

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 601 130**

(21) Número de solicitud: 201690059

(51) Int. Cl.:

C01B 32/225 (2007.01)

C01B 32/182 (2007.01)

H01G 11/22 (2013.01)

(12)

PATENTE DE INVENCIÓN

B1

(22) Fecha de presentación:

27.02.2015

(30) Prioridad:

09.09.2014 WO 14073838 JP

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

14.02.2017

(88) Fecha de publicación diferida del informe sobre el
estado de la técnica:

06.03.2017

Fecha de concesión:

18.09.2017

(45) Fecha de publicación de la concesión:

25.09.2017

(73) Titular/es:

GRAPHENE PLATFORM CORPORATION (100.0%)
1-15-1, Ebisu-Minami, Shibuya-ku
150-0022 TOKIO JP

(72) Inventor/es:

**HASEGAWA, Shoji y
KAMIYA, Nagisa**

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

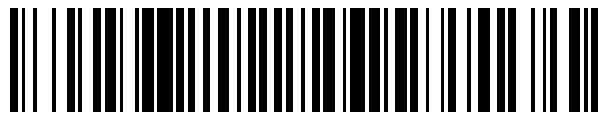
(54) Título: **MATERIAL A BASE DE CARBONO EN FORMA DE GRAFITO QUE ES ÚTIL COMO
PRECURSOR DE GRAFENO Y MÉTODO PARA PRODUCIRLO**

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

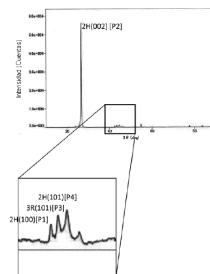
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 601 130**

(21) Número de solicitud: 201690059

Fig. 5



(57) Resumen:

Material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno. Usando este material, el grafeno se exfolia fácilmente y se puede obtener fácilmente una dispersión altamente concentrada de grafeno. El material a base de carbono en forma de grafito es un material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno donde la proporción (3R) basada en un método de difracción de rayos X, que se define en la siguiente Ecuación 1 es del 31% o más:

$$\text{Proporción (3R)} = P3/(P3+P4) \times 100 \text{ Ecuación 1}$$

donde

P3 es un pico de intensidad de un plano (101) de la capa de grafito romboédrico (3R) en base al método de difracción de rayos X, y

P4 es un pico de intensidad de un plano (101) de la capa de grafito hexagonal (2H) en base al método de difracción de rayos X.

PRECURSOR DE GRAFENO QUE COMPRENDE UN MATERIAL DE CARBONO
BASADO EN GRAFITO Y MÉTODO PARA PRODUCIRLO

DESCRIPCIÓN

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno que hace posible obtener grafeno por un método simple, así como un método para producir el mismo.

10 **Antecedentes del arte**

En los últimos años, se ha estudiado el uso de diversos nanomateriales con propósitos de reducción del tamaño y del peso en diversos objetos. En particular, debido a los problemas ambientales o de recursos, los materiales de carbono tales como el grafeno, CNT (nanotubos de carbono, por las iniciales en inglés de *Carbon NanoTube*) y

15 fullereno han atraído la atención como nanomateriales no metálicos.

Por ejemplo, aunque el negro de humo se ha utilizado como auxiliar conductor para baterías de iones de litio y otros artículos similares, en los últimos años se han estudiado las nanofibras de carbono VGCF (marca comercial registrada) que fabrica Showa Denko K.K., etc. Para asegurar adicionalmente la conductividad (Literatura de

20 Patentes 1).

Entre ellos, el grafeno es superior a otros materiales de carbono en cuanto a la productividad masiva, facilidad de manejo, etc., así como su rendimiento, y en diversos campos se han generado expectativas sobre el grafeno.

Para obtener grafeno de alta calidad que tenga, por ejemplo, menos capas de grafito,

25 se ha estudiado un método que establece el siguiente procedimiento: aplicar débiles ondas ultrasónicas al grafito natural en un solvente (NMP) durante un tiempo prolongado (7-10 horas), eliminar los aglomerados de gran tamaño que se depositan sobre el fondo, y luego centrifugar el sobrenadante para concentrarlo, para obtener de esa manera una dispersión de grafeno en la cual el 20% o más de los copos de una

30 única capa, 40% o más de los copos de capas dobles o triples, y menos del 40% de los copos de 10 capas o más de un material de grafito se dispersan en aproximadamente 0,5 g/L (Literatura de Patentes 2).

Lista de Citas

Literatura de Patentes

- PTL 1: JP-A-2013-77475 (Párrafo 0023)
- 5 PTL 2: WO 2014/064432 (líneas 4-9 en la página 19)
- ### **Literatura que no es de Patentes**
- NPL 1: Structural Change of Graphite with Griding; autores: Michio INAGAKI, Hisae MUGISHIMA, y Kenji HOSOKAWA; 1 de febrero, 1973 (Recibido)
- NPL 2: Changes of Probabilities P1, PABA, PABC with Heat Treatment of Carbons; 10 autores: Tokiti NODA, Masaaki IWATSUKI, y Michio INAGAKI; 16 de septiembre, 1966 (Recibido)
- NPL 3: Spectroscopic and X-ray diffraction studies on fluid deposited rhombohedral graphite from the Eastern Ghats Mobile Belt, India; G. Parthasarathy, Current Science, Vol. 90, No. 7, 10 de abril, 2006
- 15 NPL 4: Classification of solid carbon materials and their structural characteristics; Nagoya Institute of Technology; Shinji KAWASAKI

Síntesis de la invención

Problema Técnico

Sin embargo, aún cuando el material de grafito (20% o más de los copos de una única 20 capa, 40% o más de los copos de capas dobles o triples, y menos del 40% de los copos de 10 capas o más) que se obtiene por el método divulgado en la Literatura de Patentes 2 se mezcla en un solvente, la cantidad de grafeno dispersa en el solvente es pequeña, y solo se ha podido obtener una dispersión de grafeno diluida. Además, aunque se considera que se recoge y concentra un sobrenadante, en los tratamientos 25 se demora un tiempo prolongado para repetir los pasos de recolección y concentración del sobrenadante, y existe el problema de la menor eficiencia de producción de la dispersión de grafeno. Como se divulga en la Literatura de Patentes 2, aún al someter al grafito natural a un tratamiento ultrasónico durante un tiempo prolongado, solo se exfolian partes débiles de la superficie, otras partes grandes no contribuyen a la 30 exfoliación, y el que la cantidad de grafeno exfoliado sea pequeña se considera un problema.

La invención se dirige especialmente a solucionar dichos puntos problemáticos, y

provee un material a base de carbono en forma de grafito, a partir del cual el grafeno se exfolia fácilmente llevando a cabo tratamientos predeterminados sobre el grafito natural, y que hace posible dispersar el grafeno en una alta concentración o en alto grado, constituyendo un precursor de grafeno. Por lo tanto, un objeto de la invención consiste 5 en proveer un material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno con dichas características, así como un método para producir el mismo.

Solución al problema

Para resolver los problemas descritos anteriormente, el material a base de carbono en 10 forma de grafito que es útil como precursor de grafeno de la invención se caracteriza por tener una capa de grafito romboédrico (3R) y una capa de grafito hexagonal (2H), donde la proporción (3R) entre la capa de grafito romboédrico (3R) y la capa de grafito hexagonal (2H), medida por un método de difracción de rayos X, que se define en la siguiente Ecuación 1 es del 31% o más:

15 Proporción (3R) = $P3/(P3+P4) \times 100$ Ecuación 1

donde

P3 es un pico de intensidad de un plano (101) de la capa de grafito romboédrico (3R) en base al método de difracción de rayos X, y

20 P4 es un pico de intensidad de un plano (101) de la capa de grafito hexagonal (2H) en base al método de difracción de rayos X.

De acuerdo con dicha forma de realización, como allí se incluye una abundante la capa 25 de grafito romboédrico (3R) desde la cual se exfolia fácilmente una capa, se puede obtener un material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno, desde el cual se exfolia fácilmente el grafeno, y que hace posible dispersar el grafeno en una alta concentración o en gran medida.

El material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno de la invención se caracteriza porque la proporción (3R) es del 40% o mayor.

De acuerdo con dicha forma de realización, con la condición de que la proporción (3R) 30 sea del 40% o más, se puede obtener fácilmente un material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno del cual el grafeno se exfolia más fácilmente, en comparación con los casos donde la proporción (3R) es del 31% o mayor y menor del 40%.

En otra forma de realización, el material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno de la invención se caracteriza porque la proporción (3R) es del 50% o mayor.

De acuerdo con dicha forma de realización, con la condición de que la proporción (3R) 5 sea del 50% o mayor, se puede obtener fácilmente un material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno del cual el grafeno se exfolia más fácilmente, en comparación con los casos donde la proporción (3R) es del 40% o más y menor del 50%.

El material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno 10 de la invención se caracteriza porque la proporción entre las intensidades P1/P2 de la capa de grafito hexagonal (2H) es de 0,01 o más según el método de difracción de rayos X, donde

P1 es un pico de intensidad de un plano (100) de la capa de grafito hexagonal (2H) en base al método de difracción de rayos X, y

15 P2 es un pico de intensidad de un plano (002) de la capa de grafito hexagonal (2H) en base al método de difracción de rayos X.

De acuerdo con dicha forma de realización, cuando la proporción entre las intensidades P1/P2 de la capa de grafito hexagonal (2H) es de 0,01 o más, el desorden de la 20 orientación de la estructura cristalina del material de carbono será mayor, el grafeno se exfoliará fácilmente, y el material a base de carbono en forma de grafito se puede usar más eficazmente como precursor.

El material a base de carbono en forma de grafito descrito anteriormente que es útil 25 como precursor de grafeno se caracteriza porque el material a base de carbono en forma de grafito se produce llevando a cabo un tratamiento basado en procesos impulsados por ondas de radio y un tratamiento basado en fuerzas físicas en el vacío o al aire.

De acuerdo con dicha forma de realización, al combinar un tratamiento basado en un 30 proceso impulsado por ondas de radio como microondas, ondas con longitudes de onda del orden de milímetros, plasma, calentamiento por inducción electromagnética (IH), campos magnéticos u otros similares, y un tratamiento basado en una fuerza física ejercida por un molino de bolas, molino de chorros, fuerza centrífuga, condiciones supercríticas u otras condiciones similares, sobre un material de grafito natural en el

vacío o al aire, se obtiene un material a base de carbono en forma de grafito que incluye más capas de grafito romboédrico (3R). Además, como los tratamientos se llevan a cabo al vacío o al aire, los tratamientos posteriores son simples.

Un método para producir un material a base de carbono en forma de grafito que es útil 5 como precursor de grafeno de la invención se caracteriza porque incluye: llevar a cabo un tratamiento basado en procesos impulsados por ondas de radio y un tratamiento basado en fuerzas físicas sobre un material de grafito natural en el vacío o al aire.

De acuerdo con dicha forma de realización, al combinar un tratamiento basado en un proceso impulsado por ondas de radio, por microondas, ondas con longitudes de onda 10 del orden de milímetros, plasma, calentamiento por inducción electromagnética (IH), campos magnéticos u otros similares, y un tratamiento basado en una fuerza física ejercida por un molino de bolas, un molino de chorros, una fuerza centrífuga, condiciones supercríticas u otros medios similares, se puede obtener en un corto tiempo un material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de 15 grafeno, que se separa más fácilmente para dar grafeno, en comparación con el uso de cualquiera de los tratamientos.

Un método para producir un material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno de la invención se caracteriza porque el material de grafito natural descrito anteriormente tiene por lo menos una capa de grafito hexagonal (2H), y 20 una proporción entre las intensidades P1/P2 de la capa de grafito hexagonal (2H) en base al método de difracción de rayos X que es menor de 0,01, donde P1 es un pico de intensidad de un plano (100) de la capa de grafito hexagonal (2H) en base al método de difracción de rayos X, y P2 es un pico de intensidad de un plano (002) de la capa de grafito hexagonal (2H) en 25 base al método de difracción de rayos X.

De acuerdo con dicha forma de realización, el material de carbono se puede producir a partir de un grafito natural que se puede obtener fácilmente donde el desorden de la orientación de la estructura cristalina de material de carbono es menor y generalizada. El material a base de carbono en forma de grafito de la invención se caracteriza por 30 tener una capa de grafito romboédrico (3R) y una capa de grafito hexagonal (2H), donde la proporción (3R) entre la capa de grafito romboédrico (3R) y la capa de grafito hexagonal (2H), medida por un método de difracción de rayos X, que se define en la

siguiente Ecuación 1 es de 31% o más:

$$\text{Proporción (3R)} = P3/(P3+P4) \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

donde

P3 es un pico de intensidad de un plano (101) de la capa de grafito romboédrico (3R)

5 en base al método de difracción de rayos X, y

P4 es un pico de intensidad de un plano (101) de la capa de grafito hexagonal (2H) en base al método de difracción de rayos X.

De acuerdo con dicha forma de realización, se puede obtener una abundante capa de grafito romboédrico (3R) que se exfolia fácilmente en capas.

10 Otros aspectos adicionales son los siguientes:

Una dispersión de grafeno que se caracteriza porque la dispersión de grafeno se obtiene llevando a cabo un tratamiento basado en procesos impulsados por ondas de radio y un tratamiento basado en fuerzas físicas aplicadas sobre el material a base de carbono en forma de grafito descrito anteriormente que es útil como precursor de

15 grafeno en un líquido.

De acuerdo con esta forma de realización, en un líquido tal como un solvente, el calor actúa sobre el material a base de carbono en forma de grafito debido a la fuerza que imponen las ondas de radio en forma de microondas, ondas con longitudes de onda del orden de milímetros, plasma, calentamiento por inducción electromagnética (IH),

20 campos magnéticos u otros similares, y adicionalmente se aplica sobre los mismos una fuerza física usando un molino de bolas, un molino de chorros, una fuerza centrífuga, condiciones supercríticas u otros medios similares. Por lo tanto, al combinar el tratamiento basado en procesos impulsados por ondas de radio y el tratamiento basado en fuerzas físicas, se exfolia fácilmente una gran cantidad de grafeno en un corto

25 tiempo, es menor la cantidad de material a base de carbono en forma de grafito desde el cual no se exfolia el grafeno y que permanece en el líquido, por ejemplo un solvente, y el grafeno se encuentra altamente disperso en dicha solución. Por lo tanto, se puede dispersar una gran cantidad de grafeno en un líquido tal como un solvente, y se obtiene una dispersión concentrada de grafeno.

30 La dispersión de grafeno se caracteriza por contener por lo menos 0,01 o más partes en peso de grafeno.

De acuerdo con esta forma de realización, cuando hay presente por lo menos 0,01 o

más partes en peso de grafeno, el grafeno tiene una alta dispersabilidad, y por lo tanto, se pueden ejercer suficientemente las funciones que se obtienen con las dispersiones del grafeno.

Un material compuesto de grafeno se caracteriza porque el material compuesto de grafeno se obtiene mezclando el material a base de carbono en forma de grafito descrito anteriormente que es útil como precursor de grafeno o la dispersión de grafeno descrita anteriormente con un material compuesto de base, seguido del amasado mientras se aplica una fuerza de cizalla.

De acuerdo con esta forma de realización, el material a base de carbono en forma de grafito descrito anteriormente o la dispersión de grafeno descrita anteriormente y el material compuesto de base se amasan mientras se les aplica una fuerza de cizalla, y por lo tanto, el grafeno se exfolia fácilmente del mismo, y el grafeno exfoliado se encuentra altamente disperso. Por lo tanto, se obtiene un material compuesto de grafeno, que puede dispersar una gran cantidad de grafeno en un material compuesto de base tal como: monómeros, polímeros, otros materiales de carbono, cerámicas, madera, cementos, o metales.

El material compuesto de grafeno se caracteriza porque en el amasado del precursor de grafeno o la dispersión de grafeno con el material compuesto de base se utiliza un compatibilizante.

De acuerdo con esta forma de realización, debido a los efectos del compatibilizante, el grafeno se exfolia más fácilmente.

La dispersión de grafeno se caracteriza porque, cuando 0,1 parte en peso del material a base de carbono en forma de grafito descrito anteriormente que es útil como precursor de grafeno se mezcla con N-metilpirrolidona (NMP), y a la mezcla resultante se le aplica una onda ultrasónica con una potencia de 100 W y con una frecuencia de 20 kHz durante 3 horas para dispersar el grafeno, donde se expone un 50% o más de la cantidad total de grafeno que tiene 10 capas o menos y precursores de grafeno.

De acuerdo con esta forma de realización, solo al llevar a cabo los tratamientos descritos anteriormente se puede obtener una 0,1 parte en peso del material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno, en forma de una dispersión de grafeno en la cual el grafeno está disperso en una alta concentración o en gran medida, de manera tal que la cantidad de grafeno que tiene 10 capas o menos sea

el 50% o más con relación a la cantidad total de grafeno y precursores de grafeno.

Un material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno se caracteriza porque el material a base de carbono en forma de grafito se puede utilizar amasando un material compuesto de base.

- 5 De acuerdo con esta forma de realización, se aplica una fuerza de cizalla sobre el material a base de carbono en forma de grafito amasándolo, y de esa manera, exfoliando el grafeno fácilmente del mismo, y consiguiendo que el grafeno exfoliado se encuentre altamente disperso. Por lo tanto, se obtiene un material compuesto de grafeno, que puede dispersar una gran cantidad de grafeno en un material compuesto de base tal como: monómeros, polímeros, otros materiales de carbono, cerámicas, madera, cementos, o metales.
- 10

El grafeno en el material compuesto de base se caracteriza porque el materiales compuestos de base una resina.

De acuerdo con esta forma de realización, se puede obtener un artículo moldeado en

- 15 resina con un alto grado de dispersión del grafeno. Por ejemplo, se puede obtener un artículo moldeado en resina con un excelente módulo elástico.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una figura que muestra la estructura cristalina del grafito, donde (a) se refiere a la estructura cristalina de los cristales hexagonales, y (b) se refiere a la

- 20 estructura cristalina de los cristales romboédricos.

La Figura 2 es un diagrama que muestra un perfil de difracción de rayos X del grafito natural.

