

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 948**

51 Int. Cl.:

C01B 32/184 (2007.01)

B01J 27/043 (2006.01)

B01J 27/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2016 PCT/CN2016/071540**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2016 WO16138802**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2016 E 16758418 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3266743**

54 Título: **Método para obtener grafeno de biomasa usando celulosa como materia prima**

30 Prioridad:

04.03.2015 CN 201510096254

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

09.02.2021

73 Titular/es:

**HEILONGJIANG UNIVERSITY (50.0%)
No. 74 Xuefu St., Nangang
Harbin, Heilongjiang 150001, CN y
JINAN SHENGQUAN GROUP SHARE HOLDING
CO., LTD (50.0%)**

72 Inventor/es:

**FU, HONGGANG;
WANG, LEI;
TANG, YILIN;
ZHANG, JINZHU;
ZHENG, YINGFU y
JIANG, BAOJIANG**

74 Agente/Representante:

EZCURRA ZUFIA, Maria Antonia

ES 2 804 948 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 para obtener grafeno de biomasa usando celulosa como materia prima

Ámbito técnico

- 5 La presente invención se refiere a un método para obtener grafeno, y particularmente un método para preparar grafeno de biomasa usando celulosa como materia prima.

Antecedentes

10 La biomasa es una materia prima de celulosa natural y está considerada como el más valorado y abundante recurso renovable en la tierra. En China, la producción anual de biomasa de celulosa natural es de más de 700 millones de toneladas, de los que las mazorcas de maíz y los tallos representan más de un 30%. La biomasa es rica en valores nutritivos y comprende útiles componentes químicos. Aunque es ampliamente usada en la industria, la agricultura y la ganadería, más del 50% de la biomasa no se utiliza. Actualmente en China, hay ausencia de medidas completas sobre el uso eficiente de la biomasa (mazorcas de maíz y tallos), a menudo con resultados de grave polución del aire, que también es un factor importante para los frecuentes fenómenos de calina y altas concentraciones en el aire de partículas finas inferiores a 2.5 PM. Aunque China está a la vanguardia mundial en el procesamiento de biomasa y ha tenido éxito en la explotación, el desarrollo y la completa utilización de los tallos de las plantas, si el uso de los residuos de biomasa no es razonable, se originará una polución secundaria para el medio ambiente.

20 En los años recientes, los materiales de grafeno tienen un amplio rango de aplicaciones en el campo de la energía y el medio ambiente, principalmente porque el grafeno bidimensional tiene una amplia área de superficie específica, una excelente conductividad electrónica y puede usarse también como aditivo en resinas y gomas, para mejorar las propiedades físicas de esos materiales y encontrar las necesidades de las distintas áreas. Actualmente, hay dos principales métodos usados para sintetizar grafeno: el método de deposición química de vapor (CVD) y el método de reducción de óxido de grafito. El grafeno producido por el método CVD es adecuado para el uso en dispositivos electrónicos, pero normalmente necesita unas rigurosas condiciones de reacción, caros equipos, largos periodos y tiene una pequeña producción, lo que no es adecuado para una aplicación a gran escala similar a aquellas en el campo de los materiales electrodos. El método de reducción de óxido de grafito necesita una cantidad de un fuerte agente oxidante (ácido sulfúrico concentrado, permanganato potásico...) que es docenas de veces la cantidad de la materia prima de grafito, lo que resulta un serio problema de polución medioambiental. Los costes de producción, por lo tanto, son altos, lo que limita el proceso de su industrialización.

30 En resumen, los métodos existentes de preparación de grafeno tienen el problema de procesos complejos, pobre seguridad de producción, altos costes de producción, complejos equipos de reacción, severas condiciones de reacción, baja producción y otros, lo que hace difícil alcanzar la producción industrial. Por lo tanto, los presentes inventores han estudiado un método alternativo capaz de salvar los problemas indicados y permitir la formación de un grafeno de alta calidad, y creativamente han propuesto un método para producir biomasa de grafeno usando la celulosa como materia prima, lo cual es sencillo en preparación tecnológica, barato en coste, alto en producción y en seguridad y controlable respecto a las dimensiones del producto y a sus propiedades físicas, y se puede realizar una producción industrializada.

