

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 611**

51 Int. Cl.:

**C01B 32/05** (2007.01)

**H01M 4/62** (2006.01)

**H01M 10/052** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2015 PCT/JP2015/078362**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2016 WO16056557**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2015 E 15849124 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 3205624**

54 Título: **Polvo de grafeno, pasta de electrodos para la batería de iones de litio y electrodos para la batería de iones de litio**

30 Prioridad:

**10.10.2014 JP 2014208590**

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

**13.06.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YANG, HANXIAO;  
TAMAKI, EIICHIRO y  
KUBOTA, YASUO**

74 Agente/Representante:

**DURAN-CORRETJER, S.L.P**

**ES 2 716 611 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, pasta de electrodos para la batería de iones de litio y electrodos para la batería de iones de litio

### 5 SECTOR TÉCNICO

La presente invención se refiere a un polvo de grafeno y a una pasta de electrodo para una batería de iones de litio que contiene el polvo de grafeno y un electrodo para una batería de iones de litio que contiene el polvo de grafeno.

### 10 ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

El grafeno es un cristal bidimensional compuesto por átomos de carbono, y es un material que ha atraído gran atención desde que se descubrió en 2004. El grafeno tiene excelentes propiedades eléctricas, térmicas, ópticas y mecánicas, y se espera que se aplique en una amplia gama de materiales de baterías, materiales de almacenamiento de energía, dispositivos electrónicos, materiales compuestos y similares.

Para realizar una aplicación de grafeno de este tipo, la eficiencia en un procedimiento de preparación para la reducción de costes y la mejora de la capacidad de dispersión son cuestiones esenciales.

20 Como el procedimiento de producción de grafeno se pueden mencionar un procedimiento de exfoliación mecánica, un procedimiento de deposición química de vapor (CVD), un procedimiento de crecimiento epitaxial cristalino (CEG) y similares, pero estos procedimientos tienen baja productividad y no son adecuados para la producción en masa. Por otro lado, un procedimiento de oxidación-reducción (en el que el óxido de grafito u óxido de grafeno se obtiene mediante un tratamiento de oxidación de grafito natural y, a continuación, el grafeno se prepara mediante una  
25 reacción de reducción) puede sintetizar el grafeno en una gran cantidad y es una técnica extremadamente importante para poner el grafeno en uso práctico.

El grafeno obtenido, tal como se ha descrito anteriormente, tiene un alto rendimiento conductor y además tiene una estructura delgada y escamosa, y por lo tanto, puede aumentar la trayectoria conductora, y tiene un alto potencial en particular, como material conductor para una batería. Sin embargo, el grafeno es nanocarbono, y se añade fácilmente. Incluso cuando se prepara simplemente por un procedimiento de reducción-oxidación, el grafeno no puede dispersarse adecuadamente y tampoco puede ejercer el potencial.

Por consiguiente, en el documento de patente 1, el óxido de grafito se expande y exfolia por calentamiento, y se prepara grafito en escamas que tiene un área de superficie específica alta. En el documento de patente 2, se mezclan óxido de grafeno y un material activo de electrodo para una batería de iones de litio y, a continuación, la mezcla se reduce por calentamiento, y el producto resultante se utiliza como agente conductor. Además, en el documento de patente 3, el grafeno se reduce en presencia de catecol y se prepara grafeno altamente dispersable.

### 40 DOCUMENTOS DE LA TÉCNICA ANTERIOR

#### DOCUMENTOS DE PATENTE

45 Documento de patente 1: traducción al japonés de la solicitud PCT N.º 2009-511415

Documento de patente 2: No. de publicación de patente japonesa abierta a inspección pública 2014-112540

Documento de patente 3: WO 2013/181994 A

### 50 CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

#### PROBLEMAS QUE DEBE RESOLVER POR LA INVENCION

55 Sin embargo, como en el documento de patente 1, el grafeno preparado por expansión térmica tiene un área de superficie específica excesivamente alta e induce la agregación y, por lo tanto, el grafeno no puede dispersarse favorablemente.

60 Como en el documento de patente 2, también en la técnica de mezclar óxido de grafeno con otras partículas y calentar la mezcla, como en el caso del documento de patente 1, el grafeno se prepara mediante un tratamiento térmico y, por lo tanto, el área de superficie específica aumenta. Además, la proporción de oxígeno disminuye con el calentamiento y la capacidad de dispersión también disminuye.

65 Además, cuando se utiliza un agente de tratamiento de superficie, tal como en el documento de patente 3, aunque la capacidad de dispersión aumenta, las partículas del óxido de grafeno se apilan unas sobre otras, y el estado de exfoliación de un polvo de grafeno después de la reducción resulta insuficiente.

## SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS

Como resultado de un agudo estudio, los presentes inventores han descubierto que el grafeno que tiene tanto un área de superficie específica adecuada como un grado de oxidación adecuado puede tener una alta capacidad de dispersión y una alta conductividad iónica con la forma fina.

Es decir, la presente invención proporciona un polvo de grafeno que tiene una superficie específica de 80 m<sup>2</sup>/g o más a 250 m<sup>2</sup>/g o menos según lo medido por la medición BET, y una proporción entre el elemento de oxígeno y el elemento de carbono de 0,09 o más a 0,30 o menos según lo medido por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

## EFECTOS DE LA INVENCION

El polvo de grafeno de la presente invención tiene tanto un área de superficie específica adecuada como un grado de oxidación adecuado, y por lo tanto tiene una alta capacidad de dispersión y una alta conductividad iónica. En cuanto a un agente conductor, como el número por peso es mayor y la capacidad de dispersión es mayor, la red conductora se puede formar más fácilmente en una resina o en un electrodo y, por lo tanto, el rendimiento es mayor. Por consiguiente, formando una red conductora en una matriz de electrodo con la utilización del grafeno de la presente invención junto con un aglutinante y un material activo de electrodo, se puede proporcionar un electrodo para una batería de iones de litio con un excelente rendimiento de descarga.

## REALIZACIONES DE LA INVENCION.

<Polvo de grafeno>

Un polvo de grafeno tiene una estructura en la que se lamina grafeno de una sola capa y tiene una forma de escamas. El grosor del grafeno no está particularmente limitado, pero es preferentemente de 100 nm o menos, más preferentemente de 50 nm o menos, y, aún más preferentemente de 20 nm o menos. El tamaño en una dirección de superficie del grafeno tampoco está particularmente limitado, pero es preferentemente de 0,5 μm o más, más preferentemente 0,7 μm o más, y aún más preferentemente 1 μm o más como el límite inferior, y es preferentemente 50 μm o menos, más preferentemente 10 μm o menos, y aún más preferentemente 5 μm o menos como el límite superior. El tamaño en una dirección de la superficie del grafeno como se menciona en el presente documento significa el promedio del diámetro más largo y el diámetro más corto de la superficie del grafeno. Además, un agente de tratamiento de superficie descrito más adelante puede estar contenido en el polvo de grafeno.

