



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102666378 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201080034953.X

(22)申请日 2010.06.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 102666378 A

(43)申请公布日 2012.09.12

(30)优先权数据
61/187,130 2009.06.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.01.31

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2010/038368 2010.06.11

(87)PCT国际申请的公布数据
W02010/147860 EN 2010.12.23

(73)专利权人 威廉马歇莱思大学
地址 美国得克萨斯州

(72)发明人 J·M·图尔 D·V·科森金

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 沙永生

(51)Int.Cl.
C01B 31/04(2006.01)

(56)对比文件
US 20090029221 A1, 2009.01.29, 实施例1.
Abraham G.Cano-Márquez, et al. Ex-
MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons
Produced by Lithium Intercalation and
Exfoliation of Carbon Nanotubes.《NANO
LETTERS》.2009,第9卷(第4期),1528页左栏最后
一段至右栏第1段,1529页最后两段,1532页右栏
第3段.

审查员 孔令国

权利要求书2页 说明书10页 附图5页

(54)发明名称

用碳纳米管通过接触碱金属制备的石墨烯
纳米带

(57)摘要

在多个实施方式中,本发明描述了用碳纳米管制备官能化石墨烯纳米带的方法。一般地,所述方法包括使多根碳纳米管在不存在溶剂的情况下接触碱金属源,然后加入亲电试剂,形成官能化石墨烯纳米带。在不存在溶剂的情况下使碳纳米管接触碱金属源一般在加热下进行,导致碳纳米管基本上沿平行于其纵轴的方向打开,在一个实施方式中可按螺旋方式打开。本发明的石墨烯纳米带至少在其边缘上官能化,并且基本上没有缺陷。因此,本文所述的官能化石墨烯纳米带具有非常高的导电性,其导电性与机械剥离的石墨烯相当。



图2A



图2B



图2C



图2D

1. 一种制备石墨烯纳米带的方法,所述方法包括:
使多根碳纳米管在不存在溶剂的情况下接触碱金属源;
其中所述接触使碳纳米管沿平行于其纵轴的方向打开;以及
接触之后加入亲电试剂,形成官能化石墨烯纳米带。
2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碱金属源包括碱金属蒸气。
3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碱金属源包括熔融的碱金属。
4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碱金属源包含选自下组的碱金属:钾、铷、铯及其组合。
5. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,所述碱金属包括钾。
6. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,所述碱金属在加入亲电试剂之前通过共价键结合到石墨烯纳米带上。
7. 如权利要求6所述的方法,其特征在于,所述亲电试剂从石墨烯纳米带上置换碱金属,将多个官能团引入官能化石墨烯纳米带。
8. 如权利要求6所述的方法,所述方法还包括:
在加入亲电试剂之前用金属交换物质对碱金属进行金属交换;
其中所述金属交换物质包括选自下组的至少一种物质:硼、碱土金属、过渡金属、稀土金属及其组合。
9. 如权利要求8所述的方法,其特征在于,所述金属交换物质包含至少一种选自下组的物质:镁、锌、锡、钯、铜、镍及其组合。
10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述接触在50-500℃之间的温度下进行。
11. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,所述接触在250-300℃之间的温度下进行。
12. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碳纳米管包括多壁碳纳米管。
13. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述亲电试剂选自下组:水、醇、有机卤化物及其合成等价物、醛、酮、羧酸、羧酸酯、羧酸酰氯、羧酸酐、烯酮、腈、二氧化碳、卤素、乙烯基单体、开环单体及其组合。
14. 如权利要求13所述的方法,其特征在于,所述乙烯基单体选自下组:苯乙烯、丙烯腈、甲基乙烯基酮、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯及其组合。
15. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述亲电试剂以在溶剂中的形式加入。
16. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述亲电试剂以纯亲电试剂的形式加入。
17. 如权利要求1所述的方法,所述方法还包括:
剥离所述官能化石墨烯纳米带,形成剥离的官能化石墨烯纳米带。
18. 如权利要求17所述的方法,其特征在于,所述剥离包括使所述官能化石墨烯纳米带接触超强酸溶剂。
19. 如权利要求1所述的方法,所述方法还包括:
氧化所述官能化石墨烯纳米带,形成氧化的官能化石墨烯纳米带。
20. 如权利要求1所述的方法,所述方法还包括:
对所述官能化石墨烯纳米带进行去官能化,形成去官能化的石墨烯纳米带。
21. 如权利要求20所述的方法,其特征在于,所述去官能化包括热去官能化过程。
22. 一种制备石墨烯纳米带的方法,所述方法包括:

使多根多壁碳纳米管在不存在溶剂的情况下接触金属钾源；

其中所述接触使多壁碳纳米管沿平行于其纵轴的方向打开；以及

接触之后加入亲电试剂，形成官能化石墨烯纳米带。

23. 如权利要求22所述的方法，其特征在于，所述金属钾源包括金属钾蒸气。

24. 如权利要求22所述的方法，其特征在于，所述金属钾源包括熔融的金属钾。

25. 如权利要求22所述的方法，其特征在于，所述接触在50-500℃之间的温度下进行。

26. 如权利要求25所述的方法，其特征在于，所述接触在250-300℃之间的温度下进行。

27. 如权利要求22所述的方法，其特征在于，所述亲电试剂选自下组：水、醇、有机卤化物及其合成等价物、醛、酮、羧酸、羧酸酯、羧酸酐、羧酸酰氯、羧酸酐、烯酮、腈、二氧化碳、卤素、乙烯基单体、开环单体及其组合。

28. 如权利要求22所述的方法，所述方法还包括：

剥离所述官能化石墨烯纳米带，形成剥离的官能化石墨烯纳米带。

29. 如权利要求22所述的方法，所述方法还包括：

氧化所述官能化石墨烯纳米带，形成氧化的官能化石墨烯纳米带。

30. 如权利要求22所述的方法，所述方法还包括：

对所述官能化石墨烯纳米带进行去官能化，形成去官能化的石墨烯纳米带。

31. 通过权利要求1所述的方法制备的官能化石墨烯纳米带。

32. 通过权利要求17所述的方法制备的剥离的官能化石墨烯纳米带。

33. 通过权利要求20所述的方法制备的去官能化的石墨烯纳米带。

用碳纳米管通过接触碱金属制备的石墨烯纳米带

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请要求2009年6月15日提交的美国临时专利申请第61/187130号的优先权,其全部内容通过参考结合于此。本申请还涉及2009年8月19日提交的美国专利申请第12/544017号,其全部内容也通过参考结合于此。

[0003] 关于联邦政府资助研究的声明

[0004] 本发明在政府经费支持下完成,资助号如下:09-S568-064-01-C1,由环球技术公司(Universal Technology Corporation)通过来自空军研究实验室(Air Force Research Laboratory)的资金(资助号FA8650-05-D-5807)间接提供;FA9550-09-1-0581,国防部空军科学研究局提供。政府拥有本发明的部分权利。

背景技术

[0005] 众所周知,石墨由许多相互层叠的 sp^2 杂化碳片层组成。当石墨被剥离成少层(few-layer)结构时,各石墨片就笼统地归为一种称作石墨烯的材料。石墨烯通常是指包含大约不到10个石墨层的材料。石墨层的特征是具有六边形晶格结构的二维基础平面。在许多情况下,由于石墨中发生自然氧化或者在剥离的过程中发生氧化,边缘和/或基础平面上还存在各种官能团,例如羧酸基团、羟基、环氧基和酮基。氧化性破坏还可能表现为基础平面中的缺陷(即孔洞)的形式。