La Figura 3 es un diagrama que ilustra un aparato A de producción en el cual se utiliza un molino de chorros y plasma del Ejemplo 1.

- 25 La Figura 4 es una figura que ilustra un aparato B de producción en el cual se utiliza un molino de bolas y un magnetrón del Ejemplo 1, donde (a) es un diagrama que ilustra un estado pulverizado, y (b) es un diagrama que ilustra un estado donde se recogen materiales a base de carbono en forma de grafito (precursores).

- 30 La Figura 5 es un diagrama que muestra un perfil de difracción de rayos X de un material a base de carbono en forma de grafito de la Muestra 5 que se produjo utilizando el aparato productor B de acuerdo con el Ejemplo 1.

La Figura 6 es un diagrama que muestra un perfil de difracción de rayos X de un

material a base de carbono en forma de grafito de la Muestra 6 que se produjo utilizando el aparato productor A de acuerdo con el Ejemplo 1.

La Figura 7 es un diagrama que muestra un perfil de difracción de rayos X de un material a base de carbono en forma de grafito de la Muestra 1 que indica un ejemplo 5 comparativo.

La Figura 8 es un diagrama que muestra un aparato para producir una dispersión usando un material a base de carbono en forma de grafito como precursor.

La Figura 9 es un diagrama que muestra los estados de dispersión de las dispersiones que se produjeron utilizando los materiales a base de carbono en forma de grafito de la 10 Muestra 1 que indica un ejemplo comparativo, y la Muestra 5 que se produjo utilizando el aparato productor B del Ejemplo 1.

La Figura 10 es una imagen de TEM de un material a base de carbono en forma de grafito (grafeno) disperso en una dispersión.

La Figura 11 es una figura que muestra la distribución de estados de un material a base 15 de carbono en forma de grafito dispersa en una dispersión que se produjo usando un material a base de carbono en forma de grafito (precursor) de la Muestra 5, donde (a) es un diagrama que muestra una distribución de tamaños normal, mientras que (b) es un diagrama que muestra la distribución del número de capas.

La Figura 12 es una figura que muestra el estado de la distribución de un material a 20 base de carbono en forma de grafito dispersa en una dispersión que se produjo usando un material a base de carbono en forma de grafito de la Muestra 1 que indica que el ejemplo comparativo, donde (a) es un diagrama muestra una distribución de tamaños normal, y (b) es un diagrama que muestra la distribución del número de capas.

La Figura 13 es un diagrama que muestra las distribuciones del número de capas de 25 los materiales a base de carbono en forma de grafito cada uno de los cuales se ha dispersado para dar dispersiones que se produjeron usando las Muestras 1 a 7 como precursores.

La Figura 14 es un diagrama que muestra las proporciones entre el grafeno con 10 capas o menos y el contenido de cristales romboédricos dispersos en una dispersión.

30 La Figura 15 es una figura que muestra el estado de la distribución de grafito cuando se combinaron diversas condiciones para producir una dispersión usando un material a base de carbono en forma de grafito (precursor) de la Muestra 5 de acuerdo con el

Ejemplo 2, donde (a) es un diagrama que muestra la distribución en un caso en el cual se aplicó un tratamiento ultrasónico y un tratamiento con microondas, mientras que (b) es un diagrama que muestra la distribución del número de capas en un caso en el cual se realizó un tratamiento ultrasónico.

- 5 La Figura 16 es un diagrama que muestra el valor de la resistencia cuando se dispersó un material a base de carbono en forma de grafito del Ejemplo 3 en una tinta conductora.

La Figura 17 es un diagrama que muestra la resistencia a la tracción cuando se amasó un material a base de carbono en forma de grafito del Ejemplo 4 con una resina.

- 10 La Figura 18 es un diagrama que muestra la resistencia a la tracción cuando se amasó un material a base de carbono en forma de grafito del Ejemplo 5 con una resina.

La Figura 19 es un diagrama que muestra los estados de dispersión de materiales a base de carbono en forma de grafito de dispersiones para describir los estados de dispersión del Ejemplo 5 suplementario, donde (a) es un estado de dispersión de la

- 15 Muestra 12, y (b) es un estado de dispersión de la Muestra 2.

Descripción de las formas de realización

La invención se enfoca en la estructura cristalina del grafito, y, en primer término, se explicarán asuntos relativos a la estructura cristalina. Ya se sabía que el grafito natural se clasifica en tres tipos de estructuras cristalinas, es decir cristales hexagonales,

- 20 cristales romboédricos y cristales desordenados, dependiendo de la manera en que se superponen las capas. Como se muestra en la Figura 1, los cristales hexagonales tienen una estructura cristalina en la cual las capas están dispuestas en el orden ABABAB..., mientras que los cristales romboédricos tienen una estructura cristalina en la cual las capas están dispuestas en el orden de ABCABCABC...

- 25 En el grafito natural, casi no hay cristales romboédricos en la etapa en que se excava el grafito natural. Sin embargo, en general en los materiales naturales a base de carbono en forma de grafito existe aproximadamente un 14% de cristales romboédricos debido a la pulverización u otros procesos similares que se llevan a cabo en la etapa de purificación. Además, ya se sabía que la proporción entre cristales romboédricos 30 converge a aproximadamente 30% aún cuando durante la purificación se lleve a cabo una pulverización durante un tiempo prolongado (Literatura que no es de Patentes 1 y 2).

Además, un método en el cual el grafito se expande por calentamiento, en vez de hacerlo con fuerzas físicas tales como la pulverización, para dividir de esa manera al grafito en copos. Sin embargo, aún cuando el grafito se trata con una temperatura de 1600 K (aproximadamente 1.300°C), la proporción entre cristales romboédricos es de 5 aproximadamente 25% (Literatura que no es de Patentes 3). Además, la proporción es de hasta aproximadamente 30% aún cuando se aplique al mismo una temperatura extremadamente alta de 3000°C (Literatura que no es de Patentes 2).

Por lo tanto, aunque es posible aumentar la proporción entre cristales romboédricos tratando grafito natural con fuerzas físicas o calor, el límite superior es de 10 aproximadamente 30%.

Los cristales hexagonales (2H), que el grafito natural incluye en gran cantidad, son muy estables, y la Ecuación 3 muestra la fuerza de van der Waals entre sus capas de grafeno (Literatura de Patentes 2). Al aplicar una energía que supera esta fuerza, el grafeno se exfolia. La energía necesaria para la exfoliación es inversamente 15 proporcional al cubo del espesor. Por lo tanto, en un estado de gran grosor donde se superponen numerosas capas, el grafeno es exfoliado por una débil fuerza física por ejemplo por ondas ultrasónicas muy débiles. Sin embargo, en un caso en el cual el grafeno se exfolia de un grafito algo delgado, es necesario aplicar una energía muy grande. En otras palabras, aún si el grafito se trata durante un tiempo prolongado, solo 20 se exfolian partes débiles de la superficie, y las partes grandes quedan sin exfoliar.

$$F_{vdw} = H \cdot A / (6\pi \cdot t^3) \quad \text{Ecuación 3}$$

F_{vdw}: fuerza de van der Waals

H: Constante de Hamaker

A: Área superficial del grafito o el grafeno

25 t: Espesor del grafito o el grafeno

Los inventores de la presente tuvieron éxito al aumentar la proporción entre cristales romboédricos (3R) hasta un 30% o más llevando a cabo tratamientos predeterminados sobre el grafito natural, como se muestra más adelante, que anteriormente solo se había conseguido aumentar hasta aproximadamente 30% usando tratamientos de 30 pulverización o calentamiento hasta temperaturas extremadamente altas. Los siguientes descubrimientos se realizaron como resultado de experimentos y estudios. Es decir, cuando el contenido de cristales romboédricos (3R) en un material a base de

- carbono en forma de grafito es mayor, en particular cuando el contenido es del 31% o más, el grafeno tiende a exfoliarse fácilmente al utilizar uno de dichos materiales a base de carbono en forma de grafito como precursor, para obtener fácilmente de esa manera una dispersión de grafeno altamente concentrada y dispersa u otra cosa similares.
- 5 Debido a esta razón, se considera que, cuando se aplica una fuerza de cizalla u otra similar a los cristales romboédricos (3R), ocurre una deformación entre las capas, es decir la deformación en toda la estructura del grafito se hace grande, y el grafeno se exfolia fácilmente, independientemente de la fuerza de van der Waals. Por lo tanto, en la invención, un material a base de carbono en forma de grafito desde el cual se exfolia el grafeno fácilmente al llevar a cabo tratamientos predeterminados sobre el grafito natural, y que hace posible dispersar al grafeno en una alta concentración o en gran medida, se denomina un precursor de grafeno. De aquí en adelante, en los siguientes ejemplos se describirán en dicho orden: un método para producir un precursor de grafeno con tratamientos predeterminados, una estructura cristalina del precursor de grafeno, y una dispersión de grafeno en la que se utiliza el precursor de grafeno.
- 10 Aquí, en la memoria descriptiva, "grafeno" se refiere a grafeno del tipo en copos o en hojas que es un cristal de un tamaño medio de 100 nm o más pero que no es un cristal fino de un tamaño medio de entre varios nanómetros y decenas de nanómetros, y que tiene 10 capas o menos.
- 15 20 Adicionalmente, como el grafeno es un cristal con un tamaño medio de 100 nm o más, cuando el grafito artificial y el negro de humo, que son materiales de carbono amorfos (microcristalinos) diferentes del grafito natural, se tratan de manera pareja, no se puede obtener grafeno (Literatura que no es de Patentes 4).
- Además, en la memoria descriptiva, un material compuesto de grafeno se refiere a un
- 25 material compuesto que se produce usando el material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno de acuerdo con la invención, es decir un material a base de carbono en forma de grafito con una Proporción (3R) de 31% o más (por ejemplo en las Muestras 2-7 del Ejemplo 1, las Muestras 21, ... del Ejemplo 5 descrito más adelante).
- 30 35 De aquí en adelante, se describirán ejemplos para llevar a cabo el material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno de acuerdo con la invención, así como el método para producir el mismo.

Ejemplo 1

Referente a la producción de un material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno

Se explicará un método para obtener un material a base de carbono en forma de grafito

5 que es útil como precursor de grafeno usando un aparato A de producción en el cual se utiliza un molino de chorros y plasma que se muestra en la Figura 3. Como un ejemplo, el aparato productor A se refiere a un caso en el cual se aplica plasma para el tratamiento basado en procesos impulsados por ondas de radio y en el cual se utiliza el molino de chorros para el tratamiento basado en fuerzas físicas.

10 En la Figura 3, el símbolo 1 se refiere a una partícula de 5 mm o menos de un material de grafito natural (grafito en copos ACB-50 que fabrica Nippon Graphite Industries, Ltd.); el símbolo 2 se refiere a una tolva donde se almacena el material de grafito natural 1; el símbolo 3 se refiere a una boquilla Venturi que descarga el material de grafito natural 1 desde la tolva 2; el símbolo 4 se refiere a un molino de chorros que emite chorros del

15 aire bombeado por un compresor 5, y que se divide en ocho lugares, para permitir de esa manera que el material de grafito natural colisione contra el interior de una cámara en un chorro soplado; y el símbolo 7 se refiere a un generador de plasma que rocía un gas 9, por ejemplo oxígeno, argón, nitrógeno o hidrógeno, a través de una boquilla 8 desde un tanque 6 y que aplica tensión a una bobina 11, bobinada alrededor de la

20 periferia exterior de la boquilla 8, desde un suministro eléctrico de alta tensión 10, generando de esa manera un plasma en el interior de la cámara del molino de chorros 4, y se provee un generador de plasma en cada uno de los cuatro lugares en el interior de la cámara. El símbolo 13 se refiere a un caño que conecta entre sí al molino de chorros 4 y un recolector de polvo 14; el símbolo 14 se refiere al recolector de polvo, el

25 símbolo 15 se refiere a un recipiente de recolección; el símbolo 16 se refiere a un material a base de carbono en forma de grafito (precursor de grafeno); y el símbolo 17 se refiere al soplador.

A continuación, se explicará el método de producción. Las condiciones para el molino de chorros y plasma son las siguientes.

30 Las condiciones en el molino de chorros son las siguientes.

Presión: 0,5 MPa

Volumen de aire: 2,8 m³/min

Diámetro interior de la boquilla: 12 mm

Caudal: aproximadamente 410 m/s

Las condiciones para el plasma son las siguientes.

Potencia: 15 W

5 Tensión: 8 kV

Gas: Ar (pureza del 99,999 % en volumen)

Caudal del gas: 5 L/min

- Los materiales de grafito naturales 1, se cargan dentro de la cámara del molino de chorros 4 desde la boquilla Venturi 3, y se aceleran a la velocidad del sonido o una 10 velocidad mayor en el interior de la cámara, y se pulverizan por el impacto entre los materiales de grafito naturales 1 o por el impacto de los mismos contra la pared, y, simultáneamente, el plasma 12 descarga una corriente eléctrica o excita los materiales de grafito naturales 1, actuando directamente sobre los átomos (sobre sus electrones), e intensifica las deformaciones de los cristales, promoviendo de esa manera la 15 pulverización. Cuando los materiales de grafito naturales 1 se convierten en finas partículas con un determinado diámetro de partícula (entre aproximadamente 1 y 10 μm), su masa se reduce, la fuerza centrífuga se debilita, y, por lo tanto, los materiales de grafito naturales 1 son bombeados para hacerlos salir del caño 13 que está conectado al centro de la cámara.
- 20 Un gas que incluye materiales a base de carbono en forma de grafito (precursores de grafeno), que se ha hecho fluir saliendo por el caño 13 hacia el interior de un recipiente cilíndrico de la cámara del recolector de polvo 14, forma un flujo en espiral, y deja caer los materiales a base de carbono en forma de grafito 16, que colisionan con la pared interna del recipiente, cayendo en un recipiente de recolección 15 que está debajo, 25 mientras se genera una corriente de aire ascendente en el centro de la cámara debido que el recipiente tiene una parte ahusada en la parte inferior de la cámara, y al gas que se emite desde el soplador 17 (denominado efecto ciclón). De acuerdo con el aparato productor A, en este ejemplo, se utilizan aproximadamente 800 g de un precursor de grafeno proveniente de 1 kg de las materias primas, es decir los materiales de grafito 30 naturales 1. Se obtuvo un material a base de carbono en forma de grafito (precursores de grafeno) 16 (eficiencia de recuperación: aproximadamente 80%).
- A continuación, se describirá un método para obtener un material a base de carbono en

- forma de grafito que es útil como precursor de grafeno basado en el aparato productor B en el cual se utilizan un molino de bolas y microondas que se muestra en la Figura 4. Como un ejemplo, el aparato B se refiere a un caso donde se aplican microondas cuando se utiliza el tratamiento basado en procesos impulsados por ondas de radio y un molino de bolas para el tratamiento basado en fuerzas físicas.
- En la Figura 4 (a) y (b), el símbolo 20 se refiere al molino de bolas; el símbolo 21 se refiere a un generador de microondas (magnetrón); el símbolo 22 se refiere a una guía de ondas; el símbolo 23 se refiere a una admisión de microondas, el símbolo 24 se refiere a un medio; el símbolo 25 se refiere a partículas de 5 mm o menos de un material de grafito natural (grafito en copos ACB-50 que fabrica Nippon Graphite Industries, Ltd.); el símbolo 26 se refiere a un recipiente de recolección; el símbolo 27 se refiere a un filtro; y el símbolo 28 se refiere a un material a base de carbono en forma de grafito (precursores de grafeno).
- A continuación, se explicará el método de producción. Las condiciones para el molino de bolas y las microondas son las siguientes.
- Las condiciones para el molino de bolas son las siguientes.
- Velocidad de rotación: 30 rpm
- Tamaño del medio: φ5 mm
- Especie del medio: bolas de zirconia
- Tiempo de pulverización: 3 horas
- Las condiciones para el generador de microondas (magnetrón) son las siguientes.
- Potencia: 300 W
- Frecuencia: 2,45 GHz
- Método de irradiación: Intermitente
- Se cargan 1 kg de materias primas naturales de carbono en forma de grafito 25 y 800 g del medio 24 dentro de la cámara del molino de bolas 20, la cámara se cierra, y la mezcla se trata con una velocidad de rotación de 30rpm durante 3 horas. Durante el tratamiento, se irradia la cámara con microondas de manera intermitente (durante 20 segundos cada 10 minutos). Se considera que la irradiación con microondas actúa directamente sobre los átomos (electrones) de las materias primas, intensificando así las deformaciones de los cristales. Luego del tratamiento, se retiran los medios 24 usando el filtro 27, y entonces se puede recolectar un polvo de aproximadamente 10

μm de materiales a base de carbono en forma de grafito (precursores) 28 en el recipiente de recolección 26.

Referente al perfil de difracción de rayos X de los materiales a base de carbono en forma de grafito (precursores de grafeno)

- 5 Con referencia a las Figuras 5 a 7, se describirán los perfiles de difracción de rayos X y estructuras cristalinas de los materiales naturales a base de grafito (Muestras 6 y 5) que se produjeron utilizando los aparatos productores A y B, y el polvo de aproximadamente 10 μm de materiales naturales a base de grafito (Muestra 1: ejemplo comparativo) que se obtuvieron usando solo el molino de bolas del aparato productor B.
- 10 Las condiciones de la medición para el aparato de difracción de rayos X son las siguientes.

Fuente : rayos Cu K α

Velocidad de barrido: 20 ° / min

Tensión en el tubo: 40kV

- 15 Corriente en el tubo: 30mA

De acuerdo con el método de difracción de rayos X (difractómetro de rayos X multipropósito con montaje horizontal de la muestra modelo Ultima IV que fabrica Rigaku Corporation), en cada muestra se miden intensidades de pico P1, P2, P3 y P4 en los planos (100), (002) y (101) de los cristales hexagonales 2H y en el plano (101) de

- 20 los cristales romboédricos 3R. A continuación, se explicarán dichas intensidades de pico.

Aquí, en las mediciones del perfil de difracción de rayos X se han utilizado los denominados valores estandarizados en el país y el extranjero en los últimos años.

