(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)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2017/084561 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 32/19 (2017.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/105943

(22) 国际申请日: 2016 年 11 月 15 日 (15.11.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201510777025.7 2015 年 11 月 16 日 (16.11.2015) 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: **卢红斌 (LU, Hongbin)**; 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。 **董雷 (DONG, Lei)**; 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。 **林姗 (LIN, Shan)**; 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。 **马晨 (MA, Chen)**; 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)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) **Title**: PREPARATION METHOD FOR LARGE-SIZE GRAPHENE OXIDE OR GRAPHENE

(54) **发明名称** : 一种大尺寸氧化石墨烯或石墨烯的制备方法

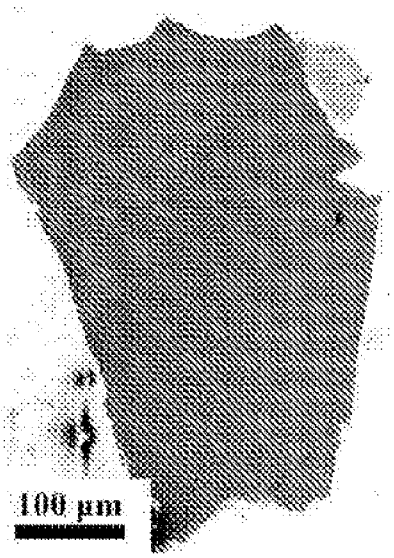


图 3

(57) **Abstract**: Provided are a preparation method for large-size graphene oxide or graphene, a graphene material, and a product. The method comprises: by means of an intercalating agent and an expanding agent, widening the interlayer space in graphite to weaken interlayer interaction forces, thereby obtaining a graphene aggregate; after oxidizing the graphene aggregate by using an oxidizing agent, exfoliating the graphene aggregate in water by using gentle mechanical means, thereby obtaining a dispersion containing large graphene oxide flakes; and reducing the exfoliated graphene oxide by using a reducing agent or thermal treatment, thereby obtaining high-conductivity graphene. The method avoids the damage to a graphene oxide crystal structure caused by high-energy ultrasonic waves, high-speed shearing, or fluid pulverizing; and the obtained graphene is large in size and high in conductivity, and can be used in the fields of high-efficiency heat management, flexible display, energy conversion and storage, and the like.

(57) **摘要**: 提供一种大尺寸氧化石墨烯或石墨烯的制备方法、石墨烯材料和制品。该方法包括：石墨在插层剂和膨胀剂的作用下，释放层间空间削弱层间相互作用力，得到石墨烯聚集体；采用氧化剂对其氧化后，采用柔和的机械作用在水中使其剥离，得到大片的氧化石墨烯分散液；采用还原剂或热处理对剥离的氧化石墨烯进行还原，得到高导电率的石墨烯。该方法避免了高能超声波、高速剪切或流体粉碎对氧化石墨烯晶体结构的破坏；得到的石墨烯尺寸大，电导率高，可用于高效热量管理、柔性显示、能源转化和储存等领域。

WO 2017/084561 A1

一种大尺寸氧化石墨烯或石墨烯的制备方法

技术领域

本发明属于氧化石墨烯和石墨烯制备技术领域，涉及一种规模化制备大尺寸氧化石墨烯或石墨烯的方法，具体为以石墨为原料，经过插层、膨胀、氧化过程，得到氧化石墨烯聚集体，在柔和的机械力作用下，实现剥离，获得大尺寸氧化石墨烯，再经还原后得到大尺寸石墨烯。

背景技术

透明导电膜具有高的透光率和优良的导电性，在液晶显示器，太阳能电池，发光二极管和智能窗等领域具有广阔的应用前景。铟锡氧化物(ITO)由于价格昂贵和易脆等缺点，大大制约了其在透明导电膜上的应用。石墨烯是碳原子以 sp^2 杂化紧密堆积成单层蜂窝状结构的最薄的二维材料，具有高导电性、高比表面积、高强度、高透光率及高电子迁移率等优异的性能，比 ITO 具有更多的优势，因而逐渐发展成为制备透明导电膜的理想材料。虽然，国内外研究者已投入大量的资金、人力致力于发展石墨烯的规模化制备技术，但是，目前公开的技术所制得的石墨烯片层尺寸较小，导致组成透明导电膜的内部搭接较多，电荷传输阻力较大，严重影响了导电膜的导电性能。而大尺寸的石墨烯片能有效地在所筑材料的基体内形成联通和搭桥式的网络结构，从而减少了层间搭接和界面接触电阻。因此，开发一种大规模、低成本制备大尺寸氧化石墨烯和高电导率石墨烯的方法是当前亟待解决的关键问题。

目前，采用透明胶带的微机械剥离法可制备 10 μm 左右的高质量石墨烯，但是这种方法产率低，且不易得到独立的单原子层厚度的石墨烯片层，也不适合大规模的生产和应用。CVD 法可实现大面积石墨烯的生长，但它较难将石墨烯转移到其他的基底上。而液相剥离等方法因超声波和高速剪切的机械力作用，使氧化石墨烯或石墨烯受到强大的冲击易于碎裂成几微米甚至是纳米级别的片层，难以获得大尺寸的氧化石墨烯和石墨烯片层。对于制备大尺寸的氧化石墨烯和石墨烯片层，氧化还原法仍是最为有效的方法，然而，该方法面临的关键挑战是如何解决高粘度氧化石墨烯悬浮液固液分离时的困难，以及剥离时外部输入能量对片层的破坏。因此，如何获得高产率的大尺寸氧化石墨烯和石墨烯仍然是目前制约石墨烯应用的关键瓶颈。

常用 Brodie 和 Staudernmaie 氧化法需要长时间的氧化过程，且氧化程度较低，Hummers 法氧化程度虽然高，但是需要经过繁琐的三个阶段，这些方法都使石墨烯片经过苛刻剧烈的氧化处理和后期不断离心水洗过程，不可避免地破坏了石墨烯的晶格结构，引入大量缺陷，从而导致石墨烯本征性能的严重缺失。中国专利《大片氧化石墨烯的制备方法》(CN 103408000A)采用鳞片石墨为原料，先用双氧水插层，然后在超声辅

