

(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 12 月 6 日 (06.12.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/218644 A1

(51) 国际专利分类号:
B01D 71/02 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/086957

(22) 国际申请日: 2017 年 6 月 2 日 (02.06.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 大连理工大学 (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号梅洪玉, Liaoning 116024 (CN)。

(72) 发明人: 全燮 (QUAN, Xie); 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号梅洪玉, Liaoning 116024 (CN)。
魏高亮 (WEI, Gaoliang); 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号梅洪玉, Liaoning 116024 (CN)。
陈硕 (CHEN, Shuo); 中国辽宁省大连市甘井子区

凌工路 2 号梅洪玉, Liaoning 116024 (CN)。于洪涛 (YU, Hongtao); 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号梅洪玉, Liaoning 116024 (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,

(54) Title: METHOD FOR DIRECTLY GROWING ULTRATHIN POROUS GRAPHENE SEPARATION MEMBRANE

(54) 发明名称: 一种直接生长超薄多孔石墨烯分离膜的方法

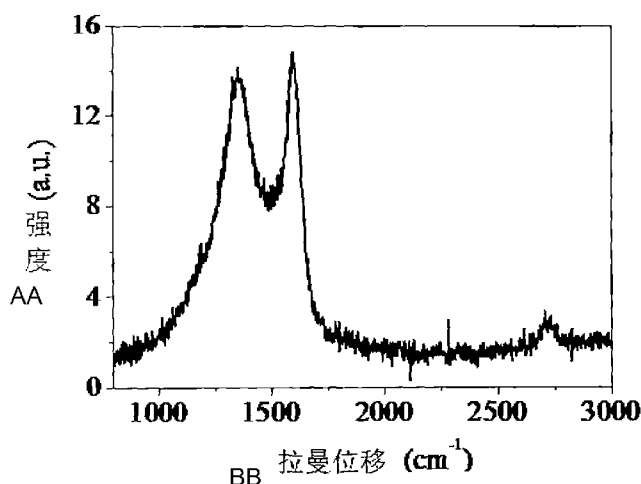


图 1

AA Strength
BB Raman shift

(57) Abstract: A method for directly growing an ultrathin porous graphene separation membrane. The method comprises: (1) coating, on a metal foil, an etching agent, an organic solvent, and a high-molecular polymer, performing calcination at a high temperature under an oxygen-free condition, and removing the metal substrate and reaction products, so as to obtain a single-layer or multi-layer porous graphene separation membrane; or (2) coating a solution of an etching agent or a dispersion solution on a metal foil, then covering a layer of organic high-molecular polymer thin film, performing calcination at a high temperature under an oxygen-free condition, and removing the metal substrate and reaction products, so as to obtain a single-layer or multi-layer porous graphene separation membrane. According to the method, a porous graphene separation membrane can be grown directly, without the need to prepare graphene raw materials in advance, and the pore size of the prepared graphene membrane is adjustable, providing an ultrahigh water flux and irreversible-pollution

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))。

resistance.

(57) 摘要：一种直接生长超薄多孔石墨烯分离膜的方法，该方法包括：（1）把刻蚀剂、有机溶剂和高分子聚合物涂覆在金属箔上，在无氧条件下高温煅烧，去掉金属基底和反应产物，即可得到单层或多层的多孔石墨烯分离膜；或（2）将刻蚀剂的溶液或分散液涂覆在金属箔上，再覆盖一层有机高分子聚合物薄膜，在无氧条件下高温煅烧，去掉金属基底和反应产物，即可得到单层或多层的多孔石墨烯分离膜。该方法可以直接生长出多孔石墨烯分离膜，不需要事先制备石墨烯原材料，且制备出的石墨烯膜孔径可调，具有超高的水通量和和抗不可逆污染的能力。

