

(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 11 月 16 日 (16.11.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/193415 A1

- (51) 国际专利分类号:
G01N 27/30 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/082578
- (22) 国际申请日: 2016 年 5 月 19 日 (19.05.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610301182.5 2016年5月9日 (09.05.2016) CN
- (71) 申请人: 江苏大学 (JIANGSU UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。
- (72) 发明人: 张西良 (ZHANG, Xiliang); 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。 徐坤 (XU, Kun); 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。 崔守娟 (CUI, Shoujuan);

中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。 耿妙妙 (GENG, Miaomiao); 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。 李萍萍 (LI, Pingping); 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。 张世庆 (ZHANG, Shiqing); 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。

(74) 代理人: 北京德崇智捷知识产权代理有限公司 (JW IP LAW FIRM); 中国北京市朝阳区酒仙桥路 14 号 A5 楼 7 层 701, Beijing 100015 (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,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING GRAPHENE MODIFIED COMPOSITE PLANAR PH SENSOR

(54) 发明名称: 石墨烯修饰的复合平板 PH 传感器制备方法

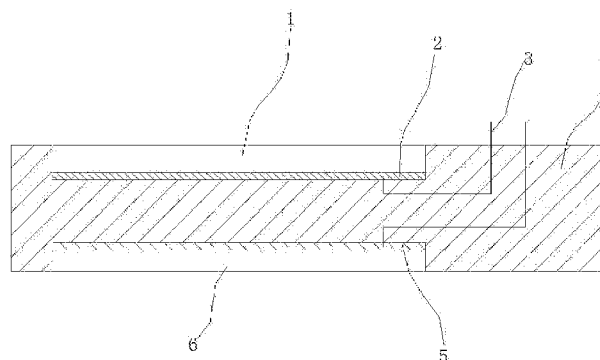


图 1

(57) Abstract: A method for preparing a graphene modified composite planar PH sensor. On a substrate the front side and the back side of which are slotted and coated with a copper foil, a wire is led out by being connected to the copper foil, and a first graphene film and a second graphene film are respectively deposited on the upper surface and the lower surface of the copper foil by using a micromechanical cleavage method; a Sb layer and a Sb₂O₃ layer are deposited on the surface of the first graphene film by means of a magnetron sputtering method, and then the outer surface of the Sb₂O₃ layer is coated with a Nafion layer by using a spin-coating method, so as to prepare a working electrode; an Ag layer is deposited on the surface of the second graphene film by using the magnetron sputtering method and then soaked in the FeCl₃ solution, so as to generate a AgCl layer on the surface; and finally, a third graphene film is deposited on the surface of the AgCl layer by using a micromechanical cleavage method, so as to prepare a reference electrode. The pH sensor prepared by using the method for preparing a graphene modified composite planar PH sensor has the advantages of being quick in response, high in stability and reproducibility and the like, and can be applied to pH testing of solid, semisolid and paste

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))。

containing a certain amount of water and pH testing of a solution.

(57) 摘要: 一种石墨烯修饰的复合平板pH传感器制备方法, 在正反面分别开槽并涂覆铜箔的基板上, 通过与铜箔连线引出导线, 通过微机械剥离法分别在上下铜箔表面沉积第一石墨烯膜和第二石墨烯膜; 通过磁控溅射法, 分别在第一石墨烯膜表面沉积Sb层和 Sb_2O_3 层, 然后用旋涂法在 Sb_2O_3 层外表面涂覆Nafion层, 制得工作电极; 通过磁控溅射法, 在第二石墨烯膜表面沉积Ag层, 然后用 $FeCl_3$ 溶液浸泡, 在表面生成AgCl层; 最后用微机械剥离法在AgCl层表面沉积第三石墨烯膜, 制得参比电极。所述的石墨烯修饰的复合pH传感器制备方法制备的pH传感器, 具有响应快, 稳定性好, 重现性好等优点, 可用于具有一定含水量的固体、半固体、糊状物的pH测试, 以及溶液的pH测试。

