

(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
2020 年 12 月 30 日 (30.12.2020)



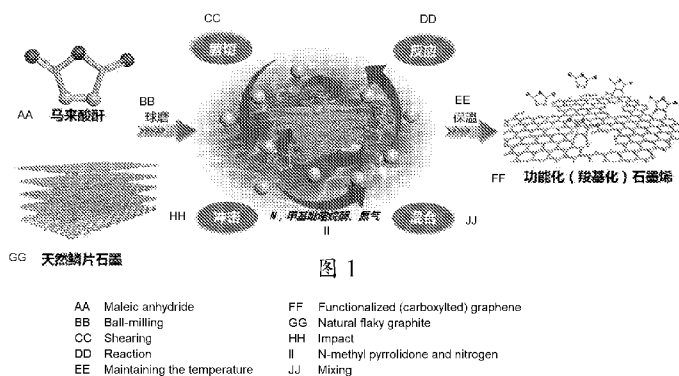
(10) 国际公布号
WO 2020/259680 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 32/19 (2017.01) *C01B 32/194* (2017.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/098490
- (22) 国际申请日: 2020 年 6 月 28 日 (28.06.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910566013.8 2019年6月27日 (27.06.2019) CN
- (71) 申请人: 华侨大学(HUAQIAO UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国福建省泉州市丰泽区城东华侨大学, Fujian 362021 (CN)。
- (72) 发明人: 陈国华(CHEN, Guohua); 中国福建省泉州市丰泽区城东华侨大学, Fujian 362021 (CN)。许建锋(XU, Jianfeng); 中国福建省泉州市丰泽区城东华侨大学, Fujian 362021 (CN)。陈松林(CHEN, Songlin); 中国福建省泉州市丰泽区城东华侨大学, Fujian 362021 (CN)。

- (74) 代理人: 北京高沃律师事务所(BEIJING GAOWO LAW FIRM); 中国北京市海淀区彩和坊路11号6层602室, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING FUNCTIONALIZED GRAPHENE ON LARGE SCALE

(54) 发明名称: 一种宏量制备功能化石墨烯的方法



(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a functionalized graphene on a large scale, the method involving: in an inert environment, adding flakey graphite and a dienophile or a diene to an organic solvent, blending same, and stirring same to obtain a mixed solution; and then placing the mixed solution in a liquid phase mechanical stripping apparatus, and directly subjecting the resultant stripping reaction solution to a temperature holding treatment in the liquid phase mechanical stripping apparatus in order to prepare the functionalized graphene. Compared with existing techniques for preparing a functionalized graphene dispersion by means of a mechanical method, the present invention proposes using a combination of liquid phase mechanical stripping and a Diels-Alder reaction, such that functional regulation can be realized by selecting different dienes or dienophiles. The flakey graphite undergoes a reaction, efficient mixing and effective intercalation with the diene or dienophile in a liquid phase stripping system while receiving a shear and impact under the action of a mechanical force, and same is then subjected to a simple temperature holding treatment, so that the functionalized graphene is prepared in one step. The method is simple and efficient.

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))。

(57) 摘要：本发明公开了一种宏量制备功能化石墨烯的方法，在惰性环境下，将鳞片石墨与亲双烯体或双烯体加入有机溶剂中进行共混，搅拌后得到混合液，然后将混合液置于液相机械剥离装置中，得到的剥离反应液直接于液相机械剥离装置中热保温处理制得功能化石墨烯。与现有的机械法制备功能化石墨烯分散液技术相比，本发明提出的采用液相机械剥离与Diels-Alder反应相结合，可通过选择不同的双烯体或亲双烯体进行功能化调控，使鳞片石墨在机械力作用下受到剪切、冲击的同时，与液相剥离体系中的双烯体或亲双烯体进行反应、高效混合、有效插层，再经过简单的热保温处理，一步法制备出功能化的石墨烯，方法简单、高效。