一种直接生长超薄多孔石墨烯分离膜的方法

- [1] 技术领域
- [2] 本发明属于膜技术领域，特别涉及一种直接生长具有原子级或分子级厚度的超薄多孔石墨烯分离膜的方法。
- [3] 背景技术
- [4] 膜分离技术已广泛应用于食品、医药、生物、环保、化工、冶金、能源、石油、水处理等领域，已成为当今分离科学中最重要的手段之一。水通量是评价分离膜性能的一个非常重要的指标参数。一般地，膜的水通量越高，则分离过程的效率越高，耗能就越低。根据哈根 - 泊谟叶方程，对超滤膜和微滤膜而言，膜通量与其厚度和孔道曲折度成反比。由此可见，具有垂直贯通规则孔道结构的超薄分离膜相比较于传统分离膜，其水通量有望数量级别地提高。
- [5] 石墨烯是由紧密堆积成的二维六方蜂窝状晶格结构的单层碳原子组成，是目前已知最薄、最坚固的材料。计算模拟和实验测定都证实，由单层或少层石墨烯制得的分离膜具有超高的水通量，主要是由于它原子级别的厚度，可以大大减弱水分子过膜时的动力学阻力。据我们所知，目前仅有 2 篇论文（K. Celebi, J. Buchheim, R. M. Wyss, A. Droudian, P. Gasser, I. Shorubalko, J.-I. Kye, C. Lee, H. G. Park. Ultimate Permeation Across Atomically Thin Porous Graphene. *Science***2014**, 344, 289 ; G. L. Wei, X. Quan, S. Chen, H. T. Yu. Superpermeable Atomic-Thin Graphene Membranes with High Selectivity. *ACS Nano*, **2017**, 11(2), 1920-1926.）报道了厚度只有若干个碳原子层的多孔石墨烯超滤膜，并考察了气体分子或水分子的过膜通量。在 K. Celebi 的论文里，多孔石墨烯膜的制备用到了光刻技术，活性氧刻蚀技术和聚焦离子束钻孔技术，步骤较为复杂，并依赖昂贵的仪器，成本较高。而 G. L. Wei 利用碳热反应原理对石墨烯进行二次打孔处理得到多孔石墨烯分离膜，过程相对简单，但仍然需要两次高温过程，耗能较高。鉴于这种超薄多孔石墨烯膜优异的性能和良好的应用前景，探索其的低成本、简单高效、大面积制备技术具有重要意义。

[6] 发明内容

[7] 本发明主要是针对现有多孔石墨烯膜制备技术存在的缺点，即制备过程成本高，步骤较为繁琐，效率低，而提出一种低成本，简单高效的制备方法。

[8] 本发明的基本构思是将高分子聚合物和刻蚀剂涂覆在金属基底上。高温下，高分子聚合物裂解产生的碳原子在金属基底上发生重排生成石墨烯。一方面，刻蚀剂会占有金属基底上的某些位点，而被占有的位点无法生成石墨烯；另一方面，在一定温度下，刻蚀剂可以和石墨烯上的碳原子发生反应，生成的一氧化碳或二氧化碳以气体的形式从石墨烯上脱离。两方面的原因使得生成的石墨烯具有多孔结构，即多孔石墨烯膜。

[9] 本发明的技术方案：

[10] 一种直接生长超薄多孔石墨烯分离膜的方法，步骤如下：

[11] (1) 将刻蚀剂、溶剂 A 和高分子聚合物的混合物涂覆在金属箔上，在无氧条件下高温煅烧，其中，刻蚀剂、有机高分子聚合物和溶剂 A 的质量比为 1:0.5-50:100-1000；或将刻蚀剂的溶液或分散液涂覆在金属箔上，再覆盖一层有机高分子聚合物薄膜，在无氧条件下高温煅烧，其中，刻蚀剂、有机高分子聚合物和溶剂 B 或分散剂 B 的质量比为 1:0.5-50:100-1000；所述的高温煅烧为在 400-1200 °C 温度条件下煅烧 10 分钟到 4 小时；

[12] 其中，所述的溶剂 B 或分散剂 B 用于溶解或分散刻蚀剂；

[13] (2) 去掉金属箔和反应产物，即得到超薄多孔石墨烯分离膜；所述的超薄多孔石墨烯分离膜为单层、双层或多层。

[14] 所述的刻蚀剂为金属氧酸盐、金属硝酸盐和金属氧化物的一种或两种以上混合；所述金属氧酸盐为高锰酸钾、高锰酸锂、高锰酸钠、锰酸钾、锰酸锂、锰酸钠、重铬酸钾、重铬酸钠、重铬酸锂、铬酸钾、铬酸钠、铬酸锂、钼酸锂、钼酸钾、钼酸钠中的一种或两种以上混合；所述的金属硝酸盐为硝酸铜、硝酸铁、硝酸钴、硝酸锰、硝酸镉、硝酸铬的一种或两种以上混合，优选地为硝酸铜和硝酸铁；所述的金属氧化物为氧化铜、氧化亚铜、四氧化三铁、三氧化二铁、氧化铝、氧化铬、二氧化钛、氧化钴、氧化镉、氧化锡的一种或两种以上混合。

