

P-2017/13076

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Re: Expediente No. **NC2017/0003180**

Solicitud de patente a nombre de **GRAPHENE PLATFORM CORPORATION**

Yo, CAROLINA DAZA MONTALVO identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53, piso 3, obrando como apoderada de la sociedad GRAPHENE PLATFORM CORPORATION, domiciliada en Tokio, Japón, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. **5357** notificado mediante comunicación electrónica el 10 de abril de 2017, relacionado con los requerimientos formales de la solicitud, atentamente me permito manifestar que, con fundamento en la facultad que confiere el artículo 34 de la Decisión 486 al solicitante para modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, el solicitante realiza las siguientes modificaciones:

1. Reivindicaciones relativas a un uso

En respuesta a las objeciones manifestadas por el examinador en relación con los usos, se aclara al examinador que se han modificado las antiguas reivindicaciones 11 y 12, con el fin de describir materia patentable, de conformidad con los lineamientos del artículo 14 de la Decisión 486/00.

2. Resumen, Descripción y Reivindicaciones

Se aclara al examinador que se presenta un nuevo resumen, capítulo descriptivo y capítulo reivindicatorio que contiene 17 reivindicaciones y reemplaza el capítulo reivindicatorio presentado anteriormente. Específicamente, se realizaron las siguientes modificaciones:

2.1 Resumen

Como se indicó anteriormente, se modifica el resumen de la solicitud, con el fin de definir en forma más específica la materia sobre la cual se desea obtener protección.

2.2 Descripción

Se modifica el capítulo descriptivo de la solicitud con el fin de realizar algunas aclaraciones formales.

2.3 Reivindicaciones

2.1 Como primera medida, se reitera que se modifican las antiguas reivindicaciones 11 y 12 con el fin de describir materia patentable.

2.2 Se modifica la antigua reivindicación 1 con el fin de especificar que *“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 siendo el grafeno un cristal de tamaño medio de 100 nm o más y formado en forma tipo copos o tipo hojas teniendo hasta 10 capas”*.

Adicionalmente, se modificó la reivindicación 1 para incluir la expresión “grafito” con el fin de definir el tipo-grafeno del material conductor compuesto reclamado.

2.3 En relación con la objeción del examinador a la tasa (3R) entre la capa de grafito romboédrico (3R) y la capa de grafito hexagonal (2H) como *“31 % o más”*, se aclara que dicho valor no hace referencia a un resultado a alcanzar sino a una característica técnica esencial y necesaria para definir específicamente el material de carbono a base de grafito que se utiliza en el método reclamado. Adicionalmente, un experto en la técnica entiende fácilmente la expresión *“31 % o más”* como una indicación de valores entre 31% y 100%.

2.4 En cuanto a los términos *“material de carbono”*, *“tipo grafeno exfoliado”*, *“material conductor dispersado”*, *“material de base”*, *“micropartícula”*, *“material activo”* y *“polímero”*, se aclara al examinador que dichos términos son ampliamente entendidos por una persona normalmente versada en la técnica a la luz de su conocimiento estándar y las definiciones proporcionadas por el solicitante en la descripción de la solicitud.

2.5 En cuanto a los términos *“más”*, *“menos”* y *“al menos”*, es deseo del solicitante manifestar que el término *“al menos”* ha sido eliminado de la reivindicación 1. Además, la reivindicación 1 fue modificada para indicar *“siendo el grafeno un cristal de un tamaño medio*

mayor de 100 nm y formado en forma tipo copos o tipo hojas teniendo hasta 10 capas”, con el fin de reemplazar los términos “o más” por “mayor de” y “o menos” por “hasta”.

También, se modificó la reivindicación 3 para indicar “*El material conductor compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la micropartícula tiene una relación de aspecto mayor de 5*”, con el fin de reemplazar el término “o más” por “mayor de”.

Además, la reivindicación 4 fue modificada para describir “*El material conductor compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que una relación en peso del material de carbono a base de grafito al material conductor está entre 1/50 y 10*”, con el fin de reemplazar los términos “o más” y “menos de” por “entre”.

Adicionalmente, respetuosamente se informa que los límites superiores e inferiores descritos en el presente capítulo reivindicatorio son fácilmente entendidos por una persona del oficio normalmente versada en la técnica.

2.6 Respecto a la reivindicación 8, respetuosamente se informa que dicha reivindicación ha sido modificada con el fin de definir el producto a ser protegido.

2.7 En relación con las reivindicaciones 9 y 10, se informa que dichas reivindicaciones fueron modificadas con el fin de definir claramente los productos reclamados. De acuerdo con lo anterior, a amablemente se solicita se retire la objeción.

2.8 Por otra parte, se incluyen las nuevas reivindicaciones 14 a 17 que describen el método de producción de un material conductor compuesto.

En consecuencia, nos permitimos informar que las nuevas reivindicaciones 1 a 17 se ajustan a las disposiciones de los artículos 14 y 30 de la Decisión 486/00.

Teniendo en cuenta el número de reivindicaciones presentado, se incluye el comprobante de pago de la tasa correspondiente a cuatro (4) reivindicaciones adicionales.

Habiendo atendido cabalmente las objeciones presentadas por ese Despacho en el oficio No. 5357 notificado mediante comunicación electrónica el 10 de abril de 2017, solicito atentamente sea tenida en cuenta la información aquí presentada y continuar con el trámite de la presente solicitud.

3. Anexos

- 3.1 Nuevo resumen, capítulo descriptivo y capítulo reivindicatorio que incluye 17 reivindicaciones.
- 3.2 Comprobante de pago por cuatro (4) reivindicaciones adicionales

Señor Director,


CAROLINA DAZA MONTALVO
C.C. 66.783.790 de Palmira Valle
TP-141563 CSJ
notificaciones@clarkemodet.com.co

DESCRIPCIÓN

Título de la Invención

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

Campo técnico

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

Antecedentes de la técnica

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

Con respecto a esto, aunque el negro de acetileno se ha utilizado
convencionalmente como auxiliar conductor para baterías de iones de litio, en los últimos
años se han estudiado nuevos materiales altos conductores tales como las nanofibras de
carbono (VGCF (fibra de carbono de crecimiento de vapor): marca comercial registrada)
25 fabricada por Showa Denko K.K. para mejorar adicionalmente la conductividad eléctrica
(Bibliografía de Patentes 1: JP-A-2013-77475).

Además, se han estudiado un método para mejorar las características de ciclo
(actuación 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
30 ion litio de alta capacidad y alto rendimiento centrando la atención en la conductividad
eléctrica. (Bibliografía de Patentes 2: JP-T-2013-513904), (Bibliografía de Patentes 3:
WO 2014/115669).

