

(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
2017 年 5 月 26 日 (26.05.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/084632 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 32/184 (2017.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/106625
- (22) 国际申请日: 2016 年 11 月 21 日 (21.11.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510811360.4 2015 年 11 月 20 日 (20.11.2015) CN
- (71) 申请人: 复旦大学 (FUDAN UNIVERSITY) [CN/CN];
中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。
- (72) 发明人: 夏永姚 (XIA, Yongyao); 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。 王飞 (WANG, Fei); 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。 王永刚 (WANG, Yonggang); 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。
- (74) 代理人: 上海一平知识产权代理有限公司 (XU & PARTNERS, LLC.); 中国上海市普陀区真北路 958

号天地科技广场 1 号楼 106 室, Shanghai 200333 (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, 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)。

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING HIGH-QUALITY GRAPHENE HAVING CONTROLLABLE LAYER NUMBER BY UTILIZING ELECTROCHEMICAL PROCESS

(54) 发明名称: 一种利用电化学过程制备层数可控的高质量石墨烯的方法

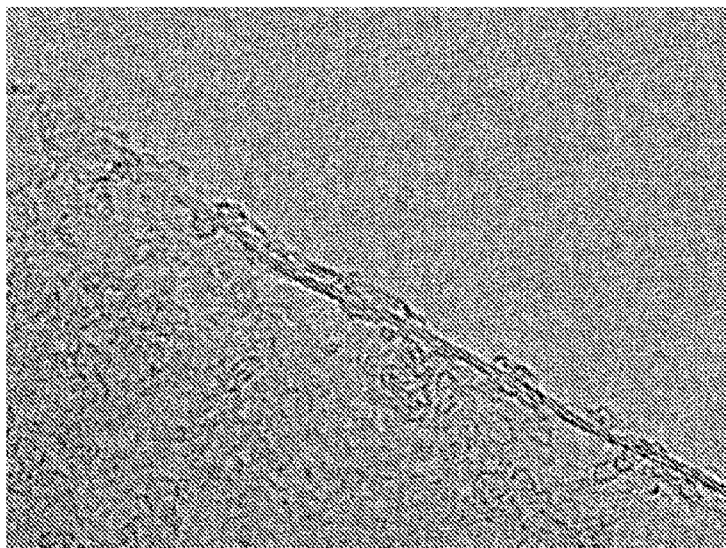


图 3

(57) Abstract: A method for preparing high-quality graphene having a controllable layer number by utilizing an electrochemical process comprises: using graphite as a reacting matter, controllably inserting an intercalated object capable of storing lithium ions between layers of the graphite, and forming a graphite intercalation compound having a controllable order; preparing the graphite intercalation compound into an electrode, and using same as a cathode of a lithium ion battery; enabling a van der Waals force between the layers of the graphite intercalation compound to disappear through a partially irreversible electrochemical process, and converting the graphite intercalation compound into graphene; and obtaining the graphene having a controllable layer number through treatment of dispersing, washing, and the like. The method damages an intermolecular force of graphite through an electrochemical process, a vigorous reaction process of ultrasound or expansion, and the like is not required, the reaction process is gentle, and the layer number of the graphene can be accurately controlled; and an obtained graphene sheet has the advantages of fewer

defects, high conductivity, and the like, and is easy in large-scale industrial production.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2017/084632 A1

**本国际公布:**

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种利用电化学过程制备层数可控的高质量石墨烯的方法，包括：使用石墨为反应物质，在石墨层间可控插入能储存锂离子的插层客体，形成阶数可控的石墨插层化合物；将石墨插层化合物制成电极，用作锂离子电池负极；经过部分不可逆的电化学过程，石墨插层化合物层间的范德华力消失，转换为石墨烯；经过分散、洗涤等处理，获得层数可控的石墨烯。该方法通过电化学过程破坏石墨的分子间作用力，不需要经过超声或膨胀等剧烈反应过程，反应过程温和，能精确控制石墨烯层数；得到的石墨烯片具有缺陷少、电导率高等优点，易于大规模产业化生产。

一种利用电化学过程制备层数可控的高质量石墨烯的方法

技术领域

5 本发明属于石墨烯制备技术领域，具体涉及一种利用电化学过程制备层数可控的高质量石墨烯的方法。

背景技术

10 石墨烯(graphene)是由单层碳原子紧密堆积成二维蜂窝状晶格结构的一种碳质新材料。在发现石墨烯以前，大多数物理学家认为，热力学涨落不允许任何二维晶体在有限温度下存在。2004年，英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫采用“微机械力分裂法”(microfoliation)制备了一种单原子厚度的碳膜，这种二维碳材料表现了很高的结晶度而且异乎寻常地稳定，它可以单独存在。毋庸置疑，石墨烯是继碳纳米管、富勒烯球后的又一重大发现，海姆和诺沃肖洛夫两人也因在二维石墨烯材

15 料的开创性研究，共同获得2010年诺贝尔物理学奖。由于石墨烯独特的二维结构和优异的晶体学结构，石墨烯蕴含了丰富而新奇的物理现象，具有重要的理论研究和应用价值。

由于石墨烯的性能与其层数有密切关系，为了实现石墨烯的商业应用，低成本高产率制备层数可控的高质量石墨烯是一个非常重要的研究方向。目前，制备石墨烯的方法包括以下几种：(1)微机械剥离法，此法制得的石墨烯晶体结构完整，但是产率太低，不适合大规模生产；(2)化学气相沉积法(CVD)，此法制备的石墨烯晶体结构较完整，

