

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6501979号
(P6501979)

(45) 発行日 平成31年4月17日(2019.4.17)

(24) 登録日 平成31年3月29日(2019.3.29)

(51) Int.Cl. F I
C O 4 B 35/00 (2006.01) C O 4 B 35/00
C O 4 B 35/01 (2006.01) C O 4 B 35/01
C 2 2 C 21/00 (2006.01) C 2 2 C 21/00
C 2 2 C 23/00 (2006.01) C 2 2 C 23/00
C O 8 K 3/10 (2018.01) C O 8 K 3/10

請求項の数 24 (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-542772 (P2018-542772)	(73) 特許権者	513198814
(86) (22) 出願日	平成29年1月3日(2017.1.3)		シラ ナノテクノロジーズ インク
(86) 国際出願番号	PCT/US2017/012042		アメリカ合衆国 94501 カリフォル
(87) 国際公開番号	W02017/142635		ニア アラメダ マリナー スクエアー
(87) 国際公開日	平成29年8月24日(2017.8.24)		ループ 2450
審査請求日	平成30年10月11日(2018.10.11)	(73) 特許権者	505477235
(31) 優先権主張番号	62/295,989		ジョージア テック リサーチ コーポレ
(32) 優先日	平成28年2月16日(2016.2.16)		イション
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 ジョージア 30332
(31) 優先権主張番号	62/307,864		-0415, アトランタ, エヌ. ダブ
(32) 優先日	平成28年3月14日(2016.3.14)		リュウ., テンス ストリート 505
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100112737
(31) 優先権主張番号	15/395,930		弁理士 藤田 考晴
(32) 優先日	平成28年12月30日(2016.12.30)	(74) 代理人	100136168
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 川上 美紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックナノワイヤの形成および改質、ならびに機能性材料におけるこれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の金属を含む金属有機化合物の形成のための、触媒を用いない合成方法であって、
 (i) 有機溶媒に対して、第2の金属が前記第1の金属よりも反応性であるように前記第2の金属が選択され、かつ、(ii) 前記有機溶媒に対する前記第2の金属の曝露時に、前記第1の金属を含む前記金属有機化合物よりも前記有機溶媒中に可溶性である、前記第2の金属を含む反応副生成物を形成するように前記第2の金属が選択される、第2の金属および有機溶媒を選択するステップと；

前記第1の金属および前記第2の金属を含む合金を生成するステップと；

前記合金を、液相または気相の前記有機溶媒で処理して、(i) 前記第2の金属を含む前記反応副生成物、(ii) 前記第1の金属を含む前記金属有機化合物と、を含む混合物を形成するステップと；

前記金属有機化合物を、固体の形態で前記混合物から分離するステップとを含む、方法。

【請求項2】

前記第2の金属が、前記第1の金属の反応性よりも少なくとも5倍高い前記有機溶媒に対する反応性を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記有機溶媒が、液体の形態であり；

前記処理するステップが、約-20℃～約+200℃の範囲内の温度で実施される、請

10

20

求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記第 1 の金属が、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Al、Zn、Cd、In、Sn、Sb、Bi、P、La、Ce、Ca、Mg、Sr、およびBeからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記第 2 の金属が、Li、K、Ca、およびNaからなる群から選択される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記金属有機化合物が、多孔質粒子を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記金属有機化合物が、細長い粒子を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記細長い粒子が、約 2 nm～約 10 ミクロンの範囲内の幅、約 50 nm～約 50 mm の範囲内の長さ、および約 1：4～約 1：10,000,000 の範囲内の対応する幅対長さのアスペクト比を呈する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記金属有機化合物が、アルコキシドである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記金属有機化合物を、細長い粒子の形態の金属酸化物化合物に変換するステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記細長い金属酸化物粒子が、多孔質である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記変換するステップが、酸素含有環境中で約 -20℃～約 +1500℃の範囲内の温度で実施される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

前記細長い金属酸化物粒子またはその前駆体の表面上に、コーティング層を堆積させるステップをさらに含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】

前記コーティング層が、金属、ポリマー、またはセラミック材料である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記コーティング層が、化学気相堆積または原子蒸着により堆積される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

前記金属有機化合物の細長い粒子を、膜または物体へと形成するステップと；

前記細長い金属有機化合物粒子を、細長い金属酸化物化合物粒子に変換して、多孔質酸化物膜または物体を形成するステップとをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

前記変換するステップが、前記細長い金属酸化物化合物粒子の少なくともいくつかを互いに部分的に結合させる、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記多孔質酸化物膜または物体に、充填材料を浸透させるステップをさらに含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

前記充填材料が、金属である、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

10

20

30

40

50

前記充填材料が、ガラスである、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 21】

前記充填材料が、ポリマーである、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 22】

前記多孔質酸化物膜または物体を、電気化学的エネルギー貯蔵デバイス内にセパレータとして統合するステップをさらに含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 23】

前記多孔質酸化物膜または物体の表面上にポリマー層を堆積させるステップをさらに含む、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記ポリマー層が、約 70℃～約 130℃の範囲内の閾値温度を超える温度で、前記多孔質酸化物膜または物体の細孔を閉鎖してイオン輸送を防止する、請求項 23 に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本特許出願は、それぞれ参照によりその全体が明示的に本明細書に組み込まれる、2016年12月30日に出願された通常米国非仮出願第15/395,930号明細書、名称「Formation and Modifications of Ceramic Nanowires and their use in Functional Materials」、2016年3月14日に出願された米国特許仮出願第62/307,864号明細書、名称「Formation and Modifications of Ceramic Nanowires and their use in Functional Materials」、および2016年2月16日に出願された米国特許仮出願第62/295,989号明細書、名称「Low Cost, Aluminum Oxide Nanowires for a Safer, Higher Power, and Energy Dense All-Ceramic Li-Ion Battery Separator」の利益を主張する。

20

30

【0002】

技術分野

【0003】

本開示は、概して、ナノ材料およびナノ複合材の合成ならびに製作に関し、より詳細には、ナノワイヤ、ウィスカー、細長いナノ材料、多孔質の細長いナノ材料等の合成、ならびに、ポリマー、セラミック、ガラスおよび金属複合材だけでなく、触媒、エネルギー貯蔵デバイス、膜／セパレータ、フィルタ、光学デバイス、および他の用途におけるこれらの使用に関する。

【背景技術】

40

【0004】

背景技術

【0005】

約10ミクロン未満～数ナノメートルまでの直径、約10nm～約1mmの長さ、約4～約20,000のアスペクト比、および約2～約3,000m²/gの範囲内の比表面積を有する細長いセラミック材料は、その比較的軽い重量、高表面積、および良好な機械的特性の一部起因して、様々な機械的特性、光学的特性、熱安定性、およびその他の特性を向上させるために広範な複合材およびナノ複合材において利用され得る。セラミックナノワイヤ、ナノ繊維、またはウィスカーと呼ばれる（その寸法および形態に応じて）ことが多いそのような材料の、制御された寸法および低コストでの生成は、強化材としての広

50

範な複合材用途にとって望ましい。熱安定性ナノワイヤおよびウィスカーは、高温用途において特に魅力的となり得る。カーボンナノチューブおよび炭素（ナノ）繊維（主に炭素原子から作製される他の種類の細長いナノ材料）とは対照的に、セラミックナノワイヤは、改善された分散性、光学的透明性、高温での酸化に対する安定性、電気絶縁性、より容易に改質可能な表面、およびその他の特性を提供することができ、これによってセラミックナノワイヤは様々な用途において魅力的となっている。

【0006】

しかしながら、セラミックナノワイヤ、ナノ繊維、およびウィスカーの有用な特性および商業的可能性にもかかわらず、それらの用途は、従来用いられている合成技術（例えば化学気相堆積、水熱合成、およびその他の技術）の高いコスト、ならびにそれらの特徴的な寸法、表面形態、および他の特性を調整する実験能力が限られていることに起因して、やや制限されている。

10

【0007】

したがって、セラミックナノワイヤ、ナノ繊維、ウィスカー、および他の関連材料の合成、ならびにそれらの改質および複合材における使用のための改善された方法が、依然として必要とされている。さらに、改善された材料、および改善された製造プロセスも、依然として必要とされている。

【発明の概要】

【0008】

本明細書において開示された実施形態は、ナノワイヤ、ウィスカー、細長いナノ材料、多孔質の細長いナノ材料等の改善された合成方法を提供することにより、上述の必要性に対処する。

20

【0009】

本明細書において開示された実施形態はまた、改善されたバッテリー構成要素への用途を含む、ナノワイヤ、ウィスカー、細長いナノ材料、多孔質の細長いナノ材料等の様々な用途、これらから作製された改善されたバッテリー、ならびにこれらを作製および使用する方法に対処する。

【0010】

一例として、所望の（第1の）金属を含む金属有機（metal organic）化合物の形成のための、触媒が含まれない合成方法が提供される。方法は、例えば、別の（第2の）金属および有機溶媒を選択するステップを含んでもよく、第2の金属は、（i）有機溶媒に対して、第1の金属よりも反応性であるように、および（ii）有機溶媒に対する第2の金属の曝露時に、第1の金属を含む金属有機化合物よりも有機溶媒中に可溶性である、第2の金属を含む反応副生成物を形成するように選択される。第1の金属および第2の金属を含む合金がまず生成され（例えば形成され、または別様に得られ）、次いで液相または気相中の有機溶媒で処理されて、（i）第2の金属を含む反応副生成物、および（ii）第1の金属を含む金属有機化合物を含む混合物を形成してもよい。次いで、金属有機化合物は、以下でより詳細に説明されるように、固体の形態で混合物から分離されてもよい。

30

【0011】

いくつかの設計において、第2の金属は、有機溶媒に対して、第1の金属の反応性よりも少なくとも5倍高い反応性を有してもよい。第1の金属の例示的元素は、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Al、Zn、Cd、In、Sn、Sb、Bi、P、La、Ce、Ca、Mg、Sr、およびBeを含む。第2の金属の例の元素は、Li、K、Ca、およびNaを含む。

40

【0012】

有機溶媒が液体の形態である場合、処理するステップは、例えば約 -20°C ～約 $+20^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度で実施されてもよい。

【0013】

50

いくつかの設計において、金属有機化合物は、多孔質粒子を含んでもよい。追加的に、または代替として、金属有機化合物は、細長い粒子を含んでもよい。細長い粒子は、例えば、約2 nm～約10ミクロンの範囲内の幅、約50 nm～約50 mmの範囲内の長さ、および約1:4～約1:10,000,000の範囲内の対応する幅対長さのアスペクト比を呈してもよい。例示的な金属有機化合物は、様々なアルコキシドを含む。

【0014】

いくつかの用途において、方法は、金属有機化合物を、細長い粒子の形態の金属酸化物化合物に変換するステップをさらに含んでもよい。細長い金属酸化物粒子は、多孔質であってもよい。変換するステップは、酸素含有環境中で約-20℃～約+1500℃の範囲内の温度で実施されてもよい。

10

【0015】

いくつかの設計において、細長い金属酸化物粒子またはその前駆体の表面上に、コーティング層が堆積されてもよい。コーティング層は、例えば、金属、ポリマー、またはセラミック材料であってもよい。コーティング層は、化学気相堆積または原子蒸着により堆積されてもよい。

【0016】

いくつかの用途において、金属有機化合物の細長い粒子は、膜または物体へと形成され、細長い金属酸化物化合物粒子に変換されて、多孔質酸化物膜または物体を形成してもよい。変換するステップは、細長い金属酸化物化合物粒子の少なくともいくつかを互いに部分的に結合させてもよい。いくつかの用途において、多孔質酸化物膜または物体に、充填材料（例えば金属、ガラス、またはポリマー）が浸透されてもよい。

20

【0017】

例示的用途において、多孔質酸化物膜または物体は、電気化学的エネルギー貯蔵デバイス内にセパレータとして統合されてもよい。この場合、（例えば、約70℃～約130℃の範囲内の閾値温度を超える温度で、多孔質酸化物膜または物体の細孔を閉鎖してイオン輸送を防止するために）多孔質酸化物膜または物体の表面上にポリマー層がまた堆積されてもよい。

【0018】

添付の図面は、本開示の実施形態の説明を補助するために示され、実施形態の例示のみを目的として提供されるものであり、その限定を目的としない。別段に指定されない限り、または文脈により暗示されない限り、図面における異なる網掛け、陰影、および／または塗りつぶしパターンは、異なる構成要素、要素、特徴等の間のコントラストを描写することのみを意図し、用いられる特定のパターンに関して本開示以外で定義され得る特定の材料、色、または他の特性の使用を伝えることを意図しない。

30

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1A】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図1B】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

40

【図1C】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図1D】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図1E】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図1F】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図1G】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

50

【図 2 A】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図 2 B】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図 2 C】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図 3】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図 4 A】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

10

【図 4 B】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図 4 C】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図 5】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図 6 A】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図 6 B】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

20

【図 6 C】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図 7】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図 8 A】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図 8 B】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図 9 A】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

30

【図 9 B】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図 10 A】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図 10 B】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【図 10 C】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）形成、改質、および特性決定の例を示す図である。

【0020】

【図 11 A】本発明のナノワイヤ形成の他の例示的態様を示す図である。

40

【図 11 B】本発明のナノワイヤ形成の他の例示的態様を示す図である。

【図 11 C】本発明のナノワイヤ形成の他の例示的態様を示す図である。

【図 12 A】本発明のナノワイヤ形成の他の例示的態様を示す図である。

【図 12 B】本発明のナノワイヤ形成の他の例示的態様を示す図である。

【図 12 C】本発明のナノワイヤ形成の他の例示的態様を示す図である。

【0021】

【図 13】本発明のアルコキシドおよび酸化物ナノワイヤ（微小ワイヤ）、ならびに多孔質酸化物材料の例示的方法および改質を示す図である。

【図 14】本発明のアルコキシドおよび酸化物ナノワイヤ（微小ワイヤ）、ならびに多孔質酸化物材料の例示的方法および改質を示す図である。

50

【図 1 5】本発明のアルコキシドおよび酸化物ナノワイヤ（微小ワイヤ）、ならびに多孔質酸化物材料の例示的方法および改質を示す図である。

【図 1 6】本発明のアルコキシドおよび酸化物ナノワイヤ（微小ワイヤ）、ならびに多孔質酸化物材料の例示的方法および改質を示す図である。

【図 1 7】本発明のアルコキシドおよび酸化物ナノワイヤ（微小ワイヤ）、ならびに多孔質酸化物材料の例示的方法および改質を示す図である。

【0022】

【図 1 8 A】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）からの多孔質酸化物膜およびバルク試料の形成、ならびにこれらの酸化物材料を含む複合材の形成の様々な態様および特性決定を示す図である。

