

(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
2016 年 1 月 28 日 (28.01.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/011987 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 31/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/087825
- (22) 国际申请日: 2015 年 8 月 21 日 (21.08.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410348094.1 2014 年 7 月 21 日 (21.07.2014) CN
- (71) 申请人: 中国科学院深圳先进技术研究 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。
- (72) 发明人: 孙蓉 (SUN, Rong); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 黄胜云 (HUANG, Shengyun); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 符显珠 (FU, Xianzhu); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 郭慧子 (GUO, Huizi); 中

国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

- (74) 代理人: 北京品源专利代理有限公司 (BEYOND ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市海淀区莲花池东路 39 号西金大厦 6 层, Beijing 100036 (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, 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, 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: GRAPHENE THIN FILM AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 石墨烯薄膜及其制备方法

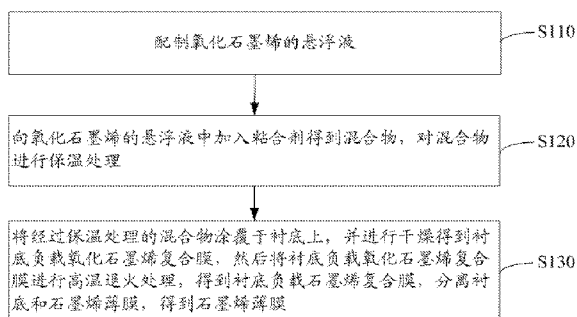


图 1 / FIG. 1

S110 Formulating a graphene oxide suspension
S120 Adding a binder into the graphene oxide suspension to obtain a mixture, and performing a heat preservation treatment on the mixture
S130 Coating the mixture subjected to the heat preservation treatment on a substrate and drying same to obtain a substrate-supported graphene oxide composite film, then performing a high-temperature annealing treatment on the substrate-supported graphene oxide composite film to obtain a substrate-supported graphene composite film, and separating the substrate from the graphene thin film to obtain the graphene thin film

(57) Abstract: The present invention relates to a graphene thin film and a preparation method therefor. The method for preparing the graphene thin film comprises the steps of: formulating a graphene oxide suspension; adding a binder into the graphene oxide suspension to obtain a mixture, and performing a heat preservation treatment on the mixture; and coating the mixture subjected to the heat preservation treatment on a substrate and drying same to obtain a substrate-supported graphene oxide composite film, then performing a high-temperature annealing treatment on the substrate-supported graphene oxide composite film to obtain a substrate-supported graphene composite film, and separating the substrate from the graphene thin film to obtain the graphene thin film. Compared with a vacuum filtration method, the method has a simple preparation process and a short preparation cycle, can prepare a graphene thin film with a large area, and is suitable for industrialized production.

(57) 摘要:

[见续页]

WO 2016/011987 A1

**本国际公布:**

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

— 在修改权利要求的期限届满之前进行, 在收到该修改后将重新公布(细则 48.2(h))。

— 包括关于请求恢复一项或多项优先权要求的信息(细则 26 之二.3 和 48.2(b)(vii))。

本发明涉及石墨烯薄膜及其制备方法, 该石墨烯薄膜的制备方法包括配制氧化石墨烯的悬浮液; 向所述氧化石墨烯的悬浮液中加入粘合剂得到混合物, 对所述混合物进行保温处理; 以及将经过保温处理的所述混合物涂覆于衬底上, 并进行干燥得到衬底负载氧化石墨烯复合膜, 然后将所述衬底负载氧化石墨烯复合膜进行高温退火处理, 得到衬底负载石墨烯复合膜, 分离所述衬底和石墨烯薄膜, 得到所述石墨烯薄膜的步骤。该方法与真空抽率的方法相比, 制备工艺简单、制备周期短, 能够制备大面积的石墨烯薄膜, 适合工业化生产。

说明书

石墨烯薄膜及其制备方法

技术领域

本发明涉及导热材料技术领域，特别是涉及一种石墨烯薄膜的制备方法及其采用该方法制备的石墨烯薄膜。

背景技术

随着电子技术的飞速发展，封装的小型化和组装的高密度化以及各种新型封装技术的不断涌现，导致了芯片发热量急剧上升，芯片寿命降低。研究表明，温度每升高 10°C ，Si 或 GaAs 半导体因寿命缩短而产生的失效是原来的三倍。这是由于在微电子集成电路或者大功率整流器件中，材料之间的散热差导致热疲劳及热膨胀系数不匹配产生热应力引起的。因此导热系数和热膨胀系数是发展现代电子封装材料所必须考虑的两大基本因素。因此，导热材料对现代电子封装至关重要。