Este difractómetro de rayos X multipropósito con montaje horizontal de la muestra

- 25 modelo Ultima IV que fabrica Rigaku Corporation es un aparato que puede medir un perfil de difracción de rayos X de acuerdo con JIS R 7651:2007 "Measurement of lattice parameters and crystallite sizes of carbon materials". Además, la Proporción (3R) es la proporción entre la intensidad de la difracción que se obtiene con la proporción (3R) = $P3 / (P3 + P4) \times 100$, aún si se cambia el valor de la intensidad de la difracción, no

- 30 cambia el valor de la Proporción (3R). Esto significa que la proporción entre las intensidades de la difracción está estandarizada, y esto comúnmente se utiliza para evitar llevar a cabo la identificación de un valor absoluto dependiente de la sustancia y

su valor no depende de los dispositivos con los que se toma la medición.

- Como se muestra en la Figura 5 y la tabla 1, la Muestra 5 que se produjo utilizando el aparato productor B, que aplica un tratamiento con un molino de bolas y un tratamiento con microondas, mostró grandes proporciones entre las intensidades de pico P3 y P1, y
- 5 una Proporción (3R) definida por la Ecuación 1 con una Proporción P3 para una suma de P3 y P4 fue del 46%. Además, la proporción entre las intensidades P1/P2 fue 0,012.

$$\text{Proporción (3R)} = P3/(P3+P4) \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

donde

P1 es un pico de intensidad de un plano (100) de la capa de grafito hexagonal (2H) en

- 10 base al método de difracción de rayos X,

P2 es un pico de intensidad de un plano (002) de la capa de grafito hexagonal (2H) en base al método de difracción de rayos X,

P3 es un pico de intensidad de un plano (101) de la capa de grafito romboédrico (3R) en base al método de difracción de rayos X, y

- 15 P4 es un pico de intensidad de un plano (101) de la capa de grafito hexagonal (2H) en base al método de difracción de rayos X.

[Tabla 1]

	Intensidades de pico [cuentas·grado] (2θ[°])
Cristales hexagonales 2H (100) [P1]	162 (42,33)
Cristales hexagonales 2H (002) [P2]	13157 (26,50)
Cristales romboédricos 3R (101) [P3]	396 (43,34)
Cristales hexagonales 2H (101) [P4]	466 (44,57)

- De la misma manera, como se muestra en la Figura 6 y la tabla 2, la Muestra 6 que se
- 20 produjo utilizando el aparato productor A, que aplica un tratamiento basado en el molino de chorros y un tratamiento basado en plasma, mostró grandes proporciones entre las intensidades de pico P3 y P1, y la proporción (3R) fue del 51%. Además, la proporción

entre las intensidades P1/P2 fue de 0,014.

[Tabla 2]

	Intensidades de pico [cuentas·grado] ($2\theta[^{\circ}]$)
Cristales hexagonales 2H (100) [P1]	66 (42,43)
Cristales hexagonales 2H (002) [P2]	4,675 (26,49)
Cristales romboédricos 3R (101) [P3]	170 (43,37)
Cristales hexagonales 2H (101) [P4]	162 (44,63)

Además, como se muestra en la Figura 7 y la tabla 3, la Muestra 1 que indica un 5 ejemplo comparativo que se produjo usando solo el molino de bolas mostró una pequeña proporción entre la intensidad de pico P3, en comparación con las Muestras 5 y 6, y la proporción (3R) fue del 23%. Además, la proporción entre las intensidades P1/P2 fue 0,008.

[Tabla 3]

	Intensidades de pico [cuentas·grado] ($2\theta[^{\circ}]$)
Cristales hexagonales 2H (100) [P1]	120 (42,4)
Cristales hexagonales 2H (002) [P2]	15,000 (26,5)
Cristales romboédricos 3R (101) [P3]	50 (43,3)
Cristales hexagonales 2H (101) [P4]	160 (44,5)

10

Por lo tanto, la Muestra 5 que se produjo utilizando el aparato productor B del Ejemplo 1, y la Muestra 6 que se produjo utilizando el aparato productor A del Ejemplo 1 mostraron

proporciones (3R) de 46% y 51%, respectivamente, y se demostró que sus proporciones (3R) fueron del 40% o más, o 50% o más, en comparación con el grafito natural que se muestra en la Figura 2 y la Muestra 1 que indica un ejemplo comparativo.

- 5 Luego, se produjeron dispersiones de grafeno usando los precursores de grafeno que se produjeron según se dijo anteriormente, y se evaluó su facilidad en exfoliación de grafeno.

Referente a las dispersiones de grafeno

Se explicará un método para producir una dispersión de grafeno haciendo referencia a

- 10 la Figura 8. La Figura 8 muestra, como un ejemplo, un caso donde se combinan un tratamiento ultrasónico y un tratamiento con microondas en un líquido cuando se produce una dispersión de grafeno.

(1) se cargan 0,2 g de un material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno y 200 ml de N-metilpirrolidona (NMP) que sirve como medio

- 15 de dispersión en un vaso de precipitados 40.

(2) El vaso de precipitados 40 se pone dentro de una cámara 42 de un generador de microondas 43, y se inserta un vibrador ultrasónico 44A de una bocina ultrasónica 44 dentro del medio de dispersión 41 desde la dirección superior.

(3) se activa la bocina ultrasónica 44, y se aplican ondas ultrasónicas de 20 kHz (100

- 20 W) de manera continua durante 3 horas.

(4) Mientras se acciona la anterior bocina ultrasónica 44, se activa el generador de microondas 43 para aplicar allí microondas de 2,45 GHz (300 W) de manera intermitente (irradiación durante 10 segundos cada 5 minutos).

La Figura 9 muestra el aspecto de las dispersiones de grafeno que se producen de la

- 25 manera descrita anteriormente luego de transcurridas 24 horas.

Aunque una porción de la dispersión de grafeno 30 que se produjo usando la Muestra 5 utilizando el aparato productor B sedimentó, se observó un producto que muestra por completo un color negro. Por esto, se considera que una gran porción de los materiales a base de carbono en forma de grafito que se utilizan como precursores de grafeno se

- 30 dispersan en un estado donde el grafeno se exfolia de ellos.

En la dispersión 31 usando la Muestra 1 que indica un ejemplo comparativo, decantó la mayor parte de los materiales a base de carbono en forma de grafito, y se confirmó que

una porción de los mismos flotó como sobrenadante. De los hechos, se considera que el grafeno se exfolió de una pequeña porción de los mismos y que flotó como sobrenadante.

Además, la dispersión de grafeno que se produjo de la manera descrita anteriormente 5 se diluyó a una concentración observable, se usó para recubrir una probeta de muestra (rejilla para TEM), y la rejilla se secó. De esa manera, se observó el tamaño y el número de capas de grafeno en la imagen capturada de a microscopio electrónico de transmisión (TEM, por las iniciales en inglés de *Transmission Electron Microscope*), como se muestra en la Figura 10. Además, la rejilla recubierta con el sobrenadante 10 diluido se utilizó como Muestra 1. Por ejemplo, en el caso de la Figura 10, el tamaño corresponde a una longitud máxima L de un copo 33, que medía 600 nm, en base a la Figura 10 (a). En lo que se refiere al número de capas, en la Figura 10 (b) se observó la cara posterior del copo 33, y se contó la superposición capas de grafeno, para calcular de esa manera el número de capas como de 6 capas (una porción indicada por el 15 símbolo 34). De esta manera, se midieron el tamaño y el número de capas con respecto a cada copo ("N" indica el número de copos), y los números de capas de grafeno y se obtuvieron los tamaños que se muestran en las Figuras 11 y 12.

Con referencia a la Figura 11 (a), la distribución de tamaños de partícula (distribución 5 de tamaños) de copos delgados incluidos en la dispersión de grafeno de la Muestra 5 (Proporción (R3) de 46%) que se produjo utilizando el aparato productor B del Ejemplo 20 1 tenía un pico en los 0,5 μm . Además, en la Figura 11 (b), en lo que respecta al número de capas, se observó una distribución que tenía un pico en las 3 capas y en la cual el grafeno con 10 capas o menos era el 68%.

Con referencia a la Figura 12, la distribución de tamaños de partícula (distribución 25 de tamaños) de copos delgados incluidos en la dispersión de la Muestra 1 (Proporción (R3) de 23%) del ejemplo comparativo tenía un pico a los 0,9 μm . Además, en lo que se refiere al número de capas, se observó una distribución en la cual el grafeno con 30 capas o más ocupaba la mayor porción y en donde el grafeno con 10 capas o menos era el 10%.

30 De los resultados, se descubrió que cuando el producto de la Muestra 5 que se produjo utilizando el aparato productor B se utilizó como precursor de grafeno, se puede obtener una dispersión altamente concentrada de grafeno que contenía mucho grafeno

de 10 capas o menos y con una excelente dispersabilidad de grafeno.

Ahora, con referencia a la figura 13, se describirá la relación entre la proporción (3R) del precursor de grafeno y el número de capas en la dispersión de grafeno. Las Muestras 1, 5 y 6 en la Figura 13 son aquellas que se describieron anteriormente. Las

- 5 Muestras 2, 3 y 4 se produjeron utilizando el aparato productor B que llevó a cabo un tratamiento basado en un molino de bolas y un tratamiento con microondas, y fueron dispersiones de grafeno que se produjeron usando precursores de grafeno que se habían producido haciendo el tiempo de irradiación con microondas más corto que para la Muestra 5. Además, la Muestra 7 se produjo utilizando el aparato productor A que
10 llevó a cabo un tratamiento basado en un molino de chorros y un tratamiento con plasma, y fue una dispersión de grafeno que se produjo utilizando un precursor de grafeno que se había hecho aplicando plasma de una mayor potencia que para la Muestra 6.

En la Figura 13, en lo que respecta a las Muestras 2 y 3 que muestran Proporciones

- 15 (3R) de 31% y 38%, respectivamente, las distribuciones del número de capas tienen picos del número de capas en un número de aproximadamente 13; es decir, las formas de las distribuciones son cercanas a las de una distribución normal (dispersiones usando las Muestras 2 y 3). En lo que respecta a las Muestras 4 a 7 que muestran Proporciones (3R) de 40% o más, las distribuciones del número de capas tienen picos
20 en varios números de capas (grafeno delgado); es decir, las formas de las distribuciones son las de una denominada distribución log-normal. Por otro lado, en lo que respecta a la Muestra 1 con una Proporción (3R) de 23%, la distribución de la misma tiene un pico correspondiente a un número de capas de 30 o más (una dispersión que se hizo usando la Muestra 1). Es decir, se entiende lo siguiente: en los
25 casos donde la proporción (3R) alcanza un 31% o más, existe una tendencia de las formas de las distribuciones del número de capas a diferir de la que tienen en los casos donde la proporción (3R) es menor al 31%; y además, en los casos donde la proporción (3R) alcanza un 40% o más, las formas de la distribuciones del número de capas difieren claramente de las correspondientes a los casos donde la proporción (3R) es
30 menor al 40%. Además, se puede entender que, en lo que respecta a las proporciones de grafeno de 10 capas o menos, la proporción (3R) de la dispersión en la que se usó la Muestra 3 es del 38%, mientras que la proporción (3R) de la dispersión en la que se

usó la Muestra 4 es del 42%, y que, cuando la proporción (3R) alcanza un 40% o más, se incrementa rápidamente la proporción del grafeno de 10 capas o menos.

Debido a dichos hechos, se puede considerar que el grafeno de 10 capas o menos se exfolia fácilmente en los casos donde la proporción (3R) es del 31% o mayor, y que, a

- 5 medida que la proporción (3R) se incrementa hasta un 40%, 50% y 60%, el grafeno de 10 capas o menos se exfolia más fácilmente. Sin embargo, además, se puede considerar que, al contrario, el grafeno de 10 capas o menos es difícil de exfoliar en aquellos casos donde la proporción (3R) es menor al 40%. Además, enfocándose en la proporción entre las intensidades P1/P2, las Muestras 2 a 7 muestran valores dentro de
- 10 un rango comparativamente estrecho de entre 0,012 y 0,016, y todos ellos son preferibles porque los mismos superan a 0,01, donde se considera que el grafeno se exfolia fácilmente porque las estructuras cristalinas se deformarán.

Además, en la Figura 14 se muestran los resultados que se obtienen al comparar las Proporciones (3R) y las proporciones de grafeno de 10 capas o menos incluidas allí.

- 15 Con referencia a la figura 14, se descubrió que, cuando la proporción (3R) alcanzó un valor de 25% o más, aproximadamente 31%, el grafeno de 10 capas o menos comenzó a aumentar (ya que muestra una pendiente siempre creciente). Además, se descubrió que, en aproximadamente 40%, el grafeno de 10 capas o menos aumentaba rápidamente (en lo que se refiere a las proporciones de grafeno de 10 capas o menos,
- 20 mientras la proporción (3R) de la dispersión en la que se usó la Muestra 3 fue del 38%, la proporción (3R) de la dispersión en la que se usó la Muestra 4 fue del 62%, y la proporción del grafeno de 10 capas o menos aumentó rápidamente en un 24% cuando la proporción (3R) aumentó en un 4%), y que el porcentaje de grafeno de 10 capas o menos contra el total de grafeno fue del 50% o más. Además, cada uno de los puntos
- 25 marcados con cuadrados negros en la Figura 14 corresponde a muestras diferentes, y allí se incluyen las Muestras 1 a 7 descritas anteriormente y otras muestras.

De los hechos, cuando se utiliza una muestra en la que se vio una Proporción (3R) de 31% o más como precursor de grafeno para producir una dispersión de grafeno, la proporción entre el grafeno distribuido de 10 capas o menos comienza a aumentar;

- 30 además, cuando se utilizó una muestra en la que se vio una Proporción (3R) de 40% o más como precursor de grafeno para producir una dispersión de grafeno, se produjo un 50% o más de grafeno de 10 capas o menos. En otras palabras, se puede obtener una

dispersión de grafeno en la cual el grafeno está altamente concentrado y altamente disperso. Además, como los materiales a base de carbono en forma de grafito (precursores) incluidos en la dispersión que se describieron anteriormente casi no sedimentan, se puede obtener fácilmente una dispersión concentrada de grafeno. De acuerdo con este método, se puede producir aún una dispersión de grafeno cuya concentración de grafeno superaba 10% sin concentrarla. En particular, la proporción (3R) es preferiblemente del 40% o más si se tiene en cuenta que la proporción entre el grafeno de 10 capas o menos disperso se incrementa agudamente hasta un 50% o más.

La anterior descripción aclara lo siguiente: cuando la proporción (3R) es del 31% o mayor, preferiblemente 40% o mayor, y más preferiblemente del 50% o más, en muchos casos la separación en grafeno de 10 capas o menos y materiales delgados a base de carbono en forma de grafito de aproximadamente 10 capas ocurre en una mayor proporción; y en el caso donde dichos materiales a base de carbono en forma de grafito se utilizan como precursores de grafeno, se puede obtener una dispersión altamente concentrada de grafeno que muestra una excelente dispersabilidad del grafeno. Aún adicionalmente, el Ejemplo 5 que se describirá más adelante aclara que, en el caso donde la proporción (3R) es del 31% o mayor, los materiales a base de carbono en forma de grafito son útiles como precursores de grafeno.

Además, en cuanto al límite superior para la proporción (3R) se considera que el límite superior no se define en particular. Sin embargo, es preferible definir el límite superior de manera tal que la proporción entre las intensidades P1/P2 satisfaga simultáneamente un valor de 0,01 o más, porque los precursores de grafeno se exfolian fácilmente cuando se hace una dispersión u otro producto similar. Además, en los casos de métodos de producción en los que se usan aparatos productores A y B, el límite superior es de aproximadamente 70%, si interesa producir grafeno fácilmente. Además, es más preferible un método en el que se combina un tratamiento basado en el molino de chorros del aparato productor A y un tratamiento con plasma, porque se puede obtener fácilmente un precursor de grafeno con una mayor Proporción (3R).

Además, al combinar el tratamiento basado en fuerzas físicas y el tratamiento basado en procesos impulsados por ondas de radio se puede usar cualquier proporción (3R) con la condición de que esta alcance el 31% o más.

Ejemplo 2

En el Ejemplo 1, se combinaron un caso donde el tratamiento ultrasónico y se explica el tratamiento con microondas para obtener una dispersión de grafeno. En el Ejemplo 2, se llevó a cabo solo un tratamiento ultrasónico mientras que no se llevó a cabo un tratamiento con microondas, y las otras condiciones fueron las mismas que las del Ejemplo 1.

La Figura 15 (b) muestra la distribución de varias capas con respecto a una dispersión de grafeno que se obtuvo por un tratamiento ultrasónico en el que se usó el precursor de grafeno de la Muestra 5 (Proporción (3R) = 46%) que se produjo utilizando el aparato productor B. Además, la Figura 15 (a) es la misma que la distribución que se muestra en la Figura 11 (b) correspondiente a la Muestra 5 que se produjo utilizando el aparato productor B del Ejemplo 1.

Como resultado, aunque la tendencia de la distribución del número de capas era casi similar, la proporción de grafeno de 10 capas o menos fue del 64%, y se redujo ligeramente, en comparación con el 68% del Ejemplo 1. Ante este hecho, se descubrió que para producir una dispersión de grafeno era más eficaz llevar a cabo simultáneamente dos de los tratamientos basados en una fuerza física y una fuerza impuesta por las ondas de radio.

Ejemplo 3

En el Ejemplo 3, se describirá el uso de un ejemplo de una tinta conductora.

Se utilizaron: Muestra 1 (Proporción (3R) = 23%), Muestra 3 (Proporción (3R) = 38%), Muestra 5 (Proporción (3R) = 46%) y Muestra 6 (Proporción (3R) = 51%) del Ejemplo 1 como precursores de grafeno mezclados en una solución de agua y un alcohol de 3 átomos de carbono o menos, que sirvió como agente para conferir conductividad, en concentraciones adaptadas a las tintas conductoras, produciendo así: Tinta1, Tinta3, Tinta5 y Tinta6, y se compararon los valores de sus resistencias. En base a los resultados, a medida que las Proporciones (3R) se hicieron mayores, los valores de la resistencia se hicieron menores.

Ejemplo 4

En el Ejemplo 4, se explicará un caso en que se amasó un precursor de grafeno con una resina.