- [15] 所述的高分子聚合物为聚乙烯醇缩丁醛和 / 或聚甲基丙烯酸甲酯或二者的混合。
- [16] 所述的溶剂 A 为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、氯仿的一种或两种以上混合。
- [17] 所述的金属箔为铜箔或镍箔。
- [18] 所述的无氧条件为惰性气体保护或真空；所述的惰性气体为氮气、氩气、氦气、氟气、氙气、氙气、氙气、氙气的一种或几种的混合，考虑到经济成本，优选地为氮气和氩气；所述的真空为压力不大于50帕。
- [19] 所述的刻蚀剂溶液或分散液的质量浓度为 0.1%-20%。
- [20] 去掉金属箔和反应产物的方法为把样品漂浮在 0.5~5mol/L FeCl_3 /0.1~1mol/L HCl 溶液或质量分数为 0.1~10% 的过硫酸铵溶液液面上。
- [21] 配置刻蚀剂、有机高分子聚合物和溶剂A的溶液或分散液的步骤：在搅拌条件下，聚乙烯醇缩丁醛或聚甲基丙烯酸甲酯溶解在相对应的有机溶剂内，再溶解金属硝酸盐或金属硝酸盐；也可优选地，在搅拌条件下，聚乙烯醇缩丁醛或聚甲基丙烯酸甲酯溶解在相对应的有机溶剂内，再在超声辅助下，金属氧化物分散到上述溶液中。
- [22] 所述的涂覆方式 优选旋转涂膜和浸渍提拉。
- [23] 配置刻蚀剂的溶液或分散液的步骤：在超声和搅拌条件下，把刻蚀剂溶解或分散到 溶剂B或分散剂B 中；所述溶剂B或分散剂B优选乙醇和水。
- [24] 所述的干燥方式 优选室温干燥。
- [25] 有机高分子聚合物薄膜为聚乙烯醇缩丁醛薄膜、聚甲基丙烯酸甲酯薄膜、聚乙烯醇薄膜或聚四氟乙烯薄膜，优选为家庭用聚乙烯保鲜膜。
- [26] 本发明的有益效果：本发明的方法简单，无需昂贵的设备和药品，成本较低；可以直接生长出多孔石墨烯分离膜，不需要事先制备石墨烯原材料；制备的石墨烯分离膜孔径可调，并具有超高的水通量和抗不可逆污染的能力。
- [27] 附图说明
- [28] 图1为实施例1制备得到的多孔石墨烯样品的拉曼图谱。
- [29] 图2为实施例1制备得到的多孔石墨烯样品的扫描电镜照片。
- [30] 图3为实施例2制备得到的多孔石墨烯样品的扫描电镜照片。

[31] 图4为实施例5制备得到的多孔石墨烯样品的扫描电镜照片。

[32] 具体实施方式

[33] 以下结合附图和技术方案，进一步说明本发明的具体实施方式。

[34] 实施例1

[35] (1) 配制质量比为 1:5:200 的硝酸铜 / 聚甲基丙烯酸甲酯 / 丙酮溶液。

[36] (2) 利用旋转涂膜机，把 10 μL 上述溶液以 1500 r/min 的转速旋涂在 1cm $\times$ 1cm 的铜箔上。所得样品在总压力为 100 Pa，氩气流量为 400 sccm 的条件下，以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 800 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 1 h。随后引入 10 sccm 氢气，总压力和温度保持不变的情况下继续升温到 1000 $^{\circ}\text{C}$ ，再保温 30 min。最后样品冷却到室温。