传统的导热材料有陶瓷、环氧玻璃、金刚石、金属及其复合材料等，有些在电子封装领域中应用已经较为成熟，但是或多或少存在一些缺点。如 W-Cu 合金尽管具有优异的导热性能及低的热膨胀系数和较好的封装气密性，但是其密度过高，导致了其应用受到限制。

石墨烯是单层原子厚度的石墨，具有二维蜂窝状网格结构。其导热系数为 $5300\text{W/m}\cdot\text{K}$ ，高于金刚石和碳纳米管，是已知强度最高的物质，比钻石还坚硬，比最好的钢铁高上 100 倍，其杨氏模量为 1100Gpa ，拉伸强度为 130Gpa 。目前，中国科学家利用真空抽滤的方法将短切碳纤维与氧化石墨烯制备成复合纸，再进行还原获得石墨烯复合纸，其水平面内的导热率高达 $977\text{W/m}\cdot\text{K}$ 。但是真空抽滤的方法耗能、周期长，且产品面积较小，不适合工业化生产，并且难以制备大面积的石墨烯薄膜。因此，需要寻找一种简单易行的方法，节能、周期短，实现大规模生产。

发明内容

基于此，有必要提供一种工艺简单、能耗较低的石墨烯薄膜的制备方法，并能制备大面积的石墨烯薄膜。

进一步，提供一种由上述石墨烯薄膜的制备方法的制备的石墨烯薄膜。

一种石墨烯薄膜的制备方法，包括如下步骤：

配制氧化石墨烯的悬浮液；

向所述氧化石墨烯的悬浮液中加入粘合剂得到混合物，对所述混合物进行保温处理；及

将经过保温处理的所述混合物涂覆于衬底上，并进行干燥得到衬底负载氧化石墨烯复合膜，然后将所述衬底负载氧化石墨烯复合膜进行高温退火处理，得到衬底负载石墨烯复合膜，分离所述衬底和石墨烯薄膜，得到所述石墨烯薄膜。

在其中一个实施例中，所述配制氧化石墨烯的悬浮液的步骤是将氧化石墨烯加入水中，采用机械搅拌或超声分散使氧化石墨烯分散均匀，得到所述氧化石墨烯的悬浮液。

在其中一个实施例中，所述机械搅拌的速率为 50r/min~500r/min，搅拌的时间为 1h~10h；所述超声分散是在功率为 100W~1000W 的超声波下分散 0.5h~5h。

在其中一个实施例中，所述氧化石墨烯的悬浮液中，氧化石墨烯的浓度为 0.5g/L~5g/L。

在其中一个实施例中，所述粘合剂选自淀粉、糊精、聚乙烯醇及羧甲基纤维素中的至少一种。

在其中一个实施例中，所述粘合剂的质量是所述氧化石墨烯的质量的 0.1%~10%。

在其中一个实施例中，所述保温处理的操作是于 40℃~100℃ 下保温 10min~60min。

在其中一个实施例中，所述将经过保温处理的所述混合物涂覆于衬底上，并进行干燥得到衬底负载氧化石墨烯复合膜的操作是采用刮涂法或热蒸发法。

在其中一个实施例中，所述将所述衬底负载氧化石墨烯复合膜进行高温退火处理的操作是在保护气体氛围中，将所述衬底负载氧化石墨烯复合膜于 500℃~1050℃下处理 0.5h~5h。

一种由上述石墨烯薄膜的制备方法制备的石墨烯薄膜。

上述石墨烯薄膜的制备方法将氧化石墨烯配制成氧化石墨烯的悬浮液后，加入粘合剂得到混合物，将混合物涂覆于衬底上制备衬底负载氧化石墨烯复合膜，经过高温退火及分离后，即得到石墨烯薄膜。该方法与真空抽率的方法相比，制备工艺简单、制备周期短，能够制备大面积的石墨烯薄膜，适合工业化生产。

附图说明

图 1 为一实施方式的石墨烯薄膜的制备方法的流程图。

具体实施方式

为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂，下面结合附图对本发明的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施，本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似改进，因此本发明不受下面公开的具体实施的限制。

