

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 7 月 5 日 (05.07.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/120601 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 32/184 (2017.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/085123

(22) 国际申请日: 2017 年 5 月 19 日 (19.05.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201611257888.2 2016 年 12 月 30 日 (30.12.2016) CN

(71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号天津
大学, Tianjin 300072 (CN)。

(72) 发明人: 赵乃勤(ZHAO, Naiqin); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。
朱杉(ZHU, Shan); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。 李家俊(LI, Jiajun); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。 何春年(HE, Chunnian); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。 师春生(SHI, Chunsheng); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。 刘恩佐(LIU, Enzo); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。 何芳(HE, Fang); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR SELF-SUPPORTING THIN FILM OF GRAPHENE-ENHANCED THREE-DIMENSIONAL POROUS CARBON

(54) 发明名称: 一种制备石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜的方法

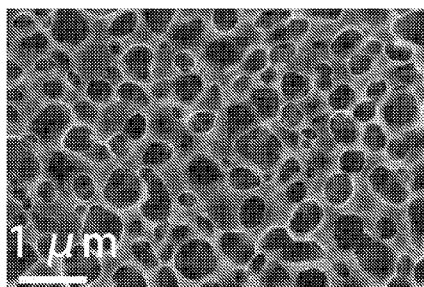


图 3

(57) Abstract: Disclosed is a preparation method for a self-supporting thin film of graphene-enhanced three-dimensional porous carbon, comprising: formulating sodium carbonate, urea and glucose into an aqueous solution; evenly coating the resulting solution onto the rough surface of an electrolytic copper foil; drying same to obtain a precursor; introducing a protecting gas into a hearth and raising the furnace temperature to 550 ° C-800 ° C; placing the precursor prepared in this way into the hearth, and maintaining the temperature for 0.5-5 minutes; then moving the calcined product to a low temperature zone, and cooling the product to room temperature under the protection of argon gas; preparing a corrosive iron chloride hydrochloric acid solution; placing the calcined product prepared in this way into the corrosive solution at room temperature, and removing the salt template and copper foil to obtain a thin film-like sample; and cleaning same to remove the corrosive solution component and then drying, so as to obtain the self-supporting thin film of graphene-enhanced three-dimensional porous carbon.

(57) 摘要: 一种制备石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜的方法, 包括: 将碳酸钠, 尿素, 葡萄糖配制成水溶液; 将所得溶液均匀涂覆于电解铜箔毛面, 干燥后得到前驱体; 在炉膛内通入保护气并使炉温升至 550-800 °C, 将制得的前驱体置于炉膛内, 保温 0.5-5min; 随后, 将煅烧后的产物移至低温区, 在氩气保护下使其降至室温; 制备氯化铁盐酸腐蚀液, 将制得的煅烧后的产物在室温下静置于腐蚀液中, 去除盐模板与铜箔, 得到薄膜状样品, 对其清洗去除腐蚀液成分后再进行干燥处理, 得到石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜。

(74) 代理人: 天津市北洋有限责任专利代理事务所
(BEI&OCEAN); 中国天津市南开区鞍山西道时代公寓A座603室, Tianjin 300193 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种制备石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜的方法

技术领域

本发明涉及一种制备石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜的方法，属于纳米材料的制备技术领域。

5

背景技术

多孔碳材料因具有比表面积大，孔结构丰富等优点，在各个领域得到了广泛应用。特别是电化学储能应用中，时常能看到多孔碳的身影。然而，单一种类的碳材料往往无法同时满足储能器件对电极的各种要求。比如，锂离子电池的负极材料还需要满足活性位点多，与集流体良好接触等要求。石墨烯具有导电性好和力学强度高的特性，但其存在的容易堆叠，高质量样品难以获得等不足之处极大掣肘了其实际应用。如果能最大限度整合两种碳材料的优势，制备得到杂化碳材料，势必可以提升二者的应用前景。但是，如何将石墨烯与多孔碳相结合的问题一直以来都没有得到很好的解决。

