

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 765**

51 Int. Cl.:

C01B 32/956 (2007.01)

D01F 9/08 (2006.01)

B01J 19/02 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2015 PCT/EP2015/081185**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2016 WO16110418**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2015 E 15822946 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3245158**

54 Título: **Dispositivo y procedimiento para la producción de carburo de silicio**

30 Prioridad:

06.01.2015 DE 102015100062

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

23.06.2020

73 Titular/es:

**UNIVERSITÄT PADERBORN (100.0%)
Warburger Strasse 100
33098 Paderborn, DE**

72 Inventor/es:

GREULICH-WEBER, SIEGMUND

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 768 765 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispositivo y procedimiento para la producción de carburo de silicio

5 La presente invención se refiere a un dispositivo y un procedimiento para la producción de carburo de silicio cristalino, en particular carburo de silicio cristalino nanoestructurado.

10 El carburo de silicio se prefiere en una pluralidad de aplicaciones. Así, por ejemplo, es conocido utilizar carburo de silicio como material de electrodo para baterías, por ejemplo, batería de iones de litio. La producción de carburo de silicio cristalino, en particular a escala nanocristalina o microcristalina, es un proceso complejo que requiere un control exacto para producir carburo de silicio definido, por ejemplo, en forma de fibras nanocristalinas.

15 En principio, es conocida una pluralidad de dispositivos para la fabricación de fibras. Los documentos RU2296827, RU2389836 y RU2409711 describen, por ejemplo, reactores para la fabricación de fibras de carbono. Estos documentos dan a conocer que las fibras se depositan en un disco y se separan del mismo mediante un rascador. Sin embargo, se utilizan aquí en particular procesos discontinuos.

20 El documento JP2013049599 describe un dispositivo para la fabricación de nanobobinas de carbono, que presenta un reactor para la configuración de nanobobinas. Las nanobobinas producidas pueden pasar a un depósito colector a través de un medio de apertura.

25 Los documentos WO02/30816 y JP2005171443A describen respectivamente reactores para la fabricación de fibras de carbono, en los que las fibras se forman sobre un sustrato dentro de un reactor y se retiran mediante raspado del sustrato dentro del reactor para acumularse en el reactor.

Del documento WO01/16414A1 es conocido también un dispositivo para la producción de fibras de carbono, en el que las fibras de carbono se producen en el reactor.

30 El documento DE69119838T2 describe un dispositivo para la producción de fibras de carbono delgadas. Este dispositivo se basa en una producción de las fibras por pirólisis en fase de vapor. En este caso se ha previsto un medio de transporte que transporta los componentes necesarios para la producción de fibras a través de un horno con el fin de formar las fibras.

35 El documento JP09143717A describe un dispositivo para una deposición en fase gaseosa por vacío. En este dispositivo se deben revestir directamente sustratos que se han de fijar automáticamente en un disco rotatorio o separar del mismo.

40 De los documentos WO2009/029341A2 y US8,246,886B2 son conocidos también dispositivos para el procesamiento de nanotubos de carbono. En estos dispositivos se siguen procesando los nanotubos ya existentes, pero estos documentos no describen un dispositivo para producir los nanotubos de carbono.

45 Del documento US2009/0053115A1 es conocido un dispositivo para la producción de nanotubos de carbono orientados. Cuando se utiliza tal reactor, se transportan a través de un reactor los sustratos, sobre los que crecen los nanotubos.

50 El documento DE69518071T1 describe un procedimiento para la producción de polvo cerámico que comprende la unión de un compuesto precursor a un gas portador con la formación de un flujo de precursor/gas portador, comprendiendo el compuesto precursor un compuesto organometálico evaporado, el calentamiento rápido del flujo de precursor/gas portador a una temperatura de 500 °C aproximadamente a 1400 °C aproximadamente para la descomposición térmica del precursor organometálico y la formación de polvo cerámico nanoestructurado. El procedimiento comprende también la desviación del polvo cerámico nanoestructurado en un rayo definido hacia una superficie enfriada y la eliminación de las partículas de la superficie, lo que evita la aglomeración de polvo cerámico nanoestructurado.

55 Sin embargo, ninguno de los documentos descritos antes se refiere directamente a la producción de carburo de silicio cristalino, en particular en forma de fibras nanocristalinas, de modo que los dispositivos de estado de la técnica citados antes se han de asociar a un campo de la técnica desconocido y no parecen ser adecuados para la producción de carburo de silicio, en particular en forma de fibras nanocristalinas.

60 Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar una medida que posibilite de una manera económica una producción continua de carburo de silicio, en particular en forma de fibras nanocristalinas.

65 El objetivo se consigue según la invención mediante un dispositivo con las características de la reivindicación 1. El objetivo se consigue también mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 10. Configuraciones preferidas de la invención se dan a conocer en las reivindicaciones dependientes, la descripción, la figura y el ejemplo, pudiendo representar otras características, descritas o mostradas en las reivindicaciones

secundarias o la descripción o la figura o el ejemplo, por separado o en cualquier combinación un objeto de la invención si el contexto no indica claramente lo contrario.

La presente invención se refiere a un dispositivo para la producción continua de carburo de silicio cristalino, que presenta

- un reactor y
- un depósito colector separado espacialmente al menos parcialmente del reactor,
- presentando el reactor un medio de suministro para suministrar una mezcla de precursor,
- estando previsto un sustrato para depositar carburo de silicio cristalino,
- regulándose una cámara de reacción del reactor a una primera temperatura T_1 y regulándose el sustrato a una segunda temperatura T_2 distinta a la primera temperatura T_1 , pudiéndose calentar el reactor a una temperatura situada en un intervalo de ≥ 1400 °C a ≤ 2000 °C y pudiéndose reducir la temperatura del sustrato en una temperatura situada en un intervalo de ≥ 50 °C a ≤ 100 °C, en comparación con la temperatura ajustada en principio en el reactor en el intervalo mencionado antes de ≥ 1400 °C a ≤ 2000 °C,
- pudiéndose disponer el sustrato para depositar carburo de silicio cristalino en una posición de precipitación en o de manera contigua a la cámara de reacción y pudiéndose mover al menos por zonas de la posición de precipitación al depósito colector y
- estando dispuesto un rascador de tal modo que después o durante un movimiento al menos por zonas del sustrato hacia el depósito colector, el carburo de silicio cristalino, depositado en el sustrato, se puede separar del sustrato mediante el rascador y el carburo de silicio cristalino separador se puede transferir al depósito colector.