一种宏量制备功能化石墨烯的方法

本申请要求于 2019 年 6 月 27 日提交中国专利局、申请号为 201910566013.8、发明名称为“一种宏量制备功能化石墨烯的方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

5

技术领域

本发明属于石墨烯材料及其制备领域，特别是涉及一种可规模化制备功能化石墨烯的方法。

背景技术

10 Diels-Alder(D-A)反应是一种环加成反应，反应由两部分组成，一部分是提供共轭双烯的化合物，即双烯体，另一部分是提供不饱和键的化合物，即亲双烯体。由于 D-A 反应的热可逆性、高选择性、高产率、高可靠性和环境耐受性等特性，成为有机化学合成反应中非常重要的碳-碳键形成的手段之一。

15 D-A 反应常用于具有特殊芳香结构的碳材料的改性，在 2011 年，Haddon' s 团队报道由于石墨、石墨烯的零带隙，石墨烯或石墨即可为双烯体，也可以作为亲双烯体参与 D-A 反应，并报道了石墨烯的相关 D-A 反应。D-A 反应在石墨、石墨烯中的应用已有相关报道，但普遍存在反应程度低、石墨剥离效率低、制备成本高等问题。如：Jeong-Min Seo 将
20 石墨原料与马来酸酐(MA)/马来亚酰胺(MI)置于安瓿瓶中于真空条件下密封后进行高温反应，由于安瓿瓶内没有高效的混合，搅拌作用，通过使用大量的 MA/MI 高温熔融后视为反应溶剂以促进反应，这将造成产物洗涤困难，增大反应成本，无法实现规模化生产。(Seo J M,Baek J B.Asolvent-free Diels-Alder reaction of graphite into functionalized
25 graphenenanosheets[J].Chem.Commun.2014,50(93):14651-14653.)。

申请号 CN201610981938.5 专利公开了一种机械剥离分级制备石墨烯微片分散液的方法，该方法采用两种机械剥离组合分级剥离制备石墨烯浆料。但该方法制备过程复杂，效率较低，制备成本高。

发明内容

30 有鉴于此，本发明的目的在于提供一种制备方法简单、高效、经济、

易于商业化生产的一种宏量制备功能化石墨烯的方法。

为了达成上述目的，本发明的技术方案是：

一种宏量制备功能化石墨烯的方法，包括如下步骤：在惰性环境下，将鳞片石墨与亲双烯体或双烯体加入有机溶剂中进行共混，搅拌后得到混合液，然后将混合液置于液相机械剥离装置中同步进行剥离和反应，得到剥离反应液，得到的剥离反应液直接于液相机械剥离装置中热保温处理制得功能化石墨烯。

进一步地，所述的惰性环境为真空状态、N₂气氛或者Ar气氛。

进一步地，所述的亲双烯体或双烯体选自马来酸酐、马来亚酰胺、四氰基乙烯、四氯乙烯、丁二酸、呋喃甲胺和呋喃甲醇中的一种或两种及以上的混合物，亲双烯体或双烯体的用量为鳞片石墨质量的50倍以下。

进一步地，所述的有机溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、二氯甲烷和三氯甲烷中的一种或两种及以上混合有机溶剂，有机溶剂的用量为鳞片石墨质量的1000倍以下。

进一步地，所述的液相机械剥离装置为行星式球磨机、篮式研磨机、搅拌剪切机和超声波发生器中的一种或两种及以上进行组合使用，转速为40Hz及以下，剥离时间为48h以下。

进一步地，热保温处理的温度为60~300℃，保温时间为1~15天。

进一步地，鳞片石墨与亲双烯体的质量比为1:2，或者鳞片石墨与双烯体的质量比为1:2。

采用上述技术方案后，本发明一种宏量制备功能化石墨烯的方法，与现有的机械法制备功能化石墨烯分散液技术相比，本发明提出的采用液相机械剥离与Diels-Alder反应相结合，通过简单的热保温处理工艺制备功能化石墨烯具有如下优势：可通过选择不同的双烯体或亲双烯体进行功能化调控，使鳞片石墨在机械力作用下受到剪切、冲击的同时，与液相剥离体系中的双烯体或亲双烯体进行反应、高效混合、有效插层，再经过简单的热保温处理，一步法制备出功能化的石墨烯，方法简单、高效。

