text{nm}$ 。

[0059] 碳具有各种结构,也已知以由具有 sp^2 杂化轨道的碳原子构成的 $\text{C}=\text{C}$ 键为基本的石墨烯层、将该石墨烯层在 c 轴方向上层叠的石墨、以及作为碳纳米管的结构。但是,由于这些不具有带隙,因此通过激发生成的激发电子、作为激发电子脱离的电子空穴的空穴立即复合,没有产生荧光。因此,需要能够采用某种方法使由具有 sp^2 杂化轨道的碳原子构成的碳生成带隙。用于此的一个方法为将石墨烯层内的具有 sp^2 杂化轨道的碳原子的结合的区域切断,导入通过与碳原子、碳原子以外的元素结合而生成的具有 sp^3 杂化轨道的碳原子的结合。具有 sp^3 杂化轨道的碳原子的结合通过在石墨烯层的端部结合氢、氧,从而能够生成 $\text{C}-\text{H}$ 键、 $\text{C}-\text{O}$ 键。因此,优选制成具有如下结构的碳粒子:使在构成单晶球状碳纳米粒子的石墨烯层内存在 $\text{C}-\text{H}$ 键、以及在石墨烯层端部存在 $\text{C}-\text{O}$ 键的石墨烯层层叠。就在单晶球状碳纳米粒子存在 $\text{C}-\text{O}$ 键而言,例如在IR吸收光谱中,能够通过归属于 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动的 $2800\text{cm}^{-1} \sim 2950\text{cm}^{-1}$ 的波数区域和归属于 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动的 $1000\text{cm}^{-1} \sim 1100\text{cm}^{-1}$ 的波数区域中的吸收的存在而确认。实施例1-2的单晶球状碳纳米粒子如图2和图3中记载那样,通过在 2925cm^{-1} 和 2852cm^{-1} 存在 $\text{C}-\text{H}$ 键产生的吸收峰以及在 1097cm^{-1} 存在 $\text{C}-\text{O}$ 键产生的吸收峰,从而能够确认有助于具有 sp^3 杂化轨道的碳原子的存在引起的带隙的生成的结构的变化。

[0060] 就单晶球状碳粒子而言,优选地可列举出如下的单晶球状碳粒子:在IR吸收光谱中,在 $2800\text{cm}^{-1} \sim 2950\text{cm}^{-1}$ 的波数范围显示出吸收峰,将 $900\text{cm}^{-1} \sim 1900\text{cm}^{-1}$ 的波数范围进行

波形分离而得到的 $1000\text{cm}^{-1} \sim 1100\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰(C-O键的伸缩振动)的面积相对于 $900\text{cm}^{-1} \sim 1900\text{cm}^{-1}$ 的波数范围的总面积,为15%以下(C-O键的比率),更优选为2%以上且15%以下,进一步优选为2%以上且10%以下,更进一步优选为2%以上且8.5%以下。

[0061] 就单晶球状碳粒子而言,优选地可列举出如下的单晶球状碳粒子:在拉曼散射光谱中,将 $1650\text{cm}^{-1} \sim 1550\text{cm}^{-1}$ 的峰的强度设为 I_G ,将 $1250\text{cm}^{-1} \sim 1350\text{cm}^{-1}$ 的峰的强度设为 I_D 时, I_D/I_G 的比为1.0以下,优选为0.95以下,更优选为0.85以下,进一步优选为0.65以下,更进一步优选为0.55以下。

[0062] 就单晶球状碳粒子而言,优选可列举出在荧光光谱中在400nm~600nm的波长范围产生荧光极大的单晶球状碳纳米粒子。

[0063] 就单晶球状碳粒子而言,优选可列举出如下的单晶球状碳粒子:在IR吸收光谱中,将 $900\text{cm}^{-1} \sim 1900\text{cm}^{-1}$ 的波数范围波形分离而得到的 $1300\text{cm}^{-1} \sim 1400\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰的面积相对于 $900\text{cm}^{-1} \sim 1900\text{cm}^{-1}$ 的波数范围的总面积为10%以下(C-N键的比率)、更优选为8%以下、进一步优选为6.5%以下。

[0064] 已知碳纳米粒子的荧光由于以下的3个不同的机理而产生。

[0065] (A) 根据导入了具有 sp^3 杂化轨道的碳原子的碳纳米粒子的粒径,使电子能量的带隙变化这样的物理上的主要因素的控制,从而进行荧光色的控制(已知为量子效应)

[0066] (B) 通过将碳纳米粒子表面用各种化学物质处理这样的表面改性,在硅纳米粒子表面使分子链的长度不同的烷基、氨基等各种取代基化学结合的状态下经由表面取代基的荧光色的控制

[0067] (C) 利用经由碳纳米粒子中所含的氧、氮的组成变化产生的基于化学上的主要因素的荧光色的控制

[0068] 本发明的单晶球状碳纳米粒子在所述(A)~(C)的3个机理中(A)量子效应的机理和(C)经由氧的机理协同地作用,产生荧光。利用(A)量子效应的机理与(B)表面改性的机理的非专利文献1的氨基终端碳纳米粒子,机理不同。本发明的单晶球状碳纳米粒子优选在400nm~600nm的波长范围产生荧光极大。

[0069] 2. 单晶球状碳纳米粒子的制造方法

[0070] 本发明的制造方法是单晶、球状的单晶球状碳纳米粒子的制造方法,包括将包含卤化碳的原料液与包含由锂、钠或钾和稠合芳族化合物生成的所述稠合芳族化合物的阴离子的还原液混合并使其反应的工序,所述稠合芳族化合物的阴离子通过将锂、钠或钾与稠合芳族化合物在不到 0°C 下混合而得到。例如,能够通过相对配置的可接近和/或分离的、至少一者相对于另一者相对旋转的2个处理用面之间形成的薄膜流体中将包含单晶球状碳纳米粒子的原料的液体(B液)和包含金属锂和稠合芳族化合物的还原液(A液)混合而制造。

[0071] (单晶球状碳纳米粒子原料液(B液))

[0072] 作为单晶球状碳纳米粒子的原料,只要是能够通过进行还原从而使单晶球状碳纳米粒子析出的物质,则并无特别限定。作为原料,优选列举出四卤化碳,更优选可列举出四氯化碳、四溴化碳、四碘化碳等。更优选可列举出四氯化碳、四溴化碳等。

[0073] 作为单晶球状碳纳米粒子原料液的溶剂,只要是能够将单晶球状碳纳米粒子的原料还原以使单晶球状碳纳米粒子析出、对还原反应不产生影响而非活性的物质,则并无特别限定。作为溶剂,优选可列举出醚等,更优选可列举出四氢呋喃(THF)、二噁烷、1,2-二

甲氧基乙烷(DME)、二甘醇二甲基醚、二甘醇二乙基醚、二乙基醚、聚乙二醇二甲基醚、或它们的混合物等,更优选地可列举出THF、DME等。

[0074] (溶剂的残留水分/残留氧)

[0075] 优选使用本发明中使用的溶剂中的残留水分成为了10ppm以下的溶剂。其原因在于,在溶剂中采用还原反应制造单晶球状碳纳米粒子的情况下,在残留水分比10ppm多的情况下,石墨烯层的氧化反应变得显著,在石墨烯层在c轴方向上层叠而生成的石墨结构中带来变形,这是因为,在石墨烯层未能相互层叠的情况下产生没有成为单晶球状碳纳米粒子的不利情况。

[0076] 本发明中使用的溶剂中的残留氧浓度优选为不到0.1ppm。

[0077] (单晶球状碳纳米粒子还原液(A液))

[0078] 作为单晶球状碳纳米粒子还原液中所含的还原剂,只要能够将单晶球状碳纳米粒子原料液中所含的单晶球状碳纳米粒子的原料还原以作为单晶球状碳纳米粒子析出,则并无特别限定。作为还原剂,例如可列举出金属锂与稠合芳族化合物的组合。

[0079] 作为稠合芳族化合物,可列举出能够从金属锂向稠合芳族化合物移动1个电子而生成锂离子与稠合芳族化合物阴离子(自由基阴离子)的稠合芳族化合物。移动1个电子的稠合芳族化合物阴离子在稠合芳族化合物的最低空轨道(LUMO)具有1个电子。例如,在单晶球状碳纳米粒子的原料为四氯化碳的情况下,由于四氯化碳的还原电位为-1.9V,因此为了从四氯化碳还原成碳纳米粒子,稠合芳族化合物阴离子的电位必须比电位-1.9V低。其中,所谓电位,是相对于作为标准电极(参照电极)的银(Ag)/氯化银(AgCl)的值。作为电位比-1.9V低的稠合芳族化合物,例如可列举出萘(-2.53V)、DBB(-2.87V)、联苯(-2.68V)、1,2-二氢萘(-2.57V)、菲(-2.49V)、蒽(-2.04V)、芘(-2.13V)、或它们的混合物等,优选地,可列举出萘、DBB、联苯等。另一方面,并四苯(-1.55V)、萘(-1.62V)不适于四氯化碳的还原。

