

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 31/02 (2006.01)

C09C 1/56 (2006.01)

C07C 23/46 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580036081.X

[43] 公开日 2007年10月17日

[11] 公开号 CN 101056821A

[22] 申请日 2005.8.19

[21] 申请号 200580036081.X

[30] 优先权

[32] 2004.8.20 [33] US [31] 60/603,215

[86] 国际申请 PCT/US2005/029972 2005.8.19

[87] 国际公布 WO2006/023921 英 2006.3.2

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.20

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 P·J·克鲁西克 C·G·劳

卢世敏 杨震宇 J·H·加纳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 范 赤

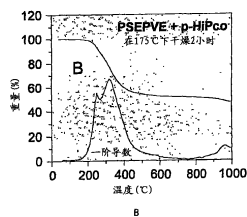
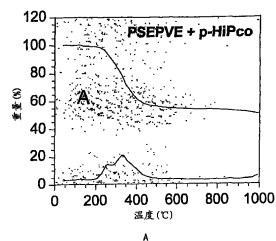
权利要求书 5 页 说明书 34 页 附图 1 页

[54] 发明名称

官能化碳材料

[57] 摘要

本发明涉及通过在表面 C - C 双键上进行的加成化学过程而官能化的碳材料, 例如富勒烯分子或弯曲碳纳米结构。



1、包括 n 个碳原子的富勒烯分子,其中通常用式 $-C(F_2)-C(-)(F)-O_a-[C(F_2)-C(F)(R)]_b-O_c-[C(F_2)]_d-T$ 描述的 m 个基团各自通过与富勒烯的不饱和 π 体系形成 4 元环而以共价键连接于富勒烯;和其中:

a 是 0 或 1;

b 是 0 - 10;

c 是 0 或 1;

d 是 1 - 10;

每一个 R 独立地选自 H, F, 甲基, 支化或直链全氟化 $C_1 - C_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基;

每一个 T 独立地选自 $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NHSO_2J$ 和 $-PO_3H_2$ 基团;

每一个 J 独立地选自 F, 甲基, 支化或直链全氟化 $C_1 - C_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基;

n 是 20 - 1000 的整数; 和

当 n 是偶数整数时, m 是 1 到 $n/2$ 的整数, 或者当 n 是奇数整数时, 是 1 到 $(n-1)/2$ 的整数。

2、根据权利要求 1 所述的富勒烯分子, 其中 T 选自 $-SO_3H$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NHSO_2J$ 和 $-PO_3H_2$ 基团, 以及 J 是 F 或 CF_3 基团。

3、根据权利要求 1 所述的富勒烯分子, 其中 n 是 60 - 100。

4、包括 n 个碳原子的富勒烯分子,其中通常用式 $-C(F_2)-C(-)(F)-O-[C(F_2)]_2-Q$ 描述的 m 个基团各自通过与富勒烯的不饱和 π 体系形成 4 元环而以共价键连接于该富勒烯; 和其中

每一个 Q 独立地选自 $-COG$, $-CN$, $-SO_2F$ 基团;

每一个 G 独立地选自 F, Cl, $C_1 - C_8$ 烷氧基和 $C_6 - C_{12}$ 芳氧基;

n 是 20 - 1000 的整数; 和

当 n 是偶数整数时, m 是 1 到 $n/2$ 的整数, 或者当 n 是奇数整数时, 是 1 到 $(n-1)/2$ 的整数。

5、根据权利要求 4 所述的富勒烯分子, 其中 Q 是 $-SO_2F$ 。

6、根据权利要求 4 所述的富勒烯分子, 其中 n 是 60 - 100。

7、包括 n 个碳原子的富勒烯分子,其中通常用式 $-C(F_2)-C(-)(F)$

-O-[C(F₂)-C(F)(R)]_b-O-[C(F₂)]_d-Q 描述的 m 个基团各自通过与富勒烯的不饱和π体系形成 4 元环而以共价键连接于该富勒烯；和其中：

b 是 1-10；

d 是 1-10；

每一个 R 独立地选自 H, F, 甲基, 支化或直链全氟化 C₁-C₁₀ 烷基, 苯基和全氟化芳基；

每一个 Q 独立地选自 -COG, -CN, -SO₂F 基团；

每一个 G 独立地选自 F, Cl, C₁-C₈ 烷氧基和 C₆-C₁₂ 芳氧基；

n 是 20-1000 的整数；和

当 n 是偶数整数时, m 是 1 到 n/2 的整数, 或者当 n 是奇数整数时, 是 1 到 (n-1)/2 的整数。

8、根据权利要求 7 所述的富勒烯分子, 其中 Q 是 -SO₂F。

9、根据权利要求 7 所述的富勒烯分子, 其中 n 是 60-100。

10、包括 n 个碳原子的富勒烯分子, 其中通常用式 -C(F₂)-C(-)(F)-[C(F₂)-C(F)(R)]_b-[C(F₂)]_d-Q 描述的 m 个基团各自通过与富勒烯的不饱和π体系形成 4 元环而以共价键连接于该富勒烯；和其中：

b 是 0-10；

d 是 1-10；

每一个 R 独立地选自 H, F, 甲基, 支化或直链全氟化 C₁-C₁₀ 烷基, 苯基和全氟化芳基；

每一个 Q 独立地选自 -COG, -CN, -SO₂F 基团；

每一个 G 独立地选自 F, Cl, C₁-C₈ 烷氧基和 C₆-C₁₂ 芳氧基；

n 是 20-1000 的整数；和

当 n 是偶数整数时, m 是 1 到 n/2 的整数, 或者当 n 是奇数整数时, 是 1 到 (n-1)/2 的整数。

11、根据权利要求 10 所述的富勒烯分子, 其中 Q 是 -SO₂F。

12、根据权利要求 10 所述的富勒烯分子, 其中 n 是 60-100。

13、包括碳原子的弯曲碳纳米结构, 其中通常用式 -C(F₂)-C(-)(F)-O_a-[C(F₂)-C(F)(R)]_b-O_c-[C(F₂)]_d-Z 描述的 m 个基团各自通过与该纳米结构的不饱和π体系形成 4 元环而以共价键连接于该纳米结构；和其中：

a 是 0 或 1;

b 是 0 - 10;

c 是 0 或 1;

d 是 1 - 10;

每一个 R 独立地选自 H, F, 甲基, 支化或直链全氟化 $C_1 - C_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基;

每一个 Z 独立地选自 $-CO_2H$, $-COG$, $-CN$, $-SO_2F$, $-SO_3H$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NHSO_2J$ 和 $-PO_3H_2$ 基团;

每一个 G 独立地选自 F, Cl, $C_1 - C_8$ 烷氧基和 $C_6 - C_{12}$ 芳氧基;

每一个 J 独立地选自 F, 甲基, 支化或直链全氟化 $C_1 - C_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基; 和

当该纳米结构中的碳原子数为偶数整数时, m 是 1 到该纳米结构的碳原子数的一半的整数, 或者当该纳米结构中的碳原子数是奇数整数时, m 是 1 到该纳米结构中碳原子数的一半减 0.5 的整数。

14、根据权利要求 13 所述的弯曲碳纳米结构, 其中 Z 选自 $-SO_3H$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NHSO_2J$ 和 $-PO_3H_2$ 基团, 以及 J 是 F 或 CF_3 基团。

15、根据权利要求 13 所述的弯曲碳纳米结构, 其中所述弯曲碳纳米结构为 CNT。

16、根据权利要求 15 所述的弯曲碳纳米结构, 其中所述 CNT 是导电性的。

17、根据权利要求 13 所述的弯曲碳纳米结构, 其中该弯曲碳纳米结构是碳黑。

18、包括 n 个碳原子的富勒烯分子, 其中通常用式 $-[C(F_2)]_e - O_a - [C(F_2) - CFR]_b - O_c - [C(F_2)]_d - Z$ 描述的 m 个基团各自以共价键连接于该富勒烯的一个碳原子; 和其中:

a 是 0 或 1;

b 是 0 - 10;

c 是 0 或 1;

d 是 1 - 10;

e 是 0 - 10;

每一个 R 独立地选自 H, F, 甲基, 支化或直链全氟化 $C_1 - C_{10}$ 烷

基, 苯基和全氟化芳基;

每一个 Z 独立地选自 $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{COG}$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{J}$ 和 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团;

每一个 G 独立地选自 F, Cl, $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷氧基和 $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ 芳氧基;

每一个 J 独立地选自 F, 甲基, 支化或直链全氟化 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基;

n 是 20 - 1000 的整数;

当 n 是偶数整数时, m 是 1 到 $n/2$ 的整数, 或者当 n 是奇数整数时, 是 1 到 $(n-1)/2$ 的整数; 和

选自氢和卤素中的 p 个基团各自以共价键连接于该富勒烯的一个碳原子, 其中 p 是 0 - m 的整数。

19、根据权利要求 18 所述的富勒烯分子, 其中 Z 选自 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{J}$ 和 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团, 以及 J 是 F 或 CF_3 基团。

20、根据权利要求 18 所述的富勒烯分子, 其中 n 是 60 - 100。

21、包括碳原子的弯曲碳纳米结构, 其中通常用式 $-\text{[C(F}_2\text{)]}_e - \text{O}_a - \text{[C(F}_2\text{) - CFR]}_b - \text{O}_c - \text{[C(F}_2\text{)]}_d - \text{Z}$ 描述的 m 个基团各自以共价键连接于该纳米结构中的一个碳原子; 和其中:

a 是 0 或 1;

b 是 0 - 10;

c 是 0 或 1;

d 是 1 - 10;

e 是 0 - 10;

每一个 R 独立地选自 H, F, 甲基, 支化或直链全氟化 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基;

每一个 Z 独立地选自 $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{COG}$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{J}$ 和 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团;

每一个 G 独立地选自 F, Cl, $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷氧基和 $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ 芳氧基;

每一个 J 独立地选自 F, 甲基, 支化或直链全氟化 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基;

当该纳米结构中的碳原子数为偶数整数时, m 是 1 到该纳米结构的碳原子数的一半的整数, 或者当该纳米结构中的碳原子数是奇数整数时, m 是 1 到该纳米结构中碳原子数的一半减 0.5 的整数; 和

选自氢和卤素中的 p 个基团各自以共价键连接于该纳米结构的一个碳原子，其中 p 是 $0-m$ 的整数。

22、根据权利要求 21 所述的弯曲碳纳米结构，其中 Z 选自 $-SO_3H$ ， $-SO_2NH_2$ ， $-SO_2NHSO_2J$ 和 $-PO_3H_2$ 基团，以及 J 是 F 或 CF_3 基团。

23、根据权利要求 21 所述的弯曲碳纳米结构，其中所述弯曲碳纳米结构为 CNT。

24、根据权利要求 23 所述的弯曲碳纳米结构，其中所述 CNT 是导电性的。

25、根据权利要求 21 所述的弯曲碳纳米结构，其中该弯曲碳纳米结构是碳黑。

26、包括根据权利要求 1、4、7、10 或 18 的任一项所述的富勒烯分子和根据权利要求 13 或 21 所述的弯曲碳纳米结构的物质组合物。

27、包括根据权利要求 1、4、7、10 或 18 的任一项所述的富勒烯分子和聚合物的物质组合物。

28、包括根据权利要求 1、4、7、10 或 18 的任一项所述的富勒烯分子和 VIII 族金属的物质组合物。

29、根据权利要求 27 所述的组合物，进一步包括 VIII 族金属。

30、包括根据权利要求 13 或 21 所述的弯曲碳纳米结构和聚合物的物质组合物。

31、包括根据权利要求 13 或 21 所述的弯曲碳纳米结构和 VIII 族金属的物质组合物。

32、根据权利要求 30 所述的组合物，进一步包括 VIII 族金属。

33、包括权利要求 1、4、7、10 或 18 的任一项所述的富勒烯分子，根据权利要求 13 或 21 所述的弯曲碳纳米结构和聚合物的物质组合物。

34、包括根据权利要求 1、4、7、10 或 18 的任一项所述的富勒烯分子，根据权利要求 13 或 21 所述的弯曲碳纳米结构和 VIII 族金属的物质组合物。

35、根据权利要求 33 所述的组合物，进一步包括 VIII 族金属。

官能化碳材料

本申请要求 2004 年 8 月 20 日提出的 US 临时申请 No. 60/603,215 的权益，该申请作为本申请的一部分全文在这里并入用于所有目的。

发明领域

本发明涉及通过在一个或多个表面 C-C 双键上进行的加成化学过程而官能化的碳材料。

发明技术

碳材料的官能化可以从如在 US6,448,412 中所述的体系中得知，该专利公开了被因为生物活性而使用的许多不同侧链取代的富勒烯。US6,495,290 公开了用能够转移质子的侧基衍生化的碳质材料。US6,645,455 公开了氟化碳纳米管。尽管可以获得如上所述的材料，但对于通过在一个或多个表面 C-C 双键上用氟化体系进行的加成化学过程而官能化的碳材料存在着需求。

