(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
2015 年 12 月 10 日 (10.12.2015)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2015/184843 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 3/04 (2006.01) *C08J 7/12* (2006.01)
C01B 3/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/072176

(22) 国际申请日: 2015 年 2 月 3 日 (03.02.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201410244717.0 2014 年 6 月 4 日 (04.06.2014) CN

(71) 申请人: **苏州高通新材料科技有限公司 (SUZHOU GRAPHENE-TECH CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国江苏省苏州市工业园区星湖街 218 号生物纳米园 A4 栋 112, Jiangsu 215125 (CN)。

(72) 发明人: **蒋永华 (JIANG, Yonghua)**; 中国江苏省苏州市工业园区星湖街 218 号生物纳米园 A4 栋 112, Jiangsu 215125 (CN)。 **栗建民 (LI, Jianmin)**; 中国江苏省苏州市工业园区星湖街 218 号生物纳米园 A4 栋 112, Jiangsu 215125 (CN)。 **郝建东 (HAO, Jiandong)**; 中国江苏省苏州市工业园区星湖街 218 号生物纳米园 A4 栋 112, Jiangsu 215125 (CN)。

(74) 代理人: **北京市柳沈律师事务所 (LIU, SHEN & ASSOCIATES)**; 中国北京市海淀区彩和坊路 10 号 1 号楼 10 层, Beijing 100080 (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**: METHOD FOR PREPARING SULFONATED GRAPHENE FROM ORGANIC MATERIAL AND SULFONATED GRAPHENE

(54) **发明名称** : 从有机材料制备磺化石墨烯的方法以及磺化石墨烯

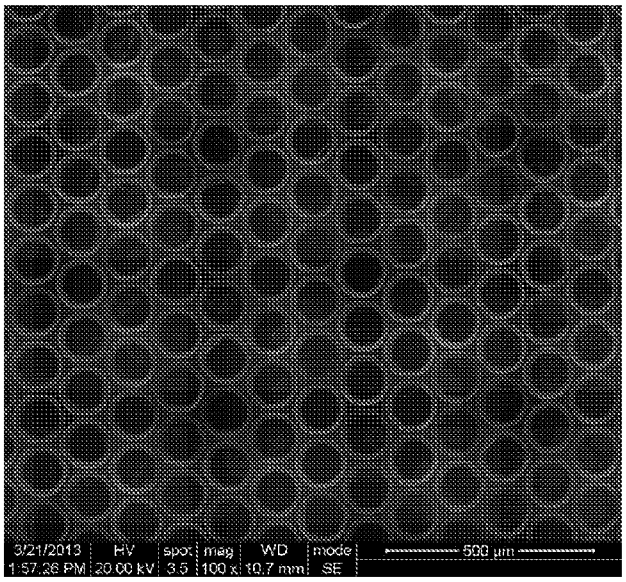


图 1 /Fig.1

(57) **Abstract**: The present invention relates to a method for preparing a sulfonated graphene from an organic material and to the sulfonated graphene prepared therefrom. The method comprises the following steps: a first contact step: a reaction medium containing oxidative sulfonating agent is allowed to come into contact with the organic macromolecular material at a first temperature; and, a second contact step: when the first contact step is completed, in same reaction medium, the reaction temperature is increased to a second temperature to allow for continued reaction, thus producing the sulfonated graphene.

(57) **摘要**: 本发明涉及一种从有机材料制备磺化石墨烯的方法以及由其制备的磺化石墨烯，所述方法包括以下步骤：第一接触步骤：在第一温度使含有氧化性磺化剂的反应介质与所述有机高分子材料接触；和第二接触步骤：在第一接触步骤结束后，在同一反应介质中，将反应温度升高至第二温度使其继续反应，从而获得所述磺化石墨烯。

WO 2015/184843 A1

根据细则 4.17 的声明:

— 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则 4.17(iii))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

从有机材料制备磺化石墨烯的方法以及磺化石墨烯

技术领域

本发明涉及石墨烯的制备方法，具体地涉及从有机材料尤其是有机高分子材料或者有机小分子材料如烃类制备磺化石墨烯的方法，以及磺化石墨烯。

背景技术

现有生产石墨烯及氧化石墨烯的技术主要有：化学气相沉积法(CVD)，氧化还原法及其他方法。现有技术中生产氧化石墨烯时，往往以石墨或者石墨烯产品作为起始原料进行生产，产量小，成本高，污染重，产品质量低，产物的性状不易控制。例如现有方法生产石墨烯的不足与缺陷是：CVD 法生产过程要求严格，成本高；氧化还原法：工艺复杂，需要用到重金属离子。磺化石墨烯作为功能化石墨烯中的重要的一种，越来越多地用于各种石墨烯应用中。本领域中仍然需要规模化制备磺化石墨烯的新方法，同时对于性质均一的磺化石墨烯也存在大量的需求。

发明内容

本发明提供一种新的制备磺化石墨烯的方法，以及由该方法制备的磺化石墨烯。

具体地，本发明包含以下内容：

实施方式 1. 一种从有机材料制备磺化石墨烯的方法，所述方法包括以下步骤：

第一接触步骤：在第一温度使含有氧化性磺化剂的反应介质与所述有机材料接触；和

第二接触步骤：在第一接触步骤结束后，在同一反应介质中，将反应温度升高至第二温度使其继续反应，从而获得所述磺化石墨烯。

实施方式 2. 实施方式 1 的方法，其中所述氧化性磺化剂选自：通式 R-SO_3H 的化合物，其中 R 选自 F、Cl、Br；H_2SO_4 与 HCl 的组合；H_2SO_4 与 HF 的组合；浓硫酸；发烟硫酸；及其组合，

优选地，其中所述氧化性磺化剂在所述反应介质中的浓度为高于98%。

实施方式3. 实施方式1的方法，其中所述第一温度为所述有机材料的熔融温度至低于所述反应介质的沸点，所述第二温度为所述反应介质的沸点以上；优选地，其中所述第一温度为40-130℃；所述第二温度为150-220℃。

实施方式4. 实施方式1的方法，其中所述第一接触步骤进行的时间为1小时至40小时；所述第二接触步骤进行的时间为1小时至40小时。

实施方式5. 实施方式1的方法，其中所述有机材料选自有机高分子材料和有机小分子材料，其中优选地，所述有机高分子材料选自：聚乙烯蜡、氯化聚乙烯、乙炔低聚物、聚乙炔、含卤族元素的聚炔烃如聚卤族炔、聚乙烯、聚氯乙烯、含卤族元素的聚烯烃如聚卤族烯；其中优选地，所述有机小分子材料选自 C_4-C_{30} 直链烃或带苯环结构的芳香烃。

实施方式6. 实施方式1的方法，其中所述有机材料的结晶度为：0-30%，或者20~40%，或者50~80%，或者60%~90%；所述有机材料的分子量为：50-50000，优选50至10000。

实施方式7. 实施方式1的方法，其中所述有机材料与反应介质的重量比为： 5:1至1:500，优选1:3至1:70。

实施方式8. 一种磺化石墨烯，其中所述磺化石墨烯带有磺酸基团，其特征在于，所述磺化石墨烯的碳/硫比为：12:1至1:1，优选10:1至2:1；更优选8:1至3:1，最优选6:1至3:1。