Adicionalmente, el nanotamaño de un material activo en sí mismo para una batería
de ion litio se ha estudiado también en los últimos años (Bibliografía distinta de Patentes)

Lista de Citas

Bibliografía de Patentes

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

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

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

BPT 4: WO 2014/064432 (líneas 4-9 en la página 19)

Bibliografía distinta de Patentes

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

10 BDP 2: Changes of Probabilities P1, PABA, PABC with Heat Treatment of Carbons; autores: Tokiti NODA, Masaaki IWATSUKI, y Michio INAGAKI; 16 de 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,
15 Current Science, Vol. 90, No. 7, 10 de abril, 2006

BDP 4: Classification of solid carbon materials and their structural characteristics; 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)

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

Descripción de la invención

25

Problema Técnico

Sin embargo, no se obtiene una solución fundamental a la capacidad por tales métodos como se desvela en las Bibliografías de Patentes 2 y 3, y la Bibliografía distinta de Patentes 5, y el problema, parece que está en otro sitio. Para conducir electricidad y
30 similares entre sustancias, simplemente necesitan conectarse mediante un material conductor eléctrico, sin embargo, normalmente hay una resistencia en una parte de contacto entre un conductor y un material conductor eléctrico. Además, un área de contacto es pequeña entre superficies curvas y hay muchos puntos de contacto, que contribuyen a una resistencia de contacto aumentada. Se considera esencialmente que la
35 resistencia se vuelve mayor conforme aumenta el número de puntos de contacto.

Si esto se aplica a una batería de ion litio, un material activo de electrodo positivo y un auxiliar conductor (un conductor eléctrico) tales como negro de acetileno y VGCF están en forma esférica o tipo cuerda, es decir, una forma curvada, teniendo un tamaño un intervalo de nano a micrómetros, de esta manera muchos auxiliares conductores se interponen entre los materiales activos de electrón positivo, creando de esta manera muchos puntos de contacto. Por lo tanto, se considera que la capacidad teórica no se logra debido a la resistencia de contacto.

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

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

Con respecto a esto, poniendo atención a disminuir la resistencia de contacto y explotando máximamente el rendimiento de un conductor, se han llevado a cabo estudios del uso de grafeno, que es un conductor, una sustancia plana y un material de carbono flexible.

Ha habido un problema en que una cantidad del grafeno que se exfolia es normalmente pequeña por el procesamiento de grafito natural sin ningún tratamiento. Sin embargo, como resultado de estudios más recientes, llevando a cabo tratamientos predeterminados para que el grafito sirva como un material de origen, se obtiene un material de carbono basado en grafito (un precursor de grafeno) a partir del que el grafeno se exfolia fácilmente, siendo el grafeno capaz de dispersarse en una alta concentración o en un alto grado.

Una parte o todo el precursor de grafeno se exfolia por ondas ultrasónicas, agitando y amasando para producir un material mixto “grafito tipo-grafeno” que contiene material de los precursores de grafeno al grafeno. Un tamaño, grosor, etc. del grafito tipo-grafeno no se limita ya que son variables dependiendo de una cantidad de adición, un tiempo de procesamiento, etc. de los precursores de grafeno, sin embargo, el grafito tipo-grafeno es preferentemente más en copos.

Esto es, 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 existiendo procesos o dispositivos de agitación y de amasado.

Ya que el tipo grafito tipo-grafeno es de conductividad excelente, se ha descubierto que, cuando se usa en un estado de dispersión, por ejemplo, en un electrodo positivo de una batería secundaria de ion litio, una capacidad del mismo puede hacerse cercana 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 térmicamente conductor, y un método de fabricación de un material conductor compuesto, que son excelentes en conductividad.

Solución al problema

Para resolver los problemas anteriormente mencionados, el material compuesto conductor de la presente invención comprende al menos grafito tipo-grafeno exfoliado de un material de carbono a base de grafito y un material conductor dispersado en un material base,

caracterizado el material de carbono a base de grafito por tener una capa de grafito romboédrica (3R) y una capa de grafito hexagonal (2H), donde la proporción (3R) entre la capa de grafito romboédrico (3R) y la capa de grafito hexagonal (2H), basada en un método de difracción de rayos X, que se define en la siguiente Ecuación 1 es del 31 % o más:

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

donde

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

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

De acuerdo con las características, el material compuesto es excelente en conductividad. Esto es debido a que, se especula que, la forma exfoliada de grafito tipo-grafeno del material de carbono a base de grafito existe en un estado en copos, de esta manera el grafito tipo-grafeno hace 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 forma tipo

cuerda, tipo cadena recta, lineal o tipo copo.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

El material de base se caracteriza por ser un polímero.

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

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

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

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

30 De acuerdo con la característica, 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.

35 De acuerdo con la característica, 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.

5 De acuerdo con la característica, puede obtenerse un dispositivo conductor excelente en conductividad.

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

10 De acuerdo con la característica, puede obtenerse un compuesto conductor excelente en conductividad.

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

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

Breve descripción de las figuras

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
20 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 del 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.

25 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 pulverizado, y (b) es un diagrama que ilustra un estado donde se recogen materiales a base de carbono en forma 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 que se produjo utilizando el
30 aparato productor B de acuerdo con el Ejemplo 1.

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 que se produjo utilizando el aparato productor A de acuerdo con el Ejemplo 1.

35 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.

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

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

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

Fig. 11. La Figura 11 es una figura que muestra la distribución de estados 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 normal, mientras que (b) es un
15 diagrama que muestra la distribución del número de capas.

Fig. 12. La Figura 12 es una figura que muestra el estado de la distribución de un material de carbono a base de grafito dispersa 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 normal,
20 y (b) es un diagrama que muestra una distribución del número de capas.

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 entre el grafeno
25 con 10 capas o menos y el 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
30 (a) es un diagrama que muestra la distribución en un caso donde se combinaron un tratamiento ultrasónico 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 ultrasónico.

Fig. 16. La Figura 16 es un diagrama que muestra un valor de resistencia cuando
35 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 la 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.

5 Fig. 19. La Figura 19 es una figura que muestra un estado de distribución de materiales 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.

10 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 y 6-2, y (b) es un gráfico que representa el Ejemplo Comparativo 6-3.

15 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 MEB (vista en plata) de un precursor de grafeno.

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

20 Fig. 24. La Figura 24 es un gráfico que muestra las 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 una relación de mezcla de un precursor de grafeno se cambia en el Ejemplo 8.

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

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

30 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.

Descripción de las realizaciones

35 La invención se enfoca en una estructura cristalina del grafito, y, en primer término, se explicarán cuestiones relacionadas con la estructura cristalina. Se ha sabido

que el grafito natural se clasifica en tres tipos de estructuras cristalinas, es decir 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 llevan a cabo pulverización o similares en la etapa de purificación. Además, se ha sabido que una proporción de cristales romboédricos converge a aproximadamente 30 % incluso cuando durante la purificación se lleva a cabo una pulverización durante un tiempo prolongado (Bibliografía no de Patentes 1 y 2).

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

Por lo tanto, aunque es posible aumentar una proporción entre 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 de van der Waals entre sus capas de grafeno se muestran en la Ecuación 3 (Bibliografía no de Patentes 4). Al aplicar una energía que supera esta fuerza, el grafeno se exfolia. Una energía necesaria 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 por una débil fuerza física por ejemplo por ondas ultrasónicas 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.

