

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-525997
(P2016-525997A)

(43) 公表日 平成28年9月1日(2016.9.1)

| | | |
|-----------------------------|-----------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
| CO1B 31/02 (2006.01) | CO1B 31/02 IO1Z | 4G146 |
| B82Y 40/00 (2011.01) | B82Y 40/00 ZNM | |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2016-512070 (P2016-512070) | (71) 出願人 | 501105635 ウィリアム・マーシュ・ライス・ユニバーシティ アメリカ合衆国テキサス州77843, ヒューストン, メイン・ストリート 6100 |
| (86) (22) 出願日 | 平成26年5月2日 (2014.5.2) | (74) 代理人 | 100140109 弁理士 小野 新次郎 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成27年12月14日 (2015.12.14) | (74) 代理人 | 100075270 弁理士 小林 泰 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2014/036604 | (74) 代理人 | 100101373 弁理士 竹内 茂雄 |
| (87) 国際公開番号 | W02014/179708 | (74) 代理人 | 100118902 弁理士 山本 修 |
| (87) 国際公開日 | 平成26年11月6日 (2014.11.6) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 61/818,800 | | |
| (32) 優先日 | 平成25年5月2日 (2013.5.2) | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 石炭とコークスからグラフェン量子ドットを生成する方法

(57) 【要約】

幾つかの態様において、本開示は、炭素源（例えば、石炭、コークスおよびこれらの組み合わせ）を酸化剤に曝露することによって、この炭素源からグラフェン量子ドットを製造する方法に関する。幾つかの態様において、本開示の方法は、形成したグラフェン量子ドットを酸化剤から分離する工程をさらに含む。幾つかの態様において、本開示の方法は、形成したグラフェン量子ドットを還元する工程をさらに含む。幾つかの態様において、本開示の方法は、グラフェン量子ドットの量子の収率を向上させる工程をさらに含む。さらなる態様において、本開示の方法は、炭素源を選択することによって、形成されるグラフェン量子ドットの直径を制御する工程も含む。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは、それらの端部に酸素の付加物または非晶質炭素の付加物を含む。

【選択図】 図 1

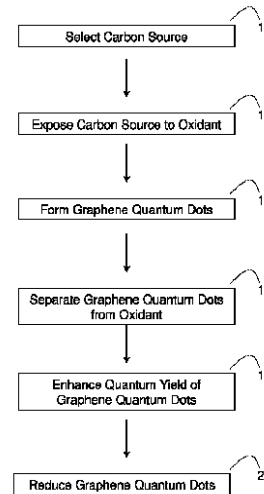


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

炭素源を酸化剤に曝露することを含む、炭素源からグラフェン量子ドットを製造する方法であって、

炭素源が、石炭、コークスおよびこれらの組み合わせからなる群から選択され、曝露することによってグラフェン量子ドットが形成される、上記方法。

【請求項 2】

炭素源が石炭を含んでなり、石炭が、無煙炭、瀝青炭、亜瀝青炭、変性瀝青炭、アスファルテン、アスファルト、泥炭、亜炭、ボイラー用炭、石化油、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

炭素源がコークスを含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

炭素源が瀝青炭を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

炭素源が無煙炭を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

酸化剤が酸を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

酸が、硫酸、硝酸、リン酸、次亜リン酸、発煙硫酸、塩酸、オレウム、クロロスルホン酸、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

酸化剤が、硫酸と硝酸の混合物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

酸化剤が、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム、次亜リン酸、硝酸、硫酸、過酸化水素、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

酸化剤が、過マンガン酸カリウム、硫酸および次亜リン酸の混合物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

曝露することが酸化剤の存在下で炭素源を音波処理することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

曝露することが酸化剤の存在下で炭素源を加熱することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

加熱が少なくとも約 100 の温度において行われる、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

加熱が約 100 から約 150 までの範囲の温度において行われる、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

形成したグラフェン量子ドットを酸化剤から分離する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

分離することが、形成したグラフェン量子ドットを含む溶液を中和すること、その溶液をろ過すること、および、溶液を透析することを含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

グラフェン量子ドットの量子の収率を向上させる工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 18】

向上させる工程が、グラフェン量子ドットの水熱処理、1種以上の塩基を用いるグラフェン量子ドットの処理、1種以上の水酸化物を用いるグラフェン量子ドットの処理、1種以上のドーパントを用いるグラフェン量子ドットの処理、およびこれらの処理の組み合わせによって行われる、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

向上させる工程が、グラフェン量子ドットの水熱処理によって行われる、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 20】

形成したグラフェン量子ドットを還元する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 21】

還元工程が、形成したグラフェン量子ドットを還元剤に曝露することを含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

還元剤が、ヒドラジン、ホウ水素化ナトリウム、熱、光、硫黄、硫化ナトリウム、硫化水素ナトリウム、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 23】

形成されるグラフェン量子ドットが約 1 nm から約 50 nm までの範囲の直径を有する、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 24】

炭素源が瀝青炭であり、形成されるグラフェン量子ドットが約 1 nm から約 5 nm までの範囲の直径を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 25】

炭素源が無煙炭であり、形成されるグラフェン量子ドットが約 10 nm から約 50 nm までの範囲の直径を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 26】

炭素源がコークスであり、形成されるグラフェン量子ドットが約 2 nm から約 10 nm までの範囲の直径を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 27】

形成されるグラフェン量子ドットの直径を制御する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 28】

制御工程が、炭素源を選択することを含む、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

選択される炭素源が瀝青炭であり、形成されるグラフェン量子ドットが約 1 nm から約 5 nm までの範囲の直径を有する、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

選択される炭素源が無煙炭であり、形成されるグラフェン量子ドットが約 10 nm から約 50 nm までの範囲の直径を有する、請求項 28 に記載の方法。

40

【請求項 31】

選択される炭素源がコークスであり、形成されるグラフェン量子ドットが約 2 nm から約 10 nm までの範囲の直径を有する、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 32】

形成されるグラフェン量子ドットが結晶質の六方晶構造を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 33】

形成されるグラフェン量子ドットが単一の層を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 34】

形成されるグラフェン量子ドットが複数の層を有する、請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 35】

形成されるグラフェン量子ドットが約 2 の層から約 4 の層までを有する、請求項 34 に記載の方法。

【請求項 36】

形成されるグラフェン量子ドットが複数の官能基で官能化されている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 37】

官能基が、非晶質炭素、酸素基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル、アミン、アミド、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 36 に記載の方法。

10

【請求項 38】

形成されるグラフェン量子ドットは、端部が複数の官能基で官能化されている、請求項 36 に記載の方法。

【請求項 39】

形成されるグラフェン量子ドットは、それらの端部に酸素の付加物を含む、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 40】

形成されるグラフェン量子ドットは、それらの端部に非晶質炭素の付加物を含む、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 41】

形成されるグラフェン量子ドットが、道路ステッカー、道路標識、コーティング、衣類、塗料、写真加工材料、およびこれらの組み合わせにおいて利用される、請求項 1 に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【関連出願】

【0001】

関連出願についてのクロス・リファレンス

[0001]本出願は米国仮特許出願 61/818800 号(2013年5月2日提出)についての優先権を主張する。その出願の内容の全てが参考文献として本明細書に取り込まれる。

30

【技術分野】

【0002】

連邦政府が後援する研究についての陳述

[0002]本発明は合衆国国防総省によって認められた認可番号 FA9550-09-1-0581、合衆国国防総省によって認められた認可番号 FA9550-12-1-0035、および合衆国国防総省によって認められた認可番号 N00014-09-1-1066 の下での政府の支援を受けて成されたものである。政府は本発明に一定の権利を有する。

【背景技術】

【0003】

[0003]グラフェン量子ドット(GQD)は多くの分野で用途が見いだされる。しかし、グラフェン量子ドットを製造する現在の方法は、品質、収量および効率を含めた様々な制限を受ける。本開示はこれらの制限に対処するものである。

40

【発明の概要】

【0004】

[0004]幾つかの態様において、本開示は炭素源からグラフェン量子ドットを製造する方法に関する。幾つかの態様において、炭素源は石炭、コークスおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される。幾つかの態様において、これらの方法は炭素源を酸化剤に曝露することを含む。その曝露によってグラフェン量子ドットが形成される。

【0005】

[0005]幾つかの態様において、炭素源はコークス、瀝青炭、無煙炭、およびこれらの組

50

み合わせのうちの少なくとも一つを含む。幾つかの態様において、酸化剤は硫酸と硝酸の混合物である。

【0006】

[0006]幾つかの態様において、炭素源は酸化剤の存在下で炭素源を音波処理することによって酸化剤に曝露される。幾つかの態様において、曝露することは、酸化剤の存在下で炭素源を加熱することを含む。

【0007】

[0007]幾つかの態様において、本開示の方法は、形成したグラフェン量子ドットを酸化剤から分離する工程をさらに含む。幾つかの態様において、分離することは、形成したグラフェン量子ドットを含む溶液を中和し、その溶液をろ過し、そして溶液を透析することによって行われる。幾つかの態様において、分離することは、クロスフローろ過、水酸化ナトリウム溶液を用いる洗浄、水熱処理、およびこれらの工程の組み合わせによって行われる。

10

【0008】

[0008]幾つかの態様において、本開示の方法は、形成したグラフェン量子ドットを還元する工程をさらに含む。幾つかの態様において、還元することは、形成したグラフェン量子ドットをヒドラジン、ホウ水素化ナトリウム、熱、光、硫黄、硫化ナトリウム、硫化水素ナトリウム、およびこれらの組み合わせのような還元剤に曝露することを含む。

【0009】

[0009]幾つかの態様において、本開示の方法は、グラフェン量子ドットの量子の収率を向上させる工程も含む。幾つかの態様において、向上させることは、グラフェン量子ドットの水熱処理、1種以上の塩基（例えば、水酸化ナトリウム）を用いるグラフェン量子ドットの処理、1種以上のドーパント（微量添加剤）（例えば、 NaH_3 、 NaHS_e 、 NaH_2PO_3 ）を用いるグラフェン量子ドットの処理、およびこれらの処理の組み合わせによって行われる。

20

【0010】

[0010]さらなる態様において、本開示の方法は、形成されるグラフェン量子ドットの直径を制御する工程も含む。幾つかの態様において、制御することは炭素源を選択することを含む。例えば、幾つかの態様において、選択される炭素源は瀝青炭であり、そして形成されるグラフェン量子ドットは約1nmから約5nmまでの範囲の直径を有する。幾つかの態様において、選択される炭素源は無煙炭であり、そして形成されるグラフェン量子ドットは約10nmから約50nmまでの範囲の直径を有する。幾つかの態様において、選択される炭素源はコークスであり、そして形成されるグラフェン量子ドットは約2nmから約10nmまでの範囲の直径を有する。

30

【0011】

[0011]幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは結晶質の六方晶構造を有する。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは単一の層を有する。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは複数の層を有し、例えば、約2層ないし約4層を有する。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは、例えば、非晶質炭素、酸素基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル、アミン、アミド、およびこれらの組み合わせのような、複数の官能基で官能化されている。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは、それらの端部に酸素の付加物（addends）または非晶質炭素の付加物を含む。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】[0012]図1は炭素源からグラフェン量子ドット（GQD）を調製する方法の組立てを示す。

【図2】[0013]図2は瀝青炭から生成されるGQD（b-GQD）の合成と特徴づけに関する組立てとデータを示す。図2Aは瀝青炭の巨視的なスケールの画像と簡略的に例示するナノ構造を示す。図2Bは直径が1ミクロンから数百ミクロンまでの範囲のサイズを有

50

する粉碎した瀝青炭の走査型電子顕微鏡検査 (SEM) の画像を示す。図 2 C は b-G Q D の合成の概略図を示す。酸素化した位置は赤で示されている。図 2 D は規則的なサイズと形状の分布を示している b-G Q D の透過型電子顕微鏡検査 (TEM) の画像を示す。図 2 E は図 2 D からの典型的な b-G Q D の高解像度 TEM (HRTEM) の画像を示す。挿入図は、これらの量子ドットの結晶質の六方晶構造を示している二次元高速フーリエ変換 (2DFFT) の画像である。図 2 F は b-G Q D の原子間力顕微鏡検査 (AFM) の画像であり、1.5 nm と 3 nm の間の高さを示している。