[37] (3) 用 2.5M FeCl_3 /0.5 M HCl 刻蚀掉铜基底后，生成的多孔石墨烯转移到其它目标基底上。

[38] 用拉曼光谱仪对上述方法制备的多孔石墨烯膜进行了表征，结果如图 1 所示。图 1 的谱图中有明显的 G 峰和 2D 峰，这些峰是石墨烯典型的特征峰，表明制得的样品材质是石墨烯。用扫描电子显微镜对上述方法制备的多孔石墨烯膜进行了表征，结果如图 2 所示。图片中有很多黑色斑点，为石墨烯上的孔，平均大小为 20 nm。测得的纯水通量为约 48000 $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ 。

[39] 实施例 2

[40] (1) 配制质量比为 1:2.5:100 的硝酸铜 / 聚甲基丙烯酸甲酯 / 丙酮溶液。

[41] (2) 把 10 μL 上述溶液以 1500 r/min 的转速旋涂在 1cm $\times$ 1cm 的铜箔上。所得样品在常压，氩气流量为 400 sccm 的条件下，以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 800 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 1 h。最后样品冷却到室温。

[42] (3) 用 2.5M FeCl_3 /0.5 M HCl 刻蚀掉铜基底后，生成的多孔石墨烯转移到其它目标基底上。

[43] 对上述方法制备的多孔石墨烯膜用扫描电子显微镜表征，结果如图 3 所示。由图 3 可知，本发明得到了具有多孔结构的石墨烯分离膜，平均孔径为 35 nm。测得的纯水通量为约 105000 $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ 。

[44] 实施例 3

- [45] (1) 配制质量比为 1:25:1000 的硝酸铁 / 聚乙烯醇缩丁醛 / 乙醇溶液。
- [46] (2) 把 20 μL 上述溶液以 1000 r/min 的转速旋涂在 2cm $\times$ 2cm 的镍箔上。所得样品在总压力为 50 Pa, 氩气流量为 400 sccm 的条件下, 以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 800 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 1 h。随后引入 10 sccm 氢气, 总压力和温度保持不变的情况下再煅烧 30 min。最后样品冷却到室温。
- [47] (3) 用质量分数为 2% 的过硫酸铵溶液刻蚀掉铜基底后, 生成的多孔石墨烯膜转移到其它目标基底上。
- [48] 实施例 4
- [49] (1) 配制质量比为 1:2.5:100 的硝酸铜 / 聚甲基丙烯酸甲酯 / 丙酮溶液。
- [50] (2) 把 10 cm $\times$ 5 cm 的铜箔浸没在上述溶液中, 然后以 1 mm/min 的速度向上提拉。所得样品在常压, 氩气流量为 400 sccm, 温度为 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下煅烧 10 min。随后引入 10 sccm 氢气, 总压力和温度保持不变的情况下再煅烧 30 min。最后样品冷却到室温。
- [51] (3) 把有石墨烯的一面朝上, 并在此面上用刮刀制出一层厚度大概为 50 μm 、质量分数为 15% 的聚醚砜 /N,N- 二甲基甲酰胺溶液, 随后迅速浸泡到水浴中。用 2.5M FeCl_3 /0.5 M HCl 刻蚀掉铜基底后, 可得到多孔石墨烯 / 聚醚砜复合膜。
- [52] 实施例 5
- [53] (1) 配制质量比为 1: 50 的硝酸铁 / 乙醇溶液。
- [54] (2) 把 20 cm $\times$ 10 cm 的铜箔平铺到热压设备上, 在其上均匀地滴加上述配好的溶液并形成一层薄厚均匀的液膜, 随后再覆盖一层家庭用聚乙烯保鲜膜。通过热压工艺, 铜箔、硝酸铁和聚乙烯就形成了具有三明治结构的一个整体。所得样品在常压下, 氩气流量为 800 sccm, 温度为 900 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 30 min。最后样品冷却到室温。
- [55] (3) 把有石墨烯的一面朝上, 并在此面上用刮刀制出一层厚度大概为 50 μm 质量分数为 15% 的聚偏氟乙烯 / 聚乙烯吡咯烷酮 /N,N- 二甲基甲酰胺溶液, 随后迅速浸泡到水浴中。用 2.5M FeCl_3 /0.5 M HCl 刻蚀掉铜基底后, 可得到多孔石墨烯 / 聚偏氟乙烯复合膜。