Un dispositivo de este tipo permite de una manera simple y económica una producción definida y continua de carburo de silicio de alta calidad, en particular en forma de fibras nanocristalinas.

El dispositivo descrito antes sirve para producir carburo de silicio cristalino y en particular para producir o fabricar carburo de silicio nanoestructurado en forma de fibras. Para la fabricación de un producto de este tipo se necesita en particular un dispositivo, en el que mediante el ajuste de condiciones altamente definidas se pueden producir cristales del carburo de silicio en forma de fibras.

El dispositivo comprende un reactor y un depósito colector separado espacialmente al menos parcialmente del reactor. Por tanto, en un dispositivo descrito antes se han previsto al menos dos cámaras o depósitos que están separados uno del otro espacialmente al menos parcialmente, en particular completamente. En el sentido de la presente invención, esto puede significar en particular que entre los dos depósitos o volúmenes está prevista una separación espacial, por ejemplo, una pared o similar, y, por consiguiente, no existen sólo zonas separadas de un recipiente común, sino que están previstos en particular volúmenes completamente separados uno del otro. Es posible entonces que dentro del reactor y dentro del depósito colector puedan imperar condiciones diferentes, en particular temperaturas y/o presiones diferentes. Por ejemplo, entre el reactor y el depósito colector pueden estar presentes aislamientos térmicos para posibilitar o mejorar tales condiciones.

Para la producción de carburo de silicio, el reactor presenta un medio de suministro para suministrar una mezcla de precursor. La mezcla de precursor sirve aquí en particular como material de partida para el carburo de silicio a producir y puede presentar también, además de los ductos, un catalizador, dopante o similar, como se describe a continuación en detalle con referencia al procedimiento.

La presente invención se basa en particular en el hecho de pasar la mezcla de precursor al menos parcialmente a la fase gaseosa y de poder depositar el producto deseado en un sustrato. Por consiguiente, en un dispositivo descrito antes está previsto un sustrato para depositar carburo de silicio cristalino. El sustrato sirve como superficie de deposición, sobre la que se puede depositar carburo de silicio en forma cristalina. Por consiguiente, el sustrato para depositar carburo de silicio cristalino se puede situar en o de manera contigua al reactor o a la cámara de reacción en una posición de precipitación. Esto significa en particular que el sustrato y, por tanto, al menos una parte del sustrato están dispuestos de tal modo que la fase gaseosa, en la que se encuentran la sustancia de partida o las sustancias de partida para la formación de carburo de silicio, puede entrar en contacto con el sustrato.

Para garantizar una deposición del carburo de silicio desde la fase gaseosa es ventajoso que la temperatura en el reactor y la temperatura del sustrato sean diferentes entre sí. En detalle se puede preferir que dentro del reactor o en la cámara de reacción del reactor haya una temperatura suficientemente alta para pasar las sustancias correspondientes a la fase gaseosa o mantenerlas en la fase gaseosa. La cámara de reacción es entonces en particular el volumen, en el que las sustancias de partida de la producción de carburo de silicio pasan a la fase gaseosa o se mantienen en la fase gaseosa. Para posibilitar la deposición o la cristalización deseada puede ser ventajoso también que el sustrato presente una temperatura reducida en comparación con la temperatura en la cámara de reacción. En otras palabras, para la deposición de los cristales de carburo de silicio es ventajoso que el interior del reactor se pueda regular a una primera temperatura T_1 y que el sustrato se pueda regular a una segunda temperatura T_2 distinta a la primera temperatura T_1 , siendo T_2 preferentemente inferior a T_1 , pudiéndose calentar el reactor a una temperatura situada en un intervalo de ≥ 1400 °C a ≤ 2000 °C y pudiéndose reducir la temperatura del

sustrato en una temperatura situada en un intervalo de ≥ 50 °C a ≤ 100 °C, en comparación con la temperatura ajustada en principio en el reactor en el intervalo mencionado antes de ≥ 1400 °C a ≤ 2000 °C.

5 La capacidad de ajustar la temperatura, que se describe arriba, permite que el carburo de silicio producido sea nanocristalino y que sea posible en detalle una estructura cúbica 3C del carburo de silicio. En particular si el carburo de silicio (SiC) está presente como monocristal de carburo de silicio, preferentemente como 3C-SiC cúbico monocristalino, las fibras de carburo de silicio monocristalinas proporcionan una alta conductividad térmica. Por tanto, debido a la capacidad de ajuste específica de un gradiente de temperatura entre el reactor y el sustrato es posible que se deposite carburo de silicio cristalino.

10 En particular para posibilitar un proceso continuo está previsto en el dispositivo descrito antes que el sustrato se pueda mover al menos por zonas desde el reactor o desde su posición de precipitación hasta el depósito colector. En el sentido de la presente invención, esto significa en particular que el sustrato se puede mover al menos por zonas, o sea, al menos una parte del mismo, hacia una posición situada en o de manera contigua al depósito colector, de modo que el carburo de silicio depositado se puede transferir al depósito colector. El carburo de silicio producido se puede acumular o almacenar así en el depósito colector. Esto puede resultar ventajoso en particular si el sustrato o una pluralidad de sustratos está previsto o dispuesto de tal modo que es posible al mismo tiempo que se deposite carburo de silicio sobre el sustrato o un sustrato y que además el carburo de silicio recién formado se separe de otra posición del sustrato o de otro sustrato y se transfiera al depósito colector. En esta configuración se puede producir carburo de silicio preferentemente sin una pausa significativa y, por tanto, de manera continua en condiciones definidas. A tal efecto, se necesita únicamente que la mezcla de precursor se introduzca continua o discontinuamente en el reactor en una cantidad suficiente.

25 A partir de lo anterior es evidente también que la previsión de un reactor y un depósito colector, separado espacialmente del reactor al menos parcialmente, es ventajosa, porque así el carburo de silicio formado se puede almacenar sin problemas a temperaturas comparativamente bajas, mientras que al mismo tiempo se puede formar carburo de silicio en el reactor.

30 En el presente dispositivo está previsto también que esté previsto un rascador, que puede ser fijo o inmóvil, y que esté previsto entonces exactamente un rascador o una pluralidad de rascadores. El rascador ha de servir en particular al respecto y ha de estar configurado o dispuesto, por tanto, de tal modo que el carburo de silicio formado en el sustrato se pueda separar o pueda ser retirado del sustrato por el rascador. A tal efecto, el rascador está dispuesto en o de manera contigua al depósito colector, de modo que los cristales separados por el rascador se pueden transferir al depósito colector. En otras palabras, el rascador está dispuesto de tal modo que después de moverse al menos por zonas del sustrato hacia el depósito colector, el carburo de silicio cristalino, depositado en el sustrato, se puede separar del sustrato mediante el rascador y el carburo de silicio cristalino separado se puede transferir al depósito colector.

