

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 192**

51 Int. Cl.:

**C01B 32/192** (2007.01)

**C01B 32/194** (2007.01)

**H01M 4/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2013 PCT/CN2013/076173**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13181994**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2013 E 13801439 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 2858945**

54 Título: **Polvo de grafeno, procedimiento para producir polvo de grafeno y electrodo para batería de iones de litio que contiene polvo de grafeno**

30 Prioridad:

**06.06.2012 CN 201210196429**

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

**15.11.2017**

73 Titular/es:

**TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)  
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome  
Chuo-ku, Tokyo 103-8666, JP**

72 Inventor/es:

**SUN, PEIYU;  
LIU, GANGQIAO;  
WU, ZHENQI;  
WU, GANG;  
TAMAKI, EIICHIRO y  
KUBOTA, YASUO**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Carlos**

ES 2 642 192 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**

Polvo de grafeno, procedimiento para producir polvo de grafeno y electrodo para batería de iones de litio que contiene polvo de grafeno

5

**SECTOR TÉCNICO**

La presente invención se refiere a un polvo de grafeno altamente dispersable y altamente conductor y a un procedimiento para producir el mismo.

10

**ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA**

El grafeno es un cristal bidimensional compuesto de átomos de carbono y es un material de base que ha atraído considerable atención desde que fue descubierto en 2004. El grafeno tiene excelentes propiedades eléctricas, térmicas, ópticas y mecánicas y se espera que se aplique en una amplia gama de sectores, tales como materiales de baterías, materiales para el almacenamiento de energía, dispositivos electrónicos y materiales compuestos.

15

Con el fin de llevar a cabo estas aplicaciones de grafeno, se requiere hacer el procedimiento de preparación eficiente, para reducir costes, y mejorar la capacidad de dispersión.

20

Entre los ejemplos del procedimiento de producción de grafeno se incluyen un procedimiento de exfoliación mecánica, un procedimiento CVD (deposición de vapor químico), un procedimiento CEG (crecimiento epitaxial cristalino) y similares, y estos procedimientos tienen una productividad baja y no son adecuados para la producción en masa. Por el contrario, un procedimiento de oxidación-reducción (un procedimiento de someter grafito natural a un tratamiento de oxidación para obtener un óxido de grafito o un óxido de grafeno y posteriormente preparar grafeno mediante una reacción de reducción) es capaz de conseguir una síntesis de grafeno a gran escala y es un procedimiento muy importante para poner el grafeno en utilización práctica.

25

Entre los ejemplos de la técnica convencional del procedimiento de oxidación-reducción se incluyen un procedimiento de reducción por calor a temperatura elevada y un procedimiento de reducción con hidracinas. En el documento de patente 1, por ejemplo, aunque se permite que un óxido de grafito experimente una reducción por calor a una temperatura elevada de 1.050°C, para preparar grafeno, con respecto a las condiciones, dado que el procedimiento se lleva a cabo a temperaturas elevadas, se requieren instalaciones costosas. Ruoff, y otros utilizaron hidrato de hidracina como agente reductor y el óxido de grafito se redujo mediante una reacción de 24 horas a 100°C en agua para preparar grafeno (documento no de patente 1). Sin embargo, los agentes reductores de hidracina son altamente tóxicos y son difíciles de utilizar industrialmente.

30

35

Además, dado que el grafeno es un nanocarbono y es muy difícil de dispersar debido a su elevada superficie específica, una mejora en la capacidad de dispersión es una tarea muy importante para la aplicación de grafeno. Aunque Li, y otros han obtenido grafeno dispersado en agua de forma estable, mediante la adición de amoníaco acuoso durante la reducción del óxido de grafito con hidrato de hidracina como agente reductor, para permitir que el grafeno se cargue eléctricamente (documento no de patente 2), en este procedimiento, el disolvente está restringido al agua.

40

En el documento de patente 2, se preparó una dispersión de grafeno relativamente estable a partir de óxido de grafito utilizando fenolaminas como agentes reductores. Dado que el óxido de grafito no se puede reducir suficientemente con las fenolaminas, no se puede alcanzar una conductividad suficiente. Aunque Liu, y otros, y Kaminska, y otros utilizaron dopamina (documento no de patente 3) y una azida y dopamina (documento no de patente 4), respectivamente, como un agente reductor para reducir el óxido de grafito, dado que el óxido de grafito no se pudo reducir suficientemente con las dopaminas, no pudo obtenerse el grafeno con alta conductividad.

45

50

El documento no de patente 5 da a conocer un proceso para la producción de óxido de grafeno reducido de extremos polidopamina mediante la reducción de óxido de grafeno con adición simultánea a los extremos de dopamina autopolimérica.

55

**DOCUMENTOS DE LA TÉCNICA ANTERIOR**

**DOCUMENTOS DE PATENTE**

60

Documento de patente 1: Patente de Estados Unidos No. 7658901  
Documento de patente 2: Publicación de patente china abierta a inspección pública CN102398900A

**DOCUMENTOS NO DE PATENTE**

65

Documento no de patente 1: Ruoff, y otros Carbon, 2007, 45, 1558  
Documento no de patente 2: Li, y otros Nature Nanotechnology, 2008, 3, 101

Documento no de patente 3: Liu, y otros J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 3334-3341  
 Documento no de patente 4: Kaminska, y otros Appl. Mater. Interfaz, 2012, 4, 1016  
 Documento no de patente 5: Liu, y otros, Macromolecules, 2010, 43, 8336.

5 CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCIÓN

PROBLEMAS A RESOLVER POR LA INVENCIÓN

10 De esta manera, hasta ahora no se ha obtenido grafeno que tenga una capacidad de dispersión elevada en un disolvente orgánico manteniendo al mismo tiempo una alta conductividad. Por esta razón, hasta el presente momento no se ha dado a conocer un ejemplo en el que el grafeno se emplee con éxito como aditivo conductor para un electrodo de batería de iones de litio.

15 El primer objetivo de la presente invención es preparar grafeno altamente conductor y altamente dispersable útil para un electrodo para una batería de iones de litio con buenas características de rendimiento y características de ciclo utilizando grafeno altamente conductor y altamente dispersable.

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS

20 Los inventores de la presente invención han descubierto que se puede obtener grafeno altamente conductor y altamente dispersable al permitir que la cantidad específica de un compuesto que tiene un grupo catecol se adhiera al grafeno.

25 Es decir, la presente invención se refiere a un polvo de grafeno que permite que un compuesto que tiene un grupo catecol se adhiera a la superficie del grafeno en una relación en peso del mismo respecto al grafeno del 5% o más y el 50% o menos, siendo la relación elemental de oxígeno respecto a carbono en el polvo de grafeno, medida mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, de 0,06 o más y 0,20 o menos, en el que el compuesto que tiene un grupo catecol es 1 o 2 o más compuestos seleccionados entre el grupo que comprende catecol, clorhidrato de dopamina, dopa, noradrenalina, ácido 3,4-dihroxibenzoico, ácido 3,4-dihroxifenilacético, ácido cafeico, 4-metilcatecol y 4-terc-butilpirocatecol.

EFFECTOS DE LA INVENCIÓN

35 El polvo de grafeno, según la presente invención, se puede proporcionar con capacidad de dispersión en un disolvente orgánico, manteniendo al mismo tiempo una alta conductividad, permitiendo que un compuesto que tiene un grupo catecol se adhiera moderadamente a la superficie del grafeno. Además, al utilizar este grafeno altamente dispersable y altamente conductor junto con un aglutinante y un material activo de electrodo, es posible proporcionar un electrodo para una batería de iones de litio con un rendimiento de descarga excelente.

40 DESCRIPCIÓN BREVE DEL DIBUJO

45 La figura 1 muestra una comparación de los espectros de difracción de rayos X del grafeno producido en el ejemplo 1, según la presente invención, el óxido de grafito producido en el ejemplo de síntesis 1 y el grafito natural como materia prima. Tal como se muestra en la figura, en comparación con los picos de difracción agudos del grafito natural y del óxido de grafito, prácticamente no hay pico de difracción derivado de grafito en el grafeno y esto sugiere que se prepara un grafeno suficientemente fino.

REALIZACIONES DE LA INVENCIÓN

50 <Polvo de grafeno>

El polvo de grafeno se refiere a un polvo que contiene grafeno y el polvo de grafeno, según la presente invención, es uno que permite que un compuesto que tiene un grupo catecol se adhiera a la superficie del grafeno.

55 [Grafeno]

60 El grafeno tiene una estructura compuesta de láminas de grafeno monocapa apiladas entre sí y tiene forma de escamas. Aunque no se aplica una restricción particular al espesor del grafeno, preferentemente, es de 100 nm o menos, de forma adicionalmente preferente, de 50 nm o menos y, de forma adicionalmente preferente, de 20 nm o menos. Además, no se aplica una restricción particular al tamaño en la dirección horizontal del grafeno, el límite inferior es, preferentemente, 0,5  $\mu\text{m}$  o más, de forma adicionalmente preferente, 0,7  $\mu\text{m}$  o más y, de forma adicionalmente preferente, 1  $\mu\text{m}$  o más y el límite superior es, preferentemente, 50  $\mu\text{m}$  o menos, de forma adicionalmente preferente, 10  $\mu\text{m}$  o menos y, de forma adicionalmente preferente, 5  $\mu\text{m}$  o menos. A este respecto, el tamaño en la dirección horizontal del grafeno se refiere a un promedio de la longitud máxima del eje mayor y la longitud mínima del eje menor del plano del grafeno.