石墨烯修饰的复合平板 pH 传感器制备方法

技术领域

本发明涉及化学传感器的制备领域，更具体的说是涉及一种石墨烯修饰的复合平板 pH 传感器制备方法。

背景技术

不论是工农业生产还是日常生活，pH 值都是一个重要的理化参数，而且越来越受到国内外学者的关注。目前，国内外对于 pH 测量方法的研究，主要分为电化学测量方法和非电化学测量方法两大类。电化学测量方法具有测量快速，设备轻便，成本低廉等优点，是最常用的 pH 值测量方法。电化学 pH 测试系统由参比电极和工作电极组成。为实现对被测体系的原位快速准确测量，及传感器微型化智能化的发展需求，高性能的复合 pH 传感器成为研究热点和焦点之一，对于提高工农业生产效率具有重要推广应用价值。

目前，对于复合 pH 传感器制备方法的研究有很多，如 2012 年吕广梅等在其论文《一种全固态 pH 传感器的研制》中提到了一种采用浸渍涂层法制备铈/氧化铈 pH 电极，压片法制备新型全固态参比电极，并结合制备一种新型固体填充的全固态复合铈/氧化铈 pH 电极，能够承受较大压力，完成对地下深井水的 pH 在线测量。2013 年 D.K. Maurya 等在其论文《High-sensitivity pH sensor employing a sub-micron ruthenium oxide thin-film in conjunction with a thick reference electrode》中提到以氧化铝陶瓷为基底材料，采用磁控溅射技术制备了以 Ag/AgCl 为参比电极，次微米的氧化钌薄膜电极为工作电极的全固态复合 pH 电极，在水溶液中的响应斜率接近理论能斯特响应；M. Glanc-Gostkiewicz 等在其论文《Performance of miniaturised thick-film solid state pH sensors》中提到采用厚膜印刷技术，结合丝网印刷氧化钌离子电极和丝网印刷 Ag/AgCl 参比电极，制备了一种小型的全固态 pH 传感器，提高电极的耐用性。2014 年 Libu Manjakkal 等在其论文《Fabrication of thick film sensitive RuO₂-TiO₂ and Ag/AgCl/KCl reference electrodes and their application for pH measurements》中提到采用丝网印刷技术在氧化铝基底上制备了基于氧化钌氧化钛 pH 敏感膜和 Ag/AgCl/KCl 参比电极的全固态复合 pH 传感器，降低了电极成本，方法简单易实现。然而，以上研究主要针对溶液环境的 pH 测量，对于有一定含水量的固体、半固体或糊状物等的适应性并未涉及。又如中国专利公开号 CN104007158A 全固态一体式 pH 复合电极装置及其电极的制备方法，公开了一种全固态的 pH 复合电极，具有一定

的机械强度和穿刺能力，可用于对固体、半固体、糊状物，以及溶液的 pH 测试，但是其材料导电性能具有一定的局限性，且制备方法是粗放式的，重现性差，无法精确控制敏感材料的沉积过程；中国专利公开号 CN101236170A 基于纳米氧化钨的集成化全固态 pH 电化学传感器及其制备方法，公开了一种集成化的平板式全固态 pH 电化学传感器，但是测量精度不高，响应时间较长，对一定含水量的固体、半固体、糊状物和溶液的 pH 实时测试适应性差。

发明内容

本发明针对已有 pH 传感器技术的不足，提出一种石墨烯修饰的复合平板 pH 传感器制备方法，用于实现对有一定含水量的土壤、栽培基质，以及溶液的 pH 测试。

本发明是通过以下技术手段实现上述技术目的的。

一种石墨烯修饰的复合平板 pH 传感器的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

S1. 制作基板：在基板正反面分别开槽，并在所述槽的底部分别涂覆第一铜箔和第二铜箔；在基板内印刷引线，使引线分别连接第一铜箔和第二铜箔；

S2. 制作工作电极：通过微机械剥离法在第一铜箔表面沉积第一石墨烯膜；然后通过射频磁控溅射的方法，在第一石墨烯膜表面沉积 Sb 层；再通过磁控溅射的方法在 Sb 层表面沉积 Sb_2O_3 层；最后用匀胶机旋涂法在 Sb_2O_3 层外表面涂覆 Nafion 层；第一石墨烯膜、Sb 层、 Sb_2O_3 层和 Nafion 层构成工作电极，其中第一石墨烯膜与第一铜箔导通；

