

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 189**

51 Int. Cl.:

**C01B 32/184** (2007.01)

**C01B 32/182** (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2015 PCT/CN2015/083029**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016 WO16000614**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2015 E 15815006 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 3165507**

54 Título: **Método de preparación de grafeno poroso**

30 Prioridad:

**01.07.2014 CN 201410308860**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**07.02.2019**

73 Titular/es:

**JINAN SHENGQUAN GROUP SHARE HOLDING  
CO., LTD. (100.0%)  
Shengquan Industrial Park  
Zhangqiu, Shandong 250204, CN**

72 Inventor/es:

**TANG, YILIN;  
ZHANG, JINZHU;  
ZHENG, YINGFU;  
LIU, XIAOMIN;  
LIU, DING y  
WANG, ENHUA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 699 189 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Método de preparación de grafeno poroso

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere al campo técnico del grafeno y, en particular, a un método para preparar grafeno poroso.

**Antecedentes**

10 El grafeno es un material de una estructura laminar de una sola capa constituida por átomos de carbono. El grafeno es casi completamente transparente y solo absorbe un 2,3 % de la luz; el coeficiente de conductividad térmica del grafeno es hasta  $5300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , que es mayor que el de un nanotubo de carbono y el diamante; la movilidad electrónica del grafeno a temperatura ambiente es superior a  $15\,000 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , que es mayor que la de un nanotubo de carbono o un cristal de silicio; la resistividad eléctrica del grafeno es solo  $10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$ , que es menor que la del cobre o la plata, esto es, el grafeno es un material que tiene la menor resistividad eléctrica del mundo. Debido a ventajas tales como buena transparencia, baja resistividad eléctrica y alta velocidad de migración electrónica y similares, se puede usar el grafeno para fabricar pantallas táctiles transparentes, paneles ligeros y celdas solares.

15 En la actualidad, los métodos para preparar grafeno incluyen, principalmente, un método de exfoliación mecánica, un método de deposición química de vapor, un método de crecimiento epitaxial por pirólisis, etc., en donde el método de deposición química de vapor es simple y fácil para preparar el grafeno y puede proporcionar grafeno de gran superficie con alta calidad. Por ejemplo, la Solicitud de Patente China n.º 200810113596.0 describe un método para preparar grafeno por un método de deposición química de vapor, específicamente, el método se realiza como sigue: se pone un sustrato provisto de catalizador en un reactor exento de oxígeno para hacer que la temperatura del sustrato alcance entre  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  y aproximadamente  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ; después, se añaden materias carbonosas al reactor y se obtiene grafeno, donde el catalizador es un metal o un compuesto metálico y las materias carbonosas son una o más seleccionadas de: metano, acetileno, etanol, benceno, tolueno y ciclohexano. Este procedimiento para preparar el grafeno proporcionado en la técnica anterior es simple y conveniente para operar y puede usarse para producción en masa; por otra parte, el grafeno preparado con este procedimiento tiene una calidad relativamente buena. Sin embargo, el grafeno preparado en la técnica anterior tiene una conductividad eléctrica relativamente deficiente.

20 La Patente China CN103466613 A describe un método para preparar grafeno por tratamiento térmico catalítico de lignina a una temperatura constante entre  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**30 Descripción de la invención**

A la vista de esto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar grafeno poroso y el grafeno poroso preparado por el método proporcionado en la presente invención presenta una conductividad eléctrica relativamente buena.

35 La presente invención proporciona un método para preparar grafeno poroso, donde el método comprende las siguientes etapas:

- 1) en presencia de un catalizador, efectuar tratamiento catalítico sobre una fuente de carbono de biomasa, para obtener un primer producto intermedio, comprendiendo el catalizador uno o más seleccionados del grupo que consiste en: cloruros de manganeso, compuestos de hierro, compuestos de cobalto y compuestos de níquel;
- 40 2) en una atmósfera de gas protector, calentar el primer producto intermedio desde una primera temperatura a una segunda temperatura y mantener la segunda temperatura para obtener un segundo producto intermedio, siendo la primera temperatura entre  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y aproximadamente  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  y siendo la segunda temperatura entre  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  y aproximadamente  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- 45 3) en una atmósfera de gas protector, calentar el segundo producto intermedio desde la segunda temperatura a una tercera temperatura y mantener la tercera temperatura para obtener un tercer producto intermedio, siendo la tercera temperatura entre  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  y aproximadamente  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- 4) en una atmósfera de gas protector, calentar el tercer producto intermedio desde la tercera temperatura a una cuarta temperatura y mantener la cuarta temperatura para obtener un cuarto producto intermedio, siendo la cuarta temperatura entre  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  y aproximadamente  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  y
- 50 5) en una atmósfera de gas protector, enfriar el cuarto producto intermedio desde la cuarta temperatura a una quinta temperatura y mantener la quinta temperatura para obtener el grafeno poroso, siendo la quinta temperatura entre  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

en donde la fuente de carbono de biomasa en la etapa 1) es una o dos seleccionadas del grupo que consiste en celulosa y lignina y en donde una relación másica del catalizador a la fuente de carbono de biomasa en la etapa 1)

es (0,01 - 2) : 1.

Preferiblemente, la fuente de carbono de biomasa en la etapa 1) es celulosa.

Preferiblemente, la celulosa es celulosa porosa.

Preferiblemente, se prepara la celulosa porosa por un método que comprende las etapas como sigue:

5 A) hidrolizar un recurso de biomasa en un ácido, para obtener lignocelulosa, comprendiendo el recurso de biomasa uno o más seleccionados del grupo que consiste en plantas y residuos agrícolas y forestales y

B) efectuar un tratamiento a la lignocelulosa, para obtener la celulosa porosa, comprendiendo el tratamiento tratamiento ácido, tratamiento con sal o tratamiento con disolvente orgánico.

Preferiblemente, el recurso de biomasa en la etapa A) es el residuo agrícola y forestal.

10 Preferiblemente, el residuo agrícola y forestal comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en: tallo de maíz, mazorca de maíz, tallo de sorgo, pulpa de remolacha, bagazo, residuo de furfural, residuo de mazorca de maíz, viruta de madera, tallo del algodón y junco.

Preferiblemente, el residuo agrícola y forestal es mazorca de maíz.

15 Preferiblemente, el ácido en la etapa A) comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en: ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido fórmico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico y ácido acético.

Preferiblemente, la dosis del ácido en la etapa A) es entre un 3 % en peso y aproximadamente un 20 % en peso del recurso de biomasa.

Preferiblemente, la hidrólisis en la etapa A) se efectúa a una temperatura entre 90 °C y aproximadamente 180 °C y la hidrólisis en la etapa A) dura entre 10 min y aproximadamente 10 h.

20 Preferiblemente, el tratamiento de la sal en la etapa B) es tratamiento ácido con sulfito o tratamiento alcalino con sulfito.

Preferiblemente, un valor de pH en un procedimiento del tratamiento ácido con sulfito es entre 1 y aproximadamente 7;

25 la dosis de un ácido en el procedimiento del tratamiento ácido con sulfito es entre un 4 % en peso y aproximadamente 30 % en peso de la lignocelulosa y

un porcentaje en peso del ácido en el tratamiento ácido con sulfito produce una relación líquido a sólido de (2 ~ 20) : 1.

Preferiblemente, el tratamiento ácido con sulfito se efectúa a una temperatura de entre 70 °C y aproximadamente 180 °C y el tratamiento ácido con sulfito dura de 1 hora a 6 horas.

30 Preferiblemente, un valor de pH en un procedimiento del tratamiento alcalino con sulfito es entre 7 y aproximadamente 14;

la dosis de una base en el procedimiento del tratamiento alcalino con sulfito es entre un 4 % en peso y aproximadamente 30 % en peso de la lignocelulosa y

35 un porcentaje en peso de la base en el tratamiento alcalino con sulfito produce una relación líquido a sólido de (2 ~ 20) : 1.

Preferiblemente, el tratamiento alcalino con sulfito se efectúa a una temperatura de entre 70 °C y aproximadamente 180 °C y el tratamiento alcalino con sulfito dura de 1 hora a 6 horas.

Preferiblemente, después de que se obtiene la celulosa porosa, la etapa B) comprende adicionalmente:

efectuar tratamiento de blanqueamiento de la celulosa porosa.

40 Preferiblemente, los compuestos de hierro en la etapa 1) comprenden uno o más seleccionados del grupo que consiste en: cloruros de hierro, cianuros de hierro y sales de ácidos que contienen hierro;

los compuestos de cobalto en la etapa 1) comprenden uno o más seleccionados del grupo que consiste en cloruros de cobalto y sales de ácidos que contienen cobalto y

45 los compuestos de níquel en la etapa 1) comprenden uno o más seleccionados del grupo que consiste en cloruros de níquel y sales de ácidos que contienen níquel.

Preferiblemente, el catalizador en la etapa 1) comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en: cloruro férrico, cloruro ferroso, nitrato férrico, nitrato ferroso, sulfato férrico, sulfato ferroso, ferricianuro de potasio, ferrocianuro de potasio, trioxalatoferrato de potasio, cloruro de cobalto, nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, acetato de cobalto, cloruro de níquel, nitrato de níquel, sulfato de níquel y acetato de níquel.

5 Preferiblemente, el gas protector en la etapa 2), el gas protector en la etapa 3), el gas protector en la etapa 4) y el gas protector en la etapa 5) son independientemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en gas nitrógeno y gases inertes.

10 Preferiblemente, el calentamiento del primer producto intermedio desde la primera temperatura a la segunda temperatura en la etapa 2) se efectúa a una velocidad de calentamiento entre 5 °C/min y aproximadamente 20 °C/min.

Preferiblemente, el calentamiento del segundo producto intermedio desde la segunda temperatura a la tercera temperatura en la etapa 3) se efectúa a una velocidad de calentamiento entre 30 °C/min y aproximadamente 40 °C/min.