40 CN 104016341A revela un método de preparación de grafeno poroso, que comprende los siguientes pasos: bajo la acción de un catalizador, se lleva a cabo un tratamiento catalizador de una fuente de carbono de biomasa para obtener un primer producto intermedio, donde el catalizador comprende uno o más de cloruros de manganeso, compuestos de hierro, de cobalto y de níquel; bajo las condiciones del gas de protección, al calentar el primer producto intermedio desde la primera hasta la segunda temperatura, y manteniéndolo para obtener un segundo producto intermedio; calentando el segundo producto intermedio desde la segunda hasta la tercera temperatura, y manteniéndolo para obtener un tercer producto intermedio; calentando el tercer producto intermedio desde la tercera hasta la cuarta temperatura, y manteniéndolo para obtener un cuarto producto intermedio; y enfriando el cuarto producto intermedio desde la cuarta hasta la quinta temperatura, y manteniéndolo para obtener el grafeno poroso.

CN 104328523 A revela una fibra viscosa con contenido de grafeno y un método de preparación de ella. El método de preparación comprende el paso de meter el grafeno en el material viscoso antes de agitarlo y mezclarlo.

- 5 CN 103466613 A revela un método para preparar grafeno a partir de la lignina, que comprende los siguientes pasos: colocar un recipiente de muestra de porcelana lleno de lignina y un catalizador en un horno de conducto de bisagra, meter un gas protector a una velocidad uniforme mientras se calienta la muestra en el horno desde la temperatura ambiente hasta la temperatura objetivo a una velocidad de calentamiento constante, y mantener la temperatura objetivo; después la muestra se enfría a temperatura ambiente, se saca, se lava con agua desionizada, se lleva a cabo la filtración en vacío y el secado a baja temperatura para obtener el grafeno.

Contenidos de la invención

- 10 Problemas técnicos

El objeto de la presente invención es resolver los problemas que los métodos existentes de preparación de grafeno tienen en complejos procesos, pobre seguridad de producción, altos costes de producción, complejos equipos de reacción, severas condiciones de reacción, baja producción, etc.

Soluciones técnicas

- 15 En primer lugar, un método para preparar grafeno de biomasa usando celulosa como materia prima comprende los siguientes pasos:

Paso 1: preparación de una solución catalizadora: se añade un catalizador a agua destilada y la mezcla se agita durante 10-30 minutos para obtener una solución homogénea catalizadora, en la que el ratio de soluto y solvente es entre 2:100 y 35:100.

- 20 Paso 2: preparación del precursor: la celulosa de biomasa se añade a la solución catalizadora obtenida en el paso 1, y la mezcla se agita durante 2-3 horas y después se desoxida a alta temperatura y se seca para obtener un precursor, en el que el ratio de masa de celulosa y solvente va de 3:100 a 40:100; y la desoxidación a alta temperatura se lleva a cabo a una temperatura entre 110°C-205°C durante 6-16 horas o con una fuerza de microondas de 3-9 Kw y una temperatura de 110°C-170°C durante 5 minutos-2 horas.

- 25 Paso 3: tratamiento térmico: pre-carbonización: el precursor obtenido en el paso 2 se calienta a 300°C-450°C a un ratio de temperatura de 11°C-16°C por minuto en una atmósfera con gas nitrógeno, argón o hidrógeno para ser pre-carbonizado durante 2-5 horas; carbonización secundaria: el producto pre-carbonizado se calienta a 1000°C-1550°C a un ratio de temperatura de 5°C-12°C por minuto para el tratamiento térmico durante 5-10 horas para llevar a cabo el tratamiento de carbonización secundaria del precursor obtenido en el paso 2.

- 30 Paso 4: tratamiento ácido, lavado con agua y secado: el producto obtenido en el paso 3 es tratado con ácido, centrifugado y después lavado con agua destilada y luego secado a 80°C-110°C para obtener grafeno.

Además, la celulosa es una o más seleccionada del grupo formado por celulosa extraída de mazorcas de maíz, tallos de maíz, tallos de sorgo, tallos de soja, tallos y hojas de espadaña, cáscaras de coco y cáscaras de palmera.

- 35 Además, el catalizador del paso 1 es uno seleccionado del grupo formado por FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, o una mezcla o más seleccionada de ellos.

Además, en el paso 1, el tiempo de agitado es 13-25 minutos y el ratio de soluto y solvente en la solución catalizadora es de 3:100 a 25:100.

Además, en el paso 1, el tiempo de agitado es 15-20 minutos y el ratio de soluto y solvente en la solución catalizadora es de 4:100 a 15:100.

Además, en el paso 2, la desoxidación a alta temperatura se lleva a cabo a una temperatura entre 120°C-180°C durante 8-12 horas o con una fuerza de microondas de 4-7 Kw y una temperatura de 130°C-160°C durante 20 minutos-1.5 horas.