请参阅图 1，一实施方式的石墨烯薄膜的制备方法，包括如下步骤 S110 至步骤 S130。

步骤 S110：配制氧化石墨烯的悬浮液。

将氧化石墨烯加入水中，采用机械搅拌或超声分散的方式将氧化石墨烯分散均匀，得到氧化石墨烯的悬浮液。

优选地，机械搅拌的速率为 50r/min~500r/min，搅拌的时间为 1h~10h。更优选地，机械搅拌的功率为 100r/min~500r/min，搅拌的时间为 1h~5h。

超声分散是在功率为 100W~1000W 的超声波下分散 0.5h~5h。更优选地，

超声波的功率为 500W~1000W，分散时间为 0.5h~3h。

优选地，氧化石墨烯的悬浮液中，氧化石墨烯的浓度为 0.5g/L~5g/L。选用该浓度，一方面使氧化石墨烯较好地分散，能够保证石墨烯薄膜的厚度均匀性；另一面避免所得的石墨烯薄膜的厚度过小。更优选地，氧化石墨烯的浓度为 1g/L~5g/L。

步骤 S120：向氧化石墨烯的悬浮液中加入粘合剂得到混合物，对混合物进行保温处理。

向氧化石墨烯的悬浮液中加入粘合剂得到混合物，保温处理使粘合剂溶解后得到具有一定粘度的混合物，以利于后续涂覆。

粘合剂选自淀粉、糊精、聚乙烯醇及羧甲基纤维素中的至少一种。优选地，粘合剂的质量占氧化石墨烯的质量的 0.1%~10%，以保证使混合物具有合适的粘度，并在后续的高温退火处理中，能够较完全将粘合剂除去，得到性能优越的石墨烯薄膜。更优选地，粘合剂的质量占氧化石墨烯的质量的 0.5%~10%。

保温处理的操作为将该混合物于 40℃~100℃下保温 10min~60min，使粘合剂充分溶解。优选地，保温处理的温度为 50℃~95℃。

步骤 S130：将经过保温处理的混合物涂覆于衬底上，并进行干燥得到衬底负载氧化石墨烯复合膜，然后将衬底负载氧化石墨烯复合膜进行高温退火处理，得到衬底负载石墨烯复合膜，分离衬底和石墨烯薄膜，得到石墨烯薄膜。

衬底可以为铜箔、钛箔等，优选为铜箔。铜箔作为载体制备石墨烯薄膜，同时还具有催化还原氧化石墨烯的作用，有利于后续高温退火处理对氧化石墨烯的还原。并且，铜箔的价格相对较低，采用铜箔作为衬底可以制备大面积的石墨烯的薄膜，有利于降低制备成本。石墨烯薄膜的形状和大小可以通过改变铜箔的形状和大小进行调整。

铜箔的厚度优选为 5μm~200μm。当后续高温退火较高时，选用较厚的铜箔，以避免高温下铜箔被熔化。例如，当后续高温退火的温度大于 900℃时，选用厚度为 10μm 以上的铜箔。铜箔的厚度更优选为 9μm~150μm。

将混合物涂覆于衬底上的步骤之前，还包括对衬底进行清洗和干燥的步骤。

清洗的步骤具体为：将衬底置于超声清洗器中用清水清洗，然后再用乙醇浸泡清洗。干燥的步骤具体为：将清洗后的衬底置于鼓风干燥箱或真空干燥箱中进行干燥处理，干燥温度为 $20^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，时间为 $1\text{h}\sim 10\text{h}$ 。对衬底进行清洗和干燥后再进行涂覆，以避免后续得到石墨烯薄膜被灰尘等污染物污染。

可以采用刮涂法、喷涂法或热蒸发法得到衬底负载氧化石墨烯复合膜。

刮涂法是采用刮涂器将混合物涂覆于衬底上，将混合物的衬底进行干燥，除去溶剂，得到衬底负载氧化石墨烯复合膜。

喷涂法是将混合物喷涂于衬底上，将涂覆有混合物的衬底进行干燥，除去溶剂，得到衬底负载氧化石墨烯复合膜。

优选地，将涂覆有混合物的衬底进行干燥的操作是将涂覆有混合物的衬底放入鼓风干燥箱或真空干燥箱中进行干燥处理，干燥温度为 $30^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，时间为 $0.5\text{h}\sim 5\text{h}$ 。

热蒸发法是将混合物倒入衬底表面，对衬底进行加热，使混合物中的溶剂蒸发。优选地，将衬底加热至 $60^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，加热时间为 $0.5\text{h}\sim 2\text{h}$ 。