实施方式9. 实施方式8的磺化石墨烯，其中所述磺化石墨烯的片径（材料的平面直径）为大于10微米，优选大于50微米，更优选大于或等于100微米至小于1000微米；厚度为0.5至100纳米，优选1至50纳米，优选1至10纳米；优选地，所述磺化石墨烯的厚度（材料平面法向方向的距离）均一度超过90%；优选地，所述磺化石墨烯的片径均一度超过90%。

实施方式10. 实施方式8或9的磺化石墨烯在透明导电电极、导热材料、超级电容、晶体管、燃料电池、集成电路、太阳能电池、生物负载、络合剂、复合材料、螯合剂、水性涂料、水性润滑、移动设备、航空航天材料、油墨或感光元件中的用途。

附图说明

图1和图2分别是本发明制备的磺化石墨烯的扫描电镜图像，其表明了

本发明的方法制备的磺化石墨烯粉末的优点。

具体实施方式

定义

有机材料：又称为有机物质，其具有本领域技术人员一般理解的含义。它们的组成元素不多，主要是碳和氢，还任选地包括其它元素比如氧或氮等，相对分子质量小的可为几十，大的可高达几百万。有机材料包括有机高分子材料和有机小分子材料。有机高分子材料是由一种或几种有机结构单元多次重复连接起来的化合物。通常的有机材料包括：聚烯烃（如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚二氯乙烯、聚丁烯、聚乙烯-辛烯共聚物、聚四氟乙烯）、聚炔烃（如聚乙炔）、聚酯（如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯）、聚醚（如聚苯醚）、聚醚醚酮、聚酰胺（如尼龙）、聚脲、丁烷、丁烯、己烷、辛烷、辛烯、苯等。

磺化石墨烯：一种类二维材料，与氧化石墨烯和石墨烯相似，以化学键连有磺酸或磺酸根官能团的碳材料。在本发明中，术语“磺化石墨烯”、“磺化的碳材料”或“含有磺酸根官能团的碳材料”之间具有类似的含义，可以互换使用。本发明的申请人发现，本发明的磺化石墨烯仍保持石墨的层状结构，但在每一层的石墨烯单片上引入了许多磺酸根官能团。这些磺酸根官能团的引入使得单一的石墨烯结构变得复杂，引入了亲水性，使得这样的磺化石墨烯在各种应用中带来石墨烯的优良性质的同时还提高了易用性。在本发明的磺化石墨烯的层状结构中，其层状结构的厚度可以为 1-300 纳米，优选为 1-200 纳米，例如 1-100 纳米，例如 1-50 纳米，例如 1-40 纳米，例如 1-30 纳米，例如 3-20 纳米，例如 3-15 纳米，例如 5-10 纳米。

氧化性磺化剂：具有氧化性的磺化剂。所述氧化性磺化剂中的氧化性和磺化性可以分别由不同的物质提供，例如，一种物质提供氧化性，一种物质提供磺化性。通常的氧化性磺化剂选自：通式 R-SO_3H 的化合物，其中 R 选自 F、Cl、Br；H_2SO_4 与 HCl 的组合；H_2SO_4 与 HF 的组合；浓硫酸；发烟硫酸；SO_3；及其组合。

反应介质：在本申请中，反应介质主要指的是氧化性磺化剂和任选的溶剂的组合。其中所述溶剂可以为有机溶剂如氯甲烷、乙醇，也可以为无机溶剂如氯化氢。

熔融温度：本申请所述的熔融温度是指本申请使用的有机材料在与本申请所述的反应介质接触时的熔点、Tg（玻璃化转变温度）、或者熔程。换句话说，当在本申请中提及熔融温度、熔点、Tg（玻璃化转变温度）、或者熔程时，是指在该有机材料与所述反应介质接触时，该有机材料处于无定形状态的最低温度或温度范围。

磺化石墨烯的片径：是指该磺化石墨烯材料的平面直径。

磺化石墨烯的厚度：是指该磺化石墨烯材料平面法向方向的距离。

均一度：定义片径及厚度范围内的密度分布，因此均一度存在两种指数，一个是片径均一度和厚度均一度，当然对于一个产品来说，这个片径均一度和厚度均一度常常是一致的，或者说是相同的。均一度的计算方法如下：将片径和厚度按尺寸划分为 10 个区间，以片径为例，制备的产物在 1-100 微米都有分布，按每 10 微米为一个区间，分布的极值即为均一度，如制备的样品在 70-80 微米占制备产品密度分布的 80%，可以说该批产品直径为 70-80 微米，均一度为 80%。

第一方面

本发明的第一方面涉及一种从有机材料制备磺化石墨烯的方法，所述方法包括以下步骤：

第一接触步骤：在第一温度使含有氧化性磺化剂的反应介质与所述有机材料接触；和

第二接触步骤：在第一接触步骤结束后，将整个体系的温度升高至第二温度使其继续反应，从而获得所述磺化石墨烯。在优选的实施方式中，本发明的方法是在同一反应介质中进行的。

在本发明方法的第一接触步骤中，第一温度优选为高于有机材料的熔点，此时，有机材料处于无定形的熔融状态（如果有机材料以溶液形式存在于反应介质中时，也将其认为是无定形状态），有机材料在该状态下被氧化成碳材料如具有一定尺寸的块状碳或者石墨烯的雏形，有少量的碳被磺化。由于这种第一步骤中形成的碳材料是从无定形状态的有机材料形成的，所以该碳材料本身非常疏松，比如当是块状碳材料状态时，它的石墨烯层的层数较少。

在本发明方法的第二接触步骤中，第二温度优选为反应介质的沸点或更

高，此时，在第一步骤中形成的碳材料被磺化，并且由于反应温度比较高，反应速度快，磺化也会发生于形成的碳材料如石墨或石墨烯的片层之间，在这种情况下，就形成了磺化石墨烯产品。

如果仅使用一步接触，那么往往不能达到本发明的目的，不能获得均一度高的磺化石墨烯产品。

在本发明中使用的有机材料选自有机高分子材料和有机小分子材料，其中优选地，所述有机高分子材料选自：聚乙烯蜡、氯化聚乙烯、乙炔低聚物、聚乙炔、聚卤族炔(含卤族元素的聚炔烃)、聚乙烯、聚氯乙烯、聚卤族烯（含卤族元素的聚烯烃）；其中优选地，所述有机小分子材料选自 C_4 至 C_{50} 直链烃或芳香烃，例如 C_8-C_{30} 直链烃，C_4 至 C_{50} 烯烃或炔烃，苯或芘或菲。所述有机高分子材料的分子量可以为 200 至 50000，例如 500 至 40000，例如 1000 至 30000，例如 2000 至 20000，例如 3000 至 15000，例如 4000 至 12000，例如 5000 至 11000，例如 6000 至 10000，例如 7000 至 9000，例如 8000 至 8500。分子量在 3000 至 10000 之间的聚乙烯蜡是特别合适的，这是因为这样的聚乙烯蜡的熔点在 90 至 110℃之间，在操作上特别适合，并且原料来源广泛。所述有机小分子材料优选为烃类化合物，例如烯烃或炔烃或芳香烃，优选 C_4 至 C_{50} 直链烃，例如 C_4 至 C_{50} 烷烃、烯烃或炔烃，其中所述的范围 C_4 至 C_{50} 包含端点，并且涵盖其中的所有子范围，例如 C_5 至 C_{40}、C_6 至 C_{45}、C_8 至 C_{30}、C_{10} 至 C_{25}、C_{12} 至 C_{20}、或 C_{14} 至 C_{18}。所述有机小分子材料的分子量范围可以为 50 至 800，例如 80 至 700，例如 100 至 500，例如 150 至 300，例如 200 至 250。如所定义的，所述有机小分子材料中仍然可以包含除碳和氢之外的原子，例如氧、氮、硫等，但是优选所述小分子材料中仅含有氮原子作为杂原子，更优选不含有杂原子。