El área de superficie específica del polvo de grafeno de la presente invención, medida mediante la medición BET (en lo sucesivo, también denominado simplemente "área de superficie específica") es de 80 m<sup>2</sup>/g o más a 250 m<sup>2</sup>/g o menos. El área de superficie específica del grafeno refleja el grosor y el grado de exfoliación del grafeno. Como el área de superficie específica es más grande, el grafeno es más delgado y tiene un mayor grado de exfoliación. Cuando la superficie específica del grafeno es inferior a 80 m<sup>2</sup>/g, el número de partículas de grafeno por unidad de peso es pequeño en un caso en el que el grafeno se mezcla en un electrodo o en una resina, y por lo tanto, la red conductora apenas se forma. Cuando el área de superficie específica del grafeno es mayor de 250 m<sup>2</sup>/g, las partículas del grafeno se añaden fácilmente entre sí, y el agregado existe aislado en un electrodo o en una resina, y, por lo tanto, la red conductora apenas se forma. El área de superficie específica del grafeno es, preferentemente, de 100 m<sup>2</sup>/g o más, y aún más preferentemente 130 m<sup>2</sup>/g o más. Además, el área de superficie específica del grafeno es preferentemente de 200 m<sup>2</sup>/g o menos, y aún más preferentemente 180 m<sup>2</sup>/g o menos. La medición BET se realiza de acuerdo con un procedimiento descrito en la norma JIS Z8830: 2013. La medición de la cantidad de gas de adsorción se mide mediante un procedimiento de gas portador y el análisis de los datos de adsorción se realiza mediante un procedimiento de un punto.

El polvo de grafeno en la presente invención tiene una proporción entre elementos de oxígeno con respecto a carbono (proporción O/C) de 0,09 o más a 0,30 o menos. Los átomos de oxígeno en el polvo de grafeno son los átomos de oxígeno contenidos en un grupo ácido unido al propio grafeno o contenidos en un grupo ácido que existe en un agente de tratamiento de superficie adherido a una superficie del grafeno. En el presente documento, el grupo ácido significa un grupo hidroxilo, un grupo hidroxilo fenólico, un grupo nitro, un grupo carboxilo o un grupo carbonilo, y estos grupos tienen el efecto de mejorar el estado de dispersión del grafeno. Cuando hay muy pocos átomos de oxígeno en un polvo de grafeno, la capacidad de dispersión del polvo de grafeno en el caso de mezclar el polvo de grafeno en un electrodo o en una resina es pobre. Por lo tanto, la proporción O/C es preferentemente de 0,10 o más. Además, cuando hay extremadamente muchos átomos de oxígeno en un polvo de grafeno, el grafeno se encuentra en un estado de no estar lo suficientemente reducido, y la conductividad eléctrica disminuye. Por lo tanto, la proporción O/C es, preferentemente, de 0,20 o menos y, más preferentemente, de 0,15 o menos.

En la presente invención, la proporción O/C es un valor determinado a partir de las cantidades de átomos de carbono y átomos de oxígeno que se miden mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. En la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, una superficie de una muestra colocada en vacío ultraalto se irradia con rayos X blandos, y los fotoelectrones emitidos desde la superficie de la muestra son detectados por un analizador. Al medir los fotoelectrones con barrido amplio y al determinar el valor de la energía de enlace de los electrones unidos

en una sustancia, se pueden obtener datos elementales de la sustancia. Además, la proporción O/C del polvo de grafeno se puede determinar a partir de las áreas de los picos de los átomos de carbono y los átomos de oxígeno.

La proporción O/C se puede controlar cambiando el grado de oxidación del óxido de grafeno como materia prima, o cambiando la cantidad de un agente de tratamiento de superficie. Cuanto mayor sea el grado de oxidación del óxido de grafeno, mayor será la cantidad de los átomos de oxígeno restantes después de la reducción. Cuando el grado de oxidación es bajo, la cantidad de átomos de oxígeno después de la reducción se reduce. Además, al aumentar la cantidad de adherencia de un agente de tratamiento de superficie que tiene un grupo ácido, se puede aumentar la cantidad de átomos de oxígeno.

Cuando el polvo de grafeno de la presente invención se encuentra en el intervalo del área de superficie específica descrita anteriormente y el intervalo de proporción O/C descrito anteriormente, el polvo de grafeno tiene un alto grado de exfoliación, y además tiene una capacidad de dispersión favorable en un electrodo o en una resina y puede formar una red conductora ideal. En el polvo de grafeno de la presente invención, una proporción de elementos de nitrógeno con respecto a carbono (proporción N/C) es preferentemente de 0,005 o más a 0,02 o menos. Los átomos de nitrógeno en el polvo de grafeno son los átomos de nitrógeno derivados de un grupo funcional que contiene nitrógeno, tal como un grupo amino y un grupo nitro contenido en un agente de tratamiento de superficie, o un compuesto heterocíclico que contiene nitrógeno de un grupo piridina o un grupo imidazol. Cuando la proporción de la composición de elementos de átomos de nitrógeno y átomos de carbono excede de 0,02, los átomos de nitrógeno reemplazan la estructura conjugada de grafeno y, por lo tanto, la conductividad eléctrica se reduce fácilmente. Por otra parte, el agente de tratamiento de superficie que contiene un elemento de nitrógeno contribuye particularmente a la capacidad de dispersión del grafeno en un disolvente, y por lo tanto, preferentemente está presente en una pequeña cantidad. Desde el punto de vista descrito anteriormente, la proporción N/C es además preferentemente de 0,01 o más a 0,015 o menos. La proporción N/C es un valor medido por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de manera similar a la proporción O/C.

Es preferente que el polvo de grafeno de la presente invención tenga algún grado de defectos estructurales desde el punto de mejorar la conductividad de los iones. Cuando el polvo de grafeno contiene defectos estructurales, los iones pueden moverse a través de los defectos estructurales y, por lo tanto, se puede mejorar la conductividad de los iones. Cuando hay muy pocos defectos estructurales, los iones no pueden pasar a través de la capa de grafeno en una dirección perpendicular a la capa, y por lo tanto, la conductividad de los iones disminuye. Además, cuando hay muchos defectos estructurales, la conductividad eléctrica disminuye.

