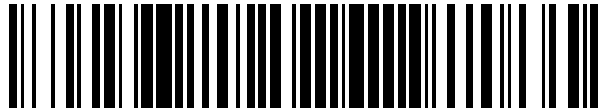


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 487**

21 Número de solicitud: 201790003

51 Int. Cl.:

C01B 32/19 (2007.01)

C09D 11/52 (2014.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

13.03.2015

30 Prioridad:

09.09.2014 WO PCT/JP2014/073838

27.02.2015 WO PCT/JP2015/055977

43 Fecha de publicación de la solicitud:

02.02.2018

71 Solicitantes:

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

72 Inventor/es:

HASEGAWA, Shoji y
KAMIYA, Nagisa

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **Material compuesto conductor, dispositivo de almacenamiento de potencia, dispersión conductora, compuesto térmicamente conductor y método de fabricación de un material conductor compuesto**

57 Resumen:

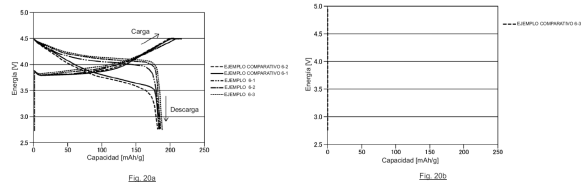
Se proporciona un material conductor compuesto excelente en conductividad. El material conductor compuesto comprende al menos tino-grafeno exfoliado de un material de carbono a base de grafito y un material conductor dispersado en un material de base. El material de carbono basado en grafito se caracteriza por tener una capa de grafito romboédrico (3R) y una capa de grafito hexagonal (2H), en la que una tasa (3R) entre la capa de grafito romboédrico (3R) y la capa de grafito hexagonal (2H), basado en un método de difracción de rayos X, que se define en la siguiente Ecuación 1, es del 31% o más:

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

en la que

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.



MATERIAL COMPUESTO CONDUCTOR, DISPOSITIVO DE ALMACENAMIENTO DE POTENCIA, DISPERSIÓN CONDUCTORA, COMPUESTO TÉRMICAMENTE CONDUCTOR Y MÉTODO DE FABRICACIÓN DE UN MATERIAL CONDUCTOR COMPUESTO

DESCRIPCIÓN

Campo técnico

10 La presente invención se refiere a un material compuesto conductor, a un dispositivo de almacenamiento de potencia, a una dispersión conductora, a un dispositivo conductor, a un compuesto conductor y a un compuesto térmicamente conductor, y a un método de fabricación de un material conductor compuesto.

15 **Antecedentes de la técnica**

En los últimos años, se ha estudiado la adición de diversos nanomateriales para los fines de disminuir el tamaño y ahorrar en el peso en diversos campos. En particular, por los problemas de los ambientes o los recursos, los materiales de carbono tales como grafeno, CNT y fullereno han atraído la atención como nanomateriales no metálicos. Por ejemplo, una batería de ion litio actualmente usada en la práctica se ha mejorado en su capacidad debido a una mejora del propio material activo. Sin embargo, la capacidad es significativamente menor que su capacidad teórica y se ha deseado una mejora adicional.

20 Con respecto a este problema, aunque el negro de acetileno se ha usado convencionalmente como un asistente conductor para las baterías de ion litio, se han estudiado en los últimos años nuevos materiales altamente conductores tales como la nanofibra de carbono (VGCF -fibra de carbono crecida en fase vapor, por sus siglas en inglés: marca registrada) fabricada por Showa Denko K.K. para mejorar adicionalmente la conductividad eléctrica (Bibliografía de Patente 1: JP-A-2013-77475).

30 Además, se ha estudiado un método para mejorar las características de ciclos (rendimiento de repetición) de una batería recubriendo directamente un material activo de electrodo positivo con un conductor eléctrico y un método para producir una batería de ion litio de alta capacidad y alto rendimiento centrandolo la atención en la conductividad iónica (Bibliografía de Patente 2: JP-T-2013-513904), (Bibliografía de Patente 3: WO 35 2014/115669).

Adicionalmente, también se ha estudiado en los últimos años el nanodimensionamiento de un material activo en sí mismo para una batería de ion litio (Bibliografía no Patente 5).

Lista de Citas

5 **Bibliografía de Patentes**

BGP 1: JP-A-2013-77475 (Párrafos 0031-0039)

BGP 2: JP-T-2013-513904 (Párrafo 0016)

BGP 3: WO 2014/115669 (Párrafos 0017, 0018)

BGP 4: WO 2014/064432 (Líneas 4-9 en la página 19)

10 **Bibliografía no Patente**

BDP 1: Structural Change of Graphite with Grinding; autores: Michio INAGAKI, Hisae MUGISHIMA y Kenji HOSOKAWA; 1 de febrero, 1973 (Recibido)

BDP 2: Changes of Probabilities P1, PABA, PABC with Heat Treatment of Carbons; autores: Tokiti NODA, Masaaki IWATSUKI y Michio INAGAKI; 16 de
15 septiembre, 1966 (Recibido)

BDP 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, N.º 7, 10 de abril de 2006

BDP 4: Classification of solid carbon materials and their structural characteristics;
20 Nagoya Institute of Technology; Shinji KAWASAKI

BDP 5: Synthesis of LiCoO₂ nanoparticles. The Micromeritics (52), 13-18, 2009. Hosokawa Powder Technology Research Institute. (ISSN: 04299051)

BDP 6: The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Single-wall carbon nanotube/carbon fiber/rubber composite material having thermal
25 conductivity equal to that of titanium
(http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2011/pr20111006/pr20111006.html)

Descripción de la invención

Problema Técnico

30 Sin embargo, no se obtiene una solución fundamental para la capacidad por tales métodos como se desvela en las Bibliografías de Patente 2 y 3, o la Bibliografía no Patente 5, y el problema parece que está en alguna otra parte. Para conducir la electricidad y similares entre sustancias simplemente necesitan estar puenteadas por un material conductor eléctrico; sin embargo, hay habitualmente resistencia en una parte
35 de contacto entre un conductor y un material conductor eléctrico. Además, el área de

contacto es pequeña entre superficies curvas y hay muchos puntos de contacto que contribuyen a una resistencia de contacto aumentada. Se considera en esencia que la resistencia se incrementa conforme aumenta el número de puntos de contacto.

Si esto se aplica a una batería de ion litio, un material activo de electrodo positivo
5 y un asistente conductor (un conductor eléctrico) tal como negro de acetileno y VGCF
están en una forma esférica o en forma de hilo, es decir, una forma curva, teniendo un
tamaño de un intervalo nano- a micrométrico. De esta manera muchos asistentes
conductores se interponen entre los materiales activos de electrodo positivo creando así
muchos puntos de contacto. Por lo tanto, se considera que la capacidad teórica no se
10 logra debido a la resistencia de contacto.

Como se describe anteriormente, la capacidad teórica nunca se ha logrado en
ninguna de las Bibliografías de Patente 1 a 3 ni en la Bibliografía no Patente 5.

Por otro lado y como para la conductividad térmica, se ha propuesto que puede
obtenerse una lámina de alta conducción térmica combinando fibras de carbono y CNT,
15 usadas en una pequeña cantidad de adición (Bibliografía no Patente 6). Sin embargo,
en este método y de la misma manera que se describe anteriormente, una sustancia en
una forma de hilo hace un punto de contacto entre sí, por lo tanto se genera una
resistencia de transferencia de calor de manera similar a en la conductividad eléctrica.
Como resultado, el efecto no es tan grande como se espera.

20 Con respecto a este problema, poniendo atención en disminuir la resistencia de
contacto y aprovechar máximamente el rendimiento de un conductor, se han realizado
estudios en el uso del grafeno, que es un conductor, una sustancia plana y un material
de carbono flexible.

Se plantea el problema de que la cantidad del grafeno que se exfolia es
25 normalmente pequeña procesando el grafito natural sin ningún tratamiento. Sin
embargo, como resultado de estudios más recientes llevando a cabo tratamientos
predeterminados al grafito que sirve como fuente de material, se obtiene un material de
carbono a base de grafito (un precursor de grafeno) del que el grafeno se exfolia
fácilmente, siendo el grafeno capaz de dispersarse a una alta concentración o en un alto
30 grado.

Una parte o todo el precursor de grafeno se exfolia por ondas de ultrasonidos,
agitando y amasando para producir un material mezclado que es "grafito tipo-grafeno",
desde los precursores de grafeno hasta el grafeno. El tamaño, grosor, etc. del grafito
tipo-grafeno no se limita, ya que son variables dependiendo de una cantidad de adición,

un tiempo de proceso, etc. de los precursores de grafeno; sin embargo, el grafito tipo-grafeno preferentemente está más en forma de copos.

En otras palabras, el material de carbono a base de grafito (el precursor de grafeno) es un tipo de grafito capaz de exfoliarse fácilmente y dispersarse como grafito tipo-grafeno por procesos o dispositivos de agitación y amasado existentes.

Ya que el tipo grafito tipo-grafeno es excelente en conductividad, se ha descubierto que, cuando se usa en un estado de alta dispersión, por ejemplo, en el electrodo positivo de una batería secundaria de ion litio, la capacidad de la misma puede aproximarse a su capacidad teórica.

La invención se ha completado centrándose en tales problemas, y un objeto de la invención es proporcionar un material conductor compuesto, un dispositivo de almacenamiento de potencia, una dispersión conductora, un dispositivo conductor, un compuesto conductor y un compuesto térmicamente conductor, y un método de fabricación de un material conductor compuesto, que son excelentes en conductividad.

15 **Solución al problema**

Para resolver los problemas anteriormente mencionados, el material conductor compuesto de la presente invención comprende al menos grafito tipo-grafeno exfoliado de un material de carbono a base de grafito y un material conductor dispersados en un material de base, estando caracterizado el material de carbono a base de grafito por tener una capa de grafito romboédrico (3R) y una capa de grafito hexagonal (2H), en que la Proporción (3R) de la capa de grafito romboédrico (3R) y la capa de grafito hexagonal (2H), basándose en un método de difracción de rayos X, que se define por la siguiente Ecuación 1, es el 31 % o más:

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

25 en la que

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

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

30 De acuerdo con la invención, el material compuesto es excelente en conductividad. Esto es debido a que se especula que de grafito tipo grafeno exfoliado del material de carbono a base de grafito existe en un estado en copos, de esta manera el grafito tipo-grafeno hace un contacto con el material de base y el material conductor en muchas regiones. También se especula que es debido a que el grafito tipo-grafeno

es delgado y fácilmente deformable, de esta manera el contacto se hace como un contacto plano.

El material conductor se caracteriza por ser una micropartícula en una forma de tipo hilo, de tipo cadena recta, linear o de tipo copos.

5 De acuerdo con la invención, la micropartícula se rodea por grafito tipo-grafeno, de esta manera puede ejercerse suficientemente la conductividad de la micropartícula.

La micropartícula se caracteriza por tener una relación de aspecto de 5:1 o más.

De acuerdo con la invención, además puede ejercerse suficientemente la conductividad de la micropartícula.

10 Una relación de peso del material de carbono a base de grafito al material conductor se caracteriza por ser 1/50 o más y menos de 10.

De acuerdo con la invención, puede ejercerse suficientemente la conductividad de la micropartícula.

El material de base se caracteriza por ser un material activo para una batería.

15 De acuerdo con la invención, puede obtenerse un electrodo excelente en características de carga y descarga.

El material activo se caracteriza por ser un material activo para un electrodo positivo.

20 De acuerdo con la invención, puede obtenerse un electrodo positivo excelente en características de carga y descarga.

El material de base se caracteriza por ser un polímero.

De acuerdo con la invención, puede obtenerse un material conductor compuesto excelente en conductividad eléctrica, térmica e iónica.

25 El material de base se caracteriza por ser un material que se anihila por vaporización y similares.

De acuerdo con la invención, el grafito tipo-grafeno puede dispersarse uniformemente en los materiales conductores dispersando el grafito tipo-grafeno usando los materiales de base y después anihilando los materiales de base.

30 Un dispositivo de almacenamiento de potencia, tal como una batería primaria, una batería secundaria y un capacitor, se caracteriza por comprender el material conductor compuesto.

De acuerdo con la invención, puede obtenerse un dispositivo de almacenamiento de potencia excelente en rendimiento de almacenamiento de potencia.

Una dispersión conductora, tal como una tinta conductora, una pasta conductora y una suspensión conductora, se caracteriza por comprender el material conductor compuesto.

5 De acuerdo con la invención, puede obtenerse una dispersión conductora excelente en conductividad.

Un dispositivo conductor, tal como un electrodo transparente, una película conductora transparente, un circuito conductor y un sustrato, se caracteriza por recubrirse o imprimirse usando la dispersión conductora.

10 De acuerdo con la invención, puede obtenerse un dispositivo conductor excelente en conductividad.

Un compuesto conductor para su uso en la prevención de electrificación y electricidad estática, interceptando ondas electromagnéticas y similares, se caracteriza por comprender el material conductor compuesto.

15 De acuerdo con la invención, puede obtenerse un compuesto conductor excelente en conductividad.

Un compuesto térmicamente conductor, tal como un disipador de calor y una grasa de radiación térmica, se caracteriza por comprender el material conductor compuesto.

20 De acuerdo con la invención, puede obtenerse un compuesto térmicamente conductor excelente en características de transferencia de calor.

Breve descripción de las figuras

25 {Fig. 1} La Figura 1 es una figura que muestra una estructura cristalina del grafito, donde (a) se refiere a una estructura cristalina de los cristales hexagonales y (b) se refiere a una estructura cristalina de los cristales romboédricos.

{Fig. 2} La Figura 2 es un diagrama que muestra un perfil de difracción de rayos X de grafito natural general.

{Fig. 3} La Figura 3 es un diagrama que ilustra un aparato A de producción que usa un molino de chorros y plasma del Ejemplo 1.

30 {Fig. 4} La Figura 4 es una figura que ilustra un aparato B de producción que usa un molino de bolas y un magnetrón del Ejemplo 1, donde (a) es un diagrama que ilustra un estado de pulverización y (b) es un diagrama que ilustra un estado donde se recogen materiales de carbono a base de grafito (precursores).

{Fig. 5} La Figura 5 es un diagrama que muestra un perfil de difracción de rayos X de un material de carbono a base de grafito de la Muestra 5 producido mediante el aparato B de producción de acuerdo con el Ejemplo 1.

5 {Fig. 6} La Figura 6 es un diagrama que muestra un perfil de difracción de rayos X de un material de carbono a base de grafito de la Muestra 6 producido mediante el aparato A de producción de acuerdo con el Ejemplo 1.

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

10 {Fig. 8} La Figura 8 es un diagrama que muestra un aparato productor de dispersión que produce una dispersión usando un material de carbono a base de grafito como precursor.

{Fig. 9} La Figura 9 es un diagrama que muestra los estados de dispersión de las dispersiones producidas usando los materiales de carbono a base de grafito de la Muestra 1 que indica un ejemplo comparativo, y de la Muestra 5 que se produjo utilizando el aparato B de producción del Ejemplo 1.

{Fig. 10} La Figura 10 es una imagen de MET de un material de carbono a base de grafito (grafeno) disperso en una dispersión.

20 {Fig. 11} La Figura 11 es una figura que muestra los estados de distribución de un material de carbono a base de grafito disperso en una dispersión que se produjo usando un material de carbono a base de grafito (precursor) de la Muestra 5, donde (a) es un diagrama que muestra una distribución de tamaños promedio, mientras que (b) es un diagrama que muestra una distribución del número de capas.

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

30 {Fig. 13} La Figura 13 es un diagrama que muestra las distribuciones del número de capas de los materiales de carbono a base de grafito cada uno dispersado en dispersiones que se produjeron usando las Muestras 1 a 7 como precursores.

{Fig. 14} La Figura 14 es un diagrama que muestra las proporciones del grafeno que tiene 10 capas o menos a un contenido de cristales romboédricos dispersos en una dispersión.

{Fig. 15} La Figura 15 es una figura que muestra un estado de distribución de grafito cuando se varían las condiciones para producir una dispersión usando un material de carbono a base 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 donde se combinaron un tratamiento de ultrasonidos y un tratamiento con microondas, mientras que (b) es un diagrama que muestra una distribución del número de capas en un caso donde se llevó a cabo un tratamiento con ultrasonidos.

{Fig. 16} La Figura 16 es un diagrama que muestra un valor de resistencia cuando se dispersó un material de carbono a base de grafito del Ejemplo 3 en una tinta conductora.

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

{Fig. 18} La Figura 18 es un diagrama que muestra la resistencia a la tracción cuando se amasó un material de carbono a base de grafito del Ejemplo 5 con una resina.

{Fig. 19} La Figura 19 es una figura que muestra un estado de distribución de un material de carbono a base de grafito en una dispersión, dispersado en N-metilpirrolidona (NMP), para proporcionar una descripción suplementaria de un estado de dispersión del Ejemplo 5, donde (a) es un estado de distribución de la muestra 12 y (b) es un estado de distribución de la muestra 2.

{Fig. 20} La Figura 20 es un gráfico que muestra características de carga y descarga de una batería secundaria de ion litio en el Ejemplo 6, donde (a) es un gráfico que representa los Ejemplos 6-1 a 6-3 y los Ejemplos Comparativos 6-1 y 6-2 y (b) es un gráfico que representa el Ejemplo Comparativo 6-3.

{Fig. 21} La Figura 21 es un dibujo conceptual que muestra un electrodo positivo de una batería secundaria de ion litio en el Ejemplo 6.

{Fig. 22} La Figura 22 es una imagen fotografiada de MEB (vista en planta) de un precursor de grafeno.

{Fig. 23} La Figura 23 es una imagen fotografiada de MEB (vista en perfil) de un precursor de grafeno.

{Fig. 24} La Figura 24 es un gráfico que muestra características de carga y descarga de una batería secundaria de ion litio en la que se añaden nanotubos de carbono en el Ejemplo 7.

{Fig. 25} La Figura 25 es un gráfico que muestra características de carga y descarga de una batería secundaria de ion litio en la que se cambia una relación de mezcla de un precursor de grafeno en el Ejemplo 8.

{Fig. 26} La Figura 26 es una imagen fotografiada de MEB (vista en sección transversal) de una resina en la que se dispersa material de tipo grafeno.

{Fig. 27} La Figura 27 es una imagen fotografiada de MEB (vista en perfil) del material de tipo grafeno en la Figura 26.

5 {Fig. 28} La Figura 28 es una vista esquemática que ilustra una forma de materiales conductores en el Ejemplo 11, donde (a) ilustra una forma de negro de acetileno, (b) ilustra una forma de una fibra de carbono y (c) ilustra una forma de una partícula metálica.

10 **Descripción de las realizaciones**

La invención se centra en una estructura cristalina de grafito y, en primer lugar, se explicarán cuestiones relacionadas con la estructura cristalina. Se ha sabido que el grafito natural se clasifica en tres tipos de estructuras cristalinas, a saber cristales hexagonales, 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 que las capas se disponen en el orden de ABABAB··, mientras que los cristales romboédricos tienen una estructura cristalina en la que las capas se disponen en el orden de ABCABCABC··.

En el grafito natural, casi no hay cristales romboédricos en una etapa en que se excava el grafito natural. Sin embargo, aproximadamente un 14 % de cristales romboédricos existen en general en los materiales naturales de carbono a base de grafito debido que se lleva a cabo pulverización o similares en una etapa de purificación. Además, se ha sabido que una proporción de cristales romboédricos converge en aproximadamente un 30 % incluso cuando durante la purificación se lleva a cabo una pulverización durante un tiempo prolongado (Bibliografía no Patente 1 y 2).

Además, es de dominio público en la técnica un método en el que el grafito se expande por calentamiento en vez de hacerlo con fuerzas físicas tales como la pulverización, rompiendo de esa manera el grafito en copos. Sin embargo, incluso cuando el grafito se trata con una temperatura de aproximadamente 1.300 °C (1600 K), la proporción de cristales romboédricos es de aproximadamente el 25 % (Bibliografía no Patente 3). Adicionalmente, la proporción es de hasta aproximadamente el 30 % incluso cuando se aplica al mismo el calor de una temperatura extremadamente alta de 3000 °C (Bibliografía no Patente 2).

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

Los cristales hexagonales (2H), que se incluyen en el grafito natural en un alto nivel, son muy estables, y la fuerza intercapa de van der Waals entre sus capas de grafeno se muestra en la Ecuación 3 (Bibliografía de Patentes 4). Al aplicar una energía que supera esta fuerza, el grafeno se exfolia. La energía requerida para la exfoliación es inversamente proporcional al cubo del espesor. Por lo tanto, en un estado grueso donde se superponen numerosas capas, el grafeno se exfolia con una débil fuerza física, tal como por ondas de ultrasonidos muy débiles. Sin embargo, en un caso donde el grafeno se exfolia a partir de un grafito algo delgado, se requiere una energía muy grande. En otras palabras, incluso si el grafito se trata durante un tiempo prolongado, solamente se exfolian partes débiles de la superficie, y las partes grandes se quedan sin exfoliar.

15
$$F_{vdw} = H \cdot A / (6\pi \cdot t^3) \quad \dots \text{Ecuación 3}$$

F_{vdw}: fuerza de van der Waals

H: Constante de Hamaker

A: Área superficial del grafito o el grafeno

t: Espesor del grafito o el grafeno

20 Los presentes inventores tuvieron éxito al aumentar la proporción de cristales romboédricos (3R), que se habían aumentado solamente hasta aproximadamente un 30 % por tratamientos de pulverización o calentamiento a una temperatura extremadamente alta, hasta un 30 % o más llevando a cabo tratamientos predeterminados, como se muestra más adelante, al grafito natural. Los siguientes descubrimientos se obtuvieron como resultados de experimentos y estudios. Esto es, cuando el contenido de cristales romboédricos (3R) en un material de carbono a base de grafeno es mayor, particularmente cuando el contenido es del 31 % o más, hay una tendencia a que el grafeno se exfolie fácilmente mediante el uso de tal material de carbono a base de grafeno como precursor, obteniendo fácilmente de esa manera una dispersión de grafeno altamente concentrada y dispersa o similares. Debido a esta razón, se considera que cuando se aplica una fuerza de cizalla o similar a los cristales romboédricos (3R), ocurre una deformación entre las capas, es decir, la deformación en toda la estructura del grafito se vuelve grande y se exfolia fácilmente el grafeno independientemente de la fuerza de van der Waals. En consecuencia, en la invención, un material de carbono a base de grafito, a partir del cual se exfolia el grafeno fácilmente

25

30

35

llevando a cabo tratamientos predeterminados sobre el grafito natural, y que hace posible dispersar el grafeno en una alta concentración o en un alto grado, se denomina un precursor de grafeno. En lo sucesivo en el presente documento, se describirán un método para producir un precursor de grafeno que muestra tratamientos predeterminados, la estructura cristalina del precursor de grafeno y la dispersión de grafeno que usa el precursor de grafeno, en ese orden en los ejemplos que siguen.

En este punto, en la memoria descriptiva un grafeno se refiere a un grafeno del tipo copos o del tipo láminas, 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 varios nanómetros a decenas de nanómetros y que tiene 10 capas o menos.

Adicionalmente, ya que 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 puede obtenerse grafeno (Bibliografía no Patente 4).

Además, en la memoria descriptiva un compuesto de grafeno significa un material compuesto que se produce usando el material de carbono a base de grafito útil como un precursor de grafeno de acuerdo con la invención, es decir un material de carbono a base de grafito que tiene una Proporción (3R) del 31 % o más (por ejemplo Muestras 2-7 del Ejemplo 1, muestras 2, 21, ... del Ejemplo 5 que sigue).

En lo sucesivo en el presente documento se describirán ejemplos para llevar a cabo el material conductor compuesto, el dispositivo de almacenamiento de potencia, la dispersión conductora, el dispositivo conductor, el compuesto conductor y el compuesto térmicamente conductor, de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo 1

<En cuanto a la producción de un material de carbono a base de grafito útil como un precursor de grafeno>

Se explicará un método para obtener un material de carbono a base de grafito útil como un precursor de grafeno mediante un aparato A de producción que usa un molino de chorros y plasma mostrado en la Figura 3. Como ejemplo, el aparato A de producción se refiere a un caso en que se aplica plasma para un primer tratamiento basado en la fuerza de ondas de radio, y en el que se usa el molino de chorros para un segundo tratamiento basado en fuerzas físicas.

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 fabricado por Nippon Graphite

Industries, Ltd.); el símbolo 2 se refiere a una tolva que almacena el material 1 de grafito natural; el símbolo 3 se refiere a una boquilla Venturi que descarga el material 1 de grafito natural desde la tolva 2; el símbolo 4 se refiere a un molino de chorros que emite chorros del aire que se ha bombeado desde un compresor 5, dividiéndose en ocho
 5 lugares, para permitir de esa manera que el material de grafito natural colisione contra el interior de una cámara por un chorro soplado; y el símbolo 7 se refiere a un generador de plasma que pulveriza un gas 9, tal como oxígeno, argón, nitrógeno o hidrógeno, a través de una boquilla 8 desde un tanque 6 y que aplica un voltaje a una bobina 11, enrollada alrededor de la periferia exterior de la boquilla 8, desde un suministro de
 10 energía de alto voltaje 10, generando de esa manera plasma en el interior de la cámara del molino de chorros 4, y se proporciona el generador de plasma en cada uno de los cuatro lugares en el interior de la cámara. El símbolo 13 se refiere a una tubería que conecta entre sí al molino de chorros 4 y un recolector 14 de polvo; el símbolo 14 se refiere a un recolector de polvo; el símbolo 15 se refiere a un recipiente de recolección;
 15 el símbolo 16 se refiere a un material de carbono a base de grafito (precursor de grafeno); y el símbolo 17 se refiere a un soplador.

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

Las condiciones para el molino de chorros son como sigue.

20 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 como sigue.

25 Potencia: 15 W

Voltaje: 8 kV

Especie de gas: Ar (pureza del 99,999 % en volumen)

Caudal del gas: 5 l/min

Se considera que los materiales 1 de grafito natural, que se han cargado dentro
 30 de la cámara del molino de chorros 4 desde la boquilla Venturi 3, se aceleran a la velocidad del sonido o más en el interior de la cámara, y se pulverizan por el impacto entre los materiales 1 de grafito natural o por el impacto de los mismos contra la pared, y que, simultáneamente, el plasma 12 descarga una corriente eléctrica o excita los materiales 1 de grafito natural, actúa directamente sobre los átomos (electrones) y
 35 aumenta las deformaciones de los cristales, promoviendo de esa manera la

pulverización. Cuando los materiales 1 de grafito natural se convierten en finas partículas de un cierto diámetro de partícula (de aproximadamente 1 a 10 μm), su masa se reduce, la fuerza centrífuga se debilita y, en consecuencia, los materiales 1 de grafito natural se bombean fuera de la tubería 13 que está conectada al centro de la cámara.