1、本发明提出一种采用液相机械剥离与Diels-Alder反应相结合，从鳞片石墨直接制备出功能化石墨烯的方法。

2、传统的机械剥离装置不再扮演剥离角色，也作为一种混合、反应

容器，剥离过程伴随天然鳞片石墨的 D-A 反应发生，使鳞片石墨在机械力作用下受到剪切、冲击的同时，与液相剥离体系中的双烯体或亲双烯体进行反应、高效混合、有效插层，再经过简单的热保温处理，一步法制备出功能化的石墨烯，简单、高效、经济，易于商业化生产，在石墨烯制备及其应用领域具有巨大的潜力。

3、本发明通过液相机械剥离-功能化过程中 D-A 反应所使用的亲双烯体、双烯体的不同，对石墨烯进行功能化上的调控。

4、D-A 反应部分打破了石墨基面上稳定的共轭结构，所制备出来的功能化石墨烯在水相及多数有机溶剂中具有良好的分散性。

说明书附图

图 1 为本发明的液相球磨剥离与 Diels-Alder 反应制备功能化石墨烯机理图；

图 2 为本发明制备的石墨烯和商业化机械剥离法制备的石墨烯在水相、有机相中的分散性测试对比效果图。

具体实施方式

为了进一步解释本发明的技术方案，下面通过具体实施例来对本发明进行详细阐述。

实施例 1：

本发明一种宏量制备功能化石墨烯的方法，包括如下步骤：

a)称取 0.3g 天然鳞片石墨和 0.6g 马来酸酐，将二者倒入 30mL N-甲基吡咯烷酮中，在室温下低频超声 5min，或搅拌至马来酸酐完全溶解，得到混合液；

b)将步骤 a)中的混合液转移至气氛球磨罐中，如图 1 所示，往气氛球磨罐中通入 N_2 ，创造 N_2 惰性环境，然后将气氛球磨罐置于行星式球磨机中，运行速度 40Hz，球磨剥离 24h 后取出气氛球磨罐；

c)将步骤 b)中的气氛球磨罐放在 100℃的烘箱中保温 3 天；

d)取出步骤 c)气氛球磨罐中的石墨烯浆料，通过洗涤离心的方式，用 2%的稀盐酸洗涤多次，再用去离子水洗涤至上清液呈中性，获得底层产物，即石墨烯边缘及基面化学接枝马来酸酐，经水解后获得功能化石墨烯——羧基化石墨烯。

进一步地,将羧基化石墨烯加入水相(第 I 组为水)及部分有机溶剂(第 II-VI 组依次为乙醇、丙酮、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、甲苯)中,对羧基化石墨烯进行分散性测试,并与商业化机械剥离法制备的石墨烯进行对比(相应组别所选溶剂相同),测试结果如图 2 所示,可见,通过本发明制备的功能化(羧基化)石墨烯,在水相及部分有机相(乙醇、丙酮、二甲基甲酰胺)中表现出较好的分散性,而对于商业化机械剥离法制备的石墨烯,其分散性远差于本发明提供的方法。

需要说明的是,本发明中,步骤 a)中,1、马来酸酐可替换成马来亚酰胺、四氰基乙烯,四氯乙烯、丁二酸、呋喃甲胺和呋喃甲醇中的其中一种或两种以上的亲双烯体或双烯体混合物;2、亲双烯体或双烯体的用量为天然鳞片石墨质量的 50 倍以下;3、N-甲基吡咯烷酮可替换成 N,N 二甲基甲酰胺、四氢呋喃、二氯甲烷和三氯甲烷中的其中一种或两种以上混合有机溶剂,有机溶剂的用量为天然鳞片石墨质量的 1000 倍以下。步骤 b)中,1、惰性环境除了是上述 N₂ 气氛外,还可以是真空状态或 Ar 气氛等;2、行星式球磨机可替换成篮式研磨机、搅拌剪切机、超声波发生器中的一种或两种及以上可进行组合使用的液相机械剥离装置;3、液相机械剥离装置的转速为 40Hz 及以下,剥离时间为 48h 及以下。步骤 c)中,热保温处理的温度为 60~300℃,保温时间为 1~15 天。

