



(51) МПК
C01B 31/04 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
D01F 9/12 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21)(22) Заявка: 2014114285, 14.09.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.09.2012

Дата регистрации:
07.02.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
14.09.2011 US 61/534,553

(43) Дата публикации заявки: 20.10.2015 Бюл. № 29

(45) Опубликовано: 07.02.2017 Бюл. № 4

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 14.04.2014

(86) Заявка РСТ:
US 2012/055414 (14.09.2012)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/040356 (21.03.2013)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ТУР Джеймс М. (US),
ЛУ Вей (US),
ДЖЕНОРИО Бостьян (US)

(73) Патентообладатель(и):

УИЛЬЯМ МАРШ РАЙС ЮНИВЕРСИТИ
(US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: WO 2010/147860 A1, 23.12.2010. US
2010/0233067 A1, 16.09.2010. WO 2011/014347
A1, 03.02.2011. US 2010/0055458 A1, 04.03.2010.
US 2010/0140792 A1, 10.06.2010. US 2011/
0017587 A1, 27.01.2011. US 2006/0239891 A1,
26.10.2006. US 2008/0048152 A1, 28.02.2008. US
2010/0096597A1, 22.04.2010. US 2011/0017955
A1, 27.01.2011. US 2011/0068290 A1, 24.03.2011.
(см. прод.)

R U
2 6 0 9 9 1 5 C 2
C 1 9 0 9 0 2 1 2 0 9 9 1 5 C 2
U R

**(54) СПОСОБЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТ С ПРИМЕНЕНИЕМ
РАСТВОРИТЕЛЯ**

(57) Формула изобретения

1. Способ изготовления функционализированных графеновых нанолент, включающий:
воздействие на множество углеродных нанотрубок источником щелочного металла
в присутствии аprotонного растворителя, где данное воздействие происходит при
отсутствии протонного растворителя, при этом данное воздействие раскрывает
углеродные нанотрубки в направлении, параллельном их продольным осям; и
воздействие на раскрытие углеродные нанотрубки электрофила, чтобы образовать
функционализированные графеновые наноленты.

2. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию воздействия на раскрытые
углеродные нанотрубки протонным растворителем.

3. Способ по п. 2, в котором протонный растворитель выбран из группы, состоящей
из муравьиной кислоты, н-бутанола, изопропанола, н-пропанола, этанола, метанола,
уксусной кислоты, воды, хлористоводородной кислоты, серной кислоты, амиака,

R U 2 6 0 9 9 1 5 C 2

диэтиламина, диалкиламинов, моноалкиламинов, диариламинов, моноариламинов, моноалкилмоноариламинов, и их комбинаций.

4. Способ по п. 1, в котором способ реализуют при комнатной температуре.

5. Способ по п. 1, в котором углеродные нанотрубки выбраны из группы, состоящей из одностенных углеродных нанотрубок, двустенных углеродных нанотрубок, трехстенных углеродных нанотрубок, многостенных углеродных нанотрубок, ультракоротких углеродных нанотрубок и их комбинаций.

6. Способ по п. 1, в котором углеродные нанотрубки содержат многостенные углеродные нанотрубки.

7. Способ по п. 1, в котором источник щелочного металла выбран из группы, состоящей из лития, калия, натрия, рубидия, цезия, их сплавов, и их комбинаций.

8. Способ по п. 1, в котором источник щелочного металла содержит калий.

9. Способ по п. 1, в котором аprotонный растворитель выбран из группы, состоящей из диэтилового эфира, тетрагидрофурана, 1,4-диоксана, глима, 1,2-диметоксиэтана, диглима, тетраглима, аминов, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина, триэтиламина, 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана, триалкиламинов, диалкилариламинов, алкилдиариламинов, диметилформамида и их комбинаций.

10. Способ по п. 1, в котором электрофил выбран из группы, состоящей из воды, спиртов, органических галогенидов, алкенов, алкилгалогенидов, ацилгалогенидов, аллильных галогенидов, бензилгалогенидов, бензиловых галогенидов бензильного типа, алкенилгалогенидов, арилгалогенидов, алкинилгалогенидов, фторалкилгалогенидов, перфторалкилгалогенидов, альдегидов, кетонов, метилвинилкетонов, сложных эфиров, сложных эфиров сульфокислот, кислот, хлорангидридов кислот, карбоновых кислот, сложных эфиров карбоновых кислот, хлорангидридов карбоновых кислот, ангидридов карбоновых кислот, соединений с карбонильной группой, енонов, нитрилов, диоксида углерода, галогенов, мономеров, виниловых мономеров, мономеров с раскрытием кольца, изопренов, бутадиенов, стиролов, акрилонитрилов, метилвинилкетонов, метакрилатов, 1,4-диметокси-2-винилбензола, метилметакрилата, алкилакрилатов, алкилметакрилатов, триметилсилхлоридов, трет-бутилдиметилсилхлоридов, трифенилсилхлоридов, эпоксидов, диоксида углерода, сероуглерода, трет-бутанола, 2-метилпропилена, брома, хлора, йода, фтора, и их комбинаций.