S3. 制作参比电极：通过微机械剥离法在第二铜箔表面沉积第二石墨烯膜，然后通过射频磁控溅射的方法在第二石墨烯膜表面沉积 Ag 层；再用 FeCl_3 溶液浸泡 Ag 层，从而在 Ag 层表面生成 AgCl 层；AgCl 层未完全覆盖 Ag 层，最后用微机械剥离法在 AgCl 层表面沉积第三石墨烯膜；第二石墨烯膜、Ag 层、AgCl 层和第三石墨烯膜构成参比电极。

进一步地，所述 S2 中沉积 Sb 层是以 Sb 靶材、Ar 作为保护气进行射频磁控溅射；溅射条件为室温下溅射，溅射时间 40~50min，气体流量 39sccm，真空度 $3 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ，溅射功率为 65W，工作气压为 1Pa。

进一步地，所述 S2 中射频磁控溅射沉积 Sb_2O_3 层是以 Sb 为靶材、Ar 作为保护气，通入 O_2 ，Ar 与 O_2 的浓度比为 8:2，沉积时间为 50min。

进一步地，所述 S3 中沉积 Ag 层是以 Ag 为靶材、Ar 作为保护气进行射频磁控溅射，溅射条件为室温下溅射，溅射时间 20~30min，气体流量 30sccm，真空度 $3 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ，溅射功率为 18W，工作气压为 1Pa。

进一步地, 所述 S3 中 FeCl_3 溶液浓度 0.1mol/L, 浸泡时间 30s。

进一步地, Sb 层厚度 230~250nm, Sb_2O_3 层厚度 40~60nm, Nafion 层厚度 1.5~1.9 μm 。

进一步地, Ag 层厚度 140~160nm, AgCl 层厚度 15~25nm。

本发明采用上述技术方案所能达到的有益效果是:

(1) 本发明制备的复合平板 pH 传感器以石墨烯作为基底材料, 导电性大大增强, 减少响应时间。

(2) 参比电极以石墨烯做表面修饰, 隔绝外部干扰, 同时达到电子传导的目的, 提高传感器响应灵敏度。

(3) 工作电极以锑和氧化锑作为传感材料, 经过 Nafion 修饰, 抗干扰能力大大提高。

附图说明

图 1 是石墨烯修饰的复合平板 pH 传感器结构示意图。

图 2 是工作电极部分结构示意图。

图 3 是参比电极部分结构示意图。

图中:

1-工作电极, 2-第一铜箔, 3-引线, 4-基板, 5-第二铜箔, 6-参比电极, 11-Nafion 层, 12- Sb_2O_3 层, 13-Sb 层, 14-第一石墨烯膜, 61-第二石墨烯膜, 62-Ag 层, 63-AgCl 层, 64-第三石墨烯膜。

具体实施方式

下面结合附图以及具体实施例对本发明作进一步的说明, 但本发明的保护范围并不限于此。

本发明所述的石墨烯修饰的复合平板 pH 传感器如图 1 所示, 由工作电极 1、参比电极 6 和基板 4 组成。如图 2 所示, 所述的工作电极 1 底部通过第一石墨烯膜 14 与上铜箔 2 连接, 并导通; 第一石墨烯膜 14 上方依次沉积有 Sb 层 13 和 Sb_2O_3 层 12, Sb_2O_3 层 12 外表面涂覆有 Nafion 层 11。如图 3 所示, 所述的参比电极 6 包括第二石墨烯膜 61, 第二石墨烯膜 61 沉积于第二铜箔 5 表面, 第二石墨烯膜 61 表面依次沉积有 Ag 层 62 和 AgCl 层 63, AgCl 层 63 外表面沉积有第三石墨烯膜 64。