Los defectos estructurales del polvo de grafeno se pueden medir mediante espectroscopia Raman. En un cristal de grafito perfecto, intrínsecamente no aparece un máximo de  $I_D$ , pero a medida que se pierde la simetría de la estructura del grafito, aumenta la intensidad máxima de  $I_D$ . En consecuencia, a medida que aumentan los defectos estructurales del polvo de grafeno, la proporción de intensidad máxima de  $I_D/I_G$  (proporción  $I_D/I_G$ ) disminuye. Desde el punto de vista de lograr un equilibrio entre la conductividad iónica y la conductividad eléctrica, la proporción  $I_D/I_G$  es, preferentemente, de 1 o más a 2 o menos, más preferentemente de 1,3 o más a 1,8 o menos y, aún más preferentemente, de 1,45 o más a 1,7 o menos.

Además, todas las proporciones de intensidad máxima de la medición Raman se obtienen mediante la medición a una longitud de onda de excitación de 514,5 nm utilizando un láser de ion argón como un láser de excitación. En la espectroscopia Raman, el polvo de grafeno tiene picos en la cercanía de a  $1.580\text{ cm}^{-1}$  y en la cercanía de  $1.335\text{ cm}^{-1}$ . La intensidad máxima en la cercanía de  $1.580\text{ cm}^{-1}$  se designa como  $I_G$ , y la intensidad máxima en la cercanía de  $1.335\text{ cm}^{-1}$  se designa como  $I_D$ .

La resistividad del polvo de grafeno en polvo en la presente invención es, preferentemente, de  $10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$  o más a  $10^{-1}\ \Omega\cdot\text{cm}$  o menos y, más preferentemente,  $1 \times 10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$  o más a  $3 \times 10^{-2}\ \Omega\cdot\text{cm}$  o menos. La resistividad del polvo se correlaciona con la cantidad de adherencia de un agente de tratamiento de superficie. En consecuencia, cuando la resistividad del polvo es inferior a  $10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$ , la cantidad de adherencia de un agente de tratamiento de superficie es insuficiente y la capacidad de dispersión tiende a disminuir. Por otro lado, cuando la resistividad del polvo supera los  $10^{-1}\ \Omega\cdot\text{cm}$ , existe una tendencia a que la conductividad eléctrica disminuya y el rendimiento como agente conductor se deteriore.

<Electrodo para batería de iones de litio>

El electrodo para una batería de iones de litio de la presente invención contiene un material activo de electrodo positivo o negativo, y el polvo de grafeno de la presente invención como agente conductor, y es típicamente un electrodo, en el que se forma una capa de mezcla que contiene un material activo de electrodo, el polvo de grafeno de la presente invención, y un aglutinante en un colector.

El tipo de colector no está limitado siempre que sea una lámina o malla con conductividad eléctrica, y se utiliza un colector de lámina metálica o malla metálica, que no afecta en gran medida a la reacción electroquímica. Como colector en el lado positivo, es preferente un colector de papel de aluminio o malla de aluminio. Como colector en el lado negativo, es preferente un colector de lámina de cobre o malla de cobre. Para aumentar la densidad del

electrodo, puede haber poros en parte de la lámina metálica.

El material activo del electrodo se clasifica, en líneas generales, en un material activo de electrodo positivo y un material activo de electrodo negativo. El polvo de grafeno de la presente invención puede utilizarse para el material activo de electrodo positivo y el material activo de electrodo negativo. El material activo del electrodo positivo no está particularmente limitado, y los ejemplos del material activo del electrodo positivo 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 de sistema ternario en el que una parte de cobalto está sustituido con níquel y manganeso ( $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ) y manganato de litio de tipo espinela ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), materiales activos a base de olivino (a base de fosfato) como el fosfato de litio y hierro ( $\text{LiFePO}_4$ ), óxidos metálicos, tales como  $\text{V}_2\text{O}_5$ , compuestos metálicos tales como  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  y  $\text{NbSe}_2$ , azufre elemental, y materiales de electrodo positivo orgánico. El material activo del electrodo negativo no está particularmente limitado, y los ejemplos del material activo del electrodo negativo incluyen materiales de carbono, tales como grafito natural, grafito artificial y carbono duro; compuestos de silicio en los que  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiOC}$  o similares están contenidos como un elemento constituyente básico; silicio elemental; y óxidos metálicos, tales como óxido de manganeso ( $\text{MnO}$ ) y óxido de cobalto ( $\text{CoO}$ ), que pueden ser reactivos con un ion litio en una forma de conversión.

Como agente conductor, solo se puede utilizar el polvo de grafeno de la presente invención, o se puede añadir, adicionalmente, otro agente conductor. El agente conductor que se añade adicionalmente no está particularmente limitado, y los ejemplos de los mismos incluyen negros de humo, tales como negro de horno, negro de acetona y negro de acetileno; grafitos, tales como grafito natural (grafito escamoso y similares) y grafito artificial; fibras conductoras, tales como fibras de carbono y fibras metálicas; y polvos metálicos de cobre, níquel, aluminio, plata o similares.

Como aglutinante, se puede utilizar un fluoropolímero como el fluoruro de polivinilideno (PVDF) y el politetrafluoroetileno (PTFE), o un caucho como el caucho de estireno-butadieno (SBR) y el caucho natural.

Al mezclar estos materiales activos, un agente conductor y un aglutinante, según sea necesario, con un disolvente en una cantidad adecuada, se puede preparar una pasta de electrodo para una batería de iones de litio. Además, aplicando la pasta de electrodo a un colector y secando la pasta de electrodo, se puede preparar un electrodo para una batería de iones de litio. Como el disolvente utilizado en la presente memoria, se puede utilizar N-metil pirrolidona,  $\gamma$ -butirolactona, carboximetilcelulosa, dimetilacetamida o similares, y se utiliza particularmente N-metil pirrolidona.

La técnica de mezclar una pasta de electrodo para una batería de iones de litio no está limitada, y se puede utilizar un mezclador/amasador conocido. Los ejemplos del mezclador conocido incluyen un mortero automático, un homogeneizador, un mezclador planetario, un homodisipador y un mezclador de rotación-revolución. Un mezclador planetario se puede mencionar como una técnica particularmente preferente.

Además, aplicando la pasta de electrodo a un colector y secando la pasta de electrodo, se puede preparar un electrodo para una batería de iones de litio. El procedimiento para aplicar la pasta de electrodo a un colector no está particularmente limitado, y la pasta de electrodo se puede aplicar utilizando un aplicador de tipo "baker", un aplicador de película con un micrómetro, un revestidor de barras, una cuchilla, o similar manualmente o con una máquina automática de recubrimiento.

El polvo de grafeno de la presente invención tiene un área de superficie específica y un grado de oxidación cada uno en un intervalo específico, y por lo tanto puede dispersarse favorablemente en un disolvente de pasta de electrodo. Por consiguiente, el electrodo para una batería de iones de litio de la presente invención puede mejorar la conductividad electrónica en el electrodo porque el polvo de grafeno se dispersa favorablemente en el electrodo, y se puede proporcionar un electrodo para una batería de iones de litio con un rendimiento excelente.