[0006] 石墨烯纳米带是一类特殊的石墨烯,它们具有类似的特征,即二维基础平面,但其长度与宽度的纵横比较大。就此而言,石墨烯纳米带有些类似于碳纳米管,后者具有与前者相当的纵横比,并且由一层或多层卷成圆筒的石墨烯片层限定。石墨烯纳米带具有许多有用的性质,包括例如有益的导电性。与视其手性几何性质和直径而呈金属性、半金属性或半导体性的碳纳米管不同,石墨烯纳米带的电学性质主要取决于其宽度。例如,宽度约小于10nm的石墨烯纳米带是半导体,而宽度约大于10nm的类似的石墨烯纳米带是金属导体或半金属导体。石墨烯纳米带的边缘结构若具有“扶手椅”型或“锯齿”型碳原子排列以及任何边缘官能团,则也可能影响电子载体的传递。这种“扶手椅”型或“锯齿”型排列类似于碳纳米管领域所界定的排列。即使石墨烯基础平面的 sp^2 网络被较少量的缺陷破坏,石墨烯和石墨烯纳米带的弹道式电荷传输(ballistic charge transport)显著下降。

[0007] 制备石墨烯片的各种方法是已知的,包括例如用胶带从石墨上剥离单个石墨烯层的方法,利用化学原理从石墨上剥离石墨烯层的方法,以及化学气相沉积法。每种方法提供皮克级数量的石墨烯。人们已经开发出几种光刻和合成的方法,用于制备微量的石墨烯纳米带。微观量的石墨烯纳米带已通过以下方法制得:将碳纳米管部分包封在聚合物中,然后利用等离子体蚀刻纵向切割碳纳米管。宏观量的石墨烯纳米带已通过化学气相沉积法或浓酸氧化法制得。

[0008] 此外,多壁碳纳米管(MWNT)已通过下嵌入锂并与锂反应来没有选择性地打开了,导致碳纳米管纵向开放,产生多层石墨结构,包括部分打开的MWNT、石墨烯片和用氢官能化的石墨烯纳米带。通过这些方法制备的石墨烯纳米带的一般特征在于,它

们具有多个石墨烯层,这些石墨烯层具有扭结的形貌和带各种含氧官能团、易于产生缺陷的原子结构,因为MWNT原料必须经过氧化破坏才能提供发生锂-氮反应的位点。虽然石墨烯纳米带中的含氧官能团可通过后面的还原大部分除去,但还原不能修复石墨烯基础平面中的缺陷,而且其导电性也没有达到纯净石墨烯的水平。尽管嵌锂法是还原性的,并且不会在石墨烯纳米带中带入含氧官能团,但此方法也没有制成无缺陷石墨烯纳米带,因为一开始就在MWNT中产生了缺陷,然后这些缺陷被继续带入石墨烯纳米带产品。

[0009] 基于上文所述,制备结构基本无缺陷的石墨烯纳米带的方法在本领域将是非常有益的。这种无缺陷的石墨烯纳米带可在电子应用、机械应用及其它许多应用中具有良好的用途。较理想的是,这样的方法可放大,用来生产宏观量的石墨烯纳米带。

发明内容

[0010] 在多个实施方式中,本文描述了制备石墨烯纳米带的方法。在一些实施方式中,所述方法包括在不存在溶剂的情况下,使多根碳纳米管接触碱金属源,并在接触之后加入亲电试剂,形成官能化石墨烯纳米带。所述接触使碳纳米管沿平行于其纵轴的方向打开。

[0011] 在一些实施方式中,所述方法包括在不存在溶剂的情况下,使多根多壁碳纳米管接触金属钾源,并在接触之后加入亲电试剂,形成官能化石墨烯纳米带。所述接触使碳纳米管沿平行于其纵轴的方向打开。

[0012] 在多种其它的实施方式中,披露了通过本文所述的方法制备的官能化石墨烯纳米带。在一些实施方式中,石墨烯纳米带是被剥离的官能化石墨烯纳米带。在多种其它的实施方式中,石墨烯纳米带是去官能化的石墨烯纳米带。

[0013] 前面相当宽泛地概述了本发明的特征,其目的是使下面的详细描述得到更好的理解。下面将描述本发明的其它特征和优点,它们构成权利要求的主题。

附图说明

[0014] 为了更完整地理解本发明及其优点,下面的描述将结合描述本发明的具体实施方式的附图展开,其中:

[0015] 图1A显示了一个非限制性反应的示意图,说明多壁碳纳米管在钾蒸气存在下打开,然后用亲电试剂猝灭,形成官能化石墨烯纳米带;图1B显示了一个非限制性反应的示意图,说明多壁碳纳米管在钾蒸气存在下打开,然后用乙醇猝灭,形成氢官能化石墨烯纳米带;

[0016] 图2A-2D显示了官能化石墨烯纳米带在剥离之后的示例性SEM图像;

[0017] 图3A和3B显示了官能化石墨烯纳米带在剥离之前的示例性SEM图像;

[0018] 图4显示了官能化石墨烯纳米带的示例性AFM图像和高度分布图;

[0019] 图5A和5B显示了官能化石墨烯纳米带的示例性TEM图像;

[0020] 图6显示了剥离前后的官能化石墨烯纳米带以及与之作比较的多壁碳纳米管的示例性拉曼光谱;

[0021] 图7显示了官能化石墨烯纳米带以及与之作比较的多壁碳纳米管的示例性高分辨率C1s XPS谱图;

[0022] 图8显示了电子器件中3.8nm厚的官能化石墨烯纳米带堆(stack)的示例性电流-

电压图线。

具体实施方式

[0023] 为了充分理解本文所揭示的本发明的实施方式,以下描述中会给出一些细节,如具体的量、尺寸等。但是,本领域的普通技术人员会明白,本发明内容在没有这些具体细节的情况下也能实施。在许多情况下,涉及这种考虑及类似考虑的细节已经省略,因为这种细节对完整理解本发明内容不是必需的,并且在相关领域的普通技术人员的技术能力之内。

[0024] 对于附图,总体上应理解,这些图示的目的是描述本发明的特定实施方式,而不是限制本发明。附图不一定是按比例绘制的。

[0025] 尽管本文所用的大部分词语对本领域的普通技术人员来说是可辨识的,但应当明白,在未明确定义的情况下,词语应当解释为具有本领域的普通技术人员目前所接受的含义。若词语解释起来没有意义或基本上没有意义,则其定义应当取自2009年第3版《韦伯斯特词典》(Webster's Dictionary)。定义和/或解释不应自其它专利申请、专利或出版物引入,不管是否相关,除非在本说明书中具体声明或者这种引入对于保持有效性是必要的。

[0026] 为帮助理解本发明的各种实施方式,下面给出一些定义。除下面这些术语以外的术语根据需要在整个“具体实施方式”部分限定。

[0027] 本文所定义的“石墨烯纳米带”是指例如基于其长度和其宽度的纵横比约大于5的单层或多层石墨烯。在本文中,约少于50个石墨碳层的材料将被视为石墨烯。

[0028] 本文所定义的“官能化石墨烯纳米带”是指例如在其边缘上和/或在其基础平面中被各种有机官能团、卤素或氢官能化的石墨烯纳米带。后文将说明,有机官能团、卤素和氢通过与亲电试剂的反应引入石墨烯纳米带。