在一种实施方式中，第一接触步骤中使用的第一温度为所述有机材料的熔融温度至低于所述反应介质的沸点，所述第二温度为所述反应介质的沸点以上。第一温度的选择取决于有机材料的熔融温度、反应介质的沸点和所期望的反应速度等因素。在优选的实施方式中，第一反应温度处于有机材料的熔融温度和反应介质的沸点之间。选择这样的第一温度这是为了使有机材料处于无定形状态，使得容易形成疏松的碳材料用于第二接触步骤中的进一步磺化和分层，并且获得合适的反应速度，不会导致反应过于激烈而产生安全问题。在条件允许下，如果需要反应速度较快，那么优选使用较高的反应温

度。一般而言，对于有机小分子材料而言，第一温度可以选择得比较低，例如为小于100℃，例如小于90℃，例如小于80℃，例如小于70℃，例如小于60℃，例如小于50℃，常常为在小于40℃，或者更低的温度例如小于35℃，小于30℃，小于20℃，小于15℃，小于10℃，小于5℃，甚至是小于0℃。

对于有机高分子材料而言，由于其熔融温度常常会比较高，因此第一温度可以选择得比较高一些。在一种实施方式中，所述第一温度为40-140℃，例如45℃至130℃，例如50℃至125℃，例如55℃至120℃，例如60℃至115℃，例如65℃至110℃，例如70℃至105℃，例如65℃至100℃，例如75℃至95℃，例如80℃至90℃。

在本发明的方法的一种实施方式中，所述第二温度为所述反应介质的沸点以上。第二反应温度优选为反应介质的沸点或者更高的温度。这样选择第二温度使得在第二接触步骤中形成性质均一的分层的磺化石墨烯片。对于温度的上限而言没有限制，但是应该使反应满足安全生产的要求。在本发明所用的反应介质中，所述氧化性磺化剂在反应介质中的浓度为高于98%，更优选为高于或等于99%，最优选为100%(即所述反应介质即为氧化性磺化剂)。本发明中使用的氧化性磺化剂中，氯磺酸的沸点为151℃，氟磺酸的沸点为163.5℃，硫酸的沸点为338℃。在具有高含量的氧化性磺化剂的条件下，反应介质的沸点接近于该氧化性磺化剂的沸点。但是介质的沸点可能由于反应介质中溶解了溶质或者使用混合的氧化性磺化剂而发生一定的变化。在具体的实施方式中，所述第二温度为150-220℃，例如155-215℃，例如160-210℃，例如165-205℃，例如170-200℃，例如175-195℃，例如180-190℃。

在本发明的实施方式中，反应介质的沸点优选高于有机材料的熔融温度，或者说，有机材料的熔融温度低于反应介质的沸点。在优选的实施方式中，反应介质的沸点高于有机材料的熔融温度10℃以上，优选20℃以上，优选30℃以上，优选40℃以上。反应介质的沸点和有机材料的熔融温度之间的差较大时，可以将第一接触步骤和第二接触步骤容易地通过反应温度区分开，有利于反应的控制。

一般而言，本发明的方法在常压下进行，因此，除非有相反的明确指出，否则，本发明中所述的熔融温度和沸点等都是对于在常压下测得的值而言的。当然本发明也预期，本发明的方法能够在高压下进行，或者在真空（例如压力为1kPa，5kPa，10kPa，20kPa，50kPa等）的条件下进行。在高压下

进行时，第二接触步骤的第二温度可以根据反应的情况和需要适当提高。在真空下进行时，第二接触步骤的第二温度可以根据反应的情况和需要适当降低。类似地，在非大气压下进行第一接触步骤时，第一温度也可以根据情况进行变动。

在本发明中，对于第一接触步骤和第二接触步骤的时间没有特别的限制，只要能够实现本发明的目的即可。一般情况下，第一接触步骤进行的时间为 1 小时至 40 小时；第二接触步骤进行的时间为 1 小时至 40 小时。其中该范围 1 至 40 小时涵盖 1 至 40 小时之间的任何值和子范围，例如 2 至 35 小时，3 至 30 小时，4 至 28 小时，5 至 25 小时，6 至 20 小时，7 至 18 小时，8 至 16 小时，9 至 12 小时，10 至 11 小时等等。

本发明使用的有机材料在常温常压下可以具有一定的结晶度。在具体的实施方式中，所述有机材料的结晶度为：0-90%，例如 0-30%，或者 20~40%，或者 50~80%，或者 60%~90%。在优选的实施方式中，本发明的有机材料的结晶度为 0-30%，或 0 至 15%，或者 0-10%，或者 0 至 5%。本发明人发现，有机材料在低结晶度的条件下更加有利于在熔融温度以上迅速达到无定形熔融状态，从而有利于形成疏松的碳材料。高结晶度的材料如果没有及时转变成熔融的无定形状态，可能会由于表面材料的碳化而形成对内部材料的保护层，使得有机材料在第一接触步骤中不能够被完全碳化。

通过本发明的方法制备的磺化石墨烯的厚度为 0.5 至 300 纳米，例如 1 至 200 纳米，例如 0.5 至 100 纳米，优选 1 至 50 纳米，例如 1 至 20 纳米，优选 1 至 10 纳米。可以通过调节反应介质（或者说其中的氧化性磺化剂例如氯磺酸或氟磺酸）和有机材料的配比控制生产的磺化石墨烯的厚度。一般情况下，所述有机材料与反应介质的重量比为：1:1 至 1:500，优选 1:2 至 1:200，例如 1:3 至 1:100，例如 1:5 至 1:90，例如 1:10 至 1:80，例如 1:20 至 1:70，例如 1:30 至 1:60，例如 1:40 至 1:50。一般情况下，本发明的方法以氧化性磺化剂在第一接触步骤和第二接触步骤中都过量的量进行。本申请的申请人出乎意料地发现，原料的配比中，反应介质（或者氧化性磺化剂）的比例越高，也即反应介质（或者氧化性磺化剂）的量越高，得到的磺化石墨烯的厚度越低。在优选的实施方式中，当反应介质（或者氧化性磺化剂）的量为有机材料的 60 倍以上时，可以得到厚度为 1-2nm 的磺化石墨烯，这对应于 1 至 2 层磺化石墨烯层的厚度。考虑到成本问题，反应介质（或者氧化性磺化

剂）的使用量一般为有机材料的 100 倍以下。在优选的实施方式中，当反应介质（或者氧化性磺化剂）的量为有机材料的 30 倍至低于 60 倍时，可以得到厚度为 3-5nm 的磺化石墨烯。在优选的实施方式中，当反应介质（或者氧化性磺化剂）的量为有机材料的20倍至低于30倍时，可以得到厚度为 5-10nm 的磺化石墨烯。在优选的实施方式中，当反应介质（或者氧化性磺化剂）的量为有机材料的 10 倍至低于 20 倍时，可以得到厚度为 10-20nm 的磺化石墨烯。

由于本发明的方法在溶液或者熔融的均匀状态下进行，整个反应过程在反应介质的帮助下是均一的，因此，获得的磺化石墨烯产品的均一度很高。通常本发明的磺化石墨烯的均一度超过 50%，优选超过 60%，甚至是超过 70%，甚至是超过 80%，甚至是超过 90%，最优选超过 91%。在本申请中，没有特别指明的情况下，均一度的描述既指代厚度均一度，也指代片径均一度。