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

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

Los presentes inventores tuvieron éxito al aumentar la proporción de cristales
5 romboédricos (3R), que se habían aumentado solamente hasta aproximadamente un 30 %
usando tratamientos de pulverización o calentamiento hasta 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
10 obtuvieron como resultados de experimentos y estudios. Esto es, cuando el contenido de
cristales romboédricos (3R) en un material de carbono a base de grafito es mayor,
particularmente cuando el contenido es del 31 % o más, hay una tendencia a que el
grafeno se exfolie fácilmente mediante el uso uno de un material tal de carbono a base de
grafito como precursor, obtenerlo fácilmente de esa manera una dispersión de grafeno
altamente concentrada y dispersa o similares. Debido a esta razón, se considera que,
15 cuando se aplica una fuerza de cizalla o similar a los cristales romboédricos (3R), ocurre
una deformación entre las capas, es decir, una 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 llevando a cabo tratamientos
20 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, una estructura cristalina del
precursor de grafeno y una dispersión de grafeno que usa el precursor de grafeno en ese
25 orden en los ejemplos a continuación.

En este punto, en la memoria descriptiva, un grafeno se refiere a un grafeno del
tipo en copos o en hojas que es un cristal de un tamaño medio de 100 nm o más pero que
no es un cristal fino de un tamaño medio de varios nanómetros a decenas de nanómetros,
y que tiene 10 capas o menos.

30 Adicionalmente, como el grafeno es un cristal con un tamaño medio de 100 nm o
más, cuando el grafito artificial y el negro de carbón, que son materiales de carbono
amorfo (microcristalinos) diferentes del grafito natural, se tratan de manera pareja, no
puede obtenerse grafeno (Bibliografía no de Patentes 4).

Además, en la memoria descriptiva, un material compuesto de grafeno significa
35 un material compuesto que se produce usando el material de carbono a base de grafito

útil como precursor de grafeno de acuerdo con la invención, es decir un material de carbono a base de grafito con una Proporción (3R) del 31 % o más (por ejemplo en las Muestras 2-7 del Ejemplo 1, las Muestras 2, 21, ... del Ejemplo 5 descrito más adelante).

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 un ejemplo, el aparato productor A se refiere a un caso en que se aplica plasma para el tratamiento basado en la fuerza de ondas de radio y en el que se usa el molino de chorros para el 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 de grafito natural 1 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 lugares, para permitir de esa manera que el material de grafito natural colisione contra el interior de una cámara en un chorro soplado; y el símbolo 7 se refiere a un generador de plasma que 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 eléctrico de alta tensión 10, generando de esa manera un 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 de polvo 14; el símbolo 14 se refiere al recolector de polvo, el símbolo 15 se refiere a un recipiente de recolección; 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 plasma son como sigue.

Las condiciones para el molino de chorros son como sigue.

Presión: 0,5 MPa

Volumen de aire: 2,8 m³/min

5 Diámetro interior de la boquilla: 12 mm

Caudal: aproximadamente 410 m/s

Las condiciones para el plasma son como sigue.

Potencia: 15 W

Voltaje: 8 kV

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

Caudal del gas: 5 L/min

Se considera que los materiales de grafito naturales 1, que se han cargado dentro de la cámara del molino de chorros 4 desde la boquilla Venturi 3, se aceleran a la velocidad del sonido o mayor en el interior de la cámara, y se pulverizan por el impacto
15 entre los materiales de grafito naturales 1 o por el impacto de los mismos contra la pared, y que, simultáneamente, el plasma 12 descarga una corriente eléctrica o excita los materiales de grafito naturales 1, actúa directamente sobre los átomos (electrones) y aumenta las deformaciones de los cristales, promoviendo de esa manera la pulverización. Cuando los materiales de grafito naturales 1 se convierten en finas partículas de un cierto
20 diámetro de partícula (de aproximadamente 1 a 10 µm), su masa se reduce, la fuerza centrífuga se debilita, y, en consecuencia, los materiales de grafito naturales 1 se bombean para hacerlos salir de la tubería 13 que está conectada al centro de la cámara.

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
25 cámara del recolector de polvo 14, forma un flujo en espiral, y deja caer los materiales de carbono a base de grafito 16, que colisionan con la pared interna del recipiente, a un recipiente de recolección 15 a continuación, mientras se genera una corriente de aire ascendente en el centro de la cámara debido a una parte ahusada en la parte inferior de la cámara, y al gas se emite desde el soplador 17 (denominado efecto ciclón). De acuerdo
30 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 de grafito naturales 1. Se obtuvo un material a base de carbono en forma de grafito (precursores de grafeno) 16 (eficiencia de recuperación: aproximadamente un 80 %).

A continuación, se describirá un método para obtener un material de carbono a
35 base de grafito que es útil como precursor de grafeno basado en el aparato B de

producción que usa un molino de bolas y microondas que se muestra en la Figura 4. El aparato B se refiere, como un ejemplo, a un caso donde se aplican microondas como el tratamiento basado en fuerzas de ondas de radio y donde se usa un molino de bolas para el tratamiento basado en fuerzas físicas.

5 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 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.);
10 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 (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.

15 Las condiciones para el molino de bolas son como sigue.

Velocidad de rotación: 30 rpm

Tamaño del medio: $\phi 5$ mm

Especie del medio: bolas de circonia

Tiempo de pulverización: 3 horas

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

Potencia: 300 W

Frecuencia: 2,45 GHz

Método de irradiación: Intermitente

Se cargan 1 kg de materias primas naturales de carbono en forma de grafito 25 y
25 800 g del medio 24 dentro de la cámara del molino de bolas 20, la cámara se cierra, y la mezcla se trata con una velocidad de rotación de 30rpm durante 3 horas. Durante el tratamiento, se irradia la cámara con microondas de manera intermitente (durante 20 segundos cada 10 minutos). Se considera que la irradiación con microondas actúa directamente sobre los átomos (electrones) de las materias primas, aumentando de esta
30 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 μ m de materiales a base de carbono en forma de grafito (precursores) 28 en el recipiente de recolección 26.

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

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: ejemplo comparativo) que se obtuvieron usando solo el molino de bolas del aparato B de producción.

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

Fuente : rayos Cu $K\alpha$

Velocidad de barrido : 20 ° / min

Voltaje en el tubo : 40 kV

Corriente en el tubo : 30mA

De acuerdo con el método de difracción de rayos X (difractómetro de rayos X multipropósito con montaje horizontal de la muestra modelo Ultima IV fabricado por Rigaku Corporation), cada muestra 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. A continuación, 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 difractómetro 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 Tasa (3R) es la relación entre la intensidad de la difracción que se obtiene con la tasa (3R) = $P3 / (P3 + P4) \times 100$, incluso si se cambia el valor de la intensidad de la difracción, no cambia el valor de la Tasa (3R). Esto significa que la relación entre las intensidades de la difracción está estandarizada, y esto comúnmente se utiliza para evitar llevar a cabo la identificación de un valor absoluto dependiente de la sustancia y su valor no depende de los dispositivos 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 tasas de las intensidades de pico P3 y P1, y una Tasa (3R) definida por la Ecuación 1 que muestra una tasa de P3 para una suma de P3 y P4 fue del 46 %. Adicionalmente, la relación entre las intensidades P1/P2 fue 0,012.

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

en la que

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

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

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

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.

10 { **Tabla 1** }

	Intensidades de pico [recuentos·grado] ($2\theta[^\circ]$)
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 se produjo mediante el aparato A de producción, que aplica un tratamiento basado en el molino de chorros y un tratamiento basado en plasma, tuvo grandes tasas de intensidades de pico P3 y P1, y la Tasa (3R) fue del 51 %. Además, la relación de intensidad P1/P2 fue 0,014.