5 Además, en el paso 3, el tratamiento de pre-carbonización es llevado a cabo bajo las siguientes condiciones: el precursor obtenido en el paso 2 se calienta a 330°C-420°C a un ratio de temperatura de 12°C-16°C por minuto y es pre-carbonizado durante 2-4 horas; el tratamiento de carbonización secundaria es llevado a cabo bajo las siguientes condiciones: el producto pre-carbonizado se calienta a 1050°C-1450°C a un ratio de temperatura de 6°C-10°C por minuto para el tratamiento térmico durante 5-8 horas.

Además, en el paso 4, el ácido usado en el tratamiento con ácido es uno o más seleccionado entre el grupo consistente en ácido sulfúrico, ácido perclórico y ácido nítrico, y la temperatura de secado es 90°C-105°C.

10 Efectos beneficiosos

La presente invención usa celulosa extraída de biomasa proveniente de un amplio rango de fuentes baratas como fuente de carbono para producir grafeno, y esto reduce los costes de producción mientras ésta se incrementa. La producción de grafeno es acerca de un 99%. El grafeno con diferentes propiedades se puede obtener cambiando los tipos de celulosa, catalizador y condiciones reactivas. El grafeno obtenido por el método de la presente invención tiene un tamaño uniforme, una capa simple o una estructura bidimensional multi-capa, un tamaño de 0.5-2 μm , y una conductividad de 25000-45000 S/m, y puede usarse en múltiples aplicaciones; se puede usar en pilas de combustible, condensadores sobredimensionados, pilas de combustible y otros campos, y también puede usarse como aditivo de resinas, gomas y otros. En la presente invención, la materia prima usada es verde y no tóxica, las condiciones de reacción son suaves, la seguridad de producción es alta y la producción industrial es fácil de realizar.

20 **Descripción de los dibujos**

La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático del proceso para preparar grafeno de acuerdo con la presente invención;

La figura 2 es un micro gráfico del electrón de transmisión del grafeno preparado de acuerdo con el ejemplo 12;

La figura 3 es el una espectroscopia Raman del grafeno preparado de acuerdo con el ejemplo 12.

Ejecuciones

25 Los ejemplos de la presente invención serán descritos en detalle a continuación con referencia a los dibujos que los acompañan. Debería notarse que las características técnicas descritas en los siguientes ejemplos o combinaciones de ellas no deberían ser consideradas aisladas, si no que pueden combinarse unas con otras para alcanzar mejores resultados técnicos.

La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático del proceso para preparar grafeno de acuerdo con la presente invención;

30 Se puede ver de la figura 1 que el proceso específico para preparar grafeno usando la celulosa como materia prima es: S1: preparar una solución catalizadora; S2: llevar a cabo la coordinación iónica de la celulosa y el catalizador; y una desoxidación a alta temperatura para obtener así un precursor; S3: llevar a cabo un tratamiento térmico; S4: llevar a cabo un tratamiento ácido y un secado; S5: obtener grafeno.

Ejemplo 1

35 El presente ejemplo para preparar grafeno de biomasa usando celulosa como materia prima es llevado a cabo mediante los siguientes pasos:

Paso 1: preparación de la solución catalizadora: 18 g de FeCl_2 se añaden a 100ml de agua destilada y la mezcla se agita durante 25 minutos para obtener una solución catalizadora homogénea, en la que el ratio de soluto y solvente es 18:100

Paso 2: preparación del precursor: la celulosa se añade a la solución catalizadora obtenida en el paso 1, y la mezcla se agita durante 2 horas y luego reacciona durante 10 horas a una temperatura de 140°C, después la mezcla es desoxidada y secada para obtener un precursor, en la que el ratio de celulosa y solvente es 26:100.

5 Paso 3: tratamiento térmico: pre-carbonización: el precursor obtenido en el paso 2 se calienta a 280°C a un ratio de temperatura de 10°C por minuto en una atmósfera con gas nitrógeno, argón o hidrógeno para ser pre-carbonizado durante 3 horas; carbonización secundaria: el producto pre-carbonizado se calienta a 1050°C a un ratio de temperatura de 8°C por minuto para el tratamiento térmico durante 6 horas para llevar a cabo el tratamiento de carbonización secundaria del precursor obtenido en el paso 2.

10 Paso 4: tratamiento ácido, lavado con agua y secado: el producto obtenido en el paso 3 es tratado con ácido, centrifugado y después lavado con agua destilada y luego secado a 105°C para obtener grafeno.

El micro gráfico del electrón de transmisión del grafeno preparado en el presente ejemplo es similar al del ejemplo 12, como se muestra en la figura 2. La espectroscopia Raman del grafeno preparado en el ejemplo 1 es similar a la del grafeno preparado en el ejemplo 12, como se muestra en la figura 3.