【図 3】 [0014] 図 3 は様々な炭素源の SEM 画像を示す。図 3 A は無煙炭の SEM 画像を示し、直径が 1 ミクロンから数百ミクロンまでの範囲の不規則なサイズと形状の分布を示している。スケールバーは 1 μm である。図 3 B はコークスの SEM 画像を示し、直径が約 110 μm の常態の球状を示している。スケールバーは 300 μm である。

【図 4】 [0015] 図 4 は様々な炭素源の特徴づけに関するデータを示す。図 4 A は炭素源の X 線光電子分光法 (XPS) による調査を示す。分析結果は、無煙炭が瀝青炭とコークスよりも多くの Al と Si の含有量を有することを示している。図 4 B は炭素源の高解像度 C 1s XPS スペクトルを示し、284.4 eV のピークは C=C 二重結合に相当する。図 4 C は瀝青炭の固体状態のフーリエ変換赤外線 (ssFTIR) スペクトルを示し、表示しているように、1000、1600、1700、2922 および 3360 cm^{-1} のそれぞれにおける C-O、C=C、C=O、H-Csp³ および O-H の振動モードを示している。コークスと無煙炭についての弱い C=C および C-O の振動モードが示されている。図 4 D は炭素源のラマンスペクトルを示す。D、G、2D および 2G のピークはそれぞれ 1337、1596、2659 および 2913 cm^{-1} に相当する。

【図 5】 [0016] 図 5 は b-G Q D の特徴づけに関するデータを示す。図 5 A は 2.96 \pm 0.96 nm における b-G Q D のサイズ分布を示す。図 5 B は不十分に切断した大きなサイズの b-G Q D の TEM 画像を示し、円によって強調されているように、様々なナノメートルのサイズの結晶質の領域を示している。挿入図は、強調した領域の結晶質の六方晶構造を示す FFT パターンである。スケールバーは 10 nm である。図 5 C は b-G Q D の AFM 高さの分布を示す。

【図 6】 [0017] 図 6 は b-G Q D の特徴づけに関するデータを示す。図 6 A は b-G Q D のラマンスペクトルを示す。図 6 B は高解像度 C 1s XPS を示す。COOH に相当する新たなピークが 288.3 eV において現れている。図 6 C は ssFTIR スペクトルを示し、そこで表わしているように、様々な振動モードが示されている。

【図 7】 [0018] 図 7 は b-G Q D の TEM による特徴づけに関するデータを示す。図 7 A は TEM 画像を示す。サイズはおよそ 2 ~ 3 nm である。わずかのアウトライアー (分布から大きくはずれたもの) は十分に切断されなかったものであるが、4.5 nm よりも大きなサイズを有する。スケールバーは 10 nm である。図 7 B は b-G Q D のサイズ分布のヒストグラムを示す。

【図 8】 [0019] 図 8 は石炭と黒鉛から調製された G Q D の比較画像を示す。図 8 A における左側のピーカーには、硫酸と硝酸を用いて 100 で 24 時間酸化した瀝青炭を入れている。図 8 A における右側のピーカーは同じ条件の下で処理した黒鉛である。図 8 B は図 8 A からの処理した黒鉛の SEM 画像を示す。スケールバーは 2 mm である。図 8 C は図 8 B の高解像度の SEM 画像を示す。スケールバーは 100 μm である。図 8 D は瀝青炭を $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ で処理することによって合成された G Q D の TEM 画像を示す。スケールバーは 50 nm である。

【図 9】 [0020] 図 9 はコークスから生成した G Q D (c-G Q D) および無煙炭から生成した G Q D (a-G Q D) の TEM 画像を示す。図 9 A は c-G Q D の TEM 画像を示し、安定した丸い形状と 5.8 \pm 1.7 nm のサイズ分布を示している。図 9 B は a-G Q D の TEM 画像を示し、積層構造を示している。図 9 C は c-G Q D の HRTEM 画像を示す。挿入図は強調した領域の FFT パターンである。図 9 D は a-G Q D の HRTEM 画像を示す。挿入図は高度層状化構造と低度層状化構造の FFT パターンである。これらは両者ともに結晶質の六方晶パターンを示している。

10

20

30

40

50

【図10】[0021]図10はc-GQDとa-GQDの特徴づけに関するデータを示す。図10Aはc-GQDのサイズ分布を示す。図10Bはa-GQDのAFM画像を示す。スケールバーは100nmである。図10Cは図10Bからの高さ分布を示す。図10Dはa-GQDのサイズ分布を示す。

【図11】[0022]図11はc-GQDとa-GQDのさらなる特徴づけに関するデータを示す。図11Aはラマンスペクトルを示し、2Dと2Gのピークが酸化のために消失したことを示している。図11Bはc-GQDとa-GQDの高解像度C1s XPSを示し、カルボキシル基に相当する288.3eVでの新たな肩を示している。図11Cはc-GQDとa-GQDのssFTIRスペクトルを示し、C-O、C=OおよびO-Hの振動モードを示している。

10

【図12】[0023]図12は空気およびアルゴン(Ar)の中でのa-GQD(図12A)、b-GQD(図12B)およびc-GQD(図12C)を含めたGQDのTGAによる特徴づけを示す。

【図13】[0024]図13はGQDの光物理的な特徴づけに関するデータを示す。図13Aは345nmで励起したGQDのPL発光を示す。挿入図は黄色(a-GQD)、緑色(c-GQD)および青色(b-GQD)の蛍光(蛍光発光)を示す写真である。これらのGQD溶液の濃度は80mg/Lであり、pHは6以下であった。図13BはPL発光波長対GQDのサイズを示し、GQDが小さいほど青色へ偏移する。図13CはpH3からpH10までについて345nmで励起したb-GQDのPL発光スペクトルを示す。赤色の矢印は6から3までのpHの変化に伴う発光の赤色への偏移を示し、青色の矢印はpH7からpH10までの発光の青色への偏移を示す。図13DはpH3(上)、pH7(中)およびpH11(下)におけるb-GQDの励起と発光のコンターマップ(等高線図)を示す。

20

【図14】[0025]図14はGQDの光物理的な特徴づけに関する追加のデータを示す。図14Aは三つのタイプのGQDのUV吸収性を示し、345nmにおいて0.13の吸光度を示している。図14Bは図13Cから得られたヤブロンスキー図を示す。Aは吸収を意味する。GSは基底状態である。PLはホトルミネセンス(光ルミネセンス)である。ESは励起状態である。ICは内部転換である。nonagは非凝集状態である。agは凝集状態である。a、n、bはそれぞれ酸性、中性および塩基性を意味する。図14Cは様々な濃度におけるb-GQDのPL強度を示す。1は3mg/mLの濃度を有する出発溶液である。2は出発溶液の濃度を2回希釈して濃度を1.5mg/mLにしたことを意味する。残りの濃度は同じやり方に従う。溶液のpHは6であった。図14Dは希釈倍率に対するピーク強度と相対的な量子収率を要約したものである。ピーク強度は $y = 1 / (0.68 + 0.28x)$ に適合させた。R² = 0.97であった。標準化した量子収率は $y = (1.33 - x) / (1 - x)$ に適合させた。R² = 0.90であった。

30

【図15】[0026]図15はpH3(図15A)、pH7(図15B)およびpH11(図15C)におけるb-GQDの、時間分解したホトルミネセンスの減衰の分布を示す。図15Dはa-GQD、c-GQD、b-GQDおよびフルオレセインの光脱色特性を示す。

【図16】[0027]図16は無煙炭から生成した5gのグラフェン量子ドット(a-GQD)のガラス瓶の中にあるものの写真を示す。硫酸と硝酸を用いて30gの無煙炭の酸化によって生成したグラフェン量子ドットの全収量は5.3gであった。

40

【図17】[0028]図17はa-GQDの特徴づけに関する追加のデータを示す。図17Aはa-GQDのTEM画像を示す。図17Bはa-GQDの高解像度TEM画像を示す。挿入図のFFTパターンは黒鉛構造を示している。図17Cはa-GQDのサイズ分布を示す。

【図18】[0029]図18は514nmのレーザーの励起に伴うa-GQDのスペクトルを示す。典型的な酸化した黒鉛構造のラマンピークであるGおよびDが認められた。

【図19】[0030]図19はa-GQDのXPSスペクトルを示す。図19Aは調査の分布を示す。ナトリウムはGQDの端部における幾つかのカルボキシレートによるものと考えられる。これは酸性化によって除去できるかもしれない。図19Bはa-GQDの高解像

50

度 C 1 s X P S スペクトルであり、284.4 eV のピークは C=C 二重結合に相当する。

【図 2 0】[0031] 図 2 0 は a - G Q D の F T I R スペクトルを示す。

【図 2 1】[0032] 図 2 1 は a - G Q D の光物理的な特徴づけに関するデータを示す。図 2 1 A は a - G Q D の紫外 - 可視吸光度である。図 2 1 B は 345 nm において励起した a - G Q D のホトルミネセンス (P L) 発光である。挿入図は脱イオン水の中の 0.1 mg / mL の蛍光発光を示す写真である。

【図 2 2】[0033] 図 2 2 は水熱処理を行う前と後のグラフェン量子ドットの P L 発光のスペクトル (図 2 2 A) および吸光のスペクトル (図 2 2 B) を示す。スペクトルは、水熱処理によってグラフェン量子ドットの量子収率が増大したことを示している。

10

【発明を実施するための形態】

【0013】

[0034] 以上の概括的な説明と以下の詳細な説明は両者とも例証的なものであって説明上のものであり、特許請求の範囲に記載された主題を限定するものではない、ということが理解されるべきである。本願明細書において、特に示さない限り、単数形の語を用いているときは複数形を含み、単数形の語は「少なくとも一つのもの」であることを意味し、そして「または」を用いているときは「および/または」を意味する。さらに、「含む」という用語を用いるとき、限定的ではない。また、「要素」または「構成要素」といった用語は、特に示さない限り、一つのユニットからなる要素または構成要素と一つよりも多いユニットを含む要素または構成要素の両方を包含する。

20

【0014】

[0035] 本明細書で用いられている各節の表題は構成上の目的のものであって、説明されている主題を限定するものと解釈されるべきではない。(これらに限定されるのではないが) 特許、特許出願、記事、著作および論文を含めて本明細書中で挙げられている全ての文献または文献の一部は、それらの全体が何らかの目的でここに参考文献として明白に取り込まれる。包含される一つ以上の文献や同様の資料が本願における用語の定義と矛盾するやり方でその用語を定義している場合、本願に従うものである。

【0015】

[0036] グラフェン量子ドット (G Q D) は一般に、円板状のグラフェン組成物、例えば円板状のグラフェン酸化物を指す。グラフェン量子ドットは多くの用途が見いだされている。例えば、グラフェン量子ドットは医療画像処理のための発蛍光団として用いることができる。グラフェン量子ドットはフラーレン、グルコース、黒鉛、酸化グラフェン、カーボンナノチューブ (C N T) および炭素繊維を含めた様々な炭素をベースとする物質から合成または製作されてきた。様々な炭素源からグラフェン量子ドットを製作するために、石版印刷 (リソグラフィ) のような物理的方法も用いられてきた。例えば、グラフェンからグラフェン量子ドットをエッチングするために石版印刷が用いられてきた。

30

【0016】

[0037] しかし、グラフェン量子ドットを製作するための現行の方法は多くの制限を受けている。例えば、グラフェン量子ドットを大量に製造するためには石版印刷法は高い費用がかかり、また非現実的である。同様に、グラフェン量子ドットの製造のために利用される現行の炭素をベースとする物質は、大量になると高価である場合がある。さらに、グラフェン量子ドットを成長させる現行の方法は、形成されるグラフェン量子ドットのサイズを制御することができないだろう。従って、制御可能なやり方でグラフェン量子ドットの大量生産を行うための新たな方法が必要とされている。本開示の様々な態様はこれらの必要性に対処するものである。