[56] 对上述方法制备的多孔石墨烯膜用扫描电子显微镜表征，结果如图 4 所示。由图 4 可知，本发明得到了具有多孔结构的石墨烯 / 聚偏氟乙烯复合分离膜，平均孔径 50 nm。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种直接生长超薄多孔石墨烯分离膜的方法，其特征在于，步骤如下：
- (1) 将刻蚀剂、溶剂 A 和高分子聚合物的混合物涂覆在金属箔上，在无氧条件下高温煅烧，其中，刻蚀剂、有机高分子聚合物和溶剂 A 的质量比为 1:0.5-50:100-1000；或将刻蚀剂的溶液或分散液涂覆在金属箔上，再覆盖一层有机高分子聚合物薄膜，在无氧条件下高温煅烧，其中，刻蚀剂、有机高分子聚合物和溶剂 B 或分散剂 B 的质量比为 1:0.5-50:100-1000；所述的高温煅烧为在 400-1200 °C 温度条件下煅烧 10 分钟到 4 小时；
- 其中，所述的溶剂 B 或分散剂 B 用于溶解或分散刻蚀剂；
- (2) 去掉金属箔和反应产物，即得到超薄多孔石墨烯分离膜；所述的超薄多孔石墨烯分离膜为单层、双层或多层。
- [权利要求 2] 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的刻蚀剂为金属氧酸盐、金属硝酸盐和、金属氧化物中的一种或两种以上的混合，刻蚀剂溶液或分散液的质量浓度为 0.1%-20%。
- [权利要求 3] 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述的高分子聚合物为聚乙烯醇缩丁醛和 / 或聚甲基丙烯酸甲酯。
- [权利要求 4] 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述的溶剂 A 为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、氯仿的一种或两种以上混合；所述的溶剂 B 或分散剂 B 为乙醇和/或水。
- [权利要求 5] 根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述的溶剂 A 为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、氯仿的一种或两种以上混合；所述的溶剂 B 或分散剂 B 为乙醇和/或水。
- [权利要求 6] 根据权利要求 1、2 或 5 所述的方法，其特征在于，所述的金属箔为铜箔或镍箔。
- [权利要求 7] 根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述的金属箔为铜箔或镍箔。

- [权利要求 8] 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述的金属箔为铜箔或镍箔。
- [权利要求 9] 根据权利要求 1、2、5、7 或 8 所述的方法，其特征在于，所述的无氧条件为惰性气体保护或真空。
- [权利要求 10] 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述的无氧条件为惰性气体保护或真空。