有机材料的结晶度越低，反应介质与有机材料比例越高，反应过程控制越精细，最终产品的均一度越高。

均一度较高的磺化石墨烯在应用中尤其是表现出很强的实用性。例如，当将本发明的磺化石墨烯应用于对高分子材料如环氧树脂进行增强时，能够在基本上不降低高分子材料的拉伸强度的情况下，明显改善弯曲强度和冲击强度。

通过本发明的方法制备的磺化石墨烯的片径一般为大于或等于 10 微米至小于或等于 1000 微米，例如大于或等于 50 微米，大于或等于 100 微米，大于或等于 300 微米。申请人出乎意料地发现，通过选择有机材料的分子量的大小可以控制磺化石墨烯的片径。具体地，有机材料的分子量越高，得到的磺化石墨烯的片径就越大，反之亦然。更具体地，当有机材料的分子量为 8000 以上时，得到的磺化石墨烯的片径为 90-120μm。当有机材料的分子量为 5000 至低于 8000 时，得到的磺化石墨烯的片径为 80-100μm。当有机材料的分子量为 3000 至低于 5000 时，得到的磺化石墨烯的片径为 60-90μm。当有机材料的分子量为 2000 至低于 3000 时，得到的磺化石墨烯的片径为 50-80μm。当使用更小的分子量的有机材料，甚至是使用有机小分子材料时，得到的磺化石墨烯的片径为 20-50μm。

通过本发明的方法制备的磺化石墨烯的碳/硫比(碳硫比)为: 12:1 至 1:1，

优选 10:1 至 2:1；更优选 8:1 至 3:1，最优选 6:1 至 3:1。本发明中所用的术语碳硫比(或碳/硫比)是指得到的磺化石墨烯中碳原子的个数与硫原子的个数的比例，也是摩尔比。一般来说，通过控制第一、第二接触步骤的温度和反应时间可以控制磺化石墨烯的碳硫比。具体地，接触步骤的时间越长，磺化石墨烯的硫含量越高，反之亦然。还具体地，反应温度越高，得到的磺化石墨烯的碳硫比也越低，也即硫含量越高，反之亦然。但是优选本发明的磺化石墨烯的碳硫比为高于 3:1 和低于 120:1，也即硫原子的数量少于或等于碳原子数量的三分之一但是大于或等于碳原子数量的 120 分之一。碳硫比反映的是磺化石墨烯中连接的磺酸基团的量。当硫原子的含量较高时，石墨烯的水溶性较高，铜离子络合效率也较高，反之亦然。本发明的方法获得的磺化石墨烯的水溶性可以为约 2.0wt%至约 30wt%，铜离子络合量可以为约 0.30 至 5 g/g。例如，当碳硫比为 6/1 时，得到的石墨烯的水溶性可以为高达约 27wt%，铜离子络合量可以达到约 4.85g/g；当碳硫比为 12/1 时，得到的石墨烯的水溶性可以为高达约 15wt%，铜离子络合量可以达到约 2.15g/g；当碳硫比为 30/1 时，得到的石墨烯的水溶性为约 8wt%，铜离子络合量为约 1.02g/g；当碳硫比为 60/1 时，得到的石墨烯的水溶性为约 3.2wt%，铜离子络合量可以达到 0.60g/g；当碳硫比为 120/1 时，得到的石墨烯的水溶性为约 2.0wt%，铜离子络合量为约 0.35g/g。然而，当硫含量过高，硫原子的比例超过碳原子数目的 1/3 时，得到的磺化石墨烯产品中石墨烯的结构被破坏比较严重，这可能会导致磺化石墨烯在应用中的功效劣化。当硫含量过低，石墨烯的水溶性会降低，此时可能会降低石墨烯在应用中的使用量，同样导致不能达到理想的应用性能。另外，对于磺化石墨烯中的碳硫比，可以通过将得到的磺化石墨烯产品经过高温处理，例如 300℃或 350℃的氮气氛保护炉处理一段时间例如 15 分钟至 8 小时例如 30 分钟、1 小时、4 个半小时、8 小时等来调整该碳硫比。一般情况下，在该处理中，水温越高，处理时间越长，硫原子的比例下降得越多，反之亦然。

第二方面

本发明的第二方面涉及一种磺化石墨烯产品，其中所述磺化石墨烯带有磺酸基团，其特征在于，所述磺化石墨烯的碳/硫比为：12:1 至 1:1，优选 10:1 至 2:1；更优选 8:1 至 3:1，最优选 6:1 至 3:1。本发明中所用的术语碳硫比是

指得到的磺化石墨烯中碳原子的个数与硫原子的个数的比例，也是摩尔比。

碳硫比反映的是磺化石墨烯中连接的磺酸基团的量。当硫原子的含量较高时，石墨烯的水溶性较高，铜离子络合效率也较高，反之亦然。本发明的方法获得的磺化石墨烯的水溶性可以为约 2.0wt%至约 25wt%，铜离子络合量可以为约 0.30 至 5 g/g。例如，当硫原子与碳原子的比例为 1/6 时，得到的石墨烯的水溶性可以为高达约 21wt%，铜离子络合量可以达到约 4.85g/g；当硫原子与碳原子的比例为 1/12 时，得到的石墨烯的水溶性可以为高达约 15wt%，铜离子络合量可以达到约 2.15g/g；当硫原子与碳原子的比例为 1/30 时，得到的石墨烯的水溶性为约 8wt%，铜离子络合量为约 1.02g/g；当硫原子与碳原子的比例为 1/60 时，得到的石墨烯的水溶性为约 3.2wt%，铜离子络合量可以达到 0.60g/g；当硫原子与碳原子的比例为 1/120 时，得到的石墨烯的水溶性为约 2.0wt%，铜离子络合量为约 0.35g/g。然而，当硫含量过高，硫原子的比例超过碳原子数目的 1/3 时，得到的磺化石墨烯产品中石墨烯的结构被破坏比较严重，这可能会导致磺化石墨烯在应用中的性质劣化。当硫含量过低，石墨烯的水溶性会降低，此时可能会降低石墨烯在应用中的使用量，同样导致不能达到理想的应用性能。

在一种具体的实施方式中，本发明的磺化石墨烯的片径（材料的平面直径）为大于 10 微米，优选大于 50 微米，更优选大于或等于 100 微米至小于 1000 微米。在一种具体的实施方式中，本发明的磺化石墨烯的厚度为 0.5 至 100 纳米，优选 1 至 50 纳米，优选 1 至 10 纳米。在优选的实施方式中，所述磺化石墨烯的厚度（材料平面法向方向的距离）均一度超过 90%。在进一步优选的实施方式中，所述磺化石墨烯的片径均一度超过 90%。

图 1 和图 2 是本发明的实施例 2 制备的磺化石墨烯的扫描电镜图像，其表明了本发明的方法制备的磺化石墨烯粉末的以上所述的优点。具体的，从图上可以看出，该磺化石墨烯的片径为 50-100 微米，厚度为 1-2 纳米，厚度均一度为 95%，片径 80-90 微米均一度为 92%。

第三方面

本发明的第三方面涉及本发明的磺化石墨烯产品或者通过本发明的方法获得的磺化石墨烯的用途。本发明制备的磺化石墨烯产品可以用于已知的各种石墨烯应用中，并且不限于此。磺化石墨烯在材料应用范围很广。磺化