15

{ **Tabla 2** }

	Intensidades de pico [recuentos·grado] ($2\theta[^\circ]$)
Cristales hexagonales 2H (100) [P1]	66 (42,43)
Cristales hexagonales 2H (002) [P2]	4.675 (26,49)
Cristales romboédricos 3R (101) [P3]	170 (43,37)

Cristales hexagonales 2H (101) [P4]	162 (44,63)
--	----------------

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

5 {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 Tasas (3R) del 46 % y el 51 %, respectivamente, y se demostró que sus Tasas (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.

<En cuanto a las dispersiones de grafeno>

15 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 ultrasónico y un tratamiento con microondas en un líquido cuando se produce una dispersión de grafeno.

20 (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 de microondas 43, y se inserta un vibrador ultrasónico 44A de una bocina ultrasónica 44

dentro del medio de dispersión 41 desde la dirección superior.

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

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

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

Aunque se depositó una porción de la dispersión de grafeno 30 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.

En la dispersión 31 usando la Muestra 1 que indica un ejemplo comparativo, la mayor parte de los materiales de carbono a base de grafito se depositó, 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.

Además, la dispersión de grafeno producida de la manera anteriormente descrita se diluyó a una concentración observable, se recubrió sobre una probeta de muestra (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 a 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 medía 600 nm, en base a la Figura 10 (a). En lo que se refiere al número de capas, en la Figura 10 (b) se observó la cara posterior del copo 33, y se contó la superposición capas de grafeno, para calcular de esa manera el número de capas como de 6 capas (una porción indicada por el símbolo 34). De esta manera, se midieron el tamaño y el número de capas con respecto a cada copo ("N" indica el número de copos), y los números de capas de grafeno y se obtuvieron los tamaños que se muestran en las Figuras 11 y 12.

Con referencia a la Figura 11 (a), una distribución de tamaños de partícula (distribución de tamaños) de copos delgados incluidos en la dispersión de grafeno de la Muestra 5 (Tasa (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 11 (b),

en lo que respecta al número de capas, se observó una distribución que tenía un pico en las 3 capas y en la cual el grafeno con 10 capas o menos era el 68 %.

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

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, puede obtenerse una dispersión altamente concentrada de grafeno 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 una relación entre la Tasa (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 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 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.

A partir de la Figura 13, en lo que respecta a las Muestras 2 y 3 que muestran Tasas (3R) del 31 % y el 38 %, respectivamente, las distribuciones del número de capas tienen picos del número de capas en un número de aproximadamente 13; 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 Tasas (3R) del 40 % o más, las distribuciones del número de capas tienen picos en varios números 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 Tasa (3R) del 23 %, la distribución de la misma tiene un pico correspondiente a un número de capas de 30 o más (una dispersión que se hizo usando la Muestra 1). Esto es, se entiende lo siguiente: existe una tendencia que, en los casos donde la Tasa (3R) alcanza un 31 % o más, las formas de las distribuciones del número de capas

difieren de la que tienen en los casos donde la Tasa (3R) es menor del 31 %; y además, en los casos donde la Tasa (3R) alcanza un 40 % o más, las formas de la distribuciones del número de capas difieren claramente de aquellas de los casos donde la Tasa (3R) es menor del 40 %. Además, puede entenderse que, en lo que respecta a las proporciones de grafeno de 10 capas o menos, la Tasa (3R) de la dispersión en la que se usó la Muestra 3 es del 38 %, mientras que la Tasa (3R) de la dispersión en la que se usó la Muestra 4 es del 42 %, y que, cuando la Tasa (3R) alcanza un 40 % o más, se aumenta rápidamente la proporción del grafeno de 10 capas o menos.

A partir de estos hechos, puede considerarse que el grafeno de 10 capas o menos se exfolia fácilmente en los casos donde la Tasa (3R) es del 31 % o más, y que, a medida que la Tasa (3R) se 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 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 porque las estructuras cristalinas se deformarán.

Además, los resultados que se obtienen al comparar las Tasas (3R) y las proporciones de grafeno de 10 capas o menos incluidas en los mismos se muestran en la Figura 14. Con referencia a la figura 14, se reveló que, cuando la Tasa (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 Tasa (3R) de la dispersión en la que se usó la Muestra 3 fue del 38 %, la Tasa (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 Tasa (3R) aumentó en un 4 %), y que el porcentaje de grafeno de 10 capas o menos contra el total de grafeno fue del 50 % o más. Además, 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 Tasa (3R) del 31 % o más como un precursor de grafeno para producir una dispersión de grafeno, la proporción entre el grafeno distribuido de 10 capas o menos comienza a aumentar; además, cuando se usa una muestra que muestra una Tasa (3R) del 40 % o más como precursor de grafeno para producir una dispersión de grafeno, se produjo un 50 % o más

de grafeno de 10 capas o menos. En otras palabras, puede obtenerse una dispersión de grafeno en la cual el grafeno está altamente concentrado y altamente disperso. Adicionalmente, como los materiales a base de carbono en forma de grafito (precursores) incluidos en la dispersión que se describieron 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 Tasa (3R) es preferentemente del 40% o más si se tiene en cuenta que la proporción entre el grafeno disperso de 10 capas o menos se aumenta agudamente hasta un 50 % o más.

La anterior descripción aclara lo siguiente: cuando la Tasa (3R) es del 31 % o mayor, preferentemente el 40 % o mayor, 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 Tasa (3R) es del 31 % o mayor, los materiales de carbono a base de grafito son útiles como precursores de grafeno.

Además, un límite superior para la Tasa (3R) se considera que el límite superior no se define particularmente. 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 %, desde un punto de vista 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 se puede obtener fácilmente un precursor de grafeno con una mayor Tasa (3R). Adicionalmente, al combinar el tratamiento basado en fuerzas físicas y el tratamiento basado en fuerzas de ondas de radio puede usarse cualquier Tasa (3R) siempre que alcance el 31 % o más.

{Ejemplo 2}

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

La Figura 15 (b) muestra la distribución de un número de capas con respecto a una dispersión de grafeno que se obtuvo por un tratamiento ultrasónico usando el precursor de grafeno de la Muestra 5 (Tasa (3R) = 46 %) que se produjo utilizando el aparato productor B. 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.

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 dos de los tratamientos basados en una fuerza física y una fuerza impuesta por las ondas de radio para producir una dispersión de grafeno.

{Ejemplo 3}

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

Se usaron la Muestra 1 (Tasa (3R) = 23 %), Muestra 3 (Tasa (3R) = 38 %), Muestra 5 (Tasa (3R) = 46 %) y Muestra 6 (Tasa (3R) = 51 %) del Ejemplo 1 como precursores de grafeno mezclados en una solución de agua y un alcohol del número de átomos de carbono de 3 o menos, que sirvió como agente para conferir conductividad, en concentraciones adaptadas para tintas conductoras, produciendo de esta manera: TINTA1, TINTA3, TINTA5 y TINTA6, y se compararon sus valores de resistencias. En base a los resultados, a medida que las Tasas (3R) se volvieron mayores, los valores de la resistencia fueron menores.