10

【図 1 8 B】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）からの多孔質酸化物膜およびバルク試料の形成、ならびにこれらの酸化物材料を含む複合材の形成の様々な態様および特性決定を示す図である。

【図 1 8 C】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）からの多孔質酸化物膜およびバルク試料の形成、ならびにこれらの酸化物材料を含む複合材の形成の様々な態様および特性決定を示す図である。

【図 1 8 D】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）からの多孔質酸化物膜およびバルク試料の形成、ならびにこれらの酸化物材料を含む複合材の形成の様々な態様および特性決定を示す図である。

【図 1 8 E】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）からの多孔質酸化物膜およびバルク試料の形成、ならびにこれらの酸化物材料を含む複合材の形成の様々な態様および特性決定を示す図である。

20

【図 1 9】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）からの多孔質酸化物膜およびバルク試料の形成、ならびにこれらの酸化物材料を含む複合材の形成の様々な態様および特性決定を示す図である。

【図 2 0】本発明のナノワイヤ（微小ワイヤ）からの多孔質酸化物膜およびバルク試料の形成、ならびにこれらの酸化物材料を含む複合材の形成の様々な態様および特性決定を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

30

本発明の特定の実施形態に関する以下の説明および関連する図面において、本発明の態様が開示される。「本発明の実施形態」という用語は、本発明の全ての実施形態が、議論された特徴、利点、プロセス、または動作モードを含むことを要求するわけではなく、本発明の範囲から逸脱することなく代替の実施形態が考案されてもよい。さらに、本発明の周知の要素は、他のより関連性のある詳細を不明確にしないように、詳細に説明されていない場合がある、または省略されている場合がある。

【0024】

以下の説明は、アルミニウム（Al）または酸素（O）含有微小（ナノ）ワイヤ、ウィスカー、繊維、および他の細長い粒子、ならびに様々な多孔質材料（多孔質の細長い粒子を含む）に関するある特定の例を説明し得るが、他の組成物に対して様々な態様が適用可能となり得ることが理解される。

40

【0025】

以下の説明は、非反応性金属としてのAlおよび反応性金属としてのLiに関して、著しくより反応性である金属と合金を形成することによる非反応性金属（アルコールと直接接触した時に典型的に極めて低い反応性を呈する金属および半金属）のアルコキシドの形成のある特定の例を説明し得る。しかしながら、多くの他の非反応性金属（Alだけではない）または非反応性金属の混合物のアルコキシドがこの手法を使用して形成され得、他の反応性金属（Liだけではない）および反応性金属混合物が合金元素として利用され得ることが理解される。

【0026】

50

また、以下の説明は、アルコキシドに関して、非反応性金属のある特定の有機金属 (metal organic) 化合物の形成のある特定の例を説明し得るが、本開示の様々な態様は、他の有機金属 (金属有機) 化合物に適用可能となり得、純粋な非反応性金属の代わりに (またはこれらの塩および他の化合物の代わりに) 非反応性金属と反応性金属 (例えば、所与の有機化合物に対して、非反応性金属の反応性よりも好ましくは5倍以上高い反応性を有する金属) との合金が合成に使用されることが理解される。同様に、反応に使用される有機溶媒 (または溶媒ミックス) に対する反応性金属の金属有機化合物の溶解度は、この溶媒に対する非反応性金属の金属有機化合物の溶解度よりも、好ましくは5倍以上高くてもよい。

【0027】

10

また、以下の説明は、(様々な粒子形状および多孔質バルク材料の) 金属のある特定の酸化物の形成に関してある特定の例を説明し得るが、本開示の様々な態様は、他のセラミック材料 (必ずしも酸化物だけではなく、フッ化物、オキシフッ化物、炭化物、オキシ炭化物、窒化物、オキシ窒化物、リン化物、オキシリン化物、硫化物、セレン化物、および他の材料も含む)、ならびに金属および金属合金の形成にも適用可能となり得ることが理解される。

【0028】

単純化および例示を目的として、好適なサイズ、形状、アスペクト比、密度、空隙率、結晶構造、および形態の全ての細長い粒子は、本明細書において全般的に「微小ワイヤ」と呼ばれ得る。本開示の様々な態様において、個々の微小ワイヤの好適な直径 (または幅) は、約2 nm ~ 約10 ミクロンの範囲であってもよく、個々の微小ワイヤの好適な長さは、約50 nm ~ 約50 mmの範囲であってもよい。個々の微小ワイヤの好適なアスペクト比 (幅対長さ) は、約1 : 4 ~ 約1 : 10, 000, 000の範囲であってもよい。用途に応じて、好適な真密度 (閉鎖空隙率を考慮して) は、約0.1 ~ 約4 g / cm³ (それらの組成中にAl金属のみを含む微小ワイヤ) および約7 g / cm³ (それらの組成中にAl以外の金属を含む微小ワイヤ) の範囲であってもよい。用途および処理条件に応じて、個々の微小ワイヤ内の好適な細孔容積は、約0 ~ 約5 cm³ / gの範囲であってもよい。用途および処理条件に応じて、微細構造は、非晶質からナノ結晶性、多結晶性、単結晶性、これらの組合せ、または他の種類まで様々であってもよい。用途および合成条件に応じて、微小ワイヤの好適な表面粗度は、約0 ~ 約50 nmの範囲であってもよい。

20

30

【0029】

セラミックナノワイヤ、ウィスカー、および繊維の合成のための従来の技術は、触媒支援化学気相堆積法 (CVD)、円筒鑄型式合成 (cylindrical template-based synthesis)、水熱合成、電界紡糸、小板からの微小ロールの形成、およびその他の技術を含む。そのような技術は、典型的には、高コストおよび低収率 (特にCVD、電界紡糸、および高圧での水熱合成の場合)、しばしば細長い粒子の長さが短くアスペクト比が低いこと (特に小板のロールおよび水熱合成の場合)、細長い粒子の寸法 (直径および長さ) の制御能が低いこと、しばしば高いアスペクト比を有する多孔質の細長い粒子を生成することができないこと、細長い粒子の空隙率および表面形態の制御能が制限されている (または欠如している) こと、ならびに他の制限が問題となる。

40

【0030】

カーボンナノチューブ (CNT) は、様々な機械的および他の特性を改善するために、多くのポリマーおよび金属複合材の従来の充填剤として典型的に使用される。しかしながら、CNTは、均一に分散させることが困難であり、これによって制御可能な強度を有する界面を形成することが困難である。さらに、カーボンナノチューブは透明ではなく、典型的には電気伝導性であり (いくつかの用途では望ましくない可能性がある)、酸素含有環境中で (酸化により) 熱安定性が低いという問題があり、また他の制限を有する。

【0031】

本開示は、上記の制限を克服する (または大幅に低減する) ための経路を提供する。

50

【0032】

多くの金属アルコキシド（例えばアルミニウムアルコキシド）、および多くの他の金属有機化合物の従来の生成は、典型的には触媒の使用を必要とする。例えば、アルミニウムエトキシド（ $\text{Al}(\text{EtO})_3$ ）およびアルミニウムイソプロポキシド（ $\text{Al}(\text{i-PrO})_3$ ）の形成は、典型的には HgCl_2 、 I_2 、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 SnCl_4 、または B_2O_3 触媒（このいくつかは毒性および腐食性である）の使用を必要とする。これによって、合成プロセスが比較的高費用となり、追加的な精製ステップが必要となり、また最終産物の純度が制限される。

【0033】

本開示は、これらの材料の低コストおよび大量（バルク）生成のための方法の例を記載している。さらに、本開示は、制御された寸法および高いアスペクト比の細長い粒子（本明細書において「微小ワイヤ」と呼ばれる）の形態の有機金属化合物（例えばアルミニウムアルコキシド）を形成するための手段を提供する。これは、高表面積微小ワイヤ、ならびに高比表面積（例えば約1～約3, $000\text{m}^2/\text{g}$ ）および他の有用な特性（例えば、最終材料形態に応じて、高強度、高靱性、高活性、高い熱安定性、低い熱膨張性、高表面積等）を有する膜および様々な多孔質構造の形態の他の材料（いくつか例を挙げると、中でも金属（例えばAl）オキシ水酸化物、水酸化物、酸化物、オキシハロゲン化物、ハロゲン化物、オキシ炭化物、炭化物、窒化物、オキシ窒化物、リン化物、オキシリン化物、硫化物、セレン化物、テルル化物、ならびに様々な混合セラミックおよびドーパセラミック材料等）を生成するために、これらの材料のさらなる化学改質が関与する用途を含む、異なる用途において魅力的となり得る。

【0034】

1つの実例において、アルミニウムアルコキシドは、好適な組成のAl合金とアルコールとの反応により生成され得る。好適なAl合金組成物は、アルミニウム、ならびに、アルコールと極めて反応性であり、例えば対応する金属のアルコキシドを形成するかなりの原子分率（例えば典型的には40at.%超）の金属の両方を含み得る。典型的には、これらの反応生成物（金属アルコキシド）が反応中にアルコール溶液に溶解する一方で、アルミニウムアルコキシド生成物の過半数を非溶解状態のままとすることが好ましい（これには、典型的には、これらの金属アルコキシドがアルミニウムアルコキシドよりも大幅に高い、好ましくは少なくとも5倍以上高い、さらにより好ましくは50倍以上高い溶解度を有することが必要である）。金属（または一般的には材料）の反応性、およびこれらの溶解度は、元素だけではなく、溶媒（例えば有機化合物もしくは水、またはこれらの混合物）ならびに反応温度および圧力にも依存する。しかしながら、多くの溶媒、および中間的温度（例えば0～100℃）、および大気圧付近に対して、金属（電気陽性元素）のいくつかは、典型的には比較的反応性となり得る。そのような反応性金属の例は、いくつか例を挙げると、これらに限定されないが、アルカリ金属（例えばLi、Na、K等）およびアルカリ土類金属（例えばCa、Mg、Sr、Be等）を含む。反応性金属の組合せもまた、合金中に使用され得る。より具体的な例において、アルミニウム-アルカリ金属合金（例えばアルミニウム-リチウム合金）は、アルコール（例えばエタノール、メタノール、プロパノール、および次に以下で議論される多くの他のアルコール）と反応して、アルミニウムアルコキシドを形成し得る。Alは一般にアルコールに反応性ではないと理解されているため、本発明者によるこの発見は予想外であった。本発明者は、Al原子が合金中のより反応性の金属原子と微細に混合された場合（特に、アルミニウムがそのような元素と金属間化合物（例えば、対応する相図における直線型化合物（line compound））を形成する場合）、アルミニウムアルコキシドの形成が可能となると仮説を立てている。アルミニウムアルコキシドに加えて、そのような方法（「非反応性」金属と「反応性」金属との合金の使用）は、他の金属の「非反応性」または「低反応性」アルコキシドの形成に好適となり得る。これらは、限定されないが、遷移金属（例えばTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au等）、様々な貧金属（Al、Zn、

10

20

30

40

50

Ga、Cd、In、Sn、Sb、Hg、Tl、Pb、Bi、P等）、様々な希土類金属（La、Ce、Gd等）、および非金属（B、Si、P、As、Ge、Se、Te等）の様々なアルコキシドを含む。同様に、非反応性（または実質的により低反応性の）金属と反応性金属との合金を使用することにより（純粋な非反応性金属またはその塩および他の化合物の代わりに）、広範な他の有機金属（または金属有機）化合物の低コスト合成が可能となり得る。金属-炭素結合の性質に依存して、これらの金属は、中でも、これらに限定されないが、(i) 様々なイオン性有機金属化合物、(ii) 金属-炭素シグマ結合を含有する様々な有機金属化合物、(iii) 様々なイリド、(iv) 多中心結合を有する様々な有機金属化合物、および(v) パイ結合リガンドを有する様々な有機金属化合物を含む。しかしながら、「反応性」という用語は、相対的であることが留意されるべきである。いくつかの例において、合金（例えばLi-Mg合金）を形成するために2種の比較的反応性の金属（例えばLiおよびMg）が利用されてもよく、選択された有機溶媒（例えばアルコール）へのLiの優先的またはより急速な反応および溶解は、Mg含有有機金属ナノ構造（例えばMgアルコキシド）のより急速な形成をもたらす。溶媒の量が制限される場合、（この例における）Mg有機金属溶解は、固体Mg含有化合物（例えばMg含有ナノ構造）を分離するために最小限化され得る。

【0035】

アルミニウム合金のアルコールへの曝露の例に戻ると、アルミニウムアルコキシドおよび反応性金属（例えばアルカリ金属）アルコキシドの形成が生じ得る。最も単純な場合において、そのような反応は、液相中で（例えばアルコールまたはアルコール含有溶液中）進行し得る。反応温度は、ほぼアルコール（またはアルコール含有溶液）の凝固点から、アルコール（またはアルコール含有溶液）の沸点超までの広い範囲内で変動し得る。反応が大気圧超で進行する場合、反応の温度は、アルコール（またはアルコール含有溶液）の沸点を大幅に超える温度まで上昇し得る。全体的に、合成条件、アルコール、最終化合物（アルコキシド）の所望の形態、およびアルコキシドの熱的安定性に依存して、好適な温度範囲は、約-120℃～約+1000℃まで変動し得る。典型的には、より低い温度は、反応速度を低減し、得られた微小ワイヤの直径を変化させる。より高い温度は、アルコキシドの溶融を誘引し得、高過ぎる温度は、アルコキシドの分解を誘引し得る。経済的および他の理由から、いくつかの用途において、ほぼ大気圧で、および約-20℃～約+200℃の温度範囲内でそのような反応を実行することが好ましくなり得る。以下で議論されるように、反応温度を変えることにより、生成されるアルミニウムアルコキシドの形状および形態が所望どおりに調整され得る。アルミニウム-リチウム合金のアルコール（またはアルコール含有）溶液への曝露時、アルミニウムアルコキシドおよびリチウムアルコキシドの形成が生じることが判明した。リチウムアルコキシドのより高い溶解度は、これらのアルコールまたはアルコール含有溶液への溶解をもたらす。その結果、アルミニウムアルコキシドは固体生成物の形態（例えばアルミニウムアルコキシド微小ワイヤの形態）でそのような溶液から容易に分離され得る。