所述的石墨烯修饰的复合平板 pH 传感器的制备方法包括以下步骤:

制作基板 4: 在基板 4 正反面分别开槽, 并在所述槽的底部分别涂覆第一铜箔 2 和

第二铜箔 5；在基板 4 内印刷引线 3，使引线 3 分别连接第一铜箔 2 和第二铜箔 5。

制作工作电极 1：通过微机械剥离法在第一铜箔 2 表面沉积第一石墨烯膜 14；然后通过射频磁控溅射的方法，在第一石墨烯膜 14 表面沉积 Sb 层 13；再通过磁控溅射的方法在 Sb 层 13 表面沉积 Sb_2O_3 层 12；最后用匀胶机旋涂法在 Sb_2O_3 层外表面涂覆 Nafion 层 11；第一石墨烯膜 14、Sb 层 13、 Sb_2O_3 层 12 和 Nafion 层 11 构成工作电极 1，其中第一石墨烯膜 14 与第一铜箔 2 导通。Sb 层 13 厚度 230~250nm， Sb_2O_3 层 12 厚度 40~60nm，Nafion 层 11 厚度 1.5~1.9 μm 。

制作参比电极 6：通过微机械剥离法在第二铜箔 2 表面沉积第二石墨烯膜 61，然后通过射频磁控溅射的方法在第二石墨烯膜 61 表面沉积 Ag 层 62；再用 FeCl_3 溶液浸泡 Ag 层 62，从而在 Ag 层 62 表面生成 AgCl 层 63；最后用微机械剥离法在 AgCl 层 63 表面沉积第三石墨烯膜 64；第二石墨烯膜 61、Ag 层 62、AgCl 层 63 和第三石墨烯膜 64 构成参比电极 6。Ag 层 62 厚度 140~160nm，AgCl 层 63 厚度 15~25nm，且 AgCl 层 63 未完全覆盖 Ag 层 62。

实施例 1：

步骤一：制作基板 4：在基板 4 正反面分别开槽，并在所述槽的底部分别涂覆第一铜箔 2 和第二铜箔 5，在基板 4 内印刷引线，使引线分别连接第一铜箔 2 和第二铜箔 5。

步骤二：制作工作电极 1：通过微机械剥离法在第一铜箔 2 表面沉积第一石墨烯膜 14；然后通过射频磁控溅射的方法，以 Sb 靶材、Ar 作为保护气，将 Sb 沉积在第一石墨烯膜 14 表面，获得 Sb 层 13；溅射条件为室温下溅射，溅射时间 45min，气体流量 39sccm，真空度 $3 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ，溅射功率为 65W，工作气压为 1Pa，Sb 层 13 厚度 240nm。再通过磁控溅射的方法，以 Sb 为原料、Ar 作为保护气，通入 O_2 ，在 Sb 层 13 表面沉积 Sb_2O_3 层 12；沉积时间为 50min，Ar 与 O_2 的浓度比为 8:2， Sb_2O_3 层 12 厚度~50nm。最后用匀胶机旋涂法在 Sb_2O_3 层外表面涂覆厚度为 1.7 μm 的 Nafion 层 11。所述的

步骤三：制作参比电极 6：通过微机械剥离法在第二铜箔 2 表面沉积第二石墨烯膜 61，然后通过射频磁控溅射的方法，以 Ag 为原料、Ar 作为保护气，将 Ag 沉积在第二石墨烯膜 61 表面，获得 Ag 层 62；溅射条件为室温下溅射，溅射时间~25min，气体流量 30sccm，真空度 $3 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ，溅射功率为 18W，工作气压为 1Pa，Ag 层 62 厚度 150nm。再用溶液浓度为 0.1mol/L 的 FeCl_3 浸泡 Ag 层 62，浸泡时间 30s，在 Ag 层 62 表面生成 AgCl 层 63，AgCl 层 63 厚度 15nm，且 AgCl 层 63 未完全覆盖 Ag 层 62。最后用微机械剥离法将石墨烯膜沉积在 AgCl 层 63 表面沉积第三石墨烯膜 64。

