

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-516516**(P2015-516516A)**(43) 公表日 **平成27年6月11日 (2015.6.11)**

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO 1 F 9/10 (2006.01)	DO 1 F 9/10 A	4 G 0 7 2
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	4 G 1 4 6
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A	4 L 0 3 7
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	5 H 0 5 0
CO 1 B 33/00 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 44 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-560014 (P2014-560014)
 (86) (22) 出願日 平成25年2月28日 (2013.2.28)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年10月31日 (2014.10.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/028165
 (87) 国際公開番号 W02013/130712
 (87) 国際公開日 平成25年9月6日 (2013.9.6)
 (31) 優先権主張番号 61/605, 937
 (32) 優先日 平成24年3月2日 (2012.3.2)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/701, 854
 (32) 優先日 平成24年9月17日 (2012.9.17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/717, 222
 (32) 優先日 平成24年10月23日 (2012.10.23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 508057896
 コーネル・ユニバーシティ
 CORNELL UNIVERSITY
 アメリカ合衆国14850ニューヨーク州
 イサカ、パイン・トゥリー・ロード395
 番、スウィート310
 (74) 代理人 100100158
 弁理士 鮫島 睦
 (74) 代理人 100068526
 弁理士 田村 恭生
 (74) 代理人 100103115
 弁理士 北原 康廣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケイ素ナノ複合ナノファイバー

(57) 【要約】

本発明は、ケイ素ナノ複合ナノファイバーおよびその製造方法に関する。特定の態様において、本発明は、連続ケイ素材料を含有するナノ複合ナノファイバーと、非凝集ケイ素ドメインを含有するナノ複合ナノファイバーを提供する。

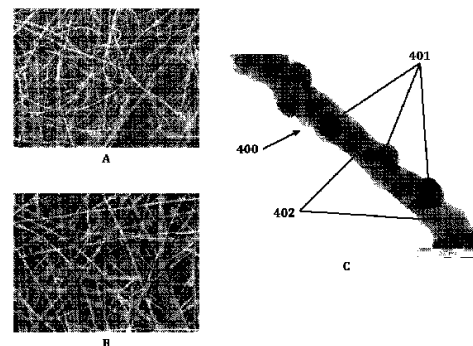


FIG. 4

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

骨格を含む複数のナノ複合ナノファイバーであって、該骨格がそこに埋め込まれたナノ粒子を含有し、該骨格が炭素およびケイ素含有ナノ粒子を含有する、ナノ複合ナノファイバー。

【請求項 2】

骨格が非晶質炭素を含有する、請求項 1 に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 3】

ナノ粒子がケイ素および二酸化ケイ素を含有する、請求項 1 または 2 のいずれかに記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

10

【請求項 4】

ナノ粒子が 100 nm 未満の平均直径を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 5】

ナノ粒子が 10 nm ~ 80 nm の平均直径を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 6】

ナノファイバーが、平均して、25 重量% 未満の炭素を含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 7】

ナノファイバーが、平均して、10 重量% ~ 20 重量% の炭素を含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

20

【請求項 8】

ナノファイバーが、平均して、少なくとも 50 元素重量% のケイ素を含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 9】

ナノファイバーが、平均して、少なくとも 75 元素重量% のケイ素を含有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 10】

ナノファイバーが、平均して、少なくとも 50 重量% のケイ素を含有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

30

【請求項 11】

ナノファイバーが、平均して、少なくとも 75 重量% のケイ素を含有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 12】

ナノ粒子の大部分が、少なくとも 95 % の炭素被覆された表面を備える、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 13】

ナノ粒子が非凝集である、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

40

【請求項 14】

ナノ粒子が、ナノファイバーの全長に沿って分散する、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 15】

以下の三点以上で XRD 2 ピークを有する、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー：

28.37° ± 0.03、47.20° ± 0.03、56.09° ± 0.03、69.02° ± 0.03 および 76.37° ± 0.03。

【請求項 16】

図 6 の XRD パターンを有する、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の複数のナノ複

50

合ナノファイバー。

【請求項 17】

複数のナノ複合ナノファイバーが、0.1Cでの第1サイクルで少なくとも1500mAh/gの比エネルギー容量を有する、請求項1～16のいずれか1項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 18】

複数のナノ複合ナノファイバーが、0.1Cでの第1サイクルで少なくとも2000mAh/gの比エネルギー容量を有する、請求項1～17のいずれか1項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 19】

複数のナノ複合ナノファイバーが、0.1Cでの第98サイクルで少なくとも250mAh/gの比エネルギー容量を有する、請求項1～18のいずれか1項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 20】

複数のナノ複合ナノファイバーが、0.1Cでの第98サイクルで少なくとも400mAh/gの比エネルギー容量を有する、請求項1～19のいずれか1項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 21】

骨格が、ナノファイバーの長さに沿って中空芯を含まない、複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 22】

(i)少なくとも1つのケイ素材料の連続マトリックス；(ii)少なくとも1つのケイ素材料の不連続ドメインであって、該少なくとも1つのケイ素材料の複数の不連続ドメインは非凝集である、該不連続ドメイン；または(iii)それらの組み合わせを含有し、少なくとも1つのケイ素材料がケイ素を含有する、複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 23】

ナノ複合ナノファイバーが、少なくとも1つのケイ素材料の不連続ドメインと、連続マトリックス材料（例えば、炭素、ポリマー、金属、金属酸化物またはセラミック、特に炭素またはポリマー）とを含有する、請求項22に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 24】

不連続ドメインが少なくとも1つのケイ素材料含有ナノ粒子を含有する、請求項23に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 25】

ナノ複合ナノファイバーが、隣接する500nm長のナノファイバーよりも、ナノファイバーの長さに沿う500nm長のセグメントに沿って20倍高いドメイン濃度を含まない、請求項23または24のいずれか1項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 26】

ナノ複合ナノファイバーが同軸上に積層されたナノファイバーであり、該ナノファイバーは、芯と、少なくとも部分的に芯を取り囲む鞘とを含む、請求項1に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 27】

ナノファイバーが第二材料の連続マトリックス芯、および第二材料により少なくとも部分的に被覆され埋め込まれた、少なくとも1つのケイ素材料の複数不連続ドメインを含有する、請求項1～26のいずれか1項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 28】

ナノファイバーが少なくとも25重量%のケイ素含有材料を含有する、請求項1～27のいずれか1項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 29】

ナノファイバーが少なくとも25重量%のケイ素を含有する、請求項1～28のいずれか1項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

10

20

30

40

50

【請求項 30】

不連続ドメインが、ゼロ酸化状態を有するケイ素を少なくとも50重量%含有する、請求項1～29のいずれか1項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 31】

セラミック、金属、有機ポリマーまたは炭素を含有する第二材料を更に含有する、請求項1～30のいずれか1項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 32】

第2材料が水溶性有機ポリマーを含有する、請求項31に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 33】

第二材料が炭素を含有し、ナノ複合ナノファイバーが25重量%未満の炭素を含有する、請求項1～32のいずれか1項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 34】

ナノファイバーが1ミクロン未満の平均直径を有する、請求項1～33のいずれか1項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 35】

ナノファイバーが少なくとも100の平均アスペクト比を有する、請求項1～34のいずれか1項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 36】

ナノファイバーが架橋されている、請求項1～35のいずれか1項に記載の複数のナノ複合ナノファイバー。

【請求項 37】

請求項1～36のいずれか1項に記載の複数のナノ複合ナノファイバーの不織マットを含む電極。

【請求項 38】

陽極、陰極、およびセパレータを含むリチウムイオン電池であって、陽極は請求項1～36のいずれか1項に記載の複数のナノ複合ナノファイバーの不織マットを含む、リチウムイオン電池。

【請求項 39】

例えば、請求項1～38の何れかに記載のナノ複合ナノファイバーの製造方法であって、該方法は、任意の順でケイ素成分、有機ポリマーおよび流体を組み合わせることにより調製したまたは含有する流体ストックを電界紡糸することを含む、製造方法。

【請求項 40】

流体ストックの電界紡糸をガスと共に同軸で電界紡糸する、請求項39に記載の製造方法。

【請求項 41】

流体ストックの電界紡糸がガスアシストされる、請求項39または40のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 42】

流体が水性である、請求項39～41のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 43】

有機ポリマーが水溶性ポリマーである、請求項39～42のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 44】

ケイ素成分対有機ポリマーの重量比が少なくとも1:10、例えば、少なくとも1:2、数値無くとも1:1である、請求項39～43のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 45】

さらに、紡糸したままのナノファイバーを熱処理することを更に含む、請求項39～44のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 46】

10

20

30

40

50

例えば、ポリマーを炭化する、熱処理が不活性条件で行われる、請求項 4 5 に記載の製造方法。

【請求項 4 7】

例えば、ポリマーを除去する、例えば、熱処理と同時に、紡糸したままのナノファイバーを酸化することを更に含む、請求項 3 9 ~ 4 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 4 8】

例えば、金属成分の酸化を最小にする、例えば熱処理と同時に、紡糸したままのナノファイバーを還元することを更に含む、請求項 3 9 ~ 4 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 4 9】

ケイ素成分がケイ素含有ナノ粒子である、請求項 3 9 ~ 4 8 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5 0】

ケイ素成分がケイ素前駆体である、請求項 3 9 ~ 4 9 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5 1】

ケイ素前駆体がケイ素アセテート、ケイ素カルボキシレート、ハロゲン化ケイ素、ケイ素アルコキシドまたはそれらの組み合わせを含む、請求項 5 0 に記載の製造方法。

【請求項 5 2】

ポリマーが、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリ酢酸ビニル (PVAc)、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリグリコール酸、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、エチルセルロース、セルロースエーテル、ポリアクリル酸、ポリイソシアネート、ポリアクリロニトリル (PAN)、またはこれらの組み合わせである、請求項 3 9 ~ 5 1 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5 3】

流体ストックの調製が、任意の順で少なくとも 1 つの非ケイ素金属前駆体を組み合わせ得ことを更に含む、請求項 3 9 ~ 5 2 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5 4】

少なくとも 1 つの非ケイ素金属前駆体、モリブデン前駆体、ニオブ前駆体、タンタル前駆体、タングステン前駆体、鉄前駆体、ニッケル前駆体、銅前駆体、コバルト前駆体、マンガン前駆体、チタン前駆体、バナジウム前駆体、クロム前駆体、ジルコニウム前駆体、イットリウム前駆体、またはそれらの組み合わせを含む、請求項 5 3 に記載の製造方法。

【請求項 5 5】

流体ストック中の金属濃度が少なくとも 2 0 0 m M である、請求項 5 3 または 5 4 に記載の製造方法。

【請求項 5 6】

少なくとも 1 つの連続骨格及び、少なくとも 1 つの連続骨格内に埋め込まれた少なくとも 1 つの不連続ナノ粒子を含有するナノ複合材料であって、

少なくとも 1 つの連続骨格が、

ケイ素含有第一材料；および

ケイ素不含第二材料のうちの 1 つを含有し；および
少なくとも 1 つの不連続ナノ粒子が、

ケイ素含有第一材料；および

ケイ素不含第二材料のうちのもう一方を含有する、
ナノ複合材料。

【請求項 5 7】

ケイ素不含第二材料が、ケイ素不含炭素含有第二材料を含有する、請求項 5 6 に記載のナノ複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

相互参照

本出願は、米国仮出願番号 6 1 / 6 0 5 9 3 7 (2 0 1 2 年 3 月 2 日出願)、6 1 / 7 0 1 8 5 4 (2 0 1 2 年 9 月 1 7 日出願)、6 1 / 7 1 7 2 2 2 (2 0 1 2 年 1 0 月 2 3 日出願) の利益を主張し、これらの全てを参照することによりその全てが本発明に組み込まれる。

【 0 0 0 2 】

本発明において、効率的なケイ素ナノ材料プラットフォームが提供される。

【 背景技術 】

【 0 0 0 3 】

10

電池は、1つまたは複数の電気化学セルを含み、このようなセルは、一般的には、陽極、負極および電解質を含む。リチウムイオン電池は、極めて一般的に家電や電気自動車に使用される高エネルギー密度電池である。リチウムイオン電池において、リチウムイオンは、放電する間に、一般的に負極から陽極に移動し、充電時にはその逆の動きをする。製造されたままの状態および放電状態において、リチウムイオン電池は、多くの場合、カソード (陽極) にて (例えば、リチウム金属酸化物などの) リチウム化合物と、陽極 (負極) にて他の材料、一般的に炭素を含む。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

20

本発明において、効率的なケイ素ナノ材料プラットフォームが提供される。いくつかの例において、そのようなナノ材料は、(例えば、リチウムイオン電池の陽極として電池に使用するための) 改良されたケイ素含有電極を提供するのに適している。例えば、本発明で提供されるいくつかの例において、本発明はナノファイバーの長さに沿って分散した (例えば、非凝集法で分散した) ケイ素を含有するナノ複合ナノファイバーであり、いくつかの例では、(試料の粉碎をほとんど伴わずに) 高いケイ素装填を容易にし、およびナノファイバー / 電極において改良されたリチウムイオンの取り込みを可能にする本発明において、ケイ素ナノ複合ナノファイバー (処理され、紡績されたナノファイバーを含む)、流体資源 (例えば、このようなナノファイバーを製造するためのもの)、および (処理され、紡績されたナノファイバーを含む) ケイ素ナノ複合ナノファイバーの製造方法を提供する。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 5 】

本発明における特定の態様において、少なくとも一つのケイ素材料の連続マトリックスと、例えば炭素、ポリマー、金属、セラミック、金属酸化物等の付加材料の連続的なマトリックスを含有する単独または複数のナノ複合ナノファイバーが提供される。また、ある形態においては、複数の非凝集の、少なくとも一つのケイ素材料の不連続のドメインおよび第二材料 (例えば、炭素、ポリマー、金属、セラミック、金属酸化物等連続マトリックス材料) を含有する単独または複数のナノ複合ナノファイバーが提供される。特定の態様において、第二材料は、(例えば、非晶質炭素、非晶質と結晶質炭素の組み合わせを含む) 炭素である。ある態様において、骨格 (例えば、連続的なマトリックス材料) を含有するナノ複合ナノファイバーが提供され、骨格はここで提供されるナノ粒子を含み、骨格は炭素およびケイ素含有ナノ粒子を含有する。ある態様において、骨格は、芯マトリックス材料である。他の態様において、骨格は、例えば、ナノファイバーの少なくとも一部に沿う中空芯を含み、ナノファイバーは、図 2 A に示すように、中空の中心よりもむしろマトリックス材料内に見出され、埋め込まれたナノ粒子を有する。

40

【 0 0 0 6 】

幾つかの態様では、明細書に記載のナノファイバーの骨格またはマトリックス材料は、非晶質炭素を含有する。特定の態様において、本発明に記載のナノファイバーの骨格またはマトリックス材料は、結晶質炭素 (例えば、グラファイトおよび / またはグラフェン)

50

を含む。さらなる態様において、本発明に記載のナノファイバーの骨格またはマトリックス材料は、非晶質炭素および結晶性炭素を含む。

【0007】

いくつかの態様において、少なくとも1つの連続骨格と、少なくとも1つの連続骨格内に組み込まれた少なくとも一つの不連続なナノ粒子とを含有するナノ複合であって、(a) 少なくとも1つの連続骨格は、ケイ素を含む第一材料；およびケイ素を有さない第二材料の1つを含み、(b) 少なくとも1つの不連続なナノ粒子は、ケイ素を含む第一材料；およびケイ素を有さない第二材料のうちの他方を含有するナノ複合材料を提供する。特定の実施態様において、ケイ素を有さない第二材料は、ケイ素を有さない炭素を含有する第二材料を含む。

10

【0008】

特定の態様では、提供されるナノファイバーのナノ粒子または不連続のドメインは、ゼロ酸化状態のケイ素を含む。さらなる実施態様において、提供されるナノファイバーのナノ粒子又は不連続のドメインは、ゼロ酸化状態（例えば、元素状ケイ素）と酸化状態のケイ素（例えば二酸化ケイ素）を含有する。特定の態様において、ナノ粒子は、元素状ケイ素および二酸化ケイ素を含む。より具体的な態様において、ナノ粒子は、元素状ケイ素対二酸化ケイ素の比が5：1（例えば、10：1、20：1、30：1など）である元素ケイ素と二酸化ケイ素を含有する。図6は、本発明に記載のナノファイバーの一部に存在する特定のケイ素ナノ粒子の結晶性を示す。

【0009】

20

特定の態様では、本発明に係るナノファイバーの不連続のドメインまたはナノ粒子は、100nm未満の平均直径を有する。特定の態様において、ナノ粒子またはドメインは、10nm～80nmの平均直径を有する。より具体的な態様では、ナノ粒子またはドメインは、20nm～60nmの平均直径を有する。

【0010】

いくつかの態様において、ナノ粒子又は不連続のドメインの大部分は、少なくとも50%の炭素被覆された表面を備える。特定の態様において、ナノ粒子又は不連続のドメインの大部分は、少なくとも75%の炭素被覆された表面を備える。特定の態様において、ナノ粒子又は不連続のドメインの大部分は、少なくとも85%の炭素被覆された表面を備える。さらにより特定の態様において、ナノ粒子又は不連続のドメインの大部分は、少なくとも90%の炭素被覆された表面を備える。さらにより具体的な態様において、ナノ粒子又は不連続のドメインの大部分は、少なくとも95%の炭素被覆された表面を備える。いくつかの特定の態様では、少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%、少なくとも90%、または少なくとも95%のナノ粒子又は不連続ドメインは、少なくとも50%、少なくとも75%、少なくとも85%、少なくとも90%、または少なくとも95%の炭素被覆された表面を備える。