[0080] 金属锂与稠合芳族化合物的摩尔比例如可列举出1:1~1:5,优选可列举出1:1~1:1.2,更优选可列举出1:1~1:15。

[0081] 金属锂与单晶球状碳纳米粒子的原料的摩尔比例如可列举出10:1~1.2:1,优选可列举出7:1~1.5:1,更优选可列举出5:1~3:1。优选与单晶球状碳纳米粒子的原料相比,过量地使用金属锂。通过过量地使用,从而能够制备单晶球状碳纳米粒子。在使用比单晶球状碳纳米粒子的原料少3/4的量的金属锂的情况下,由于未被完全还原,在单晶球状碳纳米粒子中来自原料的卤素原子残存,成为多晶,不再是球状。作为单晶球状碳纳米粒子还原液的溶剂,可列举出在单晶球状碳纳米粒子原料液中使用的上述溶剂。作为单晶球状碳纳米粒子还原液中的金属锂的浓度,并无特别限定,按照上述金属锂与单晶球状碳纳米粒子的原料的摩尔比确定。

[0082] (还原液的低温调液)

[0083] 碱金属在稠合芳族化合物的共存下能够在醚系有机溶剂中溶解,如果溶解温度为0°C以上,则稠合芳族化合物阴离子变得不稳定,发生稠合芳族化合物与碱金属原子的化学反应,从而存在损害还原液的效果的问题。例如,在稠合芳族化合物中使用了萘(分子式: $C_{10}H_8$)、在碱金属中使用了锂(Li)的情况下,生成 $C_{10}H_7Li$ 这样的化合物,从而具有发生作为还原剂起作用的萘阴离子浓度的变化的倾向成为了问题。因此,在根据本发明的制造法中,为了将制作单晶球状碳纳米粒子的还原液的阶段的调液温度维持在不到0°C,使稠合芳族

化合物阴离子能够稳定地存在,抑制稠合芳族化合物阴离子的分解。

[0084] (溶剂分子介在碱金属阳离子与稠合芳族化合物阴离子)

[0085] 金属锂的电子向稠合芳族化合物进行电子移动而生成的稠合芳族化合物阴离子能够与进行电子移动而生成的金属锂的阳离子经由库伦力结合,由此,担心电子从暂时生成的稠合芳族化合物阴离子向锂阳离子进行反向电子移动而导致的还原力的变化。还原力的变动导致得到的单晶球状碳纳米粒子的粒径分布,因此为了抑制反向电子移动导致的还原力的变动,通过锂阳离子与稠合芳族化合物阴离子具有经由溶剂分子的库伦力产生的结合形态从而成为可能。已知这样的溶液内的阴离子与阳离子的状态能够由紫外-可见吸光分光光谱的测定确认。据此,已知即使是金属锂,如果是将金属锂与萘在作为醚系有机溶剂的四氢呋喃中溶解的组合,在25°C下THF介于其间的状态为60%~80%,如果是使金属钠与萘溶解于THF的组合,为THF几乎不介于其间的直接钠阳离子与萘阴离子直接用库伦力结合的状态。

[0086] (低温调液中的溶剂化)

[0087] 为了使溶剂介于其间,通过使溶剂的温度为低温从而成为可能。即,所谓使溶剂介于其间,意指存在锂阳离子与稠合芳族化合物阴离子各自被溶剂分子包围的溶剂化的阳离子和溶剂化的阴离子,相互的溶剂彼此相接的状态。由于能够在溶液内生成这样的溶剂介于其间、阳离子与阴离子相接的状态,因此稠合芳族化合物阴离子能够稳定地存在,能够抑制从稠合芳族化合物阴离子向锂阳离子的反向电子移动。使这样的溶液结构预先成为调制液的溶液状态通过在0°C以上的温度下未充分地进行溶剂化的状态、在溶剂化状态产生了分布的状态下调液了的还原液在碳纳米粒子调制时即使为低温,也未必完全进行溶剂化,因此产生还原力的波动,从而成为在溶液内部产生碳纳米粒子的粒径的分布的原因。在温度低的状态下离子彼此之间直接通过库伦力结合而成为了平衡状态的状态在碳纳米粒子的调制时即使冷却到低温,溶剂分子也难以战胜库伦力而侵入阳离子与阴离子间。因此,调液时的温度重要。

[0088] (溶剂的聚合抑制)

[0089] 还原液的低温下的调液的必要性如从所述溶剂的观点出发记载那样。除此以外,优选调液后的保管温度也为低温。在还原液的保管温度高的情况下,作为溶剂,如果使用例如THF等环状醚,则利用稠合芳族化合物阴离子,发生THF等的还原聚合反应。如果生成这样的THF等环状醚的聚合产生的聚合物,则在通过卤化碳的还原而生成的单晶球状碳纳米粒子中混杂,因此优选抑制聚合反应。作为THF的聚合反应抑制剂,例如可列举出为了抑制THF等环状醚的过氧化物的生成而添加的酚系的阻聚剂,优选可列举出BHT(2,6-二-叔-丁基-4-甲基酚)。

[0090] (单晶球状碳纳米粒子的制造方法:装置)

[0091] 本发明的单晶球状碳纳米粒子例如能够通过相对配置的可接近和/或分离的、至少一者相对于另一者相对旋转的2个处理用面之间产生的薄膜流体中,将包含单晶球状碳纳米粒子的原料的液体(B液)和包含金属锂和稠合芳族化合物的还原液(A液)混合而制造。

[0092] 作为本发明的制造方法中使用的装置,例如可列举出由本申请的申请人提出的日本特开2009-112892号公报中记载的流体处理装置等。所述装置具有:具有截面形状为圆形

的内周面的搅拌槽、和与该搅拌槽的内周面存在微小间隙而附设的搅拌器具,在搅拌槽中包括至少两处的流体入口和至少一处的流体出口,从流体入口中的一处,将被处理流体中包含反应物的一个的第一被处理流体导入搅拌槽内,从流体入口中的上述以外的一处,将包含与上述反应物不同的反应物的一个的第二被处理流体从与上述第一被处理流体不同的流路导入搅拌槽内。通过搅拌槽与搅拌器具的至少一者相对于另一者高速旋转,从而使被处理流体成为薄膜状态,在该薄膜中使至少上述第一被处理流体与第二被处理流体中所含的反应物彼此反应。另外,可列举出与专利文献6和7中记载的流体处理装置同样的原理的装置。

[0093] 优选地,通过在所述薄膜流体中将包含所述单晶球状碳纳米粒子的原料的液体(B液)与所述还原液(A液)混合,从而制造单晶球状碳纳米粒子。单晶球状碳纳米粒子通过如下的两阶段的步骤而制造:首先,作为单晶球状碳纳米粒子的核的石墨烯层生成后,它们相互层叠的单晶球状碳纳米粒子生长。即使使B液接触温度不到5°C的A液而开始反应,由于单晶球状碳纳米粒子生长的核的产生频率降低,因此作为单晶球状碳纳米粒子的核的石墨烯层彼此之间的接触频率也降低。因此,在单晶球状碳纳米粒子生长中,不易受到周围的单晶球状碳纳米粒子的生长导致的原料液浓度的变化的影响,单晶球状碳纳米粒子生长所需的原料的供给变得均匀。

[0094] 作为在相对配置的可接近和/或分离的、至少一者相对于另一者相对旋转的2个处理用面之间产生的薄膜流体中导入的单晶球状碳纳米粒子原料液(A液)的温度,例如可列举出-30°C~25°C,优选地可列举出-10°C~25°C,更优选地可列举出0°C~25°C。在实施例1和3中,使A液的温度为17°C进行制造,结果能够制造为单晶、球状、以高荧光量子效率产生荧光的单晶球状碳纳米粒子。

[0095] 作为在相对配置的可接近和/或分离的、至少一者相对于另一者相对旋转的2个处理用面之间产生的薄膜流体中导入的单晶球状碳纳米粒子原料液(B液)的温度,例如可列举出-10°C~25°C,优选地可列举出0°C~25°C,更优选地可列举出10°C~25°C。在实施例1~3中,使B液的温度为23°C进行制造,结果能够制造为单晶、球状、以高荧光量子效率产生荧光的单晶球状碳纳米粒子。

[0096] 在单晶球状碳纳米粒子的制造中,例如,作为副产物生成氯化锂。氯化锂由于对于反应溶剂的溶解度高,因此采用与单晶球状碳纳米粒子的离心分离的分离容易。

[0097] 3. 单晶球状碳纳米粒子的用途

[0098] 采用本发明的制造方法制造的单晶球状碳纳米粒子例如能够作为发光元件、产生荧光的发光材料、锂离子电池的负极、太阳能电池的电极材料、与半导体器件的基板的接合材料等使用。

[0099] 实施例

[0100] 以下,对于本发明,列举实施例进一步说明,本发明并不只限定于这些实施例。

[0101] (透射型电子显微镜(TEM):TEM观察用试样的调制)

[0102] 使实施例和比较例中得到的单晶球状碳纳米粒子在容器中以大约0.001%左右的浓度在THF中分散。将包含得到的分散液的容器导入氩气氛的手套箱内,将所述分散液滴加至碳支承膜,干燥,制成TEM观察用试样。

[0103] (TEM观察)

[0104] 在单晶球状碳纳米粒子的TEM观察中使用透射型电子显微镜JEM-2100(日本电子株式会社制)。作为试样,使用上述TEM观察用试样。就观察条件而言,将加速电压设为200kV,将观察倍率设为1万以上。由采用TEM观察的单晶球状碳纳米粒子的最大外周间的距离算出粒径,算出对于50个粒子测定了单晶球状碳纳米粒子直径的结果的平均值(平均粒径)。

