



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0052901
(43) 공개일자 2023년04월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/04 (2006.01) C01B 32/00 (2017.01)
C23C 16/24 (2006.01) C23C 16/44 (2006.01)
C23C 16/442 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C23C 16/045 (2013.01)
C01B 32/00 (2017.08)
- (21) 출원번호 10-2023-7006142
- (22) 출원일자(국제) 2021년08월10일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년02월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2021/045417
- (87) 국제공개번호 WO 2022/035879
국제공개일자 2022년02월17일
- (30) 우선권주장
63/063,822 2020년08월10일 미국(US)

- (71) 출원인
그룹14 테크놀로지스, 인코포레이티드
미국, 워싱턴 98072, 우딘빌, 8502 말트비 로드
- (72) 발명자
티몬스 크리스토퍼
미국, 워싱턴 98272, 먼로, 24612 132 스트리트
에스이
킬킵 브렛
미국, 워싱턴 98837, 모세스 레이크, 아파트먼트
디307, 1133 엔 그레이프 드라이브
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인한얼

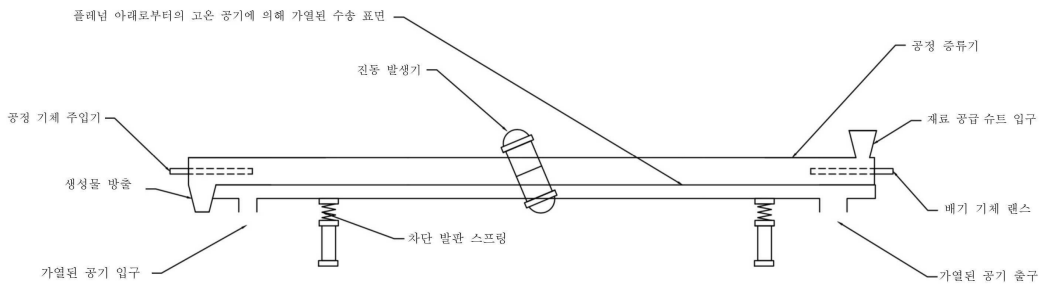
전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 발명의 명칭 열진동 보조 화학 기상 침투

(57) 요약

열진동 보조 화학 기상 침투(VTA-CVI)를 달성하기 위한 반응기 디자인 및 공정 단계들이 제공된다. 제공된 반응기 및 공정들은 다공성 스캐폴드로부터 복합체를 제조하기 위한 도전과제들을 극복한다. 이러한 반응기 및 공정들은 다양한 응용, 예컨대 배터리 재료의 생성, 예컨대 리튬 이온 배터리용 애노드 재료로 적합한 규소-탄소 복합체에 있어서 유용성을 갖는다.

대표도



(52) CPC특허분류

C23C 16/24 (2013.01)
C23C 16/4417 (2013.01)
C23C 16/442 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/0428 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

브루닐 프랭크

미국, 워싱턴 98837, 모세스 레이크, 11372 넬슨
로드 엔이

피트만 마이클

미국, 유타 84501, 프라이어스, 690 웨스트 1150 노
스

코스탄티노 헨리 알.

미국, 워싱턴 98072, 우던빌, 14447 156 애비뉴 노
스이스트

피버 아론 엠.

미국, 워싱턴 98177, 시애틀, 11212 퍼스트 애비뉴
노스웨스트

명세서

청구범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는, 규소-탄소 복합체 입자(silicon-carbon composite particle)를 제조하기 위한 공정:

- a. 미립자 다공성 탄소(particulate porous carbon)를 제공하는 단계;
- b. 미립자 다공성 탄소를 진동 표면에 적용하여 미립자 다공성 탄소를 반응기의 가열된 구역을 통해 횡단시키는 단계;
- c. 규소-함유 기체를 반응기의 가열된 구역 내에 제공하여 규소를 미립자 다공성 탄소 내에 함침시키는 단계;
- d. 생성되는 규소-탄소 복합체 입자를 반응기로부터 방출(discharging)시키는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서,

미립자 다공성 탄소가 1 um 내지 100 um의 $D_v,50$ 을 포함하는 공정.

청구항 3

제1항에 있어서,

미립자 다공성 탄소가 80% 초과와 마이크로기공(micropore), 10% 미만의 메조기공(mesopore), 및 10% 미만의 매크로기공(macropore)을 포함하는 공정.

청구항 4

제1항에 있어서,

가열된 구역이 300 C 내지 600 C의 온도에서 유지되는 공정.

청구항 5

제1항에 있어서,

가열된 구역이 600 C 내지 1100 C의 온도에서 유지되는 공정.

청구항 6

제1항에 있어서,

반응기로부터의 일루트리에이션(elutriation)이 시간당 1% 미만인 공정.

청구항 7

제1항에 있어서,

규소 함유 기체가 실란, 디실란, 트리실란, 테트라실란, 모노클로로실란, 디클로로실란, 트리클로로실란, 테트라클로로실란, 또는 이의 조합을 포함하는 공정.

청구항 8

제6항에 있어서,

규소 함유 기체가 실란을 포함하는 공정.

청구항 9

제1항에 있어서,
반응기 내의 기체가 수소, 질소, 아르곤, 및 이의 조합을 포함하는 공정.

청구항 10

제1항에 있어서,
반응기 내의 기체 압력이 대기압인 공정.

청구항 11

제1항에 있어서,
반응기 내의 기체 압력이 대기압 미만인 공정.

청구항 12

제1항에 있어서,
반응기 내의 기체 압력이 대기압 초과인 공정.

청구항 13

제1항에 있어서,
생성되는 규소-탄소 복합체 입자를 반응기의 가열된 구역과 동일한 온도에서 유지하면서 생성되는 규소-탄소 복합체 입자를 반응기로부터 방출시키는 공정.

청구항 14

제13항에 있어서,
생성되는 규소-탄소 복합체 입자를 반응기의 가열된 구역보다 0 내지 100 C 더낮은 온도에서 유지하면서 생성되는 규소-탄소 복합체 입자를 반응기로부터 방출시키는 공정.

청구항 15

제13항에 있어서,
생성되는 규소-탄소 복합체 입자를 반응기의 가열된 구역보다 0 내지 300 C 더낮은 온도에서 유지하면서 생성되는 규소-탄소 복합체 입자를 반응기로부터 방출시키는 공정.

청구항 16

제1항에 있어서,
진동 표면이 가열된 공기 플레넘(air plenum)을 포함하는 공정.

청구항 17

제1항에 있어서,
진동 표면이 가열된 증류기(retort)를 포함하는 공정.

청구항 18

제1항에 있어서,
회분식 공정(batch process)인 공정.

청구항 19

제1항에 있어서,

연속식 공정인 공정.

청구항 20

제1항에 있어서,

진동 표면이 음의 이동 각도(negative angle of travel)를 포함하는 공정.

청구항 21

제1항에 있어서,

진동 표면이 음의 이동 각도를 포함하는 공정.

청구항 22

하기 단계를 포함하는, 규소-탄소 복합체 입자를 제조하기 위한 공정:

- a. 미립자 다공성 탄소를 제공하는 단계;
- b. 미립자 다공성 탄소를 진동 표면에 적용하여 미립자 다공성 탄소를 반응기의 가열된 구역을 통해 횡단시키는 단계;
- c. 규소-함유 기체를 반응기의 가열된 구역 내에 제공하여 규소를 미립자 다공성 탄소 내에 함침시키는 단계;
- d. 생성되는 규소-탄소 복합체 입자를 100 C 내지 반응기의 가열된 구역의 온도에서 유지하는 동안 생성되는 규소-탄소 복합체 입자를 반응기로부터 방출시키는 단계;
- e. 규소-탄소 복합체 입자를 입자 크기 감소에 적용하는 단계.

청구항 23

하기 단계를 포함하는, 규소-탄소 복합체 입자를 제조하기 위한 공정:

- a. 1 um 내지 100 um의 Dv,50을 포함하고, 또한 80% 초과와 10% 미만의 마이크로기공, 10% 미만의 메조기공, 및 10% 미만의 매크로기공을 포함하는 미립자 다공성 탄소를 제공하는 단계;
- b. 미립자 다공성 탄소를 진동 표면에 적용하여 미립자 다공성 탄소를 반응기의 가열된 구역을 통해 횡단시키는 단계로서, 여기서 가열된 구역의 온도가 300 내지 600 C의 온도에서 유지되는 단계;
- c. 실란 기체를 반응기의 가열된 구역 내에 제공하여 규소를 미립자 다공성 탄소 내에 함침시키는 단계;
- d. 생성되는 규소-탄소 복합체 입자를 적어도 300 C의 온도에서 유지하면서 생성되는 규소-탄소 복합체 입자를 반응기로부터 방출시키는 단계;
- e. 규소-탄소 복합체 입자를 입자 크기 감소에 적용하는 단계.

청구항 24

하기 단계를 포함하는, 규소-탄소 복합체 입자를 제조하기 위한 공정:

- a. 미립자 탄소 재료를 제공하는 단계;
- b. 미립자 다공성 탄소를 진동 표면에 적용하여 미립자 탄소를 반응기의 가열된 구역을 통해 횡단시키는 단계로서, 여기서 가열된 구역의 온도가 600 내지 1200 C의 온도에서 유지되는 단계;
- c. 활성화 기체를 제공하여 미립자 다공성 탄소의 다공도(porosity)를 증가시키는 단계;
- d. 미립자 다공성 탄소를 진동 표면에 적용하여 미립자 탄소를 반응기의 가열된 구역을 통해 횡단시키는 단계로서, 여기서 가열된 구역의 온도가 300 내지 600의 온도에서 유지되는 단계;
- e. 실란 기체를 반응기의 가열된 구역 내에 제공하여 규소를 미립자 다공성 탄소 내에 함침시키는 단계;
- d. 생성되는 규소-탄소 복합체 입자를 반응기로부터 방출시키는 단계.

청구항 25

하기를 포함하는 반응기:

- a. 방진 스프링(vibration isolated spring) 위에 장착된, 가열되고 밀봉된 증류기;
- b. 증류기 위로 장착된 진동 자극기 모터;
- c. 분말 공급 진입 포트(powder feeding entry port);
- d. 분말 방출 진출 포트(powder discharge exit port);
- e. 공정 기체 공급 포트;
- f. 공정 기체 진출 포트.

청구항 26

제25항에 있어서,

밀봉된 증류기가, 진동 표면과 접촉하는 밀봉된 플레넘을 통해 고온 기체를 유동시킴으로써 가열되는 반응기.

청구항 27

제25항에 있어서,

밀봉된 증류기와 분말 방출 포트가 외부 가열 요소에 의해 가열되는 반응기.

청구항 28

제25항에 있어서,

밀봉된 증류기가 외부 가열 요소에 의해 가열되고, 분말 방출 포트가 별개의 외부 가열 요소에 의해 가열되는 반응기.

청구항 29

하기를 포함하는 반응기:

- a. 방진 스프링 위에 장착된, 가열되고 밀봉된 증류기;
- b. 증류기 위로 장착된 진동 자극기 모터;
- c. 분말 공급 진입 포트;
- d. 분말 방출 진출 포트;
- e. 공정 기체 공급 포트;
- f. 공정 기체 진출 포트.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명의 실시양태는 일반적으로 다공성 스캐폴드로부터 복합재(composite material)를 생산하기 위한 화학 기상 침투(chemical vapor infiltration)를 실행하기에 적합한 신규 반응기 및 제조 방법에 관한 것이다. 다공성 스캐폴드는 미립자 형태일 수 있다. 적합한 다공성 스캐폴드는 다공성 탄소 스캐폴드, 예를 들어, 마이크로기공(micropore)(2 nm 미만), 메조기공(mesopore)(2 내지 50 nm) 및/또는 매크로기공(macropore)(50 nm 초과)을 포함하는 기공 부피를 갖는 탄소를 포함하지만 이로 제한되지 않는다. 적합한 탄소 스캐폴드용 전구체는 당 및 폴리올, 유기산, 폐놀계 화합물, 가교결합제, 및 아민 화합물을 포함하지만 이로 제한되지 않는다. 적합한 복합화 재료는 규소 재료를 포함하지만 이로 제한되지 않는다. 규소용 전구체는 규소 함유 기체, 예컨대 실란, 고급 실란(예: 디-, 트리-, 및/또는 테트라실란), 및/또는 클로로실란(들)(예: 모노-, 디-, 트리-, 및 테트라클로로실란) 및 이의 혼합물을 포함하지만 이로 제한되지 않는다. 다공성 스캐폴드 재료의 기공 내로의 규소의 화학 기

상 침투(CVI)는 상승된 온도(예: >250 C)에서 상기 다공성 스캐폴드를 규소-함유 기체(예: 실란)에 노출시킴에 의해 달성된다. 이와 관련하여, 현재 업계에는 상당한 배리어가 존재한다. 이와 같이, 주요 도전과제는 기체-고체 경계(즉, CVI 반응을 촉진하기 위한 충분한 기체-고체 접촉을 달성하는 것), 다공성 스캐폴드 내의 열 전달(즉, CVI 반응을 촉진하기 위한 온도의 충분한 수준 및 균일성을 달성하는 것), 미립자 다공성 스캐폴드의 일루트리이션(elutriation), 및 다공성 스캐폴드의 유동성 및 처리성이다.

배경 기술

- [0002] CVI는 다공성 스캐폴드 재료 내에서 기체 기질이 반응하는 공정이다. 이 접근법은 복합재, 예를 들어 규소-탄소 복합체를 생산하기 위해 채용될 수 있으며, 여기서 규소-함유 기체가 다공성 탄소 스캐폴드 내에서 상승된 온도에서 분해된다. 이와 관련한 일반적 접근법이 당업계, 예를 들어, 그 전체 내용이 모든 목적을 위해 원용에 의해 본 명세서에 포함된 미국 특허 제10,454,103호 및 제10,147,950호에 기재되어 있다.
- [0003] 이 접근법이 각종 복합재의 제조에 채용될 수 있기는 하지만, 특별한 관심의 대상은 규소-탄소(Si-C) 복합재이다. 이러한 Si-C 복합재는, 예를 들어, 에너지 저장재로서, 예를 들어, 리튬 이온 배터리(LIB) 내의 애노드 재료로서의 유용성을 가진다. LIB는 많은 응용에서 현재 사용되는 디바이스를 대체할 수 있는 잠재력이 있다. 예를 들어, 현재의 납산 자동차 배터리는 방전 중의 비가역적이고 불안정한 설페이트 형성으로 인하여 차세대 전-전기 및 하이브리드 전기 비히클에 적절하지 않다. 리튬 이온 배터리는 이들의 용량 및 다른 고려 사항들로 인하여 현재 사용되는 납-기반 시스템에 대한 실행가능한 대안이다.
- [0004] 이러한 목적으로, 관용적인 흑연보다 10-배 높은 중량 용량(gravimetric capacity)을 갖는 새로운 LIB 애노드 재료, 특히 규소를 개발하는데 큰 관심이 지속되었다. 그러나, 규소는 사이클링 중에 큰 부피 변화를 나타내어, 결국 전극 열화(electrode deterioration) 및 고체-전해질 계면(solid-electrolyte interphase; SEI) 불안정성을 유발시킨다. 가장 일반적인 개량 접근법은 별개의 입자로서 또는 매트릭스 내에서 규소 입자 크기를, 예를 들어, $D_{v,50} < 150$ nm, 예를 들어, $D_{v,50} < 100$ nm, 예를 들어, $D_{v,50} < 50$ nm, 예를 들어, $D_{v,50} < 20$ nm, 예를 들어, $D_{v,50} < 10$ nm, 예를 들어, $D_{v,50} < 5$ nm, 예를 들어, $D_{v,50} < 2$ nm로 감소시키는 것이다. 지금까지의 나노-규모 규소를 생성하기 위한 기술은 산화규소의 고온 감소, 광범위한 입자 축소, 다중-단계 독성 에칭, 및/또는 다른 고비용 공정들을 포함한다. 마찬가지로, 일반적인 매트릭스 접근법은 값비싼 재료, 예컨대 그래핀 또는 나노-흑연을 포함하고/하거나 복잡한 처리 및 코팅을 필요로 한다.
- [0005] 비-흑연화(경질) 탄소가 LIB 애노드 재료로서 유리하다는 것이 과학 문헌에 공지되어 있다(문헌[Liu Y, Xue, JS, Zheng T, Dahn, JR. Carbon 1996, 34:193-200; Wu, YP, Fang, SB, Jiang, YY. 1998, 75:201-206; Buiel E, Dahn JR. Electrochim Acta 1999 45:121-130]). 이와 같이 개선된 성능에 대한 근거는 그래핀 평면의 양쪽 면 상에 Li-이온이 삽입되도록 허용하는 그래핀 층의 무질서한 성질에 기인하며 이는 Li 이온 대 결정질 흑연의 화학양론적 함량을 이론적으로 2배가 되도록 한다. 또한, 무질서한 구조는 리튬화(lithiation)가 적층 그래핀 평면에 평행하게만 진행될 수 있는 흑연과 반대로 Li 이온의 등방성 삽입을 허용함에 의해 재료의 율속 특성(rate capability)을 개선한다. 이들 바람직한 전기화학적 특성에도 불구하고, 비정질 탄소는 일차적으로 낮은 FCE 및 낮은 벌크 밀도(<1 g/cc) 때문에 상업적 Li-이온 배터리에서 광범위한 배치를 보이지 못하였다. 그 대신에, 비정질 탄소는 전도도를 개선하고 표면 부반응을 감소시키기 위해 배터리의 다른 활성 재료 구성요소에 대한 저-질량 첨가제 및 코팅으로서 더욱 일반적으로 사용되었다.
- [0006] 최근 몇 년 동안에, LIB 배터리 재료로서의 비정질 탄소는 규소 애노드 재료에 대한 코팅으로서 상당한 관심을 받았다. 이러한 규소-탄소 코어-셸 구조는 전도도를 개선할 뿐만 아니라 리튬화에 따른 규소의 팽창을 완충시킴으로써 이의 사이클 안정성을 안정화시키고 입자 분쇄, 단리, 및 SEI 온전성과 연계된 문제들을 최소화시키는 잠재력을 가진다(문헌[Jung, Y, Lee K, Oh, S. Electrochim Acta 2007 52:7061-7067; Zuo P, Yin G, Ma Y.. Electrochim Acta 2007 52:4878-4883; Ng SH, Wang J, Wexler D, Chew SY, Liu HK. J Phys Chem C 2007 111:11131-11138]). 이러한 전략과 연계된 문제로는 코팅 공정을 처리할 수 있는 적합한 규소 출발 재료의 결핍, 및 리튬화 중에 규소의 팽창을 수용하기 위한 탄소-코팅된 규소 코어-셸 복합체 입자 내의 엔지니어링된 틈새 공간(void space)의 내재적 결핍을 들 수 있다. 이는 필연적으로 코어-셸 구조 및 SEI 층의 파괴로 인한 사이클 안정성 실패를 유발한다(문헌[Beattie SD, Larcher D, Morcrette M, Simon B, Tarascon, J-M. J Electrochem Soc 2008 155:A158-A163]).
- [0007] 코어 셸 구조에 대한 대안은 비정질, 나노-크기 규소가 다공성 탄소 스캐폴드의 기공(porosity) 내에 균질하게 분포된 구조이다. 다공성 탄소는 하기 바람직한 특성들을 허용한다: (i) 탄소 기공은 리튬화 중에 규소의 팽창