10

另一方面，常规方法制备得到的碳材料往往呈现粉末状。为了使其应用于锂离子电池负极或超级电容器电极中，需要使用诸如聚四氟乙烯等高分子粘结剂对粉末进行粘合。这些粘结剂的存在无形中提高了电极材料的内阻，不利于碳材料电化学性能的充分发挥。因此，制备具有无粘结剂的自支撑结构碳材料成了当下的研究热点。现有技术制备碳自支撑薄膜材料的方法主要是化学气相沉积技术。在催化剂的作用下，使用甲烷等气态碳源制备碳材料。这一技术制备的碳薄膜比表面低，孔隙率不易控制，而且，成本高，产量低，又存在催化剂难以去除等问题。

15

发明内容

针对现有技术的不足，本发明拟解决的技术问题是，提供一种过程简单、成本低廉、可控性好的制备石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜方法。本发明利用固态碳源在电解铜箔基体上直接生长的方法得到石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜材料，所得材料呈现石墨烯与多孔碳相结合的二元层状结构，具有比表面积大，孔结构丰富，活性位点多等特性，且材料整体具备一定的力学强度，可实现无粘结剂的自支撑。本发明的技术方案如下：

20

一种制备石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜的方法，包括下列步骤：

1) 选取电解铜箔；

2) 将碳酸钠，尿素，葡萄糖配制成水溶液，其中碳酸钠的浓度为 $50\sim 200\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，尿素的浓度为 $10\sim 50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，葡萄糖的浓度为 $10\sim 50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ；将所得溶液均匀涂覆于电解铜箔毛面，干燥后得到前驱体；

30

3) 在炉膛内通入保护气并使炉温升至 $550\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，将步骤 2 制得的前驱体置于炉膛内，保温 $0.5\sim 5\text{ min}$ ；随后，将煅烧后的产物移至低温区，在氩气保护下使其降至室温；

4) 制备氯化铁盐酸腐蚀液，将步骤 3 制得的煅烧后的产物在室温下静置于腐蚀液中，去除盐模板与铜箔，得到薄膜状样品，对其清洗去除腐蚀液成分后再进行干燥处理，得到石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜。

35

其中，按照 $(0.5\sim 5):1$ 的体积比配制 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化铁与 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸的混合溶液作为腐蚀液。

与现有技术相比，本发明方法具有以下优势：(1) 利用碳酸钠为模板，可以廉价高效地制备出比表面

积大、孔结构丰富的三维多孔碳；(2) 尿素的存在可以在碳中掺杂进一定量的氮原子，从而增加结构中的活性位点；(3) 利用铜箔的催化性，生长出高质量的石墨烯，该石墨烯层作为增强层，提高了三维多孔碳的力学稳定性和导电性；(4) 材料整体很薄并具有自支撑的优势；(5) 成体工艺简单，原料易于获得，可实现工业化推广应用。

5

附图说明

图 1 为实施例一中本发明所用电解铜箔毛面的 SEM 图像；

图 2 为实施例一中本发明所制备的石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜侧视图 SEM 图像；

图 3 为实施例一中本发明所制备的石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜顶部多孔碳 SEM 图像；

10 图 4 为实施例一中本发明所制备的石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜底部石墨烯 SEM 图像；

图 5 为实施例一中本发明所制备的石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜光学图像；

图 6 为实施例二中本发明所制备的石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜 SEM 图像；

图 7 为实施例三中本发明所制备的石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜 SEM 图像；

图 8 为实施例四中本发明所制备的石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜 SEM 图像；

15

具体实施方式

本发明的技术路线如下：

1) 铜箔预处理

20 选用 10-50 μm 厚度的工业电解铜箔，使用去离子水和无水乙醇擦拭，去除表面杂质，之后在室温或者 80 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下干燥备用。

2) 前驱体的制备

将碳酸钠，尿素，葡萄糖配制成水溶液，其中碳酸钠的浓度为 50-200 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，尿素的浓度为 10-50 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，葡萄糖的浓度为 10-50 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ；将所得溶液均匀涂覆于电解铜箔毛面，随后进行在 60-100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥，得到前驱体。

25 3) 碳源碳化与石墨烯生成

将步骤 2 制得的前驱体放入石英舟中，将石英舟置于反应管炉膛外部区域，通入氩气。此时将炉温升至 550-800 $^{\circ}\text{C}$ 。待温度到达指定值时，迅速将石英舟转移至炉体恒温区，保温 0.5-5 min。随后，将石英舟移动至炉膛低温区，并将炉盖打开，在氩气保护下将样品降至室温。