{Ejemplo 4}

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

Cuando se produjo una hoja de resina, en la cual se dispersó grafeno, la resistencia a la tracción fue muy superior aunque se añadieran fibras de vidrio a la misma. Por lo tanto, se estudió un factor para esto, y, de esa manera, se descubrió que el agregado simultáneo de un compatibilizante con las fibras de vidrio contribuía a la formación de grafeno a partir del precursor. Por lo tanto, se estudiaron los productos obtenidos mezclando con una resina agentes dispersantes y un compatibilizante.

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

Es del conocimiento público que, cuando un material a base de carbono en forma de grafito se convierte en un 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 los
5 grados 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 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
10 siguientes comparaciones de tres tipos; (a), (b) y (c).

(a) Sin aditivos

(b) un agente dispersante general (estearato de cinc)

(c) un compatibilizante (un polímero modificado por injerto)

Los resultados se explicarán haciendo referencia a la Figura 17 que muestra los
15 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 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.

20 En el caso (b) donde se Tasa 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
25 compatibilizante aglutina a los cuerpos unidos a la capa de grafeno y la resina, y actúa sobre ellos de manera tal que los cuerpos unidos a la capa de grafeno son arrancados de la misma, cuando se aplica un esfuerzo de cizalla en dicho estado.

El uso de estearato de cinc se explicó antes como ejemplo de agente dispersante. Sin embargo, pueden seleccionarse aquellos que sean apropiados para los compuestos.
30 Como ejemplos de agentes dispersantes, pueden mencionarse los tensioactivos aniónicos (anión), tensioactivos catiónicos (catión), tensioactivos dipolares, y tensioactivos no iónicos. En particular, para el grafeno son preferibles los tensioactivos aniónicos y tensioactivos no iónicos. Los más preferibles son los tensioactivos no iónicos. Ya que los tensioactivos no iónicos son tensioactivos que no se disocian en iones y que muestran
35 propiedades hidrófilas debido a la formación de uniones por puentes hidrógeno con el

agua, como se observa en los grupos oxietileno, grupos hidroxilo, cadenas de carbohidratos tales como los glucósidos, 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 apolares. Además, esto es debido a que, al variar las

5 longitudes de cadena de sus grupos hidrófilos, sus propiedades pueden cambiarse libremente de lipófilas a hidrófilas. Como tensioactivos aniónicos, son preferibles las sales de ácidos X (por ejemplo de ácido X, por ejemplo, ácido cólico, y ácido desoxicólico), por ejemplo, SDC: desoxicolato de sodio, y ésteres fosfato. Además, como

10 tensioactivos no iónicos, son preferibles los ésteres de glicerol y ácido graso, ésteres de sorbitán y ácido graso, etoxilatos de alcohol graso, polioxietileno alquil fenil éter, alquil glicósidos, y otros similares.

{Ejemplo 5}

Para verificar adicionalmente que los productos que se obtienen cuando la proporción (3R) es del 31 % o mayor son beneficiosos como precursores de grafeno, que

15 se describieron anteriormente en el Ejemplo 1, se explicará de manera más detallada un ejemplo en el cual se amasó un precursor de grafeno con una resina en Ejemplo 5. Lo que sigue explica los módulos elásticos de los artículos moldeados en resina en los cuales se utilizaron como precursores los materiales de carbono a base de grafito que contenían las Muestras 1 a 7 del Ejemplo 1, con las Tasas (3R) graficadas en la Figura 14.

20 (1) Usando el material a base de carbono en forma de grafito descrito anteriormente como precursor, se mezclaron 5 % en peso de LLDPE (polietileno: 20201J producido por Prime Polimer 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

25 dispersiones de grafeno que contenían un 5 % en peso de grafeno y materiales de carbono a base de grafito.

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

30 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 materiales a base de carbono en forma de grafito que se mezclaron fuese finalmente del 0,5 % en peso.

(3) Los gránulos producidos en (2) se dieron forma de una pieza de ensayo de

35 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 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 la resina generalmente es de 100 °C o mayor, el agua se evapora en la atmósfera, pero en una amasadora de tipo prensa, el interior del horno se puede presurizar. 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 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.

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 de la dispersión y la resina, diferente de la amasadora presurizada: un propulsor de productos químicos; una mezcladora de vórtice; una homomezcladora; una homogeneizadora de alta presión; una máquina HydroShear®; una mezcladora de chorros; un molino de chorros hidráulico; y un generador ultrasónico.

Además, los siguientes pueden usarse como disolvente para la dispersión, 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 Tasas (3R) de aproximadamente un 30 % y

los módulos elásticos de los artículos moldeados en resina. Nótese que la Muestra 00 de la tabla 4 es una muestra de blanco que se amasó sin precursor, las Muestras 11 y 12 tienen Tasas (3R) entre la de la Muestra 1 y la de la Muestra 2, y la Muestra 21 tiene una Tasa (3R) entre la de la Muestra 2 y la de la Muestra 3.

5 {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	-	12,4 %	12,0 %	13,9 %	31,7 %	42,1 %	50,0 %	55,6 %
Menos de 10 capas al dispersarse en NMP (Referencia)	-	10 %	12 %	25 %	25 %	30 %	38 %	62 %

La Figura 18 y la tabla 4 prueban que la diferencia del módulo elástico con respecto al de la Muestra 00 (blanco) (aumento de la proporción del módulo elástico) es aproximadamente uniforme y alrededor del 10 % hasta que la Tasa (3R) alcanza un 31 %; después de que la Tasa (3R) alcanza un 31 %, la diferencia se aumenta agudamente hasta el 32 %; mientras que la Tasa (3R) se aumenta del 31 % al 42 %, la diferencia aumenta de manera monótona al 50 %; y después de que la Tasa (3R) alcanza el 42 %, la diferencia se aumenta ligeramente y converge a aproximadamente un 60 %. De esta manera, cuando la Tasa (3R) es del 31 % o mayor, puede obtenerse un artículo moldeado en resina con 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 el contenido de grafeno con 10 o menos capas del material delgado de carbono a base de grafito que está en contacto con la resina después de que la Tasa (3R) alcanza 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 del dispersante que se utiliza para

obtener la dispersión en agua. Por lo tanto, solo como referencia, se considera que la razón del agudo incremento que se describió anteriormente se basa en la distribución de los números de capas del material 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
 5 que ambas proporciones de grafeno (el número de capas es de 10 o menos) fueron del 25 %. Por otro lado, como se ilustra en la Figura 19, en lo que respecta a la Muestra 2, la proporción entre los materiales delgados con menos del 15 capas fue mayor en comparación con la Muestra 12; en otras palabras, el material de carbono a base de grafito disperso con precursor tenía una mayor área superficial, lo que significa que el área del
 10 mismo en contacto con la resina se aumentó agudamente.

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

15 {Ejemplo 6}

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

<Diversas condiciones>

20 Disolvente: NMP (N-metilpirrolidona) (grado 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 nuevo de 48 nm, densidad de volumen de 0,15 g/ml, contenido de cenizas del 0,01 %),

25 Agente aglutinante: PVdF (Polivinilideno) SolefTA5130, fabricado por Solvay),

Material activo de electrodo positivo (material de base): NCM Li ($\text{Ni}_{1/3}$, $\text{Co}_{1/3}$, $\text{Mn}_{1/3}$) O_2) fabricado por Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd. (tamaño de partícula medio de 30 μm),

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

<Condición de tratamiento: 20 kHz, 100 W>

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

35 Mezclador (ARE-310 fabricado por THINKY),

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

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

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

Solución de electrolitos: 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.),

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

<Procedimientos experimentales>

Etapa 1. A NMP (90 g), se añaden 10 g de precursores de grafeno (véase 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 concentración.

