(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATIONEN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
7 mai 2009 (07.05.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/056696 A3

(51) Classification internationale des brevets : *C01B 31/04* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2008/001178

(22) Date de dépôt international : 8 août 2008 (08.08.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0705803 9 août 2007 (09.08.2007) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE-CNRS** [FR/FR]; 3 rue Michel-Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **PENICAUD, Alain** [FR/FR]; 20 rue Renière, F-33000 Bordeaux (FR). **VALLES, Cristina** [FR/FR]; 55 rue Huguerie, F-33000 Bordeaux (FR).

(74) Mandataire : **NOVAGRAAF IP**; 122, rue Edouard Vaillant, F-92593 Levallois-Perret (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

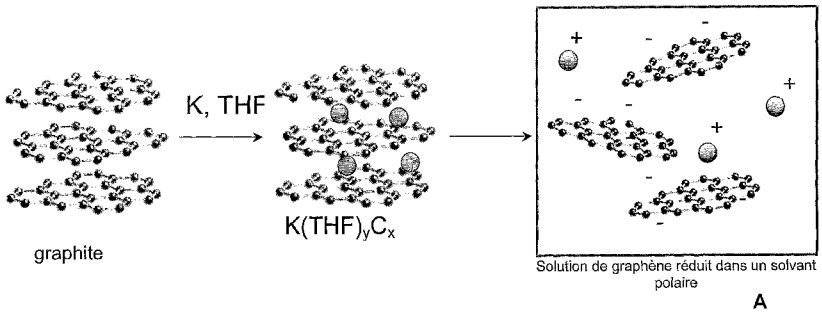
— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

[Suite sur la page suivante]

(54) **Title** : GRAPHENE SOLUTIONS

(54) **Titre** : SOLUTIONS DE GRAPHENE

Figure 1



A Solution of reduced graphene in a polar solvent

(57) **Abstract** : The present invention relates to a method of solubilizing graphite and the applications thereof, in particular for the manufacture of composites and the purification of graphene. The method of the invention is characterized in that it comprises the following steps carried out in an inert atmosphere: a) reduction of the graphite by an alkali metal in order to result in a graphite intercalation compound; and b) exposure of said graphite intercalation compound to a polar aprotic solvent in order to result in a reduced graphene solution. The present invention relates in particular to graphene solutions and graphene planes obtained by said method, and also to uses of these graphene solutions and planes.

(57) **Abrégé** :

[Suite sur la page suivante]

WO 2009/056696 A3

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale :

3 décembre 2009

La présente invention se rapporte à un procédé de solubilisation du graphite et ses applications, notamment pour la fabrication de composites et la purification du graphène. Le procédé de l'invention se caractérise en ce qu'il comprend les étapes suivantes réalisées sous atmosphère inerte: a) Réduction du graphite par un métal alcalin pour conduire à un composé d'intercalation du graphite; et b) Exposition dudit composé d'intercalation du graphite à un solvant polaire aprotique pour conduire à une solution de graphène réduit. La présente invention se rapporte en particulier à des solutions de graphène et plans de graphènes obtenus par ledit procédé, ainsi qu'à des utilisations de ces solutions et plans de graphène.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/001178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B31/04

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)
C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BEGUIN F ET AL: "The Reversible Intercalation of Tetrahydrofuran in some Graphite-Alkali Metal Lamellar Compounds" MATERIALS SCIENCE ENGINEERING, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 40, 1 January 1979 (1979-01-01), pages 167-173, XP002481409 ISSN: 0025-5416	2-9,19, 21
Y	page 167, column I, line 20 - page 168, column III, line 28 page 168, column IV, line 1 - page 169, column V, line 14 table 2	1,10-18, 20
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
9 octobre 2009	16/10/2009

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lecerf, Nicolas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/001178