[0105] (红外线(IR)吸收光谱)

[0106] 单晶球状碳纳米粒子的IR吸收光谱使用傅里叶变换红外分光光度计FT/IR-6600(日本分光株式会社制),采用全反射衰减(ATR)法测定。测定条件为分辨能力 4.0cm^{-1} 、累积次数128次,使用金刚石棱镜(FT/IR-6600的附属品ATR PRO470-H),入射角为 45° 。在累积次数128次、FT/IR-6600的附属品ATRPRO ONE中组装金刚石棱镜(PKS-D1F)(宽区域):折射率2.4,入射角为 45° 。对于实施例制造的单晶球状碳纳米粒子和比较例中制造的多晶体碳纳米粒子测定的红外线(IR)吸收光谱标记为IR光谱。

[0107] (稠合芳族化合物的阴离子的生成确认)

[0108] 作为稠合芳族化合物的一例,在萘的情况下进行说明。通过在将萘溶解的四氢呋喃(THF)溶液中投入金属锂,从而生成作为还原种的萘阴离子,其生成的确认采用IR吸收光谱进行。就测定试样而言,在氩气氛的手套箱中在溴化钾(KBr)板上滴加还原液,从该滴加液上方用另外的KBr板覆盖后,用MagHoldIR(ジャスコエンジニアリング制)保持,从氩气氛的手套箱中取出。将该试样使用傅里叶变换红外分光光度计FT/IR-6600(日本分光株式会社制),采用透射法测定。测定条件为分辨能力 4.0cm^{-1} ,累积次数为8次。

[0109] (荧光光谱)

[0110] 单晶球状碳纳米粒子的荧光光谱使用分光荧光光度计FT-6500(日本分光株式会社制)测定。作为试样,使用上述TEM观察用试样。作为试样,将在THF中分散的试样液在氩气氛的手套箱内放入石英池(光路长:1cm),将上部塞紧后,从手套箱中取出,测定。测定条件为激发带宽3nm、荧光带宽3nm、响应0.1秒、扫描速度100nm/min、数据导入间隔0.5nm。同样地,对于作为相对荧光量子效率的标准物质的9,10-二苯基蒽,也在相同条件下测定荧光光谱。

[0111] (荧光光谱的波形分离)

[0112] 就测定的单晶球状碳纳米粒子的荧光光谱而言,为了计算相对于9,10-二苯基蒽的荧光量子效率的相对荧光量子效率,进行波形分离,算出在430nm显示峰的荧光光谱的面积%。波形分离使用在IR吸收光谱测定中使用的FT/IR-6600内置的波形分离软件进行。

[0113] (相对荧光量子效率)

[0114] 荧光物质中的荧光量子效率能够用对于激发光产生的荧光的效率进行评价。本发明中,单晶球状碳纳米粒子的荧光量子效率通过将作为标准物质的9,10-二苯基蒽的荧光量子效率设为1.0,作为相对于其的相对值即荧光量子效率算出。9,10-二苯基蒽在430nm的荧光峰值波长下,荧光量子效率为1.0。相对荧光量子效率采用以下的式(1)算出。

$$[0115] \quad \Phi_x = \Phi_s (F_x/F_s) (A_s/A_x) (I_s/I_x) (n_x^2/n_s^2) \cdot \cdot \cdot (1)$$

[0116] [式中,x意指单晶球状碳纳米粒子。s意指9,10-二苯基蒽。 Φ_x 为单晶球状碳纳米粒子的相对荧光量子效率。 Φ_s 为9,10-二苯基蒽的量子效率。F为荧光光谱的面积。A为激发波长处的吸光度。I为激发光的强度。n为使用的溶剂的折射率。]

[0117] 在本发明中,在作为标准物质的9,10-二苯基蒽和单晶球状碳纳米粒子中,使作为测定荧光的分光荧光光度计的测定条件的激发光的带通宽、荧光带通宽、扫描速度、数据导入间隔、测定灵敏度全部恒定,以及使用了作为同一溶剂的THF,因此式(1)中的(I_s/I_x) (n_x^2/n_s^2)为1.0。因此,根据单晶球状碳纳米粒子的THF分散液和9,10-二苯基蒽的THF溶液中的各个荧光光谱的面积和测定时的吸光度的值算出。

[0118] (紫外可见:UV-vis吸收光谱测定)

[0119] 单晶球状碳纳米粒子的UV-vis(紫外-可见)吸收光谱使用紫外可见近红外分光光度计(制品名:V-770,日本分光制)。测定范围为200nm~900nm,取样速率为0.2nm,将测定速度设为低速而测定。在测定中,使用厚10mm的液体用石英池。为了计算单晶球状碳纳米粒子的相对荧光量子效率,以波长300nm~400nm的吸光度成为0.05以下的方式用THF稀释测定。在同样的测定条件下测定9,10-二苯基蒽的THF溶液的吸光度。

[0120] (圆形成度)

[0121] 作为评价单晶球状碳纳米粒子的球状的指数,如下所述算出圆形成度。就单晶球状碳纳米粒子的圆形成度而言,将采用TEM观察得到的图像使用TEM用图像软件iTEM(Olympus Soft Imaging Solutions GmbH制),近似为椭圆。接着,由TEM图像解析软件的解析结果,求出作为单晶球状碳纳米粒子的投影图像的椭圆的长径(D)、周长(Z)和面积(S)。使用周长(Z)和面积(S)的值,算出 $4\pi S/Z^2$,设为圆形成度。圆形成度的值越接近1,粒子越接近球形,在粒子形状为正球的情况下,圆形成度最大成为1。

[0122] 另外,求出椭圆的长径(D)的平均值,设为平均粒径。就测定而言,对于独立的单晶球状硅纳米粒子50个算出。

[0123] (X射线衍射:XRD)

[0124] 在X射线衍射(XRD)测定中,使用粉末X射线衍射测定装置EMPYREAN(スペクトリス株式会社マルバーンパナリティカル事业部制)。测定条件为测定范围:10~100[°2θ]、Cu对阴极、管电压45kV、管电流40mA、扫描速度0.013°/min。

[0125] (拉曼散射光谱测定)

[0126] 单晶球状碳纳米粒子的拉曼散射光谱使用日本分光制PR-1wパームトップ拉曼分光光度计测定。激发激光的波长为785nm,激光的输出功率为5mW,3cm⁻¹/像素,测定波数为200cm⁻¹~3000cm⁻¹。

[0127] 实施例1

[0128] 实施例1中,将作为原料的四氯化碳(CCl₄)的THF溶液(单晶球状碳纳米粒子原料液)使用金属锂的萘溶解THF溶液(单晶球状碳纳米粒子还原液)还原,制造单晶球状碳纳米粒子。

[0129] 在表1中示出实施例1-1~实施例1-4的配方。

[0130] [表1]

[0131]

	第一流体 (A液) (单晶球状碳纳米粒子还原液)				第二流体 (B液) (单晶球状碳纳米粒子原料液)	
	原料	[摩尔/L]	原料	[摩尔/L]	原料	[摩尔/L]
实施例 1-1~ 实施例 1-4	Li	0.4	C ₁₀ H ₈	0.4	CCl ₄	0.1

[0132] 实施例1中使用的溶剂为残留水分10ppm以下的超脱水四氢呋喃(富士胶片和光纯药株式会社)。在氩气氛的手套箱内,调制单晶球状碳纳米粒子还原液(A液)和单晶球状碳纳米粒子原料液(B液)。具体地,就A液单晶球状碳纳米粒子还原液而言,在调液温度-5°C、使萘以成为0.4摩尔/L的方式溶解的THF溶液中,将金属锂以成为0.4摩尔/L的浓度的方式用玻璃涂覆磁性搅拌器溶解,制成调制液。同样地,将作为B液的单晶球状碳纳米粒子原料的四氯化碳溶解于THF后,用玻璃涂覆磁性搅拌器搅拌至少60分钟。对于表1中记载的化学式、缩写所示的物质,CCl₄为四氯化碳(关东化学株式会社),Li为金属锂(キシダ化学株式会社),C₁₀H₈为萘(关东化学株式会社)。

[0133] A液中的萘阴离子的生成通过IR吸收光谱确认。

[0134] 图1c表示从只将萘溶解的THF溶液的IR吸收光谱减去THF的IR吸收光谱的结果。图1b表示从金属锂溶解萘THF溶液的IR吸收光谱减去作为溶剂的THF的IR吸收光谱的结果。图1a为以使图1c的1508cm⁻¹的IR吸收光谱的强度与图1b的1508cm⁻¹的吸光度一致的方式对图1c的IR吸收光谱的强度修正、从图1b的IR吸收光谱减去图1c的IR吸收光谱而求出的结果。图1a中确认的1488cm⁻¹和1183cm⁻¹的峰表示通过金属锂溶解而生成的电子向萘的LUMO移动从而生成萘阴离子。

[0135] 由于A液的还原力的变化,使制造的单晶球状碳粒子的粒径分布。因此,优选确认还原力。特别地,1183cm⁻¹的吸收峰陡峭,能够作为单独峰测定,由于该吸收峰强度的降低,清楚地判断还原力,如果还原力降低,确认该吸收峰强度大幅地降低。

[0136] 作为耦合芳族化合物,使用联苯或蒽的情况下,分别在1160cm⁻¹和1175cm⁻¹确认了A液中的联苯或蒽的阴离子。这些耦合芳族化合物的还原力的降低也通过各自的吸收峰强度判断。