을 수용하는 틸새 부피(void volume)를 제공함으로써 전극 수준에서 순(net) 복합체 입자 팽창을 감소시키고;
 (ii) 무질서한 그래핀 네트워크는 규소에 대한 전기 전도도 증가를 제공하여 충전/방전 속도를 더 빠르게 하며,
 (iii) 나노-기공 구조는 규소 합성에 대한 견본으로 작용함으로써 이의 크기, 분포 및 형태를 지정한다.

[0008] 이를 위하여, 목적하는 반대의 계층 구조가 CVI를 채용함에 의해 달성될 수 있으며, 여기서 규소-함유 기체는 나노다공성 탄소를 완전히 투과하여 그 안에서 나노-크기 규소로 분해될 수 있다. CVI 접근법은 규소 구조의 측면에서 여러 가지 이점을 부여한다. 한 가지 이점은 나노다공성 탄소가 성장하는 규소에 대한 핵형성 부위를 제공하는 한편 최대 입자 형태 및 크기를 지정한다는 점이다. 나노-다공성 구조 내로 규소 성장을 한정시키면 크래킹 또는 분쇄에 대한 감수성 및 팽창에 의해 유발된 접촉 손실의 감소를 제공한다. 더욱이, 이 구조는 나노-크기 규소가 비정질 상으로 남아있도록 촉진한다. 이 특성은 특히 전도성 탄소 스키펠드 내의 규소 부근과 조합하여 고 충전/방전 속도에 대한 기회를 제공한다. 이 시스템은 리튬 이온을 나노-규모 규소 인터페이스로 직접 전달하는 고속-가능한 고체-상태 리튬 확산 경로를 제공한다. 탄소 스키펠드 내의 CVI를 통해 규소가 제공하는 다른 이점은 바람직하지 않은 결정질 $Li_{15}Si_4$ 상의 형성 저해이다. 또 다른 이점은 CVI 공정이 입자 내부 내의 틸새 공간을 제공하는 것이다.

[0009] 상업적으로 이러한 이익을 실현하기 위하여, 다양한 장애물이 극복되어야 한다. 이와 같이, 주요 도전과제는 기체-고체 경계(즉, CVI 반응을 촉진하기 위해 충분한 기체-고체 접촉을 달성하는 것), 다공성 스키펠드 내의 열 전달(즉, CVI 반응을 촉진하기 위해 온도의 충분한 수준 및 균일성을 달성하는 것), 미립자 다공성 스키펠드의 일루트리이션, 및 다공성 스키펠드의 유동성 및 처리성이다.

[0010] 따라서, 당업계에는 CVI를 채용하여 복합체를 생산하기 위한, 용이하게 규모확대가 가능하고, 저렴하며, 개선된 공정에 대한 필요가 여전히 존재한다. 개시된 발명의 실시양태가 이러한 필요를 충족시키며 추가의 관련 이점들을 제공한다.

발명의 내용

[0011] 일반적 측면에서, 본 발명의 실시양태는 열진동 보조 화학 기상 침투(vibro-thermally assisted chemical vapor infiltration; VTA-CVI)를 통한 복합재, 예를 들어, Si-C 복합재의 제조에 관한 것이다. VTA-CVI 공정은 관용적인 CVI 방법론에 의해 부과된 다양한 도전과제들을 극복한다. 예를 들어, VTA-CVI는 다공성 탄소 스키펠드 입자의 균일한 가열을 제공하는데, 왜냐하면 개개 입자가 반응시간 경로 중에 가열된, 진동하는 표면과 접촉하는 한편 규소-함유 기체상 내에 분산되는 기회를 갖기 때문이다. 이러한 방식으로, 복수의 다공성 탄소 스키펠드 입자에 대해 전도성 및 대류성 양자 모두의 열 전달이 달성되고 균형을 이룰 수 있다. 이러한 방식으로, VTA-CVI는 규소-함유 기체가 탄소 스키펠드 기공 내로 직접 접근하는 것을 촉진하며, 이는 패킹된 층 CVI 접근법의 경우 달리 제한될 수 있다. VTA-CVI는 또한 반응하는 다공성 탄소 스키펠드 입자의 수송을 제공하여 연속식 공정을 촉진한다. 놀랍게도, 본 발명자들은 반응하는 다공성 탄소 스키펠드 입자를 만족스럽게 분산시키기 위해 진동을 채용하는 능력이 완전히 온도에 의존적임을 발견하였다. 따라서, 본 발명은 이전 기술과 연계된 도전과제들을 극복하는 공정 파라미터(예: 진동, 온도 등) 및 다공성 입자 특성(예: 입자 크기, 총 기공 부피, 및 기공 부피 분포)의 구체적인 조합을 청구한다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 가열된 공기 플레넘(air plenum)을 포함하는 VTA-CVI 반응기 개략도이다.
- 도 2는 가열된 증류기(retort)를 포함하는 VTA-CVI 반응기 개략도이다.
- 도 3은 가열된 증류기 및 가열된 출구를 포함하는 VTA-CVI 반응기 개략도이다.
- 도 4는 VTA-CVI 반응기에서 생산된 SiC를 포함하는 반전지에 대한 용량이다.
- 도 5는 VTA-CVI 반응기에서 생산된 SiC를 포함하는 반전지에 대한 쿨롱 효율(Coulombic efficiency)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 하기 기재에서, 소정의 구체적인 상세사항이 다양한 실시양태의 완전한 이해를 제공하기 위해 기술된다. 그러나, 당업자는 본 발명이 이들 상세사항 없이도 실시될 수 있음을 이해할 것이다. 다른 경우에, 실시양태의 기재를 불필요하게 불명확하게 함을 피하기 위하여 주지 구조를 상세히 나타내거나 기재하지 않았다. 문맥상 달리 요구되지 않는 한, 후술하는 명세서 및 청구범위 전반에 걸쳐, 단어 "포함하다" 및 이의 변형어, 예컨대 "포

함하다(3인칭 단수)" 및 "포함하는"은 개방적이고 포괄적 의미로, 즉, "포함하지만 이로 제한되지 않는"과 같이 해석되어야 한다. 또한, 본 명세서에 제공된 제목은 편의를 위한 것일 뿐, 청구된 발명의 범위 또는 의미를 설명하지 않는다.

[0014] 본 명세서 전반에 걸쳐 "일 실시양태" 또는 "실시양태"의 언급은 당해 실시양태와 관련하여 기재된 특정 특징부, 구조 또는 특성이 적어도 하나의 실시양태에 포함됨을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전반에 걸쳐 다양한 위치에서 구 "일 실시양태에서" 또는 "실시양태에서"의 출현이 모두 필수적으로 동일한 실시양태를 지칭하지는 않는다. 또한, 특정 특징부, 구조 또는 특성은 하나 이상의 실시양태에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다. 또한, 본 명세서 및 첨부된 청구범위에서 사용된 바와 같이, 단수 형태 "a", "an" 및 "the"는 문맥상 명확하게 달리 지시하지 않는 한 복수의 지시대상을 포함한다. 용어 "또는"은 문맥상 명확하게 달리 지시하지 않는 한 "및/또는"을 포함하는 의미로 일반적으로 채용됨이 또한 주목되어야 한다.

[0015] A. 다공성 스캐폴드 재료

[0016] 본 발명의 실시양태를 위해, 그 안으로 규소가 함침되는 다공성 스캐폴드가 사용될 수 있다. 이와 관련하여, 다공성 스캐폴드는 다양한 재료를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서 다공성 스캐폴드 재료는 주로 탄소, 예를 들어, 난흑연화성(hard) 탄소를 포함한다. 탄소의 다른 동소체, 예를 들어, 흑연, 비정질 탄소, 다이아몬드, C60, 탄소 나노튜브(예: 단일 및/또는 다중-벽), 그래핀 및/또는 탄소 섬유도 다른 실시양태에서 고찰된다. 탄소 재료 내로의 기공 도입은 각종 수단에 의해 달성될 수 있다. 예를 들어, 탄소 재료 내의 기공은 중합체 전구체 및/또는 상기 다공성 탄소 재료를 생성하기 위한 처리 조건의 조절에 의해 달성될 수 있으며, 후속 섹션에서 구체적으로 기재된다.

[0017] 다른 실시양태에서, 다공성 스캐폴드는 중합체 재료를 포함한다. 이를 위하여, 무기 중합체, 유기 중합체, 및 부가 중합체를 포함하지만 이로 제한되지 않는 매우 다양한 중합체가 유용성을 갖는 다양한 실시양태에서 고찰된다. 이와 관련하여 무기 중합체의 예는 규소-규소의 동종사슬 중합체, 예컨대 폴리실란, 탄화규소, 폴리게르만, 및 폴리스타난을 포함하나 이로 제한되지 않는다. 무기 중합체의 추가 예는 이종사슬 중합체, 예컨대 폴리보라질렌, 폴리실록산, 예컨대 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리메틸하이드로실록산(PMHS) 및 폴리디페닐실록산, 폴리실라잔, 예컨대 퍼하이드리도폴리실라잔(PHPS), 폴리포스파젠 및 폴리(디클로로포스파젠), 폴리포스페이트, 폴리티아질, 및 폴리설파이드를 포함하나 이로 제한되지 않는다. 유기 중합체의 예는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 폴리프로필렌(PP), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리스티렌(PS), 나일론, 나일론 6, 나일론 6,6, 테플론(폴리테트라플루오로에틸렌), 열가소성 폴리우레탄(TPU), 폴리우레아, 폴리(락티드), 폴리(글리콜리드) 및 이의 조합, 페놀계 수지, 폴리아미드, 폴리아라미드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리클로로프렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아닐린, 폴리이미드, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리스티렌 셀포네이트(PDOT:PSS), 및 당업계에 공지된 다른 것을 포함하나 이로 제한되지 않는다. 유기 중합체는 합성이거나 천연 유래의 것일 수 있다. 일부 실시양태에서, 중합체는 폴리사카라이드, 예컨대 전분, 셀룰로스, 셀로비오스, 아밀로스, 아밀펙틴, 아라비아검, 리그닌 등이다. 일부 실시양태에서, 폴리사카라이드는 단당 또는 올리고당, 예컨대 프락토스, 글루코스, 수크로스, 말토스, 라피노스 등의 캐러멜화로부터 유래된다.

[0018] 소정의 실시양태에서, 다공성 스캐폴드 중합체 재료는 배위 중합체를 포함한다. 이와 관련하여 배위 중합체는 금속 유기 골격체(MOF)를 포함하지만 이로 제한되지 않는다. MOF의 생산 기술 뿐만 아니라 MOF의 예시적인 종은 당업계에 공지되고 기재되어 있다(문헌["The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, Hiroyasu Furukawa et al. Science 341, (2013); DOI: 10.1126/science.1230444]). 이와 관련하여 MOF의 예는 Basolite™ 재료 및 제올라이트계 이미다졸레이트 골격체(ZIF)를 포함하지만 이로 제한되지 않는다.

[0019] 다공성 기질을 제공하는 잠재력과 함께 고찰되는 수없이 다양한 중합체에 수반하여, 다양한 처리 접근법도 상기 기공을 달성하기 위한 다양한 실시양태에서 고찰된다. 이와 관련하여, 당업계에 공지된 바와 같이, 다양한 재료 내로 기공을 부여하기 위한 일반적 방법은 무수히 많으며, 에멀전화, 마이셀 생성, 기화, 용해 후 용매 제거(예를 들어, 동결건조), 축방향 압축(axial compaction) 및 소결, 중력 소결, 분말 롤링 및 소결, 등압 압축 및 소결, 금속 스프레이, 금속 코팅 및 소결, 금속 사출 성형 및 소결 등을 포함하지만 이로 확실히 제한되지는 않는다. 다공성 겔, 예컨대 냉동 건조된 겔, 에어로겔 등의 생성을 포함하여, 다공성 중합체성 재료를 생성하기 위한 다른 접근법도 고찰된다.

[0020] 소정의 실시양태에서, 다공성 스캐폴드 재료는 다공성 세라믹 재료를 포함한다. 소정의 실시양태에서, 다공성 스캐폴드 재료는 다공성 세라믹 폼을 포함한다. 이와 관련하여, 세라믹 재료 내로 기공을 부여하기 위한 일반적 방법은 당업계에 공지된 바와 같이 다양하며, 이는 다공성의 생성을 포함하지만 확실히 이로 제한되지는

않는다. 이와 관련하여, 다공성 세라믹을 포함하기에 적합한 일반적 방법 및 재료는 다공성 산화알루미늄, 다공성 지르코니아 강화 알루미늄, 다공성 부분적 안정화 지르코니아, 다공성 알루미늄, 다공성 소결된 탄화규소, 소결된 질화규소, 다공성 근청석, 다공성 산화지르코늄, 점토-결합 탄화규소 등을 포함하지만 이로 제한되지 않는다.

[0021] 소정의 실시양태에서, 다공성 스캐폴드는 다공성 실리카 또는 다른 산소 함유 규소 재료를 포함한다. 졸 겔을 포함하는 규소 겔, 및 다른 다공성 실리카 재료의 생성은 당업계에 공지되어 있다.