4) 盐模板与金属基体的移除

30 在室温下按照 (0.5~5):1 的体积比配置 1mol $\cdot \text{L}^{-1}$ 氯化铁与 6mol $\cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸的混合溶液作为腐蚀液。将步骤 3 制得的煅烧后的产物在室温下静置于腐蚀液中 10-60 分钟，去除盐模板与铜箔，得到薄膜状样品。将其转移到平整石英或玻璃基体上，并用去离子水浸泡清洗，去除残料的腐蚀液成分。随后在 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 5-12h，得到得到石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜。

下面结合实施例对本发明进行说明。

35 实施例 1

选用 20 μm 厚度的工业电解铜箔，使用去离子水和无水乙醇擦拭，去除表面杂质，之后在室温或者 80 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下干燥备用。将碳酸钠，尿素，葡萄糖配制成水溶液，其中碳酸钠的浓度为 200 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，尿素

的浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，葡萄糖的浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ；将所得溶液均匀涂覆于电解铜箔毛面，随后进行在 80°C 干燥，得到前驱体。将前驱体放入石英舟中，将石英舟置于反应管炉膛外部区域，通入氩气。此时将炉温升至 700°C ，迅速将石英舟转移至炉体恒温区，保温 0.5 min 。随后，将石英舟移动至炉膛低温区，并将炉盖打开，在氩气保护下将样品降至室温。在室温下按照 0.5:1 的体积比配置 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化铁与 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸的混合溶液作为腐蚀液。将煅烧后的产物在室温下静置于腐蚀液中 60 min ，去除盐模板与铜箔，得到薄膜状样品。将其转移到平整石英上，并用去离子水浸泡清洗，去除残料的腐蚀液成分。随后在 80°C 条件下干燥 12 h ，得到得到石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜。

实施例 2

选用 50 um 厚度的工业电解铜箔，使用去离子水和无水乙醇擦拭，去除表面杂质，之后在室温或者 80°C 的条件下干燥备用。将碳酸钠，尿素，葡萄糖配制成水溶液，其中碳酸钠的浓度为 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，尿素的浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，葡萄糖的浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ；将所得溶液均匀涂覆于电解铜箔毛面，随后进行在 80°C 干燥，得到前驱体。将前驱体放入石英舟中，将石英舟置于反应管炉膛外部区域，通入氩气。此时将炉温升至 650°C ，迅速将石英舟转移至炉体恒温区，保温 1 min 。随后，将石英舟移动至炉膛低温区，并将炉盖打开，在氩气保护下将样品降至室温。在室温下按照 1:1 的体积比配置 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化铁与 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸的混合溶液作为腐蚀液。将煅烧后的产物在室温下静置于腐蚀液中 30 min ，去除盐模板与铜箔，得到薄膜状样品。将其转移到平整石英上，并用去离子水浸泡清洗，去除残料的腐蚀液成分。随后在 80°C 条件下干燥 5 h ，得到得到石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜。

实施例 3

选用 10 um 厚度的工业电解铜箔，使用去离子水和无水乙醇擦拭，去除表面杂质，之后在室温或者 80°C 的条件下干燥备用。将碳酸钠，尿素，葡萄糖配制成水溶液，其中碳酸钠的浓度为 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，尿素的浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，葡萄糖的浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ；将所得溶液均匀涂覆于电解铜箔毛面，随后进行在 60°C 干燥，得到前驱体。将前驱体放入石英舟中，将石英舟置于反应管炉膛外部区域，通入氩气。此时将炉温升至 650°C ，迅速将石英舟转移至炉体恒温区，保温 1 min 。随后，将石英舟移动至炉膛低温区，并将炉盖打开，在氩气保护下将样品降至室温。在室温下按照 5:1 的体积比配置 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化铁与 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸的混合溶液作为腐蚀液。将煅烧后的产物在室温下静置于腐蚀液中 30 min ，去除盐模板与铜箔，得到薄膜状样品。将其转移到平整石英上，并用去离子水浸泡清洗，去除残料的腐蚀液成分。随后在 80°C 条件下干燥 10 h ，得到得到石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜。