5 Un gas que incluye materiales de carbono a base de grafito (precursores de grafeno), que se ha hecho fluir desde la tubería 13 hacia un recipiente cilíndrico de la cámara del recolector 14 de polvo, forma un flujo en espiral y deja caer los materiales 16 de carbono a base de grafito, que colisionan con la pared interna del recipiente, a un recipiente 15 de recolección por debajo, mientras se genera una corriente de aire
10 ascendente en el centro de la cámara debido a una parte ahusada del recipiente en la parte inferior de la cámara y el gas se emite desde el soplador 17 (denominado efecto ciclón). De acuerdo con el aparato A de producción en este ejemplo, se usan aproximadamente 800 g de un precursor de grafeno a partir de 1 kg de las materias primas, es decir los materiales 1 de grafito natural. Se obtuvo el material 16 de carbono
15 a base de grafito (precursores de grafeno) (eficiencia de recuperación: aproximadamente un 80 %).

A continuación, basado en el aparato B de producción que usa un molino de bolas y microondas mostrado en la Figura 4, se describirá un método para obtener un material de carbono a base de grafito que es útil como precursor de grafeno. El aparato
20 B se refiere, como un ejemplo, a un caso donde se aplican microondas como primer tratamiento basado en fuerzas de ondas de radio y donde se usa un molino de bolas para el segundo 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 (magnetron); el símbolo 22 se refiere a una
25 guía de ondas; el símbolo 23 se refiere a una entrada 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 fabricado por 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 de carbono a base de grafito
30 (precursores de grafeno).

A continuación, se explicará el método de producción. Las condiciones para el molino de bolas y el generador de microondas son como sigue.

Las condiciones para el molino de bolas son como sigue.

Velocidad de rotación: 30 rpm

35 Tamaño del medio: $\phi 5$ mm

Especie del medio: bolas de circonia

Tiempo de pulverización: 3 horas

Las condiciones para el generador de microondas (magnetron) son como sigue.

Potencia: 300 W

5 Frecuencia: 2,45 GHz

Método de irradiación: Intermitente

Se carga 1 kg de materias primas 25 de carbono de grafito natural 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 30 rpm 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, aumentando de esta manera las deformaciones de los cristales. Después del tratamiento, se retiran los medios 24 mediante el filtro 27 y, de esta manera, puede recolectarse un polvo de aproximadamente 10 μm de materiales 28 (precursores) de carbono a base de grafito en el recipiente de recolección 26.

<En cuanto al perfil de difracción de rayos X de los materiales de carbono a base de grafito (precursores de grafeno)>

20 Con referencia a las Figuras 5 a 7, se describirán los perfiles de difracción de rayos X y las estructuras cristalinas con respecto a los materiales naturales a base de grafito (Muestras 6 y 5) producidas mediante los aparatos A y B de producción, y el polvo de aproximadamente 10 μm de materiales naturales a base de grafito (Muestra 1: un ejemplo comparativo) que se obtuvieron usando solamente el molino de bolas del aparato B de producción.

25 Las condiciones de medición para el aparato de difracción de rayos X son como sigue.

Fuente : rayos $K\alpha$ de Cu

Velocidad de barrido : 20°/ min

30 Voltaje en el tubo : 40 kV

Corriente en el tubo : 30 mA

De acuerdo con el método de difracción de rayos X (difractómetro de rayos X multipropósito con montaje horizontal de la muestra modelo Ultima IV fabricado por Rigaku Corporation), cada muestra tiene 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 los cristales romboédricos 3R. En lo sucesivo, se explicarán dichas intensidades de pico.

En este punto, las mediciones del perfil de difracción de rayos X han utilizado los denominados valores estandarizados en el país y el extranjero en los últimos años. Este difractor de rayos X multipropósito con montaje horizontal de la muestra modelo Ultima IV fabricado por Rigaku Corporation es un aparato que puede medir el 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 relación entre la intensidad de la difracción que se obtiene con la Proporción (3R) = $P_3 / (P_3 + P_4) \times 100$, incluso si se cambia el valor de la intensidad de la difracción, no cambia el valor de la Proporción (3R). Esto significa que la relación de la intensidad de la difracción está estandarizada, esto se utiliza comúnmente para evitar llevar a cabo la identificación de la sustancia de valor absoluto y su valor no depende de los dispositivos de medición.

Como se muestra en la Figura 5 y la Tabla 1, la Muestra 5 producida mediante el aparato B de producción, que aplica un tratamiento con un molino de bolas y un tratamiento con microondas, tuvo altas proporciones de las intensidades de pico P3 y P1, y una Proporción (3R) definida por la Ecuación 1 que muestra una proporción de P3 para una suma de P3 y P4 fue del 46 %. Adicionalmente, la relación entre las intensidades P1/P2 fue 0,012.

$$\text{Proporción (3R)} = P_3 / (P_3 + P_4) \times 100 \dots \text{Ecuación 1}$$

en la que

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

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

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

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

{Tabla 1}

	Intensidades de pico [recuentos·grado] (2 θ [°])
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 producida mediante el aparato A de producción, que aplica un tratamiento basado en el molino de chorros y un tratamiento basado en plasma, tuvo grandes proporciones de intensidades de pico P3 y P1, y la Proporción (3R) fue del 51 %. Además, la relación de intensidad P1/P2 fue 0,014.

{Tabla 2}

	Intensidades de pico [recuentos · grado] (2 θ [°])
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)

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

{Tabla 3}

	Intensidades de pico [recuentos · grado] (2 θ [°])
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)

Por lo tanto, la Muestra 5 producida por el aparato B de producción del Ejemplo 1, y la Muestra 6 producida por el aparato A de producción del Ejemplo 1 tuvieron Proporciones (3R) del 46 % y el 51 %, respectivamente, y se demostró que sus

Proporciones (3R) fueron del 40 % o más, o el 50 % o más, en comparación con el grafito natural mostrado en la Figura 2 y la Muestra 1 que indica un ejemplo comparativo.

A continuación, se produjeron dispersiones de grafeno usando los precursores de grafeno anteriormente producidos, y se evaluó su facilidad en exfoliación de grafeno.

5 <En cuanto a las dispersiones de grafeno>

Se explicará un método para producir una dispersión de grafeno con referencia a la Figura 8. La Figura 8 muestra, como un ejemplo, un caso donde se combinan un tratamiento de ultrasonidos y un tratamiento con microondas en un líquido cuando se produce una dispersión de grafeno.

10 (1) se cargan 0,2 g de un material de carbono a base de grafito útil como precursor de grafeno y 200 ml de N-metilpirrolidona (NMP) que sirve como medio de dispersión en un vaso de precipitados 40.

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

(3) Se activa la bocina 44 de ultrasonidos, y a la misma se aplican ondas de ultrasonidos de 20 kHz (100 W) de manera continua durante 3 horas.

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

15 La Figura 9 se refiere al aspecto de las dispersiones de grafeno producidas de la manera descrita anteriormente cuando han pasado 24 horas.

Aunque se depositó una porción de la dispersión 30 de grafeno usando la Muestra 5 producida por el aparato B de producción, se observó un producto que muestra por completo un color negro. Por esto, se considera que una gran porción de los materiales de carbono a base de grafito que se utilizan como precursores de grafeno se dispersan en un estado donde el grafeno se exfolia de ellos.

20 En la dispersión 31 usando la Muestra 1 que indica un ejemplo comparativo, se depositó la mayor parte de los materiales de carbono a base de grafito, y se confirmó que una porción de los mismos flotó como un sobrenadante. A partir de los hechos, se considera que el grafeno se exfolió de una pequeña porción de los mismos y que flotó como el sobrenadante.

Adicionalmente, la dispersión de grafeno producida de la manera anteriormente descrita se diluyó a una concentración observable, se aplicó como recubrimiento sobre un portamuestras (rejilla para MET), y la rejilla se secó. De esa manera, se observó el

tamaño y el número de capas de grafeno en la imagen capturada de un microscopio electrónico de transmisión (MET), como se muestra en la Figura 10. Además, la rejilla recubierta con el sobrenadante diluido se usó para la Muestra 1. Por ejemplo, en el caso de la Figura 10, el tamaño corresponde a una longitud máxima L de un copo 33, que
5 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 final del copo 33, y se contaron las capas de grafeno superpuestas, para calcular de esa manera el número de capas como de 6 capas (una porción indicada por el 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 se obtuvieron los
10 números de capas de grafeno y 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 de tamaños) de copos delgados incluidos en la dispersión de grafeno de la Muestra 5 (Proporción (R3) del 46 %) producida mediante el aparato B de producción del Ejemplo 1 fue una distribución que tenía un pico en 0,5 μm . Además, en la Figura
15 11 (b), en lo que respecta al número de capas, se observó una distribución que tenía un pico en 3 capas y en la cual el grafeno que tenía 10 capas o menos era el 68 %.

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

A partir de los resultados, se reveló que, cuando el producto de la Muestra 5 producida mediante el aparato B de producción se usó como precursor de grafeno,
25 puede obtenerse una dispersión de grafeno altamente concentrada que contiene mucho grafeno de 10 capas o menos y con una excelente dispersabilidad de grafeno.

A continuación, 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 de la Figura 13 son aquellas que se describieron
30 anteriormente. Las Muestras 2, 3 y 4 se produjeron mediante el aparato B de producción 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 A de
35 producción que 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 producido aplicando plasma de una mayor potencia que para la Muestra 6.

Según la Figura 13, en lo que respecta a las Muestras 2 y 3 que muestran
5 Proporciones (3R) del 31 % y el 38 %, respectivamente, las distribuciones del número de capas tienen picos en aproximadamente 13 como el número de capas; esto es, 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
10 Proporciones (3R) del 40 % o más, las distribuciones del número de capas tienen picos en varias veces el número de capas (grafeno delgado); esto es, las formas de las distribuciones son las de una denominada distribución log-normal. Por otro lado, en lo que respecta a la Muestra 1 que tiene una Proporción (3R) del 23 %, la distribución de la misma tiene un pico en 30 o más como el número de capas (una dispersión usando la Muestra 1). Esto es, se entiende lo siguiente: existe una tendencia a que, en los casos
15 donde la Proporción (3R) alcanza un 31 % o más, las formas de las distribuciones del número de capas difieran de las que tienen en los casos donde la Proporción (3R) es menor del 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 aquellas de los casos donde la Proporción (3R) es menor del 40 %. Además, puede
20 entenderse que, en lo que respecta a las proporciones de grafeno de 10 capas o menos, la Proporción (3R) de la dispersión que usa la Muestra 3 es del 38 %, mientras que la Proporción (3R) de la dispersión que usa la Muestra 4 es del 62 %, y que, cuando la Proporción (3R) alcanza un 40 % o más, aumenta rápidamente la proporción del grafeno de 10 capas o menos.

25 A partir de estos hechos, puede considerarse que el grafeno de 10 capas o menos se exfolia fácilmente en los casos donde la Proporción (3R) es del 31 % o más, y que, a medida que la Proporción (3R) aumenta hasta un 40 %, 50 % y 60 %, el grafeno de 10 capas o menos se exfolia más fácilmente. Además, enfocándose en la relación de intensidad P1/P2, las Muestras 2 a 7 muestran valores dentro de un intervalo
30 comparativamente estrecho de 0,012 a 0,016, y todos ellos son preferibles porque los mismos exceden 0,01, donde se considera que el grafeno se exfolia fácilmente ya que las estructuras cristalinas se deformarán.

Adicionalmente, los resultados que se obtienen al comparar las Proporciones (3R) y las proporciones de grafeno de 10 capas o menos incluidas en los mismos se
35 muestran en la Figura 14. Con referencia a la figura 14, se reveló que cuando la

Proporción (3R) alcanzó un 25 % o más, alrededor del 31 %, el grafeno de 10 capas o menos comenzó a aumentar (mostrando una pendiente siempre creciente). Además, se reveló que, en aproximadamente el 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, 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 un porcentaje de grafeno de 10 capas o menos frente al total de grafeno fue del 50 % o más. Además, los puntos de cuadrados negros en la Figura 14 corresponden cada uno a muestras diferentes, y allí se incluyen las Muestras 1 a 7 descritas anteriormente y otras muestras.

A partir de los hechos, cuando se usa una muestra que muestra una Proporción (3R) del 31 % o más como un precursor de grafeno para producir una dispersión de grafeno, la proporción de grafeno distribuido de 10 capas o menos comienza a aumentar; además, cuando se usa una muestra que muestra una Proporción (3R) del 40 % o más como un precursor de grafeno para producir una dispersión de grafeno, se produce un 50 % o más de grafeno de 10 capas o menos. En otras palabras, puede obtenerse una dispersión de grafeno en la cual el grafeno está altamente concentrado y altamente disperso. Adicionalmente, como los materiales de carbono a base de grafito (precursores) incluidos en la dispersión como se describió anteriormente casi no se depositan, puede obtenerse fácilmente una dispersión concentrada de grafeno. De acuerdo con este método, puede producirse incluso una dispersión de grafeno cuya concentración de grafeno excede el 10 % sin concentrarla. Particularmente, la Proporción (3R) es preferentemente del 40 % o más desde un punto de vista de que la proporción de grafeno disperso de 10 capas o menos se aumenta bruscamente hasta un 50 % o más.

La anterior descripción aclara lo siguiente: cuando la Proporción (3R) es del 31 % o más, preferentemente el 40 % o más, y además preferentemente del 50 % o más, en muchos casos la separación en grafeno de 10 capas o menos y materiales delgados de carbono a base de grafito de aproximadamente 10 capas ocurre en una mayor proporción; y en el caso donde estos materiales de carbono a base de grafito se usan como precursores de grafeno, puede obtenerse una dispersión altamente concentrada de grafeno que tiene una excelente dispersabilidad del grafeno. Incluso adicionalmente, el Ejemplo 5 que se describirá más adelante aclara que, en el caso donde la Proporción

(3R) es del 31 % o más, los materiales de carbono a base de grafito son útiles como un precursor de grafeno.

Adicionalmente, en un límite superior para la Proporción (3R), se considera que no se define particularmente el límite superior. Sin embargo, es preferible que se defina el límite superior de tal manera que la relación de intensidad P1/P2 satisfaga simultáneamente 0,01 o más, porque los precursores de grafeno se exfolian fácilmente cuando se produce una dispersión o similar. Además, en los casos de métodos de producción que usan aparatos A y B de producción, el límite superior es de aproximadamente el 70 % dentro de que el grafeno se produzca fácilmente. Además, es más preferible un método que combine un tratamiento basado en el molino de chorros del aparato A de producción y un tratamiento con plasma, porque puede obtenerse fácilmente un precursor de grafeno que tenga una mayor Proporción (3R). Adicionalmente, si la Proporción (3R) alcanza el 31 % o más puede combinarse el segundo tratamiento y el primer tratamiento.

15

{Ejemplo 2}

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

20

La Figura 15 (b) muestra la distribución de un número de capas con respecto a una dispersión de grafeno que se obtuvo llevando a cabo un tratamiento de ultrasonidos usando el precursor de grafeno de la Muestra 5 (Proporción (3R) = 46 %) que se produjo mediante el aparato B de producción. Además, la Figura 15 (a) es la misma que la distribución mostrada en la Figura 11 (b) de la Muestra 5 producida mediante el aparato B de producción del Ejemplo 1.

25

Como resultado, aunque la tendencia de la distribución del número de capas era casi similar, una proporción de grafeno de 10 capas o menos fue del 64 %, y se redujo ligeramente, en comparación con el 68 % del Ejemplo 1. A partir de este hecho, se reveló que era más eficaz llevar a cabo simultáneamente los dos tratamientos para producir una dispersión de grafeno.

30

{Ejemplo 3}

En el Ejemplo 3, se describirá un ejemplo usado para una tinta conductora.

35

Se usaron la 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 en una solución mezclada de agua y un alcohol del número de carbono de 3 o menos, que sirvió como agente para conferir
5 conductividad, en concentraciones adaptadas para tintas conductoras, produciendo de esta manera: TINTA1, TINTA3, TINTA5 y TINTA6, y se compararon sus valores de resistencia. En base a los resultados, a medida que las Proporciones (3R) se incrementaron, los valores de la resistencia fueron menores.

10 {Ejemplo 4}

En el Ejemplo 4, se explicará un ejemplo en el 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 añadieran fibras de vidrio a la
15 misma. Por lo tanto, se estudió un factor para esto, y, en consecuencia, se pudo descubrir 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 obtenidos mezclando en una resina agentes dispersantes y un compatibilizante.

20 Se añadió 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 cizalla (una fuerza de cizalla) a la misma con una amasadora, una amasadora de dos ejes (extrusora) o similares.

Es de conocimiento público que, cuando un material de carbono a base de grafito
25 se convierte en grafeno, estando altamente disperso en una resina, se aumenta la resistencia a la tracción. Por lo tanto, al medir la resistencia a la tracción de la resina, pueden estimarse relativamente los grados de exfoliación para dar grafeno y de dispersión. La resistencia a la tracción se midió con una máquina de ensayos de banco de propósito general exacta (AUTOGRAPH AGS-J) fabricada por Shimadzu Corporation
30 en condiciones de velocidad de ensayo 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 de (a), (b) y (c).

- (a) Sin aditivos
- 35 (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 de resina que usan la Muestra 1 del ejemplo comparativo, y los cuadrados se refieren a los materiales de resina que usan la Muestra 5 del Ejemplo 1.

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

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

En el caso (c) donde se añadió el compatibilizante, se descubrió que se promovió significativamente la formación de grafeno en el precursor de grafeno de la Muestra 5. Esto es porque se considera 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 cizalla en dicho estado.

El estearato de cinc se ha explicado anteriormente como ejemplo de agente dispersante. Sin embargo, pueden seleccionarse aquellos que sean apropiados para los compuestos. Como ejemplos del agente dispersante pueden mencionarse los tensioactivos aniónicos (anión), tensioactivos catiónicos (catión), tensioactivos zwitteriónicos 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. Ya que los tensioactivos no iónicos son tensioactivos que no se disocian en iones y que muestran propiedades hidrófilas debido a enlaces de hidrógeno con el agua, como se observa en los grupos oxietileno, grupos hidroxilo, cadenas de carbohidratos tales como glucósido, y similares, aunque no posean el fuerte carácter hidrófilo como los tensioactivos iónicos, los mismos presentan la ventaja de que se los puede utilizar en disolventes no polares. Además, esto es debido a que, al variar las longitudes de cadena de sus grupos hidrófilos, sus propiedades pueden cambiarse libremente de propiedades lipófilas a propiedades hidrófilas. Como tensioactivos aniónicos, son preferibles las sales de ácidos X (por ejemplo, ácido cólico y ácido desoxicólico), por ejemplo, SDC: desoxicolato de sodio, y ésteres de fosfato. Adicionalmente, como tensioactivos no iónicos, son preferibles los ésteres de ácido graso de glicerol, ésteres de ácido graso de sorbitán, etoxilatos de alcohol graso, polioxietileno alquil fenil éter, alquil glicósidos y similares.

{Ejemplo 5}

Para verificar adicionalmente que aquellos obtenidos cuando la proporción (3R) es del 31 % o mayor son beneficiosos como precursores de grafeno, que se describieron anteriormente en el Ejemplo 1, se explicará adicionalmente un ejemplo en el cual se amasó un precursor de grafeno con una resina en el Ejemplo 5. Lo que sigue explica los módulos elásticos de los artículos moldeados en resina en los cuales se utilizaron como precursores los materiales de carbono a base de grafito que contenían las Muestras 1 a 7 del Ejemplo 1, que tenían las Proporciones (3R) representadas en la Figura 14.

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

(2) se amasaron inmediatamente 0,6 kg de la dispersión de grafeno que se obtuvo en (1) dentro de una resina de 5,4 kg usando una amasadora (amasadora del tipo de presión WDS7-30 producida por Moriyama Co., Ltd.), con lo cual se produjeron gránulos. Las condiciones del amasado se describirán a continuación. Nótese que la relación de mezcla entre la resina y la dispersión se seleccionó de manera tal que la cantidad del grafeno y los materiales de carbono a base de grafito que se mezclaron fuese finalmente del 0,5 % en peso.

(3) Los gránulos producidos en (2) se formaron dando una pieza de ensayo de acuerdo con JIS K7161 1A (longitud: 165 mm, ancho: 20 mm, espesor: 4 mm) mediante una máquina de moldeo por inyección.

(4) El módulo elástico (MPa) de la pieza de ensayo que se produjo en (3) se midió en condiciones de una velocidad de ensayo de 500 mm/min de acuerdo con JIS K7161 usando una máquina de pruebas universal de precisión de tipo banco producida por Shimadzu Corporation (AUTOGRAPH AGS-J).

Las condiciones del amasado fueron como sigue.

Temperatura del amasado: 135 °C

Velocidad de rotación del rotor: 30 rpm

Tiempo de amasado: 15 minutos

Presurización en horno: aplicando 0,3 MPa durante 10 minutos después del inicio, y despresurizando a presión atmosférica después de transcurridos los 10 minutos.

En este punto, la dispersión de la dispersión de grafeno anteriormente descrita dentro de una resina se considera como sigue. Como el punto de fusión de una resina
5 generalmente es de 100 °C o mayor, el agua se evapora en la atmósfera, pero en una amasadora de tipo presión, el interior del horno puede presurizarse. En el interior del horno, el punto de ebullición del agua se eleva de tal manera que la dispersión se mantiene en forma líquida, por lo que puede obtenerse una emulsión de la dispersión y la resina. Después de aplicar presión durante un tiempo predeterminado, el interior se
10 despresuriza gradualmente, lo que provoca que el punto de ebullición del agua disminuya, permitiendo de esa manera que el agua se evapore. En este punto, el grafeno confinado en el agua se deja en la resina. Esto provoca que el grafeno y los materiales de carbono a base de grafito se dispersen en la resina con una alta concentración.

15 Además, ya que el grafeno y los materiales de carbono a base de grafito tienden a precipitar en la dispersión de grafeno a medida que transcurre el tiempo, preferentemente la dispersión de grafeno se amasa dentro de la resina inmediatamente después de obtener la dispersión de grafeno.

Nótese que lo siguiente puede usarse como un medio para obtener la emulsión
20 de la dispersión y la resina, diferente de la amasadora de presión: un propulsor de productos químicos; una mezcladora vorticial; una homomezcladora; una homogeneizadora de alta presión; una máquina de hidrocizalla; una mezcladora de chorro de flujo; un molino de chorros hidráulico; y un generador de ultrasonidos.

Además, los siguientes pueden usarse como disolvente para la dispersión,
25 diferentes de agua: 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 un 30 % y los módulos elásticos de los artículos moldeados en resina. Nótese que la
30 Muestra 00 de la tabla 4 es una muestra de blanco en la que no se amasó 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}

N.º 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	-	2,4 %	2,0 %	3,9 %	31,7 %	42,1 %	50,0 %	55,6 %
Menos de 10 capas al dispersarse en NMP (Referencia)	-	10 %	12 %	25 %	25 %	30 %	38 %	62 %

La Figura 18 y la tabla 4 prueban que la diferencia del módulo elástico con respecto al de la Muestra 00 (blanco) (relación de aumento del módulo elástico) es aproximadamente uniforme y alrededor del 10 % hasta que la Proporción (3R) alcanza un 31 %; después de que la Proporción (3R) alcance un 31 %, la diferencia aumenta bruscamente hasta el 32 %; mientras que la Proporción (3R) aumenta del 31 % al 42 %, la diferencia aumenta de manera monótona al 50 %; y después de que la Proporción (3R) alcanza el 42 %, la diferencia aumenta ligeramente y converge a aproximadamente un 60 %. De esta manera, cuando la Proporción (3R) es del 31 % o mayor, puede obtenerse un artículo moldeado en resina que tiene un excelente módulo elástico. Además, ya que la cantidad de grafeno y materiales de carbono a base de grafito contenidos en un artículo moldeado en resina es del 0,5 % en peso, que es pequeño, la influencia sobre las propiedades que la resina posee originalmente es pequeña.

Se considera que esta tendencia se atribuye a un acentuado aumento en un material delgado de carbono a base de grafito que contiene grafeno que tiene 10 o menos capas en contacto con la resina después de que la Proporción (3R) alcance el 31 %. En este punto, en el Ejemplo 5, es imposible determinar el número de capas del grafeno por una observación con MET debido a las influencias de un dispersante usado para la dispersión en agua. Por lo tanto, solo como referencia, se considera que la razón del brusco aumento que se describió anteriormente se basa en la distribución de los números de capas del material de carbono a base de grafito que se ilustra en la tabla 4 al dispersarse en NMP. Se compararon la Muestra 12 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 de 15 capas fue mayor en comparación con la Muestra 12; en otras palabras, el material de carbono a base de grafito disperso como un precursor tenía una mayor área superficial, lo que significa que el área del mismo en contacto con la resina se aumentó bruscamente.

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

10 {Ejemplo 6}

Se realizaron experimentos para obtener un electrodo positivo de una batería secundaria de ion litio usando el precursor de grafeno producido por los métodos anteriores.

<Diversas condiciones>

15 Disolvente: NMP (N-metilpirrolidona) (clasificación de batería fabricada por Mitsubishi Chemical Corp.),

Asistente conductor (material conductor): Negro de acetileno (HS-100 fabricado por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, diámetro de partícula promedio de 48 nm, densidad aparente de 0,15 g/ml, contenido de ceniza del 0,01 %),

20 Material de carbono a base de grafito: precursor de grafeno (producido por el método anterior),

Agente de unión: PVdF (Polivinilideno) (SolefTA5130 fabricado por Solvay),

25 Material activo de electrodo positivo (material de base): NCM Li ($\text{Ni}_{1/3}$, $\text{Co}_{1/3}$, $\text{Mn}_{1/3}$)₂ fabricado por Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd. (diámetro de partícula promedio de 30 μm),

Dispositivo de tratamiento de ultrasonidos (UP100S fabricado por Hielscher Ultrasonics GmbH),

<Condición de tratamiento: 20 kHz, 100 W>

30 <Condición de dispersión 1: La misma que el método de preparación de la dispersión de los precursores de grafeno exfoliados del Ejemplo 1 (Figura 8). Las condiciones de aplicación de las ondas de ultrasonidos y las microondas también son las mismas.>

Mezclador (ARE-310 fabricado por THINKY),

35 <Condición de mezcla 1: Temperatura normal de 25 °C, mezcla a 2.000 rpm x 10 min>

<Condición de mezcla 2: Temperatura normal de 25 °C, mezcla a 2.000 rpm x 10 min, desespumando después de mezclar a 2.100 rpm x 30 s>,

Separador (2400 fabricado por Celgard, LLC., grosor de placa de 25 µm, material: PP (polipropileno)),

5 Solución de electrolito: EC (carbonato de etileno) que contiene 1,0 mol/l de LiPF₆ (hexafluorofosfato de litio) : DEC (carbonato de dietilo) (7:3 % en vol) (fabricado por Kishida Chemical Co., Ltd.),

Lámina de litio (electrodo negativo): (fabricado por Honjo Metal Co., Ltd., grosor de 0,2 mm)

10

<Procedimientos experimentales>

Etapa 1. A NMP (90 g), se añaden 10 g de precursores de grafeno (véanse las Muestras 1, 2, 21 y 4 (Muestras usadas en los Ejemplos 1 y 5)) y, en la condición de dispersión 1, los precursores de grafeno se exfolian y se dispersan para obtener una dispersión del 10 % en peso en concentración.