<Procedimiento de producción de polvo de grafeno>

El polvo de grafeno de la presente invención se puede preparar, como ejemplo, mediante un procedimiento de producción en el que el óxido de grafeno y un agente de tratamiento de superficie que tiene un grupo ácido se mezclan en un disolvente y, a continuación, el óxido de grafeno se somete a un tratamiento de reducción. Las partículas del grafeno que tienen un grado de oxidación adecuado y que contienen grupos funcionales en una gran cantidad interactúan fácilmente entre sí, y existe una tendencia a que la superficie específica se reduzca debido a la superposición del grafeno. En particular, un polvo de grafeno que tenga una proporción entre elementos de oxígeno y elementos de carbono de 0,09 o más a 0,30 o menos y una proporción de elemento nitrógeno con respecto a carbono de 0,005 o más a 0,02 o menos tiene una tendencia a disminuir el área de superficie específica. Por consiguiente, para aumentar el área de superficie específica del grafeno que tiene una proporción de oxígeno adecuada y una proporción de nitrógeno adecuada, se requiere realizar un tratamiento de exfoliación por cizallamiento, para seleccionar una técnica de reducción adecuada y para seleccionar una técnica de secado adecuada.

El procedimiento de preparación del óxido de grafeno no está particularmente limitado, y se puede utilizar un procedimiento conocido, tal como el procedimiento de Hummers. Además, se puede comprar óxido de grafeno disponible en el mercado. Como procedimiento de preparación del óxido de grafeno, a continuación se menciona un procedimiento en el caso de utilizar un procedimiento de Hummers.

5 El grafito (polvo de plomo negro) y el nitrato de sodio se colocan en ácido sulfúrico concentrado, y en la mezcla resultante, se añade gradualmente permanganato de potasio con agitación para que la temperatura no se eleve, y la mezcla resultante se agita y se hace reaccionar a una temperatura de 25°C a 50°C durante 0,2 a 5 horas. Después de eso, se añade agua de intercambio iónico a la mezcla resultante para diluir la mezcla, con lo que se obtiene una  
10 suspensión. A continuación, la suspensión se hace reaccionar a una temperatura de 80 a 100°C durante 5 a 50 minutos. Finalmente, se añaden peróxido de hidrógeno y agua desionizada, y la mezcla resultante se hace reaccionar durante 1 a 30 minutos para dar una dispersión de óxido de grafeno. La dispersión de óxido de grafeno obtenida se filtra y se lava para dar un gel de óxido de grafeno. El gel de óxido de grafeno se puede diluir y, a continuación, mezclar con un agente de tratamiento de superficie, o someter a un tratamiento de reducción. De  
15 forma alternativa, eliminando el disolvente del gel de óxido de grafeno mediante liofilización, secado por pulverización o similar, se obtiene un polvo de óxido de grafeno, y, a continuación, el polvo de óxido de grafeno se puede dispersar en un disolvente y someter a un tratamiento. Sin embargo, cuando el óxido de grafeno se seca, las partículas del óxido de grafeno se apilan unas sobre otras, y el área de superficie específica se reduce fácilmente. Por lo tanto, es preferente que el grafeno se prepare sin pasar por una etapa de secado del óxido de grafeno.

20 El grafito como materia prima del óxido de grafeno puede ser de grafito artificial y grafito natural, pero preferentemente se utiliza grafito natural. El número de malla del grafito como materia prima es, preferentemente, de 20.000 o menos y, más preferentemente, de 5.000 o menos.

25 Como ejemplo, la proporción de los reactivos es de 150 a 300 ml de ácido sulfúrico concentrado, de 2 a 8 g de nitrato de sodio, de 10 a 40 g de permanganato de potasio y de 40 a 80 g de peróxido de hidrógeno, en relación con 10 g de grafito. Cuando se añaden nitrato de sodio y permanganato de potasio, la temperatura se controla utilizando un baño de hielo. Cuando se añaden peróxido de hidrógeno y agua desionizada, la masa del agua desionizada es de 10 a 20 veces superior a la masa de peróxido de hidrógeno. Como ácido sulfúrico concentrado, se utiliza  
30 preferentemente, ácido sulfúrico concentrado que tiene un contenido de masa de 70% o más, y se utiliza, más preferentemente, ácido sulfúrico concentrado que tiene un contenido de masa de 97% o más.

El óxido de grafeno tiene una alta capacidad de dispersión, pero el óxido de grafeno en sí mismo es aislante y no se puede utilizar como agente conductor o similar. Cuando el grado de oxidación del óxido de grafeno es  
35 extremadamente alto, puede darse el caso de que la conductividad eléctrica del polvo de grafeno obtenido por reducción se deteriore. Por lo tanto, la proporción de los átomos de carbono con respecto a los átomos de oxígeno en el óxido de grafeno, que se mide por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es, preferentemente, de 0,5 o menos. En el momento de medir el óxido de grafeno mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, la medición se realiza en un estado en el que el disolvente se ha eliminado lo suficiente.

40 Además, en un caso en el que el grafito no se oxida al interior, el polvo de grafeno en forma de escamas apenas se obtiene cuando se reduce el óxido de grafeno. Por consiguiente, es deseable para el óxido de grafeno que no se detecte un pico específico para una estructura de grafito cuando el polvo de óxido de grafeno seco se mide por difracción de rayos X.

45 El grado de oxidación del óxido de grafeno se puede ajustar cambiando la cantidad de un agente oxidante que se utilizará para la reacción de oxidación del grafito. Específicamente, como las cantidades de nitrato de sodio y permanganato de potasio, que se utilizan en la reacción de oxidación, son mayores en relación con la cantidad de grafito, el grado de oxidación es mayor y, a medida que las cantidades son menores, el grado de oxidación es menor. La relación en peso de nitrato de sodio a grafito no está particularmente limitada, pero es preferentemente de 0,20 o más a 0,80 o menos, más preferentemente de 0,25 o más a 0,50 o menos y, de forma particularmente preferente de 0,275 o más a 0,425 o menos. La proporción de permanganato de potasio a grafito no está particularmente limitada, pero es, preferentemente, de 1,0 o más, más preferentemente de 1,4 o más y, de forma particularmente preferente, de 1,65 o más. Además, la proporción de permanganato de potasio con respecto a grafito es, preferentemente, de 4,0 o menos, más preferentemente de 3,0 o menos y, de forma particularmente preferente, de 2,55 o menos.

60 A continuación, el óxido de grafeno se mezcla con un agente de tratamiento de superficie que tiene un grupo ácido, es decir, un grupo hidroxilo, un grupo hidroxilo fenólico, un grupo nitro, un grupo carboxilo o un grupo carbonilo (en lo sucesivo denominado simplemente "agente de tratamiento de superficie"). El agente de tratamiento de la superficie no está limitado siempre que tenga un grupo ácido, y se puede mencionar un polímero que tiene un grupo ácido, un surfactante y un compuesto de bajo peso molecular.