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

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 recubre en una lámina de aluminio de un grosor de película de 0,25 mm, y el material de recubrimiento se seca al vacío a 100 °C y se presiona por 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.

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 fabricado 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 aplica a los siguientes ejemplos.

<Condiciones de ensayo>

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

Descarga inicial: descarga CC 0,2 C

5 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⁺

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

Nótese que 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.

Además, para confirmar un efecto del grafito tipo-grafeno, se realizaron experimentos con una tasa (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.

15 Tabla 5

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

A partir de la Tabla 5 y la Figura 20, Ejemplos 6-1, 6-2, 6-3, Ejemplo Comparativo 6-1 y Ejemplo Comparativo 6-2 en el 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 un voltaje de carga se aumenta rápidamente. Por el contrario, un comportamiento de carga falló a observarse 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 cuerda tales como negro de acetileno.

Además, como para la característica de descarga, se observó que los Ejemplos 6-1, 6-2 y 6-3 y el Ejemplo Comparativo 6-1, en todos 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 se aumenta significativamente de forma especial en los Ejemplos 6-1, 6-2 y 6-3. Por otro lado, se observó un comportamiento de descarga fallido en el Ejemplo comparativo 6-3.

Usando el grafito tipo-grafeno exfoliado de los precursores de grafeno que tienen la tasa (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 de final de carga alto y fue excelente en la característica de descarga de un electrodo positivo. Especialmente, a partir de la Figura 20, se confirmó que la carga y el potencial mostraron una tendencia a aumentar de forma aguda después de que la tasa (R3) 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 cuerda, 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 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 cercano 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 tasa (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 tasa (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 tasa (3R) siendo igual a o menor de esa. Esto es debido a que, se considera que, en comparación con un caso de la tasa (3R) siendo el 31 % (Ejemplo 6-1), se aumentan el número y un área de contacto del grafito tipo-grafeno 54, que lleva la lámina de aluminio 51, el material activo de electrodo positivo 52 y AB53 en contacto entre sí.

Además, debido a que los precursores de grafeno se producen por un tratamiento basado en fuerzas de ondas de radio y/o un tratamiento basado en fuerza física como se describe 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 un electrodo positivo fácilmente. Además, un electrodo positivo se produce 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 después se amasa en los materiales 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 todo de los precursores de grafeno se exfolia para producir un material mixto que contiene material de 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.

Por referencia, se da una explicación en las imágenes fotografiadas de los 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}

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.

- 5 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 el mismo que en el Ejemplo 6.

<Condiciones diversas>

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

{Tabla 6}

	Relación de mezcla (% en peso)						
	NCM	VGCF-H	PVdF	Precursor de grafeno			
				tasa (3R) =23 % (Muestra 1)	tasa (3R) =31 % (Muestra 2)	tasa (3R) =35 % (Muestra 21)	tasa (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 Comparativo 7-1	94	3	2	1	-	-	-
Ejemplo Comparativo 7-2	95	3	2	-	-	-	-

- 15 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 de usar 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.

- 20 En el Ejemplo 8, una relación de mezcla de los precursores de grafeno que tienen

la tasa (R3) del 31 % a materiales conductores se cambió en las condiciones mostradas en la Tabla 7 para realizar experimentos. El resto es el mismo que en el Ejemplo 6.

{Tabla 7}

	Relación de mezcla (% en peso)			
	NCM	AB	PVdF	Precursor de grafeno
				tasa (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	-

- 5 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 en la mayoría 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 volvió 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 en la mayoría similar en un caso donde los precursores de grafeno no se mezclan (Ejemplo comparativo 6-2) y cuando la mezcla de reacción 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.

{Ejemplo 9}

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

20 <Condiciones diversas>

<<Materiales>>

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

Disolvente: Agua (agua de intercambio iónico),

Dispersante: 1 % en peso (tensioactivo no iónico),

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

5 Condición de tratamiento: 20 kHz, 100 W

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
10 peso del tipo grafeno.

<<Amasador>>

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

Temperatura de amasado: 135 °C,

Velocidad de rotación del rotor: 30 r/min,

15 Tiempo de procesamiento: 15 min,

Relación de mezcla: Resina 5.340 g, AB (HS-100) 600 g, dispersión 600 g (60 g en términos 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,

25 <<Conductividad térmica>>

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

Dispositivo de medición: UNITHERM 2021 fabricado por ANTER Corp.

<Procedimientos experimentales>

Etapa 1. Usando precursores de grafeno que tienen una tasa (R3) diferente como
30 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 prensa 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 moldeado por inyección
35 y se observaron los cambios en los valores de resistencia en volumen.

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.

{Tabla 8}

	Relación de mezcla (% en peso)						Resistencia volumen (Ωcm)	Conductividad térmica (W/mK)
	LLDPE	AB	Precursor de grafeno					
			tasa (3R) =23 % (Muestra 1)	tasa (3R) =31 % (Muestra 2)	tasa (3R) =35 % (Muestra 21)	tasa (3R) =42 % (Muestra 4)		
Ejemplo 9-1	89	10	-	1	-	-	8,9 x 10 ⁶	5,2
Ejemplo 9-2	89	10	-	-	1	-	5,5 x 10 ⁶	5,7
Ejemplo 9-3	89	10	-	-	-	1	3,4 x 10 ⁶	6,8
Ejemplo Comparativo 9-1	89	10	1	-	-	-	3,0 x 10 ¹⁰	1,2
Ejemplo Comparativo 9-2	90	10	-	-	-	-	2,7 x 10 ¹⁰	1,1
Ejemplo Comparativo 9-3	99	-	-	1	-	-	7,8 x 10 ¹⁷	0,4
Ejemplo Comparativo 9-4	100	-	-	-	-	-	5,4 x 10 ¹⁸	0,32

A partir de la Tabla 8, los Ejemplos 9-1, 9-2 y 9-3, todos tienen bajo volumen de resistencia y son excelentes en conductividad eléctrica.

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

Cuando el grafito tipo-grafeno exfoliado de los precursores de grafeno que tiene la tasa (R3) 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 se mejoraron. Especialmente, a partir de la Tabla 8, se confirmó que la resistencia en volumen y la conductividad térmica mostraron una tendencia a aumentar de forma aguda después de que la tasa (R3) 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 existen entre las 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 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 se mejoran. En contraste, cuando la tasa (3R) es menor del 31 % (Ejemplo Comparativo 9-1), se considera que una cantidad del grafito tipo-grafeno que se dispersa es demasiado pequeña de manera que no se ejerce suficientemente un efecto de dispersar el grafito tipo-grafeno.

Conforme la tasa (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 de la tasa (3R) siendo igual a o menor que esa. Esto es porque, se considera que, en comparación con un caso de la tasa (3R) siendo el 31 % (Ejemplo 9-1), se 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 describe anteriormente, una parte o todo de los precursores de grafeno se exfolia para producir un material mixto que contiene material de 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 tasa (TechCut5 fabricada por Allied High Tech Products, Inc.) y similares. Por ejemplo, la Figura 26 muestra una sección transversal de una resina en la que 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.