[0137] 其次,使用根据本申请的申请人的专利文献6中记载的流体处理装置,将调制的单晶球状碳纳米粒子还原液(A液)和单晶球状碳纳米粒子原料液(B液)混合。其中,所谓专利文献6中记载的流体处理装置,为该公报的图1(A)中记载的装置,使用将第二导入部的开口部d2形成为环状的盘即为包围处理用面2的中央的开口的同心圆状的圆环形状的装置。具体地,边将作为A液的单晶球状碳纳米粒子还原液或单晶球状碳纳米粒子原料液从第一导入部d1导入处理用面1与2间,使处理用部10以转数500rpm~5000rpm运转,边将作为B液的单晶球状碳纳米粒子原料液或单晶球状碳纳米粒子还原液内与作为A液输送的液体不同的另一液体从第二导入部d2导入处理用面1与2间,将单晶球状碳纳米粒子原料液与单晶球状碳纳米粒子还原液在薄膜流体中混合,在处理用面1与2间,使单晶球状碳纳米粒子析出。将包含单晶球状碳纳米粒子的排出液从流体处理装置的处理用面1与2间排出。排出的单晶球状碳纳米粒子分散液经由容器回收到烧杯中。

[0138] 在表2中示出实施例1的流体处理装置的运转条件。表2所示的A液与B液的导入温度(送液温度)和导入压力(送液压力)使用在通过处理用面1与2间的密封的导入路(第一导入部d1和第二导入部d2)内设置的温度计和压力计测定,表2所示的A液的导入温度为第一导入部d1内的导入压力下的实际的A液的温度,同样地,B液的导入温度为第二导入部d2内的导入压力下的实际的B液的温度。

[0139] [表2]

	盘转速 [rpm]	导入液量 (送液液量) [mL/min]		导入温度 (送液温度) [°C]		导入压力 (送液压力) [MPaG]	
		A液	B液	A液	B液	A液	B液
[0140] 实施例 1-1	5000	20	20	17	23	0.1	0.1
实施例 1-2	3500						
实施例 1-3	2100						
实施例 1-4	700						

[0141] 由从流体处理装置排出、回收至烧杯中的单晶球状碳纳米粒子分散液,制作湿滤饼样品。作为制作方法,按照常规方法进行,将排出的单晶球状碳纳米粒子分散液回收,从该回收液将单晶球状碳纳米粒子离心分离(30190G、2小时)、沉降,将上清液分离。然后,反复进行THF中的超声波清洗和沉降,将最终得到的单晶球状碳纳米粒子在-0.10MPaG、25°C下干燥20小时,制成干燥粉体。

[0142] 图2表示实施例1-1的单晶球状碳纳米粒子的TEM观察图像。对于实施例1-2~实施例1-4的单晶球状碳纳米粒子,也确认了同样的结果。由于在一方向上观察到晶格条纹,因此确认为单晶。

[0143] (C-H键)

[0144] 图3表示实施例1-2的单晶球状碳纳米粒子的IR光谱测定结果中的对于波数 2700cm^{-1} ~ 3050cm^{-1} 的区域测定的结果。 2855cm^{-1} 的吸收和 2920cm^{-1} 的吸收峰归属于C-H键的伸缩振动,因此确认了单晶球状碳纳米粒子被氢化。对于实施例1-1、实施例1-3和实施例1-4也同样地确认。

[0145] 图4表示实施例1-2的单晶球状碳纳米粒子的IR光谱测定结果中的对于波数 900cm^{-1} ~ 1900cm^{-1} 的区域测定后进行了波形分离的结果。示出波形分离后的各带的峰波数以及在括号内示出相对面积比。波形分离使用内置于FT/IR-6600的波形分离软件进行。

[0146] (C-O键)

[0147] 图4的IR光谱通过波形分离,被10等分, 1000cm^{-1} ~ 1100cm^{-1} 的波数区域中的吸收归属于C-O键。相对于在该波数区域中波形分离的带9和带10的总面积的比例(C-O键的比率)成为10.7%。C-O键的比率优选2%以上且15%以下,这是因为,如果不到2%,则单晶球状碳纳米粒子在水溶液中的分散变得困难,另外,如果超过15%,则单晶球状碳纳米粒子的圆形成度成为0.9以下,与球状的差距增大,从而具有招致相对荧光量子效率的降低的不利情况。

[0148] 就单晶球状碳纳米粒子的C-O键而言,在通过还原反应在四氢呋喃(THF)中残留水分10ppm以下而规定的等级的超脱水THF中制造单晶球状碳纳米粒子时,常常能够采用管理到10ppm以下的水分而生成。由于刚还原反应后,石墨烯层容易反应,因此能够利用一定的水分产生的平稳的氧化反应,保护单晶球状碳纳米粒子。通过这样保护单晶球状碳纳米粒子表面,能够抑制清洗回收作业时的氧化导致的波动。该清洗回收需要基本上暂时用THF溶剂将残留有机物溶解、然后进行纯水清洗,该清洗回收作业时一些氧化反应进行。

[0149] (C-N键)

[0150] C-N键通过在单晶球状碳纳米粒子的清洗回收作业中暴露于大气气氛而与未被氧保护的石墨烯层的最表面反应从而生成。C-N键由于在单晶球状碳纳米粒子的还原反应中

没有使用包含氮的原料、溶剂,因此在单晶球状碳纳米粒子的反应后生成,因此对氮的单晶球状碳纳米粒子的荧光特性没有造成大的影响,但氮导致的缺陷的终止也成为可能。在图4的IR光谱中,C-N键在 $1300\text{cm}^{-1} \sim 1400\text{cm}^{-1}$ 的波数区域具有吸收,因此相当于峰波数 1357cm^{-1} 的带7,相对面积比率(C-N键的比率)为6.2%。C-N键与C-O键都具有将石墨烯层的碳原子的结合切断的缺陷终止的效果,因此C-N键的比率优选10%以下。就该C-N键而言,在C-O键将碳原子结合缺陷终止的情况下,可未检测出。

[0151] 图3中确认的单晶球状碳纳米粒子的C-H键能够使单晶球状碳纳米粒子表面疏水化,因此单晶球状碳纳米粒子在有机溶剂中能够良好地分散。但是,根据图4的结果,确认了由于C-O键共存,对于水系的溶剂的分散性也成为可能。

[0152] 图5表示实施例1-3的单晶球状碳纳米粒子的荧光光谱。是将在各个激发波长得到的荧光光谱的最大强度设为1.0而归一化的荧光光谱,是使激发波长在 $320\text{nm} \sim 580\text{nm}$ 每 20nm 变化的结果。由图4的结果确认了实施例1-3的单晶球状碳纳米粒子的荧光根据激发波长,在 $400\text{nm} \sim 600\text{nm}$ 显示出极大峰。

[0153] 图6为基于图5的结果制作的、表示激发波长与荧光峰值波长的关系的图。表示实施例1-3的单晶球状碳纳米粒子的荧光峰值波长的激发波长依赖性。已知如果单晶球状碳纳米粒子的粒径增加,则荧光峰值波长向长波长侧移动,从而判断得到了来自单晶球状碳纳米粒子的粒径略微增加的纳米粒子的荧光。

[0154] 该单晶球状碳粒子中的荧光峰值波长的变化在上述(A)~(C)的3个机理中的(A)量子效应中说明。即,认为就单晶球状碳纳米粒子的荧光峰值波长而言,由于随着单晶球状碳纳米粒子的粒径减小,带隙增加,因此荧光峰值波长向短波长侧迁移,是基于(A)量子效应的机理的结果。另外,认为本发明的单晶球状碳纳米粒子没有进行烷基、氨基等的表面改性,上述3个机理中的(B)表面改性的机理不存在,因此利用基于氧结合于单晶球状碳粒子的(C)经由氧的机理和(A)量子效应的机理产生的协同效应,产生了荧光。

[0155] 图7表示实施例1-3的单晶球状碳纳米粒子的拉曼散射光谱。

[0156] 作为比较,示出将石墨坍塌进行了乳钵粉碎的粒子的拉曼散射光谱。石墨的拉曼散射光谱只在 1650cm^{-1} 至 1550cm^{-1} 的波数区域示出称为 I_G 带的峰,在石墨烯层的结合紊乱、在石墨中产生了缺陷的情况下,在 1300cm^{-1} 至 1450cm^{-1} 出现称为 I_D 带的峰,因此也能够利用两者的光谱强度比即 I_D/I_G 的值进行碳材料的缺陷的预估。图6为将各个碳粒子的 I_G 带的强度设为100、将 I_D 带的强度相对比较的结果,确认了实施例1-3中制造的单晶球状碳粒子的 I_D/I_G 比成为0.23,键缺陷少。