15

Etapa 2. La dispersión (20 g), PVdF (4 g) y negro de acetileno (6 g) se añaden y se mezclan en la condición de mezcla 1 para obtener unos 30 g de mezcla 1.

20

Etapa 3. A la mezcla 1, se añaden materiales activos de electrodo positivo en una relación mostrada en la Tabla 5 y se mezclan en la condición de mezclado 2 para obtener una mezcla 2.

Etapa 4. La mezcla 2 se aplica como recubrimiento sobre una lámina de aluminio a un grosor de película de 0,25 mm, y el material de recubrimiento se seca al vacío a 100 °C y se presiona mediante una presión de 1,5 MPa para obtener un electrodo positivo que tiene un grosor dado.

25

Etapa 5. El electrodo positivo se perfora en una forma que tiene un diámetro de 15 mm.

30

Etapa 6. La lámina de litio se presiona y se fija a un panel de acero inoxidable que sirve como un electrodo negativo, el separador, la solución de electrolito y el electrodo positivo se superpusieron en capas en este orden, y el producto superpuesto en capas se montó en una celda HS hecha de acero inoxidable fabricada por Hohsen Corp.

Etapa 7. La evaluación de las características electroquímicas de la celda HS se realizó en las siguientes condiciones de ensayo.

Nótese que, en los procedimientos anteriores, se realizó una transición a la siguiente etapa sucesivamente sin tener un tiempo de espera. Lo mismo se aplicó a los siguientes ejemplos.

<Condiciones de ensayo>

5 Carga inicial: carga CC-CV 0,2 C (corte de 0,01 C)

Descarga inicial: descarga CC 0,2 C

Ambiente de ensamblado: 25 °C, un punto de rocío de -64 °C en atmósfera de argón (dentro de una caja de manipulación con guantes)

Intervalo de voltaje: 2,75 V a 4,5 V frente a Li/Li⁺

10 Dispositivo de medición: BTS2004W fabricado por Nagano Co., Ltd.

Nótese que la carga CC-CV se refiere a carga de voltaje constante/corriente constante y descarga CC se refiere a descarga de corriente constante, mientras que 0,2 C es una velocidad de carga/descarga en 5 horas y corte de 0,01 C representa una condición de corte.

15 Además, para confirmar un efecto del grafito tipo-grafeno se realizaron experimentos con una proporción (3R) del 23 % (Muestra 1), 31 % (Muestra 2), 35 % (Muestra 21) y 42 % (Muestra 4) que tienen una relación de mezcla mostrada en la Tabla 5.

20 {Tabla 5}

	Relación de mezcla (% en peso)						
	NCM	AB	PVdF	Precursor de grafeno			
				proporción (3R) =23 % (Muestra 1)	proporción (3R) =31 % (Muestra 2)	proporción (3R) =35 % (Muestra 21)	proporción (3R) =42 % (Muestra 4)
Ejemplo 6-1	94	3	2	-	1	-	-
Ejemplo 6-2	94	3	2	-	-	1	-
Ejemplo 6-3	94	3	2	-	-	-	1
Ejemplo Comparativo 6-1	94	3	2	1	-	-	-

	Relación de mezcla (% en peso)						
	NCM	AB	PVdF	Precursor de grafeno			
				proporción (3R) =23 % (Muestra 1)	proporción (3R) =31 % (Muestra 2)	proporción (3R) =35 % (Muestra 21)	proporción (3R) =42 % (Muestra 4)
Ejemplo Comparativo 6-2	95	3	2	-	-	-	-
Ejemplo Comparativo 6-3	95	-	2	-	3	-	-

Según la Tabla 5 y la Figura 20, los Ejemplos 6-1, 6-2, 6-3, el Ejemplo Comparativo 6-1 y el Ejemplo Comparativo 6-2 en los que el grafito tipo-grafeno no se dispersó indicaron una tendencia similar en características de carga cuando la carga se llevó a cabo a un potencial de carga de 4,5 V a una velocidad de 0,2 C. Los ejemplos 6-1, 6-2 y 6-3, especialmente el Ejemplo 6-3 por comparación, son más preferibles ya que se aumenta rápidamente un voltaje de carga. Por el contrario, no fue posible observar un comportamiento de carga en el ejemplo comparativo 6-3. Se especula que esto es debido a que no podía formarse un camino conductor por las nanopartículas tales como el grafito tipo-grafeno solo sin tener materiales en forma de tipo hilo tales como negro de acetileno.

Además, como para la característica de descarga, se observó que los Ejemplos 6-1, 6-2 y 6-3 tuvieron un mayor potencial final de carga que los Ejemplos comparativos 6-1 y 6-2. También se observó que los Ejemplos 6-1, 6-2 y 6-3 y el Ejemplo Comparativo 6-1, en los que se dispersó el grafito tipo-grafeno, tuvieron una mayor capacidad que el Ejemplo comparativo 6-2, donde no se dispersó el grafito tipo-grafeno. Se observó que la capacidad aumenta significativamente de forma especial en los Ejemplos 6-1, 6-2 y 6-3. Por otro lado, no fue posible observar un comportamiento de descarga en el Ejemplo comparativo 6-3.

Usando el grafito tipo-grafeno exfoliado de los precursores de grafeno que tienen la proporción (3R) del 31 % o más (Ejemplos 6-1, 6-2 y 6-3) junto con AB, se confirmó que una batería resultante exhibió un potencial final de carga alto y fue excelente en la

característica de descarga de un electrodo positivo. Especialmente según la Figura 20, se confirmó que el potencial final de carga mostró una tendencia a aumentar de forma brusca después de que la proporción (3R) alcanzara el 31 %. Se especula que, como se muestra en la Figura 21, entre los materiales activos de electrodo positivo 52 y 52, que tienen un diámetro de partícula de varias decenas de μm , existen asistentes conductores AB53, 53, - , 53, formados en una forma tipo hilo, teniendo un diámetro en sección transversal de varias decenas de nm, y que el grafito tipo-grafeno 54 (por ejemplo, un grosor de 50 nm o menos, un tamaño de 100 nm a 5 μm) se dispersa cada uno entre el material activo de electrodo positivo 52 y AB53, AB53 y AB53, la lámina de aluminio 51 y el material activo de electrodo positivo 52, y la lámina de aluminio 51 y AB53. Además, ya que el grafito tipo-grafeno 54 está en una forma plana y es flexible en comparación con otros materiales tales como la lámina de aluminio 51, el material activo de electrodo positivo 52 y AB53, se considera que la lámina de aluminio 51, el material activo de electrodo positivo 52 y AB53 se ponen en contacto estrecho entre sí a través del grafito tipo-grafeno 54, de esta manera se mejoran las características de descarga de un electrodo positivo. Por el contrario, en los precursores de grafeno que tienen la proporción (3R) de menos del 31 %, (Ejemplo comparativo 6-1), se considera que una cantidad del grafito tipo-grafeno que se dispersa es demasiado pequeña de tal manera que no se ejerce suficientemente un efecto de añadir el grafito tipo-grafeno.

Conforme la proporción (3R) de los precursores de grafeno aumenta al 35 % (Ejemplo 6-2) y al 42 % (Ejemplo 6-3), las características de descarga y la capacidad del electrodo positivo se mejoran en comparación con un caso de la proporción (3R) siendo igual a o menor que eso. Esto es debido a que se considera que, en comparación con un caso en el que la proporción (3R) es el 31 % (Ejemplo 6-1), aumentan el número y un área de contacto del grafito tipo-grafeno 54, que pone en contacto entre sí la lámina de aluminio 51, el material activo de electrodo positivo 52 y AB53.

Además, debido a que los precursores de grafeno se producen por un primer tratamiento basado en fuerzas de ondas de radio y/o un segundo tratamiento basado en fuerza física como se ha descrito anteriormente, no es necesario realizar un tratamiento de oxidación/reducción. Además, debido a que en un tratamiento de reducción no es necesario producir un electrodo positivo, no se requiere alta temperatura, de esta manera se produce fácilmente un electrodo positivo. Además, se produce un electrodo positivo en las condiciones de amasado 1 y 2 así como por secado al vacío, de esta manera la producción del mismo es sencilla.

Además, antes de amasarse en los materiales activos de electrodo positivo 52, una dispersión en la que el grafito tipo-grafeno se dispersa en la condición de dispersión 1 se amasa en AB53, de esta manera el grafito tipo-grafeno 54 y AB53 se mezclan bien mediante la condición de amasado 1. La mezcla se amasa después en los materiales
5 activos de electrodo positivo 52, de tal manera que el grafito tipo-grafeno 54 se dispersa uniformemente.

Nótese que, en la dispersión obtenida en la Etapa 1, los materiales exfoliados de los precursores de grafeno se dispersan. Como se describe anteriormente, una parte o la totalidad de los precursores de grafeno se exfolia para producir un material mixto que
10 contiene material de los precursores de grafeno hasta el grafeno, que se denomina "grafito tipo-grafeno". El grafito tipo-grafeno dispersado en la dispersión no se ilustra, sin embargo, puede observarse por un microscopio electrónico de transmisión (MET) de la misma manera que el grafeno mostrado en la Figura 10.

Por referencia, se da una explicación en las imágenes fotografiadas de los
15 precursores de grafeno tomadas mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB). Los precursores de grafeno obtenidos en el ejemplo 1 son un laminado de grafito en copos que tiene una longitud de 7 μm y un grosor de 0,1 μm como se muestra por ejemplo en las Figuras 22 y 23.

{Ejemplo 7}

20 Los experimentos se realizaron para obtener un electrodo positivo de una batería secundaria de ion litio usando los precursores de grafeno producidos en los métodos anteriores.

En el Ejemplo 7, se usaron nanotubos de carbono como un material conductor y los experimentos se realizaron con una relación de mezcla en la Tabla 6. El resto es lo
25 mismo que en el Ejemplo 6.

<Diversas condiciones>

Nanotubo de carbono: VGCF-H fabricado por Showa Denko K.K. (diámetro de fibras de 150 nm, longitud de fibra de 10 a 20 μm)

30

{Tabla 6}

	Relación de mezcla (% en peso)						
	NC M	VGCF -H	PVd F	Precursor de grafeno			
				proporció n (3R) =23 % (Muestra 1)	proporció n (3R) =31 % (Muestra 2)	proporció n (3R) =35 % (Muestra 21)	proporció n (3R) =42 % (Muestra 4)
Ejemplo 7-1	94	3	2	-	1	-	-
Ejemplo 7-2	94	3	2	-	-	1	-
Ejemplo 7-3	94	3	2	-	-	-	1
Ejemplo Comparativ o 7-1	94	3	2	1	-	-	-
Ejemplo Comparativ o 7-2	95	3	2	-	-	-	-

Como se muestra en la Figura 24, se observó una tendencia similar al Ejemplo 6. Usando los nanotubos de carbono, las características de carga y descarga se mejoraron ligeramente en global en comparación con un caso del uso de AB.

{Ejemplo 8}

Los experimentos se realizaron para obtener un electrodo positivo de una batería secundaria de ion litio usando los precursores de grafeno producidos en los métodos anteriores.

En el Ejemplo 8, se cambió una relación de mezcla de los precursores de grafeno que tienen la proporción (3R) del 31 % a materiales conductores en las condiciones mostradas en la Tabla 7 para realizar experimentos. El resto es lo mismo que en el Ejemplo 6.

15

{Tabla 7}

	Relación de mezcla (% en peso)			
	NCM	AB	PVdF	Precursor de grafeno proporción (3R)=31 % (Muestra 2)
Ejemplo 6-1	94	3	2	1
Ejemplo 8-1	93	3	2	2
Ejemplo 8-2	92	3	2	3
Ejemplo 8-3	91	3	2	4
Ejemplo 8-4	90	3	2	5
Ejemplo 8-5	94,5	3	2	0,5
Ejemplo 8-6	94,9	3	2	0,1
Ejemplo 8-7	94,95	3	2	0,05
Ejemplo Comparativo 6-2	95	3	2	-

Como se muestra en la Figura 25, cuando la relación de mezcla de los precursores de grafeno a los materiales conductores es mayor de 1 (Ejemplo 8-2), se observó una tendencia muy similar en las características de carga y descarga, mostrando que las características estaban saturadas. Además, cuando la relación de mezcla de los precursores de grafeno fue 10 o más, se hace significativo un impacto en las propiedades de los materiales de base. Por otro lado, cuando la relación de mezcla fue menos de 1/50 (Ejemplo 8-7), se observó una tendencia muy similar en un caso donde los precursores de grafeno no se mezclaron (Ejemplo comparativo 6-2) y cuando la relación de mezcla fue 1/10 o más (Ejemplo 8-6), se observó la mejora de las características de carga y descarga. Basándose en esto, un límite inferior de la relación de mezcla es 1/50 o más, preferentemente 1/10 o más, y un límite superior de la misma es 10 o menos, preferentemente 1 o menos.

15 {Ejemplo 9}

A continuación, se realizaron experimentos para obtener un artículo moldeado en resina usando los precursores de grafeno producidos en los métodos anteriores.

<Diversas condiciones>

<<Materiales>>

20 Resina: LLDPE (polietileno: 20201J fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.),
Disolvente: Agua (agua de intercambio iónico),
Dispersante: 1 % en peso (tensoactivo no iónico),

Dispositivo de tratamiento de ultrasonidos (UP100S fabricado por Hielscher Ultrasonics GmbH),

<Condición de tratamiento: 20 kHz, 100 W>

5 <Condición de dispersión 2: Los precursores de grafeno se mezclan con agua de intercambio iónico junto con 1 % en peso de un dispersante (tensioactivo no iónico) y la mezcla se procesó con el dispositivo anteriormente mencionado mostrado en la Figura 8 funcionando en la misma condición para obtener una dispersión que tiene un 10 % en peso del material de tipo grafeno.>

<<Amasador>>

10 Amasador: amasador de tipo presión WDS7-30 fabricado por Moriyama Co., Ltd.,

Temperatura de amasado: 135 °C,

Velocidad de rotación del rotor: 30 r/min,

Tiempo de procesamiento: 15 min,

15 Relación de mezcla: Resina 5,340 g, AB (HS-100) 600 g, dispersión 600 g (60 g en términos de material de tipo grafeno),

<<Valor de resistencia en volumen>>

Pieza de ensayo: \varnothing 100 mm x t3 mm (ASTM D257),

20 Dispositivo de medición: Cuerpo del dispositivo (R-503 fabricado por Kawaguchi Electric Works Co., Ltd), dispositivo de electrodo (P-616 fabricado por Kawaguchi Electric Works Co., Ltd),

Voltaje aplicado: 500 V,

La corriente eléctrica se mide 1 min después de aplicar voltaje,

<<Conductividad térmica>>

25 Pieza de ensayo: \varnothing 50 mm x t3 mm (ASTM E1530),

Dispositivo de medición: UNITHERM 2021 fabricado por ANTER Corp.

<Procedimientos experimentales>

30 Etapa 1. Usando precursores de grafeno que tienen una proporción (3R) diferente como se muestra en la Tabla 8, se obtiene una dispersión en la condición de dispersión 2.

Etapa 2. La dispersión obtenida en la Etapa 1 y una resina se colocan en un amasador de tipo presión y se amasan con una relación de mezcla descrita anteriormente.

Etapa 3. Una mezcla amasada obtenida en la Etapa 2 se formó en una pieza de ensayo de acuerdo con ASTM D257 mediante una máquina de moldeo por inyección y se observaron los cambios en los valores de resistencia en volumen.

5 Etapa 4. Una mezcla amasada obtenida en la Etapa 2 se formó en una pieza de ensayo de acuerdo con ASTM E1530 mediante una máquina de moldeo por inyección y se observaron los cambios en la conductividad térmica mediante un método regular.

	Relación de mezcla (% en peso)					Resistencia en volumen (Ωcm)	Conductividad térmica (W/mK)
	LLDPE	AB	Precursor de grafeno				
			proporción (3R) =23 % (Muestra 1)	proporción (3R) =35 % (Muestra 21)	proporción (3R) =42 % (Muestra 4)		
Ejemplo 9-1	89	10	-	1	-	$8,9 \times 10^6$	5,2
Ejemplo 9-2	89	10	-	-	1	$5,5 \times 10^6$	5,7
Ejemplo 9-3	89	10	-	-	-	$3,4 \times 10^6$	6,8
Ejemplo Comparativo 9-1	89	10	1	-	-	$3,0 \times 10^{10}$	1,2
Ejemplo Comparativo 9-2	90	10	-	-	-	$2,7 \times 10^{10}$	1,1
Ejemplo Comparativo 9-3	99	-	-	1	-	$7,8 \times 10^{17}$	0,4
Ejemplo Comparativo 9-4	100	-	-	-	-	$5,4 \times 10^{18}$	0,32

{Tabla 8}

Según la Tabla 8, los Ejemplos 9-1, 9-2 y 9-3 todos tienen baja resistencia en volumen y son excelentes en conductividad eléctrica.

Además se observó que la conductividad térmica en los Ejemplos 9-1, 9-2 y 9-3 era significativamente mayor que en los Ejemplos comparativos 9-1, 9-2, 9-3 y 9-4.

5 Cuando el grafito tipo-grafeno exfoliado de los precursores de grafeno que tiene la proporción (3R) del 31 % o más (Ejemplos 9-1, 9-2 y 9-3) se usó junto con AB, se confirmó que la resistencia en volumen y la conductividad térmica mejoraron. Especialmente según la Tabla 8, se confirmó que la resistencia en volumen y la conductividad térmica mostraron una tendencia a mejorar de forma aguda después de
10 que la proporción (3R) alcanzara el 31 %. Se considera que se debe a las siguientes razones: de acuerdo con el mismo principio que en el Ejemplo 6, teniendo AB un diámetro en sección transversal de varios cientos de nm a varios μm que existe entre las elevadas moléculas de LLDPE. Se especula que el grafito tipo-grafeno se dispersa entre cada uno del LLDPE y AB, AB y AB y LLDPE y LLDPE. Ya que el grafito tipo-grafeno está en forma plana y es flexible en comparación con otros materiales tales como LLDPE y AB, se considera que LLDPE y AB se ponen en contacto íntimo entre sí a través del grafito tipo-grafeno, de esta manera la resistencia en volumen y la conductividad térmica mejoran. En contraste, cuando la proporción (3R) es menor del 31 % (Ejemplo Comparativo 9-1), se considera que una cantidad del grafito tipo-grafeno
15 que se dispersa es demasiado pequeña de manera que no se ejerce suficientemente un efecto de dispersar el grafito tipo-grafeno.

Conforme la proporción (3R) aumenta al 35 % (Ejemplo 9-2) y al 42 % (Ejemplo 9-3), la resistencia en volumen y la conductividad térmica se mejoran en comparación con un caso en el que la proporción (3R) es igual a o menor que esa. Esto es porque se
20 considera que, en comparación con un caso en el que la proporción (3R) es del 31 % (Ejemplo 9-1), aumentan el número y área de contacto del grafito tipo-grafeno, que pone LLDPE y AB en contacto entre sí.

Nótese que, en la dispersión obtenida en la Etapa 1, los materiales exfoliados de los precursores de grafeno se dispersan. Como se ha descrito anteriormente, una parte
30 o la totalidad de los precursores de grafeno se exfolia para producir un material mixto que contiene desde los precursores de grafeno al grafeno, que se denomina "grafito tipo-grafeno". El grafito tipo-grafeno dispersado en la dispersión no se ilustra, sin embargo, puede observarse por un microscopio electrónico de transmisión (MET) de la misma manera que el grafeno mostrado en la Figura 10.

Además, el grafito tipo-grafeno dispersado en una resina puede observarse mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) y similares después de formarse en una pieza de ensayo y cortarse mediante una sierra de precisión de alta velocidad (TechCut5 fabricada por Allied High Tech Products, Inc.) y similares. Por ejemplo, la

5 Figura 26 muestra una sección transversal de una resina en la que se dispersan nanotubos de carbono y material de tipo grafeno, donde los nanotubos de carbono se representan por partes lineales y el grafito tipo-grafeno se representa por partes con puntos en blanco. Este grafito tipo-grafeno es un laminado de grafito en copos que tiene un grosor de 3,97 nm como se muestra por ejemplo en la Figura 27.

10

{Ejemplo 10}

A continuación, se realizaron experimentos para obtener un artículo moldeado en resina usando los precursores de grafeno producidos en los métodos anteriores.

Los experimentos se realizaron con una relación de mezcla de los precursores

15 de grafeno que tienen la proporción (3R) del 31 % a materiales conductores en condiciones mostradas en la Tabla 9.

<Diversas condiciones>

<<Materiales>>

Resina: LLDPE (polietileno: 20201J fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.),

20 Compatibilizador: KAYABRID 006PP (PP modificado con anhídrido maleico fabricado por Kayaku Akzo Corp.),

Negro de acetileno (HS-100 fabricado por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, diámetro de partícula medio de 48 nm, densidad aparente de 0,15 g/ml, contenido de cenizas del 0,01 %),

25 <<Extrusor de dos ejes>>

Extrusor de dos ejes: HYPERKTX 30 fabricado por Kobe Steel, Ltd.,

Temperatura de amasado: 135 °C,

Velocidad de rotación del tornillo: 100 r/min,

<<Valor de resistencia en volumen>>

30 Pieza de ensayo: \varnothing 100 mm x t3 mm (ASTM D257),

Dispositivo de medición: Cuerpo del dispositivo (R-503 fabricado por Kawaguchi Electric Works Co., Ltd), dispositivo de electrodo (P-616 fabricado por Kawaguchi Electric Works Co., Ltd),

Voltaje aplicado: 500 V,

35 La corriente eléctrica se mide 1 min después de aplicar el voltaje,

<<Conductividad térmica>>

Pieza de ensayo: ø50 mm x t3 mm (ASTM E1530),

Dispositivo de medición: UNITHERM 2021 fabricado por ANTER Corp.

<Procedimientos experimentales>

- 5 Etapa 1. Los precursores de grafeno que tienen una proporción (3R) diferente como se muestra en la Tabla 9 y un compatibilizador se amasan mediante un extrusor de dos ejes para obtener una mezcla 1 que contiene un 40 % en peso de material de tipo grafeno. Nótese que los precursores de grafeno se han convertido en material de tipo grafeno durante el proceso de amasado.
- 10 Etapa 2. En el mismo extrusor de dos ejes, la mezcla 1 obtenida en la Etapa 1, una resina y AB se amasan con una relación de mezcla mostrada en la Tabla 9.
- Etapa 3. Una mezcla amasada obtenida en la Etapa 2 se formó en una pieza de ensayo de acuerdo con ASTM D257 mediante una máquina de moldeo por inyección y se observaron los cambios en los valores de resistencia en volumen.
- 15 Etapa 4. La mezcla amasada obtenida en la Etapa 2 se formó en una pieza de ensayo de acuerdo con ASTM E1530 mediante una máquina de moldeo por inyección y se observaron los cambios en la conductividad térmica mediante un método regular.
- Nótese que la resistencia en volumen y la conductividad térmica provocadas por el compatibilizador no son significativamente diferentes de aquellas de la resina que
- 20 sirve como un material de base, de esta manera no deben considerarse en las presentes realizaciones.

{Tabla 9}

	Relación de mezcla (% en peso)			Resistencia en volumen (Ωcm)	Conductividad térmica (W/mK)
	LLDPE (compatibilizador)	AB	Precursor de grafeno proporción (3R)=31 % (Muestra 2)		
Ejemplo 10-1	89 (1,5)	10	1	9,5 x 10 ⁶	5,3
Ejemplo 10-2	87 (4,5)	10	3	1,5 x 10 ⁶	5,9
Ejemplo 10-3	85 (7,5)	10	5	4,2 x 10 ⁵	6,2

	Relación de mezcla (% en peso)			Resistencia en volumen (Ωcm)	Conductividad térmica (W/mK)
	LLDPE (compatibilizador)	AB	Precursor de grafeno proporción (3R)=31 % (Muestra 2)		
Ejemplo 10-4	82 (12)	10	8	$1,5 \times 10^5$	6,8
Ejemplo 10-5	80 (15)	10	10	$9,8 \times 10^4$	7,0
Ejemplo 10-6	75 (22,5)	10	15	$9,2 \times 10^4$	7,1
Ejemplo 10-7	89,5 (0,75)	10	0,5	$8,9 \times 10^7$	3,1
Ejemplo Comparativo 10-8	89,7 (0,45)	10	0,3	$5,6 \times 10^9$	2,0
Ejemplo Comparativo 10-9	89,9 (0,15)	10	0,1	$2,5 \times 10^{10}$	1,3
Ejemplo Comparativo 9-2	90 (0)	10	-	$2,7 \times 10^{10}$	1,1
Ejemplo Comparativo 9-4	100 (0)	-	-	$5,4 \times 10^{18}$	0,32
Ejemplo Comparativo 10-10	100 (25)	-	-	$5,5 \times 10^{18}$	0,31

Como se muestra en la Tabla 9, cuando la relación de mezcla de los precursores de grafeno a los materiales conductores fue mayor de 1 (Ejemplo 10-5), se observó que la resistencia en volumen y la conductividad térmica se mantuvieron casi en los mismos valores y sus características se saturaron. Además, cuando la relación de mezcla de los precursores de grafeno es 10 o más, se hace significativo un impacto en las propiedades

de los materiales de base. Por otro lado, cuando la relación de mezcla fue menos de 1/50 (Ejemplo comparativo 10-9), se observó que la resistencia en volumen y la conductividad térmica eran en su mayoría las mismas como un caso donde los precursores de grafeno no se mezclaron (Ejemplo comparativo 9-2). Basándose en esto, un límite inferior de la relación de mezcla es 1/50 o más, preferentemente 1/10 o más, y un límite superior de la misma es 10 o menos, preferentemente 1 o menos.

{Ejemplo 11}

A continuación, se realizaron experimentos para obtener un artículo moldeado en resina usando los precursores de grafeno producidos en los métodos anteriores.

En el Ejemplo 11, se cambió un material conductor usado para mezclar con los precursores de grafeno que tiene la proporción (3R) del 31 % y se confirmó un efecto provocado por una forma del material conductor. El resto es lo mismo que en el Ejemplo 9.