[0022] 소정의 실시양태에서, 다공성 재료는 다공성 금속을 포함한다. 이와 관련하여 적합한 금속은, 당업계에 공지되어 있는 바와 같이, 다공성 알루미늄, 다공성 강철, 다공성 니켈, 다공성 인콘셀(Inconcel), 다공성 하스텔로이(Hasteloy), 다공성 티타늄, 다공성 구리, 다공성 황동, 다공성 금, 다공성 은, 다공성 게르마늄, 및 다른 다공성 구조로 형성될 수 있는 금속을 포함하지만 이로 제한되지 않는다. 일부 실시양태에서, 다공성 스캐폴드 재료는 다공성 금속 폼을 포함한다. 동일한 것과 관련된 제조를 위한 금속의 유형 및 방법은 당업계에 공지되어 있다. 이러한 방법은 캐스팅(발포, 침투, 및 로스트-폼 캐스팅 포함), 침착(화학적 및 물리적), 기체-공용 형성, 및 분말 야금 기술(예컨대 분말 소결, 발포제 존재하의 압축, 및 섬유 야금 기술)을 포함하지만 이로 제한되지 않는다.

[0023] B. 다공성 탄소 스캐폴드

[0024] 중합체 전구체로부터 다공성 탄소 재료를 제조하는 방법은 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 탄소 재료의 제조 방법이 문헌[미국 특허 제7,723,262호, 제8,293,818호, 제8,404,384호, 제8,654,507호, 제8,916,296호, 제9,269,502호, 제10,590,277호, 및 미국 특허 출원 제16/745,197호, 그 전체 내용이 모든 목적을 위해 원용에 의해 본 명세서에 포함됨]에 기재되어 있다.

[0025] 이에 따라, 일 실시양태에서, 본 발명은 상기 기재된 임의의 탄소 재료 또는 중합체 겔을 제조하는 방법을 제공한다. 탄소 재료는 단일 전구체, 예를 들어, 사카라이드 재료, 예컨대 수크로스, 프락토스, 글루코스, 텍스트린, 말토텍스트린, 전분, 아밀로펙틴, 아밀로스, 리그닌, 아라비아검, 및 기타 당업계에 공지된 사카라이드, 및 이의 조합의 열분해를 통해 합성될 수 있다. 대안적으로, 탄소 재료는 적합한 용매, 예컨대 물, 에탄올, 메탄올, 및 당업계에 공지된 다른 용매, 및 이의 조합 중에서 가교결합제, 예컨대 포름알데히드, 헥사메틸렌테트라민, 푸르푸랄, 및 당업계에 공지된 다른 가교결합제, 및 이의 조합과 함께, 예를 들어, 중합체 전구체, 예컨대 페놀, 레소르시놀, 비스페놀 A, 우레아, 멜라민, 및 당업계에 공지된 기타 적합한 화합물, 및 이의 조합을 사용하여 졸-겔 방법을 사용하여 형성된 복합 수지의 열분해를 통해 합성될 수 있다. 수지는 산성 또는 염기성일 수 있으며, 촉매를 함유할 수 있다. 촉매는 휘발성 또는 비-휘발성일 수 있다. 열분해 온도 및 지속 시간은 당업계에 공지된 바와 같이 변화할 수 있다.

[0026] 일부 실시양태에서, 방법은 단량체 전구체(들) 및 가교결합제, 2 가지 기존 중합체 및 가교결합제 또는 단일 중합체 및 가교결합제를 포함하는 졸 겔 공정, 촉합 공정 또는 가교결합 공정에 의한 중합체 겔의 제조에 이어서 중합체 겔의 열분해를 포함한다. 중합체 겔은 건조된 후(예: 냉동 건조) 열분해될 수 있으나; 건조가 필수적으로 요구되지는 않는다.

[0027] 중합 반응이 필요한 탄소 골격을 갖는 수지/중합체를 생산한다면, 목표 탄소 특성은 다양한 중합체 화학으로부터 유래할 수 있다. 상이한 중합체 패밀리는 노볼락, 레졸, 아크릴레이트, 스티레닉, 우레탄, 고무(네오프렌, 스티렌-부타디엔 등), 나일론 등을 포함한다. 임의의 이들 중합체 수지의 제조는 중합 및 가교결합 공정 중 어느 하나에 대해 졸 겔, 에멀전/현탁, 고체 상태, 용액 상태, 용융물 상태 등을 포함하는 다수의 상이한 공정을 통해 일어날 수 있다.

[0028] 일부 실시양태에서 전기화학 개질제가 중합체로서 재료 내로 혼입된다. 예를 들어, 유기 또는 탄소 함유 중합체, 예를 들어 RF가 중합체와 공중합되며, 이는 전기화학 개질제를 함유한다. 일 실시양태에서, 전기화학 개질제-함유 중합체는 규소를 함유한다. 일 실시양태에서 중합체는 테트라에틸오르토실리안(TEOS)이다. 일 실시양태에서, TEOS 용액이 중합 전에 또는 중에 RF 용액에 첨가된다. 다른 실시양태에서 중합체는 유기 측기를 갖는 폴리실란이다. 일부 경우에 이들 측기는 메틸기이고, 다른 경우에 이들 기는 페닐기이며, 다른 경우에 측쇄는 페닐, 피롤, 아세테이트, 비닐, 실록산 단편을 포함한다. 일부 경우에 측쇄는 14족 원소(규소, 게르마늄, 주석 또는 납)를 포함한다. 다른 경우에 측쇄는 13족 원소(붕소, 알루미늄, 붕소, 갈륨, 인듐)를 포함한다. 다른 경우에 측쇄는 15족 원소(질소, 인, 비소)를 포함한다. 다른 경우에 측쇄는 16족 원소(산소, 황, 셀레늄)를 포함한다.

- [0029] 다른 실시양태에서 전기화학 개질체는 실물을 포함한다. 일부 경우에 이는 페놀-실물 또는 실라플루오렌이다. 다른 경우에 이는 폴리-실물 또는 폴리-실라플루오렌이다. 일부 경우에 규소는 게르마늄(게르몰 또는 게르마플루오렌), 주석(스탄놀 또는 스타나플루오렌) 질소(카르바졸) 또는 인(포스폴, 포스파플루오렌)으로 대체된다. 모든 경우에서, 이종원자 함유 재료는 소분자, 올리고머 또는 중합체일 수 있다. 인 원자는 또한 산소에 결합될 수 있거나, 결합되지 않을 수 있다.
- [0030] 일부 실시양태에서, 반응물은 인을 포함한다. 소정의 다른 실시양태에서, 인은 인산 형태이다. 소정의 다른 실시양태에서, 인은 혐의 형태일 수 있으며, 여기서 혐의 음이온은 하나 이상의 포스페이트, 포스파이트, 포스피드, 하이드로젠 포스페이트, 디하이드로젠 포스페이트, 헥사플루오로포스페이트, 하이포포스파이트, 폴리포스페이트, 또는 피로포스페이트 이온, 또는 이의 조합을 포함한다. 소정의 다른 실시양태에서, 인은 혐의 형태일 수 있으며, 여기서 혐의 양이온은 하나 이상의 포스포늄 이온을 포함한다. 임의의 상기 실시양태를 위한 비-포스페이트 함유 음이온 또는 양이온 쌍은 당업계에 공지되고 기재된 것들에 대해 선택될 수 있다. 이와 관련하여, 포스페이트-함유 음이온과 쌍을 형성하는 예시적인 양이온은 암모늄, 테트라에틸암모늄, 및 테트라메틸암모늄 이온을 포함하나 이로 제한되지 않는다. 이와 관련하여, 포스페이트-함유 양이온과 쌍을 형성하는 예시적인 음이온은 카르보네이트, 디카르보네이트, 및 아세테이트 이온을 포함하나 이로 제한되지 않는다.
- [0031] 일부 실시양태에서, 촉매는 혐기성 휘발성 촉매를 포함한다. 예를 들어, 일 실시양태에서, 혐기성 휘발성 촉매는 탄산암모늄, 중탄산암모늄, 아세트산암모늄, 수산화암모늄, 또는 이의 조합을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 혐기성 휘발성 촉매는 탄산암모늄이다. 다른 추가 실시양태에서, 혐기성 휘발성 촉매는 아세트산암모늄이다.
- [0032] 또 다른 실시양태에서, 방법은 산을 혼합하는 단계를 포함한다. 소정의 실시양태에서, 산은 실내 온도 및 압력에서 고체이다. 일부 실시양태에서, 산은 실내 온도 및 압력에서 액체이다. 일부 실시양태에서, 산은 하나 이상의 다른 중합체 전구체의 용해를 제공하지 않는 실내 온도 및 압력에서 액체이다.
- [0033] 산은 중합 공정에 적합한 임의의 다수의 산으로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서 산은 아세트산이고, 다른 실시양태에서 산은 옥살산이다. 추가의 실시양태에서, 산은 99:1, 90:10, 75:25, 50:50, 25:75, 20:80, 10:90 또는 1:90의 산 대 용매의 비로 제1 또는 제2 용매와 혼합된다. 다른 실시양태에서, 산은 아세트산이고 제1 또는 제2 용매는 물이다. 다른 실시양태에서, 산성은 고체 산을 첨가함으로써 제공된다.
- [0034] 최종 생성물의 특성을 변경하기 위해 혼합물 중의 산의 총 함량을 변화시킬 수 있다. 일부 실시양태에서, 산은 혼합물의 약 1 중량% 내지 약 50 중량%로 존재한다. 다른 실시양태에서, 산은 약 5% 내지 약 25%로 존재한다. 다른 실시양태에서, 산은 약 10% 내지 약 20%, 예를 들어, 약 10%, 약 15% 또는 약 20%로 존재한다.
- [0035] 소정의 실시양태에서, 중합체 전구체 구성요소를 함께 블렌딩한 후, 이어서 중합을 달성하기에 충분한 온도에서 충분한 시간 동안 유지시킨다. 하나 이상의 중합체 전구체 구성요소는 약 20 mm 미만, 예를 들어, 10 mm 미만, 예를 들어, 7 mm 미만, 예를 들어, 5 mm 미만, 예를 들어, 2 mm 미만, 예를 들어, 1 mm 미만, 예를 들어, 100 마이크로미터 미만, 예를 들어, 10 마이크로미터 미만의 입자 크기를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 중합체 전구체 구성요소의 입자 크기는 블렌딩 공정 중에 감소된다.
- [0036] 용매 부재하의 하나 이상의 중합체 전구체 구성요소의 블렌딩은 처리 조건(예: 온도)을 제어하면서 고체 입자를 혼합 또는 블렌딩하기 위한 당업계에 기재된 방법, 예를 들어, 볼 밀링, 제트 밀링, 프리치(Fritsch) 밀링, 유성 혼합, 및 다른 혼합 방법론에 의해 달성될 수 있다. 혼합 또는 블렌딩 공정은 반응 온도에서의 인큐베이션 이전, 도중, 및/또는 이후(또는 이의 조합)에 달성될 수 있다.
- [0037] 반응 파라미터는 하나 이상의 중합체 전구체가 서로 반응하여 중합체를 형성하는데 충분한 시간 동안 충분한 온도에서 블렌딩된 혼합물을 에이징하는 것을 포함한다. 이와 관련하여, 적합한 에이징 온도는 약 실온 내지 하나 이상의 중합체 전구체의 용점 또는 그 부근의 온도 범위이다. 일부 실시양태에서, 적합한 에이징 온도는 약 실온 내지 하나 이상의 중합체 전구체의 유리 전이 온도 또는 그 부근의 온도 범위이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 용매 무함유 혼합물은 약 20 °C 내지 약 600 °C, 예를 들어, 약 20 °C 내지 약 500 °C, 예를 들어, 약 20 °C 내지 약 400 °C, 예를 들어, 약 20 °C 내지 약 300 °C, 예를 들어, 약 20 °C 내지 약 200 °C의 온도에서 에이징된다. 소정의 실시양태에서, 용매 무함유 혼합물은 약 50 내지 약 250 °C의 온도에서 에이징된다.
- [0038] 반응 처리 기간은 일반적으로 중합체 전구체가 반응하여 중합체를 형성하는 데 충분하며, 예를 들어, 혼합물은 목적하는 결과에 따라 1 시간 내지 48 시간, 또는 그 초과 또는 그 미만의 어느 시점에서든 에이징될 수 있다. 전형적인 실시양태는 약 2 시간 내지 약 48 시간 범위의 기간 동안 에이징하는 것을 포함하고, 예를 들어, 일부

실시양태에서, 에이징은 약 12 시간을 포함하며, 다른 실시양태에서, 에이징은 약 4-8 시간(예: 약 6 시간)을 포함한다.

- [0039] 소정의 실시양태에서, 전기화학 개질제는 상기 기재된 중합 공정 중에 혼입된다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 금속 입자, 금속 페이스트, 금속 염, 금속 산화물 또는 용융된 금속 형태의 전기화학 개질제가 혼합물 내로 용해되거나 현탁될 수 있으며, 상기 혼합물로부터 겔 수지가 생성된다.
- [0040] 복합체를 생성하기 위한 예시적인 전기화학 개질제는 하나 또는 하나 초과와 화학적 분류로 나뉠 수 있다. 일부 실시양태에서, 전기화학 개질제는 리튬염, 예를 들어, 불화리튬, 염화리튬, 탄산리튬, 수산화리튬, 리튬 벤조에이트, 브롬화리튬, 리튬 포르메이트, 리튬 헥사플루오로포스페이트, 리튬 요오데이트, 요오드화리튬, 리튬 퍼클로레이트, 인산리튬, 황산리튬, 리튬 테트라보레이트, 리튬 테트라플루오로보레이트, 및 이의 조합이나 이로 제한되지 않는다.
- [0041] 소정의 실시양태에서, 전기화학 개질제는 금속을 포함하고, 예시적인 종은 알루미늄 이소프로폭시드, 아세트산 망간, 아세트산니켈, 아세트산철, 염화주석, 염화구소, 및 이의 조합을 포함하나 이로 제한되지 않는다. 소정의 실시양태에서, 전기화학 개질제는 인산 화합물이며, 피트산, 인산, 암모늄디하이드로겐포스페이트, 및 이의 조합을 포함하나 이로 제한되지 않는다. 소정의 실시양태에서, 전기화학 개질제는 규소를 포함하고, 예시적인 종은 규소 분말, 규소 나노튜브, 다결정질 규소, 나노결정질 규소, 비정질 규소, 다공성 규소, 나노 크기 규소, 나노-특징화된 규소, 나노-크기 및 나노-특징화된 규소, 실리신, 및 블랙 규소, 및 이의 조합을 포함하나 이로 제한되지 않는다.
- [0042] 전기화학 개질제는 잠재적(또는 제 2) 중합체 관능기와 물리적 혼합 또는 화학적 반응을 통해 각종 중합체 시스템과 조합될 수 있다. 잠재적 중합체 관능기의 예는 에폭시드 기, 불포화(이중 및 삼중 결합), 산 기, 알코올 기, 아민 기, 염기성 기를 포함하나 이로 제한되지 않는다. 잠재적 관능기와 가교결합은 이중원자(예: 황을 이용한 가황, 인산과의 산/염기/개환 반응), (상기 기술된) 유기 산 또는 염기와 반응, (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ag, Au를 포함하나 이로 제한되지 않는) 전이 금속에의 배위, 개환 또는 폐환 반응(로탁산, 스피로 화합물 등)을 통해 이루어질 수 있다.
- [0043] 전기화학 개질제는 또한 물리적 블렌딩을 통해 중합체 시스템에 첨가될 수 있다. 물리적 블렌딩은 중합체 및/또는 공중합체의 용융 블렌딩, 별개 입자의 포접, 전기화학 개질제의 화학 기상 침착 및 전기화학 개질제 및 주요 중합체 재료의 공동 침전을 포함할 수 있지만 이로 제한되지 않는다.
- [0044] 일부 경우에 전기화학 개질제는 금속 염 고체, 용액, 또는 현탁액을 통해 첨가될 수 있다. 금속 염 고체, 용액 또는 현탁액은 금속 염의 용해도를 개선하기 위한 산 및/또는 알코올을 포함할 수 있다. 또 다른 변형에서, 중합체 겔(임의의 건조 단계 이전 또는 이후)은 전기화학 개질제를 포함하는 페이스트와 접촉된다. 또 다른 변형에서, 중합체 겔(임의의 건조 단계 이전 또는 이후)은 목적하는 전기화학 개질제를 포함하는 금속 또는 산화금속 졸과 접촉된다.
- [0045] 상기 예시된 전기화학 개질제 이외에도, 복합체는 하나 이상의 추가 형태(즉, 동소체)의 탄소를 포함할 수 있다. 이와 관련하여, 탄소의 상이한 동소체, 예컨대, 흑연, 비정질 탄소, 전도성 탄소, 카본 블랙, 다이아몬드, C60, 탄소 나노튜브(예: 단일벽 및/또는 다중-벽), 그래핀 및/또는 탄소 섬유를 복합체 내로 포접하는 것이 복합체의 전기화학적 특성을 최적화하는 데 효과적인 것으로 밝혀졌다. 탄소의 다양한 동소체를 본원에 기재된 제조 공정의 임의의 단계 중에, 예를 들어, 용해 단계 중에, 겔화 단계 중에, 경화 단계 중에, 열분해 단계 중에, 밀링 단계 중에, 또는 밀링 이후에 탄소 재료 내로 혼입할 수 있다. 일부 실시양태에서, 본원에 더욱 상세하게 기재된 바와 같이, 중합체 겔의 중합 이전에 또는 중합 중에 제2 탄소 형태를 첨가함에 의해 제2 탄소 형태를 복합체 내로 혼입한다. 이어서, 제2 탄소 형태를 함유하는 중합된 중합체 겔을 본원에 기재된 일반적인 기술에 따라 처리하여 탄소의 제2 동소체를 함유하는 탄소 재료를 수득한다.
- [0046] 바람직한 실시양태에서, 탄소는 처리에 필요한 용매가 거의 없거나 없는(용매 무함유) 전구체로부터 생성된다. 중합체 전구체가 다른 중합체 전구체와 또는 제2 중합체 전구체와 반응하여 중합체를 형성할 수 있다면, 저 용매 또는 본질적으로 용매 무함유 반응 혼합물에서 사용하기에 적합한 중합체 전구체 구조는 특별히 제한되지 않는다. 중합체 전구체는 아민-함유 화합물, 알코올-함유 화합물 및 카르보닐-함유 화합물을 포함하고, 예를 들어, 일부 실시양태에서 중합체 전구체는 알코올, 페놀, 폴리알코올, 당, 알킬 아민, 방향족 아민, 알데히드, 케톤, 카르복실산, 에스테르, 우레아, 산 할라이드 및 이소시아네이트 중에서 선택된다.
- [0047] 저 용매 또는 본질적으로 용매 무함유 반응 혼합물을 채용하는 일 실시양태에서, 방법은 제1 및 제2 중합체 전