【0036】

そのようなアルミニウム合金の好適な組成は変動し得る。例えば、そのような合金は、主に（例えば97～100%）、(i) アルミニウムおよび(ii) 反応性金属（例えばアルカリ元素、アルカリ土類元素、またはアルカリ元素および／もしくはアルカリ土類元素の様々な混合物）を含む。実例として、合金組成は、 $Al_{0.5}Li_{0.5}$ または Al_2Li_3 または Al_4Li_9 または様々な他の組成 Al_xLi_{1-x} （ここで、 $x > 0$ である）等であってもよい。いくつかの構成において、合金中のアルカリ金属原子の過半数（50～100%）がLi原子であることが好ましくなり得る。 Al_xLi_{1-x} 合金の場合、Al原子の原子分率が高過ぎると（例えば約53%超）、典型的には、AlおよびAlLi相の混合を含む微細構造がもたらされる。Al相粒のサイズが大きい場合（例えば反応条件に依存して約2～10nm超）、合金と好適なアルコール（またはアルコール含有）溶液との反応は、AlおよびAlアルコキシドの混合物を生じ得る。いくつかの場合（特に、そのような合金中のAl原子の原子分率が比較的高い場合（例えば約60%超

10

20

30

40

50

))、Alは、いくつかの用途において有用となり得る相互接続された多孔質ネットワークを形成し得る。例えば、そのようなAl-Alアルコキシド複合材中のAlアルコキシドの形成およびさらなる溶解は、多孔質Alを生じ得、これはまた、電子的、エネルギー貯蔵、エネルギー変換、エネルギー緩衝、および様々な構造的または多機能用途に有用な生成物となり得る。 Al_xLi_{1-x} 合金中のAl原子の原子分率が低減され、過度に低くなる場合(例えば約40%未満)、Alアルコキシドの収率(初期合金のwt. %として)は当然低減される。しかしながら、相対的なAl含量を変更することにより、Alアルコキシド生成物の形態およびアルコキシド形成反応の速度を調整することができ、これは工業生産に有利となり得る。アルミニウムおよびアルカリ金属(例えばLi)原子を主に(例えば97~100%)含む合金の使用に加えて、好適な合金はまた、3%以上の他の元素を含んでもよい(例えば不純物として、または有用な合金成分として)。

10

【0037】

上で簡単に議論されるように、非反応性金属(例えばAl)アルコキシド生成物の開示された形成の別の有意な利点は、開示されたプロセスがアルコキシドの細長い粒子(微小ワイヤ)の形成をもたらし得るということである。さらに、そのような微小ワイヤのサイズ、形態、およびアスペクト比は、合成反応条件、合金の組成、および反応性アルコール溶液の組成を変えることにより、広い範囲で調整可能である。制御可能な(調整可能な)寸法のAlまたは他の金属のアルコキシド(または他の化合物)の低コストの大量(バルク)生成は、多くの用途において特に魅力的となり得る。

【0038】

20

いくつかの用途において、アルコキシド(例えばアルミニウムアルコキシド)または他の金属有機もしくは金属試料を酸化物試料に変換することが有利となり得る。特に、アルコキシド(例えばアルミニウムアルコキシド)または他の金属有機もしくは金属試料が(個々の、または結合した)微小ワイヤの形態である場合、いくつかの用途において、これら(個々の、または結合した、したがって多孔質酸化物物体または多孔質酸化物膜を形成する)酸化物微小ワイヤに転換することが有利となり得る。一例において、そのような変換は、酸素含有(またはいくつかの場合においてはオゾン含有)ガス環境中(例えば空气中)でアルコキシド試料を加熱することにより生じ得る。そのような変換反応のための圧力は、約0.0000000001 atm~約100,000 atmの広い範囲にわたり変動し得る。より低い圧力は、典型的には反応速度を低減する。経済的または他の理由から、変換反応はほぼ大気圧で進行することが好ましくなり得る。好適な反応温度は、アルコキシドの特定の化学的性質、反応圧力、ガス環境の組成、酸素の分圧、および他のパラメータに依存する。より高い温度は、変換反応速度を増加させるが、酸化物粒子の焼結および粗粒化または酸化物溶融(これらはいくつかの用途において望ましくない可能性がある)を誘引し得る。典型的には、好適な反応温度は、約0℃~約2000℃の範囲内である。さらにより典型的には、好適な反応温度は、約20℃~約1500℃の範囲内である。いくつかの用途において、初めに粒子の周りにより熱安定性のシェルを形成し、したがってより高い温度への加熱中のアルコキシド粒子の大きな形状変化を防止するために、酸素含有環境中のアニール温度を徐々に上昇させることが好ましくなり得る(さもなければアルコキシド粒子(微小ワイヤ)は焼結、粗粒化、および溶融し得る)。例えば、アルミニウムエトキシド、アルミニウムメトキシド、アルミニウムプロポキシド、および多くの他のアルミニウムアルコキシドの融点は、約120℃~約200℃の範囲内である。したがって、いくつかの用途において、加熱中にアルコキシド微小ワイヤが溶融するのを(例えばそのようなより熱安定性のシェル/表面層の形成により)防止することが有利である。いくつかの用途において、そのような形状保存シェルはまた、ガスまたは液体環境中での加熱前に形成されてもよい。いくつかの用途において、多孔質酸化物膜または多孔質酸化物物体の形成が望ましい場合、加熱中の個々の微小ワイヤの結合(架橋または焼結)が好ましくなり得る。したがって、特定の用途および所望の最終生成物に応じて、アルコキシドから酸化物への変換反応の条件、環境、およびプロトコールは変動し得る。アルコキシドから酸化物への変換反応は、典型的には材料の大幅な体積低減をもたらすことが留意

30

40

50

される。いくつかの用途において、そのような体積低減は、内部（閉鎖）もしくは外部（開放）細孔、またはその両方を有する多孔質酸化物試料（例えば多孔質酸化物微小ワイヤ）の形成をもたらす得る。細孔の形成は、酸化物試料の表面積を増加させることができ、またこれらの密度を低減することができ、これはいくつかの用途において好ましくなり得る。

【0039】

様々な有機金属化合物の酸化物への変換に加えて、いくつかの用途において、有機金属化合物（特に微小ワイヤまたは多孔質材料の形態）を、他の化学化合物（材料）、例えばいくつか例を挙げると、中でも金属オキシ水酸化物、水酸化物等、および他のセラミック材料、例えばオキシハロゲン化物、ハロゲン化物、オキシ炭化物、炭化物、窒化物、オキシ窒化物、リン化物、オキシリン化物、硫化物、セレン化物、テルル化物、ならびに様々な混合セラミックおよびドープセラミック材料に変換することが有利となり得る。同様に、そのような転換中に試料の形状が大きく変化しない場合が有利となり得る。先に説明された酸化物形成の場合のように、特定の化学的性質に依存して、同様に広い範囲の温度および圧力、ならびに同様の方法が利用され得る。変換がガス環境中で生じる場合、環境は、酸素含有反応性ガスの代わりに（またはそれに加えて）、電気陰性セラミック形成元素を有する他の反応種、例えば、ハロゲン（F、Cl、I、Br）、硫黄（S）、セレン（Se）、窒素（N）、リン（P）、炭素（C）、および他のセラミック形成元素（ナノ構造化セラミック材料の所望の組成に依存する）を含む反応性ガスを含んでもよい。

【0040】

いくつかの設計において、1つまたは複数の中間ステップを使用して、最初に形成された金属有機化合物から最終化合物に種を変換することが有利となり得る。例えば、いくつかの用途において（例えば、その後の処理中に空隙率が低減された、または空隙のない酸化物微小ワイヤをさらに生成するために（単結晶酸化物微小ワイヤの形成を含む））、金属有機（例えばアルミニウムアルコキシド等のアルコキシド）試料（例えばアルミニウムアルコキシド微小ワイヤ等）をオキシ水酸化物（例えばペーマイト（ AlOOH ）または別の多形結晶もしくは非晶質微細構造）あるいは水酸化物（例えば $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、例えばバイヤライト、ギブサイト、ノードストランド石、擬ペーマイトまたは別の多形微細構造を有する）試料に変換することが有利となり得る。いくつかの用途において、そのような転換中、微小ワイヤ試料の細長い形状および個別性を保存することがさらに有利となり得る。他の用途において、最初のアルコキシド微小ワイヤ（または多孔質アルコキシド材料）から、制御された空隙率および寸法の多孔質構造を生成することが有利および有用となり得る。この変換のために、いくつかの方法が用いられ得る。例えば、非晶質微細構造（典型的には約50～70℃未満の温度で）または結晶性（例えばペーマイト）構造（典型的にはより高い温度、例えば約70℃～90℃以上で）のいずれかの水酸化アルミニウムまたはオキシ水酸化／一水酸化アルミニウム $\text{AlO}(\text{OH})$ を生成するために、制御温度下で、水含有溶媒または水中でアルミニウムアルコキシド試料の制御加水分解を使用することができる。処置／反応時間は、約1分から約30日の範囲であってもよい。より短い時間は、典型的には制御が困難である。より長い時間は、経済性がより低くなり得る。いくつかの用途において、水を含まないアルコキシド粉末含有溶液を所望の温度に加熱してから、水含有溶液（例えば同じく予熱されている）を導入して加水分解を行うことが有利となり得る。微小ワイヤの細長い形状をほぼ保存し、著しい材料損失を回避するために、この溶液は、アルコキシドおよび最終生成物（例えばオキシ水酸化物、水酸化物等）の両方に対して最小限の溶解度（例えば約0.02M未満）を呈することが好ましくなり得る。これらの（例えば水または水含有）溶液に対するアルミニウムアルコキシドまたは最終生成物の溶解度を低減するために、アルカリ金属アルコキシド（例えばリチウムアルコキシド）またはアルカリ土類金属アルコキシド（例えばマグネシウムアルコキシドまたはカルシウムアルコキシド）またはこれらの溶液に対するより高い溶解度を有する他の化合物が、これらの溶液に事前に溶解されていてもよい。いくつかの用途において、全てのアルコキシドのアルコール端部が同一であることが好ましくなり得る（例えば、アルミニウ

ムエトキシドが転換されている場合、いくつかの用途において、溶液への事前溶解のためにアルカリ金属エトキシドを使用することが好ましくなり得る。いくつかの用途において、イオン性液体中の水溶液が、転換反応に使用され得る。アルコキシド試料（例えば微小ワイヤ）がまずオキシ水酸化物または水酸化物試料（好ましくは結晶性微小ワイヤ）に変換されたら、これらの試料は、最小限の細孔を有する（または細孔を有さない）、および秩序的な結晶性微細構造を有する酸化物試料（例えば酸化物微小ワイヤ）にさらに変換され得る。水の濃度、反応性溶液の組成、および反応温度を制御することにより、変換されるオキシ水酸化物または水酸化物試料の形態、化学的性質、および結晶構造を制御することができる。

【0041】

水または水含有溶液の1つまたは複数の特性の変更（例えばpHの増加）は、変換されるオキシ水酸化物または水酸化物試料の微細構造、組成、および形態を制御するために用いられる別のツールとなり得る。処理（加水分解）溶液のpHを増加させるために、LiOHが使用されてもよい。この目的のために、KOHもしくはNaOHまたは他の塩基が同様に使用され得る。より高いpHは、 $Al(OH)_3$ への転換に有利となり得る。より高い処理温度も同様に、結晶性微細構造の形成に有利である。いくつかの用途において、まずAlアルコキシド粒子をAlOOHに転換してから、 $Al(OH)_3$ にさらに転換することがさらに有利となり得る。同様に、他の変換（または転換）反応生成物の形態、および金属合金からの1種（または複数）の金属の選択的溶解により生成されるナノ構造化材料の形態を調整するために、pHの制御（典型的には約5～約14の範囲内）が利用され得る。

【0042】

いくつかの設計において、所望の有機金属化合物（例えばアルコキシド）の形態を調整するために、または合金成分の少なくとも1つの溶解度を低減するために、「反応性」溶媒（「反応性」は、溶媒への好適な合金の浸漬時に有機金属化合物を形成し得る溶媒を指すことが理解される）に有機もしくは無機塩または「不活性」共溶媒を添加することが有利となり得る。いくつかの設計において、添加される塩は、合金の成分を含んでもよい（例えば、AlLi合金との反応の場合、 $AlCl_3$ およびその他の塩等のAl塩、またはLiClおよび他の塩等のLi塩）。

【0043】

いくつかの設計および合金組成において、金属合金から1種または複数の金属を選択的に溶解させるために、およびより反応性の低い金属のナノ構造化（多孔質材料、微小ワイヤ形状粒子、ナノ粒子等）金属含有化合物を生成するために、有機溶媒に加えて（またはその代わりに）水が使用されてもよい。アルコキシドの形成に関して上述したように、広い範囲の圧力および温度が利用され得る。

【0044】

いくつかの設計において、直接的（または間接的）転換反応により（例えば本明細書において開示されたように形成された）金属有機微小ワイヤ（または多孔質材料）を酸化物もしくは他のセラミック微小ワイヤまたは多孔質材料に転換（変換）する代わりに、ナノ構造化金属有機化合物を微小金属ワイヤまたは多孔質金属に転換することができる。微小金属ワイヤおよび多孔質金属構造の形成のための従来の方法とは対照的に、ここでは、金属有機微小ワイヤまたは金属含有セラミック（例えば酸化物、硫化物、窒化物、選択されたカルコゲニド等）微小ワイヤ（または対応する多孔質構造）が、上で議論された方法論に従って（またはそれと概念的に同様に）まず形成され（ステップA）、次いで対応する金属形態に還元されてもよい（ステップB）。そのような還元プロセスは、例えば、ガス還元剤を使用することにより、または（例えば溶液中の）液体還元剤を使用することにより液体環境中で進行され得る。1つの例示的な方法において、微小金属ワイヤ（または多孔質金属構造）の形成は、（例えばAg-Li、Ag-Na、Ag-Ca、Ag-K、Ag-Mg、または別の好適なAg合金を形成すること、およびそれを好適な条件下で好適な溶媒と反応させ、銀含有微小ワイヤ（または多孔質構造）を形成することにより）酸化

銀または銀ベースの金属有機微小ワイヤ（または多孔質構造）をまず形成することを含んでもよく、これは次いで、酸化銀ワイヤに転換され（例えば酸素含有環境中でのアニール時に）、次いで微小銀ワイヤに還元され得る。いくつかの場合において、金属（例えば銀）酸化物もしくは他の金属セラミックまたは金属ベース金属有機微小ワイヤ（または多孔質構造）は、金属微小ワイヤまたは多孔質金属構造に直接転換され得る。いくつかの場合において、金属（例えば銀）合金は、より反応性の金属の好適な溶媒への優先的溶解時に、金属微小ワイヤもしくは多孔質金属ワイヤまたは他の多孔質構造に直接転換されてもよい。有機金属ワイヤの形成のために、（好適なアルコールだけではなく）様々な好適な有機化合物（溶媒）が代わりに使用され得る。他の金属（A g だけではない）および半金属微小ワイヤおよび多孔質材料が、同様に生成されてもよい。そのような金属および半金属の例は、いくつか挙げると、これらに限定されないが、A u、P t、C u、T i、N i、C o、Z n、W、H f、T a、N b、M o、R u、R h、P d、B i、L a、I n、S n、G e、およびS iを含む。