[Compuesto que tiene un grupo catecol]

5 El polvo de grafeno, según la presente invención, permite que un compuesto que tiene un grupo de catecol se adhiera a la superficie. Dado que el compuesto que tiene un grupo catecol tiene un anillo aromático, es apto para adherirse a la superficie del grafeno debido a la interacción de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . Además, dado que el grupo catecol tiene varios grupos hidroxilo fenólicos, tiene un gran efecto de aumento de la capacidad de dispersión. Por esta razón, el grafeno que permite que un compuesto que tiene un grupo catecol se adhiera a su superficie tiene un nivel extremadamente alto de estabilidad en dispersión. En realidad, la capacidad de fijación o adhesión o absorción del grupo catecol se aprende de una especie biológica oceánica denominada mejillón. El mejillón posee una capacidad adhesiva mágica y puede fijarse a diversas clases de superficies, porque existen grupos catecol en la proteína adhesiva del mejillón. Los compuestos que contienen el grupo catecol pueden mimetizar la capacidad adhesiva mágica del mejillón y pueden unirse a la superficie del grafeno.

10 Específicamente, este denominado compuesto que tiene un grupo catecol, se refiere a un compuesto con una estructura en la que se modifica una parte o la totalidad de la posición 3 a la posición 6 del 1,2-bencenodiol. Además, también está incluido el propio catecol.

15 Con respecto al compuesto que tiene un grupo catecol mencionado anteriormente, se utiliza una clase o dos o más clases de compuestos seleccionados entre el grupo que comprende catecol, clorhidrato de dopamina, dopa, noradrenalina, ácido 3,4-dihidroxibenzoico, ácido 3,4-dihidroxifenilacético, ácido cafeico, 4-metilcatecol y 4-terc-butilpirocatecol. De entre ellos, son más preferentes el catecol, el clorhidrato de dopamina y la dopa, y de éstos, son especialmente preferentes el clorhidrato de dopamina y la dopa.

20 En la presente invención, permitir que un compuesto que tiene un grupo de catecol se adhiera a la superficie de grafeno se refiere a permitir que el compuesto que tiene un grupo catecol permanezca en un polvo de grafeno después de realizar una operación de permitir que un compuesto que tiene un grupo catecol se adhiera a la superficie, realizar una filtración para obtener un polvo de grafeno, repetir un proceso de lavado, en el que el polvo de grafeno resultante se dispersa en 100 veces su peso de agua y se filtra, 2 o más veces, y posteriormente secar mediante un procedimiento de liofilización, procedimiento de secado por pulverización o similares.

25 La relación en peso del compuesto que tiene un grupo catecol que se adhiere al grafeno en la presente invención es del 5% o más y el 50% o menos. En el caso en que la proporción del compuesto que tiene un grupo catecol en la superficie sea demasiado baja, no es posible proporcionar al polvo de grafeno capacidad de dispersión suficiente. Por otra parte, en el caso en que la proporción del compuesto que tiene un grupo de catecol sea demasiado alta, se reduce la conductividad del polvo de grafeno. La relación en peso del compuesto que tiene un grupo catecol en el polvo de grafeno es, preferentemente, el 10% o más, de forma adicionalmente preferente, el 15% o más. Además, preferentemente es el 30% o menos, de forma adicionalmente preferente, el 25% o menos.

30 El procedimiento para permitir que un compuesto que tiene un grupo de catecol se adhiera sobre la superficie se define en la reivindicación 5. El compuesto que tiene un grupo catecol y el grafeno puede mezclarse, y el óxido de grafito puede reducirse en presencia del compuesto que tiene un grupo catecol con un agente reductor que no tiene un grupo catecol que es un material que no tiene un anillo aromático.

35 No se pone ninguna restricción particular sobre el procedimiento de mezclar un compuesto que tiene un grupo catecol y el grafeno y puede utilizarse un mezclador y amasador conocidos. Específicamente, entre los ejemplos de los mismos se incluyen un procedimiento de utilización de un mortero autónomo, un molino de tres rodillos, un molino de bolas, un molino de bolas planetario, un homogeneizador, un mezclador planetario, un amasador biaxial o similar. De estos, un molino de bolas planetario es adecuado para mezclar dos polvos diferentes.

40 El procedimiento cuantitativo de un compuesto que tiene un grupo catecol contenido en el polvo de grafeno varía con el tipo del compuesto que tiene un grupo catecol. En el caso en el que el compuesto que tiene un grupo catecol contenga átomos de nitrógeno o átomos de azufre, puede determinarse cuantitativamente a partir de la proporción de átomos de nitrógeno o átomos de azufre respecto a átomos de carbono medida mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X o similar. En el caso en el que el compuesto que tiene un grupo catecol no tenga átomos de nitrógeno o azufre, puede determinarse cuantitativamente analizando cuantitativamente un compuesto que tiene un grupo catecol mediante procedimientos de análisis tales como GC-MS y TPD-MS por desorción térmica y convirtiendo el valor obtenido de este modo en una relación en peso de los mismos con respecto al peso total del polvo de grafeno.

45 El procedimiento cuantitativo de un compuesto que tiene un grupo catecol contenido en el polvo de grafeno varía con el tipo del compuesto que tiene un grupo catecol. En el caso en el que el compuesto que tiene un grupo catecol contenga átomos de nitrógeno o átomos de azufre, puede determinarse cuantitativamente a partir de la proporción de átomos de nitrógeno o átomos de azufre respecto a átomos de carbono medida mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X o similar. En el caso en el que el compuesto que tiene un grupo catecol no tenga átomos de nitrógeno o azufre, puede determinarse cuantitativamente analizando cuantitativamente un compuesto que tiene un grupo catecol mediante procedimientos de análisis tales como GC-MS y TPD-MS por desorción térmica y convirtiendo el valor obtenido de este modo en una relación en peso de los mismos con respecto al peso total del polvo de grafeno.

50 De entre todos, en el caso en el que el compuesto que tiene un grupo catecol que se adhiere a la superficie es clorhidrato de dopamina, o dopa, es preferente analizar átomos de nitrógeno por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X. En este caso, la proporción de átomos de nitrógeno respecto a átomos de carbono en el polvo de grafeno medido por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X es, preferentemente, 0,005 o más y 0,02 o menos, de forma adicionalmente preferente, 0,01 o más y 0,015 o menos.

65

[Relación elemental de oxígeno/carbono]

5 Los átomos de oxígeno en el polvo de grafeno provienen de dos fuentes. Una es a partir de átomos de oxígeno contenidos en los grupos funcionales, que tiene el propio grafeno, tales como un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo y un grupo carbonilo. La otra es a partir de átomos de oxígeno contenidos en el compuesto que tiene un grupo catecol que se adhiere a la superficie del grafeno.

10 En la presente invención, la relación elemental de oxígeno respecto a carbono en el polvo de grafeno tiene que ser 0,06 o más y 0,2 o menos. Además es, preferentemente, 0,08 o más y 0,15 o menos, de forma adicionalmente preferente, 0,09 o más y 0,13 o menos. Si la cantidad de átomos de oxígeno en el polvo de grafeno es demasiado pequeña, se deteriora la capacidad de dispersión del polvo de grafeno. Si la cantidad de átomos de oxígeno en el polvo de grafeno es demasiado grande, el grafeno está en un estado no suficientemente reducido y la conductividad disminuye.

15 La relación elemental de oxígeno respecto a carbono en el polvo de grafeno puede determinarse cuantitativamente mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. En la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, la superficie de una muestra puesta en un vacío ultraelevado se irradia con rayos X blandos y los fotoelectrones emitidos desde la superficie son detectados por un analizador. Mediante la realización de una exploración amplia para medir estos fotoelectrones y determinar el valor de la energía de unión de un electrón enlazado en un material, se obtiene información sobre los elementos en el material. Además, es posible determinar cuantitativamente la  
20 relación elemental utilizando la relación de áreas de pico.

<Procedimiento de producción de polvo de grafeno>

25 El polvo de grafeno, según la presente invención, se puede producir, por ejemplo, mediante un procedimiento de producción que comprende la etapa de reducir un óxido de grafito en presencia de un compuesto que tiene un grupo catecol con un agente reductor diferente del compuesto que tiene un grupo catecol. El agente reductor se define en la reivindicación 5.

30 [Óxido de grafito]

El óxido de grafito en la presente invención se refiere a un material obtenido permitiendo que el grafito se oxide y tiene picos de 9 a 13,0° que son los picos característicos del óxido de grafito en la medición de difracción de rayos X. Con respecto a dicho óxido de grafito, la estructura se colapsa dependiendo de las condiciones, tales como pH en la  
35 solución y se forman láminas de grafeno de una capa a pocas capas, dependiendo del grado de oxidación.