65 Entre los ejemplos del polímero que tiene un grupo ácido se incluyen polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico y éter de polimetilvinilo. Como surfactante, se puede utilizar cualquiera de un surfactante catiónico, un surfactante aniónico, un surfactante no iónico, o similares. Dado que un anión o un catión en sí puede estar involucrado en una reacción

electroquímica, un surfactante no iónico que no está ionizado es adecuado desde el punto de vista de ser utilizado como material de batería. Además, desde el punto de vista de mejorar la conductividad eléctrica del grafeno, es preferente un compuesto de bajo peso molecular en comparación con un compuesto que tiene un alto peso molecular, tal como un polímero y un surfactante. Como compuesto de bajo peso molecular, es preferente un compuesto que tenga un anillo aromático desde el punto de vista de la afinidad por una superficie del grafeno.

Como el grupo ácido que posee un agente de tratamiento de superficie, es preferente un grupo hidroxilo fenólico. Entre los ejemplos del compuesto que tiene un grupo hidroxilo fenólico se incluyen fenol, nitrofenol, cresol, catecol y un compuesto que tiene una estructura en la que se sustituye una parte de fenol, nitrofenol, cresol o catecol. Entre ellos, es preferente un compuesto que tiene un grupo catecol debido a que tiene capacidad de adherencia al grafeno y capacidad de dispersión en un disolvente. El agente de tratamiento de superficie puede tener un grupo básico además de un grupo ácido, y cuando el agente de tratamiento de superficie tiene, en particular, un grupo amino, la capacidad de dispersión mejora aún más. Es particularmente preferente un compuesto que tenga tanto un grupo catecol como un grupo amino.

El óxido de grafeno y un agente de tratamiento de superficie se pueden mezclar añadiendo el agente de tratamiento de superficie en una dispersión de óxido de grafeno y agitando la mezcla resultante. Con el fin de mezclar favorablemente el óxido de grafeno con el agente de tratamiento de superficie, el óxido de grafeno y el agente de tratamiento de superficie están, preferentemente, en un estado de dispersión en una solución. En este caso, es preferente que el óxido de grafeno y el agente de tratamiento de superficie que tienen un grupo ácido se disuelvan completamente, pero parte del óxido de grafeno y el agente de tratamiento de superficie pueden dejarse como un sólido sin disolverse. Como disolvente, es preferente un disolvente polar. El disolvente no está particularmente limitado, y entre los ejemplos del disolvente se incluyen agua, etanol, metanol, 1-propanol, 2-propanol, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y  $\gamma$ -butirolactona. Al realizar la reducción en un estado en el que se mezclan el agente de tratamiento de superficie y el óxido de grafeno, se puede preparar grafeno que tiene un agente de tratamiento de superficie adherido al mismo.

En la presente invención, el procedimiento de un tratamiento de reducción para el óxido de grafeno no está limitado. En un caso de reducción por calentamiento, el dióxido de carbono se desorbe del óxido de grafeno en el momento de la reacción de reducción, y por lo tanto, existe una tendencia a que el carbono caiga fuera de la estructura del grafeno y la conductividad eléctrica disminuya. Además, en un caso en el que el óxido de grafeno se somete a reducción de calor, la reacción de reducción se produce rápidamente y se produce una exfoliación, y por lo tanto, existe una tendencia a que el área de superficie específica se vuelva extremadamente grande. Por otro lado, en la reducción por reducción química, la estructura de grafeno apenas se rompe en comparación con la reducción por calentamiento, y además la reacción de reducción ocurre moderadamente. Por lo tanto, es preferente la reducción química como técnica de reducción. Entre los ejemplos del agente reductor para la reducción química se incluyen un agente reductor orgánico y un agente reductor inorgánico, y es preferente un agente reductor inorgánico debido a la facilidad de lavado después de la reducción.

Entre los ejemplos del agente reductor orgánico se incluyen un agente reductor a base de aldehído, un agente reductor derivado de hidrazina y un agente reductor de alcohol. Entre ellos, un agente reductor de alcohol permite una reducción relativamente suave, y por lo tanto, es particularmente adecuado. Los ejemplos del agente reductor de alcohol incluyen metanol, etanol, propanol, alcohol isopropílico, butanol, alcohol bencílico, fenol, etanol amina, etilenglicol, propilenglicol y dietilenglicol.

Entre los ejemplos del agente reductor inorgánico se incluyen ditionito de sodio, ditionito de potasio, ácido fosforoso, borohidruro de sodio e hidracina. Entre ellos, el ditionito de sodio y el ditionito de potasio se utilizan adecuadamente porque son capaces de realizar la reducción mientras retienen relativamente grupos funcionales.

El procedimiento de producción del polvo de grafeno de la presente invención incluye, preferentemente, una etapa de dispersar una mezcla de un polvo de óxido de grafeno u óxido de grafeno y un agente de tratamiento de superficie en un medio de dispersión, y realizar un tratamiento de agitación con un mezclador de alta cizalladura (esta etapa se menciona como una etapa de agitación) en cualquier etapa antes del tratamiento de reducción descrito anteriormente. La etapa de agitación puede realizarse antes de la mezcla de óxido de grafeno y un agente de tratamiento de superficie, o puede realizarse al mismo tiempo que la mezcla de óxido de grafeno y un agente de tratamiento de superficie. Es decir, el óxido de grafeno y un agente de tratamiento de superficie también se pueden mezclar agitando con un mezclador de alta cizalladura. Además, la etapa de agitación se puede realizar nuevamente después de la mezcla de óxido de grafeno y un agente de tratamiento de superficie. En la etapa de agitación, al realizar la exfoliación de óxido de grafeno con un mezclador de alta cizalladura, se puede aumentar el área de superficie específica.

El medio de dispersión en la etapa de agitación no está particularmente limitado, pero se utiliza preferentemente un medio de dispersión que disuelve parcial o totalmente el óxido de grafeno. Como tal medio de dispersión, es preferente un disolvente polar, y entre los ejemplos preferentes del medio de dispersión se incluyen agua, etanol, metanol, 1-propanol, 2-propanol, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, y  $\gamma$ -butirolactona. Entre ellos, el agua tiene una afinidad y solubilidad extremadamente altas para el óxido de grafeno y

es el disolvente más preferente.