助下氧化制备氧化石墨烯。该法虽然有较高的氧化效率和剥离效率，但涉及超声辅助，难免在一定程度上削减了石墨烯的尺寸，而且，氧化石墨烯悬浮液固液分离的困难仍然无法得到解决。专利《一种通过大片层氧化石墨烯自组装制备石墨烯纤维的方法》(CN 103741264A)先用强酸对石墨进行插层，高温膨胀，再用 Hummers 法进行氧化、离心、透析，所得石墨烯片层径向尺寸较小(20～80 μm)，制备工艺复杂，成本较高。2014 年，Nature Communications 报道了一种 1 h 可制备单层氧化石墨烯的方法(DOI: 10.1038/ncomms6716)，然而，该方法虽然绿色环保，但仅适用于小尺寸的石墨原料。目前，如何高效率、高产率制备大尺寸氧化石墨烯和高电导率石墨烯的方法还未见公开和报道。

发明内容

本发明从根本上解决了上述制备大尺寸氧化石墨烯和石墨烯所遇到的困难。本发明的目的在于开发一种低成本、高效率制备大尺寸氧化石墨烯和石墨烯的方法。该方法具有操作流程简单、安全、高效、成本低等优点，尤其适合大规模工业化生产，具有广泛的工业应用前景。

本发明第一方面提供了一种大尺寸氧化石墨烯或石墨烯的制备方法，先用插层剂对石墨进行插层，随后采用膨胀剂对插层石墨进行膨胀，以释放层间空间、削弱层间相互作用力，进而通过氧化剂对其进行氧化，在柔和的机械作用下使其剥离并形成均匀的氧化石墨烯分散液，最后用还原剂或热处理对其进行还原，得到大尺寸的石墨烯；其特征在于具体步骤如下：

(1) 将石墨与插层剂在 0-130℃下搅拌反应 5 分钟-48 小时，然后投入膨胀剂中，在 0-80℃下浸泡 1 小时-7 天，使层间空间充分释放，得到石墨烯聚集体。

(2) 将步骤(1)得到的石墨烯聚集体投入到酸和氧化剂的混合体中，在 0-130℃下浸泡或回流 0.1-50 小时后，过滤并用去离子水洗涤，除去杂质，得到氧化的石墨烯聚集体。

(3) 将步骤(2)得到的氧化的石墨烯聚集体与去离子水混合，在柔和的机械作用下，实现剥离，得到氧化石墨烯分散液，所述氧化石墨烯经还原剂或热处理还原后，得到大尺寸、高电导率的石墨烯悬浮液，其中，悬浮液中的氧化石墨烯聚集体含量为 0.1-50 毫克/毫升；形成的氧化石墨烯薄膜经热处理还原后的薄膜厚度为 1-25 微米。

(4) 将步骤(3)得到的氧化石墨烯分散液或还原后的石墨烯悬浮液进行离心或蒸发浓缩，得高固含量氧化石墨烯或石墨烯浆料；或者采用冷冻干燥或喷雾干燥方式制备相应的氧化石墨烯或石墨烯粉体。

需注意的是，上述机理性的描述不作为对本发明保护范围的限制，本发明中的制备方法主要由所述步骤进行限定。

本发明中，步骤(1)所述的原料石墨是指鳞片石墨、人造石墨、可膨胀石墨和膨胀石墨，碳含量大于 95%，径向尺寸小于 5 毫米。

本发明中，步骤(1)所述的插层剂是指过硫酸铵、重铬酸钾、三氧化铬、高锰酸钾、高铁酸钾、浓硫酸、浓盐酸、浓硝酸、高氯酸、浓磷酸或冰醋酸中的一种或它们之间的任意组合，插层剂用量为原料石墨的 0.1-20 倍，所用浓硫酸、浓盐酸、浓硝酸、高氯酸、浓磷酸和冰醋酸的浓度为 10-20 mol/L。

本发明中，步骤(1)所述的膨胀剂是指草酸铵、草酸、草酸钾、双氧水、碳酸钠或碳酸氢钠水溶液中的一种或几种，其摩尔浓度为 0.1-10 mol/L，膨胀剂用量为原料石墨的 1-500 倍。

本发明中，步骤(2)所述的酸是指浓硫酸、浓硝酸、高氯酸、浓磷酸、甲酸、草酸或冰醋酸中的一种或几种，酸用量是原料石墨的 1-200 倍。

本发明中，步骤(2)所述的氧化剂是指过硫酸铵、重铬酸钾、高锰酸钾、高铁酸钾、硝酸钠、硝酸钾、浓硝酸中的一种或它们以任意比例混合的混合物，氧化剂用量为原料石墨质量的 0.1-10 倍。

在另一优选例中，所述氧化剂与原料石墨的质量比为 0.1-10，较佳地为 1.5-6.0，更佳地为 1.8-4.0，最佳地为 2.0-3.0。

本发明中，步骤(3)所述的柔和的机械作用是指磁力搅拌、机械搅拌、混匀装置、摇瓶机或振荡器中的一种，转速为 10-1000 rpm，时间为 1-120 分钟。

本发明中，步骤(3)所述的还原剂指水合肼、氢碘酸、氢化锂铝、硼氢化钠、氢氧化钠、柠檬酸钠和抗坏血酸中的一种或它们以任意比例混合的混合物，还原剂用量为原料石墨的 0.1-10 倍。所述的热处理是指在 200-2000℃下对氧化石墨烯进行还原处理，处理时间为 1 秒-60 分钟。

在另一优选例中，所述氧化石墨烯或石墨烯的径向尺寸范围为 85-500μm。

在另一优选例中，所述石墨烯材料中 75%以上为单层石墨烯。

在另一优选例中，所述步骤(1)中，作为原料的石墨的质量≥0.1g，较佳地≥0.5g，更佳地≥5.0g，最佳地≥100g。

本发明第二方面提供一种石墨烯材料，所述石墨烯材料的径向尺寸范围为 85-500μm，且所述石墨烯材料中单层石墨烯的质量分数≥75 % (较佳地≥85 %，更佳地≥90 %，最佳地≥95%)。

在另一优选例中，所述石墨烯材料的导电率为 500-10^5S/cm，较佳地 550-10^4S/cm，更佳地 600-9000S/cm，最佳地 800-9000 S/cm。