40 Un dispositivo descrito antes permite un proceso de producción continuo y, por tanto, efectivo y económico de carburo de silicio, en particular en forma de fibras nanocristalinas. Por consiguiente, el carburo de silicio se puede producir de una manera particularmente económica y con una alta calidad.

45 La rentabilidad puede ser posible, por ejemplo, porque el dispositivo presenta un diseño comparativamente simple y económico y se puede fabricar entonces fácilmente. Por ejemplo, no es necesario operar el dispositivo bajo vacío, sino que se puede trabajar con una ligera sobrepresión de gas inerte, lo que permite prescindir de juntas de alta temperatura o vacío, así como de una bomba de vacío.

50 El dispositivo descrito antes tiene también la ventaja de posibilitar la producción de carburo de silicio de una calidad extremadamente alta, porque se pueden ajustar condiciones muy definidas. Los parámetros ajustados se pueden ajustar no sólo de manera definida, sino adaptar también sin problemas al campo de aplicación deseado, por lo que es posible producir no sólo cristales de carburo de silicio de alta calidad, sino también particularmente adaptables o variables. Los parámetros a ajustar en este sentido comprenden, por ejemplo, la temperatura seleccionada dentro del reactor o en la cámara de reacción y la temperatura seleccionada del sustrato, incluido el gradiente de temperatura entre la cámara de reacción y el sustrato y también la velocidad del movimiento del sustrato desde la posición de precipitación hasta el depósito colector, por ejemplo, durante un movimiento continuo, o también el tiempo de permanencia del sustrato en la posición de precipitación o también la cantidad añadida de mezcla de precursor por unidad de tiempo.

60 Mediante una selección adecuada de los parámetros descritos antes se pueden ajustar, por ejemplo, de una manera simple y definida las propiedades de los cristales de carburo de silicio producidos, tales como el diámetro de las fibras cristalinas producidas, su longitud y la calidad cristalina.

65 En una configuración preferida puede estar previsto que el sustrato esté configurado como disco rotatorio. En esta configuración en particular es posible implementar fácilmente un proceso continuo, porque una zona del disco rotatorio puede estar situada siempre en o de manera contigua al reactor o a su cámara de reacción, o sea, en la posición de precipitación, mientras que otra zona puede estar situada de manera contigua al depósito colector. De

este modo, incluso con un disco rotatorio continuamente se puede depositar o producir siempre carburo de silicio y el carburo de silicio producido previamente se puede separar al mismo tiempo mediante el rascador y transferir al depósito colector. Es posible también una adaptación simple al carburo de silicio que se desea producir, porque la velocidad de rotación del disco es un parámetro ajustable de manera simple y definida. Éste será en particular el caso cuando el disco rote alrededor de su eje de disco.

Se puede preferir también que el rascador esté dispuesto de manera contigua a un orificio de entrada del depósito colector de tal modo que el carburo de silicio cristalino, separado del sustrato, cae en el depósito colector. Por un orificio de entrada se puede entender en particular un orificio dispuesto de manera que el carburo de silicio retirado puede caer en el depósito colector a través del orificio de entrada. En esta configuración es posible a su vez una configuración particularmente simple, porque sólo es necesario disponer de manera correspondiente el rascador y se puede garantizar, por lo demás, un funcionamiento continuo y sin errores, ya que el carburo de silicio se puede transferir al depósito colector simplemente mediante el aprovechamiento de la fuerza de gravedad.

En otra configuración ventajosa puede estar previsto que el reactor y el depósito colector estén configurados como depósitos abiertos en la parte superior, pudiéndose disponer el sustrato por encima de los orificios superiores del reactor y del depósito colector. Esta configuración se puede implementar a su vez de una manera particularmente simple, porque no se plantean altos requisitos respecto a la puesta en contacto de los precursores, situados en la fase gaseosa, con el sustrato ni respecto a un orificio del depósito colector o al posicionamiento del rascador para transferir el carburo de silicio, separado del sustrato, al depósito colector. Más bien, el proceso se puede ejecutar con facilidad y con condiciones definidas.

En otra configuración ventajosa puede estar previsto que una pared del reactor presente grafito, por ejemplo, que esté hecha de grafito. En esta configuración en particular, el reactor se puede configurar, por una parte, de manera económica y puede soportar, por la otra parte, altas temperaturas, sin dañarse o romperse, por ejemplo, a causa del oxígeno atmosférico. Por tanto, en esta configuración es posible una vida útil particularmente larga del dispositivo.

Se puede preferir en particular que la pared del reactor esté configurada al menos parcialmente a partir de una lámina de grafito enrollada, por ejemplo, que esté fabricada de la misma. En esta configuración, el dispositivo puede tener una vida útil particularmente larga, porque se ha comprobado sorprendentemente que la pared puede soportar muy bien un cambio de temperatura. Durante el funcionamiento no se puede excluir completamente a menudo que el grafito de la pared, que puede estar configurado, por ejemplo, como cilindro independientemente del material, se transforme en carburo de silicio. Los diferentes coeficientes de dilatación térmica del grafito y del carburo de silicio pueden provocar tensiones térmicas que se pueden reducir de una manera particularmente simple y sin problemas o que no se presentan o se presentan sólo en menor medida. Esto posibilita a su vez una vida útil particularmente larga de la pared y, por tanto, del dispositivo.

En otra configuración ventajosa puede estar previsto que el rascador esté configurado al menos parcialmente de carburo de silicio, por ejemplo, que esté hecho de carburo de silicio. En esta configuración se puede producir un carburo de silicio cristalino con una calidad particularmente alta, porque el rascador no introduce impurezas en el carburo de silicio retirado. Esto puede ser ventajoso en particular, porque se produce carburo de silicio nanocristalino.