20 通过控制条件可实现层数可控，但是成本较高，制备工艺要求较高，难以实现规模生产；(3)外延生长法，该方法能够得到大面积的石墨烯，但是石墨烯薄片不易于基底分离，成本较高；(4)溶剂剥离法，此法通过将石墨与部分插层剂混合，在适当溶剂中进行剥离，该方法可得到较高质量的石墨烯，但是该方法需要长时间的超声或者球磨等处理过程，而且往往产率不高；(5)氧化还原法，该法是现阶段最常用的大量制备石墨烯的方法，但此法制得的石墨烯缺陷较多，石墨烯的导电性能较差。而且此方法很难实现层数

25 控制，中国专利《一种层数可控的高质量石墨烯的制备方法》(CN101993061A)通过调控石墨的氧化程度，实现层数控制。但该方法使用氢氟混合气在300-1000°C的高温下还原氧化石墨，存在还原时间长，对设备要求高，反应成本高，能耗高等问题。

因此，开发一种简单的，大规模制备层数可控的高质量石墨烯制备方法非常重要。

30 为解决已报道方法存在的问题，本发明使用石墨为反应物质，通过在石墨层间可控插入能储存锂离子的(化合、嵌入等)插层客体(如金属盐、金属氧化物，聚合物或单质等)，形成阶数可控的石墨插层化合物(GICs)；将石墨插层化合物制成电极，用作锂离子电池负

极, 经过部分不可逆的电化学过程, 石墨插层化合物层间的范德华力消失, 转换为石墨烯, 经过分散、洗涤等一系列处理, 获得层数可控的石墨烯。本发明通过电化学过程使石墨的分子间作用力被破坏, 不需要经过超声或者膨胀等剧烈反应过程, 反应过程温和, 并能精确控制石墨烯层数, 得到的石墨烯片具有缺陷少, 电导率高等优点, 易于大规模产业化生产。

发明内容

本发明的目的在于开发一种简单的, 大规模制备层数可控的高质量石墨烯制备方法。

本发明提出一种利用电化学过程制备层数可控的高质量石墨烯的方法, 具体步骤如下:

(1) 将石墨与可以储锂的插层剂混合, 制成不同阶数的石墨插层化合物(GICs);

(2) 将步骤(1)所制得的石墨插层化合物在锂离子电池的电解液中作为电池负极, 通过充放电过程, 使石墨烯片层间的分子间作用力消失(过程如图 1 所示), 得到石墨烯复合物;

(3) 将步骤(2)得到的石墨烯复合物在溶剂中分散, 通过超声方法处理, 然后过滤、洗涤, 得到不同层数的高质量石墨烯。其中:

所述的超声时间取决于超声波处理时的功率大小、石墨的颗粒尺寸, 由于分子间作用力已被破坏, 超声时间控制在 30 分钟以内即可(一般超声 5-25 分钟), 超声功率为

200-2000W, 频率为 15-100kHz;

所述的剪切转速为 10-28000rpm, 剪切时间为 10min-30min;

所述的球磨转速为 200-1600rpm, 球磨时间为 20min-3h。

本发明中, 步骤(1)所述的石墨插层化合物, 其阶数一般控制为 1 到 10 之间的单一阶或含不同阶的化合物, 根据需要通过调节石墨与插层剂的比例以及反应条件, 调节生成不同阶数。

本发明中, 步骤(1)所述的石墨插层化合物的制备方法包括固相插入、液相插入、气相插入方法中的一种, 或其中几种方法的混合。根据反应时插入物状态的不同, GICs 的制备方法可分为: 双室法、化学法、电化学法、混合法、加压法和熔盐法等。现将制备 GICs 的常用方法具体介绍如下:

1. 双室法合成 GICs: 双室法是制备 GICs 的经典方法, 特别适合于碱金属-GICs 及金属氯化物-GICs 的制备。在耐热玻璃反应器两端的反应室中, 分别放置石墨和插入物, 抽真空熔封后, 用两组电炉分别控制玻璃反应器两端反应室的温度, 使 $T_g > T_i$ (石墨试样

的温度 $T_g >$ 插入物的温度 T_i), 以保证插入物能顺利地插入石墨层间, 同时防止生成的插层化合物在温度过高时发生分解反应;

2. 化学法合成 GICs: 以天然鳞片石墨和 H_2SO_4 为原料, Cl_2 、重铬酸盐、 H_2O_2 、 HNO_3 等为氧化剂, 通过氧化剂使石墨碳层氧化, 以浓 H_2SO_4 作为主要插层剂进行插层。鳞片石墨经氧化处理后, 失去 π 电子, 阴离子进入石墨层间, 形成石墨层间化合物;

3. 电化学法合成 GICs: 电化学法合成 GICs 是将天然鳞片石墨和辅助阳极一起构成阳极室, 插层剂溶液作电解液, 通直流或脉冲电流, 进行阳极氧化, 脱酸、水洗、脱水干燥得到的。这是一种利用电化学反应将插入物以离子的形式插入石墨层间而制备 GICs 的方法;

4. 混合法合成 GICs: 这是一种直接将石墨与插入物混合, 然后在流动性保护气氛下或在封闭系统中进行热处理而制备 GICs 的方法;

5. 加压法合成 GICs: 将碱土金属和稀土金属粉末等与石墨基体混合后在加压条件下反应生成 M-GICs;

6. 熔盐法(也称为混合液相法)合成 GICs: 熔盐法是基于各组分共晶可使体系熔点降低(低于各组分的熔点)的性质而提出来的, 是一种可同时将两种或两种以上物质(必须能形成熔融盐体系)插入石墨层间的制备三元或多元 GICs 的方法。该方法使原来需要较高的反应温度才能插入石墨层间的反应物质在较低的反应温度下就可插入石墨层间, 因而具有重要的实用价值。