实施例 4

选用 50 um 厚度的工业电解铜箔，使用去离子水和无水乙醇擦拭，去除表面杂质，之后在室温或者 80°C 的条件下干燥备用。将碳酸钠，尿素，葡萄糖配制成水溶液，其中碳酸钠的浓度为 $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，尿素的浓度为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，葡萄糖的浓度为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ；将所得溶液均匀涂覆于电解铜箔毛面，随后进行在 100°C 干燥，得到前驱体。将前驱体放入石英舟中，将石英舟置于反应管炉膛外部区域，通入氩气。此时将炉温升至 550°C ，迅速将石英舟转移至炉体恒温区，保温 5 min 。随后，将石英舟移动至炉膛低温区，并将炉盖打开，在氩气保护下将样品降至室温。在室温下按照 1:1 的体积比配置 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化铁与 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸的混合溶液作为腐蚀液。将煅烧后的产物在室温下静置于腐蚀液中 60 min ，去除盐模板与铜箔，得到薄膜状样品。将其转移到平整石英上，并用去离子水浸泡清洗，去除残料的腐蚀液成分。随后在 80°C 条件下干燥 6 h ，得到得到石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜。

权 利 要 求

1. 一种制备石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜的方法，包括下列步骤：

1) 选取电解铜箔；

5 2) 将碳酸钠，尿素，葡萄糖配制成水溶液，其中碳酸钠的浓度为 $50\sim 200\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，尿素的浓度为 $10\sim 50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，葡萄糖的浓度为 $10\sim 50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ；将所得溶液均匀涂覆于电解铜箔毛面，干燥后得到前驱体；

3) 在炉膛内通入保护气并使炉温升至 $550\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，将步骤 2 制得的前驱体置于炉膛内，保温 $0.5\sim 5\text{ min}$ ；随后，将煅烧后的产物移至低温区，在氩气保护下使其降至室温；

10 4) 制备氯化铁盐酸腐蚀液，将步骤 3 制得的煅烧后的产物在室温下静置于腐蚀液中，去除盐模板与铜箔，得到薄膜状样品，对其清洗去除腐蚀液成分后再进行干燥处理，得到得到石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜。

2. 根据权利要求 1 所述的制备石墨烯增强三维多孔碳自支撑薄膜的方法，其特征在于，按照 $(0.5\sim 5):1$ 的体积比配制 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化铁与 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸的混合溶液作为腐蚀液。