发明简述

本发明的一个实施方案是包括 n 个碳原子的富勒烯分子，其中通常用式 $-C(F_2)-C(-)(F)-O_a-[C(F_2)-C(F)(R)]_b-O_c-[C(F_2)]_d-T$ 描述的 m 个基团各自通过与富勒烯的不饱和 π 体系形成 4 元环而以共价键连接于该富勒烯；和其中：

a 是 0 或 1；

b 是 0 - 10；

c 是 0 或 1；

d 是 1 - 10；

每一个 R 独立地选自 H, F, 甲基, 支化或直链全氟化 $C_1 - C_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基；

每一个 T 独立地选自 $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NHSO_2J$ 和 $-PO_3H_2$ 基团；

每一个 J 独立地选自 F, 甲基, 支化或直链全氟化 $C_1 - C_{10}$ 烷基,

苯基和全氟化芳基；

n 是 20 - 1000 的整数；和

当 n 是偶数整数时， m 是 1 到 $n/2$ 的整数，或者当 n 是奇数整数时，是 1 到 $(n-1)/2$ 的整数。

本发明的另一个实施方案是包括 n 个碳原子的富勒烯分子，其中通常用式 $-C(F_2)-C(-)(F)-O-[C(F_2)]_2-Q$ 描述的 m 个基团各自通过与富勒烯的不饱和 π 体系形成 4 元环而以共价键连接于该富勒烯；和其中

每一个 Q 独立地选自 $-COG$ ， $-CN$ ， $-SO_2F$ 基团；

每一个 G 独立地选自 F ， Cl ， C_1-C_8 烷氧基和 C_6-C_{12} 芳氧基；

n 是 20 - 1000 的整数；和

当 n 是偶数整数时， m 是 1 到 $n/2$ 的整数，或者当 n 是奇数整数时，是 1 到 $(n-1)/2$ 的整数。

本发明的另一个实施方案是包括 n 个碳原子的富勒烯分子，其中通常用式 $-C(F_2)-C(-)(F)-O-[C(F_2)-C(F)(R)]_b-O-[C(F_2)]_d-Q$ 描述的 m 个基团各自通过与富勒烯的不饱和 π 体系形成 4 元环而以共价键连接于该富勒烯；和其中：

b 是 1 - 10；

d 是 1 - 10；

每一个 R 独立地选自 H ， F ，甲基，支化或直链全氟化 C_1-C_{10} 烷基，苯基和全氟化芳基；

每一个 Q 独立地选自 $-COG$ ， $-CN$ ， $-SO_2F$ 基团；

每一个 G 独立地选自 F ， Cl ， C_1-C_8 烷氧基和 C_6-C_{12} 芳氧基；

n 是 20 - 1000 的整数；和

当 n 是偶数整数时， m 是 1 到 $n/2$ 的整数，或者当 n 是奇数整数时，是 1 到 $(n-1)/2$ 的整数。

本发明的又一个实施方案是包括 n 个碳原子的富勒烯分子，其中通常用式 $-C(F_2)-C(-)(F)-[C(F_2)-C(F)(R)]_b-[C(F_2)]_d-Q$ 描述的 m 个基团各自通过与富勒烯的不饱和 π 体系形成 4 元环而以共价键连接于该富勒烯；和其中：

b 是 0 - 10；

d 是 1 - 10；

每一个 R 独立地选自 H, F, 甲基, 支化或直链全氟化 $C_1 - C_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基;

每一个 Q 独立地选自 $-COG$, $-CN$, $-SO_2F$ 基团;

每一个 G 独立地选自 F, Cl, $C_1 - C_8$ 烷氧基和 $C_6 - C_{12}$ 芳氧基;

n 是 20 - 1000 的整数; 和

当 n 是偶数整数时, m 是 1 到 $n/2$ 的整数, 或者当 n 是奇数整数时, 是 1 到 $(n-1)/2$ 的整数。

本发明的又一个实施方案是包括碳原子的弯曲碳纳米结构, 其中通常用式 $-C(F_2) - C(-)(F) - O_a - [C(F_2) - C(F)(R)]_b - O_c - [C(F_2)]_d - Z$ 描述的 m 个基团各自通过与该纳米结构的不饱和 π 体系形成 4 元环而以共价键连接于该纳米结构; 和其中:

a 是 0 或 1;

b 是 0 - 10;

c 是 0 或 1;

d 是 1 - 10;

每一个 R 独立地选自 H, F, 甲基, 支化或直链全氟化 $C_1 - C_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基;

每一个 Z 独立地选自 $-CO_2H$, $-COG$, $-CN$, $-SO_2F$, $-SO_3H$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NHSO_2J$ 和 $-PO_3H_2$ 基团;

每一个 G 独立地选自 F, Cl, $C_1 - C_8$ 烷氧基和 $C_6 - C_{12}$ 芳氧基;

每一个 J 独立地选自 F, 甲基, 支化或直链全氟化 $C_1 - C_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基; 和

当该纳米结构中的碳原子数为偶数整数时, m 是 1 到该纳米结构的碳原子数的一半的整数, 或者当该纳米结构中的碳原子数是奇数整数时, m 是 1 到该纳米结构中碳原子数的一半减 0.5 的整数。

本发明的又一个实施方案是包括 n 个碳原子的富勒烯分子, 其中通常用式 $-[C(F_2)]_e - O_a - [C(F_2) - CFR]_b - O_c - [C(F_2)]_d - Z$ 描述的 m 个基团各自以共价键连接于该富勒烯的一个碳原子; 和其中:

a 是 0 或 1;

b 是 0 - 10;

c 是 0 或 1;

d 是 1 - 10;

e 是 0 - 10;

每一个 R 独立地选自 H, F, 甲基, 支化或直链全氟化 $C_1 - C_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基;

每一个 Z 独立地选自 $-CO_2H$, $-COG$, $-CN$, $-SO_2F$, $-SO_3H$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NHSO_2J$ 和 $-PO_3H_2$ 基团;

每一个 G 独立地选自 F, Cl, $C_1 - C_8$ 烷氧基和 $C_6 - C_{12}$ 芳氧基;

每一个 J 独立地选自 F, 甲基, 支化或直链全氟化 $C_1 - C_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基;

n 是 20 - 1000 的整数;

当 n 是偶数整数时, m 是 1 到 $n/2$ 的整数, 或者当 n 是奇数整数时, 是 1 到 $(n-1)/2$ 的整数; 和

选自氢和卤素中的 p 个基团各自以共价键连接于该富勒烯的一个碳原子, 其中 p 是 0 - m 的整数。

本发明的又一个实施方案是包括碳原子的弯曲碳纳米结构, 其中通常用式 $-[C(F_2)]_e - O_a - [C(F_2) - CFR]_b - O_c - [C(F_2)]_d - Z$ 描述的 m 个基团各自以共价键连接于该纳米结构中的一个碳原子; 和其中:

a 是 0 或 1;

b 是 0 - 10;

c 是 0 或 1;

d 是 1 - 10;

e 是 0 - 10;

每一个 R 独立地选自 H, F, 甲基, 支化或直链全氟化 $C_1 - C_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基;

每一个 Z 独立地选自 $-CO_2H$, $-COG$, $-CN$, $-SO_2F$, $-SO_3H$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NHSO_2J$ 和 $-PO_3H_2$ 基团;

每一个 G 独立地选自 F, Cl, $C_1 - C_8$ 烷氧基和 $C_6 - C_{12}$ 芳氧基;

每一个 J 独立地选自 F, 甲基, 支化或直链全氟化 $C_1 - C_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基;

当该纳米结构中的碳原子数为偶数整数时, m 是 1 到该纳米结构的碳原子数的一半的整数, 或者当该纳米结构中的碳原子数是奇数整数时, m 是 1 到该纳米结构中碳原子数的一半减 0.5 的整数; 和

选自氢和卤素中的 p 个基团各自以共价键连接于该纳米结构的一

个碳原子，其中 p 是 $0 - m$ 的整数。

可以由上述富勒烯分子和上述弯曲碳纳米结构，或用它们的任何一种或两种和聚合物和/或 VIII 族金属形成组合物。

附图说明

图 1 是对如实施例 3 所制备的两种不同样品进行的热重量分析的结果图。

本发明的优选实施方式的描述

在本发明中，具有不饱和键的碳材料通过在一个或多个表面 C - C 双键上进行的加成化学过程来官能化。

在本发明中官能化的碳材料是具有大量碳含量，含有六元环，显示了一个或多个石墨平面的弯曲（一般通过在由碳原子的位置所形成的六边形中引入五元环），并且具有至少一个纳米级尺寸的那些。这种碳材料的实例包括、但不限于富勒烯分子和弯曲碳纳米结构。弯曲碳纳米结构包括、但不限于碳纳米管（CNT），富勒烯类纳米颗粒和碳黑，但弯曲碳纳米结构不包括富勒烯分子。

富勒烯是碳的球形同素异形体，采取完全由 sp^2 - 杂化状态的偶数碳原子组成的封闭笼状分子的形式。它构成了纯碳的第三形式，另外两个是金刚石和石墨。富勒烯类一般各自具有 12 个五边形，但六角形数目不同。最丰富的物质是 C_{60} 分子，它是截取的二十面体（可能的最高对称结构），并且具有 12 个五边形和 20 个六角形。富勒烯家族的第二类最丰富的物质是 C_{70} 。 C_{60} 物质首先由 Kroto 等人在“Carbon Vapor Produced by Laser Irradiation of Graphite, a ‘Carbon Vaporization’ Technique”，在 Nature, 第 318 卷，第 162 - 164 (1985) 中报告。

含有至多 400 个碳原子的富勒烯也已经被确定，例如包括 C_{24} ， C_{30} ， C_{60} ， C_{70} ， C_{76} ， C_{78} ， C_{84} ， C_{90} ， C_{94} ， C_{96} 和 C_{120} 。所谓的“巨型富勒烯”可以表征为 C_{2n} ，其中 n 是 ≥ 50 。巨型富勒烯可以与较小的富勒烯一起在碳汽化方法体系中形成。例如，如在 US5,985,232（该专利全文在这里并入，作为本申请的一部分用于所有目的）中所报告的，在由石墨的激光汽化产生的蒸气的分子束质谱仪（MBMS）分析中，

已经发现了高达 C_{632} 的碳簇，全部为偶数，称为富勒烯。由碳棒的电蒸发产生的烟灰的溶剂提取物的质谱法显示了被认为是 C_{188} 、 C_{208} 和 C_{266} 的物质。主要由 C_{60} 组成的晶体的透射电子显微镜检查 (TEM) 清楚地揭示了估计为大约 C_{130} 的椭圆形富勒烯。由碳的电蒸发产生的烟灰的提取物的扫描隧道显微镜检查 (STM) 显示了 1-2nm 直径的球体，它可能对应于至多 C_{330} 的富勒烯。

富勒烯包括由叠置或平行层组成的单壁和多壁笼。

富勒烯一般使用激光来消融石墨，在炉内燃烧石墨或通过惰性气氛中产生跨越两个石墨电极的弧来合成。其它方法包括阴离子/解吸化学电离和形成富勒烯的燃料的燃烧。燃烧是通常用于大规模生产的方法。在每一种方法中，收集不同量的包括烟灰混合物的可冷凝物质、其它不溶性冷凝物质、 C_{60} 、 C_{70} 和更高及更低碳数富勒烯和多环芳烃 (PAH)，总富勒烯级分一般是所收集的全部材料的 5-15%，烟灰为剩余全部材料的 80-95%。

在其它情况下，通过在几托到若干托的惰性气体的存在下的电阻加热或电弧加热由固体石墨棒的高温汽化来生产富勒烯。由汽化产生的烟灰含有不同量的富勒烯，这取决于汽化条件。Kroto 所述的制备富勒烯的方法包括使用聚焦脉冲激光器将来自旋转固体石墨盘的碳汽化到高密度氦气流中。该方法不采用用于富勒烯分子的生长和退火的温度控制区，该富勒烯分子来自自由激光喷射形成的碳蒸气。

WO 92/04279 公开了生产富勒烯的方法，包括在惰性骤冷气体的存在下电阻或电弧加热石墨，以形成含有富勒烯 (主要是 C_{60}) 的黑色烟灰材料。

US5,316,636 公开了通过在真空中电子束蒸发碳靶来生产富勒烯的方法。将蒸发的碳原子或簇沉积到带电荷并加热或中性且冷却的收集基材上。提取所得碳烟灰，以回收富勒烯。该方法生产了富含 C_{70} 和更高级富勒烯的碳烟灰。