40

【0017】

[0038] 幾つかの態様において、本開示は石炭、コークスおよびこれらの組み合わせのような炭素源からグラフェン量子ドットを製造する方法に関する。幾つかの態様において、それらの方法は炭素源を酸化剤に曝露することを含む。幾つかの態様において、そのような曝露によってグラフェン量子ドットが形成する。図 1 に例示する幾つかの態様において

50

、本開示の方法は次の各工程を含む：炭素源を選択すること（工程 10）、および炭素源を酸化剤に曝露し（工程 12）、それによりグラフェン量子ドットを形成すること（工程 14）。幾つかの態様において、本開示の方法は、形成したグラフェン量子ドットを酸化剤から分離する工程も含むことができる（工程 16）。幾つかの態様において、本開示の方法は、グラフェン量子ドットの量子の収率を向上させる工程も含むことができ、これは例えば、水熱処理、水酸化ナトリウム溶液を用いての洗浄、またはこれら両者によって行われる（工程 18）。幾つかの態様において、本開示の方法は、形成したグラフェン量子ドットを還元する工程も含むことができる（工程 20）。本明細書中でさらに詳細に示すように、本開示の方法では、様々なタイプとサイズのグラフェン量子ドットを制御可能なやり方で形成するために、様々なタイプの炭素源、酸化剤、量子収率の向上剤、および還元剤を利用することができる。

10

【 0 0 1 8 】

[0039]炭素源

[0040]グラフェン量子ドットを形成するために様々なタイプの炭素源を利用することができる。幾つかの態様において、炭素源は石炭である。

【 0 0 1 9 】

[0041]表 1 と表 2 に要約するように、石炭は世界中で用いられている最も手ごろで豊富かつ容易に燃えるエネルギー資源である。

【 0 0 2 0 】

【表 1】

20

| 地域 | 産出高 (100 万トン) | 消費量 (100 万トン) |
|------------|------------------|------------------|
| アジア太平洋 | 2686.3 | 2553.2 |
| 北アメリカ | 600.0 | 533.7 |
| 欧州およびユーラシア | 457.1 | 499.2 |

30

表 1. 石炭の産出と消費についての世界の三つの主要な地域

【 0 0 2 1 】

【表 2】

| 地域 | 価格 (USドル/トン) |
|----------------------|-----------------|
| 中央アパラチア 12,500 Btu | 67.27 |
| 北アパラチア 13,000 Btu, | 64.10 |
| イリノイ盆地 11,800 Btu, | 45.15 |
| パウダーリバー盆地 8,800 Btu, | 10.55 |
| ウインタ盆地 11,700 Btu | 35.85 |

40

表 2. 北アメリカにおける最近の石炭の価格

50

【 0 0 2 2 】

[0042]石炭の構造は複雑である。その単純化した組成物はオングストロームまたはナノメートルのサイズの結晶質炭素の領域を含み、それらの領域は脂肪族非晶質炭素と結合した欠陥を伴っている。石炭の化学的性質についての研究は報告されているが、石炭のオングストロームのスケールとナノスケールの結晶質の領域は、電氣的、機械的および光学的な用途におけるそれらのさらなる使用を妨げることを意味している。その結果、石炭は依然として主にエネルギー源として用いられている。

【 0 0 2 3 】

[0043]従って、石炭の構造上の性質が、石炭は燃焼によってエネルギーを生成するためにのみ有用であるという認識を生じさせている。それに対して、出願人はグラフェン量子ドットを生成するために石炭を初めて利用した。

10

【 0 0 2 4 】

[0044]グラフェン量子ドットを形成するために、炭素源として様々なタイプの石炭を利用することができる。幾つかの態様において、石炭としては、（これらに限定はされないが）無煙炭、瀝青炭、亜瀝青炭、変性瀝青炭、アスファルテン、アスファルト、泥炭、亜炭、ポイラー用炭、石化油（petrified oil）、およびこれらの組み合わせが含まれる。幾つかの態様において、炭素源は瀝青炭である。幾つかの態様において、炭素源は無煙炭である。

【 0 0 2 5 】

[0045]さらなる炭素源の使用も考えることができる。例えば、幾つかの態様において、炭素源はコークスである。幾つかの態様において、コークスはピッチから製造される。幾つかの態様において、コークスは瀝青炭から製造される。幾つかの態様において、コークスはピッチと瀝青炭から製造される。幾つかの態様において、炭素源はコークスと石炭の組み合わせである。

20

【 0 0 2 6 】

[0046]酸化剤

[0047]幾つかの態様において、グラフェン量子ドットは炭素源を酸化剤に曝露することによって形成する。グラフェン量子ドットを形成するために様々な酸化剤を利用することができる。幾つかの態様において、酸化剤には酸が含まれる。幾つかの態様において、その酸には（これらに限定はされないが）硫酸、硝酸、リン酸、次亜リン酸、発煙硫酸、塩酸、オレウム（すなわち、三酸化硫黄を溶解した硫酸）、クロロスルホン酸、およびこれらの組み合わせが含まれる。

30

【 0 0 2 7 】

[0048]幾つかの態様において、グラフェン量子ドットを形成するために利用される酸化剤は硫酸と硝酸の混合物である。幾つかの態様において、酸化剤には（これらに限定はされないが）過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム、次亜リン酸、硝酸、硫酸、過酸化水素、およびこれらの組み合わせが含まれる。幾つかの態様において、酸化剤は過マンガン酸カリウム、硫酸および次亜リン酸の混合物である。

【 0 0 2 8 】

[0049]幾つかの態様において、酸化剤は溶液のような液状媒体の形のものである。幾つかの態様において、酸化剤には陰イオンが含まれる。幾つかの態様において、酸化剤には（これらに限定はされないが）過マンガン酸塩（例えば、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウムおよび過マンガン酸アンモニウム）、塩素酸塩（例えば、塩素酸ナトリウムおよび塩素酸カリウム）、過塩素酸塩、次亜塩素酸塩（例えば、次亜塩素酸カリウムおよび次亜塩素酸ナトリウム）、次亜臭素酸塩、次亜ヨウ素酸塩、クロム酸塩、ニクロム酸塩、硝酸塩、硝酸、硫酸、クロロスルホン酸、オレウム、およびこれらの組み合わせが含まれる。より特定される態様において、酸化剤には（これらに限定はされないが）過マンガン酸カリウム、塩素酸カリウム、過酸化水素、オゾン、硝酸、硫酸、オレウム、クロロスルホン酸、およびこれらの組み合わせが含まれる。

40

【 0 0 2 9 】

50

[0050]より特定される態様において、酸化剤には酸の中に溶解する化合物が含まれる。幾つかの態様において、その化合物には（これらに限定はされないが）過マンガン酸塩（例えば、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウムおよび過マンガン酸アンモニウム）、塩素酸塩（例えば、塩素酸ナトリウムおよび塩素酸カリウム）、過塩素酸塩、次亜塩素酸塩、次亜臭素酸塩、次亜ヨウ素酸塩、クロム酸塩、ニクロム酸塩、硝酸塩、硝酸、過氧化物（例えば、過酸化水素）、オゾン、およびこれらの組み合わせが含まれる。幾つかの態様において、酸には（これらに限定はされないが）硫酸、硝酸、オレウム、クロロスルホン酸、およびこれらの組み合わせが含まれる。

【0030】

[0051]より特定される態様において、化合物には過マンガン酸カリウム、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、塩素酸カリウム、硝酸、およびこれらの組み合わせのうちの少なくとも一つが含まれる。さらなる態様において、化合物は硫酸の中に溶解される。

10

【0031】

[0052]さらなる態様において、酸化剤は硫酸の中に溶解された過マンガン酸カリウムである（ $\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$ とも表記される）。幾つかの態様において、酸化剤は硫酸の中に溶解された硝酸である（ $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ とも表記される）。さらなる酸化剤の利用も考えられる。

【0032】

[0053]酸化剤への炭素源の曝露

20

[0054]炭素源を酸化剤に曝露するために様々な方法を用いることができる。幾つかの態様において、曝露することは炭素源と酸化剤が溶液中にある状態で行われる。幾つかの態様において、曝露することは酸化剤の存在下で炭素源を音波処理することを含む。幾つかの態様において、曝露することは酸化剤の存在下で炭素源を攪拌することを含む。幾つかの態様において、曝露することは酸化剤の存在下で炭素源を加熱することを含む。幾つかの態様において、その加熱は少なくとも約100の温度において行われる。幾つかの態様において、その加熱は約100から約150までの範囲の温度において行われる。

【0033】

[0055]幾つかの態様において、2種以上の酸化剤を連続したやり方で炭素源に曝露してもよい。例えば、幾つかの態様において、第一の酸化剤を炭素源と混合する。次いで、第二の酸化剤を炭素源と混合する。幾つかの態様において、第一の酸化剤は硫酸であり、第二の酸化剤は硝酸である。炭素源を酸化剤に曝露するためのさらなる方法も考えられる。

30

【0034】

[0056]酸化剤への炭素源の曝露によってグラフェン量子ドットの形成をもたらすことができる。理論によって拘束されるつもりはないが、酸化剤に石炭またはコークスを曝露すると、酸化剤による炭素源の剥落によってグラフェン量子ドットが形成する、と出願人は考えている。石炭構造の中の結晶質炭素が酸化によって置換してグラフェン量子ドットが形成する、と出願人は考えている。

【0035】

[0057]酸化剤からのグラフェン量子ドットの分離

40

[0058]幾つかの態様において、本開示の方法は、形成したグラフェン量子ドットを酸化剤から分離する工程も含む。幾つかの態様において、分離することは、形成したグラフェン量子ドットを含む溶液を中和し、その溶液をろ過し、そして溶液を透析することを含む。幾つかの態様において、分離する工程は、形成したグラフェン量子ドットを含む溶液を透析することを含む。酸化剤からグラフェン量子ドットを分離するためのさらなる方法も考えられる。

【0036】

[0059]グラフェン量子ドットの量子の収率を向上させること

[0060]幾つかの態様において、本開示の方法は、グラフェン量子ドットの量子の収率を向上させる工程も含む。幾つかの態様において、向上させることは、グラフェン量子ドッ

50

トの水熱処理、1種以上の塩基（例えば、水酸化ナトリウム）を用いるグラフェン量子ドットの処理、1種以上の水酸化物を用いるグラフェン量子ドットの処理、1種以上のドーパント（微量添加剤）（例えば、 NaH_3 、 NaHS_e 、 NaH_2PO_3 ）を用いるグラフェン量子ドットの処理、およびこれらの処理の組み合わせによって行われる。

【0037】

[0061]より特定される態様において、グラフェン量子ドットの量子の収率は、それらの量子の収率を増大させるためにグラフェン量子ドットを水中の水酸化物で処理することによって向上させることができる。さらなる態様において、グラフェン量子ドットの量子の収率は、グラフェン量子ドットの水熱処理によって向上させることができる。幾つかの態様において、グラフェン量子ドットの水熱処理は、容器（例えば、密封容器）の中で加圧下で100 を超える温度（例えば、約180～200 の温度）においてグラフェン量子ドットを水で処理することを含む。さらなる態様において、グラフェン量子ドットの量子の収率は、グラフェン量子ドットの水熱処理と水酸化物処理を組み合わせることによって向上させることができる。グラフェン量子ドットの量子の収率を向上させるためのさらなる方法も考えられる。

10

【0038】

[0062]幾つかの態様において、その向上させる工程によって、グラフェン量子ドットの量子の収率は少なくとも約50%、少なくとも約100%、少なくとも約200%、少なくとも約1500%、少なくとも約1700%、または少なくとも約2000%向上する。幾つかの態様において、向上させる工程によって、グラフェン量子ドットの量子の収率は少なくとも約2000%向上する。