利用本发明所述的方法制备的大片氧化石墨烯和石墨烯径向尺寸为 20-500 μm 以上，还原后的石墨烯电导率可达 600 S/cm 以上。

本发明第三方面，提供一种制品，所述制品包含如本发明第二方面所述的石墨烯材料或由本发明第二方面所述的石墨烯材料制备。

本发明第四方面，提供一种制备石墨烯的方法，包括步骤：

(a) 将石墨与插层剂在 0-130℃下搅拌反应；

(b) 将搅拌反应产物与膨胀剂混合，得到石墨烯聚集体；

(c) 将步骤(b)得到的石墨烯聚集体与酸和氧化剂混合，得到氧化的石墨烯聚集体

(d) 将步骤(c)得到的氧化的石墨烯聚集体与去离子水混合，剥离后得到氧化石墨烯；

(e) 任选地，将步骤(d)所得的氧化石墨烯经还原剂或热处理还原后，得到大尺寸、高电导率的石墨烯悬浮液或石墨烯薄膜。

在另一优选例中，本发明第一方面所述的制备方法中的步骤可全部用于本发明第三方面。

本发明与现有技术相比具有以下优势：

(1) 本发明技术制备的氧化石墨烯和石墨烯尺寸大、质量好、结构均匀、产率接近100%，单层率90%以上，且原料石墨来源广泛，成本低廉，便于大规模工业化生产。

(2) 本发明制备过程简单，无需昂贵的特殊设备，也不需微波反应器、高温炉等高温膨胀条件，避免了快速热膨胀过程中产生的膨胀不均问题。

(3) 本发明与传统氧化石墨烯制备方法相比，反应时间短，氧化剂用量低。

(4) 本发明在氧化使所使用的酸和氧化剂可以回收，循环利用，避免废酸对环境的污染。

(5) 本发明制备的氧化石墨烯聚集体可实现快速固液分离、洗涤和剥离，有效解决了氧化石墨烯制备、纯化过程中的关键难题。

(6) 本发明制备的氧化石墨烯和石墨烯片层尺寸远大于现有公开或报道的方法所制备的样品或产品，且含氧官能团在石墨烯表面分布更为均匀、可控。

(7) 本发明制备的大尺寸氧化石墨烯和石墨烯制备技术剥离效率高，产率几乎为100%，无需分级即可获得平均侧面尺寸100微米以上的氧化石墨烯或石墨烯。

(8) 本发明反应条件温和，工序简单，能耗低、生产成本低廉，效率高，制备的石墨烯尺寸大，电导率高，便于进行大规模工业化生产。

附图说明

图1为超大尺寸氧化石墨烯的扫描电镜图像(SEM)；

图2为(a)还原的氧化石墨烯薄膜外观和(b)厚度方向的SEM图像。

具体实施方式

下面结合附图和具体实施例对本发明做进一步阐述。以下实施例旨在对本发明进行理解，对发明内容本身不做任何限定。应该理解，本发明提到的一个或多个步骤不排斥在所述组合步骤前后还存在其它方法和步骤，或者这些明确提及的步骤之间还可以插入其它方法和步骤。还应理解，这些实例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。

除非另有说明，各方法步骤的编号仅为鉴别各方法步骤的目的，而非为限制每个方法的排列次序或限定本发明的实施范围，其相对关系的改变或调整，在无实质技术内容变更的条件下，当亦视为本发明可实施的范畴。

术语说明

径向尺寸

如本文所用，所述“径向尺寸”即 Lateral Size，也称“侧面尺寸”，是指除厚度方向(z 方向)外的 XY 平面内的最大尺寸。

在另一优选例中，本发明所述的氧化石墨烯材料的径向尺寸范围为 85-500μm，较佳地为 100-470μm，更佳地为 150-450μm，最佳地为 200-400μm。

膨胀剂

如本文所用，所述膨胀剂对插层石墨进行膨胀，以释放层间空间、削弱层间相互作用力。

本发明所述膨胀是在 0-80℃条件下，采用选自下组一种或几种膨胀剂进行：草酸铵、草酸、草酸钾、双氧水、碳酸钠或碳酸氢钠溶液，溶剂可以为水或其它本领域技术人员熟知的溶剂。

本发明所述膨胀是液态膨胀而非固态膨胀，操作简便，成本更低。

氧化石墨烯与石墨烯

如本文所用，本领域技术人员可以根据需要制备氧化石墨烯、以及经还原剂还原或高温还原之后的石墨烯。

在另一优选例中，氧化石墨烯作为制备石墨烯的中间产物。

在另一优选例中，还原之后的石墨烯显示出显著升高的导电性能。

实施例 1

将 50 mL 浓硫酸与 5 g 过硫酸铵在 5°C 条件下混合搅拌 10 min，加入 1 g 鳞片石墨，在 20°C 水浴中连续搅拌 10 h 后，得到插层石墨(GICs)。

然后缓慢投入 200 mL 0.1mol/L 草酸溶液中，迅速于室温下反应 2 d 后，过滤水洗，得到石墨烯聚集体。

接着，缓慢投入 40 mL 浓硫酸和 2 g 高锰酸钾混合物中，在 35°C 下静置 6 h 后，过滤水洗。加入 1 L 去离子水，于 500 rpm 的振荡床下振荡 10 min，得到均匀的石墨烯分散液。

显微结果表明，由此获得的氧化石墨烯平均径向尺寸可达 100 微米以上，且 90%以上为单层。

图 1 是得到的氧化石墨烯片层的 SEM 图像，其径向尺寸最大可达 450 微米。

图 2 给出了经 60℃的氢碘酸溶液(57%)还原 2h 后的石墨烯薄膜外观(a)以及厚度方向的 SEM 图像，表明其厚度为～1.5 微米。四探针测量结果显示其电导率在 600S/cm 以上。

实施例 2

将实施例 1 中得到的氧化石墨烯悬浮液经过滤成膜后，将其在 800℃下热处理 60 分钟，并在 20MPa 压力下压制 5 分钟，四探针测量结果显示其薄膜电导率可达 600S/cm 以上。

实施例 3

将 30mL 浓硫酸与 10mL 浓硝酸在 5℃冰水浴条件下混合搅拌 10min，加入 1g 鳞片石墨，在 20℃水浴中连续搅拌 6h 后，过滤，得到 GICs。

然后，缓慢投入 200mL0.1mol/L 草酸溶液中，于室温下反应 1d 后，过滤水洗，得到石墨烯聚集体。

接着，缓慢投入 40mL 浓硫酸和 2g 高锰酸钾混合物中，在 35℃下静置 6h 后，过滤水洗。加入 1L 去离子水，于 500rpm 的振荡床下振荡 10min，得到的氧化石墨烯平均径向尺寸在 100 微米以上，且 90%以上为单层，经 60℃的氢碘酸溶液(57%)还原 2h 后，电导率达 600S/cm 以上。