优选采用刮涂法制备衬底负载氧化石墨烯复合膜，有利于得到厚度均匀性较好的石墨烯薄膜。

将衬底负载氧化石墨烯复合膜进行高温退火处理的操作具体为：在保护气体氛围中，将衬底负载氧化石墨烯复合膜于 $500^{\circ}\text{C}\sim 1080^{\circ}\text{C}$ 下处理 $0.5\text{h}\sim 5\text{h}$ 。

保护气体选自氮气、氩气、氦气及氢气中的至少一种。

高温退火的目的是对氧化石墨烯进行还原。采用高温热处理进行还原，相比于使用化学还原剂进行还原，还原较为彻底，所获得的石墨烯薄膜的导热性能及电学性能较优。更优选地，高温退火的温度为 $500^{\circ}\text{C}\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 。

高温退火后，得到衬底负载石墨烯复合膜，将石墨烯薄膜从衬底上撕下来，将石墨烯薄膜和衬底分离，即得到石墨烯薄膜。

上述石墨烯薄膜的制备方法将氧化石墨烯配制成氧化石墨烯的悬浮液后，加入粘合剂得到混合物，将混合物涂覆于衬底上制备衬底负载氧化石墨烯复合膜，经过高温退火及分离后，即得到石墨烯薄膜。该方法与真空抽滤的方法相

比，工艺简单、制备周期短、能耗低，能够制备大面积的石墨烯薄膜，适合工业化生产。

采用上述石墨烯薄膜的制备方法能够制备厚度为 500nm~100μm 的石墨烯薄膜。

经实验表明，采用上述石墨烯薄膜的制备方法制得的石墨烯薄膜的导热率为 500W/m·K~1000W/m·K，拉伸强度为 10Mpa~500Mpa，弹性模量为 2Gpa~50Gpa，说明制得的石墨烯薄膜的导热性能和力学性能较优。

采用上述石墨烯薄膜的制备方法制备得到的石墨烯薄膜可以直接作为散热器材料，在电子封装方面具有很大的应用前景。

以下通过具体实施例对上述石墨烯薄膜的制备方法进一步阐述。

以下具体实施例的测定方法如下：

(1) 热扩散系数 A 的测试：采用型号为 NETZSCH LFA 447 NanoFlash 的激光闪光装置，测试样品的面内热扩散系数。

(2) 比热容 C_p 的测试：采用型号为 NETZSCH DSC 200 F3 的差示扫描量热仪，测试样品的比热容。

(3) 热导率 $K=AQC_p$ ，其中 Q 为样品的体积密度。

实施例 1

称取 3g 氧化石墨烯，通过超声处理器均匀分散在 1L 去离子水中，获得质量浓度为 3g/L 的氧化石墨烯的悬浮液，其中超声功率为 500W，分散时间为 2h。向氧化石墨烯的悬浮液中加入 9mg 聚乙烯醇得到混合物，将混合物置于 85℃ 的烘箱中保温处理 10min，使得聚乙烯醇溶解。将厚度为 30μm 的铜箔置于超声波清洗器中用清水清洗，然后用乙醇浸泡 30min，取出放置于鼓风干燥箱中于 80℃ 下鼓风干燥 1h。利用刮涂器将经过保温处理的混合物涂覆到洁净、干燥的铜箔表面，将涂覆有混合物的铜箔置于 80℃ 的鼓风烘箱中干燥 2h，获得铜箔负载氧化石墨烯复合膜。将铜箔负载氧化石墨烯复合膜取出，进行高温还原处理。高温还原处理的方法是将铜箔负载氧化石墨烯复合膜置于管式炉中，通入氩气和氢气的混合气体（氩气的体积百分比为 95%，氢气的体积百分比为 5%），还原

温度为 900℃，时间为 2h，获得铜箔负载石墨烯复合膜。最后将石墨烯膜从铜箔表面揭下，获得高性能的石墨烯膜。通过上述方法可制备 30μm 厚的石墨烯薄膜，其导热率高达 791.3W/m·K，拉伸强度为 30.5Mpa，弹性模量在 3.7Gpa。