【0045】

そのような微小金属ワイヤは、様々な複合材、光学的に透明な導電性コーティング、磁性材料（広範な軟および硬磁石の用途）、走査プローブ顕微鏡チップ、表面増強ラマン散乱技術、メタマテリアル（負屈折率材料）、ナノ光学材料、分子エレクトロニクス、生物学的タグ、抗菌材料、電界効果電子エミッター、ガスセンサ、触媒、電気伝導性添加剤（例えば様々な塗料、プラスチック、バッテリーまたはコンデンサもしくはスーパーキャパシタ電極等の電気伝導性を向上させるため）、導電性インク、電流コレクタおよび他の用途において使用され得る。いくつかの設計において、抗菌特性を提供するために、金属微小ワイヤ（例えばC uまたはA gおよびその他の元素）が布地に組み込まれることが有利となり得る。いくつかの設計において、金属微小ワイヤ（例えばC uまたはA gおよびその他の元素）（特に本明細書において開示された方法に従って生成された微小ワイヤ）が、帯電防止塗料、電磁遮蔽材、タッチスクリーンディスプレイ用の導電性インク、センサ、スマートレンズ、およびその他の用途の構成要素であることが有利となり得る。いくつかの設計において、金属微小ワイヤおよび多孔質金属構造（特に開示された方法に従って生成されたもの）が、ロケット燃料または爆発物の構成要素であることが有利となり得る。異なる用途において、（多孔質構造または微小金属ワイヤの形態の）異なる金属がより効果的に利用され得る。例えば、微小T aワイヤおよび多孔質T aは、電解コンデンサにおける用途に特に魅力的となり得る。別の事例において、（微小ワイヤまたは多孔質構造の形態の）C u、A g、C u-N i合金および他の合金は、抗菌コーティングもしくは塗料、または抗菌衣料もしくは布地における用途に魅力的となり得る。さらに別の事例において、P t、A u、C u、N i、および他の金属微小ワイヤまたは多孔質構造は、触媒として利用される場合特に効果的となり得る。さらに別の事例において、A u、C u、N i、およびT i微小ワイヤは、導電性添加剤として使用される場合極めて効果的となり得る。これらの用途のいくつか（例えば、センサ、分子エレクトロニクス、生物学的タグ、触媒等）は、同じく本明細書において開示された方法論によっても実現される多孔質金属ワイヤの形成から利益を得ることができる。純粋な微小金属ワイヤに加えて、開示された方法論は、混合金属合金の形成を可能にし得る。この場合、2種以上の「非反応性」金属および1種または複数種の「反応性」金属の合金が、初期材料として使用され得る。

【0046】

ナノ構造化金属含有化合物の形成または様々な転換反応のための、上で議論された溶液ベースの方法に加えて、気相変換もまた同様にして利用され得る。

【0047】

次に、いくつかの例示的实施形態および対応する合成手順を以下で説明する。第1の例において、第1の合成ステップは、A lおよびL i成分の混合および溶融による β -A l L iの形成を含んでいた。バッテリーグレードのリチウム箔および0.25 mm厚のアルミニウム箔（1145 A l合金または純度99.999%のA lのいずれか、最終生成物の組成および形態に関して結果はほぼ同一）を12.7 mmの円形に切り出し、A l箔

の間にLiを挟み込んだ。この例において、Liの質量は、調和融点で β -AlLiを生成するために、全体の約20wt. % (50at. %) (約80wt. %および50at. %のAl)となるように選択された。溶融のための試料ホルダとしてグラファイトるつぼを使用した。誘導加熱器を用いて、試料をグラファイトるつぼ内で895℃/分の加熱速度で750℃まで急速に加熱した。加熱中、光高温計で温度を測定した。750℃に達した後、即座に加熱を停止し、溶融試料を不活性環境 (Arガス) 中で150℃/分の冷却速度で冷却した。

【0048】

第2のステップは、AlLi試料の様々な溶媒 (この例ではアルコール) への曝露を含んでいた。より具体的には、生成されたAlLiペレット試料を、グローブボックス内で20mLのアルコール内に入れた。化学反応の結果、水素およびおそらくは他のガスが形成したが、これは排出 (例えばバブラーにより) または回収され得る。この例において選択された全ての溶媒は、無水アルコール、例えば4つの異なる同族シリーズ: 様々な直鎖状アルコール (中でも例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール)、様々な分岐状アルコール (例えば中でもエタノール、2-プロパノール、t-ブタノール)、様々な環式アルコール (例えば中でもフェノール)、および様々な複数OH基アルコール (例えば中でもエチレングリコール) であった。Alアルコキシド微小ワイヤ形成には、アルコール中の低含量の水が好ましいことが判明した。アルコール中の (微小ワイヤ形成のための) 許容最大H₂O含量は、特定のアルコールに依存することが判明した。典型的には、アルコールは、微小ワイヤの形状のAlアルコキシドを再現性良く生じるためには、好ましくは1000ppm未満 (多くの場合好ましくは100~150ppm未満、いくつかの場合 (例えばエタノールおよび他の低分子量アルコールの場合) 好ましくは40~50ppm未満) の水分を含有すべきであることが判明した。他の金属有機または金属ナノ構造 (非Al金属を含むナノ多孔質および微小ワイヤ構造を含む) の形成は、含水量に対してより許容度が高くなり得る。反応の完了後、固体Alアルコキシド生成物を溶液からデカンテーションして、残留LiOH生成物を除去した。

【0049】

図1A~1Eは、AlLi合金試料を20~60℃の低温の無水エタノールに曝露した時のアルミニウムエトキシド (Al (EtOH)₃) 形成の例を示す。図1A~1Fは、AlLi粒の表面から開始して全てのAlLi粒が完全にAl (EtOH)₃微小ワイヤに変換されるまでの微小ワイヤ形成の様々な段階の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を示す。図1Gは、この例において生じるプロセスの概略を示す。初期AlLi粒 (100) のサイズは、生成されるAl (EtOH)₃微小ワイヤ (101) の平均長さに影響することが観察され得る。より大きな粒は、典型的にはより長い微小ワイヤをもたらす。例示された概略に加えて、微小ワイヤのいくつかは粒間で成長し得、したがって平均粒径よりも長くなり得る。

【0050】

オープンソースソフトウェアImageJを使用して、微小ワイヤの直径測定を含むSEM画像分析を手作業で行った。各試料の種類に対して試料サイズ $N \geq 150$ で直径測定を行った。

【0051】

微小ワイヤは結晶粒の周りに均一に形成するため (図1A~1Gを参照されたい)、 β -AlLi粒配向に対するワイヤ形成動態の依存性、および特定の結晶面上での優先的成長は明らかに見られなかった。これは、形成動態が物質輸送 (拡散) により制御され得ることを示唆している。ワイヤ形成プロセスには、 β -LiAl合金からのLiの抽出 (表面層および未反応合金との界面の両方における関連した引張応力による)、ならびにEtO基の挿入 (関連した圧縮応力による) の両方が関与するため、生成されるAl (EtO)₃生成物の1D形状は界面応力に起因すると考えられる。

【0052】

10

20

30

40

50

図2 A～2 Cは、アルミニウムエトキシド ($\text{Al}(\text{EtO})_3$) 微小ワイヤの直径および比表面積が、アルコール組成および処理温度を変えることによりどのようにして調整(変更)され得るかの例を示す。エタノールに曝露された試料には「E」が、 t -ブタノールに曝露された試料には「T」が、またイソプロパノール(2-プロパノール)に曝露された試料には「2P」が付されている。室温実験には「RT」が付され、一方60℃のアルコールで処理された $\text{Al}(\text{EtO})_3$ 試料には「60C」が付されている。全体的に、図2 A～2 Cは、生成された4つの試料：(i) E-RT、(ii) E-60C(室温および60℃でのエタノール処理により生成された)、(iii) T-60C(60℃での t -ブタノール処理により生成された)および(iv) 2P-60C(60℃でのプロパノール処理により生成された)に対して行われた分析を示す。図2 Aは、これらの試料の4つにおける $\text{Al}(\text{EtO})_3$ 微小ワイヤの平均直径を示す。室温から60℃に処理温度を上昇させると、平均微小ワイヤ直径が増加する。アルコール組成の変更は、平均幅径に対するさらにより大きな影響を有する。図2 Bは、試料E-60C、T-60C、および2P-60Cに対して測定された微小ワイヤ直径分布を示す。図2 Cは、生成直後の試料E-RT、E-60Cおよび2P-60C、ならびに空气中800℃までの温度でのアニール後の試料E-RTに対して収集された窒素吸着等温線を示す。さらに、図2 Cは、そのような試料に対して測定された異なるBET比表面積を示すが、これらの試料の間の空隙率、吸着した最大 N_2 ガス、および比表面積における顕著な改変を示している。

【0053】

図3は、対応するアルコールの市販のアルミニウムアルコキシドのものと比較した、選択された生成微小ワイヤに対するフーリエ変換赤外分光(FTIR)測定の例を示す。ピーク位置の良好な一致が明確に示されている。 3340 cm^{-1} および 935 cm^{-1} のピークのより高い、およびより低い周波数へのシフトおよび広がり、それぞれ $\text{Al}(\text{EtO})_3$ 試料において典型的であり、FTIR分析中の部分加水分解を示唆し得る。

【0054】

図4 A～4 Cは、形成された微小 $\text{Al}(\text{EtO})_3$ ワイヤのさらなる特性決定を示している。図4 Aは、形成されたワイヤの先端における触媒の欠如およびワイヤの非晶質(この例において)形態が確認される、高分解能透過型電子顕微鏡観察(HRTEM)研究の例を示す。図4 Bは、例示的なエネルギー分散分光法(EDS)分析を示し、予期される化学組成および検出可能な不純物の欠如が確認されるが、TEM試料ホルダからのCu信号が捕捉されている。 $\text{Al}(\text{EtO})_3$ の低融点から予測され得るように、TEM結像(300kV)中に生成される熱がナノワイヤの視認可能な損傷および形状変形を誘引し、より長い収集走査中の高分解顕微鏡写真の記録が妨げられ、またおそらくは電子線回折に影響した。したがって、X線回折(XRD)を追加的に行った。生成された $\text{Al}(\text{EtO})_3$ ナノワイヤの乾燥中の空気相互作用による加水分解および可能な結晶性の変化を回避するために、空気に曝露せずに特殊な試料ホルダを使用してエタノール中に懸濁させた試料に対してXRD試験を行った。図4 Cは、試料の典型的なXRDスペクトルを示す。 $\text{Al}(\text{EtO})_3$ の単斜晶系 $P2_1/m$ 構造に関する文献において一致が見られるが、高品質結晶性 $\text{Al}(\text{EtO})_3$ 試料を生成するのが困難であることが分かっているため、正確な格子および単位セルサイズに関しては依然として議論の余地がある。しかしながら、参照パターンによれば、約10度および22度における極めて広いピークは、 $\text{Al}(\text{EtO})_3$ の(001)(10.3度)、(020)(20.35度)および(021)(22.7度)面における回折に帰属され得る。それらの大きな半値全幅により、X線非晶質であるとみなされる(001)ピークのわずかに約1.5nmの粒サイズが推定される。生成された $\text{Al}(\text{EtO})_3$ のほぼ非晶質の性質は、文献によれば極めて典型的である。

【0055】

図5は、酸素含有環境(例えばこの例では空気)中の(Siウエハ基板上の) $\text{Al}(\text{EtO})_3$ 微小ワイヤ試料に対して行われたその場X線回折(XRD)試験の例を示す。図5は、空气中4℃/分の加熱速度での加熱中の、試料の微細構造における変化を実証する。XRDは、30分の収集時間および $\Omega = 5^\circ$ の入射角を使用して実施した。示されるよ

うに、この例において温度が約750℃に上昇された後、明確な γ - Al_2O_3 ピークの形成が見られるようになる。

【0056】

図6A～6Cは、エタノール中の初期 $\text{Al}(\text{EtO})_3$ 微小ワイヤ懸濁液の単純なテープ成型に続く空気中での熱処理を用いて γ - Al_2O_3 微小ワイヤで構成された例示的な可撓性結合剤不含不織布の形成の異なる態様を示す。上で議論されたように、大気圧中での空気中の $\text{Al}(\text{EtO})_3$ ナノワイヤの熱処理により、ナノワイヤは酸化アルミニウム(Al_2O_3)ワイヤに変換される。図6Aは、700、750、800および1000℃で処理された試料のXRDを示す。斜入射技術を使用して、X線貫通深度を50μm未満に低減し、 Al_2O_3 加熱ステージの測定を回避した。図6Bは、1000℃での熱処理により生成された γ - Al_2O_3 ワイヤのSEM画像を示す。初期 $\text{Al}(\text{EtO})_3$ 試料と比較して、微細化または著しい微細構造変化の兆候は観察することができなかった。そのような形態保持は、多くの実際の用途において Al_2O_3 微小ワイヤ合成の有利な態様となり得る。生成された不織布の全体的な形態は、紙の形態と幾分類似しており、この場合セルロース繊維がより強く硬い γ - Al_2O_3 微小ワイヤで置き換えられている。生成された自立フィルムの繊維状の性質および γ - Al_2O_3 微小ワイヤの小さい直径に起因して、これらは良好な可撓性を呈する。これは、極めて脆性で取扱いが困難であることが知られている、同等の厚さの陽極酸化 Al_2O_3 膜とは著しく対照的である。図6Cは、 γ - Al_2O_3 微小ワイヤで構成された不織布の光学画像を示す。

【0057】

図7は、空気中600℃および800℃で $\text{Al}(\text{EtO})_3$ 微小ワイヤ試料を加熱した後の多孔質微小ワイヤの形成の例を示す。透過型電子顕微鏡(TEM)の顕微鏡写真は、最初は平滑および非多孔質であった微小ワイヤがナノ結晶(多結晶)多孔質微小ワイヤに転換されたことを明確に示している。800℃で加熱された試料の電子回折パターンは、微小ワイヤの γ - Al_2O_3 結晶構造に対応する。