石墨烯是一种性能优异的新型碳材料，具有较高的比表面积和丰富的磺酸官能团。磺化石墨烯可以用来制备复合材料，包括聚合物类复合材料以及无机物类复合材料。目前来说，本发明的磺化石墨烯可以应用于透明导电电极、导热材料、超级电容、晶体管、燃料电池、集成电路、太阳能电池、生物负载、络合剂、复合材料、螯合剂、水性涂料、水性润滑、移动设备、航空航天材料、油墨或感光元件中。

本发明的实施例 14 示例了本发明的磺化石墨烯用于形成聚合物复合材料的一种用途。其中将本发明的磺化石墨烯与环氧树脂混合获得了增韧的环氧树脂，该增韧的树脂在拉伸强度基本保持不变的情况下，弯曲强度和冲击强度有了明显的改善，这一效果明显优于目前现有技术中的石墨烯或改性石墨烯的效果。

实施例

本申请的实施例中使用以下原料，其它的原料都是常规的，或者可以从市场上购得:

表 1

原料	来源	性质备注
十六烷	阿拉丁试剂（上海）有限公司，正十六烷	无色液体，熔点 18℃，沸点 287℃
分子量为 2000 的聚乙烯蜡	宁波孚美化工有限公司，PEW-5	分子量为 2000，蜡状固体，熔点为：96-99℃
分子量为 3000 的聚乙烯蜡	宁波孚美化工有限公司，PEW-7	分子量为 3000，蜡状固体，熔点为：98-102℃
分子量为 5000 的聚乙烯蜡	宁波孚美化工有限公司，PEW-8	分子量为 5000，蜡状固体，熔点为：102-106℃
分子量为 8000 的聚乙烯蜡	宁波孚美化工有限公司，PEW-9	分子量为 8000，蜡状固体，熔点为：106-110℃
分子量为 30000 的低密度聚乙烯	中国石化齐鲁石油化工公司，LLPE	分子量为 30000 低密度聚乙烯，性状白色颗粒，熔点为 127-129℃
分子量为 30000 的聚氯	中国石化齐鲁石油	分子量为 30000，白色粉末，

乙烯	化工公司，PVC	熔点为：163-167℃
发烟硫酸	天津渤海化工集团，发烟硫酸	浅棕色粘稠发烟液体
氯磺酸	天津渤海化工集团，氯磺酸	淡黄色的液体

测试方法

石墨烯（的表征）：一般而言，石墨烯可以通过X射线衍射、红外光谱、拉曼（Raman）光谱、透射电子显微镜（TEM）、扫描电子显微镜（SEM）、原子力显微镜（AFM）等方法来表征。在本申请中，磺化石墨烯主要是通过红外光谱、X射线衍射、拉曼光谱及原子力显微镜来表征，其中当红外光谱在1130 cm^{-1}和1400 cm^{-1}处存在吸收峰，X射线衍射谱在2θ=26°处有非晶包络峰，拉曼光谱在1360 cm^{-1}及1580 cm^{-1}出现D峰及G峰，原子力显微镜表征的产品呈二维形态，且厚度在1-20纳米时，表示产品为磺化石墨烯。

C/S比（碳硫比）：磺化石墨烯的碳硫比可以通过元素分析、XPS、球差校正电镜面扫等方法来测定，这些方法测定的结果是类似的。在本发明中，C/S比采用元素分析方法测得。

片径：磺化石墨烯的片径可以通过光学显微镜法如透射电镜法、SEM、AFM等方法测得。这些方法测定的结果是类似的。在本发明中，主要采用扫描电镜和原子力显微镜法测得。

厚度：磺化石墨烯的厚度可以通过AFM、光学显微镜、透射电镜法等方法测得。这些方法测定的结果是类似的。在本发明中，主要采用原子力显微镜法测得。

熔融温度（熔点、Tg、熔程）：本发明中材料的熔点(熔融温度)、Tg或者熔程通过熔点仪、DSC等方法、或者使用温度计测得。这些测量方法是本领域技术人员所熟知的。

沸点：本发明中材料的沸点可以使用温度计通过本领域技术人员通常使用的方法测得。

均一度：磺化石墨烯在厚度和片径方面的均一度可以基于以上测量的厚度和片径，通过以下步骤获得：将片径和厚度按尺寸划分，以片径为例，制备的产物在1-100微米都有分布，按每10微米为一个区间总共划分10个区

间，分布的极值即为均一度，如制备的样品在 70-80 微米占制备产品的 80%，可以说该批产品直径为 70-80 微米，均一度为 80%；另外以厚度为例，如果制备的产物在 0-10 纳米都有分布，按每 1 纳米为一个区间总共划分 10 个区间，分布的极值即为均一度，如制备的样品的厚度在 1-2 纳米占制备产品的 80%，可以说该批产品厚度为 1-2 纳米，均一度为 80%。

实施例 1

（十六烷，无色液体，熔点 18℃，沸点 287℃）

在通风橱中，向敞口的 2 升三颈玻璃反应器中，加入 600g 纯度为 99% 的氯磺酸作为反应介质，使用油浴将该反应器加热至 50℃，并保持该温度，加入 10 克十六烷，反应 3 小时，然后缓慢升温至 160℃，恒温反应 12 小时，将反应冷却，将反应器内容物过滤，并用去离子水清洗得到 9g 磺化石墨烯产物，为黄褐色粉末。磺化石墨烯的表征：用 XRD 及红外光谱表征发现：产物为含有磺酸基团的碳材料，其具有 XRD 在 2θ=26°处的包络峰和拉曼光谱碳材料明显的 G 和 D 特征峰；产物经测试发现：该磺化石墨烯片径为 10-20μm，在该范围内的片径均一度为 95%，厚度在 1-2nm，在该范围内的厚度均一度为 95%，碳硫比为 3:1。

实施例 2

（分子量为 3000 的聚乙烯蜡，蜡状固体，熔点为：98-102℃）

在通风橱中，向敞口的 2 升三颈玻璃反应器中，加入 600g 纯度为 99% 的氯磺酸作为反应介质，使用油浴将该反应器加热至 110℃，并保持该温度，加入 10 克分子量为 3000 的聚乙烯蜡，反应 4 小时，然后缓慢升温至 180℃，恒温反应 10 小时，将反应冷却，将反应器内容物过滤，并用去离子水清洗得到 15g 磺化石墨烯产物，为黄褐色粉末。磺化石墨烯的表征：用 XRD 及红外光谱表征发现：产物为含有磺酸基团的碳材料，其具有 XRD 在 2θ=26°处的包络峰和红外光谱碳材料在 1360 cm^{-1} 及 1580 cm^{-1} 明显的 D 和 G 特征峰；产物经测试发现：磺化石墨烯的片径为 80-90 微米，在该范围内的片径均一度为 92%，厚度为 1-2 纳米，在该范围内的厚度均一度为 95%，碳硫比为 6:1。