30

【0011】

特定の態様では、ナノ粒子またはドメインは、非凝集である。例えば図4は、マトリックスまたはその骨格402に埋め込まれた非凝集ナノ粒子401を含むナノファイバー400を示している（例えば、本発明に記載したガスアシスト電界紡糸法に従って調製した）。一方、図5（パネルA、B、CおよびD）は、ナノファイバー中に凝集したナノ粒子を示している（非ガスアシスト電界紡糸法に従って調製した）。ある態様では、ナノ粒子の40%未満が凝集している（例えば、TEMによる、任意の適切な方法で測定される）。特定の態様において、ナノ粒子の30%未満が凝集する。より具体的な態様において、ナノ粒子の25%未満が凝集する。さらにより具体的な態様では、ナノ粒子の20%未満が凝集する。さらにより具体的な態様において、ナノ粒子の10%未満が凝集する。より具体的な態様において、ナノ粒子の5%未満が凝集する。

40

【0012】

いくつかの態様では、ナノ粒子またはドメインは、ナノファイバーの全長に沿って分散している。

50

【0013】

幾つかの態様では、本発明におけるナノファイバーは、平均して、25重量%未満の炭素を含有する（例えば、TGAまたは元素分析によって測定される）。特定の態様において、本発明におけるナノファイバーは、平均して、1重量%～25重量%の炭素を含有する。より具体的な態様では、ナノファイバーは、平均して、5重量%～25重量%の炭素を含む。さらにより具体的な態様では、ナノファイバーは、平均して、5重量%～20重量%の炭素を含む。さらにより特定の態様において、ナノファイバーは、平均して、10重量%～20重量%の炭素を含む。いくつかの態様では、ナノファイバーは、平均して、少なくとも50元素重量%のケイ素（例えばケイ素および/またはシリカの形態）を含有する。特定の態様において、ナノファイバーは、平均して、少なくとも60元素重量%のケイ素（例えばケイ素および/またはシリカの形態）を含有する。より具体的な態様では、ナノファイバーは、平均して、少なくとも70元素重量%のケイ素（例えばケイ素および/またはシリカの形態）を含有する。さらにより特定の態様において、ナノファイバーは、平均して、少なくとも75元素重量%のケイ素（例えばケイ素および/またはシリカの形態）を含有する。さらにより特定の態様において、ナノファイバーは、平均して、少なくとも80元素重量%のケイ素（例えばケイ素および/またはシリカの形態）を含有する。

さらにより特定の態様において、ナノファイバーは、平均して、少なくとも85元素重量%のケイ素（例えばケイ素および/またはシリカの形態）を含有する。いくつかの態様では、本発明に係るナノファイバーは、平均して少なくとも50重量%のケイ素を含有する（すなわち、ゼロ酸化/元素ケイ素）。特定の態様において、本発明に係るナノファイバーは、平均して少なくとも60重量%のケイ素を含有する（すなわち、ゼロ酸化/元素ケイ素）。さらにより具体的な態様では、本発明に係るナノファイバーは、平均して少なくとも70重量%のケイ素を含有する（すなわち、ゼロ酸化/元素ケイ素）。さらにより特定の態様において、本発明に係るナノファイバーは、平均して少なくとも75重量%のケイ素を含有する（すなわち、ゼロ酸化/元素ケイ素）。より具体的な態様では、本発明に係るナノファイバーは、平均して少なくとも80重量%のケイ素を含有する（すなわち、ゼロ酸化/元素ケイ素）。さらにより特定の態様において、本発明に係るナノファイバーは、平均して少なくとも85重量%のケイ素を含有する（すなわち、ゼロ酸化/元素ケイ素）。

【0014】

ある態様において、本発明に係るナノファイバーは、X線回折において以下の三点以上で2ピークを有する： $28.37^{\circ} \pm 0.03$ 、 $47.20^{\circ} \pm 0.03$ 、 $56.09^{\circ} \pm 0.03$ 、 $69.02^{\circ} \pm 0.03$ および $76.37^{\circ} \pm 0.03$ 。特定の態様において、本発明に係るナノファイバーのXRDピークは、このようなピークの少なくとも4つを有している。より具体的な態様において、本発明に係るナノファイバーのXRDピークは、このようなピークの5個全てを有している。他の態様において、本発明に係るナノファイバーのXRDピークは、このようなピークの少なくとも2つを有している。本発明に係るナノファイバーのXRDピークはこのようなピークの少なくとも二つを有している。いくつかの態様において、本発明で提供されるナノファイバーは、図6のXRDパターンを有する（例えば、類似または同一のものが、図12の変形例に生じる）。

【0015】

特定の態様では、本発明に係るナノファイバー（またはそのようなナノファイバーを含有する陽極）は、0.1Cでの第1サイクルで少なくとも1500mAh/gの比エネルギー容量を有する。特定の態様において、本発明に係るナノファイバー（またはそのようなナノファイバーを含有する陽極）は、0.1Cでの最初のサイクルで少なくとも2000mAh/gの比エネルギー容量を有する。いくつかの態様において、本発明に係るナノファイバー（またはそのようなナノファイバーを含有する陽極）は、0.1Cでの98回目のサイクルで少なくとも250mAh/gの比エネルギー容量を有する。特定の態様において、本発明に係るナノファイバー（またはそのようなナノファイバーを含有する陽極）は、0.1Cで

の 98 回目のサイクルで少なくとも 400 mAh/g の比エネルギー容量を有する。

【0016】

本発明におけるケイ素は、基本的なケイ素の特定の開示を含み、ケイ素材料は、ケイ素、酸化ケイ素、ケイ素合金、等を含む。本発明におけるケイナノ粒子には、基本的なケイ素を含有するナノ粒子の特定の開示を含む（他のケイ素材料を含む、他の任意のものが存在する）。

【0017】

特定の態様において、本発明は、少なくとも1つのケイ素材料の連続マトリックスおよび（例えば、ケイ素材料連続マトリックスまたは第2連続マトリックスにおける）少なくとも一つのケイ素材料の複数で非凝集の不連続ドメインを含有する単数または複数のナノ複合ナノファイバーを提供する。

10

【0018】

いくつかの態様において、非凝集で不連続のドメインは、少なくとも一つのケイ素材料を含有する非凝集ナノ粒子を含む。特定の態様では、ナノファイバーは、隣接する 500 nm 長のナノファイバーよりも、ナノファイバーの長さに沿う 500 nm 長のセグメントに沿って 20 倍高いドメイン濃度を含まない。いくつかの態様において、不連続のドメインは、ゼロの酸化状態を有するケイ素を少なくとも 50 重量%（例えば 90 重量%）含有する。特定の態様において、不連続のドメインは、ゼロの酸化状態を有するケイ素（元素ケイ素）を少なくとも 95 重量%含有する。

【0019】

20

特定の態様では、ナノ複合ナノファイバーは、同軸層状ナノファイバー、芯および少なくとも部分的に芯を取り囲む鞘を含むナノファイバーである。特定の態様において、芯は、ケイ素材料を含む。さらなる又は代替的な態様において、鞘は、ケイ素材料を含む。

【0020】

特定の態様では、本発明に係るナノファイバーは、（例えば、平均して）少なくとも 20 重量%のケイ素含有材料を含む。特定の態様において、本発明に係るナノファイバーは、（例えば、平均して）少なくとも 30 重量%のケイ素含有材料を含む。本発明に係るナノファイバーは、（例えば、平均して）少なくとも 50 重量%のケイ素含有材料を含む。本発明に係るナノファイバーは、（例えば、平均して）少なくとも 70 重量%のケイ素含有材料を含む。本発明に係るナノファイバーは、（例えば、平均して）90 重量%以下のケイ素含有材料を含む。特定の態様において、ケイ素材料は元素ケイ素である。他の特定の態様では、ケイ素材料は、元素ケイ素（すなわち、ゼロ酸化状態のケイ素）とケイ素酸化物（例えば、二酸化ケイ素）を含む。他の特定の態様では、ケイ素材料は、元素珪素（すなわち、ゼロ酸化状態のケイ素）、酸化ケイ素、および炭化ケイ素を含む。図17は、本発明に記載のケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバー X 線光電子分光（XPS）を示す。特定の態様において、本発明に係るナノファイバーは、（例えば、平均して）少なくとも 10 重量%の第2材料を含有する。特定の態様において、本発明に係るナノファイバーは、（例えば、平均して）少なくとも 20 重量%の第2材料を含有する。より具体的な態様において、本発明に係るナノファイバーは、（例えば、平均して）少なくとも 30 重量%の第2材料を含有する。いくつかの態様において、本発明に係るナノファイバーは、（例えば、平均して）30 重量%未満の第2材料を含有する。特定の態様において、本発明に係るナノファイバーは、（例えば、平均して）20 重量%未満の第2材料を含有する。

30

40

【0021】

具体的な態様では、本発明に係るナノファイバーは（例えば、平均して）少なくとも 60 重量%の（例えばケイ素およびケイ素酸化物を含む）ケイ素含有材料および少なくとも 30 重量%の第2材料（例えば炭素）を含有する。

【0022】

特定の態様では、本発明に係るナノファイバーは、（例えば、平均で）少なくとも 30 重量%（元素ベース）のケイ素を含有する。特定の態様では、本発明に係るナノファイバーは、（例えば、平均で）少なくとも 50 重量%（元素ベース）のケイ素を含有する。特

50

定の態様では、本発明に係るナノファイバーは、（例えば、平均で）少なくとも70重量%（元素ベース）のケイ素を含有する。

【0023】

いくつかの態様では、第二材料は、セラミック、金属、有機ポリマー、又は炭素を含む。特定の態様において、第二材料は炭素を含む。他の特定の態様では、第二材料は、有機ポリマー、例えば、水溶性有機ポリマーを含む。他の特定の態様では、第二材料は、炭素を含む（例えば、水溶性有機高分子を炭素化した後のもの）。

【0024】

特定の態様では、ナノファイバー（複数）は、1ミクロン未満（例えば、800nm未満）の平均直径を有している。いくつかの態様では、ナノファイバー（単数または複数）は、少なくとも100の平均アスペクト比を有する（例えば、少なくとも1000、又は少なくとも10,000）。いくつかの態様では、ナノファイバーは架橋されている。

10

【0025】

本明細書において、本発明に記載の複数のナノ複合ナノファイバーの不織マットを含有する電極が提供される。さらに、本発明において、このような電極を備えている電池（例えばリチウムイオン電池）が提供される。より具体的な態様では、リチウムイオン電池は、初期または放電状態において、陽極、セパレータおよび負極を含有し、負極は、本発明に係るナノ複合ナノファイバーを含有し、または1または複数のこのようなナノ複合ナノファイバーを含有する不織マットを含む。

【0026】

本発明において、例えば、上述のようなナノ複合ナノファイバーの製造方法が提供され、この方法は、流体ストックの電界紡糸を含み、流体ストックは、任意の順番で、ケイ素成分、有機ポリマー、および流体を組み合わせることにより調製されるか、またはこれらを含むものである特定の態様では、流体は水を含むか、または水性である。いくつかの態様では、有機ポリマーは水溶性ポリマーである。特定の態様では、ケイ素成分（例えば、ケイ素前駆体）対有機ポリマーの重量対重量比は、少なくとも1:2（例えば、少なくとも1:1）である。いくつかの態様では、ケイ素成分（例えば、ケイ素ナノ粒子）対有機ポリマーの重量対重量比は、少なくとも1:10（例えば、少なくとも1:5、少なくとも1:4、少なくとも1:3、少なくとも1:2、少なくとも1:1、1:10~1:1または1:5~1:1）である。いくつかの態様では、方法はさらに、紡糸したナノファイバーを熱処理することを含む。いくつかの態様において、熱処理は、不活性条件下（例えば、ポリマーを炭化する条件下）で起こる。さらなる又は代替的な態様において、方法は、紡糸したナノファイバーを酸化することを含む（例えば、同時に熱処理をおこなう）（例えば、ポリマーを除去するために行われる）。さらなる又は代替的な態様において、方法は、（例えば、または以前に処理、例えば熱処理された）紡績ナノファイバー（例えば、同時に熱処理されたもの）の還元工程をさらに含む（例えば、金属成分の酸化を最小限にするため）。

20

30

【0027】

いくつかの態様では、方法は、ガスアシストにより流体ストックを電界紡糸することを含む。具体的な態様では、方法は、同軸ガスアシストを用いて流体ストックを電界紡糸することを含む。いくつかの態様では、ガスアシストは、ガス（例えば、高速ガス）を流体ストックが電界紡糸される共通軸に沿ってまたは周囲に（すなわち、同軸上に）吹き込むことにより行われる。いくつかの態様では、電界紡糸流体ストックと同軸に隣接し、周囲または沿って流れる高速ガスを用いて流体ストックは電界紡糸される（例えば、流体ストックが電界紡糸される軸に沿って1、5または10度以内である）。図1及び図3は、流体ストックの同軸ガスアシスト電界紡糸を提供するための例示的なシステムを示す。

40

【0028】

幾つかの態様では、ケイ素成分は（例えば、ゼロ酸化状態のケイ素を含む）ケイ素含有ナノ粒子である。他の態様では、ケイ素成分は、ケイ素前駆体（例えば、ケイ素アセテート）である。特定の態様において、ケイ素前駆体は、ケイ素カルボキシレート（例えば、ケイ素アセテート）、ハロゲン化ケイ素（例えば、塩化ケイ素）、ケイ素アルコキシド、

50

またはそれらの組み合わせを含む。特定の態様において、ポリマーは、求核性である。いくつかの態様において、ポリマーは、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリ酢酸ビニル (PVAc)、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン (PVP)、ポリグリコール酸、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、エチルセルロース、セルロースエーテル、ポリアクリル酸、ポリイソシアネート、またはあるこれらの組み合わせである。

【0029】

いくつかの態様では、方法はさらに、ケイ素成分、ポリマーおよび流体媒体（例えば、水または水溶液）を任意の順序で組み合わせ、流体ストックを調製することを含む。さらなる態様では、流体ストックは、少なくとも一つの前駆体を含む（例えば、任意の適切な順序で、他の成分と前駆体を組み合わせることにより調製される）。特定の態様において、前駆体は、非限定的な例として、モリブデン前駆体、ニオブ前駆体、タンタル前駆体、タングステン前駆体、鉄前駆体、ニッケル前駆体、銅前駆体、コバルト前駆体、マンガン前駆体、チタン前駆体、バナジウム前駆体、酸化バナジウム前駆体、クロム前駆体、ジルコニウム前駆体、イットリウム前駆体、またはそれらの組み合わせを含む。いくつかの態様では、流体ストック中の（ケイ素および非ケイ素金属を含む）金属濃度は、（ケイ素を含む）金属が取り得る形状に関係なく、少なくとも 200 mM（例えば、少なくとも 250 mM、または少なくとも 300 mM）であり、モル数は金属原子のモル数に基づく。

【0030】

明細書に記載の単一のナノファイバーの特性には記載された平均的な特徴を有する複数のナノファイバーの開示を含む。同様に、明細書に記載の複数のナノファイバーの特性には記載された平均的な特徴を有する単一のナノファイバーの開示を含む。

【0031】

本発明の新規な特徴は、添付の特許請求の範囲に具体的に記載されている。

【0032】

本発明の特徴および利点のより良い理解は、本発明の原理が利用される例示的な態様、及び添付図面ならびに以下の詳細な説明を参照することによって得られるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】図1は、同軸層状ナノ複合ナノファイバーを製造するための多軸の電界紡糸（実質的に共通の軸の周りの複数の流体）システムおよび同軸層状ナノ複合ナノファイバーを示している。また、図1は、連続マトリックス中に埋め込まれたドメインを有するナノ複合ナノファイバーを製造するためのシステムを開示し、このようなナノ繊維の電界紡糸、またはこのようなナノファイバーの前駆体は、アシストされるガスと同軸にあり、例えば、ニードル装置111のうちの少なくとも1層は欠如している。

【図2】図2Aは、(i) 中空芯、(ii) 鞘層内の第一材料の不連続ドメイン、および (iii) 鞘層内の第二材料の連続マトリックス（例えば、芯マトリックス）を含有するナノ複合ナノファイバーを示す。図2Bは、(i) 第一材料の不連続ドメインおよび (ii) 第二材料の連続マトリックス（例えば、芯マトリックス）を含有するナノ複合ナノファイバーを示す。

【図3】図3は、共通軸周囲に同軸上に整列される内ニードルと外ニードルを有する二層同軸電界紡糸装置を示す（外ニードルのカットアウトを用いる）。いくつかの例では、内ニードルおよび外ニードルは、同軸上に第一（芯）層と第二（例えば、シェルまたはコート）層を電界紡糸するように構成されている。他の例では、内ニードルおよび外ニードルは、ガスに沿って第一流体ストックを電界紡糸するように設定されている。（例えば、ガスが外層に存在する場合のガスアシストされた方法、またはガスが内部/芯層に存在する場合中空ナノファイバーをもたらす）。

【図4】図4は、ケイ素を含有する本発明に記載の様々なナノ複合ナノファイバーを含む示している。パネルAは、本発明に記載の方法に従って製造したケイ素/ポリマーナノ複合