15 Preferiblemente, el calentamiento del tercer producto intermedio desde la tercera temperatura a la cuarta temperatura en la etapa 4) se efectúa a una velocidad de calentamiento entre 50 °C/min y aproximadamente 60 °C/min.

Preferiblemente, el enfriamiento del cuarto producto intermedio desde la cuarta temperatura a la quinta temperatura en la etapa 5) se efectúa a una velocidad de enfriamiento entre 30 °C/min y aproximadamente 50 °C/min.

20 La presente invención proporciona un método para preparar grafeno poroso, donde el método comprende las siguientes etapas: 1) en presencia de un catalizador, efectuar tratamiento catalítico en una fuente de carbono de biomasa, para obtener un primer producto intermedio, comprendiendo el catalizador uno o más seleccionados del grupo que consiste en: cloruros de manganeso, compuestos de hierro, compuestos de cobalto y compuestos de níquel; 2) en una atmósfera de gas protector, calentar el primer producto intermedio desde una primera temperatura a una segunda temperatura y mantener la segunda temperatura para obtener un segundo producto intermedio, siendo la primera temperatura entre 20 °C y aproximadamente 40 °C y siendo la segunda temperatura entre 300 °C y aproximadamente 400 °C; 3) en una atmósfera de gas protector, calentar el segundo producto intermedio desde la segunda temperatura a una tercera temperatura y mantener la tercera temperatura para obtener un tercer producto intermedio, siendo la tercera temperatura entre 800 °C y aproximadamente 900 °C; 4) en una atmósfera de gas protector, calentar el tercer producto intermedio desde la tercera temperatura a una cuarta temperatura y mantener la cuarta temperatura para obtener un cuarto producto intermedio, siendo la cuarta temperatura entre 1100 °C y aproximadamente 1300 °C y 5) en una atmósfera de gas protector, enfriar el cuarto producto intermedio desde la cuarta temperatura a una quinta temperatura y mantener la quinta temperatura para obtener el grafeno poroso, siendo la quinta temperatura entre 900 °C y aproximadamente 1000 °C. El grafeno poroso preparado con el método proporcionado en la presente invención presenta una conductividad eléctrica relativamente buena. Los resultados experimentales mostraron que la conductividad eléctrica del grafeno poroso preparado con el método proporcionado en la presente invención puede ser hasta 40 000 S/m.

Además, el grafeno poroso preparado con el método proporcionado en la presente invención presenta una estructura laminar delgada y un nivel alto de hibridación  $Sp^2$ ; por otra parte, el método para preparar grafeno poroso proporcionado en la presente invención tiene un procedimiento simple, bajo consumo de energía y bajo coste.

#### 40 **Breve descripción de los dibujos**

Para ilustrar con más claridad las soluciones técnicas de los ejemplos de la presente invención o la técnica anterior, se introducirán brevemente a continuación las figuras que se requieren para la descripción de los ejemplos o la técnica anterior. Obviamente, las figuras en la siguiente descripción simplemente muestran los ejemplos de la presente invención y un experto en la materia aún puede obtener otras figuras basándose en las figuras proporcionadas, sin que supongan una labor inventiva.

La figura 1 muestra el espectro Raman del grafeno obtenido en el ejemplo 6 de la presente invención;

La figura 2 muestra una imagen de microscopio electrónico de transmisión del grafeno obtenida en el ejemplo 6 de la presente invención;

50 La figura 3 muestra una imagen de microscopio electrónico de transmisión del grafeno obtenida en el ejemplo 6 de la presente invención;

La figura 4 muestra una imagen de microscopio electrónico de transmisión del grafeno obtenida en el ejemplo 6 de la presente invención;

La figura 5 muestra una imagen de microscopio electrónico de transmisión del grafeno obtenida en el ejemplo 6 de la presente invención.

**Descripción detallada de las realizaciones**

Se describirán soluciones técnicas en los ejemplos de la presente invención de manera clara y completa a continuación. Aparentemente, los ejemplos descritos son simplemente algunos, pero no todos los ejemplos de la presente invención. Basándose en los ejemplos de la presente invención, todos los demás ejemplos obtenidos por un experto en la materia, sin que supongan una labor inventiva, deberían encontrarse dentro del alcance de protección de la presente invención.

La presente invención proporciona un método para preparar grafeno poroso, donde el método comprende las siguientes etapas:

1) en presencia de un catalizador, efectuar un tratamiento catalítico en una fuente de carbono de biomasa, para obtener un primer producto intermedio, comprendiendo el catalizador uno o más seleccionados del grupo que consiste en: cloruros de manganeso, compuestos de hierro, compuestos de cobalto y compuestos de níquel;

2) en una atmósfera de gas protector, calentar el primer producto intermedio desde una primera temperatura a una segunda temperatura y mantener la segunda temperatura para obtener un segundo producto intermedio, siendo la primera temperatura entre 20 °C y aproximadamente 40 °C y siendo la segunda temperatura entre 300 °C y aproximadamente 400 °C;

3) en una atmósfera de gas protector, calentar el segundo producto intermedio desde la segunda temperatura a una tercera temperatura y mantener la tercera temperatura para obtener un tercer producto intermedio, siendo la tercera temperatura entre 800 °C y aproximadamente 900 °C;

4) en una atmósfera de gas protector, calentar el tercer producto intermedio desde la tercera temperatura a una cuarta temperatura y mantener la cuarta temperatura para obtener un cuarto producto intermedio, siendo la cuarta temperatura entre 1100 °C y aproximadamente 1300 °C y

5) en una atmósfera de gas protector, enfriar el cuarto producto intermedio desde la cuarta temperatura a una quinta temperatura y mantener la quinta temperatura para obtener el grafeno poroso, siendo la quinta temperatura entre 900 °C y aproximadamente 1000 °C.

El grafeno poroso preparado con el método proporcionado en la presente invención presenta una conductividad eléctrica relativamente buena. Además, el grafeno poroso preparado con el método proporcionado en la presente invención tiene una estructura laminar delgada y un nivel alto de hibridación  $Sp^2$ ; por otra parte, el método para preparar grafeno poroso proporcionado en la presente invención tiene un procedimiento simple, bajo consumo de energía y bajo coste.

En la presente invención, el tratamiento catalítico se efectúa en la fuente de carbono de biomasa en presencia del catalizador, para obtener el primer producto intermedio, comprendiendo el catalizador uno o más seleccionados del grupo que consiste en: una sal clorada de manganeso, compuestos de hierro, compuestos de cobalto y compuestos de níquel. En la presente invención, es preferible mezclar el catalizador y la fuente de carbono de biomasa, para obtener el primer producto intermedio. Los métodos para el mezclamiento no están especialmente limitados en la presente invención y se puede adoptar cualquier solución técnica de mezclamiento conocida para un experto en la materia siempre que puedan agitarse de manera uniforme el catalizador y la fuente de carbono de biomasa. En la presente invención, el mezclamiento se efectúa, preferiblemente, a una temperatura entre 20 °C y aproximadamente 180 °C, más preferiblemente entre 50 °C y aproximadamente 150 °C y, lo más preferiblemente, entre 80 °C y aproximadamente 120 °C. En la presente invención, el mezclamiento dura, preferiblemente, de 2 horas a 10 horas y, más preferiblemente, de 5 horas a 7 horas.

En la presente invención, el catalizador comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en: cloruros de manganeso, compuestos de hierro, compuestos de cobalto y compuestos de níquel y preferiblemente uno de: cloruros de manganeso, compuestos de hierro, compuestos de cobalto y compuestos de níquel. En la presente invención, el cloruro de manganeso es, preferiblemente, cloruro de manganeso. En la presente invención, los compuestos de hierro comprenden preferiblemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en: cloruros de hierro, cianuros de hierro y sales de ácidos que contienen hierro y más preferiblemente uno o más de: cloruro férrico, cloruro ferroso, nitrato férrico, nitrato ferroso, sulfato férrico, sulfato ferroso, ferricianuro de potasio, ferrocianuro de potasio y trioxalatoferrato de potasio. En la presente invención, los compuestos de cobalto comprenden uno o más seleccionados del grupo que consiste en cloruros de cobalto y sales de ácidos que contienen cobalto y más preferiblemente uno o más de: cloruro de cobalto, nitrato de cobalto, sulfato de cobalto y acetato de cobalto. En la presente invención, los compuestos de níquel comprenden preferiblemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en: cloruros de níquel y sales de ácidos que contienen níquel y más preferiblemente uno o más de: cloruro de níquel, nitrato de níquel, sulfato de níquel y acetato de níquel. En la presente invención, el catalizador es preferiblemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en: cloruro férrico, cloruro ferroso, nitrato férrico, nitrato ferroso, sulfato férrico, sulfato ferroso, ferricianuro de potasio, ferrocianuro de potasio, trioxalatoferrato de potasio, cloruro de cobalto, nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, acetato de cobalto, cloruro de níquel, nitrato de níquel, sulfato de níquel y acetato de níquel. Las fuentes del catalizador no están especialmente limitadas en la presente invención, pueden usarse los tipos de catalizadores ya mencionados conocidos para un experto en la

materia, y están disponibles en el mercado.

En la presente invención, la fuente de carbono de biomasa es preferiblemente una o dos seleccionadas del grupo que consiste en celulosa y lignina, más preferiblemente celulosa y lo más preferiblemente celulosa porosa. En la presente invención, un método para preparar la celulosa porosa comprende preferiblemente las siguientes etapas:

5 A) hidrolizar un recurso de biomasa en un ácido, para obtener lignocelulosa, comprendiendo el recurso de biomasa uno o más seleccionados del grupo que consiste en plantas y residuos agrícolas y forestales y

B) efectuar un tratamiento a la lignocelulosa, para obtener la celulosa porosa, comprendiendo el tratamiento un tratamiento ácido, tratamiento de sal o tratamiento con disolvente orgánico.