15 El grafeno obtenido por el presente ejemplo tiene un tamaño uniforme, una capa simple o una estructura bidimensional multi-capa, un tamaño de 0.5-2 µm, y una conductividad de 25000-45000 S/m. La producción del grafeno en este ejemplo está sobre el 99.9%.

Ejemplo 2

Este ejemplo se diferencia del ejemplo 1 en que la celulosa descrita en el paso 1 es celulosa extraída de biomasa de paja de soja.

20 El micro gráfico del electrón de transmisión del grafeno preparado en el presente ejemplo 2 es similar al del ejemplo 12, como se muestra en la figura 2. La espectroscopia Raman del grafeno preparado en el ejemplo 2 es similar a la del grafeno preparado en el ejemplo 12, como se muestra en la figura 3.

25 El grafeno obtenido por el presente ejemplo tiene un tamaño uniforme, una capa simple o una estructura bidimensional multi-capa, un tamaño de 0.5-2 µm, y una conductividad de 25000-45000 S/m. La producción del grafeno en este ejemplo está sobre el 99.9%.

Ejemplo 3

Este ejemplo se diferencia del ejemplo 2 en que el catalizador descrito en el paso 1 es una mezcla de FeCl₂ y FeCl₃.

30 El micro gráfico del electrón de transmisión del grafeno preparado en el presente ejemplo 3 es similar al del ejemplo 12, como se muestra en la figura 2. La espectroscopia Raman del grafeno preparado en el ejemplo 3 es similar a la del grafeno preparado en el ejemplo 12, como se muestra en la figura 3.

El grafeno obtenido por el presente ejemplo tiene un tamaño uniforme, una capa simple o una estructura bidimensional multi-capa, un tamaño de 0.5-2 µm, y una conductividad de 25000-45000 S/m. La producción del grafeno en este ejemplo está sobre el 99.9%.

Ejemplo 4

35 Este ejemplo se diferencia del ejemplo 3 en que la desoxidación a alta temperatura en el paso 2 se lleva a cabo a una temperatura de 175°C durante 7 horas o con una fuerza de microondas de 4.5 Kw y una temperatura de 150°C durante 1 hora.

40 El micro gráfico del electrón de transmisión del grafeno preparado en el presente ejemplo 4 es similar al del ejemplo 12, como se muestra en la figura 2. La espectroscopia Raman del grafeno preparado en el ejemplo 4 es similar a la del grafeno preparado en el ejemplo 12, como se muestra en la figura 3.

El grafeno obtenido por el presente ejemplo tiene un tamaño uniforme, una capa simple o una estructura bidimensional multi-capa, un tamaño de 0.5-2 μm , y una conductividad de 25000-45000 S/m. La producción del grafeno en este ejemplo está sobre el 99.9%.

Ejemplo 5

- 5 Este ejemplo se diferencia del ejemplo 4 en que la celulosa descrita en el paso 1 es celulosa extraída de biomasa de tallos de sorgo.

El micro gráfico del electrón de transmisión del grafeno preparado en el presente ejemplo 5 es similar al del ejemplo 12, como se muestra en la figura 2. La espectroscopia Raman del grafeno preparado en el ejemplo 5 es similar a la del grafeno preparado en el ejemplo 12, como se muestra en la figura 3.

- 10 El grafeno obtenido por el presente ejemplo tiene un tamaño uniforme, una capa simple o una estructura bidimensional multi-capa, un tamaño de 0.5-2 μm , y una conductividad de 25000-45000 S/m. La producción del grafeno en este ejemplo está sobre el 99.9%.

Ejemplo 6

- 15 Este ejemplo se diferencia del ejemplo 5 en que la celulosa descrita en el paso 1 es celulosa extraída de biomasa de tallos u hojas de espadaña.

El micro gráfico del electrón de transmisión del grafeno preparado en el presente ejemplo 6 es similar al del ejemplo 12, como se muestra en la figura 2. La espectroscopia Raman del grafeno preparado en el ejemplo 6 es similar a la del grafeno preparado en el ejemplo 12, como se muestra en la figura 3.

- 20 El grafeno obtenido por el presente ejemplo tiene un tamaño uniforme, una capa simple o una estructura bidimensional multi-capa, un tamaño de 0.5-2 μm , y una conductividad de 25000-45000 S/m. La producción del grafeno en este ejemplo está sobre el 99.9%.

Ejemplo 7

Este ejemplo se diferencia del ejemplo 6 en que el catalizador descrito en el paso 1 es $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

- 25 El micro gráfico del electrón de transmisión del grafeno preparado en el presente ejemplo 7 es similar al del ejemplo 12, como se muestra en la figura 2. La espectroscopia Raman del grafeno preparado en el ejemplo 7 es similar a la del grafeno preparado en el ejemplo 12, como se muestra en la figura 3.