[0157] 图8表示实施例1-1、1-2、1-4的单晶球状碳粒子的XRD图案。石墨晶体呈现由具有 sp^2 杂化轨道的碳原子构成的C=C键形成了平面层的石墨烯层在c轴方向上层叠的结构,作为晶系,在六方晶的石墨中,作为空间晶格,能够形成简单晶格和菱面体晶格。衍射角度 2θ 为 42.2° 和 44.6° 的峰通过六方晶结构的简单晶格而出现, 2θ 为 43.3° 的峰通过菱面体晶格而出现。该结果在六方晶结构的单晶球状碳纳米粒子中,在空间晶格为简单晶格的情况下,如果将2层的石墨烯层设为A层和B层,意指成为了ABABAB...这样的层叠结构,在菱面体晶格中,如果将3层的石墨烯层设为A层、B层、C层,意指它们成为了ABCABCABC...这样的层叠结构。就平均晶格面间隔而言,由在衍射角度 $2\theta=44.6^\circ$ 附近和 $2\theta=43.3^\circ$ 附近确认的各个衍射峰角度,求出采用布拉格公式算出的晶格面间隔的2个值之和除以2的算术平均

值,将其对于10个试样进行测定后,算出将这些值之和除以10的值作为平均晶格面间隔。

[0158] 表3表示实施例1-1~实施例1-4的单晶球状碳纳米粒子的平均粒径、平均圆形成度、晶体结构、石墨烯层的平均晶格面间隔、采用IR光谱得到的C-O键的比率、采用拉曼散射光谱得到的 I_D/I_G 比和相对荧光量子效率。

[0159] [表3]

	平均粒径 [nm]	平均圆形成度	空间晶格	平均晶格面 间隔[pm]	IR C-O键 比率[%]	拉曼 I_D/I_G	相对荧光量子 效率[%]
实施例1-1	5.2	0.94	简单+ 菱面体	203	6.3	0.23	15
实施例1-2	6.2	0.93	简单+ 菱面体	204	7.2	0.42	14
实施例1-3	7.6	0.93	简单+ 菱面体	204	7.9	0.83	14
实施例1-4	8.1	0.91	简单+ 菱面体	205	8.5	1.0	12

[0160]

[0161] 比较例1

[0162] 比较例1的配方与表1所示的实施例1相同,如表4所示,将盘转速降低至600rpm和500rpm,制造单晶球状碳纳米粒子。表5表示得到的单晶球状碳粒子的结果。通过使盘转速成为不到700rpm的低速,从而在晶体结构上没有发现变化,但平均圆形成度成为不到0.9, I_D/I_G 比比1.0增加,缺陷比实施例1增大,从而相对荧光量子效率成为5%以下的低值。

[0163] [表4]

	盘转速 [rpm]	导入液量 (送液液量) [mL/min]		导入温度 (送液温度) [°C]		导入压力 (送液压力) [MPaG]	
		A液	B液	A液	B液	A液	B液
比较例1-1	600	20	20	17	23	0.1	0.1
比较例1-2	500						

[0164]

[0165] [表5]

	平均粒径 [nm]	平均圆形成度	空间晶格	平均晶格面 间隔[pm]	IR C-O键 比率[%]	拉曼 I_D/I_G	相对荧光量子 效率[%]
比较例1-1	10.2	0.87	简单+ 菱面体	205	10.2	1.35	3
比较例1-2	11.2	0.85	简单+ 菱面体	206	11.5	1.67	3

[0166]

[0167] 实施例2

[0168] 实施例2中,将单晶球状碳纳米粒子还原液设为不到0°C的-10°C和10°C,示出使盘转速为5000rpm和3500rpm制作时的单晶球状碳纳米粒子的结果。单晶球状碳纳米粒子还原液与单晶球状碳纳米粒子原料液组成与实施例1相同,在表1所示的条件下制造。表6表示实施例2的制造条件,得到的单晶球状碳纳米粒子的结果如表7所示。在实施例2中制造的单晶球状碳纳米粒子中,A液单晶球状碳纳米粒子还原液的温度越低,平均粒径越变小,相对荧光量子效率成为10%以上。

[0169] [表6]

	盘转速 [rpm]	导入液量 (送液液量) [mL/min]		导入温度 (送液温度) [°C]		导入压力 (送液压力) [MPaG]	
		A液	B液	A液	B液	A液	B液
[0170] 实施例 2-1	5000	20	20	-10	23	0.1	0.1
实施例 2-2	3500						
实施例 2-3	5000			10			
实施例 2-4	3500						

[0171] [表7]

	平均 粒径 [nm]	平均 圆形度	空间晶格	平均晶格面 间隔[pm]	IR C-O键 比率[%]	拉曼 I_D/I_G	相对荧光量子 效率[%]
[0172] 实施例 2-1	4.2	0.94	简单+ 菱面体	203	6.9	0.56	10
实施例 2-2	5.5	0.93	简单+ 菱面体	205	8.4	0.94	10
实施例 2-3	4.9	0.95	简单+ 菱面体	205	6.2	0.22	14
实施例 2-4	6.2	0.94	简单+ 菱面体	206	7.5	0.50	12

[0173] 比较例2

[0174] 比较例2的配方与表1所示的实施例1相同,如表8所示,将盘转数降低为700rpm,将A液单晶球状碳纳米粒子还原液的温度设为-10°C和10°C,制造单晶球状碳粒子。表9表示制造的单晶球状碳纳米粒子的结果。将盘转数降低为700rpm、将A液温度设为10°C以下制造的单晶球状碳纳米粒子的平均圆形度为不到0.9,利用拉曼散射光谱算出的表示缺陷的存在比的 I_D/I_G 比高达1.0以上,从而相对荧光量子效率成为5%以下的低值。

[0175] [表8]

	盘转速 [rpm]	导入液量 (送液液量) [mL/min]		导入温度 (送液温度) [°C]		导入压力 (送液压力) [MPaG]	
		A液	B液	A液	B液	A液	B液
[0176] 比较例 2-1	700	20	20	-10	23	0.1	0.1
比较例 2-2	700			10			

[0177] [表9]

	平均 粒径 [nm]	平均 圆形度	空间晶格	平均晶格面 间隔[pm]	IR C-O键 比率[%]	拉曼 I_D/I_G	相对荧光量子 效率[%]
[0178] 比较例 2-1	6.8	0.88	简单+ 菱面体	206	6.9	1.48	2
比较例 2-2	7.2	0.89	简单+ 菱面体	206	8.4	1.25	4

[0179] 实施例3中,A液与B液的配方与表1相同,使B液单晶球状碳纳米粒子原料液与A液单晶球状碳纳米粒子还原液的流量比变化,制作单晶球状碳纳米粒子。表10表示单晶球状碳纳米粒子的制造条件。表11表示得到的单晶球状碳纳米粒子的结果。

[0180] [表10]

[0181]	盘转速 [rpm]	导入液量 (送液液量) [mL/min]		导入温度 (送液温度) [°C]		导入压力 (送液压力) [MPaG]	
		A液	B液	A液	B液	A液	B液
实施例 3-1	5000	40	40	17	23	0.1	0.1
实施例 3-2			20				
实施例 3-3			10				

[0182] [表11]

[0183]	平均 粒径 [nm]	平均 圆形度	空间晶格	平均晶格面 间隔[pm]	IR C-O键 比率[%]	拉曼 I_D/I_G	相对荧光量子 效率[%]
实施例 3-1	5.2	0.94	简单+ 菱面体	209	5.2	0.32	15
实施例 3-2	5.0	0.93	菱面体	209	4.6	0.95	15
实施例 3-3	4.8	0.93	菱面体	210	4.3	1.0	17

[0184] 图9表示基于实施例3中得到的单晶球状碳纳米粒子的XRD图案。在实施例3-1中,发现基于六方晶、菱面体的空间晶格的衍射角度 2θ 为 43.25° 的衍射峰和基于六方晶、简单晶格的为 44.6° 的衍射峰。在实施例3-2和实施例3-3中,发现基于空间晶格为菱面体晶格的衍射角度 2θ 为 43.25° 的衍射峰,得到了几乎判断为菱面体晶格的结果。在实施例3-3中,在 43.5° 也发现峰,判断为基于菱面体晶格。

[0185] 图10表示根据实施例3-3制造的单晶球状碳纳米粒子的荧光光谱。采用激发波长240nm~360nm测定的荧光峰值波长成为420nm,得到了没有示出激发波长依赖性的结果。图4所示的实施例1-3的荧光峰值波长显示激发光依赖性,得到了随着激发波长成为长波长,荧光峰值波长也向长波长侧迁移的结果,这种情况下的单晶球状碳纳米粒子的结构如图7所示,相当于为六方晶、简单晶格与菱面体晶格混杂的情况。在实施例3-3中,得到了只是菱面体晶格的结果,认为荧光峰值波长的激发光依赖性的差异基于单晶球状碳粒子的空间晶格的差异。

[0186] 在单晶球状碳纳米粒子的制造中,A液单晶球状碳纳米粒子还原液流量比B液单晶球状碳纳米粒子原料液流量多,结果示出通过提高还原反应速度,通过制造大量的微小的石墨烯层,通过这些微细的石墨烯层彼此之间在c轴方向上层叠,从而能够制造更小的单晶球状碳纳米粒子。通过这样A液单晶球状碳纳米粒子还原液流量比B液单晶球状碳纳米粒子原料液流量多,从而能够得到荧光光谱的对称性改善、荧光光谱半峰全宽为70nm的窄的色纯度高的荧光。

[0187] 产业上的可利用性

[0188] 采用本发明的制造方法,能够制造为单晶、球状的单晶球状碳纳米粒子,制造的单晶球状碳纳米粒子由于为不具有降低荧光效率的晶界的单晶,因此通过采用从紫外线的到可见光的宽波长的光的激发能够以高荧光量子效率产生荧光,能够使目前为止已知的碳纳米粒子的荧光量子效率增加10%以上。另外,本发明的单晶球状碳纳米粒子不具有由镉、硒、碲等形成的化合物半导体具有的对生物体的毒性,因此能够在药物递送中使用。进而,采用本发明的制造方法制造的单晶球状碳纳米粒子为球状,因此能够高密度地填充太阳能