No se pone ninguna limitación particular al procedimiento de preparación de un óxido de grafito y se puede utilizar un procedimiento conocido, tal como el procedimiento de Hummers. Además, se puede comprar óxido de grafito disponible en el mercado. Como el procedimiento de preparación de un óxido de grafito utilizado para la presente  
40 invención, se indicará a continuación como ejemplo un caso de utilización del procedimiento de Hummers.

Aunque el grafito como materia prima del óxido de grafito puede ser grafito artificial o grafito natural, se utiliza, preferentemente, grafito natural. El número de malla para el grafito en bruto es, preferentemente, de 300 a 20.000, de forma adicionalmente preferente, de 500 a 5.000.

45 Se añaden grafito (polvo de grafito) y nitrato sódico a ácido sulfúrico concentrado. Durante la agitación, se añade gradualmente permanganato potásico para que la temperatura no se eleve. Se deja que la mezcla experimente una reacción con agitación durante de 0,2 a 5 horas a 25 a 50°C. Posteriormente, se añade la mezcla de reacción y se diluye con agua desionizada para preparar una suspensión y se deja que la suspensión reaccione durante de 5 a 50  
50 minutos a 80 hasta 100°C. Finalmente, se añaden peróxido de hidrógeno y agua desionizada y se deja que reaccione durante de 1 a 30 minutos para obtener una suspensión de óxido de grafito. La suspensión resultante de óxido de grafito se filtra y se lava para obtener un gel de óxido de grafito. El disolvente se puede eliminar del gel de óxido de grafito mediante un procedimiento de liofilización, un procedimiento de secado por pulverización o similar, para obtener un polvo de óxido de grafito.

55 Las especificaciones dadas para cada reactivo son, por ejemplo, relativas a 10 g de grafito, de 150 a 300 ml de ácido sulfúrico concentrado, de 2 a 8 g de nitrato sódico, de 10 a 40 g de permanganato potásico y de 40 a 80 g de peróxido de hidrógeno. Cuando se añaden el nitrato sódico y el permanganato potásico, la temperatura se controla mediante un baño de hielo. Cuando se añaden el peróxido de hidrógeno y el agua desionizada, la masa de agua desionizada es de 10 a 20 veces la masa del peróxido de hidrógeno. Es preferente utilizar ácido sulfúrico  
60 concentrado con una concentración másica del 70% o más, y es más preferente utilizarlo con una concentración másica del 97% o más.

Aunque el óxido de grafito tiene una capacidad de dispersión elevada, dado que es un aislante en sí mismo, no puede utilizarse como un aditivo conductor o similar. En el caso en que el grado de oxidación del óxido de grafito es demasiado elevado, puede deteriorarse la conductividad del polvo de grafeno obtenido por reducción. Por lo tanto,

es preferente que la relación de átomos de oxígeno a átomos de carbono en el óxido de grafito sea 0,5 o menos. Además, en el caso en que la parte interna del grafito no está bien oxidada, se hace difícil obtener polvo de grafeno en escamas cuando se reduce el óxido de grafito. En consecuencia, es deseable que los picos característicos del grafito no se detecten cuando el óxido de grafito se someta a la medición de difracción de rayos X.

5

[Reducción de óxido de grafito en presencia de un compuesto que tiene un grupo catecol]

Con el fin de reducir el óxido de grafito en presencia de un compuesto que tiene un grupo catecol, es necesario mezclar moderadamente el compuesto que tiene un grupo catecol y el óxido de grafito. Por ejemplo, el óxido de grafito y el compuesto que tiene un grupo catecol pueden dispersarse en un disolvente. En este caso, aunque es preferente que tanto el óxido de grafito como el compuesto que tiene un grupo catecol se disuelvan completamente, una parte de los mismos puede dejarse sin disolver y permanecer sólida. Como disolvente, es preferente un disolvente polar y, aunque no constituyen limitación, entre los ejemplos del mismo se incluyen agua, etanol, metanol, 1-propanol, 2-propanol, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido,  $\gamma$ -butirolactona y similares. Con el fin de reducirlo en presencia de un compuesto que tiene un grupo catecol, el disolvente no siempre es necesario, siempre que el óxido de grafito y el compuesto que tiene un grupo catecol estén moderadamente mezclados. Los que están en estado sólido pueden mezclarse mediante amasado.

El óxido de grafito se reduce con un agente reductor que no tiene grupo catecol que es un material que no tiene un grupo aromático (en lo sucesivo, agente reductor para abreviar) en presencia de un compuesto que tiene un grupo catecol. Dado que el grupo catecol tiene un anillo aromático, es apto para adsorberse sobre la superficie del óxido de grafito. Por ello, en el caso en el que el óxido de grafito se reduzca mediante el compuesto que tiene un grupo catecol, se adsorbe un óxido y se deja excesivamente sobre la superficie y se deteriora la conductividad. Como agente reductor, es preferente un agente menos apto para absorberse sobre la superficie del óxido de grafito y es preferente un material que no tenga un anillo aromático. En el momento en el que un óxido es menos apto para permanecer después de la reducción, como agente reductor en la presente invención, es preferente un agente reductor inorgánico. Entre los ejemplos del agente reductor inorgánico que se va a utilizar se incluyen ditionito sódico, ditionito potásico, ácido fosforoso, borohidruro sódico, hidracina y similares. De entre estos, son especialmente preferentes ditionito sódico y ditionito potásico, que son capaces de reducir fácilmente el óxido de grafito a temperatura ambiente.

Aunque la cantidad del agente reductor no está particularmente restringida, es preferente la cantidad capaz de reducir suficientemente el óxido de grafito y es deseable que la relación en masa del agente reductor respecto al óxido de grafito sea de 1:1 a 3:1.

Aunque no se aplica ninguna restricción particular a la concentración de óxido de grafito en la dispersión de óxido de grafito para la reacción de reducción, esta es, preferentemente, de 0,1 a 100 mg/ml. Después de la reacción de reducción, filtración y lavado con agua, el disolvente se elimina por liofilización, secado por pulverización o similar para obtener un polvo de grafeno.

Durante el proceso de reducción, no está particularmente limitada la relación en peso del compuesto que tiene un grupo catecol respecto al óxido de grafito en la mezcla. Dado que la cantidad del compuesto que tiene un grupo catecol que queda sobre la superficie del grafeno está afectada es, preferentemente, 0,2 o más y 4 o menos, de forma adicionalmente preferente 0,5 o más y 2 o menos.

Tal como se ha indicado anteriormente, el grafeno preparado reduciendo un óxido de grafito con un agente reductor que no tiene grupo catecol en presencia de un compuesto que tiene un grupo catecol tiene capacidad de dispersión elevada y es posible permitir que esté disperso adecuadamente, especialmente en un disolvente polar. Se indican como ejemplo de disolventes adecuados para la dispersión la N-metilpirrolidona,  $\gamma$ -butirolactona, dimetilformamida, dimetilacetamida, carboximetilcelulosa y similares. La capacidad elevada de dispersión de estos disolventes permite utilizarlos adecuadamente como material para una batería.

<Electrodo para batería de iones de litio>

Un aditivo conductor está normalmente contenido en un electrodo para una batería de iones de litio. El aditivo conductor puede estar compuesto solamente por el polvo de grafeno, según la presente invención y se pueden añadir otros materiales adicionales. Aunque no están particularmente limitados otros aditivos conductores a añadir, entre los ejemplos de los mismos se incluyen negros de humo tales como negro de horno, negro de ketjen y negro de acetileno, grafitos, tales como grafito natural (grafito de tipo escalera y similares) y grafito artificial, fibras conductoras tales como fibra de carbono y fibra metálica, polvos metálicos, tales como polvo de cobre, níquel, aluminio y plata.

Aunque el material activo de electrodo se clasifica, a grandes rasgos, en un material activo de electrodo positivo y un material activo de electrodo negativo, en cualquiera de los casos, puede utilizarse la presente invención.

65

Aunque el material activo de electrodo positivo no está particularmente limitado, entre los ejemplos del mismo se incluyen óxidos compuestos de litio y un metal de transición tal como cobaltato de litio ( $\text{LiCoO}_2$ ), niquelato de litio ( $\text{LiNiO}_2$ ), manganato de litio de tipo espinela ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) o un material del sistema ternario en el que una parte de cobalto está sustituida con níquel y manganeso ( $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ), materiales activos basados en olivina (basados en fosfato) tales como fosfato de litio y hierro ( $\text{LiFePO}_4$ ) y fosfato de litio y manganeso ( $\text{LiMnPO}_4$ ), óxidos metálicos tales como  $\text{V}_2\text{O}_5$ , compuestos metálicos tales como  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  y  $\text{NbSe}_2$ .