实施例 4

将 1g 鳞片石墨(碳含量>95%)，5g 三氧化铬与 2g 高锰酸钾混合，加入 12mL 冰醋酸(99.5%)，在 45℃水浴条件下搅拌反应 2d 后过滤，得到 GICs。

然后加入 200mL 双氧水(30%)，于室温下反应 2d 后，过滤，水洗，得到石墨烯聚集体。

接着，缓慢投入 40mL 浓硫酸和 2g 高锰酸钾混合物中，在 35℃下静置 6h 后，过滤，水洗。加入 1L 去离子水，于 500rpm 的磁力搅拌下搅拌 10min，得到的氧化石墨烯平均径向尺寸在 100 微米以上，且约 90%为单层，经 60℃的氢碘酸溶液(57%)还原 2h 后，电导率可达 600S/cm 以上。

实施例 5

将 1g 鳞片石墨(碳含量 95%以上)与 20g 三氧化铬混合，加入 15mL 浓盐酸(38%)，在 25℃水浴条件下搅拌反应。2h 后，过滤，用水和丙酮重复洗多次，得到 GICs。

然后，加入 200mL 双氧水(30%)，于室温下反应 2d 后，过滤水洗，得到膨胀石墨。

接着，缓慢投入 40mL 浓硫酸和 2g 高锰酸钾。在常温下搅拌反应 6h 后，过滤水洗。加入 1L 去离子水，于 500rpm 的磁力搅拌下搅拌 10min，得到氧化石墨烯悬浮液。

所得氧化石墨烯在60℃的氢碘酸溶液(57%)中还原处理2h后，得到大尺寸的石墨烯，其片层平均径向尺寸在 100 微米以上，电导率在 600S/cm 以上。

实施例 6

将 1g 鳞片石墨(碳含量 95%以上)与 3g 三氧化铬混合，加入 10mL 冰醋酸(99.5%)，在 122℃下回流 2h，过滤，用水和丙酮重复洗涤，得到 GICs。

然后加入 200mL 双氧水(30%)，于室温下反应 2d 后，过滤水洗，得到石墨烯聚集体。接着，缓慢投入 40mL 浓硫酸和 2g 高锰酸钾混合物中，在 35℃下静置 6h 后，过滤水洗。加入 1L 去离子水，于 500rpm 的磁力搅拌下搅拌 10min，得到的氧化石墨烯平均径向尺寸在 100 微米以上，且 90%以上为单层，经 60℃的氢碘酸溶液(57%)还原 2h 后，电导率可达 600S/cm 以上。

实施例 7

将 1g 鳞片石墨(碳含量 95%以上)与 5g 三氧化铬混合，加入 50mL 冰醋酸(99.5%)，在 80℃下反应 2h，过滤，用水和丙酮重复洗多次，得到 GICs。

然后加入 200mL 双氧水(30%)，于室温下反应 2d 后，过滤，水洗，得到蠕虫状石墨烯聚集体。接着，缓慢投入 40mL 浓硫酸和 2g 高锰酸钾混合物中(事先混合好)，在 35℃下静置 6h 后，过滤水洗。加入 1L 去离子水，于 500rpm 的磁力搅拌下搅拌 10min，得到的氧化石墨烯平均径向尺寸在 100μm 以上，且 90%以上为单层，经 60℃的氢碘酸溶液(57%)还原 2h 后，电导率可达 600S/cm 以上。

实施例 8

将 1g 鳞片石墨(碳含量 95%以上)与 8.5g 三氧化铬混合，加入 7mL 浓盐酸(38%)，在 25℃水浴条件下搅拌反应。2h 后，过滤，用水和丙酮重复洗多次，得到 GICs。

然后加入 200mL 双氧水(30%)，于室温下反应 2d 后，过滤，水洗，得到蠕虫状石墨烯聚集体。接着，缓慢投入 40mL 浓硫酸和 2g 高锰酸钾混合物中，在 35℃下静置 6h 后，过滤水洗。加入 1L 去离子水，于 500rpm 的振荡床下振荡 10min，得到的氧化石墨烯平均径向尺寸在 100μm 以上，且 90%以上为单层，经 60℃的氢碘酸溶液(57%)还原 2h 后，电导率可达 650S/cm 以上。

实施例 9

将 1g 鳞片石墨(碳含量 95%以上)与 8.5g 三氧化铬混合，加入 7mL 浓盐酸(38%)，在 25℃水浴条件下搅拌反应。2h 后过滤，用水和丙酮重复洗多次，得到 GICs。

然后加入 200mL 双氧水(30%)，于室温下反应 2d 后，过滤水洗，得到蠕虫状石墨烯聚集体。

接着，缓慢投入 40mL 浓硫酸和 2g 高锰酸钾混合物中，在 35℃下静置 6h 后，过滤，水洗。加入 1L 去离子水，于 500rpm 的振荡床下振荡 10min，得到的氧化石墨烯平均径向尺寸可达 100μm 以上，且 90%以上为单层，经 80℃的水合肼(64%)还原 2h 后，电导率可达 600S/cm 以上。

实施例 10

将 1g 鳞片石墨(碳含量 95%以上)与 8.5g 三氧化铬混合，加入 7mL 浓盐酸(38%)，在 25℃水浴条件下搅拌反应。2h 后，过滤，用水和丙酮重复洗多次，得到 GICs。

然后加入 200mL 双氧水(30%)，于室温下反应 2d 后，过滤，水洗，得到蠕虫状石墨烯聚集体。

接着，缓慢投入 40mL 浓硫酸和 2g 高锰酸钾混合物中，在 35℃下静置 6h 后，过滤，水洗。加入 1L 去离子水，于 300rpm 的混匀仪混匀 10min 后，得到的氧化石墨烯平均径向尺寸可达 100μm 以上，且 90%以上为单层，经 60℃的氢碘酸溶液(57%)还原 2h 后，电导率在 600S/cm 以上。

实施例 11

将 1g 鳞片石墨(碳含量 95%以上)与 8.5g 三氧化铬混合，加入 7mL 浓盐酸(38%)，在 25℃水浴条件下搅拌反应。2h 后，过滤，用水和丙酮重复洗多次，得到 GICs。