电池、二次离子电池的电极材料等,能够作为锂离子电池的负极、太阳能电池的电极材料使用。

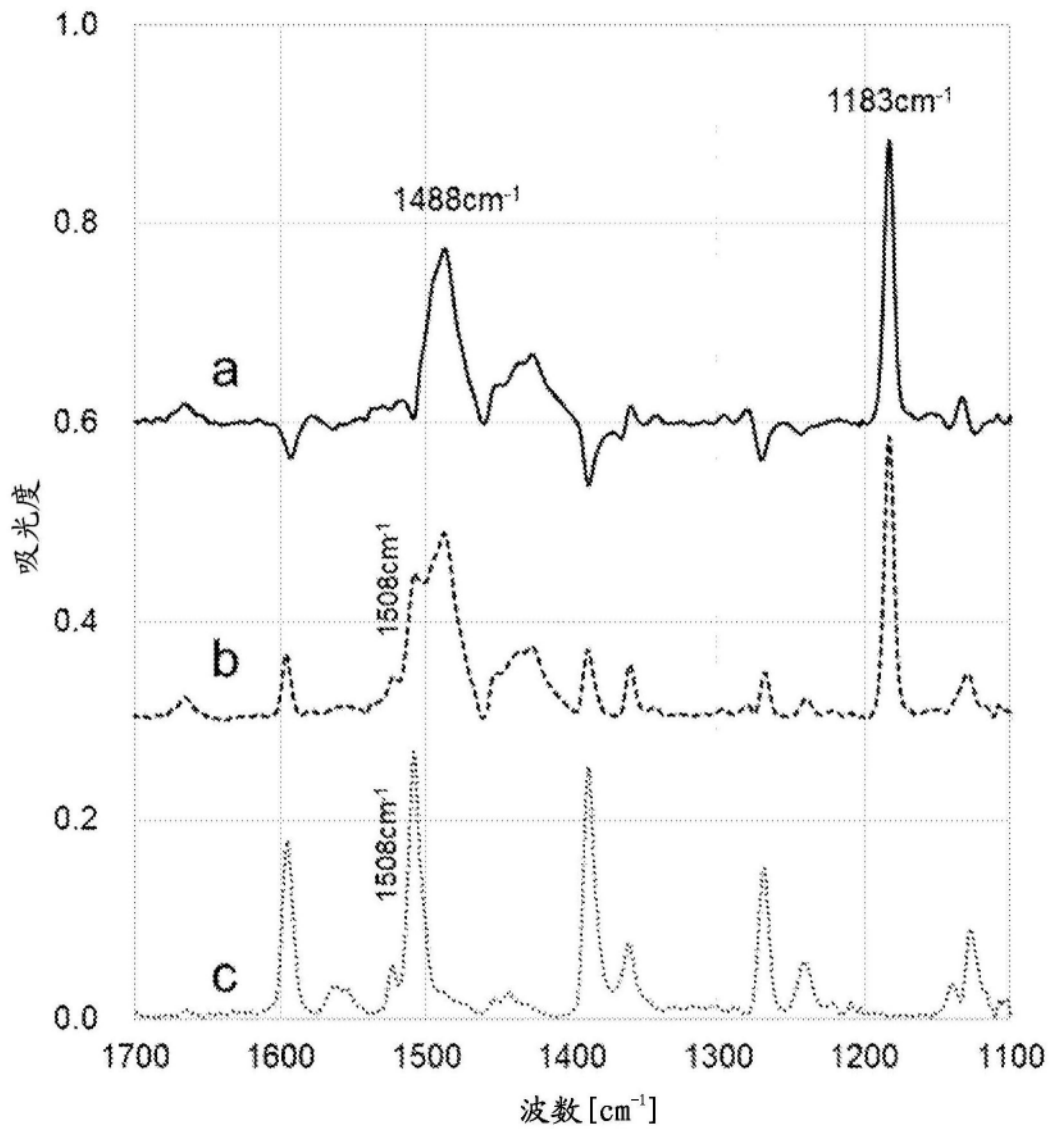


图1

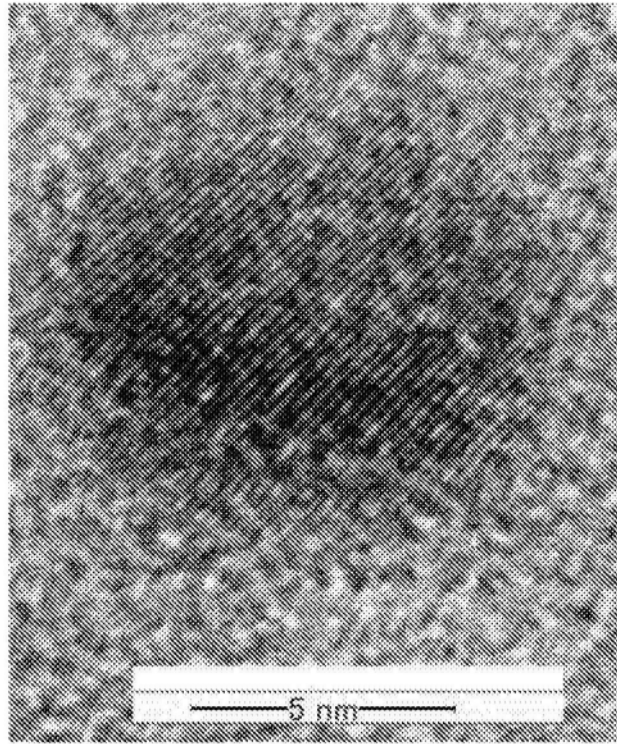


图2

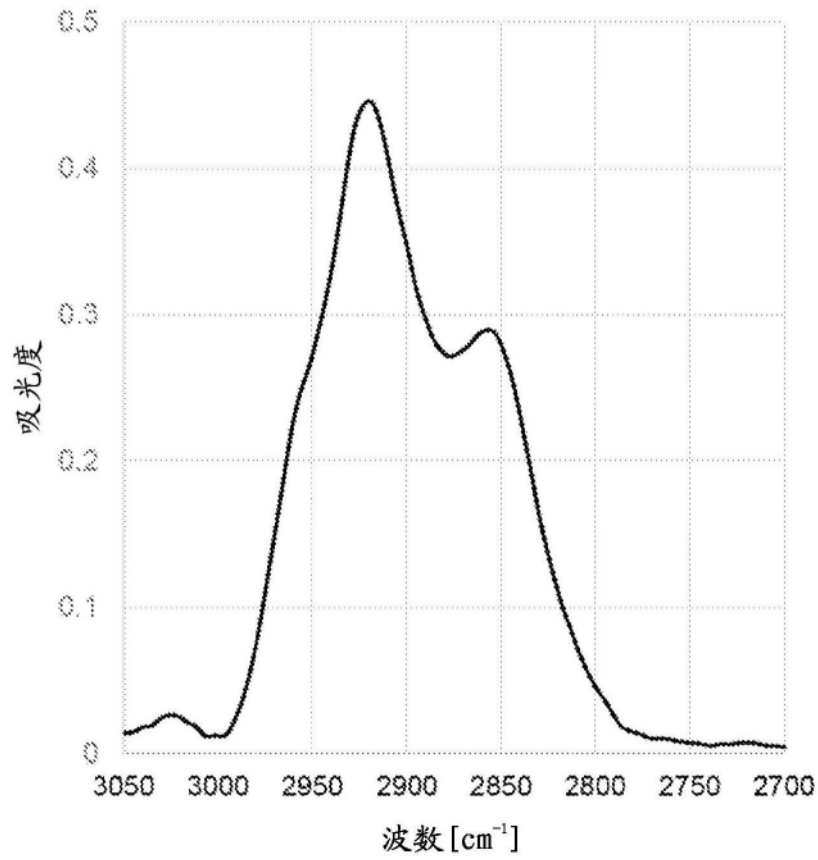