实施例 2

称取 5g 氧化石墨烯，通过超声处理器均匀分散在 1L 去离子水中，获得质量浓度为 5g/L 的氧化石墨烯的悬浮液，其中超声功率为 1000W，分散时间为 5h。向氧化石墨烯的悬浮液中加入 9mg 聚乙烯醇得到混合物，将混合物置于 85℃的烘箱中 10min，使得聚乙烯醇溶解。将厚度为 60μm 的铜箔置于超声波清洗器中用清水清洗，然后用乙醇浸泡 30min，取出放置于鼓风干燥箱中于 50℃下鼓风干燥 4h。利用刮涂器将经保温处理的混合物涂覆到洁净、干燥的铜箔表面，将涂覆有混合物的铜箔置于 80℃的鼓风烘箱中干燥 2h，获得铜箔负载氧化石墨烯复合膜。将铜箔负载氧化石墨烯复合膜取出，进行高温还原处理。高温还原处理的方法是将铜箔负载氧化石墨烯复合膜置于管式炉中，通入氩气，还原温度为 1000℃，时间为 2h，获得铜箔负载石墨烯复合膜。最后将石墨烯膜从铜箔表面揭下，获得高性能的石墨烯膜。通过上述方法可制备 50μm 厚的石墨烯薄膜，其导热率高达 759W/m·K，拉伸强度为 26.7Mpa，弹性模量在 4.6Gpa。

实施例 3

称取 3g 氧化石墨烯，通过超声处理器均匀分散在 1L 去离子水中，获得质量浓度为 3g/L 的氧化石墨烯的悬浮液，其中超声功率为 500W，分散时间为 2h。向氧化石墨烯的悬浮液中加入 3mg 聚乙烯醇得到混合物，将混合物置于 85℃的烘箱中 10min，使得聚乙烯醇溶解。将厚度为 30μm 的铜箔置于超声波清洗器中用清水清洗，然后用乙醇浸泡 30min 取出放置于鼓风干燥箱中于 20℃下鼓风干燥 10h。利用刮涂器将经过保温处理的混合物涂覆到洁净、干燥的铜箔表面，将涂覆有混合物的铜箔置于 80℃的鼓风烘箱中干燥 1h，获得铜箔负载氧化石墨烯复合膜。将铜箔负载氧化石墨烯复合膜取出，进行高温还原处理。高温还原处

理的方法是将铜箔负载氧化石墨烯复合膜置于管式炉中，通入氮气，还原温度为 900℃，时间为 4h，获得铜箔负载石墨烯复合膜。最后将石墨烯膜从铜箔表面揭下，获得高性能的石墨烯膜。通过上述方法可制备 30μm 厚的石墨烯薄膜，其导热率高达 821.1W/m·K，拉伸强度为 41.1Mpa，弹性模量在 5.2Gpa。

实施例 4

称取 3g 氧化石墨烯，通过超声处理器均匀分散在 1L 去离子水中，获得质量浓度为 3g/L 的氧化石墨烯的悬浮液，其中超声功率为 800W，分散时间为 1h。向氧化石墨烯的悬浮液中加入 9mg 聚乙烯醇得到混合物，将混合物置于 85℃的烘箱中 10min，使得聚乙烯醇溶解。将厚度为 30μm 的铜箔置于超声波清洗器中用清水清洗，然后用乙醇浸泡 60min，取出放置于鼓风干燥箱中于 30℃下鼓风干燥 8h。将经过保温处理的混合物倒入洁净、干燥的铜箔表面，将涂覆有混合物的铜箔置于加热板上加热到 90℃，加热 1 h，获得铜箔负载氧化石墨烯复合膜。将铜箔负载氧化石墨烯复合膜取出，进行高温还原处理。高温还原处理的方法是将铜箔负载氧化石墨烯复合膜置于管式炉中，通入氩气和氢气的混合气体（氩气的体积百分比为 95%，氢气的体积百分比为 5%），还原温度为 900℃，时间为 2h，获得铜箔负载石墨烯复合膜。最后将石墨烯膜从铜箔表面揭下，获得高性能的石墨烯膜。通过上述方法可制备 10μm 厚的石墨烯薄膜，其导热率高达 873.5W/m·K，拉伸强度为 37.3Mpa，弹性模量在 4.8Gpa。

实施例 5

称取 5g 氧化石墨烯，通过超声处理器均匀分散在 1L 去离子水中，获得质量浓度为 5g/L 的氧化石墨烯的悬浮液，其中超声功率为 1000W，分散时间为 3h。向氧化石墨烯的悬浮液中加入 500mg 聚乙烯醇得到混合物，将混合物置于 85℃的烘箱中 10min，使得聚乙烯醇溶解。将厚度为 10μm 的铜箔置于超声波清洗器中用清水清洗，然后用乙醇浸泡 60min，取出放置于鼓风干燥箱中于 40℃下鼓风干燥 6h。利用刮涂器将经过保温处理的混合物涂覆到洁净、干燥的铜箔表面，