所述实施例为本发明的优选的实施方式，但本发明并不限于上述实施方式，在不背离本发明的实质内容的情况下，本领域技术人员能够做出的任何显而易见的改进、替换或变型均属于本发明的保护范围。

权利要求书

1. 一种石墨烯修饰的复合平板 pH 传感器的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

S1. 制作基板（4）：在基板（4）正反面分别开槽，并在所述槽的底部分别涂覆第一铜箔（2）和第二铜箔（5）；在基板（4）内印刷引线，使引线分别连接第一铜箔（2）和第二铜箔（5）；

S2. 制作工作电极（1）：通过微机械剥离法在第一铜箔（2）表面沉积第一石墨烯膜（14）；然后通过射频磁控溅射的方法，在第一石墨烯膜（14）表面沉积 Sb 层（13）；再通过磁控溅射的方法在 Sb 层（13）表面沉积 Sb_2O_3 层（12）；最后用匀胶机旋涂法在 Sb_2O_3 层外表面涂覆 Nafion 层（11）；第一石墨烯膜（14）、Sb 层（13）、 Sb_2O_3 层（12）和 Nafion 层（11）构成工作电极（1），其中第一石墨烯膜（14）与第一铜箔（2）导通；

S3. 制作参比电极（6）：通过微机械剥离法在第二铜箔（5）表面沉积第二石墨烯膜（61），然后通过射频磁控溅射的方法在第二石墨烯膜（61）表面沉积 Ag 层（62）；再用 FeCl_3 溶液浸泡 Ag 层（62），从而在 Ag 层（62）表面生成 AgCl 层（63）；AgCl 层（63）未完全覆盖 Ag 层（62），最后用微机械剥离法在 AgCl 层（63）表面沉积第三石墨烯膜（64）；第二石墨烯膜（61）、Ag 层（62）、AgCl 层（63）和第三石墨烯膜（64）构成参比电极（6）。

2. 根据权利要求 1 所述的一种石墨烯修饰的复合平板 pH 传感器的制备方法，其特征在于：所述 S2 中沉积 Sb 层是以 Sb 靶材、Ar 作为保护气进行射频磁控溅射；溅射条件为室温下溅射，溅射时间 40~50min，气体流量 39sccm，真空度 $3 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ，溅射功率为 65W，工作气压为 1Pa。

3. 根据权利要求 1 所述的一种石墨烯修饰的复合平板 pH 传感器的制备方法，其特征在于：所述 S2 中射频磁控溅射沉积 Sb_2O_3 层是以 Sb 为靶材、Ar 作为保护气，通入 O_2 ，Ar 与 O_2 的浓度比为 8:2，沉积时间为 50min。

4. 根据权利要求 1 所述的石墨烯修饰的复合平板电极 pH 传感器的制备方法，其特征在于：所述 S3 中沉积 Ag 层（62）是以 Ag 为靶材、Ar 作为保护气进行射频磁控溅射，溅射条件为室温下溅射，溅射时间 20~30min，气体流量 30sccm，真空度 $3 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ，溅射功率为 18W，工作气压为 1Pa。

5. 根据权利要求 1 所述的石墨烯修饰的复合平板电极 pH 传感器的制备方法，其特

征在于：所述 S3 中 FeCl_3 溶液浓度 0.1mol/L，浸泡时间 30s。

6. 根据权利要求 1 所述的石墨烯修饰的复合平板电极 pH 传感器的制备方法，其特征在于：Sb 层（13）厚度 230~250nm， Sb_2O_3 层（12）厚度 40~60nm，Nafion 层（11）厚度 1.5~1.9 μm 。

7. 根据权利要求 1 所述的石墨烯修饰的复合平板 pH 传感器的制备方法，其特征在于：Ag 层（62）厚度 140~160nm，AgCl 层（63）厚度 15~25nm，且 AgCl 层（63）未完全覆盖 Ag 层（62）。