10

20

30

40

50

ナノファイバーのSEM画像を示す。パネルBは、SEM画像を示し、パネルCは、本発明に記載の方法に従って製造したケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーのTEM画像を示す。

【図5】図5は、本発明に記載したガスアシスト工程なしのポリマーおよびナノ粒子を含む流体ストックを電界紡糸することにより製造した特定のナノファイバーを示す図である。パネルAおよびBは、PVA/Siのナノファイバーを示し、パネルCおよびDはPAN/Siのナノファイバーを示す。

【図6】図6は、本発明中に記載のSi/Cナノ複合ナノファイバーのX線回折(XRD)パターンを示す。

【図7】図7は、単独のSiナノ粒子と比較した本発明に係るSi/Cナノ複合ナノファイバーに関する、充電/放電曲線の第1サイクルおよび第25サイクル(パネルA)、およびクーロン効率のプロット曲線を示す(パネルB)。

【図8】図8は、単独のケイ素ナノ粒子と比較した本発明に係るSi/Cナノ複合ナノファイバーの放電容量をプロットしたグラフである。

【図9】図9は、(ナノ粒子が約50nmの平均直径を有する)本発明に記載の方法によって製造されたケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーに関するTEM画像を示す。

【図10】図10は、ケイ素ナノ粒子と、本発明に係るSi/Cナノ複合ナノファイバーのサイクリックボルタモグラム(パネルA)、およびナイキストプロット(パネルB)を示す図である。

【図11】図11(パネルA)は、紡糸したままのポリマー-Si(ナノ粒子)ナノ複合ナノファイバーのSEMを示し、(パネルB)は900℃にてパネルAのナノファイバーを熱処理することにより製造したケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーのSEM画像を示し、(パネルC)は1200℃にてパネルAのナノファイバーを熱処理することにより製造したケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーのSEM画像を示す。

【図12】図12は、500、700、および900℃で特定のSi/ポリマーナノ複合ナノファイバーを熱処理することにより製造した特定のSi/Cナノ複合ナノファイバーに関する正規化されたXRDピークを示す。

【図13】図13は、500℃(パネルA)、700℃(パネルB)、および900℃(パネルC)にてSi/ポリマーナノ複合ナノファイバーを熱処理することにより製造したSi/Cナノ複合ナノファイバーに関するSEM画像である。

【図14】図14は、さまざまなポリマー-Si(ナノ粒子)ナノ複合ナノファイバー(パネルA-C)、およびそれらを熱処理した製品を示している。

【図15】図15は、(a) SuperP(ティムカル)炭素に関するTGA曲線を示し、(b) 900℃および(c) 1200℃にて調製したケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーと比較した。

【図16】図16は、(a) SuperP(ティムカル)炭素に関する等万スペクトルを示し、(b) 900℃および(c) 1200℃にて調製したケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーと比較した。

【図17】図17は、本発明に記載のケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーのX線光電子分光(XPS)を示す。トレース(a)は、ケイ素-ケイ素に相当する。トレース(b)は、炭化ケイ素に対応する;トレース(c)は、酸化ケイ素に対応している。

【図18】図18は、(パネルA)は、5:1ポリマー-Si(100nmの平均ナノ粒子)の紡糸したままの中空ナノ複合ナノファイバーのSEMを示し、(パネルB)は、熱処理により製造したケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーのSEM画像である。

【図19】図19、(パネルA)は、3.2:1ポリマー-Si(100nmの平均ナノ粒子)の紡糸したままの中空ナノ複合ナノファイバーのSEMを示し、(パネルB)は、熱処理により製造したケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーのSEM画像である。

【図20】図20、(パネルA)は、1.84:1ポリマー-Si(100nmの平均ナノ粒子)の紡糸したままの中空ナノ複合ナノファイバーのSEMを示し、(パネルB)は、熱処理により製造したケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーのSEM画像である。

【図21】図21は、(Siナノ粒子が100nmの平均直径を有する)本発明に係る中空のSi

10

20

30

40

50

/ Cナノ複合ナノファイバーのTEM像（パネルA）と、Si / Cナノ複合ナノファイバーをミクロトームしたものである

【図22】図22、（パネルA）は、中空の紡糸したままのポリマー-Si（50nmの平均ナノ粒子）ナノ複合ナノファイバーのSEM、（パネルB）は熱処理したケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーのSEM画像を示す。

【図23】図23、50nmの平均直径を有するSiナノ粒子からの、（パネルA）は、中空のSi / Cナノ複合ナノファイバーについて、（パネルB）はミクロトームした本発明に係る中空のSi / Cナノ複合についてのTEM像を示す。

【発明を実施するための形態】

【0034】

本発明に係るケイ素含有ナノ複合ナノファイバーおよびナノファイバーマットおよびケイ素含有ナノ複合ナノファイバーおよびナノファイバーマットの製造方法が提供される。いくつかの態様では、（例えば本発明に記載される、複数の、ナノファイバーの、ナノファイバーマットの、および本発明に係る製造方法の）ナノファイバーは、）第一材料と第二材料を含有し、第一材料はケイ素含有材料を含む。さらなる態様において、第一の材料、第二の材料、または両方がファイバー内に連続マトリックスを形成する。特定の態様において、第一材料および第二材料は、ナノファイバー内の連続マトリックス材料を形成する。他の特定の態様では、第一の材料は、ナノファイバー内に不連続な複数のドメインを含む。より具体的な態様では、第二材料はナノファイバー内の連続的なマトリックス材料である。

【0035】

いくつかの態様では、本発明に係るナノファイバーは、同軸上に積層されたナノファイバーであり、ナノファイバーは、芯と、少なくとも部分的に芯を取り囲む鞘とを含む。いくつかの態様では、鞘は、ナノファイバーの全長に沿って走る。他の態様では、鞘は、ナノファイバーの少なくとも一部に沿って走る。特定の態様において、芯は、ケイ素材料を含み、鞘は第二材料を含む。他の態様では、鞘はケイ素材料を含み、芯は第二材料を含む。特定の態様において、第二材料は第二のケイ素材料である（すなわち、鞘と芯の両方が同一または異なっているにもかかわらず、ケイ素材料を含む）。他の態様では、第二材料はケイ素不含材料である。

【0036】

図1は、ナノ複合ナノファイバーを含有する本発明に係るナノファイバー108を示している。いくつかの例では、ナノ複合ナノファイバーは、第一および第二の連続マトリックス材料が同軸上に積層される、第一及び第二連続マトリックス材料を含む。

特定の態様では、第一（ケイ素含有）材料は、同軸上に積層されたナノファイバー108の芯114を形成し（断面図111に図示し、所望によるニードル装置の構成を示す）、第二材料が少なくとも部分的に芯114を取り囲む層113を形成する（例えば、外層112が存在しない）。他の特定の態様では、第二材料は、同軸上の層状ナノファイバー115の芯114を形成し（断面図111に図示）、第一（ケイ素含有）材料は、少なくとも部分的に芯114を取り囲む層113を形成する。いくつかの例では、ナノファイバーは、第三の同軸層112と共に2つの層を同軸上に電界紡糸することにより製造される。いくつかの態様では、第三の同軸層112は、第三のマトリックス材料を含む。他の態様では、第三の同軸層112は、空気、例えば電界紡糸法を補助するガスなどを含む。さらに、いくつかの態様において、芯114は、ケイ素材料を含む外層112および/または113の一方または両方を有し、必要に応じて中空である。

【0037】

図1はまた、本発明に記載の方法の例示的なシステムまたは概略図を示し、特に、（例えば、同軸ガスアシスト電界紡糸法による）同軸層状ナノ複合ナノファイバーを製造するためのシステムまたはプロセスを示すいくつかの例において、第一の流体ストック104（例えば、ケイ素成分とポリマーを含む）が、ケイ素成分（例えば、ケイ素前駆体又はナノ粒子）101と組み合わせること（102）により調製される。いくつかの態様では、流体スト

10

20

30

40

50

ックは、ニードル装置106を備えた電界紡糸装置105に供給される(104)。いくつかの態様では、流体ストック103は、第二の流体ストック(図示せず)と共に電界紡糸される。いくつかの例では、流体ストックと第二の流体ストックは、ニードル装置106を介して、所望により電界紡糸される、111に示される任意の断面形状を示す。いくつかの例では、流体ストックは、任意の層112、113、または114の何れか1つを介して電界紡糸される。特定の例において、第二の流体ストックは、存在する場合には、層112、113、または114の他のいずれかを介して電界紡糸される。例えば、二層ナノ複合ナノファイバーに関して、流体ストックと第二の流体ストックは、114および113に対応するニードルを介して電界紡糸され、ガスが112に対応するニードルを介して提供され、例えば、ガスアシスト電界紡糸法又はシステムが提供される。いくつかの態様では、第一流体、第二流体ストック(例えば、第二の金属前駆体および第二ポリマー、第二の前駆体および第一のものと同一または異なる独立した高分子を含む)、および第三の流体(例えば、気体または第三の流体ストック)が112、113、および114に対応するニードルの何れかを介して電界紡糸される。流体ストックは、任意の装置、例えばシリンジ105またはポンプにより、電界紡糸装置(例えば、そこに供給される電圧、例えば、噴流を生成するために液体ポリマーまたはポリマー溶液の表面張力に打ち勝つのに十分な電圧で電界紡糸ニードル装置)に提供できる。ガスは、任意の供給源(例えば、空気ポンプ)から電界紡糸ニードル装置106、111に提供されてもよい。111は、同軸ニードル装置または同軸層状ナノファイバーの断面の一例を表している。例えば、例示的な同軸ニードルは、外部鞘管(112で表される)、少なくとも一つの中間管(113で表され、所望により存在しない)、および芯管(114で表される)を含む。特定の態様において、そのような管は(例えば、互いに5度以内に整列され)共通の軸に沿って整列している。いくつかの例では、管はわずかにオフセットされているが、チューブの角度が実質的に整列される(例えば、互いに5度以内である)。電界紡糸ジェット115は、紡糸したままの(ハイブリッドまたはナノ複合)ナノファイバー108のようにコレクタ107に集められ、それを、必要に応じて熱処理し(109)焼成ナノファイバー110を生成する。二重層ニードル装置111が、ポリマーとケイ素ナノ粒子を含有する流体ストックを電界紡糸する(例えば、流体ストックは114に対応するニードルを介して提供され、113に対応するニードルは存在せず、ガスは112に対応するニードルを介して供給される)ために使用される場合、ポリマーナノ複合ナノファイバー中のケイ素ナノ粒子が生成し、熱処理(例えば、不活性条件下)により、炭素複合材料ナノファイバー中に(例えば、非凝集)ケイ素ナノ粒子を製造する。

【0038】

いくつかの態様では、本明細書に記載されるガスアシスト電界紡糸プロセス又は装置は、電界紡糸流体ストックと同じ軸に沿ったガスの流れを提供するように構成された装置を提供する。いくつかの例では、そのガス(またはガスニードル)が流体ストック(または流体ストックニードル)と同じ軸に沿って設けられている(および、例えば、それに隣接する)。特定の例において、ガス(またはガスニードル)は、流体ストック(または流体ストックニードル)と同軸に設けられている。図3は、同軸電界紡糸装置300を示す。同軸のニードル装置は、内ニードル301と外ニードル302を含み、両ニードルは同様の軸303の周りに整列している(5度、3度、1度等で整列する)。(図1に示すように、例えば、)いくつかの態様では、更なる同軸のニードルは、軸303の周りに整列されたニードル301と302の周囲、内部または間に所望により配置されてもよい。いくつかの例では、ニードルの終端は、必要に応じてをオフセットしている(304)。

【0039】

幾つかの態様では、本発明に係るナノ複合ナノファイバーは、(i)ケイ素材料(例えば、ケイ素)、および(ii)連続マトリックス材料(例えば、セラミック、金属、または炭素)を含有する。特定の態様では、連続マトリックスは、連続芯マトリックスである(例えば、中空管ではない)。いくつかの態様において、ケイ素材料は、ナノ複合ナノファイバーの個別の不連続ドメインを形成する。いくつかの特定の態様では、ケイ素材料ドメインは、非凝集である。いくつかの態様において、ケイ素材料は、ケイ素を含むナノ粒子

である。特定の態様では、ケイ素不連続ドメイン材料（例えば、ケイ素ナノ粒子）は、図2、図4または図9に示すような、連続マトリックス材料内（例えば、連続的なマトリックス材料/骨格材料内）に埋め込まれている。

【0040】

図2(a)は、(i)中空芯、(ii)鞘層中のケイ素材料の不連続ドメイン201、および(ii)鞘層中の連続芯マトリックス202を含有するケイ素ナノ複合ナノファイバー200を示している。断面図203に示すように、ケイ素材料の不連続のドメイン204は、ナノ複合ナノファイバーの芯205に浸透できる。図2Bは、(ii)連続的な芯マトリックス層208上/内の(i)ケイ素材料の不連続のドメイン207を含有するケイ素ナノ複合ナノファイバー206を示している。断面図209に示すように、ケイ素材料の不連続のドメイン210は、ナノ複合ナノファイバーの芯211に浸透することができる。いくつかの例では、ナノ複合ナノファイバーはナノファイバーの表面上にケイ素材料を含む。そしていくつかの例では、ナノファイバーは、芯マトリックス材料内に完全に埋め込まれたケイ素材料の不連続のドメインを含有するか、更に含有する。

【0041】

特定の態様では、本発明に記載のナノ複合ナノファイバーの連続マトリックス材料は、ナノ複合ナノファイバーの長さの少なくとも一部にわたって連続している。いくつかの態様では、連続的なマトリックス材料は、（例えば、複数のナノファイバーでは平均して）ナノファイバーの長さの少なくとも10%に沿って施される。より具体的な態様では、連続的なマトリックス材料は、（例えば、複数のナノファイバーでは平均して）ナノファイバーの長さの少なくとも25%に沿って施される。さらにより特定の態様において、連続的なマトリックス材料は、（例えば、複数のナノファイバーでは平均して）ナノファイバーの長さの少なくとも50%に沿って施される。さらにより具体的な態様において、連続的なマトリックス材料は、（例えば、複数のナノファイバーでは平均して）ナノファイバーの長さの少なくとも75%に沿って施される。いくつかの態様では、連続マトリックスは、（複数のナノファイバーでは平均して）ナノファイバーの長さの少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%、少なくとも90%、少なくとも95%、少なくとも98%、または少なくとも99%の長さに沿って施される。いくつかの態様では、連続的なマトリックス材料は、（例えば、複数のナノファイバーでは平均して）ナノファイバーの長さの少なくとも1ミクロンに沿って施される。より具体的な態様では、連続的なマトリックス材料は、（例えば、複数のナノファイバーでは平均して）ナノファイバーの長さの少なくとも10ミクロンに沿って施される。さらにより具体的な態様では、連続的なマトリックス材料は、（例えば、複数のナノファイバーでは平均して）ナノファイバーの長さの少なくとも100ミクロンに沿って施される。さらにより具体的な態様において、連続的なマトリックス材料は、（例えば、複数のナノファイバーでは平均して）ナノファイバーの長さの少なくとも1mmに沿って施される。

【0042】

いくつかの態様では、本発明に係るナノ複合ナノファイバーは、ナノ複合ナノファイバー内に不連続ドメインを含む。特定の態様において、不連続ドメインは、ケイ素材料を含む。特定の態様において、不連続ドメインは、非凝集である。いくつかの態様では、非凝集ドメインは、ナノファイバーの長さに沿って、実質的に均一な形態で分散している。

【0043】

図4および図9は、明細書に記載されたガスアシスト法（例えば、同軸にガスアシスト）を用いてポリマーおよびナノ粒子を含有する流体ストックを電界紡糸することにより製造したナノファイバーを示す。図5は、本明細書に記載したガスアシスト工程を用いないポリマーおよびナノ粒子を含む流体ストックを電界紡糸することにより製造した特定のナノファイバーを示す図である。図4および図9はマトリックス/骨格材料内のナノ粒子の非凝集を示しているのに対して、図5は、マトリックス材料内のナノ粒子の凝集を示している。

【0044】

10

20

30

40

50

いくつかの態様では、ケイ素材料ドメインは、非凝集である。特定の態様では、ナノファイバーは凝集しているドメイン（例えば、Siナノ粒子）を50%未満含む。特定の態様では、ナノファイバーは凝集しているドメイン（例えば、Siナノ粒子）を40%未満含む。特定の態様では、ナノファイバーは凝集しているドメイン（例えば、Siナノ粒子）を25%未満含む。特定の態様では、ナノファイバーは凝集しているドメイン（例えば、Siナノ粒子）を10%未満含む。特定の態様では、ナノファイバーは凝集しているドメイン（例えば、Siナノ粒子）を5%未満含む。

【0045】

特定の態様では、本発明に係るナノ複合ナノファイバーは、直接隣接したセグメントの10倍以上（20倍、30倍、50倍など）の濃度で一セグメント（例えば、500nm、1ミクロン、1.5ミクロン、2ミクロン）中にドメイン濃度を含まない。いくつかの態様では、このような測定のためのセグメント・サイズは、例えば、500ナノメートル、1ミクロン、1.5ミクロン、2ミクロンの長さである。他の態様では、セグメントサイズは、平均ドメイン（例えば、粒子）のサイズの関数である（例えば、セグメントは、平均ドメインサイズの5倍、10倍、20倍、100倍である）。いくつかの態様では、ドメインは、サイズが1~100nm、1nm~500nm、1~200nm、1~100nmで、20~30nmの、1nm~20nm、30nm~90nm、40nm~70nm、15~40nmなどの（平均）サイズを有する。