US5,300,203 披露，富勒烯能够有效地通过用激光束将碳汽化以及保持该汽化碳在促进富勒烯生长和形成的选择条件下来产生。这种富勒烯形成方法可以用于形成包括包裹一个或多个金属原子的富勒烯和一个或多个碳原子被硼或氮取代的富勒烯的新化合物。

Howard 等人 (Nature352, 139-141, 1991) 已经成功地在火焰

中合成并收集了 C_{60} 和 C_{70} 。在低压预混苯和乙炔火焰中发现了与作为富勒烯结构解释的观点一致的高分子量离子物质的证据[Baum 等人, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 96,841 - 857(1992)]。

取决于分子量, 富勒烯可溶(例如在甲苯或二甲苯中), 因此可溶剂提取。最通常用于提纯富勒烯的工序使用大量的有机溶剂。使用溶剂首先从不溶性烟灰和其它不溶的冷凝材料中提取富勒烯混合物, 然后用于提纯和分离各种富勒烯。通常, 冷凝物质的不同成分通过过滤或一些类似分离技术来收集, 可溶性组分通过高能量输入提取方法例如使用有机溶剂如甲苯的超声处理或索格斯利特(soxhlet)萃取来提取。然后通常将萃取溶液过滤, 以消除颗粒物质, 然后通过高效液相色谱法(HPLC)提纯, 从可溶性杂质例如 PAH 和脂族物质中分离出富勒烯以及从其它富勒烯物质中分离出单一富勒烯物质。

富勒烯可以从供应商例如 Carbon Nanotechnologies Incorporated, MER Corporation, Nano - C Corporation, TDA Research Inc., Fullerene International Corp.和 Luna Innovations 市购。

弯曲碳纳米结构包括、但不限于碳纳米管(CNT), 富勒烯纳米颗粒和碳黑。在CNT或纳米颗粒中的纳米前缀是指纳米范围的尺寸。

借助过渡金属催化剂, 碳将装配为单壁或多壁圆柱形管, 它们常常优选在两端用半富勒烯拱顶(即富勒烯碳的球形帽)密封。在该帽和侧壁之间可以具有锥形过渡段。这些管是CNTs, 它们可以被认为是碳的一维单晶。CNT具有主要由六元碳环组成和少量为五元碳环和在一些情况下为七元碳环的笼状碳结构。

CNTs的直径在对于单壁碳纳米管(SWNT)来说的大约0.6纳米(nm)到对于SWNT或多壁碳纳米管(MWNT)来说的3nm, 5nm, 10nm, 30nm, 60nm或100nm的范围内。CNT的长度可以是50nm到1毫米(mm), 1厘米(cm), 3cm, 5cm, 或更高。CNT一般具有大于约10的长轴与其它尺寸的纵横比。一般该纵横比是10-2000。

SWNT具有单一壳体。但在MWNT中, 内部碳纳米管可以被许多不同直径的同心且更大的管或颗粒所包裹, 或者“嵌套”在许多不同直径的同心且更大的管或颗粒内, 因此被称为“嵌套纳米管”。MWNT可以具有两个、五个、十个、五十个或任何更大数目的壁(同心CNTs)。因此, 最小直径的管被更大直径的管所包封, 后者进而被另一更大直

径的纳米管所包封，并依此类推。

SWNTs 比 MWNTs 更可能得多地不含缺陷，因为 MWNTs 具有邻接的壁，它经由在相邻管壁中不饱和碳化合价之间的桥提供了容易形成的缺陷部位。因为 SWNTs 具有较少的缺陷，所以它们更坚固和导电性更高。

在用于本发明的 CNTs 的定义中，所使用的命名法体系是 Dresselhaus 等人在 *Science of Fullereness and Carbon Nanotubes*, 第 19 章，第 756 - 760 页中所述的命名法 [Academic Press, San Diego, 1996 (ISBN 0 - 12 - 221820 - 5)]。SWNTs 通过双指数 (n,m) 而相互区别，其中 n 和 m 是描述如何切割单条六角形“铁丝网”石墨，使得当它被包裹到圆柱体表面和边缘密封在一起时它完美地形成管的整数。当该两个指数相同 $m=n$ 时，所形成的管被说成是“扶手椅” (n,n) 型，因为当该管在与管轴垂直的方向上切割时，只有六角形的边被暴露，它们的围绕管缘周边的图形类似于重复 n 次的扶手椅的扶手和座椅。

目前制备的大多数 CNTs 为缠结管的形式。产品中的各个管的直径、手性和壁的数目不同。而且，长管显示了通过范德华力聚集成拧在一起的“绳”的强烈趋势。这些绳是由于纳米管的表面积大而形成，在一根绳中能够含有数十到数百纳米管。

CNTs 可以通过各种方法来制备，尤其，可以市购。CNT 合成方法包括石墨的激光汽化 [Thess 等人, *Science* 273, 483(1996)]，电弧放电 [Journet 等人, *Nature* 388, 756(1997)] 和 HiPCo (高压一氧化碳) 方法 [Nikolaev 等人, *Chem. Phys. Lett.* 313, 91 - 97(1999)]。制备 CNTs 的其它方法包括化学蒸气沉积 [Kong 等人, *Chem. Phys. Lett.* 292, 567 - 574(1998); 和 Cassell 等人, *J. Phys. Chem.* 103, 6484 - 6492(1999)]; 和在溶液中和在固体基材上的催化方法 [Yan Li 等人, *Chem. Mater.* 13(3); 1008 - 1014 (2001); 和 A. Cassell 等人, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 7975 - 7976(1999)]。

如在 US6,645,455 中所报告的，一种或多种的 VIB 族 [例如，铬 (Cr)，钼 (Mo)，钨 (W)] 或 VIIB 族过渡金属 [例如，铁 (Fe)，钴 (Co)，镍 (Ni)，钌 (Ru)，铑 (Rh)，钯 (Pd)，锇 (Os)，铱 (Ir) 和铂 (Pt)] 的过渡金属在与携带碳的气体例如一氧化碳和烃类接触时催化 CNTs 和/或绳的生长，所述烃类包括芳族烃类，例如苯，甲苯，二甲苯，枯烯，乙基苯，

萘, 菲, 蒽或它们的混合物; 非芳族烃类, 例如甲烷, 乙烷, 丙烷, 乙烯, 丙烯, 乙炔或它们的混合物; 和含氧烃类, 例如甲醛, 乙醛, 丙酮, 甲醇, 乙醇或它们的混合物。一种或多种 VIB 或 VIIB 族过渡金属的混合物也选择性产生 SWNTs 和 SWNTs 绳。

制备 CNTs 和/或 CNTs 绳的另一种方法包括将碳蒸气供给一种或多种通过催化方法生长的 CNTs 的有效端(live end), 在该催化方法中, 具有在与用作催化剂的纳米级过渡金属颗粒接触的纳米管的“有效端”。纳米管的有效端保持与携带碳的原料气体在退火区中在高温下接触。蒸气形式的碳可以由一种装置供给, 在该装置中, 激光束撞击在保持于加热区中的碳靶上。或者, 通过退火区中的催化颗粒与携带碳的原料气体例如一氧化碳和烃类的直接作用而加入到该有效端, 所述烃类包括芳族烃类, 例如苯, 甲苯, 二甲苯, 枯烯, 乙基苯, 萘, 菲, 蒽或它们的混合物; 非芳族烃类, 例如甲烷, 乙烷, 丙烷, 乙烯, 丙烯, 乙炔或它们的混合物; 和含氧烃类, 例如甲醛, 乙醛, 丙酮, 甲醇, 乙醇或它们的混合物。

一种特别有效的 CNTs 的形式是通过高压一氧化碳歧化方法所制备的形式(这些 CNTs 在这里被称为“HiPCO” CNTs)。这些 CNTs 已经进行化学处理, 以除去包括催化剂种子的污染物。已经采取了各种方法来提纯它们, 主要基于以下的一种或多种: 用氧化酸或酸的混合物(硝酸和/或硫酸和/或盐酸)的氧化方法, 过滤, 离心或色谱分离。

取决于它们的原子结构, CNTs 可以具有金属或半导体性能。具有与管的外周平行的 C-C 键的管为扶手椅构型, 是金属性质的, 具有高导电率和导热率。具有与管轴平行的键的管为之字形构型, 并且一般是半导体性质的。另外, 具有螺旋、手性结构的管, 它们常常是半导体性质的。这些性能与管的小尺寸结合, 使得它们在纳米设备的制造中使用特别有吸引力。由各种制备方法获得的纳米管样品中的管直径、手性角度和聚集状态的多样性然而可能是这种努力的一个障碍。聚集是特别成问题的, 因为高度可极化的、边平滑的管容易形成具有大的范德华结合能的平行束或绳。这种成束干扰了管的电子结构, 阻碍了通过尺寸或类型分离这些管或者作为单一大分子物质使用它们的尝试。因为大多数 CNTs 聚集, 所以为了获得具有均匀长度、直径、手性或其它物理性能的分立纳米管集合, 重要的是解决这种情况。

在这里全文引入作为本申请的一部分的 US SN10/716,347 报告了一种容易且成本低的方法，该方法通过使用具有分散和溶解 CNTs 能力的核酸分子的稳定化溶液，将分散的碳纳米管分离为具有分立特性的集合。形成了纳米管-核酸复合物。然后根据常规色谱分离方式分离这些连接核酸的 CNTs。

Krupke 等人在 *Science*, 301, 344 - 347(2003)中报告了使用交流介电电泳分离悬浮液中的金属 SWNTs 与半导体 SWNTs 的方法。

弯曲碳纳米结构的其它有效形式包括富勒烯纳米颗粒和碳黑。一种类型的富勒烯纳米颗粒具有大量的真正富勒烯性质，因为它在二维上是弯曲的。它通常是具有至少一个纳米级尺寸的开放或封闭笼罩碳结构，由五元和六元，在某些情况下的四元和/或七元碳环组成。虽然颗粒的尺寸常常超过了通常与分子分子有关的那些尺寸，但在纳米颗粒内的原子相互作用一般是共价性质的。

在一些情况下，纳米颗粒可以在所有轴上具有大约相同尺寸，例如，当它具有单一壳体时。在其它情况下，纳米颗粒可以是多面体形状的，或者采取以大约 0.34nm 分隔的多个多面体壳体的形式（接近石墨的层间间距）。

多面体可以被认为具有通常球形形状，尽管它的表面在相邻的平面之间具有平滑而连续的弯曲连接线。不象其表面具有大致恒定曲率和其表面上的所有点与中心距离相等的真正球体，术语“球形”用来描述大致球形形状，但沿着一个或多个轴伸长的结构。这些球形多面体可以在边缘（两个面的相接处）和顶点（三个面相接处）具有较高曲率。

多个壳体的多面体可以被视为“嵌套的”，因为内壳在更大尺寸的多面体壳体内包封，术语“壳体”是指可以排序以便形成嵌套结构的弯曲富勒烯表面。已经在 10^{-7} 托下的电弧放电所沉积的碳中发现了嵌套的碳的球形多面体壳体，如由 Iijima 在 *J. Phys. Chem.* 91, 3466 - 3467(1987)中所报告的。中心壳体为大约 1nm 直径到更大，一些含有一层和两层相当于大约 C_{3700} 和更大的巨型富勒烯。通过由电弧放电装置收集的碳烟灰的强电子束照射已经生产了具有至多大约 70 个壳体的基本上球形的洋葱结构。还称作和可用作富勒烯纳米颗粒的是直径 5 - 20nm 的嵌套球体和多面体球状体，以及大约三角形、四面体、五面

体和六面体横断面的其它多面体。

其它类型的富勒烯纳米颗粒具有大部分由仅含有六元环的二维石墨 (graphene) 片的曲率产生的形状, 因此仅仅在一维上弯曲。石墨性质的大的区域的边缘常常、但不总是通过形成五元环而拉在一起, 形成诸如锥体、截断锥体 (“灯罩”)、扁长、三棱或螺旋管形之类的形状, 或同时具有凹入和凸出曲率的其它复杂形状。除了石墨性质的区域以外, 这些纳米颗粒常常含有从同时含有六元和五元碳环的结构的意义上说具有真正富勒烯性质的区域。所述五元环常常被包埋, 其中结构变得至少部分封闭, 以及五元环在另外的平面石墨网络中引入了令人讨厌的缺陷。

富勒烯纳米颗粒的另一形式是富勒烯烟灰的含量, 它一般由碳的小球体组成, 构成了具有基本富勒烯性质的弯曲二维石墨 (graphene) 片。该小球体的尺寸类似于普通碳黑和热碳黑 (细分散碳), 即在 5nm 到 1000nm 的范围内。富勒烯性质以存在导致弯曲碳片的五元和六元碳环而著称。富勒烯烟灰由弯曲碳片的小球体组成, 该弯曲碳片可以叠置或嵌套在类似几何结构的其它碳片内。