Aunque el material activo de electrodo negativo no está particularmente limitado, entre los ejemplos del mismo se incluyen materiales a base de carbono tales como grafito natural, grafito artificial y carbono duro, compuestos de silicio en los que  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiOC}$  y similares son los elementos constituyentes básicos; óxidos metálicos, tales como el óxido de manganeso ( $\text{MnO}$ ) y óxido de cobalto ( $\text{CoO}$ ) que son capaces de experimentar una reacción de conversión con iones de litio.

El aglutinante puede seleccionarse entre polímeros a base de flúor, tales como fluoruro de polivinilideno (PVDF) y politetrafluoroetileno (PTFE) y cauchos tales como caucho de estireno-butadieno (SBR) y caucho natural.

Se puede preparar un electrodo para una batería de iones de litio mediante la mezcla del material activo, el aglutinante y el aditivo conductor con una cantidad adecuada de disolvente para preparar una pasta de electrodo, la aplicación de la pasta de electrodo a un colector de corriente y el secado. Entre los ejemplos del disolvente de pasta de electrodo se incluyen N-metilpirrolidona,  $\gamma$ -butirolactona, carboximetilcelulosa, dimetilacetamida y similares y la N-metilpirrolidona se utiliza de forma especialmente frecuente.

Dado que el polvo de grafeno, según la presente invención, permite que un compuesto que tiene un grupo catecol se adhiera a la superficie, tiene buena capacidad de dispersión en un disolvente de pasta de electrodo. Por lo tanto, con respecto al electrodo para una batería de iones de litio, según la presente invención, al permitir que el polvo de grafeno esté bien dispersado en el electrodo, es posible aumentar la conductividad de electrones en el electrodo y proporcionar un electrodo para una batería de iones de litio con un excelente rendimiento.

### Ejemplos

[Productos químicos utilizados en la presente invención]

Polvo de grafito natural: comprado de Shanghai Yi Fan Shi Mo Co., Ltd.

El ácido sulfúrico concentrado, el nitrato sódico, el permanganato potásico, el peróxido de hidrógeno, el clorhidrato de dopamina, la dopa, el catecol, el ditionito sódico, el ditionito potásico, el hidrato de hidracina, la N-metilpirrolidona y similares se compraron a una empresa de reactivos perteneciente a China National Pharmaceutical Group Corporation o Aladdin Reagents Co., Ltd.

[Ejemplo de medición 1: medición de la resistencia del polvo]

Mediante la formación de una muestra en una probeta en forma de disco con un diámetro de, aproximadamente, 20 mm y una densidad de  $1 \text{ g/cm}^3$ , se midió la conductividad eléctrica de la muestra utilizando un dispositivo MCP-HT450 de alta resistividad y un dispositivo MCP-T610 de baja resistividad, disponibles de Mitsubishi Chemical Corporation.

[Ejemplo de medición 2: medición de fotoelectrones de rayos X]

La medición de fotoelectrones de rayos X para cada muestra se realizó utilizando Quantera SXM (disponible de ULVAC-PHI, Incorporated). Los rayos X de excitación son un  $\text{Al K}\alpha_{1,2}$  monocromático (1.486,6 eV), el diámetro de los rayos X es de  $200 \mu\text{m}$ , y el ángulo de toma de fotoelectrones es un ángulo de 45 grados.

[Ejemplo de medición 3: evaluación del rendimiento en la capacidad de dispersión]

El rendimiento en la capacidad de dispersión se midió de la siguiente manera. Se colocaron 1 parte en peso de un polvo de grafeno preparado en el ejemplo siguiente y 99 partes en peso de N-metilpirrolidona en una botella de muestra y la botella se sometió a ultrasonificación con un baño ultrasónico durante 30 minutos, con lo que se dejó sedimentar el contenido y se observó visualmente el estado de sedimentación. En el caso en el que la solución estaba en un estado visualmente homogéneo, se consideró que estaba en un estado de buena capacidad de dispersión. En el caso en que la parte superior de la solución se volvió transparente o se observó un precipitado en la parte inferior de la solución, se consideró que estaba en un estado estratificado.

[Ejemplo de medición 4: evaluación del rendimiento de la batería]

La capacidad de descarga se midió de la siguiente manera. Con un mezclador planetario, se mezclaron 1 parte en peso de un polvo de grafeno preparado en el ejemplo siguiente, 90 partes en peso de fosfato de hierro y litio como

material activo de electrodo, 4 partes en peso de negro de acetileno como aditivo conductor, 5 partes en peso de fluoruro de polivinilideno como aglutinante y 100 partes en peso de N-metilpirrolidona como disolvente, para obtener una pasta de electrodo. La pasta de electrodo se aplicó a una lámina de papel de aluminio (18  $\mu\text{m}$  de espesor) utilizando una raqueta (300  $\mu\text{m}$ ) y se secó durante 15 minutos a 200°C para obtener una placa de electrodo.

5 Se cortó una placa de electrodo preparada, en trozos con un diámetro de 15,9 mm para proporcionar un electrodo positivo, se cortó una lámina de hoja de litio en trozos con un diámetro de 16,1 mm y un espesor de 0,2 mm para proporcionar un electrodo negativo, se cortó una lámina de Celgard #2400 (disponible de Celgard KK) en trozos con un diámetro de 17 mm para proporcionar un separador, se utilizó un disolvente carbonato de etileno:carbonato de dietilo = 7:3 que contenía  $\text{LiPF}_6$  1 M como una solución electrolítica, y se preparó una batería de tipo moneda 2042 para llevar a cabo la evaluación electroquímica. Se realizó una medición de carga y descarga 3 veces a una velocidad de 1C, una tensión límite superior de 4,0 V y una tensión límite inferior de 2,5 V, y se definió como la capacidad de descarga la capacidad en la tercera descarga.

15 [Ejemplo de síntesis 1]

Procedimiento de preparación del óxido de grafito: se utilizó como materia prima un polvo de grafito natural de malla 1500 (Shanghai Yi Fan Shi Mo Co., Ltd.). Se añadieron 330 ml de ácido sulfúrico concentrado al 98%, 5,25 g de nitrato sódico y 31,5 g de permanganato potásico a 15 g del polvo de grafito natural en un baño de hielo y la mezcla se agitó mecánicamente durante 1,5 horas. La temperatura de la mezcla líquida se mantuvo a 20°C o inferior. La mezcla líquida se retiró del baño de hielo y se dejó que reaccionara con agitación durante 2,5 horas en un baño de agua a 35°C, después de lo cual se dejó reaccionar una suspensión obtenida añadiendo 690 ml de agua desionizada a la mezcla de reacción durante 15 minutos adicionales a 90°C. Finalmente, se añadieron 1.020 ml de agua desionizada y se añadieron 50 ml de peróxido de hidrógeno a la mezcla de reacción y se llevó a cabo la reacción durante 5 minutos para obtener una dispersión de óxido de grafito. La dispersión se filtró mientras estaba caliente, los iones metálicos contenidos en la misma se lavaron con solución diluida de ácido clorhídrico, el ácido contenido en la misma se lavó con agua desionizada y se repitió el lavado hasta que el pH alcanzó 7, para preparar un gel de óxido de grafito. Se determinó que la relación de composición elemental de átomos de oxígeno respecto a átomos de carbono en el óxido de grafito era de 0,45.

30 [Ejemplo 1]

(1) Procedimiento de preparación de la dispersión de óxido de grafito: el gel de óxido de grafito preparado en el ejemplo de síntesis 1 se diluyó con agua desionizada hasta la concentración de 5 mg/ml y se sometió a un tratamiento de ultrasonidos, con lo que se obtuvo una dispersión de óxido de grafito ocre dispersado homogéneamente.

(2) Procedimiento de preparación del polvo de grafeno: se añadieron 0,5 g de clorhidrato de dopamina como agente dispersante y se añadieron 3 g de ditionito sódico como agente reductor a 200 ml de la dispersión de un óxido de grafito. Se dejó que la reacción de reducción procediera a 40°C, como la temperatura de la reacción de reducción, durante 30 minutos, como el periodo de la reacción de reducción, con un agitador mecánico. Después de que se filtrara la dispersión de grafeno resultante, la torta de filtrado se redispersó en 100 ml de agua y la dispersión se filtró. El proceso se repitió dos veces para lavar la torta de filtrado. Después de lavar y liofilizar, se obtuvo un polvo de grafeno.

45 (3) Propiedades físicas y rendimiento del grafeno

Se midió la conductividad eléctrica de un polvo de grafeno antes y después de la reducción, según el ejemplo de medición 1. Se determinó que la conductividad eléctrica del óxido de grafito antes de la reducción era de  $8,70 \times 10^{-4}$  S/m y se determinó que la conductividad eléctrica del polvo de grafeno después de la reducción era de  $2,33 \times 10^3$  S/m.

El polvo de grafeno después de la reducción se midió por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, según el ejemplo de medición 2, con lo que la relación elemental de oxígeno respecto a carbono fue de 0,11 y la relación elemental de nitrógeno respecto a carbono fue de 0,013. Asumiendo que todos los nitrógenos derivaban del clorhidrato de dopamina, se calculó que la relación en peso de clorhidrato de dopamina respecto a grafeno era del 18%.