然后加入 200mL 双氧水(30%)，于室温下反应 2d 后，过滤，水洗，得到蠕虫状石墨烯聚集体。

接着，缓慢投入 50mL 浓硝酸和 2g 高氯酸钾混合物中，在 35℃下静置 6h 后，过滤水洗。加入 1L 去离子水，于 500rpm 的振荡床下振荡 10min，得到的氧化石墨烯平均径向尺寸可达 100μm 以上，且 90%以上为单层，经 60℃的氢碘酸溶液(57%)还原 2h 后，电导率在 600S/cm 以上。

实施例 12

将 50mL 浓硫酸与 5g 过硫酸铵在 5℃条件下混合搅拌 10min，加入 1g 鳞片石墨(碳含量 95%以上)，在 25℃水浴中连续搅拌 10h 后，得到 GICs。

然后缓慢投入 200mL0.1mol/L 草酸溶液中，迅速于室温下反应 2d 后，过滤，水洗，得到蠕虫状石墨烯聚集体。接着，缓慢投入 40mL 浓硫酸(98%)和浓硝酸(16M)混合物(3:1)中，加热回流 1 小时，过滤，水洗。加入 1L 去离子水，于 500rpm 的振荡床下振荡 10min，得到的氧化石墨烯平均径向尺寸可达 100 微米以上，且 90%以上为单层，经 60℃的氢碘酸溶液(57%)还原 2h 后，电导率在 600S/cm 以上。

实施例 13

将 50mL 浓硫酸与 5g 过硫酸铵在 5℃条件下混合搅拌 10min，加入 1g 人造石墨(碳含量 95%以上)，在 20℃水浴中连续搅拌 10h 后，得到 GICs。

然后缓慢投入 200mL0.1mol/L 草酸溶液中，迅速于室温下反应 2d 后，过滤水洗，得到石墨烯聚集体。

接着，缓慢投入 40mL 浓硫酸和 2g 高锰酸钾混合物中，在 35℃下静置 6h 后，过滤水洗。加入 1L 去离子水，于 500rpm 的振荡床下振荡 10min。得到的氧化石墨烯平均径向尺寸可达 100 微米以上，且 90%以上为单层，经 60℃的氢碘酸溶液(57%)还原 2h 后，电导率在 600S/cm 以上。

实施例 14

将 50mL 浓硫酸与 5g 过硫酸铵在 5℃条件下混合搅拌 10min，加入 1g 膨胀石墨(碳含量 95%以上)，在 20℃水浴中连续搅拌 5h 后，得到 GICs。

然后缓慢投入 200mL0.1mol/L 草酸溶液中，迅速于室温下反应 2d 后，过滤水洗，得到石墨烯聚集体。

接着，缓慢投入 40mL 浓硫酸和 2g 高锰酸钾混合物中，在 35℃下静置 6h 后，过滤水洗。加入 1L 去离子水，于 500rpm 的振荡床下振荡 10min。得到的氧化石墨烯平均径向尺寸在 100 微米以上，且约 90%为单层，经 60℃的氢碘酸溶液(57%)还原 2h 后，电导率可达 600S/cm 以上。

实施例 15

将 50mL 浓硫酸与 5g 过硫酸铵在 5℃条件下混合搅拌 10min，加入 1g 可膨胀石墨(碳含量 95%以上)，在 20℃水浴中连续搅拌 6h 后，得到 GICs。

然后缓慢投入 200mL0.1mol/L 草酸溶液中，迅速于室温下反应 2d 后，过滤水洗，得到石墨烯聚集体。

接着，缓慢投入 40mL 浓硫酸和 2g 高锰酸钾混合物中，在 35℃下静置 6h 后，过滤水洗。加入 1L 去离子水，于 500rpm 的振荡床下振荡 10min。得到的氧化石墨烯平均径向尺寸在 100 微米以上，且 90%以上为单层，经 60℃的氢碘酸溶液(57%)还原 2h 后，电导率可达 600S/cm 以上。

对比例 1

同实施例 1，不同之处在于，不包括步骤：“缓慢投入 40 mL 浓硫酸和 2 g 高锰酸钾混合物中，在 35°C 下静置 6 h 后，过滤水洗”。具体如下：

将 50mL 浓硫酸与 5g 过硫酸铵在 5℃条件下混合搅拌 10min，加入 1g 鳞片石墨，

在20℃水浴中连续搅拌10h后，得到GICs。

然后缓慢投入200mL0.1mol/L草酸溶液中，于室温下反应2d后，过滤水洗，得到石墨烯聚集体。然后，加入1L去离子水，于500rpm的振荡床下振荡10min。结果发现，没有观察到聚集体剥离。

说明高锰酸钾和浓硫酸对石墨烯聚集体的再次氧化是促使石墨烯聚集体自发剥离的关键环节。

对比例2

将30mL浓硫酸与10mL浓硝酸在5℃冰水浴条件下混合搅拌10min，加入1g人造石墨，在20℃水浴中连续搅拌6h后，过滤，得到GICs。

然后，缓慢投入40mL浓硫酸和2g高锰酸钾混合物中，在35℃下静置6h后，过滤水洗。加入1L去离子水，于500rpm的振荡床下振荡10min。氧化的石墨无显著剥离，且部分剥离的氧化石墨烯片层尺寸较小。

结果表明，不加入膨胀剂，仅通过插层以及对GIC的再次氧化无法实现氧化石墨烯的充分剥离。

对比例3

将1g鳞片石墨缓慢投入40mL浓硫酸和2g高锰酸钾混合物中，在35℃下静置6h后，过滤，水洗。加入1L去离子水，于500rpm的振荡床下振荡10min，发现石墨仍呈颗粒状沉入瓶底，说明未能成功实现石墨的氧化。

结果表明，低含量高锰酸钾虽然可以有效氧化膨胀后的石墨烯聚集体，但无法有效氧化鳞片石墨。

对比例4

同实施例8，不同之处在于，三氧化铬为20g。具体如下：

将1g鳞片石墨(碳含量95%以上)与20g三氧化铬混合，加入7mL浓盐酸(38%)，在25℃水浴条件下搅拌反应。2h后，过滤，用水和丙酮重复洗多次，得到GICs。然后加入200mL双氧水(30%)，于室温下反应2d后，过滤，水洗，得到蠕虫状石墨烯聚集体。接着，缓慢投入40mL浓硫酸和2g高锰酸钾混合物中(事先混合好)，在35℃下搅拌6h后，过滤，水洗。加入1L去离子水，于500W的水浴超声中超声30min，结果表明，得到的氧化石墨烯径向尺寸小于2μm。说明氧化的石墨烯聚集体在较强外场作用下(如强超声处理)会导致氧化石墨烯片层尺寸的显著降低，无法获得大尺寸氧化石墨烯。