El grafeno obtenido por el presente ejemplo tiene un tamaño uniforme, una capa simple o una estructura bidimensional multi-capa, un tamaño de 0.5-2 μm , y una conductividad de 25000-45000 S/m. La producción del grafeno en este ejemplo está sobre el 99.9%.

- 30 Ejemplo 8

Este ejemplo se diferencia del ejemplo 7 en que el catalizador descrito en el paso 1 es $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

El micro gráfico del electrón de transmisión del grafeno preparado en el presente ejemplo 8 es similar al del ejemplo 12, como se muestra en la figura 2. La espectroscopia Raman del grafeno preparado en el ejemplo 8 es similar a la del grafeno preparado en el ejemplo 12, como se muestra en la figura 3.

- 35 El grafeno obtenido por el presente ejemplo tiene un tamaño uniforme, una capa simple o una estructura bidimensional multi-capa, un tamaño de 0.5-2 μm , y una conductividad de 25000-45000 S/m. La producción del grafeno en este ejemplo está sobre el 99.9%.

Ejemplo 9

Este ejemplo se diferencia del ejemplo 8 en que el catalizador descrito en el paso 1 es FeCl_2 .

El micro gráfico del electrón de transmisión del grafeno preparado en el presente ejemplo 9 es similar al del ejemplo 12, como se muestra en la figura 2. La espectroscopia Raman del grafeno preparado en el ejemplo 9 es similar a la del grafeno preparado en el ejemplo 12, como se muestra en la figura 3.

- 5 El grafeno obtenido por el presente ejemplo tiene un tamaño uniforme, una capa simple o una estructura bidimensional multi-capa, un tamaño de 0.5-2 μm , y una conductividad de 25000-45000 S/m. La producción del grafeno en este ejemplo está sobre el 99.9%.

Ejemplo 10

- 10 Este ejemplo se diferencia del ejemplo 9 en que la desoxidación a alta temperatura en el paso 2 se lleva a cabo a una temperatura de 160°C durante 9 horas.

El micro gráfico del electrón de transmisión del grafeno preparado en el presente ejemplo 10 es similar al del ejemplo 12, como se muestra en la figura 2. La espectroscopia Raman del grafeno preparado en el ejemplo 10 es similar a la del grafeno preparado en el ejemplo 12, como se muestra en la figura 3.

- 15 El grafeno obtenido por el presente ejemplo tiene un tamaño uniforme, una capa simple o una estructura bidimensional multi-capa, un tamaño de 0.5-2 μm , y una conductividad de 25000-45000 S/m. La producción del grafeno en este ejemplo está sobre el 99.9%.

Ejemplo 11

Este ejemplo se diferencia del ejemplo 10 en que la desoxidación a alta temperatura en el paso 2 se lleva a cabo con una fuerza de microondas de 6 Kw y una temperatura de 135°C durante 0.5 horas.

- 20 El micro gráfico del electrón de transmisión del grafeno preparado en el presente ejemplo 11 es similar al del ejemplo 12, como se muestra en la figura 2. La espectroscopia Raman del grafeno preparado en el ejemplo 11 es similar a la del grafeno preparado en el ejemplo 12, como se muestra en la figura 3.

- 25 El grafeno obtenido por el presente ejemplo tiene un tamaño uniforme, una capa simple o una estructura bidimensional multi-capa, un tamaño de 0.5-2 μm , y una conductividad de 25000-45000 S/m. La producción del grafeno en este ejemplo está sobre el 99.9%.

Ejemplo 12

El método del presente ejemplo para preparar material de grafeno nanocarbono bidimensional es llevado a cabo por los siguientes pasos:

- 30 Paso 1: preparación de la solución catalizadora: 8 g de catalizador $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ se añaden a 125ml de agua destilada y la mezcla se agita durante 15 minutos para obtener una solución catalizadora homogénea.

Paso 2: preparación del precursor: 17 g de celulosa extraída de los tallos de sorgo se añade a la solución de ferrocianuro de potasio obtenida en el paso 1, y la mezcla se agita durante 3 horas y luego es desoxidada bajo una fuerza de microondas de 6 Kw a una temperatura de 140°C, y luego secada para obtener un precursor.

- 35 Paso 3: tratamiento térmico: pre-carbonización: el precursor obtenido en el paso 2 se calienta a 350°C a un ratio de temperatura de 12°C por minuto en una atmósfera con gas nitrógeno para ser pre-carbonizado durante 2 horas; carbonización secundaria: el producto pre-carbonizado se calienta a 1050°C a un ratio de temperatura de 6°C por minuto para el tratamiento térmico durante 5 horas.