[0029] 本文所定义的“纵向打开”是指例如碳纳米管基本上沿其纵轴打开,形成石墨烯纳米带。本文所用术语“平行”是指碳纳米管打开的方向不与碳纳米管的纵轴交叉。在一个实施方式中,纵向打开可涉及沿着碳纳米管的侧壁,在与纵轴平行而不是相交的方向上,循着较直的线打开键的过程。在另一个实施方式中,纵向打开可涉及主要循着螺旋线方向打开碳纳米管,打开方向同样与纵轴平行而不是相交。

[0030] 本文所定义的“碱金属”是指例如周期表第1族的金属(例如锂、钠、钾、铷和铯)。

[0031] 本文所定义的“碱土金属”是指例如周期表第2族的金属(例如铍、镁、钙、锶和钡)。

[0032] 本文所定义的“过渡金属”是指例如周期表第4-12族的金属。

[0033] 本文所定义的“稀土金属”是指例如周期表第3族的金属(例如钪或钇)或周期表中f区的金属(例如原子序数57-71)。稀土金属通常也称作镧系元素。

[0034] 本文所定义的“多壁碳纳米管(MWNT)”应理解为包括双壁碳纳米管、三壁碳纳米管和任何具有两个或多个壁的碳纳米管。

[0035] 在多个实施方式中,本发明的方法包括在不存在溶剂的条件下,使多根碳纳米管接触碱金属源,并在接触之后加入亲电试剂,形成官能化石墨烯纳米带。所述接触使碳纳米管沿基本上平行于其纵轴的方向打开。在一些实施方式中,打开主要以螺旋方式进行。在一些实施方式中,碱金属嵌合在碳纳米管之间,然后反应,影响其纵向打开。在一些或其它的实施方式中,纵向打开之后,亲电试剂猝灭多余的碱金属,通过各种有机官能团、卤素或氢将石墨烯官能化。

[0036] 在一些实施方式中,碱金属源是熔融的碱金属。在其它的实施方式中,碱金属源是碱金属蒸气。在一些实施方式中,碱金属蒸气通过熔融的碱金属产生。在一些实施方式中,本发明方法所用的碱金属是例如钾、铷、铯或其组合。在一些实施方式中,碱金属是钾或钾与另一种金属的混合物。

[0037] 在一些实施方式中,在加入亲电试剂之前,碱金属通过共价键结合到石墨烯纳米带上。在一些实施方式中,碱金属通过共价键结合到石墨烯纳米带的边缘。在其它的实施方式中,碱金属通过共价键同时结合到石墨烯纳米带的边缘和基础平面上。在一些实施方式中,亲电试剂从石墨烯纳米带上置换碱金属,引入多个官能团,形成官能化石墨烯纳米带。

[0038] 虽然本发明不囿于理论或机理,但本申请人接下来将从机理上对通过本发明方法形成官能化石墨烯纳米带给出一个非限制性的解释。碱金属原子先嵌合在碳纳米管之间,形成碳纳米管层间化合物。当碱金属是锂时,石墨和碳纳米管的类似的碱金属层间化合物在本领域是已知的。在本发明方法中,对碳纳米管层间化合物进行加热,碳纳米管在此条件下纵向打开,产生石墨烯纳米带。随后用亲电试剂猝灭,使石墨烯纳米带官能化。本申请人相信,在本发明的加热实验条件下,碳纳米管侧壁上打开临时性开口(而不是永久性缺陷),使碱金属能够钻入碳纳米管。碱金属钻入碳纳米管之后,在碳纳米管侧壁中产生机械张力。一旦第一个碱金属原子钻入碳纳米管,其它碱金属就更容易钻入,然后在机械张力的促进下,相对于碳纳米管的纵轴平行地、接近平行地或者按螺旋方式形成自扩展裂缝,直至碳纳米管完全打开,成为石墨烯纳米带结构。在多壁碳纳米管转变为石墨烯纳米带的实施方式中,一旦最外面的碳纳米管纵向打开,里面的碳纳米管就容易受到碱金属的侵入。

[0039] 图1A显示了一个非限制性反应的示意图,说明多壁碳纳米管在钾蒸气存在下打开,然后用亲电试剂猝灭,形成官能化石墨烯纳米带。在图1A中,钾作为示例性碱金属,MWNT作为示例性碳纳米管源。碱金属源和碳纳米管源的其它组合包括在本发明的精神和范围之内,图1A所示的实施方式不应视为对本发明的限制。在图1A所示的第一步,MWNT 1在金属钾存在下纵向打开,形成有机金属石墨烯纳米带2,其中钾通过共价键至少结合在石墨烯纳米带的边缘。有机金属石墨烯纳米带2类似于芳基有机金属化合物,因此表现出类似的反应活性。形成有机金属石墨烯纳米带2之后,有机金属中间体用亲电试剂E⁺猝灭,形成官能化石墨烯纳米带3。

[0040] 图1B给出了图1A所示一般性反应的一个具体的例子。图1B显示了一个非限制性反应的示意图,说明多壁碳纳米管在钾蒸气存在下打开,然后用乙醇猝灭,形成氢官能化的石墨烯纳米带。在图1B中,亲电试剂是乙醇,一种质子给体。与图1A中一样,MWNT 7在金属钾的存在下纵向打开,形成有机金属石墨烯纳米带8,其中钾通过共价键至少结合到石墨烯纳米带的边缘。形成有机金属石墨烯纳米带8之后,用乙醇猝灭有机金属中间体,形成氢官能的石墨烯纳米带9,其中氢部分至少连接到纳米带的边缘。虽然图1A和1B没有显示,但应当指出,官能化石墨烯纳米带3和氢官能化的石墨烯纳米带9可同时在其边缘上(如图1A和1B所示)和其基础平面内具有官能团(氢),只要碱金属能够还原石墨烯基础平面即可,如碳纳米管的伯奇(Birch)还原所表明的。为清楚起见,图1A和1B仅显示了单个石墨烯纳米带层,但本文所述的方法通常能形成具有多个石墨烯层的石墨烯纳米带堆,这将在下文描述。

[0041] 许多亲电试剂都能对石墨烯纳米带进行官能化,加入各种官能团、卤素或氢。如图1B所示,在一些实施方式中,亲电试剂可以是质子给体,例如醇或水。在其它的实施方式中,

亲电试剂可以是有机卤化物(例如烷基卤、芳基卤、苄基卤、烯丙基卤、烯基卤、炔基卤或全氟烷基卤)或有机卤化物的合成等价物(例如磺酸酯)。在另一些实施方式中,亲电试剂可以是卤素(例如氟、氯、溴或碘)、二氧化碳、羧酸、羧酸酯、羧酸酐、羧酸酰氯、羧酸酐、醛、酮、烯酮或腈。本领域的普通技术人员将认识到前述亲电试剂与有机金属试剂反应时所引入的官能团的类型。本领域的普通技术人员还将认识到,一些亲电试剂与某些有机金属试剂的反应性比与其它有机金属试剂的反应性更强。也就是说,根据有机金属试剂中金属的本性,一些亲电试剂更优先与某些有机金属试剂反应。