En otra configuración ventajosa puede estar previsto que esté previsto un medio de regulación de temperatura para regular la temperatura del reactor y que esté previsto otro medio de regulación de temperatura para regular la temperatura del sustrato, pudiéndose controlar de manera separada entre sí el medio de regulación de temperatura para regular la temperatura del reactor y el medio de regulación de temperatura para regular la temperatura del sustrato. En esta configuración se puede ajustar un gradiente de temperatura, ajustable de una manera particularmente definida, entre el volumen de gas en el reactor y el sustrato mediante un control separado de los medios de regulación de temperatura. Por ejemplo, pueden estar previstos dos medios de regulación, de los que uno puede regular la temperatura de la pared del reactor, en particular calentarla, y puede estar previsto otro medio de regulación de temperatura que actúa en el sustrato, por ejemplo, desde un lado opuesto al reactor o un lado opuesto a la superficie de deposición del sustrato, para poder ajustar así las temperaturas correspondientes. En esta configuración se pueden ajustar entonces condiciones particularmente definidas y se puede producir así carburo de silicio definido con una calidad particularmente alta.

En otra configuración ventajosa puede estar previsto que el depósito colector y el reactor presenten respectivamente una esclusa de material para descargar un sólido. La previsión de esclusas de material correspondientes, por ejemplo, esclusas de sólidos, permite eliminar el carburo de silicio, situado en el depósito colector, durante el funcionamiento del dispositivo o eliminar también los residuos de la mezcla de precursor del reactor. De esta manera, el proceso continuo se puede mantener también durante un largo período de tiempo.

En relación con otras ventajas y características técnicas del dispositivo descrito antes se remite aquí explícitamente a la descripción del procedimiento, así como al ejemplo, a la figura y a la descripción de la figura y viceversa.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la producción de carburo de silicio cristalino mediante la utilización de un dispositivo, descrito detalladamente arriba, que presenta las etapas de procedimiento:

- 5 a) introducir una mezcla de precursor con una fuente de silicio, una fuente de carbono y, dado el caso, un dopante en el reactor;
- b) someter la mezcla de precursor preparada en la etapa de procedimiento a) a una temperatura de gasificación en el reactor;
- c) depositar carburo de silicio cristalino en el sustrato mediante el ajuste de una temperatura de cristalización en el sustrato;
- 10 d) mover el sustrato respecto a rascador; y
- e) transferir el carburo de silicio formado al depósito colector mediante la separación del carburo de silicio formado del sustrato con un movimiento del sustrato a lo largo del rascador.

15 El procedimiento descrito antes permite producir de una manera simple y definida carburo de silicio de alta calidad. En este caso, las etapas de procedimiento a) hasta e), que se mencionan arriba, se pueden ejecutar en principio en la secuencia mencionada al menos parcialmente al mismo tiempo o también en una secuencia al menos parcialmente diferente. Para el procedimiento descrito antes se utiliza en particular un dispositivo como el descrito en detalle anteriormente. Por tanto, en relación con el dispositivo se remite a las explicaciones precedentes.

20 El procedimiento se puede desarrollar completamente o algunas de las etapas de procedimiento a) hasta e) se pueden desarrollar preferentemente bajo gas inerte, en particular argón o nitrógeno. A tal efecto, en el reactor y/o el depósito colector puede estar prevista, por ejemplo, una entrada de gas inerte, a través de la que el reactor y/o el depósito colector se llenan de gas inerte y se operan, dado el caso, con una sobrepresión de gas inerte. Por tanto, el carburo de silicio formado se puede extraer también bajo gas inerte del depósito colector.

25 Según la etapa de procedimiento a), el procedimiento comprende la introducción de una mezcla de precursor con una fuente de silicio, una fuente de carbono y, dado el caso, un dopante en el reactor o en particular en la cámara de reacción del reactor. Por tanto, el término mezcla de reactor en el sentido de la presente invención significa en particular que al menos una fuente de silicio y una fuente de carbono se utilizan en la mezcla de precursor, independientemente de su configuración, o sea, independientemente de si la fuente de carbono y la fuente de silicio están presentes como sólidos diferentes, como sustancias diferentes en un sólido o como partículas sólidas o en formas completamente diferentes.

30 La fuente de silicio y la fuente de carbono sirven para poder formar carburo de silicio mediante una reacción de la fuente de carbono con la fuente de silicio en el otro procedimiento. Por tanto, la fuente de silicio y la fuente de carbono se han de seleccionar de modo que puedan formar carburo de silicio mediante el procedimiento descrito antes en las condiciones descritas a continuación, en particular a las temperaturas siguientes, por ejemplo, a presión normal (1 bar) o una ligera sobrepresión.

40 Por tanto, la selección de la fuente de silicio o la fuente de carbono no está limitada en principio. Por ejemplo, se pueden utilizar directamente partículas sólidas que tengan carbono y silicio en cada una de las partículas. Éstas se pueden producir, por ejemplo, mediante un proceso sol-gel. Por ejemplo, se puede preferir la utilización de un tamaño de partícula situado en un intervalo de $>10 \mu\text{m}$ a $\leq 2 \text{ mm}$, por ejemplo, en un intervalo de $\geq 25 \mu\text{m}$ a $\leq 70 \mu\text{m}$, para producir fibras de carburo de silicio. Las fibras, que se pueden producir en un procedimiento descrito antes o en un dispositivo descrito antes, pueden presentar, por ejemplo, un diámetro en un intervalo de 10 nm a $3 \mu\text{m}$ y/o una longitud de algunos milímetros, por ejemplo, en un intervalo de $>1 \text{ mm}$ a $\leq 20 \text{ mm}$.

50 Se puede utilizar también un dopante y el dopante no está presente en el granulado sólido, que presenta la fuente de carbono y la fuente de silicio, y se transfiere entonces con el granulado sólido según la etapa de procedimiento a) al reactor, en el que tiene lugar el tratamiento térmico según la etapa de procedimiento b), el dopante se introduce, por ejemplo, como gas en el reactor, por ejemplo, con ayuda del medio de suministro, pudiéndose formar la mezcla según la etapa de procedimiento a) directamente en el reactor antes del tratamiento térmico. Esto puede ser ventajoso en particular si el dopante puede estar presente como gas. En este caso, por ejemplo, el nitrógeno gaseoso puede servir como dopante.

55 Con respecto al dopante, éste se puede seleccionar sobre la base del dopaje deseado. El dopante puede formar parte asimismo del granulado sólido. No obstante, es posible también alternativamente que el dopaje del carburo de silicio, que se está formando, por ejemplo, como fibras o nanocristales de 3C-carburo de silicio, como se describe en detalle a continuación, se realice durante el tratamiento térmico mediante la fase gaseosa en el reactor. Como materiales de dopaje se puede utilizar para un dopaje n preferentemente fósforo (P) o nitrógeno (N), lo que resulta extremadamente importante para un electrodo, o se puede utilizar para un dopaje p boro (B) o aluminio (Al). Mediante el dopaje se puede ajustar una conductibilidad eléctrica particularmente buena del material de electrodo.