Paso 4: tratamiento ácido, lavado con agua y secado: el producto obtenido en el paso 3 es tratado con ácido nítrico, centrifugado y después lavado con agua destilada y luego secado a 90°C para obtener grafeno.

La figura 2 es un micro gráfico del electrón de transmisión del grafeno preparado de acuerdo con el ejemplo 12;

La figura 3 es el una espectroscopia Raman del grafeno preparado de acuerdo con el ejemplo 12.

5 El micro gráfico del electrón de transmisión del grafeno preparado en el presente ejemplo 12 se muestra en la figura 2. Puede verse en la figura que el producto obtenido tiene una microestructura en forma de capas bidimensionales y un tamaño sobre 700nm. La espectroscopia Raman de este grafeno se muestra en la figura 3, en la que el pico G es más alto que el pico D, el ratio de intensidad de los dos picos IG/ID=6.4 y un puntiagudo pico 2D aparece simultáneamente, el cual más adelante confirma la formación de la estructura de grafeno. La conductividad del producto es de 32700 S/m, indicando que el grafeno obtenido por este método tiene una buena conductividad.

10 Como se puede ver de los ejemplos anteriores, la presente invención usa celulosa extraída de biomasa proveniente de un amplio rango de fuentes baratas como fuente de carbono para producir grafeno, y esto reduce los costes de producción mientras ésta se incrementa. La producción de grafeno es acerca de un 99%. El grafeno con diferentes propiedades se puede obtener cambiando los tipos de celulosa, catalizador y condiciones reactivas. El grafeno obtenido por el método de la presente invención tiene un tamaño uniforme, una capa simple o una estructura bidimensional multi-capa, un tamaño de 0.5-
15 2 μm , y una conductividad de 25000-45000 S/m, y puede usarse en múltiples aplicaciones; se puede usar en pilas de combustible, condensadores sobredimensionados, pilas de combustible y otros campos, y también puede usarse como aditivo de resinas, gomas y otros. En la presente invención, la materia prima usada es verde y no tóxica, las condiciones de reacción son suaves, la seguridad de producción es alta y la producción industrial es fácil de realizar.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un método para obtener grafeno de biomasa usando celulosa como materia prima, caracterizado por que los pasos para ello son:
- Paso 1: preparación de una solución catalizadora: se añade un catalizador a agua destilada y la mezcla se agita durante 10-30 minutos para obtener una solución homogénea catalizadora, en la que el ratio de soluto y solvente es entre 2:100 y 35:100.
- 10 Paso 2: preparación del precursor: la celulosa de biomasa se añade a la solución catalizadora obtenida en el paso 1, y la mezcla se agita durante 2-3 horas y después se desoxida a alta temperatura y se seca para obtener un precursor, en el que el ratio de masa de celulosa y solvente va de 3:100 a 40:100; y la desoxidación a alta temperatura se lleva a cabo a una temperatura entre 110°C-205°C durante 6-16 horas o con una fuerza de microondas de 3-9 Kw y una temperatura de 110°C-170°C durante 5 minutos-2 horas.
- 15 Paso 3: tratamiento térmico: pre-carbonización: el precursor obtenido en el paso 2 se calienta a 300°C-450°C a un ratio de temperatura de 11°C-16°C por minuto en una atmósfera con gas nitrógeno, argón o hidrógeno para ser pre-carbonizado durante 2-5 horas; carbonización secundaria: el producto pre-carbonizado se calienta a 1000°C-1550°C a un ratio de temperatura de 5°C-12°C por minuto para el tratamiento térmico durante 5-10 horas para llevar a cabo el tratamiento de carbonización secundaria del precursor obtenido en el paso 2.
- 20 Paso 4: tratamiento ácido, lavado con agua y secado: el producto obtenido en el paso 3 es tratado con ácido, centrifugado y después lavado con agua destilada y luego secado a 80°C-110°C para obtener grafeno.
- 25 2.- El método para obtener grafeno de biomasa usando celulosa como materia prima, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la celulosa es una o más seleccionada del grupo formado por celulosa extraída de mazorcas de maíz, tallos de maíz, tallos de sorgo, tallos de soja, tallos y hojas de espadaña, cáscaras de coco y cáscaras de palmera.
- 30 3.- El método para obtener grafeno de biomasa usando celulosa como materia prima, de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el catalizador del paso 1 es uno seleccionado del grupo formado por FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, o una mezcla o más seleccionada de ellos.
- 35 4.- El método para obtener grafeno de biomasa usando celulosa como materia prima, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que en el paso 1, el tiempo de agitado es 13-25 minutos y el ratio de soluto y solvente en la solución catalizadora es de 3:100 a 25:100.
- 5.- El método para obtener grafeno de biomasa usando celulosa como materia prima, de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que en el paso 1, el tiempo de agitado es 15-20 minutos y el ratio de soluto y solvente en la solución catalizadora es de 4:100 a 15:100.