구체의 사용을 포함하고, 일부 실시양태에서 제1 또는 제2 중합체 전구체는 카르보닐 함유 화합물이며, 제1 또는 제2 중합체 전구체 중 나머지 하나는 알코올 함유 화합물이다. 일부 실시양태에서, 제1 중합체 전구체는 페놀계 화합물이고, 제2 중합체 전구체는 알데히드 화합물(예: 포름알데히드)이다. 방법의 일 실시양태에서, 페놀계 화합물은 페놀, 레조르시놀, 카테콜, 하이드로퀴논, 플로로글루시놀, 또는 이의 조합이고; 알데히드 화합물은 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부티르알데히드, 벤즈알데히드, 신남알데히드, 또는 이의 조합이다. 추가의 실시양태에서, 페놀계 화합물은 레조르시놀, 페놀 또는 이의 조합이고, 알데히드 화합물은 포름알데히드이다. 추가의 실시양태에서, 페놀계 화합물은 레조르시놀이고, 알데히드 화합물은 포름알데히드이다. 일부 실시양태에서, 중합체 전구체는 알코올 및 카르보닐 화합물(예: 레조르시놀 및 알데히드)이고, 이들은 각각 약 0.5:1.0의 비로 존재한다.

[0048] 본원에 개시된 바와 같이, 저 용매 또는 본질적으로 용매 무함유 반응 혼합물에 적합한 중합체 전구체 재료는 (a) 알코올, 페놀계 화합물, 및 다른 모노- 또는 폴리하이드록시 화합물 및 (b) 알데히드, 케톤, 및 이의 조합을 포함한다. 이와 관련하여, 대표적인 알코올은 직쇄 및 분지형, 포화 및 불포화 알코올을 포함한다. 적합한 페놀계 화합물은 폴리하이드록시 벤젠, 예컨대, 디하이드록시 또는 트리하이드록시 벤젠을 포함한다. 대표적인 폴리하이드록시 벤젠은 레조르시놀(즉, 1,3-디하이드록시 벤젠), 카테콜, 하이드로퀴논, 및 플로로글루시놀을 포함한다. 이와 관련하여 다른 적합한 화합물은 비스페놀, 예를 들어, 비스페놀 A이다. 2 가지 이상의 폴리하이드록시 벤젠의 혼합물 또한 사용될 수 있다. 페놀(모노하이드록시 벤젠) 또한 사용될 수 있다. 대표적인 폴리하이드록시 화합물은 당, 예컨대, 글루코스, 수크로스, 프락토스, 키틴 및 다른 폴리올, 예컨대 만니톨을 포함한다. 이와 관련하여, 알데히드는 직쇄 포화 알데히드, 예컨대, 메탄알(포름알데히드), 에탄알(아세트알데히드), 프로판알(프로피온알데히드), 부탄알(부티르알데히드) 등; 직쇄 불포화 알데히드, 예컨대, 에텐 및 다른 케텐, 2-프로펜알(아크릴알데히드), 2-부텐알(크로톤알데히드), 3 부텐알 등; 분지형 포화 및 불포화 알데히드; 및 방향족-유형 알데히드, 예컨대, 벤즈알데히드, 살리실알데히드, 하이드로신남알데히드 등을 포함한다. 적합한 케톤은 직쇄 포화 케톤, 예컨대 프로판온 및 2 부탄온 등; 직쇄 불포화 케톤, 예컨대 프로펜온, 2 부텐온, 및 3 부텐온(메틸 비닐 케톤) 등; 분지형 포화 및 불포화 케톤; 및 방향족-유형 케톤, 예컨대 메틸 벤질 케톤(페닐아세톤), 에틸 벤질 케톤 등을 포함한다. 중합체 전구체 재료는 또한 상기 기재된 전구체의 조합일 수 있다.

[0049] 일부 실시양태에서, 저 용매 또는 본질적으로 용매 무함유 반응 혼합물 중의 일 중합체 전구체는 알코올-함유 중이며 다른 중합체 전구체는 카르보닐-함유 중이다. 카르보닐 함유 중(예: 알데히드, 케톤 또는 이의 조합)과 반응하는 알코올-함유 중(예: 알코올, 페놀계 화합물 및 모노- 또는 폴리-하이드록시 화합물 또는 이의 조합)의 상대적인 양은 실질적으로 변화할 수 있다. 일부 실시양태에서, 알데히드 중에 대한 알코올-함유 중의 비는 알코올-함유 중 중의 반응성 알코올기의 총 몰수가 알데히드 중 중의 반응성 카르보닐기의 총 몰수와 대략 동일하도록 선택된다. 유사하게, 케톤 중에 대한 알코올-함유 중의 비는 알코올 함유 중 중의 반응성 알코올기의 총 몰수가 케톤 중 중의 반응성 카르보닐기의 총 몰수와 대략 동일하도록 선택될 수 있다. 카르보닐-함유 종이 알데히드 중 및 케톤 중의 조합을 포함할 때, 일반적인 동일한 1:1 몰비가 딱 맞는다.

[0050] 다른 실시양태에서, 저 용매 또는 본질적으로 용매 무함유 반응 혼합물 중의 중합체 전구체는 우레아 또는 아민 함유 화합물이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 중합체 전구체는 우레아, 멜라민, 핵사메틸렌테트라민(HMT) 또는 이의 조합이다. 다른 실시양태는 이소시아네이트 또는 다른 활성화 카르보닐 화합물, 예컨대 산 할라이드 등 중에서 선택된 중합체 전구체를 포함한다.

[0051] 개시된 방법의 일부 실시양태는 전기화학 개질제를 포함하는, 저 용매 또는 용매-무함유 중합체 겔(및 탄소 재료)의 제조를 포함한다. 이러한 전기화학 개질제는 질소, 규소, 및 황을 포함하나 이로 제한되지 않는다. 다른 실시양태에서, 전기화학 개질제는 불소, 철, 주석, 규소, 니켈, 알루미늄, 아연, 또는 망간을 포함한다. 전기화학 개질제는 제조 과정 중의 임의 단계에서 포함될 수 있다. 예를 들어, 일부에서, 전기화학 개질제는 혼합물, 중합체 상 또는 연속 상과 혼합된다.

[0052] 용매 부재하의 하나 이상의 중합체 전구체 구성요소의 블렌딩은 처리 조건(예: 온도)을 제어하면서, 당업계에 기재된 방법, 예를 들어, 볼 밀링, 제트 밀링, 프리치 밀링, 유성 혼합, 및 고체 입자를 혼합하거나 블렌딩하기 위한 다른 혼합 방법론에 의해 달성될 수 있다. 혼합 또는 블렌딩 공정은 반응 온도에서의 인큐베이션 이전, 동안 및/또는 이후(또는 이의 조합)에 달성될 수 있다.

[0053] 반응 파라미터는 하나 이상의 중합체 전구체가 서로 반응하여 중합체를 형성하는데 충분한 시간 동안 충분한 온도에서 블렌딩된 혼합물을 에이징하는 것을 포함한다. 이와 관련하여, 적합한 에이징 온도는 약 실온 내지 하나

이상의 중합체 전구체의 용점 또는 그 부근의 온도 범위이다. 일부 실시양태에서, 적합한 에이징 온도는 약 실온 내지 하나 이상의 중합체 전구체의 유리 전이 온도 또는 그 부근의 온도 범위이다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 용매 무함유 혼합물은 약 20 °C 내지 약 600 °C, 예를 들어, 약 20 °C 내지 약 500 °C, 예를 들어, 약 20 °C 내지 약 400 °C, 예를 들어, 약 20 °C 내지 약 300 °C, 예를 들어, 약 20 °C 내지 약 200 °C의 온도에서 에이징된다. 소정의 실시양태에서, 용매 무함유 혼합물은 약 50 내지 약 250 °C의 온도에서 에이징된다.

[0054] 다공성 탄소 재료는 상기 기재한 바와 같이 전구체 재료로부터 생성된 중합체의 열분해를 통해 달성될 수 있다. 일부 실시양태에서, 다공성 탄소 재료는 단일 공정 단계 또는 순차적인 공정 단계에서 열분해, 물리적 또는 화학적 활성화, 또는 이의 조합에 의해 생성된 비정질 활성탄을 포함한다.

[0055] 열분해 온도 및 지속 시간은 변화할 수 있고, 예를 들어, 지속 시간은 1 min 내지 10 min, 10 min 내지 30 min, 30 min 내지 1 시간, 1 시간 내지 2 시간, 2 시간 내지 4 시간, 4 시간 내지 24 h로 변화할 수 있다. 온도는 변화할 수 있고, 예를 들어, 열분해 온도는 200 내지 300 C, 250 내지 350 C, 350 C 내지 450 C, 450 C 내지 550 C, 540 C 내지 650 C, 650 C 내지 750 C, 750 C 내지 850 C, 850 C 내지 950 C, 950 C 내지 1050 C, 1050 C 내지 1150 C, 1150 C 내지 1250 C로 변화할 수 있다. 열분해는 불활성 기체, 예를 들어, 질소 또는 아르곤 중에서 달성될 수 있다.

[0056] 일부 실시양태에서, 대체 기체가 추가로 탄소 활성화를 달성하기 위해 사용된다. 소정의 실시양태에서, 열분해 및 활성화가 조합된다. 탄소 활성화를 달성하기에 적합한 기체는 이산화탄소, 일산화탄소, 물(증기), 공기, 산소, 및 이의 추가 조합을 포함하나 이로 제한되지 않는다. 활성화 온도 및 지속 시간은 변화할 수 있고, 예를 들어, 지속 시간은 1 min 내지 10 min, 10 min 내지 30 min, 30 min 내지 1 시간, 1 시간 내지 2 시간, 2 시간 내지 4 시간, 4 시간 내지 24 h로 변화할 수 있다. 온도는 변화할 수 있고, 예를 들어, 열분해 온도는 200 내지 300 C, 250 내지 350 C, 350 C 내지 450 C, 450 C 내지 550 C, 540 C 내지 650 C, 650 C 내지 750 C, 750 C 내지 850 C, 850 C 내지 950 C, 950 C 내지 1050 C, 1050 C 내지 1150 C, 1150 C 내지 1250 C로 변화할 수 있다.

[0057] 열분해 이전, 및/또는 열분해 이후, 및/또는 활성화 이후에 탄소의 입자 크기를 감소시킬 수 있다. 입자 크기 감소는 당업계에 공지된 각종 기술에 의해, 예를 들어, 공기, 질소, 아르곤, 헬륨, 초임계 증기, 및 당업계에 공지된 다른 기체를 비롯한 다양한 기체 존재하의 제트 밀링에 의해 달성될 수 있다. 다른 입자 크기 감소 방법, 예컨대 연마, 볼 밀링, 제트 밀링, 물 제트 밀링, 및 당업계에 공지된 다른 접근법 또한 고찰된다.

[0058] 다공성 탄소 스캐폴드는 입자 형태일 수 있다. 입자 크기 및 입자 크기 분포는 당업계에 공지된 각종 기술에 의해 측정될 수 있으며, 부피 분율을 기준으로 하여 기재될 수 있다. 이와 관련하여, 탄소 스캐폴드의 $D_{v,50}$ 은 10 nm 내지 10 mm, 예를 들어, 100 nm 내지 1 mm, 예를 들어, 1 um 내지 100 um, 예를 들어, 2 um 내지 50 um, 예를 들어, 3 um 내지 30 um, 예를 들어, 4 um 내지 20 um, 예를 들어, 5 um 내지 10 um일 수 있다. 소정의 실시양태에서, $D_{v,50}$ 은 1 mm 미만, 예를 들어, 100 um 미만, 예를 들어, 50 um 미만, 예를 들어, 30 um 미만, 예를 들어, 20 um 미만, 예를 들어, 10 um 미만, 예를 들어, 8 um 미만, 예를 들어, 5 um 미만, 예를 들어, 3 um 미만, 예를 들어, 1 um 미만이다. 소정의 실시양태에서, $D_{v,100}$ 은 1 mm 미만, 예를 들어, 100 um 미만, 예를 들어, 50 um 미만, 예를 들어, 30 um 미만, 예를 들어, 20 um 미만, 예를 들어, 10 um 미만, 예를 들어, 8 um 미만, 예를 들어, 5 um 미만, 예를 들어, 3 um 미만, 예를 들어, 1 um 미만이다. 소정의 실시양태에서, $D_{v,99}$ 은 1 mm 미만, 예를 들어, 100 um 미만, 예를 들어, 50 um 미만, 예를 들어, 30 um 미만, 예를 들어, 20 um 미만, 예를 들어, 10 um 미만, 예를 들어, 8 um 미만, 예를 들어, 5 um 미만, 예를 들어, 3 um 미만, 예를 들어, 1 um 미만이다. 소정의 실시양태에서, $D_{v,90}$ 은 1 mm 미만, 예를 들어, 100 um 미만, 예를 들어, 50 um 미만, 예를 들어, 30 um 미만, 예를 들어, 20 um 미만, 예를 들어, 10 um 미만, 예를 들어, 8 um 미만, 예를 들어, 5 um 미만, 예를 들어, 3 um 미만, 예를 들어, 1 um 미만이다. 소정의 실시양태에서, $D_{v,0}$ 은 10 nm 초과, 예를 들어, 100 nm 초과, 예를 들어, 500 nm 초과, 예를 들어, 1 um 초과, 예를 들어, 2 um 초과, 예를 들어, 5 um 초과, 예를 들어, 10 um 초과이다. 소정의 실시양태에서, $D_{v,1}$ 은 10 nm 초과, 예를 들어, 100 nm 초과, 예를 들어, 500 nm 초과, 예를 들어, 1 um 초과, 예를 들어, 2 um 초과, 예를 들어, 5 um 초과, 예를 들어, 10 um 초과이다. 소정의 실시양태에서, $D_{v,10}$ 은 10 nm 초과, 예를 들어, 100 nm 초과, 예를 들어, 500 nm 초과, 예를 들어, 1 um 초과, 예를 들어, 2 um 초과, 예를 들어, 5 um 초과, 예를 들어, 10 um 초과이다.

[0059] 일부 실시양태에서, 다공성 탄소 스캐폴드의 표면적은 400 m^2/g 초과, 예를 들어, 500 m^2/g 초과, 예를 들어, 750 m^2/g 초과, 예를 들어, 1000 m^2/g 초과, 예를 들어, 1250 m^2/g 초과, 예를 들어, 1500 m^2/g 초과, 예를 들어, 1750 m^2/g 초과, 예를 들어, 2000 m^2/g 초과, 예를 들어, 2500 m^2/g 초과, 예를 들어, 3000 m^2/g 초과를 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 다공성 탄소 스캐폴드의 표면적은 500 m^2/g 미만일 수 있다. 일

포함한다.