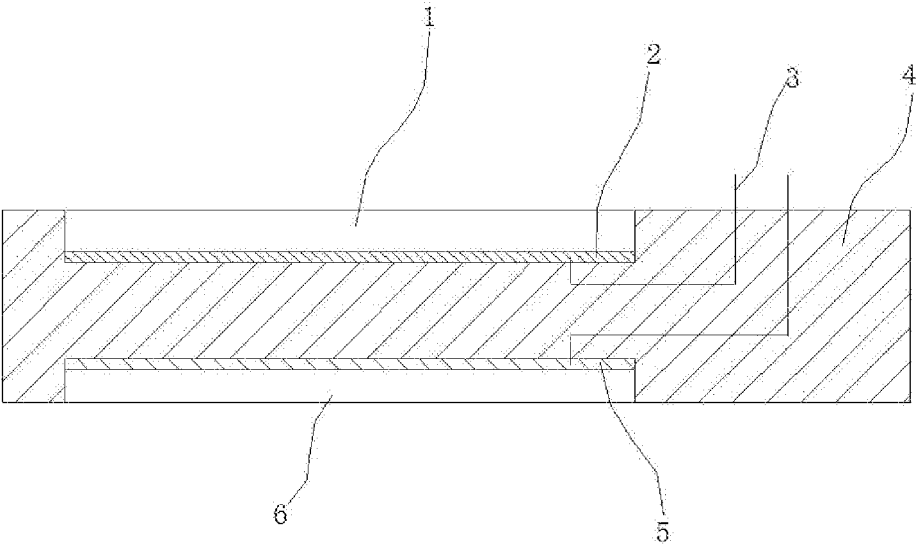


图 1

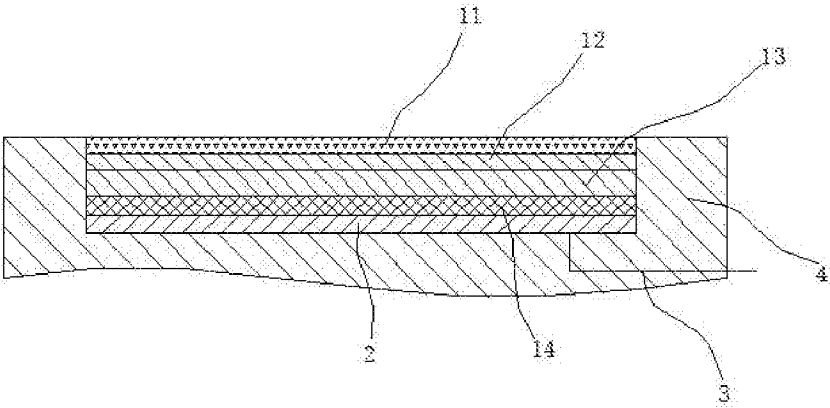


图 2

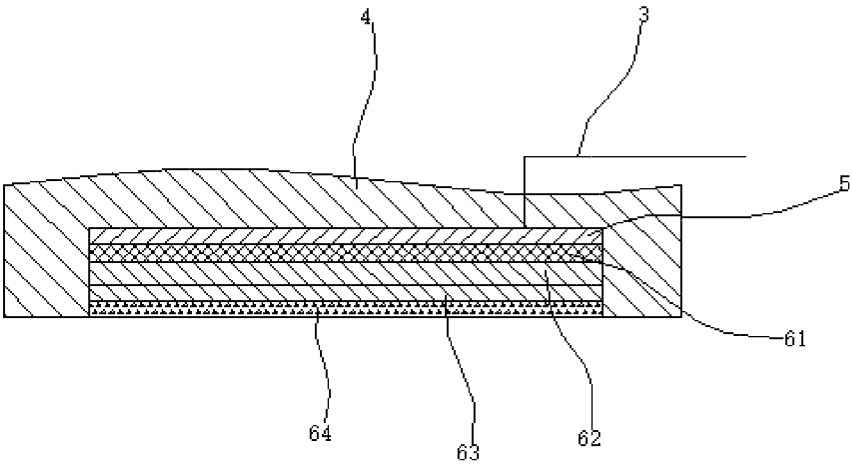


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/082578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 27/30 (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)

