

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 1 月 7 日 (07.01.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/000614 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 31/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/083029
- (22) 国际申请日: 2015 年 7 月 1 日 (01.07.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410308860.1 2014 年 7 月 1 日 (01.07.2014) CN
- (71) 申请人: 济南圣泉集团股份有限公司 (JINAN SHENGQUAN GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省章丘市圣泉工业园, Shandong 250204 (CN)。
- (72) 发明人: 祝建勋 (ZHU, Jianxun); 中国山东省章丘市圣泉工业园, Shandong 250204 (CN)。 刘昭荐 (LIU, Zhaojian); 中国山东省章丘市圣泉工业园, Shandong 250204 (CN)。 周国栋 (ZHOU, Guodong); 中国山东省章丘市圣泉工业园, Shandong 250204 (CN)。
- (74) 代理人: 北京集佳知识产权代理有限公司 (UNITALEN ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市朝

阳区建国门外大街 22 号赛特广场 7 层, Beijing 100004 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) Title: POROUS GRAPHENE PREPARATION METHOD

(54) 发明名称: 一种多孔石墨烯的制备方法

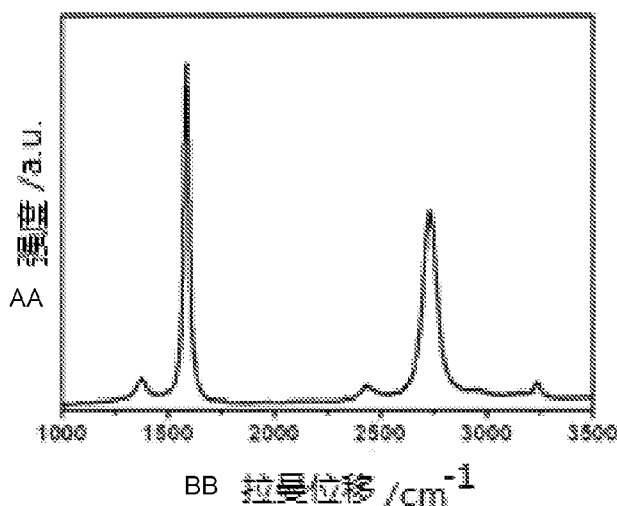


图 1 / FIG.1

AA Intensity BB Raman shift

(57) Abstract: Provided is a porous graphene preparation method, comprising the following steps: under the function of a catalyst, conducting catalytic treatment on a biomass carbon source to obtain a first intermediate product, the catalyst comprising one or more of the chlorinated salt of manganese, an iron compound, a cobalt compound and a nickel compound; under protective gas condition, heating the first intermediate product from a first temperature to a second temperature, and maintaining the temperature to obtain a second intermediate product; heating the second intermediate product from the second temperature to a third temperature, and maintaining the temperature to obtain a third intermediate product; heating the third intermediate product from the third temperature to a fourth temperature, and maintaining the temperature to obtain a fourth intermediate product; and cooling the fourth intermediate product from the fourth temperature to a fifth temperature, and maintaining the temperature to obtain porous graphene. The porous graphene prepared via the method of the present invention has better electrical conductivity.

(57) 摘要: 本发明提供了一种多孔石墨烯的制备方法, 包括以下步骤: 在催化剂的作用下, 将生物质碳源进行催化处理, 得到第一中间产物, 所述催化剂包括锰的氯化盐、铁类化合物、钴类化合物和镍类化合物中的一种或几种; 在保护性气体的条件下, 将第一中间产物从第一温度升温至第二温度后保温, 得到第二中间产物; 将所述第二中间产物从第二温度升温至第三温度后保温, 得到第三中间产物; 将所述第三中间产物从第三温度升温至第四温度后保温, 得到第四中间产物; 将所述第四中间产物从第四温度降温至第五温度后保温, 得到多孔石墨烯。本发明提供的方法制备得到的多孔石墨烯具有较好的导电性能。

下, 将所述第一中间产物从第一温度升温至第二温度后保温, 得到第二中间产物; 将所述第二中间产物从第二温度升温至第三温度后保温, 得到第三中间产物; 将所述第三中间产物从第三温度升温至第四温度后保温, 得到第四中间产物; 将所述第四中间产物从第四温度降温至第五温度后保温, 得到多孔石墨烯。本发明提供的方法制备得到的多孔石墨烯具有较好的导电性能。



本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种多孔石墨烯的制备方法

技术领域

本发明涉及石墨烯技术领域，尤其涉及一种多孔石墨烯的制备方法。

背景技术

石墨烯是一种由碳原子构成的单层片状结构的材料。石墨烯几乎是完全透明的，只吸收 2.3% 的光；导热系数高达 $5300\text{W/m}\cdot\text{K}$ ，高于碳纳米管和金刚石；石墨烯常温下的电子迁移率超过 $15000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，超过纳米碳管或硅晶体；石墨烯的电阻率只有 $10^{-8}\Omega\cdot\text{m}$ ，比铜或银更低，为世上电阻率最小的材料。由于石墨烯具有透明性好，电阻率小，电子迁移速度快等优点，可用来制造透明触控屏幕、光板、以及太阳能电池。

目前，石墨烯的制备方法主要有机械剥离法、化学气相沉积法、热解外延生长法等，其中，化学气相沉积法制备石墨烯简单易行，可以得到大面积高质量的石墨烯。如申请号为 200810113596.0 的中国专利公开了一种化学气相沉积法制备石墨烯的方法，具体过程为：将带有催化剂的衬底放入无氧反应器中，使衬底的温度达到 $500^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ ，然后向反应器中通入含碳物质，得到石墨烯；所述催化剂为金属或金属化合物；所述含碳物质为甲烷、乙炔、乙醇、苯、甲苯和环己烷中的一种或几种。现有技术提供的这种石墨烯的制备方法操作方便、简便易行，可用于大规模生产；而且这种方法制备得到的石墨烯质量较好。但是，现有技术制备的石墨烯导电性能较差。

发明内容

有鉴于此，本发明的目的在于提供一种多孔石墨烯的制备方法，本发明提供的方法制备得到的多孔石墨烯导电性能较好。

本发明提供了一种多孔石墨烯的制备方法，包括以下步骤：

1)、在催化剂的作用下，将生物质碳源进行催化处理，得到第一中间产物，所述催化剂包括锰的氯化盐、铁类化合物、钴类化合物和镍类化合物中的一种或几种；

2)、在保护性气体的条件下,将所述第一中间产物从第一温度升温至第二温度后保温,得到第二中间产物,所述第一温度为20℃~40℃,所述第二温度为300℃~400℃;

3)、在保护性气体的条件下,将所述第二中间产物从第二温度升温至第三温度后保温,得到第三中间产物;所述第三温度为800℃~900℃;

4)、在保护性气体的条件下,将所述第三中间产物从第三温度升温至第四温度后保温,得到第四中间产物,所述第四温度为1100℃~1300℃;

5)、在保护性气体的条件下,将所述第四中间产物从第四温度降温至第五温度后保温,得到多孔石墨烯,所述第五温度为900℃~1000℃。

优选的,所述步骤1)中的生物质碳源为纤维素和木质素中的一种或两种。

优选的,所述步骤1)中的生物质碳源为纤维素。

优选的,所述纤维素为多孔纤维素。

优选的,所述多孔纤维素的制备方法包括以下步骤:

A)、将生物质资源在酸中进行水解,得到木质纤维素,所述生物质资源包括植物和农林废弃物中的一种或几种;

B)、对所述木质纤维素进行处理,得到多孔纤维素,所述处理包括酸处理、盐处理或有机溶剂处理。

优选的,所述步骤A)中的生物质资源为农林废弃物。

优选的,所述农林废弃物包括玉米杆、玉米芯、高粱杆、甜菜渣、甘蔗渣、糠醛渣、木糖渣、木屑、棉秆和芦苇中的一种或几种。

优选的,所述农林废弃物为玉米芯。

优选的,所述步骤A)中的酸包括硫酸、硝酸、盐酸、甲酸、亚硫酸、磷酸和醋酸中的一种或几种。

优选的,所述步骤A)中酸的用量为所述生物质资源的3wt%~20wt%。

优选的,所述步骤A)中水解的温度为90℃~180℃;

所述步骤A)中水解的时间为10min~10h。

优选的,所述步骤B)中盐处理的方法为酸性亚硫酸盐法处理或碱性亚硫酸盐法处理。

优选的,所述酸性亚硫酸盐法处理过程中的pH值为1~7;

所述酸性亚硫酸盐法处理过程中酸的用量为所述木质纤维素的4wt%~30wt%;

所述酸性亚硫酸盐法处理中酸的重量百分浓度使液固比为(2~20):1。

优选的,所述酸性亚硫酸盐法处理的温度为70℃~180℃;

所述酸性亚硫酸盐法处理的时间为1小时~6小时。

优选的,所述碱性亚硫酸盐法处理过程中的pH值为7~14;

所述碱性亚硫酸盐法处理过程中碱的用量为所述木质纤维素的4wt%~30wt%;

所述碱性亚硫酸盐法处理中碱的重量百分浓度使液固比为(2~20):1。

优选的,所述碱性亚硫酸盐法处理的温度为70℃~180℃;

所述碱性亚硫酸盐法处理的时间为1小时~6小时。

优选的,所述步骤B)得到多孔纤维素后还包括:

将所述多孔纤维素进行漂白处理。

优选的,所述步骤1)中催化剂和生物质碳源的质量比为(0.01~2):1。

优选的,所述步骤1)中铁类化合物包括铁的氯化盐、铁的氰化物和含铁酸盐中的一种或几种;

所述步骤1)中钴类化合物包括钴的氯化盐和含钴酸盐中的一种或几种;

所述步骤1)中镍类化合物包括镍的氯化盐和含镍酸盐中的一种或几种。

优选的,所述步骤1)中的催化剂包括氯化铁、氯化亚铁、硝酸铁、硝酸亚铁、硫酸铁、硫酸亚铁、铁氰化钾、亚铁氰化钾、三草酸合铁酸钾、氯化钴、硝酸钴、硫酸钴、乙酸钴、氯化镍、硝酸镍、硫酸镍和乙酸镍中的一种或几种。

优选的,所述步骤2)中的保护性气体、步骤3)中的保护性气体、步骤4)中的保护性气体和步骤5)中的保护性气体独立地选自氮气和惰性气体中的一种或几种。

优选的,所述步骤2)中第一中间产物从第一温度升温至第二温度的升温速率为5℃/min~20℃/min。

优选的,所述步骤3)中第二中间产物从第二温度升温至第三温度的升温速率为30℃/min~40℃/min。

优选的,所述步骤4)中第三中间产物从第三温度升温至第四温度的升温

速率为 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

优选的，所述步骤5)中第四中间产物从第四温度降温至第五温度的降温速率为 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

本发明提供了一种多孔石墨烯的制备方法，包括以下步骤：1)、在催化剂的作用下，将生物质碳源进行催化处理，得到第一中间产物，所述催化剂包括锰的氯化盐、铁类化合物、钴类化合物和镍类化合物中的一种或几种；2)、在保护性气体的条件下，将所述第一中间产物从第一温度升温至第二温度后保温，得到第二中间产物，所述第一温度为 $20^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，所述第二温度为 $300^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ ；3)、在保护性气体的条件下，将所述第二中间产物从第二温度升温至第三温度后保温，得到第三中间产物；所述第三温度为 $800^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ ；4)、在保护性气体的条件下，将所述第三中间产物从第三温度升温至第四温度后保温，得到第四中间产物，所述第四温度为 $1100^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ ；5)、在保护性气体的条件下，将所述第四中间产物从第四温度降温至第五温度后保温，得到多孔石墨烯，所述第五温度为 $900^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。本发明提供的方法制备得到的多孔石墨烯具有较好的导电性能。实验结果表明，本发明提供的方法制备得到的多孔石墨烯的导电性能最高可达 40000 S/m 。

此外，本发明提供的方法制备得到的多孔石墨烯的片层薄， Sp^2 杂化程度高；而且本发明提供的多孔石墨烯的制备方法工艺简单、能耗低、成本低。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据提供的附图获得其他的附图。

图1为本发明实施例6得到的石墨烯的拉曼光谱；

图2为本发明实施例6得到的石墨烯的透射电镜图片；

图3为本发明实施例6得到的石墨烯的透射电镜图片；

图4为本发明实施例6得到的石墨烯的透射电镜图片；

图5为本发明实施例6得到的石墨烯的透射电镜图片。

具体实施方式

下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

本发明提供了一种多孔石墨烯的制备方法，包括以下步骤：

1)、在催化剂的作用下，将生物质碳源进行催化处理，得到第一中间产物，所述催化剂包括锰的氯化盐、铁类化合物、钴类化合物和镍类化合物中的一种或几种；

2)、在保护性气体的条件下，将所述第一中间产物从第一温度升温至第二温度后保温，得到第二中间产物，所述第一温度为20℃~40℃，所述第二温度为300℃~400℃；

3)、在保护性气体的条件下，将所述第二中间产物从第二温度升温至第三温度后保温，得到第三中间产物；所述第三温度为800℃~900℃；

4)、在保护性气体的条件下，将所述第三中间产物从第三温度升温至第四温度后保温，得到第四中间产物，所述第四温度为1100℃~1300℃；

5)、在保护性气体的条件下，将所述第四中间产物从第四温度降温至第五温度后保温，得到多孔石墨烯，所述第五温度为900℃~1000℃。

本发明提供的方法制备得到的多孔石墨烯具有较好的导电性能。此外，本发明提供的方法制备得到的多孔石墨烯的片层薄， Sp^2 杂化程度高；而且本发明提供的多孔石墨烯的制备方法工艺简单、能耗低、成本低。

本发明在催化剂的作用下，将生物质碳源进行催化处理，得到第一中间产物，所述催化剂包括锰的氯化盐、铁类化合物、钴类化合物和镍类化合物中的一种或几种。本发明优选将催化剂和生物质碳源进行混合，得到第一中间产物。本发明对所述混合的方法没有特殊的限制，采用本领域技术人员熟知的混合技术方案，将所述催化剂和生物质碳源搅拌均匀即可。在本发明中，所述混合的温度优选为20℃~180℃，更优选为50℃~150℃，最优选为80℃~120℃。在本发明中，所述混合的时间优选为2小时~10小时，更优选为5小时~7小时。