La velocidad de cizalladura en la etapa de agitación es de 10.000 por segundo a 30.000 por segundo. Cuando la velocidad de cizalladura es extremadamente baja, la exfoliación del óxido de grafeno apenas ocurre, y el área de superficie específica del polvo de grafeno finalmente purificado es baja. Por otro lado, cuando la velocidad de cizalladura es extremadamente alta, el área de superficie específica del polvo de grafeno es alta. La velocidad de cizalladura es preferentemente de 13.000 o más por segundo, y aún más preferentemente de 16.000 o más por segundo. Además, la velocidad de cizalladura es, preferentemente, de 27.000 o menos por segundo, y, más preferentemente, de 24.000 o menos por segundo. Además, el tiempo de tratamiento del tratamiento de agitación es, preferentemente, de 15 segundos a 300 segundos y, más preferentemente, de 30 segundos a 60 segundos.

Como el mezclador de alta cizalladura usado en un paso de agitación, se puede mencionar el tipo FILMIX (marca registrada) 30-30 (fabricado por PRIMIX Corporation). Este mezclador de alta cizalladura tiene un espacio de alrededor de 1 mm entre la parte giratoria y la superficie de la pared, y es capaz de aplicar una fuerza de corte alta girando la parte giratoria a alta velocidad.

El grafeno obtenido por reducción se lava adecuadamente y, a continuación, se seca para obtener un polvo de grafeno. El procedimiento de secado no está limitado, pero el grafeno se añade durante el secado y, por lo tanto, puede haber un caso en el que se reduzca el área de superficie específica. Por consiguiente, como procedimiento de secado para el grafeno, es preferente el secado al vacío, y el secado por congelación es más preferente, en comparación con el secado por calor a presión normal.

## EJEMPLOS

[Ejemplo de medición 1: medición del área de superficie específica BET]

El área de superficie específica de cada muestra se midió utilizando el Modelo HM-1210 (fabricado por Macsorb). Como principio de medición, la medición se realizó mediante un procedimiento de flujo BET (tipo de punto único, un procedimiento descrito en Z8830:2013). La condición de desgasificación se ajustó a 100°C x 180 minutos, y la presión relativa de equilibrio se ajustó a 0,29.

[Ejemplo de medición 2: medición del fotoelectrón de rayos X]

La medición del fotoelectrón de rayos X de cada muestra se realizó utilizando Quantera SXM (fabricado por Physical Electronics, Inc.). Los rayos X excitados fueron las líneas monocromáticas de Al K $\alpha$ 1 y K $\alpha$ 2 líneas (1486,6 eV), el diámetro de rayos X se estableció en 200  $\mu$ m, y el ángulo de escape del fotoelectrón se ajustó a 45°.

[Ejemplo de Medición 3: Medición Raman]

La medición de Raman se realizó utilizando Ramanor T-64000 (fabricado por Jobin Yvon S.A.S./Atago Bussan Co., Ltd.). El diámetro del haz se estableció en 100  $\mu$ m, y se utilizó un láser de ion argón (longitud de onda: 514,5 nm) como fuente de luz.

[Ejemplo de medición 4: medición de la resistividad del polvo]

La conductividad eléctrica de cada muestra se midió conformando la muestra en una pieza de prueba con forma de disco que tiene un diámetro de aproximadamente 20 mm y una densidad de 1 g/cm<sup>3</sup>, y mediante la utilización de la pieza de prueba en forma de disco, con un medidor de alta resistividad: MCP-HT450 y un medidor de baja resistividad: MCP-T610 que son fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation.

[Ejemplo de medición 5: medición del valor de rendimiento de viscosidad]

El valor del rendimiento de viscosidad se midió utilizando una pasta de electrodo obtenida mezclando 1,5 partes en peso del polvo de grafeno preparado en el siguiente ejemplo, 92 partes en peso de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como material activo de electrodo, 1,5 partes en peso de negro de acetileno como otro agente conductor, 5 partes en peso de fluoruro de polivinilideno como aglutinante y 100 partes en peso de N-metilpirrolidona como disolvente con un mezclador planetario. El valor de rendimiento de la pasta de electrodo se midió utilizando un viscosímetro (fabricado por RHEOTECH, número de modelo RC20). La viscosidad se midió utilizando una placa cónica (C25-2) como sonda en 30 etapas a una velocidad de cizalladura de 0 a 500 por segundo en una condición de temperatura de 25°C al aumentar la velocidad de cizalladura en las etapas. La velocidad de cizalladura y la tensión de corte se representaron en la gráfica de Casson, y el valor del rendimiento se calculó a partir de la intersección.

[Ejemplo de medición 6: evaluación del rendimiento de la batería]

La capacidad de descarga se midió de la siguiente manera, excepto que se describa lo contrario. La pasta de electrodo preparada por el procedimiento descrito en el ejemplo de medición 5 se aplicó a una lámina de aluminio

(con un grosor de 18  $\mu\text{m}$ ) utilizando una cuchilla “doctor blade” (300  $\mu\text{m}$ ), y someter a secado a 80°C durante 15 minutos. A continuación, la lámina de aluminio con la pasta de electrodo se sometió a secado al vacío para dar una placa de electrodo. Al utilizar una pieza que tenía un diámetro de 15,9 mm recortada de la placa de electrodo preparada como electrodo positivo, una pieza que tenía un diámetro de 16,1 mm y un grosor de 0,2 mm recortada de la lámina de litio como electrodo negativo, una pieza que tenía un diámetro de 17 mm recortado de Celgard # 2400 (fabricado por Celgard, LLC.) como separador, y un disolvente de carbonato de etileno: carbonato de dietilo = 7:3 que contenía  $\text{LiPF}_6$  1M como solución electrolítica, se preparó una batería tipo moneda de 2042 y se realizó una evaluación electroquímica. La medición de carga y descarga se realizó 3 veces cada una a una velocidad de 0,1 C, 1 C y 5 C en este orden, 9 veces en total, con un límite de voltaje superior de 4,3 V y un límite de voltaje inferior de 3,0 V, y la capacidad en el momento de la tercera descarga a una velocidad de 5 C se definió como la capacidad de descarga.

(Ejemplo de síntesis 1)

Procedimiento de preparación de óxido de grafeno: se utilizó un polvo de grafito natural de malla 1500 (fabricado por Shanghai Yifan Graphite Co., Ltd.) como materia prima. En 10 g del polvo de grafito natural en un baño de hielo, se añadieron 220 ml de ácido sulfúrico concentrado al 98%, 5 g de nitrato de sodio y 30 g de permanganato de potasio. La mezcla resultante se agitó mecánicamente durante 1 hora y la temperatura de la mezcla se mantuvo a 20°C o menos. Esta mezcla se sacó del baño de hielo y se agitó durante 4 horas en un baño de agua a 35°C para hacer reaccionar, y, a continuación, se añadieron 500 ml de agua de intercambio iónico a la mezcla resultante para dar una suspensión. La suspensión se hizo reaccionar adicionalmente a 90°C durante 15 minutos. Finalmente, se pusieron 600 ml de agua de intercambio iónico y 50 ml de peróxido de hidrógeno en la suspensión, y la mezcla se hizo reaccionar durante 5 minutos para dar una dispersión de óxido de grafeno. La dispersión de óxido de grafeno se filtró mientras estaba caliente y los iones metálicos se lavaron con una solución diluida de ácido clorhídrico. El ácido se lavó con agua de intercambio iónico y el lavado se repitió hasta que el pH llegó a 7 para preparar un gel de óxido de grafeno. La proporción de composición de elementos de átomos de oxígeno con respecto a átomos de carbono (proporción O/C) en el gel de óxido de grafeno preparado fue de 0,53.