对比例5

同实施例8，不同之处在于，三氧化铬为20g，不加入200mL双氧水(30%)。具体如

下：

将 1g 鳞片石墨(碳含量 95%以上)与 20g 三氧化铬混合，加入 7mL 浓盐酸(38%)，在 25℃水浴条件下搅拌反应。2h 后，过滤，用水和丙酮重复洗多次，得到 GICs。接着，缓慢投入 40mL 浓硫酸和 2g 高锰酸钾混合物中，在 35℃下静置 6h 后，过滤，水洗。加入 1L 去离子水，于 500rpm 的磁力搅拌下搅拌 10min 后，结果表明，大部分石墨仍呈颗粒状，说明未成功剥离。表明未经膨胀剂膨胀的插层石墨再次氧化后无法实现石墨烯的成功剥离。

权 利 要 求

1. 一种大尺寸氧化石墨烯或石墨烯的制备方法，其特征在于，

先用插层剂对石墨进行插层，随后采用膨胀剂对插层石墨进行膨胀，以释放层间空间、削弱层间相互作用力，进而通过氧化剂对其进行氧化，在柔和的机械作用下使其剥离并形成均匀的氧化石墨烯分散液，最后采用还原剂或热处理对其进行还原，得到大尺寸的石墨烯；包括步骤：

(1) 将石墨与插层剂在0-130℃下搅拌反应5分钟-48小时，然后投入膨胀剂中，在0-80℃下浸泡1小时-7天，使层间空间充分释放，得到石墨烯聚集体；

(2) 将步骤(1)得到的石墨烯聚集体投入到酸和氧化剂的混合体中，在 0-130℃下浸泡或回流0.1-50小时后，过滤并用去离子水洗涤，除去杂质，得到氧化的石墨烯聚集体；

(3) 将步骤(2)得到的氧化的石墨烯聚集体与去离子水混合，在柔和的机械作用下，实现剥离，得到氧化石墨烯分散液，所述氧化石墨烯经还原剂或热处理还原后，得到大尺寸、高电导率的石墨烯悬浮液或石墨烯薄膜，其中，悬浮液中的氧化石墨烯聚集体含量为0.1-50毫克/毫升，石墨烯薄膜厚度为1-25微米；

(4) 将步骤(3)得到的氧化石墨烯分散液或还原后的石墨烯悬浮液进行离心或蒸发浓缩，得高固含量氧化石墨烯或石墨烯浆料；或者采用冷冻干燥或喷雾干燥方式制备相应的氧化石墨烯或石墨烯粉体。

2. 根据权利要求1所述的一种大尺寸氧化石墨烯或石墨烯的制备方法，其特征在于，所述的原料石墨是指鳞片石墨、人造石墨、可膨胀石墨或膨胀石墨中任一种，碳含量大于95%，径向尺寸小于5毫米。

3. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述的插层剂是指过硫酸铵、重铬酸钾、三氧化铬、高锰酸钾、高铁酸钾、浓硫酸、浓盐酸、浓硝酸、高氯酸、浓磷酸或冰醋酸中的一种或它们之间的任意组合，插层剂用量为原料石墨质量的0.1-20倍，所用浓硫酸、浓盐酸、浓硝酸、高氯酸、浓磷酸和冰醋酸的浓度分别为10-20mol/L。

4. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述的膨胀剂是指草酸铵、草酸、草酸钾、双氧水、碳酸钠或碳酸氢钠水溶液中的一种或几种，其摩尔浓度为0.1-10mol/L，膨胀剂用量为原料石墨的1-500倍。

5. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述的酸是指浓硫酸、浓硝酸、高氯酸、浓磷酸、甲酸、草酸、冰醋酸中的一种或几种，酸用量是原料石墨质量的1-200倍。

6. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述的氧化剂是指过硫酸铵、重铬酸钾、高锰酸钾、高铁酸钾、硝酸钠、硝酸钾或浓硝酸中的一种或它们以任意比例混合的混合物。

7. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述氧化剂与原料石墨的质量比为0.1-10，较佳地为1.5-6.0，更佳地为1.8-4.0，最佳地为2.0-3.0。

8. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述的柔和的机械作用是指磁力搅拌、机械搅拌、混匀装置、摇瓶机或振荡器中的一种，转速为 10-1000rpm，时间为 1-120min。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述的还原剂指水合肼、氢碘酸、氢化锂铝、硼氢化钠、氢氧化钠、柠檬酸钠或抗坏血酸中的一种或它们以任意比例混合的混合物，还原剂用量为原料石墨质量的 0.1-10 倍，所述的热处理是指在 200-2000℃下对氧化石墨烯进行还原处理，处理时间为 1 秒-60 分钟。

10. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述氧化石墨烯或石墨烯的径向尺寸范围为 85-500μm。

11. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述氧化石墨烯或石墨烯中单层石墨烯的质量分数≥75%。

12. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(1)中，作为原料的石墨的质量≥0.1g。

13. 一种石墨烯材料，其特征在于，所述石墨烯材料的径向尺寸范围为 85-500μm，且所述石墨烯材料中单层石墨烯的质量分数≥75%。

14. 如权利要求 10 所述的石墨烯材料，其特征在于，所述石墨烯材料的导电率为 500-10^5S/cm，较佳地 550-10^4S/cm，更佳地 600-9000S/cm，最佳地 800-9000 S/cm。