在本发明中，所述催化剂包括锰的氯化物、铁类化合物、钴类化合物和镍类化合物中的一种或几种，优选为锰的氯化物、铁类化合物、钴类化合物

和镍类化合物中的一种。在本发明中，所述锰的氯化物优选为氯化锰。在本发明中，所述铁类化合物优选包括铁的氯化盐、铁的氰化物和含铁酸盐中的一种或几种，更优选为氯化铁、氯化亚铁、硝酸铁、硝酸亚铁、硫酸铁、硫酸亚铁、铁氰化钾、亚铁氰化钾和三草酸合铁酸钾中的一种或几种。在本发明中，所述钴类化合物包括钴的氯化盐和含钴酸盐中的一种或几种，更优选为氯化钴、硝酸钴、硫酸钴和乙酸钴中的一种或几种。在本发明中，所述镍类化合物优选包括镍的氯化盐和含镍酸盐中的一种或几种，更优选为氯化镍、硝酸镍、硫酸镍和乙酸镍中的一种或几种。在本发明中，所述催化剂优选为氯化铁、氯化亚铁、硝酸铁、硝酸亚铁、硫酸铁、硫酸亚铁、铁氰化钾、亚铁氰化钾、三草酸合铁酸钾、氯化钴、硝酸钴、硫酸钴、乙酸钴、氯化镍、硝酸镍、硫酸镍和乙酸镍中的一种或几种。本发明对所述催化剂的来源没有特殊的限制，采用本领域技术人员熟知的上述种类的催化剂即可，可由市场购买获得。

在本发明中，所述生物质碳源优选为纤维素和木质素中的一种或两种；更优选为纤维素；最优选为多孔纤维素。在本发明中，所述多孔纤维素的制备方法优选包括以下步骤：

A)、将生物质资源在酸中进行水解，得到木质纤维素，所述生物质资源包括植物和农林废弃物中的一种或几种；

B)、对所述木质纤维素进行处理，得到多孔纤维素，所述处理包括酸处理、盐处理或有机溶剂处理。

本发明优选将生物质资源在酸中进行水解，得到木质纤维素，所述生物质资源包括植物和农林废弃物中的一种或几种。在本发明中，所述水解的温度优选为90℃~180℃，更优选为120℃~150℃。在本发明中，所述水解的时间优选为10min~10h，更优选为1h~8h，最优选为3h~6h。

在本发明中，所述水解的酸优选为硫酸、硝酸、盐酸、甲酸、亚硫酸、磷酸和醋酸中的一种或几种，更优选为硫酸、硝酸、盐酸、磷酸或醋酸，最优选为硫酸、硝酸或盐酸。在本发明中，所述水解中酸的用量优选为所述生物质资源的3wt%~20wt%，更优选为5wt%~15wt%，最优选为8wt%~12wt%。

在本发明中，所述生物质资源优选为农林废弃物，更优选为玉米杆、玉米芯、高粱杆、甜菜渣、甘蔗渣、糠醛渣、木糖渣、木屑、棉秆和芦苇中的

一种或几种，最优选为玉米芯。

得到木质纤维素后，本发明优选将所述木质纤维素进行处理，得到多孔纤维素，所述处理包括酸处理、盐处理或有机溶剂处理；本发明更优选将所述木质纤维素进行盐处理，得到多孔纤维素。在本发明中，所述盐处理的方法优选为酸性亚硫酸盐法处理或碱性亚硫酸盐法处理。在本发明中，所述酸性亚硫酸盐法处理过程中的pH值优选为1~7，更优选为2~5，最优选为3~4。在本发明中，所述酸性亚硫酸盐法处理的温度优选为70℃~180℃，更优选为90℃~150℃，最优选为100℃~120℃。在本发明中，所述酸性亚硫酸盐法处理的时间优选为1小时~6小时，更优选为2小时~5小时，最优选为3小时~4小时。

在本发明中，所述酸性亚硫酸盐法处理中的酸优选为硫酸。在本发明中，所述酸性亚硫酸盐法处理过程中酸的用量优选为所述木质纤维素的4wt%~30wt%，更优选为8wt%~25wt%，最优选为10wt%~20wt%。在本发明中，所述酸性亚硫酸盐法处理中酸的重量百分比浓度优选使液固比为(2~20):1，更优选为(4~16):1，最优选为(8~12):1。

在本发明中，所述酸性亚硫酸盐法处理中的亚硫酸盐优选为亚硫酸钙、亚硫酸镁、亚硫酸钠或亚硫酸铵，更优选为亚硫酸镁或亚硫酸钠。本发明对所述酸性亚硫酸盐法处理过程中亚硫酸盐的用量没有特殊的限制，采用本领域技术人员熟知的亚硫酸盐法制浆过程中亚硫酸盐的用量即可。

在本发明中，所述碱性亚硫酸盐法处理过程中的pH值优选为7~14，更优选为8~13，最优选为9~12。在本发明中，所述碱性亚硫酸盐法处理的温度优选为70℃~180℃，更优选为90℃~150℃，最优选为100℃~120℃。在本发明中，所述碱性亚硫酸盐法处理的时间优选为1小时~6小时，更优选为2小时~5小时，最优选为3小时~4小时。

在本发明中，所述碱性亚硫酸盐法处理中的碱优选为氢氧化钙、氢氧化钠、氢氧化铵或氢氧化镁，更优选为氢氧化钠或氢氧化镁。在本发明中，所述碱性亚硫酸盐法处理过程中碱的用量优选为所述木质纤维素的4wt%~30wt%，更优选为8wt%~25wt%，最优选为10wt%~20wt%。在本发明中，所述碱性亚硫酸盐法处理中碱的重量百分比浓度优选使液固比为(2~20):1，更优选为(4~16):1，最优选为(8~12):1。

在本发明中，所述碱性亚硫酸盐法处理中的亚硫酸盐优选为亚硫酸钙、

亚硫酸镁、亚硫酸钠或亚硫酸铵，更优选为亚硫酸镁或亚硫酸钠。本发明对所述碱性亚硫酸盐法处理过程中亚硫酸盐的用量没有特殊的限制，采用本领域技术人员熟知的亚硫酸盐法制浆过程中亚硫酸盐的用量即可。

得到多孔纤维素后，本发明优选还包括：

将所述多孔纤维素进行漂白处理。

本发明对所述漂白处理的方法没有特殊的限制，采用本领域技术人员熟知的漂白技术方案即可。在本发明中，所述漂白的方法优选为全无氯漂白，更优选为双氧水漂白。本发明对所述双氧水的浓度没有特殊的限制，采用常用浓度的双氧水即可。在本发明中，所述双氧水的质量优选为所述多孔纤维素质量的1%~10%，更优选为2%~8%。在本发明中，所述双氧水漂白的漂白温度优选为60℃~130℃，更优选为80℃~100℃；所述双氧水漂白的漂白时间优选为1h~10h，更优选为2h~8h。

在本发明中，所述催化剂和生物质碳源的质量比优选为(0.01~2):1，更优选为(0.1~1):1，最优选为(0.3~0.8):1。在本发明中，所述催化处理的温度优选为20℃~180℃，更优选为50℃~150℃，最优选为80℃~120℃。在本发明中，所述催化处理的时间优选为2小时~10小时，更优选为5小时~7小时。