Como se muestra en la Figura 28, el negro de acetileno (AB), un tipo de negro de humo, que sirve como un material conductor, tiene una forma tipo hilo o tipo cadena recta, teniendo un diámetro de varias decenas de nm y una longitud de varios a varias decenas de μm . Las fibras de carbono (CF) tienen una forma lineal que tiene un diámetro de varias decenas de μm y una longitud de varios cientos de μm . Las partículas metálicas tienen un diámetro de varias decenas de nm a varios μm .

{Tabla 10}

	Relación de mezcla (% en peso)				Precursor de grafeno proporción (3R)=31 % (Muestra 2)	Resistencia en volumen (Ωcm)	Conductividad térmica (W/mK)
	LLDPE	A B	C F	Nanopartícula metálica			
Ejemplo 9-1	89	10	-	-	1	$8,9 \times 10^6$	5,2

	Relación de mezcla (% en peso)				Precursor de grafeno	Resistencia en volumen (Ωcm)	Conductividad térmica (W/mK)
	LLDPE	A B	C F	Nanopartícula metálica			
Ejemplo 11-1	89	-	10	-	1	$4,5 \times 10^4$	7,5
Ejemplo 11-2	89	-	-	10	1	$7,5 \times 10^{15}$	0,85
Ejemplo Comparativo 9-2	90	10	-	-	-	$2,7 \times 10^{10}$	1,1
Ejemplo Comparativo 11-1	90	-	10	-	-	$5,2 \times 10^8$	2,2
Ejemplo Comparativo 11-2	90	-	-	10	-	$4,8 \times 10^{16}$	0,41
Ejemplo Comparativo 9-4	100	-	-	-	-	$5,4 \times 10^{18}$	0,32

5 Como se muestra en la Tabla 10, tanto el Ejemplo 9-1 donde se añadió AB como el Ejemplo 11-1 donde se añadió CF eran excelentes en la resistencia en volumen y la conductividad térmica. En contraste, el Ejemplo 11-2 donde se añadieron partículas metálicas no mostró excelente resistencia en volumen o conductividad térmica aunque se añadieron precursores de grafeno y se dispersó el grafito tipo-grafeno. Basándose en esto, se descubrió que un precursor de grafeno se usa preferentemente junto con un material conductor que tiene una forma tipo hilo, tipo cadena recta o lineal. Además, aunque no se muestra en los ejemplos, un material conductor que tiene forma de tipo

copos también fue excelente en la resistencia en volumen y conductividad térmica. Ya que un material nanoconductor en una forma tipo hilo, tipo cadena recta, lineal o tipo copo tiene un área superficial amplia por unidad de masa debido a su forma, se especula que se pone en contacto con muchos trozos de grafito tipo-grafeno, teniendo de esta manera alta compatibilidad con el grafito tipo-grafeno. También se reveló que, como un material conductor en una forma tipo hilo, tipo cadena recta, lineal o tipo copo, que tiene una relación de aspecto de 5:1 o más es particularmente preferible. Nótese que una relación de aspecto de un material que tiene una estructura ramificada tal como el negro de acetileno puede obtenerse calculando la relación de un diámetro medio a una longitud de la parte más larga. Además, una relación de aspecto de un material en una forma tipo copos puede obtenerse calculando una relación de un grosor medio a una longitud de la parte más larga.

{Ejemplo 12}

A continuación, se realizaron experimentos para obtener un artículo moldeado en resina usando los precursores de grafeno producidos en los métodos anteriores. En el Ejemplo 12, los experimentos se realizaron usando una pasta de grafeno producida a partir de precursores de grafeno en la condición de dispersión 3.

<Condiciones diversas>

<Materiales>

Alcohol de diacetona: fabricado por Wako Pure Chemical Industries,

Metilparabeno: fabricado por Wako Pure Chemical Industries,

Estabilizador: Nitrocelulosa DLX-30-50 (Nobel NC Co. Ltd),

Negro de acetileno (HS-100 fabricado por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, diámetro de partícula promedio de 48 nm, densidad aparente de 0,15 g/ml, contenido de cenizas del 0,01 %),

<Mezcla>

Mezclador (ARE-310 fabricado por THINKY),

<Condición de mezcla 3>: Temperatura normal de 25 °C, mezclado a 2.000 rpm x 10 min, desespumando después de mezclar a 2.100 rpm x 30 s)

<Condición de recubrimiento 1>

Recubridor en barra: n.º 16 fabricado por Dai-Ichi Rika Co., Ltd.,

Grosor de recubrimiento en película: 36,6 µm (25,4 µm después de secar),

Condición de secado: 130 °C x 30 min,

Sustrato: vidrio de cuarzo (t2 mm),

Área de recubrimiento: 50 mm x 50 mm,

<Instrumento de medición de resistencia de lámina>

LorestaGP tipo MCP-T610 fabricado por Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.,

5 Condición de medición: JIS K7194

<Procedimientos experimentales>

10 Etapa 1. Los precursores de grafeno que tienen una proporción (3R) diferente como se muestra en la Tabla 11 se añaden a alcohol de diacetona (4-hidroxi-4-metil-2-pentanona), y la mezcla se procesa con el dispositivo anteriormente mencionado mostrado en la Figura 8 funcionando en las mismas condiciones directrices para obtener una dispersión que tiene un 10 % en peso de grafito tipo-grafeno (la condición de dispersión 3)

15 Etapa 2. La dispersión de grafeno obtenida en la Etapa 1, metilparabeno (4-hidroxibenzoato de metilo), un estabilizante y AB se añaden en una relación mostrada en la Tabla 11 y se mezcla en la condición de mezcla 3 para obtener una mezcla 3.

Etapa 3. La mezcla 3 se recubre usando un recubridor en barra en la condición de recubrimiento 1 y la resistencia de lámina se mide de acuerdo con JIS K7194 mediante un método de cuatro sondas.

{Tabla 11}

	Relación de mezcla (% en peso)								Resistencia de lámina de Ω /cuadrado)
	Alcohol de diacetona	Parabeno de metilo	Estabilizante AB	Precursor de grafeno				proporción (3R) =42 % (Muestra 4)	
				proporción (3R) =23 % (Muestra 1)	proporción (3R) =31 % (Muestra 2)	proporción (3R) =35 % (Muestra 21)			
Ejemplo 12-1	25	20	15	30	10	-	-	-	22
Ejemplo 12-2	25	20	15	30			10		15
Ejemplo 12-3	25	20	15	30	-	-	-	10	8
Ejemplo Comparativo 12-1	25	20	15	30	10	-	-	-	54
Ejemplo Comparativo 12-2	25	20	15	40	-	-	-	-	56

Como se muestra en la Tabla 11, se observó que los Ejemplos 12-1, 12-2 y 12-3 tenían menor resistencia de lámina que los Ejemplos Comparativos 12-1 y 12-2. También se observó que el Ejemplo Comparativo 12-1 que tenía la proporción (3R) del 23 % tenía sustancialmente la misma resistencia de lámina que el Ejemplo Comparativo 5 12-2 donde los precursores de grafeno no se añadieron. Basándose en esto, se especula que, en los Ejemplos 12-1, 12-2 y 12-3, el grafito tipo-grafeno junto con AB contribuyen significativamente a disminuir la resistencia de la lámina. Además se descubrió que la pasta de grafeno preparada usando los precursores de grafeno que tienen la proporción (3R) del 31 % o más (Ejemplos 12-1, 12-2 y 12-3) redujeron de 10 forma brusca la resistencia de lámina en comparación con la pasta de grafeno preparada usando los que tienen la proporción (3R) del 23 % (Ejemplo comparativo 12-1).

Nótese que, en las presentes realizaciones, solamente se usaron materiales básicos para la constitución para excluir factores de perturbación. En una tinta y pasta conductoras para uso práctico, se añaden normalmente un antioxidante, un modificador 15 de la viscosidad y una pluralidad de materiales conductores para proporcionar una tinta deseada y disminuir un valor de resistencia.

Lo anterior explicó las realizaciones de la presente invención usando dibujos, sin embargo, ha de entenderse que las constituciones específicas no están restringidas del todo a estas realizaciones, y también se incluyen cambios y adiciones en la presente 20 invención sin apartarse de la esencia de la presente invención.

En las realizaciones anteriormente mencionadas, el aparato A de producción que utiliza un molino de chorros y plasma y el aparato B de producción que utiliza un molino de bolas y microondas se describen como un aparato de producción que produce un precursor de grafeno. Cuando se combina un primer tratamiento por microondas, ondas 25 milimétricas, plasma, calentamiento por inducción electromagnética (IH) o campos magnéticos, con un segundo tratamiento por un molino de bolas, un molino de chorros, fuerza centrífuga o condiciones supercríticas, puede obtenerse un precursor que tiene una alta proporción (R3). Por lo tanto, dicha combinación de los tratamientos es preferible. Adicionalmente, siempre y cuando el primer tratamiento se usa en 30 combinación con el segundo tratamiento, no hay restricción en la clase específica del primer tratamiento o del segundo tratamiento que se va a aplicar. En particular, como se ejemplifica en los aparatos A y B de producción, es preferible que los efectos basados en el primer tratamiento y el segundo tratamiento se ejerzan simultáneamente. Sin embargo, la fuerza de las ondas de radio y la fuerza física pueden ejercerse 35 alternativamente a intervalos predeterminados. Además, para el primer tratamiento

pueden ejercerse alternativamente diferentes fuerzas de ondas de radio, tales como microondas y plasma, y en paralelo puede ejercerse uno o más tratamientos basados en una fuerza física. A la inversa, respecto al segundo tratamiento pueden ejercerse alternativamente diferentes fuerzas físicas, tales como un molino de chorros y
 5 condiciones supercríticas, y, en paralelo, puede ejercerse uno o más tratamientos basados en fuerzas de ondas de radio.

Como ejemplos de materiales de base para materiales conductores dispersantes y materiales de carbono a base de grafito pueden mencionarse los siguientes materiales. Nótese que una relación de materiales de base puede ser menor que la de
 10 los materiales conductores o materiales de carbono a base de grafito. Además, los materiales de base pueden anihilarse por combustión, oxidación, vaporización, evaporación y similares cuando están en uso. Por ejemplo, los materiales de base se anihilarán a partir de una pasta conductora, una tinta conductora, etc., donde los materiales de base son disolventes volátiles y similares. Los materiales de base pueden
 15 incluir adicionalmente un material conductor.

Los ejemplos de materiales activos de electrodo positivo incluyen materiales activos basados en óxido en capas (LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y)\text{O}_2$ (en el que $x+y=1$), $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$, $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (en el que $x+y+z=1$), etc.), materiales activos basados en olivino (LiMPO_4 , $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$, Li_2MSiO_4 (en
 20 el que cada M denota una o más clases de elementos metálicos seleccionados de Ni, Co, Fe y Mn)), materiales activos ricos en litio, materiales activos de electrodo positivo tipo espinela (LiMn_2O_4) y similares.

Los ejemplos de resinas incluyen resinas termoplásticas tales como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), resinas ABS
 25 (ABS), resinas acrílicas (PMMA), poliamida/nailon (PA), poliacetal (POM), policarbonato (PC), polietileno tereftalato (PET), poliolefinas cíclicas (COP), sulfuro de polifenileno (PPS), politetrafluoroetileno (PTFE), polisulfona (PSF), poliamida-imida (PAI), poliimida termoplástica (PI), poliéter éter cetona (PEEK), y polímeros de cristal líquido (LCP). Además, entre las resinas sintéticas: como resinas termofraguables o resinas de curado
 30 por ultravioleta se incluyen las resinas epoxi (EP), resinas fenólicas (PF), resinas de melamina (MF), poliuretanos (PUR) y resinas de poliéster insaturado (UP) y similares; como polímeros conductores se incluyen PEDOT, politiofeno, poliacetileno, polianilina, polipirrol y similares; como fibras se incluyen nailon fibroso, poliésteres, acrílico, vinalón, poliolefina, poliuretano, rayón y similares; como elastómeros se incluyen cauchos de
 35 isopreno (IR), cauchos de butadieno (BR), cauchos de estireno/butadieno (SBR),

cauchos de cloropreno (CR), cauchos de 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 similares; como elastómeros a base de resinas termofraguables se incluyen algunos cauchos de uretano (U), cauchos de silicona (Q), cauchos que contienen flúor (FKM) y similares; y, como elastómeros termoplásticos, se incluyen los elastómeros basados en estireno, olefina, cloruro de polivinilo, uretano y amida.

Además, como aceites minerales se incluyen los aceites lubricantes y grasas y, como aceites compuestos para cauchos, se incluyen los aceites minerales a base de parafina, aceite mineral nafténico, aceites minerales aromáticos y similares.

Adicionalmente, como productos no polares, se incluyen hexano, benceno, tolueno, cloroformo, acetato de etilo y similares, como productos apróticos polares se incluyen acetona, N,N-dimetilformamida (DMF), N-metilpirrolidona (NMP), acetonitrilo y similares y, como productos próticos polares, se incluyen ácido acético, etanol, metanol, agua, 1-butanol, 2-propanol, ácido fórmico y similares.

Como materiales conductores pueden mencionarse los siguientes. Como materiales metálicos se incluyen nanopartículas de plata, nanopartículas de cobre, nanohilos de plata, nanohilos de cobre, plata en copos, cobre en copos, polvos de hierro, óxido de cinc y similares. Como materiales de carbono se incluyen negro de humo, fibras de carbono, CNT, grafito, carbón activado y similares. Como polímeros conductores se incluyen PEDOT, politiofeno, poliacetileno, polianilina, polipirrol y similares. En particular, los materiales fibrosos que están en forma tipo cadena, tipo hilo y tipo copos son excelentes en conductividad.

Además, como un ejemplo de grafito natural para producir un material de carbono a base de grafito útil como precursor de grafeno se ha descrito anteriormente un material de grafito natural en una forma particulada que tiene un tamaño de 5 mm o menos (grafito en copos ACB-50 fabricado por Nippon Graphite Industries, Ltd.). En lo que se refiere al grafito natural, un producto preferible es grafito en copos que se pulveriza hasta 5 mm o menos, que tiene una Proporción (3R) de menos del 25 % y una relación entre las intensidades P1/P2 menor de 0,01, desde una perspectiva de ser fácilmente obtenible. Correspondiendo al desarrollo reciente de la tecnología, puede sintetizarse artificialmente grafito tipo grafito natural (en el que los cristales se apilan en capas), de esta manera las materias primas para el grafeno y el grafito tipo-grafeno no se limitan a grafito natural (mineral). Se usa preferentemente grafito artificial que tiene

un alto grado de pureza con el fin de controlar un contenido metálico tal como en una batería.

Nótese que un material de carbono a base de grafito útil como un precursor de grafito se denomina generalmente grafito, un precursor de grafito, una nanoplaqueta de grafito (GNP), grafito de pocas capas (FLG), nanografito y similares, sin embargo no se limita particularmente a los mismos.

Aplicabilidad industrial

La presente invención abarca un material conductor compuesto que tiene conductividad, y no se limita un campo de aplicación del mismo. Nótese que, en la presente invención, conductividad se refiere a al menos uno de conductividad eléctrica, conductividad iónica y conductividad térmica. Los siguientes campos se incluyen como ejemplos.

(1) Ejemplos de conductores eléctricos (conductores)

(1-1) Dispositivo de almacenamiento de potencia

(1-1-1) Batería

Se incluyen materiales conductores eléctricos usados para un material de electrodo positivo, un material de electrodo negativo y similares para una batería, en particular una batería de ion litio, siendo los materiales conductores eléctricos preferentemente excelentes tanto en conductividad eléctrica como conductividad iónica. Como un material que constituye una batería se pone como ejemplo los siguientes materiales, sin embargo, no se limitan a los mismos.

- Material activo de electrodo positivo: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiFeO_4 , $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Li}(\text{Co}_x, \text{Ni}_y, \text{Mn}_z)\text{O}_2$
- Asistente conductor: polvos de grafito, negro de acetileno, VGCF, CNT
- Material de electrodo negativo: polvos de grafito, carbono duro, carbón activado, titanato ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), Si
- Solución de electrolito: PC (policarbonato), EC (carbonato de etileno), DEC (carbonato de dietilo)
- Electrolito de soporte: LiPF_6 , LiBF_4 , LiTFSI
- Conductor de recogida: lámina de aluminio, lámina de cobre, lámina de litio

(1-1-2) Capacitador y condensador

Se incluyen capacitadores y condensadores, tales como un capacitador de ion litio, un capacitador eléctrico de doble capa y un condensador, preferentemente excelentes en conductividad eléctrica. Como un material que constituye capacitadores

y condensadores se pone como ejemplo los siguientes materiales, sin embargo, no se limita a los mismos.

- Electrodo de recogida: lámina de aluminio
- Electrodo polarizable: carbón activado
- 5 • Asistente conductor: negro de humo, CNT
- Electrolito: ion tetraetilamonio, ion tetrafluoroborato, bis(trifluorometilsulfonil)imida
- Solución de electrolito: carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo

10 (1-2) Dispersión conductora

Se incluyen dispersiones conductoras, tales como una tinta conductora, una pasta conductora, una suspensión conductora y similares, usadas para dispositivos conductores que incluyen una película conductora transparente/no transparente y un sustrato de circuito electrónico (impresión y foto-grabado), siendo preferentemente las
15 dispersiones conductoras excelentes en conductividad eléctrica. Como un material que constituye dispersiones conductoras se ponen como ejemplo los siguientes materiales, sin embargo, no se limita a los mismos.

- Disolvente: agua, agentes de prevención del secado (glicerina, glicoles, etc.), penetrantes (alcoholes, éteres de glicol, etc.), alcoholes, NMP (N-
20 metilpirrolidona), DMF, tolueno, acetoacetato de etilo, cetonas
- Colorante: tintes, pigmentos
- Resina: resinas termoplásticas tales como copolímeros de bloque acrílicos, acrílico, ácido maleico, colofonia, epoxi, siliconas, butiral y similares
- Aditivo: reguladores de pH, agentes quelantes, tensioactivos, agentes
25 antibacterianos y antifúngicos, antioxidantes, agentes de absorción de ultravioleta, plastificantes
- Material conductor: polvos de grafito, negro de humo (negro Ketjen, negro de acetileno, etc.), fibras de carbono, CNT (SWNT y MWNT), polvos finos metálicos (nanopartículas de cobre/plata), óxidos metálicos (ITO y óxido de cinc), fibras
30 metálicas (nanohilos de cobre/plata), polímeros conductores (PEDOT, poliacetileno, etc.)

(1-3) Compuesto conductor

Se incluyen compuestos conductores tales como para su uso en la prevención de conductividad, electricidad estática y electrificación y en la interceptación de ondas
35 electromagnéticas, siendo preferentemente los compuestos conductores excelentes en

conductividad eléctrica. Como un material que constituye compuestos conductores, se ponen como ejemplo los siguientes materiales, sin embargo, no se limita a los mismos.

- Material conductor eléctrico: Fe y Ni como metal. Fibras de carbono, grafito isotrópico y negro de humo como materiales de carbono.
- 5 • Polímero: PE, PP, PS, PC, PVC, ABS, PA6, PA66, PSS, PEEK, POM, epoxi, cauchos naturales, cauchos de cloropreno, NBR, cauchos de silicona.

(2) Ejemplos de conductividad térmica

(2-1) Compuesto térmicamente conductor

- (2-1-1) Disipadores de calor para películas conductoras térmicas, polímeros conductores térmicos, etc.

Se incluyen disipadores de calor capaces de mejorar el tiempo de resistencia al calor de una mezcla liberando calor local, preferentemente excelentes en conductividad térmica. Como un material que constituye disipadores de calor se ponen como ejemplo los siguientes materiales, sin embargo, no se limita a los mismos.

- 15 • Material conductor: Cu, Al y W como metal. Fibras de carbono y grafito isotrópico como materiales de carbono.
- Polímero: PE, PP, PS, PC, PVC, ABS, PA6, PA66, PSS, PEEK, POM, epoxi, cauchos naturales, cauchos de cloropreno, NBR, cauchos de silicona.

(2-1-1) Grasa y pasta de irradiación de calor

- 20 Se incluyen una grasa y pasta de irradiación de calor que sirven como un material para conectar entre un objeto de irradiación de calor y un disipador de calor como se ejemplifica en (2-1-1), preferentemente excelentes en conductividad térmica. Como un material que constituye una grasa y pasta de irradiación de calor se ponen como ejemplo los siguientes materiales, sin embargo, no se limita a los mismos.

- 25 • Disolvente: grasa de silicona (compuestos de polisiloxano)
- Agentes conductores: óxido de cinc, nanopartículas de plata, nanodiamante, negro de humo, nanopartículas de silicio

Lista de signos de referencia

- 51 Una lámina de aluminio
- 30 52 Un material activo de electrodo positivo (material de base)
- 53 AB (material conductor)
- 54 Material de tipo grafeno

REIVINDICACIONES

1.- Un material conductor compuesto que comprende al menos grafito tipo-grafeno exfoliado de un material de carbono a base de grafito y un material conductor dispersados en un material de base,

5 teniendo el material de carbono a base de grafito una capa de grafito romboédrico (3R) y una capa de grafito hexagonal (2H), en el que una Proporción (3R) de la capa de grafito romboédrico (3R) y la capa de grafito hexagonal (2H), basándose en un método de difracción de rayos X, que se define por la siguiente Ecuación 1, es del
10 31 % o más:

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

en la que

P3 es una intensidad de pico de un plano (101) de la capa de grafito romboédrico (3R) sobre la base del método de difracción de rayos X y

15 P4 es una intensidad de pico de un plano (101) de la capa de grafito hexagonal (2H) sobre la base del método de difracción de rayos X.

siendo el grafito tipo-grafeno un material mixto que contiene el material de carbono a base de grafito y grafeno, producido por exfoliación de parte o todo el material de carbono a base de grafito, y

20 siendo el grafeno un cristal de un tamaño medio de 100 nm o más y formado en forma tipo copos o tipo hojas teniendo 10 capas o menos.

2.- El material conductor compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material conductor es una micropartícula en forma de hilo, de cadena recta, lineal o
25 de tipo copos.

3.- El material conductor compuesto de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la micropartícula tiene una relación de aspecto de 5:1 o más.

30 4.- El material conductor compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que una relación de peso del material de carbono a base de grafito al material conductor es 1/50 o más y menos de 10.

5.- El material conductor compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de base es un material activo para una batería, en que dicho material activo está seleccionado del grupo que consiste en

LiCoO₂, LiNiO₂, Li(Ni_xCo_y)O₂ en que x+y=1,
 5 Li(Ni_xCo_yAl_z)O₂, Li(Ni_xMn_yCo_z)O₂, Li(Ni_xMn_y)O₂, Li₂MnO₃-Li(Ni_xMn_yCo_z)O₂ en que x+y+z=1,
 LiMPO₄, Li₂MPO₄F, Li₂MSiO₄ en el que cada M es independientemente Ni, Co, Fe o Mn, y
 espinela (LiMn₂O₄).

10

6.- El material conductor compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el material activo es un material activo de electrodo positivo.

7.- El material conductor compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que
 15 el material de base es un polímero.

8.- El material conductor compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de base es un material capaz de anihilarse por combustión, oxidación, vaporización o evaporación.

20

9.- Un dispositivo de almacenamiento de potencia, tal como una batería primaria, una batería secundaria o un condensador, que comprende el material conductor compuesto de acuerdo con la reivindicación 1.

25 10.- Una dispersión conductora, que comprende el material conductor compuesto de acuerdo con la reivindicación 1.

11.- Un dispositivo conductor, tal como un electrodo transparente, una película conductora transparente, un circuito conductor o un sustrato, estando recubiertos o
 30 imprimidos usando la dispersión conductora de acuerdo con la reivindicación 1.

12.- Un compuesto conductor, que comprende el material conductor compuesto de acuerdo con la reivindicación 1.

13.- Un compuesto conductor térmico, que comprende el material conductor compuesto de acuerdo con la reivindicación 1.

5 14.- Un método de fabricación de un material conductor compuesto, que comprende una etapa de amasado de al menos un material de carbono a base de grafito y un material conductor en un material de base,

10 teniendo el material de carbono a base de grafito una capa de grafito romboédrico (3R) y una capa de grafito hexagonal (2H), en el que una Proporción (3R) de la capa de grafito romboédrico (3R) y la capa de grafito hexagonal (2H), basándose en un método de difracción de rayos X, que se define por la siguiente Ecuación 1, es del 31 % o más:

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

en la que

15 P3 es una intensidad de pico de un plano (101) de la capa de grafito romboédrico (3R) sobre la base del método de difracción de rayos X, y

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

20 15.- El método de fabricación de un material conductor compuesto de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el material conductor es una micropartícula en forma tipo cuerda, tipo cadena recta, lineal o tipo copos.

25 16.- El método de fabricación de un material conductor compuesto de acuerdo con la reivindicación 15, en el que la micropartícula tiene una relación de aspecto de 5:1 o más.

30 17.- El método de fabricación de un material conductor compuesto de acuerdo con la reivindicación 14 ó 15, en el que una relación en peso del material de carbono a base de grafito al material conductor es 1/50 o más y menos de 10.