烟灰是主要含有碳、但包括氢、氧和取决于形成烟灰的材料的组成的其它元素的固体颗粒碳质材料。燃烧产生的烟灰含有大量的氢和一些氧以及痕量的存在于火焰中的其它元素。在碳汽化或其它富勒烯合成方法中产生的烟灰可以含有较少量的氧和氢以及各种量的取决于碳源材料的纯度的其它元素。烟灰结构主要由多环芳烃 (“PAH”) 层组成, 取决于形成条件, 所述多环芳烃层可以是平面或弯曲的, 每一种形状能够以不同的量存在。这些层表现了从形成方法早期的无定形结构到递增的晶体状结构的各种相互排列 (mutual alignment) 度, 为石墨 (平面层), 富勒烯 (弯曲层) 或二者, 因为在高温下的停留时间增加。烟灰颗粒是称为初级颗粒或小球体的大致球形单元的聚集体或附聚物。每一聚集体的小球体的数目可以少至 1 或大至 100 或更多, 聚集体的形状可以是小球体的单链到支化链和葡萄状簇, 这取决于形成条件。烟灰可以包括具有多个嵌套或平行层或壁的各种封闭笼状和开放笼状纳米颗粒, 形状为球形到伸长的, 包括在所有方向上具有类似尺寸的洋葱状纳米颗粒。

富勒烯纳米颗粒可以通过不饱和烃燃料和氧在燃烧室中在亚大气

压力下的燃烧来制备。含有富勒烯纳米颗粒的火焰可冷凝物作为固体或液体在火焰后部位收集。可冷凝物可以包括在火焰内或在收集过程中形成的纳米颗粒，可以包括当它们从火焰中退出时收集的蒸气。代表性燃料包括乙烯、茛、苯、甲苯、甲酚、二甲苯、吡咯、吡咯啉、吡咯烷、噻吩、吡啶、pyridizine、吡嗪、嘧啶、吡啶、吡啶啉、吡啶、茛、茛满、葱、茛、茛和苯乙烯。

该燃料可以在火焰中在大约 1700 到 2100K 的温度下燃烧。燃烧室压力可以在大约 20 到 300 托的范围内，更优选大约 80 - 200 托；稀释剂浓度可以在大约 0 到大约 50vol% 的范围内；和碳与氧比率 (C/O) 可以在大约 0.85 到 1.10 的范围内。适合的稀释剂包括氩气、氮气、二氧化碳、蒸汽、烟道气和它们的混合物。

有机溶剂，例如甲苯，可以用于提纯富勒烯纳米颗粒的冷凝聚集体和回收可使用的产品。该溶剂首先用来从不溶性颗粒中提取溶剂，然后还用于提纯可溶性级分的各个组分。纳米颗粒的冷凝聚集体的不同成分通过过滤或同等技术来收集，而可溶性组分通过高能量输入萃取方法例如超声处理或索格斯利特萃取使用有机溶剂例如甲苯来提取。萃取溶液然后通常过滤，以消除任何不希望有的物质，然后通过高效液相色谱法 (HPLC) 来提纯，这将各种组分与可溶性杂质分离和将各种组分相互分离。不溶性组分可以通过尺寸来分离。

制备和回收富勒烯纳米颗粒的方法在 US5,985,232 和 US2004/057,896 中有进一步描述，它们二者作为本申请的一部分全文引入。富勒烯纳米颗粒可以从供应商例如 Nano - C Corporation, Westwood MA 市购。

碳黑是高度分散的、无定形元素碳的粉状形式。它是球体和它们的熔合的聚集体的形式的细分散的、胶态的材料。碳黑的类型通过初级颗粒的粒度分布以及它们的聚集度和附聚度来表征。平均初级粒径为 10 - 400nm，而平均聚集体直径为 100 - 800nm。碳黑常常被广泛、但不正确地认为是烟灰形式。碳黑在控制条件下生产，而烟灰是随机形成的，它们可以根据焦油、灰尘含量和杂质来区分。碳黑通过烃混合物例如重油馏分和残油、煤 - 焦油产品、天然气和乙炔的控制汽相热解法和/或热裂解来制备。乙炔黑是由乙炔的燃烧产生的碳黑类型。槽法碳黑通过将气体火焰撞击钢板或槽铁（名称由此而来），每隔一

段时间从该钢板或槽铁上刮下沉积物来制备。炉法碳黑是有时适用于在耐火材料衬里的炉内制备的碳黑的术语。灯黑的性能明显不同于其它碳黑，它通过在装有用于收集固体的沉降室的封闭系统内燃烧重油或其它碳质材料来制备。热解碳黑通过让天然气穿过加热的砌砖格来制备，在其中，天然气热裂解，形成相对粗的碳黑。现今生产的所有碳黑的 90% 以上为炉法碳黑。碳黑可以从许多供应商例如 Cabot Corporation 市购。

在本发明中，官能化通过在碳纳米结构的一个或多个表面 C-C 双键上进行的加成化学过程来实现。一种适合的用于进行加成反应的方法是环加成反应，例如氟烯烃与本身和与其它烯烃反应而形成氟环丁烷环。这在本文称之为“2+2”加成。另一适合的方法是将氟化基团加成到 C-C 双键上。这些类型的方法由 Hudlicky 在 Chemistry of Organic Fluorine Compounds, 第 2 版, Ellis Horwood Ltd., 1976 中进行了描述。

在本发明的一个实施方案中，这种环加成方法可以在通过加热富勒烯分子与通常用下式描述的化合物所导致的反应中进行：



其中：

a 是 0 或 1；

b 是 0-10；

c 是 0 或 1；

d 是 1-10；

每一个 R 独立地选自 H, F, 甲基, 支化或直链全氟化 C₁-C₁₀ 烷基, 苯基和全氟化芳基；

每一个 T 独立地选自 -CO₂H, -SO₃H, -SO₂NH₂, -SO₂NHSO₂J 和 -PO₃H₂ 基团；和

每一个 J 独立地选自 F, 甲基, 支化或直链全氟化 C₁-C₁₀ 烷基, 苯基和全氟化芳基。式 I 中描述的化合物可以按 US3,282,875 和 US3,641,104 中所述的方式制备。

以上反应产生了包括 n 个碳原子的富勒烯分子，其中通常用式 II：
-C(F₂)-C(-)(F)-O_a-[C(F₂)-C(F)(R)]_b-O_c-[C(F₂)]_d-T 描述的 m 个官能化分支各自通过与富勒烯的不饱和 π 体系形成 4 元环而以共价

键连接于富勒烯，以及 a, b, c, d, R 和 T 如以上所述。

由打开富勒烯和式 I 的化合物中的 C=C 双键所产生的键，随之发生的 2+2 环加成，形成了 4 元环。因为该环本身没有在式 II 中示出，它的存在通过其中所示的 -C(F₂)和 C(-)残基的不完全键来表示。在式 IV、VI、VIII 和 X 中也使用相同的 4 元环的图示法。

在其它可供选择的实施方案中：

a 和 b 可以均是 0, c 可以是 0 或 1 (优选 1), 而 d 可以是 1-4 或 1-2;

a 可以是 1, c 可以是 1, 以及 b 和/或 d 可以是 1-4 或 1-2;

a、b 和 c 可以全部是 0, 以及 d 可以是 1-4 或 1-2;

a 可以是 0, c 可以是 1, b 可以是 1-4 或 1-2, 以及 d 可以是 2-4;

当 a 和 b 均是 0 时, c 可以是 0 或 1 (优选 1), d 可以是 1-4 或 1-2, T 可以选自 -SO₃H, -SO₂NH₂, -SO₂NHSO₂J 和 -PO₃H₂ 基团以及 J 可以是 F 或 CF₃ 基团;

当 a 是 1 和 c 是 1 时, b 和/或 d 可以是 1-4 或 1-2, R 可以是 CF₃, T 可以选自 -SO₃H, -SO₂NH₂, -SO₂NHSO₂J 和 -PO₃H₂ 基团以及 J 可以是 F 或 CF₃ 基团;

当 a、b 和 c 全部是 0 时, d 可以是 1-4 或 1-2, T 可以选自 -SO₃H, -SO₂NH₂, -SO₂NHSO₂J 和 -PO₃H₂ 基团以及 J 可以是 F 或 CF₃ 基团; 和/或

当 a 是 0 和 c 是 1 时, b 可以是 1-4 或 1-2, R 可以是 CF₃, d 可以是 2-4, T 可以选自 -SO₃H, -SO₂NH₂, -SO₂NHSO₂J 和 -PO₃H₂ 基团以及 J 可以是 F 或 CF₃ 基团。

在本发明的另一个实施方案中, 环加成方法可以在通过加热富勒烯分子与通常用下式描述的化合物所引起的反应中进行:



其中:

每一个 Q 独立地选自 -COG, -CN, -PO₃H₂ 和 -SO₂F 基团; 和

每一个 G 独立地选自 F, Cl, C₁-C₈ 烷氧基和 C₆-C₁₂ 芳氧基。用式 III 描述的化合物可以按 US4,358,545 中所述的方式制备。

以上反应将产生包括 n 个碳原子的富勒烯分子，其中通常用式 IV: $-\text{C}(\text{F}_2)-\text{C}(-)(\text{F})-\text{O}-[\text{C}(\text{F}_2)]_2-\text{Q}$ 描述的 m 个官能化分支各自通过与富勒烯的不饱和 π 体系形成 4 元环而以共价键连接于富勒烯，以及 Q 如以上所述。

在其它可供选择的实施方案中， Q 可以是 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基团。

在本发明的另一个实施方案中，环加成方法可以在通过加热富勒烯分子与通常用下式描述的化合物所引起的反应中进行：



其中：

b 是 1 - 10；

d 是 1 - 10；

每一个 R 独立地选自 H , F , 甲基, 支化或直链全氟化 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基；和

每一个 Q 独立地选自 $-\text{COG}$, $-\text{CN}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{SO}_2\text{F}$ 基团；

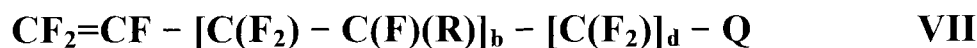
每一个 G 独立地选自 F , Cl , $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷氧基和 $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ 芳氧基。

式 V 所述的化合物可以按照 US3,282,875 和 US3,641,104 中所述的方式来制备。

以上反应将产生包括 n 个碳原子的富勒烯分子，其中通常用式 VI: $-\text{C}(\text{F}_2)-\text{C}(-)(\text{F})-\text{O}-[\text{C}(\text{F}_2)-\text{C}(\text{F})(\text{R})]_b-\text{O}-[\text{C}(\text{F}_2)]_d-\text{Q}$ 描述的 m 个官能化分支各自通过与富勒烯的不饱和 π 体系形成 4 元环而以共价键连接于富勒烯，以及 b 、 d 、 R 和 Q 如以上所述。

在其它可供选择的实施方案中， b 和/或 d 可以是 1 - 4 或 1 - 2， R 可以是 CF_3 基团，和/或 Q 可以是 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基团。

在本发明的又一个实施方案中，环加成方法可以在通过加热富勒烯分子与通常用下式描述的化合物所引起的反应中进行：



其中：

b 是 0 - 10；

d 是 1 - 10；

每一个 R 独立地选自 H , F , 甲基, 支化或直链全氟化 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基；

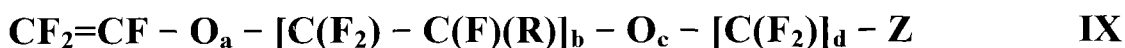
每一个 Q 独立地选自 $-\text{COG}$, $-\text{CN}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, 和 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基团；

每一个 G 独立地选自 F, Cl, C₁-C₈ 烷氧基和 C₆-C₁₂ 芳氧基。
式 VII 所述的化合物可以按照在 WO00/24709 中所述的方式制备。

以上反应将产生包括 n 个碳原子的富勒烯分子, 其中通常用式 VIII: -C(F₂)-C(-)(F)-[C(F₂)-C(F)(R)]_b-[C(F₂)]_d-Q 描述的 m 个官能化分支各自通过与富勒烯的不饱和π体系形成 4 元环而以共价键连接于富勒烯; 以及 b、d、R 和 Q 如以上所述。

在其它可供选择的实施方案中, b 和/或 d 可以是 1-4 或 1-2, R 可以是 CF₃ 基团, 和/或 Q 可以是 -SO₂F 基团。

在本发明的又一个实施方案中, 环加成方法可以在通过加热弯曲碳纳米结构与通常用下式描述的化合物所引起的反应中进行:



其中:

a 是 0 或 1;

b 是 0-10;

c 是 0 或 1;

d 是 1-10;

每一个 R 独立地选自 H, F, 甲基, 支化或直链全氟化 C₁-C₁₀ 烷基, 苯基和全氟化芳基;

每一个 Z 独立地选自 -CO₂H, -COG, -CN, -SO₂F, -SO₃H, -SO₂NH₂, -SO₂NHSO₂J 和 -PO₃H₂ 基团;

每一个 J 独立地选自 F, 甲基, 支化或直链全氟化 C₁-C₁₀ 烷基, 苯基和全氟化芳基;

每一个 G 独立地选自 F, Cl, C₁-C₈ 烷氧基和 C₆-C₁₂ 芳氧基。
式 IX 所述的化合物可以按照 US3,282,875 和 US3,641,104 所述的方式制备。

以上反应将产生包括 m 个碳原子的弯曲碳纳米结构, 其具有通常用式 X: -C(F₂)-C(-)(F)-O_a-[C(F₂)-C(F)(R)]_b-O_c-[C(F₂)]_d-Z 描述的官能化分支, 其中每一个官能化分支各自通过与该化合物的不饱和π体系形成 4 元环而以共价键连接于该纳米结构; 且其中 a、b、c、d、R 和 Z 如以上所述。

在其它可供选择的实施方案中:

a 和 b 可以均是 0, c 可以是 0 或 1 (优选 1), 以及 d 可以是 1-4

或 1-2;

a 可以是 1, c 可以是 1, 以及 b 和/或 d 可以是 1-4 或 1-2;

a、b 和 c 可以全部是 0, 以及 d 可以是 1-4 或 1-2;

a 可以是 0, c 可以是 1, b 可以是 1-4 或 1-2, 以及 d 可以是 2-4;

当 a 和 b 均是 0 时, c 可以是 0 或 1 (优选 1), d 可以是 1-4 或 1-2, Z 可以选自 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{J}$ 和 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团以及 J 可以是 F 或 CF_3 基团;

当 a 是 1 和 c 是 1 时, b 和/或 d 可以是 1-4 或 1-2, R 可以是 CF_3 , Z 可以选自 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{J}$ 和 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团以及 J 可以是 F 或 CF_3 基团;

当 a、b 和 c 全部是 0 时, d 可以是 1-4 或 1-2, Z 可以选自 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{J}$ 和 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团以及 J 可以是 F 或 CF_3 基团; 和/或

当 a 是 0 和 c 是 1 时, b 可以是 1-4 或 1-2, R 可以是 CF_3 , d 可以是 2-4, Z 可以选自 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{J}$ 和 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团以及 J 可以是 F 或 CF_3 基团。

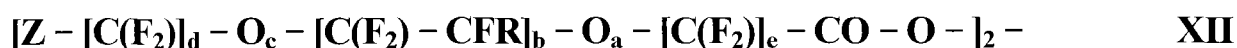
上述任何方法可以通过加热富勒烯与分别在式 I、III、V 或 VII 中所述的化合物之一来进行; 或通过加热弯曲碳纳米结构与如在式 IX 中所述的化合物来进行。该方法在大约 100°C 到大约 350°C , 优选大约 150°C 到大约 300°C , 更优选大约 200°C 到大约 300°C 的温度下进行。该反应可以不用溶剂或用有机溶剂或卤代烃溶剂 (例如 1,2,4-三氯苯) 在式 I、III、V、VII 或 IX 化合物的自生压力下进行大约 1 小时到大约 96 小时, 优选大约 1 小时到大约 18 小时。通常, 该反应在具有用于测定压力的压力计和用于测定温度的内部热电偶的密封的不锈钢压力容器内进行。

由以上任何反应获得的产物一般通过首先蒸发、在减压下蒸馏或过滤出全部或大多数的任何过量的式 I、III、V、VII 或 IX 化合物和任何溶剂 (如果使用的话) 来分离。在产品不溶的情况下, 该产品可以通过过滤来收集, 再用有机或卤代有机溶剂例如四氢呋喃、二氯甲烷、丙酮、1,1,2-三氯三氟乙烷或六氟苯洗涤。将该产品在减压下加热, 以除去残留溶剂和/或试剂。另外, 将该产品再溶解 (或溶解) 于有机

或卤代烃溶剂例如四氢呋喃，1,1,2-三氟三氟乙烷或六氟苯中，然后过滤。然后在减压下蒸发溶剂。如果该产品可溶，添加有机或卤化有机溶剂例如己烷允许通过过滤来收集产品，或者冷却到 -78°C 将沉淀出该产品，这样然后可以收集它。产物是官能化富勒烯分子，分别如式 II、IV、VI 和 VIII 所示的官能化分支作为起始化合物的残基通过四元环键接于该官能化富勒烯分子，或是是官能化弯曲碳纳米结构，如式 X 所示的官能化分支作为起始化合物的残基通过四元环键接于该官能化弯曲碳纳米结构。

用于在碳纳米结构上进行加成反应的其它适合的方法包括 (1) 光解方法，例如已知用于制备氟烷基化有机化合物的方法，例如由 Habibi 等人在 *J. Fluorine Chem.*, 第 53 卷, 第 53-60 页 (1991) 中所述的方法；以及 (2) 热解方法，例如已知用于制备氟烷基化有机化合物的方法，例如由 Haszeldine 等人在 *J. Chem. Soc.*, 第 3483 页 (1952) 中所述的方法。

在本发明的一个实施方案中，这种光解或热解可以通过让富勒烯分子或弯曲碳纳米结构与通常用式 XI 或式 XII 描述的化合物反应来进行：



其中：

a 是 0 或 1；

b 是 0-10；

c 是 0 或 1；

d 是 1-10；

e 是 1-10；

每一个 R 独立地选自 H, F, 甲基, 支化或直链全氟化 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基；

每一个 Z 独立地选自 $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{COG}$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{J}$ 和 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团；

每一个 G 独立地选自 F, Cl, $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷氧基和 $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ 芳氧基；

每一个 J 独立地选自 F, 甲基, 支化或直链全氟化 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 烷基, 苯基和全氟化芳基；

每一个 X 独立地选自 Br 和 I 基团。

用式 XI 描述的化合物按照(a) Zhang 等人在 Huaxue Shijie, 1990, 31, 272 中; 和(b) Bargigia 等人在 J. Fluorine Chem., 1982, 19, 403 中所述的方式制备。用式 XII 描述的化合物可以按照在 US5,962,746 中所述的方式制备。

以上反应形成了包括 n 个碳原子的富勒烯分子, 其中通常用式 XIII: $-[C(F_2)]_e - O_a - [C(F_2) - C(F)(R)]_b - O_c - [C(F_2)]_d - Z$ 描述的 m 个基团各自以共价键连接于该富勒烯的碳原子; 和其中 a、b、c、d、e、R 和 Z 如以上所述。

以上反应还产生了包括 m 个碳原子的弯曲碳纳米结构, 其具有通常用式 XIV: $-[(CF_2)]_e - O_a - [C(F_2) - C(F)(R)]_b - O_c - [C(F_2)]_d - Z$ 描述的官能化分支, 其中每一个官能化分支各自以共价键连接于该弯曲碳纳米结构中的碳原子; 和其中其中 a、b、c、d、e、R 和 Z 如以上所述。

在含有式 XIII 的官能化分支的富勒烯分子或含有式 XIV 的官能化分支的弯曲碳纳米结构的其它可供选择的实施方案中:

a 和 b 可以均是 0, c 可以是 0 或 1 (优选 1), 以及 d 和/或 e 可以是 1-4 或 1-2;

a 可以是 1, c 可以是 1, 以及 b、d 和/或 e 可以是 1-4 或 1-2;

a、b 和 c 可以全部是 0, 以及 d 和/e 可以是 1-4 或 1-2;

a 可以是 0, c 可以是 1, b 和/或 e 可以是 1-4 或 1-2, 以及 d 可以是 2-4;

当 a 和 b 均是 0 时, c 可以是 0 或 1 (优选 1), d 和/或 e 可以是 1-4 或 1-2, Z 可以选自 $-SO_3H$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NHSO_2J$ 和 $-PO_3H_2$ 基团以及 J 可以是 F 或 CF_3 基团;

当 a 是 1 和 c 是 1 时, b、d 和/或 e 可以是 1-4 或 1-2, R 可以是 CF_3 , Z 可以选自 $-SO_3H$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NHSO_2J$ 和 $-PO_3H_2$ 基团以及 J 可以是 F 或 CF_3 基团;

当 a、b 和 c 全部是 0 时, d 和/或 e 可以是 1-4 或 1-2, Z 可以选自 $-SO_3H$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NHSO_2J$ 和 $-PO_3H_2$ 基团以及 J 可以是 F 或 CF_3 基团; 和/或

当 a 是 0 和 c 是 1 时, b 和/或 e 可以是 1-4 或 1-2, R 可以是 CF_3 ,

d 可以是 2-4, T 可以选自 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{J}$ 和 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团以及 J 可以是 F 或 CF_3 基团。

根据本发明利用光解烷基化方法来制备官能化富勒烯分子或弯曲碳纳米结构包括用汞灯或其它紫外线和可见光源光解存在或不存在有机或卤化烃溶剂的富勒烯分子或弯曲碳纳米结构与式 XI 或 XII 的化合物达大约 10 分钟到大约 48 小时的时间, 通常大约 10 分钟到大约 2 小时, 并且在惰性气体氛围例如不含氧的分子氮下。适合的有机或卤化烃溶剂的实例包括六氟苯, 1,2,4-三氟苯, 出自 DuPont 的 FreonTM 113 氟烃。

根据本发明采用热氟烷基化方法来制备官能化富勒烯分子或弯曲碳纳米结构包括在大约 160 到大约 350 $^{\circ}\text{C}$, 优选大约 180 到大约 300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热富勒烯分子或弯曲碳纳米结构与式 XI 的化合物。该反应可以用或不溶有机或卤化烃溶剂例如 1,2,4-三氟苯或六氟苯在自生压力下进行大约 1 小时到大约 96 小时, 优选大约 1 小时到大约 48 小时。通常, 该反应在装有压力计、用于测定温度的内部热电偶和用于给该装置加压的氮气进口的玻璃 Fisher - Porter 瓶内进行。

或者, 该富勒烯分子或弯曲碳纳米结构可以与式 XII 的化合物在大约 25 到大约 100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下在卤化烃溶剂例如出自 DuPont FreonTM 113 氟烃中在惰性气体氛围(例如氮气)中在自生压力下进行大约 1 小时到大约 96 小时。

从以上反应获得的产物一般通过首先在减压下馏出, 或过滤出全部或大多数的过量的式 XI 或 XII 化合物、卤素和所使用的任何溶剂来分离。在产物可溶的情况下, 将该产物溶于卤化烃溶剂例如出自 DuPont 的 FreonTM 113 氟烃, $\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{F}$ 或六氟苯中, 再过滤。将产物在其中不溶的有机或卤化烃溶剂加入到该滤液中, 通过滗析上清液来分离产物, 或通过过滤来收集产物, 此后将它干燥。或者, 可以在减压下除去卤化烃, 以获得产物, 用有机溶剂洗涤, 然后干燥。在产物不溶的情况下, 通过过滤收集产物, 用有机溶剂或卤化烃溶剂例如二氯甲烷、丙酮、出自 DuPont 的 FreonTM 113 氟烃、 $\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{F}$ 或六氟苯洗涤。将所得产物在减压下加热, 以除去残留溶剂或试剂。

在分别具有如式 II、IV、VI、VIII 或 XIII 所述的官能化分支的富勒烯分子的情况下, 每一个 n 独立地是大约 20 到 1000 的整数;

当 n 是偶数整数时，每一个 m 是大约 1 到 $n/2$ 的整数，或者当 n 是奇数整数时，是大约 1 到 $(n-1)/2$ 的整数；和

选自氢和卤素中的 p 个基团各自还可以共价键连接于该富勒烯的一个碳原子，其中 p 是 $0-m$ 的整数。

在其它可供选择的实施方案中，每一个 n 可以独立地是 60-100，例如 60，70 或 84，或任何两种或多种的混合物。

在具有分别如式 X 或 XIV 所述的官能化分支的弯曲碳纳米结构的情况下，

当该纳米结构中的碳原子数为偶数整数时， m 是 1 到该纳米结构的碳原子数的一半的整数，或者当该纳米结构中的碳原子数是奇数整数时， m 是 1 到该纳米结构中碳原子数的一半减 0.5 的整数；和