【0046】

いくつかの態様では、ナノ複合ナノファイバーは、本明細書に記載されている不連続ドメイン（例えば、ナノ粒子）を含有する複数のセグメント（例えば、0.5ミクロン、1ミクロン、1.5ミクロン、2ミクロンなど）を含有し、複数のセグメントはその中において不連続ドメインの平均濃度を有する（すなわち、セグメント当たりのドメイン/粒子）。

特定の態様では、複数のセグメントの大半は、平均80%以内の不連続ドメイン濃度を有する。より具体的な態様では、複数のセグメントの大半は、平均60%以内の不連続ドメインの濃度を有する。さらにより具体的な態様では、複数のセグメントの大半は、平均50%以内の不連続ドメインの濃度を有する。さらにより具体的な態様では、複数のセグメントの大半は、平均40%以内の不連続ドメインの濃度を有する。より具体的な態様では、複数のセグメントの大半は、平均30%以内の不連続ドメインの濃度を有する。さらにより具体的な態様では、複数のセグメントの大半は、平均20%以内の不連続ドメインの濃度を有する。さらにより具体的な態様では、少なくとも30%、少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%、または90%以内の複数のセグメントは、平均90%、80%、60%、50%、40%、30%または20%の不連続ドメインの濃度を有する。

【0047】

ケイ素材料

さまざまな態様において、本発明に係るナノ複合ナノファイバー中のケイ素材料は、任意の適切なケイ素材料である。いくつかの態様において、ケイ素材料は、ケイ素、ケイ素合金（例えば、ケイ素金属酸化物）、又はケイ素前駆体である。特定の態様において、ケイ素材料は、リチウムイオン電池の陽極又は負極に使用するのに適した材料である。いくつかの態様において、ケイ素材料は、リチウムイオン電池の陽極又は負極に使用するのに適した材料に変換され得る材料の前駆体である。さまざまな態様において、ケイ素材料のケイ素が結晶状態である。さまざまな態様において、ケイ素材料のケイ素は、ゼロ酸化状態、正の酸化状態、又はこれらの組み合わせである。特定の態様において、ケイ素材料のケイ素は、一般的にゼロ酸化状態である（例えば、+0酸化状態、または平均+0.05未満の酸化状態を有する）。

【0048】

具体的な態様では、本発明に係るナノ複合ナノファイバーは、ケイ素ナノ粒子を含む。特定の態様では、ケイ素ナノ粒子は、少なくとも90重量%のゼロ酸化ケイ素および10重量%未満の二酸化ケイ素を含有する。より具体的な態様では、ケイ素ナノ粒子は、少なくとも95重量%のゼロ酸化ケイ素および5重量%未満の二酸化ケイ素を含有する。さらに

より具体的な態様では、ケイ素ナノ粒子は、90～99重量%のゼロ酸化ケイ素および0.01（または0.1）～5重量%の二酸化ケイ素を含有する。

【0049】

特定の態様では、不連続ケイ素材料ドメイン（例えば、ケイ素ナノ粒子）は、200nm未満の平均直径を有する。特定の態様において、平均直径は1nm～200nmである。いくつかの態様では、平均直径は100nm未満である。特定の態様において、平均直径は10nm～100nmである。より具体的な態様において、平均直径は10nm～80nmである。さらにより特定の態様において、平均直径は、20nm～70nmである。

【0050】

本発明に係る特定の態様では、ケイ素材料を含むナノ複合ナノファイバーが提供され、ケイ素材料はケイ素（および他の任意の成分）を含有する。特定の態様において、ナノ複合ナノファイバーは、（例えば、複数のナノファイバーの平均において）少なくとも25重量%のケイ素材料を含有する。より具体的な態様において、ナノ複合ナノファイバーは、（例えば、複数のナノファイバーの平均において）少なくとも50重量%のケイ素材料を含有する。さらにより特定の態様において、ナノ複合ナノファイバーは、（例えば、複数のナノファイバーの平均において）少なくとも60重量%のケイ素材料を含有する。さらにより具体的な態様において、ナノ複合ナノファイバーは、（例えば、複数のナノファイバーの平均において）少なくとも70重量%のケイ素材料を含有する。特定の態様において、ナノ複合ナノファイバーは、（例えば、複数のナノファイバーの平均において）少なくとも80重量%のケイ素材料を含有する。

【0051】

特定の態様では、ナノ複合ナノファイバーは、少なくとも25重量%のケイ素を含有する（例えば、成分基準であり、複数のナノファイバーの平均である）。特定の態様において、ナノ複合ナノファイバーは、少なくとも50重量%のケイ素を含有する（例えば、成分基準であり、複数のナノファイバーの平均である）。より具体的な態様において、ナノ複合ナノファイバーは、少なくとも75重量%のケイ素を含有する（例えば、成分基準であり、複数のナノファイバーの平均である）。さらにより具体的な態様において、ナノ複合ナノファイバーは、少なくとも90重量%のケイ素を含有する（例えば、成分基準であり、複数のナノファイバーの平均である）。特定の態様において、ナノ複合ナノファイバーは、少なくとも95重量%のケイ素を含有する（例えば、成分基準であり、複数のナノファイバーの平均である）。

【0052】

いくつかの態様において、ケイ素材料は、ケイ素、ケイ素酸化物、ケイ素カーバイド、またはそれらの組み合わせを含む。特定の態様において、ケイ素材料は、ケイ素を含む。いくつかの態様では、ケイ素材料のケイ素は、実質的にゼロ酸化状態である。特定の態様において、少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%、少なくとも90%、少なくとも95%などのケイ素材料中のケイ素は中性（ゼロ）酸化状態である。

【0053】

特定の態様では、ケイ素材料は、以下の式（I）により表される1種以上の材料を含有するか、この式で表されるものである：

【0054】

【化1】



【0055】

いくつかの態様では、Mは1種以上の金属（例えば、Mn, Mo, Nb, W, Ta, Fe, Cu, Ti, V, Cr, Ni, Co, Zr, Y、またはそれらの組み合わせ）である。特定の態様では、 $(q+x) > 2y+z$; $q \geq 0$, および $z \geq 0$ である。いくつかの態様において、 q 、 x 、 y 及び z は原子パーセント値を表している。より具体的な態様において、 q 、 x および y は、それぞれ0以上である。

【0056】

第二の材料

いくつかの態様では、本発明に係るナノ複合ナノファイバーは、ケイ素材料と第二材料を含有する。特定の態様において、追加材料は、必要に応じて存在する。本発明に記載のいくつかの態様では、第二材料は、本明細書に記載される連続的なマトリックス材料である。本発明において、第二材料は、本明細書に記載される第二ケイ素材料、例えば、ケイ素およびシリカである。いくつかの態様では、第二の材料はポリマーである（例えば、水溶性有機ポリマーなどの有機ポリマーである）。他の態様では、第二材料は、金属酸化物、セラミック、金属（例えば、単一の金属材料または合金）、炭素等である。いくつかの態様では、第二材料は、少なくとも3%、少なくとも5%、少なくとも10%、少なくとも15%、少なくとも20%、少なくとも30%などの第二の材料（例えば、炭素）を含有する。

【0057】

ナノファイバー

特定の態様では、本発明に係るナノ複合ナノファイバーは、任意の適切な特性を有している。

【0058】

いくつかの態様では、本発明に係るナノ複合ナノファイバーは、2ミクロン未満の直径（例えば、複数のナノファイバーの平均直径）を有する。特定の態様において、本発明に係るナノ複合ナノファイバーは、1.5ミクロン未満の直径（例えば、複数のナノファイバーの平均直径）を有する。より具体的な態様において、本発明に係るナノ複合ナノファイバーは、1ミクロン未満の直径（例えば、複数のナノファイバーの平均直径）を有する。さらにより特定の態様において、本発明に係るナノ複合ナノファイバーは、750nm未満の直径（例えば、複数のナノファイバーの平均直径）を有する。さらにより具体的な態様において、本発明に係るナノ複合ナノファイバーは、500nm未満の直径（例えば、複数のナノファイバーの平均直径）を有する。より具体的な態様において、本発明に係るナノ複合ナノファイバーは、250nm未満の直径（例えば、複数のナノファイバーの平均直径）を有する。

【0059】

いくつかの態様では、本発明に係るナノ複合ナノファイバーは、平均して少なくとも1μm、少なくとも10μm、少なくとも20μm、少なくとも100μm、少なくとも500μm、少なくとも1000μm、少なくとも5000μm、少なくとも10000μmなどの長さを有する。

【0060】

いくつかの態様では、本発明に係るナノ複合ナノファイバーは、10より大きいアスペクト比を有する（例えば、複数のナノファイバーの平均アスペクト比）。特定の態様において、本発明で提供されるナノ複合ナノファイバーは、100より大きいアスペクト比を有する（例えば、複数のナノファイバーの平均アスペクト比）。より具体的な態様において、本発明で提供されるナノ複合ナノファイバーは、500より大きいアスペクト比を有する（例えば、複数のナノファイバーの平均アスペクト比）。さらにより具体的な態様では、本発明で提供されるナノ複合ナノファイバーは、1000より大きいアスペクト比を有する（例えば、複数のナノファイバーの平均アスペクト比）。

【0061】

いくつかの態様では、ナノ複合ナノファイバーは架橋される。特定の例において、本発明において提供されるナノ複合ファイバーの第二材料（例えば、ケイ素不含第二材料）は、1つまたはそれ以上の隣接ナノファイバーの第二の材料と架橋される。

【0062】

いくつかの態様において、本発明で提供されるナノファイバーは、併用される場合、（例えば、平均して）少なくとも99%、少なくとも98%、少なくとも97%、少なくとも96%、少なくとも95%、少なくとも90%、少なくとも80質量%（例えば元素重量）%などの金属、酸素、炭素を含有する。

10

20

30

40

50

いくつかの態様において、本発明で提供されるナノファイバーは、併用される場合、（例えば、平均して）少なくとも99%、少なくとも98%、少なくとも97%、少なくとも96%、少なくとも95%、少なくとも90%、少なくとも80質量%（例えば元素重量）%などの金属および酸素を含有する。

いくつかの態様において、本発明で提供されるナノファイバーは、併用される場合、（例えば、平均して）少なくとも99%、少なくとも98%、少なくとも97%、少なくとも96%、少なくとも95%、少なくとも90%、少なくとも80質量%（例えば元素重量）%などのケイ素、酸素および炭素を含有する。

いくつかの態様において、本発明で提供されるナノファイバーは、併用される場合、（例えば、平均して）少なくとも99%、少なくとも98%、少なくとも97%、少なくとも96%、少なくとも95%、少なくとも90%、少なくとも80質量%（例えば元素重量）%などのケイ素および炭素を含有する。

10

【0063】

特定の態様において、骨格（例えば、連続芯マトリックスなどの連続マトリックス材料）を含むナノ複合ナノファイバーが提供され、骨格はそこに組み込まれたナノ粒子を含有し、骨格は炭素およびケイ素含有ナノ粒子を含有する。より具体的な態様では、ナノファイバーは、図6中に記載したものと同一または類似のX線回折（XRD）パターンを有する。いくつかの態様では、ナノファイバーは、図6に示されたXRDパターンにおけるピークの少なくとも3つを有するXRDパターンを示す。

いくつかの態様では、ナノファイバーは、図6に示されたXRDパターンにおけるピークの少なくとも4つを有するXRDパターンを示す。

20

いくつかの態様では、ナノファイバーは、図6に示されたXRDパターンにおけるピークの少なくとも5つを有するXRDパターンを示す。

いくつかの態様では、ナノファイバーは、 $28.37^{\circ} \pm 0.03$ 、 $47.20^{\circ} \pm 0.03$ 、 $56.09^{\circ} \pm 0.03$ 、 $69.02^{\circ} \pm 0.03$ および $76.37^{\circ} \pm 0.03$ のピークの少なくとも3つを有するXRDパターンを示す。

いくつかの態様では、ナノファイバーは、 $28.37^{\circ} \pm 0.03$ 、 $47.20^{\circ} \pm 0.03$ 、 $56.09^{\circ} \pm 0.03$ 、 $69.02^{\circ} \pm 0.03$ および $76.37^{\circ} \pm 0.03$ のピークの少なくとも4つを有するXRDパターンを示す。

いくつかの態様では、ナノファイバーは、 $28.37^{\circ} \pm 0.03$ 、 $47.20^{\circ} \pm 0.03$ 、 $56.09^{\circ} \pm 0.03$ 、 $69.02^{\circ} \pm 0.03$ および $76.37^{\circ} \pm 0.03$ のピークの少なくとも5つを有するXRDパターンを示す。

30

【0064】

いくつかの態様において、（1つまたは複数の本発明に記載のナノファイバーを含む）ナノファイバーマットの空隙率は、少なくとも5%、少なくとも10%、少なくとも15%、少なくとも20%、少なくとも25%、または50%等である。

空隙率は、任意の適切な方法で測定することができる。

例えば、いくつかの例において、ナノファイバーマットの空隙率は、ナノファイバーマットを流体で満たすか流体に沈めた後、にナノファイバーマット内に存在する流体の体積を測定することによって測定される。

40

【0065】

ここに記載されるのは、複数の孔を持つナノファイバーと複数の孔を持つナノファイバーの製造方法である。細孔は、任意の適切なサイズまたは形状であってもよい。いくつかの態様では、細孔は、100nm未満の直径を有する（例えば、平均して、2~50nmの間に直径を有する）「メソ細孔」である。いくつかの態様では、細孔は、実質的に均一な形状、実質的に均一なサイズを有しおよび/またはナノファイバー介して実質的に均一に分散しているように「規則的である」。いくつかの態様において、本発明に記載のナノファイバーは、高い表面積および/または比表面積（例えば、ナノファイバーの質量当たりの表面積および/またはナノファイバーの体積あたり表面積）を有する。いくつかの態様では、本発明に係るナノファイバーは、秩序的な孔を有し、実質的に可撓性および/または

50

非脆性である。

【0066】

一態様において、本発明に係るナノファイバーは、(a)少なくとも $10 \pi r h$ の表面積(r はナノファイバーの半径であり、 h は、ナノファイバーの長さである)；(b)少なくとも $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 比表面積(例えば、少なくとも $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 比表面積)；(c)少なくとも20%の空隙率と少なくとも $1 \mu \text{m}$ の長さ；(d)少なくとも35%の空隙率、ナノファイバーは実質的に連続している；(e)少なくとも35%の空隙率、ナノファイバーは、実質的に可撓性または非脆性である；(f)少なくとも1nm以上の平均直径を有する複数の細孔；(g)実質的に均一な形状を有することを特徴とする複数の細孔；(h)実質的に均一なサイズを有することを特徴とする複数の細孔；(i)およびナノファイバー全体に実質的に均一に分散している細孔を有することの1つ以上のことを含む。

10

【0067】

いくつかの態様では、細孔は、球、円柱、レイヤー、チャンネル、またはそれらの任意の組合せを含む。いくつかの態様では、細孔は、らせん状である。いくつかの態様において、ナノファイバーは、金属、金属合金、セラミック、ポリマー、またはそれらの任意の組合せを含む。

【0068】

一態様において、規則性のメソ多孔性ナノファイバーを製造する方法が提供され、この方法は以下の工程を含む：

(a)第一流体ストックと第二流体ストックを同軸上に電界紡糸し、第一ナノ繊維を製造する工程、第一流体ストックは少なくとも1種のブロックコポリマーとケイ素成分(例えば、シリコン前駆体)を含有し、第二流体ストックはコーティング剤を含有し、第一ナノファイバーは第一層(例えば芯)、第1層を少なくとも部分的に被覆する第二層(例えば、コーティング)；

20

(b)第一ナノファイバーをアニールする工程；(c)第一ナノ繊維から第二層を所望により除去し、ブロックコポリマーを含む第二ナノ繊維を生成する工程；(d)第一ナノファイバーまたは第二ナノファイバーからブロックコポリマーの少なくとも一部を選択的に除去する工程(例えば、それによって、規則性メソ多孔質ナノファイバーが製造される)。

追加の同軸層は任意であり、例えば、更なるメソ多孔質層用の前駆体とブロック共重合体を含有し、または非メソ多孔質用の本明細書に記載されている前駆体およびポリマーを含有する。

30

【0069】

いくつかの態様において、ブロックコポリマーは、ポリイソブレン(PI)ブロック、ポリ乳酸(PLA)ブロック、ポリビニルアルコール(PVA)ブロック、ポリエチレンオキシド(PEO)ブロック、ポリビニルピロリドン(PVP)ブロック、ポリアクリルアミド(PAA)ブロックまたはその任意の組み合わせを含む(すなわち、熱的にまたは化学的に分解性ポリマーである)。

いくつかの態様において、ブロックコポリマーは、ポリスチレン(PS)ブロック、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)ブロック、ポリアクリロニトリル(PAN)ブロック、またはそれらの任意の組合せを含む。