此外合成 GICs 方法还有光化学法、催化剂法、爆炸法等, 这些合成方法, 各有其优点和不足之处, 合成对象亦不尽相同, 因较少采用, 这里不作详细阐述。

本发明中, 步骤(1)所述的插层主体为, 石墨包括但不限于天然石墨, 改性石墨, 人造石墨(如 HOPG、沥青基碳纤维、气相生长碳纤维、聚丙烯腈碳纤维等等), 石墨化的碳材料具有层状结构的石墨中的至少一种。这些材料部分或全部具有石墨结构, 层面内碳原子以 SP^2 杂化轨道电子形成共价键, 同时各个碳原子又与 $2p_z$ 轨道电子形成金属键, 形牢固的六角网状平面炭层。

本发明中, 步骤(1)所述的插层剂为金属盐、金属氧化物、聚合物、单质中的一种, 或其中几种的混合物。具体物质见表 1, 具体物质包括但不限于表 1 中所述物质。

本发明中, 步骤(2)所述的充放电过程可以在放电状态下停止, 也可以在充电状态下停止。

本发明中, 步骤(3)所述的分散过程, 所用溶剂包括水和乙醇、苯、甲苯等常用有机溶剂。

本发明制备方法得到的石墨烯, 其石墨烯层数为 1-10 层, 石墨晶格缺陷少, 呈现出

比较完整的六边形，石墨烯表面不含环氧基、羧基、羟基等含氧基团；电子迁移率超过 $3000\text{cm}^2/\text{Vs}$ ，石墨烯导电性好。

附图说明

- 5 图 1 是本发明通过充放电使分子间作用力被破坏的过程图。
图 2 是本发明所制备的二阶氯化铁氯化铜石墨插层化合物的 XRD。
图 3 是本发明所制备的 2 层石墨烯的透射电镜(TEM)图片。
图 4 是本发明所制备的 2 层石墨烯的拉曼(Raman)光谱。
图 5 是本发明所制备的 2 层石墨烯的电子输运测试结果。

10

具体实施方式

从以下实施例可以更好地理解本发明，但本发明不仅仅局限于以下实施例。

术语说明

- 15 除非另外定义，否则本文中所用的全部技术与科学术语均具有如本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义。

如本文所用，在提到具体列举的数值中使用时，术语“约”意指该值可以从列举的值变动不多于 1%。例如，如本文所用，表述“约 100”包括 99 和 101 和之间的全部值(例如，99.1、99.2、99.3、99.4 等)。

- 20 如本文所用，术语“含有”或“包括(包含)”可以是开放式、半封闭式和封闭式的。换言之，所述术语也包括“基本上由...构成”、或“由...构成”。

- 25 石墨插层化合物石墨插层化合物就是用物理或化学方法使异类原子、分子或离子插入原子层间而生成的新型化合物，亦称层间化合物或夹层化合物。石墨插层化合物可以生成不同阶结构的层间化合物。石墨插层化合物的阶结构常用阶数来表示，每隔一层碳原子平面，插入一层插入物而形成的石墨插层化合物称为一阶石墨插层化合物。依此类推，每隔 n 层碳原子平面，插入一层插入物而形成的石墨插层化合物称为 n 阶石墨插层化合物。

- 30 石墨烯

石墨烯的碳原子排列与石墨的单原子层相同，是碳原子以 sp^2 杂化轨道呈蜂巢晶格排列构成的碳原子单层二维晶体。由一层石墨烯组成的即为单层石墨烯，由 2 层石墨烯

堆垛构成的二维碳材料称为双层石墨烯，由 3 层至 9 层石墨烯堆垛构成的二维碳材料称为少层石墨烯。

本发明所制得的石墨烯层数与石墨插层化合物前驱体的阶数一致。如一阶石墨插层化合物可制得单层石墨烯，二阶石墨插层化合物可制得双层石墨烯等等。

5

本发明的主要优点在于：

(1) 本发明中，使用石墨为反应物质，通过在石墨层间可控插入能储存锂离子的插层客体，形成阶数可控的石墨插层化合物，由此可以实现石墨烯层数的精确控制。

10 (2) 通过电化学过程使石墨的分子间作用力被破坏，不需要经过超声或者膨胀等剧烈反应过程，反应过程温和，得到的石墨烯片具有缺陷少，电导率高等优点，易于大规模产业化生产。

下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明，否则百分比和份数是重量百分比和重量份数。

以下实施例中所用的实验材料和试剂如无特别说明均可从市售渠道获得。

实施例 1：

20 称取 6g 石墨，3.24g 无水氯化铁，2.69g 无水氯化铜充分混合后，80℃真空烘箱中干燥 8 小时，干燥后的样品在反应釜中密封，400℃处理 6 个小时。所得产品用去离子水洗至洗涤液中无 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 。水洗后的样品在真空烘箱中 120℃干燥 10 小时，制得二阶氯化铁氯化铜石墨插层化合物。(详见图 1)

25 将上述所制二阶氯化铁氯化铜石墨插层化合物直接压在泡沫镍网上制成电极，之后放置在 80℃真空烘箱中干燥 12 小时，以此作为锂离子电池的工作电极。在手套箱中按照正极/隔膜/负极的顺序组装进行单电极测试。单电极测试以锂片为负极，1M $\text{LiPF}_6 \cdot \text{EC/DEC/DMC}$ (体积比为 1:1:1)为电解液，隔膜采用商用锂离子电池隔膜，组装成电池。电池工作区间为 0~3.0V，充放电电流为 100mA/g，首圈放电到 0V，充回到 3V 后，将电池拆开，将石墨插层化合物电极分散到水中，超声分散 10 分钟，水洗、稀盐酸洗之后过滤，即可制得 2 层的石墨烯(详见图 2)，这样制得的石墨烯缺陷很少(详见图 3)，导电性很优异(详见图 4)。