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	STANKOVICH S ET AL: "Graphene-based composite materials" NATURE, NATURE PUBLISHING GROUP, LONDON, UK, vol. 442, 20 July 2006 (2006-07-20), pages 282-286, XP002481410 ISSN: 0028-0836 page 282, column I, line 1 - column II, line 38; figure 1	22-30
Y	VICULIS L M ET AL: "A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls" SCIENCE, US AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE, WASHINGTON, DC, vol. 299, 28 February 2003 (2003-02-28), page 1361, XP002481411 page 1361, column III, line 34 - line 41	22-30
Y	WO 2005/073127 A (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; PENICAUD ALAIN [FR]; POULIN PHILIPPE [FR]) 11 August 2005 (2005-08-11) page 2, line 15 - page 3, line 33	1,10-18, 20
Y	EP 0 905 809 A (SONY CORP [JP]) 31 March 1999 (1999-03-31) paragraph [0061]	1,10-18, 20
A	INAGAKI M ET AL: "Production of exfoliated graphite from potassium-graphite-tetrahydro furan ternary compounds and its applications" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 8, 1 January 1983 (1983-01-01), pages 335-342, XP002481412 ISSN: 0379-6779 page 336, paragraph 2	1-20
A	KOTOV N A: "Carbon sheet solutions" NATURE, NATURE PUBLISHING GROUP, LONDON, UK, vol. 442, 20 July 2006 (2006-07-20), pages 254-255, XP002481413 ISSN: 0028-0836 the whole document	1-20
A	FALCAO ET AL: "Microwave exfoliation of a graphite intercalation compound" CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 45, no. 6, 27 April 2007 (2007-04-27), pages 1367-1369, XP022052143 ISSN: 0008-6223 the whole document	1-20

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/001178

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 652 355 A (NAT ENERGY COUNCIL [ZA]) 29 March 1991 (1991-03-29) examples 1-8	1-20
A	WORSLEY K A ET AL: "Soluble graphene derived from graphite fluoride" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM, vol. 445, 24 July 2007 (2007-07-24), pages 51-56, XP002481414 ISSN: 0009-2614 page 51, column II, line 5 - page 52, column IV, line 29	1-20
A	NIYOGI S ET AL: "Solution Properties of Graphite and Graphene" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC. US, vol. 128, 1 January 2006 (2006-01-01), pages 7720-7721, XP002481415 ISSN: 0002-7863 the whole document	1-20
A	CHAKRABORTY S ET AL: "Functionalization of potassium graphite" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, vol. 46, 3 March 2007 (2007-03-03), pages 4486-4488, XP002481416 ISSN: 1433-7851 the whole document	1-20
A	GUÉRARD D ET AL: "Synthesis, crystallographic study and electrical conductivity of GICs with alkali metal hydrides" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 34, 1 January 1989 (1989-01-01), pages 27-32, XP002481417 ISSN: 0379-6779 abstract	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2008/001178

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005073127 A	11-08-2005	CA 2551443 A1	11-08-2005
		EP 1699736 A2	13-09-2006
		FR 2864454 A1	01-07-2005
		JP 2007516925 T	28-06-2007
		US 2007189954 A1	16-08-2007
EP 0905809 A	31-03-1999	DE 69809365 D1	19-12-2002
		DE 69809365 T2	26-06-2003
		JP 4016464 B2	05-12-2007
		JP 11111341 A	23-04-1999
		US 2001016286 A1	23-08-2001
FR 2652355 A	29-03-1991	AU 629400 B2	01-10-1992
		AU 6325190 A	11-04-1991
		DE 4030127 A1	11-04-1991
		GB 2236323 A	03-04-1991
		IT 1245718 B	14-10-1994
		JP 2813633 B2	22-10-1998
		JP 3207793 A	11-09-1991
		US 5120430 A	09-06-1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/001178

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C01B31/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BEGUIN F ET AL: "The Reversible Intercalation of Tetrahydrofuran in some Graphite-Alkali Metal Lamellar Compounds" MATERIALS SCIENCE ENGINEERING, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 40, 1 janvier 1979 (1979-01-01), pages 167-173, XP002481409 ISSN: 0025-5416	2-9,19, 21
Y	page 167, colonne I, ligne 20 - page 168, colonne III, ligne 28 page 168, colonne IV, ligne 1 - page 169, colonne V, ligne 14 tableau 2	1,10-18, 20