Cuando se produjo una hoja de resina en la cual se dispersó grafeno, la resistencia a la

tracción fue muy superior aunque se agregaron fibras de vidrio. Por lo tanto, se estudió esto como factor, y, de esa manera, se descubrió que el agregado simultáneo de un compatibilizante con las fibras de vidrio contribuía a la formación de grafeno a partir del precursor. Por lo tanto, se estudiaron los productos que se obtuvieron mezclando con 5 una resina agentes dispersantes y un compatibilizante.

Se agregó un 1 % en peso de la Muestra 5 (Proporción (3R) = 46%) del Ejemplo 1 como precursor directamente a LLDPE (polietileno), y la mezcla se amasó mientras se aplicaba un esfuerzo de cizalla (una fuerza de cizalla) a la misma usando una amasadora, una amasadora de dos ejes (extrusora) u otros aparatos similares.

10 Es del conocimiento público que, cuando un material a base de carbono en forma de grafito se convierte en un grafeno altamente disperso en una resina, se incrementa la resistencia a la tracción. Por lo tanto, al medir la resistencia a la tracción de la resina, se pueden estimar relativamente los grados de exfoliación para dar grafeno y los grados de dispersión. La resistencia a la tracción se midió con una máquina de pruebas de 15 banco de propósito general exacta (AUTOGRAPH AGS-J) que fabrica Shimadzu Corporation en condiciones de velocidad de prueba de 500 mm/min.

Además, para comparar el grado de exfoliación para dar grafeno y la dispersabilidad en función de la presencia o ausencia de aditivos, se llevaron a cabo las siguientes comparaciones de tres tipos; (a), (b) y (c).

- 20 (a) Sin aditivos
(b) un agente dispersante general (estearato de cinc)
(c) un compatibilizante (un polímero modificado por injerto)

Los resultados se explicarán haciendo referencia a la Figura 17 que muestra los resultados de la medición. Además, en la Figura 17, los círculos se refieren a materiales 25 de resina en los que se usó la Muestra 1 del ejemplo comparativo, y los cuadrados se refieren a los materiales de resina en los que se usó la Muestra 5 del Ejemplo 1.

En el caso (a) donde no se agregó aditivo, la diferencia entre las resistencias a la tracción fue pequeña.

En el caso (b) donde se agregó agente dispersante, se descubrió que en el precursor 30 de grafeno de la Muestra 5 la formación de grafeno fue estimulada en cierta medida.

En el caso (c) donde se agregó el compatibilizante, se descubrió que se estimuló significativamente la formación de grafeno en el precursor de grafeno de la Muestra 5.

Se considera que esto se debe a que, además de los efectos de dispersión del grafeno, el compatibilizante aglutina a los cuerpos unidos a la capa de grafeno y la resina, y actúa sobre ellos de manera tal que los cuerpos unidos a la capa de grafeno son arrancados de la misma, cuando se aplica un esfuerzo de cizalla en dicho estado. El uso de estearato de cinc se explicó antes como ejemplo de agente dispersante. Sin embargo, se pueden seleccionar aquellos que sean apropiados para los compuestos. Como ejemplos de agentes dispersantes, se pueden mencionar los tensioactivos aniónicos (anión), tensioactivos catiónicos (catión), tensioactivos dipolares, y tensioactivos no iónicos. En particular, para el grafeno son preferibles los tensioactivos aniónicos y tensioactivos no iónicos. Los más preferibles son los tensioactivos no iónicos. Como los tensioactivos no iónicos son tensioactivos que no se disocian en iones y que muestran propiedades hidrofílicas debido a la formación de uniones por puente hidrógeno con el agua, según se observa en los grupos oxietileno, grupos hidroxilo, cadenas de carbohidratos tales como los glucósidos, y otras similares, aunque no posean el fuerte carácter hidrofílico de los tensioactivos iónicos los mismos presentan la ventaja de que se los puede utilizar en solventes no polares. Además, al variar las longitudes de cadena de sus grupos hidrofílicos, se pueden variar libremente sus propiedades de lipofílicas a hidrofílicas. Como tensioactivos aniónicos, son preferibles las sales de ácidos X (por ejemplo de ácido X, por ejemplo, ácido cólico, y ácido desoxicólico), por ejemplo, SDC: desoxicolato de sodio, y ésteres fosfato. Además, como tensioactivos no iónicos, son preferibles los ésteres de glicerol y ácido graso, ésteres de sorbitán y ácido graso, etoxilatos de alcohol graso, polioxietileno alquil fenil éter, alquil glicósidos, y otros similares.

En los anteriores Ejemplos 1 a 4, el aparato productor A en el que se utilizan un molino de chorros y plasma, y el aparato productor B en el cual se utilizan un molino de bolas y microondas se describen como aparatos productores que producen un precursor de grafeno. Sin embargo, cuando se combinan un tratamiento basado en un proceso impulsado por ondas de radio tales como por microondas, ondas con longitudes de onda del orden de milímetros, plasma, calentamiento por inducción electromagnética (IH), y campos magnéticos, y un tratamiento basado en una fuerza física por ejemplo utilizando un molino de bolas, un molino de chorros, fuerza centrífuga, y condiciones supercríticas, se puede obtener un precursor con una alta proporción (R3). Por lo tanto,

dicha combinación de los tratamientos es preferible. Además, con la condición de que se combinen el tratamiento basado en fuerzas físicas y el tratamiento basado en procesos impulsados por ondas de radio, como tratamiento basado en fuerzas físicas y el tratamiento basado en procesos impulsados por ondas de radio se puede adoptar 5 cualquier tratamiento específico. En particular, como se puede ver en los aparatos productores A y B, es preferible dirigir simultáneamente hacia el mismo lugar los efectos de la fuerza impuesta por las ondas de radio y la fuerza física. Sin embargo, como alternativa, la fuerza impuesta por las ondas de radio y la fuerza física se pueden dirigir hacia el mismo lugar a intervalos predeterminados. Además, en lo que se refiere 10 a la fuerza que imponen las ondas de radio, como alternativa se pueden aplicar allí diferentes ondas de radio, por ejemplo tratamientos basados en microondas y plasma, y, en paralelo con los tratamientos, se pueden llevar a cabo tratamientos basados en una o más fuerzas físicas. Además, también en lo que se refiere a la fuerza física, se pueden aplicar allí diferentes fuerzas físicas, por ejemplo tratamientos basados en un 15 molino de chorros y condiciones supercríticas, como alternativa, y, en paralelo con los tratamientos, se pueden llevar a cabo tratamientos basados en una o más fuerzas debidas a las ondas de radio.

Ejemplo 5

Para verificar adicionalmente que los productos que se obtienen cuando la proporción 20 (3R) es del 31% o mayor son beneficiosos como precursores de grafeno, según se describieron anteriormente en el Ejemplo 1, se explicará de manera más detallada un ejemplo en el cual se amasó un precursor de grafeno con una resina en Ejemplo 5. Lo que sigue explica los módulos elásticos de los artículos moldeados en resina en los cuales se utilizaron como precursores los materiales a base de carbono en forma de 25 grafito que contenían las Muestras 1 a 7 del Ejemplo 1, con las proporciones (3R) graficadas en la Figura 14.

(1) Usando el material a base de carbono en forma de grafito descrito anteriormente como precursor, se mezclaron 5% en peso de LLDPE (polietileno: 20201J que produce Prime Polimer Co., Ltd.) y 1% en peso de un dispersante (tensioactivo no iónico) en 30 agua purificada por intercambio de iones, y el dispositivo descrito anteriormente que se ilustra en la Figura 8 se accionó en las mismas condiciones, con lo cual se obtuvieron dispersiones de grafeno que contenían 5% en peso de grafeno y materiales a base de

carbono en forma de grafito.

(2) se amasaron 0,6 kg de la dispersión de grafeno que se obtuvo en (1) inmediatamente dentro de una resina de 5,4 kg usando una amasadora (del tipo amasadora presurizada WDS7-30 que produce Moriyama Co., Ltd.), con lo cual se

5 produjeron pellets. Las condiciones del amasado se describirán más adelante. Se debería hacer notar que la proporción de mezcla entre la resina y la dispersión se seleccionó de manera tal que la cantidad del grafeno y materiales a base de carbono en forma de grafito que se mezclaron fuese finalmente del 0,5% en peso.

(3) A los pellets que se produjeron en (2) se les dio forma de una probeta de acuerdo 10 con JIS K7161 1A (longitud: 165 mm, ancho: 20 mm, espesor: 4 mm) usando una máquina de moldeo por inyección.

(4) El módulo elástico (Mpa) de la probeta que se produjo en (3) se midió en condiciones de una velocidad de prueba de 500 mm/min de acuerdo con JIS K7161 usando una máquina de pruebas universal de precisión de banco que produce 15 Shimadzu Corporation (AUTOGRAPH AGS-J).

Las condiciones del amasado fueron las siguientes.

Temperatura del amasado: 135°C

Velocidad de rotación del rotor: 30 rpm

Tiempo de amasado: 15 minutos

20 Presurización en horno: aplicando 0,3 MPa durante 10 minutos luego del inicio, y despresurización a la presión atmosférica luego de transcurridos los 10 minutos.

Aquí, la dispersión de la dispersión de grafeno descrita anteriormente dentro de una resina se obtiene de la siguiente manera. Como el punto de fusión de la resina generalmente es de 100°C o mayor, el agua se evapora en la atmósfera, pero en una

25 amasadora presurizada, el interior del horno se puede presurizar. En el interior del horno, el punto de ebullición del agua se eleva, de manera tal que la dispersión se conserva en forma líquida, por lo que se puede obtener una emulsión de la dispersión y la resina. Luego de aplicar presión durante un tiempo predeterminado, el interior se despresuriza gradualmente, lo que reduce el punto de ebullición del agua, dejando de

30 esa manera que el agua se evapore. Aquí, el grafeno confinado en el agua queda en la resina. Esto hace que el grafeno y los materiales a base de carbono en forma de grafito se dispersen en la resina con una alta concentración.

Además, como el grafeno y los materiales a base de carbono en forma de grafito tienden a precipitar en la dispersión de grafeno a medida que transcurre el tiempo, preferiblemente la dispersión de grafeno se amasa dentro de la resina inmediatamente luego de obtener la dispersión de grafeno.

- 5 Se debería hacer notar que lo siguiente se puede utilizar como un medio para obtener la emulsión de la dispersión y la resina, diferente de la amasadora presurizada: un propulsor de productos químicos; una mezcladora de vórtice; una homomezcladora; una homogeneizadora de alta presión; a máquina HydroShear®; una mezcladora de chorros; un molino de chorros hidráulico; y un generador ultrasónico.
- 10 Además, como solvente para la dispersión, diferentes de agua se pueden utilizar los siguientes compuestos: 2-propanol (IPA); acetona; tolueno; N-metilpirrolidona (NMP); y N,N-dimetil formamida (DMF).

La tabla 4 ilustra la relación entre las Proporciones (3R) de aproximadamente 30% y los módulos elásticos de los artículos moldeados en resina. Se debería hacer notar que la

- 15 Muestra 00 de la tabla 4 es una muestra de blanco que se amasó sin precursor, las Muestras 11 y 12 tienen Proporciones (3R) entre la de la Muestra 1 y la de la Muestra 2, y la Muestra 21 tiene una Proporción (3R) entre la de la Muestra 2 y la de la Muestra 3.

Tabla 4

No. de la Muestra	00	1	11	12	2	21	3	4
P3/(P3+P4)	-	23%	25%	28%	31%	35%	38%	42%
Módulo elástico (MPa) (Promedio de 5 veces)	175	197	196	199	231	249	263	272
Diferencia del blanco	-	12,4 %	12,0 %	13,9 %	31,7 %	42,1 %	50,0 %	55,6 %
Menos de 10 capas al dispersarse en NMP (Referencia)	-	10%	12%	25%	25%	30%	38%	62%

- 20 La Figura 18 y la tabla 4 prueban que la diferencia del módulo elástico con respecto al de la Muestra 00 (blanco) (incremento de la proporción del módulo elástico) es aproximadamente uniforme y de aproximadamente 10% hasta que la proporción (3R)

alcanza un 31%; después de que la proporción (3R) alcanza un 31%, la diferencia se incrementa agudamente hasta el 32%; mientras que la proporción (3R) se incrementa de 31% a 42%, la diferencia se incrementa de manera monótona hasta un 50%; y después de que la proporción (3R) alcanza el 42%, la diferencia se incrementa 5 ligeramente y converge a aproximadamente 60%. De esta manera, cuando la proporción (3R) es del 31% o mayor, se puede obtener un artículo moldeado en resina con un excelente módulo elástico. Además, como la cantidad de grafeno y materiales a base de carbono en forma de grafito contenidos en un artículo moldeado en resina es del 0,5% en peso, que es un valor pequeño, la influencia sobre las propiedades que la 10 resina posee originalmente es pequeña.

Se considera que esta tendencia se puede atribuir a un acentuado incremento en el contenido de grafeno con 10 o menos capas del material delgado a base de carbono en forma de grafito que está en contacto con la resina después de que la proporción (3R) alcanza el 31%. Aquí, en el Ejemplo 5, es imposible determinar el número de capas del 15 grafeno por una observación con TEM debido a las influencias del dispersante que se utiliza para obtener la dispersión en agua. Por lo tanto, solo como referencia, se considera que la razón del agudo incremento que se describió anteriormente se basa en la distribución de los números de capas del material a base de carbono en forma de grafito que se ilustra en la tabla 4 al dispersarse en NMP. Se compararon la Muestra 12 20 y la Muestra 2 entre sí, y se descubrió que ambas proporciones de grafeno (el número de capas es de 10 o menos) fueron del 25%. Por otro lado, como se ilustra en la Figura 19, en lo que respecta a la Muestra 2, la proporción entre los materiales delgados con menos del 15 capas fue mayor en comparación con la Muestra 12; en otras palabras, el material a base de carbono en forma de grafito disperso con precursor tenía una mayor 25 área superficial, lo que significa que el área del mismo en contacto con la resina se incrementó agudamente.

De esta manera, el Ejemplo 5 indica claramente que cuando la proporción (3R) es del 30 31% o mayor, el material a base de carbono en forma de grafito que se utiliza como precursor de grafeno tiende a separarse en grafeno con 10 o menos capas y un material delgado a base de carbono en forma de grafito.

Además, en los ejemplos descritos anteriormente 1 a 5, el aparato productor A en el que se utiliza un molino de chorros y plasma y el aparato productor B en el que se

- utilizan microondas y ondas ultrasónicas se han descrito como un aparato productor para obtener una dispersión de grafeno usando un precursor. Sin embargo, cuando se combina un tratamiento basado en un proceso impulsado por ondas de radio tales como por microondas, ondas con longitudes de onda del orden de milímetros, plasma,
- 5 calentamiento por inducción electromagnética (IH) y campos magnéticos, con un tratamiento basado en una fuerza física por ejemplo utilizando ondas ultrasónicas, un molino de bolas, un molino de chorros, fuerza centrífuga, y condiciones supercríticas, se puede obtener una dispersión de grafeno con una alta concentración de grafeno (R3). Por lo tanto, dicha combinación de los tratamientos es preferible.
- 10 Adicionalmente, siempre y cuando un tratamiento basado en ondas de radio con un tratamiento basado en una fuerza física son usados en combinación, no hay restricción en el tipo específico de tratamiento de ondas de radio o en el tratamiento basado en una fuerza física a ser aplicado. En particular, tal y como ha sido ejemplificado en los aparatos productores A y B, es preferible que los efectos de las ondas de radio y la
- 15 fuerza física sean ejercidos simultáneamente. Sin embargo, como alternativa la fuerza que imponen las ondas de radio y una fuerza física pueden ser ejercidos a intervalos predeterminados.
- Además, para la fuerza de las ondas de radio, diferentes fuerzas de ondas de radio, tales como por microondas y plasma, pueden ser ejercidas alternativamente, y, en
- 20 paralelo con los tratamientos, uno o más tratamientos basados en una fuerza física pueden ser ejercidos. A la inversa, para la fuerza física, diferentes fuerzas físicas, tales como un molino de chorros y condiciones supercríticas, pueden ser ejercidas alternativamente, y, en paralelo con los tratamientos, uno o más tratamientos basados en ondas de radio pueden ser ejercidos.
- 25 Además, en los ejemplos descritos anteriormente, el aparato productor en el que se utilizan microondas y ondas ultrasónicas se ha descrito como un aparato productor para obtener una dispersión de grafeno usando un precursor. Sin embargo, cuando se combina un tratamiento basado en un proceso impulsado por ondas de radio tales como por microondas, ondas con longitudes de onda del orden de milímetros, plasma,
- 30 calentamiento por inducción electromagnética (IH) y campos magnéticos, con un tratamiento basado en una fuerza física por ejemplo utilizando ondas ultrasónicas, un molino de bolas, un molino de chorros, fuerza centrífuga, y condiciones supercríticas,

se puede obtener una dispersión de grafeno con una alta concentración de grafeno. Por lo tanto, dicha combinación de los tratamientos es preferible. En particular, como se puede ver en el aparato productor, es preferible dirigir simultáneamente hacia el mismo lugar los efectos de las ondas de radio y la fuerza física. Sin embargo, como alternativa 5 la fuerza que imponen las ondas de radio y la fuerza física se pueden dirigir hacia el mismo lugar a intervalos predeterminados.

Además, en los ejemplos descritos anteriormente, se han descrito dispersiones de grafeno, tintas conductoras y artículos moldeados en resina como aplicaciones usando 10 precursores. Sin embargo, también, al mezclar los precursores, como materiales de base, dentro de los materiales compuestos de base tales como monómeros, polímeros, otros materiales de carbono, cerámicas, maderas, cementos o metales, se pueden obtener materiales compuestos de grafeno. Es decir, en la presente memoria descriptiva, un material compuesto de grafeno se refiere a productos que abarcan a las 15 dispersiones de grafeno, tinta conductoras y artículos moldeados en resina descritos anteriormente. Además, una dispersión de grafeno abarca a los productos en pasta con altas viscosidades.