将所述生物质碳源进行催化处理后，本发明优选将得到的催化处理后的生物质碳源进行干燥，得到第一中间产物。在本发明中，干燥所述催化处理后的生物质碳源的温度优选为70℃~120℃，更优选为90℃~100℃。在本发明中，所述第一中间产物的含水量优选<10wt%，更优选<5wt%。

得到第一中间产物后，本发明在保护性气体的条件下，将所述第一中间产物从第一温度升温至第二温度后保温，得到第二中间产物；所述第一温度为20℃~40℃，所述第二温度为300℃~400℃。在本发明中，所述第一中间产物从第一温度升温至第二温度的升温速率优选为5℃/min~20℃/min，更优选为10℃/min~15℃/min。在本发明中，所述第一温度优选为25℃~35℃，更优选为28℃~32℃。在本发明中，所述第二温度优选为320℃~380℃，更优选为340℃~360℃。在本发明中，所述第一中间产物从第一温度升温至第二温度后的保温时间优选为4小时~8小时，更优选为5小时~6小时。

在本发明中，所述保护性气体优选为氮气和惰性气体中的一种或几种，更优选为氮气。在本发明中，所述保护性气体的通入量优选为

200mL/min~800mL/min, 更优选为400mL/min~600 mL/min。

得到第二中间产物后, 本发明在保护性气体的条件下, 将所述第二中间产物从第二温度升温至第三温度后保温, 得到第三中间产物; 所述第三温度为800℃~900℃。在本发明中, 所述第二中间产物从第二温度升温至第三温度的升温速率优选为20℃/min~50℃/min, 更优选为30℃/min~40℃/min。在本发明中, 所述第三温度优选为820℃~880℃, 更优选为840℃~860℃。在本发明中, 所述第二中间产物从第二温度升温至第三温度后的保温时间优选为3.5小时~7小时, 更优选为5小时~6小时。

在本发明中, 所述保护性气体的种类和通入量与上述技术方案所述保护性气体的种类和通入量一致, 在此不再赘述。在本发明中, 所述保护性气体可以和上述技术方案所述的保护性气体相同, 也可以不同。

得到第三中间产物后, 本发明在保护性气体的条件下, 将所述第三中间产物从第三温度升温至第四温度后保温, 得到第四中间产物; 所述第四温度为1100℃~1300℃。在本发明中, 所述第三中间产物从第三温度升温至第四温度的升温速率优选为50℃/min~60℃/min, 更优选为54℃/min~58℃/min。在本发明中, 所述第四温度优选为1150℃~1250℃, 更优选为1200℃。在本发明中, 所述第三中间产物从第三温度升温至第四温度后的保温时间优选为6小时~8小时, 更优选为7小时。

在本发明中, 所述保护性气体的种类和通入量与上述技术方案所述保护性气体的种类和通入量一致, 在此不再赘述。在本发明中, 所述保护性气体可以和上述技术方案所述的保护性气体相同, 也可以不同。

得到第四中间产物后, 本发明在保护性气体的条件下, 将所述第四中间产物从第四温度降温至第五温度后保温, 得到多孔石墨烯; 所述第五温度为900℃~1000℃。在本发明中, 所述第四中间产物从第四温度降温至第五温度的降温速率优选为30℃/min~50℃/min, 更优选为35℃/min~45℃/min。在本发明中, 所述第五温度优选为920℃~980℃, 更优选为940℃~960℃。在本发明中, 所述第四中间产物从第四温度降温至第五温度后的保温时间优选为2小时~4小时, 更优选为3小时。

在本发明中, 所述保护性气体的种类和通入量与上述技术方案所述保护性气体的种类和通入量一致, 在此不再赘述。在本发明中, 所述保护性气体

可以和上述技术方案所述的保护性气体相同，也可以不同。

所述第四保温处理完成后，本发明优选将所述第四保温处理得到的产物进行冷却，得到多孔石墨烯。在本发明中，所述冷却的温度优选 $<100^{\circ}\text{C}$ ，更优选为 $20^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ ，最优选为 $30^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 。本发明优选在保护性气体的条件下进行所述冷却。在本发明中，所述保护性气体的种类和通入量与上述技术方案所述保护性气体的种类和通入量一致，在此不再赘述。在本发明中，所述保护性气体可以和上述技术方案所述的保护性气体相同，也可以不同。在本发明中，所述冷却的方法优选为自然冷却。

所述冷却完成后，本发明优选将得到的冷却产物进行洗涤，得到多孔石墨烯。在本发明中，所述洗涤的方法优选为：

将所述冷却产物在碱性水溶液中进行第一洗涤，得到第一洗涤产物；

将所述第一洗涤产物在酸性水溶液中进行第二洗涤，得到第二洗涤产物；

将所述第二洗涤产物在水中进行的第三洗涤，得到多孔石墨烯。

本发明优选将所述冷却产物在碱性溶液中进行第一洗涤，得到第一洗涤产物。在本发明中，所述碱性水溶液的质量浓度优选为 $3\%\sim 55\%$ ，更优选为 $10\%\sim 40\%$ ，最优选为 $20\%\sim 30\%$ 。在本发明中，所述第一洗涤的温度优选为 $60^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，更优选为 $80^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。在本发明中，所述第一洗涤的时间优选为4小时 $\sim$ 24小时，更优选为8小时 $\sim$ 16小时，最优选为10小时 $\sim$ 14小时。在本发明中，所述碱性水溶液优选为氢氧化钠水溶液或氨水。

得到第一洗涤产物后，本发明优选将所述第一洗涤产物在酸性水溶液中进行第二洗涤，得到第二洗涤产物。在本发明中，所述酸性水溶液的质量浓度优选为 $4\%\sim 10\%$ ，更优选为 $6\%\sim 8\%$ 。在本发明中，所述第二洗涤的温度优选为 $70^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，更优选为 $90^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。在本发明中，所述第二洗涤的时间优选为4小时 $\sim$ 24小时，更优选为8小时 $\sim$ 16小时，最优选为10小时 $\sim$ 14小时。在本发明中，所述酸性水溶液优选为盐酸水溶液。

得到第二洗涤产物后，本发明优选将所述第二洗涤产物在水中进行的第三洗涤，得到多孔石墨烯。在本发明中，所述水优选为蒸馏水。本发明对所述第三洗涤的方法没有特殊的限制，所述第三洗涤后得到中性多孔石墨烯即可。

所述洗涤完成后，本发明优选将得到的洗涤产物进行干燥，得到多孔石墨烯。本发明对干燥所述洗涤产物的方法没有特殊的限制，采用本领域技术

人员熟知的干燥技术方案即可。

对本发明制备得到的石墨烯进行透射电镜测试，测试结果为，本发明提供的方法制备得到的石墨烯的片层较薄，在10层以下，为多孔石墨烯。对本发明制备得到的多孔石墨烯进行拉曼光谱测试，测试结果为，本发明提供的方法制备得到的多孔石墨烯 Sp^2 杂化程度高。采用导电性能测试仪，测试本发明制备得到的多孔石墨烯的导电性能，测试结果为，本发明提供的方法制备得到的多孔石墨烯的导电性能最高可达40000 S/m。