将涂覆有混合物的铜箔置于 80℃ 的鼓风烘箱中干燥 2h, 获得铜箔负载氧化石墨烯复合膜。将铜箔负载氧化石墨烯复合膜取出, 进行高温还原处理。高温还原处理的方法是将铜箔负载氧化石墨烯复合膜置于管式炉中, 通入氩气和氢气的混合气体 (氩气的体积百分比为 80%, 氢气的体积百分比为 20%), 还原温度为 500℃, 时间为 5h, 获得铜箔负载石墨烯复合膜。最后将石墨烯膜从铜箔表面揭下, 获得高性能的石墨烯膜。通过上述方法可制备 50μm 厚的石墨烯薄膜, 其导热率高达 576.5W/m·K, 拉伸强度为 47.2Mpa, 弹性模量在 6.2Gpa。

实施例 6

称取 0.5g 氧化石墨烯, 通过机械搅拌均匀分散在 1L 去离子水中, 获得质量浓度为 0.5g/L 的氧化石墨烯的悬浮液, 其中机械搅拌的速率为 100r/min, 搅拌时间为 10h。向氧化石墨烯的悬浮液中加入 20mg 淀粉和 5mg 羧甲基纤维素得到混合物, 将混合物置于 40℃ 的烘箱中 60min, 使得淀粉溶解。将厚度为 5μm 的铜箔置于超声波清洗器中用清水清洗, 然后用乙醇浸泡 60min, 取出放置于鼓风干燥箱中于 75℃ 下鼓风干燥 1.5h。采用热蒸发的方式将混合物涂覆于洁净、干燥的铜箔表面, 将涂覆有混合物的铜箔置于 75℃ 的鼓风烘箱中干燥 3h, 获得铜箔负载氧化石墨烯复合膜。将铜箔负载氧化石墨烯复合膜取出, 进行高温还原处理。高温还原处理的方法是将铜箔负载氧化石墨烯复合膜置于管式炉中, 通入氮气, 还原温度为 500℃, 时间为 5h, 获得铜箔负载石墨烯复合膜。最后将石墨烯膜从铜箔表面揭下, 获得高性能的石墨烯膜。通过上述方法可制备 500nm 厚的石墨烯薄膜, 其导热率高达 679.5W/m·K, 拉伸强度为 41.5Mpa, 弹性模量在 5.1Gpa。

实施例 7

称取 1g 氧化石墨烯, 通过机械搅拌均匀分散在 1L 去离子水中, 获得质量浓度为 1g/L 的氧化石墨烯的悬浮液, 其中机械搅拌的速率为 500r/min, 搅拌时间为 1h。向氧化石墨烯的悬浮液中加入 5mg 糊精得到混合物, 将混合物置于 95℃

的烘箱中 15min, 使得糊精溶解。将厚度为 200 μ m 的铜箔置于超声波清洗器中用清水清洗, 然后用乙醇浸泡 30min, 取出放置于鼓风干燥箱中于 75 $^{\circ}$ C 下鼓风干燥 1.5h。利用刮涂器将混合物涂覆到洁净、干燥的铜箔表面, 将涂覆有混合物的铜箔置于 100 $^{\circ}$ C 的鼓风烘箱中干燥 0.5h, 获得铜箔负载氧化石墨烯复合膜。将铜箔负载氧化石墨烯复合膜取出, 进行高温还原处理。高温还原处理的方法是将铜箔负载氧化石墨烯复合膜置于管式炉中, 通入氮气, 还原温度为 1050 $^{\circ}$ C, 时间为 0.5h, 获得铜箔负载石墨烯复合膜。最后将石墨烯膜从铜箔表面揭下, 获得高性能的石墨烯膜。通过上述方法可制备 1 μ m 厚的石墨烯薄膜, 其导热率高达 979.2W/m $\cdot$ K, 拉伸强度为 63.5Mpa, 弹性模量在 7.9Gpa。