Como ejemplos de líquidos o materiales de base para la dispersión de precursores, se 20 pueden mencionar los siguientes materiales. Inclusiones en resinas de polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(cloruro de vinilo) (PVC), resinas ABS (ABS), resinas acrílicas (PMMA), poliamida/nailon (PA), poliacetal (POM), policarbonato (PC), 25 poli(tereftalato de etileno) (PET), poliolefinas cíclicas (COP), sulfuro de polifenileno (PPS), politetrafluoroetileno (PTFE), polisulfonas (PSF), poliamida-imida (PAI), poliimida termoplástica (PI), poliéster éter cetona (PEEK), y polímeros de cristal líquido (LCP). Además, entre las resinas sintéticas, se pueden mencionar las resinas 30 termoendurecibles, resinas termoplásticas tales como las resinas epoxi (EP), resinas fenólicas (PF), resinas de melamina (MF), poliuretanos (PUR) y resinas poliéster insaturadas (UP); también se pueden mencionar las fibras de nailon, y fibras de poliéster, acrílicas, de vinilo, poliolefina, poliuretano, rayón u otras similares; como elastómeros, se pueden mencionar los cauchos de isopreno (IR), cauchos de butadieno (BR), cauchos de estireno/butadieno (SBR), cauchos de cloropreno (CR), cauchos 35 nitrilo (NBR), cauchos de poliisobutileno /cauchos de butilo (IIR), cauchos de etileno propileno (EPM/EPDM), polietileno clorosulfonado (CSM), cauchos acrílicos (ACM),

cauchos de epiclorhidrina (CO/ECO), y otros similares; como elastómeros a base de resinas termoendurecibles, se pueden mencionar algunos cauchos de uretano (U), cauchos de silicona (Q), cauchos que contienen flúor (FKM), y otros similares; y, como elastómeros termoplásticos, se pueden mencionar los elastómeros basados en 5 estireno, olefina, poli(cloruro de vinilo), uretano, o amida.

Además, como aceites minerales, se pueden mencionar los aceites lubricante, y grasas, y, como aceites compuestos para cauchos, se puede mencionar los aceites minerales a base de parafina, aceite mineral nafténico, aceites minerales aromáticos, y otras similares.

10 Además, como productos no polares, se pueden mencionar el hexano, benceno, tolueno, cloroformo, acetato de etilo, y otros similares; como productos polares apróticos, se pueden mencionar la acetona, N,N-dimetilformamida (DMF), N-metilpirrolidona (NMP), acetonitrilo, y otros similares; y, como productos polares próticos, se pueden mencionar al ácido acético, etanol, metanol, agua, 1-butanol, 15 2-propanol, ácido fórmico, y otros similares.

Además, como un ejemplo de grafito natural para producir un material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno, [se pueden usar las] partículas de 5 mm o menos de un material de grafito natural (grafito en copos ACB-50 que fabrica Nippon Graphite Industries, Ltd.) que se describieron anteriormente. Sin 20 embargo, en lo que se refiere al grafito natural, son preferibles los productos que consisten en grafito en copos, pulverizadas hasta medir 5 mm o menos, y que tienen una Proporción (3R) menor al 25% y una proporción entre las intensidades P1/P2 menor de 0,01, debido a que las mismas se pueden obtener fácilmente.

Aplicabilidad industrial

25 Los siguientes se pueden mencionar como productos para intentar su funcionalización de acuerdo con el grafeno por agregado del precursor a los objetos.

- Aditivos para materiales poliméricos tales como resinas, cauchos, o recubrimientos
- Aditivos para hojas para hacer radiadores térmicos, hojas conductoras, cintas para radiadores térmicos, o cintas conductoras

30 · Productos de metalurgia de sinterización que se obtienen por agregado del precursor a un polvo de metal, seguido de sinterización

- Aditivos para cerámicas tales como óxido de litio o nanoarcillas

- Aditivos para compuestos no metálicos tales como concreto, o materiales no poliméricos

Los siguientes se pueden mencionar como productos en los que se usan dispersiones de grafeno.

- 5 · agentes para electrodos, conductores auxiliares, agentes mejoradores de la capacidad de descarga, agentes mejoradores de la eficiencia de carga/descarga para baterías de iones de litio
 - Electrodos o soluciones de electrolitos para productos capacitores
 - Agentes conductores para tintas conductoras

10 **Lista de signos de referencia**

- 1 a material de grafito natural
- 4 a molino de chorros
- 7 a generador de plasma
- 16 material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno
- 15 20 molino de bolas
- 21 generador de microondas
- 24 medios
- 25 material de grafito natural
- 20 28 material a base de carbono en forma de grafito que es útil como precursor de grafeno
- 30 dispersión de grafeno en la que se usa la Muestra 5
- 31 dispersión de grafeno en la que se usa la Muestra 1
- 33 copo
- 25 40 vaso de precipitados
- 41 dispersión de grafeno
- 43 generador de microondas
- 44 generador de ondas ultrasónicas

REIVINDICACIONES

1. Un precursor de grafeno que comprende un material de carbono basado en grafito, teniendo el material de carbono basado en grafito una capa de grafito romboédrico (3R) y una capa de grafito hexagonal (2H), CARACTERIZADO PORQUE la proporción (3R) entre la capa de grafito romboédrico (3R) y la capa de grafito hexagonal (2H), medida por un método de difracción de rayos X, según se define en la siguiente Ecuación 1 es del 31% o más:

5
$$\text{Proporción (3R)} = P3/(P3+P4) \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

10 donde

P3 es un pico de intensidad de un plano (101) de la capa de grafito romboédrico (3R) en base al método de difracción de rayos X, y

P4 es un pico de intensidad de un plano (101) de la capa de grafito hexagonal (2H) en base al método de difracción de rayos X.

15

2. El precursor de grafeno de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO PORQUE la proporción (3R) es del 40% o más.

20

3. El precursor de grafeno de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO PORQUE la proporción (3R) es del 50% o mayor.

4. El precursor de grafeno de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO PORQUE la proporción entre las intensidades P1/P2 de la capa de grafito hexagonal (2H) en base al método de difracción de rayos X es de 0,01 o más, donde

25

P1 es un pico de intensidad de un plano (100) de la capa de grafito hexagonal (2H) en base al método de difracción de rayos X, y

P2 es un pico de intensidad de un plano (002) de la capa de grafito hexagonal (2H) en base al método de difracción de rayos X.

30

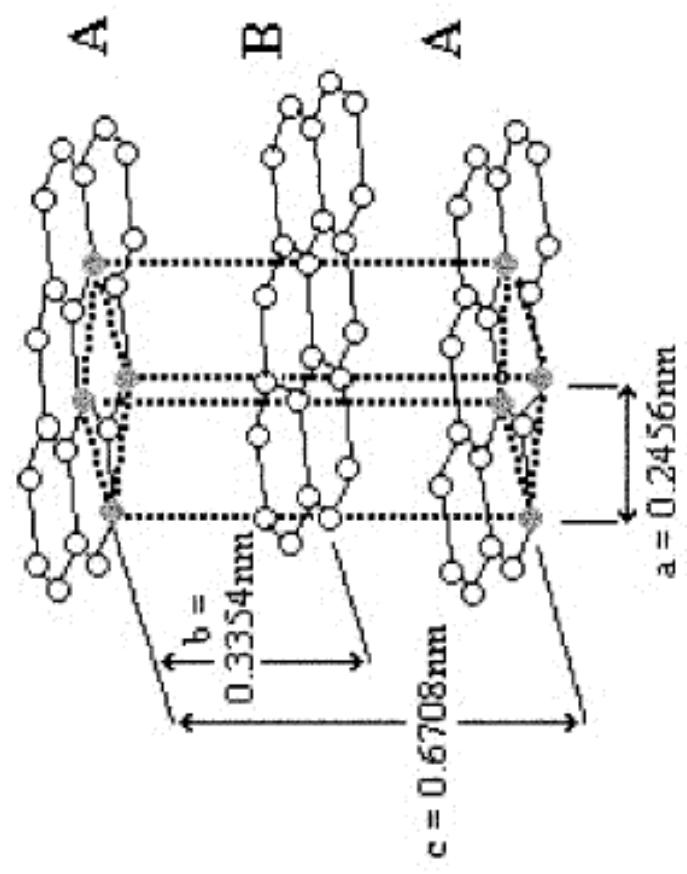
5. El precursor de grafeno de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO PORQUE el material a base de carbono en forma de grafito se produce llevando a cabo un tratamiento basado en procesos impulsados por ondas de radio y un tratamiento

basado en fuerzas físicas en el vacío o al aire.

6. Un método para producir el precursor de grafeno de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO PORQUE comprende llevar a cabo un tratamiento basado en procesos impulsados por ondas de radio y un tratamiento basado en fuerzas físicas sobre un material de grafito natural en el vacío o al aire.
- 5
7. Un método para producir el precursor de grafeno, CARACTERIZADO PORQUE el material de grafito natural según se establece en la reivindicación 6 tiene por lo menos una capa de grafito hexagonal (2H), y una proporción entre las intensidades P1/P2 de la capa de grafito hexagonal (2H) en base al método de difracción de rayos X que es menor de 0,01, donde
10 P1 es un pico de intensidad de un plano (100) de la capa de grafito hexagonal (2H) en base al método de difracción de rayos X, y
15 P2 es un pico de intensidad de un plano (002) de la capa de grafito hexagonal (2H) en base al método de difracción de rayos X.

Fig. 1

(a)



(b)

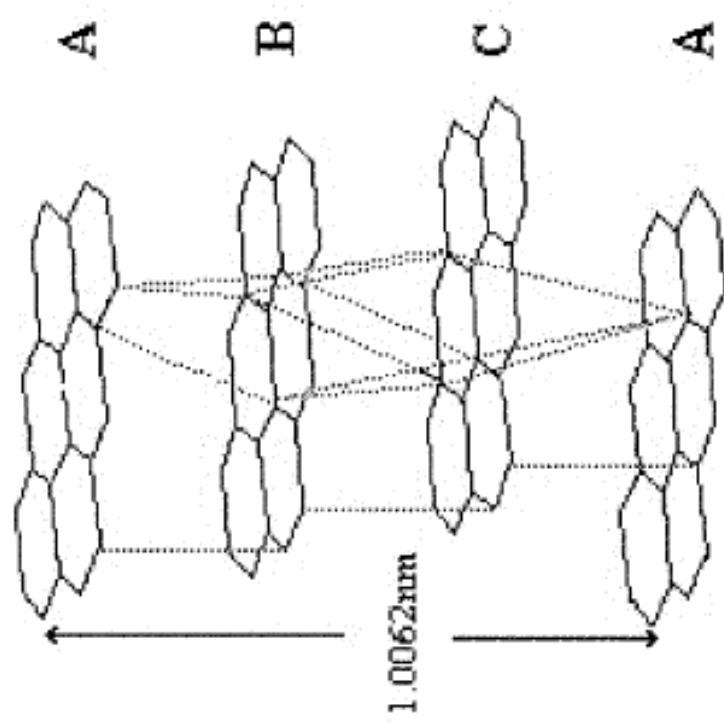


Fig. 2

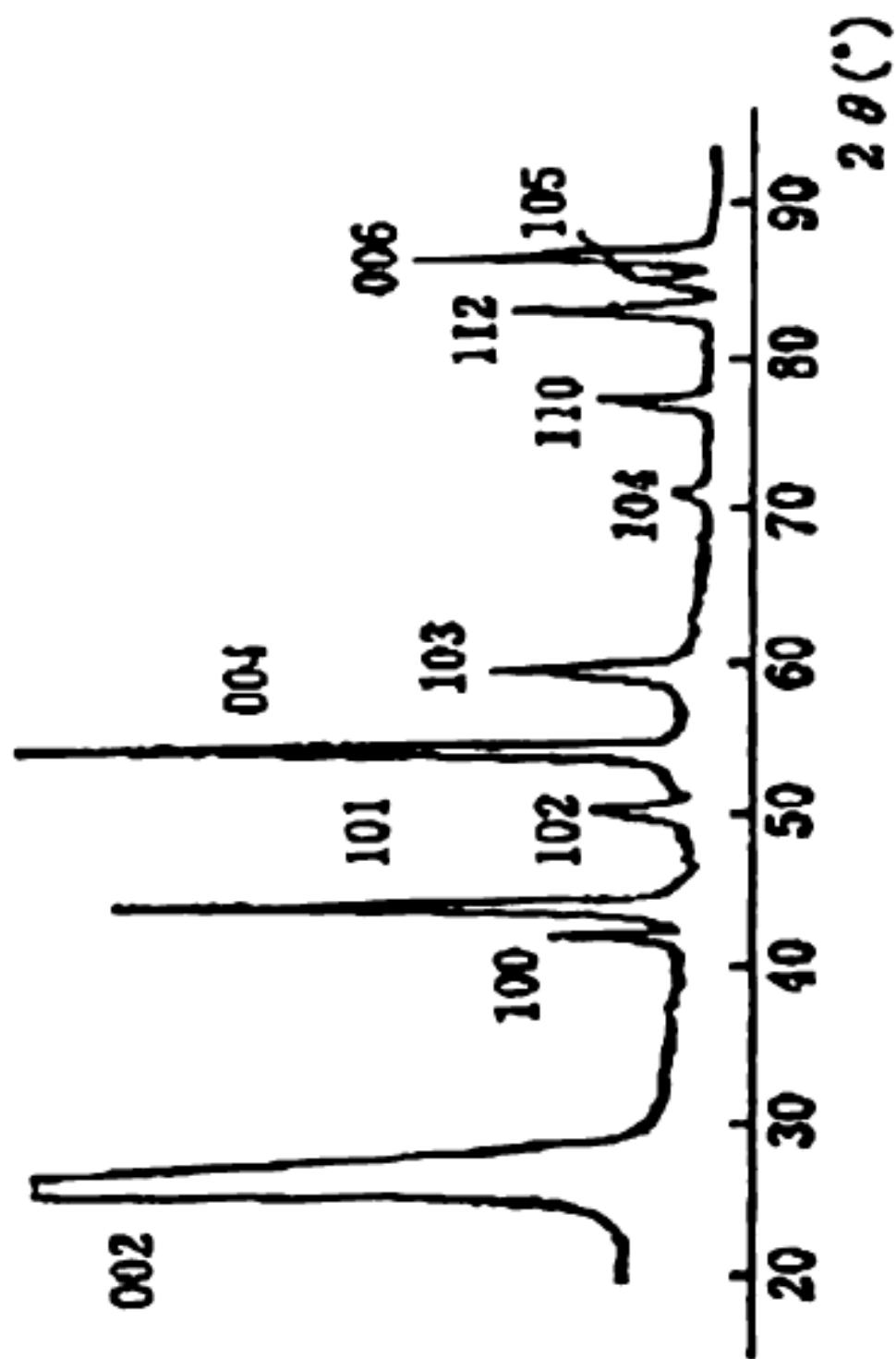


Fig. 3

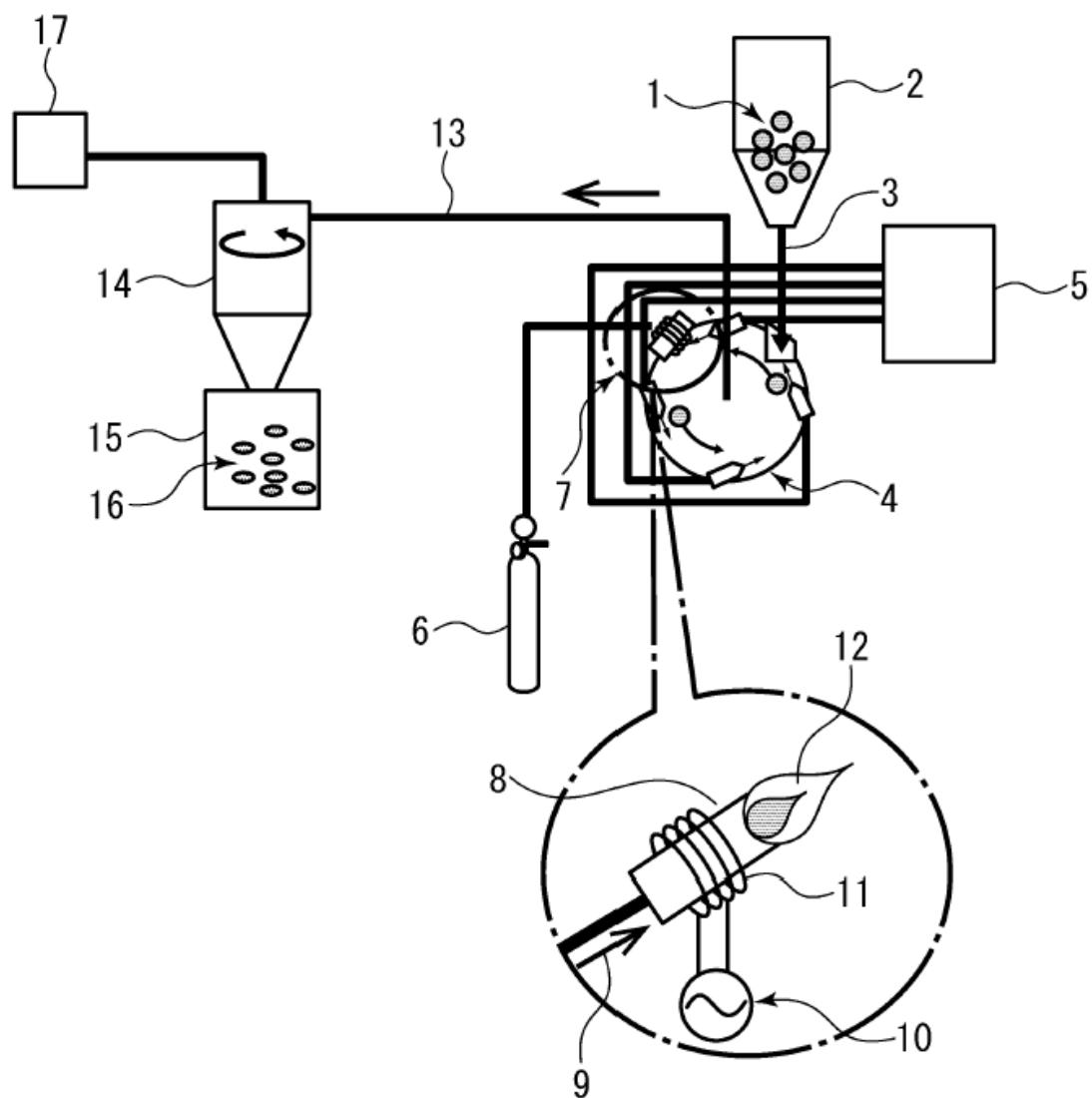
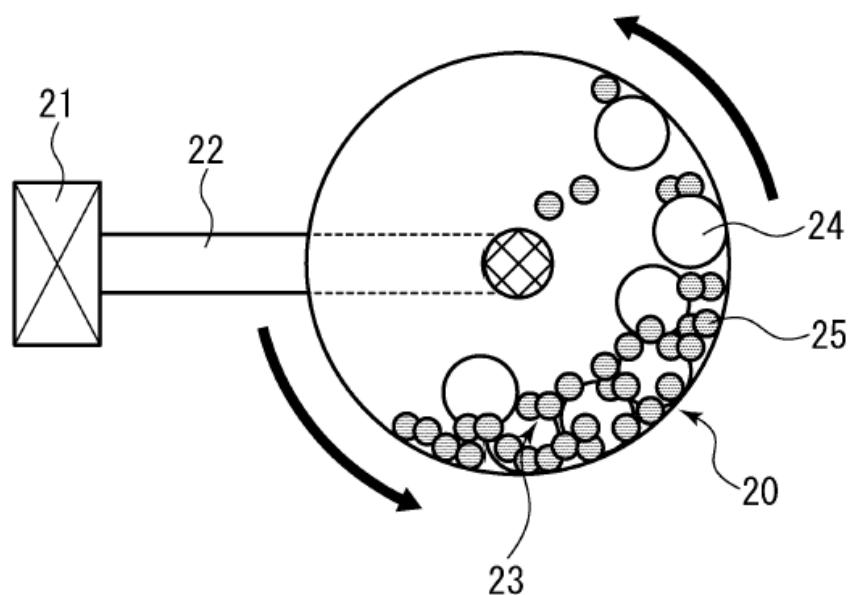