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
9 octobre 2009	16/10/2009

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lecerf, Nicolas

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/001178

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	STANKOVICH S ET AL: "Graphene-based composite materials" NATURE, NATURE PUBLISHING GROUP, LONDON, UK, vol. 442, 20 juillet 2006 (2006-07-20), pages 282-286, XP002481410 ISSN: 0028-0836 page 282, colonne I, ligne 1 - colonne II, ligne 38; figure 1	22-30
Y	VICULIS L M ET AL: "A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls" SCIENCE, US AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE, WASHINGTON, DC, vol. 299, 28 février 2003 (2003-02-28), page 1361, XP002481411 page 1361, colonne III, ligne 34 - ligne 41	22-30
Y	WO 2005/073127 A (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; PENICAUD ALAIN [FR]; POULIN PHILIPPE [FR]) 11 août 2005 (2005-08-11) page 2, ligne 15 - page 3, ligne 33	1,10-18, 20
Y	EP 0 905 809 A (SONY CORP [JP]) 31 mars 1999 (1999-03-31) alinéa [0061]	1,10-18, 20
A	INAGAKI M ET AL: "Production of exfoliated graphite from potassium-graphite-tetrahydro furan ternary compounds and its applications" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 8, 1 janvier 1983 (1983-01-01), pages 335-342, XP002481412 ISSN: 0379-6779 page 336, alinéa 2	1-20
A	KOTOV N A: "Carbon sheet solutions" NATURE, NATURE PUBLISHING GROUP, LONDON, UK, vol. 442, 20 juillet 2006 (2006-07-20), pages 254-255, XP002481413 ISSN: 0028-0836 le document en entier	1-20
A	FALCAO ET AL: "Microwave exfoliation of a graphite intercalation compound" CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 45, no. 6, 27 avril 2007 (2007-04-27), pages 1367-1369, XP022052143 ISSN: 0008-6223 le document en entier	1-20

-/--

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/001178

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 652 355 A (NAT ENERGY COUNCIL [ZA]) 29 mars 1991 (1991-03-29) exemples 1-8	1-20
A	WORSLEY K A ET AL: "Soluble graphene derived from graphite fluoride" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM, vol. 445, 24 juillet 2007 (2007-07-24), pages 51-56, XP002481414 ISSN: 0009-2614 page 51, colonne II, ligne 5 - page 52, colonne IV, ligne 29	1-20
A	NIYOGI S ET AL: "Solution Properties of Graphite and Graphene" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC. US, vol. 128, 1 janvier 2006 (2006-01-01), pages 7720-7721, XP002481415 ISSN: 0002-7863 le document en entier	1-20
A	CHAKRABORTY S ET AL: "Functionalization of potassium graphite" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, vol. 46, 3 mars 2007 (2007-03-03), pages 4486-4488, XP002481416 ISSN: 1433-7851 le document en entier	1-20
A	GUÉRARD D ET AL: "Synthesis, crystallographic study and electrical conductivity of GICs with alkali metal hydrides" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 34, 1 janvier 1989 (1989-01-01), pages 27-32, XP002481417 ISSN: 0379-6779 abrégé	1-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2008/001178

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 2005073127	A	11-08-2005	CA	2551443 A1	11-08-2005
			EP	1699736 A2	13-09-2006
			FR	2864454 A1	01-07-2005
			JP	2007516925 T	28-06-2007
			US	2007189954 A1	16-08-2007
EP 0905809	A	31-03-1999	DE	69809365 D1	19-12-2002
			DE	69809365 T2	26-06-2003
			JP	4016464 B2	05-12-2007
			JP	11111341 A	23-04-1999
			US	2001016286 A1	23-08-2001
FR 2652355	A	29-03-1991	AU	629400 B2	01-10-1992
			AU	6325190 A	11-04-1991
			DE	4030127 A1	11-04-1991
			GB	2236323 A	03-04-1991
			IT	1245718 B	14-10-1994
			JP	2813633 B2	22-10-1998
			JP	3207793 A	11-09-1991
			US	5120430 A	09-06-1992