实施例 2:

称取 6g 石墨, 3.24g 无水氯化铁, 2.69g 无水氯化铜充分混合后, 80℃真空烘箱中干燥 8 小时, 干燥后的样品在反应釜中密封, 400℃处理 6 个小时。所得产品用去离子水洗至洗涤液中无 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 。水洗后的样品在真空烘箱中 120℃干燥 10 小时, 制得二阶氯化铁氯化铜石墨插层化合物。(详见图 1)

将上述所制二阶氯化铁氯化铜石墨插层化合物直接压在泡沫镍网上制成电极, 之后放置在 80℃真空烘箱中干燥 12 小时, 以此作为锂离子电池的工作电极。在手套箱中按照正极/隔膜/负极的顺序组装进行单电极测试。单电极测试以锂片为负极, 1M $\text{LiPF}_6 \cdot \text{EC/DEC/DMC}$ (体积比为 1:1:1)为电解液, 隔膜采用商用锂离子电池隔膜, 组装成电池。电池工作区间为 0~3.0V, 充放电电流为 100mA/g, 首圈放电到 0V, 充回到 1.5V, 将电池拆开, 将石墨插层化合物电极分散到水中, 超声分散 10 分钟, 水洗、稀盐酸洗之后过滤, 即可制得 2 层的石墨烯。

实施例 3:

称取 6g 石墨, 3.24g 无水氯化铁, 2.69g 无水氯化铜充分混合后, 80℃真空烘箱中干燥 8 小时, 干燥后的样品在反应釜中密封, 400℃处理 6 个小时。所得产品用去离子水洗至洗涤液中无 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 。水洗后的样品在真空烘箱中 120℃干燥 10 小时, 制得二阶氯化铁氯化铜石墨插层化合物。(详见图 1)

将上述所制二阶氯化铁氯化铜石墨插层化合物直接压在泡沫镍网上制成电极, 之后放置在 80℃真空烘箱中干燥 12 小时, 以此作为锂离子电池的工作电极。在手套箱中按照正极/隔膜/负极的顺序组装进行单电极测试。单电极测试以锂片为负极, 1M $\text{LiPF}_6 \cdot \text{EC/DEC/DMC}$ (体积比为 1:1:1)为电解液, 隔膜采用商用锂离子电池隔膜, 组装成电池。电池工作区间为 0~3.0V, 充放电电流为 100mA/g, 在 0-3V 区间循环 5 圈后, 将电池拆开, 将石墨插层化合物电极分散到水中, 超声分散 25 分钟, 水洗、稀盐酸洗之后过滤, 即可制得 2 层的石墨烯。

实施例 4:

称取 8g 石墨, 5.36g 无水氯化铁, 充分混合后, 80℃真空烘箱中干燥 8 小时, 干燥后的样品在反应釜中密封, 550℃处理 12 个小时。所得产品用去离子水洗至洗涤液中无 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 。水洗后的样品在真空烘箱中 120℃干燥 10 小时, 制得四阶氯化铁石墨插层化合物。

将上述所制四阶氯化铁石墨插层化合物直接压在泡沫镍网上制成电极, 之后放置在

80℃真空烘箱中干燥 12 小时，以此作为锂离子电池的工作电极。在手套箱中按照正极/隔膜/负极的顺序组装进行单电极测试。单电极测试以锂片为负极，1M LiPF₆ •

EC/DEC/DMC(体积比为 1:1:1)为电解液，隔膜采用商用锂离子电池隔膜，组装成电池。

电池工作区间为 0~3.0V，充放电电流为 100mA/g，首圈放电到 0V，充回到 3V 后，将

- 5 电池拆开，将石墨插层化合物电极分散到水中，超声分散 20 分钟，水洗、稀盐酸洗之后过滤，即可制得四层的石墨烯。

实施例 5:

- 称取 12g 石墨，5.36g 无水氯化铁，充分混合后，80℃真空烘箱中干燥 8 小时，干燥后的样品在反应釜中密封，600℃处理 12 个小时。所得产品用去离子水洗至洗涤液中无 Fe³⁺、Cu²⁺。水洗后的样品在真空烘箱中 120℃干燥 10 小时，制得六阶氯化铁石墨插层化合物。

- 将上述所制四阶氯化铁石墨插层化合物直接压在泡沫镍网上制成电极，之后放置在 80℃真空烘箱中干燥 12 小时，以此作为锂离子电池的工作电极。在手套箱中按照正极/隔膜/负极的顺序组装进行单电极测试。单电极测试以锂片为负极，1M LiPF₆ • EC/DEC/DMC(体积比为 1:1:1)为电解液，隔膜采用商用锂离子电池隔膜，组装成电池。电池工作区间为 0~3.0V，充放电电流为 100mA/g，首圈放电到 0V，充回到 3V 后，将电池拆开，将石墨插层化合物电极分散到水中，超声分散 10 分钟，水洗、稀盐酸洗之后过滤，即可制得六层的石墨烯。

20

实施例 6:

- 称取 6g 石墨，4.33g 无水氯化钴，充分混合后，80℃真空烘箱中干燥 8 小时，干燥后的样品在反应釜中密封，700℃处理 3 个小时。所得产品用去离子水洗至洗涤液中无 Fe³⁺、Cu²⁺。水洗后的样品在真空烘箱中 120℃干燥 10 小时，制得三阶四阶混阶的氯化钴石墨插层化合物。