65 Según la etapa de procedimiento b), el procedimiento comprende también la etapa de someter la mezcla, preparada en la etapa de procedimiento a), en el reactor a una temperatura de gasificación. En esta etapa de procedimiento, los materiales de partida se deberán calentar de modo que pasen a la fase gaseosa. A tal efecto, el reactor o la

5 cámara de reacción se calienta a una temperatura situada en un intervalo de ≥ 1400 °C a ≤ 2000 °C, en particular ≥ 1600 °C, por ejemplo, en un intervalo de ≥ 1650 °C a ≤ 1850 °C, preferentemente ≥ 1650 °C a ≤ 1700 °C aproximadamente, por ejemplo, a presión normal (1 bar) o una ligera sobrepresión. Durante un ajuste de la temperatura en la etapa de procedimiento b) a un intervalo descrito antes se pueden formar en detalle, de una manera particularmente ventajosa, fibras nanoestructuradas de carburo de silicio. En este caso puede ser ventajosa la configuración de un gradiente de temperatura, de modo que la mezcla de precursor puede pasar al menos parcialmente a la fase gaseosa en una posición, que presenta una temperatura comparativamente mayor, y se pueden depositar fibras de carburo de silicio, específicamente en el sustrato, a la temperatura comparativamente menor. La temperatura del sustrato se ha reducido en una temperatura situada en un intervalo de ≥ 50 °C a ≤ 100 °C, en comparación con la temperatura, ajustada en principio en el reactor, en el intervalo mencionado antes de ≥ 1400 °C a ≤ 2000 °C, en particular ≥ 1600 °C, por ejemplo, en un intervalo de ≥ 1650 °C a ≤ 1700 °C.

15 Mediante el ajuste de la temperatura es posible también que el carburo de silicio producido sea nanocristalino y que sea posible en detalle una estructura cúbica 3C del carburo de silicio. En particular si el carburo de silicio (SiC) está presente como monocristal de carburo de silicio, preferentemente como 3C-SiC cúbico monocristalino, las fibras de carburo de silicio monocristalinas proporcionan una alta conductividad térmica. Por un carburo de silicio nanoestructurado se puede entender en particular un carburo de silicio que en al menos una dimensión presenta una extensión espacial máxima en el intervalo de nanómetro, en particular inferior o igual a 100 nm, pudiendo estar limitado el valor límite inferior por el proceso de producción. En particular, el tamaño de las partículas del granulado sólido según la etapa de procedimiento a) puede definir el valor límite inferior de las partículas de carburo de silicio, porque aquí puede estar presente casi siempre un tamaño de 70 % del tamaño inicial o del tamaño de las partículas de granulado sólido, pudiéndose definir el valor límite inferior en las fibras mediante la temperatura en el lugar de crecimiento, el gradiente de temperatura ajustado y el tiempo para el crecimiento de las fibras.

25 Por tanto, el ajuste específico de un gradiente de temperatura entre el reactor y el sustrato permite que el carburo de silicio cristalino se deposite en el sustrato mediante el ajuste de una temperatura de cristalización. En este caso, mediante un ajuste específico de la temperatura, situada en un intervalo de ≥ 1400 °C a ≤ 2000 °C, en particular ≥ 1600 °C, por ejemplo, en un intervalo de ≥ 1650 °C a ≤ 1850 °C, preferentemente ≥ 1650 °C a ≤ 1700 °C aproximadamente, en el reactor y una temperatura del sustrato reducida comparativamente en aproximadamente ≥ 50 °C a ≤ 100 °C es posible que se depositen fibras cristalinas del carburo de silicio. Es evidente entonces que la temperatura de cristalización es inferior a la temperatura de gasificación y que también la temperatura de gasificación puede corresponder a la primera temperatura T_1 descrita antes y que la temperatura de cristalización puede corresponder a la segunda temperatura T_2 descrita antes.

35 Con respecto a las fibras, éstas pueden ser en particular estructuras, en las que la relación entre longitud y diámetro es al menos superior o igual a 3:1, por ejemplo, superior o igual a 10:1, en particular superior o igual a 100:1, por ejemplo, superior o igual a 1000:1. Por ejemplo, se pueden producir específicamente fibras con un diámetro en un intervalo de ≥ 10 nm a ≤ 3 μ m y una longitud de algunos milímetros, por ejemplo, en un intervalo de ≥ 1 mm a ≤ 20 mm.

40 Según las etapas de procedimiento d) y e), el procedimiento comprende también el movimiento del sustrato respecto al rascador y la transferencia del carburo de silicio formado al depósito colector mediante la separación del carburo de silicio formado del sustrato con un movimiento del sustrato a lo largo del rascador. Estas etapas de procedimiento sirven para retirar continuamente el carburo de silicio producido del sustrato y para acumularlo o almacenarlo en el depósito colector.

45 Las propiedades de las fibras producidas se pueden modificar o adaptar en particular mediante la velocidad de desplazamiento del sustrato o la duración de la cristalización en una zona del sustrato.

50 El procedimiento mencionado antes puede ser adecuado, por ejemplo, para producir fibras de carburo de silicio como material de electrodo para una batería, en particular una batería de iones de litio. Como se explicó antes, la gestión térmica de la batería se puede mejorar mediante las buenas propiedades térmicas. Asimismo, la estabilidad química y térmica de las fibras puede ser ventajosa para una estabilidad a largo plazo y la flexibilidad del carburo de silicio, en particular como fibras, puede ser ventajosa para una alta estabilidad de ciclo. No obstante, en el marco de la presente invención son posibles también formas policristalinas del carburo de silicio. Es ventajoso también que el carburo de silicio como material de electrodo pueda presentar una alta capacidad, de modo que un material de electrodo, fabricado de la manera descrita, posibilita también un buen rendimiento de una batería.

60 Otras aplicaciones del carburo de silicio producido así comprenden, por ejemplo, sectores de la fotónica, por ejemplo, las celdas solares, como las que pueden actuar las fibras de carburo de silicio dopadas de una manera correspondientemente diferente, LEDs, en los que pueden estar previstas, por ejemplo, superficies emisoras de luz en textiles emisores de luz a base de carburo de silicio o también el refuerzo de estructuras, por ejemplo, de otras fibras.

65 El procedimiento resulta muy efectivo, porque en un dispositivo a modo de ejemplo se pueden producir, por ejemplo, 2000 m² en 24 horas.