15. 一种制品，其特征在于，所述制品包含如权利要求 13 所述的石墨烯材料或由权利要求 13 所述的石墨烯材料制备。

16. 一种制备石墨烯的方法，包括步骤：

(a) 将石墨与插层剂在 0-130℃下搅拌反应；

(b) 将搅拌反应产物与膨胀剂混合，得到石墨烯聚集体；

(c) 将步骤(b)得到的石墨烯聚集体与酸和氧化剂混合，得到氧化的石墨烯聚集体

(d) 将步骤(c)得到的氧化的石墨烯聚集体与去离子水混合，剥离后得到氧化石墨烯；

(e) 任选地，将步骤(d)所得的氧化石墨烯经还原剂或热处理还原后，得到大尺寸、高电导率的石墨烯悬浮液或石墨烯薄膜。

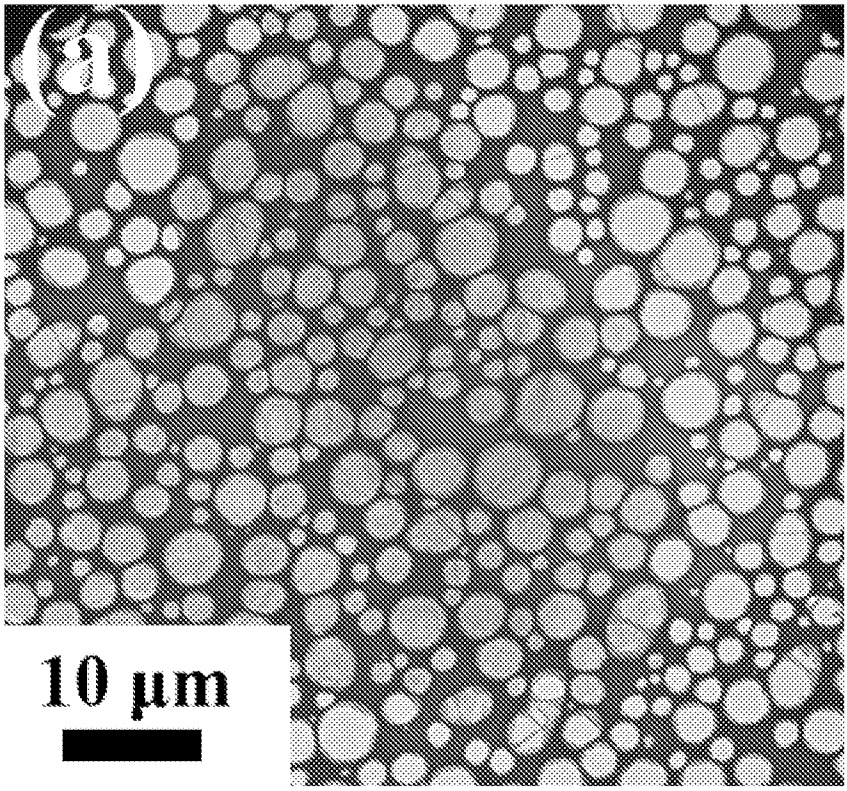


图 1

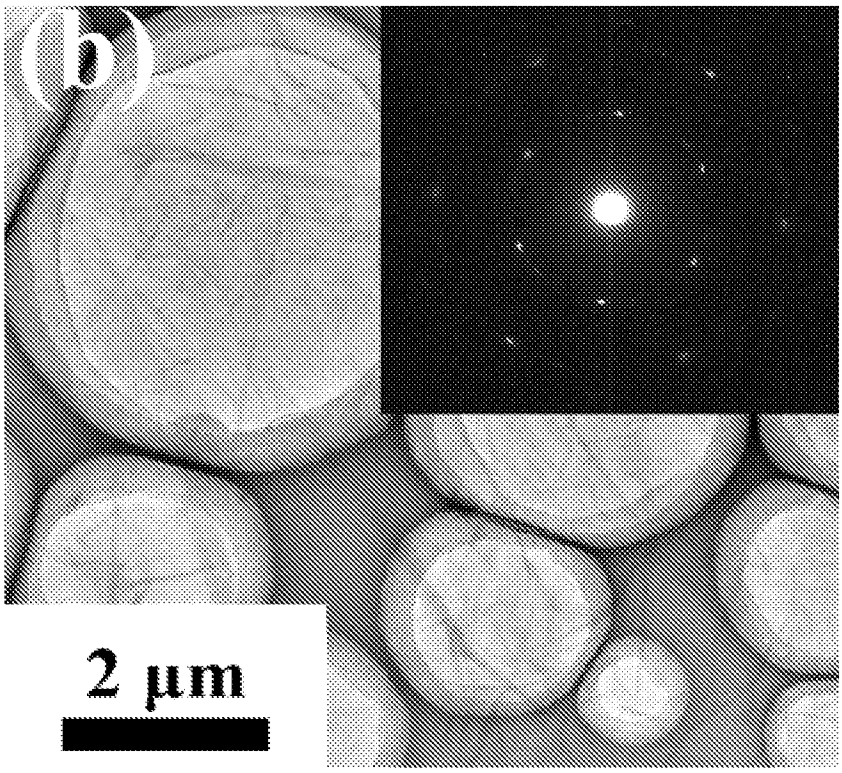


图 2

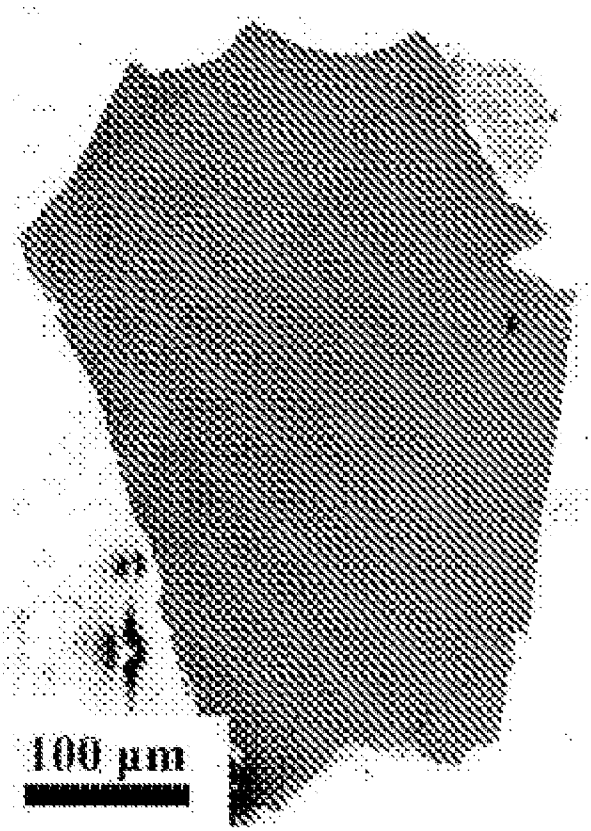


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/105943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/19 (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, SUPERSTAR DIGITAL LIBRARY, WPI, ISI WEB OF KNOWLEDGE: graphene, intercalation, expansion, exfoliation, oxidize