20

【0039】

[0063] 形成したグラフェン量子ドットの還元

[0064]幾つかの態様において、本開示の方法は、形成したグラフェン量子ドットを還元する工程も含む。幾つかの態様において、還元することは、形成したグラフェン量子ドットの還元剤への曝露を含む。幾つかの態様において、還元剤には（これらに限定はされないが）ヒドラジン、ホウ水素化ナトリウム、熱、光、硫黄、硫化ナトリウム、硫化水素ナトリウム、およびこれらの組み合わせが含まれる。グラフェン量子ドットを還元するためのさらなる方法も考えられる。

【0040】

[0065]幾つかの態様において、グラフェン量子ドットの非還元形のは水溶性である。幾つかの態様において、グラフェン量子ドットの還元形のは有機溶媒に溶ける。

30

[0066] グラフェン量子ドットの形成の制御

[0067]幾つかの態様において、本開示の方法は、形成されるグラフェン量子ドットの形状またはサイズを制御する一つ以上の工程も含む。例えば、幾つかの態様において、本開示の方法は、形成されるグラフェン量子ドットの直径を制御する工程も含んでもよい。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットの直径を制御する工程は、炭素源を選択することを含む。例えば、幾つかの態様において、選択される炭素源は瀝青炭であり、そして形成されるグラフェン量子ドットは約1nmから約5nmまでの範囲の直径を有する。幾つかの態様において、選択される炭素源は無煙炭であり、そして形成されるグラフェン量子ドットは約10nmから約50nmまでの範囲の直径を有する。幾つかの態様において、選択される炭素源はコークスであり、そして形成されるグラフェン量子ドットは約2nmから約10nmまでの範囲の直径を有する。

40

【0041】

[0068] 形成したグラフェン量子ドット

[0069]本開示の方法は、様々なサイズを有する様々なタイプのグラフェン量子ドットを形成するために利用することができる。例えば、幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは約1nmから約50nmまでの範囲の直径を有する。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは約18nmから約40nmまでの範囲の直径を有する。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは約1nmから約2

50

0 nmまでの範囲の直径を有する。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは約1 nmから約10 nmまでの範囲の直径を有する。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは約1 nmから約20 nmまでの範囲の直径を有する。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは約1 nmから約7.5 nmまでの範囲の直径を有する。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは約4 nmから約7.5 nmまでの範囲の直径を有する。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは約1 nmから約5 nmまでの範囲の直径を有する。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは約1.5 nmから約3 nmまでの範囲の直径を有する。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは約2 nmから約4 nmまでの範囲の直径を有する。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは約3 nmの直径を有する。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは約2 nmの直径を有する。

10

【0042】

[0070]より特定される態様において、グラフェン量子ドットを形成するために用いられる炭素源は瀝青炭であり、そして形成されるグラフェン量子ドットは約1 nmから約5 nmまでの範囲の直径、約2 nmから4 nmまでの範囲の直径、または約1.5 nmから約3 nmまでの範囲の直径を有する。幾つかの態様において、グラフェン量子ドットを形成するために用いられる炭素源は瀝青炭であり、そして形成されるグラフェン量子ドットは約3 nmの直径を有する。幾つかの態様において、グラフェン量子ドットを形成するために用いられる炭素源は瀝青炭であり、そして形成されるグラフェン量子ドットは約2 nm

20

【0043】

[0071]幾つかの態様において、グラフェン量子ドットを形成するために用いられる炭素源は無煙炭であり、そして形成されるグラフェン量子ドットは約10 nmから約50 nmまでの範囲の直径を有する。幾つかの態様において、グラフェン量子ドットを形成するために用いられる炭素源は無煙炭であり、そして形成されるグラフェン量子ドットは約18 nmから約40 nmまでの範囲の直径を有する。

【0044】

[0072]幾つかの態様において、グラフェン量子ドットを形成するために用いられる炭素源はコークスであり、そして形成されるグラフェン量子ドットは約2 nmから約10 nmまでの範囲の直径、約4 nmから8 nmまでの範囲の直径、または約4 nmから約7.5 nmまでの範囲の直径を有する。幾つかの態様において、グラフェン量子ドットを形成するために用いられる炭素源はコークスであり、そして形成されるグラフェン量子ドットは約6 nmの直径を有する。幾つかの態様において、グラフェン量子ドットを形成するために用いられる炭素源はコークスであり、そして形成されるグラフェン量子ドットは約7.5 nmの直径を有する。

30

【0045】

[0073]本開示の形成されるグラフェン量子ドットはまた、様々な構造を有することができる。例えば、幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは結晶質の六方晶構造を有する。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは単一の層を有する。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは複数の層を有する。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは約2の層から約4の層までを有する。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは約1 nmから約5 nmまでの範囲の高さを有する。

40

【0046】

[0074]幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは複数の官能基で官能化されている。幾つかの態様において、それらの官能基には、(これらに限定はされないが)非晶質炭素の付加物(addends)、酸素基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル、アミン、アミド、およびこれらの組み合わせが含まれる。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは端部で官能化されている。幾つかの態様において、形成

50

されるグラフェン量子ドットは、それらの端部に酸素の付加物を含む。幾つかの態様において、形成されるグラフェン量子ドットは、それらの端部に非晶質炭素の付加物を含む。幾つかの態様において、付加物はアミド結合またはエステル結合によってグラフェン量子ドットに付加することができる。

【0047】

[0075]幾つかの態様において、グラフェン量子ドットの上の官能基を他の官能基に転化することができる。例えば、幾つかの態様において、グラフェン量子ドットをアルコールまたはフェノールで加熱して、それによりグラフェン量子ドットのカルボキシル基をエステルに転化することができる。幾つかの態様において、グラフェン量子ドットをアルキルアミンまたはアニリンで加熱して、それによりグラフェン量子ドットのカルボキシル基をアミドに転化することができる。幾つかの態様において、グラフェン量子ドットを塩化チオニルまたは塩化オキサリルで処理することによってグラフェン量子ドットのカルボキシル基を酸塩化物に転化し、次いで、それぞれアルコールまたはアミンで処理して、エステルまたはアミドを形成することができる。用いるアルコールまたはアミンの長さに応じて、これらの工程によってグラフェン量子ドットに様々な溶解特性を与えることができる。例えば、付加物の脂肪族性または芳香族性が高いほど、グラフェン量子ドットは水への溶解性がより低く、また有機溶解性がより高いものになるだろう。

10

【0048】

[0076]本開示の方法は、炭素源から様々な量のグラフェン量子ドットを形成するために用いることができる。幾つかの態様において、炭素源から単離したグラフェン量子ドットの収率は約10重量%から約50重量%までの範囲である。幾つかの態様において、炭素源から単離したグラフェン量子ドットの収率は約10重量%から約20重量%までの範囲である。

20

【0049】

[0077]幾つかの態様において、本開示の方法は大容量 (bulk amounts) のグラフェン量子ドットを製造するために用いることができる。幾つかの態様において、製造されるグラフェン量子ドットについての大容量とは、約10kgから1トン以上までの範囲である。幾つかの態様において、製造されるグラフェン量子ドットについての大容量とは、約1gから約10kgまでの範囲である。幾つかの態様において、製造されるグラフェン量子ドットについての大容量とは、約1gから約1kgまでの範囲である。幾つかの態様において、製造されるグラフェン量子ドットについての大容量とは、約1gから約500gまでの範囲である。

30

【0050】

[0078]本開示のグラフェン量子ドットは様々な量子収率を有することもできる。例えば、幾つかの態様において、グラフェン量子ドットの量子の収率は1%未満であり、そして0.1%よりも大きい。幾つかの態様において、グラフェン量子ドットの量子の収率は1%と10%の間である。幾つかの態様において、グラフェン量子ドットの量子の収率は50%程にも高い。幾つかの態様において、グラフェン量子ドットの量子の収率はほぼ100%であろう。

【0051】

40

[0079] 有利な点

[0080]本明細書中でさらに詳しく説明するが、独特な石炭とコークスの構造はグラフェン量子ドットを生成するためにそれらの純粋な sp^2 炭素同素体を上回る利点を有することを出願人は確証した。理論によって拘束されるつもりはないが、石炭とコークスの構造の中の非晶質炭素は、純粋な sp^2 炭素構造における反応と比べて、典型的に用いられる酸化条件の下で容易に置換すると考えられる。従って、本開示の方法は、様々なタイプの石炭とコークスから制御可能なやり方で大容量のグラフェン量子ドットを製造するための新規で有効な方法を提供する。

【0052】

[0081]さらに、本開示のグラフェン量子ドットには多くの用途が見いだされると出願人

50

は考えている。例えば、本開示のグラフェン量子ドットは道路ステッカー、道路標識、コーティング、衣類、塗料、写真加工材料、およびこれらの組み合わせにおいて用途を見いだすことができる。

【0053】

[0082]さらなる態様

[0083]本開示のより具体的な態様およびそれらの態様についての裏付けを与える実験結果について以下で論及を行う。しかし、以下の開示は例示の目的だけのためのものであり、特許請求の範囲の主題の範囲をいかなる形でも限定する意図はないことを出願人は特筆しておく。

【実施例】

【0054】

[0084]実施例1. 石炭とコークスからのグラフェン量子ドットの調製

[0085]本実施例において、出願人は、様々なタイプの石炭とコークスから調整可能なグラフェン量子ドットを合成するための容易な方法について報告する。出願人はまた、独特な石炭とコークスの構造はグラフェン量子ドットを生成するために純粋なsp²炭素同素体を上回る利点を有することを出願人は確証する。例えば、石炭の構造の中の結晶質炭素は、純粋なsp²炭素構造を用いる場合よりも酸化によって容易に置換され、端部上に非晶質炭素の付加物を伴うナノメートルサイズのグラフェン量子ドットを生成する。費用対効果の高いやり方で石炭とコークスから20%以下の単離収率で生成する、この合成されたグラフェン量子ドットは水溶液中で可溶性かつ蛍光性のものである。

【0055】

[0086]本実施例において、出願人は、三つのタイプの炭素源である無煙炭(「a」)、瀝青炭(「b」)およびコークス(「c」)からGQDを製造するために、あまり費用がかからず容易な一段法の湿式化学手段を用いた。図2Aは何らかの熱処理を行う前の石炭の巨視的なスケールの画像と簡略化したナノ構造を示す。結晶質の領域は脂肪族非晶質炭素鎖によって結合されている。走査型電子顕微鏡検査(SEM)によれば、粉碎した瀝青炭(図2B)と無煙炭(図3A)は不規則なサイズと形状の分布を有するが、しかしコークス(図3B)は規則的な球状を有することを示している。

【0056】

[0087]炭素源の化学組成をX線光電子分光法(XPS)によって調査した。その結果を図4A、図4Bおよび表3に要約する。

【0057】

【表3】

| 炭素 | 元素(%) | | | |
|------|-------|-------|------|------|
| | C | O | Al | Si |
| 無煙炭 | 72.94 | 17.29 | 3.15 | 4.62 |
| 瀝青炭 | 84.48 | 14.86 | 0 | 0.65 |
| コークス | 93.69 | 5.51 | 0 | 0.8 |

表3. 炭素源の原子濃度の要約

【0058】

[0088]C1sの高解像度XPSは、瀝青炭が無煙炭とコークスよりも高い炭素酸化性を有することを示している。固体状態のフーリエ変換赤外線(SSFTIR)スペクトル(図4C)はXPSの結果と一致し、瀝青炭についてC-O、C=O、H-Csp³およびO-Hの振動モードが存在することを示している。無煙炭についてC-Oの振動モードが明白であるが、しかしそれは、タールとピッチの脱蔵と乾留によって得られるものであるコー

10

20

30

40

50

クスについては明白ではない。無煙炭とコークスのラマンスペクトル（図4D）はD、G、2Dおよび2Gのピークを示しているが、瀝青炭については明白な2Dと2Gのピークは認められない。従って、無煙炭とコークスは一定量の黒鉛状の積層領域を含み、一方、瀝青炭は比較的高い割合の脂肪族炭素と少量のポリ芳香族の領域を有することがわかる。