15

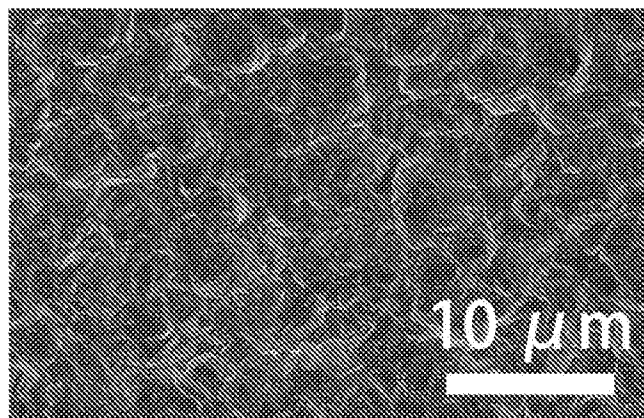


图 1

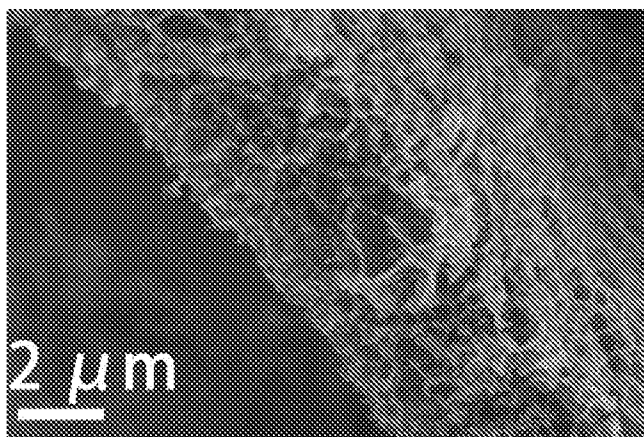


图 2

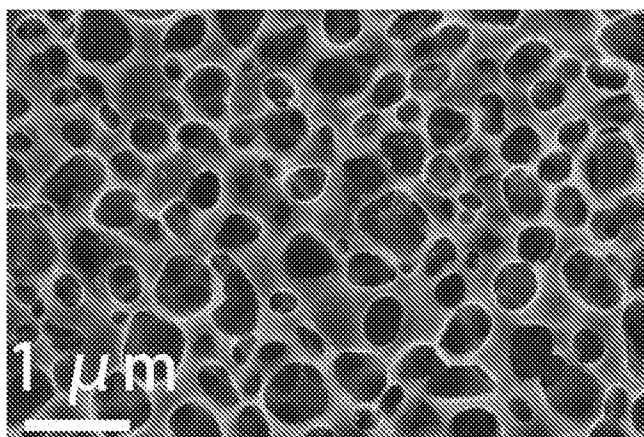


图 3

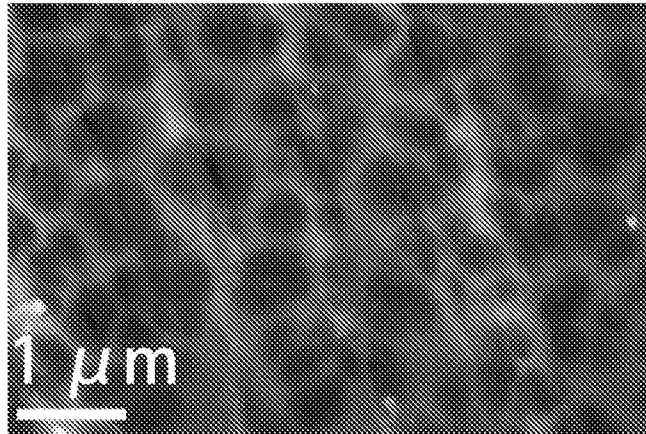


图 4



图 5

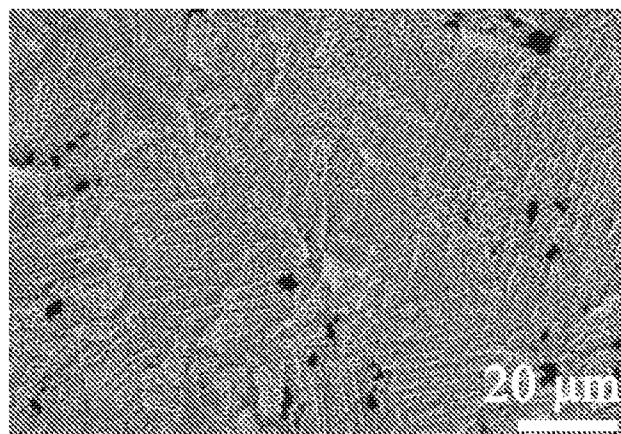


图 6

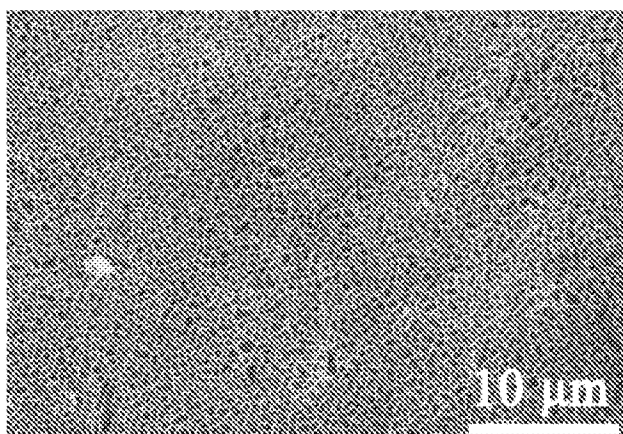


图 7

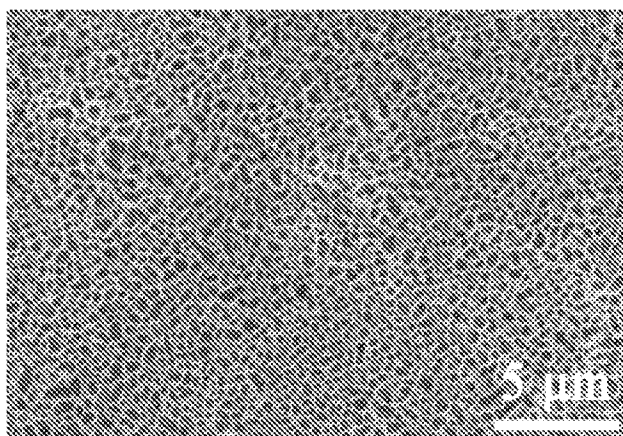


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/085123

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/184 (2017.01) i

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 32/-

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 practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, SIPOABS, DWPI, 赵乃勤, 朱杉, 李家俊, 何春年, 师春生, 刘恩佐, 何芳, 石墨烯, 铜箔, 碳酸钠, 尿素, 葡萄糖, GRAPHEN??. COPPER 4 D FOIL??. CARBONATE, UREA, GLUCOSE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 105217617 A (TIANJIN UNIVERSITY), 06 January 2016 (06.01.2016), embodiment 1	1-2
Y	CN 104525235 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 22 April 2015 (22.04.2015), claim 1	1-2
Y	CN 103274393 A (SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS (SINANO), CAS), 04 September 2013 (04.09.2013), claim 1	1-2
Y	CN 105217618 A (TIANJIN UNIVERSITY), 06 January 2016 (06.01.2016), claim 1	1-2
A	US 2014313636 A1 (TOUR, J.M. et al.), 23 October 2014 (23.10.2014), claim 1	1-2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search
25 August 2017

Date of mailing of the international search report
28 September 2017

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer
ZHANG, Wei
Telephone No. (86-10) 62414234

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/085123

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105217617 A	06 January 2016	None	
CN 104525235 A	22 April 2015	None	
CN 103274393 A	04 September 2013	CN 103274393 B	17 June 2015
CN 105217618 A	06 January 2016	None	