11. Способ по п. 1, в котором электрофил содержит диоксид углерода.

12. Способ по п. 1, в котором электрофил является мономером.

13. Способ по п. 12, в котором мономер выбран из группы, состоящей из олефинов, виниловых мономеров, стиролов, изопренов, бутадиенов, акрилонитрилов, метилвинилкетонов, алкилакрилатов, алкилметакрилатов, мономеров с раскрытием кольца, эпоксидов, и их комбинаций.

14. Способ по п. 12, в котором мономер полимеризуется при добавлении к раскрытым углеродным нанотрубкам, образуя тем самым полимер-функционализированные графеновые наноленты.

15. Способ по п. 1, в котором сформированные графеновые наноленты содержат графеновые наноленты с краевой функционализацией.

16. Способ по п. 1, в котором сформированные графеновые наноленты имеют удельную электропроводность в интервале от примерно 0,1 См/см до примерно 9000 См/см.

17. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию деинтеркаляции функциональных групп из одного или нескольких слоев графеновых нанолент.

18. Способ по п. 17, в котором деинтеркаляция выполняется посредством нагревания сформированных графеновых нанолент.

R
U
2
6
0
9
9
1
5

C
2

19. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию отслаивания одного или нескольких слоев графена от сформированных графеновых нанолент.

20. Способ по п. 19, в котором отслаивание включает подвергание графеновых нанолент воздействию газа, при этом газ выбран из группы, состоящей из диоксида углерода, газообразного азота, газообразного водорода, хлорида водорода, воздуха и их комбинаций.

21. Способ изготовления графеновых нанолент, включающий: воздействие на множество углеродных нанотрубок источником щелочного металла в присутствии аprotонного растворителя, где данное воздействие происходит при отсутствии протонного растворителя, при этом данное воздействие раскрывает углеродные нанотрубки в направлении, параллельном их продольным осям; и

воздействие на раскрытие углеродные нанотрубки протонным растворителем, чтобы образовать нефункционализированные графеновые наноленты.

22. Способ по п. 21, в котором способ реализуют при комнатной температуре.

23. Способ по п. 21, в котором углеродные нанотрубки выбраны из группы, состоящей из одностенных углеродных нанотрубок, двухстенных углеродных нанотрубок, трехстенных углеродных нанотрубок, многостенных углеродных нанотрубок, ультракоротких углеродных нанотрубок и их комбинаций.

24. Способ по п. 21, в котором источник щелочного металла выбран из группы, состоящей из лития, калия, натрия, рубидия, цезия, их сплавов и их комбинаций.

25. Способ по п. 21, в котором аprotонный растворитель выбран из группы, состоящей из диэтилового эфира, тетрагидрофурана, 1,4-диоксана, глима, 1,2-диметоксистана, диглима, тетраглима, аминов, N,N,N',N'-тетраметилэтilenдиамина, триэтиламина, 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана, триалкиламинов, диалкилариламинов, алкилдиариламинов, диметилформамида, и их комбинаций.

26. Способ по п. 21, в котором протонный растворитель выбран из группы, состоящей из муравьиной кислоты, н-бутанола, изопропанола, н-пропанола, этанола, метанола, уксусной кислоты, воды, хлористоводородной кислоты, серной кислоты, амиака, диэтиламина, диалкиламинов,monoалкиламинов, диариламинов, моноариламинов, monoалкилмоноариламинов и их комбинаций.

27. Способ по п. 21, дополнительно включающий стадию добавления электрофила к нефункционализированным графеновым нанолентам, где электрофил функционирует графеновые наноленты.

28. Способ по п. 27, в котором электрофил выбран из группы, состоящей из воды, спиртов, органических галогенидов, алкенов, алкинов, алкилгалогенидов, ацилгалогенидов, аллильных галогенидов, бензилгалогенидов, бензилового галогенида, алкенилгалогенидов, арилгалогенидов, алкинилгалогенидов, фторалкилгалогенидов, перфторалкилгалогенидов, альдегидов, кетонов, метилвинилкетонов, сложных эфиров, сложных эфиров сульфокислот, кислот, хлорангидридов кислот, карбоновых кислот, сложных эфиров карбоновых кислот, хлорангидридов карбоновых кислот, ангидридов карбоновых кислот, соединений с карбонильной группой, енонов, нитрилов, диоксида углерода, галогенов, мономеров, виниловых мономеров, мономеров с раскрытием кольца, изопренов, бутадиенов, стиролов, акрилонитрилов, метилвинилкетонов, метакрилатов, 1,4-диметокси-2-винилбензола, метилметакрилата, алкилакрилатов, алкилметакрилатов, триметилсилихлоридов, трет-бутилдиметилсилихлоридов, трифенилсилихлоридов, эпоксидов, диоксида углерода, сероуглерода, трет-бутанола, 2-метилпропилена, брома, хлора, йода, фтора и их комбинаций.