实施例 3

（分子量为 30000 低密度聚乙烯，白色颗粒，熔点为 127-129℃）

在通风橱中，向敞口的 2 升三颈玻璃反应器中，加入 600g 纯度为 99% 的氯磺酸作为反应介质，使用油浴将该反应器加热至 130℃，并保持该温度，加入 20 克分子量为 30000 的低密度聚乙烯，反应 4 小时，然后缓慢升温至 180℃，恒温反应 12 小时，将反应冷却，将反应器内容物过滤，并用去离子水清洗得到 15g 磺化石墨烯产物，为黄褐色粉末。磺化石墨烯的表征：用 XRD 及红外光谱表征发现：产物为含有磺酸基团的碳材料，其具有 XRD 在 2θ=26°处的包络峰和红外光谱碳材料在 1380 cm^{-1} 及 1530 cm^{-1} 明显的 D 和 G 特征峰；产物经测试发现：该磺化石墨烯片径为 90-100μm，在该范围内的片径均一度为 70%，厚度为 3-5nm，在该范围内的厚度均一度为 83%，碳硫比 12:1。

实施例 4

（分子量为 2000 的聚乙烯蜡，蜡状固体，熔点为：96-99℃）

在通风橱中，向敞口的 2 升三颈玻璃反应器中，加入 600g 纯度为 99% 的氯磺酸作为反应介质，使用油浴将该反应器加热至 100℃，并保持该温度，加入 20 克分子量为 2000 的聚乙烯蜡，反应 6 小时，然后缓慢升温至 180℃，恒温反应 12 小时，将反应冷却，将反应器内容物过滤，并用去离子水清洗得到 32g 磺化石墨烯产物，为黄褐色粉末。磺化石墨烯的表征：用 XRD 及红外光谱表征发现：产物为含有磺酸基团的碳材料，其具有 XRD 在 2θ=26°处的包络峰和红外光谱碳材料在 1380 cm^{-1} 及 1560 cm^{-1} 明显的 D 和 G 特征峰；产物经测试发现：该磺化石墨烯片径为 50-60μm，在该范围内的片径均一度为 90%，厚度在 3-5nm，在该范围内的厚度均一度为 90%，碳硫比为 6:1。

实施例 5

（分子量为 30000 的聚氯乙烯，白色粉末，熔点为 163-167℃）

在通风橱中，向敞口的 2 升三颈玻璃反应器中，加入 600g 纯度为 99% 的氟磺酸作为反应介质，使用油浴将该反应器加热至 120℃，并保持该温度，加入 15 克分子量为 50000 的聚氯乙烯，反应 6 小时，然后缓慢升温至 180℃，恒温反应 12 小时，将反应冷却，将反应器内容物过滤，并用去离子水清洗得到 12g 磺化石墨烯产物，为褐色粉末。磺化石墨烯的表征：用 XRD 及红

外光谱表征发现：产物为含有磺酸基团的碳材料，其具有 XRD 在 2θ=26°处的包络峰和红外光谱碳材料在 1350 cm^{-1} 及 1570 cm^{-1} 明显的 D 和 G 特征峰；产物经测试发现：该磺化石墨烯片径为 100-110μm，在该范围内的片径均一度为 65%，厚度为 3-5nm，在该范围内的厚度均一度为 75%，碳硫比 12:1。

实施例 6

（分子量为 30000 的聚氯乙烯，性状白色粉末，熔点为：163-167℃）

在通风橱中，向敞口的 2 升三颈玻璃反应器中，加入 600g 氯磺酸与发烟硫酸（氯磺酸与发烟硫酸体积比 2:1）作为反应介质，使用油浴将该反应器加热至 120℃，并保持该温度，加入 15 克分子量为 30000 的聚氯乙烯，反应 6 小时，然后缓慢升温至 180℃，恒温反应 12 小时，将反应冷却，将反应器内容物过滤，并用去离子水清洗得到 11g 磺化石墨烯产物，为褐色粉末。磺化石墨烯的表征：用 XRD 及红外光谱表征发现：产物为含有磺酸基团的碳材料，其具有 XRD 在 2θ=26°处的包络峰和红外光谱碳材料在 1360 cm^{-1} 及 1580 cm^{-1} 明显的 D 和 G 特征峰；产物经测试发现：该磺化石墨烯片径在 100-110μm，在该范围内的片径均一度为 52%，厚度为 3-6nm，在该范围内的厚度均一度为 60%，碳硫比为 18:1。

实施例 7

（分子量为 3000 的聚乙烯蜡，蜡状固体，熔点为：98-102℃）

在通风橱中，向敞口的 2 升三颈玻璃反应器中，加入 600g 纯度为 99% 的氟磺酸作为反应介质，使用油浴将该反应器加热至 110℃，并保持该温度，加入 10 克分子量为 3000 的聚乙烯蜡，反应 4 小时，然后缓慢升温至 180℃，恒温反应 10 小时，将反应冷却，将反应器内容物过滤，并用去离子水清洗得到 15g 磺化石墨烯产物，为黄褐色粉末。磺化石墨烯的表征：用 XRD 及红外光谱表征发现：产物为含有磺酸基团的碳材料，其具有 XRD 在 2θ=26°处的包络峰和红外光谱碳材料在 1360 cm^{-1} 及 1580 cm^{-1} 明显的 D 和 G 特征峰；产物经测试发现：磺化石墨烯的片径为 80-90 微米，在该范围内的片径均一度为 90%，厚度为 1-2 纳米，在该范围内的厚度均一度为 94%，碳硫比 6:1。

对比例 8

在通风橱中，向敞口的 2 升三颈玻璃反应器中，加入 600g 纯度为 99% 的氯磺酸作为反应介质，使用油浴将该反应器加热至 100℃，并保持该温度，加入 20 克分子量为 5000 的聚乙烯蜡，反应 6 小时，将反应冷却，将反应器内容物过滤，并用去离子水清洗得到 25g 黑色粉末。用 XRD 及红外光谱表征发现：产物为含有磺酸基团的碳材料及聚乙烯蜡的混合物；

在通风橱中，向敞口的 2 升三颈玻璃反应器中，加入 600g 纯度为 96% 的浓硫酸作为反应介质，使用油浴将该反应器加热至 130℃，并保持该温度，加入 20g 以上得到的黑色粉末，反应 12 小时，将反应冷却，将反应器内容物过滤，并用去离子水清洗得到黑色粉末。该黑色粉末具有 XRD 在 2θ=26° 处的碳材料包络峰和 2θ=21°和 2θ=24°处聚乙烯的结晶峰。

对比例 9（第一反应温度不够高的情况）

（分子量为 3000 的聚乙烯蜡，性状是蜡状固体，熔点为 98-102℃）

在通风橱中，向敞口的 2 升三颈玻璃反应器中，加入 600g 纯度为 99% 的氯磺酸作为反应介质，使用油浴将该反应器加热至 70℃，并保持该温度，加入 10 克分子量为 3000 的聚乙烯蜡，反应 4 小时，然后缓慢升温至 180℃，恒温反应 10 小时，将反应冷却，将反应器内容物过滤，并用去离子水清洗得到 12g 黑色块状物质。黑色块状物质具有 XRD 在 2θ=26°处的碳材料包络峰和 2θ=21°和 2θ=24°处聚乙烯的结晶峰。

对比例 10（第二反应温度不够高的情况）

（分子量为 3000 的聚乙烯蜡，性状为蜡状固体，熔点为 98-102℃）

在通风橱中，向敞口的 2 升三颈玻璃反应器中，加入 600g 纯度为 99% 的氯磺酸作为反应介质，使用油浴将该反应器加热至 110℃，并保持该温度，加入 10 克分子量为 3000 的聚乙烯蜡，反应 4 小时，然后缓慢升温至 140℃，恒温反应 10 小时，将反应冷却，将反应器内容物过滤，并用去离子水清洗得到 13g 磺化石墨烯产物，为褐色粉末。用 XRD 及红外光谱表征发现：产物为含有磺酸基团的碳材料，其具有 XRD 在 2θ=26°处的包络峰和红外光谱碳材料在 1360 cm^{-1} 及 1580 cm^{-1} 明显的 D 和 G 特征峰；产物经测试发现：该磺化石墨烯片径在 80-90μm，在该范围内的片径均一度为 75%，厚度在 1-15nm，在该范围内的厚度均一度为 85%，碳硫比为 8.3:1。