[0042] 在一些实施方式中,亲电试剂可以是乙烯基单体,例如苯乙烯、丙烯腈、甲基乙烯基酮、丙烯酸烷基酯(例如丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯)、甲基丙烯酸烷基酯(例如甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯)及其各种组合。本领域的普通技术人员将认识到,乙烯基单体结合到石墨烯纳米带上之后,该单体就有可供聚合的自由乙烯基。因此,乙烯基单体代表了一种方法,通过该方法可形成包含石墨烯纳米带且该石墨烯纳米带通过共价键结合到聚合物上的聚合物复合物。在一些实施方式中,亲电试剂可以是开环单体,例如内酯或内酰胺。这种开环单体代表了另一种方法,通过该方法可形成包含石墨烯纳米带且该石墨烯纳米带通过共价键结合到聚合物上的聚合物复合物。

[0043] 再看图1A,有机金属石墨烯纳米带2可用金属交换物质M进行金属交换,形成经过金属交换的石墨烯纳米带4。在化学领域,本领域的普通技术人员将认识到,金属交换是改变有机金属化合物中金属-碳键的反应活性的常见做法。例如,在有机金属石墨烯纳米带2中,石墨烯-钾键使石墨烯成为硬亲核试剂。但是,交换成另一种金属例如锌会使石墨烯纳米带变成软亲核试剂。如上所述,一些亲电试剂更适合与硬亲核试剂反应,而一些亲电试剂更适合与软亲核试剂反应。金属交换并不严格限于金属,因为不属于金属的金属交换物质如硼可置换有机金属石墨烯纳米带2中的钾。

[0044] 在一些实施方式中,本发明的方法还包括在加入亲电试剂之前,用金属交换物质对碱金属进行金属交换。在一些实施方式中,金属交换物质是碱土金属。在一些实施方式中,金属交换物质是过渡金属或稀土金属。在一些实施方式中,金属交换物质是非金属,例如硼。在一些实施方式中,金属交换物质包括至少一种金属,例如镁、锌、锡、钼、铜、镍或其各种组合。

[0045] 当金属交换物质是镁时,本领域的普通技术人员将认识到与格利雅试剂的结构相似性和反应活性。当金属交换物质是锌时,本领域的普通技术人员将认识到与根岸试剂(Negishi reagent)的结构相似性和反应活性,其中有机锌化合物可进一步与钯或镍催化剂和有机亲电试剂反应,形成偶联产物。当金属交换物质是锡时,本领域的普通技术人员将认识到与施蒂勒偶联反应(Stille coupling)中的施蒂勒试剂的结构相似性和反应活性。当金属交换物质是铜时,本领域的普通技术人员将认识到与茑头偶联反应(Sonogashira coupling)中的茑头试剂的结构相似性和反应活性。当金属交换物质是镍时,本领域的普通技术人员将认识到与傅交叉偶联(Fu cross-coupling)序列的结构相似性和反应活性。当金属交换物质是硼时,本领域的普通技术人员将认识到与铃木型交叉偶联(Suzuki-type cross-coupling)中的硼酸的结构相似性和反应活性。钯或其它任何合适的催化金属也可催化石墨烯纳米带进一步反应。金属交换对于形成石墨烯纳米带中的碳-碳和碳-杂原子键可能是特别有利的。

[0046] 当结合到石墨烯纳米带上时,前述金属交换物质中的一些物质可能还需要催化剂才能具有反应活性。例如,当金属交换物质是硼时,可能需要通过钼化合物进一步催化,以便引发铃木型偶联。类似地,当金属交换物质是锡或铜时,可能需要通过钼化合物进一步催化,以便分别引发施蒂勒或茑头型偶联。

[0047] 在本发明的实施方式中,碳纳米管与碱金属源的接触在不存在溶剂的情况下进行。然而,加入亲电试剂既可在存在,也可在不存在溶剂的情况下进行。在一些实施方式中,将亲电试剂加入溶剂。在其它的实施方式中,单纯加入亲电试剂。在一些实施方式中,亲电试剂是至少能部分溶解官能化石墨烯纳米带的溶剂。

[0048] 在本发明的一些实施方式中,碳纳米管是多壁碳纳米管。由于多壁碳纳米管比单壁碳纳米管廉价很多,本发明的实施方式代表了一种制备石墨烯纳米带的较廉价的途径。在一些实施方式中,碳纳米管基本上没有缺陷,这意味着由其制备的官能化石墨烯纳米带在基础平面内基本上没有缺陷。也就是说,在一些实施方式中,官能化石墨烯纳米带在其基础平面内基本上没有受到氧化破坏,并具有与机械剥离石墨烯相当的导电性。

[0049] 在本文所述方法的一些实施方式中,碳纳米管与碱金属源的接触在约50-500℃之间的温度下进行。在其它的实施方式中,碳纳米管与碱金属源的接触在约250-300℃之间的温度下进行。一般地,可利用任何温度产生熔融碱金属状态和形成碱金属蒸气。就目前的实验装置,高于约350℃的温度可能涉及安全问题,因为玻璃在高于约350℃的温度下接触熔融的钾会发生明显的腐蚀。出于反应活性和安全方面的原因,可通过将目前的实验装置换成石英或金属合金反应釜来进行高于约350℃的温度下的操作。

[0050] 如实验中所观察到的,本发明方法的官能化石墨烯纳米带通常不是一开始就被剥离成单层或少层官能化石墨烯纳米带结构。相反,开始形成的官能化石墨烯纳米带具有不完全剥离所导致的槽状结构(例如,参见图3A)。同样,虽然本发明不囿于理论或机理,但本申请人相信,之所以形成非剥离的官能化石墨烯纳米带的槽状结构,是因为在纵向打开和官能化的过程中,较大的层间范德华引力尚未得到克服。碱金属的快速脱嵌(deintercalation)也会限制亲电试剂或溶剂进入间隙空间,否则将有助于剥离。

[0051] 虽然本发明方法的一些实施方式形成非剥离的官能化石墨烯纳米带,但这样形成的官能化石墨烯纳米带可在本发明方法的进一步的实施方式中剥离,形成单层和少层官能化石墨烯纳米带。在一些实施方式中,本发明的方法还包括剥离石墨烯纳米带,形成剥离的官能化石墨烯纳米带。在一些实施方式中,剥离的官能化石墨烯纳米带可包括单层和少层(<10个碳层)官能化石墨烯纳米带结构。在其它一些实施方式中,剥离的官能化石墨烯纳米带可具有多达约50个碳层。在一些实施方式中,剥离涉及使官能化石墨烯纳米带接触超强酸溶剂。

[0052] 适合实施本发明的各种实施方式的超强酸溶剂包括布朗斯特超强酸、路易斯超强酸和布朗斯特-路易斯共轭超强酸。布朗斯特超强酸可包括例如高氯酸、氯磺酸、氟磺酸、三氟甲磺酸和更高级的全氟烷烃磺酸(例如 $C_2F_5SO_3H$ 、 $C_4F_9SO_3H$ 、 $C_5F_{11}SO_3H$ 、 $C_6F_{13}SO_3H$ 和 $C_8F_{17}SO_3H$)。路易斯超强酸可包括例如五氟化锑和五氟化砷。布朗斯特-路易斯超强酸可包括含各种浓度的 SO_3 的硫酸,也称发烟硫酸。其它的布朗斯特-路易斯超强酸可包括例如多磷酸-发烟硫酸混合物、四(硫酸氢根)硼酸-硫酸、氟磺酸-五氟化锑(“魔酸”)、氟磺酸- SO_3 、氟磺酸-五氟化砷、氟磺酸-氢氟酸-五氟化锑、氟磺酸-五氟化锑-三氧化硫、氟锑酸和四氟