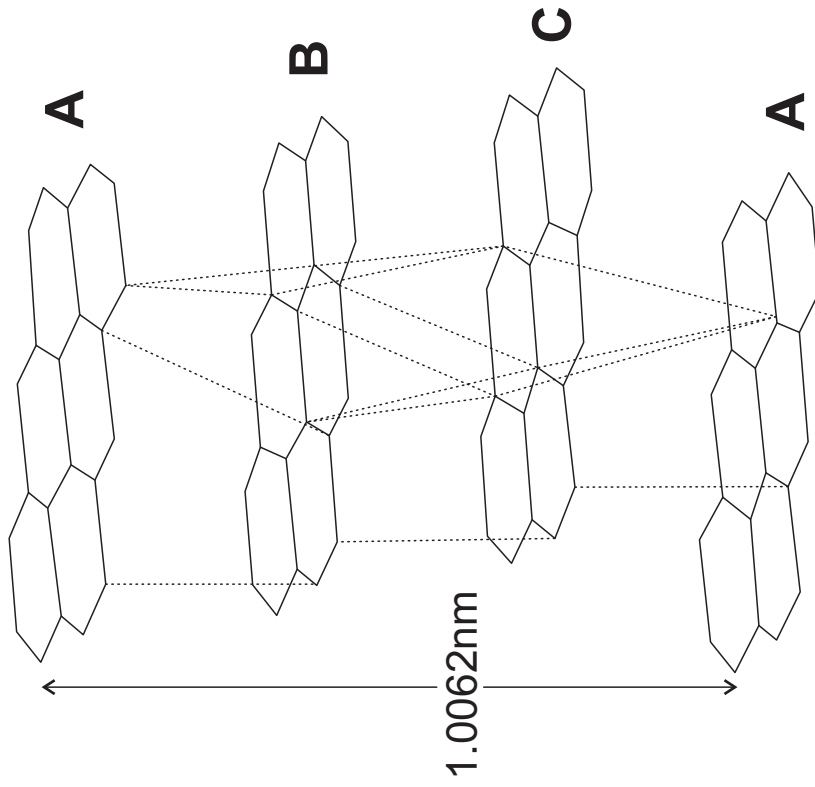


Fig. 1b

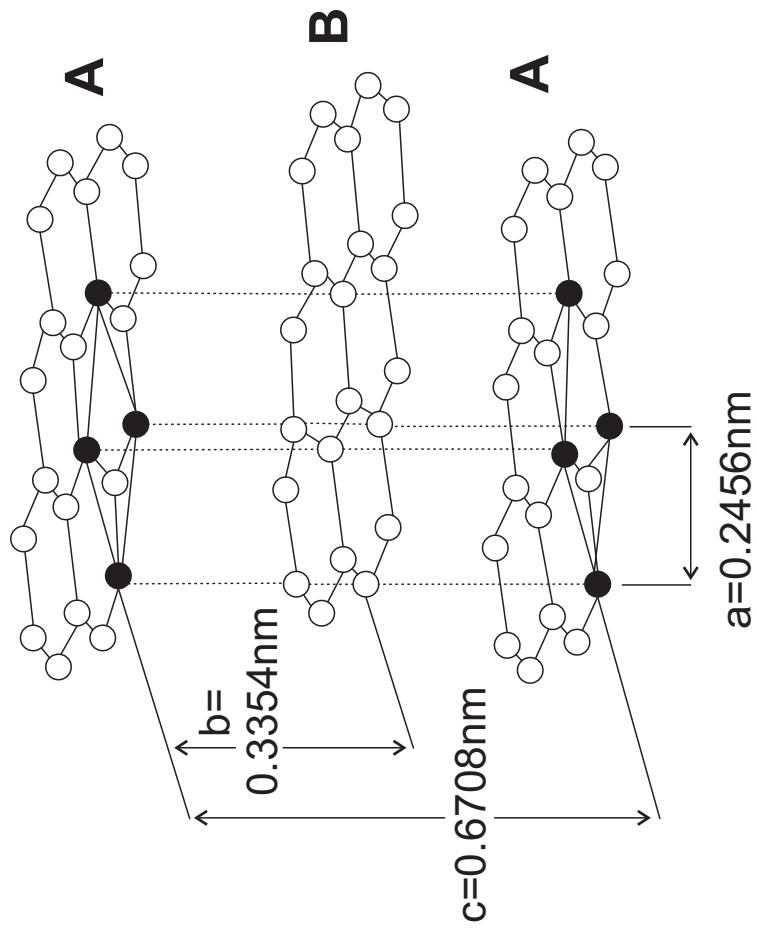


Fig. 1a

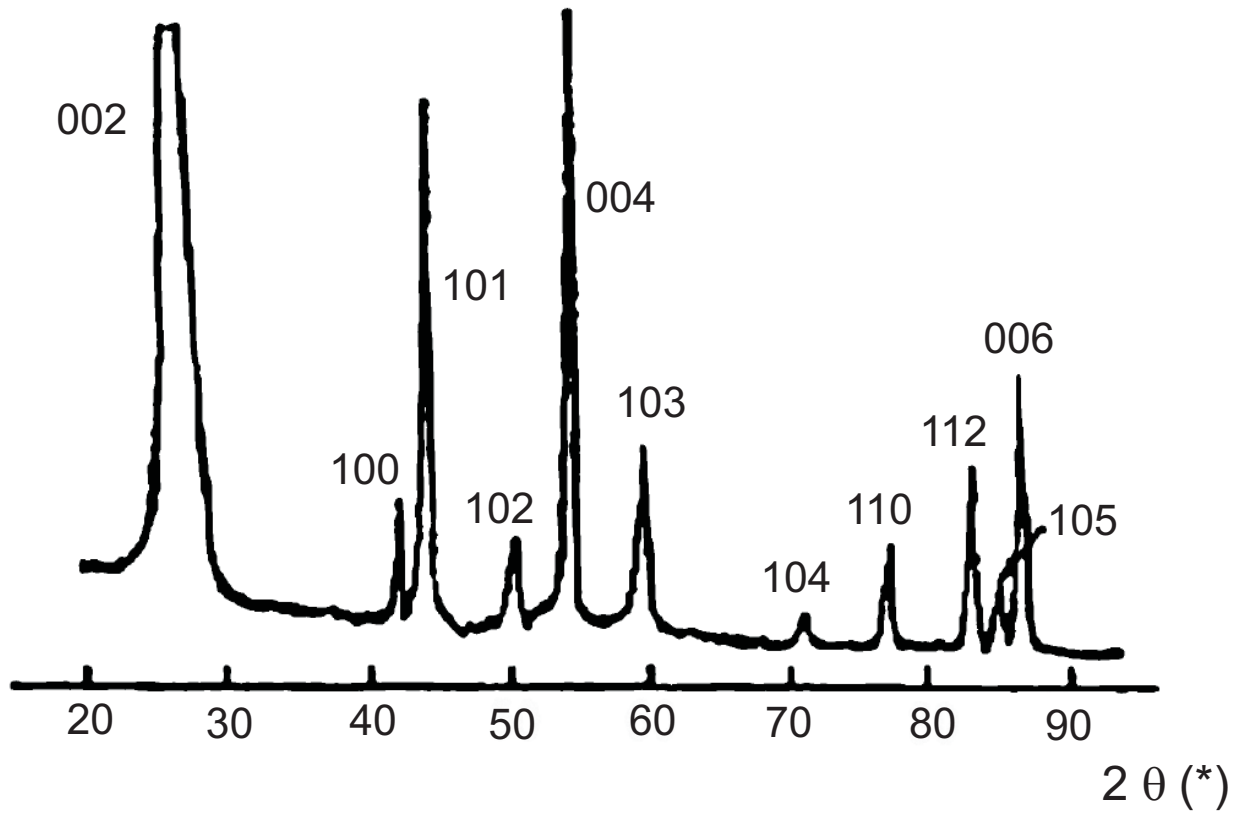


Fig. 2

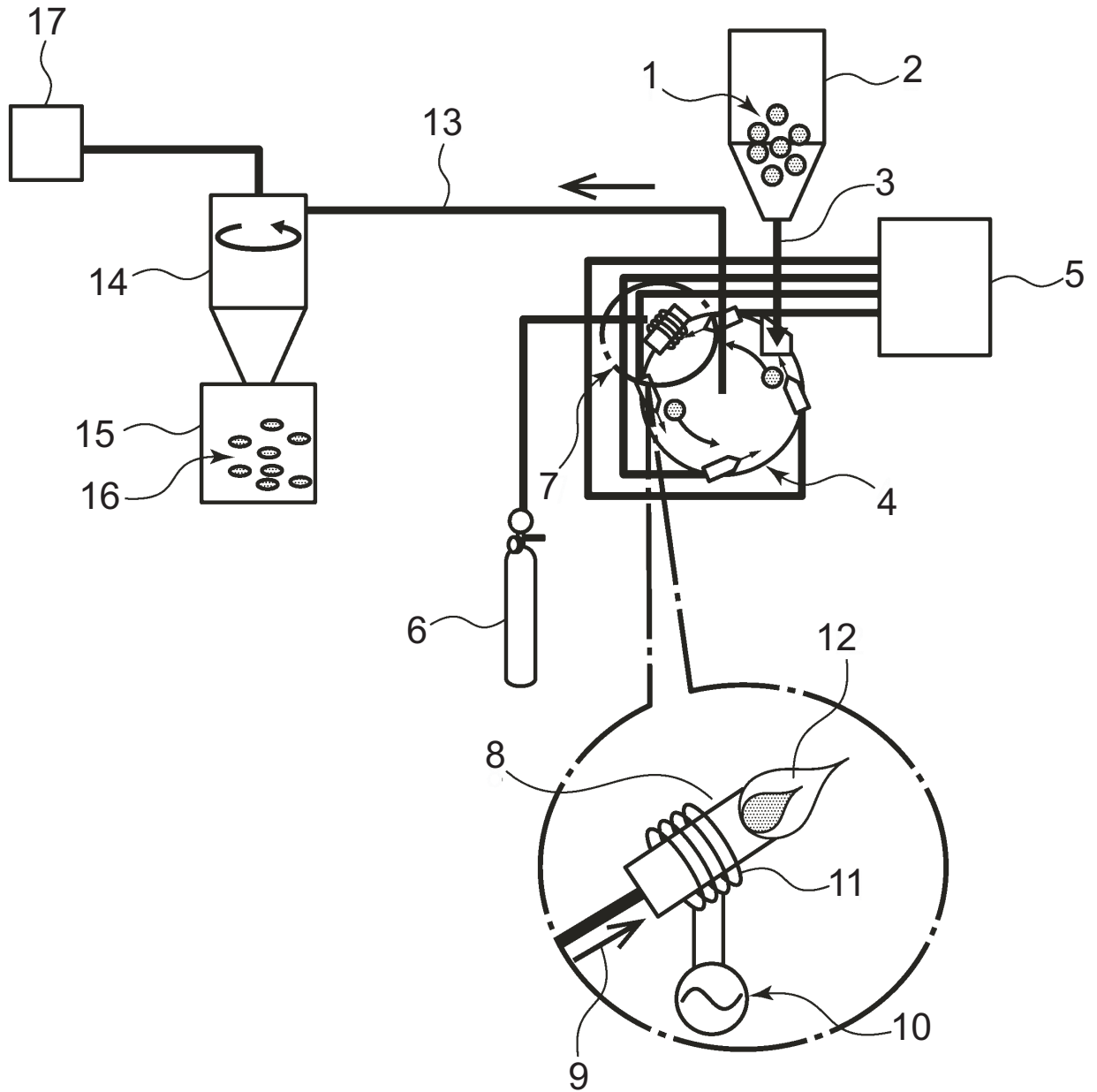


Fig. 3

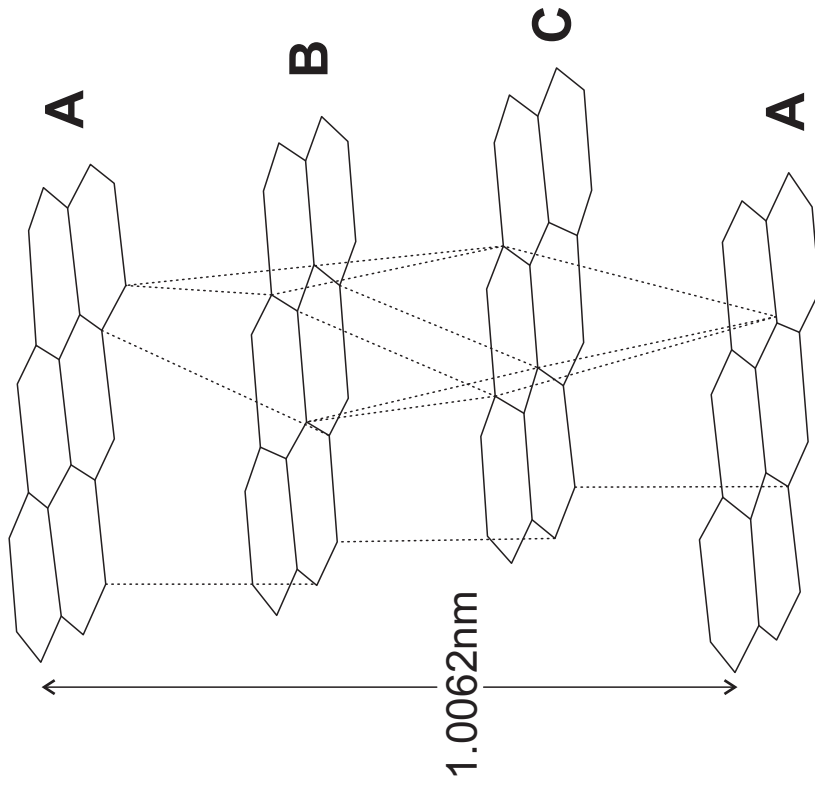


Fig. 1b

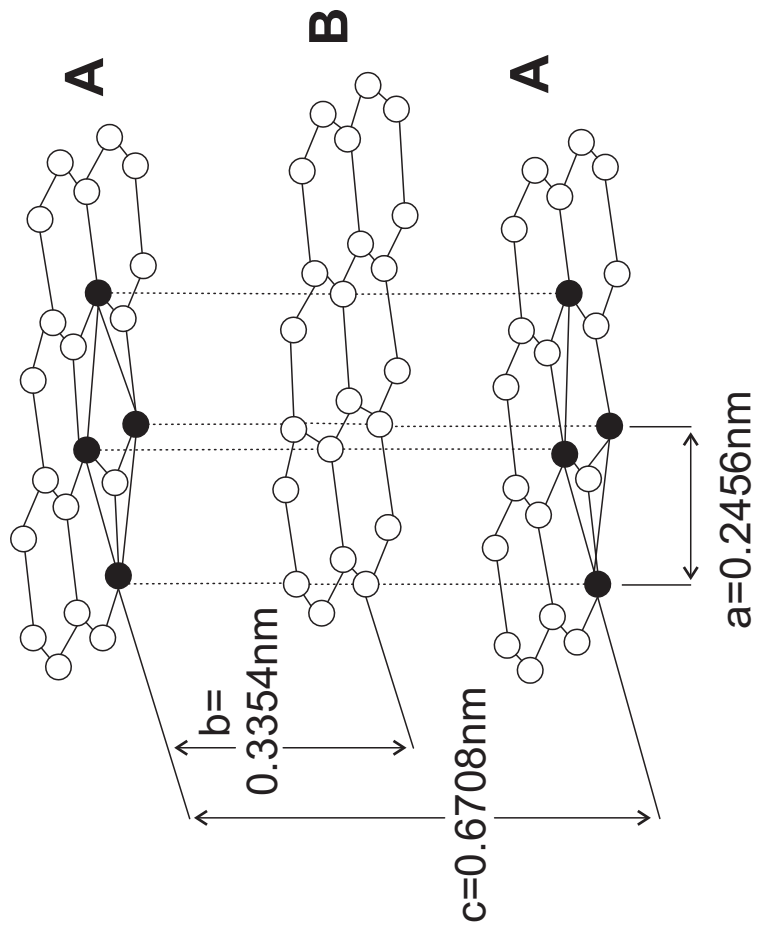


Fig. 1a

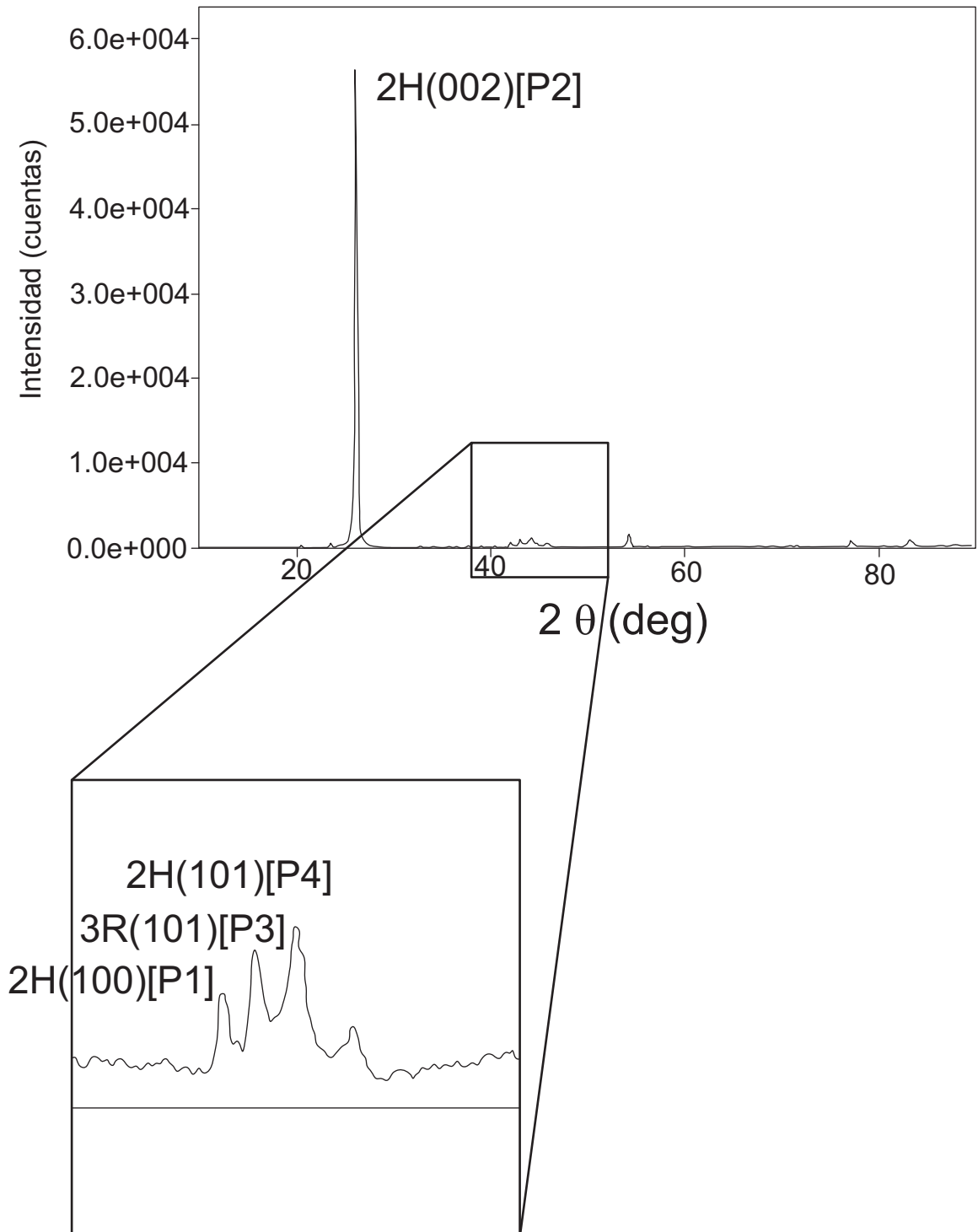


Fig. 5

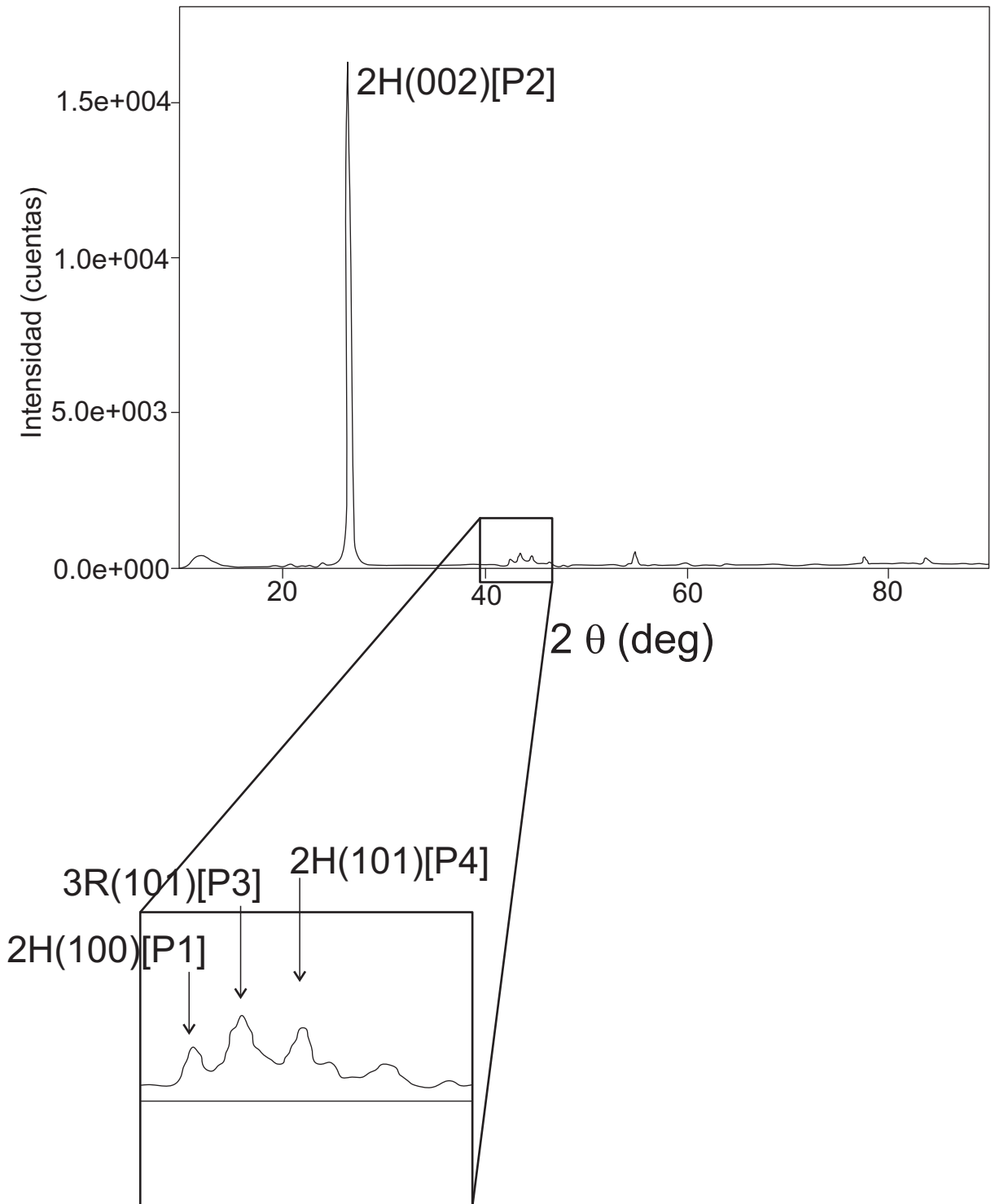


Fig. 6

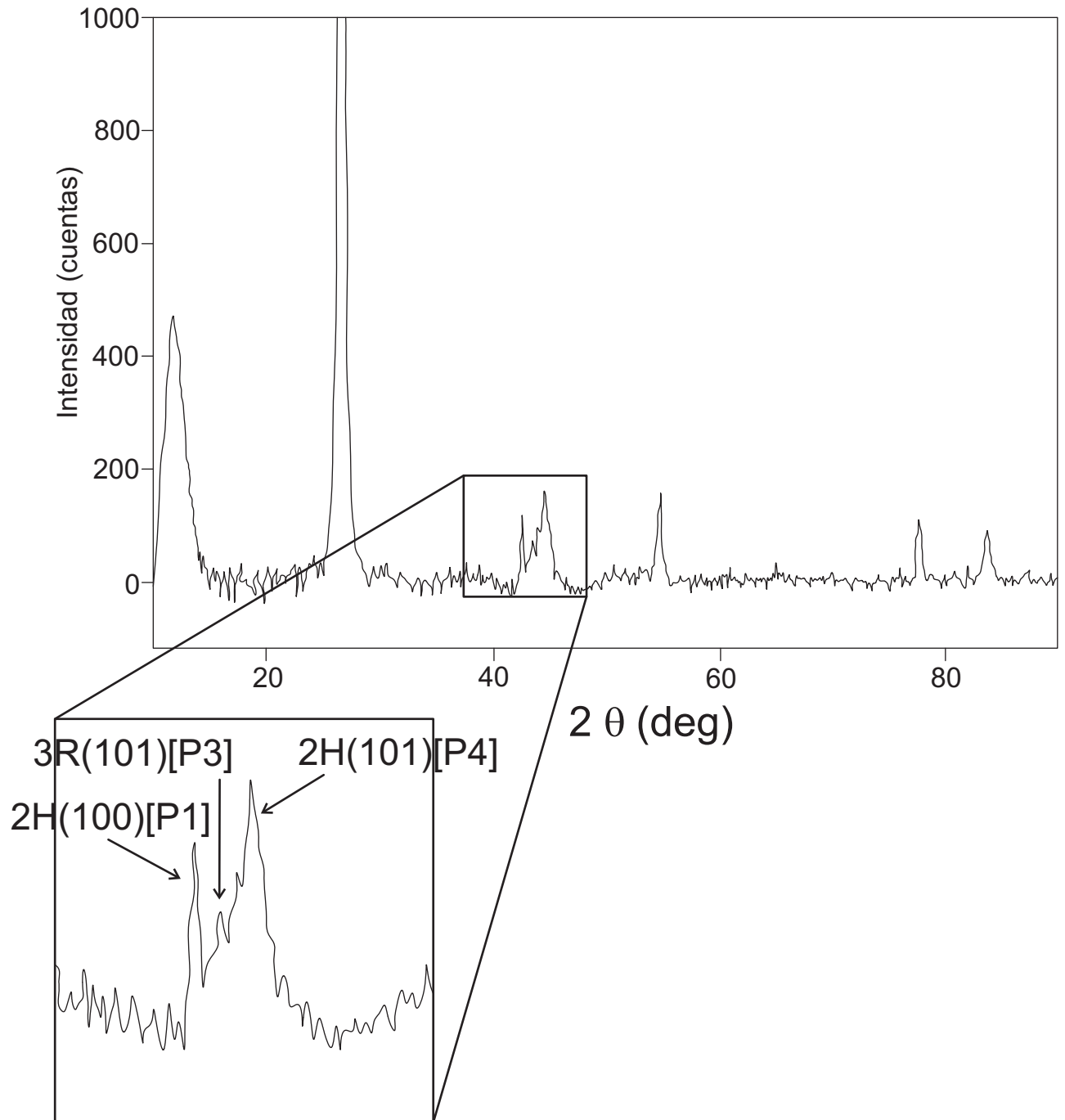


Fig. 7

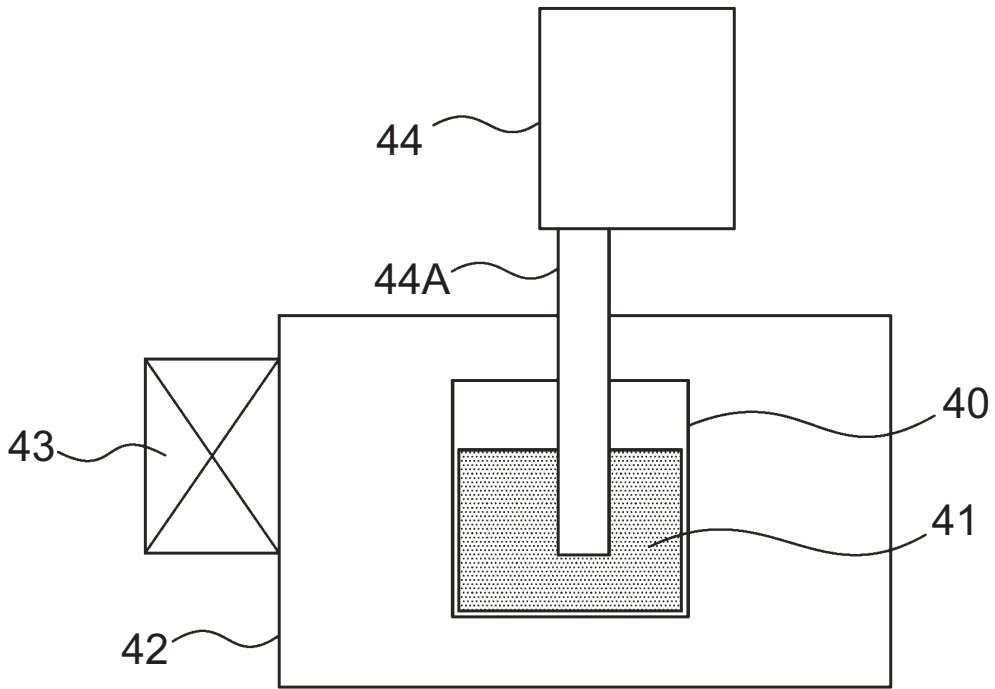


Fig. 8

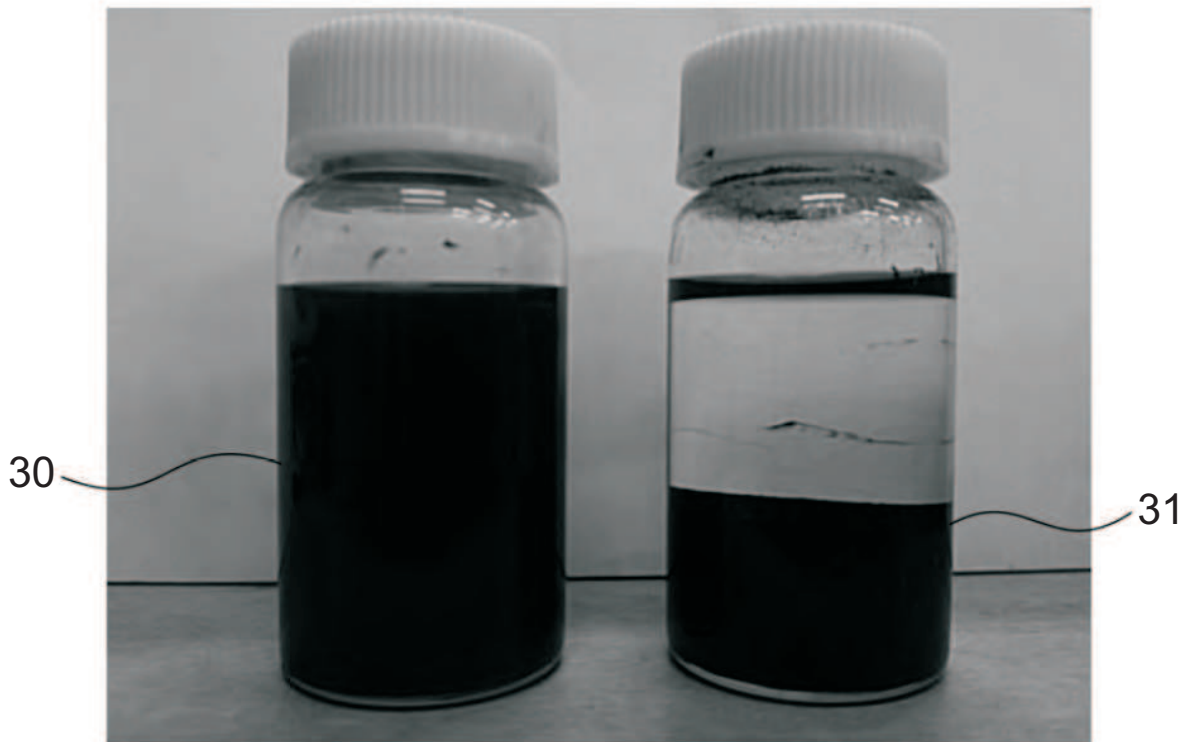


Fig. 9

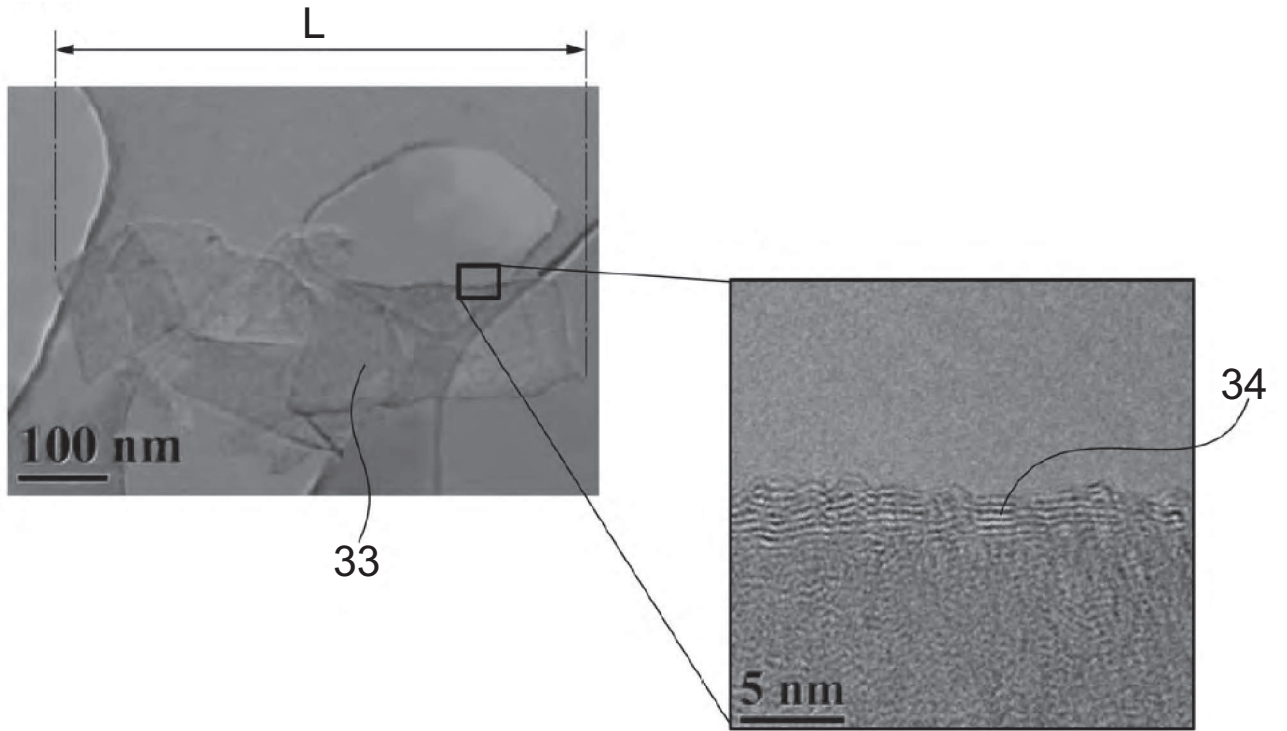


Fig. 10

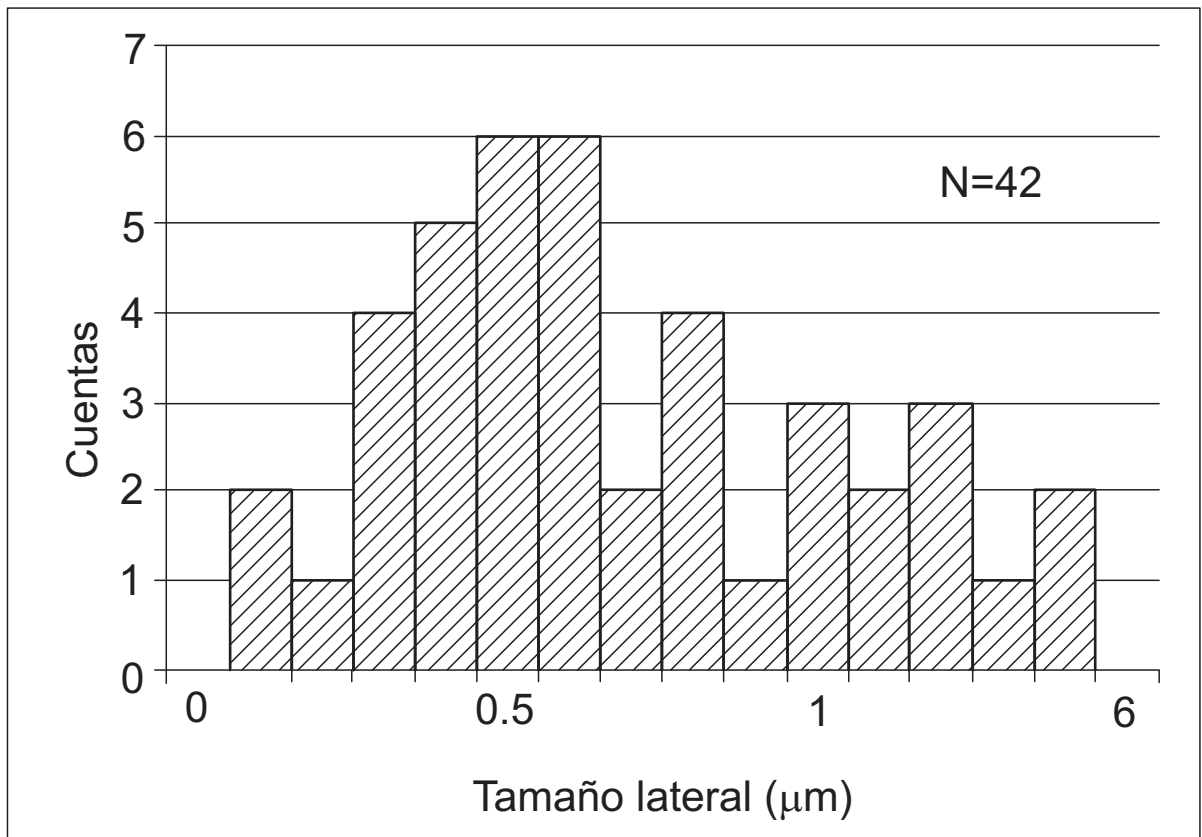


Fig. 11a

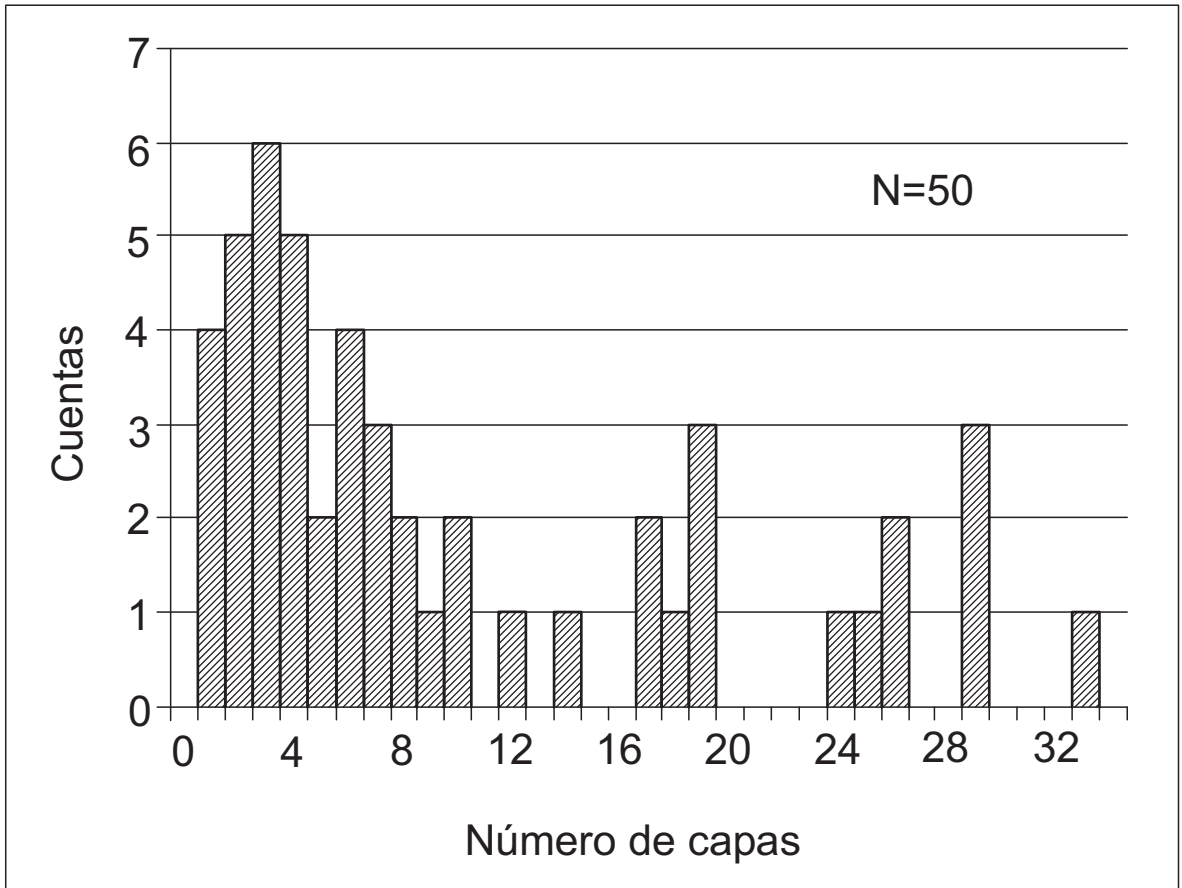


Fig. 11b