- 将上述所制混阶的氯化钴石墨插层化合物直接压在泡沫镍网上制成电极，之后放置在 80℃真空烘箱中干燥 12 小时，以此作为锂离子电池的工作电极。在手套箱中按照正极/隔膜/负极的顺序组装进行单电极测试。单电极测试以锂片为负极，1M LiPF₆ • EC/DEC/DMC(体积比为 1:1:1)为电解液，隔膜采用商用锂离子电池隔膜，组装成电池。电池工作区间为 0~3.0V，充放电电流为 100mA/g，首圈放电到 0V，充回到 3V 后，将电池拆开，将石墨插层化合物电极分散到水中，超声分散 10 分钟，水洗、稀盐酸洗之后过滤，即可制得三层、四层为主的石墨烯。

对比例 1

称取 6g 石墨, 0.2 无水氯化铁, 80℃真空烘箱中干燥 8 小时, 干燥后的样品在反应釜中密封, 400℃处理 6 个小时。所得产品用去离子水洗至洗涤液中无 Fe^{3+} 。水洗后的

5 样品在真空烘箱中 120℃干燥 10 小时。

由于氯化铁的用量过少, 无法形成阶数清晰的插层化合物, 故而无法制得石墨烯。

对比例 2

称取 6g 石墨, 3.24g 无水氯化铁, 2.69g 无水氯化铜充分混合后, 80℃真空烘箱中
10 干燥 8 小时, 干燥后的样品在反应釜中密封, 200℃处理 6 个小时。

此对比例中反应温度过低, 无法制得石墨插层化合物, 故而无法制得石墨烯。

表 1 石墨插层化合物客体材料列表

单质	氟化物	氯化物		氧化物	
S	BeF_2	BeCl_2	RuCl_3	Na_2O	CuO
Si	NaF	PCl_5	AgCl	MgO	Cu_2O
Sn	MgF_2	NaCl	SnCl_2	Al_2O_3	ZnO
Co	AlF_3	MgCl_2	LaCl_3	SiO_2	Ga_2O_3
Ti	KF	AlCl_3	CeCl_3	P_4O_{10}	GeO
Pt	CaF_2	KCl	WCl_2	K_2O	GeO_2
Au	ScF_3	CaCl_2	WCl_4	CaO	As_4O_6
Ru	TiF_3	ScCl_3	WCl_5	Sc_2O_3	As_2O_5
Ag	TiF_4	TiCl_2	WCl_6	TiO	SeO_2
	VF_3	TiCl_3		Ti_2O_3	Y_2O_3
	CrF_3	VCl_2		Ti_3O_5	ZrO_2
	MnF_2	VCl_3		$\text{TiO}_2\text{-R}$	NbO
	MnF_3	CrCl_2		TiO_2	NbO_2
	FeF_2	CrCl_3		$\text{TiO}_2\text{-A}$	Nb_2O_5
	FeF_3	MnCl_2		VO	MoO_2
	CoF_2	FeCl_2		V_2O_3	MoO_3
	CoF_3	FeCl_3		VO_2	RuO_2
	NiF_2	CoCl_2		V_3O_5	RuO_4
	CuF	NiCl_2		V_2O_5	AgO

	CuF ₂	CuCl		CrO ₂	Ag ₂ O
	ZnF ₂	CuCl ₂		Cr ₂ O ₃	Ag ₂ O ₃
	GaF ₃	ZnCl ₂		Cr ₃ O ₄	La ₂ O ₃
	RbF	GaCl ₃		CrO ₃	CeO ₂
	YF ₃	AsCl ₅		MnO ₂	Ce ₂ O ₃
	ZrF ₂	SeCl ₄		Mn ₂ O ₃	WO ₂
	ZrF ₃	YCl ₃		MnO	WO ₃
	ZrF ₄	ZrCl ₂		Mn ₃ O ₄	Na ₂ O ₂
	NbF ₅	ZrCl ₃		FeO	K ₂ O ₂
	RuF ₃	ZrCl ₄		Fe ₂ O ₃ hematite	
	RuF ₅	NbCl ₅		Fe ₃ O ₄ magnetite	
	AgF	NbCl ₄		CoO	
	SnF ₂	MoCl ₄		Co ₃ O ₄	
	LaF ₃	MoCl ₅		NiO	
	CeF ₃	MoCl ₆		Ni ₂ O ₃	

硫化物		聚合物
BeS	CuS	聚乙炔
B ₂ S ₃	Cu ₂ S	聚噻吩
Na ₂ S	ZnS	聚吡咯
MgS	Ga ₂ S ₃	聚苯胺
Al ₂ S ₃	GaS	聚苯撑
SiS ₂	GeS	聚苯撑乙烯
P ₄ S ₃	GeS ₂	聚双炔
P ₄ S ₇	As ₂ S ₃	聚环氧乙烷
P ₂ S ₅	Se ₂ S ₆	聚环氧丙烷
K ₂ S	Se ₄ S ₄	聚丁二酸乙二醇酯
CaS	RuS ₂	聚癸二酸乙二醇
Sc ₂ S ₃	Y ₂ S ₃	聚乙二醇亚胺
TiS ₂	ZrS ₂	

TiS	NbS ₂	
Ti ₂ S ₃	MoS ₂	
VS	Mo ₂ S ₃	
V ₂ S ₃	LaS	
VS ₂	La ₂ S ₃	
V ₂ S ₅	CeS	
CrS	WS ₂	
Cr ₂ S ₃		
MnS		
MnS ₂		
FeS		
FeS ₂ (marcasite)		
FeS ₂ (pyrite)		
CoS		

在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考，就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解，在阅读了本发明的上述讲授内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