【0058】

図8A～8Bは、金属合金成分の1つの優先的溶解(例えば、 β - AlLi からの $\text{Li}(\text{EtO})$ としての Li のエタノールへの優先的溶解)中の微小ワイヤの形成に参与し得る機構の例を示す。上述のように、 $\text{Al}(\text{EtO})_3$ 微小ワイヤ形成プロセスには、 β - AlLi 合金からの Li の抽出(表面層および未反応合金との界面の両方における関連した引張応力による)、ならびに EtO 基の挿入(関連した圧縮応力による)の両方が関与する。引張応力は、 β - AlLi 表面上の Al 薄層内のナノサイズ亀裂の中間的形成および生じた(亀裂により分離した)ナノサイズアイランドを誘引し得る。そのようなアイランドは、 $\text{Al}(\text{EtO})_3$ に転換し、さらなる微小ワイヤ成長のための安定な核として機能し得る。横方向の膨張を抑制しながら垂直方向の膨張を促進することによるこの化学的転換反応中のアイランドの異方性膨潤は、転換(膨張)区画と非転換非晶質区画との間に明確な境界が形成されている場合に生じ得る。 $\text{Al}/\text{Al}(\text{EtO})_3$ 界面におけるひずみエネルギーを最小化するために、転換により誘引された応力はこの界面に対して直交方向となり得る。 β - AlLi 脱リチウム化および $\text{Al} \rightarrow \text{Al}(\text{EtO})_3$ の転換が進行するにつれて、ひずみエネルギーの最小化は垂直方向への $\text{Al}(\text{EtO})_3$ 膨張をもたらす、 $\text{Al}(\text{EtO})_3$ 微小ワイヤの形成をもたらす。図8Aは、提案される形成機構の概略を示し、図8Bは、反応境界におけるひずみエネルギー最小化による β - AlLi - Al 表面領域の $\text{Al}(\text{EtO})_3$ 微小ワイヤへの形態学的進化の詳細を示す。個々のワイヤ間の大きな細孔は、未反応 β - AlLi 表面への EtOH 拡散を補助し、 Li^+ ならびに反応生成物、 H_2 および LiEtO の外方拡散の速度を増加させる。 β - AlLi 合金から $\text{Al}(\text{EtO})_3$ への転換時の著しい(約600%)全体的体積増加のために、粒子の直径が増加する。

【0059】

同様の機構に従って、他の金属有機(有機金属)および金属微小ワイヤが形成し得る。

【0060】

10

20

30

40

50

上記の例におけるAlおよびAlアルコキシド核の両方の形成およびサイズは、亀裂形成時のひずみエネルギーの解放と、界面エネルギーの増加との間の相関に依存する。したがって、Alアルコキシド表面層の形態は、アルコール組成により影響され得る。

【0061】

図9A～9Bは、室温付近および60℃での水または異なるアルコールのいずれかに対するβ-AlLiの曝露時の異なる（ナノ）構造の形成の例に関する表およびXRDパターンを示す。溶媒組成および温度に依存して、ナノワイヤ（NW）、ワイヤ、粉末および多孔質材料の形成が観察された。より高い温度ではAl³⁺イオンおよびAlアルコキシド分子の移動度が増加するため、核のサイズおよび得られたワイヤの直径は、温度依存性となり得る。室温における大気圧下でのより高分子量のアルコール（例えばi-PrOH、t-BuOH、PhOH、1-BuOH、1-HxOH、1-OxOH、EG、およびその他のアルコール）に対するβ-AlLi合金の曝露は、典型的には、表面層の不動態化および様々な程度の残留β-AlLiを有する多孔質アルミニウムの形成をもたらした。室温では、β-AlLiの無水メタノールへの曝露もまた、不動態化層の形成をもたらした。60℃では、EtOH、MeOH、i-PrOH、およびt-BuOHはAlアルコキシドを生じ、一方より高分子量のi-PrOHおよび他の溶媒は、様々な程度の残留β-AlLiを有する多孔質アルミニウムの形成を生じた。

【0062】

図10A～10Cは、60℃での（エタノールと比較して）より低分子量のメタノール分子に対するβ-AlLiの曝露時に生成された、メトキシドAl(MeO)₃構造の例示的態様を示す。これは、脱リチウム化Alとより低分子量のメタノール分子とのより急速な反応、およびそのようにして低減された破壊誘因性表面引張応力に起因する表面層におけるナノアイランド（核）形成の防止に関連し得る。興味深いことに、Alメトキシド（Al(MeO)₃）試料は、典型的には、そのような条件において結晶性粉末の形態となり得、一方Al(EtO)₃、Alイソプロポキシド（Al(i-PrO)₃）、およびAltert-ブトキシド（Al(t-BuO)₃）はナノワイヤを形成した。60℃で生成されたAl(MeO)₃における高度の結晶性は、粒界において亀裂または隙間の形成をもたらし、表面不動態化を防止し得る。この実験におけるAl(MeO)₃ナノワイヤの欠如は、比較的大きい（約1μmまでの）直径の結晶の化学的転換により誘引された界面応力に順応するために必要なAl(MeO)₃の不十分な高さの延性および弾性に起因するこれらの微細化に関連し得る。

【0063】

図11A～11Cは、大気圧下60℃におけるβ-AlLiの無水イソプロパノールへの曝露時に生成されたAlイソプロポキシド（Al(i-PrO)₃）構造の例示的態様を示す。より高い温度によって脱リチウム化Alとより高分子量のイソプロパノール分子との反応が可能となり、これによって直径約1.1μmの1D Al(i-PrO)₃ナノ構造への変換に成功した。まだ中間的なサイズのイソプロパノール分子のより速い拡散が、この転換反応を進行させた可能性がある。Al(i-PrO)₃ 1D構造の比較的大きな直径にもかかわらず、これらの構造はより小さい結晶に微細化されなかった。これは、(i) Al(i-PrO)₃のi-PrOHへの部分的溶解（Al(MeO)₃およびAl(EtO)₃の溶解度と比較して大幅により高いアルコールに対する溶解度に起因する）、ならびにそれに関連した、溶解により誘引された細孔による界面応力への順応、(ii) 異なる成長方向およびより平滑な表面（ひいては表面亀裂形成および伝播の可能性の低減）、または(iii) Al(MeO)₃の反応速度と比較してより遅い反応速度（ひいてはより低い応力負荷速度（これはより高い破壊靱性をもたらすはずである））に関連し得る。20℃から60℃への温度上昇は、Al(EtO)₃ナノワイヤの平均直径を41nmから78nmへとほぼ2倍にした。これらの分析は、調整可能な直径の1Dナノ構造を生成するための開示された手法の柔軟性を実証している。合金成分の1つの溶解時の表面引張応力と、化学的転換反応境界におけるひずみエネルギー最小化との相関による、微小ワイヤおよび他のナノ構造の発見された形成は、広範な化学的性質に対して適用

10

20

30

40

50

可能となり得、したがって1D（ナノ）材料および多孔質材料の低コスト合成のための新規方法論を提供し得る。

【0064】

図12A～12Cは、バルクMgLi合金をi-PrOHに曝露することにより生成されたMg(i-PrO)₂ワイヤの形成の例示的態様を示す。i-PrOHに対するLiの反応性および溶解度は、Mgの反応性および溶解度よりも著しく高く（但し両方とも幾分反応性である）、これは、（Liイソプロポキシドの形態の）Liの選択的溶解、および大気圧でのMgイソプロポキシドナノ構造の形成をもたらし。上で議論された結果と同様に、空気中でのMg(i-PrO)₂の加熱は、これをMgOに変換する。

【0065】

本開示のいくつかの態様において、金属、金属アルコキシド、金属水酸化物、金属オキシ水酸化物、金属酸化物、およびセラミック微小ワイヤまたは多孔質金属、多孔質金属アルコキシド、多孔質金属水酸化物、多孔質金属オキシ水酸化物、多孔質金属酸化物、多孔質セラミックおよび他の多孔質材料の表面上に、別の材料の層を堆積させることが有利となり得る。これは、機械的特性の所望の改変、電気または誘電特性の改変、界面特性（例えば界面エネルギー、強度、ぬれ角、トライボロジー特性等）の改変（例えば、複合材中に使用される場合）、光学的特性の改変、外部環境の望ましくない作用からの保護、増強した化学反応速度の実現（例えば触媒の場合）、およびその他の理由のためであってもよい。好適な表面層厚は、準単分子層（不連続単分子層、典型的には0.01～0.2nmの平均厚さ）程度の薄さから、1,000nm程度の厚さまでの範囲であってもよい。しかしながら、約0.3nm～約30nmの範囲の平均層厚が、多くの用途において良好に機能することが判明している。

【0066】

生成された金属、アルコキシド、水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物、およびセラミック微小ワイヤ（または多孔質材料）の用途に応じて、層は、金属、ポリマー、炭素、誘電体、またはセラミック材料であってもよい。好適なセラミック表面層の例は、これらに限定されないが、様々な酸化物、様々なカルコゲニド（例えば硫化物）およびオキシカルコゲニド、様々なハロゲン化物（例えばフッ化物）およびオキシハロゲン化物、様々な窒化物およびオキシ窒化物、様々な炭化物およびオキシ炭化物、様々なホウ化物、これらの混合物、ならびにその他の材料を含む。いくつかの用途において、複合表面層コーティングを形成することもまた有利となり得る。いくつかの用途において、多孔質コーティング層を形成することもまた有利となり得る。コーティング層内の細孔は、別の機能性材料で充填されてもよい。いくつかの用途において、コーティング層は、多孔質アルコキシド、水酸化物、オキシ水酸化物、および酸化物材料（例えば微小ワイヤ）内の閉鎖細孔を残してもよい。いくつかの用途において、これらの閉鎖細孔は、別の機能性材料で充填（事前充填）されてもよい。いくつかの用途において、細孔はまた、開放していてもよい。

【0067】

いくつかの用途において、材料の2つ以上の層をコーティングとして付与することが有利となり得る。これらの層は、異なる組成、密度、空隙率、表面化学、機械的もしくは電気的もしくは光学的特性、または他の実質的な差異を有してもよい。例えば、内部アルコキシド、水酸化物、オキシ水酸化物および酸化物材料（例えば微小ワイヤ）が内部空隙率を有する場合、コーティングの内側層はより小さい細孔を有してもよく、コーティングの外側層は細孔を有さなくてもよい。

【0068】

アルコキシド、水酸化物、オキシ水酸化物、および酸化物材料（例えば微小ワイヤまたは多孔質材料）上の表面層の形成に、異なる方法が好適となり得る。これは、ガスまたは液体環境およびこれらの組合せにおいて行われる変換および堆積反応を含むが、それらに限定されない。気相における好適な堆積方法の例は、これらに限定されないが、様々な種類の化学気相堆積法（CVD）（プラズマ堆積法を含む）、原子層堆積法（ALD）、分子ビームエピタキシー法（MBE）、物理気相堆積法（PVD、例えばスパッタ、パルス

10

20

30

40

50

レーザ堆積、熱蒸発等）、およびこれらの様々な組合せを含む。よりコンフォーマルでより均一な（但し比較的経済的な）堆積を必要とするいくつかの用途においては、CVDおよびALDが好適となり得る。好適な液相堆積の例は、これらに限定されないが、電着、めっき、電気泳動堆積、積層堆積（layer-by-layer deposition）、ゾルーゲル、化学溶液堆積または化学浴堆積（CSDまたはCBD）、および他の堆積を含む。

【0069】

図13～15および17は、開示された微小ワイヤ、および開示された微小ワイヤから選択された機能性材料の例示的な製造プロセスを示す。

【0070】

図13は、（微小ワイヤの形状を有するアルコキシドを含む）他の化合物のうち、例示的有機金属（または金属有機）化合物としてのアルミニウムアルコキシド等のアルコキシドの形成のための例示的なプロセスを示す。活性（選択されたアルコールとのその高い反応性に関して）および不活性（選択されたアルコールとのその極めて低い反応性に関して）材料が、好適なアルコール（ブロック1301b）と共に選択される（ブロック1301a）。次いで、そのような材料は、好適な組成の合金へと形成または別様に生成される（典型的には、活性材料の原子分率は約40%超である）（例えば熱処理（例えば誘導加熱炉を使用）、化学機械的融合（chemo-mechanical fusion）、電気化学的合金化、または他の方法により）（ブロック1302）。本明細書において使用される場合、合金の「提供すること」または「生成すること」は、能動的な処理ステップだけでなく、一般に合金の任意の入手方法も包含し得、第三者から得ること等を含むことが理解される。次いで、生成された合金は、不活性材料の固体アルコキシドを生成するために、選択されたアルコールまたは好適なアルコール含有溶液中での処理に供される（ブロック1303）。好ましくは、活性材料のアルコキシドが同時に、アルコールまたは好適なアルコール含有溶液に溶解される。溶液は、好ましくは、不活性材料の生成されたアルコキシドとの反応性をほぼ有さなくてもよく、好ましくは不活性材料の生成されたアルコキシドを溶解しなくてもよい。（例えば微小ワイヤの形態の）不活性材料の固体アルコキシドは、次いで、（例えば濾過、遠心分離、デカンテーション、または他の方法により）溶液から分離され得る（ブロック1304）。生成されたアルコキシドの表面は、（例えばアルコールまたは他の非反応性溶媒中での洗浄により）任意選択で清浄化されてもよく（任意選択のブロック1305）、また任意選択で溶媒中に分散されてもよい（任意選択のブロック1306）。界面活性剤が分散ステップに使用される場合、界面活性剤は化学反応（化学攻撃）によりアルコキシドを破壊しないことが重要となり得る。この分散ステップに超音波処理が使用される場合、アルコキシド粒子（微小ワイヤ）の望ましくない破壊を防止するために、十分低い出力を使用することもまた重要となり得る。アルコキシド形成に加えて、溶媒化学および環境条件に依存して、他の金属有機構造および金属構造（例えば多孔質および微小ワイヤ形状構造）の形成に同様の方法が利用されてもよい。形成された（例えばアルコキシド）粒子（微小ワイヤ）または多孔質構造の表面は、任意選択で化学改質されてもよく、または好適な厚さおよび組成の機能層でコーティングされてもよい（用途に応じて）（任意選択のブロック1307）。アルコキシド粒子（微小ワイヤ）または多孔質構造は、酸化物微小ワイヤまたは多孔質酸化物材料への最終変換（ブロック1309）の前に、任意選択で水酸化物およびオキシ水酸化物に転換されてもよい（任意選択のブロック1308）。上で議論されたように、酸化物への変換（ブロック1309）は、酸素含有ガス（例えば空気）中での前駆体微小ワイヤの加熱により進行し得る。酸化物形成に加えて、他の反応性ガス（例えば、いくつか例を挙げると、ハロゲン含有または窒素含有ガス）または反応性溶液を利用することにより、他のセラミック微小ワイヤが生成され得る。ガス環境中での処理のために、プラズマを効果的に利用して、（特により低い温度で）変換率を増加させることができる。