{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 de grafeno teniendo la tasa (3R) del 31 % en materiales conductores en condiciones mostradas en la Tabla 9.

<Condiciones diversas>

<<Materiales>>

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

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 de volumen de 0,15 g/ml, contenido de cenizas del 0,01 %),

<<Extrusor de dos ejes>>

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

Temperatura de amasado: 135 °C,

Velocidad de rotación del eje: 100 r/min,

<<Valor de resistencia de volumen>>

Pieza de ensayo: ø100 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,

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>

Etapa 1. Los precursores de grafeno que tienen una tasa (R3) 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 % de tipo grafeno.

5 Nótese que los precursores de grafeno se han vuelto tipo grafeno durante el proceso de amasado.

Etapa 2. En el mismo extrusor de dos ejes, la mezcla 2 obtenida en la en la Etapa 1, una resina y AB se amasan con una relación de mezcla mostrada en la Tabla 9.

10 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 moldeado por inyección y se observaron los cambios en los valores de resistencia en volumen.

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 moldeado por inyección y se observaron los cambios en la conductividad térmica mediante un método regular.

15 Nótese que la resistencia en volumen y la conductividad térmica provocadas por el compatibilizador no son significativamente diferentes de aquellas de la resina que 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		
			tasa (3R)=31 % (Muestra 2)		
Ejemplo 10-1	89(1,5)	10	1	$9,5 \times 10^6$	5,3
Ejemplo 10-2	87(4,5)	10	3	$1,5 \times 10^6$	5,9
Ejemplo 10-3	85(7,5)	10	5	$4,2 \times 10^5$	6,2
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

	Relación de mezcla (% en peso)			Resistencia en volumen (Ωcm)	Conductividad térmica (W/mK)
	LLDPE (compatibilizador)	AB	Precursor de grafeno		
			tasa (3R)=31 % (Muestra 2)		
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 mezcla de reacción 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 volvieron saturadas. Además, cuando la relación de mezcla de los precursores de grafeno es 10 o más, se vuelve significativo un impacto en las propiedades de los materiales de base. Por otro lado, cuando la mezcla de reacción 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}

5 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 tasa (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.

10 Como se muestra en la Figura 28, el negro de acetileno (AB), un tipo de negro de carbono, que sirve como un material conductor, tiene una forma tipo cuerda 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 .

15 {Tabla 10}

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

Como se muestra en la Tabla 10, tanto el Ejemplo 9-1 donde AB se añadió 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 las partículas metálicas no mostró excelente resistencia al volumen o conductividad térmica aunque los precursores de grafeno se añadieron 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 cuerda, 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 al volumen y conductividad térmica. Ya que un material nanoconductor en una forma tipo cuerda, 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 cuerda, tipo cadena recta, lineal o tipo copo, teniendo una relación de aspecto de 5 o más es particularmente preferible. Nótese que una relación de aspecto del material que tiene una estructura ramificada tal como el negro de acetileno puede obtenerse calculando una 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 nuevo de 48 nm, densidad de volumen de 0,15 g/ml, contenido de cenizas del 0,01 %),

5 <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>

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

Grosor de recubrimiento en película: 36,6 mm (25,4 mm 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,

15 <Instrumento de medición de Resistencia de lámina>

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

Condición de medición: JIS K7194

<Procedimientos experimentales>

20 Etapa 1. Los precursores de grafeno que tienen una tasa (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 procesó con el dispositivo anteriormente mencionado mostrado en la Figura 8 funcionando bajo las mismas condiciones de dirección para obtener una dispersión que tiene un 10 % en peso de grafito tipo-grafeno (la condición de dispersión 3).

25 Etapa 2. La dispersión de grafeno obtenida en la Etapa 2, metilparabeno (4-hidroxibenzoato de metilo), un estabilizante y AB se añaden en una relación mostrada en la Tabla 11 y mezclada 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
30 un método de cuatro sondas.

{Tabla 11}

	Relación de mezcla (% en peso)								Resistencia de lámina (Ω/sq)
	Alcohol de di- acetona	Metil parabeno	Estabilizante	AB	Precursor de grafeno				
					tasa (3R) =23 % (Muestra 1)	tasa (3R) =31 % (Muestra 2)	tasa (3R) =35 % (Muestra 21)	tasa (3R) =42 % (Muestra 4)	
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 una tasa (3R) del 23 % tenía sustancialmente la misma resistencia de lámina que el Ejemplo Comparativo 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 no contribuyeron 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 tasa (3R) del 31 % o más (Ejemplos 12-1, 12-2 y 12-3) redujeron de forma aguda la resistencia de lámina en comparación con la pasta de grafeno preparada usando la una que tiene la tasa (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 conductora, se añaden normalmente una pasta para el uso práctico, un antioxidante, un modificador 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 figuras, 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 invención sin salir de la esencia de la presente invención.

En las realizaciones anteriormente mencionadas, el aparato de producción A que utiliza un molino de chorros y plasma y el aparato de producción B que utiliza microondas y ondas ultrasónicas se han descrito como un aparato de producción que produce un precursor de grafeno. Cuando se combina un tratamiento basado en un proceso impulsado por ondas de radio tales como por microondas, ondas con longitudes de onda del orden de milímetros, plasma, calentamiento por inducción electromagnética (IH) y campos magnéticos, con un tratamiento basado en una fuerza física por ejemplo utilizando ondas ultrasónicas, un molino de bolas, un molino de chorros, fuerza centrífuga, y condiciones supercríticas, se puede obtener un precursor de grafeno con una tasa (R3). Por lo tanto, dicha combinación de los tratamientos es preferible. Adicionalmente, siempre y cuando un tratamiento basado en ondas de radio con un tratamiento basado en una fuerza física se usan en combinación, no hay restricción en la clase específica de tratamiento de ondas de radio o en el tratamiento basado en una fuerza física a aplicarse. En particular, tal y como se ejemplifica en los aparatos de producción A y B, es preferible que los efectos de las ondas de radio y la fuerza física se ejerzan simultáneamente. Sin embargo, como

alternativa la fuerza que imponen las ondas de radio y una fuerza física pueden ejercerse a intervalos predeterminados. Además, para la fuerza de las ondas de radio, diferentes fuerzas de ondas de radio, tales como por microondas y plasma, pueden ejercerse alternativamente, y, en paralelo con los tratamientos, uno o más tratamientos basados en una fuerza física pueden ejercerse. A la inversa, para la fuerza física, diferentes fuerzas físicas, tales como un molino de chorros y condiciones supercríticas, pueden ejercerse alternativamente, y, en paralelo con los tratamientos, uno o más tratamientos basados en ondas de radio pueden ejercerse.