选自氢和卤素中的 p 个基团各自还可以以共价键连接于该纳米结构的一个碳原子，其中 p 是 $0-m$ 的整数。

在以下的任何一种情况下：

(a) 与富勒烯分子反应的分别如式 III、V、VII 或 XI 所述的化合物，

(b) 具有分别如式 IV、VI、VIII 或 XIII 所述的官能化分支的富勒烯分子，

(c) 与弯曲碳纳米结构反应的分别如式 IX 或 XII 所述的化合物，
或

(d) 具有分别如式 X 或 XIV 所述的官能化分支的弯曲碳纳米结构，

末端 $-SO_2F$ 基团可以通过用碱例如碱金属如 Li、Na、K 或 Cs 的氢氧化物或碳酸盐在醇例如甲醇或乙醇的水溶液中处理而水解，以制备 SO_3M 基团，其中 M 是碱阳离子。末端 $-SO_2F$ 基团还可以通过用如以上所述的碱处理，随后酸化而转化为磺酸基团 $-SO_3H$ 。如果 $-SO_3M$ 官能化材料不溶于水中，官能化弯曲碳纳米结构的情况就是如此，单独的酸处理是有效的，随后过滤和洗涤。如果 $-SO_3M$ 官能化材料可溶于水中，官能化富勒烯材料的情况就是如此，通过离子交换柱适合于用 H 阳离子交换碱金属阳离子。

在具有分别如式 II、IV、VI、VIII 或 XIII 所述的官能化分支的任何富勒烯分子的情况下，或者在具有分别如式 X 或 XIV 所述的官能化

分支的弯曲碳纳米结构的情况下，T 另外可以选自 $-\text{SO}_3\text{H}$ ， $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ， $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{J}$ 和 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基团；J 另外可以选自 F 或 CF_3 ；术语芳基表示在环部分含有 6-14 个碳原子的单环、双环或三环芳族基团，例如苯基，萘基，取代苯基，或取代萘基，其中在该苯基或萘基环上的取代基例如可以是 C_{1-4} 烷基，卤素或 C_{1-4} 烷氧基。而且，术语烷氧基是指通过氧原子键接的烷基醇的残基。术语烷基是指直链和支链基团，例如，甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，叔丁基，异丁基，戊基，己基，异己基，庚基，4,4-二甲基戊基，辛基，2,2,4-三甲基戊基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基和它们的各种支链异构体。该链可以是线性或环状的，饱和或不饱和的，例如含有双键和三键。该烷基链可以例如被一个或多个卤素、氧、甲硅烷基或其它取代基插入或取代。术语芳氧基是指通过氧原子键接的芳基醇的残基。

本发明的另一个方面是通过将官能化富勒烯分子和官能化弯曲碳纳米结构如上 (i) 相互混合，(ii) 将官能化富勒烯分子和官能化弯曲碳纳米结构与一种或多种催化金属例如 VIII 族金属 (Ru、Rh、Pd、Os、Ir 和/或 Pt)，尤其 Pt 和/或 Ru；和/或 (iii) 与一种或多种可以具有不同氟化度的聚合物（包括共聚物）混合来形成组合物。在希望制备含有 VIII 族金属和本发明的官能化碳材料的组合物时，还可能需要在让官能团前体与碳材料反应以实现官能化之前用 VIII 族金属浸渍该碳材料。

一般，任何成膜聚合物适用于本发明的组合物。优选的聚合物是能够耐受高温和/或苛刻化学环境，基本上或完全氟化，和/或具有离子官能团（“离聚物”）的那些。有用的离子官能团包括能够运输质子阳离子交换基团，例如磺酸基团，羧酸基团，膦酸基团，酰亚胺基团，亚氨基磺酰基团或磺酰胺基团。

用于形成本发明的组合物的聚合物可以是非氟化的，基本上氟化的或全氟化的。基本上氟化的聚合物是在至少 60% 的 C-H 键中氟取代氢的聚合物。

适用于本发明的组合物的各种聚合物的实例是以下的一种或多种：

聚乙烯，
聚丙烯，

聚苯醚，
聚苯硫醚，
芳族聚砜，
芳族聚酰亚胺或聚醚酰亚胺，
聚苯并咪唑；或

由以下一种或多种单体制备的聚合物：

氟化乙烯基或偏乙烯基单体，例如包括四氟乙烯，六氟丙烯，氟乙烯，偏二氟乙烯，三氟乙烯，氯三氟乙烯，全氟（烷基乙烯基醚），和它们的混合物；

氟化苯乙烯，例如磺化 α,β,β -三氟苯乙烯或对磺酰氟- α,β,β -三氟苯乙烯（如在 US5,422,411 中所述的）；

磺化芳基醚（醚）酮，其中适合的磺化由所存在的磺酸基团或磺酸基团的碱金属或铵盐获得；或

乙烯基氟磺酸，或它的类似物，例如磺酰氟。

适合的乙烯基氟磺酸或类似物的实例包括 $\text{CF}_2=\text{CFR}^2-\text{SO}_3\text{H}$ ，其中 R^2 选自 H，F 和支化或直链全氟化 C_1-C_{10} 烷基，苯基和全氟化芳基； $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{C}(\text{F}_2)]_2-\text{SO}_2\text{F}$ ；和 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-[\text{CF}(\text{CF}_3)]-\text{O}-[\text{C}(\text{F}_2)]_2-\text{SO}_2\text{F}$ 。

当需要共聚物时，它可以使用共聚单体例如取代的（例如四氟乙烯）或具有离子或其它官能团的乙烯基或烯属化合物来形成。

上述聚合物，或由一种或多种上述单体制备的聚合物，可以通过本领域已知的方法来制备。例如，四氟乙烯可以在水性介质中使用少量或无分散剂和强烈的搅拌来聚合。偏二氟乙烯可以在水性悬浮液中使用油性自由基引发剂在悬浮剂和链调节剂的存在下聚合。聚苯醚可以通过使用诸如卤化铜盐和吡啶之类的催化剂氧化偶联苯酚单体，例如 2,6-二甲基苯酚来制备。聚苯硫醚可以在偶极非质子溶剂中由对二氯苯和硫化钠制备。芳族聚砜可以由 4,4'-二氯苯基砜和双酚在非质子溶剂中在 130-160℃ 下制备。芳族聚酰亚胺可以由芳族二胺例如亚苯基二胺和芳族二酸酐例如苯均四酸二酐在偶极非质子溶剂中制备。芳族聚醚酰亚胺可以由双酚盐和芳族二硝基双酰亚胺制备。苯乙烯类可以通过使用引发剂如过氧化物的自由基加成来聚合。聚醚酮可以是富含醚或富含酮的，可以通过环状醚酮化合物在溶液或本体中通过引发

剂促进的聚合，或在含有路易斯酸的溶液中通过对苯二甲酰氯与 4,4'-二苯氧基二苯甲酮的反应，或对苯氧基苯甲酰氯自身的缩聚来制备。乙烯基磺酸或类似物可以在液体介质中在适中的加热下使用诸如偶氮引发剂之类的引发剂来聚合。

适用于本发明的组合物的其它聚合物以及制备这种聚合物的其它方法在诸如 Savadogo, *J. Power Source*, 2004, 127, 135; Kreuer, *J. Membrane Sci.*, 2001, 185, 29; Jones 等人, *J. Membrane Sci.*, 2001, 185, 41; 和 Heitner - Wirguin, *J. Membrane Sci.*, 1996, 120, 1 之类的资料中有描述。

本发明的组合物可以通过用本领域常用的任何混合装置例如转鼓、双锥式混合机、带形掺合器、西格马叶片式搅拌器、班伯里密炼机、捏合机或挤出机将官能化富勒烯分子和/或官能化弯曲碳纳米结构与 VIII 族金属和/或聚合物混合来形成。可以用本领域常用的任何成膜方法例如在加热表面上的溶剂流延或挤出物的热压制来由本发明的组合物制备薄膜。

本发明的官能化富勒烯分子、官能化弯曲碳纳米结构和组合物以及由此制备的薄膜可以用于各种应用例如燃料电池、蓄电池、电极、催化剂或传感器。

本发明的有利效果通过如以下所述的系列实施例来证实。这些实施例以其为基础的本发明的实施方案仅仅是示例性的，不限制本发明的范围。

在富勒烯上的[2+2]环加成

实施例 1

C₆₀与全氟(3-氧代-4-戊烯)磺酰氯的环加成

在 70cc 不锈钢反应器内添加 C₆₀ (50mg, 从 CNI 购买), 20mL 的 1,2,4-三氯苯和 3g 的全氟(3-氧代-4-戊烯)磺酰氯。将该反应器冷却到 -50℃, 然后抽空和用氮气填充。将该反应器加热到 200℃ 并保持 18 小时。在真空下去除溶剂, 留下了褐色固体。MALDI 质谱显示了在 720 的质量, 以及具有增加到 720 的为 282 (单体质量) 的倍数的质量的各种产物。溶液 ¹⁹F NMR 谱证明, 乙烯基醚分子与 C₆₀ 的键合

是 2+2 官能化类型的。固态 ^{19}F 结果为：-105, -109ppm ($J_{\text{AB}}=208\text{Hz}$; CNT - CF_2 -); -118.8ppm (CNT - CF_2 - CF -); -76.5, -83.7ppm ($J_{\text{AB}}=150\text{Hz}$; - O - CF_2 -); -111.6ppm (- CF_2 - SO_2F); 和+45.5ppm (SO_2F)。

实施例 2

C₆₀ - 磺酰氟的水解

将由实施例 1 制备的磺酰氟官能化 C₆₀ (20 - 30mg) 悬浮在 10mL KOH 在 5/4/1 H₂O/MeOH/DMSO 中的 20% 溶液中, 并且在 80℃ 下加热 3 小时。用 10% 硝酸将该均匀溶液中和至 pH7。让该中和的混合物通过用甲醇和水洗涤过的阳离子交换树脂柱 (Bio-rad: AG 50W X8 Resin, 100 - 200 mesh CAS [69011 - 20 - 7], 大约 20g, 1.5cm × 22cm)。将洗脱的材料冻干, 获得 24.8mg 的褐色固体。

在 CNT 上的 [2+2] 环加成

一般工序

将该 CNT 材料加入到 70mL 不锈钢反应器中, 再先后加入规定量的溶剂和全氟烯烃。将该反应器冷却到 -50℃, 然后抽空, 再用氮气填充。将该反应器加热到 200℃, 并保持规定的时间。该产物通过用 0.2 μm PTFE 薄膜过滤来收集。该固体用包括出自 DuPont 的 Vertrel® XF 氢氟烃溶剂, 己烷, 丙酮, 二氯甲烷和二甲基甲酰胺 (“DMF”) 在内的溶剂洗涤。所得固体在真空下干燥。

实施例 3

在氮气干燥箱内, 在 10cc 不锈钢反应器内添加 24.0mg 的提纯 HiPco SWNTs [从 Carbon Nanotubes Inc., 德克萨斯州休斯敦 (“CNI”)], 在 250℃ 和高真空下干燥 16 小时] 和 0.500mL 的 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ (“PSEPVE”)。将该容器在氮气氛围下封闭, 并且在振荡的同时在 200℃ 下加热 24 小时。反应后, 容器与真空管相连, 内容物在室温下在高真空下抽 4 小时。然后将内容物转移到装有真空管接头的玻璃安瓿内, 然后在 100℃ 下加热 2 小

时，再在 200℃ 和高真空下加热 2 小时。回收 35.0mg 的产物。在高纯度 N₂ 下的 TGA 显示了在大约 200℃ 下开始的 46% 重量损失（参见图 1 的图表 A）。

该反应用相同量的反应剂在 215℃ 下重复。将该反应器连接于真空管，在干冰中冷却，在高度真空下抽空。将该容器在真空下封闭，在 215℃ 下振荡 24 小时。在反应后，将该容器连接于真空管，在冷阱内收集挥发性产物。NMR 分析显示主要存在重排 PSEPVE。在真空和 175℃ 下干燥 2 小时后，回收了 32.5mg 的材料。在高纯度 N₂ 下的 TGA 显示了 49% 的重量损失（参见图 1 的图表 B）。

实施例 4

SWNT 与全氟(3-氧代-4-戊烯)磺酰氟的[2+2]环加成

在 70cc 不锈钢反应器内添加提纯的 HiPCO SWNT (50mg, 从 CNI 购买)，20mL 的 1,2,4-三氯苯和 3g 的全氟(3-氧代-4-戊烯)磺酰氟。将该反应器冷却到 -50℃，然后抽空和用氮气填充。将该反应器加热到 200℃，并保持 18 小时。将该反应混合物用 0.2μm PTFE 膜过滤，用出自 DuPont 的 Vertrel® XF 氢氟烃溶剂（4 次）、己烷、丙酮、二氯甲烷和 DMF 洗涤。将该固体在真空烘箱内在 110℃ 下干燥，获得 70mg 的黑色固体。TGA/IR 显示了 46% 的重量损失，在 300-400℃ 时达到最大。样品的拉曼谱显示了在 2541、1834、1752、1588（正切模式），1549、1274（无序模式）和 263（径向模式）的 CNT 的特征性峰。固体 F19 NMR 显示了集中在大约 -80ppm (OCF₃)，-110ppm (-OCF₂CF₂-) 和 47ppm (SO₂F) 的谱带。