Fig. 4

(a)



(b)

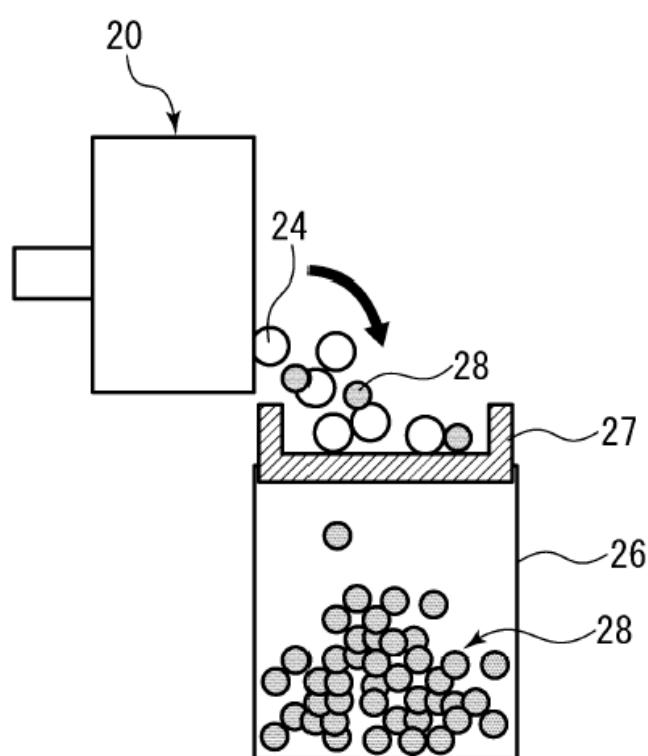


Fig. 5

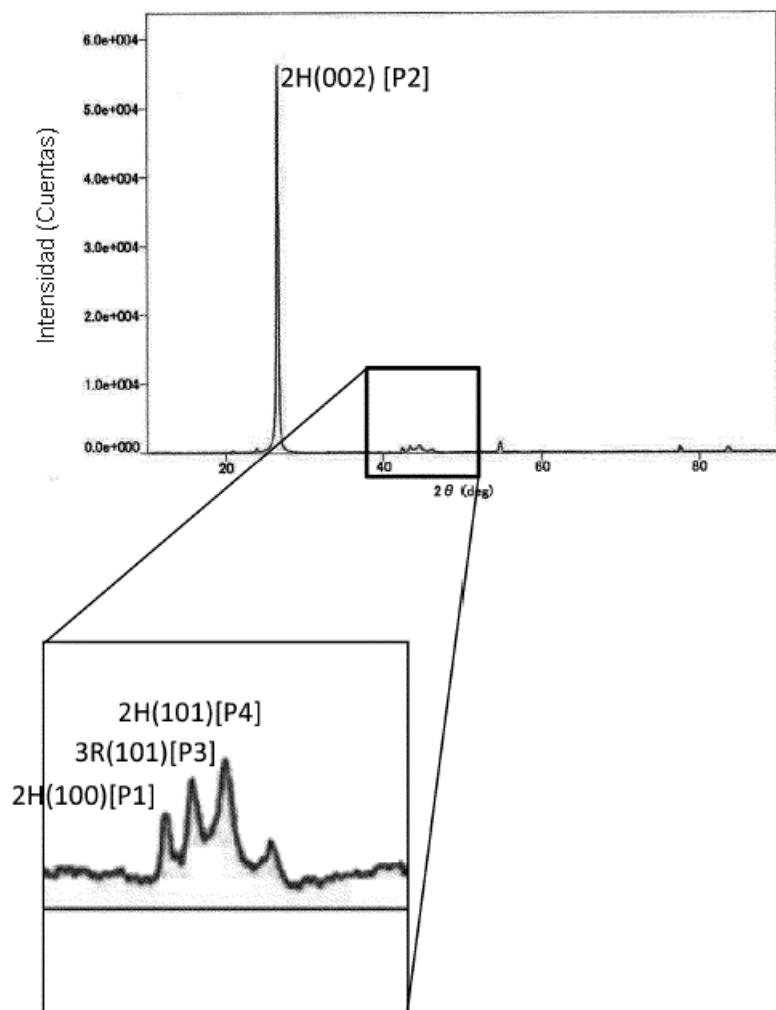


Fig. 6

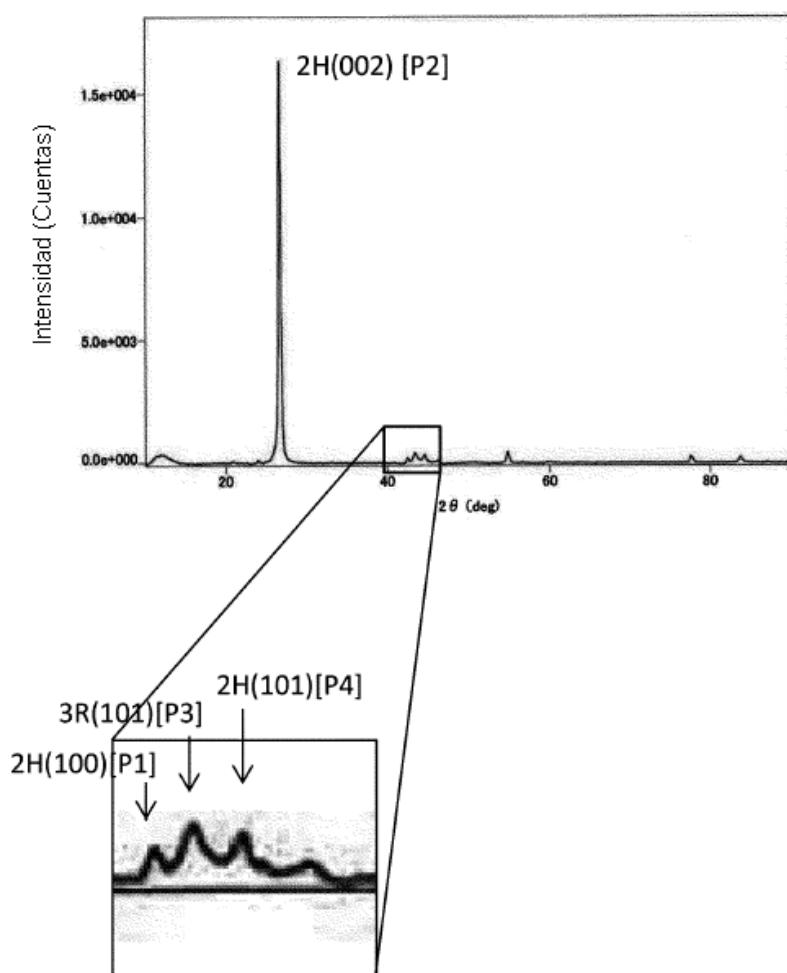


Fig. 7

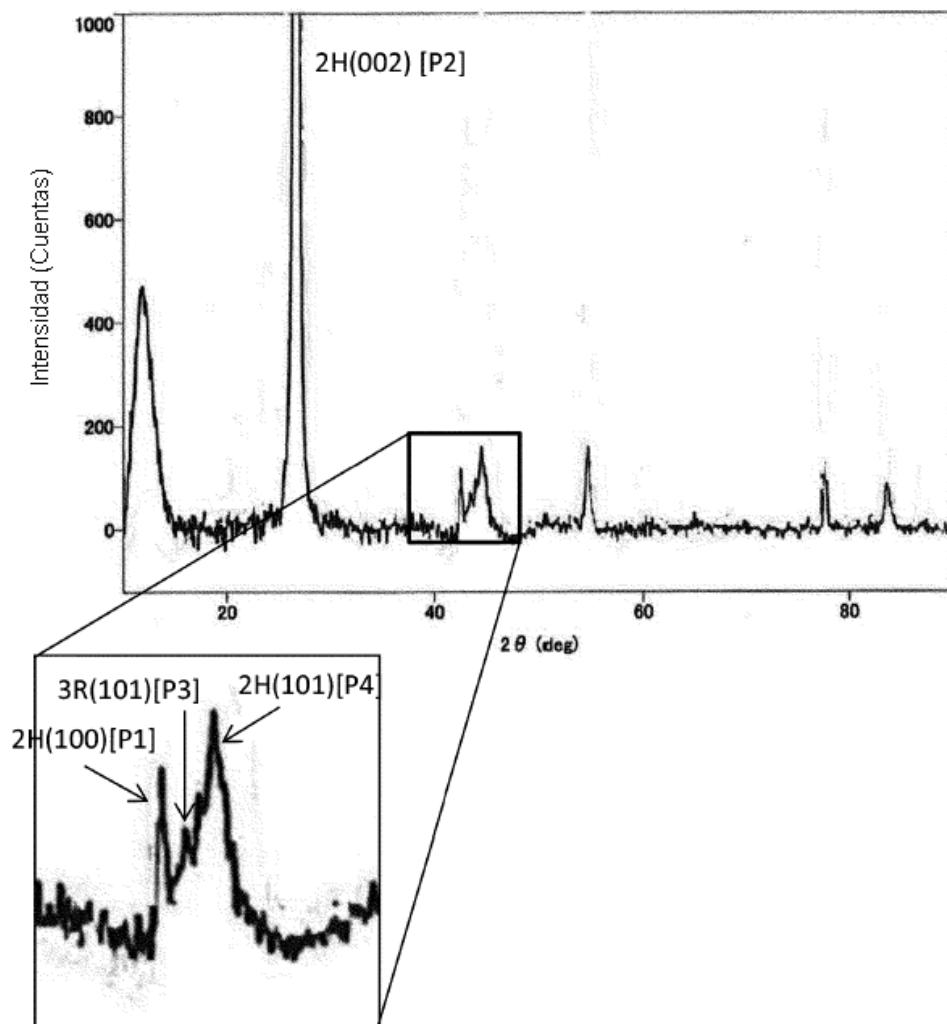


Fig. 8

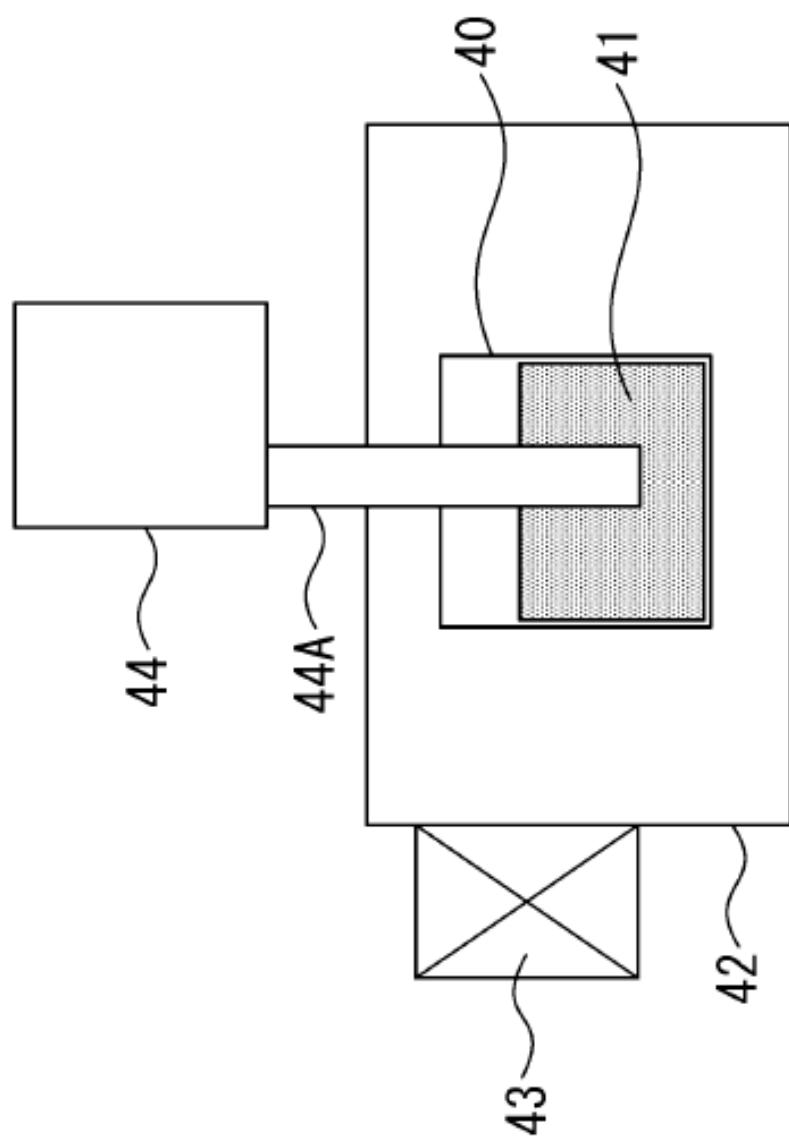


Fig. 9

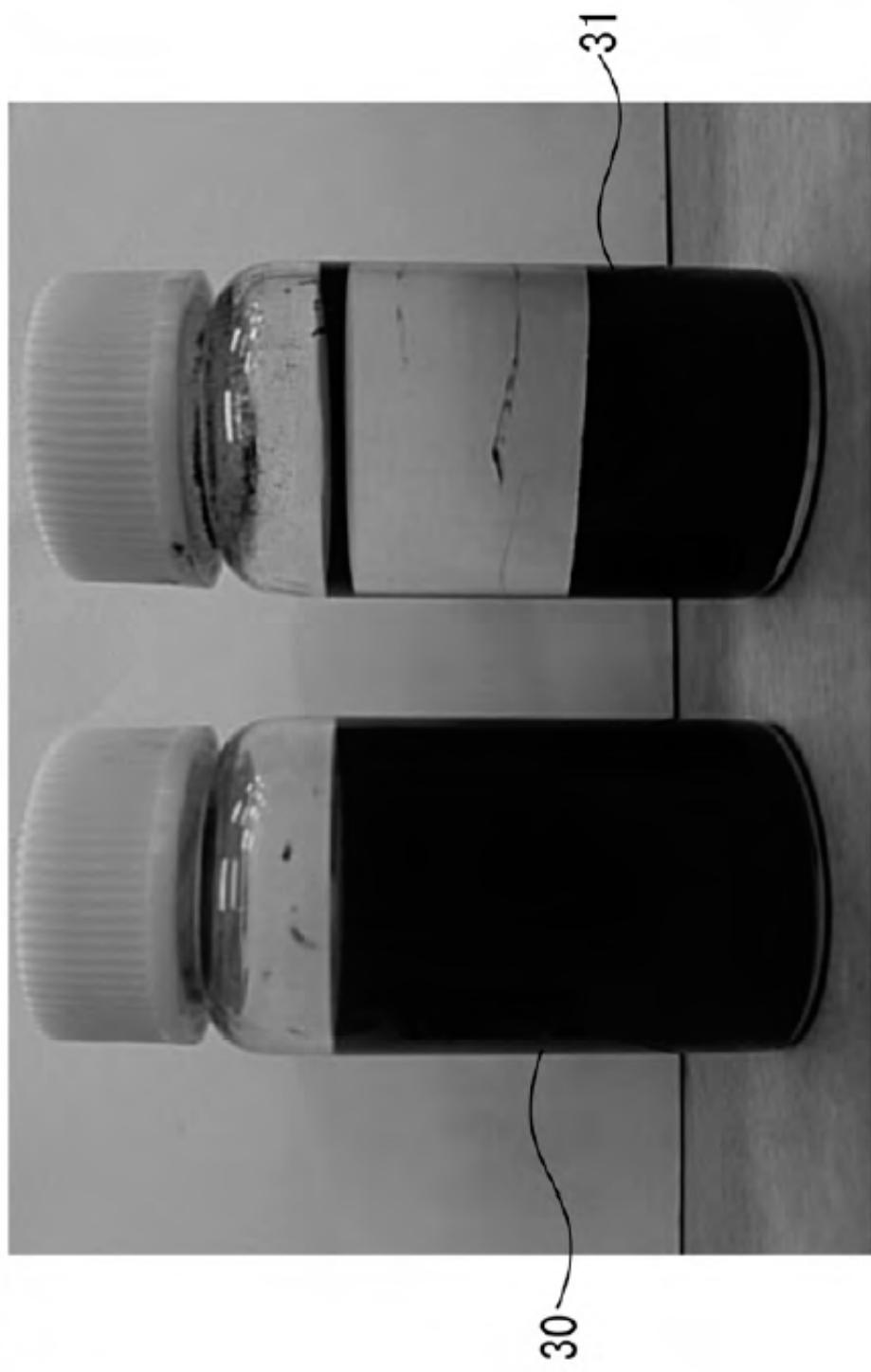


Fig. 10

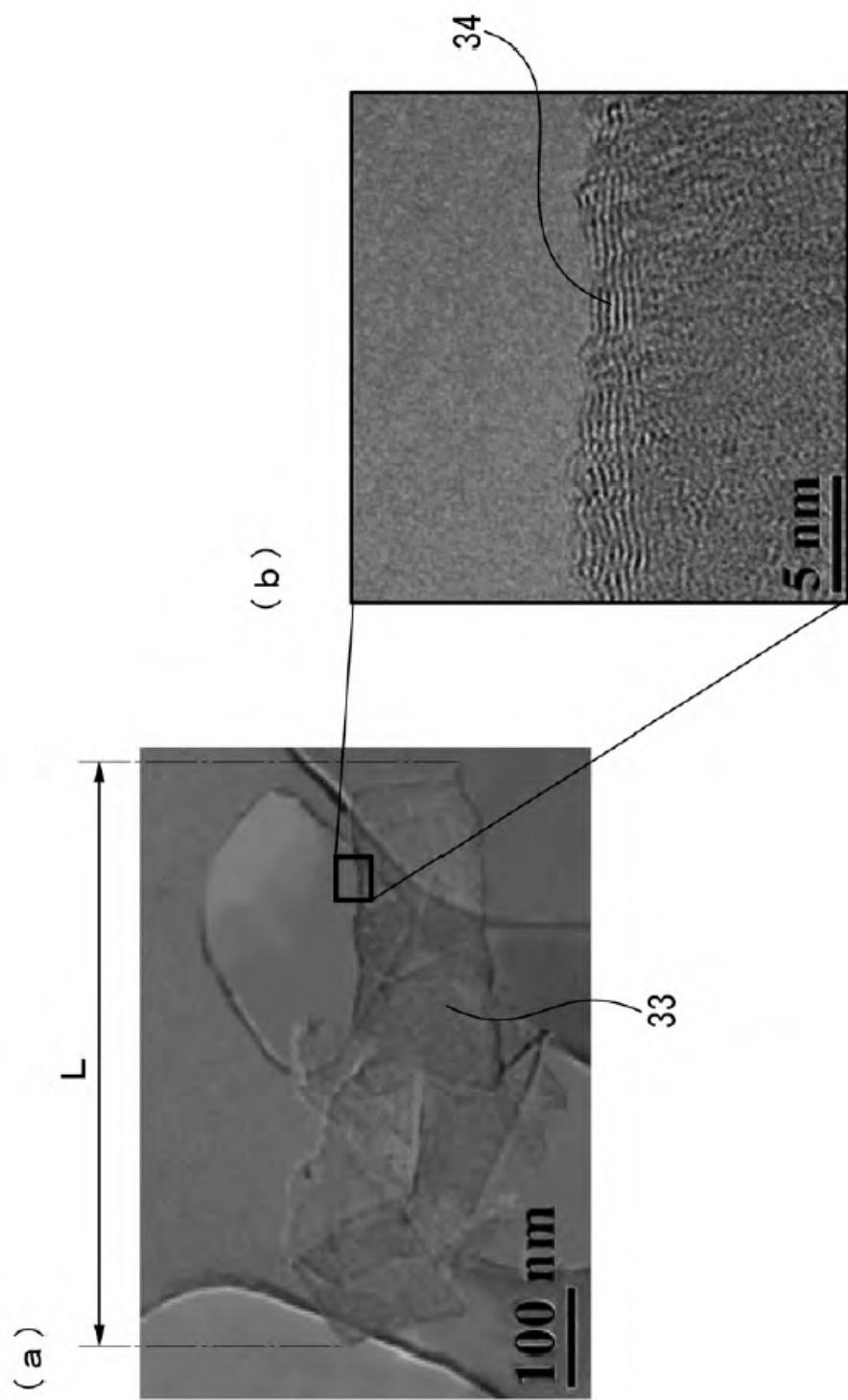
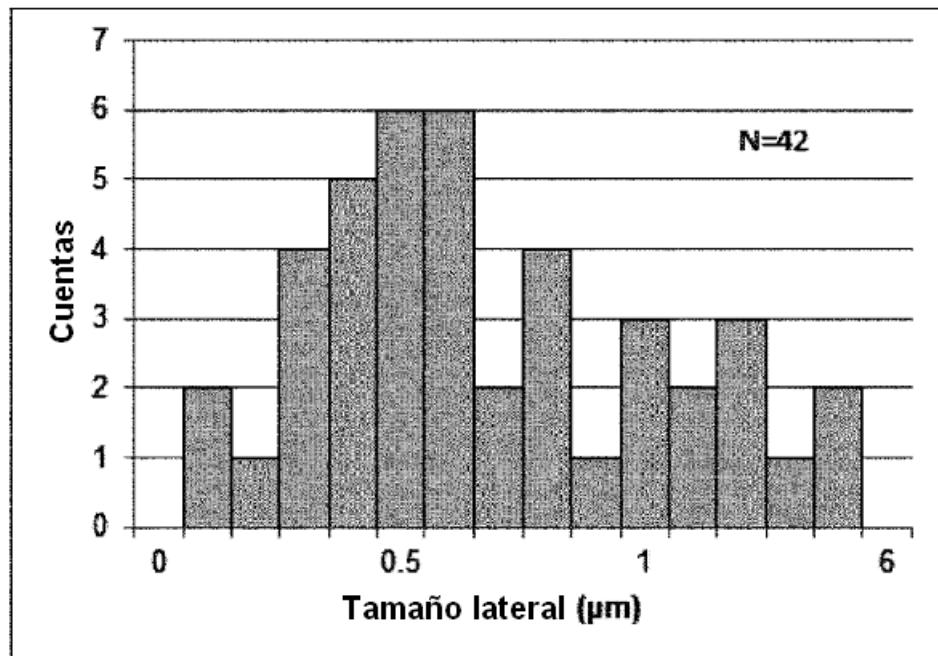


Fig. 11

(a)



(b)

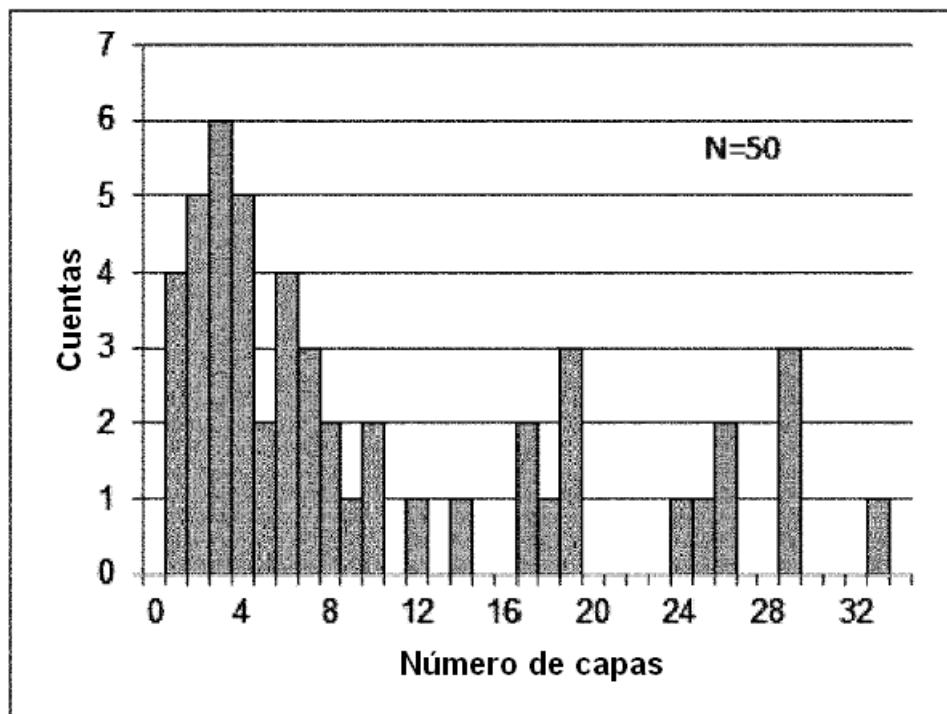
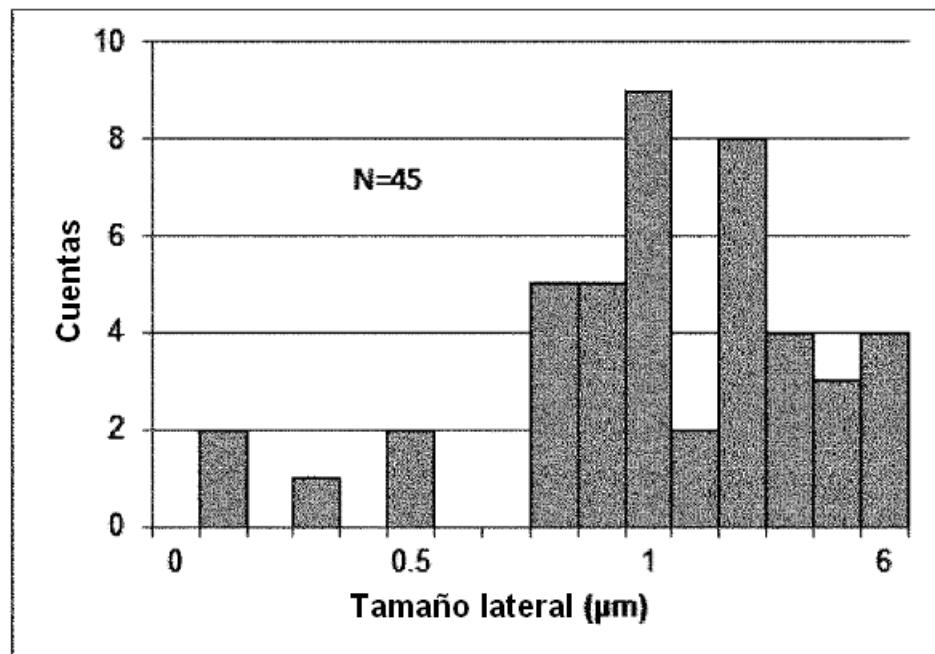


Fig. 12

(a)



(b)

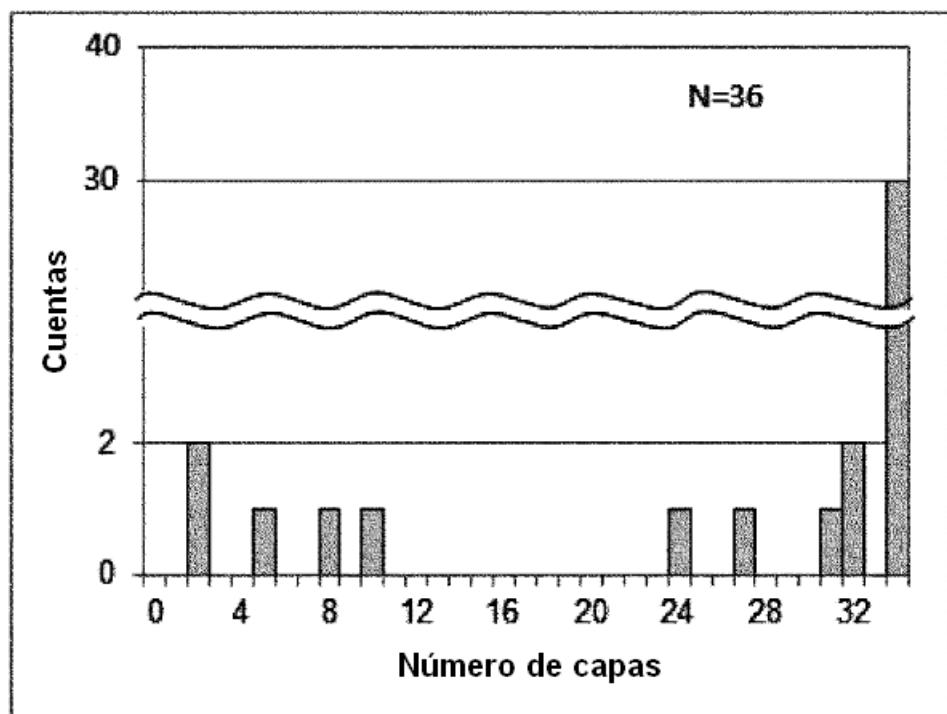