En relación con otras ventajas y características técnicas del procedimiento descrito antes se remite aquí explícitamente a la descripción del dispositivo, así como al ejemplo, a la figura y a la descripción de la figura y viceversa.

5 La invención se explica a continuación a modo de ejemplo con referencia al dibujo adjunto y por medio de un ejemplo de realización preferido, pudiendo representar las características mostradas a continuación tanto por separado como en combinación entre sí un aspecto de la invención, no estando limitada la invención al dibujo siguiente ni a la descripción siguiente ni al ejemplo de realización siguiente.

10 Muestran:

Fig. 1 una vista esquemática en corte de un dispositivo según la invención.

15 En la figura 1 se muestra una vista esquemática en corte de un dispositivo 10 para la producción continua de carburo de silicio cristalino. El dispositivo 10 comprende un reactor 12 y un depósito colector 14 separado espacialmente al menos parcialmente del reactor 12. El reactor 12 puede presentar una pared 16 y el depósito colector 14 puede presentar también una pared 18, delimitando las paredes 16, 18 el reactor 12 o el depósito colector 14. El reactor 12 y el depósito colector 14 están rodeados también por una matriz 20, pudiendo presentar o 20 regular la temperatura, por ejemplo, un enfriamiento por agua. Por ejemplo, la matriz 20 se puede cerrar externamente mediante una pared 21, por ejemplo, una envoltura de acero. La matriz puede comprender también, por ejemplo, en una dirección básica, pero no limitante de afuera hacia adentro, un enfriamiento por agua, un aislamiento que comprende, por ejemplo, carbono reforzado con fibra de carbono (en inglés: carbon fiber carbon composite, CFC), fieltro de grafito y espuma de grafito, pudiéndose situar las paredes 16, 18 a continuación de la 25 espuma de grafito y/o del fieltro de grafito. Mediante la previsión de la matriz 20 y en particular de la pared 21 es posible que el dispositivo 10 quede aislado y cerrado térmicamente respecto a su envoltura exterior, la pared 21, de modo que el dispositivo 10 ha de presentar como orificios sólo el medio de suministro 22 y las esclusas de material 40, 42, como se describe a continuación.

30 La pared 16 del reactor 12 puede presentar, por ejemplo, grafito o puede estar hecho de grafito. Por ejemplo, la pared 16 puede estar configurada al menos parcialmente, por ejemplo, completamente, de una lámina enrollada de grafito. Los espesores de pared a modo de ejemplo están situados, por ejemplo, en un intervalo de ≥ 5 mm a ≤ 15 mm, por ejemplo, 10 mm.

35 Para transferir los materiales de partida de la formación de carburo de silicio al reactor 12, el medio de suministro 22, posible de cerrar, dado el caso, está previsto también para suministrar una mezcla de precursor. El medio de suministro 22 puede finalizar, por ejemplo, en una cámara de reacción 13 por encima de un plato de gasificación 23, sobre el que se puede disponer la mezcla de precursor y pasar a la fase gaseosa mediante la influencia de la 40 temperatura.

40 Para ejecutar la reacción está previsto también que el interior del reactor 12, en particular la zona de reacción 13 encerrada por la pared 16 o el volumen de gas previsto aquí, se pueda regular a una primera temperatura T_1 , la temperatura de gasificación. Con este fin se ha previsto un medio de regulación de temperatura 24 para regular la temperatura del reactor 12. El medio de regulación de temperatura 24 puede ser, por ejemplo, un elemento calefactor conocido. 45

A fin de posibilitar una deposición de carburo de silicio está previsto también un sustrato 26 para depositar carburo de silicio cristalino que se puede disponer en o de manera contigua al reactor 12 o a la cámara de reacción 13 para depositar el carburo de silicio cristalino. Según la figura 1, el sustrato 26 está dispuesto por encima del reactor 12. 50 Se muestra en detalle que el reactor 12 y el depósito colector 14 están configurados como depósitos abiertos en la parte superior, estando dispuesto el sustrato 26 por encima de los orificios superiores 28, 30 del reactor 12 y del depósito colector 14. La zona del sustrato 26, que se encuentra por encima del reactor 12 o por encima del orificio 28, está dispuesta en la posición de precipitación del sustrato 26.

55 Se muestra también que el sustrato 26 está configurado como disco rotatorio. El sustrato 26 se puede mover entonces al menos por zonas desde el reactor 12 hasta el depósito colector 14 mediante una rotación del disco alrededor del eje de disco. Una rotación se puede realizar aquí, por ejemplo, mediante un accionamiento de giro que actúa en un árbol 32, pudiendo estar montado el árbol 32 en un cojinete 34. A fin de posibilitar una deposición de carburo de silicio cristalino en el sustrato 26 está previsto otro medio de regulación de temperatura 36 para regular la 60 temperatura del sustrato 26, pudiéndose controlar de manera separada entre sí el medio de regulación de temperatura 24, descrito antes, para regular la temperatura del reactor 12 y el medio de regulación de temperatura 36 para regular la temperatura del sustrato 26. De este modo es posible que el sustrato 26 se pueda ajustar a una segunda temperatura T_2 , la temperatura de cristalización, distinta a la primera temperatura T_1 .

65 En la figura 1 se muestra también que un rascador 38 en particular fijo y hecho, por ejemplo, de carburo de silicio está dispuesto de tal modo que después o durante un movimiento al menos por zonas del sustrato 26 hacia el

depósito colector 14, el carburo de silicio cristalino, depositado en el sustrato 26, se puede separar del sustrato 16 mediante el rascador 38 y el carburo de silicio cristalino separado se puede transferir al depósito colector 14. Por ejemplo, el rascador 38 puede estar dispuesto de manera contigua al orificio 30, configurado como orificio de entrada, del depósito colector 14 de tal modo que el carburo de silicio cristalino, separado del sustrato 26, cae en el depósito colector 14.

Se muestran también esclusas de material 40, 42 que posibilitan una retirada de sólidos del depósito colector 14 o del reactor 12. Por ejemplo, las esclusas de material 40, 42 presentan respectivamente uno o, según la figura 1, dos elementos de corredera 41, 41'; 43, 43' que se pueden controlar, por ejemplo, mediante aire comprimido.