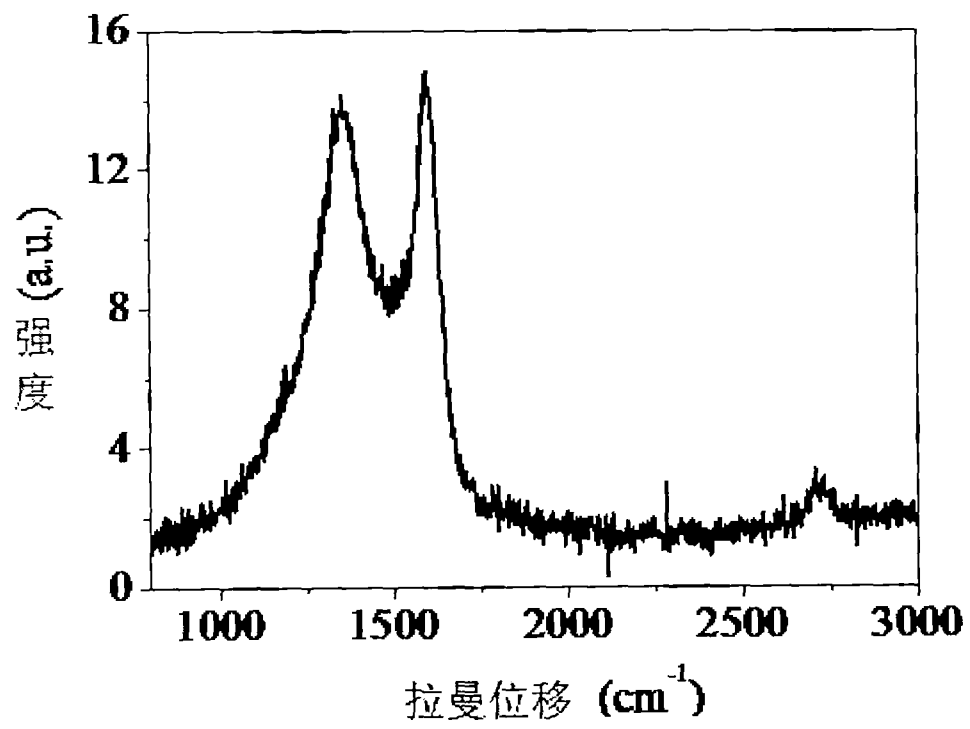


图 1

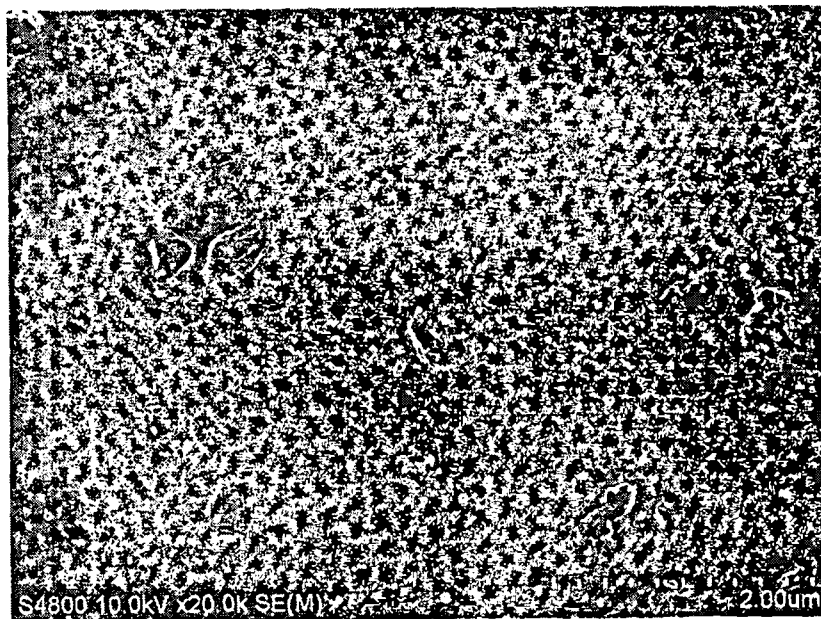


图 2

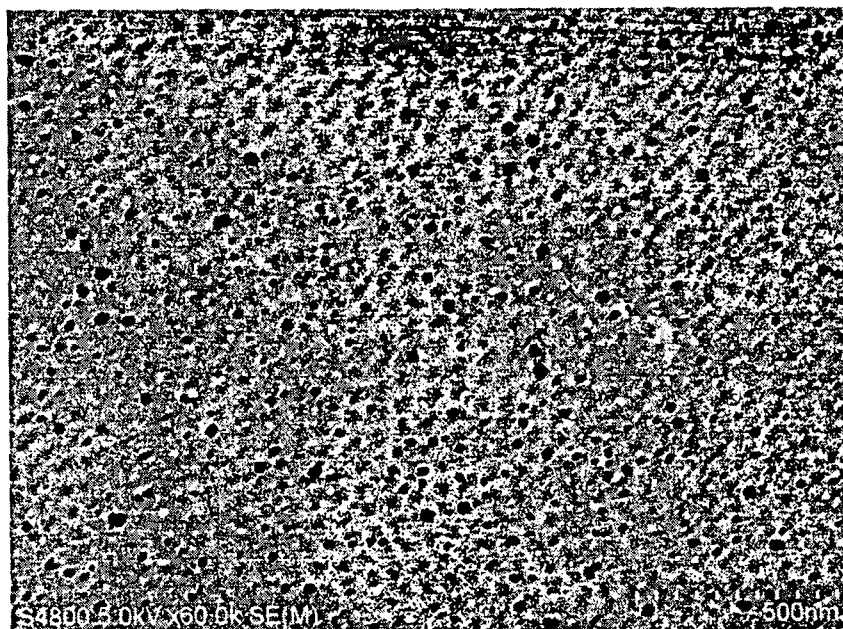


图 3

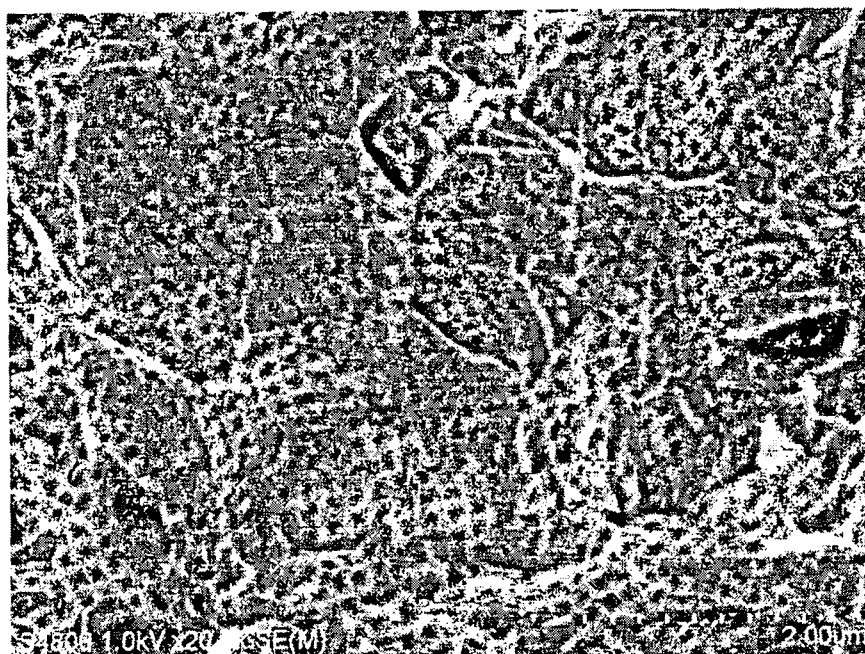


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/086957

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 71/02 (2006.01) 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)

B01D 71/-

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)

CJFD; WANFANG Science Periodical Database; ISI web of science; WANFANG(CDDDB); CNABS; DWPI; CNTXT; WOTXT: 大连理工大学, 全變, 魏高亮, 陈硕, 于洪涛, 超薄, 多孔, 石墨烯, 分离膜, porous graphene, ultra thin, membrane, separation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	WEI, Gaoliang et al. Superpermeable Atomic-Thin Graphene Membranes with High Selectivity. ACS. Nano. 07 February 2017 (07.02.2017), 11(2), pp. 1920-1926	1-9
A	CN 104028111 A (BEIJING NORMAL UNIVERSITY) 10 September 2014 (10.09.2014), entire document	1-9
A	CN 104538209 A (NATIONAL CENTER FOR NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY) 22 April 2015 (22.04.2015), entire document	1-9
A	CN 104495808 A (TIANJIN POLYTECHNIC UNIVERSITY) 08 April 2015 (08.04.2015), entire document	1-9
A	CN 104649253 A (NATIONAL CENTER FOR NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY) 27 May 2015 (27.05.2015), entire document	1-9