5 6.- El método para obtener grafeno de biomasa usando celulosa como materia prima, de acuerdo con la reivindicación1, caracterizado por que en el paso 2, la desoxidación a alta temperatura se lleva a cabo a una temperatura entre 120°C-180°C durante 8-12 horas o con una fuerza de microondas de 4-7 Kw y una temperatura de130°C-160°C durante 20minutos-1.5horas.

10 7.- El método para obtener grafeno de biomasa usando celulosa como materia prima, de acuerdo con la reivindicación1, caracterizado por que en el paso 3, el tratamiento de pre-carbonización es llevado a cabo bajo las siguientes condiciones: el precursor obtenido en el paso 2 se calienta a 330°C-420°C a un ratio de temperatura de 12°C-16°C por minuto y es pre-carbonizado durante 2-4 horas; el tratamiento de carbonización secundaria es llevado a cabo bajo las siguientes condiciones: el producto pre-carbonizado se calienta a 1050°C-1450°C a un ratio de temperatura de 6°C-10°C por minuto para el tratamiento térmico durante 5-8 horas.

15 8.- El método para obtener grafeno de biomasa usando celulosa como materia prima, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por que en el paso 4, el ácido usado en el tratamiento con ácido es uno o más seleccionado entre el grupo consistente en ácido sulfúrico, ácido perclórico y ácido nítrico, y la temperatura de secado es 90°C-105°C.