【0059】

[0089] 図2Cに示すように、瀝青炭から誘導されるGQDは、濃厚な硫酸と硝酸の中で瀝青炭を音波処理し、次いで、100 または120 において24時間熱処理することによって得られた。100 で得られた瀝青炭のGQD（b-GQD）の微細構造を透過型電子顕微鏡検査（TEM）によって調査した。図2Dは直径が 2.96 ± 0.96 nm（図5A）の均一に分布したサイズと形状を有するb-GQDを示す。典型的なb-GQDの高速フーリエ変換（FFT）のパターンを、対応する高解像度TEM（HRTM）の画像（図2E）における挿入図に示す。FFT画像において観察される六角形の格子は、b-GQDが結晶質の六方晶構造であることを明らかにしている。出願人は、完全に切断されていない数個の比較的大きなドット（ > 20 nm）も観察した。さらに出願人は、非晶質炭素によって結合された多くの結晶質の領域をドットの中に認めた（図5B）。このことは石炭について提案されたマイクロ構造を裏づけている。b-GQDの原子間力顕微鏡検査（AFM）の画像は、それらの高さが $1.5 \sim 3$ nmであることを示している（図2Fおよび図5C）、このことは2～4層の酸化グラフェン状の構造が存在することを示唆している。

10

【0060】

[0090] 予想したように、瀝青炭についての結晶質のGバンドに対する非晶質のDバンドの積算強度の比率（ I_D / I_G ）は 1.16 ± 0.12 であり、b-GQDへの酸化による切断が起こった後には 1.55 ± 0.19 に増大したが（図6A）、これは基礎面と端面への欠陥の導入によるものである。b-GQDは水中で高い溶解度（ > 15 mg/mL）を示し、これは親水性の官能基が導入されたためである。このことは高解像度C1s XPSによって確認され（図6B）、これにおいてはカルボキシル基に相当する 288.3 eVにおける新たな肩が存在する。その官能化は、ssFTIRスペクトルにおけるC-O、C=OおよびO-Hの振動モードの強度が増大することによっても確認される（図6C）。

20

【0061】

[0091] b-GQDのサイズは、酸化による切断の温度を変化させることによって調整することができる。120 において生成した瀝青炭からのGQD（b-GQD）はTEMによって特徴づけがなされた（図7A）。b-GQDのサイズと形状は、平均の直径が 2.30 ± 0.78 nmの正規分布を示す（図7B）。

30

【0062】

[0092] GQDを合成することについての純粋なsp²炭素の大きな薄片状黒鉛構造物を上回る石炭とコークスの有利性を示すために、出願人は、瀝青炭について用いられるのと同じ酸化反応条件の下で黒鉛（Sigma-Aldrich、約 150 μmの薄片）を試験した。酸化反応を行った後の瀝青炭の溶液は透明で、ピーカーの底にわずかの沈降物が生じ、一方、黒鉛の反応生成物は大量の黒い黒鉛の薄片を含んでいた（図8A）。黒鉛から得られた混合物をろ過し、そして水性溶媒と有機溶媒で洗浄した後、捕集した乾燥した黒鉛の薄片は出発材料の95%（重量/重量）となった。これらの処理済みの黒鉛の薄片のSEM画像（図8B、図8C）は、それらが 100 μmよりも大きな薄片を伴う当初のサイズと構造を保持していることを示す。これは、大きな黒鉛構造物は通常、酸化グラフェンを合成するために用いられたH₃PO₄とH₂SO₄を伴うKMnO₄のような比較的強い酸化反応条件を必要とするためである。石炭において見られる無秩序な形状と小さな結晶の領域は、容易な分散、剥落、官能化および化学的切断といった、黒鉛を上回る有利性をもたらす。実際に、図8Dに示すように、強いKMnO₄/H₃PO₄/H₂SO₄の条件は石炭からGQDを生成させることができる。しかし、マンガン塩を除去するための精密検査はもっと困難なものである。発煙硫酸と発煙硝酸を用いると、最終的なGQDについて高い度合いの剥落と酸化が達成された。

40

50

【0063】

[0093] 瀝青炭について用いられたのと同じ方法を用いて、コークスと無煙炭からも G Q D が合成された。b-G Q D について用いられたのと同じ分析技術を用いて、コークスからの G Q D (c-G Q D) および無煙炭からの G Q D (a-G Q D) について特徴づけを行った。c-G Q D の T E M 画像 (図 9 A) において、 5.8 ± 1.7 nm の均一なサイズが示される (図 10 A)。a-G Q D は、大きな薄い層の最上部に小さな丸い層のある積層構造になった (図 9 B)。積層構造は A F M によってさらに確認された (図 10 B、図 10 C)。高さの分布は二つの隣接するピークを伴う幾つかの領域を示し、これにおいて、高い方のピークは基層よりも 1 層ないし 2 層分高い。a-G Q D の比較的大きな積層の平均直径は 29 ± 11 nm である (図 10 D)。対応する F F T パターンの挿入図を伴う c-G Q D と a-G Q D の H R T E M 画像は、両者ともに結晶質の六方晶構造を示している (図 9 C、図 9 D)。c-G Q D と a-G Q D は両者とも水への高い溶解度を示す。さらに、それらのラマンスペクトル、X P S スペクトルおよび F T I R スペクトル (図 11 A ~ C) は b-G Q D についてのもものと類似している。石炭および対応する G Q D の I_D / I_G 比を表 4 に要約する。

10

【0064】

【表 4】

| 物質 | I_D / I_G |
|---------|-----------------|
| 無煙炭 | 1.50 ± 0.11 |
| a-G Q D | 1.90 ± 0.22 |
| 瀝青炭 | 1.06 ± 0.12 |
| b-G Q D | 1.55 ± 0.19 |
| コークス | 1.02 ± 0.15 |
| c-G Q D | 1.28 ± 0.18 |

20

30

表 4. 炭素源および対応する G Q D についての I_D / I_G の要約

【0065】

[0094] G Q D について酸化性 (空気中) および非酸化性 (アルゴン中) での熱重量分析 (T G A) を行った (図 12)。空気中で試験した G Q D は、同じ温度プログラムを用いてアルゴン中で試験した G Q D よりも大きな重量減少を示し、安定性が低い傾向があった。G Q D の重量減少の差異の原因は、それらの酸化レベルの差にある。G Q D の含水率を表 5 に要約する。

40

【0066】

【表 5】

| GQDのタイプ | 含水量 ¹ (重量%) |
|---------|------------------------|
| a-GQD | 13.8 ± 1.3 |
| b-GQD | 12.5 ± 1.1 |
| c-GQD | 11.3 ± 1.3 |

表5. GQDのサンプル中の含水量

10

【0067】

[0095]サイズと形状に関して、b-GQDはc-GQDとa-GQDよりも小さくて、より均一であり、これは最初の石炭の固有の形態が異なることに起因すると考えられる。これらの三つの炭素源から単離したGQDの収率は10～20重量%である（酸化によって最終的な構造物の重量が増大すると認められる）。

【0068】

[0096]紫外-可視(UV)分光分析、ホトルミネセンス(PL)分光分析および時間相関単一光子計数分光分析によってGQDの光物理的な特性を調査した。図13Aは345nmで励起したa-GQD、b-GQDおよびc-GQDのPL発光スペクトルを示す。対応するUV吸収性を図14Aに示す。a-GQD、c-GQDおよびb-GQDの溶液の最大発光は530nm、480nmおよび450nmにおいて生じ、それぞれ図13Aの挿入写真に示す橙色-黄色、緑色および青色の蛍光に相当する。GQDのPL機構は、各GQDのサイズ、ジグザグ形の端部の位置および欠陥の効果によって影響される。PLの強度はa-GQD > c-GQD > b-GQDという傾向があり、それらのサイズとラマンI_D/I_Gの値についても同様の傾向がある、ということに出願人は留意している。これは、多くの欠陥を伴う大きなGQDはPL強度を通常高めるということを示す他の研究と一致する。

20

【0069】

[0097]量子閉じ込め効果は、それらのPL特性に及ぼすサイズ依存性の効果を有する量子ドットの主要な性質である。比較的小さな量子ドットは通常、青色に偏移した発光をもたらす。量子閉じ込め効果を確認するために、図13Bに示すように、出願人はPL発光波長対ドットのサイズをプロットした。ドットのサイズが2.96nm(b-GQD)から2.30nm(b-GQD)に変化すると、発光波長の青色は500nmから460nmへと偏移した。このことは、これらの炭素ドットが量子ドットであることを示唆している。

30

【0070】

[0098]PL発光はpH依存性であることが見いだされた。pHに伴うb-GQDの勾配のあるPL強度の変化を図13Cに示す。強度はpH6と7において最大になる。pHが6から3に変化すると、500nmから550nmへの赤色の偏移が強度の低下を伴って観察された。pHが7から10に増大すると、PL強度は低下し、そして青色は450nmへと偏移した。図13DはNaOAc/HOAc(pH3)、NaH₂PO₄/NaOH(pH7)およびNaHCO₃/NaOH(pH11)の緩衝液の中でのb-GQDの励起-発光のコンターマップ(等高線図)を示す。コンターマップにおける励起と発光のピークから得られるストークスシフトは約110nmであり、これはGQDの規則的な分布のためである。酸性と中性のpH環境において、励起波長は380～400nmで最大となり、一方、アルカリ性溶液の中ではPL励起(PLE)の新たなピークは310～345nmで現れる。380～400nmの励起帯は凝集状態の励起に相当し、そして310～345nmでの励起帯は非凝集状態に相当すると思われる。アルカリ性溶液の中でのGQDのカルボキシル基の脱プロトン化はそれらの間の静電斥力を増大させ、層どうしの積層によって凝集する傾向を克服する。しかし、酸性または中性の溶液の中での凝集はバンド

40

50

ギャップを小さくし、その結果、赤色に偏移する励起が観察される。

【0071】

[0099]コンターマップに基づいて対応するヤブロンスキー図を図14Bに示す。非凝集状態と凝集状態の間で吸収における0.66 eVの差が認められ、これが異なる発光エネルギーギャップをもたらす。コンターマップにおいては光子遮蔽効果も認められ、これはb-GQDの発光波長が励起依存性であることを示す。同じpH環境において、b-GQDが300 nmから400 nmに励起されるときに明白なPL発光ピークの偏移は観察されず、これは他の報告されたGQDとは異なる。理論によって拘束されるつもりはないが、これは、合成されたb-GQDのより均一なサイズによるものと考えられる。

【0072】

[0100] pHを6に一定に維持しながら、溶液を3 mg/mLの濃度から脱イオン水で徐々に希釈すると、GQDのPL強度は低下し、一方、量子の収率(QY)は増大した(図14C)。溶液を希釈すると、最大のPL強度はわずかに青色へ偏移することが観察されたが、これは、希釈した溶液中のGQDの低い凝集度によって大きなバンドギャップが生じたためである。様々な濃度の相対的なQYを図14Dに要約する。比較的高いGQD濃度においてQYが低いのは、ポリ芳香族構造物の積層による凝集抑制効果のためかもしれない。

【0073】

[0101] pH 3、7および11におけるb-GQDの、時間分解したホトルミネセンスの減衰の分布を図15A~Cに示す。反復再回旋(iterative reconvolution)を用いて指数関数に適合させることによって計算した、対応する寿命を表6に要約する。

【0074】

【表6】

| pH | τ_1 (ns) | パーセント (%) | τ_2 (ns) | パーセント (%) | τ_3 (ns) | パーセント (%) | 平均の τ (ns) |
|----|------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|-----------------------|
| 3 | 0.26 ± 0.02 | 18 | 1.01 ± 0.03 | 40 | 3.83 ± 0.05 | 42 | 2.06 |
| 7 | 0.49 ± 0.05 | 22 | 1.31 ± 0.08 | 38 | 4.54 ± 0.09 | 40 | 2.42 |
| 11 | | | 0.89 ± 0.01 | 51 | 3.75 ± 0.03 | 49 | 2.29 |

表6. b-GQDの時間分解した減衰の分布からの寿命の計算値

【0075】

[0102] pH 3および7における観察した τ_1 (< 0.5 ns)は、アルカリ性溶液中では存在しない凝集状態のホトルミネセンスの減衰によるものと考えられる。pH 7について、 τ_3 (> 3 ns)の寿命は長く、これが図13Bに示すような中性のpHにおける比較的高いPL発光の原因である。GQDの光安定性について試験したが、それを図15Dに示す。2時間以内の速い光脱色は、三つのGQDのいずれにおいても観察されなかった。これはフルオレセインを用いる比較実験におけるものよりもずっと安定している。