10 En la presente invención, es preferible hidrolizar el recurso de biomasa en un ácido, para obtener lignocelulosa, comprendiendo el recurso de biomasa uno o más seleccionados del grupo que consiste en plantas y residuos agrícolas y forestales. En la presente invención, la hidrólisis se efectúa, preferiblemente, a una temperatura entre 90 °C y aproximadamente 180 °C y, más preferiblemente, entre 120 °C y aproximadamente 150 °C. En la presente invención, la hidrólisis dura preferiblemente entre 10 min y aproximadamente 10 h, más preferiblemente entre 1 h y aproximadamente 8 h y, lo más preferiblemente, entre 3 h y aproximadamente 6 h.

15 En la presente invención, el ácido en la hidrólisis es preferiblemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en: ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido fórmico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico y ácido acético, más preferiblemente ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido acético y lo más preferiblemente ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico. En la presente invención, la dosis del ácido en la hidrólisis es, preferiblemente, entre un 3 % en peso y aproximadamente 20 % en peso, más preferiblemente entre un 5 % en peso y aproximadamente 15 % en peso y, lo más preferiblemente, entre un 8 % en peso y aproximadamente 12 % en peso del recurso de biomasa.

20 En la presente invención, el recurso de biomasa es preferiblemente el residuo agrícola y forestal, más preferiblemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en: tallo de maíz, mazorca de maíz, tallo de sorgo, pulpa de remolacha, bagazo, residuo de furfural, residuo de mazorca de maíz, viruta de madera, tallo del algodón y junco y lo más preferiblemente mazorca de maíz.

25 Después de que se obtiene la lignocelulosa, es preferible en la presente invención efectuar un tratamiento a la lignocelulosa, para obtener celulosa porosa y el tratamiento comprende tratamiento ácido, tratamiento con sal o tratamiento con disolvente orgánico. En la presente invención, es más preferible efectuar tratamiento con sal a la lignocelulosa, para obtener celulosa porosa. En la presente invención, el tratamiento con sal es preferiblemente tratamiento ácido con sulfito o tratamiento alcalino con sulfito. En la presente invención, un valor de pH en un procedimiento del tratamiento ácido con sulfito es, preferiblemente, entre 1 y aproximadamente 7, más preferiblemente entre 2 y aproximadamente 5 y, lo más preferiblemente, entre 3 y aproximadamente 4. En la presente invención, el tratamiento ácido con sulfito se efectúa, preferiblemente, a una temperatura entre 70 °C y aproximadamente 180 °C, más preferiblemente entre 90 °C y aproximadamente 150 °C y, lo más preferiblemente, entre 100 °C y aproximadamente 120 °C. En la presente invención, el tratamiento ácido con sulfito dura, preferiblemente, de 1 hora a 6 horas, más preferiblemente de 2 horas a 5 horas y lo más preferiblemente de 3 horas a 4 horas.

30 En la presente invención, el ácido en el tratamiento ácido con sulfito es preferiblemente ácido sulfúrico. En la presente invención, la dosis del ácido en el procedimiento del tratamiento ácido con sulfito es, preferiblemente, entre un 4 % en peso y aproximadamente 30 % en peso, más preferiblemente entre un 8 % en peso y aproximadamente 25 % en peso y, lo más preferiblemente, entre un 10 % en peso y aproximadamente 20 % en peso de la lignocelulosa. En la presente invención, un porcentaje en peso del ácido en el tratamiento ácido con sulfito produce preferiblemente una relación líquido a sólido de (2 ~ 20) : 1, más preferiblemente (4 ~ 16) : 1 y lo más preferiblemente (8 ~ 12) : 1.

35 En la presente invención, el sulfito en el tratamiento ácido con sulfito es preferiblemente sulfito de calcio, sulfito de magnesio, sulfito de sodio o sulfito de amonio y más preferiblemente sulfito de magnesio o sulfito de sodio. La dosis del sulfito en el procedimiento del tratamiento ácido con sulfito no está limitada especialmente en la presente invención y puede usarse una dosis del sulfito en el procedimiento de formación de pulpa con sulfito conocido para un experto en la materia.

40 En la presente invención, un valor de pH en un procedimiento del tratamiento alcalino con sulfito es, preferiblemente, entre 7 y aproximadamente 14, más preferiblemente entre 8 y aproximadamente 13 y, lo más preferiblemente, entre 9 y aproximadamente 12. En la presente invención, el tratamiento alcalino con sulfito se efectúa, preferiblemente, a una temperatura entre 70 °C y aproximadamente 180 °C, más preferiblemente entre 90 °C y aproximadamente 150 °C y, lo más preferiblemente, entre 100 °C y aproximadamente 120 °C. En la presente invención, el tratamiento alcalino con sulfito dura, preferiblemente, de 1 hora a 6 horas, más preferiblemente de 2 horas a 5 horas y lo más preferiblemente de 3 horas a 4 horas.

- 5 En la presente invención, una base en el tratamiento alcalino con sulfito es preferiblemente hidróxido de calcio, hidróxido de sodio, hidróxido de amonio o hidróxido de magnesio y, más preferiblemente, hidróxido de sodio o hidróxido de magnesio. En la presente invención, la dosis de la base en el procedimiento del tratamiento alcalino con sulfito es, preferiblemente, entre un 4 % en peso y aproximadamente 30 % en peso, más preferiblemente entre un 8 % en peso y aproximadamente 25 % en peso y, lo más preferiblemente, entre un 10 % en peso y aproximadamente 20 % en peso de la lignocelulosa. En la presente invención, un porcentaje en peso de la base en el tratamiento alcalino con sulfito produce preferiblemente una relación líquido a sólido de (2 ~ 20) : 1, más preferiblemente (4 ~ 16) : 1 y lo más preferiblemente (8 ~ 12) : 1.
- 10 En la presente invención, el sulfito en el tratamiento alcalino con sulfito es preferiblemente: sulfito de calcio, sulfito de magnesio, sulfito de sodio o sulfito de amonio y, más preferiblemente, sulfito de magnesio o sulfito de sodio. La dosis del sulfito en el procedimiento del tratamiento alcalino con sulfito no está limitada especialmente en la presente invención y puede usarse una dosis del sulfito en el procedimiento de formación de pulpa con sulfito conocido para un experto en la materia.
- 15 Después de que se obtiene la celulosa porosa, la presente invención comprende preferiblemente, de manera adicional, efectuar un tratamiento de blanqueamiento a la celulosa porosa.
- 20 Los métodos para el tratamiento de blanqueamiento no están especialmente limitados en la presente invención y puede usarse una solución técnica de blanqueamiento conocida para un experto en la materia. En la presente invención, el método de blanqueamiento es, preferiblemente, blanqueamiento exento de cloro total y, más preferiblemente, blanqueamiento con peróxido de hidrógeno. La concentración de peróxido de hidrógeno no está limitada especialmente en la presente invención y puede usarse el peróxido de hidrógeno de una concentración comúnmente usada. En la presente invención, la masa del peróxido de hidrógeno es, preferiblemente, entre un 1 % y aproximadamente 10 % y, más preferiblemente, entre un 2 % y aproximadamente 8 % de la masa de celulosa porosa. En la presente invención, una temperatura de blanqueamiento para el blanqueamiento con peróxido de hidrógeno es, preferiblemente, entre 60 °C y aproximadamente 130 °C y, más preferiblemente, entre 80 °C y aproximadamente 100 °C y el tiempo de blanqueamiento para el blanqueamiento con peróxido de hidrógeno es, preferiblemente, entre 1 h y aproximadamente 10 h y, más preferiblemente, entre 2 h y aproximadamente 8 h.
- 25 En la presente invención, la relación másica del catalizador a la fuente de carbono de biomasa es preferiblemente (0,01 ~ 2) : 1, más preferiblemente (0,1 ~ 1) : 1 y lo más preferiblemente (0,3 ~ 0,8) : 1. En la presente invención, el tratamiento catalítico se efectúa, preferiblemente, a una temperatura entre 20 °C y aproximadamente 180 °C, más preferiblemente entre 50 °C y aproximadamente 150 °C y, lo más preferiblemente, entre 80 °C y aproximadamente 120 °C. En la presente invención, el tratamiento catalítico dura, preferiblemente, de 2 horas a 10 horas y, más preferiblemente, de 5 horas a 7 horas.
- 30 Después de que se efectúa el tratamiento catalítico a la fuente de carbono de biomasa, es preferible en la presente invención secar la fuente de carbono de biomasa obtenida después del tratamiento catalítico, para obtener el primer producto intermedio. En la presente invención, el secado de la fuente de carbono de biomasa después del tratamiento catalítico se efectúa, preferiblemente, a una temperatura entre 70 °C y aproximadamente 120 °C y, más preferiblemente, entre 90 °C y aproximadamente 100 °C. En la presente invención, un contenido de humedad del primer producto intermedio es preferiblemente <10 % en peso y más preferiblemente <5 % en peso.
- 35 En la presente invención, después de que se obtiene el primer producto intermedio, en una atmósfera de gas protector, se calienta el primer producto intermedio desde una primera temperatura a una segunda temperatura y se mantiene a esa temperatura, para obtener un segundo producto intermedio, donde la primera temperatura es entre 20 °C y aproximadamente 40 °C y la segunda temperatura es entre 300 °C y aproximadamente 400 °C. En la presente invención, calentar el primer producto intermedio desde la primera temperatura a la segunda temperatura se efectúa, preferiblemente, a una velocidad de calentamiento entre 5 °C/min y aproximadamente 20 °C/min y, más preferiblemente, entre 10 °C/min y aproximadamente 15 °C/min. En la presente invención, la primera temperatura es, preferiblemente, entre 25 °C y aproximadamente 35 °C y, más preferiblemente, entre 28 °C y aproximadamente 32 °C. En la presente invención, la segunda temperatura es, preferiblemente, entre 320 °C y aproximadamente 380 °C y, más preferiblemente, entre 340 °C y aproximadamente 360 °C. En la presente invención, el tiempo para mantener la segunda temperatura después de que se calienta el primer producto intermedio desde la primera temperatura a la segunda temperatura es preferiblemente de 4 horas a 8 horas y, más preferiblemente, de 5 horas a 6 horas.
- 40 En la presente invención, el gas protector es preferiblemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en gas nitrógeno y gases inertes y más preferiblemente gas nitrógeno. En la presente invención, un volumen de alimentación del gas protector es, preferiblemente, entre 200 ml/min y aproximadamente 800 ml/min y, más preferiblemente, entre 400 ml/min y aproximadamente 600 ml/min.
- 45 En la presente invención, después de que se obtiene el segundo producto intermedio, en una atmósfera de gas protector, se calienta el segundo producto intermedio desde la segunda temperatura a una tercera temperatura y se mantiene a esa temperatura para obtener un tercer producto intermedio, donde la tercera temperatura es entre 800 °C y aproximadamente 900 °C. En la presente invención, el calentamiento del segundo producto intermedio desde la segunda temperatura a la tercera temperatura se efectúa, preferiblemente, a una velocidad de
- 50
- 55