实施例 5

SWNT 与全氟(3-氧代-4-戊烯)磺酰氟的[2+2]环加成

向 70cc 不锈钢反应器内添加提纯的 HiPCO SWNT (20mg, 从 CNI 购买) 和 3g 的全氟(3-氧代-4-戊烯)磺酰氟。将该反应器冷却到 -50℃，然后抽空和用氮气填充。将该反应器加热到 200℃，并保持 18 小时。将该反应混合物用 0.2μm PTFE 膜过滤，然后用出自 DuPont 的 Vertrel® XF 氢氟烃溶剂（4 次）、己烷、丙酮、二氯甲烷和 DMF 洗涤。将该固体在真空烘箱内在 110℃ 下干燥，获得固体。TGA 显示了

41% 的重量损失，在大约 312℃ 达到最大。

实施例 6

SWNT 与全氟(3-氧代-4-戊烯)磺酰氟的[2+2]环加成

在不锈钢反应器内添加提纯的 HiPCO SWNT (200mg, 从 CNI 购买), 50mL 的 1,2,4-三氯苯和 13g 的全氟(3-氧代-4-戊烯)磺酰氟。将该反应器冷却到 -50℃, 然后抽空和用氮气填充。将该反应器加热到 200℃, 并保持 18 小时。将该反应混合物用 0.2μm PTFE 膜过滤, 用出自 DuPont 的 Vertrel® XF 氢氟烃溶剂 (4 次)、二氯甲烷、DMF (4 次) 和丙酮洗涤。将该固体在真空烘箱内在 110℃ 下干燥, 获得 70mg 的黑色固体。TGA 显示了在高于 200℃ 时 12% 的重量损失。

实施例 7

SWNT 与全氟(3-氧代-4-戊烯)磺酰氟的[2+2]环加成

在 70cc 不锈钢反应器内添加提纯的 HiPCO SWNT (100mg, 从 CNI 购买), 5mL 的 1,2,4-三氯苯和 6g 的全氟(3-氧代-4-戊烯)磺酰氟。将该反应器冷却到 -50℃, 然后抽空和用氮气填充。将该反应器加热到 200℃, 并保持 18 小时。将该反应混合物用 0.2μm PTFE 膜过滤, 用出自 DuPont 的 Vertrel® XF 氢氟烃溶剂 (4 次)、二氯甲烷、DMF (4 次) 和丙酮洗涤。将该固体在真空烘箱内在 110℃ 下干燥 2 天, 然后在真空下在 200℃ 干燥 4 小时, 获得 0.10g 的黑色固体。TGA 显示了在高于 200℃ 时 16% 的重量损失。

实施例 8

SWNT 与 PSEPVE 的[2+2]环加成

在 70cc 不锈钢反应器内添加提纯的 HiPCO SWNT (50mg, 从 CNI 购买) 和 2.4g 的 PSEPVE (全氟(4-甲基-3,6-二氧杂辛-7-烯)磺酰氟, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$)。将该反应器冷却到 -50℃, 然后抽空和用氮气填充。将该反应器加热到 200℃, 并保持 10 小时。将该反应混合物用 0.2μm PTFE 膜过滤, 用出自 DuPont 的 Vertrel® XF 氢氟烃溶剂 (4 次)、二氯甲烷、DMF (4 次) 和丙酮洗涤。将该固体在真空下在 200℃ 下干燥 4 小时, 获得 0.10g 的黑色固体。TGA 显

示了在集中在 320℃ 时 18% 的重量损失。

实施例 9

MWNT 与 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 的反应

将 0.15g 的 MWNT (由中国清华大学提供), 9.0g 的 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 在 20ml 三氯苯中的悬浮液在高压釜内在氮气下在 200℃ 加热 20 小时。将该反应混合物过滤, 用 CH_3CN 、MeOH 和 $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ 洗涤 3 次, 在真空烘箱内 120℃ 下干燥过夜。获得了 0.157g 的黑色固体。TGA 显示了当加热到 400℃ 时 8.3% 的重量损失。

水解 CNT - 磺酰氟的一般工序

将磺酰氟官能化 CNT (0.2g) 悬浮于 30mL KOH 在 5/4/1 $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}/\text{DMSO}$ 中的 20% 溶液中, 并且在 80℃ 下加热 3 小时。过滤该不均匀溶液。该固体用去离子蒸馏水洗涤 4 次。然后将该固体再悬浮于 10% HNO_3 中, 在 60℃ 下加热 3 小时。然后将所得固体过滤, 用去离子蒸馏水洗涤, 直至滤液的 pH 为中性为止。洗涤过的固体然后在真空烘箱内在 80 - 110℃ 下干燥 2 天, 然后在真空下抽空 3 天。产量 0.17g。IR(KBr 压片) cm^{-1} 显示: 3434(中, 宽, $-\text{SO}_3\text{H}$), 1752(弱), 1520 - 1570(弱 - 中), 1162[强, $-(\text{CF}_2)_n$]。

实施例 10

CNT - 磺酰氟的水解

将如实施例 6 所述制备的磺酰氟官能化 CNT (0.2g) 悬浮于 30mL KOH 在 5/4/1 $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}/\text{DMSO}$ 中的 20% 溶液中。将该混合物超声处理 20 分钟, 然后在 80℃ 下加热 3 小时。将该不均匀溶液过滤。该滤液的颜色为轻微琥珀色的。将该固体用去离子蒸馏水 (“dd 水”) 洗涤 4 次。然后将该固体再悬浮于 30mL 10% HNO_3 中, 超声处理 20 分钟, 在 60℃ 下加热 3 小时。然后将所得固体过滤, 用去离子蒸馏水洗涤, 直到滤液的 pH 为中性为止。洗涤过的固体然后在真空烘箱内在 100℃ 下干燥 4 天。产量是 0.16g。

实施例 11

CNT - 磺酰氟的水解

将由实施例 7 制备的 CNT 的磺酰氟加合物 (0.094g) 悬浮于 20mL KOH 在 5/4/1 H₂O/MeOH/DMSO 混合物中的 20% 溶液中。将该混合物超声处理 30 分钟, 然后在 80℃ 下加热 3 小时。将该不均匀溶液过滤。该滤液的颜色为轻微琥珀色的。将该固体用去离子蒸馏水洗涤 4 次。然后将该固体再悬浮于 20mL 10% HNO₃ 中, 超声处理 20 分钟, 在 60℃ 下加热 3 小时。然后将所得固体过滤, 用去离子蒸馏水洗涤, 直到滤液的 pH 为中性为止。洗涤过的固体然后在真空和 200℃ 下干燥, 进一步在真空烘箱内在 100℃ 下干燥 1 天。产量是 0.076g。TGA 显示了在高于 200℃ 时 13% 的重量损失 (集中在大约 366℃)。

在 CNT's 上的自由基加成

实施例 12

SWNT 与 HFPO - 二聚体过氧化物的反应

将提纯的 HiPCO SWNT [0.13g(10.8mmol), 出自 CNI] 称量到 250mL 圆底烧瓶内。将该烧瓶填充氮气。向该烧瓶添加 35mL 0.16M (5.6mmol) HFPO 二聚体过氧化物[双(全氟-2-丙氧基丙酰基)过氧化物]在出自 DuPont 的 Vertrel® XF 氢氟烃溶剂中的溶液。将该反应在室温和氮气氛围下搅拌 12 小时。再添加另外 35mL 的 0.16M HFPO 二聚体过氧化物, 将该反应搅拌另外 7 小时, 此时, 添加另外 17mL 的 0.16M HFPO 二聚体过氧化物溶液。所添加的 HFPO 二聚体过氧化物总量为 87mL 的 0.16M 溶液 (13.9mmol)。通过过滤收集固体, 用出自 DuPont 的 Vertrel® XF 氢氟烃溶剂、己烷、丙酮、二氯甲烷和 DMF 洗涤 (黄色), 并在真空下干燥。固体的产量是 0.14g。固体的 TGA 显示了两个驼峰: 在大约 200℃ 的 7% 重量损失和在大约 200℃ 的 12% 的重量损失。拉曼: 2541, 1834, 1752, 1588 (纳米管的正切模式), 1549, 1274 (无序带, 由于 sp³ 碳), 326, 305 和 263cm⁻¹。

实施例 13

SWNT 与 HFPO 二聚体过氧化物反应

将提纯的 HiPCO SWNT [24mg(2.1mmol), 出自 CNI] 悬浮于大约 2

- 5mL 的出自 DuPont 的 Vertrel®XF 氢氟烃溶剂中，超声处理 20 分钟。将该悬浮液转移到 20mL 圆底管内，用干冰冷却。向该悬浮液添加 6mL 的 0.16M HFPO 二聚体过氧化物 (0.96mmol)。将该混合物在室温下搅拌过夜。固体用 0.2 μ m PTFE 膜过滤，再用 DMF、二甲亚砜 (“DMSO”) 和丙酮洗涤。然后将该固体悬浮于氯仿中，再用 15% HCl 洗涤。固体在 0.45 μ m PTFE 膜上收集，并在真空下干燥。TGA 显示：13% 重量损失 (在大约 300 $^{\circ}$ C 的宽驼峰和集中在大约 420 $^{\circ}$ C 的急剧过渡)。

用原料 HiPCO SWNT [36mg (3mmol)，出自 CNI]和 9mL 的 0.16M HFPO 二聚体过氧化物 (1.44mmol) 重复本实施例，获得 24mg 的黑色固体。TGA 显示：6.5% 重量损失 [集中在大约 420 $^{\circ}$ C 的在急剧过渡附近的宽肩 (5.3%)，以及在大约 500 $^{\circ}$ C 的急剧过渡 (1.2%)]。

实施例 14

SWNT 与全氟辛基碘的反应

将提纯的 HiPCO SWNT [10mg(0.83mmol)，出自 CNI]在 30mL 全氟十四氢菲 (沸点 210 $^{\circ}$ C) 中的悬浮液在室温下超声处理 20 分钟。将该悬浮液加入到厚壁玻璃反应器内，随后添加全氟辛基碘 (MW545.97, 0.66g, 1.2mmol)，通过泵冻融 (三个周期) 来脱氧，然后在氮气下密封。将该容器在 200 $^{\circ}$ C 下加热 7 小时。将反应内容物冷却，所得悬浮液用 0.2 μ m PTFE 膜过滤。固体用出自 DuPont 的 Vertrel®XF 氢氟烃溶剂、己烷、二氯甲烷、DMF 和丙酮洗涤。所分离的固体重 7.6mg。TGA 显示：21% 重量损失 (两个宽驼峰：16% 集中在大约 320 $^{\circ}$ C，和 5% 在大约 570 $^{\circ}$ C)。

实施例 15

SWNT 与全氟辛基碘的反应

将提纯的 HiPCO SWNT [10mg(0.83mmol)，出自 CNI]在 30mL 全氟十四氢菲 (沸点 210 $^{\circ}$ C) 中的悬浮液在室温下超声处理 10 分钟。将该悬浮液加入到厚壁玻璃反应器内，随后添加全氟辛基碘 (MW545.97, 0.66g, 1.2mmol)，通过泵冻融 (三个周期) 来脱氧，然后在氮气下密封。将该容器在 200 $^{\circ}$ C 下加热 7 小时。将该反应容器冷

却到室温，再添加另外 0.66g 的全氟辛基碘。将该反应混合物在 200℃ 下加热另外 7 小时。添加另外的全氟辛基碘和随后在 200℃ 下加热 7 小时的这种过程重复 3 次。全氟辛基碘试剂的总用量为 $5 \times 0.66\text{g}$ (6mmol)。将反应内容物冷却，所得悬浮液用 0.2 μm PTFE 膜过滤。固体用出自 DuPont 的 Vertrel® XF 氢氟烃溶剂、己烷、二氯甲烷、DMF 和丙酮洗涤。所分离的固体重 7.1mg。TGA 显示：30% 重量损失（两个宽驼峰：17% 集中在大约 300℃，和 13% 集中在大约 500℃）。