本发明提供一种宏量制备功能化石墨烯的方法,利用液相机械剥离石墨材料的高效、规模性,Diels-Alder 反应的绿色环保、经济性,使天然鳞片石墨在机械力作用下受到剪切、冲击而剥离的同时,与液相剥离体系中的双烯体或亲双烯体进行反应、高效混合、有效插层,再经过简单的热保温处理,一步法制备出功能化的石墨烯,省去了从天然鳞片石墨到石墨烯或氧化石墨烯再到功能化石墨烯的繁琐复杂步骤,由于 D-A 反应部分打破了石墨基面上稳定的共轭结构,所制备出来的功能化石墨烯在多数溶剂中具有优异的分散性,解决了目前石墨、石墨烯在各种溶剂、基体中的分散问题,此外,本发明具有绿色环保、高效、经济的特性,可实现规模化工业生产。

实施例 2

本发明提供一种宏量制备功能化石墨烯的方法,包括如下步骤:

a)称取 0.3g 天然鳞片石墨和 0.6g 马来亚酰胺, 将二者倒入 30mL N-甲基吡咯烷酮中, 在室温下低频超声 5min 或搅拌至马来酰亚胺完全溶解, 得到混合液;

5 b)将步骤 a)中的混合液转移至气氛球磨罐中, 往气氛球磨罐中通入 N₂, 然后将气氛球磨罐置于行星式球磨机中, 运行速度 40Hz, 球磨剥离 24h 后取出;

c)将步骤 b)中的气氛球磨罐放在 100°C 的烘箱中保温 3 天;

10 d)取出步骤 c)气氛球磨罐中的石墨烯浆料, 通过离心洗涤的方式, 用 2% 的稀盐酸洗涤多次, 再用去离子水洗涤至上清液呈中性, 获得底层产物, 即功能化(氨基化)石墨烯。

实施例 3

本发明提供一种宏量制备功能化石墨烯的方法, 包括如下步骤:

15 a)称取 0.3g 天然鳞片石墨和 0.6g 马来酸酐, 将二者倒入 30mL N, N-二甲基甲酰胺中, 在室温下低频超声 5min 或搅拌至马来酸酐完全溶解, 得到混合液;

b)将步骤 a)中的混合液转移至气氛球磨罐中, 往气氛球磨罐中通入 N₂, 然后将气氛球磨罐置于行星式球磨机中, 运行速度 40Hz, 球磨剥离 24h 后取出;

20 c)将步骤 b)中的气氛球磨罐放在 100°C 的烘箱中保温 3 天;

d)取出步骤 c)气氛球磨罐中的石墨烯浆料, 通过离心洗涤的方式, 用 2% 的稀盐酸洗涤多次, 再用去离子水洗涤至上清液呈中性, 获得底层产物, 即功能化(羧基化)石墨烯。

实施例 4

本发明提供一种宏量制备功能化石墨烯的方法, 包括如下步骤:

25 a)称取 0.3g 天然鳞片石墨和 0.6g 马来酸酐, 将二者倒入 30mL N, N-二甲基甲酰胺中, 在室温下低频超声 5min 或搅拌至马来酸酐完全溶解;

b)将步骤 a)中的混合液转移至气氛球磨罐中, 往气氛球磨罐中通入 N₂, 然后将气氛球磨罐置于行星式球磨机中, 运行速度 40Hz, 球磨剥离 24h 后取出;