5 calentamiento de entre 20 °C/min y aproximadamente 50 °C/min y, más preferiblemente, entre 30 °C/min y aproximadamente 40 °C/min. En la presente invención, la tercera temperatura es, preferiblemente, entre 820 °C y aproximadamente 880 °C y, más preferiblemente, entre 840 °C y aproximadamente 860 °C. En la presente invención, el tiempo para mantener la tercera temperatura después de que se calienta el segundo producto intermedio desde la segunda temperatura a la tercera temperatura es preferiblemente de 3,5 horas a 7 horas y, más preferiblemente, de 5 horas a 6 horas.

En la presente invención, el tipo y el volumen de alimentación del gas protector son iguales que el tipo y el volumen de alimentación del gas protector en la solución técnica ya mencionada, que no se repetirá aquí. En la presente invención, el gas protector puede ser igual al gas protector, o diferente, en la solución técnica ya mencionada.

10 En la presente invención, después de que se obtiene el tercer producto intermedio, en una atmósfera de gas protector, se calienta el tercer producto intermedio desde la tercera temperatura a una cuarta temperatura y se mantiene a esa temperatura para obtener un cuarto producto intermedio, donde la cuarta temperatura es entre 1100 °C y aproximadamente 1300 °C. En la presente invención, el calentamiento del tercer producto intermedio desde la tercera temperatura a la cuarta temperatura se efectúa, preferiblemente, a una velocidad de calentamiento de entre 50 °C/min y aproximadamente 60 °C/min y, más preferiblemente, entre 54 °C/min y aproximadamente 58 °C/min. En la presente invención, la cuarta temperatura es, preferiblemente, entre 1150 °C y aproximadamente 1250 °C y más preferiblemente 1200 °C. En la presente invención, el tiempo para mantener la cuarta temperatura después de que se calienta el tercer producto intermedio desde la tercera temperatura a la cuarta temperatura es preferiblemente de 6 horas a 8 horas y más preferiblemente 7 horas.

20 En la presente invención, el tipo y el volumen de alimentación del gas protector son iguales a los tipos y los volúmenes de alimentación de los gases protectores en las soluciones técnicas ya mencionadas, que no se repetirá aquí. En la presente invención, el gas protector puede ser igual a los gases protectores, o diferente, en las soluciones técnicas ya mencionadas.

25 En la presente invención, después de que se obtiene el cuarto producto intermedio, en una atmósfera de gas protector, se calienta el cuarto producto intermedio desde la cuarta temperatura a una quinta temperatura y se mantiene a esa temperatura para obtener el grafeno poroso, donde la quinta temperatura es entre 900 °C y aproximadamente 1000 °C. En la presente invención, el enfriamiento del cuarto producto intermedio desde la cuarta temperatura a la quinta temperatura se efectúa, preferiblemente, a una velocidad de enfriamiento entre 30 °C/min y aproximadamente 50 °C/min y, más preferiblemente, entre 35 °C/min y aproximadamente 45 °C/min. En la presente invención, la quinta temperatura es, preferiblemente, entre 920 °C y aproximadamente 980 °C y, más preferiblemente, entre 940 °C y aproximadamente 960 °C. En la presente invención, el tiempo para mantener la quinta temperatura después de que se enfría el cuarto producto intermedio desde la cuarta temperatura a la quinta temperatura es preferiblemente de 2 horas a 4 horas y más preferiblemente 3 horas.

35 En la presente invención, el tipo y el volumen de alimentación del gas protector son iguales a los tipos y los volúmenes de alimentación de los gases protectores en las soluciones técnicas ya mencionadas, que no se repetirá aquí. En la presente invención, el gas protector puede ser igual a los gases protectores, o diferente, en las soluciones técnicas ya mencionadas.

40 Después de que se completa el mantenimiento de la quinta temperatura, es preferible en la presente invención enfriar el producto obtenido después de mantener la quinta temperatura, para obtener el grafeno poroso. En la presente invención, una temperatura después del enfriamiento es preferiblemente <100 °C, más preferiblemente entre 20 °C y aproximadamente 60 °C y lo más preferiblemente entre 30 °C y aproximadamente 40 °C. El enfriamiento se lleva a cabo preferiblemente en una atmósfera de gas protector en la presente invención. En la presente invención, el tipo y el volumen de alimentación del gas protector son iguales a los tipos y los volúmenes de alimentación de los gases protectores en las soluciones técnicas ya mencionadas, que no se repetirá aquí. En la presente invención, el gas protector puede ser igual a los gases protectores, o diferente, en las soluciones técnicas ya mencionadas. En la presente invención, el enfriamiento se implementa preferiblemente por enfriamiento natural.

Después de que se completa el enfriamiento, es preferible en la presente invención lavar el producto enfriado obtenido, para obtener el grafeno poroso. En la presente invención, el método de lavado comprende preferiblemente:

50           efectuar un primer lavado del producto enfriado en una solución acuosa alcalina, para obtener un primer producto lavado;

                  efectuar un segundo lavado del primer producto lavado en una solución acuosa ácida, para obtener un segundo producto lavado y

                  efectuar un tercer lavado del segundo producto lavado en agua, para obtener el grafeno poroso.

55 En la presente invención, es preferible efectuar el primer lavado del producto enfriado en una solución alcalina, para obtener el primer producto lavado. En la presente invención, la concentración en masa de la solución acuosa alcalina es, preferiblemente, entre un 3 % y aproximadamente 55 %, más preferiblemente entre un 10 % y

aproximadamente 40 % y, lo más preferiblemente, entre 20 % y aproximadamente 30 %. En la presente invención, el primer lavado se efectúa, preferiblemente, a una temperatura entre 60 °C y aproximadamente 120 °C y, más preferiblemente, entre 80 °C y aproximadamente 100 °C. En la presente invención, el primer lavado dura, preferiblemente, de 4 horas a 24 horas, más preferiblemente de 8 horas a 16 horas y lo más preferiblemente de 10 horas a 14 horas. En la presente invención, la solución acuosa alcalina es preferiblemente una solución acuosa de hidróxido de sodio o agua amoniacal.

Después de que se obtiene el primer producto lavado, es preferible en la presente invención efectuar el segundo lavado en el primer producto lavado en una solución acuosa ácida, para obtener el segundo producto lavado. En la presente invención, la concentración en masa de la solución acuosa ácida es, preferiblemente, entre un 4 % y aproximadamente 10 % y, más preferiblemente, entre un 6 % y aproximadamente 8 %. En la presente invención, el segundo lavado se efectúa, preferiblemente, a una temperatura entre 70 °C y aproximadamente 150 °C y, más preferiblemente, entre 90 °C y aproximadamente 120 °C. En la presente invención, el segundo lavado dura, preferiblemente, de 4 horas a 24 horas, más preferiblemente de 8 horas a 16 horas y lo más preferiblemente de 10 horas a 14 horas. En la presente invención, la solución acuosa ácida es preferiblemente una solución acuosa de ácido clorhídrico.

Después de que se obtiene el segundo producto lavado, es preferible efectuar el tercer lavado del segundo producto lavado en agua, para obtener el grafeno poroso. En la presente invención, el agua es preferiblemente agua destilada. Los métodos para el tercer lavado no están especialmente limitados en la presente invención, siempre que pueda obtenerse grafeno poroso neutro después del tercer lavado.

Después de que se completa el lavado, es preferible en la presente invención secar el producto lavado obtenido, para obtener el grafeno poroso. Los métodos para secar el producto lavado no están especialmente limitados en la presente invención y puede usarse una solución técnica seca conocida para un experto en la materia.

Se efectuó un ensayo con microscopio electrónico de transmisión en el grafeno preparado en la presente invención y el resultado del ensayo demostró que, el grafeno preparado con el método proporcionado en la presente invención tiene una estructura laminar relativamente delgada con menos de 10 láminas y es grafeno poroso. Se efectuó un espectro Raman en el grafeno poroso preparado en la presente invención y el resultado del ensayo demostró que el grafeno poroso preparado con el método proporcionado en la presente invención tiene un alto nivel de hibridación  $Sp^2$ . Se ensayó la conductividad eléctrica del grafeno poroso preparado en la presente invención usando una máquina para ensayos de conductividad eléctrica y el resultado del ensayo demostró que la conductividad eléctrica del grafeno poroso preparado con el método proporcionado en la presente invención puede ser hasta 40 000 S/m.