US 2014313636 A1	23 October 2014	WO 2013119295 A1	15 August 2013
		EP 2780124 A4	02 September 2015
		IL 232667 D0	31 July 2014
		KR 20140094011 A	29 July 2014
		EP 2780124 A1	24 September 2014
		SG 11201503710X A	29 June 2015
		WO 2013119295 A9	12 September 2013
		US 9455094 B2	27 September 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/085123

A. 主题的分类

C01B 32/184(2017.01) i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C01B 32/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNKI, SIPOABS, DWPI, 赵乃勤, 朱杉, 李家俊, 何春年, 师春生, 刘恩佐, 何芳, 石墨烯, 铜箔, 碳酸钠, 尿素, 葡萄糖, GRAPHEN??, COPPER 4D FOIL??, CARBONATE, UREA, GLUCOSE

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 105217617 A (天津大学) 2016年 1月 6日 (2016 - 01 - 06) 实施例1	1-2
Y	CN 104525235 A (华南理工大学) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 权利要求1	1-2
Y	CN 103274393 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2013年 9月 4日 (2013 - 09 - 04) 权利要求1	1-2
Y	CN 105217618 A (天津大学) 2016年 1月 6日 (2016 - 01 - 06) 权利要求1	1-2
A	US 2014313636 A1 (TOUR JAMES M. 等) 2014年 10月 23日 (2014 - 10 - 23) 权利要求1	1-2

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2013年 8月 25日

国际检索报告邮寄日期

2017年 9月 28日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

张伟

电话号码 (86-10)62414234

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/085123

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	105217617	A	2016年 1月 6日	无			
CN	104525235	A	2015年 4月 22日	无			
CN	103274393	A	2013年 9月 4日	CN	103274393	B	2015年 6月 17日
CN	105217618	A	2016年 1月 6日	无			
US	2014313636	A1	2014年 10月 23日	WO	2013119295	A1	2013年 8月 15日
				EP	2780124	A4	2015年 9月 2日
				IL	232667	D0	2014年 7月 31日
				KR	20140094011	A	2014年 7月 29日
				EP	2780124	A1	2014年 9月 24日
				SG	11201503710X	A	2015年 6月 29日
				WO	2013119295	A9	2013年 9月 12日
				US	9455094	B2	2016年 9月 27日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)