Como ejemplos de materiales de base para materiales conductores dispersantes y materiales de carbono basados en grafito, pueden mencionarse los siguientes materiales. Nótese que una relación de materiales de base puede ser menor que la de los materiales conductores o materiales de carbono basados en grafito. Además, los materiales de base pueden eliminarse por combustión, oxidación, vaporización, evaporación y similares cuando están en uso. Por ejemplo, los materiales de base se eliminarán 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 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 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), poli(cloruro de vinilo) (PVC), resinas ABS (ABS), resinas acrílicas (PMMA), poliamida/nailon (PA), poliacetal (POM), policarbonato (PC), poli(tereftalato de etileno) (PET), poliolefinas cíclicas (COP), sulfuro de polifenileno (PPS), politetrafluoroetileno (PTFE), polisulfonas (PSF), poliamida-imida (PAI), poliimida termoplástica (PI), poliéter éter cetona (PEEK), y polímeros de cristal líquido (LCP). Además, entre las resinas sintéticas, se pueden mencionar las resinas termoendurecibles, resinas termoplásticas tales como las resinas epoxi (EP), resinas fenólicas (PF), resinas de melamina (MF), poliuretanos (PUR) y resinas poliéster insaturadas (UP); también se pueden mencionar las fibras de nailon, y fibras de poliéster, acrílicas, de vinilo, poliolefina, poliuretano, rayón u otras similares; como elastómeros,

se pueden mencionar los cauchos de isopreno (IR), cauchos de butadieno (BR), cauchos de estireno/butadieno (SBR), cauchos de cloropreno (CR), cauchos nitrilo (NBR), cauchos de poliisobutileno /cauchos de butilo (IIR), cauchos de etileno propileno (EPM/EPDM), polietileno clorosulfonado (CSM), cauchos acrílicos (ACM), cauchos de epiclorhidrina (CO/ECO), y otros similares; como elastómeros a base de resinas termoendurecibles, se incluyen algunos cauchos de uretano (U), cauchos de silicona (Q), cauchos que contienen flúor (FKM), y otros similares; y, como elastómeros termoplásticos, se incluyen los elastómeros basados en estireno, olefina, poli(cloruro de vinilo), uretano, o 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.

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

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

Además, como un ejemplo de grafito natural para producir un material a base de carbono a base de grafito que es útil como precursor de grafeno, se describe anteriormente un material de grafito natural en una forma particulada que tiene un tamaño de partícula 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 preferido es grafito en copos que se pulveriza hasta 5 mm o menos, y que tienen una Proporción (3R) menor al 25 % y una proporción entre las intensidades P1/P2 menor de 0,01, debido a que las mismas se pueden obtener fácilmente. Correspondiendo al desarrollo reciente de la tecnología, puede sintetizarse artificialmente grafito tipo grafito natural (en el que los cristales se agrupan en capas), de esta manera los materiales de partida para el grafeno y el grafito

tipo-grafeno no se limitan a grafito natural (mineral). El grafito artificial que tiene un alto grado de pureza se usa preferentemente para un fin de controlar un contenido metálico tal como en una batería.

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

Aplicabilidad industrial

10 La presente invención cubre un material conductor compuesto que tiene conductividad, y un campo de aplicación del mismo no se limita. 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)

15 (1-1) Dispositivo de almacenamiento de potencia

(1-1-1) Batería

20 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 preferentemente los materiales conductores eléctricos excelentes tanto en conductividad eléctrica como conductividad iónica. Como un material que constituye una batería, se ejemplifican 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 , $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Li}(\text{Co}_x, \text{Ni}_y, \text{Mn}_z)\text{O}_2$
 - 25 • Asistente conductor: polvos de grafito, negro de acetileno, VGCF, CNT
 - Material de electrodo negativo: polvos de grafito, carbono duro, carbono 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)
 - 30 • 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

35 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 ejemplifican los siguientes materiales, sin embargo, no se limita a los mismos.

- Electrodo de recogida: lámina de aluminio
- Electrodo polarizable: carbono activado
- Asistente conductor: ion tetraetilamonio, ion tetrafluoroborato, bis(trifluorometilsulfonil)imida
- Solución de electrolito: carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo

(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 dispersiones conductoras excelentes tanto en conductividad eléctrica como conductividad iónica. Como un material que constituye dispersiones conductoras, se ejemplifican 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-metilpirrolidona), DMF, tolueno, acetoacetato de etilo, cetonas
- Colorante: tintes, pigmentos
- Resina: resinas termoplásticas tales como copolímeros en bloque acrílicos, acrílico, ácido maleico, resina, epoxi, siliconas, butiral y similares.
- Aditivo: reguladores de pH, agentes quelantes, antioxidantes, agentes de absorción ultravioleta, plastificantes
- Material conductor: polvos de grafito, negro de carbono (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 metálicas (nanocables de /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 e interceptando ondas electromagnéticas, siendo preferentemente los compuestos conductores excelentes tanto en conductividad eléctrica como conductividad iónica. Como un material que constituye compuestos conductores, se ejemplifican los siguientes materiales, sin embargo, no se limita a los mismos.

- Material conductor eléctrico: Fe y Ni como metales. Fibras de carbono, grafito isotrópico y negro de carbono 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.

5 (2) Ejemplos de conductividad térmica

(2-1) Compuesto térmicamente conductor

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

10 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 materiales disipadores de calor, se ejemplifican los siguientes materiales, sin embargo, no se limita a los mismos.

- Material conductor: Cu, Al y W como metales. Fibras de carbono y grafito isotrópico como materiales de carbono.
- 15 • 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 ejemplifican los siguientes materiales, sin embargo, no se limita a los mismos.

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

Lista de signos de referencia

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

REIVINDICACIONES

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

teniendo el material de carbono basado en grafito una capa de grafito romboédrico (3R) y una capa de grafito hexagonal (2H), en la que la 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:

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

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,

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

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

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

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

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

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 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 que se elimina, cuando está en uso, por combustión, oxidación, vaporización o evaporación.

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

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 transparente o un sustrato, estando recubiertos o impresos por la dispersión conductora de acuerdo con la reivindicación 10.

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.

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

teniendo el material de carbono basado en grafito una capa de grafito romboédrico (3R) y una capa de grafito hexagonal (2H), en la que la 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:

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

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

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

15.- 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.
10

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 mayor de 5.

15 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 está entre 1/50 y 10.

RESUMEN

Material compuesto conductor, dispositivo de almacenamiento de potencia, dispersión conductora, compuesto térmicamente conductor y método de fabricación de un material conductor compuesto. Se proporciona un material conductor compuesto excelente en conductividad. El material conductor compuesto comprende al menos grafito tipo-grafeno exfoliado de un material de carbono a base de grafito y un material conductor dispersado en un material de base. Un método de fabricación de un material conductor compuesto, que comprende una etapa de amasado al menos un material de carbono a base de grafito y un material conductor en un material de base.



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT: 800.176.089-2

COMPROBANTE DE RECAUDO SISTEMA SIPI

Radicado: NC2017/0003180
Recibo: 17-45123
Fecha: 08/06/2017

CAROLINA MERCEDES DAZA MONTALVO
CC: 66.783.790
Pago PSE No: 84356
CUS: 263189634

Patente PCT

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

Detalle del pago

Id.	Rentístico	Concepto y Servicio	Cant.	Val. Unit.	Subtotal
1	50005-01-02	Pago unitario reivindicacion adicional (A partir de de undécima reivindica	4	\$ 36,000	\$ 144,000
TOTAL					\$ 144,000

Sede Centro: Carrera 13 No.27-00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: contactenos@sic.gov.co Conmutador: (571)5870000 Contact Center: (571)5920400