- [0068] 소정의 실시양태에서, 100 내지 1,000 Å(10 내지 100 nm)의 기공을 나타내는 다공성 탄소 스캐폴드 내의 기공 부피 %는 총 기공 부피의 30% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 40% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 50% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 60% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 70% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 80% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 90% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 95% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 98% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 99% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 99.5% 초과, 예를 들어, 총 기공 부피의 99.9% 초과를 차지한다.
- [0069] 소정의 실시양태에서, 다공성 탄소 스캐폴드의 골격 밀도는 약 1 g/cc 내지 약 3 g/cc, 예를 들어, 약 1.5 g/cc 내지 약 2.3 g/cc 범위이다. 다른 실시양태에서, 골격 밀도는 약 1.5 cc/g 내지 약 1.6 cc/g, 약 1.6 cc/g 내지 약 1.7 cc/g, 약 1.7 cc/g 내지 약 1.8 cc/g, 약 1.8 cc/g 내지 약 1.9 cc/g, 약 1.9 cc/g 내지 약 2.0 cc/g, 약 2.0 cc/g 내지 약 2.1 cc/g, 약 2.1 cc/g 내지 약 2.2 cc/g 또는 약 2.2 cc/g 내지 약 2.3 cc/g, 약 2.3 cc 내지 약 2.4 cc/g, 예를 들어, 약 2.4 cc/g 내지 약 2.5 cc/g 범위이다.
- [0070] C. 열진동 보조 화학 기상 침투(VTA-CVI)
- [0071] 복합체를 생성하기 위한 하나의 전통적인 접근법은 기질 재료를 열적으로 분해하는 기체 존재하에 상승된 온도에 적용하는 것이다. 예를 들어, 당업계에 공지된 관련 공정은 화학 기상 침착(CVD)이며, 여기서 기질은 복합체의 제1 구성요소를 포함하는 고체 표면을 제공하고, 기체가 이 고체 표면 상에서 열적으로 분해하여 복합체의 제2 구성요소를 제공한다. 이러한 CVD 접근법은, 예를 들어, Si-C 복합체를 생성하기 위해 채용될 수 있으며, 여기서는 규소가 규소 입자의 외부 표면 상에 코팅된다. 대안적으로, 화학 기상 침투(CVI)는 기질이 복합체의 제1 구성요소를 포함하는 다공성 스캐폴드를 제공하고, 기체가 다공성 스캐폴드 재료의 기공 내로(기공 내로) 열적으로 분해하여 복합체의 제2 구성요소를 제공하는 공정이다.
- [0072] 일 실시양태에서, 규소-함유 전구체 기체를 규소로 분해하기 위하여 상승된 온도에서 규소-함유 기체, 바람직하게 실란의 존재하에 다공성 탄소 입자를 규소 함유 전구체 기체에 적용함에 의해 규소가 다공성 탄소 스캐폴드의 기공 내에서 생성된다. 규소 함유 전구체 기체는 다른 불활성 기체, 예를 들어, 질소 기체와 혼합될 수 있다. 처리 온도 및 시간은 변화할 수 있으며, 예를 들어, 온도는 200 내지 900 C, 예를 들어, 200 내지 250 C, 예를 들어, 250 내지 300 C, 예를 들어, 300 내지 350 C, 예를 들어, 300 내지 400 C, 예를 들어, 350 내지 450 C, 예를 들어, 350 내지 400 C, 예를 들어, 400 내지 500 C, 예를 들어, 500 내지 600 C, 예를 들어, 600 내지 700 C, 예를 들어, 700 내지 800 C, 예를 들어, 800 내지 900 C, 예를 들어, 600 내지 1100 C일 수 있다.
- [0073] 소정의 실시양태에서, 미립자 탄소 입자의 기공은 CO₂, 증기, 및 이의 조합을 포함하지만 이로 제한되지 않는 활성화 기체를 도입함으로써 VTA-CVI 반응기 내에서의 활성화에 의해 증가할 수 있다. 활성화 온도는, 예를 들어, 600 내지 1200 C, 예를 들어, 600 내지 800 C, 예를 들어, 700 내지 900 C, 예를 들어, 800 내지 1000 C, 예를 들어, 800 내지 1100 C 사이에서 변화할 수 있다. 소정의 실시양태에서, 생성되는 미립자 다공성 탄소(particulate porous carbon) 입자는 VTA-CVI 반응기 내의 후속 구역 내로 추가 횡단하여 본 명세서의 다른 곳에 기재된 바와 같은 처리 조건 하에 CVI를 달성할 수 있다.
- [0074] 소정의 실시양태에서, 규소 함유 전구체 기체의 유동은 평행하여, 즉, 가열된 구역을 횡단하는 다공성 탄소 입자와 동일한 방향으로 유동한다. 소정의 바람직한 실시양태에서, 규소 함유 전구체 기체의 유동은 역류로서, 즉, 가열된 구역을 횡단하는 다공성 탄소 입자와 반대 방향으로 유동한다.
- [0075] 기체 혼합물은 0.1 내지 1% 실란 및 나머지 불활성 기체를 포함할 수 있다. 대안적으로, 기체 혼합물은 1% 내지 10% 실란 및 나머지 불활성 기체를 포함할 수 있다. 대안적으로, 기체 혼합물은 10% 내지 20% 실란 및 나머지 불활성 기체를 포함할 수 있다. 대안적으로, 기체 혼합물은 20% 내지 50% 실란 및 나머지 불활성 기체를 포함할 수 있다. 대안적으로, 기체 혼합물은 50% 초과인 실란 및 나머지 불활성 기체를 포함할 수 있다. 대안적으로, 기체는 본질적으로 100% 실란 기체일 수 있다. 적합한 불활성 기체는 수소, 질소, 아르곤, 및 이의 조합을 포함하지만 이로 제한되지 않는다.
- [0076] 규모확대 가능하고 비용-효율적인 CVI 공정에 대해 여러가지 매우 중요한 도전과제들이 있다. 이러한 주요 도전과제는 기체-고체 확산 배리어, 즉, 반응물 기체가 스캐폴드 재료의 기공 내로 진입하고 부산물 기체가 스캐폴드 재료의 기공에서 진출하는 배리어를 극복하는 것, 분해 반응을 완수하기에 충분한 열 전달을 달성하는 것, 반응하는 재료의 온도 균일성을 달성하는 것, 및 다공성 스캐폴드 재료 유동성을 달성하는 것을 포함한다. 이들 도전과제는 본 명세서에 기재된 본원 VTA-CVI 발명에 의해 극복될 수 있으며, 다른 이익도 함께 얻어질 수

있다.

- [0077] VTA-CVI는 열적으로 분해하는 기체의 존재하에 반응기의 가열된 영역을 통한 진동에 의해 미립자 스캐폴드 재료가 수송되는 공정이다. 이론이나 응용에 의해 구제되고자 하는 것은 아니지만, 바람직한 실시양태에서, VTA-CVI 공정은 규소-탄소 복합체를 생성하기 위해 채용될 수 있다.
- [0078] D. 규소-탄소 복합체를 생성하기 위한 VTA-CVI
- [0079] VTA-CVI 공정은 다음과 같이 실행될 수 있다. 미립자 다공성 탄소 스캐폴드를 증류기 내로 도입하고, 여기서 미립자 다공성 탄소가 증류기를 통해 수송되도록 상기 증류기를 진동시키고, 상기 증류기는 가열된 구역을 포함한다. 본 발명의 목적상, 용어 "증류기"는 다공성 스캐폴드가 가열되고 이의 기하 형태가 변화할 수 있는 구역을 포함하는 용기를 지칭하며, 반응기의 가열된 구역 내에 함유된다. 소정의 바람직한 실시양태에서, 탄소 스캐폴드 입자는 직사각형 표면을 가로질러 수송된다. VTA-CVI 공정은 다양한 방식, 예를 들어, 회분식(batch), 반-회분식, 또는 연속식 공정(continuous process)으로 실행될 수 있다.
- [0080] VTA-CVI 반응기의 증류기 내의 재료의 수송 속도는, 예를 들어, 진동의 진폭 및 진동수, 뿐만 아니라 진동이 증류기에 적용되는 위치(들)를 변화시킴으로써 변화할 수 있다. 소정의 실시양태에서, 진폭은 0.1 mm 내지 1 m, 예를 들어, 1 mm 내지 100 cm, 예를 들어, 1 cm 내지 10 cm이다. 바람직한 실시양태에서, 진동하는 증류기의 진폭은 0.01 mm 내지 10 cm 사이에서 변화한다.
- [0081] 진동수는, 예를 들어, 0.01 내지 100 Hz, 예를 들어, 0.1 Hz 내지 10 Hz 사이에서 변화할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 진동수는 1 Hz 내지 100 Hz이다.
- [0082] 소정의 실시양태에서, 진동은 반응기 입구, 즉 공급 탄소 스캐폴드 재료가 증류기 내로 도입되는 위치에 있는 증류기에 적용된다. 소정의 실시양태에서, 공급 다공성 탄소 스캐폴드 재료가 증류기 내로 도입되는 위치는 가열된 구역의 시작점과 일치한다. 소정의 실시양태에서, 진동은 가열된 구역의 진출구에 있는 증류기에 적용된다. 소정의 실시양태에서, 진동은 다공성 스캐폴드 재료가 증류기에 진입하고 진출하는 지점들 사이의 위치, 및/또는 가열된 구역의 시작점 및 종점 사이의 위치에 적용된다. 소정의 실시양태에서, 진동은 가열된 구역 내의 하나 초과 위치, 예컨대 진입, 진출, 및/또는 그 사이의 하나 이상의 장소, 즉, 가열된 구역 내의 하나 이상의 위치에서 증류기에 적용된다.
- [0083] 소정의 실시양태에서, 다공성 탄소 재료가 가열된 구역의 VTA-CVI 증류기 업스트림에 도입된다. 소정의 실시양태에서, 다공성 탄소 재료가 가열된 구역의 VTA-CVI 증류기 업스트림 및 진동이 적용되는 임의의 위치 또는 위치들의 업스트림에 도입된다.
- [0084] 일 실시양태에서, 진동은 하나의 위치에 적용되며, 당해 위치는 가열된 구역 내에 있지 않다. 일 실시양태에서, 진동은 하나의 위치에 적용되며, 상기 위치는 가열된 구역 내에 있지 않고, 상기 위치는 고온 구역을 통한 다공성 탄소 스캐폴드 재료의 이동에 대해 가열된 구역의 업스트림이다. 일 실시양태에서, 진동은 하나의 위치에 적용되며, 상기 위치는 가열된 구역 내에 있지 않고, 상기 위치는 고온 구역을 통한 다공성 탄소 스캐폴드 재료의 이동에 대해 가열된 구역의 다운스트림이다.
- [0085] 일 실시양태에서, 진동은 하나 초과 위치에서 적용되며, 하나 이상의 상기 위치는 가열된 구역 내에 있지 않다. 일 실시양태에서, 진동은 하나 초과 위치에서 적용되며, 하나 이상의 상기 위치는 가열된 구역 내에 있지 않고, 하나 이상의 상기 위치는 고온 구역을 통한 다공성 탄소 스캐폴드 재료의 이동에 대해 가열된 구역의 업스트림이다. 일 실시양태에서, 진동은 하나 초과 위치에서 적용되며, 하나 이상의 상기 위치는 가열된 구역 내에 있지 않고, 하나 이상의 상기 위치는 고온 구역을 통한 다공성 탄소 스캐폴드 재료의 이동에 대해 가열된 구역의 다운스트림이다.
- [0086] 진동이 단일 위치에 적용되는 소정의 실시양태에서, 진동수 및/또는 진폭은 일정하게 유지된다. 진동이 하나 초과 위치에서 적용되는 소정의 실시양태에서, 진동수 및/또는 진폭은 각 위치에서 일정하게 유지되며, 진동이 적용되는 모든 위치에 대해 동일하다.
- [0087] 진동이 하나 초과 위치에서 적용되는 소정의 실시양태에서, 진동수 및/또는 진폭은 진동이 적용되는 각 위치에서 일정하게 유지되며, 진동이 적용되는 모든 위치에 대해 동일하지 않다.
- [0088] 진동이 하나 초과 위치에서 적용되는 소정의 실시양태에서, 진동수 및 진폭은 진동이 적용되는 각 위치에서 일정하게 유지되며, 진동수는 진동이 적용되는 각 위치에서 가열된 구역을 통해 샘플이 진행되는 방향으로 순차적으로 증가한다. 진동이 하나 초과 위치에서 적용되는 소정의 실시양태에서, 진동수 및 진폭은 진동이 적용되는

각 위치에서 일정하게 유지되며, 진동수는 진동이 적용되는 각 위치에서 가열된 구역을 통해 샘플이 진행되는 방향으로 순차적으로 감소한다.

- [0089] 진동이 하나 초과된 위치에 적용되는 소정의 실시양태에서, 진동수 및 진폭은 진동이 적용되는 각 위치에서 일정하게 유지되며, 진폭은 진동이 적용되는 각 위치에서 가열된 구역을 통해 샘플이 진행되는 방향으로 순차적으로 증가한다. 진동이 하나 초과된 위치에 적용되는 소정의 실시양태에서, 진동수 및 진폭은 진동이 적용되는 각 위치에서 일정하게 유지되며, 진폭은 진동이 적용되는 각 위치에서 가열된 구역을 통해 샘플이 진행되는 방향으로 순차적으로 감소한다.
- [0090] 진동이 하나 초과된 위치에 적용되는 소정의 실시양태에서, 진동수 및 진폭은 진동이 적용되는 각 위치에서 일정하게 유지되며, 진폭 및 진동수는 진동이 적용되는 각 위치에서 가열된 구역을 통해 샘플이 진행되는 방향으로 순차적으로 증가한다. 진동이 하나 초과된 위치에 적용되는 소정의 실시양태에서, 진동수 및 진폭은 진동이 적용되는 각 위치에서 일정하게 유지되며, 진폭 및 진동수는 진동이 적용되는 각 위치에서 가열된 구역을 통해 샘플이 진행되는 방향으로 순차적으로 감소한다.
- [0091] 진동이 하나 초과된 위치에 적용되는 소정의 실시양태에서, 진동수 및 진폭은 진동이 적용되는 각 위치에서 일정하게 유지되며, 진동이 적용되는 각 위치에서 가열된 구역을 통해 샘플이 진행되는 방향으로 진폭은 순차적으로 증가하고 진동수는 순차적으로 감소한다. 진동이 하나 초과된 위치에 적용되는 소정의 실시양태에서, 진동수 및 진폭은 진동이 적용되는 각 위치에서 일정하게 유지되며, 진동이 적용되는 각 위치에서 가열된 구역을 통해 샘플이 진행되는 방향으로 진폭은 순차적으로 감소하고 진동수는 순차적으로 증가한다.
- [0092] 진동이 단일 위치에 적용되는 소정의 실시양태에서, 진동수 및/또는 진폭은 경시 변화한다. 진동이 하나 초과된 위치 단일 위치에 적용되는 소정의 실시양태에서, 진동수 및/또는 진폭은 진동이 적용되는 하나 이상의 위치에서 경시 변화한다.
- [0093] 진동이 하나 초과된 위치 단일 위치에 적용되는 소정의 실시양태에서, 진동수 및/또는 진폭은 진동이 적용되는 하나 이상의 위치에서 경시 변화하여 다공성 탄소 스캐폴드 재료가 가열된 구역 내에 유지되는 결과를 초래한다. 이 후자의 실시양태에서, 공정은 회분식 또는 반-회분식 공정일 수 있다.
- [0094] 소정의 실시양태에서, VTA-CVI 공정은 다른 공정 또는 공정들과 조합될 수 있다. 예를 들어, 열분해된 다공성 탄소 입자는 2 개의 구역에서 반응기를 통해 횡단할 수 있으며, 여기서 열분해된 탄소 입자가 제1 구역을 통해 횡단하고, 이 제1 구역은 활성화 구역이며, 여기서 진동은 제1 가열된 구역 내에서 하나의 위치 또는 하나 초과된 위치에서 적용되고, 이어서 생성되는 다공성 활성탄 입자는 제2 구역을 통해 횡단하고, 여기서 진동은 제2 가열된 구역 내에서 하나의 위치 또는 하나 초과된 위치에 적용되며, 이 제2 구역은 VTA-CVI 구역이다.
- [0095] 소정의 실시양태에서, VTA-CVI 공정 이전에 다공성 탄소 재료에 대해 입자 크기 감소가 달성된다. 소정의 실시양태에서, VTA-CVI 공정 이후에 다공성 탄소 재료에 대해 입자 크기 감소가 달성된다. 소정의 실시양태에서, VTA-CVI 공정 이전 및 이후에 다공성 탄소 재료에 대해 입자 크기 감소가 달성된다. 소정의 실시양태에서, VTA-CVI 공정 이전에 열분해된 탄소 재료에 대해 입자 크기 감소가 달성된다. 소정의 실시양태에서, VTA-CVI 공정 이후에 열분해된 탄소 재료에 대해 입자 크기 감소가 달성된다. 소정의 실시양태에서, VTA-CVI 공정 이전 및 이후에 열분해된 탄소 재료에 대해 입자 크기 감소가 달성된다.
- [0096] 소정의 실시양태에서, 진동은 하나의 위치, 또는 하나 초과된 위치에서 적용되며, 다공성 탄소 재료는 일정한 속도, 즉, 가열된 구역 내의 각 위치에서 동일한 속도로 가열된 구역을 통해 횡단한다. 소정의 다른 실시양태에서, 진동은 하나 초과된 위치이며, 다공성 탄소 재료는 일정하지 않은 속도로 가열된 구역을 통해 횡단한다. 이 후자의 실시양태에 대해 바람직한 방식은 재료가 가열된 구역을 통해 진행함에 따라 다공성 탄소가 가속하는 경우이다. 이론에 의해 구애되지 않고, 이 후자 방식은 다공성 탄소 재료에 대해 더욱 정밀한 제어를 초래하여, 최종적으로 목적하는 수준의 규소 로딩을 정확하게 달성하게 된다.
- [0097] 다공성 탄소 재료의 면적 로딩(areal loading)은, 예를 들어, 0.01 내지 1000 g/cm², 예를 들어, 0.1 내지 100 g/cm², 예를 들어, 0.1 내지 50 g/cm², 예를 들어, 0.1 내지 40 g/cm², 예를 들어, 0.1 내지 20 g/cm², 예를 들어, 0.1 내지 10 g/cm², 예를 들어, 0.1 내지 5 g/cm², 예를 들어, 0.1 내지 2 g/cm², 예를 들어, 0.1 내지 1 g/cm²에서 변화한다. 소정의 실시양태에서, 다공성 탄소 재료의 면적 로딩은 재료가 가열된 구역을 통해 횡단함에 따라 변화한다. 소정의 실시양태에서, 다공성 탄소 재료의 면적 로딩은 재료가 가열된 구역을 통해 횡단함에 따라 감소한다. 소정의 실시양태에서, 다공성 탄소 재료의 면적 로딩은 재료가 가열된 구역을 통해 횡단함에 따라 증가한다. 소정의 실시양태에서, 재료가 가열된 구역을 통해 횡단함에 따라 다공성 탄소 재료의 면적 로딩은 증가하