40

【0070】

いくつかの態様では、コーティング層とのブロック共重合体の少なくとも一部は(同時にまたは連続して)、加熱などによって、オゾン分解によって、酸で処理することにより、塩基で処理することにより、水で処理することにより、軟質および硬質(CASH)化学的性質またはそれらの任意の組み合わせなどの任意の適切な方法で選択的に除去される。さらに、米国特許出願第61/599541および国際出願PCT/US 13/26060(2013年2月14日出願)は、このような技術に関連する開示のために参照により本発明に組み込まれる。

【0071】

50

バッテリーおよび電極

本発明に係るいくつかの態様では、本発明に記載の少なくとも一つのナノファイバーを備えた電池（例えば、一次または二次電池）が提供される。特定の例において、電池は、複数のナノファイバー、例えば、それらの不織マットを含有する。いくつかの態様では、バッテリーは、少なくとも2つの電極（例えば、陽極及び陰極）とセパレータを含み、少なくとも一方の電極は、本発明に記載の少なくとも一つのナノファイバーを含む。特定の態様では、電池はリチウムイオン電池であり、陽極は、本発明に記載の少なくとも一つのナノファイバーを含み、例えば、そのナノファイバーマットが挙げられる。同様に、本発明に記載の任意のナノ複合ナノファイバーを含む電極が提供される（例えば、ナノファイバーマットは、1つ以上のそのようなナノファイバーを含む）。

10

【0072】

いくつかの態様では、電池は、本発明に記載のナノ複合ナノファイバーを複数備えた負極（陽極）を含む。

特定の態様では、負極またはナノ複合ナノファイバーは、0.1Cでの第1サイクルにおいて少なくとも1500mAh/gの比エネルギー容量または放電容量を有する（例えば、半電池または全電池試験によって決定される）。

さらなるまたは代替の態様では、負極またはナノ複合ナノファイバーは、0.1Cでの第1サイクルにおいて少なくとも2000mAh/gの比エネルギー容量または放電容量を有する

さらなるまたは代替の態様では、負極またはナノ複合ナノファイバーは、0.1Cでの第10サイクルにおいて少なくとも1400mAh/gの比エネルギー容量または放電容量を有する。

20

さらなるまたは代替の態様では、負極またはナノ複合ナノファイバーは、0.1Cでの第10サイクルにおいて少なくとも1800mAh/gの比エネルギー容量または放電容量を有する。

さらなるまたは代替の態様では、負極またはナノ複合ナノファイバーは、0.1Cでの第50サイクルにおいて少なくとも1000mAh/gの比エネルギー容量または放電容量を有する。

さらなるまたは代替の態様では、負極またはナノ複合ナノファイバーは、0.1Cでの第50サイクルにおいて少なくとも1600mAh/gの比エネルギー容量または放電容量を有する。

30

さらなるまたは代替の態様では、負極またはナノ複合ナノファイバーは、0.1Cでの第98サイクルにおいて少なくとも250mAh/gの比エネルギー容量または放電容量を有する。

さらなるまたは代替の態様では、負極またはナノ複合ナノファイバーは、0.1Cでの第98サイクルにおいて少なくとも400mAh/gの比エネルギー容量または放電容量を有する。

【0073】

本発明に係る特定の態様では、ケイ素（例えば、ケイ素ナノ粒子）含有負極または複数のナノ複合ナノファイバーは、0.1Cで第1サイクルにおける比エネルギー容量または放電容量の少なくとも40%の、0.1Cで第25サイクルにおける比エネルギー容量または放電容量を有する。

40

さらなる又は代替的な態様において、ケイ素（例えば、ケイ素ナノ粒子）含有負極または複数のナノ複合ナノファイバーは、0.1Cで第1サイクルにおける比エネルギー容量または放電容量の少なくとも50%の、0.1Cで第25サイクルにおける比エネルギー容量または放電容量を有する。特定の態様において、ケイ素（例えば、ケイ素ナノ粒子）含有負極または複数のナノ複合ナノファイバーは、0.1Cで第1サイクルにおける比エネルギー容量または放電容量の少なくとも10%の、0.1Cで第98サイクルにおける比エネルギー容量または放電容量を有する。さらなる又は代替的な態様において、ケイ素含有負極または複数のナノ複合ナノファイバーは、0.1Cで第1サイクルにおける比エネ

50

ルギー容量または放電容量の少なくとも20%の、0.1Cで第98サイクルにおける比エネルギー容量または放電容量を有する。さらなる又は代替的な態様において、ケイ素（例えば、ケイ素ナノ粒子）含有負極または複数のナノ複合ナノファイバーは、0.1Cで第10サイクルにおける比エネルギー容量または放電容量の少なくとも20%の、0.1Cで第98サイクルにおける比エネルギー容量または放電容量を有する。さらなる又は代替的な態様において、ケイ素含有負極または複数のナノ複合ナノファイバーは、0.1Cで第10サイクルにおける比エネルギー容量または放電容量の少なくとも30%の、0.1Cで第98サイクルにおける比エネルギー容量または放電容量を有する。

【0074】

いくつかの態様において、本発明において提供される負極は、電流コレクタ上に高エネルギー（陽極）容量ナノファイバーを堆積させることによって製造され、これにより、電流コレクタと接触したナノファイバーを含有する負極が作成される。特定の態様では、処理されたままのナノファイバーを乳鉢及び乳棒を用いて粉碎して、加工ナノファイバーを製造し、その後、電流コレクタ上に堆積させる。いくつかの態様では、処理されたナノファイバー組成物を溶媒中に分散させて組成物を調製する。組成物を電流コレクタ上に堆積させ、溶媒を蒸発させることにより、電流コレクタ上に電極が形成される。特定の態様において、組成物はさらに結合剤を含む。さらなるまたは別の特定の態様において、電子移動度を向上させるために、組成物はさらに導電性材料、例えば、カーボンブラックを含有する。

【0075】

図7は、単独のSiナノ粒子と比較した本発明に係るSi/Cナノ複合ナノファイバーに関する、充電/放電曲線の第1サイクルおよび第25サイクル（パネルA）、およびクーロン効率のプロット曲線を示す（パネルB）。本発明で提供されるいくつかの態様では、Siナノ粒子を含有する負極または複数のナノ複合ナノファイバーは、図7に示されるものと少なくとも同じ大きさの容量を有する。本発明で提供されるいくつかの態様では、Siナノ粒子を含有する負極または複数のナノ複合ナノファイバーは、25サイクルにわたって少なくとも80%のクーロン効率を有する。本発明で提供されるいくつかの態様では、Siナノ粒子を含有する負極または複数のナノ複合ナノファイバーは、25サイクルにわたって少なくとも90%のクーロン効率を有する。

【0076】

図8は、様々な放電率における単独のケイ素ナノ粒子と比較した本発明に係る炭素ナノ複合ナノファイバー中のケイ素ナノ粒子の放電容量をプロットしたグラフである。特定の態様において、本発明で提供されるナノ複合ナノファイバーは、任意のサイクル数または放電率にて、図8に示された値と少なくとも同じくらい大きい放電容量を有する。本発明で提供される特定の態様では、ナノ複合ナノファイバーは、0.1Cにて（例えば25サイクルの後）1450mAh/gの放電容量を有する。本発明で提供されるいくつかの態様において、ナノ複合ナノファイバーは、0.5Cにて（例えば25サイクルの後）1150mAh/gの放電容量を有する。本発明で提供されるいくつかの態様では、ナノ複合ナノファイバーは、0.8Cにて（例えば25サイクルの後）1000mAh/gの放電容量を有する。

【0077】

図10は、ケイ素ナノ粒子と、本発明に係るSi/Cナノ複合ナノファイバーのサイクリックボルタモグラム（パネルA）、およびナイキストプロット（パネルB）を示す図である。特定の態様では、本発明のナノ複合の電荷輸送抵抗（例えば、交流インピーダンスから決定される）は図10で示されている。いくつかの態様において、本発明に記載のナノ複合ナノファイバーの電荷輸送抵抗は100未満である。特定の態様において、本発明に記載のナノ複合ナノファイバーの電荷輸送抵抗は75未満である。より具体的な態様において、本発明に記載のナノ複合ナノファイバーの電荷輸送抵抗は65未満である。特定の態様において、本発明に記載のナノ複合ナノファイバーの電荷輸送抵抗は60未満である。さらなる又は代替的な態様において、本発明で提供されるナノ複合ナノファイバー

の溶液（分極）抵抗は5未満である（例えば、純粋なケイ素ナノ粒子の7.4と比較される）。特定の態様において、本発明で提供されるナノ複合ナノファイバーの溶液（分極）抵抗は4未満である。より具体的な態様において、本発明で提供されるナノ複合ナノファイバーの溶液（分極）抵抗は3.5未満である。

【0078】

方法

本発明に係る特定の態様では、ケイ素含有ナノ複合ナノファイバーを製造する方法が提供される。（本発明中に記載されるように、例えば、）いくつかの態様では、このようなケイ素含有ナノ複合ナノファイバーはケイ素を多量に含んでいる。さらに、本発明で提供されるいくつかの態様において、高品質のナノファイバーおよび良好な構造的完全性、少数の空隙、構造欠陥の少ない、調整可能な長さ等を持つ高品質のナノファイバーの製造方法が提供される。

特定の態様では、流体ストックおよび/または前駆体/電界紡糸ナノファイバーにおけるポリマー荷重に比べて、前駆体または他のケイ素成分の高い荷重は、そのような高品質のナノファイバーを促進しおよび/または提供する。

【0079】

いくつかの態様では、ケイ素材料とポリマーを含む電界紡糸ナノファイバーは、流体ストック電界紡糸することにより調製され、流体ストックは（1）ケイ素成分；および（2）ポリマーを含有する。特定の態様において、ケイ素成分は、ケイ素前駆体、ケイ素含有ナノ粒子（例えば、ケイ素、シリカ、式（1）のケイ素材料、またはそれらの任意の組み合わせを含むナノ粒子）を含む。より具体的な態様では、ケイ素成分は、ケイ素前駆体（例えば、ケイ素アセテート）である。他の特定の態様では、ケイ素成分はナノ粒子である。

【0080】

具体的な態様では、方法は、紡糸したままのナノ複合ナノファイバー（例えば、ポリマー、ケイ素成分（必要に応じてケイ素前駆体、前駆体はポリマー又は別の基またはリガンド/陰イオンと会合していてもよく、及び/又はケイ素含有ナノ粒子であってもよい）、及び、（同様に、ポリマーまたは他の基またはアニオンと会合していてもよい）金属前駆体を含有する）を更に処理することを含む。

【0081】

他の特定の態様では、ケイ素成分およびポリマーを含む電界紡糸ナノファイバーは、流体ストックを電界紡糸することにより調製され、流体ストックは、ケイ素含有ナノファイバーを含有する複数のナノ粒子；および（2）ポリマー（例えば、水溶性ポリマー）を含有する。

【0082】

特定の態様では、流体ストックは、水性媒体（、例えば、水/アルコール、水/酢酸などの水または水性混合物）を含む。

【0083】

いくつかの態様において、処理工程は、（a）熱処理；（b）化学的処理を；または（c）それらの組み合わせを含む。

【0084】

特定の態様において、紡糸したままのナノ複合ナノファイバーの処理工程は、熱酸化条件下（例えば、空気の下）で、紡糸したままのナノ複合ナノファイバーを熱処理することを含む。他の特定の態様では、紡糸したままのナノ複合ナノファイバーの処理工程は、熱的に不活性な条件（例えば、アルゴン）の下で紡糸したままのナノ複合ナノファイバーを処理することを含む。さらに他の具体的な態様では、紡糸したままのナノ複合ナノファイバーの処理工程は、熱的還元条件（例えば、水素、または水素/アルゴン混合物）の下で紡糸したままのナノ複合ナノファイバーを処理することを含む。特定の態様では、紡糸されたままのナノファイバーは、約500 から約2000、少なくとも900、少なくとも1000 に加熱される。特定の態様において、紡糸されたままのナノファイバ

ーは、約1000 から約1800、または約1000 から約1700 に加熱される。特定の態様では、熱処理工程は、600 ~ 1200 で行われる。より具体的な態様では、熱処理工程は、700 ~ 1000 で行われる。さらにより具体的な態様では、熱処理工程は、(例えば、不活性または還元性雰囲気中で) 800 ~ 1000 で行われる。

【0085】

一態様では、工程は高い収率を有する(例えば、前駆体が高価である態様が望ましい)。

いくつかの態様では、ナノファイバー中の金属原子が、流体ストック中の金属(すなわちケイ素および他の金属)の数(例えば、モル単位)は約3%、約10%、約20%、約30%、約33%、約40%、約50%、約60%、約70%、約80%、約90%、約95%、約98%または約100%である。

10

【0086】

いくつかの態様では、流体ストックは均一または均質である。

特定の態様において、記載された方法は、本発明の流体ストックの均一性または均質性を維持することを含む。いくつかの態様では、流体ストックの均一性および/または均一性は、攪拌、加熱等の任意の適切な機構によって達成されるか維持される。攪拌の方法は、非限定的な例として、混合、攪拌、振盪、超音波処理、または流体ストック中に複数の相が形成することを遅らせるか防ぐためのエネルギーの入力による他の方法が含まれる。

20

【0087】

いくつかの態様において(例えば、金属前駆体は、ケイ素前駆体および1つまたは複数の追加の金属前駆体として利用される場合)、(ケイ素および、ケイ素と他の金属成分などの他の金属成分を含む)金属成分(複数可)対ポリマーの重量比は、少なくとも1:5、少なくとも1:4、少なくとも1:3、少なくとも1:2、少なくとも1:1、少なくとも1.25:1、少なくとも1.5:1、少なくとも1.75:1、少なくとも2:1、少なくとも3:1、または少なくとも4:1である。ある態様において、本明細書に記載されている方法のケイ素成分は予め形成されたケイ素ナノ粒子であり、ケイ素成分:ポリマーの重量比は、少なくとも1:5、少なくとも1:4、少なくとも1:3、少なくとも1:2などである。

ある態様において、本明細書に記載されている方法のケイ素成分はケイ素前駆体であり、ケイ素成分:ポリマーの重量比は、少なくとも1:3、少なくとも1:2、少なくとも1:1などである。ある態様において、流体ストック中のポリマーのモノマー残基(すなわち、繰り返し単位)濃度は少なくとも100 mMである。特定の態様では、流体ストック中のポリマーのモノマー残基(すなわち、繰り返し単位)濃度は少なくとも200 mMである。より具体的な態様では、流体ストック中のポリマーのモノマー残基(すなわち、繰り返し単位)濃度は少なくとも400 mMである。さらにより具体的な態様では、流体ストック中のポリマーのモノマー残基(すなわち、繰り返し単位)濃度は少なくとも500 mMである。

30

いくつかの態様では、流体ストックは少なくとも約0.5重量%、少なくとも約1重量%、少なくとも約2重量%、少なくとも約5重量%、少なくとも約10重量%、または少なくとも約20重量のポリマーを含む。

【0088】

いくつかの態様では、任意または追加の金属前駆体は、アルカリ金属塩または金属錯体、アルカリ土類金属塩または金属錯体、遷移金属塩または錯体などを含む。

特定の態様では、任意または追加の金属前駆体は、鉄前駆体、ニッケル前駆体、コバルト前駆体、マンガン前駆体、バナジウム前駆体、チタン前駆体、ルテニウム前駆体、レニウム前駆体、白金前駆体、ビスマス前駆体、鉛前駆体、銅前駆体、アルミニウム前駆体等が挙げられる。

特定の態様では、任意または追加の金属前駆体は、モリブデン前駆体、ニオブ前駆体、タンタル前駆体、タングステン前駆体、鉄前駆体、ニッケル前駆体、銅前駆体、コバルト前駆体、マンガン前駆体、チタン前駆体、バナジウム前駆体、クロム前駆体、ジルコニウム前駆体、イットリウム前駆体またはそれらの組み合わせが含まれる。ある態様において、

50

金属（ケイ素および他の金属）前駆体は、金属塩または錯体を含み、金属は、任意の適切なリガンド又は基、または陰イオンまたは他のルイス塩基、例えば、カルボキシレート（例えば、 $-\text{OCOCH}_3$ または別の $-\text{OCOR}$ 、式中 R は、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール等、例えばアセテートである）、アルコキシド（例えば、メトキシド、エトキシド、イソプロピルオキシド、 t -ブチルオキシド等）、ハロゲン（例えば、塩化物、臭化物等）、ジケトン（例えば、アセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトネートなど）硝酸塩、アミン（例えば、 NR'_3 、式中 R' は独立して R であるか、 H または二つの R' であり、複素環またはヘテロアリールを共に形成する）及びそれらの組み合わせと会合させて使用できる。

【0089】

いくつかの態様では、本発明に記載の方法またはナノ複合ナノファイバー中のポリマーは、有機ポリマーである。いくつかの態様では、本発明に記載される方法および組成物において使用されるポリマーは、水溶性および水膨潤性ポリマーを含む親水性ポリマーである。いくつかの態様において、ポリマーは、水中で溶液を形成することを意味し、水溶性である。他の態様において、ポリマーは、ポリマーに水を添加すると、ポリマーが限界までその体積を増加させることを意味する、水中で膨潤性である。本発明の方法に適した例示的なポリマーには、これらに限定されないが、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリ酢酸ビニル（PVAc）、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリグリコール酸、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、エチルセルロース、セルロースエーテル、ポリアクリル酸、ポリイソシアネート等が挙げられる。いくつかの態様において、ポリマーは、生物学的材料から単離される。いくつかの態様において、ポリマーは、デンプン、キトサン、キサンタンガム、寒天、グアーガムなどがある。他の態様において、例えば、ケイ素ナノ粒子はケイ素成分として利用される場合、他のポリマー、例えばポリアクリロニトリル（PAN）が所望により使用される（溶媒として、例えばのDMFを使用する）。他の例では、ポリアクリレート（例えば、ポリアルカクリレート（polyalkacrylate）、ポリアクリル酸、ポリアルキルアルカクリレート（polyalkylalkacrylate）は、必要に応じて利用される。