30 c)将步骤 b)中的气氛球磨罐放在 80°C 的烘箱中保温 7 天;

d)取出步骤c)气氛球磨罐中的石墨烯浆料,通过离心洗涤的方式,用2%的稀盐酸洗涤多次,再用去离子水洗涤至上清液为中性,获得底层产物,即功能化(羧基化)石墨烯。

5 上述实施例和附图并非限定本发明的制备方法,任何所属技术领域的普通技术人员对其所做的适当变化或修饰,皆应视为不脱离本发明的专利范畴。

权 利 要 求

1.一种宏量制备功能化石墨烯的方法，其特征在于，包括如下步骤：
在惰性环境下，将鳞片石墨与亲双烯体或双烯体加入有机溶剂中进行共混，搅拌后得到混合液，然后将所述混合液置于液相机械剥离装置中同步
5 进行剥离和反应，得到剥离反应液，所述剥离反应液直接于液相机械剥离装置中热保温处理制得功能化石墨烯。

2.如权利要求1所述的一种宏量制备功能化石墨烯的方法，其特征在于：所述的惰性环境为真空状态、N₂气氛或者Ar气氛。

3.如权利要求1所述的一种宏量制备功能化石墨烯的方法，其特征在于：
10 于：所述的亲双烯体或双烯体选自马来酸酐、马来亚酰胺、四氰基乙烯、四氯乙烯、丁二酸、呋喃甲胺和呋喃甲醇中的一种或两种及以上的混合物，亲双烯体或双烯体的质量为鳞片石墨质量的50倍以下。

4.如权利要求1所述的一种宏量制备功能化石墨烯的方法，其特征在于：
15 于：所述的有机溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、二氯甲烷和三氯甲烷中的一种或两种及以上混合有机溶剂，有机溶剂的用量为鳞片石墨质量的1000倍以下。

5.如权利要求1所述的一种宏量制备功能化石墨烯的方法，其特征在于：
20 于：所述的液相机械剥离装置为行星式球磨机、篮式研磨机、搅拌剪切机和超声波发生器中的一种或两种及以上进行组合使用，转速为40Hz及以下，剥离时间为48h及以下。