El rendimiento en capacidad de dispersión del polvo de grafeno se midió, según el ejemplo de medición 3, con lo que el grafeno permaneció dispersado de forma estable incluso después de 30 días y no se observó sedimentación.

Se preparó un electrodo para una batería de iones de litio que contenía el polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 4, y se midió la capacidad de descarga, con lo que se determinó que era de 152 mAh/g.

65 Los resultados se recogen en la tabla 1.



[Ejemplo 2]

(1) Se obtuvo una dispersión de óxido de grafito de la misma manera que en el ejemplo 1.

5 (2) Procedimiento de preparación del polvo de grafeno: se añadieron 0,5 g de catecol como agente dispersante y se añadieron 3 g de ditionito sódico como agente reductor a 200 ml de la dispersión de un óxido de grafito. Se dejó que la reacción de reducción procediera a 40°C, como la temperatura de la reacción de reducción, durante 30 minutos, como el periodo de la reacción de reducción, con un agitador mecánico. Después de que se filtrara la dispersión de grafeno resultante, la torta de filtrado se redispersó en 100 ml de agua y la dispersión se filtró. El proceso se repitió  
10 dos veces para lavar la torta de filtrado. Después de lavar y liofilizar, se obtuvo un polvo de grafeno.

(3) Propiedades físicas y rendimiento del grafeno

15 Se midió la conductividad eléctrica de un polvo de grafeno antes y después de la reducción, según el ejemplo de medición 1. Se determinó que la conductividad eléctrica del óxido de grafito antes de la reducción era de  $8,70 \times 10^{-4}$  S/m y se determinó que la conductividad eléctrica del polvo de grafeno después de la reducción era de  $1,52 \times 10^3$  S/m.

20 El polvo de grafeno después de la reducción se midió por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, según el ejemplo de medición 2, con lo que la relación elemental de oxígeno respecto a carbono fue de 0,11. El polvo de grafeno después de la reducción se midió por GC-MS con desorción térmica, con lo que la relación en peso del catecol en el polvo de grafeno fue del 16%.

25 Se midió el rendimiento en capacidad de dispersión del polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 3, con lo que el grafeno permaneció dispersado de forma estable incluso después de 30 días y no se observó sedimentación.

Se preparó un electrodo para una batería de iones de litio que contenía el polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 4, y se midió la capacidad de descarga, con lo que se determinó que era de 150 mAh/g.

30 Los resultados se recogen en la tabla 1.

[Ejemplo 3]

(1) Se obtuvo una dispersión de óxido de grafito de la misma manera que en el ejemplo 1.

35 (2) Procedimiento de preparación del polvo de grafeno: se añadieron 0,5 g de dopa como agente dispersante y se añadieron 3 g de ditionito sódico como agente reductor a 200 ml de la dispersión de un óxido de grafito. Se dejó que la reacción de reducción procediera a 40°C, como la temperatura de reacción de reducción, durante 30 minutos, como el periodo de la reacción de reducción, con un agitador mecánico. Después de que se filtrara la dispersión de grafeno resultante, la torta de filtrado se redispersó en 100 ml de agua y la dispersión se filtró. El proceso se repitió  
40 dos veces para lavar la torta de filtrado. Después de lavar y liofilizar, se obtuvo un polvo de grafeno.

(3) Propiedades físicas y rendimiento del grafeno

45 Se midió la conductividad eléctrica de un polvo de grafeno antes y después de la reducción, según el ejemplo de medición 1. Se determinó que la conductividad eléctrica del óxido de grafito antes de la reducción era de  $8,70 \times 10^{-4}$  S/m y se determinó que la conductividad eléctrica del polvo de grafeno después de la reducción era de  $4,35 \times 10^3$  S/m.

50 El polvo de grafeno después de la reducción se midió por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, según el ejemplo de medición 2, con lo que la relación elemental de oxígeno respecto a carbono fue de 0,11 y la relación elemental de nitrógeno respecto a carbono fue de 0,012. Asumiendo que todos los nitrógenos se derivaban de la dopa, se calculó que la relación en peso de clorhidrato de dopamina respecto a grafeno era del 17%.

55 Se midió el rendimiento en capacidad de dispersión del polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 3, con lo que el grafeno permaneció dispersado de forma estable incluso después de 30 días y no se observó sedimentación.

Se preparó un electrodo para una batería de iones de litio que contenía el polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 4, y se midió la capacidad de descarga, con lo que se determinó que era de 147 mAh/g.

60 Los resultados se recogen en la tabla 1.

[Ejemplo 4]

65 (1) Se obtuvo una dispersión de óxido de grafito de la misma manera que en el ejemplo 1.

(2) Procedimiento de preparación del polvo de grafeno: se añadieron 0,5 g de clorhidrato de dopamina como agente dispersante y se añadieron 3 g de ditionito potásico como agente reductor a 200 ml de la dispersión de un óxido de grafito. Se dejó que la reacción de reducción procediera a 23°C, como la temperatura de reacción de reducción, durante 30 minutos, como el periodo de la reacción de reducción, con un agitador mecánico. Después de que se filtrara la dispersión de grafeno resultante, la torta de filtrado se redispersó en 100 ml de agua y la dispersión se filtró. El proceso se repitió dos veces para lavar la torta de filtrado. Después de lavar y liofilizar, se obtuvo un polvo de grafeno

(3) Propiedades físicas y rendimiento del grafeno

Se midió la conductividad eléctrica de un polvo de grafeno antes y después de la reducción, según el ejemplo de medición 1. Se determinó que la conductividad eléctrica del óxido de grafito antes de la reducción era de  $8,70 \times 10^{-4}$  S/m y se determinó que la conductividad eléctrica del polvo de grafeno después de la reducción era de  $2,21 \times 10^3$  S/m.

El polvo de grafeno después de la reducción se midió por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, según el ejemplo de medición 2, con lo que la relación elemental de oxígeno respecto a carbono fue de 0,12 y la relación elemental de nitrógeno respecto a carbono fue de 0,011. Asumiendo que todos los nitrógenos derivaban del clorhidrato de dopamina, se calculó que la relación en peso de clorhidrato de dopamina respecto a grafeno era del 15%.

El rendimiento en capacidad de dispersión del polvo de grafeno se midió, según el ejemplo de medición 3, con lo que el grafeno permaneció dispersado de forma estable incluso después de 30 días y no se observó sedimentación.

Se preparó un electrodo para una batería de iones de litio que contenía el polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 4, y se midió la capacidad de descarga, con lo que se determinó que era de 151 mAh/g.

Los resultados se recogen en la tabla 1.

[Ejemplo 5]

(1) Se obtuvo una dispersión de óxido de grafito de la misma manera que en el ejemplo 1.

(2) Procedimiento de preparación del polvo de grafeno: se añadieron 0,5 g de catecol como agente dispersante y se añadieron 3 g de ditionito potásico como agente reductor a 200 ml de la dispersión de un óxido de grafito. Se dejó que la reacción de reducción procediera a temperatura ambiente de 23°C, como la temperatura de reacción de reducción, durante 30 minutos, como el período de la reacción de reducción con un agitador mecánico. Después de que se filtrara la dispersión de grafeno resultante, la torta de filtrado se redispersó en 100 ml de agua y la dispersión se filtró. El proceso se repitió dos veces para lavar la torta de filtrado. Después de lavar y liofilizar, se obtuvo un polvo de grafeno.

(3) Propiedades físicas y rendimiento del grafeno

Se midió la conductividad eléctrica de un polvo de grafeno antes y después de la reducción, según el ejemplo de medición 1. Se determinó que la conductividad eléctrica del óxido de grafito antes de la reducción era de  $8,70 \times 10^{-4}$  S/m y se determinó que la conductividad eléctrica del polvo de grafeno después de la reducción era de  $1,49 \times 10^3$  S/m.

El polvo de grafeno después de la reducción se midió por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, según el ejemplo de medición 2, con lo que la relación elemental de oxígeno respecto a carbono fue de 0,12.

El polvo de grafeno después de la reducción se midió por GC-MS con desorción térmica, con lo que la relación en peso del catecol en el polvo de grafeno fue del 14%.

Se midió el rendimiento en capacidad de dispersión del polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 3, con lo que el grafeno permaneció dispersado de forma estable incluso después de 30 días y no se observó sedimentación.

Se preparó un electrodo para una batería de iones de litio que contenía el polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 4, y se midió la capacidad de descarga, con lo que se determinó que era de 148 mAh/g.

Los resultados se recogen en la tabla 1.

[Ejemplo 6]

(1) Se obtuvo una dispersión de óxido de grafito de la misma manera que en el ejemplo 1.