La presente invención proporciona un método para preparar grafeno poroso, que comprende las siguientes etapas: 1) en presencia de un catalizador, efectuar tratamiento catalítico de una fuente de carbono de biomasa, para obtener un primer producto intermedio, comprendiendo el catalizador uno o más seleccionados del grupo que consiste en: cloruros de manganeso, compuestos de hierro, compuestos de cobalto y compuestos de níquel; 2) en una atmósfera de gas protector, calentar el primer producto intermedio desde una primera temperatura a una segunda temperatura y mantener la segunda temperatura para obtener un segundo producto intermedio, siendo la primera temperatura entre 20 °C y aproximadamente 40 °C y siendo la segunda temperatura entre 300 °C y aproximadamente 400 °C; 3) en una atmósfera de gas protector, calentar el segundo producto intermedio desde la segunda temperatura a una tercera temperatura y mantener la tercera temperatura para obtener un tercer producto intermedio, siendo la tercera temperatura entre 800 °C y aproximadamente 900 °C; 4) en una atmósfera de gas protector, calentar el tercer producto intermedio desde la tercera temperatura a una cuarta temperatura y mantener la cuarta temperatura para obtener un cuarto producto intermedio, siendo la cuarta temperatura entre 1100 °C y aproximadamente 1300 °C y 5) en una atmósfera de gas protector, enfriar el cuarto producto intermedio desde la cuarta temperatura a una quinta temperatura y mantener la quinta temperatura para obtener el grafeno poroso, siendo la quinta temperatura entre 900 °C y aproximadamente 1000 °C. El grafeno poroso preparado con el método proporcionado en la presente invención tiene una conductividad eléctrica relativamente buena. Además, el grafeno poroso preparado con el método proporcionado en la presente invención tiene una estructura laminar delgada y un alto nivel de hibridación  $Sp^2$ ; por otra parte, el método para preparar grafeno poroso proporcionado en la presente invención tiene un procedimiento simple, bajo consumo de energía y bajo coste.

#### Ejemplo 1

A 90 °C, se hidrolizó mazorca de maíz en ácido sulfúrico durante 10 min, para obtener lignocelulosa, en que la masa del ácido sulfúrico fue el 3 % de la masa de la mazorca de maíz.

A 70 °C, se efectuó tratamiento ácido con sulfito de la lignocelulosa durante 1 hora, para obtener celulosa porosa. En el procedimiento del tratamiento ácido con sulfito, el valor de pH fue 1, el ácido fue ácido sulfúrico, el sulfito fue sulfito de magnesio, la masa del ácido sulfúrico fue el 4 % de la masa de la lignocelulosa y la relación líquido a sólido fue 2 : 1.

Se efectuó blanqueamiento con peróxido de hidrógeno de la celulosa porosa obtenida, en que la masa de peróxido de hidrógeno fue el 5 % de la masa de la celulosa porosa, la temperatura de blanqueamiento para el

blanqueamiento con peróxido de hidrógeno fue 100 °C y el tiempo de blanqueamiento fue 5 h.

Ejemplo 2

A 180 °C, se hidrolizó mazorca de maíz en ácido nítrico durante 10 h, para obtener lignocelulosa, en que la masa del ácido nítrico fue el 20 % de la masa de la mazorca de maíz.

5 A 180 °C, se efectuó tratamiento ácido con sulfito de la lignocelulosa durante 6 horas, para obtener celulosa porosa. En el procedimiento del tratamiento ácido con sulfito, el valor de pH fue 7, el ácido fue ácido sulfúrico, el sulfito fue sulfito de sodio, la masa del ácido sulfúrico fue el 30 % de la masa de la lignocelulosa y la relación líquido a sólido fue 20 : 1.

10 Se efectuó blanqueamiento con peróxido de hidrógeno de la celulosa porosa, en que la masa de peróxido de hidrógeno fue el 5 % de la masa de la celulosa porosa, la temperatura de blanqueamiento para el blanqueamiento con peróxido de hidrógeno fue 100 °C y el tiempo de blanqueamiento fue 5 h.

Ejemplo 3

A 130 °C, se hidrolizó mazorca de maíz en ácido clorhídrico durante 5 h, para obtener lignocelulosa, en que la masa del ácido clorhídrico fue el 10 % de la masa de la mazorca de maíz.

15 A 120 °C, se efectuó tratamiento ácido con sulfito de la lignocelulosa durante 4 horas, para obtener celulosa porosa. En el procedimiento del tratamiento ácido con sulfito, el valor de pH fue 3, el ácido fue ácido sulfúrico, el sulfito fue sulfito de amonio, la masa del ácido sulfúrico fue el 18 % de la masa de la lignocelulosa y la relación líquido a sólido fue 10 : 1.

20 Se efectuó blanqueamiento con peróxido de hidrógeno de la celulosa porosa, en que la masa de peróxido de hidrógeno fue el 5 % de la masa de la celulosa porosa, la temperatura de blanqueamiento para el blanqueamiento con peróxido de hidrógeno fue 100 °C y el tiempo de blanqueamiento fue 5 h.

Ejemplo 4

A 150 °C, se hidrolizó mazorca de maíz en ácido clorhídrico durante 1 h, para obtener lignocelulosa, en que la masa del ácido clorhídrico fue el 15 % de la masa de la mazorca de maíz.

25 A 70 °C, se efectuó tratamiento alcalino con sulfito de la lignocelulosa durante 1 hora, para obtener celulosa porosa. En el procedimiento del tratamiento alcalino con sulfito, el valor de pH fue 7, la base fue hidróxido de sodio, el sulfito fue sulfito de magnesio, la masa del hidróxido de sodio fue el 4 % de la masa de la lignocelulosa y la relación líquido a sólido fue 2 : 1.

30 Se efectuó blanqueamiento con peróxido de hidrógeno de la celulosa porosa, en que la masa de peróxido de hidrógeno fue el 5 % de la masa de la celulosa porosa, la temperatura de blanqueamiento para el blanqueamiento con peróxido de hidrógeno fue 100 °C y el tiempo de blanqueamiento fue 5 h.

Ejemplo 5

A 120 °C, se hidrolizó mazorca de maíz en ácido clorhídrico durante 8 h, para obtener lignocelulosa, en que la masa del ácido clorhídrico fue el 8 % de la masa de la mazorca de maíz.

35 A 180 °C, se efectuó tratamiento alcalino con sulfito de la lignocelulosa durante 6 horas, para obtener celulosa porosa. En el procedimiento del tratamiento alcalino con sulfito, el valor de pH fue 14, la base fue hidróxido de magnesio, el sulfito fue sulfito de sodio, la masa del hidróxido de magnesio fue el 30 % de la masa de la lignocelulosa y la relación líquido a sólido fue 20 : 1.

Ejemplo 6

40 Se agitaron la celulosa porosa obtenida en el ejemplo 1 y cloruro de manganeso durante 2 horas a 20 °C para tratamiento catalítico, en que la relación másica del cloruro de manganeso a la celulosa porosa fue 0,01 : 1. Se secó el producto obtenido después del tratamiento catalítico a 70 °C, para obtener un primer producto intermedio con un contenido de humedad menor que el 10 % en peso.

45 Se puso el primer producto intermedio en un horno carbonizador y se alimentó gas nitrógeno como gas protector al horno carbonizador a un volumen de alimentación de gas de 200 ml/min. Se calentó el primer producto intermedio de 25 °C a 300 °C a una velocidad de 5 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 4 horas, para obtener un segundo producto intermedio. Se calentó el segundo producto intermedio de 300 °C a 800 °C a una velocidad de 20 °C/min y se mantuvo a esa temperatura 3,5 horas, para obtener un tercer producto intermedio. Se calentó el tercer producto intermedio de 800 °C a 1100 °C a una velocidad de 50 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas, para obtener un cuarto producto intermedio. Se enfrió el cuarto producto intermedio de 1100 °C a 900 °C a una velocidad de 30 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 2 horas. Se enfrió el cuarto producto intermedio

después del enfriamiento a 60 °C.

A 60 °C, se lavó durante 4 horas el cuarto producto intermedio, después del enfriamiento anterior, en una solución acuosa de hidróxido de sodio con una concentración en masa del 3 %, para obtener un primer producto lavado. A 70 °C, se lavó el primer producto lavado durante 4 horas en una solución acuosa de ácido clorhídrico con una concentración en masa del 4 %, para obtener un segundo producto lavado. Se lavó el segundo producto lavado con agua destilada hasta neutralidad y se secó después, para obtener grafeno.

Se efectuó un ensayo mediante espectro Raman del grafeno preparado en el ejemplo 6 de la presente invención y se mostró el resultado del ensayo en la figura 1. La figura 1 muestra el espectro Raman del grafeno obtenido en el ejemplo 6 de la presente invención. Como puede observarse en la figura 1, el grafeno preparado con el método proporcionado en el ejemplo 6 de la presente invención tiene un alto nivel de hibridación  $Sp^2$ . Se efectuó un ensayo por microscopio electrónico de transmisión del grafeno preparado en el ejemplo 6 de la presente invención y se mostraron los resultados del ensayo en las figuras 2 a 5. Las figuras 2 a 5 muestran imágenes del microscopio electrónico de transmisión del grafeno obtenido en el ejemplo 6 de la presente invención. Como puede observarse en las figuras 2 a 5, el grafeno preparado con el método proporcionado en el ejemplo 6 de la presente invención tiene una estructura laminar relativamente delgada con menos de 10 láminas y es grafeno poroso. Se ensayó la conductividad eléctrica del grafeno poroso preparado en el ejemplo 6 de la presente invención usando una máquina para ensayos de conductividad eléctrica y los resultados del ensayo mostraron que la conductividad eléctrica del grafeno poroso preparado con el método proporcionado en el ejemplo 6 de la presente invención es 40 000 S/m.