【0090】

任意の適切な分子量のポリマーを、本発明に記載される方法およびナノファイバーで利用することができる。

いくつかの例では、適切なポリマー分子量は、溶融物または溶液（例えば、水溶液又は、ジメチルホルムアミド（DMF）またはアルコールなどの溶媒溶液）としてポリマーを電界紡糸するのに適した分子量である。いくつかの態様において、利用されるポリマーは、1kDa ~ 1,000kDaの平均原子量を有している。特定の態様において、利用されるポリマーは10kDaの500 kDaの平均原子量を有している。より具体的な態様において、利用されるポリマーは10kDa ~ 250 kDaの平均原子量を有している。さらにより特定の態様において、利用されるポリマーは50kDa ~ 200 kDaの平均原子量を有している。

【0091】

いくつかの態様において、（例えば、方法に、前駆体、ナノファイバー、流体ストック等に用いる）本発明に記載されるポリマーは、複数の反応部位を含むポリマー（例えば、ホモポリマーまたはコポリマー）である。特定の態様では、反応性部位は、求電子（すなわち求電子性ポリマー）または求核（すなわち求核性ポリマー）である。例えば、ある態様において、本明細書において記載される求核性ポリマーは、複数のアルコール基（例えば、ポリビニルアルコール（PVA）またはセルロース）、エーテル基（例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）またはポリビニルエーテル（PVE）、および/またはアミン基（例えばポリビニルピリジン、（（ジ/モノ）アルキルアミノ）アルキルアルカクリエートなど）である。

【0092】

特定の態様では、ポリマーは求核性ポリマー（例えばPVAのようなアルコール基を含むポリマー）である。いくつかの態様において、ポリマーは求核性ポリマーであり、ケイ素

および/または任意の金属前駆体は求電子性前駆体である（例えば、金属酢酸塩、金属塩化物等）。特定の態様において、求核性ポリマーおよび前駆体は、液体ストックおよび/または紡糸したままのナノ複合ナノファイバー中で前駆体 - ポリマー会合を形成し、該会合体は求核性ポリマーおよび求電子性前駆体の反応生成物である。

【0093】

他の態様では、ポリマーは、求電子性ポリマーである（例えば、ポリ塩化ビニルなどの塩化物または臭化物基を含むポリマー）。いくつかの態様において、ポリマーは、求電子性ポリマーであり、前駆体（例えば、ケイ素及び/又は任意の金属前駆体）は求核前駆体である（例えば、アルコールまたはアミンなどの、求核基を有する「リガンド」を含む金属 - 配位子錯体）。特定の態様において、求核性ポリマーおよび前駆体は、液体ストックおよび/または紡糸したままのナノ複合ナノファイバー中で前駆体 - ポリマー会合を形成し、該会合体は求電子性ポリマーおよび求核性第一前駆体の反応生成物である。

10

【0094】

金属前駆体は、予め形成された金属 - リガンド会合体（例えば、塩、金属錯体、など）（例えば、金属酢酸塩、金属ハロゲン化物等の、例えば、試薬前駆体）および/または金属 - ポリマー会合体（例えば、水性流体中のポリマーと試薬前駆体の組み合わせ後に形成される）を含む。

【0095】

電界紡糸

いくつかの態様では、方法は、流体ストックの電界紡糸を含む。電界紡糸するための任意の適切な方法が使用される。

20

【0096】

いくつかの事例では、高温電界紡糸が利用される。参照することにより本願に組み込まれるUS 7326043およびUS 7901610に開示されているように高温電界紡糸に関する例示される方法を含む。いくつかの態様では、高温電界紡糸は、電界紡糸工程を通して流体ストックの均一性を改善する。

【0097】

いくつかの態様では、ガスアシスト電界紡糸を利用する（例えば、本発明に記載の流体ストックからジェット電界紡糸を用いて共通軸の周囲に紡糸する）。ガスアシスト電界紡糸の例示的な方法は、参照することにより本願に組み込まれるPCT/US2011/024894（「電界紡糸装置及びそれから製造されるナノファイバー」）に記載されているガスアシストの態様では、ガスは、必要に応じて、空気であるかまたは任意の他の適切なガス（不活性ガスのような、酸化性ガス、または還元ガス）である。いくつかの態様では、ガスアシストは、工程の処理能力を向上させ、および/またはナノファイバーの直径を減少させる。いくつかの例では、ガスアシストは電界紡糸を加速し、電界紡糸機から放出される流体ストックの噴出を伸長する。いくつかの例では、ガスアシストした電界紡糸はナノ複合ナノファイバーにケイ素材料を分散させる。

30

いくつかの例では、ガスアシストした電界紡糸（例えば、ガスの同軸電界紡糸 - 実質的に共通の軸に沿って - Siナノ粒子を含む流体ストックを用いるガスアシストした電界紡糸）は、電界紡糸ジェット中のSiナノ粒子の分散および非凝集を促進し、紡糸したままのナノファイバーが生じる（それらから、後のナノファイバーが製造される）。いくつかの態様では、流体ストックの内部にガス流を組み込むことにより、中空のナノファイバーが生成する。いくつかの態様では、流体ストックは、任意の適切な技術を用いて電界紡糸される。

40

【0098】

特定の態様において、方法は、（共通の軸の周りに二つ以上の流体を電界紡糸する）同軸電界紡糸を含む。本発明に記載するように、本発明に記載される（例えば、ケイ素成分とポリマーを含む）第一流体ストックと、第二流体ストックを同軸電界紡糸はコーティングの追加、中空ナノファイバーの形成、一種以上の材料を含有するナノファイバーの製造などに使用される。さまざまな態様において、第二の流体は、第一流体ストックの外部（

50

例えば、少なくとも部分的に包囲する)または(すなわち、それにより少なくとも部分的に包囲される)内部に配置される。いくつかの態様では、第二流体は気体である(ガス - アシスト電界紡糸)。いくつかの態様では、ガスアシスタンスは、工程の処理能力を向上させ、ナノファイバーの直径を減少させ、および/または中空ナノファイバーの製造に使用される。いくつかの態様では、ナノファイバーの製造方法は、第一の流体ストック及びガスを同軸上に電界紡糸することを含む。他の態様では、第二流体が第二流体ストックであり、ポリマーおよび任意の金属成分(例えば、ケイ素及び/又は非ケイ素金属成分)を含む。

【0099】

同様に、いくつかの例では、中空のケイ素ナノファイバーが提供される。いくつかの例において、そのようなナノファイバーはケイ素前駆体およびポリマー(例えば、水性流体中で水溶性)を含む流体ストックを電界紡糸することにより、本発明の方法に従って製造される。特定の態様では、流体ストックは芯としてガスを用いて紡糸する。例えば、図1を参照するように、111は電界紡糸ノズル(ニードル装置)であり、ある場合においては、112はガスを供給するための管またはニードルであり、113は流体ストックを提供するための管またはニードルであり、114は更なるガス(112を介して供給されるガスと同一であってよく異なってもよい)を供給するための任意の管である。いくつかの例では、以下の電界紡糸、紡糸したままのナノファイバー(例えば、ケイ素前駆体及びポリマーを含む、必要に応じてケイ素前駆体はポリマーに結合される基である)は、本明細書に記載された方法に従って(例えば、不活性下または還元条件で)熱処理される。本発明に記載のいくつかの態様では、このような中空ケイ素ナノファイバーは、本明細書に記載されるようなアスペクト比、直径、又は長さを有する。いくつかの例では、112に対応する外ニードルは、必要に応じて存在しない。

【実施例1】

【0100】

例1 - ケイ素ナノ粒子とPVAの流体ストックの調製

0.5 gの予め形成したケイ素ナノ粒子(100nmの平均直径、ケイ素成分)を、X-100界面活性剤を有する1モル酢酸溶液20mlに懸濁する。溶液を2時間攪拌して、ケイ素ナノ粒子の懸濁液を作成した。

【0101】

第二溶液において、平均分子量79 kDaおよび1.5の多分散性指数を有する99.7%加水分解ポリビニルアルコール(PVA)1 gを、脱イオン水10mlに溶解させる。ポリマー溶液を、95の温度に加熱し、2時間攪拌して、均質溶液を作成した。

【0102】

ケイ素ナノ粒子懸濁液を、次いで、PVA溶液と混合し、流体ストックを調製する。ナノ粒子を実質的に均一に流体ストック中に分散するために、連続して2時間激しく攪拌しながら、ナノ粒子懸濁液をポリマー溶液にゆっくりと添加する。流体供給用ナノ粒子対ポリマー質量比は、(ケイ素ナノ粒子の質量に基づき)1:4である。

【0103】

例2 - ケイ素/ポリマーおよびケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーの製造

流体ストックは、同軸エレクトロガスは、図1に示すものと同様の同軸ニードル装置を用い、ガスと共に同軸電界紡糸される。(ここで、111は、ニードル装置を示す)。中央導管は、例1のケイ素懸濁流体ストックを含み、外側導管は、空気を含む(111における中間管(すなわち、図1の113)は存在しなくてもよく、使用されなくてもよく、付加的なガス流などを提供してもよい)。電界紡糸されたハイブリッド流体ストック(紡糸したままのハイブリッドナノファイバー)を、不活性ガス(例えばアルゴンガス)雰囲気下600で2時間加熱して焼成する。

【0104】

図4は、上記の設定方法に従って調製したケイ素/ポリマー及びケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーを示す図である。パネルAは、紡糸されたままのポリマー/Siのナノ粒子ナノ

10

20

30

40

50

複合ナノファイバーのSEM画像を示す。パネルBは、熱処理された炭素/Siのナノ粒子ナノ複合ナノファイバーのSEM画像を示す。パネルCは、熱処理された炭素/Siのナノ粒子ナノ複合ナノファイバーのTEM画像を示す。

【0105】

例3 - ケイ素ナノ複合ナノファイバー - 熱処理

流体ストック：0.5gのPVA（88%加水分解、78kDa）を4.5 gの水と混合し、95℃で少なくとも8時間加熱した。ケイ素ナノ粒子(Silicon and Amorphous Materials, Inc., 製、20~30ナノメートル（実際の平均サイズは約50nm）をポリマー溶液に添加し、4時間室温で超音波処理した。4時間50℃で加熱混合した。ポリマー：Siの比率を2：1でケイ素ナノ粒子を添加した。

【0106】

ナノファイバー：同軸に配置した内ニードルと外ニードルを有し、内ニードルが流体ストックを供給し、外ニードルがガスを供給するニードル装置から、流体ストックをガスアシスト電界紡糸する。流体ストックを0.01 mL /分の流量で供給し、使用した電圧は20kVであり、コレクタに対するニードル装置チップ距離は15cmである。

【0107】

電界紡糸ナノファイバーは、図11（パネルA）に記載されたポリマー-Si（ナノ粒子）ナノ複合ナノファイバーである。次いで、ナノファイバーをアルゴン条件下で、500、700、900 および1200℃（加熱および冷却速度2℃/分）にて処理する。図11（パネルB）は、900℃で処理することにより調製したケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーのSEM画像を示す；図11（パネルC）は、1200℃で処理することにより調製したケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーのSEM画像を示す。図12は、500、700 および900℃で製造したナノ複合ナノファイバーに関するXRD標準化ピークを示す。図13は、500（パネルA）、700（パネルB）、900（パネルC）で処理することにより製造したケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーに関するSEM画像を示す図である。図9は、900℃で処理することにより調製したケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーに関するTEM画像を示す。図15は、900（b）および1200（c）で処理することにより製造したケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーと比較したSuperP（Timcal）炭素(a)に関するTGA曲線を示す。図16は、900（b）および1200（c）で処理することにより製造したケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバーと比較したSuperP（Timcal）炭素(a)に関するラマンスペクトルを示す。

【0108】

XRD測定は2θ回折計を使用して行われ、SEMはLeica 440 SEM;TEMはFEI Spirit TEMを用いた。

【0109】

例4 - ケイ素ナノ複合ナノファイバー - ポリマー含量

流体ストック：0.5gのPVA（88%加水分解、78kDa）を、4.5 gの水と混合し、95℃にて少なくとも8時間加熱した。ケイ素ナノ粒子(Silicon and Amorphous Materials, Inc., 製、20~30nm（実際の平均サイズは約50nm）をポリマー溶液に添加し、4時間室温で超音波処理した。4時間50℃で加熱混合した。ポリマー：Siの比率を、20：1、4：1、2：1および1：1でケイ素ナノ粒子を添加した。

【0110】

ナノファイバー：同軸に配置した内ニードルと外ニードルを有し、内ニードルが流体ストックを供給し、外ニードルがガスを供給するニードル装置から、流体ストックをガスアシスト電界紡糸する。流体ストックを0.01 mL /分の流量で供給し、使用した電圧は20kVであり、コレクタに対するニードル装置チップ距離は15cmである。

【0111】

電界紡糸ナノファイバーは、図14（パネルAは20：1、パネルBは2：1、パネルCは1：1）に示されるポリマー-Si（ナノ粒子）ナノ複合ナノファイバーである。次いで、ナノファイバーをアルゴン条件下で、900℃（加熱および冷却速度2℃/分）にて処理する。図14は、このような熱処理により製造したケイ素/炭素ナノ複合ナノファイバ

10

20

30

40

50

ーのSEM画像を示す（パネルDは20：1、パネルEは2：1、パネルFは1：1）。表1は、得られたナノ複合ナノファイバーの成分を示す（Siナノ粒子損失を想定せずに計算した；TGAにより決定される）。

【0112】

【表1】

表 1:

	ポリマー/Si NC NF		Si/C NC NF	
	PVA	Si	炭素	Si
PVA/Si (1:1)	50%	50%	1.3%	98.7%
PVA/Si (2:1)	67%	33%	14.9%	85.1%
PVA/Si (4:1)	80%	20%	19.3%	80.7%
PVA/Si (20:1)	95%	5%	50.1%*	49.9%*

* ナノファイバー形態は観察されなかった

【0113】

例5 - リチウムイオン電池の負極としてのSi/Cナノ複合ナノファイバー

コイン電池型リチウムイオン電池を、各種Si-Cナノファイバーを用いて作製した。1-Dナノ構造を破壊することなく均質なスラリーを製造するために、C-SiNPsナノファイバーを、SuperP(Timcal)およびポリ(アクリル酸)(PAA、 $M_w = 31,000,000$)と、70：15：15重量%の割合で、1-メチル-2-ピロリジノン(NMP、アルドリッチ)中で混合する。スラリーを、電流コレクタ(Cu箔、MTI)上に9 μm 厚で滴下した後、C-SiNPsナノファイバーを用いる作用電極を80 にて真空オープン中で乾燥させ、NMP溶媒を除去した。

【0114】

半電池を製造するために、Li金属を対電極として使用し、ポリエチレン(約25 μm 厚)を作用電極と対電極の間にセパレータとして挿入した。作用電極の質量は3～4 mg/cm^2 であった。コインセル型リチウムイオン電池は、電解質を有するAr充填グローブボックス内で組み立てられた。

【0115】

定電流試験中におけるカットオフ電圧は、MTI製のバッテリー充電/放電サイクラーを使用して、陽極に対して0.01～2.0Vおよび2.5～4.2Vであった。完全電池は、同様の様式で調製され、陽極としてC-Siナノファイバーを、陰極としてストック-LiCoO₂から構成される。定電流試験中カットオフ電圧2.5～4.5Vであった。全ての電池セルに関するインピーダンス測定は、電池の開回路電圧で定電圧モードの下、1Hz～10kHz周波数で行った。

【0116】

Si-Cナノファイバーの電気化学的特性は、サイクリックボルタメトリー及び電気化学インピーダンス分光法によって特徴付けた。図10(パネルA)は、Siナノ粒子と、(2：1のポリマー対Siナノ粒子比を用いる例4に従い製造した)Si-Cナノファイバーのサイクリックボルタモグラムを示す図である。脱リチウムは0.3Vで観測され(vs.Li/Li⁺)およびリチオ化は0.15V(vs.Li/Li⁺)で観察された。ACインピーダンスから得られた図10(パネルB)のナイキストプロットにおけるC-Siのナノファイバーの電荷移動抵抗は、Siナノファイバーの該抵抗(約220)と比べて約60 に大きく減少した。さらに、C-Siナノファイバーにおける溶液(偏光)耐性は、純ケイ素ナノ粒子の7.4 から4.1 に減少する。

【0117】

図7および図8に示すように、電池は25サイクルで循環した。図7(パネルA)は、ナノ複合Si-Cナノファイバーが1884 mAh/g の初期放電容量を有し、SiNPsは3325 mAh/g の初期放電容量を有することを示す。SiNPsの放電容量は25サイクル後に50 mAh/g まで劇的に減少するが、Si-Cナノ複合ナノファイバーは、25サイクル後に1452 mAh/g の放電容量を有している。図7(パネルB)は、のSi-Cナノ複