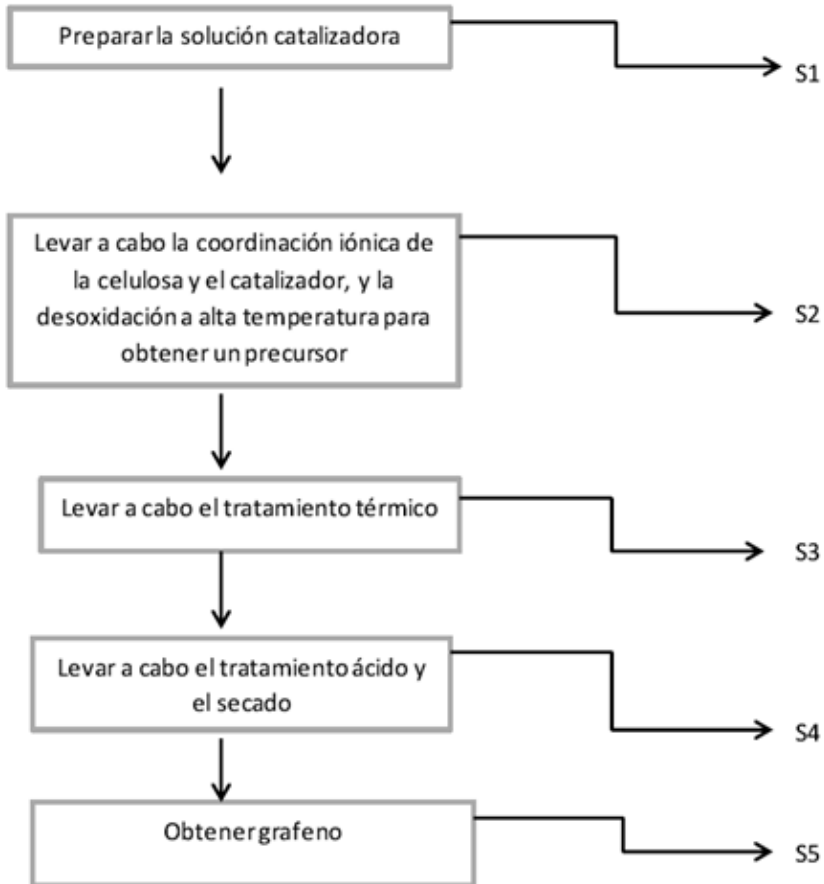


FIG 1

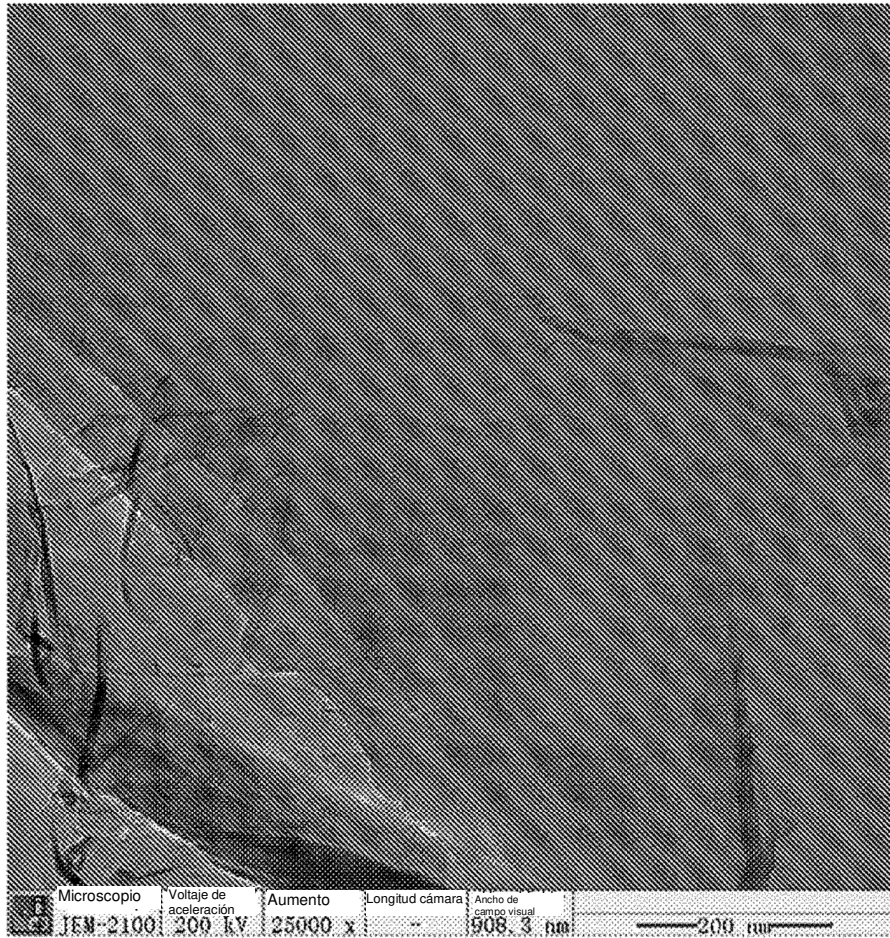


Fig. 2

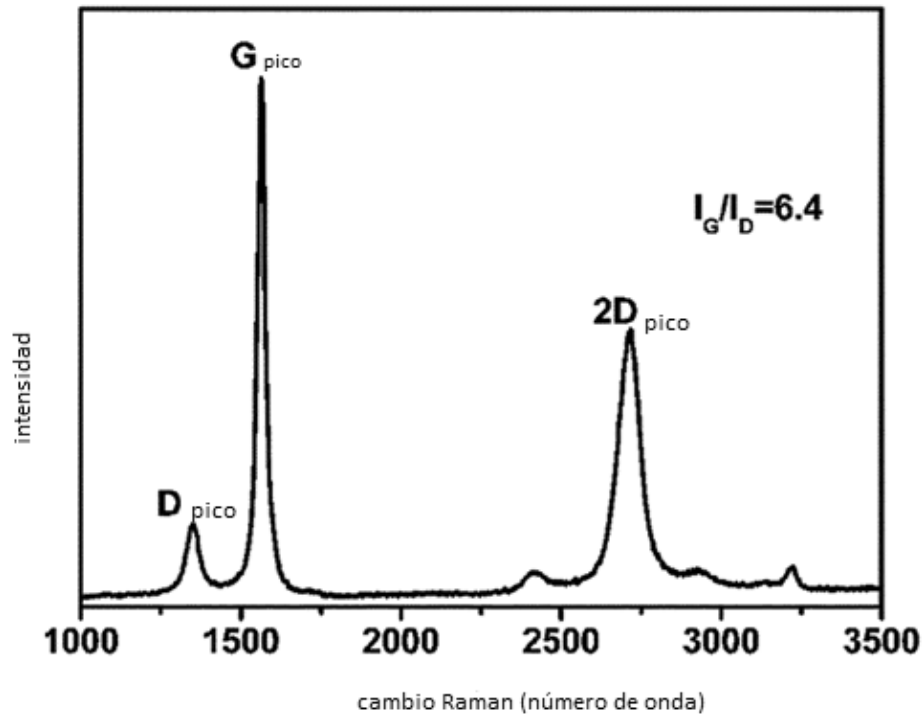


Fig. 3