#### Ejemplo 7

Se agitaron la celulosa porosa preparada en el ejemplo 2 y el nitrato férrico durante 10 horas a 180 °C para tratamiento catalítico, en que la relación másica del nitrato férrico a la celulosa porosa fue 2 : 1. Se secó el producto obtenido después del tratamiento catalítico a 120 °C, para obtener un primer producto intermedio con un contenido de humedad menor que el 5 % en peso.

Se puso el primer producto intermedio en un horno carbonizador y se alimentó gas argón como gas protector al horno carbonizador a un volumen de alimentación de gas de 800 ml/min. Se calentó el primer producto intermedio de 20 °C a 400 °C a una velocidad de 20 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 8 horas, para obtener un segundo producto intermedio. Se calentó el segundo producto intermedio de 400 °C a 900 °C a una velocidad de 50 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 7 horas, para obtener un tercer producto intermedio. Se calentó el tercer producto intermedio de 900 °C a 1300 °C a una velocidad de 60 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 8 horas, para obtener un cuarto producto intermedio. Se enfrió el cuarto producto intermedio de 1300 °C a 1000 °C a una velocidad de 50 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 4 horas. Se enfrió el cuarto producto intermedio después del enfriamiento a 20 °C.

A 120 °C, se lavó durante 24 horas el cuarto producto intermedio, después del enfriamiento anterior, en una solución acuosa de hidróxido de sodio con una concentración en masa del 55 %, para obtener un primer producto lavado. A 150 °C, se lavó el primer producto lavado durante 24 horas en una solución acuosa de ácido clorhídrico con una concentración en masa del 10 %, para obtener un segundo producto lavado. Se lavó el segundo producto lavado con agua destilada hasta neutralidad, y se secó después, para obtener grafeno.

Según los métodos descritos en el ejemplo 6, se ensayó el grafeno obtenido en el ejemplo 7 de la presente invención. Los resultados de los ensayos mostraron que, el grafeno preparado con el método proporcionado en el ejemplo 7 de la presente invención tiene un alto nivel de hibridación  $Sp^2$ ; el grafeno tiene una estructura laminar relativamente delgada con menos de 10 láminas y es grafeno poroso y la conductividad eléctrica del grafeno poroso es 38 000 S/m.

#### Ejemplo 8

Se agitaron la celulosa porosa preparada en el ejemplo 3 y sulfato de cobalto durante 5 horas a 50 °C para tratamiento catalítico, en que la relación másica del sulfato de cobalto a la celulosa porosa fue 0,1 : 1. Se secó el producto obtenido después del tratamiento catalítico a 90 °C, para obtener un primer producto intermedio con un contenido de humedad menor que el 8 % en peso.

Se puso el primer producto intermedio en un horno carbonizador y se alimentó gas nitrógeno como gas protector al horno carbonizador a un volumen de alimentación de gas de 400 ml/min. Se calentó el primer producto intermedio de 40 °C a 320 °C a una velocidad de 10 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 5 horas, para obtener un segundo producto intermedio. Se calentó el segundo producto intermedio de 320 °C a 820 °C a una velocidad de 30 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 5 horas, para obtener un tercer producto intermedio. Se calentó el tercer producto intermedio de 820 °C a 1150 °C a una velocidad de 54 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 7 horas, para obtener un cuarto producto intermedio. Se enfrió el cuarto producto intermedio de 1150 °C a 920 °C a una velocidad de 35 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 3 horas. Se enfrió el cuarto producto intermedio después del enfriamiento a 30 °C.

A 80 °C, se lavó el cuarto producto intermedio después del enfriamiento anterior, durante 8 horas, en agua

amoniaco con una concentración en masa del 10 %, para obtener un primer producto lavado. A 90 °C, se lavó el primer producto lavado durante 8 horas en una solución acuosa de ácido clorhídrico con una concentración en masa del 6 %, para obtener un segundo producto lavado. Se lavó el segundo producto lavado con agua destilada hasta neutralidad, y se secó después, para obtener grafeno.

- 5 Según los métodos descritos en el ejemplo 6, se ensayó el grafeno obtenido en el ejemplo 8 de la presente invención. Los resultados de los ensayos mostraron que, el grafeno preparado con el método proporcionado en el ejemplo 8 de la presente invención tiene un alto nivel de hibridación  $Sp^2$ ; el grafeno tiene una estructura laminar relativamente delgada con menos de 10 láminas y es grafeno poroso y la conductividad eléctrica del grafeno poroso es 39 000 S/m.

#### 10 Ejemplo 9

Se agitaron la celulosa porosa preparada en el ejemplo 4 y acetato de níquel durante 7 horas a 150 °C para tratamiento catalítico, en que la relación másica del acetato de níquel a la celulosa porosa fue 1 : 1. Se secó el producto obtenido después del tratamiento catalítico a 100 °C, para obtener un primer producto intermedio con un contenido de humedad menor que el 3 % en peso.

- 15 Se puso el primer producto intermedio en un horno carbonizador y se alimentó gas nitrógeno como gas protector al horno carbonizador a un volumen de alimentación de gas de 600 ml/min. Se calentó el primer producto intermedio de 28 °C a 380 °C a una velocidad de 15 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas, para obtener un segundo producto intermedio. Se calentó el segundo producto intermedio de 380 °C a 880 °C a una velocidad de 40 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas, para obtener un tercer producto intermedio. Se calentó el tercer producto intermedio de 880 °C a 1250 °C a una velocidad de 58 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 6,5 horas, para obtener un cuarto producto intermedio. Se enfrió el cuarto producto intermedio de 1250 °C a 980 °C a una velocidad de 45 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 2,5 horas. Se enfrió el cuarto producto intermedio después del enfriamiento a 40 °C.

- 25 A 100 °C, se lavó el cuarto producto intermedio, después del enfriamiento anterior, durante 16 horas en una solución acuosa de hidróxido de sodio con una concentración en masa del 40 %, para obtener un primer producto lavado. A 120 °C, se lavó el primer producto lavado durante 16 horas en una solución acuosa de ácido clorhídrico con una concentración en masa del 8 %, para obtener un segundo producto lavado. Se lavó el segundo producto lavado con agua destilada hasta neutralidad, y se secó después, para obtener grafeno.

- 30 Según los métodos descritos en el ejemplo 6, se ensayó el grafeno obtenido en el ejemplo 9 de la presente invención. Los resultados de los ensayos mostraron que, el grafeno preparado con el método proporcionado en el ejemplo 9 de la presente invención tiene un alto nivel de hibridación  $Sp^2$ ; el grafeno tiene una estructura laminar relativamente delgada con menos de 10 láminas y es grafeno poroso y la conductividad eléctrica del grafeno poroso es 38 500 S/m.

#### Ejemplo 10

- 35 Se agitaron la celulosa porosa preparada en el ejemplo 5, ferricianuro de potasio y acetato de cobalto durante 6 horas a 80 °C para tratamiento catalítico, en que una relación másica de la masa total del ferricianuro de potasio y el acetato de cobalto a la celulosa porosa fue 0,3 : 1. Se secó el producto obtenido después del tratamiento catalítico a 95 °C, para obtener un primer producto intermedio con un contenido de humedad menor que el 6 % en peso.

- 40 Se puso el primer producto intermedio en un horno carbonizador y se alimentó gas nitrógeno como gas protector al horno carbonizador a un volumen de alimentación de gas de 500 ml/min. Se calentó el primer producto intermedio de 35 °C a 340 °C a una velocidad de 12 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 7 horas, para obtener un segundo producto intermedio. Se calentó el segundo producto intermedio de 340 °C a 840 °C a una velocidad de 35 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 4 horas, para obtener un tercer producto intermedio. Se calentó el tercer producto intermedio de 840 °C a 1200 °C a una velocidad de 55 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 7,5 horas, para obtener un cuarto producto intermedio. Se enfrió el cuarto producto intermedio de 1200 °C a 940 °C a una velocidad de 40 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 3,5 horas. Se enfrió el cuarto producto intermedio después del enfriamiento a 50 °C.

- 50 A 90 °C, se lavó el cuarto producto intermedio, después del enfriamiento anterior, durante 10 horas en una solución acuosa de hidróxido de sodio con una concentración en masa del 20 %, para obtener un primer producto lavado. A 100 °C, se lavó el primer producto lavado durante 10 horas en una solución acuosa de ácido clorhídrico con una concentración en masa del 7 %, para obtener un segundo producto lavado. El segundo producto lavado se lavó con agua destilada hasta neutralidad, y se secó después, para obtener grafeno.

- 55 Según los métodos descritos en el ejemplo 6, se ensayó el grafeno obtenido en el ejemplo 10 de la presente invención. Los resultados de los ensayos mostraron que, el grafeno preparado con el método proporcionado en el ejemplo 10 de la presente invención tiene un alto nivel de hibridación  $Sp^2$ ; el grafeno tiene una estructura laminar relativamente delgada con menos de 10 láminas y es grafeno poroso y la conductividad eléctrica del grafeno poroso es 37 000 S/m.