Fig. 13

No. de muestra	1	2	3
Distribución del número de capas			
P3/(P3+P4)	23%	31%	38%
10 capas o menos	10%	25%	38%
P1/P2	0.008	0.016	0.016
P1	120	342	128
P2	15000	20993	8253
P3	50	321	173
P4	160	698	282

No. de muestra	4	5	6	7
Distribución del número de capas				
P3/(P3+P4)	42%	46%	51%	58%
10 capas o menos	62%	68%	76%	82%
P1/P2	0.014	0.012	0.014	0.012
P1	253	162	66	151
P2	18226	13157	4675	12850
P3	320	396	170	452
P4	435	466	162	325

Fig. 14

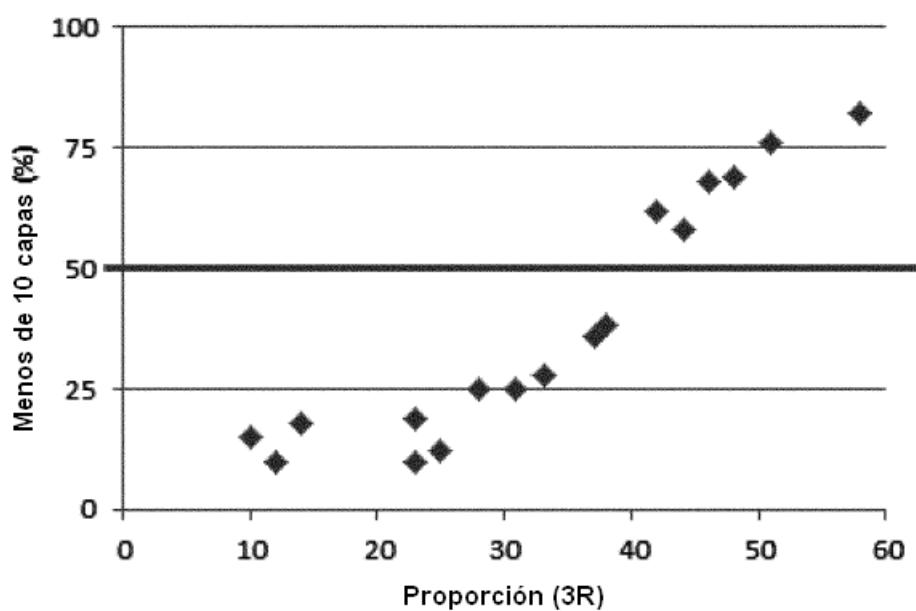
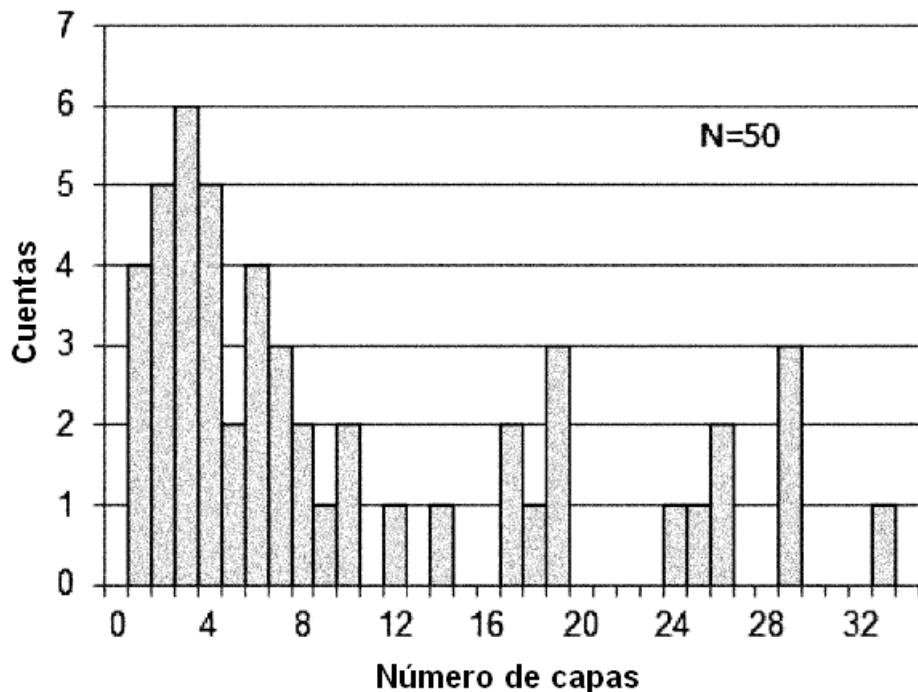


Fig. 15

(a)



(b)