☐ 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 01 August 2017	Date of mailing of the international search report 09 August 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 XU, Yun Telephone No. (86-10) 61648365
---	---

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/086957

A. 主题的分类

B01D 71/02 (2006.01) 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)

B01D71/-

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))

中国期刊全文数据库; 万方学术数据库; ISI web of science; 万方学位论文; CNABS; DWPI; CNTXT; WOTXT; 大连理工大学, 全燮, 魏高亮, 陈硕, 于洪涛, 超薄, 多孔, 石墨烯, 分离膜, porous graphene, ultra thin, membrane, separation

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	WEI, Gaoliang 等. "Superpermeable Atomic-Thin Graphene Membranes with High Selectivity." ACS. Nano, 第11卷, 第2期, 2017年 2月 7日 (2017 - 02 - 07), 第1920-1926页	1-9
A	CN 104028111 A (北京师范大学) 2014年 9月 10日 (2014 - 09 - 10) 全文	1-9
A	CN 104538209 A (国家纳米科学中心) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 全文	1-9
A	CN 104495808 A (天津工业大学) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 全文	1-9
A	CN 104649253 A (国家纳米科学中心) 2015年 5月 27日 (2015 - 05 - 27) 全文	1-9

☐ 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 8月 1日

国际检索报告邮寄日期

2017年 8月 9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

受权官员

旭昀

传真号 (86-10) 62019451

电话号码 (86-10) 61648365