(2) Procedimiento de preparación del polvo de grafeno: se añadieron 0,5 g de dopa como agente dispersante y se añadieron 3 g de ditionito potásico como agente reductor a 200 ml de la dispersión de un óxido de grafito. Se dejó que la reacción de reducción procediera a temperatura ambiente de 23°C, como la temperatura de la reacción de reducción, durante 30 minutos, como el período de la reacción de reducción con un agitador mecánico. Después de que se filtrara la dispersión de grafeno resultante, la torta de filtrado se redispersó en 100 ml de agua y la dispersión se filtró. El proceso se repitió dos veces para lavar la torta de filtrado. Después de lavar y liofilizar, se obtuvo un polvo de grafeno.

### (3) Propiedades físicas y rendimiento del grafeno

Se midió la conductividad eléctrica de un polvo de grafeno antes y después de la reducción, según el ejemplo de medición 1. Se determinó que la conductividad eléctrica del óxido de grafito antes de la reducción era de  $8,70 \times 10^{-4}$  S/m y se determinó que la conductividad eléctrica del polvo de grafeno después de la reducción era de  $4,13 \times 10^3$  S/m.

El polvo de grafeno después de la reducción se midió por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, según el ejemplo de medición 2, con lo que la relación elemental de oxígeno respecto a carbono fue de 0,12 y la relación elemental de nitrógeno respecto a carbono fue de 0,011. Asumiendo que todos los nitrógenos se derivaban de la dopa, se calculó que la relación en peso de clorhidrato de dopamina respecto a grafeno era del 15%.

Se midió el rendimiento en capacidad de dispersión del polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 3, con lo que el grafeno permaneció dispersado de forma estable incluso después de 30 días y no se observó sedimentación.

Se preparó un electrodo para una batería de iones de litio que contenía el polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 4, y se midió la capacidad de descarga, con lo que se determinó que era de 145 mAh/g.

Los resultados se recogen en la tabla 1.

#### [Ejemplo 7]

(1) Se obtuvo una dispersión de óxido de grafito de la misma manera que en el ejemplo 1.

(2) Procedimiento de preparación del polvo de grafeno: se añadieron 0,5 g de clorhidrato de dopamina como agente dispersante y se añadieron 3 g de ditionito sódico como agente reductor a 200 ml de la dispersión de un óxido de grafito. Se dejó que la reacción de reducción procediera 100°C, como la temperatura de la reacción de reducción durante 30 minutos, como el período de la reacción de reducción, con un agitador mecánico. Después de que se filtrara la dispersión de grafeno resultante, la torta de filtrado se redispersó en 100 ml de agua y la dispersión se filtró. El proceso se repitió dos veces para lavar la torta de filtrado. Después de lavar y liofilizar, se obtuvo un polvo de grafeno.

### (3) Propiedades físicas y rendimiento del grafeno

Se midió la conductividad eléctrica de un polvo de grafeno antes y después de la reducción, según el ejemplo de medición 1. Se determinó que la conductividad eléctrica del óxido de grafito antes de la reducción era de  $8,70 \times 10^{-4}$  S/m y se determinó que la conductividad eléctrica del polvo de grafeno después de la reducción era de  $1,01 \times 10^4$  S/m.

El polvo de grafeno después de la reducción se midió por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, según el ejemplo de medición 2, con lo que la relación elemental de oxígeno respecto a carbono fue de 0,11 y la relación elemental de nitrógeno respecto a carbono fue de 0,014. Asumiendo que todos los nitrógenos se derivaban del clorhidrato de dopamina, se calculó que la relación en peso de clorhidrato de dopamina respecto a grafeno era del 19%.

El rendimiento en capacidad de dispersión del polvo de grafeno se midió, según el ejemplo de medición 3, con lo que el grafeno permaneció dispersado de forma estable incluso después de 30 días y no se observó sedimentación.

Se preparó un electrodo para una batería de iones de litio que contenía el polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 4, y se midió la capacidad de descarga, con lo que se determinó que era de 142 mAh/g.

Los resultados se recogen en la tabla 1.

#### [Ejemplo 8]

(1) Se obtuvo una dispersión de óxido de grafito de la misma manera que en el ejemplo 1.

(2) Procedimiento de preparación del polvo de grafeno: se añadieron 0,5 g de catecol como agente dispersante y se

añadieron 3 g de ditionito sódico como agente reductor a 200 ml de la dispersión de un óxido de grafito. Se dejó que la reacción de reducción procediera a 100°C, como la temperatura de la reacción de reducción, durante 30 minutos, como el período de reacción de reducción, con un agitador mecánico. Después de que se filtrara la dispersión de grafito resultante, la torta de filtrado se redispersó en 100 ml de agua y la dispersión se filtró. El proceso se repitió dos veces para lavar la torta de filtrado. Después de lavar y liofilizar, se obtuvo un polvo de grafito.

(3) Propiedades físicas y rendimiento del grafito

Se midió la conductividad eléctrica de un polvo de grafito antes y después de la reducción, según el ejemplo de medición 1. Se determinó que la conductividad eléctrica del óxido de grafito antes de la reducción era de  $8,70 \times 10^{-4}$  S/m y se determinó que la conductividad eléctrica del polvo de grafito después de la reducción era de  $6,61 \times 10^{-3}$  S/m.

El polvo de grafito después de la reducción se midió por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, según el ejemplo de medición 2, con lo que la relación elemental de oxígeno respecto a carbono fue de 0,11.

El polvo de grafito después de la reducción se midió por GC-MS con desorción térmica, con lo que la relación en peso del catecol en el polvo de grafito fue del 15%.

Se midió el rendimiento en capacidad de dispersión del polvo de grafito, según el ejemplo de medición 3, con lo que el grafito permaneció dispersado de forma estable incluso después de 30 días y no se observó sedimentación.

Se preparó un electrodo para una batería de iones de litio que contenía el polvo de grafito, según el ejemplo de medición 4, y se midió la capacidad de descarga, con lo que se determinó que era de 145 mAh/g.

Los resultados se recogen en la tabla 1.

[Ejemplo comparativo 1]

(1) Se obtuvo una dispersión de óxido de grafito de la misma manera que en el ejemplo 1.

(2) Procedimiento de preparación del polvo de grafito: se añadieron 3 g de clorhidrato de dopamina a 200 ml de la dispersión de un óxido de grafito y se permitió que reaccionara a 40°C, como la temperatura de la reacción de reducción, durante 30 minutos como el periodo de la reacción de reducción, con un agitador mecánico. Después de que se filtrara la dispersión de grafito resultante, la torta de filtrado se redispersó en 100 ml de agua y la dispersión se filtró. El proceso se repitió dos veces para lavar la torta de filtrado. Después de lavar y liofilizar, se obtuvo un polvo de grafito.

(3) Propiedades físicas y rendimiento del grafito

Se midió la conductividad eléctrica de un polvo de grafito antes y después de la reducción, según el ejemplo de medición 1. Se determinó que la conductividad eléctrica de un óxido de grafito antes de la reducción era de  $8,70 \times 10^{-4}$  S/m, y el aumento de la conductividad eléctrica del polvo después de la reducción fue pequeño y era un aislante.

El polvo de grafito después de la reducción se midió mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, según el ejemplo de medición 2, con lo que la relación elemental de oxígeno respecto a carbono fue de 0,41 y la relación elemental de nitrógeno respecto a carbono fue de 0,006. Asumiendo que todos los nitrógenos eran derivados de clorhidrato de dopamina, se calculó que la relación en peso de clorhidrato de dopamina a grafito era del 6%.

La medición del rendimiento en capacidad de dispersión del polvo y la medición de un electrodo para una batería de iones de litio que contiene el polvo carecen de sentido.

[Ejemplo comparativo 2]

(1) Se obtuvo una dispersión de óxido de grafito de la misma manera que en el ejemplo 1.

(2) Procedimiento de preparación del polvo de grafito: se añadieron 3 g de clorhidrato de dopamina a 200 ml de la dispersión de un óxido de grafito y se permitió que reaccionaran a 100°C, como la temperatura de reacción de reducción, durante 24 horas, como el periodo de reacción de reducción, con un agitador mecánico. Después de que se filtrara la dispersión de grafito resultante, la torta de filtrado se redispersó en 100 ml de agua y la dispersión se filtró. El proceso se repitió dos veces para lavar la torta de filtrado. Después de lavar y liofilizar, se obtuvo un polvo de grafito.

(3) Propiedades físicas y rendimiento del grafito

Se midió la conductividad eléctrica de un polvo de grafeno antes y después de la reducción, según el ejemplo de medición 1. Se determinó que la conductividad eléctrica del óxido de grafito antes de la reducción era de  $8,70 \times 10^{-4}$  S/m y se determinó que la conductividad eléctrica del polvo de grafeno después de la reducción era de  $6,81 \times 10^2$  S/m.

5 El polvo de grafeno después de la reducción se midió por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, según el ejemplo de medición 2, con lo que la relación elemental de oxígeno respecto a carbono fue de 0,23 y la relación elemental de nitrógeno respecto a carbono fue de 0,013. Asumiendo que todos los nitrógenos derivaban del clorhidrato de dopamina, se calculó que la relación en peso de clorhidrato de dopamina a grafeno era del 17%.