硼酸。在一些实施方式中,超强酸溶剂是氯磺酸。

[0053] 本发明的方法还可包括将官能化石墨烯纳米带的超强酸溶液纺成纤维和导电膜。石墨烯和石墨烯纳米带在超强酸溶液中的纺丝见述于共同转让的国际专利申请PCT/US2010/024574,其完整内容通过参考结合于此。或者,官能化石墨烯纳米带可在剥离之前或之后溶解在非超强酸溶剂中,加工成纤维或薄膜。示例性溶剂包括例如N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮和1,2-二氯苯。

[0054] 石墨和石墨烯纳米带的氧化和还原见述于共同转让的美国专利申请第12/544017号以及国际专利申请PCT/US2010/024574和PCT/US2009/030498,其完整内容均通过参考结合于此。虽然通常并不优选用于电子应用,但本发明的一些实施方式还包括对官能化石墨烯纳米带进行氧化,形成氧化的官能化石墨烯纳米带。氧化可用于进一步调整石墨烯纳米带结构的溶解性及其操纵的便利性。在一些实施方式中,氧化可利用适合氧化石墨的任何氧化剂进行。在一些实施方式中,氧化可利用上面刚指出并通过参考结合于此的专利申请中描述的方法进行。在一些实施方式中,本发明的方法还包括对所述氧化的官能化石墨烯纳米带进行还原。还原可部分地、大部分地或基本上全部地除去在氧化所述官能化石墨烯纳米带时引入的氧化官能团。

[0055] 在一些实施方式中,官能化石墨烯纳米带可进一步在其基础平面内进行官能化。对石墨烯纳米带进行官能化的各种方法见述于美国专利申请第12/544017号,上文已通过参考结合于此。例如,在一个实施方式中,官能化石墨烯纳米带可用重氮盐类在其基础平面内进一步官能化。

[0056] 在一些实施方式中,本发明的方法还包括对官能化石墨烯纳米带进行去官能化,形成去官能化的石墨烯纳米带。在一些实施方式中,去官能化是热去官能化过程。例如,在一些实施方式中,官能化石墨烯纳米带在高于约50℃的温度下去官能化。在一些实施方式中,官能化石墨烯纳米带在高于约100℃的温度下去官能化。在一些实施方式中,官能化石墨烯纳米带在高于约150℃的温度下去官能化。在一些实施方式中,官能化石墨烯纳米带在高于约200℃的温度下去官能化。在一些实施方式中,官能化石墨烯纳米带在高于约250℃的温度下去官能化。在一些实施方式中,官能化石墨烯纳米带在高于约300℃的温度下去官能化。在一些实施方式中,官能化石墨烯纳米带在高于约400℃的温度下去官能化。在一些实施方式中,官能化石墨烯纳米带在高于约500℃的温度下去官能化。去官能化可在例如空气中、惰性气氛下或真空下进行。在一些实施方式中,去官能化可在溶剂中进行。官能化可用来临时改变石墨烯纳米带的物理性质,而当石墨烯纳米带从官能化状态转化为去官能化状态时,可恢复更加有利的物理性质。例如,官能化石墨烯纳米带用于电子器件应用时更易溶于溶剂,或者更易分散于聚合物复合物。例如,当石墨烯纳米带被结合到器件或复合物中之后,可根据需要去除官能团,以改善例如导电性。

[0057] 在一些实施方式中,本发明的方法包括使多个多壁碳纳米管在不存在溶剂的情况下接触钾金属源,并在接触之后加入亲电试剂,形成官能化石墨烯纳米带。所述接触使碳纳米管沿平行于其纵轴的方向打开。在一些实施方式中,所述打开主要以螺旋环绕纵轴的方式进行。

[0058] 本文所述各种石墨烯纳米带具有许多潜在应用。本发明的组合物的示例性应用包括例如复合材料添加剂、除去微粒的过滤器、除去溶解盐的过滤器(离子交换过滤器)、除去

溶解的有机化合物的过滤器、气体分离膜、气体吸收(sequestration)材料、防止爆炸减压的弹性材料添加剂、钻井液添加剂、用于油田作业的纳米指示器(nanoreporter)、膜的生产、伤口护理剂和用于难溶或不溶于水的化合物的药物递送剂。此外,本发明的石墨烯纳米带组合是导电的,可用于例如电子器件、导电膜和半导体膜、电磁屏蔽材料、介电常数受控的复合物、电池和超级电容器。

[0059] 对依赖于机械强度的应用例如聚合物复合材料来说,本申请人相信本发明的石墨烯纳米带组合是特别有利的。石墨烯纳米带的基础平面中存在的孔洞或其它缺陷会对拉伸强度或气密性造成不利影响。在本发明的石墨烯纳米带组合中,这样的缺陷得以消除或明显地最大程度减少。

[0060] 在伤口护理应用中,本发明的石墨烯纳米带可接枝或键合到至少一种抗菌剂上。这种接枝的石墨烯纳米带组合可作为创伤敷料的一部分加入,有利地改善对感染的抑制,控制气味,阻止亲脂性毒素侵入伤口。例如,在非限制性实施方式中,可将已接枝或键合到至少一种抗菌剂上的石墨烯纳米带加入普通的纱布。

[0061] 通过连接多个聚合物链或小分子,可制备水溶性石墨烯纳米带。适合提供水溶性的聚合物可包括例如聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇、聚乙烯亚胺(PEI)、PEG-PEI嵌段共聚物、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酸、右旋糖、淀粉、胶质、琼脂糖及其它多糖。适合提供水溶性的小分子包括例如2-氨基乙磺酸。其它分子也可用来改善石墨烯纳米带的溶解度,从而例如改变它们的离子亲和性,改善它们的生物相容性。作为非限制性例子,可将靶向部分(targeting moiety)如叶酸、雌激素、表皮生长因子(EGF)和适体连接到石墨烯纳米带上,改善它们与合适的细胞受体的相互作用。

[0062] 石墨烯纳米带的化学改性还能使这些组合适合有选择地结合到来自不同的细胞分散体或其它生物流体的表达靶受体的细胞上。这种改性石墨烯纳米带组合可制成选择性细胞过滤器或者细胞和化学传感器的活性元件。例如,用流感病毒(或其它任何病原体)的抗体官能化并连接两根导电引线(即电极端子)的石墨烯纳米带一结合抗原就会改变阻抗。由此产生的电学性质的改变使官能化石墨烯纳米带能用于传感器,用来对生物流体进行诊断测试。

[0063] 诸如上面所述的那些水溶性石墨烯纳米带组合可用来吸收非水溶性药物,用于药物递送。例如,在一个实施方式中,可用包含多个聚合物链的水溶性石墨烯纳米带将紫杉醇引入水基制剂。共同转让的PCT公开WO 2008/18960和WO 2009/070380描述了紫杉醇和其它药物在相关碳纳米管组合物的聚合物链中的吸收,这两篇文献均通过参考结合于此。相比于为相同目的而常用的表面活性剂、克列莫佛(Cremophor)或脂质体,水溶性石墨烯纳米带足以为紫杉醇或其它药物提供可接受的溶解性的用量大为减少。因此,利用水溶性石墨烯纳米带组合作为药物递送载体,可能有利地改善毒性。

[0064] 实验实施例

[0065] 以下实施例用于更详细地阐述上文所述的一些实施方式。本领域的普通技术人员应当理解,以下实施例中揭示的方法所代表的技术构成实施本发明的示例性模式。根据本发明的内容,本领域的普通技术人员应当理解,在不背离本发明的精神和范围的前提下,可在所述的具体实施方式中作出许多改变,并且仍然得到相同或类似的结果。