【0071】

図14は、典型的には対応する有機種（リガンド）との極めて低い反応性を呈する金属

10

20

30

40

50

を含む、広範なクラスの有機金属（または金属有機）化合物の形成のための例示的プロセスを示す。活性（選択された有機化合物とのその高い反応性に関して）および不活性（選択された有機化合物とのその極めて低い反応性に関して）材料が、好適な有機溶媒／化合物（ブロック 1401b）と共に選択され（ブロック 1401a）、次いで、好適な組成（典型的には活性材料の原子分率は約 40% 超である）の合金へと形成または別様に生成される（ブロック 1402）。ここでも、本明細書において使用される場合、合金の「提供すること」または「生成すること」は、能動的な処理ステップだけでなく、一般に合金の任意の入手方法も包含し得、第三者から得ること等を含むことが理解される。次いで、生成された合金は、不活性材料の固体金属有機（または有機金属）化合物を生成するために、選択された有機化合物または所望の有機化合物を含む好適な溶液中での処理に供される（ブロック 1403）。好ましくは、活性材料の金属有機（または有機金属）化合物が、同時に溶液に溶解される。溶液は、好ましくは、不活性材料の生成された金属有機（または有機金属）化合物との反応性をほぼ有さなくてもよく、好ましくは不活性材料の生成された金属有機化合物を溶解しなくてもよい。次いで、不活性材料を含む固体金属有機（または有機金属）化合物は、溶液から分離されてもよい（ブロック 1404）。生成された金属有機（または有機金属）化合物の表面は、（例えばアルコールまたは他の非反応性溶媒中での洗浄により）任意選択で清浄化されてもよい（任意選択のブロック 1405）。

10

【0072】

上で議論されたように、金属合金の 1 つ（または複数）の（より反応性の）成分の選択的（優先的）溶解、およびより反応性の低い金属を含むナノ構造（例えば微小ワイヤ、多孔質微小ワイヤ、他の多孔質構造、制御された寸法の粒子等）の比較的急速な形成のために、図 14 に示されるように有機溶媒を使用する代わりに、水または水溶液（金属塩、金属塩基または酸を含むものを含む、様々な pH および組成（典型的には pH は約 4 ～ 約 14 の範囲である）のもの）もまた使用され得る。合金組成および pH に依存して、金属、金属水酸化物、金属オキシ水酸化物、金属酸化物、および他の金属含有種の有用なナノ構造（例えば微小ワイヤ、多孔質構造、制御された寸法の粒子等）を生成することができる。より高い pH、ならびに（より反応性の高い金属およびより反応性の低い金属の）合金中のより反応性の低い金属のより高い貴金属性は、典型的には、金属化合物の形成に有利となり得る。ナノ構造化金属化合物の形成に好適なより貴な金属の例は、これらに限定され
いくつもの設計において、生成される微小ワイヤは多孔質であってもよい。

20

30

【0073】

いくつもの設計において、選択的溶解手順の前に、明確な寸法のワイヤ、所望の細孔サイズの様々な多孔質構造（例えばメッシュもしくはフォーム）、または明確なサイズおよび形状の粒子（例えば球状粒子またはワイヤ状粒子）の形態の（より反応性の高い金属およびより反応性の低い金属の）合金を利用することが有利となり得る。そのような粒子のサイズ（例えば直径）は、用途に応じて約 0.1 ミクロン～約 10,000 ミクロンの範囲であってもよい。この方法は、階層的形態を有するより反応性の低い金属（またはより反応性の低い金属化合物）のナノ構造化または多孔質粒子の形成、ならびにこれらの構造、寸法および特性の追加的な制御を可能にし得る。

40

【0074】

金属またはセラミック組成物を含む多孔質ナノ構造（可撓性膜等の可撓性多孔質構造を含む）の形成は、いくつもの用途において特に魅力的となり得る。

【0075】

図 15 は、所望の形状の多孔質酸化物膜または多孔質酸化物物体の形成のための例示的プロセスを示す。プロセスは、アルコキシド微小ワイヤの提供（ブロック 1501）から開始し、これは、図 13 に記載のプロセスの一部（ブロック 1301～1304）に従って合成され得る。これらの微小ワイヤは、任意選択で分散されてもよく（任意選択のプロ

50

ック1502)、任意選択で水酸化物またはオキシ水酸化物微小ワイヤに変換されてもよく(任意選択のブロック1503)、また基板上に堆積されて(例えば不織)フィルムまたはシートを形成してもよい(セルロース繊維がここでアルコキシド微小ワイヤで置き換えられること以外は紙形成プロセスに幾分類似している)(ブロック1504)。いくつかの用途において、微小ワイヤの表面上に電荷を導入し、電場の印加により(例えばこれらの微小ワイヤを引き付けるために基板に反対の電位を印加することにより)そのような微小ワイヤを収集することができる。電場支援堆積は、液体(微小ワイヤが液体中に分散している場合)もしくは気相中(微小ワイヤがガス流により運ばれている場合)のいずれかで、またはハイブリッド技術により(例えばエレクトロスプレー堆積により)、またはこれらの技術と他の技術との組合せにより進行し得る。微小ワイヤはまた、いくつかの好適な方法を挙げると、スプレー堆積法の使用により、電気泳動堆積により、ガス状懸濁物もしくは液体もしくはエアロゾル懸濁物からの電圧支援堆積により、液体懸濁物からのキャストにより、積層堆積により、またはディップコーティングにより堆積されてもよい。微小ワイヤが別の犠牲材料(例えば塩、ポリマー、または好適な酸化物等)と一緒に堆積され、この犠牲材料が(例えば溶解、エッチング、酸化、または他の好適な方法により)少なくとも部分的に除去された際に所望の寸法の膜試料が形成される場合、そのような微小ワイヤベース膜において空隙率がさらに向上され得る。また、いくつかの場合において、空隙率の向上のために伸張が利用されてもよい。(薄い(例えば10nm~0.5mm)膜またはシートと対照的に)バルクの多孔質酸化物の形成を必要とするいくつかの用途において、微小ワイヤは、(例えばそのような微小ワイヤを充填した型を使用することにより)所望の形状の物体へと形成され得る(ブロック1504)。堆積される微小ワイヤの密度を増加させるために、微小ワイヤは整列した形態で堆積され得る。微小ワイヤ懸濁物の流れを使用して、堆積の前(または堆積の間)にそのような微小ワイヤを配向させることができる。代替として、微小ワイヤの配向に電場が使用されてもよい。堆積された微小ワイヤはまた、所望の密度まで任意選択で圧密(圧縮)されてもよい(任意選択のブロック1505)。いくつかの場合において、別の材料(例えば個々の微小ワイヤの結合を補助する材料)を微小ワイヤの集合体に添加することが有利となり得る(任意選択のブロック1506)。そのような材料はポリマー、塩、または酸化物前駆体(例えば水酸化物またはオキシ水酸化物)であってもよく、微小ワイヤと同じ金属を含んでもよい。そのような材料は、例えば空気または適合するガスもしくは液体のジェットを使用することによりシート状に噴霧され、フィルムにより良好な構造的特性を提供することができる。いくつかの場合において、この材料は、繊維の形態で堆積されてもよい。最終ステップは、堆積された微小ワイヤから、(化学的または物理的結合のいずれかにより)互いに結合した酸化物微小ワイヤで構成される多孔質可撓性酸化物膜または多孔質バルク物体への転換を含んでもよい(ブロック1507)。上述のように、酸素含有ガス(例えば空気)中での処理が、そのような転換に利用され得る。いくつかの設計において、酸化物の形成(ブロック1507)の代わりに、オキシハロゲン化物(例えばオキシフッ化物)もしくはハロゲン化物(例えばフッ化物)または他の可撓性セラミック膜または多孔質物体が形成されてもよい。いくつかの設計において、酸化物または別のセラミック材料への変換は、プラズマ中で行われてもよい。生成された多孔質酸化物材料(例えば酸化アルミニウム)または多孔質セラミック材料(例えばオキシフッ化アルミニウムもしくはフッ化アルミニウム、または別の金属のオキシフッ化物もしくはフッ化物、または炭化物等)内の細孔には、任意選択で部分的または完全に別の材料(例えばポリマー、金属、セラミック、ガラス、複合材、機能性粒子等)が浸透され、所望の特性を有する複合材を形成してもよい(任意選択のブロック1508)。微小ワイヤ(酸化物または別のセラミック材料への変換前または変換後)の表面は、任意選択で表面層でコーティング(プレコーティング)されてもよい。いくつかの設計において、制御環境中でのプラズマまたは熱処理が、表面層形成に関与してもよい。そのような複合材中の微小ワイヤの好適な質量および体積分率は、特定の用途、所望の特性、および微小ワイヤの圧密に依存する。これは、典型的には、約0.0001vol.% (および約0.001wt.%)~約90vol.% (および

10

20

30

40

50

約 90 wt. %) の範囲である。

【0076】

図 16 は、まず微小 Al エトキシドワイヤが図 13 に例示されたプロセスに従って生成される、図 15 に例示されたプロセスに従って生成された多孔質 Al_2O_3 膜の例を示す。これらの微小 Al エトキシドワイヤを、まずエタノール溶液中に分散させ、キャストによりポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 基板上に堆積させて、多孔質シートを形成した。この試料を乾燥空气中で高温で加熱することによって（より具体的には、空气中で室温から 5℃/分の速度で 800℃まで加熱し、800℃で 2 時間保持し、室温まで冷却することによって）、可撓性多孔質 Al_2O_3 膜が得られた。

【0077】

いくつかの用途において、多孔質酸化物（または多孔質セラミック）材料が個々の層で構成されることが有利となり得る。また、個々の層内で微小ワイヤの水平（または垂直）整列を呈することが有利となり得る。いくつかの用途において、水平に整列した微小ワイヤが、後続の層内において異なる配向を有する（例えば隣接層内で 0 度から 90 度の間のいずれかの角度を有する）ことが有利となり得る。個々の層の配向を制御することは、複数方向の複合材の機械的特性を調整する、ならびに異なる破壊耐性および調整可能な曲げ係数を有する機会を提供する。

【0078】

図 17 は、複数層多孔質膜または複数層多孔質膜を含む複合材の形成のための例示のプロセスを示す。個々の層内において、微小ワイヤは、ある特定の方向に沿って整列していてもよく、または整列していなくてもよい。この例示のプロセスは、例えば図 13 に記載のように生成され得る酸化物（または他のセラミック）または金属微小ワイヤを提供することを含む（ブロック 1701）。これらの微小ワイヤは、所望の方向に沿って整列した基板上に堆積されてもよい（ブロック 1702）（例えば概略的に平行線として示されるパターン 1702-1 を形成する）。この層内の微小ワイヤの任意選択の熱処理（任意選択のブロック 1703）および任意選択の圧密の後に、整列微小ワイヤの第 2 の層が第 1 の層の上に堆積されてもよく（ブロック 1704）（例えば概略的に交差線として示されるパターン 1704-1 を形成する）、また集合体全体がさらに任意選択で熱処理され（任意選択のブロック 1705）、任意選択で圧密されてもよい。整列した（または整列していない）微小ワイヤの個々の層の堆積は、所望の厚さおよび所望の数の層が得られるまで複数回繰り返されてもよい（任意選択のブロック 1706）。任意選択の熱処理（任意選択のブロック 1707）、任意選択の圧密、および機能性表面コーティングの任意選択の堆積（任意選択のブロック 1708）の後、微小ワイヤの複数層集合体に、任意選択で部分的または完全に別の材料（例えばポリマー、金属、セラミック、ガラス、複合材、機能性粒子等）が浸透され、所望の特性を有する複合材を形成してもよい（任意選択のブロック 1709）（例えば概略的に充填された交差線として示されるパターン 1709-1 を形成する）。そのような複合材は、可撓性であってもよく、向上した機械的もしくは所望の光学的特性、またはその他の魅力的な特徴を有してもよい。そのような複合材中の微小ワイヤの好適な質量および体積分率は、特定の用途、所望の特性、および微小ワイヤの圧密に依存する。これは、典型的には、約 0.0001 vol. %（および約 0.001 wt. %）～約 90 vol. %（および約 90 wt. %）の範囲である。

【0079】

本開示の他の態様は、いくつかの用途において、酸化物（または他のセラミック）微小ワイヤおよび多孔質酸化物（または他の多孔質セラミック）材料の使用を含む。そのような使用は、魅力的な（および時折顕著な）特性を低コストで達成する特有の利益を提供し得る。

【0080】

本開示の一態様は、生体適合性材料における酸化アルミニウム（および他の酸化物、同様に他のセラミック）微小ワイヤ（特に多孔質酸化アルミニウム微小ワイヤを含むがこれに限定されない本明細書に記載のもの）の使用を含む。この場合、そのような微小ワイヤ

10

20

30

40

50

の利用は、化学的、生物学的、物理的、および構造的（機械的）特性を有利に向上させ、（対象となる種の）透過に対する制御を可能にし、密度を制御し、ならびに／または周囲の宿主組織との適合性を向上させることができる。特定の用途に応じて、対象となる機械的特性は、より高い弾性係数、より高い強度、より高い硬度、より高い耐摩耗性、より高い剛性、より高い靱性、または最適な負荷伝達を含み得る。例示的な用途は、いくつか挙げると、これらに限定されないが、（i）創外固定器、骨板、およびスクリュー（エポキシド、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリプロピレン、ポリエチレン、P S、ナイロン、ポリブチルテレフタレート、ポリエーテルエーテルケトン、および他のポリマー、もしくはチタン、様々なチタン合金（例えばチタンアルミニウム、チタンアルミニウムバナジウム、チタンアルミニウムニオブ、チタンモリブデン）、金、生体適合性ステンレス鋼（例えば316L）、コバルトクロムモリブデン合金、もしくは他の生体適合性金属および／または炭素を含むものを含む）；（ii）関節置換（上記のポリマー、金属、および炭素の例を含むものを含む）；（iii）股関節全置換；（iv）骨セメント；（v）歯科用途；（vi）カテーテル；および（vii）義肢用の複合材を含み得る。さらに、説明された酸化アルミニウムナノ微小ワイヤは、生物学、医薬、診断、および治療のための超常磁性ナノ複合材において有利に利用され得る。生体材料複合材における微小ワイヤの好適な体積分率は、約0.05 vol. %～約70 vol. %の範囲であってもよい。