[Ejemplo 1]

(1) Procedimiento de preparación de polvo de grafeno: el gel de óxido de grafeno preparado en el ejemplo de síntesis 1 se diluyó con agua de intercambio iónico a una concentración de 30 mg/ml y se trató durante 30 minutos con una lavadora ultrasónica para obtener una dispersión de óxido de grafeno homogeneizada.

La dispersión de óxido de grafeno en un volumen de 20 ml se mezcló con 0,3 g de clorhidrato de dopamina y la mezcla se trató a una velocidad de rotación de 40 m/s (velocidad de cizallamiento: 20.000 por segundo) durante 60 segundos con FILMIX (marca registrada). Tipo 30-30 (fabricado por PRIMIX Corporation). Después del tratamiento, la dispersión de óxido de grafeno se diluyó a una concentración de 5 mg/ml y se pusieron 0,3 g de ditionito sódico en 20 ml de la dispersión. La mezcla resultante se hizo reaccionar a una temperatura de reacción de reducción de la temperatura ambiente (40°C) durante un tiempo de reacción de reducción de 1 hora, se filtró, se lavó con agua y se liofilizó para dar un polvo de grafeno.

(2) Propiedades y rendimiento del polvo de grafeno.

El área de superficie específica del polvo de grafeno preparado fue de 180  $\text{m}^2/\text{g}$  medido de acuerdo con los procedimientos del ejemplo de medición 1. Cuando la medición del fotoelectrón de rayos X se realizó de acuerdo con los procedimientos del ejemplo de medición 2, la proporción de composición de elementos de átomos de oxígeno a átomos de carbono (proporción O/C) fue de 0,12, y la proporción de composición de elementos de átomos de nitrógeno con respecto a átomos de carbono (proporción N/C) fue de 0,013. Cuando el polvo de grafeno preparado se midió mediante espectroscopia Raman de acuerdo con los procedimientos del ejemplo de medición 3, la proporción  $I_D/I_G$  fue de 1,55. La resistividad del polvo fue de  $4,2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  medido de acuerdo con los procedimientos del ejemplo de medición 4.

Además, el valor de rendimiento de viscosidad de la pasta de electrodo fue de 10 Pa, medido de acuerdo con los procedimientos del ejemplo de medición 5. Cuando la evaluación del rendimiento de la batería se realizó utilizando la pasta de acuerdo con los procedimientos del ejemplo de medición 6, la capacidad de descarga fue 90 mAh/g.

[Ejemplos 2 a 4]

Las condiciones de FILMIX en el momento de la agitación y/o la concentración de óxido de grafeno se cambiaron a las descritas en la tabla 1.

[Ejemplo 5]

El tratamiento se realizó de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que el agente reductor se cambió a 0,3 g de hidracina monohidrato.

[Ejemplo 6]

5 El tratamiento se realizó de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que el agente reductor se cambió a 0,3 g de borohidruro de sodio y la temperatura de la reacción de reducción se cambió a 60°C.

[Ejemplo 7]

10 El tratamiento se realizó de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que el procedimiento de secado del polvo de grafeno se cambió de liofilización a secado a vacío a 80°C durante 6 horas.

[Ejemplo comparativo 1]

15 El gel de óxido de grafeno preparado en el ejemplo de síntesis 1 se secó a 100°C durante 24 horas en un horno de calentamiento. El óxido de grafeno seco se colocó en un tubo de cuarzo lleno con una atmósfera de argón, el tubo de cuarzo se colocó rápidamente en un horno eléctrico precalentado a 1.050°C y se mantuvo durante 30 segundos en el horno. Mediante esta técnica, se obtuvo un polvo de grafeno expandido y exfoliado. El polvo de grafeno preparado se evaluó de la misma manera que en el ejemplo 1.

20 [Ejemplo comparativo 2]

25 El gel de óxido de grafeno preparado en el ejemplo de síntesis 1 se secó a 100°C durante 24 horas en un horno de calentamiento para dar un polvo de óxido de grafeno. El polvo de óxido de grafeno seco se dispersó en NMP para que fuera 30 mg/ml, y se mezclaron 100 partes en peso de la dispersión con 92 partes en peso de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  como un electrodo de material activo por un mezclador planetario. Además, en la mezcla resultante, se añadieron 1,5 partes en peso de negro de acetileno como agente conductor y 5 partes en peso de fluoruro de polivinilideno como aglutinante y se mezclaron en un mezclador planetario para obtener una pasta de electrodo. La pasta de electrodo se aplicó a una lámina de aluminio (con un grosor de 18  $\mu\text{m}$ ) utilizando una cuchilla "doctor blade" (300  $\mu\text{m}$ ), y se secó a 170°C durante 5 horas y, a continuación, se calentó a 200°C durante 20 horas en una atmósfera reductora para obtener una placa de electrodo. En las etapas de secado y calentamiento del electrodo, el óxido de grafeno se redujo al mismo tiempo y se generó un polvo de grafeno. Cuando la placa del electrodo se midió de acuerdo con los procedimientos del ejemplo de medición 6, la capacidad de descarga fue de 15 mAh/g.

35 Los componentes del electrodo se exfoliaron de la placa del electrodo, el PVDF se lavó usando NMP, el material activo del electrodo se disolvió con un ácido y el producto resultante se secó y se extrajo un polvo de grafeno. Este polvo de grafeno se evaluó de la misma manera que en el ejemplo 1.

[Ejemplo comparativo 3]

40 El gel de óxido de grafeno preparado en el ejemplo de síntesis 1 se diluyó con agua de intercambio iónico a una concentración de 5 mg/ml y se trató en un baño de ultrasonidos para dar una dispersión de óxido de grafeno homogéneamente dispersa. En 200 ml de la dispersión de óxido de grafeno, se colocaron 0,5 g de clorhidrato de dopamina y 3 g de ditionito sódico como agente reductor. La mezcla resultante se hizo reaccionar a una temperatura de reacción de reducción de 40°C durante un tiempo de reacción de reducción de 30 minutos usando un agitador mecánico. Un proceso en el que la dispersión de grafeno obtenida se filtra, el material filtrado se dispersa nuevamente en 100 ml de agua, y la dispersión se filtra se repite dos veces, y el material filtrado se lava. Después del lavado, el producto resultante se sometió a secado al vacío a 120°C durante 2 horas para dar un polvo de grafeno. El polvo de grafeno preparado se evaluó de la misma manera que en el ejemplo 1.