实施例 8

称取 2g 氧化石墨烯, 通过机械搅拌均匀分散在 1L 去离子水中, 获得质量浓度为 2g/L 的氧化石墨烯的悬浮液, 其中机械搅拌的速率为 250r/min, 搅拌时间为 2.5h。向氧化石墨烯的悬浮液中加入 200mg 羧甲基纤维素得到混合物, 将混合物置于 100 $^{\circ}$ C 的烘箱中 10min, 使得羧甲基纤维素溶解。将厚度为 150 μ m 的铜箔置于超声波清洗器中用清水清洗, 然后用乙醇浸泡 60min, 取出放置于鼓风干燥箱中于 75 $^{\circ}$ C 下鼓风干燥 1.5h。利用刮涂器将经过保护处理的混合物涂覆到洁净、干燥的铜箔表面, 将涂覆有混合物的铜箔置于 30 $^{\circ}$ C 的鼓风烘箱中干燥 5h, 获得铜箔负载氧化石墨烯复合膜。将铜箔负载氧化石墨烯复合膜取出, 进行高温还原处理。高温还原处理的方法是将铜箔负载氧化石墨烯复合膜置于管式炉中, 通入氮气, 还原温度为 800 $^{\circ}$ C, 时间为 1h, 获得铜箔负载石墨烯复合膜。最后将石墨烯膜从铜箔表面揭下, 获得高性能的石墨烯膜。通过上述方法可制备 2 μ m 厚的石墨烯薄膜, 其导热率高达 903.1W/m $\cdot$ K, 拉伸强度为 35.2Mpa, 弹性模量在 4.2Gpa。

以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式, 其描述较为具体和详细, 但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是, 对于本领域

的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

权利要求书

1、一种石墨烯薄膜的制备方法，包括如下步骤：

配制氧化石墨烯的悬浮液；

向所述氧化石墨烯的悬浮液中加入粘合剂得到混合物，对所述混合物进行保温处理；及

将经过保温处理的所述混合物涂覆于衬底上，并进行干燥得到衬底负载氧化石墨烯复合膜，然后将所述衬底负载氧化石墨烯复合膜进行高温退火处理，得到衬底负载石墨烯复合膜，分离所述衬底和石墨烯薄膜，得到所述石墨烯薄膜。

2、根据权利要求1所述的石墨烯薄膜的制备方法，其特征在于，所述配制氧化石墨烯的悬浮液的步骤是将氧化石墨烯加入水中，采用机械搅拌或超声分散使氧化石墨烯分散均匀，得到所述氧化石墨烯的悬浮液。

3、根据权利要求2所述的石墨烯薄膜的制备方法，其特征在于，所述机械搅拌的速率为 50r/min~500r/min，搅拌的时间为 1h~10h；所述超声分散是在功率为 100W~1000W 的超声波下分散 0.5h~5h。

4、根据权利要求1所述的石墨烯薄膜的制备方法，其特征在于，所述氧化石墨烯的悬浮液中，氧化石墨烯的浓度为 0.5g/L~5g/L。

5、根据权利要求1所述的石墨烯薄膜的制备方法，其特征在于，所述粘合剂选自淀粉、糊精、聚乙烯醇及羧甲基纤维素中的至少一种。

6、根据权利要求1所述的石墨烯薄膜的制备方法，其特征在于，所述粘合剂的质量是所述氧化石墨烯的质量的 0.1%~10%。

7、根据权利要求1所述的石墨烯薄膜的制备方法，其特征在于，所述保温处理的操作是于 40°C~100°C 下保温 10min~60min。

8、根据权利要求1所述的石墨烯薄膜的制备方法，其特征在于，所述将经过保温处理的所述混合物涂覆于衬底上，并进行干燥得到衬底负载氧化石墨烯复合膜的操作是采用刮涂法或热蒸发法。