【0081】

いくつかの用途（中でも透明アーマー、スクリーン、風防ガラス、ディスプレイ等）において、光学的に透明なガラスおよびガラスコーティングにおける充填剤としての酸化アルミニウム（ならびに他の酸化物および他の光学的に透明なセラミック）微小ワイヤ（特に本明細書に記載のもの）の使用は、ガラスの光学的特性の調整、ガラス硬度の増大、耐摩耗性、引っかかり抵抗性、破壊靱性、薄型シート状態での製造可能性、および他の重要な特性に関して極めて有利となり得る。微小ワイヤの寸法が小さく（例えば直径約50～100 nm未満）、またガラス内に均一に分布している場合、光学的な不均一性が可視光波長の半分を十分に下回り得るため、ガラスマトリックスが実質的に異なる屈折率を呈する場合であっても、可視光の散乱が回避され得る。しかしながら、光学的な不均一性が約100 nmより大きい場合、微小ワイヤ／ガラス複合材の透明性を最大化するためには、微小ワイヤの屈折率とガラスの屈折率とを一致させることが重要となり得る。これは、ガラスの屈折率を調整することにより、または微小ワイヤの屈折率を調整することにより達成され得る。例えば、微小ワイヤが、閉鎖細孔を有さない100%中実な Al_2O_3 微小ワイヤで構成される場合、微小ワイヤは、典型的には約 $n = 1.75 \sim 1.81$ （可視光に対して）の屈折率を呈する。したがって、この屈折率 n にほぼ（好ましくは4%以内；より好ましくは2%以内；またはさらにより好ましくは1%以内）一致するガラス（セラミック）を選択することが、 Al_2O_3 微小ワイヤ／ガラス複合材の透明性を最大化するために有利となり得る。一致する屈折率を有するそのようなガラスの実例は、これらに限定されないが、様々なフリントガラス、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、以下の酸化物：酸化ホウ素、酸化バリウム、酸化ベリリウム、酸化ビスマス、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化セシウム、酸化ルビジウム、酸化カリウム、酸化アルミニウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化リチウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化ナトリウム、酸化ニオブ、酸化ネオジム、酸化リン、酸化アンチモン、酸化ケイ素、酸化ゲルマニウム、酸化ストロンチウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化タンタル、酸化ハフニウム、酸化タングステン、酸化亜鉛および酸化ジルコニウムの少なくとも2種（好ましくは少なくとも3種；またはさらにより好ましくは少なくとも4種）を含む酸化物の様々な好適な混合物を含み得る。好適な市販のガラスの例は、これらに限定されないが、 $n = 1.7$ のN-BASF64、 $n = 1.72$ のN-LAK8、 $n = 1.72$ のN-SF18、 $n = 1.73$ のN-SF10、 $n = 1.74$ のS-TIH13、 $n = 1.78$ のN-SF11、 $n = 1.78$ のN-SF56、 $n = 1.8$ のN-LASF44、 $n = 1.81$ のN-SF6、 $n = 1.85$ のN-SF57、 $n = 1.85$ のN-LASF9、および他の多くのガラ

10

20

30

40

50

スを含む。別の実施形態において、ガラス（例えばアルミノケイ酸塩型ガラス）の所与の屈折率（例えば1.52）に対して、一致する屈折率（好ましくは4%以内；より好ましくは2%以内；またはさらにより好ましくは1%以内）を達成するために、多孔質 Al_2O_3 微小ワイヤの閉鎖内部空隙率が調整され得る。いくつかの用途において、多孔質 Al_2O_3 微小ワイヤ内の閉鎖細孔容積を増加させることにより、これらの有効屈折率を約 $n = 1.75 \sim 1.81$ から1.3未満まで低減することができる。いくつかの用途において、 Al_2O_3 微小ワイヤ含有複合材中のマトリックス材料として、酸化物ガラスまたは光学的に透明なセラミック材料の代わりに、光学的に透明なポリマー（例えば、特に、ポリカーボネート、トリベックス、クラウンガラス等の高い屈折率を呈するもの）が利用されてもよい。一致する有効屈折率を有する多孔質酸化物粒子（ Al_2O_3 だけではない）もまた、純粋なポリマーより有利な機械的特性および引っかかり抵抗性を呈する光学的に透明なポリマー酸化物複合材中に使用され得る。向上した靱性および引っかかり抵抗性を有する透明材料のいくつかの用途において、ポリマー微小ワイヤ、ガラス微小ワイヤ、およびセラミック微小ワイヤ複合材は、まず微小ワイヤ材料で構成された多孔質足場（様々な形状およびサイズのバルク部分ならびに多孔質シートまたは薄膜の両方を含む）を生成し、次いでこれにマトリックス材料（例えば好適なポリマー、酸化物ガラス、透明セラミック等）が浸透されることにより製造され得る。そのようなワイヤーガラス複合材中の微小ワイヤの好適な質量および体積分率は、典型的には、約0.01 vol. %（および約0.01 wt. %）～約85 vol. %（および約85 wt. %）の範囲である。

10

【0082】

20

そのようなガラス微小ワイヤ複合材の好適な使用の例は、いくつか挙げると、これらに限定されないが、腕時計、様々なサイズのスクリーン／モニター（例えばコンピュータモニター、携帯電話スクリーン、ラップトップのモニター、ウルトラブック、タブレット、電子書籍、テレビスクリーン、クレジットカード端末、様々な他の電子デバイスのモニターまたはデバイスのコンポーネント等）、様々な光学レンズ（眼鏡、カメラ、顕微鏡、分光器および他の研究器具において使用されているものを含む）、センサ、窓ガラス、自動車および輸送における様々な用途（車、飛行機、船舶等のフロントガラス／風防ガラス、バックライト、軽量強化構造部品）、様々な電化製品（オープンドア、レンジ上面等）、ガラス球、ガラス食器（例えば飲用グラス、皿、カップ、ボウル等）、宝飾品、保護装備（透明アーマー、安全スクリーン、ヘルメット、個人用保護装備、（例えばX線、ガンマ線等からの）放射線保護スクリーン）、様々なインテリアデザインおよび家具（鏡、間仕切り、手すり、テーブル、棚、照明等）、様々な強化構造、包装、光ファイバケーブル、ライフサイエンスエンジニアリング、ならびに電気絶縁を含む。

30

【0083】

いくつかの用途において、さもなければ透明な酸化物微小ワイヤ／ガラス複合材、または微小ワイヤ自体に、特定の色素を添加することが有利となり得る。いくつかの用途において、好適な染料または量子ドットが微小ワイヤの表面に付着されてもよく、または細孔（微小ワイヤ内に存在する場合）内に浸透されてもよい。いくつかの用途において、染料（または量子ドット）と周囲環境との間の直接的な接触を防止するために、これらの細孔を封止することが有利となり得る。いくつかの用途において、封止材料は、ガラス（例えば酸化物ガラス等）もしくはセラミックまたはポリマーであってもよい。

40

【0084】

いくつかの用途において、ポリマー複合材（様々なポリマー—セラミック、ポリマー—炭素、ポリマー—金属、ポリマー—セラミック—金属複合材を含む）中の充填剤としての、酸化アルミニウム（ならびに他の酸化物および他のセラミック）微小ワイヤ（特に多孔質酸化アルミニウム微小ワイヤを含むがこれに限定されない本明細書に記載のもの）ならびに酸化アルミニウム（ならびに他の酸化物ベースおよび他のセラミックベース）多孔質膜の使用が、そのようなポリマー含有複合材の様々な特性（例えば機械的、熱的、誘電的等）の向上に有利となり得る。一次元（1D）ワイヤ幾何構造は、優れた機械的特性、可撓性、均一性および微小ワイヤの制御された（例えば高い、中間の、または低い）体積分

50

率を有する高密度複合材の形成に特に有利となり得る。特定の用途に応じて、目的の（室温、高温、または低温での）機械的特性は、いくつか挙げると、これらに限定されないが、より高い弾性係数、より高い強度、より高い硬度、より高い引っかかり抵抗性、より高い耐摩耗性、より高い剛性、より高い靱性、より良好なクリープ抵抗性、より良好な疲労抵抗性、およびより良好なトライボロジー特性を含み得る。同様に、上で議論されたような微小ワイヤの使用は、微小ワイヤ／ポリマー複合材における所望の有効誘電率および屈折率の達成を可能にし得る。そのようなポリマー含有複合材中の微小ワイヤの好適な重量分率は、特定の用途および所望の特性に依存するが、典型的には、約 0.01 wt. %～約 95 wt. % の範囲である。

【0085】

いくつかの用途において、さもなければ透明な酸化物微小ワイヤ／ポリマー複合材に、特定の色素を添加することが有利となり得る。いくつかの用途において、好適な染料または量子ドットが微小ワイヤの表面に付着されてもよく、または細孔（微小ワイヤ内に存在する場合）内に浸透されてもよい。いくつかの用途において、染料（または量子ドット）と周囲環境との間の直接的な接触を防止するために、これらの細孔を封止することが有利となり得る。いくつかの用途において、封止材料は、ガラス（例えば酸化物ガラス等）もしくはセラミックまたはポリマーであってもよい。

【0086】

広範な天然、半合成および合成ポリマーが、酸化アルミニウム微小ワイヤならびに他のセラミックおよび金属ワイヤ（特に本明細書に記載のもの）の使用から利益を得ることができる。構造的には、これらのポリマーはまた、直鎖状ポリマー、分岐鎖ポリマー、および架橋ポリマーに分類され得る。これらのポリマーはまた、様々な熱可塑性物質、熱硬化性物質（または樹脂）、エラストマー（またはゴム）、および繊維（または天然ポリマー）に分類され得る。好適な熱可塑性物質の選択される例は、これらに限定されないが、中でも、ポリエチレン（PE）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリプロピレン（PP）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリカーボネート（PC）、様々なポリアミド（例えばナイロン）、様々なポリエステル（例えば脂肪族ポリエステル）、アクリル（ポリ（メチルメタクリレート）、PMMA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリベンズイミダゾール（PBI）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリブタジエン、ポリスチレン（PS）、ポリオキシメチレン（POM）、および上記ポリマーのコポリマーを含む。好適な熱硬化性ポリマーの選択される例は、いくつか挙げると、これらに限定されないが、様々なアルキドまたはポリエステルガラス繊維ポリマーおよびポリエステル樹脂、様々なアミノ（尿素、メラミン）ポリマー（尿素－ホルムアルデヒド、フェノールホルムアルデヒド、メラミンホルムアルデヒド等を含む）、様々なエポキシ樹脂（エステル化および他の改質後のもの、例えばビニルエステルを含む）、様々なフェノール樹脂（ベークライトまたはフェノールホルムアルデヒド（PF））、様々なポリイミド、様々なシリコン、様々なポリウレタン、ポリイソシアヌレート（PIR）、様々なゴム／エラストマー（加硫ゴム、ネオプレン、ニトリル、スチレンブタジエン等）、様々なヘテロ環式化合物（例えばポリヘキサヒドロトリアジン）、ならびにシアネートエステルを含む。他の好適なポリマーの他の具体例は、いくつか挙げると、これらに限定されないが、様々な（パラ）アラミド繊維、ポリ（ビニルアルコール）（PVA）、様々なタンパク質およびポリペプチド（酵素を含む）、キチン（ポリ（N－アセチルグルコサミン））、生糸（クモの糸を含む）、ならびに様々なポリサッカリド（デンプン、セルロースおよびカルボキシメチルセルロース、アルギン酸およびアルギン酸の塩を含む）を含む。

【0087】

酸化アルミニウム微小ワイヤ（特に多孔質酸化アルミニウム微小ワイヤを含むがこれに限定されない本明細書に記載のもの）および他のセラミック微小ワイヤならびに金属微小ワイヤを含む複合材の合成のための好適な方法は、中でも、これらに限定されないが、様

10

20

30

40

50

々な溶液混合技術、溶液ブレンド、溶融ブレンド、その場重合、固相せん断微細化、および真空（例えば樹脂）注入を含み得る。溶液ブレンドは、好適な溶媒中への微小ワイヤの分散、好適なポリマーとの混合（室温または高温での）、およびフィルムもしくはバルク試料の沈殿もしくはキャストによる、または他の好適な方法による複合材の回収を含む。ウェットアニール法（wet annealing）は、溶液ブレンドの変形型とみなすことができ、微小ワイヤ／ポリマー懸濁液を基板上で部分的に乾燥させ、次いでガラス転移温度を超えるまで急速に温度を上昇させて乾燥プロセスを完了させることを含む。溶融ブレンドは、高温および高せん断力を使用して、微小ワイヤをポリマーマトリックス中に分散させる。高濃度の微小ワイヤでは、複合材の粘度が比較的高くなり得、これが考慮されるべきである（いくつかのブレンド法においては、高過ぎる粘度は均一混合の効率を低減し得る）。その場重合は、微小ワイヤをモノマー中に分散させ、続いてモノマーを重合させることを含む。微小ワイヤの官能化は、モノマー中（また同様に、溶液混合の場合は溶媒中、および溶融ブレンドの場合はポリマー中）へのナノチューブの分散の改善を補助し得ることが留意されたい。微小ワイヤ（特にそれらが官能化されている場合）とポリマーマトリックスとの間に強固な共有結合が形成され得る（例えば様々な縮合反応を使用することにより）。例えば、微小（任意選択で官能化）ワイヤの樹脂中への分散に続く硬化剤による樹脂の硬化を含むその場重合法を使用して生成されたエポキシナノ複合材は、微小酸化物ワイヤの質量分率が小さくても（例えば10wt.%未満）、大幅に向上した引張弾性率および他の特性を有する複合材の形成を可能にし得る。いくつかの用途において、まず反応性物質が多孔質微小ワイヤの細孔内に浸透されてから、その後重合されてもよい。いくつかの用途において、低減した温度を利用して、処理が固体状態で効果的に進行する際のレベルまで懸濁液の粘度を増加させることができる。微小ワイヤをポリマーと混合するために、固体状態メカノケミカル微細化／混合プロセスが使用されてもよい。微細化法は、単独で使用されてもよく、またはそれに続いて溶融混合が行われてもよい。これは、微小ワイヤの表面上のポリマーのグラフトを誘引し得、これが微小ワイヤ／ポリマー複合材の分散の改善、界面接着の改善、引張弾性率の改善、硬度の改善、および機械的特性における他のプラスの改善をもたらし得る。別の好適な方法において、微小ワイヤは、まず乾燥多孔質膜または多孔質固体物体として加工され、好適な型内に置かれてもよい。次いで、負圧（例えば真空）を印加することにより、多孔質膜／物体を含む型内にポリマー（樹脂）が浸透（注入または吸入）される。余分な樹脂は、負圧（例えば真空）を印加することにより物体から除去され得る。