10

20

30

40

50

合ナノファイバーのクーロン効率は25サイクルの間に90%以上維持されていることを示している。図8は、Si-Cナノ複合ナノファイバーが0.1~1Cの優れたサイクル性を有することを示す。逆に、SiNPsが非常に低い容量を有する(0.5C、0.8Cおよび1Cで約50mAh/g)。調製したSi-Cナノ複合ナノファイバーの放電容量は、0.5Cにて1150mAh/gであり、0.8Cで1000mAh/gである。

【0118】

表2は、実施例に従い製造した種々のSi/Cナノ複合ナノ繊維の(0.1C)でのサイクル性能を示している。

【0119】

【表2】

10

表2:

	炭素含有量 (TGAから)	比エネルギー容量(mAh/g)				
		第1サイ クル	第10サイ クル	第20	第50	第98
SiNP	0%	3,310	509	131	22	13
PVA/Si (1:1)	3%	2,548	1,446	1,161	908	463
PVA/Si (2:1)	8%	2,091	1,851	1,607	1,011	286
PVA/Si (4:1)	14%	1,845	1,688	1,540	1,074	411

【0120】

20

例6 - ガスアシストなしのSi/Cナノ複合ナノファイバー

実施例1および2で示されたものと同様の手順を用い、ガスアシストを用いることなく、ケイ素ナノファイバーを含有するナノ複合ナノファイバーを製造した。図5(パネルAおよびB)は、得られたSi/ポリマーナノ複合ナノファイバーのTEM画像を示す。

【0121】

例7 - PAN/DMFストックからのSi/Cナノ複合ナノ繊維

流体ストック: ポリマーとしてのポリアクリロニトリル(PAN)および溶媒としてのジメチルホルムアミドを用い、実施例1および実施例3の記載と同様に調製する。ポリアクリロニトリル(PAN)は、DMFと混合される。ケイ素ナノ粒子をポリマー溶液に添加し、混合加熱する。

30

【0122】

ナノファイバー: 同軸に配置した内 Needle と外 Needle を有し、内 Needle が流体ストックを供給し、外 Needle がガスを供給する Needle 装置から、流体ストックをガスアシスト電界紡糸する。流体ストックを0.01 mL/分の流量で供給し、使用した電圧は20kVであり、コレクタに対する Needle 装置チップ距離は15cmである。

【0123】

例8 - ガス支援なしのSi/Cナノ複合ナノファイバー

実施例7において示されたものと同様の手順を用いて、ケイ素ナノファイバーを含むナノ複合ナノファイバーを、ガスアシストなしで製造した。図5(パネルCおよびD)は、得られたSi/ポリマーナノ複合ナノファイバーのTEM画像を示す。

40

【0124】

実施例1、3および7で示されたものと同様の手順を用いて、PAN/SiおよびPVA/Siポリマー/Siナノ複合ナノファイバーを、ガスアシストを用いずに製造する。流体ストックに利用するSiナノ粒子は、約100nmの平均直径を有する。ポリマーを炭化する熱処理を500にて行う。表3は、400mA/gでの(リチウムイオン半電池陽極としての)得られるナノファイバーの電荷容量を示す。

【0125】

【表 3】

表 3

サイク ル	PAN/Si (mAh/g) 由来	PVA/Si (mAh/g) 由来
1	382.1	49.2
2	117.9	40.8
3	89.3	38.3
4	78.6	36.7
5	75.0	35.8
6	71.4	34.2
7	71.4	33.3
8	67.9	33.3
9	67.9	32.5
10	67.9	31.7
11	64.3	31.7
12	64.3	30.8
13	64.3	30.0
14	64.3	30.0
15	64.3	29.2
16	64.3	29.2
17	60.7	28.3
18	60.7	28.3
19	60.7	28.3
20	60.7	27.5

10

20

【0126】

例 9 中空 Si / C ナノ複合ナノファイバー

ポリマーとしてのポリアクリロニトリル (PAN) および溶媒としてのジメチルホルムアミドを用い、実施例1、実施例3および実施例7の記載と同様に調製する。ポリアクリロニトリル (PAN) は、DMFと混合される。ケイ素ナノ粒子をポリマー溶液に添加し、混合加熱する。

30

【0127】

ナノファイバー：同軸に配置した内ニードルと外ニードルを有し、内ニードルが空気を供給し、外ニードルが流体ストックを供給するニードル装置から、流体ストックをガスアシスト電界紡糸する。流体周囲の更なるガスアシストを所望により使用される。0.008 mL / 分 ~ 0.017 mL / 分の流速で流体ストックを供給し、使用した電圧は10 ~ 15 kVであり、コレクタに対するニードル装置チップ距離は10 ~ 15 cmである。

【0128】

図18は、ポリマー：Siナノ粒子比を5：1で用い、Siナノ粒子が約100 nmの平均直径を有する紡糸したままのナノファイバーを示す。紡糸したままのナノファイバーをアルゴン条件下で焼成し、1.9：1の炭素：ケイ素比を有する炭素 - ケイ素ナノ複合ナノファイバーを製造する。パネルAは、紡糸したままのナノファイバーのSEM画像を示す図である。パネルBは、焼成したナノファイバーのSEM画像を示す図である。

40

【0129】

図19は、ポリマー：Siナノ粒子比を3.2：1で用い、Siナノ粒子が約100 nmの平均直径を有する紡糸したままのナノファイバーを示す。紡糸したままのナノファイバーをアルゴン条件下で焼成し、1.2：1の炭素：ケイ素比を有する炭素 - ケイ素ナノ複合ナノファイバーを製造する。パネルAは、紡糸したままのナノファイバーのSEM画像を示す図である。パネルBは、焼成したナノファイバーのSEM画像を示す図である。

50

【 0 1 3 0 】

図 2 0 は、ポリマー：S i ナノ粒子比を 1 . 8 4 : 1 で用い、S i ナノ粒子が約 1 0 0 n m の平均直径を有する紡糸したままのナノファイバーを示す。紡糸したままのナノファイバーをアルゴン条件下で焼成し、0 . 7 : 1 の炭素：ケイ素比を有する炭素 - ケイ素ナノ複合ナノファイバーを製造する。パネル A は、紡糸したままのナノファイバーの S E M 画像を示す図である。パネル B は、焼成したナノファイバーの S E M 画像を示す図である。

【 0 1 3 1 】

図 2 1 は、本明細書に記載されている、中空 S i / C ナノ複合ナノファイバーをマイクロトーム処理したものに關する T E M 画像を示す (1 0 0 n m の平均直径を有するナノ粒子から製造) 。

10

【 0 1 3 2 】

図 2 2 は、約 5 0 n m の平均直径を有する S i ナノ粒子を用いる紡糸したままのナノファイバーを示す。紡糸したままのナノファイバーをアルゴン条件下で焼成し、1 : 1 の炭素：ケイ素比を有する炭素 - ケイ素ナノ複合ナノファイバーを製造する。パネル A は、紡糸したままのナノファイバーの S E M 画像を示す図である。パネル B は、焼成したナノファイバーの S E M 画像を示す図である。

【 0 1 3 3 】

図 2 3 は、本明細書に記載されている、中空 S i / C ナノ複合ナノファイバーをマイクロトーム処理したものに關する T E M 画像を示す (5 0 n m の平均直径を有するナノ粒子から製造) 。

20

【 0 1 3 4 】

5 0 n m の平均直径を有する S i ナノ粒子を用いて製造した中空ナノファイバーを表 4 に示す (炭素マトリックス中の 3 2 重量 % S i)

【 0 1 3 5 】

【表 4】

表 4:

サイク ル	全材料		ケイ素	
	放電 (mAh/g)	充電 (mAh/g)	放電 (mAh/g)	充電 (mAh/g)
1	1381.4	1062.3	4256.4	3273.3
2	1086.8	1045.0	3348.7	3220.1
3	1104.8	1070.8	3404.1	3299.4
4	1092.0	1063.4	3364.9	3276.7
5	1081.6	1059.6	3332.6	3265.0
6	1082.2	1060.3	3334.5	3267.1
7	1097.8	1075.6	3382.5	3314.4
8	1079.1	1056.7	3324.9	3256.1
9	1175.3	1146.1	3621.5	3531.6
10	1360.0	1318.3	4190.7	4062.1
11	1349.7	1315.4	4148.7	4053.0
12	1316.5	1291.8	4056.6	3980.5
13	1317.9	1289.9	4060.8	3974.7
14	1303.9	1271.7	4017.6	3918.6
15	1295.6	1261.1	3992.2	3885.8
16	1276.9	1246.5	3934.6	3841.0

30

40

【 0 1 3 6 】

平均直径 1 0 0 n m を有する S i ナノ粒子を用いて製造した中空ナノファイバーは、表 5 に示される (炭素マトリックス中の 5 0 重量 % S i)

【 0 1 3 7 】

50

【表 5】
表 5:

サイクル	全材料		ケイ素	
	DChg(mAh/g)	Chg(mAh/g)	DChg(mA/gh)	Chg(mAh/g)
1	1171.5	878.1	2332.7	1748.6
2	977.4	928.6	1946.1	1849.0
3	982.9	944.3	1957.2	1880.3
4	989.4	958.9	1970.1	1909.4
5	992.1	963.0	1975.4	1917.6
6	997.0	968.9	1985.3	1929.2
7	993.0	973.6	1977.4	1938.7
8	996.2	977.0	1983.6	1945.4
9	996.4	971.1	1984.1	1933.8
10	994.1	973.5	1979.5	1938.5
11	988.2	967.4	1967.7	1926.4
12	984.1	964.0	1959.6	1919.5
13	975.2	954.9	1941.9	1901.4
14	969.1	947.9	1929.6	1887.5
15	967.6	946.0	1926.7	1883.7
16	958.9	934.7	1909.4	1861.2
17	958.2	932.0	1908.0	1855.9
18	954.3	926.7	1900.2	1845.3
19	947.4	920.7	1886.6	1833.3
20	945.1	924.8	1881.9	1841.4
21	931.7	906.7	1855.2	1805.4
22	926.9	902.0	1845.6	1796.1
23	922.6	897.3	1837.1	1786.7
24	911.4	882.4	1814.7	1757.1
25	901.0	875.3	1794.0	1742.9
26	891.6	865.1	1775.4	1722.5
27	879.7	850.9	1751.7	1694.3
28	870.2	842.2	1732.7	1677.1
29	856.4	829.9	1705.4	1652.5
30	849.1	821.7	1690.8	1636.2
31	837.1	805.8	1666.9	1604.6
32	827.8	798.8	1648.2	1590.6

10

20

30

40

【図 1】

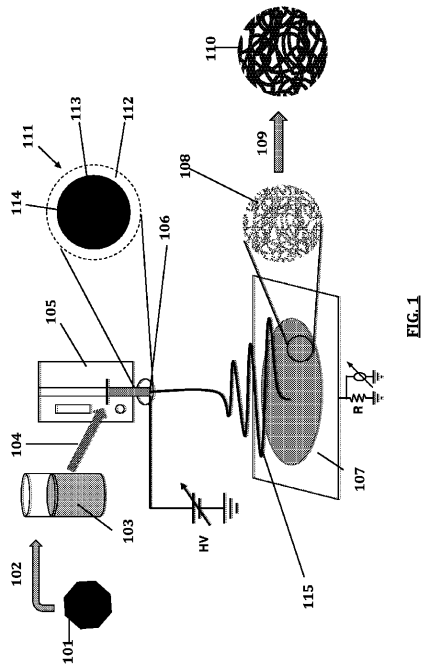


FIG. 1

【図 2 A】

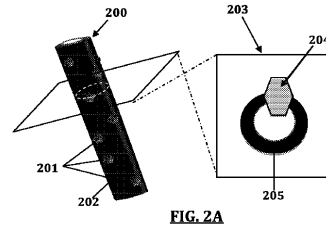


FIG. 2A

【図 2 B】

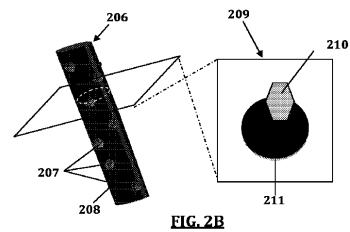


FIG. 2B

【図 3】

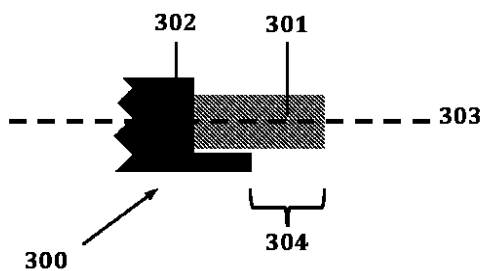
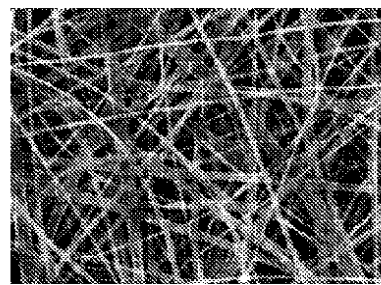


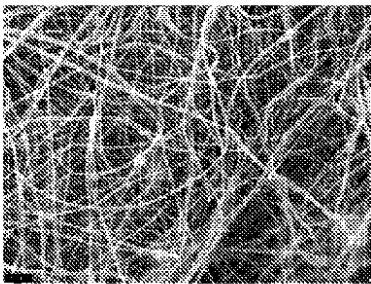
FIG. 3

【図 4 B】



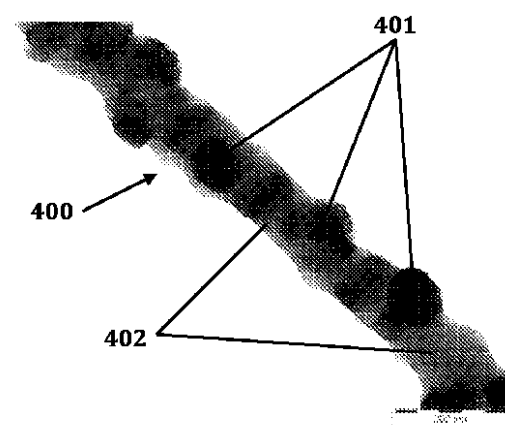
B

【図 4 A】

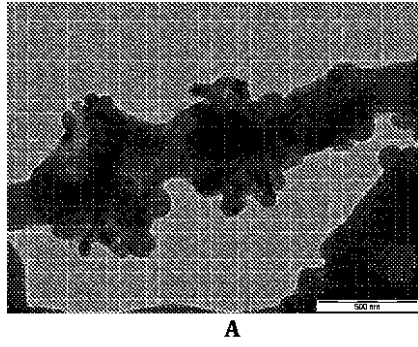


A

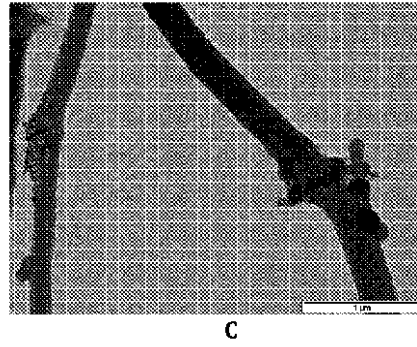
【図 4 C】



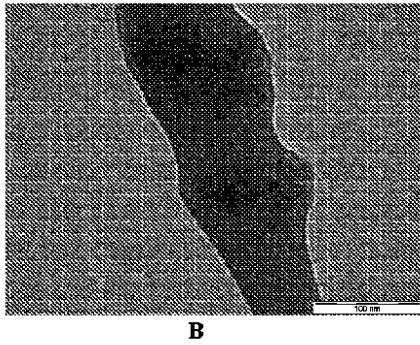
【図 5 A】



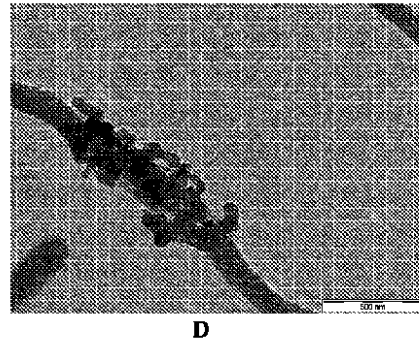
【図 5 C】



【図 5 B】



【図 5 D】



【図 6】

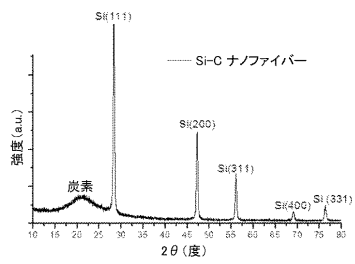


FIG. 6

【図 7】

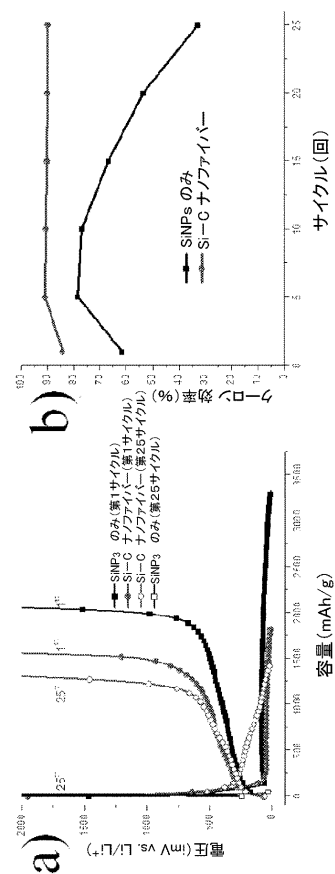


FIG. 7

【図 8】

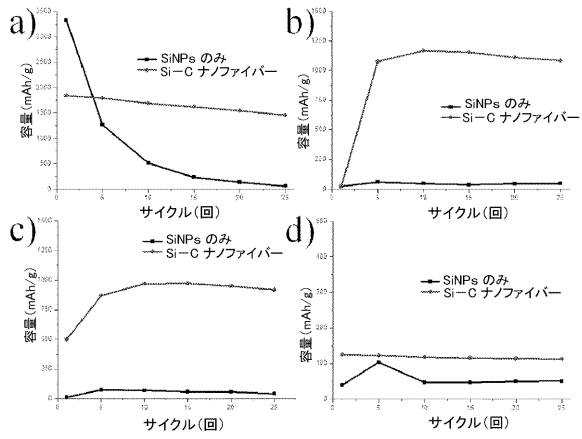


FIG. 8

【図 9】

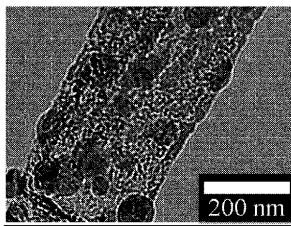
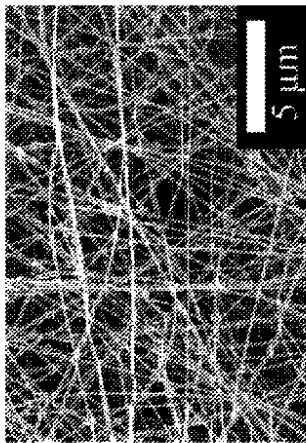