权 利 要 求

1. 一种利用电化学过程制备层数可控的高质量石墨烯的方法，其特征在于，具体步骤如下：

5 (1) 将石墨与可以储锂的插层剂混合，制成不同阶数的石墨插层化合物；

(2) 将步骤(1)所制得的石墨插层化合物在锂离子电池的电解液中作为电池负极，通过充放电过程，使石墨烯片层间的分子间作用力消失，得到石墨烯复合物；

(3) 将步骤(2)得到的石墨烯复合物在溶剂中分散，通过超声方法处理，然后过滤、洗涤，得到不同层数的高质量石墨烯。

10 2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，石墨插层化合物的插层主体为石墨；插层客体即插层剂为可逆或部分可逆储存锂离子的物质，插层剂包括金属盐、金属氧化物、聚合物、单质中的一种，或其中几种的混合体。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述石墨为天然石墨、人造石墨、改性石墨、石墨化的碳材料具有层状结构的石墨中的至少一种。

15 4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述的石墨插层化合物，阶数为 1 到 10 的单一阶或含不同阶的化合物。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，石墨插层化合物的制备方法包括固相插入、液相插入、气相插入方法中的一种，或其中几种方法的混合。

20 6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，充放电过程在放电状态下停止，或者在充电状态下停止。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，分散所用溶剂为水和乙醇、苯或甲苯。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所制备的石墨烯层数为 1-10 层，石墨晶格缺陷少。

25 9. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的超声时间为 30 分钟以内，超声功率为 200-2000W，频率为 15-100kHz；

所述的剪切转速为 10-28000rpm，剪切时间为 10min-30min；

所述的球磨转速为 200-1600rpm，球磨时间为 20min-3h。

10. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤(1)中，所述石墨与插层剂的质量比为 0.1-20，较佳地为 0.3-15，更佳地为 0.4-10。

30 11. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤(2)中，所述充电电压范围为 0.1-5V，较佳地为 2-3V。

12. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤(2)中，所述放电电压范围

为 0.1-1V，较佳地为 0.2-0.6V，更佳地为 0.3-0.5V。

13. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述插层剂选自下组：金属氯化物、单质、氧化物、有机物、或其组合。

14. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述插层剂选自如表 1 所示的插层
5 化合物客体材料。