En un dispositivo 10 descrito antes es posible entonces que con ayuda del medio de suministro 22, por ejemplo, un transportador de polvo comercial, se introduzca, por ejemplo, mediante soplado, el material precursor con argón o nitrógeno en la cámara de reacción 13 del reactor 12. Esto se realiza preferentemente de una manera sincronizada. El precursor se gasifica parcialmente de manera directa al entrar en el cilindro caliente, lleno de gas inerte, o se pasa lentamente a la fase gaseosa sobre el plato de gasificación 23, si se trata de partículas de precursor más grandes. A partir de la fase gaseosa en un gradiente de temperatura, que se forma a partir del efecto de los elementos de regulación de temperatura 24, 36, crecen fibras de SiC en el lado inferior del sustrato 26, configurado como disco, por encima del cilindro o reactor recién descrito. Para poder ajustar el gradiente de temperatura de una manera reproducible y exacta, el sustrato 26 se calienta desde arriba en la zona del reactor 12 con el medio de regulación de temperatura 36.

Las partículas adheridas al disco rotatorio se transportan del lugar de origen al depósito colector 14 y se separan aquí del disco rotatorio o del sustrato 26 con el rascador 38. Las fibras caen en el depósito colector 14 situado debajo y se pueden extraer a través de la esclusa de material 42, sin interrumpirse o afectarse el funcionamiento y el crecimiento de fibras. El material precursor sobrante o sin reaccionar se puede extraer también del reactor 12 a través de la esclusa de material 40.

A continuación se explica un procedimiento a modo de ejemplo, que permite la producción de carburo de silicio como fibras nanocristalinas mediante la utilización del dispositivo descrito antes.

Ejemplo:

A continuación se describe la composición química y la preparación sol-gel con distintas etapas de secado a temperaturas de 70 °C a 200 °C, con la obtención final de granulado sólido que presenta silicio y carbono a 1000 °C, para obtener una mezcla de precursor que se puede introducir en el reactor 12 y presenta una fuente de carbono y una fuente de silicio. La producción de fibras nanocristalinas de carburo de silicio se describe después sobre la base del granulado sólido fabricado previamente.

Azúcar líquido, ortosilicato de tetraetilo y etanol se mezclan para formar un sol y se gelifican a una temperatura de 60 a 70 °C en ausencia de aire. La composición para una formulación era (a) una suspensión coloidal de 135 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) en 168,7 g de etanol disuelto como fuente de silicio y (b) una solución de 68 g de sacarosa como fuente de carbono en 75 g de agua destilada, a la que se añade 37,15 g de ácido clorhídrico (HCl) como catalizador para formar azúcar invertido. La solución (a) se agitó a continuación para mezclarse con el azúcar invertido (b). De manera alternativa se puede utilizar también, en vez de la solución (b), directamente el azúcar líquido (azúcar invertido, 122 g 70 %). Después no se adiciona agua y sólo se adiciona una cantidad muy pequeña de ácido clorhídrico (5.2 g), porque éste es necesario aún para iniciar el proceso de gelificación. Este sol se envejece a 50 °C y se seca a continuación a una temperatura de 150 a 200 °C.

Para la fabricación de fibras de SiC se necesita preferentemente un granulado más grueso (unos 10 µm), de manera que durante el envejecimiento y/o el secado se realiza una agitación temporal. Este granulado o polvo se libera de productos de reacción remanentes no deseados a 1000 °C en el flujo de gas de nitrógeno o argón y, dado el caso, se muele finalmente.

Se puede realizar también una modificación del precursor de SiC con el fin de dopar nanofibras de SiC. Un dopaje se puede realizar, por ejemplo, con nitrógeno (aditivos a modo de ejemplo: ácido nítrico, cloruro de amonio, nitrato de potasio o melamina) o con fósforo (aditivos a modo de ejemplo: dihidrógenofosfato de potasio o hidrógenofosfato de disodio). Un dopaje p se puede realizar, por ejemplo, con boro (aditivo a modo de ejemplo: tetraborato disódico) o con aluminio (aditivo a modo de ejemplo: polvo de aluminio). Los dopantes se pueden añadir al sol descrito antes y las cantidades dependen del aditivo concreto y de la concentración de dopaje deseada.

El polvo descrito antes puede servir como mezcla de precursor que se transforma a continuación en carburo de silicio en el reactor 12.

El reactor 12 se ajusta a una temperatura de 1800 °C en la zona de gasificación del precursor o la zona de reacción 13. El sustrato 26 se opera a una temperatura de 1750 °C. El tiempo de rotación del sustrato 26, configurado como disco de sustrato, se selecciona de modo que realiza una vuelta completa en 4 horas. A través del medio de

5 suministro 22, que conduce hacia el reactor 12 configurado como cilindro, se introduce mediante soplado una cantidad de 30 g de precursor, producido de la manera descrita antes, en el reactor 12 o en su cámara de reacción 13 mediante un dosificador de polvo con apoyo de gas argón. Esto se repite en intervalos de 15 minutos. El granulado de precursor utilizado tiene un tamaño de grano de 10 a 60 μm . En el caso de los parámetros seleccionados se forman nanofibras de 3C-SiC con diámetros inferiores a 100 nm y longitudes de 15 a 20 mm. Las fibras crecidas se recogen en el depósito colector 14 mediante el rascador 38 y se extraen a través de la esclusa de material 42, por ejemplo, después de 24 h sin interrupción del proceso. Existe la posibilidad aquí de descargar las fibras producidas en un depósito lleno de gas inerte o evacuado, por ejemplo, mediante un sistema de gas, excluyéndose así una contaminación de las fibras. El granulado de precursor no gasificado no se puede extraer del reactor 12 a través de la esclusa de material 40. Los dos dispositivos (depósito colector 14 y reactor 12) están diseñados de modo que una extracción de material es necesaria usualmente sólo después de 4 a 6 días. Los diámetros de fibras mayores se obtienen a temperaturas de reacción superiores, por ejemplo, 1850 °C en la cámara de reacción y 1800 °C en el sustrato 26. Las velocidades de rotación inferiores generan un tiempo de permanencia superior de las fibras, que crecen en el reactor 12, y dan como resultado fibras más largas.