对比例 11（仅使用第一接触步骤的情况）

（分子量为 3000 的聚乙烯蜡，性状为蜡状固体，熔点为 98-102℃）

在通风橱中，向敞口的 2 升三颈玻璃反应器中，加入 600g 纯度为 99% 的氯磺酸作为反应介质，使用油浴将该反应器加热至 110℃，并保持该温度，加入 10 克分子量为 3000 的聚乙烯蜡，反应 14 小时，将反应冷却，将反应器内容物过滤，并用去离子水清洗（100ml*3）得到 12g 黑色粉末。用 XRD 及红外光谱表征发现: 产物为含有磺酸基团的碳材料，其具有 XRD 在 2θ=26° 处的包络峰和红外光谱碳材料在 1360 cm^{-1} 及 1580 cm^{-1} 明显的 D 和 G 特征峰; 产物经测试发现：该磺化石墨烯片径在 80-90μm，在该范围内的片径均一度为 60%，厚度在 1-20nm，在该范围内的厚度均一度为 70%，碳硫比为 9.8:1。

对比例 12（仅使用第二接触步骤的情况）

申请人也使用分子量为 3000 的聚乙烯蜡，将其直接添加到加热至 160℃ 的氯磺酸中进行反应，但是反应太快，可能发生爆炸，因此不建议直接将有机物放入沸点以上的强酸反应介质中进行反应。

实施例 13

重复实施例 4 的试验，所不同的是，调节氯磺酸和有机材料的配比，以期发现原料的配比与磺化石墨烯的厚度之间的关系。得到的试验结果如下表所示:

表 2

配比	60:1	30:1	20:1	10:1
厚度	1-2nm	3-5nm	5-10nm	10-20nm

从以上结果可以看出，氯磺酸与有机材料的比例越高，得到的磺化石墨烯的厚度越薄，反之，氯磺酸与有机材料的比例越低，得到的磺化石墨烯的厚度越厚。

实施例 14

重复实施例 4 的试验，所不同的是，使用具有不同分子量的聚乙烯蜡，以期发现有机材料的分子量与得到的磺化石墨烯的片径之间的关系。得到的

试验结果如下表所示:

表 3

有机材料分子量	2000	3000	5000	8000
片径	50-80μm	60-90μm	80-100μm	90-120μm

从以上结果可以看出，有机材料的分子量越高，得到的磺化石墨烯的片径越大，反之，有机材料的分子量越低，得到的磺化石墨烯的片径越小。

实施例 15（关于 C/S 比的应用性能实施例）

使用实施例 2 中的产物在通氮气保护情况下经 300℃、350℃高温处理 0.5h 碳硫比分别为 12:1 和 60:1，在通氮气保护下产物经 300℃高温 2 小时，得到碳硫比为 30:1 的产物、经 350℃处理 6 小时得碳硫比为 120: 1 的产物。然后进行水溶性以及铜离子络合效率试验。

表 4 不同碳硫比磺化石墨烯的水溶性及铜离子络合效率

性能 / 比例	**120/1**	**60/1**	**30/1**	**12/1**	**6/1**
水溶性（wt%）	2.0	3.2	8	15	21
铜离子络合量 (g/g)	0.35	0.60	1.02	2.15	4.85

现在市售常用络合剂 EDTA 对铜离子的络合能力为 0.1-0.15g/g。从以上的数据可以看出，本发明的方法获得的磺化石墨烯的水溶性高，并且具有很高的铜离子络合能力。从磺酸根含量来说，当磺酸根中硫含量与碳含量比值越高，产物的水溶性达到越好，同时对于金属离子络合而言，磺酸根含量越高，络合能力越好。

实施例 16 （关于均一度的应用性能实施例）

取以上实施例 2 中的样品 3.75g（均一度为 92%），将其与 500g 环氧树脂（市售，巴陵石化）在不锈钢模具中匀质浇铸，得到的增韧的环氧树脂。

根据国家标准 GB/T1447-2005 和 GB1449- 2005 分别进行切割并铣到规定的形状和尺寸，在 Instron3369 万能试验机上测试未添加的环氧树脂以及得到的增韧的环氧树脂拉伸强度、弯曲强度、冲击强度，所得的性能数据比较

如下（所有的数据都是测试五组数据的平均值），如表 5 所示：

表 5 不同样品的力学性能

树脂种类	拉伸强度（Mpa）	弯曲强度（Mpa）	冲击强度（KJ/m^2）
环氧树脂空白样	45.9±5.0	140±10	16.36±0.50
增韧的环氧树脂	44.3±2.5	220±6	34.67±0.63

从表 5 的性能对比可知：由于本发明的方法获得的磺化石墨烯具有较高的均一度，在拉伸强度基本保持不变的情况下，弯曲强度和冲击强度有了明显的改善。

权 利 要 求 书

1. 一种从有机材料制备磺化石墨烯的方法，所述方法包括以下步骤：

第一接触步骤：在第一温度使含有氧化性磺化剂的反应介质与所述有机材料接触；和

第二接触步骤：在第一接触步骤结束后，在同一反应介质中，将反应温度升高至第二温度使其继续反应，从而获得所述磺化石墨烯。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述氧化性磺化剂选自：通式 R-SO_3H 的化合物，其中 R 选自 F、Cl、Br；H_2SO_4 与 HCl 的组合；H_2SO_4 与 HF 的组合；浓硫酸；发烟硫酸；及其组合，

优选地，其中所述氧化性磺化剂在所述反应介质中的浓度为高于 98%。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述第一温度为所述有机材料的熔融温度至低于所述反应介质的沸点，所述第二温度为所述反应介质的沸点以上；优选地，其中所述第一温度为 40-130℃；所述第二温度为 150-220℃。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述第一接触步骤进行的时间为 1 小时至 40 小时；所述第二接触步骤进行的时间为 1 小时至 40 小时。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述有机材料选自有机高分子材料和有机小分子材料，其中优选地，所述有机高分子材料选自：聚乙烯蜡、氯化聚乙烯、乙炔低聚物、聚乙炔、含卤族元素的聚炔烃、聚乙烯、聚氯乙烯、含卤族元素的聚烯烃；其中优选地，所述有机小分子材料选自 C_4-C_{50} 直链烃或带苯环结构的芳香烃。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述有机材料的结晶度为：0-30%，或者 20~40%，或者 50~80%，或者 60%~90%；所述有机材料的分子量为：50-50000，优选 50-10000。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述有机材料与反应介质的重量比为： 5:1 至 1:500，优选 1:3 至 1:70。

8. 一种磺化石墨烯，其中所述磺化石墨烯带有磺酸基团，其特征在于，所述磺化石墨烯的碳/硫比为： 12:1 至 1:1，优选 10:1 至 2:1； 更优选 8:1 至 3:1，最优选 6:1 至 3:1。