29. Способ по п. 27, в котором электрофил является диоксидом углерода.

30. Способ по п. 27, в котором электрофил является мономером.

31. Способ по п. 30, в котором мономер выбран из группы, состоящей из олефинов,

R
U
**2
6
0
9
9
1
5**
C
2

C
2
6
0
9
9
1
5
R
U

виниловых мономеров, стиролов, изопренов, бутадиенов, акрилонитрилов, метилвинилкетонов, алкилакрилатов, алкилметакрилатов, мономеров с раскрытием кольца, эпоксидов, и их комбинаций.

32. Способ по п. 30, в котором мономер полимеризуется при добавлении к графеновым нанолентам, образуя тем самым полимер-функционализированные графеновые наноленты.

33. Способ по п. 27, в котором добавление электрофилов приводит к образованию графеновых нанолент с краевой функционализацией.

34. Способ по п. 21, в котором сформированные графеновые наноленты имеют удельную электропроводность в интервале от примерно 0,1 См/см до примерно 9000 См/см.

35. Способ по п. 27, дополнительно включающий стадию деинтеркаляции функциональных групп из одного или нескольких слоев графеновых нанолент.

36. Способ по п. 35, в котором деинтеркаляция выполняется посредством нагревания сформированных графеновых нанолент.

37. Способ по п. 21, дополнительно включающий стадию отслаивания одного или нескольких слоев графена от сформированных графеновых нанолент.

38. Способ по п. 37, в котором отслаивание включает воздействие на графеновые наноленты газом, при этом газ выбран из группы, состоящей из диоксида углерода, газообразного азота, газообразного водорода, хлорида водорода, воздуха, и их комбинаций.

39. Композит, содержащий графеновые наноленты, в котором графеновые наноленты изготовлены способом согласно п. 1 или 21, и в котором графеновые наноленты функционализированы на краях.

40. Композит по п. 39, в котором графеновые наноленты имеют нефункционализированные плоскости спайности.

41. Композит по п. 39, в котором графеновые наноленты функционализированы на краях полимерами.

42. Композит по п. 41, в котором полимеры выбраны из группы, состоящей из полистиролов, полизопренов, полибутадиенов, полиакрилонитрилов, полиметилвинилкетонов, полиалкилакрилатов, полиалкилметакрилатов, полиолов и их комбинаций.

43. Композит по п. 39, в котором графеновые наноленты функционализированы на краях функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из алкильных групп, ацильных групп, аллильных групп, бензильных групп, бензиловых групп, алкенильных групп, арильных групп, алкинильных групп, альдегидов, кетонов, сложных эфиров, карбоксильных групп, карбонильных групп, галогенов, и их комбинаций.

44. Композит по п. 39, в котором графеновые наноленты с краевой функционализацией содержат по меньшей мере одну из алкил-функционализированных графеновых нанолент, гексадецилированных графеновых нанолент, октилированных графеновых нанолент, бутилированных графеновых нанолент, и их комбинаций.

45. Композит по п. 39, в котором композиты используют в качестве компонентов по меньшей мере одного устройства из прозрачных проводящих дисплеев, противообледенительных контуров, газонепроницаемых композитов, экранов, и их комбинаций.

46. Волокно, содержащее графеновые наноленты, в котором графеновые наноленты изготовлены способом согласно п. 1 или 21, и в котором графеновые наноленты функционализированы на краях.

47. Волокно по п. 46, в котором графеновые наноленты имеют нефункционализированные плоскости спайности.

48. Волокно по п. 46, в котором графеновые наноленты функционализированы на краях полимерами.

49. Волокно по п. 48, в котором полимеры выбраны из группы, состоящей из полистиролов, полизопренов, полибутадиенов, полиакрилонитрилов, полиметилвинилкетонов, полиалкилакрилатов, полиалкилметакрилатов, полиолов и их комбинаций.

50. Волокно по п. 46, в котором графеновые наноленты функционализированы на краях функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из алкильных групп, ацильных групп, аллильных групп, бензильных групп, бензиловых групп, алкенильных групп, арильных групп, алкинильных групп, альдегидов, кетонов, сложных эфиров, карбоксильных групп, карбонильных групп, галогенов, и их комбинаций.

51. Волокно по п. 46, в котором графеновые наноленты с краевой функционализацией содержат по меньшей мере одну из алкил-функционализированных графеновых нанолент, гексадецилированных графеновых нанолент, октилированных графеновых нанолент, бутилированных графеновых нанолент, и их комбинаций.

52. Волокно по п. 46, в котором волокна используют в качестве компонентов по меньшей мере одного устройства из прозрачных проводящих дисплеев, противообледенительных контуров, газонепроницаемых волокон, экранов, и их комбинаций.

(56) (продолжение):

ЕЛЕЦКИЙ А.В. и др., Графен: методы получения и теплофизические свойства, Успехи физических наук, март 2011, т. 181, № 3, с.с. 233-268.