고 다공성 탄소 입자의 규소 함량은 증가한다.

- [0098] 다공성 탄소 스캐폴드 재료의 수송 속도는 변화할 수 있다. 예를 들어, 수송 속도는 선속도로써 기재될 수 있으며, 0.01 내지 1000 m/h, 예를 들어, 0.1 내지 100 m/g, 예를 들어, 0.1 내지 10 m/g, 예를 들어, 0.1 내지 5 m/g, 예를 들어, 0.1 내지 2 m/g, 예를 들어, 0.1 내지 1 m/g에서 변화할 수 있다.
- [0099] 소정의 실시양태에서, 진동은 연속적으로 적용된다. 다른 실시양태에서, 진동은 비-연속적으로, 즉, 진동이 적용되지 않는 기간에 의해 분리된 펄스로서 적용된다. 이들 실시양태에 따라, 펄스 지속 기간이, 예를 들어, 1 sec 내지 10 h, 예를 들어, 1 sec 내지 1 h, 예를 들어, 1 sec 내지 30 min, 예를 들어, 10 sec 내지 10 min에서 변화할 수 있다. 유사한 방식으로, 펄스 지속 기간이, 예를 들어, 1 sec 내지 10 h, 예를 들어, 1 sec 내지 1 h, 예를 들어, 1 sec 내지 30 min, 예를 들어, 10 sec 내지 10 min에서 변화할 수 있다. 상기 실시양태의 경우, 듀티 사이클(duty cycle)은 퍼센트로 나타내며, 각 펄스의 지속 기간을 각 펄스의 지속 기간과 비-펄스의 각 기간의 합으로 나눈 것으로 정의된다. 듀티 사이클은, 예를 들어, 0.01% 내지 99.99%, 예를 들어, 0.1% 내지 99.9%, 예를 들어, 1% 내지 99%, 예를 들어, 10% 내지 90%, 예를 들어, 20% 내지 80%, 예를 들어, 30% 내지 70%, 예를 들어, 40% 내지 60%에서 변화할 수 있다.
- [0100] 일부 실시양태에서, 증류기는 수평이다. 다른 바람직한 실시양태에서, 표면은 다공성 스캐폴드 입자의 이동 방향에 대해 하향 기울어져 있으며, 음의 이동 각도(negative angle of travel)로 기재될 수 있는 경우이다. 이들 실시양태에 따라, 음의 이동 각도는, 예를 들어, 0.01° 내지 30°, 예를 들어, 0.1° 내지 30°, 예를 들어, 1° 내지 30°, 예를 들어, 0.01° 내지 20°, 예를 들어, 0.01° 내지 10°, 예를 들어, 0.1° 내지 5°, 예를 들어, 0.1° 내지 2°, 예를 들어, 0.1° 내지 1°에서 변화할 수 있다. 다른 실시양태에서, 표면은 다공성 스캐폴드 입자의 이동 방향에 대해 상향 기울어져 있으며, 양의 이동 각도로 기재될 수 있는 경우이다. 이들 실시양태에 따라, 양의 이동 각도는, 예를 들어, 0.01° 내지 30°, 예를 들어, 0.01° 내지 20°, 예를 들어, 0.01° 내지 10°, 예를 들어, 0.1° 내지 5°, 예를 들어, 0.1° 내지 2°, 예를 들어, 0.1° 내지 1°에서 변화할 수 있다.
- [0101] 소정의 실시양태에서, 증류기는 다양한 섹션을 포함하며, 여기서 각 섹션은 구별되는 이동 각도를 가진다. 예를 들어, 증류기는 수평의 업스트림 섹션 및 음의 이동 각도를 가진 다운스트림 섹션의 2 개 섹션을 포함할 수 있다. 소정의 실시양태에서, 증류기는 2 개 이상의 섹션을 포함하며, 각 섹션은 순차적으로 감소하는 이동 각도를 가진다. 이론에 의해 구애되지 않고, 이 후자 실시양태는 다공성 탄소 재료에 대해 더욱 정밀한 제어를 초래하여, 최종적으로 목적하는 수준의 규소 로딩을 정확하게 달성하게 된다.
- [0102] VTA-CVI 반응기는 기밀(gas-tight) 합금 증류기를 사용하여 작제될 수 있다. 합금은 스테인레스강(316, 304 등) 또는 더욱 특수한 합금, 예컨대 인코넬 또는 하스텔로이일 수 있다. 증류기는 방진 스프링 발판(vibration isolating spring footing) 위에 장착된다. 진동 발생 모터(VGM)는 증류기 상에 직접 장착된다. 사용된 VGM의 수는 디자인에 좌우된다. VGM은 목적하는 재료 유동의 방향으로 배향된 누적 진동 벡터를 동반하는 수직 및 수평 양자 모두의 진동 방식을 생성하도록 위치한다. 증류기의 입구 단부에 원료 공급 슈트가 설치되고, 생성물 출구에 방출(discharge) 슈트가 설치된다. 공정 기체 주입기가 생성물 출구 단부에 설치되고, 배기 기체 랜스(lance)가 증류기의 재료 입구 단부에 설치된다(기체 구성의 대체 방식은 하기 섹션에 열거됨). 기밀 증류기를 외부 가열하여 재료 온도를 상승시키고 반응을 구동시킨다. 규소 CVI의 경우, 분말 온도는 200 C 초과, 예를 들어, 250 C 초과, 예를 들어, 350 C 초과, 예를 들어, 400 C 초과, 예를 들어, 450 C 초과, 예를 들어, 500 C 초과여야 한다. 규소 CVI의 다른 실시양태의 경우, 분말 온도는 200 C 내지 600 C, 예를 들어, 200 내지 300 C, 예를 들어, 300 내지 400 C, 예를 들어, 400 내지 500 C, 예를 들어, 500 내지 600 C, 예를 들어, 250 내지 350 C, 예를 들어, 350 내지 450 C, 예를 들어, 450 내지 550 C, 예를 들어, 300 내지 500 C, 예를 들어, 350 내지 450 C, 예를 들어, 300 내지 600 C 범위여야 한다.
- [0103] 부가적으로, 기체 가열기가 공정 기체 온도를 상승시키는데 사용될 수 있다. 증류기의 가열은 전기 저항성 가열 요소를 사용하여 달성될 수 있다. 대안적으로, 증류기 주위 또는 하부에 고온 기체 플레넘이 작제될 수 있고 가열된 공기 또는 다른 기체가 증류기를 가열하기 위해 순환될 수 있다. 이상적으로, 증류기 바닥만 가열되어 증류기 벽 및 천장에는 더 냉각된 표면을 초래하는데; 이는 스캐폴드가 다른 모든 기체-접근성 표면보다 더 고온이기 때문에 반응기 벽 위로 공정 기체가 침착되는 것을 감소시킨다. 증류기는 바닥 수준에 위치할 수 있거나, 재료가 하향-기울기로 이동하는 하락각(-15 - 0 도)에 위치할 수 있다.
- [0104] VTA-CVI 반응기를 통한 분말 유동의 체류 시간은 진동수 및 진폭 및 힘의 방향을 사용하여 제어된다. 또한, 매우 긴 체류 시간을 생성하기 위해 온-오프 타이머 또는 프로그래밍된 가변 진동수 구동기(VFD)를 사용하여 VGM

을 사이클링할 수 있다. 예를 들어, VGM은 3 초 동안 온 그리고 5 분 동안 오프되도록 프로그래밍되어 플러그-유동 연속 반응기를 만들어낼 수 있으며; 본 실시양태에서 생성되는 듀티 사이클은 1%이다.

[0105] 기체 주입기/배출기는 기체를 향한 재료의 역류 유동을 목적으로 구성될 수 있다. 재료 및 기체의 평행한 유동을 목적으로 이를 구성하는 것도 가능하다. 증류기의 중심으로부터 배기 기체를 뽑아내고 양쪽 단부로부터 기체를 주입하는 것도 가능하다. 증류기의 중앙에서 기체를 주입하고 하나 또는 양쪽 단부로부터 배출하는 것도 가능하다. 증류기는 직사각형 형상일 수 있고, 원통형/튜브형 디자인도 가능하다.

[0106] 상기 실시양태는 규소 함유 전구체로서 실란 기체로 제한되지 않는다. 이와 관련하여 추가의 실란 함유 전구체는 디실란, 트리실란, 테트라실란, 클로로실란, 디클로로실란, 트리클로로실란, 및 테트라클로로실란, 및 이의 조합을 포함하지만 이로 제한되지 않는다. 추가의 규소 함유 종은 알킬 모이더티를 포함하는 실란, 예컨대 메틸 실란, 디메틸 실란, 트리메틸 실란, 테트라메틸 실란, 메틸 디실란, 디메틸 디실란, 트리메틸 디실란, 테트라메틸 디실란, 헥사메틸 실란, 및 이의 조합을 포함하지만 이로 제한되지 않는다.

[0107] VTA-CVI 반응기 내의 압력은 변화할 수 있으며, 예를 들어, 주변 압력, 또는 약 101 kPa일 수 있다. 소정의 실시양태에서, 압력은 주변 압력 미만, 예를 들어, 101 kPa 미만, 예를 들어, 10.1 kPa 미만, 예를 들어, 1.01 kPa 미만일 수 있다. 소정의 다른 실시양태에서, VTA-CVI 반응기 내의 압력은 주변 압력 초과, 예를 들어, 101 kPa 내지 1010 kPa, 예를 들어, 1010 kPa 내지 10100 kPa일 수 있다.

[0108] VTA-CVI 반응기 내의 다공성 탄소 스캐폴드의 층 깊이는 변화할 수 있으며, 예를 들어 1 mm 내지 1 cm일 수 있다. 다른 실시양태에서, VTA-CVI 반응기 내의 다공성 탄소 스캐폴드의 층 깊이는 1 cm 내지 10 cm일 수 있다. VTA-CVI 반응기 내의 층의 팽창은 VTA-CVI 반응기의 작동 중에 진동에 적용된 탄소 스캐폴드의 높이를 어떤 진동에도 적용되지 않은 휴지기의 탄소 스캐폴드의 높이로 나눈 것으로 정의될 수 있다. VTA-CVI 반응기 내의 층의 팽창은, 예를 들어, 1.001 내지 1.01, 예를 들어, 1.01 내지 1.1, 예를 들어, 1.1 내지 2에서 변화할 수 있다.

[0109] 실시에

[0110] 실시예 1. 정적 CVI 공정에 의해 생성된 Si-C 복합체. 3-인치 직경 튜브 및 24-인치 길이 고온 구역을 가진 실험실 튜브 전기를 흡 후드 내에 설치하였다. 알루미늄아 샘플 보트를 사용하여 전기로 내에 다공성 탄소 스캐폴드를 유지하였다.

[0111] 다공성 탄소 스캐폴드에 대한 입자 크기 분포를 당업계에 공지된 바와 같은 레이저 광 산란으로 결정하였다. 생성되는 입자 크기 분포는 $D_v,1=1.2 \mu\text{m}$, $dV,10=2.5 \mu\text{m}$, $D_v,50=6.9 \mu\text{m}$, $D_v,90=11.5 \mu\text{m}$, 및 $D_v,100=20.1 \mu\text{m}$ 였다. 다공성 탄소 스캐폴드에 대한 기공 크기를 당업계에 공지된 바와 같은 질소 흡착 분석에 의해 분석하였다. 다공성 탄소 스캐폴드에 대한 총 기공 부피는 $0.77 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이었고, 표면적은 $1724 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 다공성 탄소 스캐폴드는 마이크로기공, 메조기공, 및/또는 매크로기공을 포함한다. 예를 들어, 다공성 탄소 스캐폴드는 70% 초과와 마이크로기공, 0 내지 30%의 메조기공, 및 0 내지 30%의 매크로기공을 포함한다. 예를 들어, 다공성 탄소 스캐폴드는 80% 초과와 마이크로기공, 20% 미만의 메조기공, 및 20% 미만의 매크로기공을 포함한다. 예를 들어, 다공성 탄소 스캐폴드는 80% 초과와 마이크로기공, 10% 미만의 메조기공, 및 10% 미만의 매크로기공을 포함한다. 예를 들어, 다공성 탄소 스캐폴드는 90% 초과와 마이크로기공, 10% 미만의 메조기공, 및 10% 미만의 매크로기공을 포함한다. 예를 들어, 다공성 탄소 스캐폴드는 90% 초과와 마이크로기공, 5% 미만의 메조기공, 및 5% 미만의 매크로기공을 포함한다. 당업계에 공지된 바와 같이 측정된 다공성 탄소 스캐폴드의 탭 밀도는 $0.42 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이었다. 당업계에 공지된 바와 같이 tXRF에 의해 결정된 다공성 탄소 스캐폴드에 대한 총 회분 함량은 0.002%였다.

[0112] 실란 및 질소 기체를 전기로 내로 주입하고, 배기 기체를 실험실 스크러버로 환기시켰다. 전기로를 대기압에서 작동시켰다. 이 기구를 사용하여 다양한 층 깊이에서 마이크로다공성 탄소의 고정층 상의 규소 CVI를 검증하기 위한 시험을 완료하였다. 각 시험의 경우, 샘플 및 전기로를 질소 하에 목적하는 반응 온도까지 올리고, 목적하는 시간 동안 목적하는 유속에서 100% 실란 기체에 노출시키고, 질소 하에 실온으로 냉각시키고, 공기에 노출시켜 샘플을 부동태화하였다. 생성된 Si-C 복합체의 규소 함량 및 균질성을 당업계에 공지된 TGA로 평가하였다. 하기 표에서 실험 조건 및 결과의 매트릭스를 참조한다. 볼 수 있는 바와 같이, 정적 접근법은 다공성 탄소 상에 규소를 생성할 수 있지만, 이 공정은 상업적 확장성의 경우 처리량 한계를 가질 수 있다. 따라서, 비-정적 공정들이 처리량 이점을 가질 수 있다.