6.如权利要求5所述的一种宏量制备功能化石墨烯的方法，其特征在于：所述剥离时间为24h。

7.如权利要求1所述一种宏量制备功能化石墨烯的方法，其特征在于：热保温处理的温度为60~300℃，保温时间为1~15天。

25 8.如权利要求1所述的一种宏量制备功能化石墨烯的方法，其特征在于：鳞片石墨与亲双烯体的质量比为1:2，或者鳞片石墨与双烯体的质量比为1:2。

9.如权利要求1所述的一种宏量制备功能化石墨烯的方法，其特征在于：所述热保温处理后，还包括对热保温处理后所得液体进行后处理，所述后处理包括以下步骤：
30

取出热保温处理后所得石墨烯浆料,依次进行稀盐酸洗涤和水洗,得到功能化石墨烯。

10.如权利要求9所述的一种宏量制备功能化石墨烯的方法,其特征在于:所述稀盐酸的质量浓度为2%。

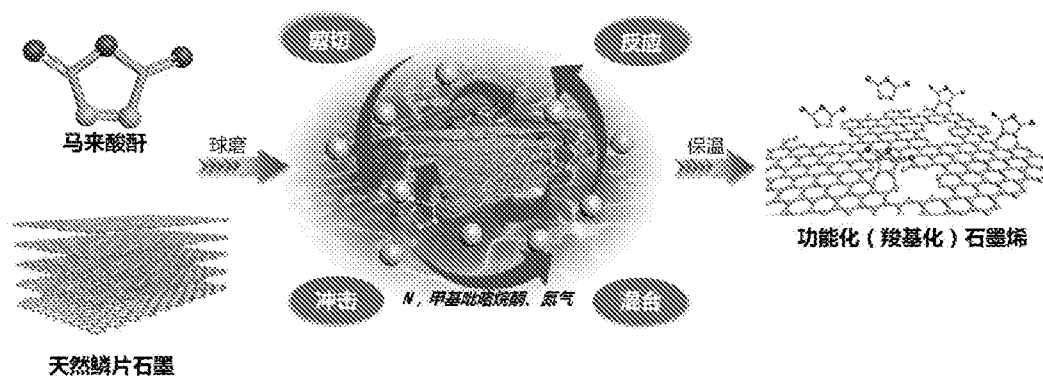
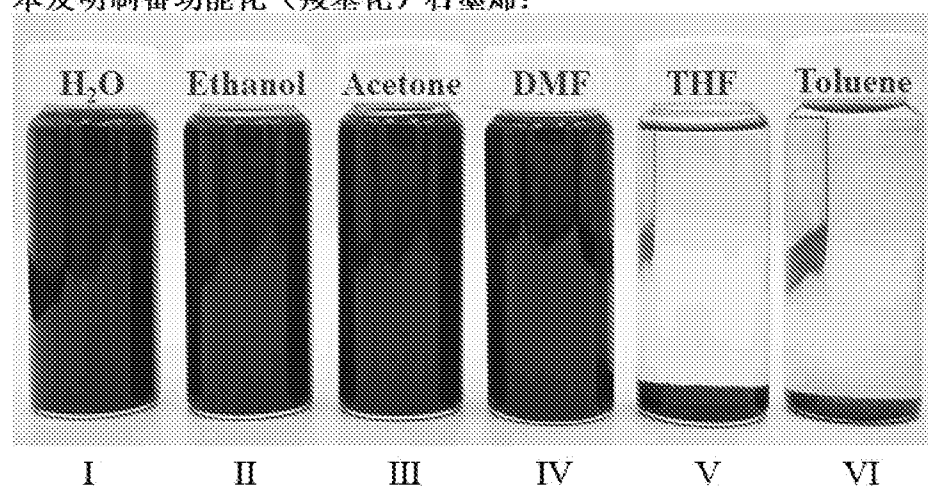


图 1

本发明制备功能化(羧基化)石墨烯:



商业化机械剥离法制备石墨烯:

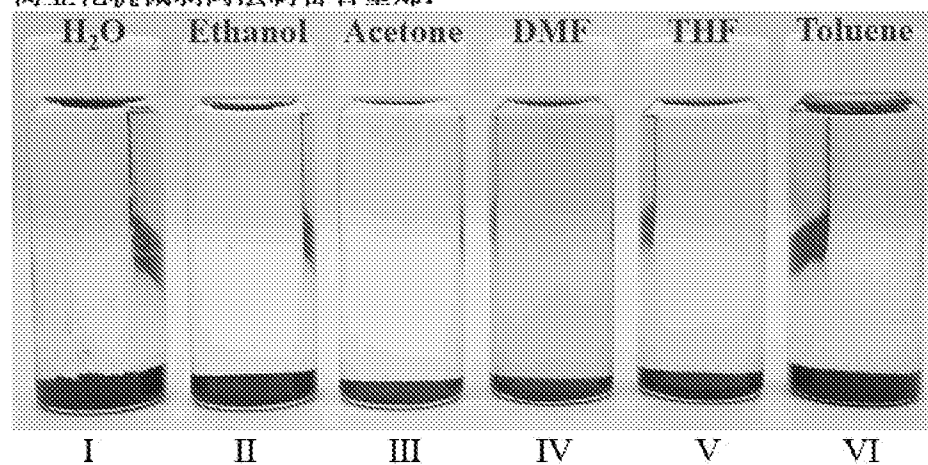


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/098490

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/19(2017.01)i; C01B 32/194(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