50 [Ejemplo comparativo 4]

El tratamiento se realizó de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el procedimiento de secado del polvo de grafeno se cambió de secado por congelación a secado a 100°C y presión normal durante 6 horas.

55 Las condiciones de preparación del polvo de grafeno en ejemplos y ejemplos comparativos, tal como se describió anteriormente, y diversos resultados de evaluación del grafeno obtenido se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Preparación de dispersión de óxido de grafeno		Etapa de agitación				Etapa de reducción				Evaluación de grafeno						
	Diluyente	Concentración de óxido de grafeno	Volumen	Dispersante	Condiciones de agitación	Concentración de óxido de grafeno	Agente reductor	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Etapa de secado	Área de superficie (m <sup>2</sup> /g)	Proporción O/C	Proporción N/C	ID/OG de Raman	Resistividad del polvo (Ωxcm)	Capacidad de descarga (mAh/g)	Valor de rendimiento
Ejemplo 1	Agua de intercambio de iones	30 mg/ml	20 ml	Clorhidrato de dopamina 0,3 g	FLMIX Velocidad rotacional 40 m/s Tiempo de tratamiento 60 s	5 mg/ml	Ditionito de sodio 0,3 g	40°C	1 hora	Liofilización	180	0,12	0,013	1,55	0,042	90	10 Pa
Ejemplo 2	Agua de intercambio de iones	30 mg/ml	20 ml	Clorhidrato de dopamina 0,3 g	FLMIX Velocidad rotacional 40 m/s Tiempo de tratamiento 30 s	5 mg/ml	Ditionito de sodio 0,3 g	40°C	1 hora	Liofilización	158	0,12	0,013	1,54	0,043	87	8 Pa
Ejemplo 3	Agua de intercambio de iones	30 mg/ml	20 ml	Clorhidrato de dopamina 0,3 g	FLMIX Velocidad rotacional 40 m/s Tiempo de tratamiento 60 s	5 mg/ml	Ditionito de sodio 0,3 g	40°C	1 hora	Liofilización	135	0,12	0,013	1,55	0,042	88	7 Pa
Ejemplo 4	Agua de intercambio de iones	10 mg/ml	20 ml	Clorhidrato de dopamina 0,1 g	FLMIX Velocidad rotacional 40 m/s Tiempo de tratamiento 60 s	5 mg/ml	Ditionito de sodio 0,3 g	40°C	1 hora	Liofilización	114	0,12	0,013	1,54	0,045	85	7 Pa
Ejemplo 5	Agua de intercambio de iones	30 mg/ml	20 ml	Clorhidrato de dopamina 0,3 g	FLMIX Velocidad rotacional 40 m/s Tiempo de tratamiento 60 s	5 mg/ml	Hidracina monohidrato 0,3 g	40°C	1 hora	Liofilización	176	0,10	0,012	1,41	0,034	82	8 Pa
Ejemplo 6	Agua de intercambio de iones	30 mg/ml	20 ml	Clorhidrato de dopamina 0,3 g	FLMIX Velocidad rotacional 40 m/s Tiempo de tratamiento 60 s	5 mg/ml	Borohidruro de sodio 0,3 g	60°C	1 hora	Liofilización	172	0,13	0,011	1,79	0,046	83	7 Pa
Ejemplo 7	Agua de intercambio de iones (dilución tras el secado)	30 mg/ml	20 ml	Clorhidrato de dopamina 0,3 g	FLMIX Velocidad rotacional 40 m/s Tiempo de tratamiento 60 s	5 mg/ml	Ditionito de sodio 0,3 g	40°C	1 hora	Liofilización	90	0,12	0,07	1,21	0,038	74	5 Pa

	Preparación de dispersión de óxido de grafeno		Etapa de agitación			Etapa de reducción				Etapa de secado	Etapa de secado					
	Diluyente	Concentración de óxido de grafeno	Volumen	Dispersante	Condiciones de agitación	Concentración de óxido de grafeno	Agente reductor	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción		Área de superficie (m <sup>2</sup> /g)	Proporción O/C	Proporción N/C	ID/OG de Raman	Resistividad del polvo (Ωcm)	Capacidad de descarga (mAh/g)
Ejemplo 1	Agua de intercambio de iones	30 mg/ml	20 ml	Clorhidrato de dopamina 0,3 g	FILMIX Velocidad rotacional 40 m/s Tiempo de tratamiento 60 s	5 mg/ml	Ditionito de sodio 0,3 g	40°C	1 hora	106	0,12	0,015	1,52	0,041	76	7 Pa
Ejemplo comparativo 1		Polvo seco		-		-	Reducción por expansión térmica			1500	0,07	0	0,81	0,21	12	56 Pa
Ejemplo comparativo 2		NMP		-		-	Reducción por calentamiento			450	0,07	0	0,82	0,23	15	42 Pa
Ejemplo comparativo 3	Agua de intercambio iónico	5 mg/ml	200 ml	Clorhidrato de dopamina 0,5 g	Agitación con agitador	5 mg/ml	Ditionito de sodio 3 g	40°C	30 min	68	0,12	0,011	1,45	0,043	31	7 Pa
Ejemplo comparativo 4	Agua de intercambio iónico	30 mg/ml	20 ml	Clorhidrato de dopamina 0,5 g	FILMIX Velocidad Rotacional 40 m/s tiempo de tratamiento 60 s	5 mg/ml	Ditionito de sodio 0,3 g	40°C	1 hora	42	0,12	0,013	1,43	0,042	21	6 Pa

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Polvo de grafeno, que tiene un área de superficie específica de  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  o más a  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  o menos, según lo medido mediante la medición BET, y una proporción de elementos de oxígeno con respecto a carbono (proporción O/C) de 0,09 o más a 0,30 o menos, según lo medido por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.
- 10 2. Polvo de grafeno, según la reivindicación 1, en el que una proporción entre los elementos de nitrógeno con respecto a carbono (proporción N/C) medida por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es de 0,005 o más a 0,02 o menos.
- 15 3. Polvo de grafeno, según la reivindicación 1 o 2, en el que una proporción entre la intensidad pico  $I_D$  y la intensidad pico  $I_G$  (proporción  $I_D/I_G$ ) medida por espectroscopia Raman es de 1 o más a 2 o menos.
4. Polvo de grafeno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene una resistividad del polvo de  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  o más a  $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  o menos.
5. Pasta de electrodo para una batería de iones de litio, que comprende: el polvo de grafeno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, un material de electrodo activo y un aglutinante.
- 20 6. Electrodo para una batería de iones de litio, que comprende el polvo de grafeno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.