9. 权利要求 8 的磺化石墨烯，其中所述磺化石墨烯的片径（材料的平面直径）为大于 10 微米，优选大于 50 微米，更优选大于或等于 100 微米至

小于 1000 微米；厚度为 0.5 至 100 纳米，优选 1 至 50 纳米，优选 1 至 10 纳米，优选 1 至 5 纳米；优选地，所述磺化石墨烯的厚度（材料平面法向方向的距离）均一度超过 90%；优选地，所述磺化石墨烯的片径均一度超过 90%。

10. 权利要求 8 或 9 的磺化石墨烯在透明导电电极、导热材料、超级电容、晶体管、燃料电池、集成电路、太阳能电池、生物负载、络合剂、复合材料、螯合剂、水性涂料、水性润滑、移动设备、航空航天材料、油墨或感光元件中的用途。

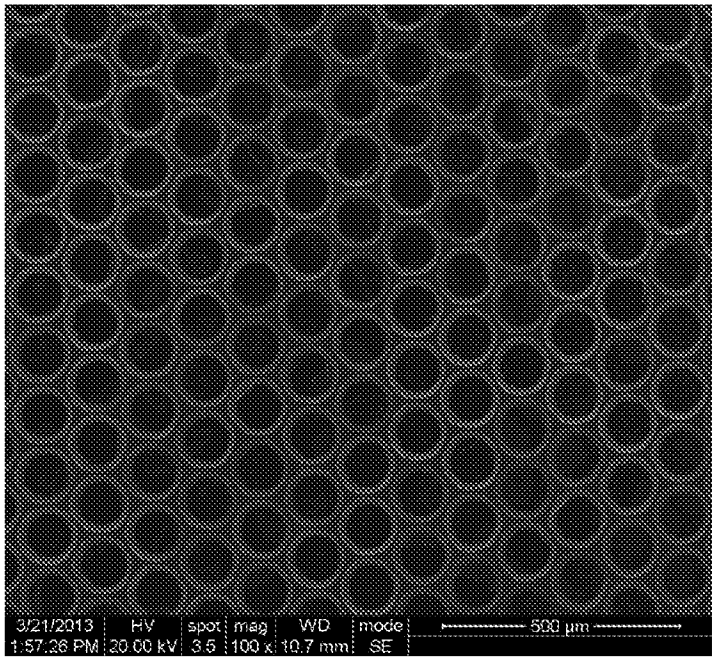

3/21/2013
1:57:26 PM
HV
20.00 kV
spot
3.5
mag
100 x
WD
10.7 mm
mode
SE
500 µm

图 1

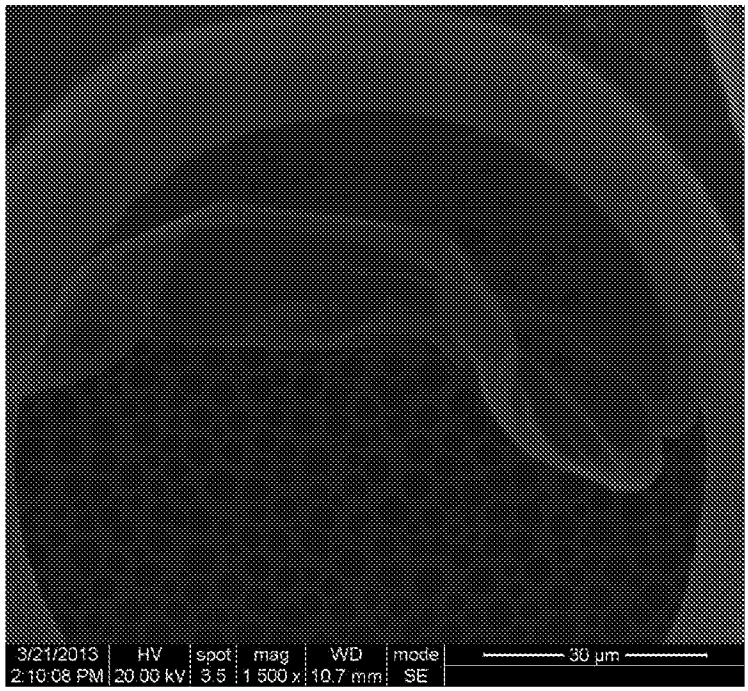

3/21/2013
2:10:08 PM
HV
20.00 kV
spot
3.5
mag
1 500 x
WD
10.7 mm
mode
SE
30 µm

图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/072176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 3/04 (2006.01) i; C01B 3/00 (2006.01) i; C08J 7/12 (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; C08J;

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, CPRS, DWPI, SIPOABS, CJFD, CNKI, ISI Web of knowledge; sulfonated, graphene, oxide, oxidation, sulfonate, sulfonic, sulfate, functional, organic, heating, thermal, calcining, sulfur, carbon, ratio,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103539105 A (SUZHOU GAOTONG NEW MATERIAL TECHNOLOGY) 29 January 2014 (29.01.2014) claims 1, 2, 5	8-10
X	CN 103359728 A (UNIV WUHAN TECHNOLOGY) 23 October 2013 (23.10.2013) see claim 1	8-10
A	CN 101618870 A (UNIV HEILONGJIANG) 06 January 2010 (06.01.2010) claim 1	1-10
A	US 2013084455 A1 (UT BATTELLE LLC et al.) 04 April 2013 (04.04.2013) the whole document	1-10
A	WO 2009143405 A2 (UNIV NORTH CAROLINA et al.) 26 November 2009 (26.11.2009) the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 April 2015	06 May 2015
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, Haicheng Telephone No. (86-10) 62084412

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/072176

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103539105 A	29 January 2014	None	
CN 103359728 A	23 October 2013	None	
CN 101618870 A	06 January 2010	CN 101618870 B	27 July 2011
US 2013084455 A1	04 April 2013	None	
WO 2009143405 A2	26 November 2009	WO 2009143405 A3	11 March 2010
		US 2011186789 A1	04 August 2011

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2015/072176

A. 主题的分类

C01B 3/04(2006.01)i；C01B 3/00(2006.01)i；C08J 7/12(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，C08J

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、CPRS、DWPI、SIPOABS、CJFD、CNKI、ISI Web of knowledge：苏州高通，酸处理，有机高分子，石墨烯，磺化石墨烯，磺化，碳材料，磺酸，功能化，有机，sulfonated, graphene, oxide, oxidation, sulfonate, sulfonic, sulfate, functional,organic,heating,thermal, calcining, sulfur, carbon, ratio

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
X	CN 103539105 A (苏州高通新材料科技有限公司) 2014年 1月 29日 (2014-01-29) 权利要求1-2，5	8-10
X	CN 103359728 A (武汉理工大学) 2013年 10月 23日 (2013-10-23) 参见权利要求1	8-10
A	CN 101618870 A (黑龙江大学) 2010年 1月 6日 (2010-01-06) 权利要求1	1-10
A	US 2013084455 A1 (UT BATTELLE LLC等) 2013年 4月 4日 (2013-04-04) 全文	1-10
A	WO 2009143405 A2 (UNIV NORTH CAROLINA等) 2009年 11月 26日 (2009-11-26) 全文	1-10

☐ 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	国际检索报告邮寄日期
2015年 4月 21日	2015年 5月 6日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
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	张海成
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62084412

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2015/072176

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	103539105	A	2014年 1月 29日	无			
CN	103359728	A	2013年 10月 23日	无			
CN	101618870	A	2010年 1月 6日	CN	101618870	B	2011年 7月 27日
US	2013084455	A1	2013年 4月 4日	无			
WO	2009143405	A2	2009年 11月 26日	WO	2009143405	A3	2010年 3月 11日
				US	2011186789	A1	2011年 8月 4日