本发明提供了一种多孔石墨烯的制备方法，包括以下步骤：1）、在催化剂的作用下，将生物质碳源进行催化处理，得到第一中间产物，所述催化剂包括锰的氯化盐、铁类化合物、钴类化合物和镍类化合物中的一种或几种；2）、在保护性气体的条件下，将所述第一中间产物从第一温度升温至第二温度后保温，得到第二中间产物，所述第一温度为20℃~40℃，所述第二温度为300℃~400℃；3）、在保护性气体的条件下，将所述第二中间产物从第二温度升温至第三温度后保温，得到第三中间产物；所述第三温度为800℃~900℃；4）、在保护性气体的条件下，将所述第三中间产物从第三温度升温至第四温度后保温，得到第四中间产物，所述第四温度为1100℃~1300℃；5）、在保护性气体的条件下，将所述第四中间产物从第四温度降温至第五温度后保温，得到多孔石墨烯，所述第五温度为900℃~1000℃。本发明提供的方法制备得到的多孔石墨烯具有较好的导电性能。此外，本发明提供的方法制备得到的多孔石墨烯的片层薄， Sp^2 杂化程度高；而且本发明提供的多孔石墨烯的制备方法工艺简单、能耗低、成本低。

实施例1

在90℃下，将玉米芯在硫酸中进行10min的水解，得到木质纤维素，所述硫酸的质量为所述玉米芯质量的3%；

在70℃下，对所述木质纤维素进行1小时的酸性亚硫酸盐法处理，得到多孔纤维素，所述酸性亚硫酸盐法处理过程中的pH值为1，酸为硫酸，亚硫酸盐为亚硫酸镁，所述硫酸的质量为所述木质纤维素质量的4%，液固比为2:1。

将得到的多孔纤维素进行双氧水漂白，所述双氧水的质量为所述多孔纤维素质量的5%，所述双氧水漂白的漂白温度为100℃，漂白时间为5h。

实施例2

在180℃下,将玉米芯在硝酸中进行10h的水解,得到木质纤维素,所述硝酸的质量为所述玉米芯质量的20%;

在180℃下,对所述木质纤维素进行6小时的酸性亚硫酸盐法处理,得到多孔纤维素,所述酸性亚硫酸盐法处理过程中的pH值为7,酸为硫酸,亚硫酸盐为亚硫酸钠,所述硫酸的质量为所述木质纤维素质量的30%,液固比为20:1。

将所述多孔纤维素进行双氧水漂白,所述双氧水的质量为所述多孔纤维素质量的5%,所述双氧水漂白的漂白温度为100℃,漂白时间为5h。

实施例3

在130℃下,将玉米芯在盐酸中进行5h的水解,得到木质纤维素,所述盐酸的质量为所述玉米芯质量的10%;

在120℃下,对所述木质纤维素进行4小时的酸性亚硫酸盐法处理,得到多孔纤维素,所述酸性亚硫酸盐法处理过程中的pH值为3,酸为硫酸,亚硫酸盐为亚硫酸铵,所述硫酸的质量为所述木质纤维素质量的18%,液固比为10:1。

将所述多孔纤维素进行双氧水漂白,所述双氧水的质量为所述多孔纤维素质量的5%,所述双氧水漂白的漂白温度为100℃,漂白时间为5h。

实施例4

在150℃下,将玉米芯在盐酸中进行1h的水解,得到木质纤维素,所述盐酸的质量为所述玉米芯质量的15%;

在70℃下,对所述木质纤维素进行1小时的碱性亚硫酸盐法处理,得到多孔纤维素,所述碱性亚硫酸盐法处理过程中的pH值为7,碱为氢氧化钠,亚硫酸盐为亚硫酸镁,所述氢氧化钠的质量为所述木质纤维素质量的4%,液固比为2:1。

将所述多孔纤维素进行双氧水漂白,所述双氧水的质量为所述多孔纤维素质量的5%,所述双氧水漂白的漂白温度为100℃,漂白时间为5h。

实施例5

在120℃下,将高粱杆在盐酸中进行8h的水解,得到木质纤维素,所述盐酸的质量为所述玉米芯质量的8%;

在180℃下,对所述木质纤维素进行6小时的碱性亚硫酸盐法处理,得到多孔纤维素,所述碱性亚硫酸盐法处理过程中的pH值为14,碱为氢氧化镁,亚硫酸盐为亚硫酸钠,所述氢氧化镁的质量为所述木质纤维素质量的30%,液

固比为20:1。

实施例6

将实施例1得到的多孔纤维素和氯化锰，在20℃下搅拌2小时进行催化处理，所述氯化锰和多孔纤维素的质量比为0.01: 1；将得到的催化处理后的产物在70℃下干燥，得到含水量低于10wt%的第一中间产物。

将所述第一中间产物置于炭化炉中，以200mL/min的气体通入量向所述炭化炉中通入氮气作为保护气，将所述第一中间产物以5℃/min的速率从25℃升温至300℃，保温4小时，得到第二中间产物；将所述第二中间产物以20℃/min的速率从300℃升温至800℃，保温3.5小时，得到第三中间产物；将所述第三中间产物以50℃/min的速率从800℃升温至1100℃，保温6小时，得到第四中间产物；将所述第四中间产物以30℃/min的速率从1100℃降温至900℃，保温2小时；将所述降温后的第四中间产物冷却至60℃。

在60℃下，将上述冷却后的第四中间产物在质量浓度为3%的氢氧化钠水溶液中洗涤4小时，得到第一洗涤产物；在70℃下，将所述第一洗涤产物在质量浓度为4%的盐酸水溶液中洗涤4小时，得到第二洗涤产物；将所述第二洗涤产物用蒸馏水洗涤至中性后干燥，得到石墨烯。

将本发明实施例1制备得到的石墨烯进行拉曼光谱测试，测试结果如图1所示，图1为本发明实施例6得到的石墨烯的拉曼光谱，由图1可知，本发明实施例6提供的方法制备得到的石墨烯Sp²杂化程度高。对本发明实施例1制备得到的石墨烯进行透射电镜测试，测试结果如图2~图5所示，图2~图5为本发明实施例6得到的石墨烯的透射电镜图片，由图2~图5可以看出，本发明实施例6提供的方法制备得到的石墨烯的片层较薄，在10层以下，为多孔石墨烯。采用导电性能测试仪，测试本发明实施例6制备得到的多孔石墨烯的导电性，测试结果为，本发明实施例6提供的方法制备得到的多孔石墨烯的导电性能为40000 S/m。

实施例7

将实施例2制备得到的多孔纤维素和硝酸铁，在180℃下搅拌10小时进行催化处理，所述硝酸铁和多孔纤维素的质量比为2: 1；将得到的催化处理后的产物在120℃下干燥，得到含水量低于5wt%的第一中间产物。

将所述第一中间产物置于炭化炉中，以800mL/min的气体通入量向所述碳

化炉中通入氩气作为保护气,将所述第一中间产物以20℃/min的速率从20℃升温至400℃,保温8小时,得到第二中间产物;将所述第二中间产物以50℃/min的速率从400℃升温至900℃,保温7小时,得到第三中间产物;将所述第三中间产物以60℃/min的速率从900℃升温至1300℃,保温8小时,得到第四中间产物;将所述第四中间产物以50℃/min的速率从1300℃降温至1000℃,保温4小时;将所述降温后的第四中间产物冷却至20℃。