G01N

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)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, ISI, CA: JIANGSU UNIVERSITY; ZHANG, Xiliang; graphene, pH sensor, antimony trioxide, silver chloride, sputter, deposit, sensor, membrane, film, layer, pH electrode, electrode, reference electrode, grapheme, antimony, antimony oxide, Ag, AgCl, silver, Nafion

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104007158 A (JIANGSU UNIVERSITY), 27 August 2014 (27.08.2014), description, paragraphs [0005]-[0011]	1-7
A	CN 102565164 A (JIANGSU UNIVERSITY), 11 July 2012 (11.07.2012), description, paragraphs [0005]-[0007]	1-7
A	KR 10-2014-0127475 A (KWANGJU INST. SCI. & TECH.), 04 November 2014 (04.11.2014), description, paragraphs [0009]-[0016] and [0023]-[0039]	1-7
A	CN 105449106 A (CHONGQING INSTITUTE OF GREEN AND INTELLIGENT TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 30 March 2016 (30.03.2016), description, paragraphs [0005]-[0020]	1-7
A	US 2011041980 A1 (KIM, T.W. et al.), 24 February 2011 (24.02.2011), description, paragraphs [0010]-[0032]	1-7

☐ 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 19 December 2016 (19.12.2016)	Date of mailing of the international search report 29 December 2016 (29.12.2016)
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 HAN, Xiaojie Telephone No.: (86-10) 010-82246864

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/082578

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104007158 A	27 August 2014	CN 104007158 B	15 June 2016
CN 102565164 A	11 July 2012	CN 102565164 B	12 March 2014
KR 10-2014-0127475 A	04 November 2014	None	
CN 105449106 A	30 March 2016	None	
US 2011041980 A1	24 February 2011	KR 20110020442 A	03 March 2011
		KR 101119916 B1	13 March 2012
		US 8641915 B2	04 February 2014

A. 主题的分类 G01N 27/30 (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) G01N 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)) CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, ISI, CA: 江苏大学, 张西良, 石墨烯, 传感器, pH 传感器, 电极, 参比电极, 铋, 三氧化二铋, 氧化铋, 全氟磺酸, 银, 氯化银, 溅射, 沉积, 膜, 层, sensor, membrane, film, layer, pH electrode, electrode, reference electrode, grapheme, antimony, antimony oxide, Ag, AgCl, silver, Nafion		
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
A	CN 104007158 A (江苏大学) 2014年 8月 27日 (2014 - 08 - 27) 说明书第[0005]-[0011]段	1-7
A	CN 102565164 A (江苏大学) 2012年 7月 11日 (2012 - 07 - 11) 说明书第[0005]-[0007]段	1-7
A	KR 10-2014-0127475 A (KWANGJU INST. SCI. & TECH.) 2014年 11月 4日 (2014 - 11 - 04) 说明书第[0009]-[0016], [0023]-[0039]段	1-7
A	CN 105449106 A (中国科学院重庆绿色智能技术研究院) 2016年 3月 30日 (2016 - 03 - 30) 说明书第[0005]-[0020]段	1-7
A	US 2011041980 A1 (KIM TAE-WHAN等) 2011年 2月 24日 (2011 - 02 - 24) 说明书第[0010]-[0032]段	1-7
☐ 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 2016年 12月 19日		国际检索报告邮寄日期 2016年 12月 29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 韩晓洁 电话号码 (86-10) 010-82246864

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/082578

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	104007158	A	2014年 8月 27日	CN 104007158 B	2016年 6月 15日
CN	102565164	A	2012年 7月 11日	CN 102565164 B	2014年 3月 12日
KR	10-2014-0127475	A	2014年 11月 4日	无	
CN	105449106	A	2016年 3月 30日	无	
US	2011041980	A1	2011年 2月 24日	KR 20110020442 A	2011年 3月 3日
				KR 101119916 B1	2012年 3月 13日
				US 8641915 B2	2014年 2月 4日