[0066] 实施例1:用钾蒸气合成官能化石墨烯纳米带

[0067] 将MWNT(1.00g)和金属钾片(3.00g)放入50mL派莱克斯(Pyrex)安瓿中,然后抽真空并用喷灯密封(小心:金属钾具有很强的反应活性,应采取适当的预防措施)。在250℃熔化金属钾,然后将反应混合物在250℃的炉子中保持14小时。受热的安瓿内有金铜色的钾层间化合物和未反应的金属钾的银色液滴。加热之后,将安瓿冷却到室温,在干燥箱或者充氮手套箱中打开,然后加入20mL乙醚。然后,在乙醚悬浮液中缓慢加入乙醇(20mL)。乙醇的加入伴有生成氢气所鼓出的一些气泡,并伴有放热。然后将产物收集在PTFE膜(0.45 μ m)上,依次用乙醇(20mL)、水(20mL)、乙醇(10mL)和乙醚(30mL)洗涤。然后,对产物进行真空干燥,得到氢官能化的石墨烯纳米带,它是黑色的纤丝状粉末。

[0068] 实施例2:用氯磺酸剥离官能化石墨烯纳米带

[0069] 利用超声波珠宝清洁剂[科尔帕默公司(Cole-Parmer),EW-08849-00]进行温和的浴槽式超声波处理,将实施例1的产物(10mg)分散在氯磺酸(15mL)中(小心:氯磺酸是腐蚀性液体,应采取适当的预防措施)。随后倒入50mL冰,使混合物骤冷,用PTFE膜(0.45 μ m)过滤所得悬浮液。对滤饼进行真空干燥,然后用温和的浴槽式超声波处理15分钟,将所得黑色粉末分散在DMF中。

[0070] 实施例3:官能化石墨烯纳米带的表征

[0071] 利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)对官能化石墨烯纳米带进行成像。图2A-2D显示了官能化石墨烯纳米带在剥离之后的示例性SEM图像。如图2A所示,官能化石墨烯纳米带的宽度范围是约130-250nm,长度范围是约1-5 μ m。图2B-2D显示了官能化石墨烯纳米带的放大图像。图2B-2D中的SEM图像表明,所示官能化石墨烯纳米带比利用KMnO₄通过氧化裂解形成的氧化石墨烯纳米带(参见美国专利申请第12/544017号)具有更粗糙的边缘外观。图3A和3B显示了官能化石墨烯纳米带在剥离之前的示例性SEM图像。图3A表明石墨烯纳米带在剥离之前基本上是卷曲的。图3B显示,不像多壁碳纳米管原料,官能化石墨烯纳米带容易弯折。

[0072] 图4显示了官能化石墨烯纳米带的AFM图像和高度分布图。图3所示的AFM高度分布图中标出了1.8nm的厚度,这个厚度表明官能化石墨烯纳米带是双层的。一般认为单个石墨烯片层的厚度在约0.7nm至约1nm的范围内。图5A和5B显示了官能化石墨烯纳米带的示例性TEM图像。

[0073] 图6显示了剥离前后的官能化石墨烯纳米带以及与之作比较的多壁碳纳米管的示例性拉曼光谱。拉曼光谱的D/G带之比与碳纳米管原料相比增大,这表明石墨烯晶格中相对缺乏sp³碳。石墨烯基础平面的缺陷通常以sp³碳的比例增大为特征。在图6中,曲线601显示了碳纳米管原料。曲线602显示了剥离之前的官能化石墨烯纳米带,曲线603显示了剥离之后的官能化石墨烯纳米带。

[0074] 为进一步研究D带的强度增加问题,拍摄了X射线光电子能谱,以确定强度的增加是否是因为氧化。图7显示了官能化石墨烯纳米带以及与之作比较的多壁碳纳米管的示例性高分辨率C1s XPS谱图。曲线701显示了官能化石墨烯纳米带的高分辨率C1s XPS谱图,曲线702显示了起始多壁碳纳米管的高分辨率C1s XPS谱图。如XPS谱图所示,在286eV(C-O)或287(C=O)处均未观察到信号。由于官能化石墨烯纳米带没有氧官能团,所以可认定它们没有被本发明的方法氧化。因此,增大的D/B之比可能是因为官能化石墨烯纳米带中出现边缘碳。

[0075] 实施例4:官能化石墨烯纳米带的电学性质测量

[0076] 为研究官能化石墨烯纳米带的电学性质,在Si/SiO₂基材上制作了几个电子器件(细节参见美国专利申请第12/544017号)。采用实施例1中的氢封端的石墨烯纳米带。官能化石墨烯纳米带的厚度范围是3.5-5nm,表明它们是官能化石墨烯纳米带的几层厚的堆结构。图8显示了电子器件中3.8nm厚的官能化石墨烯纳米带堆的示例性电流-电压图线。测得的电导率范围约为70000-90000S/m,这与机械剥离的石墨烯的电导率相当。在官能化石墨烯纳米带中仅观察到非常少量的闸效应,最可能的原因是官能化石墨烯纳米带堆中的层数。

[0077] 基于前文所述,本领域的普通技术人员容易确定本发明的基本特征,并且在不背离本发明的精神和范围的前提下,可以作出各种变化和改变,使本发明适应各种应用和条件。上文所述实施方式仅是示例性的,不应理解为对本发明范围的限制,本发明的范围由下面的权利要求限定。