在120℃下,将上述冷却后的第四中间产物在质量浓度为55%的氢氧化钠水溶液中洗涤24小时,得到第一洗涤产物;在150℃下,将所述第一洗涤产物在质量浓度为10%的盐酸水溶液中洗涤24小时,得到第二洗涤产物;将所述第二洗涤产物用蒸馏水洗涤至中性后干燥,得到石墨烯。

按照实施例1所述的方法,对本发明实施例7得到的石墨烯进行检测,检测结果为,本发明实施例7提供的方法制备得到的石墨烯Sp²杂化程度高;石墨烯的片层较薄,在10层以下,为多孔石墨烯;多孔石墨烯的导电性能为38000 S/m。

实施例8

将实施例3制备得到的多孔纤维素和硫酸钴,在50℃下搅拌5小时进行催化处理,所述硫酸钴和多孔纤维素的质量比为0.1:1;将得到的催化处理后的产物在90℃下干燥,得到含水量低于8wt%的第一中间产物。

将所述第一中间产物置于炭化炉中,以400mL/min的气体通入量向所述炭化炉中通入氮气作为保护气,将所述第一中间产物以10℃/min的速率从40℃升温至320℃,保温5小时,得到第二中间产物;将所述第二中间产物以30℃/min的速率从320℃升温至820℃,保温5小时,得到第三中间产物;将所述第三中间产物以54℃/min的速率从820℃升温至1150℃,保温7小时,得到第四中间产物;将所述第四中间产物以35℃/min的速率从1150℃降温至920℃,保温3小时;将所述降温后的第四中间产物冷却至30℃。

在80℃下,将上述冷却后的第四中间产物在质量浓度为10%的氨水中洗涤8小时,得到第一洗涤产物;在90℃下,将所述第一洗涤产物在质量浓度为6%的盐酸水溶液中洗涤8小时,得到第二洗涤产物;将所述第二洗涤产物用蒸馏水洗涤至中性后干燥,得到石墨烯。

按照实施例1所述的方法,对本发明实施例8得到的石墨烯进行检测,检

测结果为, 本发明实施例8提供的方法制备得到的石墨烯Sp²杂化程度高; 石墨烯的片层较薄, 在10层以下, 为多孔石墨烯; 多孔石墨烯的导电性能为39000 S/m。

实施例9

将实施例4制备得到的多孔纤维素和乙酸镍, 在150℃下搅拌7小时进行催化处理, 所述乙酸镍和多孔纤维素的质量比为1:1; 将得到的催化处理后的产物在100℃下干燥, 得到含水量低于3wt%的第一中间产物。

将所述第一中间产物置于炭化炉中, 以600mL/min的气体通入量向所述炭化炉中通入氮气作为保护气, 将所述第一中间产物以15℃/min的速率从28℃升温至380℃, 保温6小时, 得到第二中间产物; 将所述第二中间产物以40℃/min的速率从380℃升温至880℃, 保温6小时, 得到第三中间产物; 将所述第三中间产物以58℃/min的速率从880℃升温至1250℃, 保温6.5小时, 得到第四中间产物; 将所述第四中间产物以45℃/min的速率从1250℃降温至980℃, 保温2.5小时; 将所述降温后的第四中间产物冷却至40℃。

在100℃下, 将上述冷却后的第四中间产物在质量浓度为40%的氢氧化钠水溶液中洗涤16小时, 得到第一洗涤产物; 在120℃下, 将所述第一洗涤产物在质量浓度为8%的盐酸水溶液中洗涤16小时, 得到第二洗涤产物; 将所述第二洗涤产物用蒸馏水洗涤至中性后干燥, 得到石墨烯。

按照实施例1所述的方法, 对本发明实施例9得到的石墨烯进行检测, 检测结果为, 本发明实施例9提供的方法制备得到的石墨烯Sp²杂化程度高; 石墨烯的片层较薄, 在10层以下, 为多孔石墨烯; 多孔石墨烯的导电性能为38500 S/m。

实施例10

将实施例5制备得到的多孔纤维素、铁氰化钾和乙酸钴, 在80℃下搅拌6小时进行催化处理, 所述铁氰化钾和乙酸钴的总质量与多孔纤维素的质量比为0.3: 1; 将得到的催化处理后的产物在95℃下干燥, 得到含水量低于6wt%的第一中间产物。

将所述第一中间产物置于炭化炉中, 以500mL/min的气体通入量向所述炭化炉中通入氮气作为保护气, 将所述第一中间产物以12℃/min的速率从35℃升温至340℃, 保温7小时, 得到第二中间产物; 将所述第二中间产物以35℃/min

的速率从340℃升温至840℃，保温4小时，得到第三中间产物；将所述第三中间产物以55℃/min的速率从840℃升温至1200℃，保温7.5小时，得到第四中间产物；将所述第四中间产物以40℃/min的速率从1200℃降温至940℃，保温3.5小时；将所述降温后的第四中间产物冷却至50℃。

在90℃下，将上述冷却后的第四中间产物在质量浓度为20%的氢氧化钠水溶液中洗涤10小时，得到第一洗涤产物；在100℃下，将所述第一洗涤产物在质量浓度为7%的盐酸水溶液中洗涤10小时，得到第二洗涤产物；将所述第二洗涤产物用蒸馏水洗涤至中性后干燥，得到石墨烯。

按照实施例1所述的方法，对本发明实施例10得到的石墨烯进行检测，检测结果为，本发明实施例10提供的方法制备得到的石墨烯Sp²杂化程度高；石墨烯的片层较薄，在10层以下，为多孔石墨烯；多孔石墨烯的导电性能为37000 S/m。

比较例1

按照申请号为200810113596.0的中国专利公开的方法制备石墨烯，具体过程为：

将硅衬底依次用去离子水、乙醇、丙酮清洗后烘干，通过气相沉积技术在硅衬底表面沉积一层厚度为100纳米的硫化锌作为催化剂；

将所述沉积有硫化锌的硅衬底置于洁净的石英管中部，将石英管放入电炉中，使石英管的中部位于电炉的中心区域，然后在石英管中通入100sccm的氢气和100sccm的氩气混合气60分钟后，开始加热；