实施例 16

无溶剂的 SWNT 与全氟己基碘的反应

在 10cc 不锈钢反应器内添加 48.2mg 的提纯的碳纳米管（出自 CNI，在 250℃ 和高度真空下干燥 16 小时）和 0.85mL 1-碘-全氟己烷。将该反应器在干冰分钟冷却 30 分钟，以冰冻该碘化物，然后抽空至高度真空。然后将该容器在真空下密封，在振荡的同时在 330℃ 下加热 4 小时。在反应后，将该反应器在高度真空和室温下泵抽 2 小时，以除去挥发性副产物。将反应器的内容物转移到装有真空接头的玻璃安瓿内。将含有产物的安瓿在高度真空和 320℃ 下保持 30 分钟，以确保完全去除在反应中形成的分子碘。回收了 64.5mg 的材料（即，质量增加 34%）。在高纯度氮气下的 TGA 显示了在大约 300℃ 下开始的 27% 重量损失。

实施例 17

SWNT 与全氟己基碘的反应

将原料 HiPCO SWNT [6mg(0.50mmol)，出自 CNI]在 10mL 全氟十四氢菲（沸点 210℃）中的悬浮液在室温下超声处理 10 分钟。将该悬浮液加入到厚壁玻璃反应器内，随后添加全氟己基碘（MW446，1.25g，2.8mmol），通过泵冻融（三个周期）来脱氧，然后在氮气下密封。将该容器在 200℃ 下加热 7 小时。将该反应容器冷却到室温，再添加另外 1.25g 的全氟辛基碘。将该反应混合物在 200℃ 下加热另外 7 小时。添加另外的全氟己基碘和随后在 200℃ 下加热 7 小时的这种过程重复另外 2 次。全氟己基碘试剂的总用量为 1.25g (7h)，1.25g(7h)，1.6g(18h)，1.4g (9h)，或总共 5.5g 的全氟己基碘 (12.3mmol)。将

反应内容物冷却，所得悬浮液用 0.2 μ m PTFE 膜过滤。固体用出自 DuPont 的 Vertrel® XF 氢氟烃溶剂、己烷、二氯甲烷、DMF 和丙酮洗涤。所分离的固体重 10mg。TGA 显示：32% 重量损失（从 180 - 400 $^{\circ}$ C 的三个宽驼峰）。

实施例 18

Vulcan XC 72R 碳黑通过与

全氟(3-氧代-4-戊烯)磺酰氟反应的表面改性

在氮气手套箱内，向石英管形瓶（10mm OD, ~6cm 高，具有 5mm OD 延伸，以有利于连接真空系统和用焊枪(torch)密封）添加 11.6mg 的 Vulcan XC72R 碳（Cabot Corporation，在高度真空和 250 $^{\circ}$ C 下干燥 25 小时）和 100 μ L 的全氟(3-氧代-4-戊烯)磺酰氟。用 O 形圈接头将该管形瓶连接于真空歧管，使内容物不暴露于空气。将该管形瓶浸渍在液氮中，抽空，在瓶颈用焊枪密封。将它在圆柱形管式炉内在 200 $^{\circ}$ C 下保持 66 小时。在此之后，在瓶颈处将该管形瓶打开，再次连接于真空歧管，用于在真空和 175 $^{\circ}$ C 下干燥 1 小时。使用高纯度氮气的 TGA（10 $^{\circ}$ C/min）显示了在 200 $^{\circ}$ C 以上开始的 17% 重量损失。未处理的 XC 72R 碳黑的类似 TGA 直到 800 $^{\circ}$ C 也没有显示明显的重量改变。用 9.8mg 的干燥 Vulcan 碳黑和 30 μ L 的全氟(3-氧代-4-戊烯)磺酰氟在 200 $^{\circ}$ C 下反应 64 小时的重复实验导致了 12% 的 TGA 重量损失。与纳米管相比，由 TGA 揭示的较低百分率重量损失可以部分用 Vulcan 碳黑的粒度较大，表面曲率低于纳米管和可供反应的碳原子的份量较小来解释。

实施例 19

担载 Pt 纳米颗粒的 TTK TEC10 碳黑通过与

全氟(3-氧代-4-戊烯)磺酰氟反应的表面改性

在氮气手套箱内，向石英管形瓶（10mm OD, ~6cm 高，具有 5mm OD 延伸，以有利于连接真空系统和用焊枪(torch)密封，在 110 $^{\circ}$ C 和真空下干燥 16 小时）添加 10.1mg 的 TTK TEC10 E50E 包埋 Pt 的碳黑（TANAKA PRECIOUS METALS Group，在高度真空和 250 $^{\circ}$ C 下干燥 20 小时）和 39.8mg 的全氟(3-氧代-4-戊烯)磺酰氟。用 O 形圈接头

将该管形瓶连接于真空歧管，使内容物不暴露于空气。将该管形瓶浸渍在液氮中，抽空，通过三次冻融泵抽来脱气，然后在瓶颈用焊枪密封。将它在圆柱形管式炉内在 200℃ 下保持 68 小时。在此之后，在瓶颈处将该管形瓶打开，再次连接于真空歧管，用于在真空和 175℃ 下干燥 1 小时。使用高纯度氮气的 TGA (10℃/min) 显示了在 200℃ 以上开始的 28% 重量损失。未处理的 TKK 碳黑的类似 TGA 达到 600℃ 时显示了低于 7% 重量损失。

组合物和薄膜的形成

实施例 20

在小管形瓶内添加 5mg 的实施例 10 的官能化 SWNTs, 102mg 的出自 DuPont 的冻干 Nafion® 1100 氟化聚合物和 2mL 的正丁醇。将所得混合物在室温下搅拌 40 小时，获得了黑色分散体。将该分散体倾倒在通风柜内的玻璃板上。在蒸发掉大多数的正丁醇后，将该玻璃板在真空烘箱内在 165 - 170℃ 下加热 1.5 小时。剥离该黑色薄膜，用 10% HNO₃ 在室温下处理过夜，用去离子水洗涤至中性，获得了 1 密尔厚薄膜。在 120℃ 和 25% 相对湿度下，面内导电率是 783mS/cm。

实施例 21

在小管形瓶内添加 12mg 的实施例 12 的官能化 SWNTs, 100mg 的出自 DuPont 的冻干 Nafion® 1100 氟化聚合物和 2mL 的正丁醇和 6ml 的水。将所得混合物在室温下搅拌 72 小时，获得了黑色分散体。将该分散体倾倒在通风柜内的玻璃板上。在蒸发掉大多数的正丁醇后，将该玻璃板在真空烘箱内在 130 - 190℃ 下加热 1 小时。剥离该黑色薄膜，用 10% HNO₃ 在室温下处理过夜，用去离子水洗涤至中性，获得了 1 密尔厚薄膜。在室温和 95% 相对湿度下，面内导电率是 18327mS/cm。

实施例 22

在大约 20mL 的闪烁管形瓶内，将 18mg 的 Pt/Ru 催化剂（从 Johnson Mathey, HiSPEC 6020 购买），2mg 的出自实施例 10 的官能化 SWNTs 和 1mL 的出自 DuPont 的 Nafion® 1100 氟化聚合物的

4.8wt%溶液(2:1:1水, 1-丙醇, 2-丙醇)合并, 在超声浴中超声处理30分钟, 以形成催化剂油墨。将25 μ L的该溶液加载到1cm \times 5cm碳纸电极条的1cm²面积上, 使之在通风柜内干燥过夜。在标准半电池电化学实验中在0.5M H₂SO₄和1M CH₃OH溶液中测定干燥的油墨混合物对甲醇氧化的活性。极化曲线[电流(I)对电位(V)]指示, 该混合物以相对于饱和甘汞参照电极的大约0.2V的起始电势氧化甲醇。

在本发明的材料或组合物被描述为包括、含有、具有、组成为或构成某些组分时, 应该理解的是, 除非另有规定, 否则除了具体提到或指出的那些组分以外的一种或多种组分可以存在于该材料或组合物中。然而, 在一个可供选择的实施方案中, 本发明的材料或组合物可以被描述为基本上由某些组分组成, 在这种实施方案中, 不存在明显改变操作原理或材料或组合物的区别特征的组分。在另一个可供选择的实施方案中, 本发明的材料或组合物可以被描述为由某些组分组成, 在该实施方案中, 不存在除了杂质以外的其它组分。

在描述或说明本发明的材料或组合物中的组分时使用不定冠词“一种”或“一个”时, 应该理解的是, 除非陈述中明确另有规定, 这种不定冠词的使用不是将该材料或组合物中的组分限定于数量一。

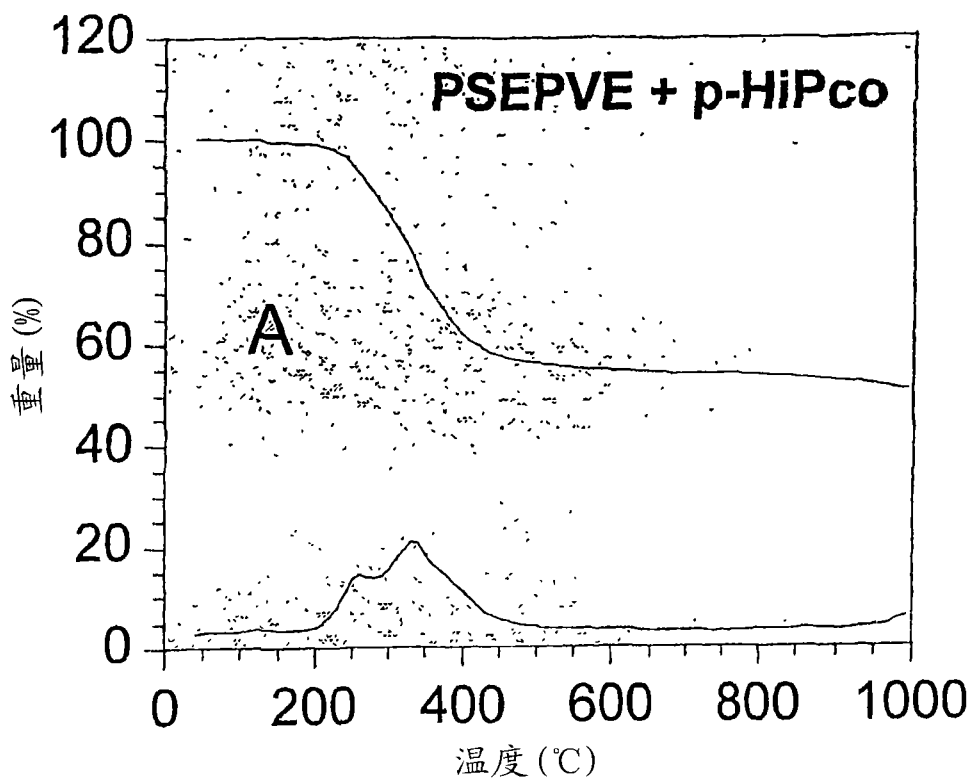


图 1A

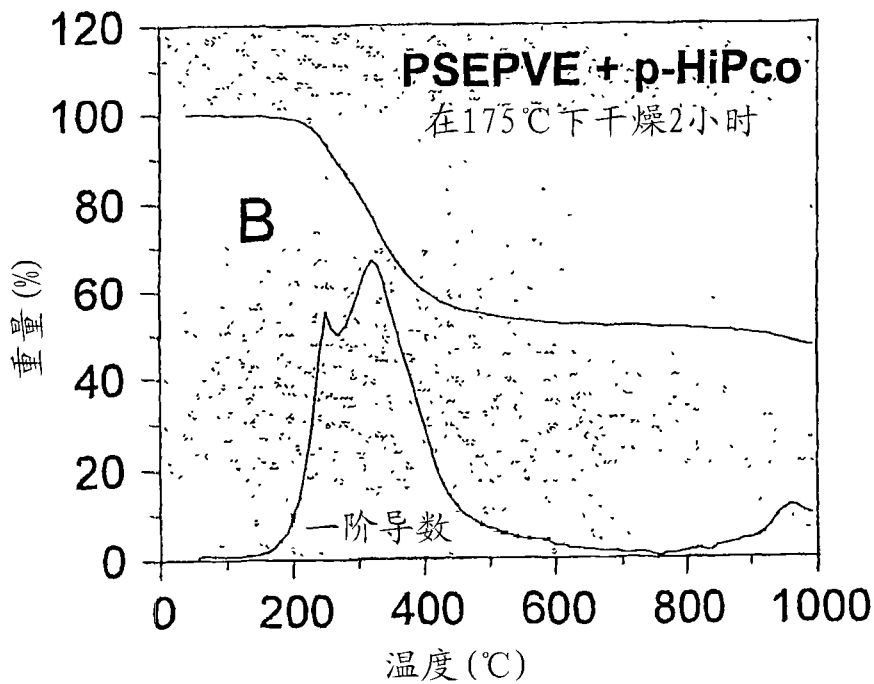


图 1B