【0076】

[0103]要約すると、出願人は、様々な石炭とコークスから様々なナノメートルサイズのグラフェン量子ドットを調製するための容易な方法を開発し、そして石炭の独特な構造はGQDを製造するのに有利であることを確証した。用いられる具体的な方法論について、ここで要約する。

【0077】

[0104]実施例1.1.石炭とコークスからのGQDの製造

[0105]典型的な手順において、300 mgの石炭またはコークスを濃硫酸(60 mL

10

20

30

40

50

)と硝酸(20 mL)の中に懸濁させた。次いで、カップ式音波処理(Cole Parmer、モデル08849-00)を2時間行った。次いで、反応物を攪拌し、油浴の中で100 または120 において24時間加熱した。次に、溶液を室温まで冷却し、そして100 mLの氷を入れたビーカーの中に注ぎ、そしてpHが7になるまでNaOHを添加した。次いで、この中性の混合物を0.45 μmのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の膜を通してろ過し、ろ液を1000 Daの透析バッグの中で5日間にわたって透析した。

【0078】

[00106]スケールアップした手順において、最初に30 gの石炭(例えば、無煙炭)またはコークスを600 mLの濃硫酸の中に懸濁させた。次いで、反応物を攪拌し、そして溶液の中に200 mLの硝酸を10回に分けてゆっくり添加した。それぞれの回分は10分おきに添加した(それぞれの回についてもっと多くの硝酸を添加すると、爆発が起こるかもしれない)。次いで、混合物を攪拌し、油浴の中で120 において48時間加熱した。溶液を室温まで冷却し、そして2 Lの氷を入れたビーカーの中に注ぎ、そしてpHが7になるまでNaOHを添加した。ビーカーは氷を満したバケツの中にあって、発生する熱が平衡を保つようにNaOHを添加した。次いで、この中性の混合物をろ紙(Cat. No. 1002150)を通してろ過し、ろ液をタンジェンシャルフローろ過装置(Krosflo Research Iii、分子量の限度は3 kD)を用いて5日間にわたって精製した。精製した後、回転蒸発を用いて溶液を濃縮することによって固形体のGQDを得た。

10

【0079】

[00107]実施例1.2.材料

[00108]無煙炭(Fisher Scientific、Cat. No. S98806)、瀝青炭(Fisher Scientific、Cat. No. S98809)、コークス(M-I SWACO、製品名:C-SEAL)、黒鉛(Sigma-Aldrich、Cat. No. 332461、約150 μmのフレーク)、 H_2SO_4 (95%~98%、Sigma-Aldrich)、 HNO_3 (70%、Sigma-Aldrich)、 H_3PO_4 (85%、Sigma-Aldrich)、および $KMnO_4$ (Sigma-Aldrich)を、特に言及しない限り、入手したままの状態で使用した。グラフェン量子ドット(GQD)を精製するためにポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の膜(Sartorius、ロット番号11806-47-N)および透析バッグ(Membrane Filtration Products, Inc. 製品番号1-0150-45)を使用した。雲母の円板(製品番号50)をTed Pella, Inc. から購入した。

20

【0080】

[00109]実施例1.3.サンプルの特徴づけ

[00110]FEI Quanta 400高解像度電解放出SEMを用いて走査型電子顕微鏡検査(SEM)を行い、画像化する前に(Denton Desk Vスパッタ装置を用いて)石炭またはコークスの表面上に5 nmのAu(金)をスパッタした。2100F電解放出銃TEMを用いて高解像度透過型電子顕微鏡検査(TEM)の画像を撮るとともに、CフラットTEMグリッドの上にGQDを直接移した。Digital Instrument Nanoscope IIIA AFMを用いて原子間力顕微鏡検査(AFM)の画像を得た。切り出したばかりの雲母の基板の上にGQDの水溶液を(3000 rpmで)スピンコートし、画像化する前に室温で乾燥した。45度の射出角と100 μmのビームサイズを用いるPHI Quantera SXM走査型X線マイクロプローブを用いてX線光電子分光(XPS)スペクトルを測定した。高解像度の走査のために、測定のパスエネルギーを140 eVおよび26 eVとした。室温での514 nmのレーザー励起を用いるレニショーラマン顕微鏡を用いてラマン顕微鏡検査を行った。Shimadzu UV-2450紫外-可視分光測定器を用いて紫外-可視スペクトルを記録した。HORIBA JovinYvon Fluorolog 3において370 nmでの励起を用いて定常状態のホトルミネセンススペクトルを得た。高速度赤色検知器を備えたEdinburgh InstrumentsのOD470単一光子計数分光計と370 nmピコ秒パルスダイオードレーザーを用いて、時間分解した調査を行った。

30

40

【0081】

[00111]実施例1.4.サンプルの特徴づけ

[00112]次の式を用いてグラフェン量子ドットの量子の収率を計算した：

$$i = (I_i / I_r) \times (1 - 10^{-A_r}) / (1 - 10^{-A_i}) \times (n_i^2 / n_r^2)$$

50

) × r

[00113]この式において、 $r = 1$ は対照の標準化した量子収率である。この調査において、 0.125 mg/mL の $b\text{-GQD}$ 水溶液を対照として用いた。 i は対照についての相対量子収率である。サンプルと対照の積算強度（面積）はそれぞれ I_i および I_r である。 A_i と A_r は吸光度である。 n_i と n_r はサンプルと対照の溶液のそれぞれの屈折率である。

【0082】

[00114] 実施例 1.4 . エネルギーギャップの計算

[00115] 次の式を用いてグラフェン量子ドットのエネルギーギャップを計算した：

$$E = hc / \lambda$$

[00116] この式において、 h はプランク定数、 c は光の速度、そして λ は吸光または発光の波長である。

【0083】

[00117] 実施例 2 . 無煙炭 (a - G Q D) からのグラフェン量子ドットの調製

[00118] 本実施例において、無煙炭からグラフェン量子ドットを調製した。30 g の無煙炭 (Fisher Scientific, Cat. No. S98806) を 600 mL の濃硫酸 (95 ~ 98 % , Sigma-Aldrich) の中に懸濁させた。次いで、反応物を機械的に攪拌した。次に、スラリーの中に 200 mL の硝酸 (70 % , Sigma-Aldrich) を 10 回に分けて 100 分以上かけてゆっくり添加した (注意 : 制御不能な発熱の事象を最小限にするために、硫酸への硝酸の添加速度は制御しなければならない) 。次いで、混合物を機械的に攪拌し、油浴の中で 120 °C において 48 時間加熱した。溶液を室温まで冷却し、そして 2 L の砕いた氷を入れたビーカーの中にゆっくり注いだ。次いで、冷却するためにビーカーを氷のバケツの中に置き、そして pH が 7 になるまで固形の NaOH を添加した。次いで、この中性にした混合物をろ紙 (Cat. No. 1002150) を通してろ過し、ろ液をタンジェンシャルフローろ過装置 (Krosflo Research Iii、分子量のカットオフは 3 kD) を用いて 5 日間にわたって精製した。精製した後、回転蒸発 (50 °C 、減圧下) を用いて溶液を濃縮することによって 5.3 g の固形体の a - G Q D を得た。

【0084】

[00119] 図 16 ~ 図 21 は形成した a - G Q D の 5 g の規模 (すなわち、5.3 g の収量) での特徴づけに関するデータを示す。特に、図 16 は生成した a - G Q D の写真を示す。図 17 B と図 17 C における TEM 画像は、生成した a - G Q D が黒鉛構造を有することを示している。さらに、図 17 C におけるサイズ分布は、a - G Q D が約 1 nm から約 6 nm までの範囲のサイズを有することを示している。同様に、図 18 ~ 20 におけるラマン、XPS および FTIR の各スペクトルは、生成した G Q D が酸化されていることを示している。さらに、図 21 における光物理的な特徴づけは、生成した a - G Q D が蛍光性であることを示している。

【0085】

[00120] 実施例 3 . 石炭から得られるグラフェン量子ドットの量子収率を改善すること

[00121] 本実施例において、出願人は、石炭から得られたグラフェン量子ドット (G Q D) の量子の収率を水熱処理によって改善させた。

【0086】

[00122] 60 mL の 95 % 硫酸と 20 mL の 70 % 硝酸の中にある 3.0 g の無煙炭を音波処理することによってグラフェン量子ドットを合成した。次に、溶液を 1 日かけて 80 °C まで加熱した。その後、調製したままの G Q D を 0.2 M の NaOH の中で 2 時間にわたって音波処理した。次に、テフロン (登録商標) で封止したオートクレーブの中で G Q D を 200 °C で 10 時間にわたって水熱処理した。その後、1 日かけて溶液を透析した。透析した後、pH は 7 になった。

【0087】

[00123] 図 22 におけるスペクトルと表 7 における比較表は、G Q D の量子の収率が水熱処理の後に著しく改善されたことを示している。

【 0 0 8 8 】

【表 7】

| サンプル | 300 nm における QY | | 345 nm における QY | |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | QY ^a | QY ^b | QY ^a | QY ^b |
| 調製したまま | 0.267 | 0.188 | 0.274 | 0.193 |
| 改善したQY | 5.33 | 3.77 | 4.73 | 3.34 |

a: ローダミンB b: フルオレセイン

表 7. 水熱処理の後のGQDの量子収率の比較

10

【 0 0 8 9 】

[00124]本実施例において、出願人は、石炭から得られたグラフェン量子ドット(GQD)の量子の収率を水熱処理によって改善させた。濃厚なNaOH溶液の中でのナノ粒子の水熱処理は、ナノ粒子の表面の不純物を除去するための有効な方法であることが示されている。Chem. Mater. 21, 3917-3923 (2009)を参照されたい。図22AにおけるPL発光において示されているように、GQDのPL強度は水熱処理の後に劇的に増大した。さらに、表7に要約するように、水熱処理の後の量子収率(QY)は20倍増大した。これらの観察結果は、黒鉛から製造されたペグ化された(PEGylated)GQDの量子収率(6%)に近似していた。

20

【 0 0 9 0 】

[00125]理論によって拘束されるつもりはないが、この量子収率の改善は表面の不純物が除去されることが原因であって、その除去によりGQDの無放射緩和が増大すると考えられる。しかしながら、その除去過程は、NaOH水溶液での処理を含めた水熱処理によるものであるかもしれない。

【 0 0 9 1 】

[00126]ヘテロ原子を伴う炭素ナノ粒子のドーピング(微量添加)もQYを増大させることが示されている。Kang et al., J. Mater. Chem. A. (2014) (DOI: 10.1039/C4TA00860J)を参照されたい。ドーピング処理は、還元性ドーパントとして作用するNaHS、NaHS_eまたはNaH₂PO₃でGQDを水熱処理することによって達成することができる。ヒドラジン還元反応を用いることによって(Carbon 49, 3019-3023 (2011))、GQDを窒素でドーピングすることもできる。これらの方法により、ヘテロ原子の導入によってQYを増大させることができる。

30

【 0 0 9 2 】

[00127]さらに詳しく説明しなくても、当業者であれば、本明細書の説明を用いて本発明を最大限に利用することができると思う。ここで説明した態様は例示のものであると解釈され、この開示の残りのものをいかなるやり方でも制限しないと解釈されるべきである。好ましい態様が示され、そして説明されたが、それらの多くの変形や修正が、本発明の精神と教示から逸脱することなく当業者によって成され得る。従って、保護の範囲は上で示した記載によっては制限されず、それは特許請求の範囲によってのみ制限され、その保護の範囲には特許請求の範囲の主題の全ての同等物も含まれる。ここで挙げた全ての特許、特許出願および刊行物の開示は、本明細書で示したものと一致してそれを補足する手順上の詳細またはその他の詳細を提供する限り、本明細書に参考文献として取り込まれる。