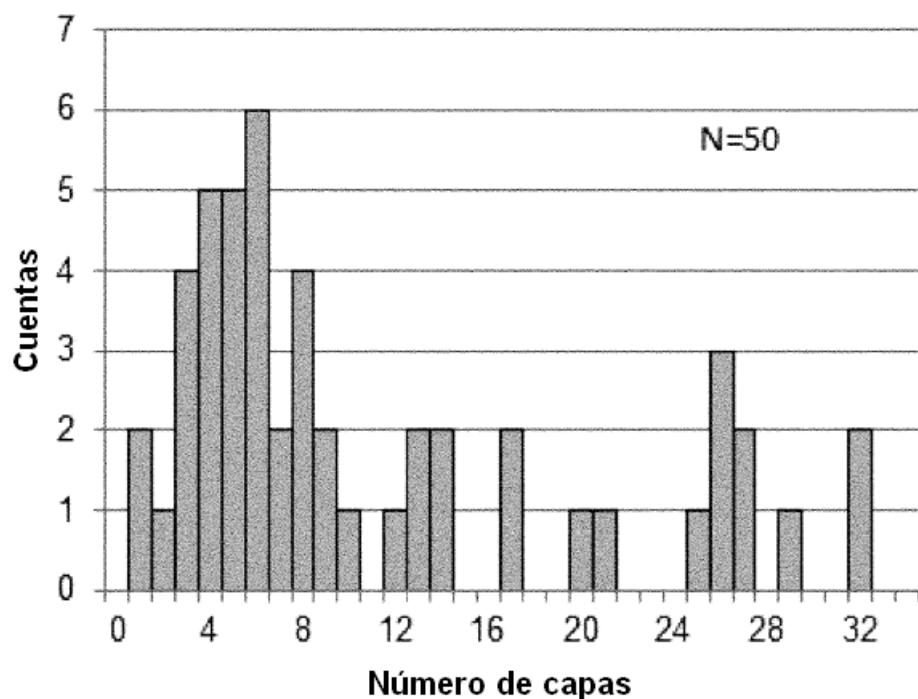


Fig. 16

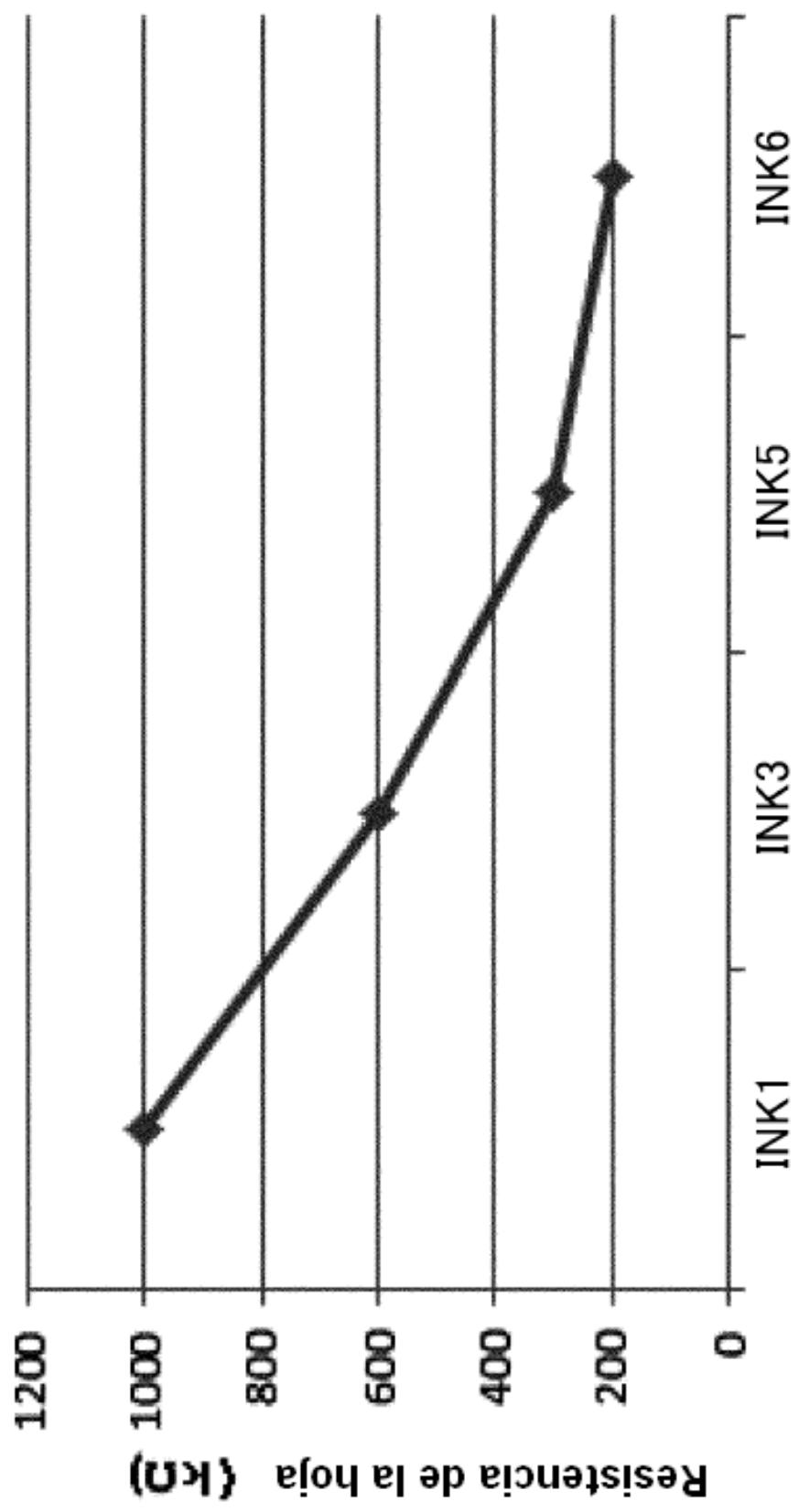


Fig. 17

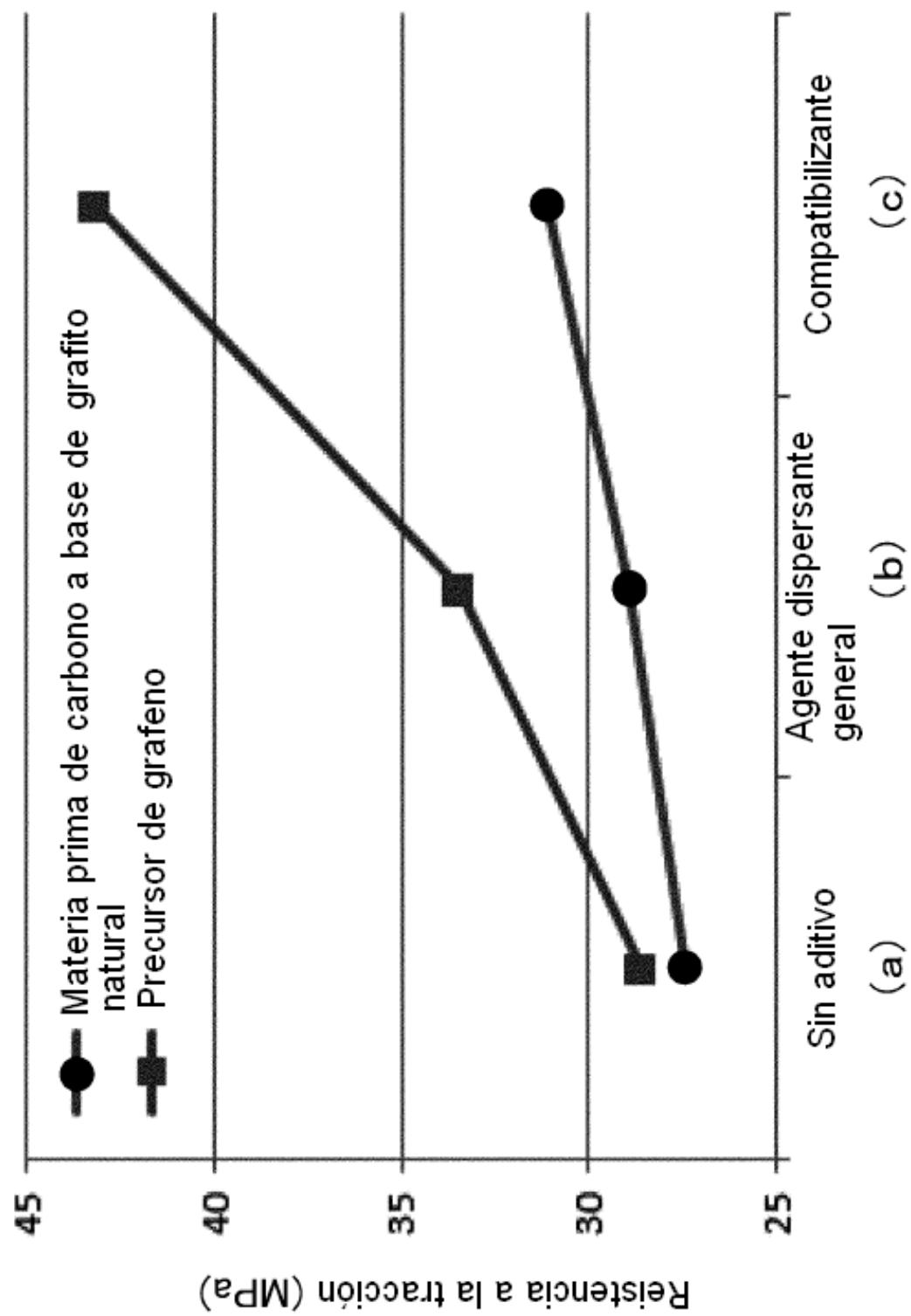


Fig. 18

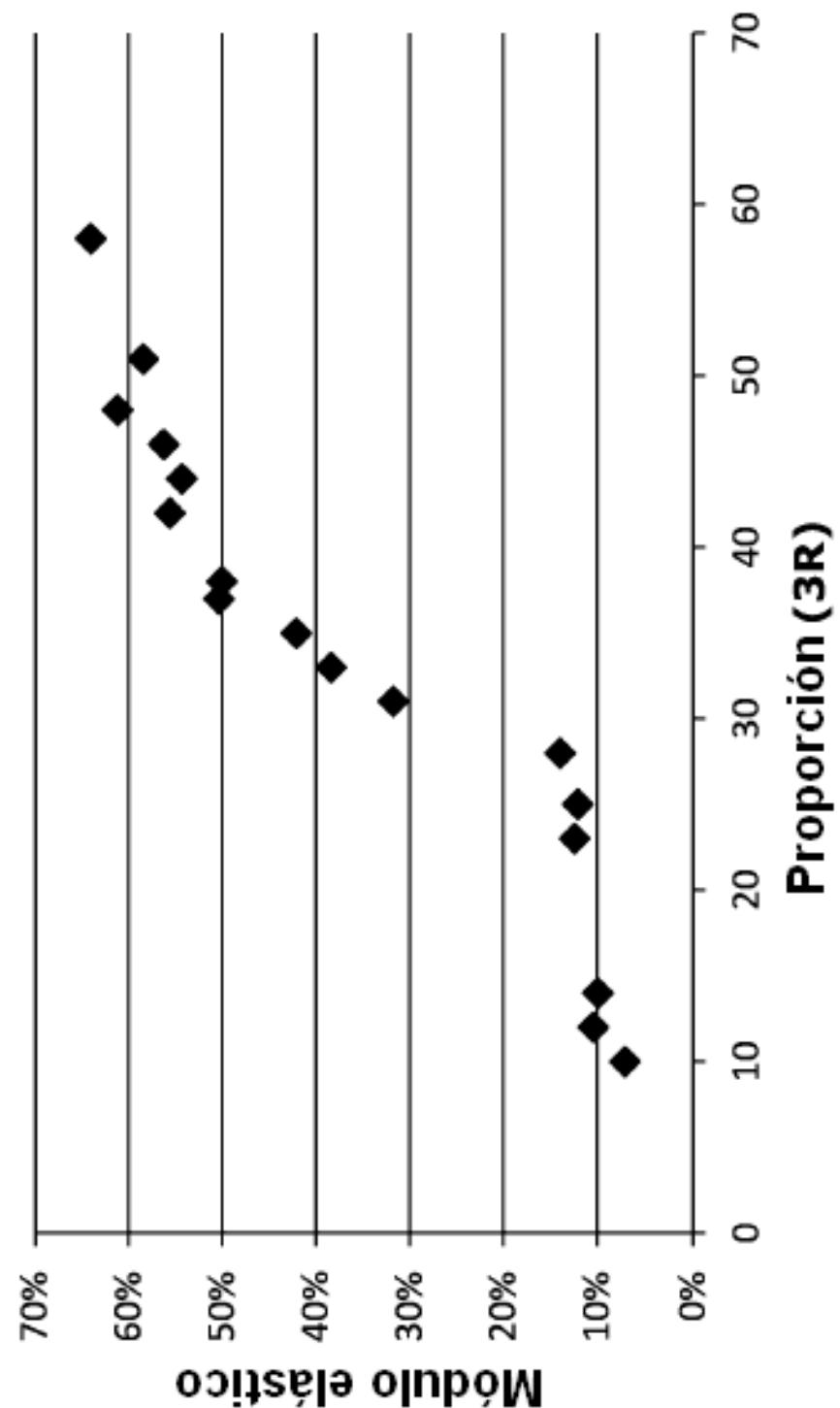
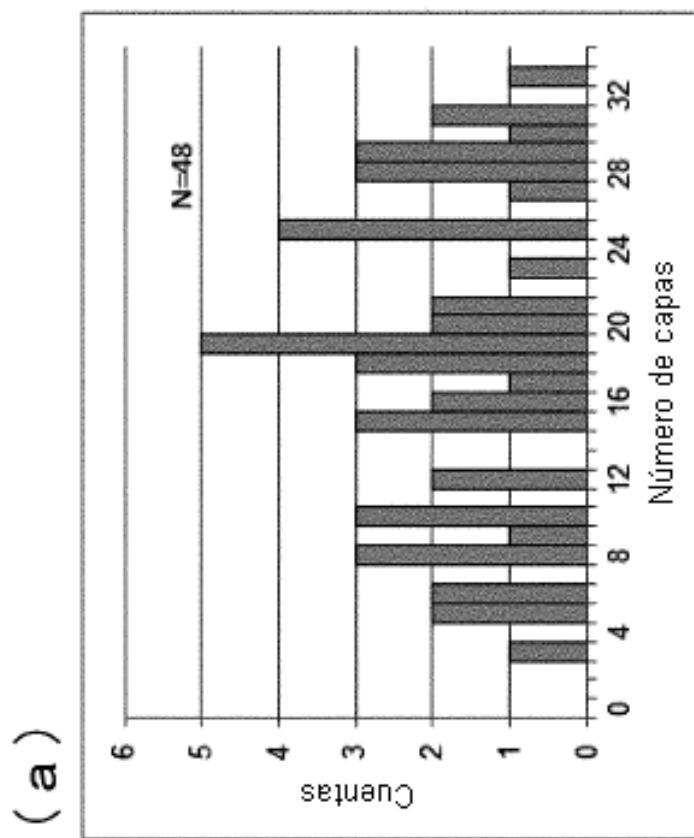
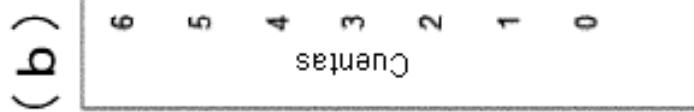


Fig. 19



$P3/(P3+P4)=28\%$
10 capas o menos : 25%



$P3/(P3+P4)=31\%$
10 capas o menos : 25%



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

②1 N.º solicitud: 201690059

②2 Fecha de presentación de la solicitud: 27.02.2015

③2 Fecha de prioridad: **09-09-2014**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤1 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥6 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2007105780 A1 (POWER SYSTEMS CO LTD et al.) 20/09/2007, Párrafos [0015] -[0033], Tabla1, reivindicaciones 1-10.	1-7
X	EP 0660432 A1 (ACCUMULATEURS FIXES CIT ALCATEL) 28/06/1995, Páginas 2 - 4; Tabla 1.	1,2,4,6-7
X	JP 2002110157 A (SANYO ELECTRIC CO) 12/04/2002, Resumen.	1
X	Lós, Szymon, et al. Cleavage and size reduction of graphite crystal using ultrasound radiation. Carbon, 2013, vol. 55, p. 53-61; apartado 3.	5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 23.02.2017	Examinador V. Balmaseda Valencia	Página 1/4
--	-------------------------------------	---------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B32/225 (2017.01)

C01B32/182 (2017.01)

H01G11/22 (2013.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, H01G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.02.2017

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones
Reivindicaciones 1-7

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones
Reivindicaciones 1-7

SI
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2007105780 A1 (POWER SYSTEMS CO LTD et al.)	20.09.2007
D02	EP 0660432 A1 (ACCUMULATEURS FIXES CIT ALCATEL)	28.06.1995
D03	JP 2002110157 A (SANYO ELECTRIC CO)	12.04.2002
D04	Lós, Szymon, et al. Carbon vol. 55, p. 53-61.	2013

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un material a base de carbono en forma de grafito con una capa de grafito romboédrico (3R) y una capa de grafito hexagonal (2H) y un método de obtención del mismo. La proporción (3R) entre la capa de grafito romboédrico (3R) y la capa de grafito hexagonal (2H) es del 31% o más.

El documento D01 describe un material de base de carbono en forma de grafito con una fase romboédrica y una fase hexagonal en el que la proporción de la fase romboédrica con respecto a la fase hexagonal es del 20% o superior (entre otros 33%, 58%, 84%, 97%,...). Dicha proporción se calcula a partir de la medida de la intensidad de los picos del plano (101) en base a un patrón de difracción de rayos X.

Por otra parte el material a base de carbono grafito se obtiene mediante pulverización, mediante un método especial de exfoliación y granulación de grafito expandido mediante ondas supersónicas (párrafos [0015] -[0033], Tabla1, reivindicaciones 1-10).

El documento D02 divulga un material de carbono grafito con una proporción de la fase romboédrica con respecto a la fase hexagonal comprendida entre 14%-40%. Dicha proporción se calcula mediante en la ecuación:

$$\% = [[101]\text{romboédrico} \times 15/12] / ([[101]\text{romboédrico} \times 15/12] + [101]\text{ hexagonal}) \times 100$$

donde:

[101] romboédrico x 15/12 es la intensidad del pico correspondiente a la fase romboédrica en el plano [101] en un patrón de difracción de Rayos X

[101] hexagonal es la intensidad del pico correspondiente a la fase hexagonal en el plano [101] en un patrón de difracción de Rayos X

A su vez, describe un procedimiento de fabricación de dicho material base carbono que comprende la aplicación de ondas ultrasonido.

El documento D03 describe un material carbono grafito que comprende una fase de grafito romboédrico y otra fase de grafito hexagonal. En un patrón de difracción de Rayos X la relación entre las intensidades (P1/P2) de los picos correspondientes a la fase romboédrica (P1) y la fase hexagonal (P2) está comprendida entre 0,2-0,3 (resumen).

El documento D04 divulga un método de obtención de un material de carbono grafito que comprende grafito romboédrico y hexagonal mediante la aplicación de ondas ultrasonidos (apartado 3).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-7 son conocidas de los documentos D01-D04. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.