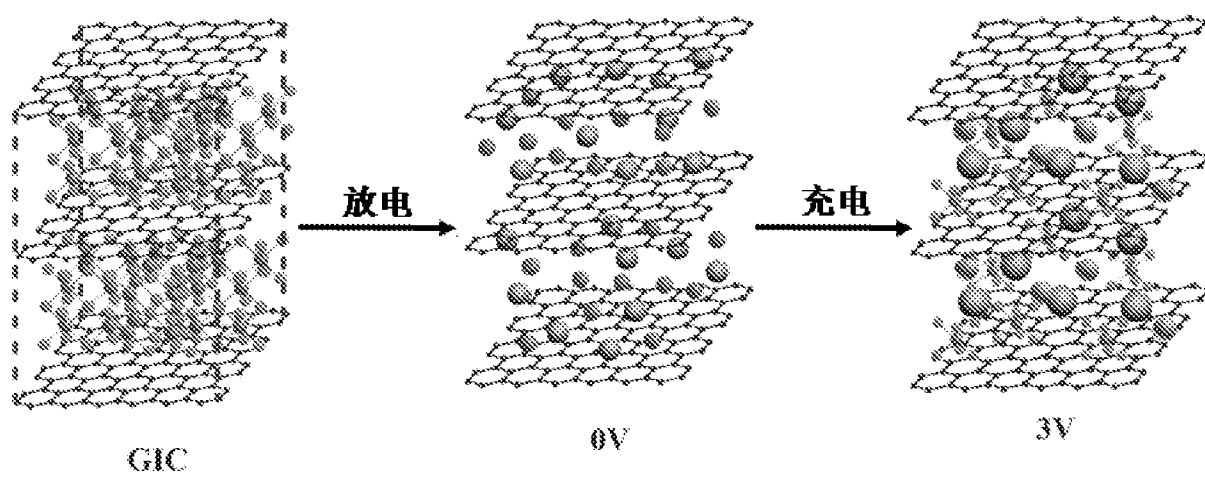


图 1

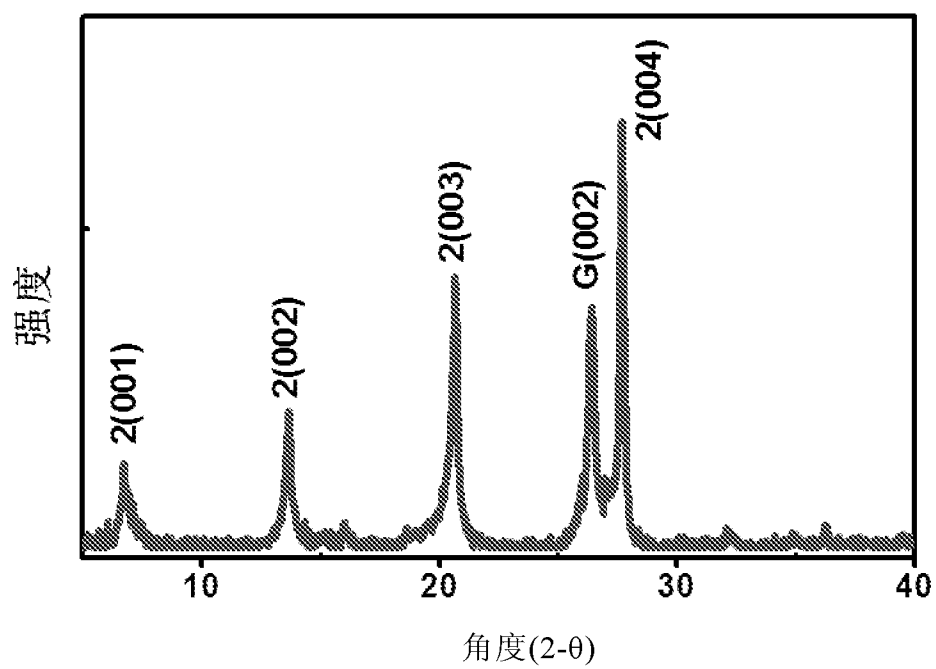


图 2

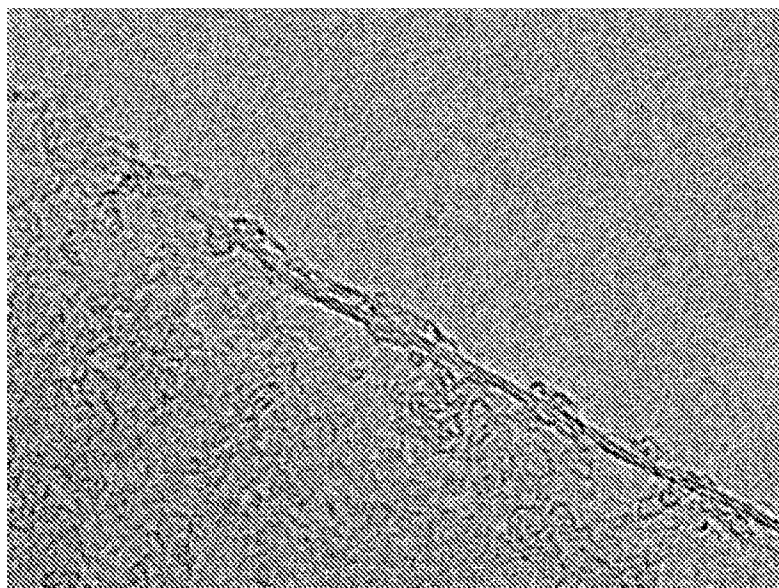


图 3

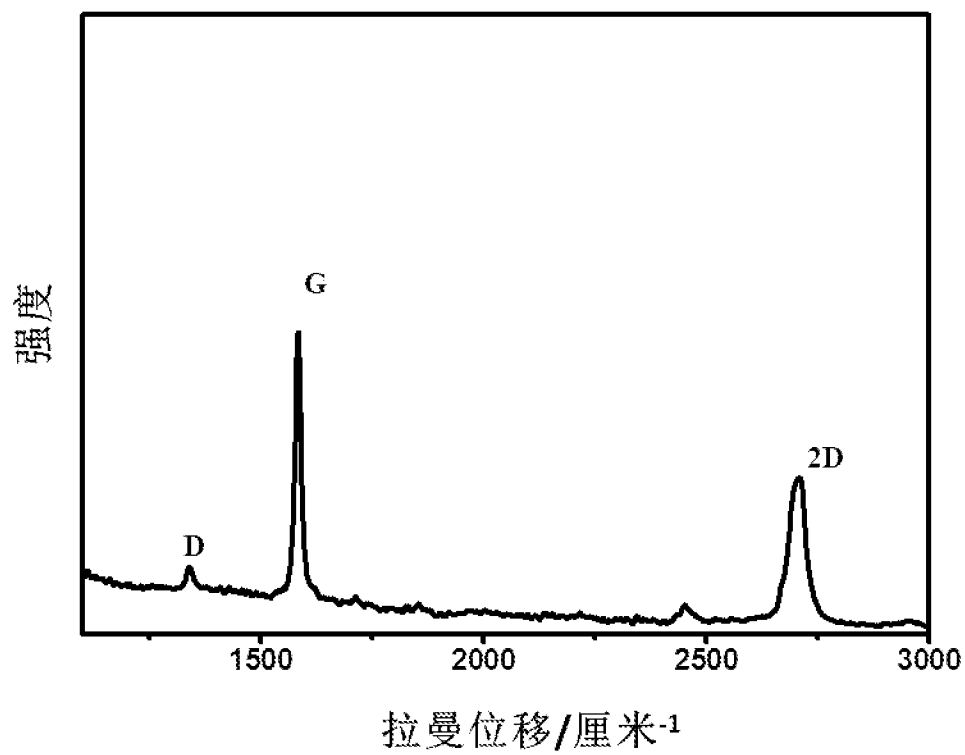


图 4

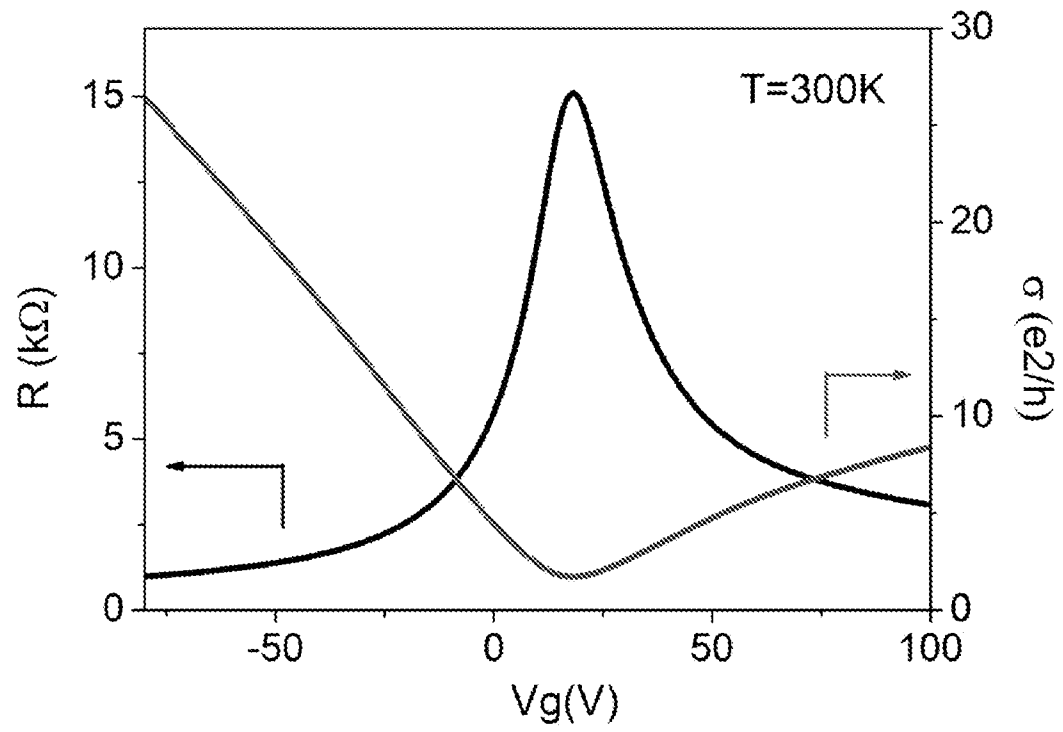


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/106625

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 31/-, 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, VEN, ISI WEB OF KNOWLEDGE: intercalation layer, lithium ion battery, graphene, electrochemis+, charge, discharge, cell, electrolyte

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105271205 A (FUDAN UNIVERSITY), 27 January 2016 (27.01.2016), claims 1-9, and description, paragraphs [0010] and [0028]	1-14
X	CN 104321275 A (MANCHESTER UNIVERSITY), 28 January 2015 (28.01.2015), description, paragraphs [0022], [0026]-[0052], [0067]-[0072] and [0133]	1-14
A	US 2013161199 A1 (ACADEMIA SINICA et al.), 27 June 2013 (27.06.2013), claims 20 and 28	1-14
A	CN 104003373 A (OCEAN'S KING LIGHTING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD. et al.), 27 August 2014 (27.08.2014), the whole document	1-14
A	CN 102530930 A (DONGGUAN AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED et al.), 04 July 2012 (04.07.2012), the whole document	1-14
A	US 8524067 B2 (ZHAMU, A. et al.), 03 September 2013 (03.09.2013), the whole document	1-14

☐ 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 09 February 2017 (09.02.2017)	Date of mailing of the international search report 24 February 2017 (24.02.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: 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 BAI, Lu Telephone No.: (86-10) 62084697

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/106625

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105271205 A	27 January 2016	None	
CN 104321275 A	28 January 2015	SG 11201405573W A	27 November 2014
		JP 2015516931 A	18 June 2015
		AU 2013229237 A1	25 September 2014
		EP 2822894 A1	14 January 2015
		WO 2013132261 A1	12 September 2013
		CA 2864809 A1	12 September 2013
		KR 20150008050 A	21 January 2015
		US 2015027900 A1	29 January 2015
		AU 2013229237 B2	30 June 2016
		US 9506156 B2	29 November 2016