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105293476 A (FUDAN UNIVERSITY), 03 February 2016 (03.02.2016), claims 1-8, description, paragraphs [0006]-[0025], and embodiments 1-15	1-16
X	CN 104058396 A (FUDAN UNIVERSITY), 24 September 2014 (24.09.2014), description, paragraphs [0005]-[0012], claims 1-3, 5 and 6, and embodiment 13	13-15
Y	CN 104058396 A (FUDAN UNIVERSITY), 24 September 2014 (24.09.2014), description, paragraphs [0005]-[0012], claims 1-3, 5 and 6, and embodiment 13	1-12 and 16
Y	CN 102897757 A (TSINGHUA UNIVERSITY), 30 January 2013 (30.01.2013), claims 1, 3 and 4, and description, paragraphs [0004]-[0009]	1-12 and 16
Y	CN 104445169 A (ANHUI BETTER NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.), 25 March 2015 (25.03.2015), description, paragraphs [0005]-[0015], and claims 1-4	1-12 and 16
A	CN 103183334 A (UNIVERSITY OF SHANGHAI FOR SCIENCE AND TECHNOLOGY), 03 July 2013 (03.07.2013), the whole document	1-16
A	CN 104386679 A (SUZHOU INSTITUTE OF TRADE & COMMERCE), 04 March 2015 (04.03.2015), the whole document	1-16

☐ 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
19 January 2017 (19.01.2017)	**17 February 2017 (17.02.2017)**
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 **XU, Dongyong** Telephone No.: (86-10) **62084852**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/105943

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

[1] claim 1: a preparation method for outsize graphene oxide or grapheme;
[2] claim 13: a graphene-based material;
[3] claim 15: a product, containing the graphene-based material as claimed in 13 or being prepared by same; and
[4] claim 16: a method for preparing grapheme.
[5] The same or corresponding technical feature of these four inventions is outsize graphene oxide or grapheme, and the same or corresponding technical feature of claims 1 and 16 should also comprise every processing step. However, the preparation method of claim 1 lacks of inventive step, so these inventions lack of technical correlation, i.e. do not have any same or corresponding special technical feature, and do not fall within a single general inventive concept, and accordingly lack unity and do not comply with the requirements of PCT Rule13.1.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/105943

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105293476 A	03 February 2016	None	
CN 104058396 A	24 September 2014	None	
CN 102897757 A	30 January 2013	None	
CN 104445169 A	25 March 2015	None	
CN 103183334 A	03 July 2013	None	
CN 104386679 A	04 March 2015	None	

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2016/105943

A. 主题的分类

C01B 32/19(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、超星科技数字图书馆、WPI、ISI WEB OF KNOWLEDGE：石墨烯、插层、膨胀、剥离、氧化、graphene、intercalation、expansion、exfoliation、oxidize

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 105293476 A (复旦大学) 2016年 2月 3日 (2016-02-03) 权利要求1-8、说明书第[0006]-[0025]段和实施例1-15	1-16
X	CN 104058396 A (复旦大学) 2014年 9月 24日 (2014-09-24) 说明书第[0005]-[0012]段、权利要求1-3、5和6以及实施例13	13-15
Y	CN 104058396 A (复旦大学) 2014年 9月 24日 (2014-09-24) 说明书第[0005]-[0012]段、权利要求1-3、5和6以及实施例13	1-12和16
Y	CN 102897757 A (清华大学) 2013年 1月 30日 (2013-01-30) 权利要求1、3和4以及说明书第[0004]-[0009]段	1-12和16
Y	CN 104445169 A (安徽百特新材料科技有限公司) 2015年 3月 25日 (2015-03-25) 说明书第[0005]-[0015]段和权利要求1-4	1-12和16
A	CN 103183334 A (上海理工大学) 2013年 7月 3日 (2013-07-03) 全文	1-16
A	CN 104386679 A (苏州经贸职业技术学院) 2015年 3月 4日 (2015-03-04) 全文	1-16

☐ 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
2017年 1月 19日	2017年 2月 17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) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	徐东勇
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62084852

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2016/105943

第III栏　　缺乏发明单一性的意见(续第1页第3项)

本国际检索单位在该国际申请中发现多项发明，即：

[1] 权利要求1：一种大尺寸氧化石墨烯或石墨烯的制备方法；

[2] 权利要求13：一种石墨烯材料；

[3] 权利要求15：一种制品，包含如权利要求13所述的石墨烯材料或由其制备；

[4] 权利要求16：一种制备石墨烯的方法。

[5] 这四项发明之间相同或相应的技术特征是大尺寸氧化石墨烯或石墨烯，权利要求1和16之间相同或相应的技术特征还包括各个工艺步骤。然而，因为权利要求1的制备方法不具备创造性，所以这些发明不再具有技术上的关联，即不含有任何相同或相应的特定技术特征，不属于一个总的发明构思，不具备单一性，不符合PCT细则13.1的规定。

1. ☐ 由于申请人按时缴纳了被要求缴纳的全部附加检索费，本国际检索报告涉及全部可作检索的权利要求。

2. ☑ 由于无需付出有理由要求附加费的劳动即能对全部可检索的权利要求进行检索，本单位未通知缴纳任何加费。

3. ☐ 由于申请人仅按时缴纳了部分被要求缴纳的附加检索费，本国际检索报告仅涉及已缴费的那些权利要求，具体地说，是权利要求：

4. ☐ 申请人未按时缴纳被要求缴纳的附加检索费。因此，本国际检索报告仅涉及权利要求书中首先提及的发明；包含该发明的权利要求是：

对异议的意见

☐ 申请人缴纳了附加检索费，同时提交了异议书，适用时，缴纳了异议费。

☐ 申请人缴纳了附加检索费，同时提交了异议书，但未在通知书规定的时间期限内缴纳异议费。

☐ 缴纳附加检索费时未提交异议书。

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/105943

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	105293476	A	2016年 2月 3日	无	
CN	104058396	A	2014年 9月 24日	无	
CN	102897757	A	2013年 1月 30日	无	
CN	104445169	A	2015年 3月 25日	无	
CN	103183334	A	2013年 7月 3日	无	
CN	104386679	A	2015年 3月 4日	无	