图3

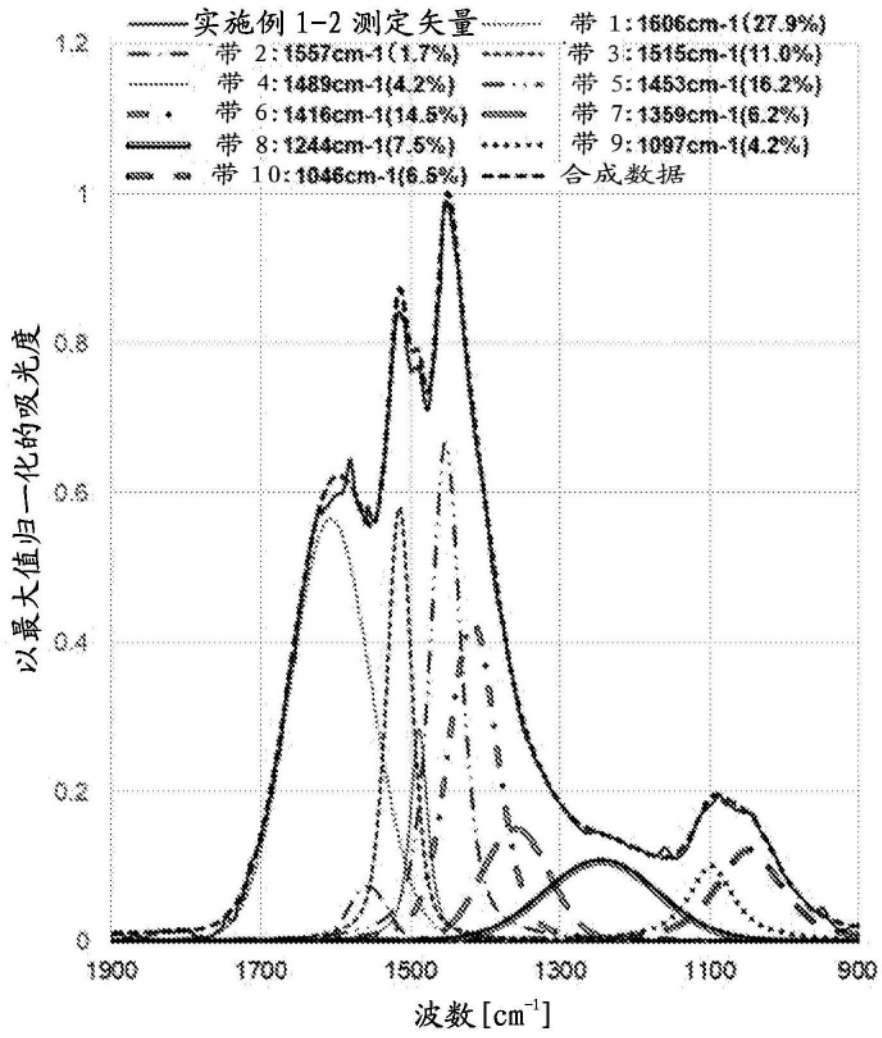


图4

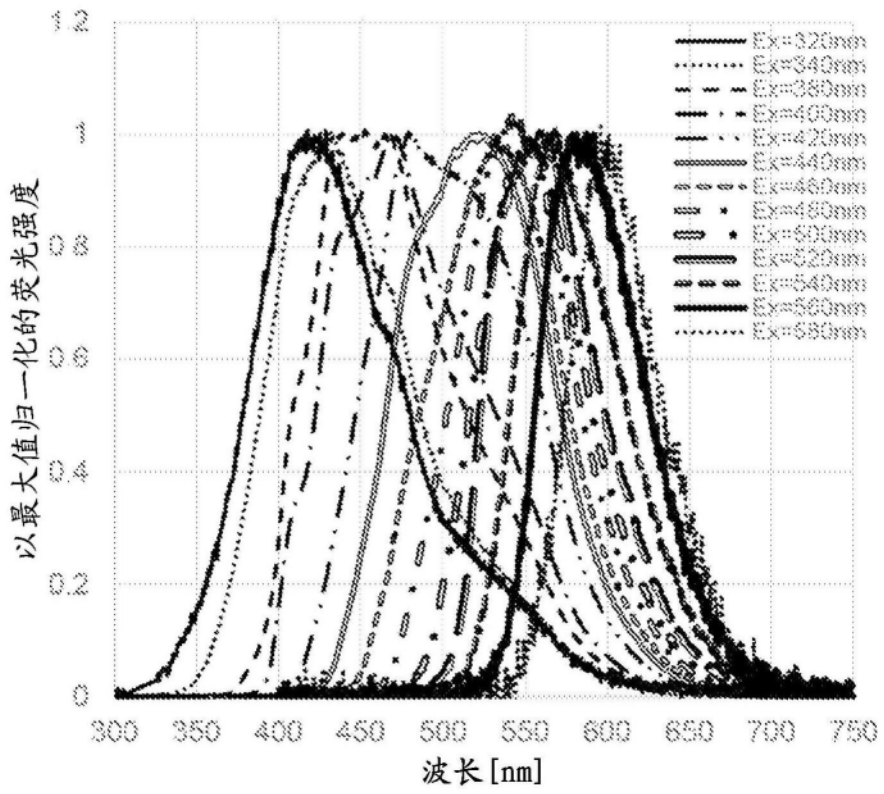


图5

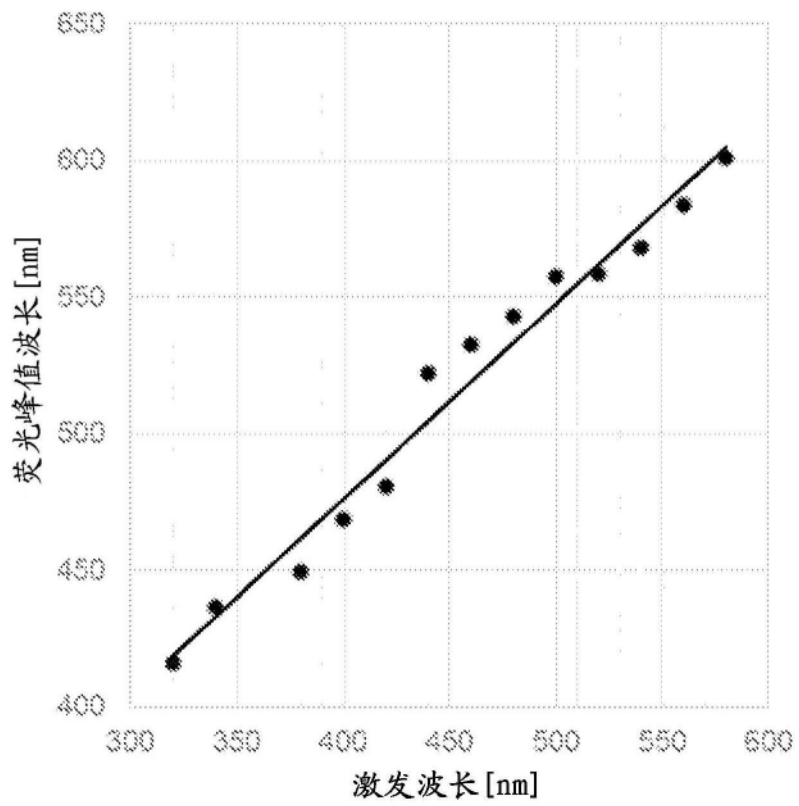


图6