층 깊이 (인치)	탄소 질량(g)	실란 유속 (l/min)	반응 온도 C	TGA에 의한 규소 로딩(%)	일루트리이션 (%)	실란 몰%
0.02	0.2	0.006	450	46	불검출	1.25
0.03	0.4	0.4	440	21	불검출	100
0.25	3	0.2	430	38	불검출	100
0.43	23	0.2	430	46	불검출	100
0.75	280	2.6	400	45	불검출	100

[0113]

[0114]

실시예 2. 유동층 반응기(FBR)에 의해 생성된 Si-C 복합체. 당업계에 공지된 비-정적 반응기에 대한 하나의 접근법은 FBR이다. 마이크로다공성 미분화 탄소 입자 위로 규소를 침착시키기 위해 실험실 유동층 반응기를 작제하였다. 수직으로 배향된 반응기는 튜브 중앙에 용접된 기체 분배기 플레이트와 함께 2-인치 직경의 공정 튜브로 구성되었다. 탄소 입자를 유동화하도록 고안된 분배기 플레이트 하부로 공정 기체를 주입하였다. 배기 기체를 반응기 증류기의 상단으로부터 실험실 기체 저감 시스템으로 환기시켰다. 24-인치 길이의 수직으로 장착된 튜브 전기로에 의해 증류기 튜브를 가열하였다. 증류기 상의 공급 포트를 통해 마이크로다공성 탄소 50 g 샘플을 분배기 플레이트 상으로 로딩하였다. 튜브를 통해 질소 기체 유동을 23 ft/min의 속도로 개시하여 탄소를 유동화하였다. 증류기 온도를 30 분에 걸쳐 450 C로 올렸다. 고온 기체 팽창을 감안하여 질소 유동을 비례해서 감소시킴으로써 23 ft/min의 속도를 유지하였다. 450 C에서, 질소 유동을 중단하고 질소 중 1.25% 실란 유동을 개시하여 23 ft/min 속도의 유동화를 달성하였다. 2 시간 후, 유동을 질소로 다시 전환시키고 시스템을 실온으로 냉각시켰다. 실온에서, 재료를 서서히 공기에 노출시켜 샘플을 부동태화하였다. 반응기로부터 단지 8 그램의 재료를 회수하였다. 다른 모든 재료를 반응기로부터 일루트리이션하여 저감 시스템에 수집하였다. 수집된 재료는 TGA에 의해 측정된 바와 같이 51% 규소 및 49% 탄소를 포함하는 규소-탄소 복합체였다. 이 접근법으로 2 시간에 걸쳐 다공성 탄소 상에 규소의 목적하는 첨가를 얻을 수 있었지만, 당해 2-시간의 기간에 걸쳐 일루트리이션으로 인한 탄소 재료 손실은 출발 샘플의 92%였다. 따라서, 유동층 접근법은 이 문제를 해결하기 위한 실질적인 개선 없이 상업적으로 적합한 것으로 간주되지 않는다.

[0115]

조사된 또 다른 비-정적 접근법은 로터리 킬른(rotary kiln)이었다. 본 연구에서, 54-인치 길이의 가열된 반응 구역을 동반하는 10 인치 직경의 인코넬 회분식 공정 튜브를 포함하는 회분식 로터리 킬른을 이용하였다. 0.75-인치 직경의 공정 기체 주입 노즐을 공정 튜브의 한쪽 단부 상에 설치하고, 2-인치 직경의 배기 통풍구를 반대쪽 단부 상에 설치하였다. 미분화 다공성 탄소 재료를 공정 튜브의 배기 측면 상의 출입구를 통해 로딩하였다. 각 시험의 경우, 미분화 다공성 탄소 재료를 실온에서 반응기 내로 로딩하였다. 불활성 질소 대기 하에 반응기를 목표 반응 온도로 올렸다. 전체 공정 중에 튜브를 목표 속력으로 회전시켰다. 일단 온도가 되면, 질소 중의 1.25 몰% 실란의 혼합물을 목표 유속으로 튜브 내로 주입하였다. 많은 시험 후에 규소-탄소 복합체가 생성되었지만, 기체 스트림 중의 재료 일루트리이션으로 인하여 공정 수율이 매우 낮았다. 하기 표는 출발 탄소 재료 및 관련된 규소 로딩과 함께 회수된 생성물 질량을 기초로 하여 선택된 처리 조건 및 관련 일루트리이션 비율을 나타낸 것이다.

시험 #	탄소량 (g)	온도 (°C)	회전속도 (rpm)	유속 (L/min)	일루트리이션 (%/hr)
1	560	456-598	1.5	70	2.45
3	300	490	0.5	35	4.39
5	300	480	1.5	70	5.24
11	1000	450	0.5	35	3.00

[0116]

[0117]

종합적으로, 로터리 킬른 기술은 CVI 반응에 사용될 수 있지만, 전기로 내에서 입자의 텀블링 작용은 미분화 분말과의 작업시 상당한 비말동반(entrainment)과 일루트리이션을 초래한다. 유동층 반응기 및 로터리 킬른에서의 관찰은 본 발명자들로 하여금 실시예 1의 고정층 시험에서 관찰된 저 일루트리이션을 달성하지만 더 높은 연속 처리량을 가능하게 하는 구성의 방법을 추가로 조사하도록 하였다.

[0118]

실시예 3. 진동 수송 시험 시스템. 6 ft 길이인 2.5" 높이의 벽을 가진 2.75" 폭의 스테인레스-강 증류기에 자기-동기화 진동 자극기 모터(self-synchronized vibratory exciter motor)를 장착하여 진동 수송 시험 시스템을 작제하였다. 전체 증류기 및 모터 어셈블리를 방진 스프링 위에 장착하고 15-도 각도로 디클라이닝하였다.

미분화 다공성 탄소를 증류기의 상승된 단부 내로 로딩하고 전체 증류기를 주변 실온(20 C)에 둔 채 65 Hz에서 진동 모터를 켜다. 진동 자극기 모터의 진동력 방향을 증류기 분말 데크에 직교하는 90 도 각도의 어택(attack)으로 배향시켰다. 미분화 다공성 탄소는 ~30 초 내에 증류기의 다른 쪽 단부로 매끄럽게 이동하였다.

[0119] 상기 기재된 장치에 대한 하기 시험에서, 진동 자극기 모터 스타터를 3 초 온 및 20 분 오프로 프로그래밍된 온/오프 타이머와 함께 구성하였다. 이 프로그램은 0.033 ft/min의 전체 수송 속도를 가능케 하였으며 이는 재료가 반응기를 통해 유동하는 3 hr 체류 시간을 가능케할 것이다. CVI 반응을 위해 필요한 체류 시간은 증류기의 전체 길이를 감안한 펄스 파라미터를 가진 이러한 펄스 프로그램을 사용하여 달성될 수 있다.

[0120] 상기 기재된 장치에 대한 하기 시험에서, 분말 공급기를 사용하여 65 Hz에서 3 초 온, 20 분 오프의 펄스 프로그램이 설정된 진동 자극기 모터를 가진 증류기 내로 미분화 다공성 탄소를 천천히 계량하였다. 다른 모든 공정 변수들(진동수, 진동각, 및 펄스 진동수 및 지속 기간)을 일정하게 유지하면서 공급 속도를 조정함에 의해 증류기 내의 다공성 탄소의 층 깊이를 정확하게 조절할 수 있는 것으로 관찰되었다. 0.25 g/cc의 벌크 밀도를 갖는 다공성 탄소 스케폴드를 사용하여, 각각 ~0.48 kg/hr, ~0.98 kg/hr의 공급 속도에서 전체 길이 6-foot의 기구를 따라 안정한 조건에서 ~0.25 인치 및 ~0.5 인치의 층 깊이가 달성되었다.

[0121] 상기 기재된 동일 장치에 대한 하기 시험에서, 공정 기체 주입 노즐을 증류기의 생성물 방출 단부에 용접하였고, 배기 기체 통풍구를 증류기의 생성물 입구 측면에 용접하였다. 증류기에 걸쳐 12 l/min의 질소 유속을 적용하였다. 온인 경우 65 Hz의 진동수에서 3 초 온 및 20 분 오프의 펄스 프로그램으로 진동 자극기 모터를 개시하였다. 이는 증류기 길이에 걸쳐 3.0 hr의 전체 분말 체류 시간 동안 0.033 ft/min의 전체 분말 수송 속도를 가능케하였다. 공급 호퍼에 0.25 g/cc의 벌크 밀도를 갖는 500 g의 미분화 다공성 탄소를 로딩하였다. 분말 공급기를 ~0.5 kg/hr의 속도로 개시하였다. 시스템이 5 hr 동안 실행되도록 하여 모든 재료가 증류기를 통해 생성물 수집 용기 내로 전달될 수 있도록 보장하였다. 5 hr 후, 495 g의 탄소 재료를 생성물 용기로부터 수집하였다. 이는 총 1%의 일루트리이션 비율을 나타내었다. 이 결과는 유동층 반응기 및 로터리 킬른 처리에 대해 상당히 더 낮은 일루트리이션 비율(시간당 2.45 대 5.24%)을 검증하였다. 이론에 의해 구애되지 않고, VTA-CVI 반응기로부터의 일루트리이션 비율은, 예를 들어, 시간당 1% 미만, 예를 들어, 시간당 0.5% 미만, 예를 들어, 시간당 0.1% 미만, 예를 들어, 시간당 0.01% 미만으로 추가로 저하될 수 있다.

[0122] 후속 시험에서, 이전 시험에 기재된 동일 기구를 3-구역 전기적으로 가열된 튜브 전기로에 통과시켰다. 가열된 전기로 길이는 4.5 ft 또는 6 ft 증류기 길이의 75%였다. 3개 모든 구역에서 증류기를 450 C로 가열하고, 12 l/min의 질소 유동을 전기로에 적용하였다. 온인 경우 65 Hz의 진동수에서 3 초 온 및 20 분 오프의 펄스 프로그램으로 진동 자극기 모터를 개시하였다. 이는 냉각 유동 시험을 기초로 하여 증류기 길이에 걸쳐 3.0 hr의 전체 분말 체류 시간 동안 0.033 ft/min의 전체 분말 수송 속도를 가능케하였다. 공급 호퍼에 0.25 g/cc의 벌크 밀도를 갖는 500 g의 미분화 다공성 탄소를 로딩하였다. 분말 공급기를 ~0.5 kg/hr의 속도로 개시하였다. 시스템이 5 hr 동안 실행되도록 하여 모든 재료가 증류기를 통해 생성물 수집 용기 내로 전달될 수 있도록 보장하였다. 5 hr 후, 생성물 수집 용기를 개방하고 예기치 못한 결과를 관찰하였다. 2 g의 재료만이 수집 용기 내로 이동하였다. 증류기 단부-캡을 개방하고 증류기 내의 가열된 섹션의 다운스트림 모서리 상에 대부분의 다공성 탄소 분말이 막혀있음을 관찰하였다. 이 섹션에서, 증류기 온도는 ~10 인치에 걸쳐 450 C에서 ~75 C로 떨어졌다. 냉각시, 고온의 다공성 탄소 재료가 더 냉각된 표면에 달라붙는 것으로 가정된다. 실시예 4는 이러한 가설을 확인하기 위해 완료된 시험을 상술한다.

[0123] 실시예 4. 예기치 못한 결과의 검증. 실시예 3에서 관찰된 예기치 못한 결과를 검증하기 위하여, 하기 일련의 시험을 수행하였다. 10 ft 길이인 6" 높이의 벽을 가진 8" 폭의 스테인레스-강 트로프에 자기-동기화 진동 자극기 모터를 장착하여 진동 수송 시험 시스템을 작제하였다. 전체 트로프 및 모터 어셈블리를 방진 스프링 위에 장착하고 4-도 각도로 디클라이닝하였다. 실시예 3에 기재된 기구와 달리, 진동 자극기 모터의 어택의 진동각을 트로프의 디클라이닝된 단부를 향해 70 도로 배향시켰다. 이러한 힘 벡터(force vector)의 조정은 시스템이 더 낮은 각도(이 경우에 4 도)로 디클라이닝된 분말 데크와 작용하도록 한다. 이들 진동 힘 벡터를 조정함에 의해 완전히 평평한 표면 및 인클라이닝된 표면 상에서 수송하는 것도 가능하다. 트로프 하부에는 밀봉된 스테인레스강 플레넘이 있다. 고온 공기 재순환 시스템을 설치하여 트로프의 디클라이닝된 단부로부터 완전히 트로프의 인클라이닝된 단부 2 foot 이하의 플레넘을 통해 가열된 공기를 불었다. 이 시스템은 방출면 상의 2-foot 단부를 제외하고 전체 트로프의 하단을 300 C까지 효과적으로 가열하였다. 미분화 다공성 탄소를 용적식 공급기를 사용하여 트로프의 상승된 단부 내로 로딩하였다. 진동 자극기 모터 스타터를 65 Hz에서 3 초 온, 및 90 초 오프로 프로그래밍된 온/오프 타이머와 함께 구성하였다. 이 프로그램은 0.166 ft/min의 전체 수송 속도를 가능케하였다. 진동 자극기 펄스 프로그램이 개시될 때 미분화 다공성 탄소는 트로프의 길이를 따라 균일하게 하향 이동하

였다. 적외선 온도계를 사용한 온도 측정은 탄소 층이 층을 가로질러 균일하게 300 C에 도달하였음을 검증하였다. 재료는 트로프의 전체 가열된 길이에 걸쳐 수송되었으나 트로프의 마지막 2 feet에 있는 더 냉각된 섹션 상으로는 수송되지 않았다. 이 면적에서 가열된 트로프 온도는 300 C에서 80 C로 떨어졌다. 미분화 다공성 탄소는 트로프의 더 냉각된 금속 표면에 달라붙는 것으로 나타났다.

[0124] 가열된 공기 플레넘이 트로프의 전체 길이로 연장되는 것을 허용하면서 상기 실시예 4의 제1 실험에 기재된 것과 동일한 기구를 사용하여 하기 실험을 수행하였다. 용적식 공급기를 사용하여 트로프의 상승된 단부 내로 미분화 다공성 탄소를 로딩하였다. 진동 자극기 모터 스타터를 65 Hz에서 3 초 온, 및 90 초 오프로 프로그래밍된 온/오프 타이머와 함께 구성하였다. 이 프로그램은 0.166 ft/min의 전체 수송 속도를 가능케하였다. 진동 자극기 펄스 프로그램이 개시될 때 미분화 다공성 탄소는 트로프의 길이를 따라 균일하게 하향 이동하였다. 적외선 온도계를 사용한 온도 측정은 탄소 층이 층에 걸쳐 균일하게 300 C에 도달하였음을 검증하였다. 이전 시험과 달리, 고온 미분화 다공성 탄소 층은 전체 트로프에 걸쳐 균일하게 이동하고 트로프의 단부에서 유동되어 나와 수집 용기 내로 들어갔다.

[0125] 실시예 3의 예기치 못한 발견을 극복하기 위하여, 미분화 다공성 탄소와 사용하기 위한 VTA-CVI 반응기는 재료들이 진동 수송 이외의 수단에 의해 증류기로부터 효과적으로 제거될 수 있을 때까지 이들을 효과적으로 가열하여야 한다. 예를 들어, 실시예 4의 제2 시험과 유사하게, VTA-CVI 반응기는 재료가 중력에 의해 증류기 밖으로 떨어지고 용기 또는 대체 컨베이어 내에 수집되도록 허용하는 생성물 방출 스파웃(spout)을 포함하여 증류기의 전체 수송 표면을 가열하는 증류기 밀면 상의 가열된 공기 플레넘과 함께 작제될 수 있다. 도 1은 가열된 공기 플레넘과 함께 이 개념을 도시하는 개략도를 제시한다.

[0126] 소정의 실시양태에서, 반응기 내 재료의 임의의 응집 또는 폐색을 피하기 위하여, 미립자 규소-탄소 복합체 입자(silicon-carbon composite particle)는 가열된 구역과 동일한 온도에서 VTA-CVI 반응기를 진출한다. 소정의 다른 실시양태에서, 반응기 내 재료의 임의의 응집 또는 폐색을 피하기 위하여, 미립자 규소-탄소 복합체 입자는 가열된 구역보다 낮지만 주변 보다는 높은 온도에서 VTA-CVI 반응기를 진출한다. 예를 들어, 미립자 규소-탄소 복합체 입자는 가열된 구역보다 100 C 더 낮은 온도, 예를 들어, 가열된 구역보다 200 C 더 낮은 온도, 예를 들어, 가열된 구역보다 300 C 더 낮은 온도, 예를 들어, 가열된 구역보다 400 C 더 낮은 온도, 예를 들어, 가열된 구역보다 500 C 더 낮은 온도, 예를 들어, 가열된 구역보다 600 C 더 낮은 온도에서 VTA-CVI 반응기를 진출한다.