10

15

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para la producción continua de carburo de silicio cristalino, que presenta

- 5 - un reactor (12) y
 - un depósito colector (14) separado espacialmente al menos parcialmente del reactor (12),
 - presentando el reactor (12) un medio de suministro (22) para suministrar una mezcla de precursor,
 - estando previsto un sustrato (26) para depositar carburo de silicio cristalino,
 10 - regulándose una cámara de reacción (13) del reactor (12) a una primera temperatura T_1 y regulándose el sustrato (26) a una segunda temperatura T_2 distinta a la primera temperatura T_1 , pudiéndose calentar el reactor (12) a una temperatura situada en un intervalo de ≥ 1400 °C a ≤ 2000 °C y pudiéndose reducir la temperatura del sustrato (26) en una temperatura situada en un intervalo de ≥ 50 °C a ≤ 100 °C, en comparación con la temperatura ajustada en principio en el reactor (12) en el intervalo mencionado antes de ≥ 1400 °C a ≤ 2000 °C,
 15 - pudiéndose disponer el sustrato (26) para depositar carburo de silicio cristalino en una posición de precipitación en o de manera contigua a la cámara de reacción (13) y pudiéndose mover al menos por zonas de la posición de precipitación al depósito colector (14) y
 - estando dispuesto un rascador (38) de tal modo que después o durante un movimiento al menos por zonas del sustrato (26) hacia el depósito colector (14), el carburo de silicio cristalino, depositado en el sustrato (26), se puede separar del sustrato (26) mediante el rascador (38) y el carburo de silicio cristalino separado se puede transferir al depósito colector (14).
 20

2. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el sustrato (26) está configurado como disco rotatorio.

25 3. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el rascador (38) está dispuesto de manera contigua a un orificio de entrada del depósito colector (14) de tal modo que el carburo de silicio cristalino, separado del sustrato (26), cae en el depósito colector (14).

30 4. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el reactor (12) y el depósito colector (14) están configurados como depósitos abiertos en la parte superior, pudiéndose disponer el sustrato (26) por encima de los orificios superiores (28, 30) del reactor (12) y del depósito colector (14).

35 5. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** una pared (16) del reactor (12) presenta grafito.

6. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** la pared (16) del reactor (12) está configurada al menos parcialmente a partir de una lámina de grafito enrollada.

40 7. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el rascador (38) está configurado al menos parcialmente de carburo de silicio.

45 8. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** un medio de regulación de temperatura (24) está previsto para regular la temperatura del reactor (12) y por que otro medio de regulación de temperatura (36) está previsto para regular la temperatura del sustrato (26), pudiéndose controlar de manera separada entre sí el medio de regulación de temperatura (24) para regular la temperatura del reactor (12) y el medio de regulación de temperatura (36) para regular la temperatura del sustrato (26).

50 9. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el depósito colector (14) y el reactor (12) presentan cada uno de ellos una esclusa de material (40, 42) para descargar un sólido.

10. Procedimiento para la producción de carburo de silicio cristalino mediante la utilización de un dispositivo (10) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, que presenta las etapas de procedimiento:

- 55 a) introducir una mezcla de precursor con una fuente de silicio, una fuente de carbono y, dado el caso, un dopante en el reactor (12);
 b) someter la mezcla de precursor preparada en la etapa de procedimiento a) a una temperatura de gasificación en el reactor (12) calentando el reactor (12) a una temperatura situada en un intervalo de ≥ 1400 °C a ≤ 2000 °C;
 c) depositar carburo de silicio cristalino en el sustrato (26) mediante el ajuste de una temperatura de cristalización en el sustrato (26), estando situada la temperatura de cristalización en un intervalo de ≥ 50 °C a ≤ 100 °C más bajo que la temperatura, ajustada en principio en el reactor (12), en el intervalo de ≥ 1400 °C a ≤ 2000 °C;
 60 d) mover el sustrato (26) respecto al rascador (38); y
 e) transferir el carburo de silicio formado al depósito colector (14) mediante la separación del carburo de silicio formado del sustrato (26) con un movimiento del sustrato (26) a lo largo del rascador (38).

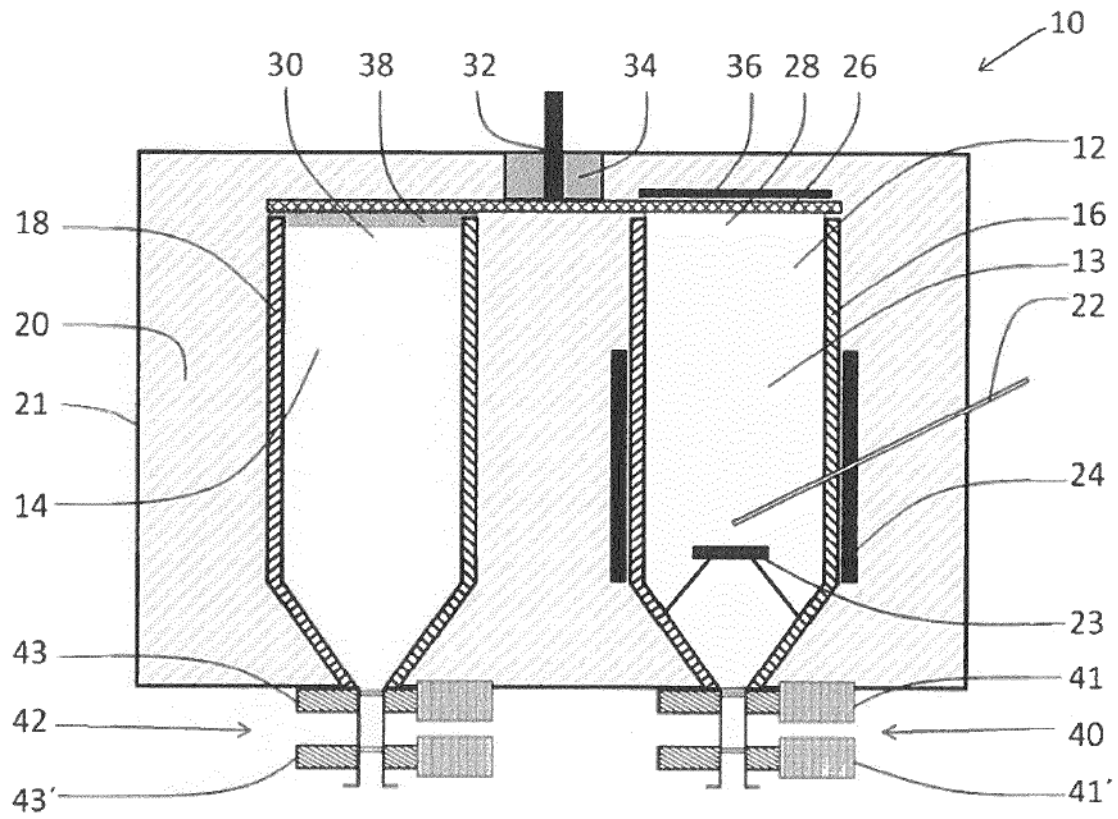


Fig. 1