40

【 図 1 】

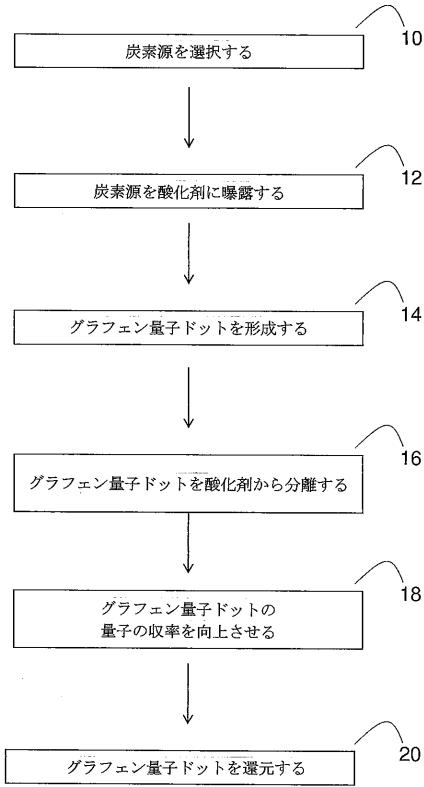


FIG. 1

【 図 4 】

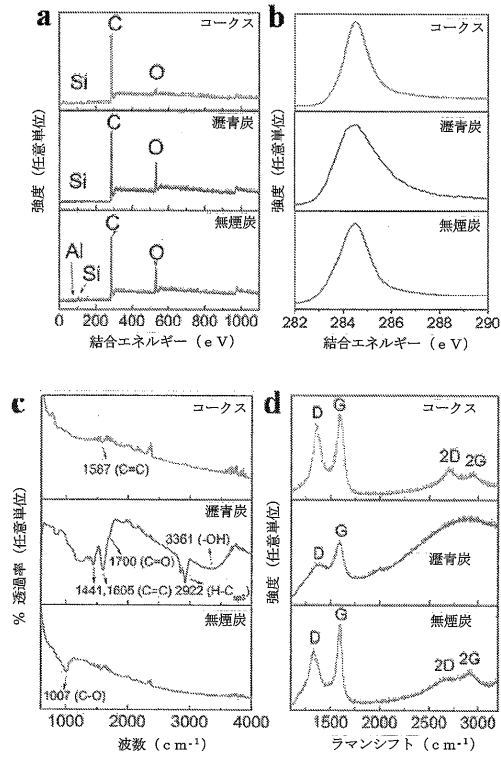


FIG. 4

【 図 1 8 】

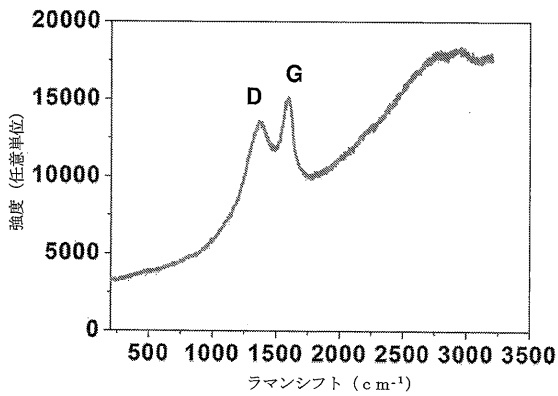


FIG. 18

【 図 1 9 】

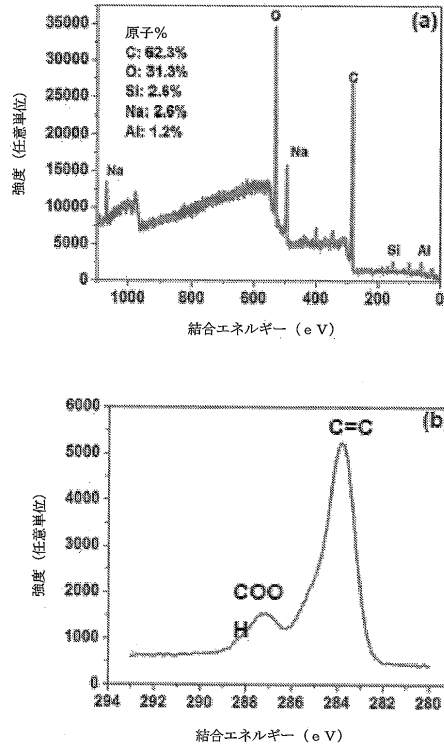


FIG. 19

【 図 2 】

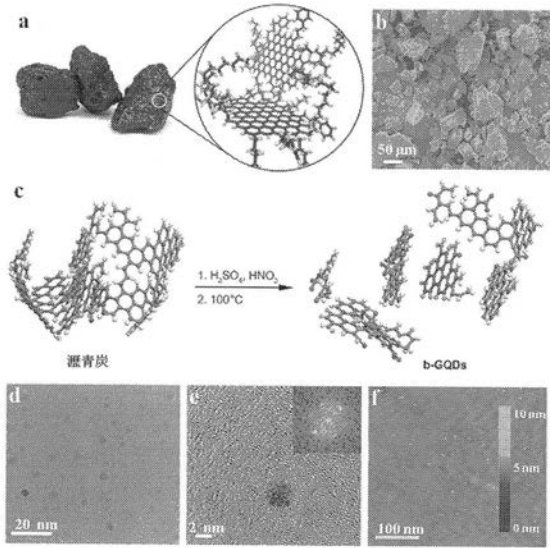
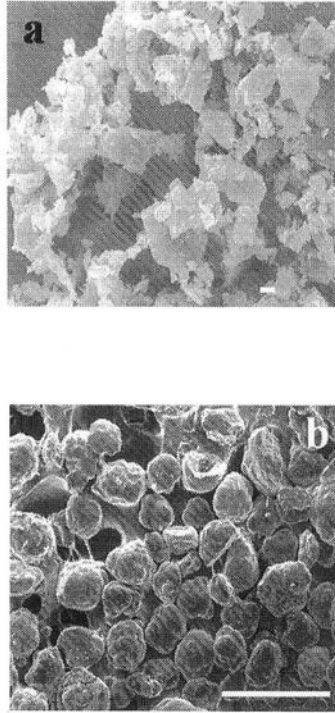