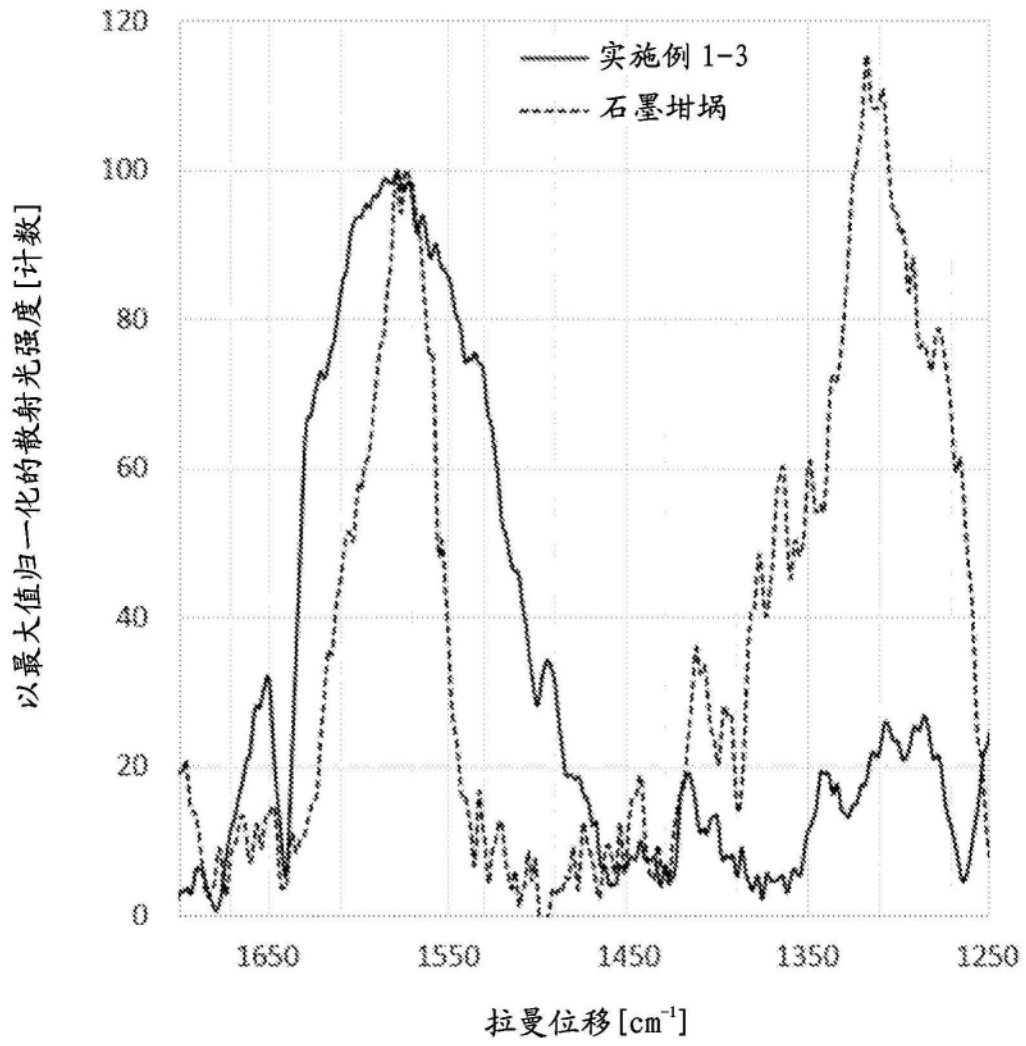


图7

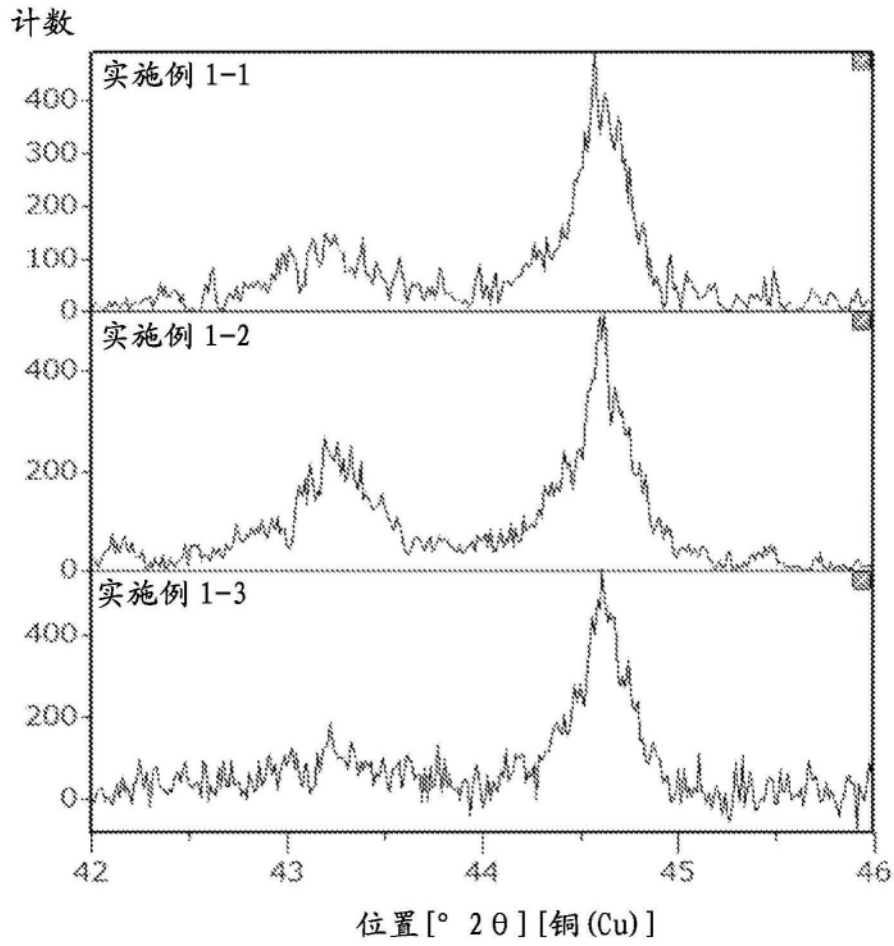


图8

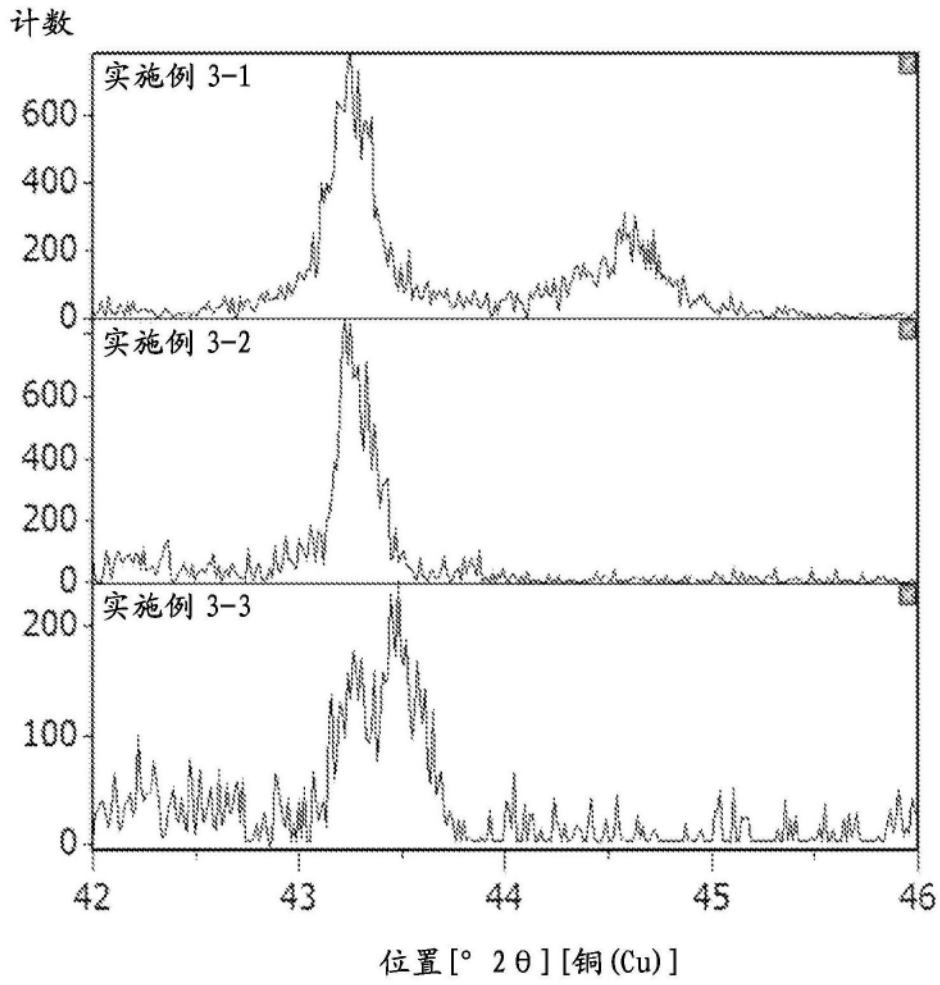


图9

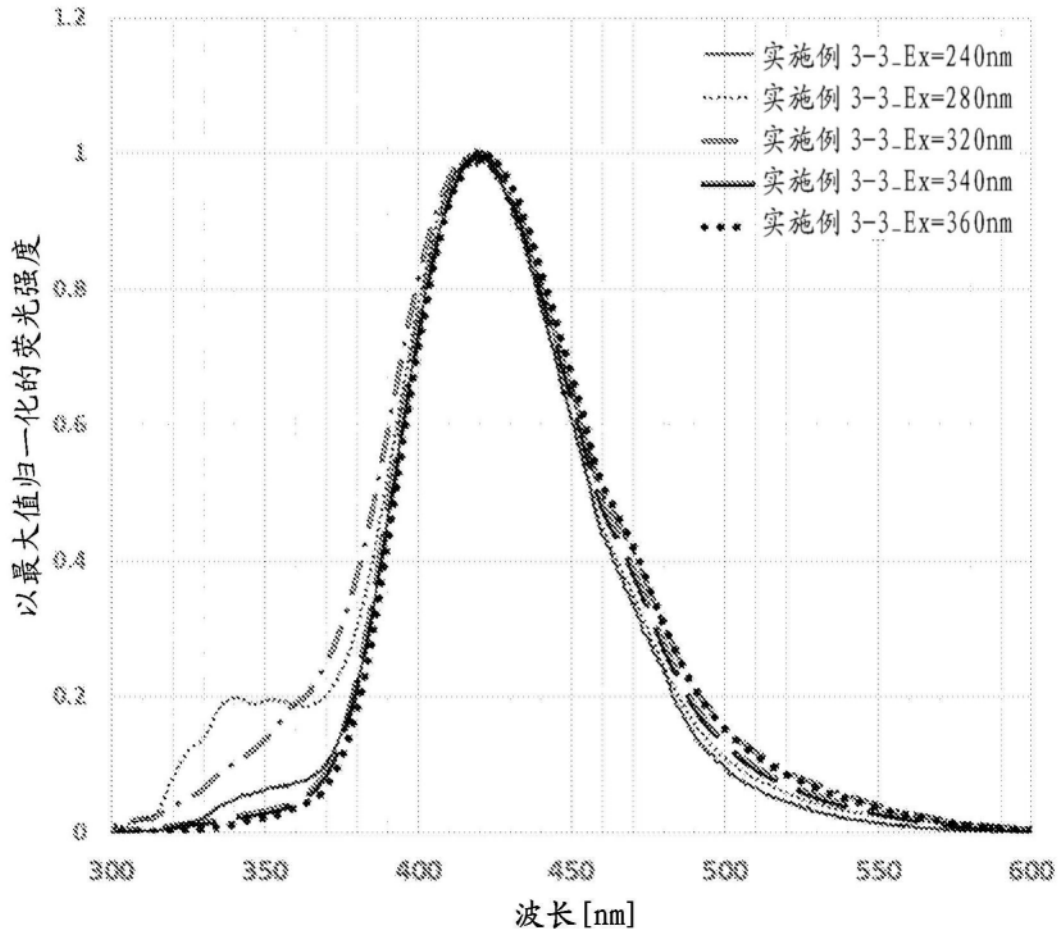


图10