9、根据权利要求1所述的石墨烯薄膜的制备方法，其特征在于，所述将所

述衬底负载氧化石墨烯复合膜进行高温退火处理的操作是在保护气体氛围中，将所述衬底负载氧化石墨烯复合膜于 500℃~1050℃下处理 0.5h~5h。

10、一种由权利要求 1~9 所述的石墨烯薄膜的制备方法制备的石墨烯薄膜。

说明书附图

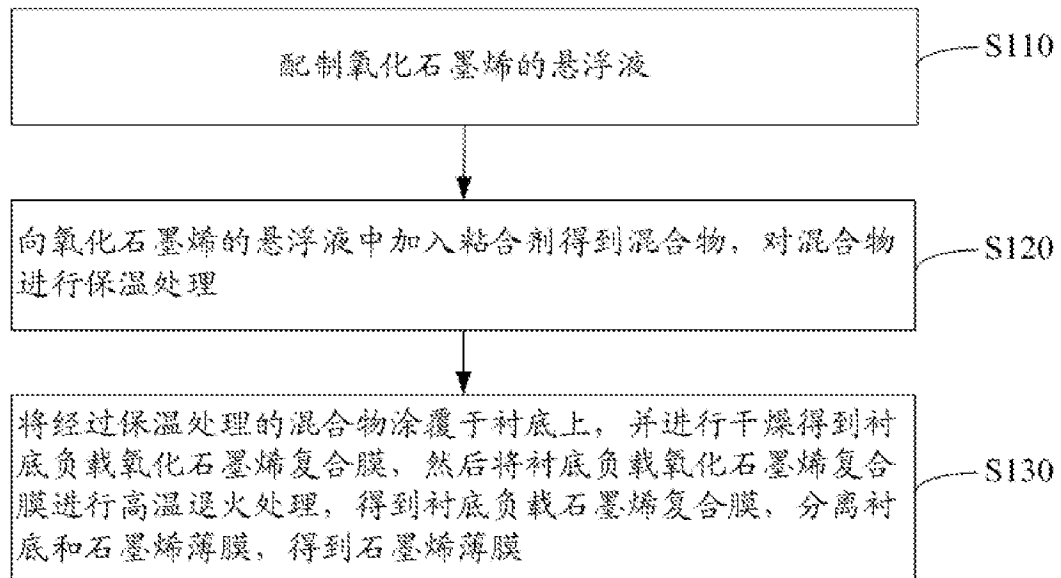


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/087825**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C01B 31/04 (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)

C01B 31/-

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, CNTXT, DWPI, SIPOABS, ISI OF WEB KNOWLEDGE: graphene, film, paper, adhesive, starch, dextrin, polyvinyl alcohol, PVA, carboxymethyl cellulose

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104129780 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 05 November 2014 (05.11.2014), claims 1-10	1-10
X	CN 103184425 A (WUXI GRAPHENE FILM CO., LTD.), 03 July 2013 (03.07.2013), claim 9	10
Y	CN 103265714 A (XI'AN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 28 August 2013 (28.08.2013), claim 1	1-9
Y	CN 103632771 A (SUZHOU RUIBANG PLASTIC CO., LTD.), 12 March 2014 (12.03.2014), claim 1	1-9
X	CI, Jihao, "Polyvinyl Alcohol/Graphene Oxide Preparation and Property of Composite Films of Structure Research", WANFANG DATA, 30 October 2013 (30.10.2013), pages 10-12	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
04 November 2015 (04.11.2015)Date of mailing of the international search report
17 November 2015 (17.11.2015)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) 62019451Authorized officer
LI, Yinghui
Telephone No.: (86-10) **62084694**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/087825

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104129780 A	05 November 2014	None	
CN 103184425 A	03 July 2013	None	
CN 103265714 A	28 August 2013	CN 103265714 B	22 April 2015
CN 103632771 A	12 March 2014	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/087825

A. 主题的分类

C01B 31/04(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)

C01B 31/-

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, CNTXT, DWPI, SIPOABS, ISI OF WEB KNOWLEDGE: 石墨烯, 膜, 纸, 粘合, 淀粉, 糊精, 聚乙烯醇, 羧甲基纤维素, graphene, film, paper, adhesive, starch, dextrin, polyvinyl alcohol, PVA, carboxymethyl cellulose

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 104129780 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2014年 11月 5日 (2014 - 11 - 05) 权利要求1-10	1-10
X	CN 103184425 A (无锡格菲电子薄膜科技有限公司) 2013年 7月 3日 (2013 - 07 - 03) 权利要求9	10
Y	CN 103265714 A (西安理工大学) 2013年 8月 28日 (2013 - 08 - 28) 权利要求1	1-9
Y	CN 103632771 A (苏州瑞邦塑胶有限公司) 2014年 3月 12日 (2014 - 03 - 12) 权利要求1	1-9
X	慈继豪. "聚乙烯醇/氧化石墨烯复合薄膜的制备及性能结构研究" 万方数据, 2013年 10月 30日 (2013 - 10 - 30), 第10-12页	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

2015年 11月 4日

国际检索报告邮寄日期

2015年 11月 17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)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

李应会

电话号码 (86-10)62084694

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2015/087825

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	104129780	A	2014年 11月 5日	无	
CN	103184425	A	2013年 7月 3日	无	
CN	103265714	A	2013年 8月 28日	CN 103265714	B 2015年 4月 22日
CN	103632771	A	2014年 3月 12日	无	

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)