		GB 201204279 D0	25 April 2012
US 2013161199 A1	27 June 2013	TW 201326035 A	01 July 2013
		TW I522314 B	21 February 2016
CN 104003373 A	27 August 2014	CN 104003373 B	29 June 2016
CN 102530930 A	04 July 2012	CN 102530930 B	13 April 2016
US 8524067 B2	03 September 2013	US 2009026086 A1	29 January 2009

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/106625

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 31/-, 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, VEN, ISI WEB OF KNOWLEDGE, 石墨烯, 电化学, 放电, 充电, 插层, 锂离子电池, 电解液, graphene, electrochemis+, charge, discharge, cell, electrolyte

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
PX	CN 105271205 A (复旦大学) 2016年 1月 27日 (2016 - 01 - 27) 权利要求1-9, 说明书第[0010]和[0028]段	1-14
X	CN 104321275 A (曼彻斯特大学) 2015年 1月 28日 (2015 - 01 - 28) 说明书第[0022], [0026]-[0052], [0067]-[0072]和[0133]段	1-14
A	US 2013161199 A1 (ACADEMIA SINICA等) 2013年 6月 27日 (2013 - 06 - 27) 权利要求20和28	1-14
A	CN 104003373 A (海洋王照明科技股份有限公司等) 2014年 8月 27日 (2014 - 08 - 27) 全文	1-14
A	CN 102530930 A (东莞新能源科技有限公司等) 2012年 7月 4日 (2012 - 07 - 04) 全文	1-14
A	US 8524067 B2 (ZHAMU ARUNA等) 2013年 9月 3日 (2013 - 09 - 03) 全文	1-14

☐ 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

2017年 2月 9日

国际检索报告邮寄日期

2017年 2月 24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

白璐

电话号码 (86-10)62084697

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/106625

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	105271205	A	2016年 1月 27日	无			
CN	104321275	A	2015年 1月 28日	SG	11201405573W	A	2014年 11月 27日
				JP	2015516931	A	2015年 6月 18日
				AU	2013229237	A1	2014年 9月 25日
				EP	2822894	A1	2015年 1月 14日
				WO	2013132261	A1	2013年 9月 12日
				CA	2864809	A1	2013年 9月 12日
				KR	20150008050	A	2015年 1月 21日
				US	2015027900	A1	2015年 1月 29日
				AU	2013229237	B2	2016年 6月 30日
				US	9506156	B2	2016年 11月 29日
				GB	201204279	D0	2012年 4月 25日
US	2013161199	A1	2013年 6月 27日	TW	201326035	A	2013年 7月 1日
				TW	I522314	B	2016年 2月 21日
CN	104003373	A	2014年 8月 27日	CN	104003373	B	2016年 6月 29日
CN	102530930	A	2012年 7月 4日	CN	102530930	B	2016年 4月 13日
US	8524067	B2	2013年 9月 3日	US	2009026086	A1	2009年 1月 29日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)