FIG. 2

【 図 3 】



A

B

FIG. 3

【 図 5 】

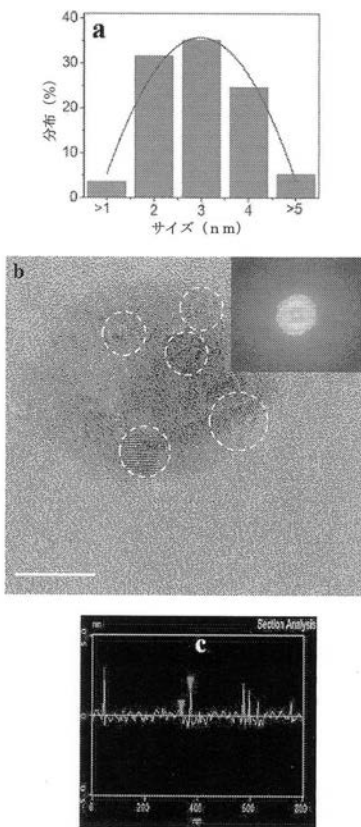


FIG. 5

【 図 6 】

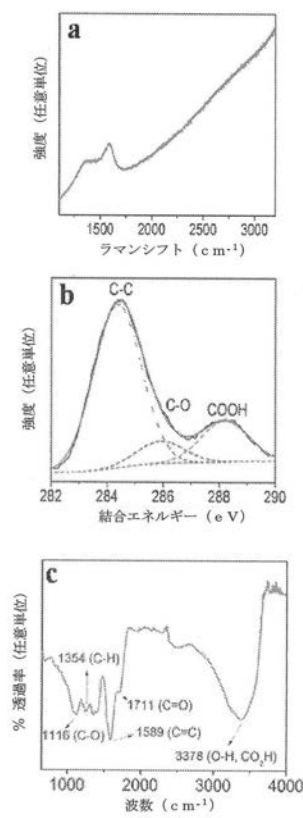


FIG. 6

【 図 7 】

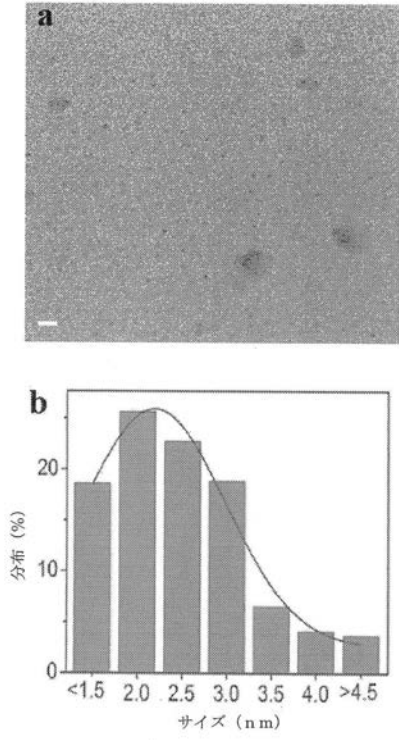


FIG. 7

【 図 8 】

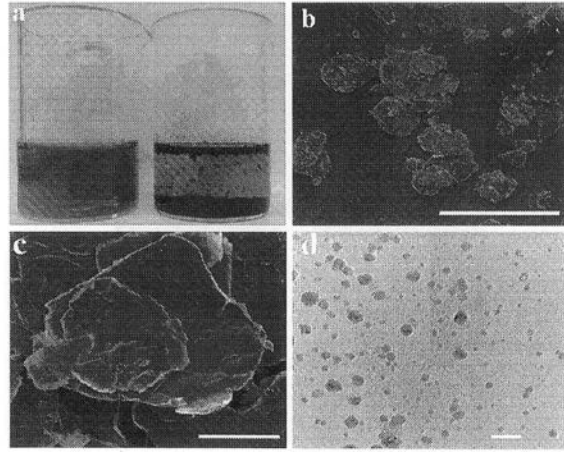


FIG. 8

【 図 9 】

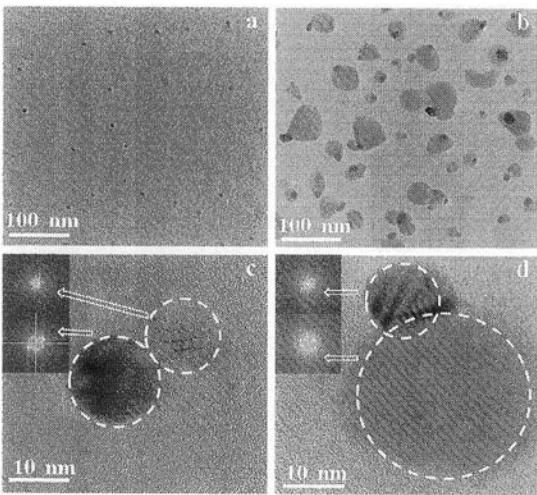


FIG. 9

【 図 10 】

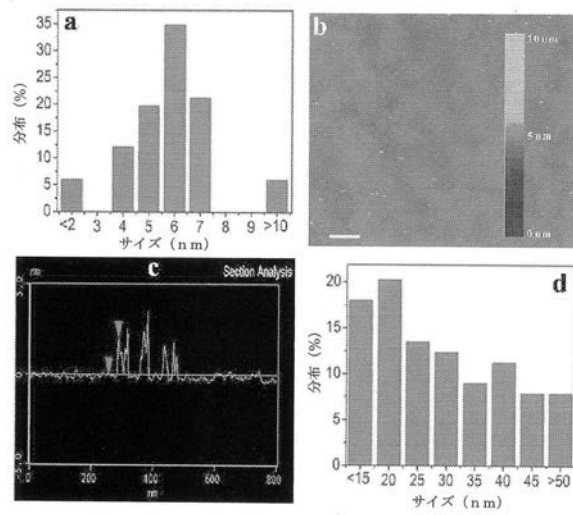


FIG. 10

【 図 1 1 】

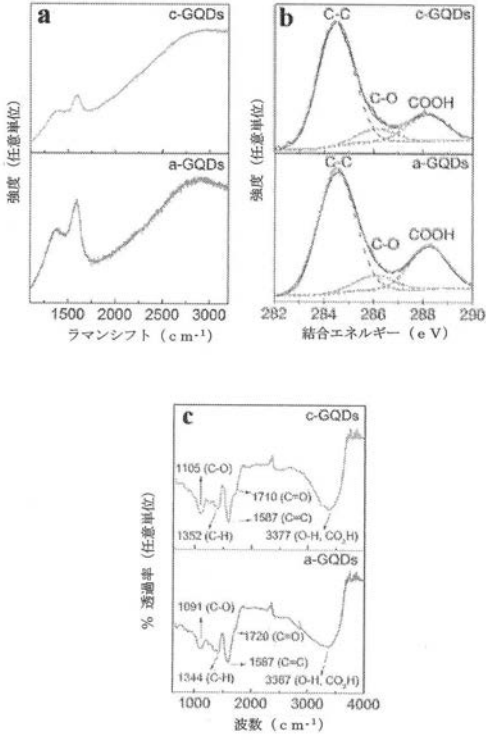


FIG. 11

【 図 1 2 】

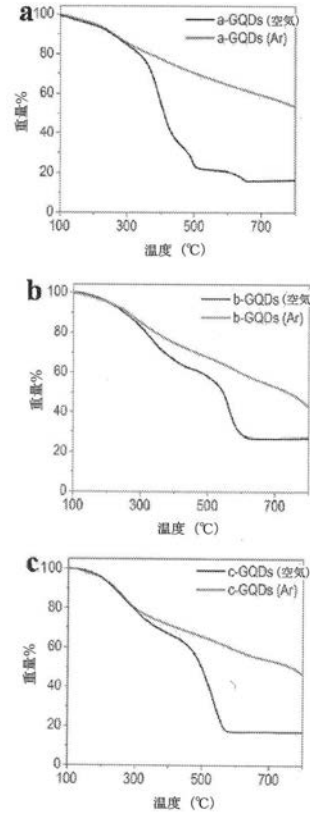


FIG. 12

【 図 1 3 】

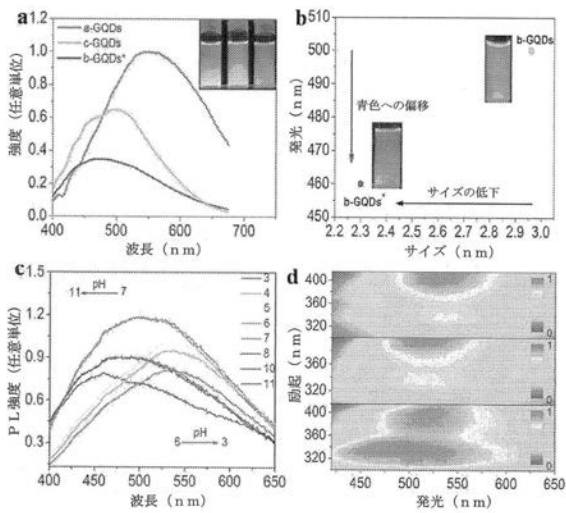


FIG. 13

【 図 1 4 】

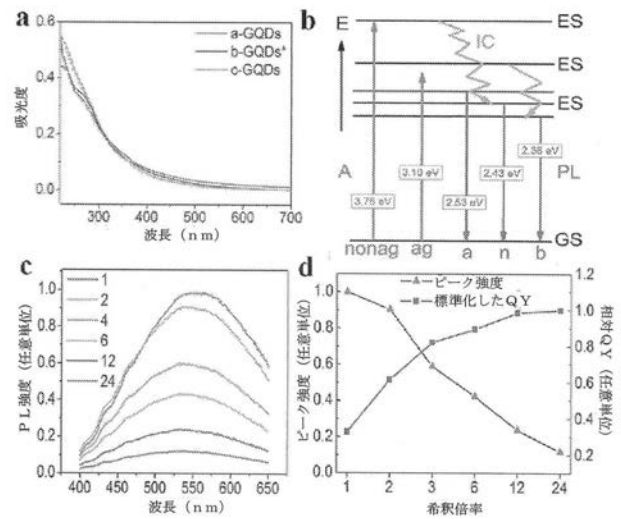


FIG. 14

【 図 1 5 】

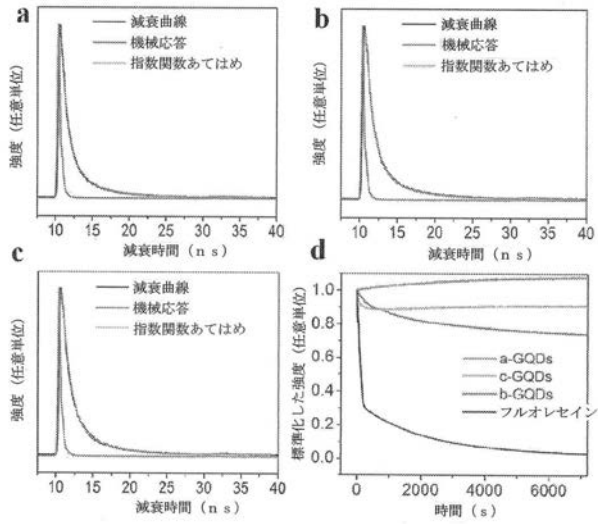


FIG. 15

【 図 1 6 】

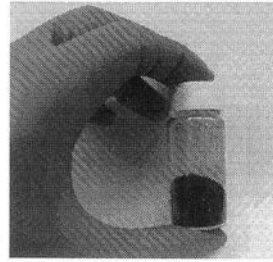


FIG. 16

【 図 1 7 】

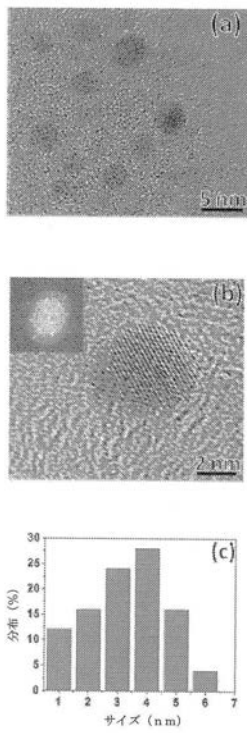


FIG. 17

【 図 2 0 】

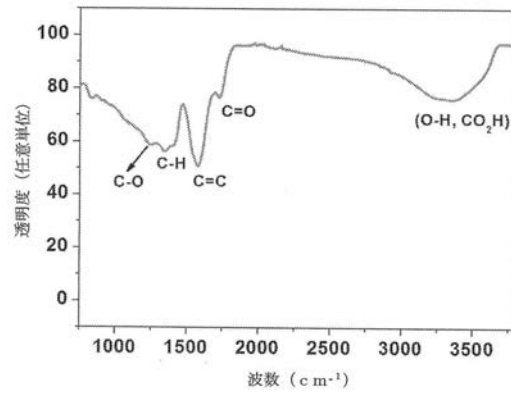


FIG. 20

【 図 2 1 】

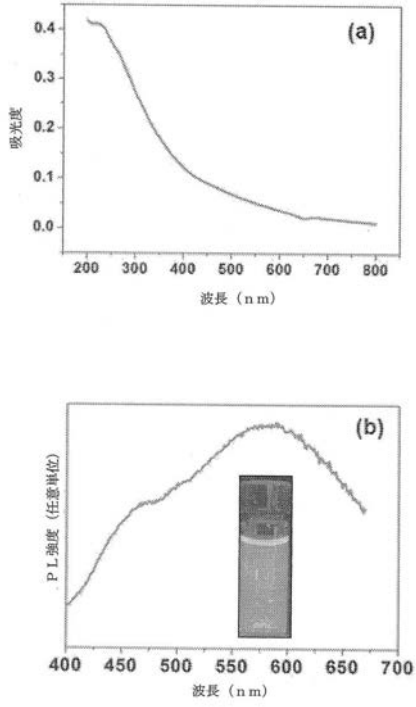


FIG. 21

【 図 2 2 】

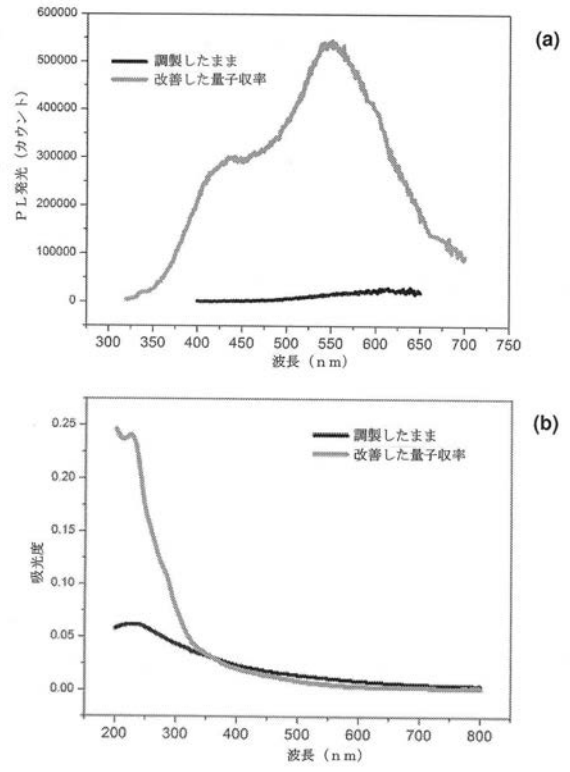


FIG. 22

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2014/036604

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C01B 31/04 (2014.01) USPC - 423/448 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
|--|--|---|
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8) - C01B 31/04 (2014.01) USPC - 423/448; 977/734, 762, 774, 847 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched CPC - C01B 31/04, 31/0423, 31/0438, 31/0446, 31/0469 (2014.06) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Orbit, Google Patents, Google Scholar, | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | CN 102849724 A (XIAONAN et al) 02 January 2013 (02.01.2013) entire document | 1-41 |
| Y | US 2006/0121279 A1 (PETRIK) 08 June 2006 (08.06.2006) entire document | 1-41 |
| Y | US 2012/0201738 A1 (KWON et al) 09 August 2012 (09.08.2012) entire document | 33-35 |
| Y | US 2011/0186789 A1 (SAMULSKI et al) 04 August 2011 (04.08.2011) entire document | 20-22, 36-41 |
| Y | WO 2011/019184 A2 (YOUNG-JIN et al) 17 February 2011 (17.02.2011) entire document | 32 |
| Y | CN 102336404 B (SHOUWU et al) 03 April 2013 (03.04.2013) entire document | 11 |
| A | CN 101973541 B (CHEN et al) 05 September 2005 (05.09.2005) entire document | 1-41 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> | | |
| * 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 "I" 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 11 August 2014 | | Date of mailing of the international search report 02 SEP 2014 |
| Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201 | | Authorized officer: Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774 |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100126985

弁理士 中村 充利

(72)発明者 ツアー, ジェームズ・エム

アメリカ合衆国テキサス州 77401, ベルエアー, スプリュース・ストリート 4625

(72)発明者 イエ, ルチュエン

アメリカ合衆国テキサス州 77005, ヒューストン, ビソネット・ストリート 1515, ボックス 3

(72)発明者 シアーン, チャーンシュヨン

アメリカ合衆国テキサス州 77006, ヒューストン, リッチモンド・アベニュー 1408, アパートメント ナンバー 242

(72)発明者 リン, ジェン

アメリカ合衆国テキサス州 77081, ヒューストン, ガルフトン・ストリート 5750, アパートメント ナンバー 1413

(72)発明者 ブオン, ジーウェイ

アメリカ合衆国テキサス州 77056, ヒューストン, ビヴァリーヒル・ストリート 5323, アパートメント ナンバー 40

Fターム(参考) 4G146 AA01 AB07 AC03A AC03B AC11A AC11B AC16B AC27B AC28B AC30B

AD03 AD28 AD40 BA25 BA27 BB04 BB06 BB12 BB14 BC06

BC41 BC50 CA08 CA16