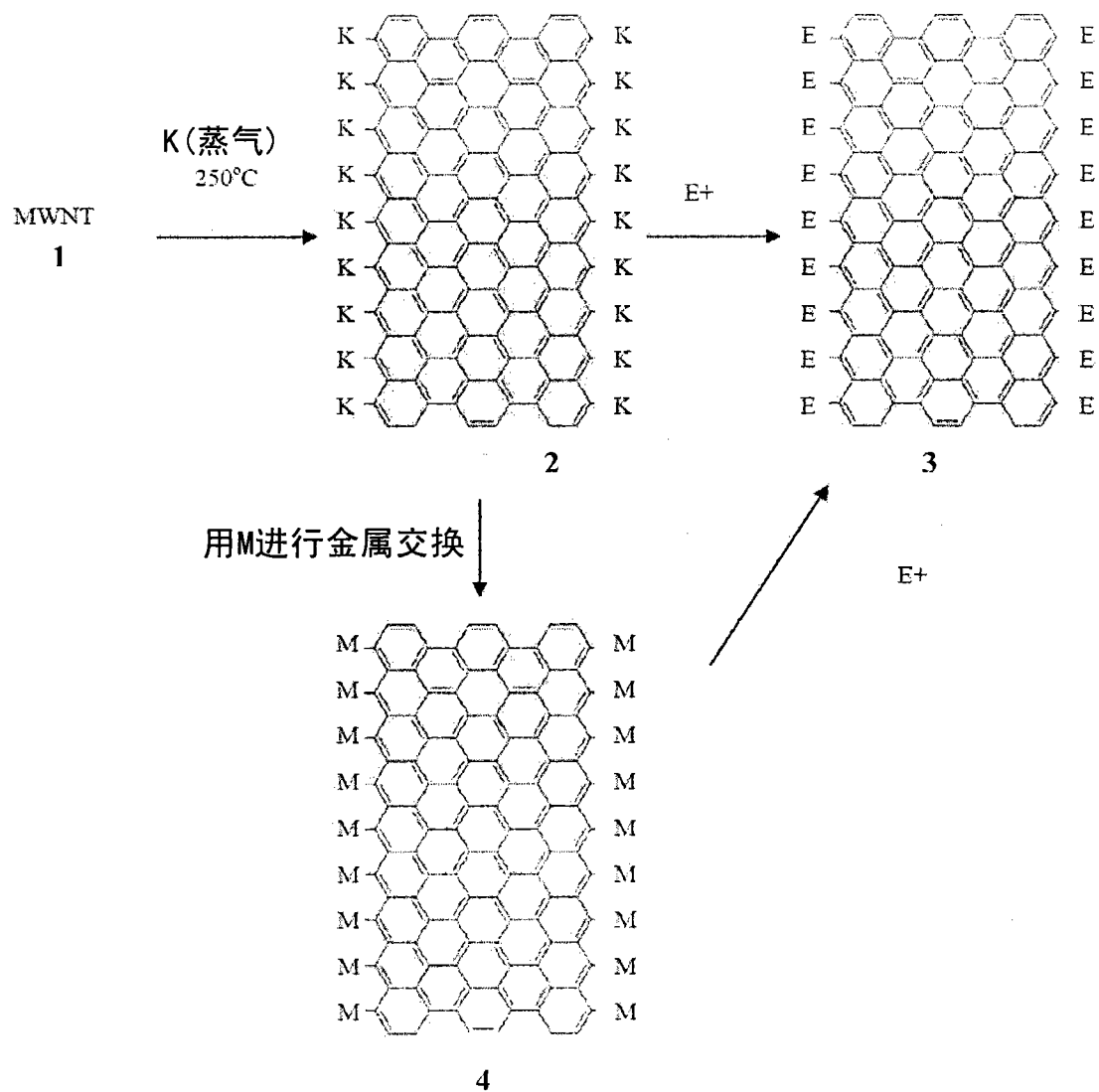


图1A

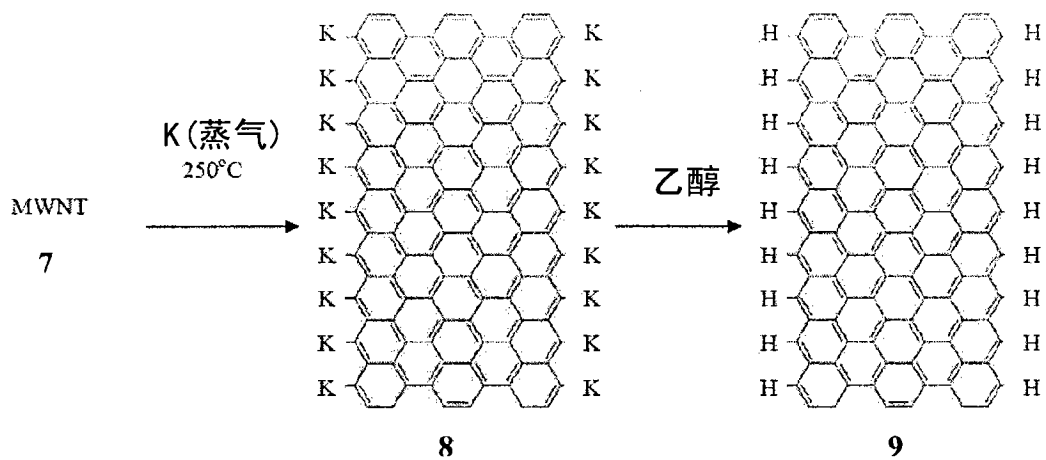


图1B

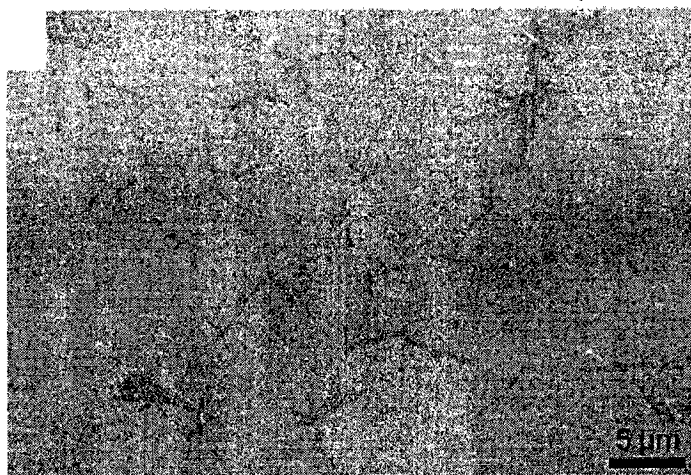


图2A

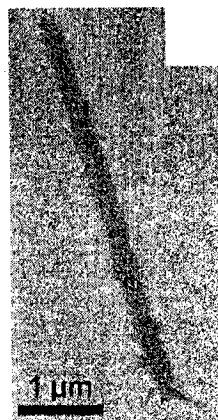


图2B

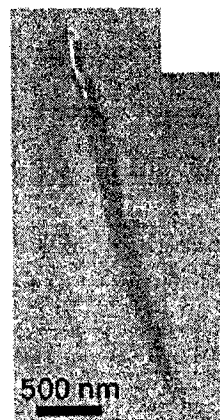


图2C

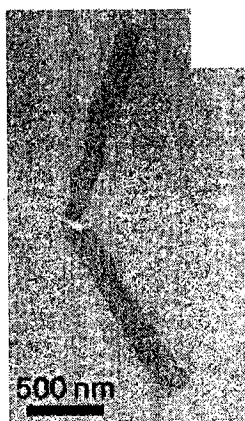


图2D

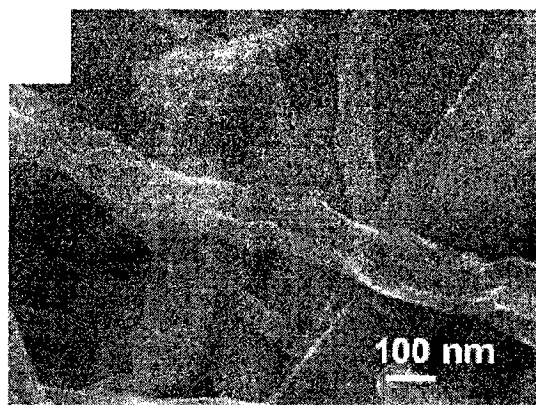