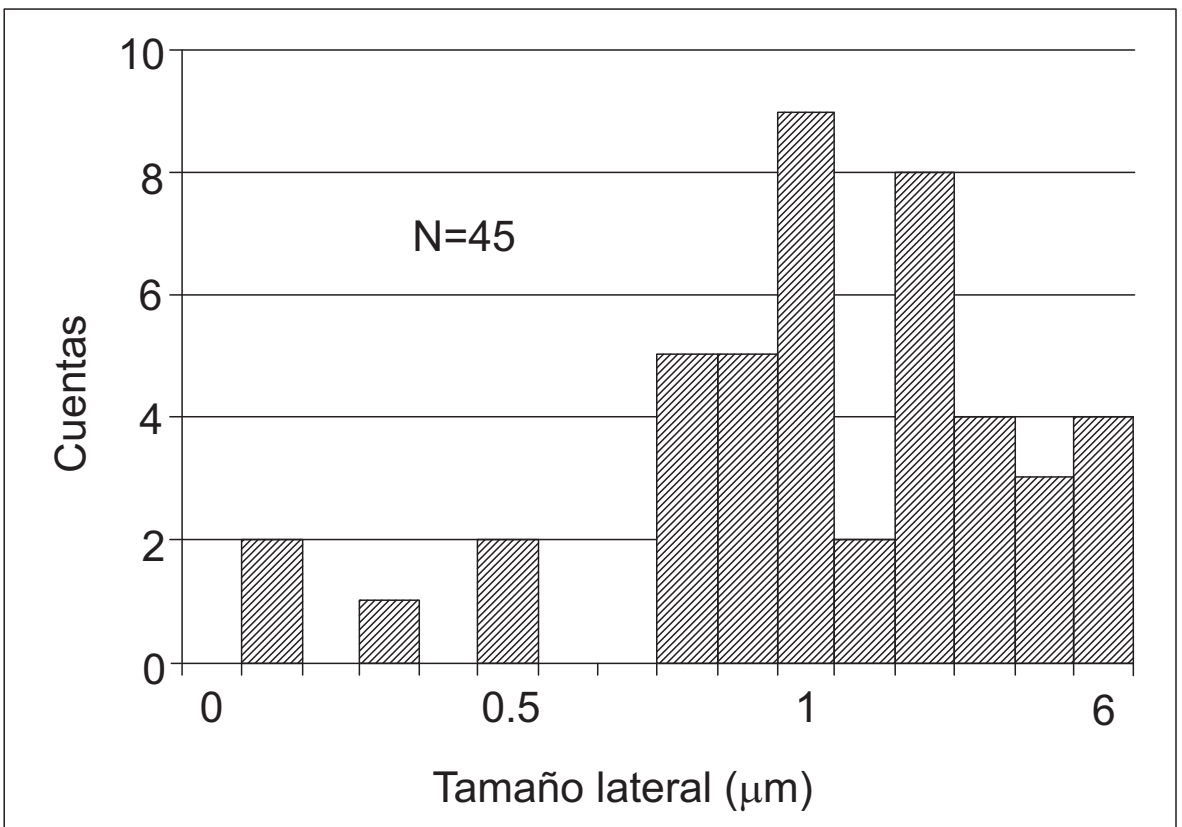


Fig. 12a

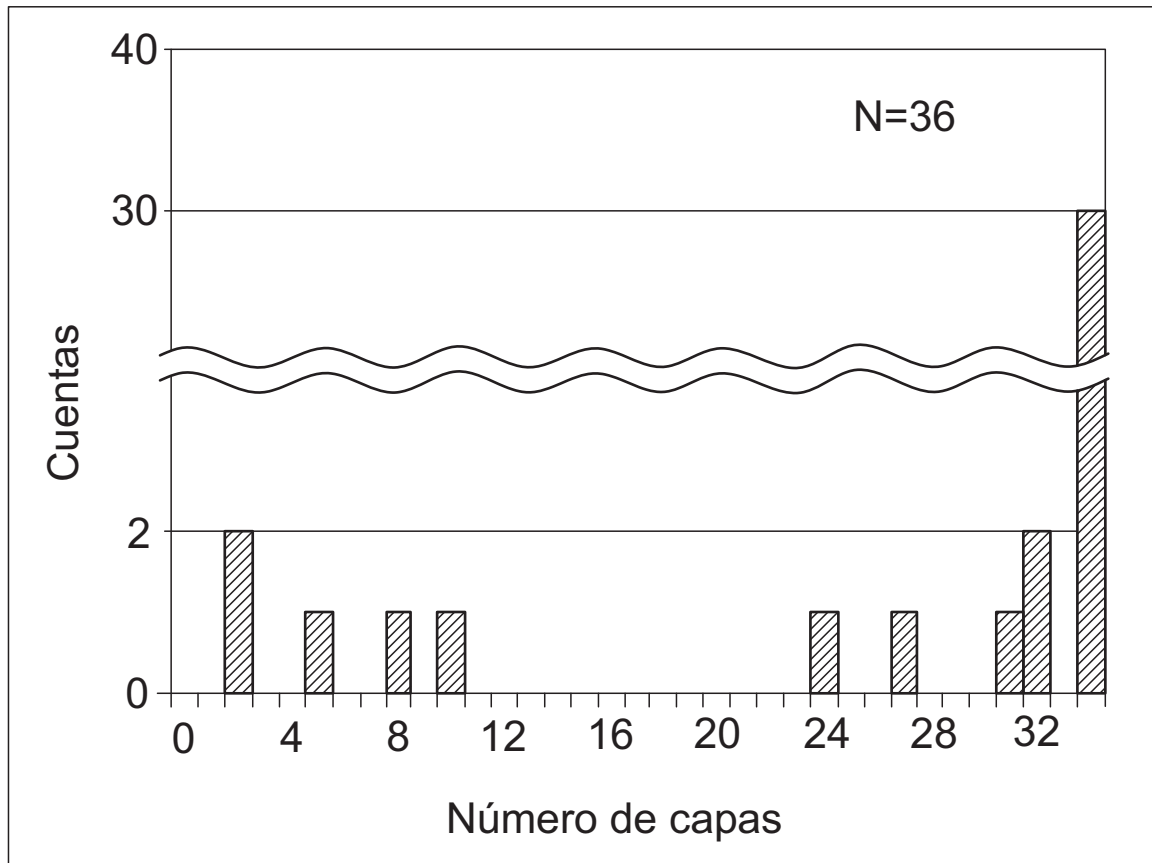


Fig. 12b

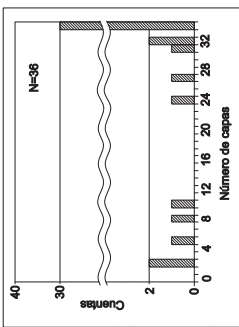
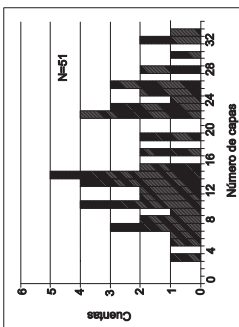
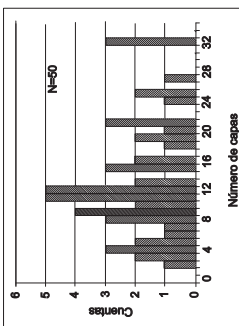
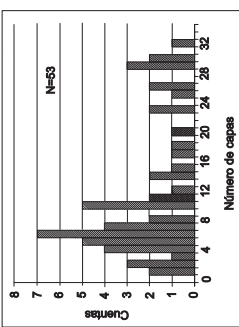
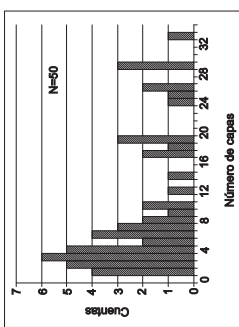
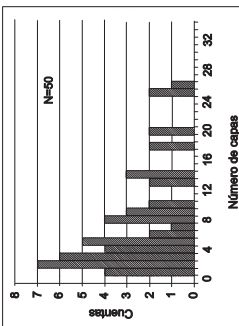
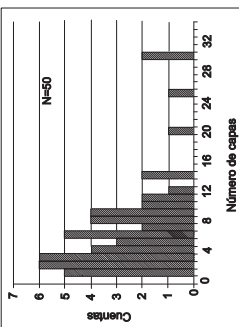
No. MUESTRA	1	2	3	
DISTRIBUCIÓN DE CAPAS				
P3/(P3+P4)	23%	31%	38%	
DIEZ CAPAS O MENOS	10%	25%	38%	
P1/P2	0.008	0.016	0.016	
P1	120	342	128	
P2	15000	20993	8253	
P3	50	321	173	
P4	160	698	282	
No. MUESTRA	4	5	6	7
DISTRIBUCIÓN DE CAPAS				
P3/(P3+P4)	42%	46%	51%	58%
DIEZ CAPAS O MENOS	62%	68%	76%	82%
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. 13