当电炉中心区域的温度高达850℃时，向电炉中通入乙醇作为碳源，反应开始进行；

反应进行20分钟后，停止通入乙醇，同时关闭电炉，继续通入100sccm的氢气和100sccm的氩气的混合气至温度降至室温，得到沉积有石墨烯的衬底；

将所述沉积有石墨烯的衬底放入0.1mol/L的盐酸溶液中浸泡60分钟，除去硫化锌，然后用去离子水洗净烘干，得到石墨烯。

采用导电性能测试仪，测试本发明比较例1制备得到的石墨烯的导电性能，测试结果为，本发明比较例1提供的方法制备得到的石墨烯的导电性能为30000 S/m。

由以上实施例可知，本发明提供了一种多孔石墨烯的制备方法，包括以

下步骤：1）、在催化剂的作用下，将生物质碳源进行催化处理，得到第一中间产物，所述催化剂包括锰的氯化盐、铁类化合物、钴类化合物和镍类化合物中的一种或几种；2）、在保护性气体的条件下，将所述第一中间产物从第一温度升温至第二温度后保温，得到第二中间产物，所述第一温度为20℃~40℃，所述第二温度为300℃~400℃；3）、在保护性气体的条件下，将所述第二中间产物从第二温度升温至第三温度后保温，得到第三中间产物；所述第三温度为800℃~900℃；4）、在保护性气体的条件下，将所述第三中间产物从第三温度升温至第四温度后保温，得到第四中间产物，所述第四温度为1100℃~1300℃；5）、在保护性气体的条件下，将所述第四中间产物从第四温度降温至第五温度后保温，得到多孔石墨烯，所述第五温度为900℃~1000℃。本发明提供的方法制备得到的多孔石墨烯具有较好的导电性能。此外，本发明提供的方法制备得到的多孔石墨烯的片层薄，Sp²杂化程度高；而且本发明提供的多孔石墨烯的制备方法工艺简单、能耗低、成本低。

权 利 要 求 书

1、一种多孔石墨烯的制备方法，包括以下步骤：

1)、在催化剂的作用下，将生物质碳源进行催化处理，得到第一中间产物，所述催化剂包括锰的氯化盐、铁类化合物、钴类化合物和镍类化合物中的一种或几种；

2)、在保护性气体的条件下，将所述第一中间产物从第一温度升温至第二温度后保温，得到第二中间产物，所述第一温度为20℃~40℃，所述第二温度为300℃~400℃；

3)、在保护性气体的条件下，将所述第二中间产物从第二温度升温至第三温度后保温，得到第三中间产物；所述第三温度为800℃~900℃；

4)、在保护性气体的条件下，将所述第三中间产物从第三温度升温至第四温度后保温，得到第四中间产物，所述第四温度为1100℃~1300℃；

5)、在保护性气体的条件下，将所述第四中间产物从第四温度降温至第五温度后保温，得到多孔石墨烯，所述第五温度为900℃~1000℃。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述步骤1)中的生物质碳源为纤维素和木质素中的一种或两种。

3、根据权利要求2所述的方法，其特征在于，所述步骤1)中的生物质碳源为纤维素。

4、根据权利要求3所述的方法，其特征在于，所述纤维素为多孔纤维素。

5、根据权利要求4所述的方法，其特征在于，所述多孔纤维素的制备方法包括以下步骤：

A)、将生物质资源在酸中进行水解，得到木质纤维素，所述生物质资源包括植物和农林废弃物中的一种或几种；

B)、对所述木质纤维素进行处理，得到多孔纤维素，所述处理包括酸处理、盐处理或有机溶剂处理。

6、根据权利要求5所述的方法，其特征在于，所述步骤A)中的生物质资源为农林废弃物。

7、根据权利要求6所述的方法，其特征在于，所述农林废弃物包括玉米杆、玉米芯、高粱杆、甜菜渣、甘蔗渣、糠醛渣、木糖渣、木屑、棉秆和芦

芑中的一种或几种。

8、根据权利要求7所述的方法，其特征在于，所述农林废弃物为玉米芯。

9、根据权利要求5所述的方法，其特征在于，所述步骤A)中的酸包括硫酸、硝酸、盐酸、甲酸、亚硫酸、磷酸和醋酸中的一种或几种。

10、根据权利要求5所述的方法，其特征在于，所述步骤A)中酸的用量为所述生物质资源的3wt%~20wt%。

11、根据权利要求5所述的方法，其特征在于，所述步骤A)中水解的温度为90℃~180℃；

所述步骤A)中水解的时间为10min~10h。

12、根据权利要求5所述的方法，其特征在于，所述步骤B)中盐处理的方法为酸性亚硫酸盐法处理或碱性亚硫酸盐法处理。

13、根据权利要求12所述的方法，其特征在于，所述酸性亚硫酸盐法处理过程中的pH值为1~7；

所述酸性亚硫酸盐法处理过程中酸的用量为所述木质纤维素的4wt%~30wt%；

所述酸性亚硫酸盐法处理中酸的重量百分浓度使液固比为(2~20):1。

14、根据权利要求12所述的方法，其特征在于，所述酸性亚硫酸盐法处理的温度为70℃~180℃；

所述酸性亚硫酸盐法处理的时间为1小时~6小时。

15、根据权利要求12所述的方法，其特征在于，所述碱性亚硫酸盐法处理过程中的pH值为7~14；

所述碱性亚硫酸盐法处理过程中碱的用量为所述木质纤维素的4wt%~30wt%；

所述碱性亚硫酸盐法处理中碱的重量百分浓度使液固比为(2~20):1。

16、根据权利要求12所述的方法，其特征在于，所述碱性亚硫酸盐法处理的温度为70℃~180℃；

所述碱性亚硫酸盐法处理的时间为1小时~6小时。

17、根据权利要求5所述的方法，其特征在于，所述步骤B)得到多孔纤维素后还包括：

将所述多孔纤维素进行漂白处理。

18、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述步骤1)中催化剂和生物质碳源的质量比为(0.01~2):1。

19、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述步骤1)中铁类化合物包括铁的氯化盐、铁的氰化物和含铁酸盐中的一种或几种；

所述步骤1)中钴类化合物包括钴的氯化盐和含钴酸盐中的一种或几种；

所述步骤1)中镍类化合物包括镍的氯化盐和含镍酸盐中的一种或几种。

20、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述步骤1)中的催化剂包括氯化铁、氯化亚铁、硝酸铁、硝酸亚铁、硫酸铁、硫酸亚铁、铁氰化钾、亚铁氰化钾、三草酸合铁酸钾、氯化钴、硝酸钴、硫酸钴、乙酸钴、氯化镍、硝酸镍、硫酸镍和乙酸镍中的一种或几种。

21、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述步骤2)中的保护性气体、步骤3)中的保护性气体、步骤4)中的保护性气体和步骤5)中的保护性气体独立地选自氮气和惰性气体中的一种或几种。

22、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述步骤2)中第一中间产物从第一温度升温至第二温度的升温速率为5℃/min~20℃/min。

23、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述步骤3)中第二中间产物从第二温度升温至第三温度的升温速率为30℃/min~40℃/min。

24、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述步骤4)中第三中间产物从第三温度升温至第四温度的升温速率为50℃/min~60℃/min。

25、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述步骤5)中第四中间产物从第四温度降温至第五温度的降温速率为30℃/min~50℃/min。