FIG. 9

【図 11 a)】



a)

【図 10】

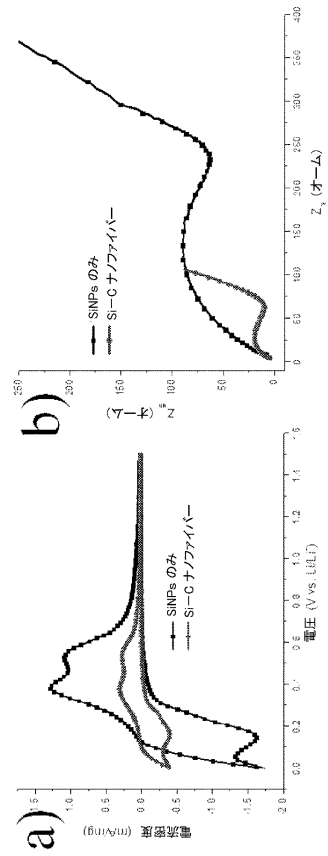
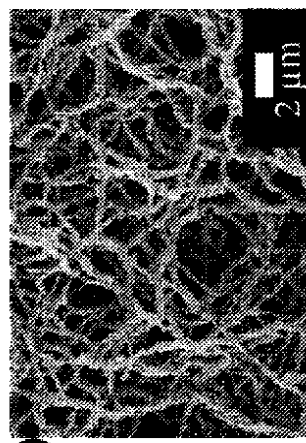


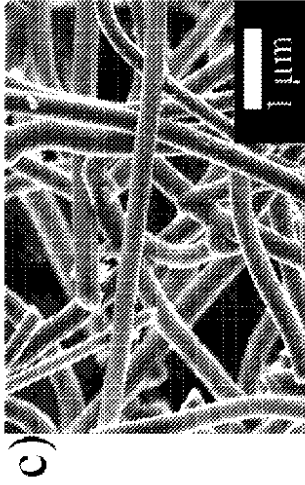
FIG. 10

【図 11 b)】



b)

【図 1 1 c)】



【図 1 2】

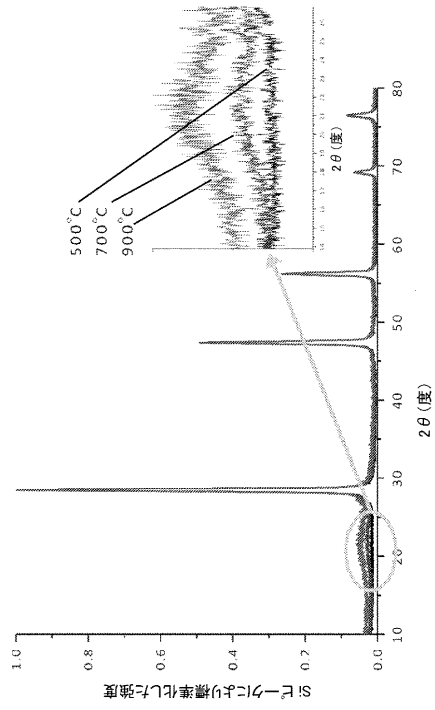
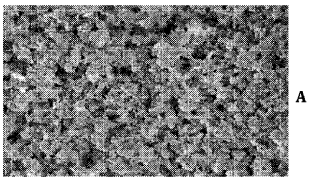
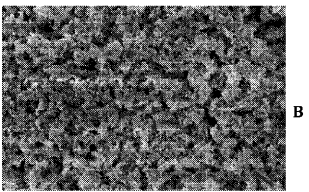


FIG.12

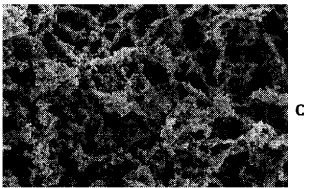
【図 1 3 A】



【図 1 3 B】



【図 1 3 C】



【図 1 4】

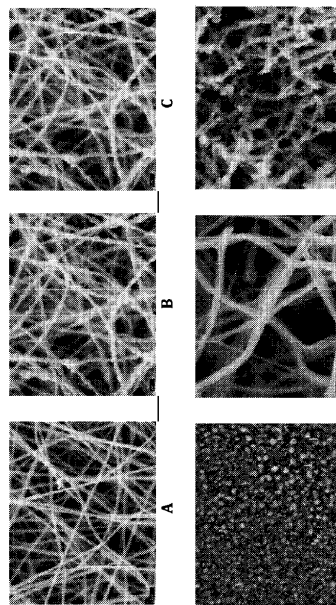


FIG.14

【図 15】

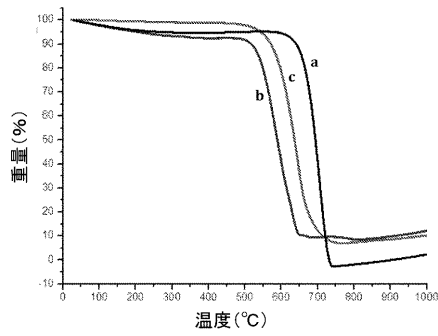


FIG. 15

【図 17】

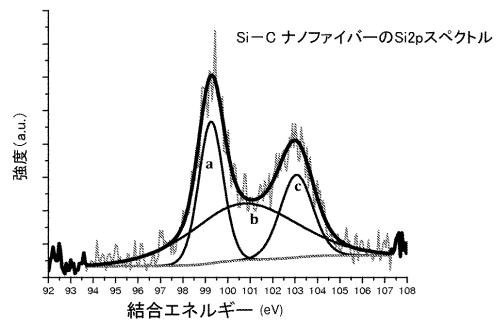


FIG. 17

【図 16】

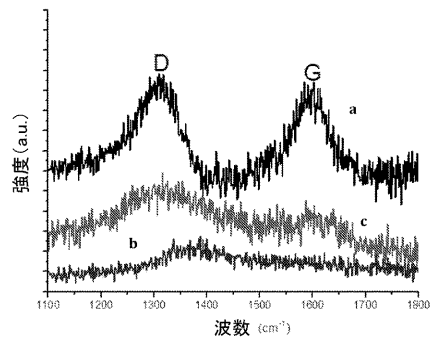


FIG. 16

【図 18】

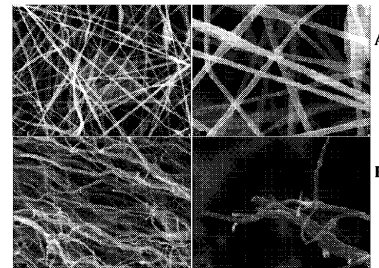


FIG. 18

【図 19】

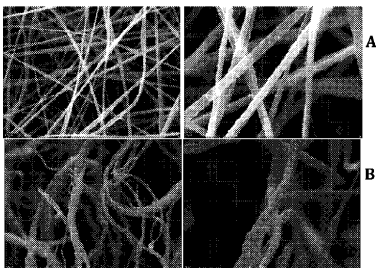


FIG. 19

【図 21】

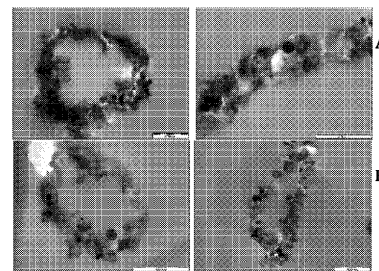


FIG. 21

【図 20】

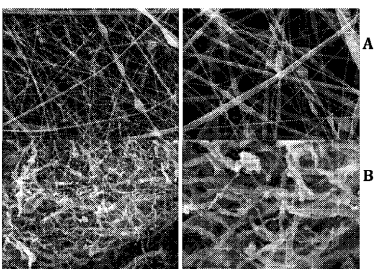


FIG. 20

【図 22】

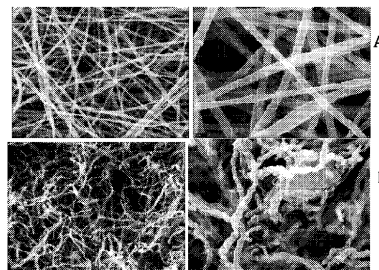


FIG. 22

【 図 2 3 】

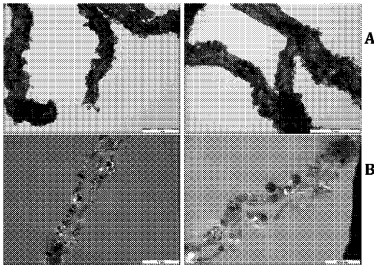


FIG. 23

【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成26年11月5日 (2014.11.5)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

炭素骨格を含有する複数のナノ複合ナノファイバーを含有する組成物であって、該炭素骨格はそこに埋め込まれたナノ粒子を含有し、該ナノ粒子はケイ素を含有し、該組成物は平均して少なくとも50元素重量%のケイ素を含有する、組成物。

【 請求項 2 】

組成物が平均して30重量%未満の炭素を含有する、請求項1に記載の組成物。

【 請求項 3 】

ナノ粒子がさらに二酸化ケイ素を含有する、請求項1または2のいずれかに記載の組成物。

【 請求項 4 】

ケイ素が結晶質ケイ素を含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。

【 請求項 5 】

ナノ粒子が、100nm未満の平均直径を有し、アスペクト比が少なくとも100である、請求項1～4のいずれか1項に記載の組成物。

【 請求項 6 】

ナノファイバーが、平均して、少なくとも75元素重量%のケイ素を含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 7】

ナノ粒子が非凝集である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8】

以下の三点以上で X R D 2 ピークを有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の組成物：

28 . 37 ° ± 0 . 03、47 . 20 ° ± 0 . 03、56 . 09 ° ± 0 . 03、69 . 02 ° ± 0 . 03 および 76 . 37 ° ± 0 . 03。

【請求項 9】

陽極、陰極、およびセパレータを含むリチウムイオン電池であって、陽極は請求項 1 に記載の組成物を含有するリチウムイオン電池。

【請求項 10】

陽極が、0 . 1 C での第 1 サイクルで少なくとも 1500 m A h / g の比エネルギー容量を有する、請求項 9 に記載のリチウムイオン電池。

【請求項 11】

陽極が、0 . 1 C での第 98 サイクルで少なくとも 400 m A h / g の比エネルギー容量を有する、請求項 9 または 10 のいずれかに記載のリチウムイオン電池。

【請求項 12】

流体ストックをガスアシスト電界紡糸することを含み、該流体ストックがケイ素ナノ粒子、有機ポリマー、および流体の組み合わせを含有する、ナノ複合ナノファイバーの製造方法。

【請求項 13】

流体が水性である、請求項 12 に記載の製造方法。

【請求項 14】

有機ポリマーが、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリビニルピロリドン (PVP) である、請求項 12 または 13 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 15】

ケイ素ナノ粒子対有機ポリマーの重量対重量比が、少なくとも 1 : 4 である、請求項 12 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 16】

ケイ素ナノ粒子対有機ポリマーの重量対重量比が、少なくとも 1 : 2 である、請求項 15 に記載の製造方法。

【請求項 17】

ナノファイバーを熱的に炭化することを更に含む、請求項 12 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 18】

ナノファイバーを約 500 ~ 約 2000 の温度で熱的に炭化することを含む、請求項 17 に記載の製造方法。



【請求項 19】

ナノファイバーを、不活性条件下で熱的に炭化させる、請求項 17 または 18 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 20】

ナノファイバーが、少なくとも 50 元素重量 % のケイ素を含有する、請求項 12 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2013/028165
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/66(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/134; D04H 13/00; H01M 4/60; D01D 5/00; B22F 3/11; B82B 3/00; H01M 4/52; H01M 4/02; D01F 9/14; H01M 4/88		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & keywords: nanofiber, carbon, silicon, electrospinning		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012-0034512 A1 (ZHANG, XIANG-WU et al.) 9 February 2012 See paragraphs [0059]-[0069]; claims 1-12, 24, 33-38; and figures 1-5, 8	1-3, 21-26, 39-41 , 56-57
X	US 2008-0274403 A1 (KIM, IL-DOO et al.) 6 November 2008 See paragraphs [0006], [0009], [0045]-[0069]; claims 1-14; and figures 1-8.	1-3, 21-26, 39-41 , 56-57
A	US 2011-0200874 A1 (ONO, TETSUSHI et al.) 18 August 2011 See paragraphs [0029]-[0039]; claims 1-13; and figures 1-2.	1-3, 21-26, 39-41 , 56-57
A	WO 2011-068389 A2 (AMOGREENTECH CO., LTD.) 9 June 2011 See paragraphs [0095]-[0126]; claims 1-11; and figures 6-7.	1-3, 21-26, 39-41 , 56-57
A	US 2008-0176139 A1 (WHITE, KEVIN et al.) 24 July 2008 See paragraphs [0034]-[0045]; claims 11-16; and figures 1-4, 10-11.	1-3, 21-26, 39-41 , 56-57
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 21 June 2013 (21.06.2013)		Date of mailing of the international search report 21 June 2013 (21.06.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer LEE, Dong Wook Telephone No. 82-42-481-8163 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
PCT/US2013/028165
Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 32,46,51,54
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 32, 46, 51 and 54 are unclear since they are referring to the multiple dependent claims which do not comply with PCT Rule 6.4(a).

3. ☒ Claims Nos.: 4-20,27-31,33-38,42-45,47-50,52-53,55
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2013/028165

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012-0034512 A1	09.02.2012	WO 2010-104829 A2 WO 2010-104829 A3	16.09.2010 13.01.2011
US 2008-0274403 A1	06.11.2008	KR 10-0868290 B1 KR 10-2008-0098261 A US 8048567 B2 WO 2008-136622 A1	12.11.2008 07.11.2008 01.11.2011 13.11.2008
US 2011-0200874 A1	18.08.2011	CN 102227836 A EP 2333879 A1 KR 10-2011-0069037 A WO 2010-038609 A1	26.10.2011 15.06.2011 22.06.2011 08.04.2010
WO 2011-068389 A2	09.06.2011	KR 10-2011-0063375 A KR 10-2011-0063390 A WO 2011-068389 A3	10.06.2011 10.06.2011 10.11.2011
US 2008-0176139 A1	24.07.2008	JP 04921390 B2 JP 2008-181879 A US 7709139 B2	25.04.2012 07.08.2008 04.05.2010

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 1 B 31/02	(2006.01)	C 0 1 B 33/00		
		C 0 1 B 31/02	1 0 1 F	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 ヨンラク・ジュ

アメリカ合衆国 1 4 8 5 0 ニューヨーク州イサカ、カユーガ・ハイツ・ロード 4 1 9 番

(72)発明者 ナサニエル・エス・ハンセン

アメリカ合衆国 9 7 2 2 1 オレゴン州ポートランド、サウスウエスト・シャタック・ロード 5 2 4 5 番

(72)発明者 チョ・デファン

アメリカ合衆国 1 4 8 5 0 ニューヨーク州イサカ、アップタウン・ロード 1 0 1 番、アパートメント 1 3

(72)発明者 キム・キョンウ

アメリカ合衆国 7 8 7 4 9 テキサス州オースティン、ランタナ・ウェイ 9 0 0 6 番

(72)発明者 キム・ヨンソク

アメリカ合衆国 1 4 8 5 0 ニューヨーク州イサカ、ハスブルック・アパートメント 2 6 0 3 番

F ターム(参考) 4G072 AA01 AA25 BB04 BB20 DD06 DD07 DD08 GG02

4G146 AA11 AA17 AD25 BA13 BA16 BB05

4L037 CS29 FA01 FA03 FA17 PA45 PC05 PF08 UA02

5H050 AA08 BA16 BA17 CB02 CB11 DA03 DA10 EA08 GA02 GA10

GA27 HA01 HA05 HA13 HA14 HA19