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; CNTXT; CNKI; VEN; WOTXT; EPTXT; USTXT; ISI_WEB OF SCIENCE: 华侨大学, 陈国华, 许建锋, 陈松林, 石墨, 石墨烯, 双烯体, 亲双烯体, 溶剂, 剥离, 马来酸酐, 马来亚酰胺, 四氰基乙烯, 四氯乙烯, 丁二酸, 呋喃甲胺, 呋喃甲醇, 二氯甲烷, 三氯甲烷, 氯仿, 球磨, 研磨, 剪切, DMF, NMP, THF, ball, solvent, graphene, graphite, diene, diolefine, maleic anhydride, maleimide, tetracyanoethylene, perchloroethylene, chloroform, methylene chloride, furylamine, succinic acid, furfural alcohol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110240153 A (HUAQIAO UNIVERSITY) 17 September 2019 (2019-09-17) description, paragraphs [0005]-[0048]	1-10
X	US 2016194207 A1 (UNIVERSITÉ DE BORDEAUX et al.) 07 July 2016 (2016-07-07) description, paragraphs [0013]-[0061]	1-10
A	CN 108675286 A (TIANGONG UNIVERSITY) 19 October 2018 (2018-10-19) entire document	1-10
A	KR 20120104767 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) 24 September 2012 (2012-09-24) entire 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

06 August 2020

Date of mailing of the international search report

29 September 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/098490

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110240153	A	17 September 2019	None			
US	2016194207	A1	07 July 2016	JP	6345242	B2	20 June 2018
				CA	2915089	A1	05 February 2015
				US	9718692	B2	01 August 2017
				FR	3009298	B1	08 June 2018
				WO	2015015120	A2	05 February 2015
				WO	2015015120	A3	07 May 2015
				KR	20160038036	A	06 April 2016
				EP	3027555	A2	08 June 2016
				JP	2016531071	A	06 October 2016
				FR	3009298	A1	06 February 2015
CN	108675286	A	19 October 2018	JP	2020007215	A	16 January 2020
KR	20120104767	A	24 September 2012	KR	101262515	B1	08 May 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/098490

A. 主题的分类

C01B 32/19(2017.01)i; C01B 32/194(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

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;CNTXT;CNKI;VEN;WOTXT;EPTXT;USTXT;ISI_WEB OF SCIENCE; 华侨大学, 陈国华, 许建锋, 陈松林, 石墨, 石墨烯, 双烯体, 亲双烯体, 溶剂, 剥离, 马来酸酐, 马来亚酰胺, 四氰基乙烯, 四氯乙烯, 丁二酸, 呋喃甲胺, 呋喃甲醇, 二氯甲烷, 三氯甲烷, 氯仿, 球磨, 研磨, 剪切, DMF, NMP, THF, ball, solvent, graphene, graphite, diene, diolefine, maleic anhydride, maleimide, tetracyanoethylene, perchloroethylene, chloroform, methylene chloride, furylamine, succinic acid, furfural alcohol

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 110240153 A (华侨大学) 2019年 9月 17日 (2019 - 09 - 17) 说明书第0005-0048段	1-10
X	US 2016194207 A1 (UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 等) 2016年 7月 7日 (2016 - 07 - 07) 说明书第0013-0061段	1-10
A	CN 108675286 A (天津工业大学) 2018年 10月 19日 (2018 - 10 - 19) 全文	1-10
A	KR 20120104767 A (UNIST ACADEMY IND RES CORP) 2012年 9月 24日 (2012 - 09 - 24) 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

2020年 8月 6日

国际检索报告邮寄日期

2020年 9月 29日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(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

张玲榕

电话号码 86-(0512)-88997633

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/098490

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	110240153	A	2019年 9月 17日	无			
US	2016194207	A1	2016年 7月 7日	JP	6345242	B2	2018年 6月 20日
				CA	2915089	A1	2015年 2月 5日
				US	9718692	B2	2017年 8月 1日
				FR	3009298	B1	2018年 6月 8日
				WO	2015015120	A2	2015年 2月 5日
				WO	2015015120	A3	2015年 5月 7日
				KR	20160038036	A	2016年 4月 6日
				EP	3027555	A2	2016年 6月 8日
				JP	2016531071	A	2016年 10月 6日
				FR	3009298	A1	2015年 2月 6日
CN	108675286	A	2018年 10月 19日	JP	2020007215	A	2020年 1月 16日
KR	20120104767	A	2012年 9月 24日	KR	101262515	B1	2013年 5月 8日