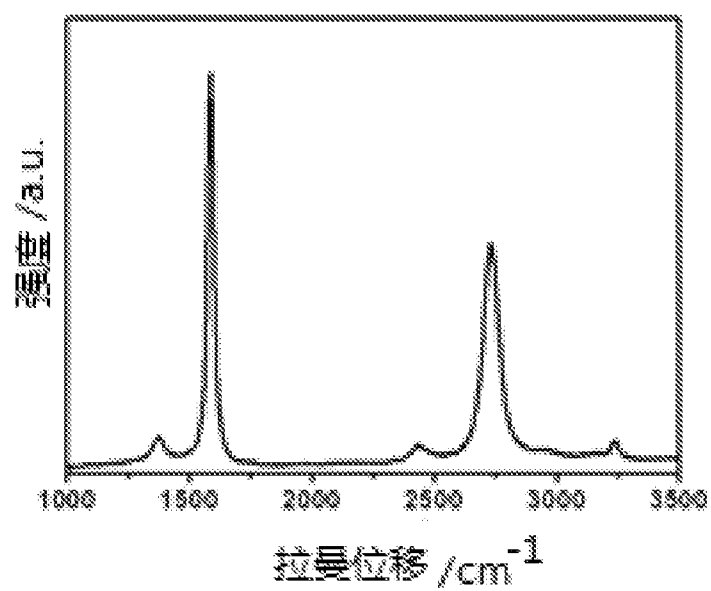


图 1



图 2

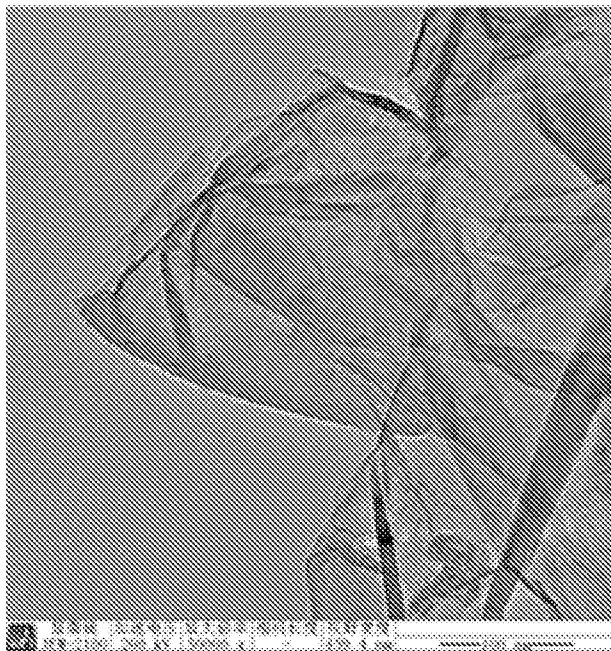


图 3

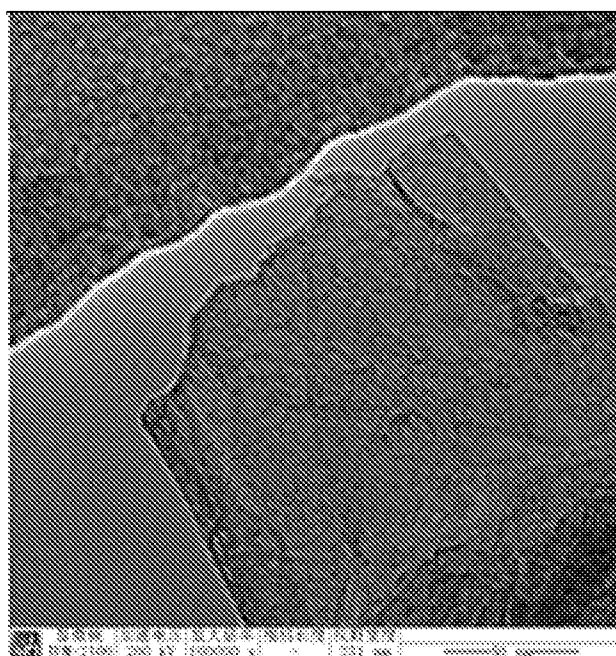


图 4

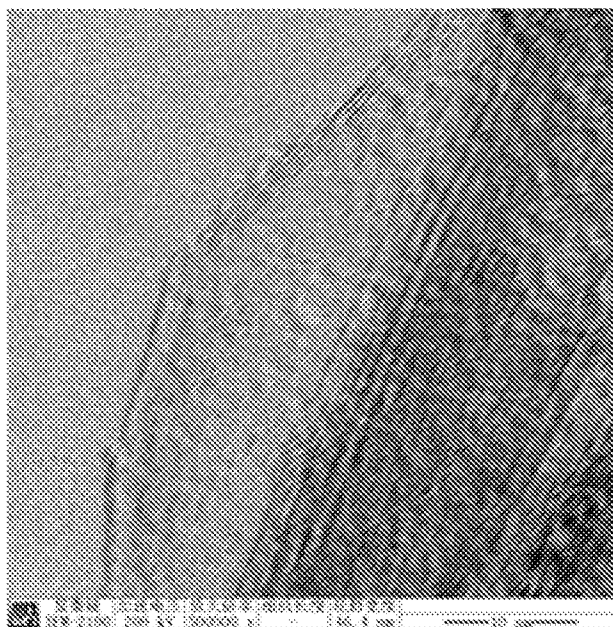


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/083029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 31/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 31/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, CNTXT, VEN, ISI WEB OF KNOWLEDGE: heating, graphene, biomass, cellulose, lignin, catalyst, heat, temperature

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104016341 A (JINAN SHENGQUAN GROUP CO., LTD.), 03 September 2014 (03.09.2014), claims 1-25	1-25
Y	CN 103466613 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY OF FORESTRY AND TECHNOLOGY), 25 December 2013 (25.12.2013), claims 1-3	1-25
Y	CN 103641111 A (ANHUI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 19 March 2014 (19.03.2014), claim 1	1-25
Y	CN 101736646 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 16 June 2010 (16.06.2010), claims 1 and 3	5-17
A	CN 103449399 A (XINGJIANG NORMAL UNIVERSITY), 18 December 2013 (18.12.2013), the whole document	1-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 25 September 2015 (25.09.2015)	Date of mailing of the international search report 10 October 2015 (10.10.2015)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer LI, Yinghui Telephone No.: (86-10) 62084694

International application No.
PCT/CN2015/083029

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

A. 主题的分类 C01B 31/04 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) C01B 31/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNABS, CNKI, CNTXT, VEN, ISI WEB OF KNOWLEDGE: 石墨烯, 生物质, 木质素, 纤维素, 催化剂, 升温, 温度, graphene, biomass, cellulose, lignin, catalyst, heat, temperature		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 104016341 A (济南圣泉集团股份有限公司) 2014年 9月 3日 (2014 - 09 - 03) 权利要求1-25	1-25
Y	CN 103466613 A (中南林业科技大学) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 权利要求1-3	1-25
Y	CN 103641111 A (安徽工业大学) 2014年 3月 19日 (2014 - 03 - 19) 权利要求1	1-25
Y	CN 101736646 A (中国科学院化学研究所) 2010年 6月 16日 (2010 - 06 - 16) 权利要求1和3	5-17
A	CN 103449399 A (新疆师范大学) 2013年 12月 18日 (2013 - 12 - 18) 全文	1-25
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2015年 9月 25日		国际检索报告邮寄日期 2015年 10月 10日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国 传真号 (86-10) 62019451		授权官员 李应会 电话号码 (86-10) 62084694

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/083029

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104016341	A	2014年 9月 3日	无	
CN	103466613	A	2013年 12月 25日	无	
CN	103641111	A	2014年 3月 19日	无	
CN	101736646	A	2010年 6月 16日	CN 101736646	B 2011年 5月 11日
CN	103449399	A	2013年 12月 18日	无	