Ejemplo de comparación 1

Se preparó grafeno con el método descrito en la Solicitud de Patente China n.º 200810113596.0 y el procedimiento específico del mismo fue como sigue:

5 se lavó un sustrato de silicio con agua desionizada, etanol y acetona en secuencia y se secó después y se depositó una capa de sulfuro de cinc con un espesor de 100 nanómetros como catalizador en la superficie del sustrato de silicio por una técnica de deposición de vapor;

10 se puso el sustrato de silicio depositado con el sulfuro de cinc en el medio de un tubo de cuarzo limpio y se puso el tubo de cuarzo en un horno eléctrico con el medio del tubo de cuarzo situado en un área central del horno eléctrico y después, empezó el calentamiento después de que se alimentara un gas mezclado de gas hidrógeno de 100 sccm (centímetro cúbico estándar por minuto, en inglés) y gas argón de 100 sccm al tubo de cuarzo durante 60 minutos;

cuando la temperatura en el área central del horno eléctrico fue hasta 850 °C, se alimentó etanol como una fuente de carbono al horno eléctrico y empezó la reacción;

15 después de que hubo empezado la reacción durante 20 minutos, se detuvo la alimentación de etanol y se apagó el horno eléctrico, la alimentación del gas mezclado de gas hidrógeno de 100 sccm y gas argón de 100 sccm continuó hasta que la temperatura disminuyó a temperatura ambiente, para obtener un sustrato depositado con grafeno y

20 se puso el sustrato depositado con el grafeno en solución de ácido clorhídrico de 0,1 mol/l para que se remojara durante 60 minutos, para retirar sulfuro de cinc y se lavó después con agua desionizada y se secó, para obtener el grafeno.

Se ensayó la conductividad eléctrica del grafeno preparado en el ejemplo de comparación 1 de la presente invención usando una máquina para ensayos de conductividad eléctrica y el resultado del ensayo demostró que la conductividad eléctrica del grafeno preparado con el método proporcionado en el ejemplo de comparación 1 de la presente invención fue 30 000 S/m.

25 Como se puede observar a partir de los ejemplos anteriores, la presente invención proporciona un método para preparar grafeno poroso, que comprende las siguientes etapas: 1) en presencia de un catalizador, efectuar tratamiento catalítico en una fuente de carbono de biomasa, para obtener un primer producto intermedio, comprendiendo el catalizador uno o más seleccionados del grupo que consiste en: cloruros de manganeso, compuestos de hierro, compuestos de cobalto y compuestos de níquel; 2) en una atmósfera de gas protector, calentar el primer producto intermedio desde una primera temperatura a una segunda temperatura y mantener la segunda temperatura para obtener un segundo producto intermedio, siendo la primera temperatura entre 20 °C y aproximadamente 40 °C y siendo la segunda temperatura entre 300 °C y aproximadamente 400 °C; 3) en una atmósfera de gas protector, calentar el segundo producto intermedio desde la segunda temperatura a una tercera temperatura y mantener la tercera temperatura para obtener un tercer producto intermedio, siendo la tercera temperatura entre 800 °C y aproximadamente 900 °C; 4) en una atmósfera de gas protector, calentar el tercer producto intermedio desde la tercera temperatura a una cuarta temperatura y mantener la cuarta temperatura para obtener un cuarto producto intermedio, siendo la cuarta temperatura entre 1100 °C y aproximadamente 1300 °C y 5) en una atmósfera de gas protector, enfriar el cuarto producto intermedio de la cuarta temperatura a una quinta temperatura y mantener la quinta temperatura para obtener el grafeno poroso, siendo la quinta temperatura entre 900 °C y aproximadamente 1000 °C. El grafeno poroso preparado con el método proporcionado en la presente invención presenta una conductividad eléctrica relativamente buena. Además, el grafeno poroso preparado con el método proporcionado en la presente invención tiene una estructura laminar delgada y un alto nivel de hibridación  $Sp^2$ ; por otra parte, el método para preparar grafeno poroso proporcionado en la presente invención tiene un procedimiento simple, bajo consumo de energía y bajo coste.

45

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para preparar grafeno poroso, que comprende las etapas de:
  - 5 1) en presencia de un catalizador, efectuar tratamiento catalítico en una fuente de carbono de biomasa, para obtener un primer producto intermedio, comprendiendo el catalizador uno o más seleccionados del grupo que consiste en: cloruros de manganeso, compuestos de hierro, compuestos de cobalto y compuestos de níquel;
  - 10 2) en una atmósfera de gas protector, calentar el primer producto intermedio desde una primera temperatura a una segunda temperatura y mantener la segunda temperatura para obtener un segundo producto intermedio, siendo la primera temperatura entre 20 °C y aproximadamente 40 °C y siendo la segunda temperatura entre 300 °C y 400 °C;
  - 15 3) en una atmósfera de gas protector, calentar el segundo producto intermedio desde la segunda temperatura a una tercera temperatura y mantener la tercera temperatura para obtener un tercer producto intermedio, siendo la tercera temperatura entre 800 °C y 900 °C;
  - 20 4) en una atmósfera de gas protector, calentar el tercer producto intermedio desde la tercera temperatura a una cuarta temperatura y mantener la cuarta temperatura para obtener un cuarto producto intermedio, siendo la cuarta temperatura entre 1100 °C y 1300 °C y
  - 25 5) en una atmósfera de gas protector, enfriar el cuarto producto intermedio desde la cuarta temperatura a una quinta temperatura y mantener la quinta temperatura para obtener el grafeno poroso, siendo la quinta temperatura entre 900 °C y 1000 °C;
- 20 en donde la fuente de carbono de biomasa en la etapa 1) es una o dos seleccionadas del grupo que consiste en celulosa y lignina y en donde una relación másica del catalizador a la fuente de carbono de biomasa en la etapa 1) es (0,01 - 2) : 1.
2. El método según la reivindicación 1, en donde la fuente de carbono de biomasa en la etapa 1) es celulosa.
3. El método según la reivindicación 2, en donde la celulosa es celulosa porosa.
- 25 4. El método según la reivindicación 3, en donde se prepara la celulosa porosa por un método que comprende las etapas de:
  - 30 A) hidrolizar un recurso de biomasa en un ácido, para obtener lignocelulosa, comprendiendo el recurso de biomasa uno o más seleccionados del grupo que consiste en plantas y residuos agrícolas y forestales y
  - 35 B) efectuar un tratamiento a la lignocelulosa, para obtener la celulosa porosa, comprendiendo el tratamiento tratamiento ácido, tratamiento con sal o tratamiento con disolvente orgánico.
5. El método según la reivindicación 4, en donde el recurso de biomasa en la etapa A) es el residuo agrícola y forestal.
6. El método según la reivindicación 5, en donde el residuo agrícola y forestal comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en: tallo de maíz, mazorca de maíz, tallo de sorgo, pulpa de remolacha, bagazo, residuo de furfural, residuo de mazorca de maíz, viruta de madera, tallo del algodón y junco.
7. El método según la reivindicación 6, en donde el residuo agrícola y forestal es mazorca de maíz.
8. El método según la reivindicación 4, en donde el ácido en la etapa A) comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en: ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido fórmico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico y ácido acético.
- 40 9. El método según la reivindicación 4, en donde una dosis del ácido en la etapa A) es entre un 3 % en peso y 20 % en peso del recurso de biomasa.
10. El método según la reivindicación 4, en donde la hidrólisis en la etapa A) se efectúa a una temperatura entre 90 °C y 180 °C y la hidrólisis en la etapa A) dura entre 10 min y 10 h.
- 45 11. El método según la reivindicación 4, en donde el tratamiento con sal en la etapa B) es tratamiento ácido con sulfito o tratamiento alcalino con sulfito.
12. El método según la reivindicación 11, en donde el valor del pH en un procedimiento del tratamiento ácido con sulfito es entre 1 y 7; una dosis de ácido en el procedimiento del tratamiento ácido con sulfito es entre un 4 % en peso y 30 % en peso de la lignocelulosa y un porcentaje en peso del ácido en el tratamiento ácido con sulfito produce una relación líquido a sólido de (2 - 20) : 1.

13. El método según la reivindicación 11, en donde el tratamiento ácido con sulfito se efectúa a una temperatura entre 70 °C y 180 °C y el tratamiento ácido con sulfito dura de 1 hora a 6 horas.
- 5 14. El método según la reivindicación 11, en donde el valor del pH en un procedimiento del tratamiento alcalino con sulfito es entre 7 y 14; la dosis de una base en el procedimiento del tratamiento alcalino con sulfito es entre un 4 % en peso y 30 % en peso de la lignocelulosa y el porcentaje en peso de la base en el tratamiento alcalino con sulfito produce una relación líquido a sólido de (2 - 20) : 1.
15. El método según la reivindicación 11, en donde el tratamiento alcalino con sulfito se efectúa a una temperatura entre 70 °C y 180 °C y el tratamiento alcalino con sulfito dura de 1 hora a 6 horas.
- 10 16. El método según la reivindicación 4, en donde después de que se obtiene la celulosa porosa, la etapa B) comprende, adicionalmente, efectuar tratamiento de blanqueamiento de la celulosa porosa.
- 15 17. El método según la reivindicación 1, en donde los compuestos de hierro en la etapa 1) comprenden uno o más seleccionados del grupo que consiste en: cloruros de hierro, cianuros de hierro y sales de ácidos que contienen hierro; los compuestos de cobalto en la etapa 1) comprenden uno o más seleccionados del grupo que consiste en cloruros de cobalto y sales de ácidos que contienen cobalto y los compuestos de níquel en la etapa 1) comprenden uno o más seleccionados del grupo que consiste en cloruros de níquel y sales de ácidos que contienen níquel.
- 20 18. El método según la reivindicación 1, en donde el catalizador en la etapa 1) comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en: cloruro férrico, cloruro ferroso, nitrato férrico, nitrato ferroso, sulfato férrico, sulfato ferroso, ferricianuro de potasio, ferrocianuro de potasio, trioxalatoferrato de potasio, cloruro de cobalto, nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, acetato de cobalto, cloruro de níquel, nitrato de níquel, sulfato de níquel y acetato de níquel.
- 25 19. El método según la reivindicación 1, en donde el gas protector en la etapa 2), el gas protector en la etapa 3), el gas protector en la etapa 4) y el gas protector en la etapa 5) son independientemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en gas nitrógeno y gases inertes.
- 30 20. El método según la reivindicación 1, en donde el calentamiento del primer producto intermedio desde la primera temperatura a la segunda temperatura en la etapa 2) se efectúa a una velocidad de calentamiento entre 5 °C/min y 20 °C/min.
- 35 21. El método según la reivindicación 1, en donde el calentamiento del segundo producto intermedio desde la segunda temperatura a la tercera temperatura en la etapa 3) se efectúa a una velocidad de calentamiento entre 30 °C/min y 40 °C/min.
22. El método según la reivindicación 1, en donde el calentamiento del tercer producto intermedio desde la tercera temperatura a la cuarta temperatura en la etapa 4) se efectúa a una velocidad de calentamiento entre 50 °C/min y 60 °C/min.
23. El método según la reivindicación 1, en donde el enfriamiento del cuarto producto intermedio desde la cuarta temperatura a la quinta temperatura en la etapa 5) se efectúa a una velocidad de enfriamiento entre 30 °C/min y 50 °C/min.