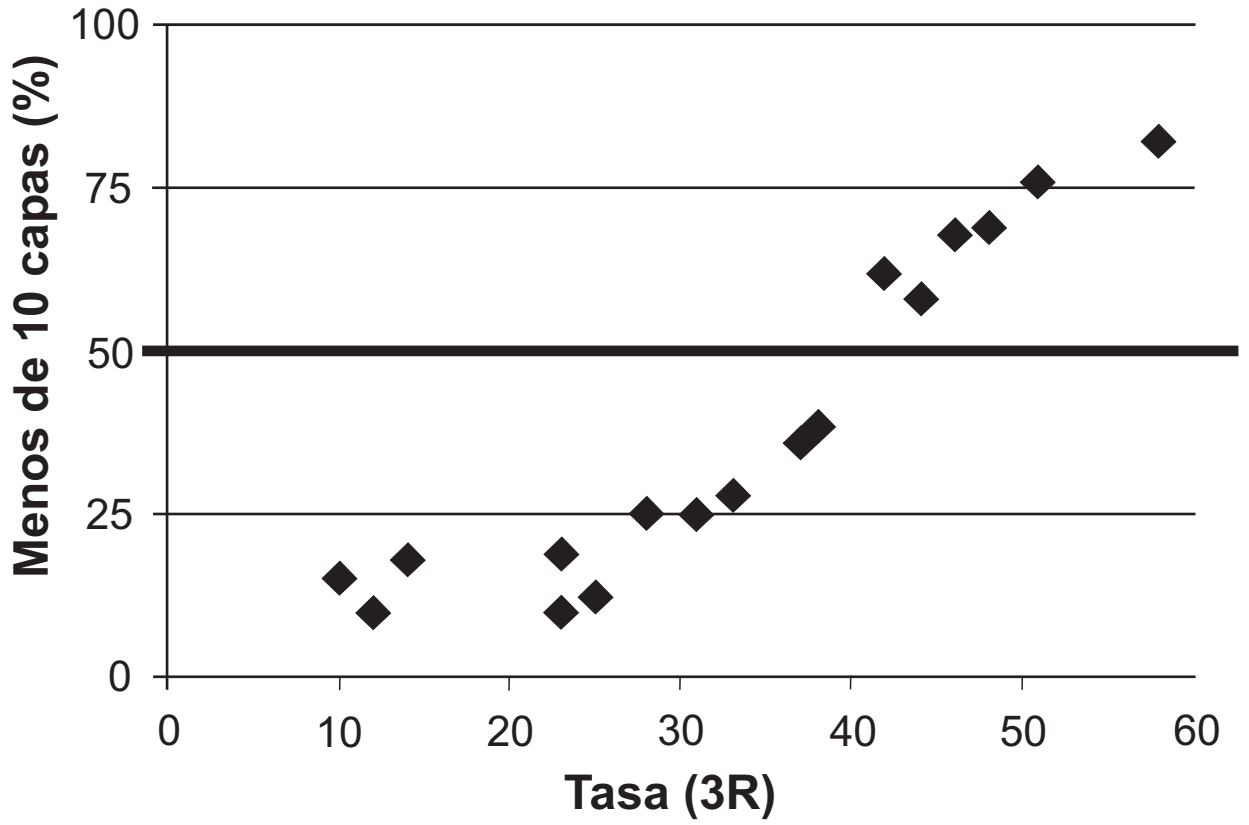


Fig. 14

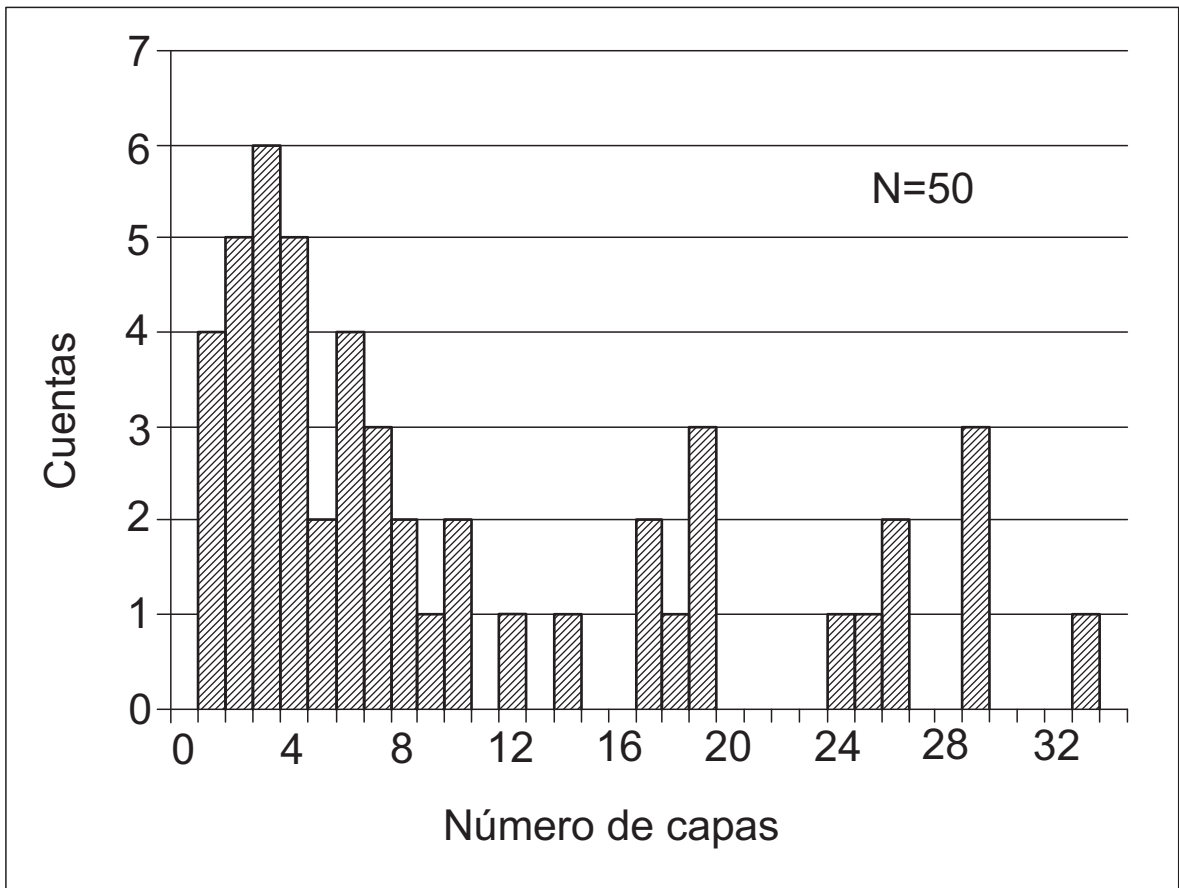


Fig. 15a

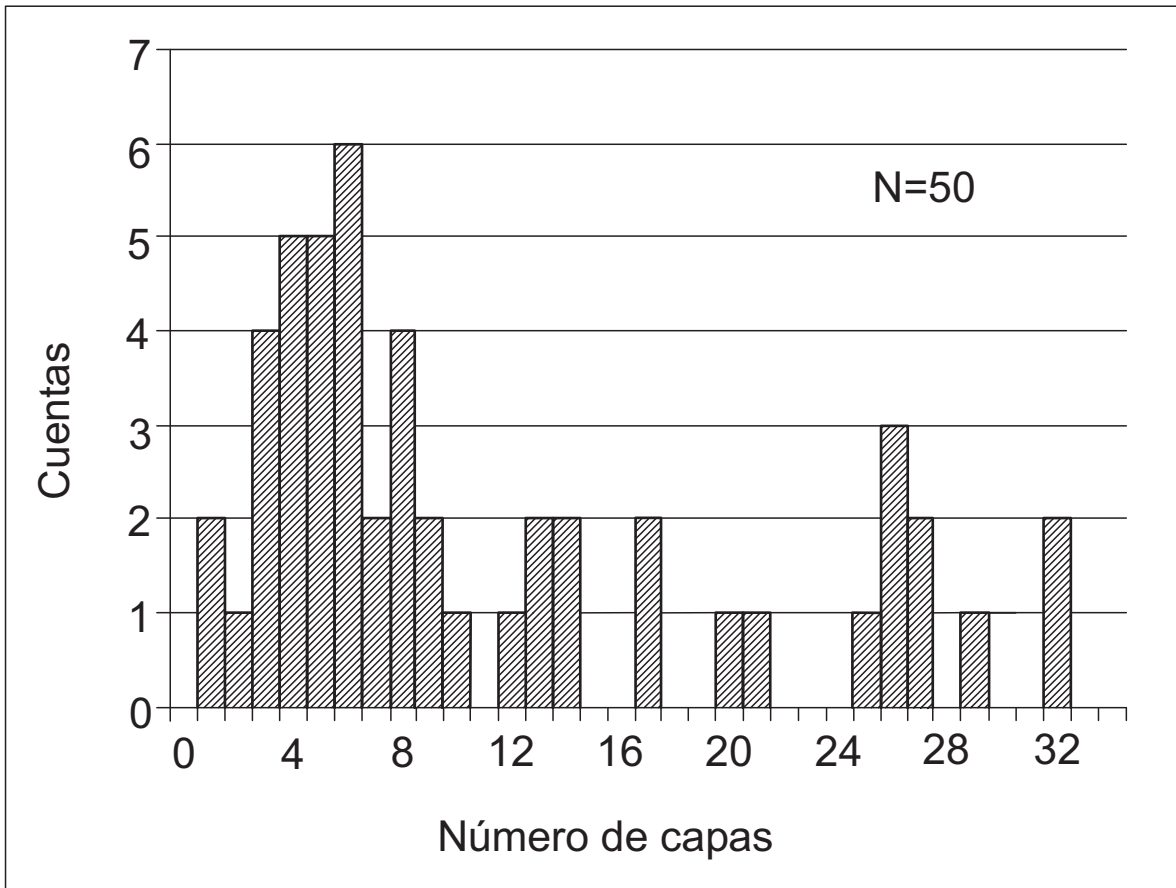


Fig. 15b

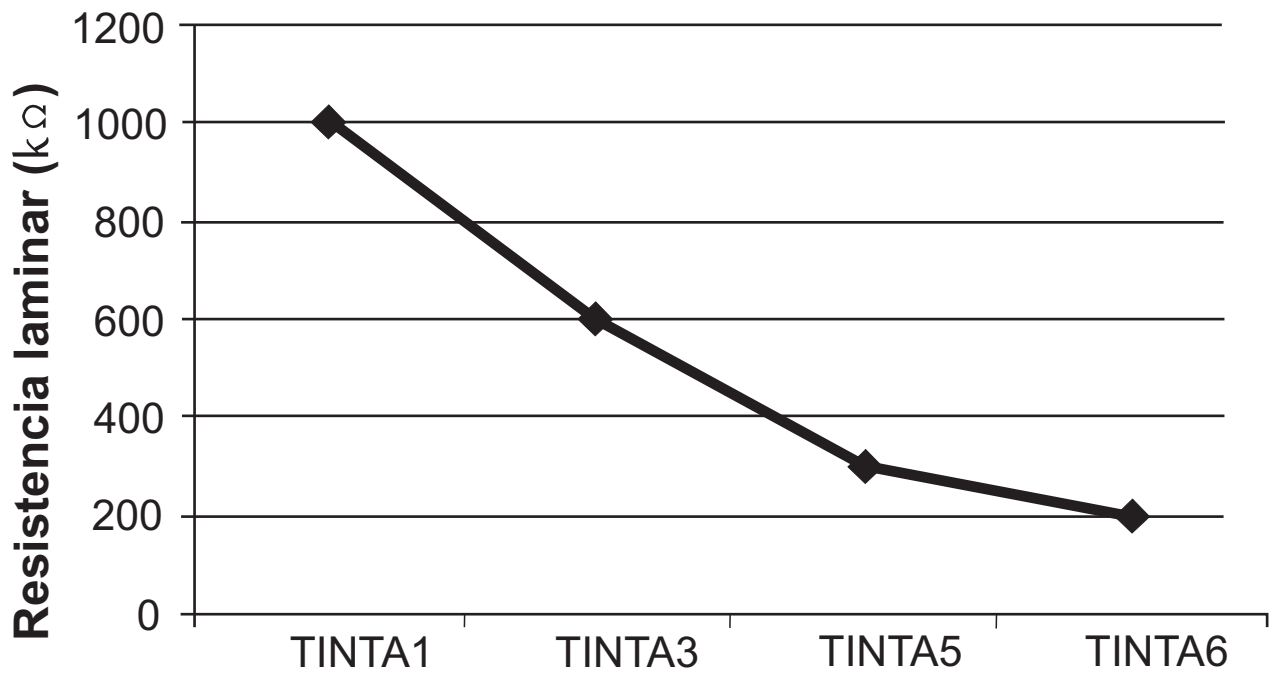


Fig. 16

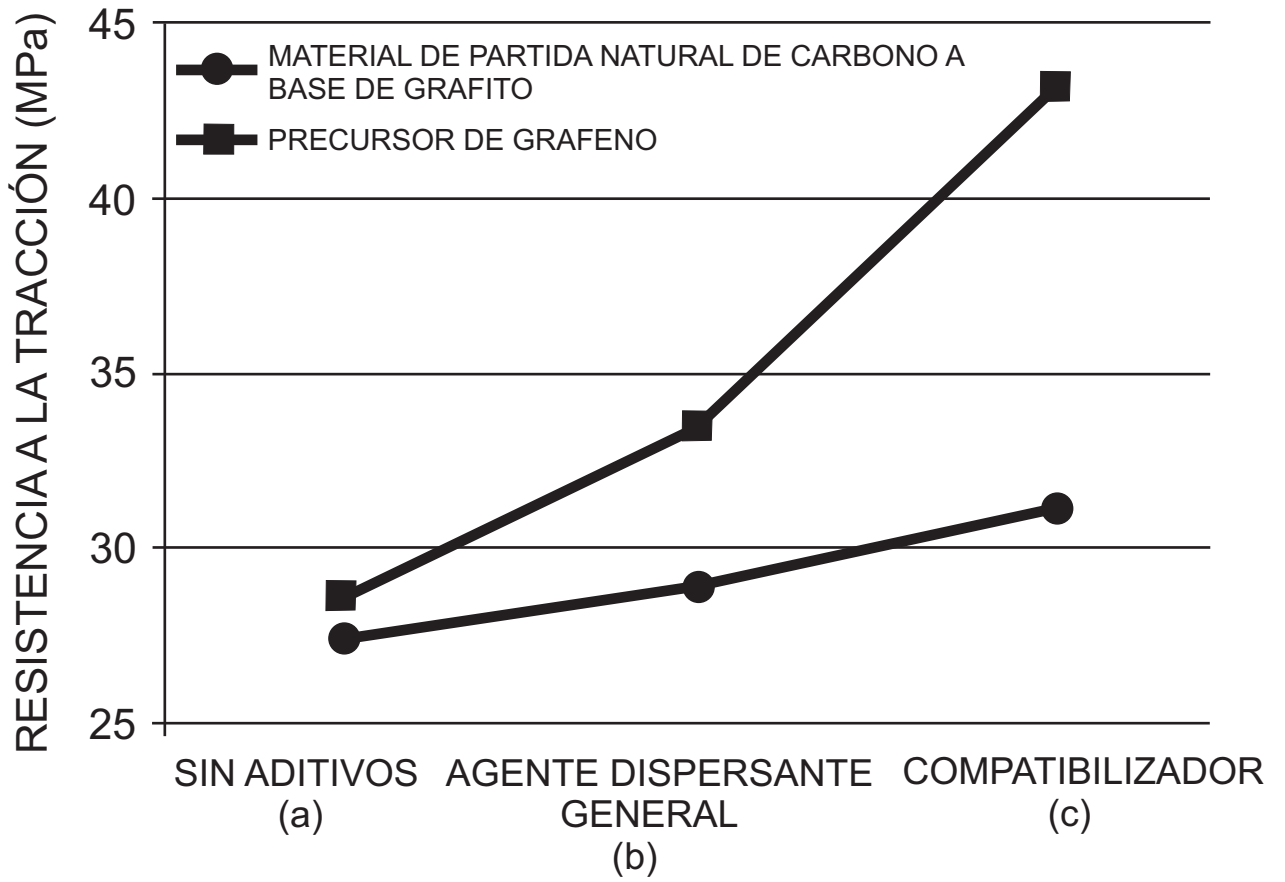


Fig. 17

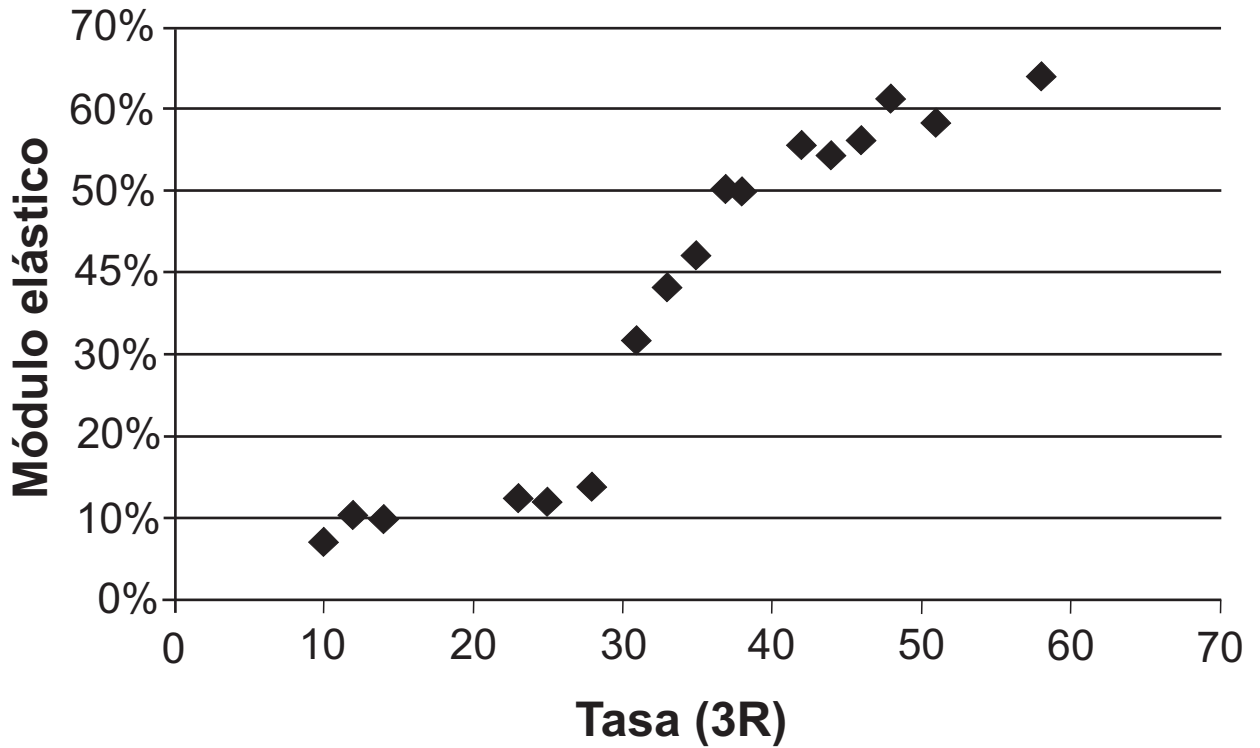
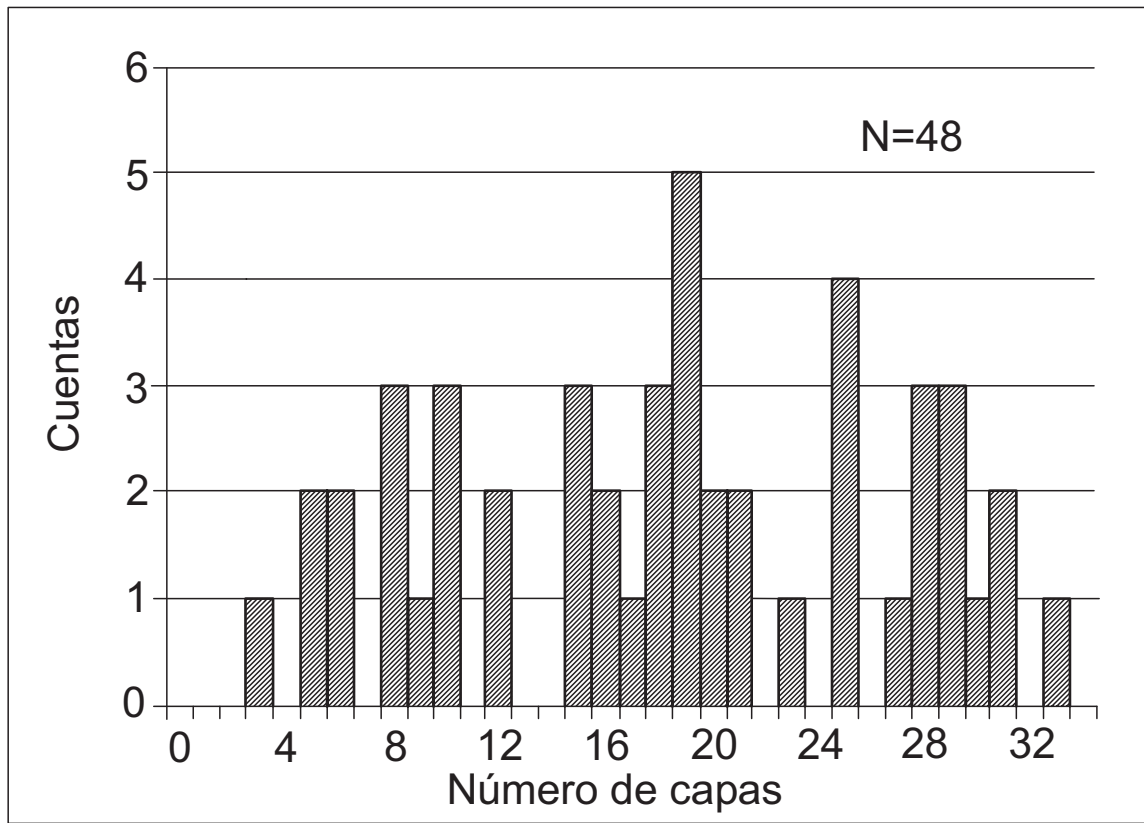
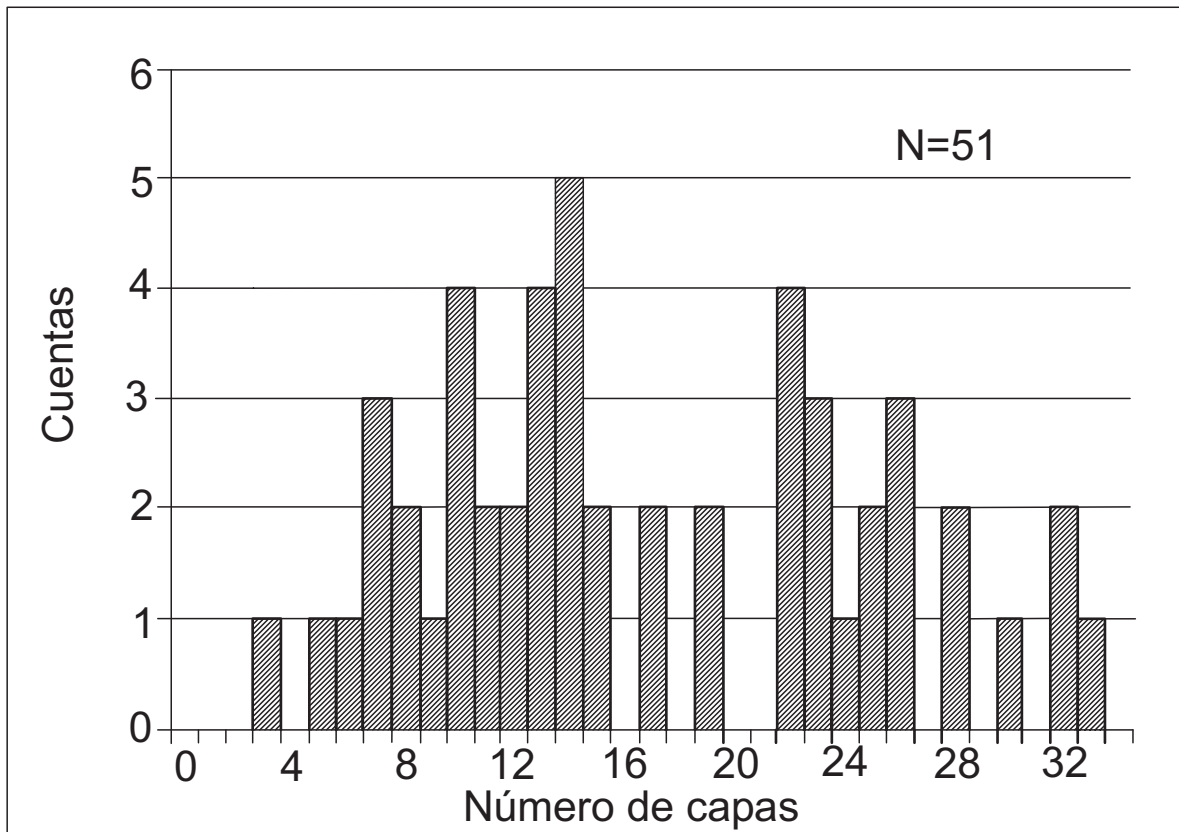