10 Se midió el rendimiento en la capacidad de dispersión del polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 2, con lo que el grafeno permaneció dispersado de forma estable incluso después de 30 días y no se observó sedimentación. Se preparó un electrodo para una batería de iones de litio que contenía el polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 3, y se midió la capacidad de descarga, con lo que se determinó que era 129 mAh/g.

15 Los resultados se recogen en la tabla 1.

[Ejemplo comparativo 3]

20 (1) Se obtuvo una dispersión de óxido de grafito de la misma manera que en el ejemplo 1.

(2) Procedimiento de preparación del polvo de grafeno: se añadieron 3 g de catecol a 200 ml de la dispersión de un óxido de grafito y se dejó que reaccionara a  $40^{\circ}\text{C}$ , como la temperatura de la reacción de reducción, durante 30 minutos, como el periodo de la reacción de reducción, con un agitador mecánico. Después de que se filtrara la dispersión de grafeno resultante, la torta de filtrado se redispersó en 100 ml de agua y la dispersión se filtró. El proceso se repitió dos veces para lavar la torta de filtrado. Después de lavar y liofilizar, se obtuvo un polvo de grafeno.

30 (3) Propiedades físicas y rendimiento del grafeno

Se midió la conductividad eléctrica de un polvo de grafeno antes y después de la reducción, según el ejemplo de medición 1. Se determinó que la conductividad eléctrica de un óxido de grafito antes de la reducción era de  $8,70 \times 10^{-4}$  S/m, y el aumento de la conductividad eléctrica del polvo después de la reducción fue pequeño y era un aislante.

35 El polvo de grafeno después de la reducción se midió por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, según el ejemplo de medición 2, con lo que la relación elemental de oxígeno respecto a carbono fue de 0,42.

40 El polvo de grafeno después de la reducción se midió por GC-MS con desorción térmica, con lo que la relación en peso de catecol en el polvo de grafeno fue del 13%.

La medición del rendimiento en capacidad de dispersión del polvo y la medición de un electrodo para una batería de iones de litio que contiene el polvo carecen de sentido.

45 [Ejemplo comparativo 4]

(1) Se obtuvo una dispersión de óxido de grafito de la misma manera que en el ejemplo 1.

50 (2) Procedimiento de preparación del polvo de grafeno: se añadieron 3 g de catecol a 200 ml de la dispersión de un óxido de grafito y se dejó que reaccionara a  $100^{\circ}\text{C}$ , como la temperatura de la reacción de reducción, durante 24 horas, como el periodo de la reacción de reducción, con un agitador mecánico. Después de que se filtrara la dispersión de grafeno resultante, la torta de filtrado se redispersó en 100 ml de agua y la dispersión se filtró. El proceso se repitió dos veces para lavar la torta de filtrado. Después de lavar y liofilizar, se obtuvo un polvo de grafeno.

55 (3) Propiedades físicas y rendimiento del grafeno

Se midió la conductividad eléctrica de un polvo de grafeno antes y después de la reducción, según el ejemplo de medición 1. Se determinó que la conductividad eléctrica del óxido de grafito antes de la reducción era de  $8,70 \times 10^{-4}$  S/m y se determinó que la conductividad eléctrica del polvo de grafeno después de la reducción era de  $5,83 \times 10^2$  S/m.

60 El polvo de grafeno después de la reducción se midió por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, según el ejemplo de medición 2, con lo que la relación elemental de oxígeno respecto a carbono fue de 0,24.

65

El polvo de grafeno después de la reducción se midió por GC-MS con desorción térmica, con lo que la relación en peso del catecol en el polvo de grafeno fue del 14%.

5 Se midió el rendimiento en capacidad de dispersión del polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 3, con lo que el grafeno permaneció dispersado de forma estable incluso después de 30 días y no se observó sedimentación.

Se preparó un electrodo para una batería de iones de litio que contenía el polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 4, y se midió la capacidad de descarga, con lo que se determinó que era de 121 mAh/g.

10 Los resultados se recogen en la tabla 1.

[Ejemplo comparativo 5]

15 (1) Se obtuvo una dispersión de óxido de grafito de la misma manera que en el ejemplo 1.

(2) Procedimiento de preparación del polvo de grafeno: se añadieron 3 g de ditionito sódico como agente reductor a 200 ml de la dispersión de un óxido de grafito. Se dejó que la reacción de reducción se sometiera a 40°C, como la temperatura de la reacción de reducción, durante 30 minutos, como el periodo de reacción de reducción, con un agitador mecánico. Después de que se filtrara la dispersión de grafeno resultante, la torta de filtrado se redispersó en 100 ml de agua y la dispersión se filtró. El proceso se repitió dos veces para lavar la torta de filtrado. Después de lavar y liofilizar, se obtuvo un polvo de grafeno.

(3) Propiedades físicas y rendimiento del grafeno

25 Se midió la conductividad eléctrica de un polvo de grafeno antes y después de la reducción, según el ejemplo de medición 1. Se determinó que la conductividad eléctrica del óxido de grafito antes de la reducción era de  $8,70 \times 10^{-4}$  S/m y se determinó que la conductividad eléctrica del polvo de grafeno después de la reducción era de  $6,90 \times 10^3$  S/m.

30 El polvo de grafeno después de la reducción se midió por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, según el ejemplo de medición 2, con lo que la relación elemental de oxígeno respecto a carbono fue de 0,090.

Se midió el rendimiento en capacidad de dispersión del polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 3, con lo que se observó sedimentación después de 1 día.

35 Se preparó un electrodo para una batería de iones de litio que contenía el polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 4, y se midió la capacidad de descarga, con lo que se determinó que era de 113 mAh/g.

Los resultados se recogen en la tabla 1.

40 [Ejemplo comparativo 6]

(1) Se obtuvo una dispersión de óxido de grafito de la misma manera que en el ejemplo 1.

45 (2) Procedimiento de preparación del polvo de grafeno: se añadieron 3 g de hidrato de hidracina como agente reductor a 200 ml de la dispersión de un óxido de grafito. Se dejó que la reacción de reducción procediera a 100°C como la temperatura de la reacción de reducción, durante 24 horas, como el periodo de la reacción de reducción, con un agitador mecánico. Después de que se filtrara la dispersión de grafeno resultante, la torta de filtrado se redispersó en 100 ml de agua y la dispersión se filtró. El proceso se repitió dos veces para lavar la torta de filtrado. Después de lavar y liofilizar, se obtuvo un polvo de grafeno.

(3) Propiedades físicas y rendimiento del grafeno

55 Se midió la conductividad eléctrica de un polvo de grafeno antes y después de la reducción, según el ejemplo de medición 1. Se determinó que la conductividad eléctrica del óxido de grafito antes de la reducción era de  $8,70 \times 10^{-4}$  S/m y se determinó que la conductividad eléctrica del polvo de grafeno después de la reducción era de  $5,99 \times 10^3$  S/m.

60 El polvo de grafeno después de la reducción se midió por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, según el ejemplo de medición 2, con lo que la relación elemental de oxígeno respecto a carbono fue de 0,06.

Se midió el rendimiento en capacidad de dispersión del polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 3, con lo que se observó la sedimentación después de 6 horas.

65 Se preparó un electrodo para una batería de iones de litio que contenía el polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 3, y se midió la capacidad de descarga, con lo que se determinó que era de 91 mAh/g.

Los resultados se recogen en la tabla 1.

[Ejemplo comparativo 7]

5 (1) Calentando el óxido de grafito preparado en el ejemplo de síntesis 1 a 1.000°C, en una atmósfera de argón, éste se redujo para obtener un polvo de grafeno.

(2) Propiedades físicas y rendimiento del grafeno

10 Se midió la conductividad eléctrica de un polvo de grafeno antes y después de la reducción, según el ejemplo de medición 1. Se determinó que la conductividad eléctrica del óxido de grafito antes de la reducción era de  $8,70 \times 10^{-4}$  S/m y se determinó que la conductividad eléctrica del polvo de grafeno después de la reducción era de  $1,59 \times 10^3$  S/m.

15 El polvo de grafeno después de la reducción se midió por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, según el ejemplo de medición 2, con lo que la relación elemental de oxígeno respecto a carbono fue de 0,09.

20 Se midió el rendimiento en capacidad de dispersión del polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 2, con lo que se observó la sedimentación después de 6 horas.

Se preparó un electrodo para una batería de iones de litio que contenía el polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 3, y se midió la capacidad de descarga, con lo que se determinó que era de 85 mAh/g.

25 Los resultados se recogen en la tabla 1.

[Ejemplo Comparativo 8]

30 Se midió la conductividad eléctrica de las nanoplaquetas de grafeno (número de modelo M-5, XG Sciences, Inc.), según el ejemplo de medición 1, con lo que se determinó que la conductividad eléctrica era  $1,43 \times 10^4$  S/m.

Se midieron las nanoplaquetas de grafeno por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, según el ejemplo de medición 2, con lo que la relación elemental de oxígeno respecto a carbono fue de 0,04.