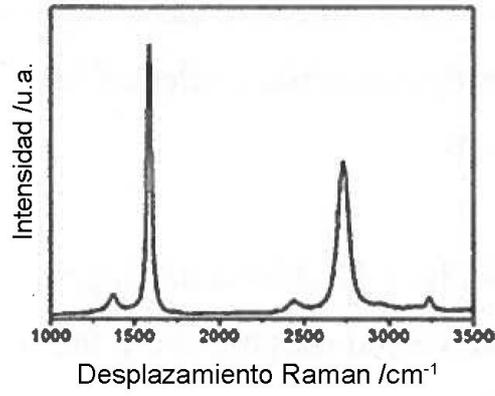


Fig. 1

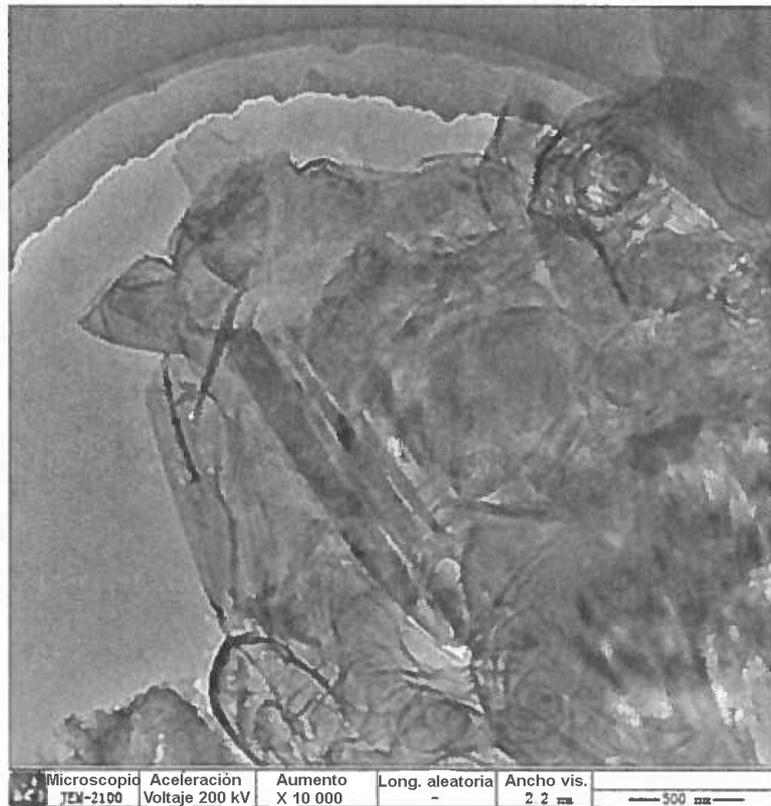


Fig. 2

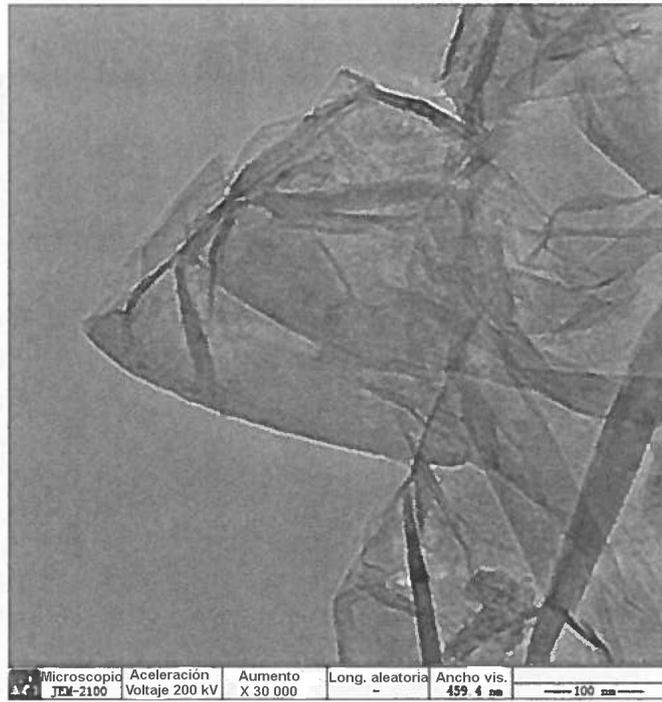


Fig. 3

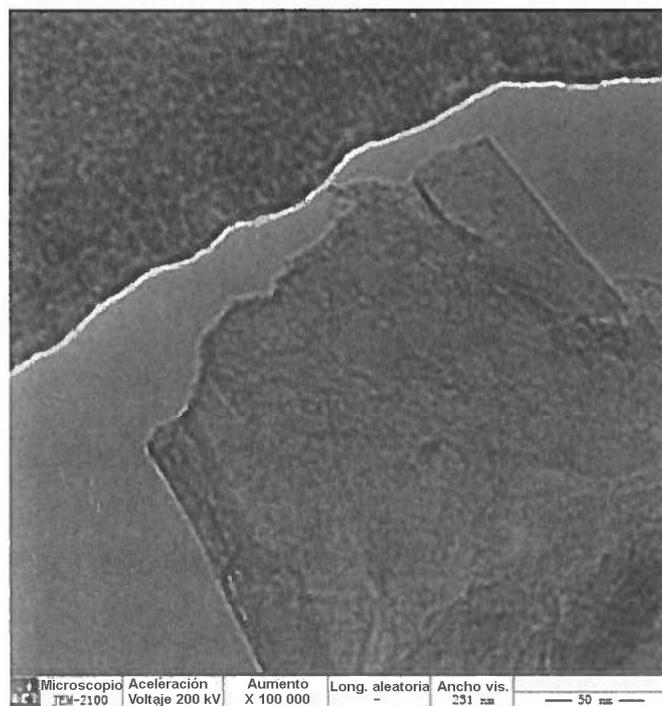


Fig. 4

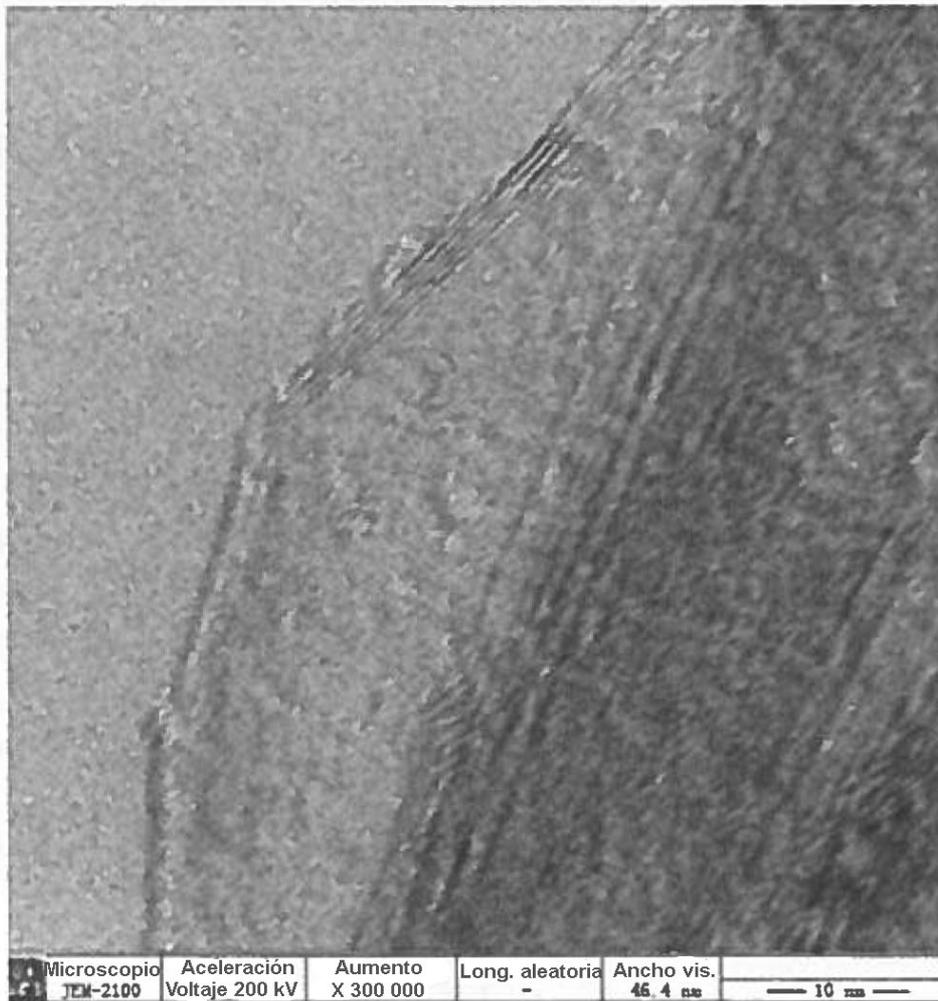


Fig. 5