Fig. 18



$P3/(P3+P4)=28\%$
DIEZ CAPAS O MENOS: 25%

Fig. 19a



$P3/(P3+P4)=31\%$
DIEZ CAPAS O MENOS: 25%

Fig. 19b

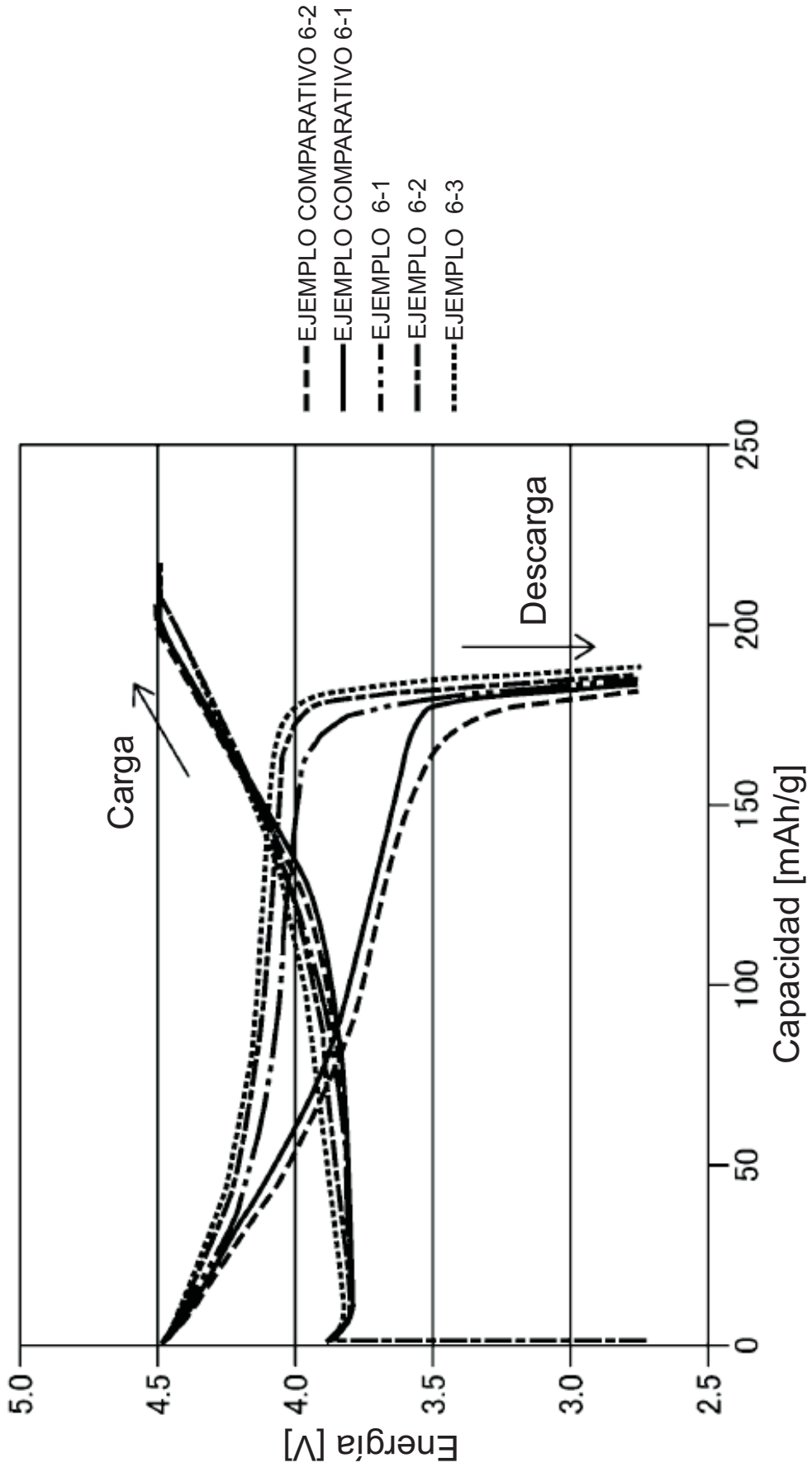


Fig. 20a

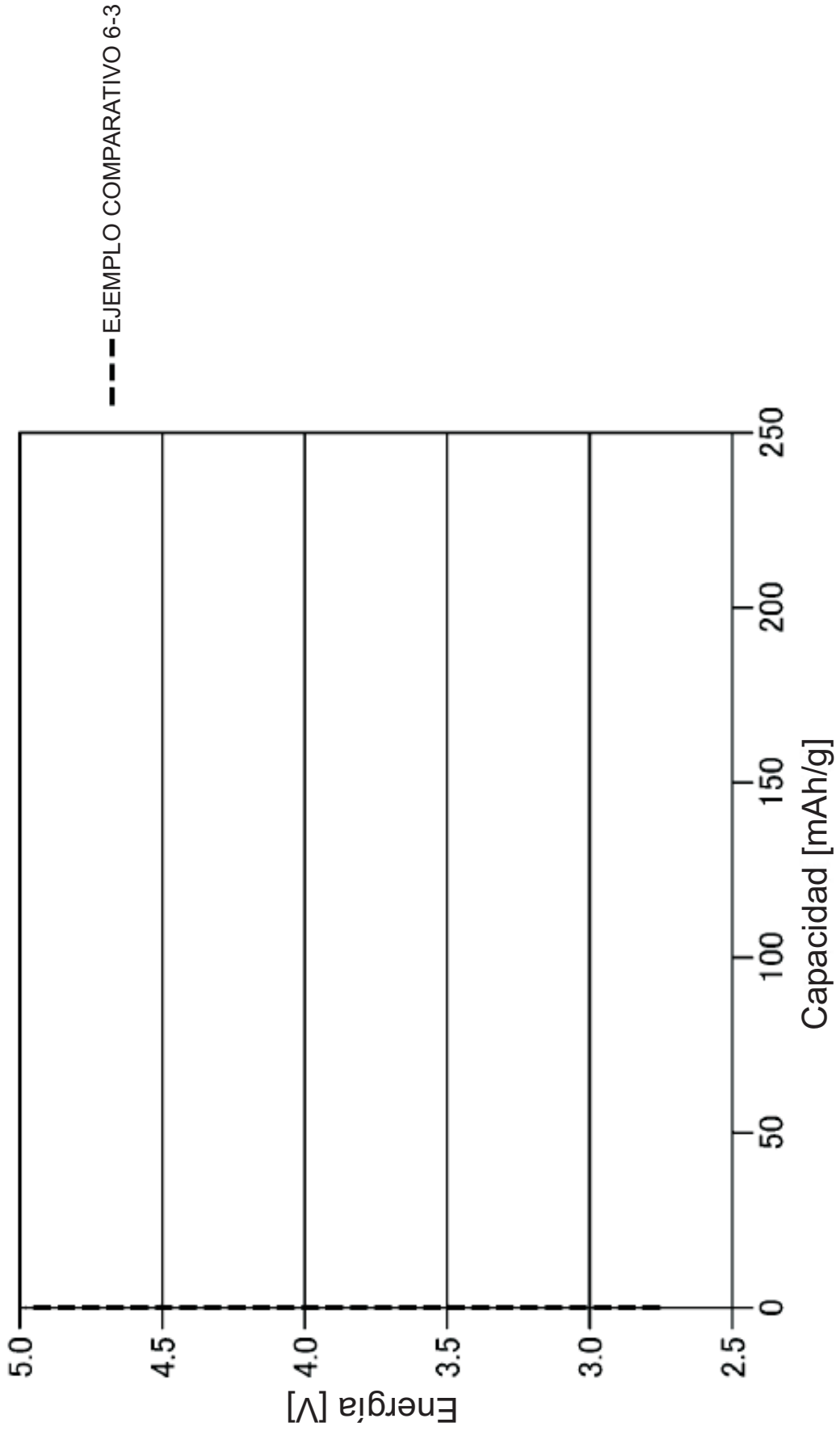


Fig. 20b

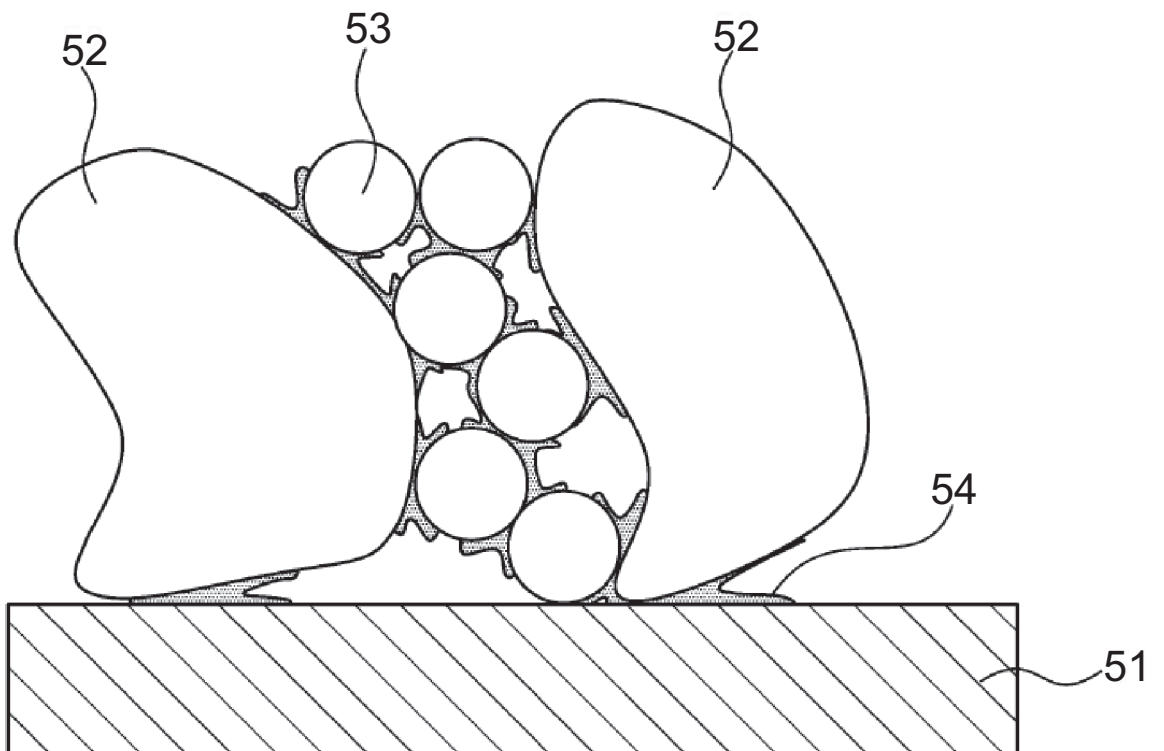


Fig. 21

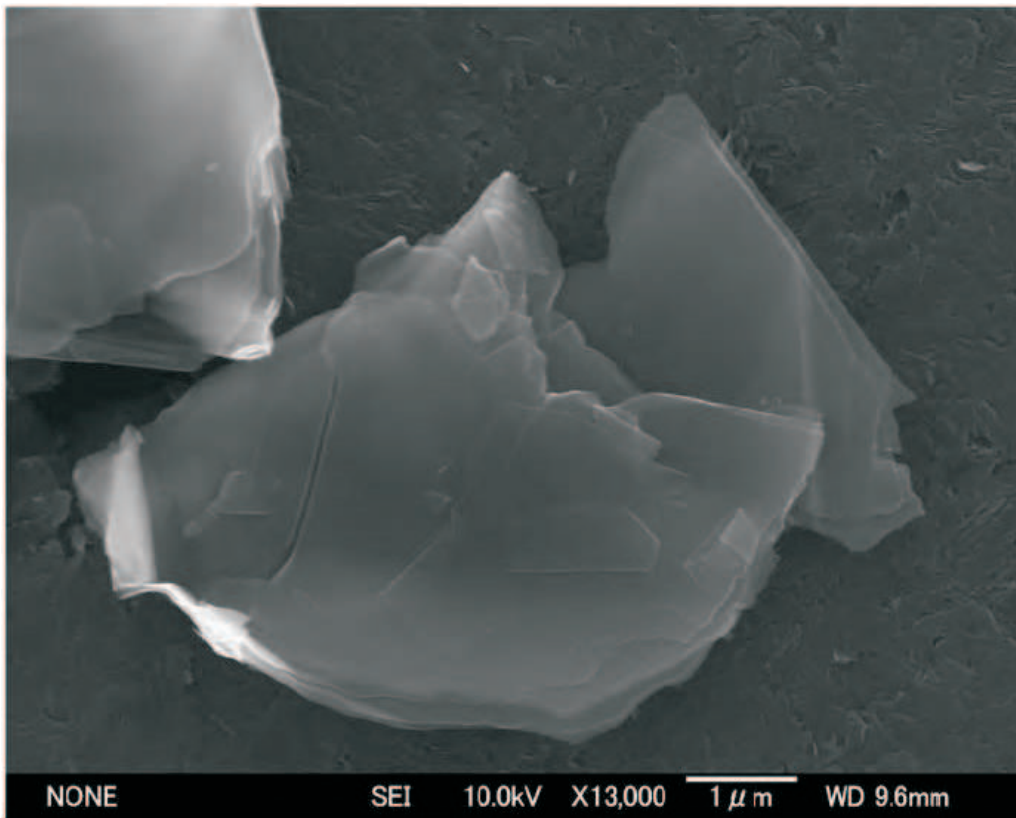


Fig. 22

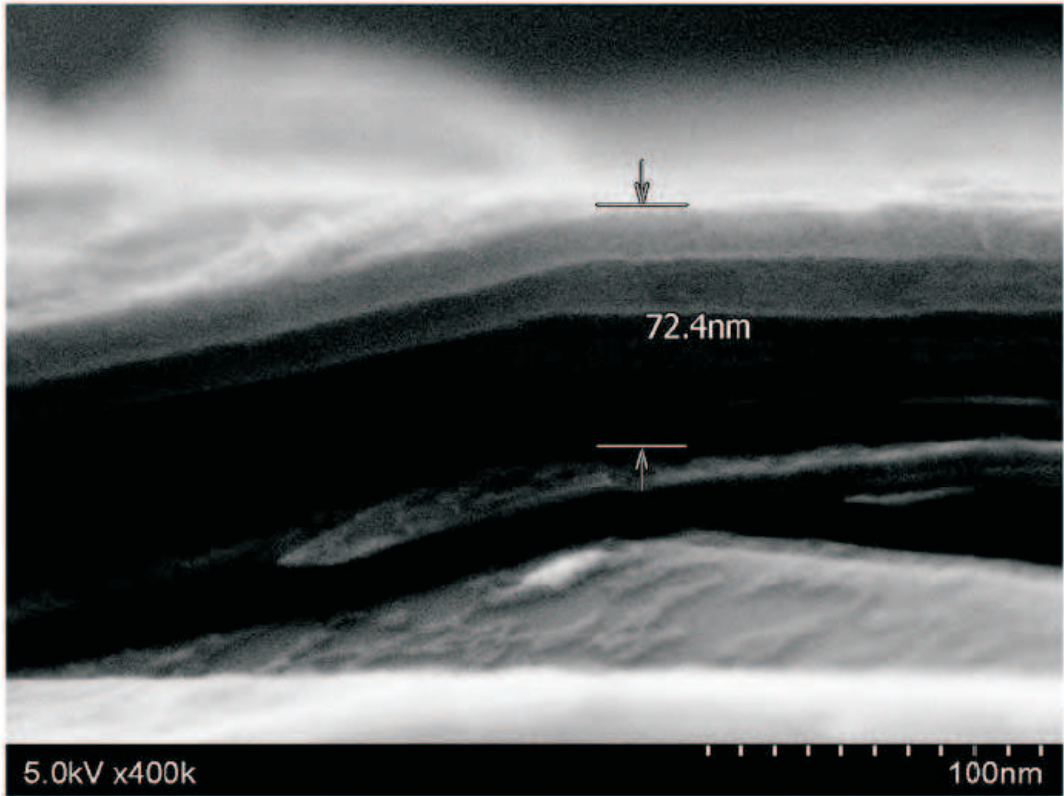


Fig. 23

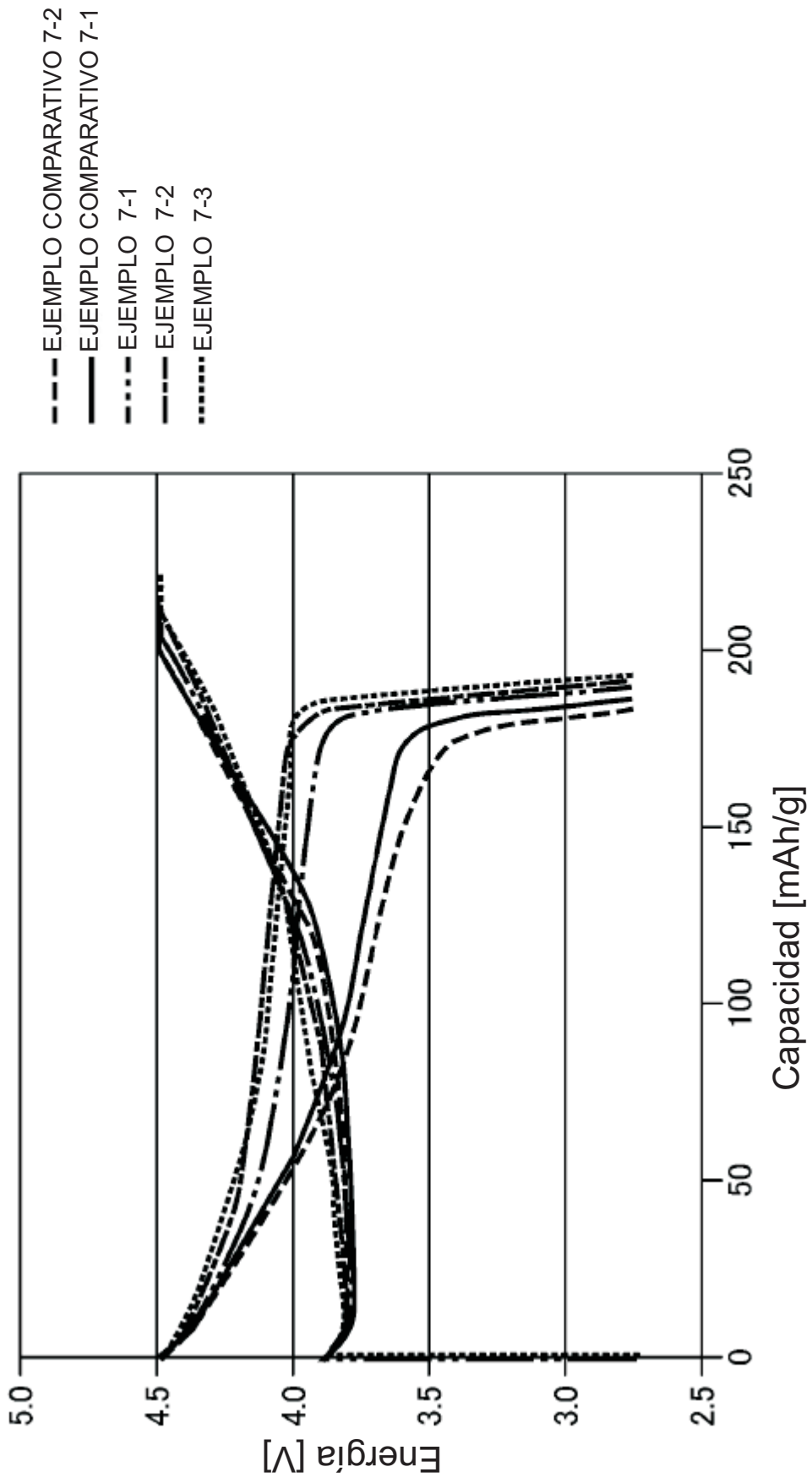


Fig. 24

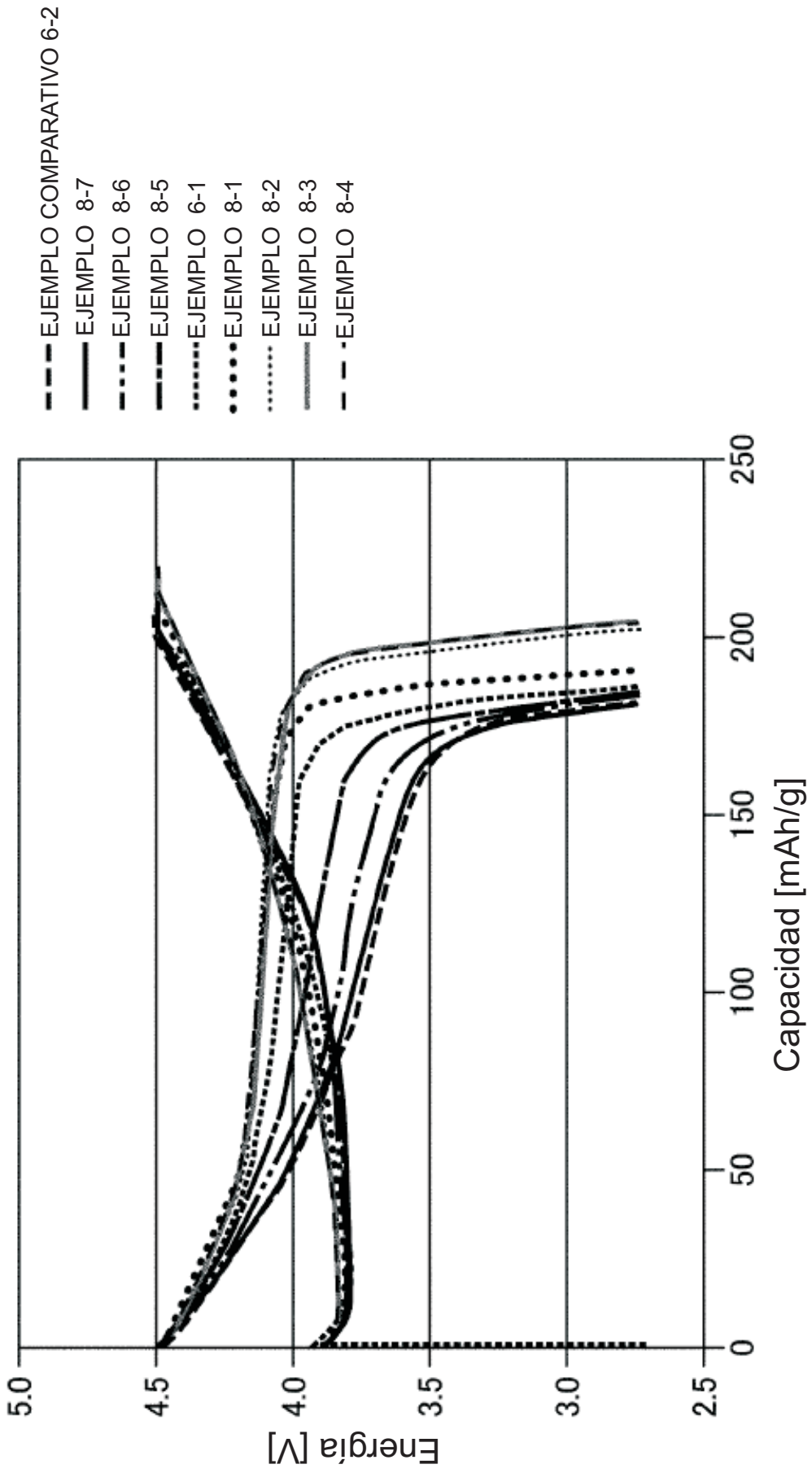


Fig. 25

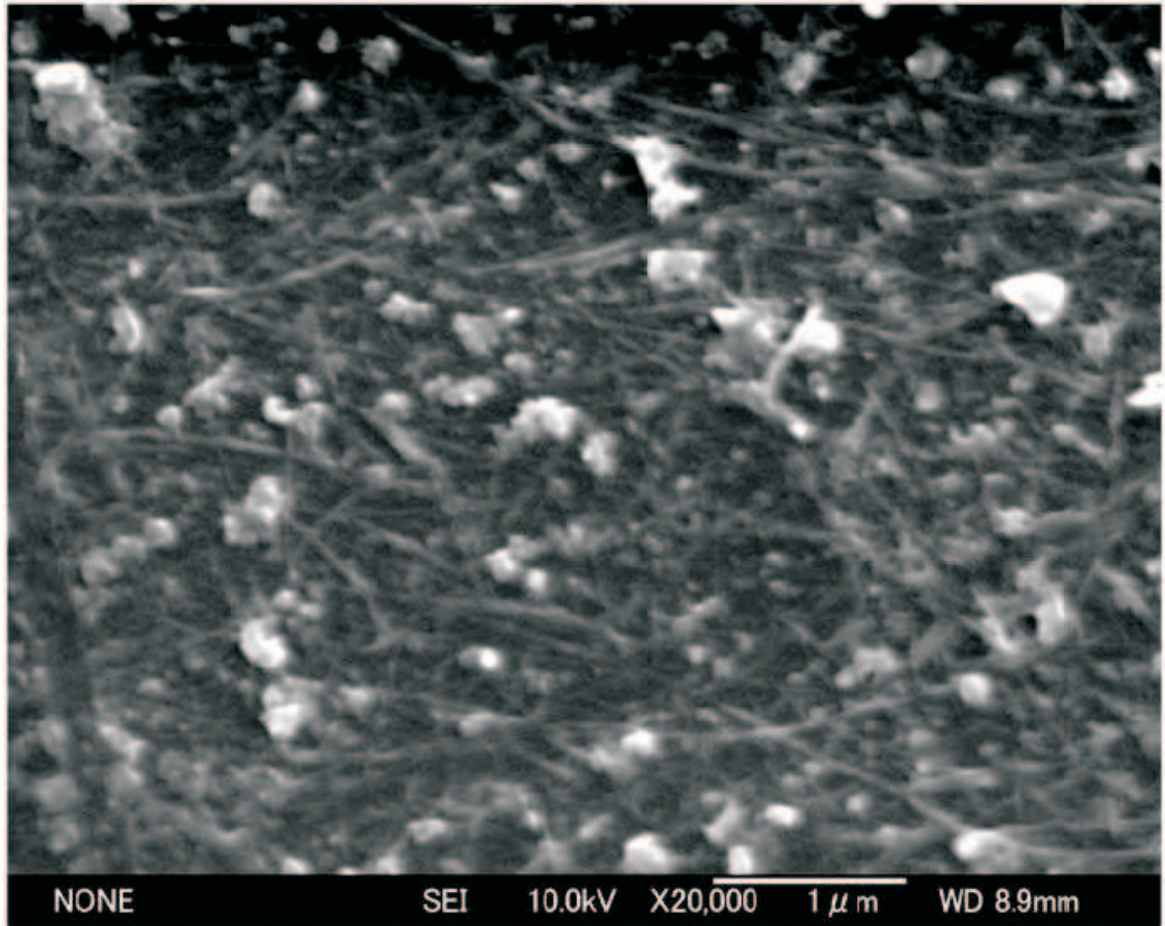


Fig. 26

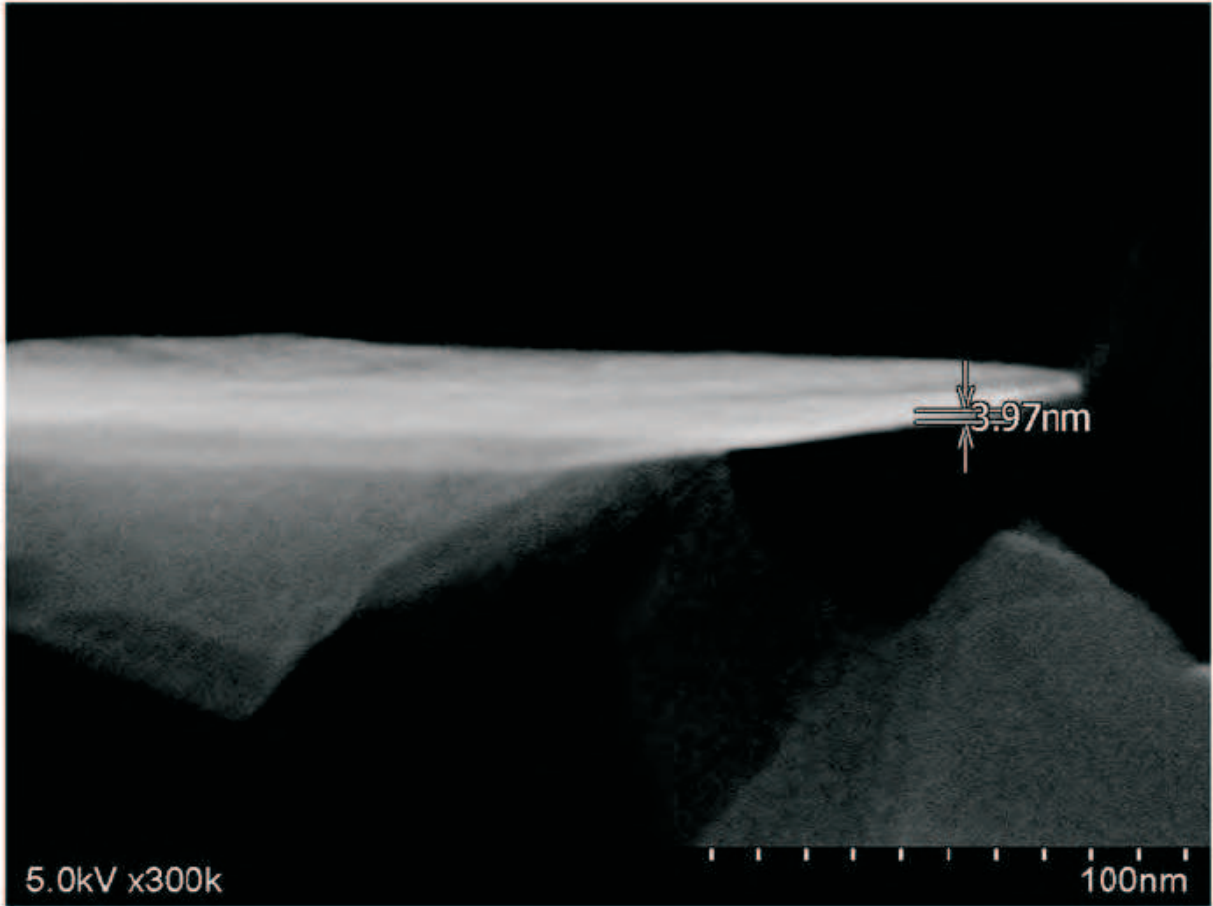


Fig. 27

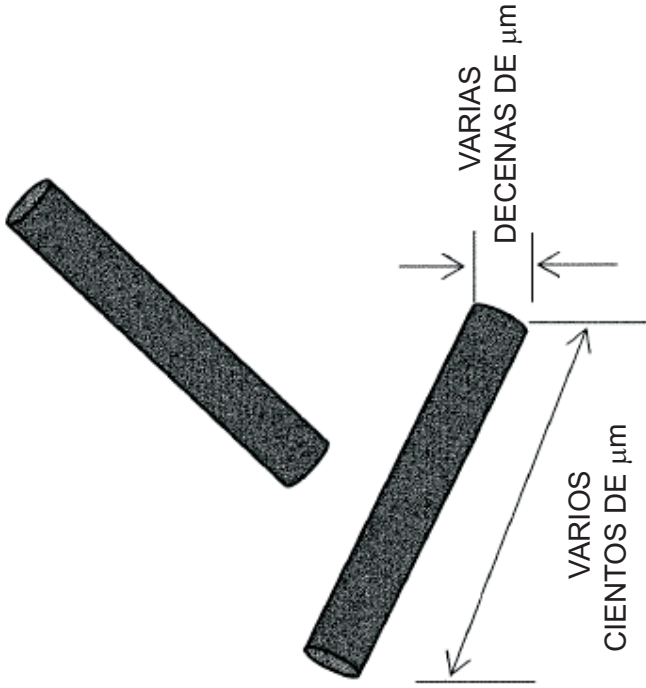


Fig. 28b

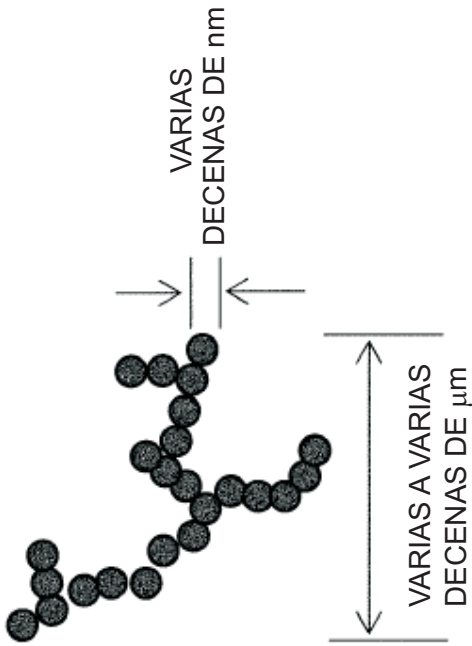


Fig. 28a



Fig. 28c