[0127] 부가적으로, 가열된 공기 플레넘이 더 높은 온도를 달성하거나, 에너지 효율을 개선하거나, 전체 증류기를 가열하고자 목적하지 않는다면, VTA-CVI 반응기는 전체 증류기가 전기적으로 가열된 전기로 박스를 통과하도록 작제될 수 있다. 이 디자인에서는 진동하는 증류기가 전기로와 접촉할 수 없게 보장하도록 주의하여야 한다. 실시예 3의 예시치않은 관찰을 극복하기 위하여 생성물 출구를 전기로에 의해 가열하여야 한다. 도 2는 이 개념을 구체화한 개략도를 제시한다.

[0128] 실시예 5. VTA-CVI 반응기에서 Si-C의 생성. 증류기의 디클라이닝된 단부의 바닥에 용접되고 방진용 유연성 벨로를 사용하는 생성물 수집 캔에 연결된 생성물 방출 스파웃을 갖는, 실시예 3에 기재된 것과 동일한 기구를 구성하였다. 증류기를 3-구역 전기적으로 가열된 튜브 전기로에 통과시켰다. 가열된 전기로 길이는 4.5 ft 또는 6 ft 증류기 길이의 75%였다. 공정 기체 입구를 증류기의 디클라이닝된 단부에 용접하고 배기 기체 출구를 증류기의 인클라이닝된 단부에 용접하였다. 출구 섹션을 가열하고 실시예 4에서 관찰된 재료 유동 문제를 예방하기 위해 전기로로부터 돌출된 증류기의 디클라이닝된 단부를 열혼 및 단열재로 감쌌다. 도 3은 이 기구의 개략도를 도시한다.

[0129] 상기 기재된 조립체 상의 전기로를 3 개 구역 전부에서 450 C로 가열하였다. 온인 경우 65 Hz의 진동수에서 3 초 온 및 20 분 오프로 진동 자극기 모터를 프로그래밍하였다. 진동 프로그램을 개시하였다. 질소로 희석된 1.25% 실란의 공정 기체 혼합물을 8.3 l/min의 연속 속도로 증류기 내로 유동되도록 하였다. 용적식 공급기를 개시하여 미분화 다공성 탄소를 0.48 kg/hr의 속도로 증류기 내로 공급하여 ~0.25 인치의 층 깊이가 되게 하였다. 3 hr 동안 이 조건에서 공정이 운전되도록 한 다음 탄소 공급을 중단하였다. 추가의 2.25 시간 후 실란/질소 유동을 중단하고 100% 질소로 바꾸었다. 증류기를 실온으로 냉각시키고 생성물 수집 용기를 개방하였다. TGA에 의해 측정된 바와 같이 48% 규소 및 52% 탄소를 가진 규소 탄소 복합체를 용기로부터 수집하였다.

[0130] 실시예 6. VTA-CVI 반응기에서 생성된 Si-C의 특성화. VTA-CVI 반응기를 사용하여 Si-C 복합체를 생성하고 실시예 5에 기재된 바와 같이 처리하였다. 이들 재료의 물리화학적 특성, 구체적으로 이들의 표면적 및 기공 부피, 및 이들의 규소 로딩(추가 방법 상세사항에 대해서는 실시예 1 참조)을 특성화하였다. 4 가지 대표적인 Si-C

샘플에 대한 데이터를 하기 표에 나타내었다.

샘플	표면적 (m ² /g)	TGA 규소 함량 (%)
6-1	5	45.9
6-2	10	49.1
6-3	115	43.8
6-4	118	43.1

[0131]

[0132]

샘플 6-4에 대해 리튬 이온 배터리에서의 애노드 재료로서의 전기화학적 성능을 추가로 특성화하였다. 이와 관련한 하나의 시험이 반전지 평가이다. 본 실시예의 목적을 위해, 각각 60%, 20%, 및 20%의 전극 질량으로 활성 재료, 결합제(예: CMC-SBR), 및 전도성 탄소(예: C45)를 포함하는 애노드에서 Si-C 샘플 6-3을 블렌딩하였다. 전해질은 EC:DEC w/10% FEC 내에 1 M LiPF₆를 포함하였다. 반전지를 하기 표에 기재한 바와 같이 사이클링하였다.

사이클 번호	단계	C-레이트(rate)		컷-오프
		CC	CV	조건
1 내지 5	삽입	C/10	C/20	0CV-5mV
	추출	C/10		5mV-0.8V
6 내지 25	삽입	C/5	C/20	0.8V-5mV
	추출	C/5		5mV-0.8V
26 내지 30	삽입	C/2	C/5	0.8V-5mV
	추출	C/2		5mV-0.8V
30.5	삽입	C/10	C/20	0.8V-5mV

[0133]

[0134]

실시예 5에서 생성된 재료의 전기화학적 특성화를 하기 표에 기재하였다.

제1 사이클 삽입 (mAh/g)	제1 사이클 추출 (mAh/g)	평균 쿨롱 효율 사이클 7-25	용량 유지 사이클 25/사이클 7 (%)
1743	1253	0.9980	99.0%

[0135]

[0136]

도 4 및 도 5는 각각 용량(삽입 및 추출 양자 모두) 대 사이클 번호 및 쿨롱 효율 대 사이클 번호를 도시한다. 알 수 있는 바와 같이, VTA-CVI 반응기는 정적 처리(실시예 1)의 경우 달성된 바와 같은 목표 규소 로딩을 갖는 Si-C 복합체를 생성하는데 성공적이었으며; 더구나, 및 중요하게는, VTA-CVI 반응기에서 생성된 애노드 재료가 바람직한 전기화학적 특성, 예컨대 높은 평균 쿨롱 효율 및 용량 유지를 나타내었다.

[0137]

표현된 실시양태

[0138]

실시양태 1. 하기 단계를 포함하는, 제1 요소 및 하나 이상의 제2 요소를 포함하는 다공성 스캐폴드를 포함하는 미립자 복합체의 제조 방법:

[0139]

a. 다공성 스캐폴드를 증류기에 인가된 진동에 적용하여 증류기 내의 가열된 구역을 통해 미립자 다공성 스캐폴드 재료를 횡단시키는 단계, 및

[0140]

b. 하나 이상의 제2 요소를 포함하는 기체를 도입시키는 단계로서, 여기서 상기 기체가 다공성 스캐폴드의 기공 내로 침투하여 하나 이상의 제2 요소로 분해되는 단계.

[0141]

실시양태 2. 하기 단계를 포함하는, 규소 이외의 요소 및 규소를 포함하는 다공성 스캐폴드를 포함하는 미립자 복합체의 제조 방법:

[0142]

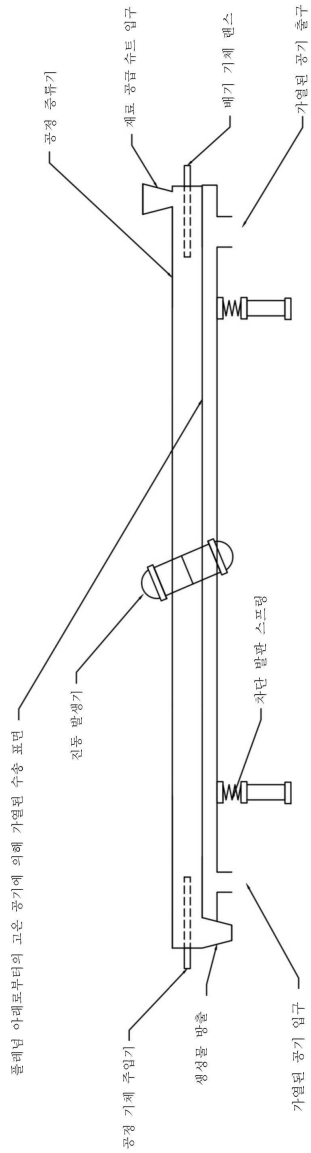
a. 다공성 스캐폴드를 증류기에 인가된 진동에 적용하여 증류기 내의 가열된 구역을 통해 미립자 다공성 스캐폴드 재료를 횡단시키는 단계, 및

- [0143] b. 규소 함유 전구체 기체를 포함하는 기체를 도입시키는 단계로서, 여기서 상기 기체가 다공성 스캐폴드의 기공 내로 침투하여 규소로 분해되는 단계.
- [0144] 실시양태 3. 하기 단계를 포함하는, 미립자 규소-탄소 복합체의 제조 방법:
- [0145] a. 다공성 스캐폴드를 증류기에 인가된 진동에 적용하여 증류기 내의 가열된 구역을 통해 미립자 다공성 탄소 스캐폴드 재료를 횡단시키는 단계, 및
- [0146] b. 규소 함유 전구체 기체를 포함하는 기체를 도입시키는 단계로서, 여기서 상기 기체가 다공성 스캐폴드의 기공 내로 침투하여 규소로 분해되는 단계.
- [0147] 실시양태 4. 실시양태 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 증류기 내의 가열된 구역이 350 내지 450 C의 온도에서 유지되는 방법.
- [0148] 실시양태 5. 실시양태 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 규소 함유 전구체가 실란, 디실란, 트리실란, 테트라실란, 모노클로로실란, 디클로로실란, 트리클로로실란, 테트라클로로실란, 또는 이의 조합인 방법.
- [0149] 실시양태 6. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 증류기 내의 압력이 대기압 미만인 방법.
- [0150] 실시양태 7. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 증류기 내의 압력이 대기압 초과인 방법.
- [0151] 실시양태 8. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 진동 듀티 사이클이 1% 내지 99%인 방법.
- [0152] 실시양태 9. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 증류기가 수평인 방법.
- [0153] 실시양태 10. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 증류기가 음의 이동 각도를 포함하고, 상기 음의 이동 각도가 1° 내지 30° 인 방법.
- [0154] 실시양태 11. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 증류기가 2 개 이상의 구역을 포함하고, 이동 각도는 다공성 스캐폴드 재료가 증류기를 횡단하는 방향에 대해 업스트림으로부터 다운스트림으로 순차적으로 더욱 음의 값이 되는 방법.
- [0155] 실시양태 12. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 하나의 위치에서 진동이 증류기에 인가되는 방법.
- [0156] 실시양태 13. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 진동수가 1 Hz 내지 100 Hz인 방법.
- [0157] 실시양태 14. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 진폭이 0.1 mm 내지 10 cm인 방법.
- [0158] 실시양태 15. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 하나 초과인 위치에서 진동이 증류기에 인가되는 방법.
- [0159] 실시양태 16. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 증류기의 분말 수송 표면 만이 350 C 내지 450 C로 가열되는 방법.
- [0160] 실시양태 17. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 생성물 출구를 포함하는 전체 증류기 길이가 350 C 내지 450 C로 가열되는 방법.
- [0161] 실시양태 18. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 정적 믹서, 예컨대 웨브론(chevron), 수직 스텝-다운(vertical step-down), 또는 배플(baffle)이 분말 수송 표면에 고정되어 분말 혼합을 증진시키는 방법.
- [0162] 실시양태 19. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 재료 체류 시간 및 전체 수송 속도가 프로그래밍 가능한 타이머를 사용하여 진동을 필싱함에 의해 조절되는 방법.
- [0163] 실시양태 20. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 재료 체류 시간 및 전체 수송 속도가 프로그래밍 가능한 타이밍 시퀀스에 대한 진동력의 이동 각도를 자동으로 조절함에 의해 조절되는 방법.
- [0164] 전기로부터, 본 발명의 구체적인 실시양태가 본 명세서에 예시를 목적으로 기재되었지만, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양한 변형이 이루어질 수 있음이 이해될 것이다. 이에 따라, 본 발명은 첨부된 청구범위에 의한 것을 제외하고는 제한되지 않는다.
- [0165] 2020년 8월 10일자 출원된 미국 특허 출원 제63/063,822호는 그 전체 내용이 원용에 의해 본 명세서에 포함된다. 상기 기재된 다양한 실시양태들이 조합되어 추가의 실시양태를 제공할 수 있다. 상기-상술한 기재에 비추어 실시양태에 이들 및 다른 변화를 줄 수 있다. 일반적으로, 하기 청구범위에서, 사용된 용어들은 청구범위를 명

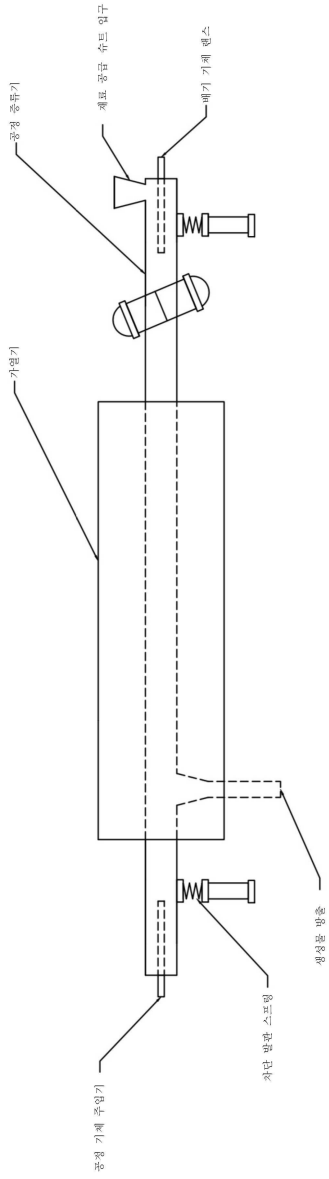
세서 및 청구범위에 개시된 구체적 실시양태로 제한하도록 해석되어서는 안되며, 이러한 청구범위에 속하는 전체 범위의 등가물과 더불어 모든 가능한 실시양태를 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 이에 따라, 청구범위는 개시된 내용에 의해 제한되지 않는다.

도면

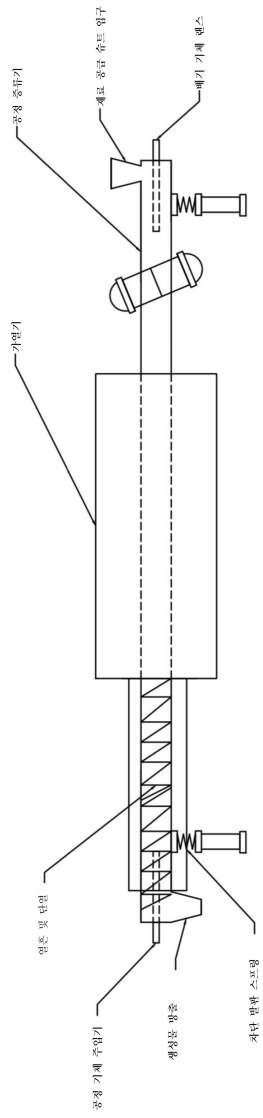
도면1



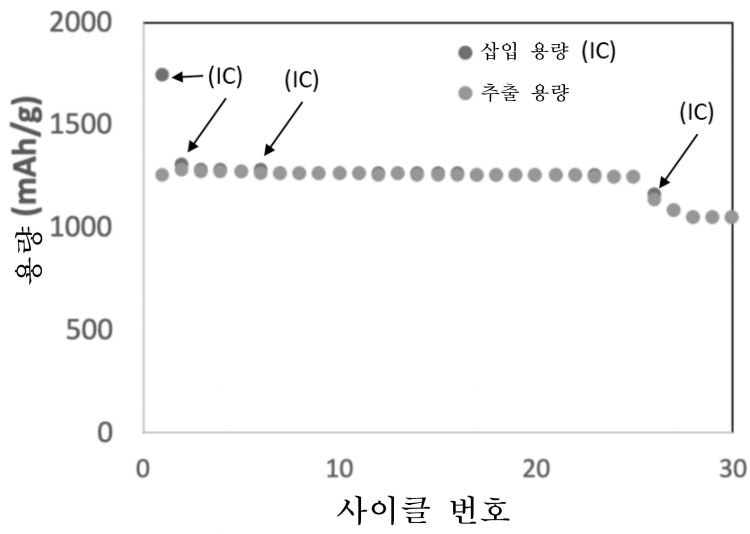
도면2



도면3



도면4



도면5