图3A

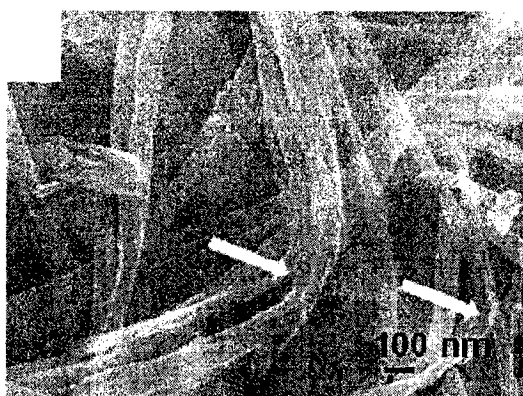


图3B

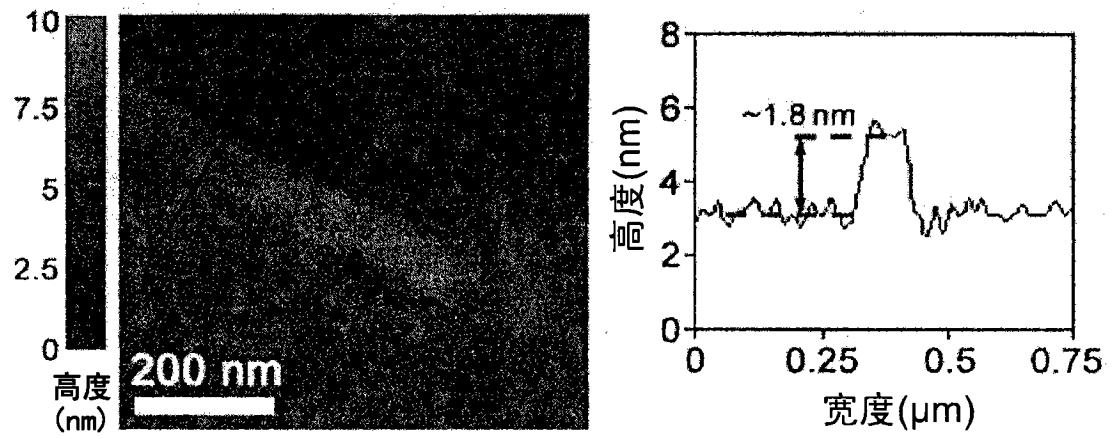


图4

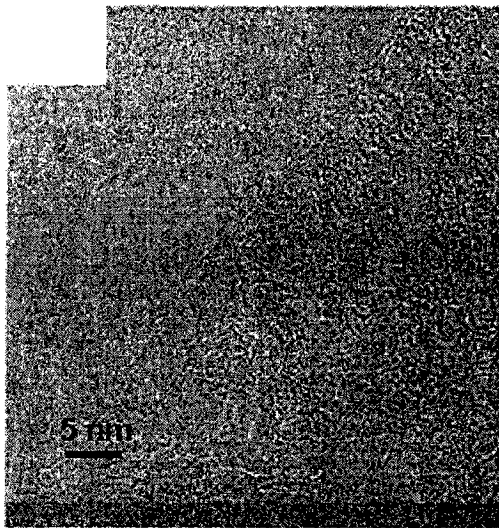


图5A



图5B

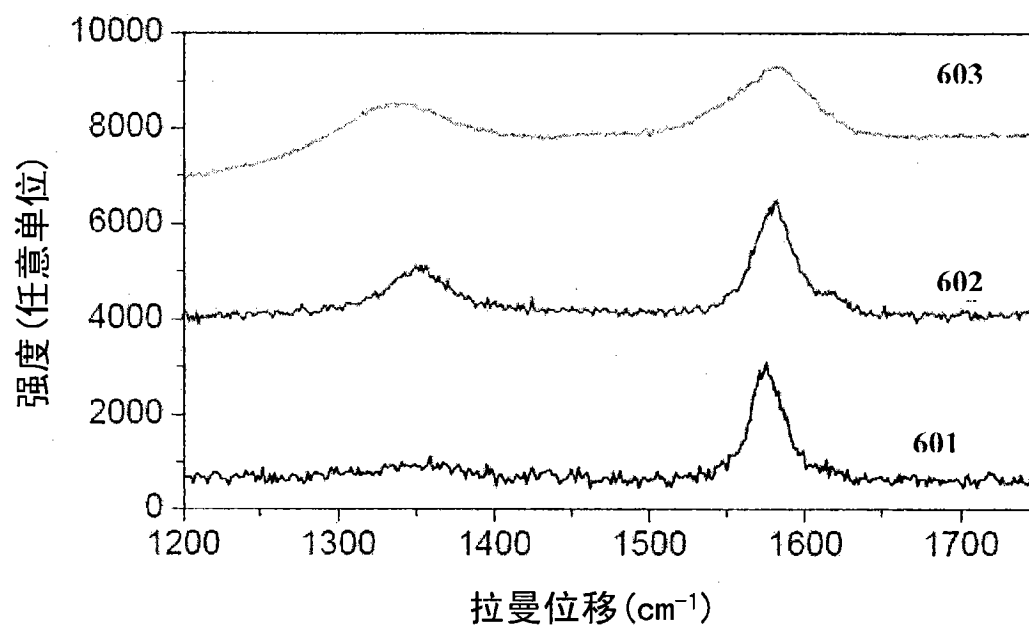


图6

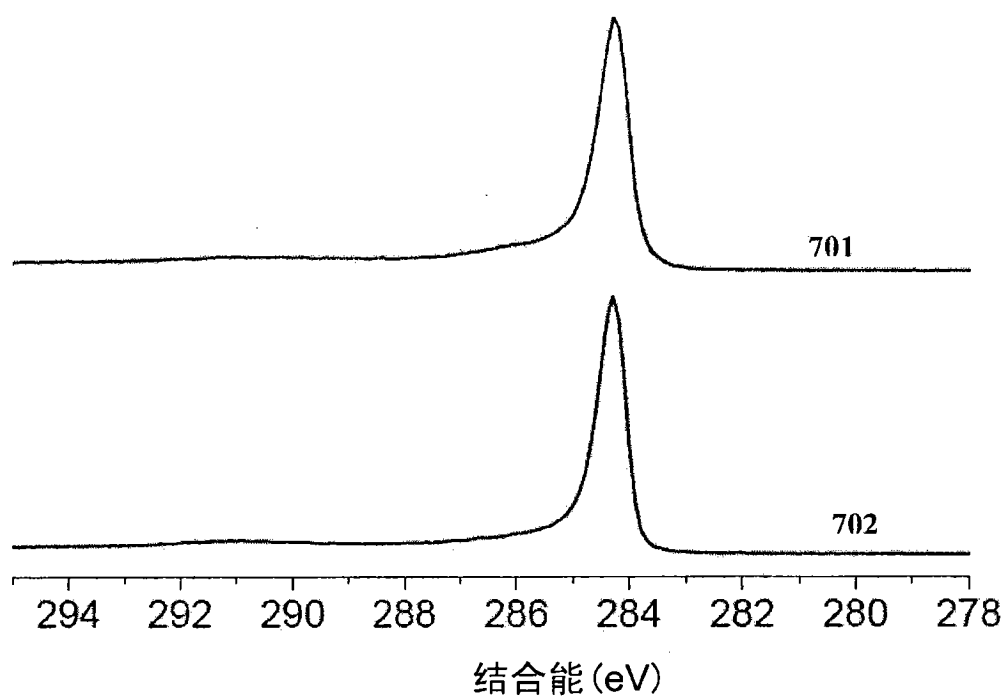


图7

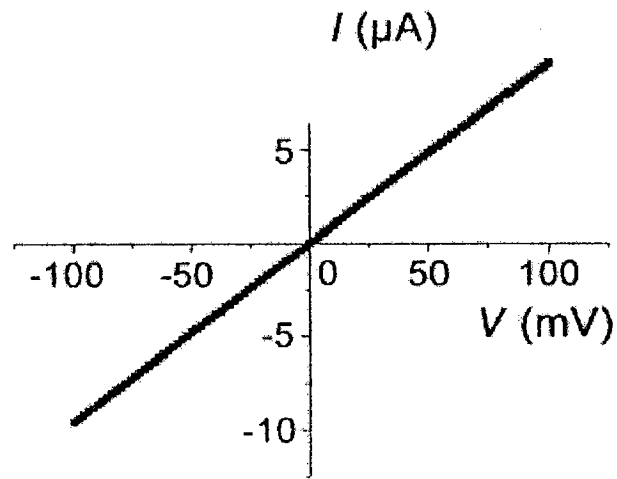


图8