35 Se midió el rendimiento en capacidad de dispersión del polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 2, con lo que se observó sedimentación después de 2 horas.

Se preparó un electrodo para una batería de iones de litio que contenía el polvo de grafeno, según el ejemplo de medición 3, y se midió la capacidad de descarga, con lo que se determinó que era de 78 mAh/g.

40 Los resultados se recogen en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Preparación de la dispersión				Proceso de reducción				Resultados						
	Diluyente	Concentración	Agente de dispersión	Cantidad	Agente de reducción	Cantidad	Temperatura de la reacción	Periodo de la reacción	Conductividad eléctrica OG (S/m)	Conductividad eléctrica DG (S/m)	Relación O/C	Relación N/C	Compuestos de catecol	Periodo de tiempo requiero para sedimentación	Capacidad de descarga (mAh/g)
Ejemplo 1	Agua desionizada	0,50%	Clorhidrato de dopamina	0,5 g	Dilnito sódico	3 g	40°C	30 minutos	$8,70 \times 10^{-4}$	$2,33 \times 10^3$	0,11	0,013	18%	30 días o más	152
Ejemplo 2	Agua desionizada	0,50%	Catecol	0,5 g	Dilnito sódico	3 g	40°C	30 minutos	$8,70 \times 10^{-4}$	$1,52 \times 10^3$	0,11	--	16%	30 días o más	150
Ejemplo 3	Agua desionizada	0,50%	Dopa	0,5 g	Dilnito sódico	3 g	40°C	30 minutos	$8,70 \times 10^{-4}$	$4,35 \times 10^3$	0,11	0,012	17%	30 días o más	147
Ejemplo 4	Agua desionizada	0,50%	Clorhidrato de dopamina	0,5 g	Dilnito potásico	3 g	23°C	30 minutos	$8,70 \times 10^{-4}$	$2,21 \times 10^3$	0,12	0,011	15%	30 días o más	151
Ejemplo 5	Agua desionizada	0,50%	Catecol	0,5 g	Dilnito potásico	3 g	23°C	30 minutos	$8,70 \times 10^{-4}$	$1,49 \times 10^3$	0,12	--	14%	30 días o más	148
Ejemplo 6	Agua desionizada	0,50%	Dopa	0,5 g	Dilnito potásico	3 g	23°C	30 minutos	$8,70 \times 10^{-4}$	$4,13 \times 10^3$	0,12	0,011	15%	30 días o más	145
Ejemplo 7	Agua desionizada	0,50%	Clorhidrato de dopamina	0,5 g	Dilnito sódico	3 g	100°C	30 minutos	$8,70 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^4$	0,11	0,014	19%	30 días o más	142
Ejemplo 8	Agua desionizada	0,50%	Catecol	0,5 g	Dilnito sódico	3 g	100°C	30 minutos	$8,70 \times 10^{-4}$	$6,61 \times 10^3$	0,11	--	15%	30 días o más	145
Ejemplo comparativo 1	Agua desionizada	0,50%	--	--	Clorhidrato de dopamina	3 g	40°C	30 minutos	$8,70 \times 10^{-4}$	--	0,41	0,006	6%	--	--
Ejemplo comparativo 2	Agua desionizada	0,50%	--	--	Clorhidrato de dopamina	3 g	100°C	24 horas	$8,70 \times 10^{-4}$	$6,81 \times 10^2$	0,23	0,013	17%	30 días o más	129
Ejemplo comparativo 3	Agua desionizada	0,50%	--	--	Catecol	3 g	40°C	30 minutos	$8,70 \times 10^{-4}$	--	0,42	--	13%	--	--
Ejemplo comparativo 4	Agua desionizada	0,50%	--	--	Catecol	3 g	100°C	24 horas	$8,70 \times 10^{-4}$	$5,83 \times 10^2$	0,24	--	14%	30 días o más	121
Ejemplo comparativo 5	Agua desionizada	0,50%	--	--	Dilnito sódico	3 g	40°C	30 minutos	$8,70 \times 10^{-4}$	$6,90 \times 10^3$	0,09	--	--	1 día	113
Ejemplo comparativo 6	Agua desionizada	0,50%	--	--	Hidrato de hidracina	3 g	100°C	24 horas	$8,70 \times 10^{-4}$	$5,99 \times 10^3$	0,06	--	--	6 horas	91
Ejemplo comparativo 7	--	--	--	--	Reducción térmica	--	1.000°C	--	$8,70 \times 10^{-4}$	$1,59 \times 10^3$	0,09	--	--	6 horas	85
Ejemplo comparativo 8	Nanoplaquetas de grafeno XGNP (M-5, XG Sciences, Inc.)	--	--	--	--	--	--	--	--	$1,43 \times 10^4$	0,04	--	--	2 horas	78



**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Polvo de grafeno, en el que un compuesto que tiene un grupo catecol se adsorbe sobre el grafeno en una relación en peso del 5% o más y el 50% o menos respecto al grafeno, y la relación elemental de oxígeno respecto a carbono en el polvo de grafeno, medida mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, es 0,06 o más y 0,20 o menos, en el que
- 10 el compuesto que tiene un grupo catecol es 1 o 2 o más compuestos seleccionados entre el grupo que comprende catecol, clorhidrato de dopamina, dopa, noradrenalina, ácido 3,4-dihidroxi benzoico, ácido 3,4-dihroxifenilacético, ácido cafeico, 4-metilcatecol y 4-terc-butilpirocatecol.
- 15 2. Polvo de grafeno, según la reivindicación 1, en el que el compuesto que tiene un grupo catecol es, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende clorhidrato de dopamina y dopa.
3. Polvo de grafeno, según la reivindicación 2, en el que la relación elemental de nitrógeno respecto a carbono, medida mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, es 0,005 o más y 0,02 o menos.
- 20 4. Electrodo de batería de iones de litio, que comprende un polvo de grafeno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, un material activo de electrodo y un aglutinante.
- 25 5. Procedimiento para producir un polvo de grafeno, que comprende la etapa de reducir un óxido de grafito con un agente reductor, que no tiene un grupo catecol que es un material que no tiene un anillo aromático, en presencia de un compuesto que tiene un grupo catecol para producir el polvo de grafeno, según la reivindicación 1.
- 30 6. Procedimiento para producir un polvo de grafeno, según la reivindicación 5, en el que el compuesto que tiene un grupo catecol es, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende catecol, clorhidrato de dopamina y dopa.
7. Procedimiento para producir un polvo de grafeno, según la reivindicación 5 o 6, en el que el agente reductor es un ditionito.
8. Procedimiento para producir un polvo de grafeno, según la reivindicación 7, en el que el ditionito es ditionito sódico o ditionito potásico.

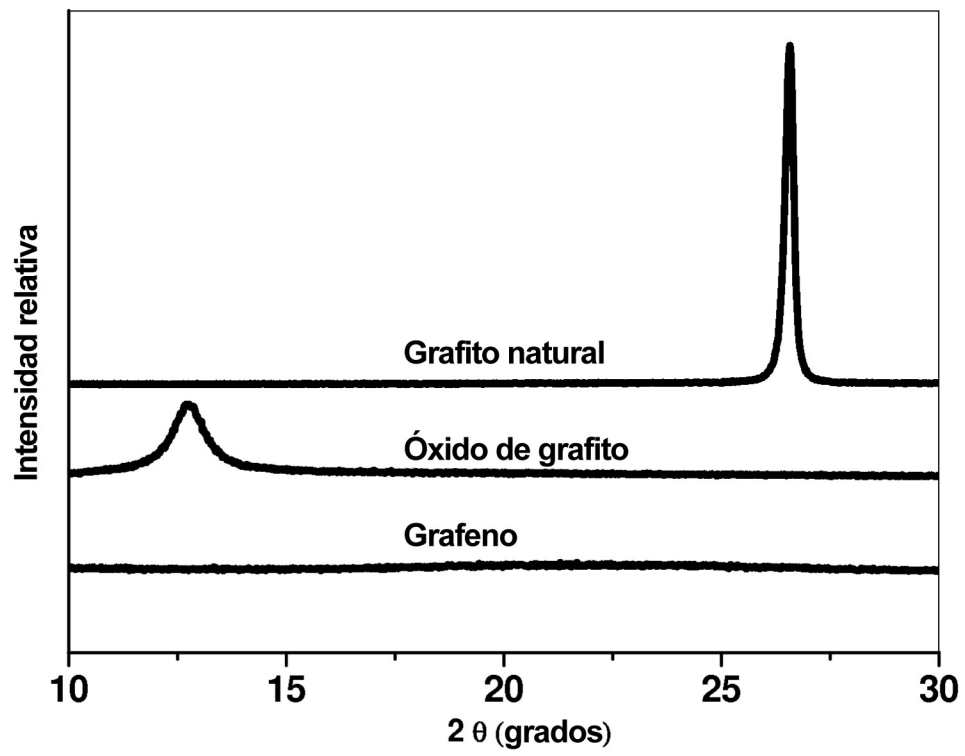


Figura 1