【0088】

複合材溶融物が紡糸口金穴を通して押し出され得、押し出されたロッドが空冷されて、巻き取りスプールにより張力下で引き出されて整列した複合材繊維を生成する溶融繊維紡糸により、微小ワイヤ／ポリマー複合材繊維が生成され得る。電界紡糸は、静電気力を使用して複合材（ナノ）繊維を生成するためのさらに別の方法である。

【0089】

そのような微小ワイヤ／ポリマー複合材の好適な使用の例は、いくつか例を挙げると、これらに限定されないが、楽器の構成要素または楽器全体（例えばバイオリンの弓、ギターピックガード、ドラムシェル、バグパイプチャンター、チェロ、ビオラ、バイオリン、アコースティックギター、エレキギター、ギターピック、ウクレレ等）、バッグおよびケース（例えばラップトップケース、バックパック、ハンドバッグ等）、様々な電子デバイスのケース、フレームおよび構成要素（例えばラップトップ、ウルトラブック、タブレット、サーバ、プリンタ、スキャナ、電子書籍、モニター、テレビ、クレジットカード端末、カメラ、顕微鏡、分光器および他の研究器具、様々な他の電子デバイスのモニターまたはデバイスのコンポーネント等）、オーディオ構成要素（例えばターンテーブル、スピーカー等）、スポーツ用品およびスポーツ用品構成要素（例えば自転車、カイトシステム等の構成要素）、様々な銃器用途（例えばある特定の金属、木材およびガラス繊維構成要素等を交換するため）、自動車、宇宙・航空機、船舶、および他の輸送デバイスの構成要素（例えば車、バス、飛行機、船舶およびボート、宇宙船、ドローンの構成要素、ローター

10

20

30

40

50

ブレードおよびプロペラ等を含む)、様々な脚、ロッド、およびボール(例えば三脚の脚、テントのポール、釣竿、ビリヤードキュー、杖、高所用のポール、例えば窓掃除器具および給水ポールにより使用されるもの、歯根管治療歯の修復に使用される支柱等)、多くの他の軽量および耐久性消費財または軍用品(例えばナイフおよび器具の柄、様々な玩具、様々なデバイス用のケース、テント等)、衣服および衣服の構成要素(ジャケット、コート、シャツ、ズボンおよびタイツ、帽子、手袋、マスク、ストッキング、ボタン等)、靴および靴の構成要素(ブーツ、シューズ、サンダル、スリッパ、ワイド型、ナロー型等)、腕時計および他のウェアラブルデバイスのケース、家具、老眼鏡のフレーム、様々な電化製品(オーブン、ストーブ、ブレンダー、グラインダー、電気掃除機、冷蔵庫、乾燥機、洗濯機等)の構成要素、食器、宝飾品、様々な保護装備の構成要素(安全スクリーン、ヘルメット、個人用保護装備等)、家具およびデザイン構成要素(椅子、鏡、間仕切り、手すり、テーブル、棚、照明)、電気絶縁材料、断熱材料、耐火材料、タイヤ、ならびに金属または木材またはセラミック部品への様々な保護(例えば腐食または化学攻撃に対する)コーティングを含む。

10

【0090】

いくつかの用途において、炭素微小ワイヤ(炭素(ナノ)繊維またはカーボンナノチューブ)または炭素小板(グラフェン、膨張グラファイト等)と組み合わせた酸化アルミニウム(ならびに他の酸化物ならびに他のセラミックおよび金属)微小ワイヤ(特に本明細書に記載のもの)の使用は、様々な複合材(例えばセラミック複合材、ガラス複合材、金属複合材、ポリマー複合材、炭素複合材等)において、酸化アルミニウム(または他のセラミックもしくは金属)微小ワイヤ(または炭素微小ワイヤ/小板/チューブ)単独の使用よりもさらに多くの利点を提供し得る。実用性は、特定の用途および化学的性質に依存し得る。例えば、いくつかの場合において、炭素は、複合材に必要な電気伝導性を提供し得るが、均一に分散させることが困難となり得る。酸化アルミニウム(または他のセラミック微小ワイヤ)の添加はそのような分散を補助し、複合材の強度をさらに向上させることができる。他の場合(用途)において、酸化物微小ワイヤおよび炭素の組合せは、例えば、熱安定性を向上させ(炭素のみの使用と比較して)、触媒活性を向上させ(炭素のみまたは酸化物のみの場合と比較して)、靱性係数を向上させることができる。さらに別の場合において、最小体積分率の微小ワイヤで複合材内の機械的性能および電気接続性の向上を提供することが望ましくなり得るが、導電性炭素は、不要にもある特定の副反応を誘引し得る(例えばバッテリー電極の場合のように)。酸化アルミニウム(または他の好適なセラミック)微小ワイヤを炭素微小ワイヤ(またはカーボンナノチューブ、グラフェン等)と組み合わせることは、炭素により誘引される副反応を最小限にしながら、所望の機械的特性の向上および十分な導電性を複合材に提供することができる。

20

30

【0091】

いくつかの用途において、酸化アルミニウム(ならびに他の酸化物ならびに他のセラミックおよび金属)微小ワイヤならびに他の多孔質材料(特に多孔質酸化アルミニウム微小ワイヤならびにセラミックまたは金属で構成された他の多孔質膜および粒子を含むがこれらに限定されない本明細書に記載のもの)の、様々な種類の太陽電池(例えばペロブスカイト太陽電池、有機太陽電池、硫化スズ太陽電池等)および発光ダイオード(例えば有機LED、ペロブスカイトLED、GaNベースのものを含む様々な多孔質LED等)における使用は、これらの性能特性および長期安定性の改善に関して有利となり得る。いくつかの用途において、有機金属化合物の、触媒が含まれない形成は、有機太陽電池および有機発光ダイオードにおける用途に極めて有利となり得る。

40

【0092】

本開示のいくつかの用途において、多孔質酸化物(例えば酸化アルミニウム)膜(または多孔質セラミック膜、またはいくつかの場合においては多孔質金属膜)、特に本明細書に記載の方法に従って生成されたもの(結合した微小多孔質(および高密度で本質的に細孔を含まない)ワイヤを含むものを含む)の分離膜としての使用が有利となり得る。そのような膜は、優れた機械的特性(高強度、高靱性、高弾性率、優れたクリープおよび疲労

50

抵抗性)、優れた熱安定性、高透過性、優れた化学安定性、高耐久性、軽量性、低コスト、高均一性、広範な液体材料による良好な湿潤性、良好な可撓性、ならびに多くの他の魅力的な属性を提供し得る。従来の酸化アルミニウム膜は、アルミニウムの陽極酸化により生成される。この方法には長い合成手順および極めて高いコストという問題があり、一方生成された膜は典型的には極めて脆性であり、取扱いが困難で、曲げると亀裂を形成する。さらに、そのような膜内の細孔は、典型的にはまっすぐ(シースルー)であり、これはいくつかの用途においては望ましくない可能性がある。さらに、そのような従来の膜は、薄く大量生成することが困難である(最小厚さは典型的には少なくとも50ミクロンである)。対照的に、本明細書において開示された膜の好適な厚さは、独立した膜の場合約1ミクロン~約20mm、別の(例えば多孔質)基板上に堆積される膜の場合約100nm~約5mmの範囲であってもよい。いくつかの用途において、そのような膜は、0.1~90wt.%のポリマー、0.1~80wt.%の金属、または0.1~80wt.%の炭素をさらに含むことが有利となり得る(例えば、いくつか挙げると、機械的特性の向上、分離特性の向上、または他の機能性、例えば抗菌、触媒等のため)。特定の用途および膜組成に応じて、開示された膜における好適な空隙率は、約0.001vol.%~約99vol.%までの範囲であってもよい。これらの分離膜は、他の種の中でも、様々な粒子を分離する(例えば液体またはガス懸濁状態で;これらに限定されないが、様々なソフトマター(生物関連を含む)粒子、様々なセラミック粒子、様々な炭素粒子、様々な複合材粒子、粉塵等を含み、これらのサイズは、mm未満からミクロンスケール、およびナノ粒子に至る全ての範囲であってもよい)、様々な液体およびガスを分離する(特に金属またはポリマーをさらに含む場合)様々な濾過用途に利用され得る。これらの膜はまた、電気絶縁を必要とする様々な用途において(例えば、エネルギー貯蔵および環境発電デバイス、センサ等を含む、様々な電気化学的および電気デバイスにおいて)利用され得る。これらの膜はまた、細菌および細菌胞子の死滅が重要である用途を含む、空気および水濾過を必要とする用途においても利用され得る。これらの用途のために、抗菌(または抗真菌)粒子またはコーティングを多孔質膜の内側(および/または外側)表面上に堆積させることが有利となり得る。中でも、銅、その様々な合金(例えば黄銅、青銅、白銅、銅-ニッケル-亜鉛等)およびその様々な錯体(ClまたはBr等のハロゲン原子を含むものを含む)、銀および銀合金および様々な銀錯体、NiおよびAuの様々な抗真菌錯体、様々なオルガノシラン、様々な第四級アンモニウム化合物(膜表面または膜表面上のポリマー層に共有結合したものを含む)、ならびに抗真菌ペプチドが、そのような抗菌または抗真菌粒子およびコーティングにおける使用に好適な材料の実例である。膜表面上の酸化チタンコーティングもまた、有機物質の触媒分解に使用され得る。同様に、(単に表面層または表面粒子としてではなく)主要膜構成成分として銅、その様々な合金(例えば黄銅、青銅、白銅、銅-ニッケル-亜鉛等)およびその様々な錯体(ClまたはBr等のハロゲン原子を含むものを含む)、銀および銀合金および様々な銀錯体、NiおよびAuの様々な抗真菌錯体、酸化チタンならびに他の好適な化合物を含む多孔質膜の形成および利用が有利となり得る。

【0093】

多孔質酸化物(例えば酸化アルミニウム)および他の好適な電氣的に孤立したセラミック膜、特に本明細書における方法に従って生成されたもの(結合した微小多孔質(および高密度で本質的に細孔を含まない)ワイヤを含むものを含む)の、電気化学的エネルギー貯蔵用途(例えば燃料電池、バッテリー、スーパーキャパシタ、ハイブリッドデバイス等)における分離膜としての使用は、これらの用途のますます増加する重要性を鑑みて特に有利となり得るため、これをより詳細に説明する。そのような膜の好適な厚さは、約0.1ミクロン~約200ミクロン(典型的には、より望ましくは、約0.5ミクロン~約100ミクロン)の範囲であってもよい。通常、酸化アルミニウム粒子と比較した微小酸化アルミニウムワイヤの使用の利点は、可撓性、強度、極めて高い空隙率(例えば70%超、これは高透過性に重要となり得る)を達成する能力、微小サイズの細孔(これは潜在的Li樹枝状結晶貫通を防止するために重要となり得る)を達成する能力、および薄膜を調

10

20

30

40

50

製する能力を含む。高密度微小ワイヤと比較した多孔質微小ワイヤの使用の利点は、同じワイヤ充填密度に対するより高い空隙率（ひいてはより高い透過）を含む。さらに、多孔質微小ワイヤは、そのより高い表面粗度およびより低い密度に起因して通常のワイヤと比較してより低密度に充填し得、これによりセパレータ透過がさらに増加する。（例えば個々のワイヤのキャストに対する）説明されたプロセスの利点は、個々のワイヤの間の結合を含み、これは、セパレータの可撓性を維持しながら、（セパレータが極めて薄い場合であっても）セパレータの堅牢性および破壊耐性の維持を補助する。いくつかの用途において、そのような膜は、（例えば機械的特性を向上させるために）0.1～10wt.%のポリマーまたは0.01～10wt.%の別のセラミックをさらに含むことが有利となり得る。特定の用途および膜組成に応じて、開示された膜における好適な空隙率は、約5vol.%～約99.9vol.%まで（より一般的には約30vol.%～約95vol.%まで）の範囲であってもよく、典型的には、より厚い分離膜またはより速いイオン輸送を必要とする用途のためには、より高い空隙率が望ましくなり得る。エネルギー貯蔵用途におけるそのような膜には、デバイスにおいて使用される場合、液体または固体電解質が浸透されてもよい。優れた強度、穿刺抵抗性、顕著な熱安定性、低い熱膨張係数、比較的高い誘電率、低コスト、薄型形態での拡張可能な製造可能性（0.1ミクロンまで）、広範な材料に対する良好な湿潤特性、低電位（例えば酸化アルミニウムの場合 Li/Li^+ に対して0Vまでの低さ）における還元に対する安定性および高電位（例えば Li/Li^+ に対して10Vまでの高さ）における酸化に対する安定性、樹枝状結晶成長に対する抵抗性、ならびに開示された膜の他のプラスの属性によって、膜は、いくつか挙げると、これらに限定されないが、様々な金属イオン（例えば Li イオン、 Na イオン、 Mg イオン等）をベースとしたエネルギー貯蔵デバイス（例えば、 Li および Li イオンバッテリー、 Na および Na イオンバッテリー、 Mg および Mg イオンバッテリーを含むバッテリー、電気化学コンデンサ、ハイブリッドデバイス等）を含む、広範なエネルギー貯蔵用途において特に魅力的となる。

【0094】

Li イオンバッテリー用の従来のポリマーセパレータには、制限された機械的強度および低い熱安定性の問題があり、これは熱暴走およびセルの爆発をもたらす可能性がある。可撓性、強力、および熱安定性セラミックセパレータの形成は、ポリマーセパレータの重大な制限を克服し得る。

【0095】

図18A～18E、19、および20は、まず微小 Al エトキシドワイヤが図13に例示されたプロセスに従って生成される、図15に例示されたプロセスに従って生成された、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ナノワイヤで構成される可撓性の結合剤不織布セパレータの製作および特性決定の例示的態様を示す。

【0096】

図18Aは、一般的に使用される市販のオレフィン（ポリプロピレン、PP）セパレータ（上）、より一般的でないセルロース繊維（CF）セパレータ（中央の行）、および本明細書に記載の技術に従って生成された不織 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ナノワイヤセパレータ（下の行）に対する単純な湿潤試験の結果を比較したものである。この実験において、5 μL の一般的に使用される市販の電解質（カーボネート中の LiPF_6 の1M溶液）をセパレータ上に滴下し、湿潤面積を時間の関数として測定した。より高い極性（強い表面双極子の存在）に起因して、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ セパレータの湿潤速度は、最終湿潤面積および湿潤スピードの両方により決定されるように、著しくより高い。さらに、生成直後の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ナノワイヤ不織膜材料は無指向性であるため、湿潤の均一性は増加する。図18Bは、室温から開始して800℃まで上昇させ、セパレータ試料を各温度で2分間、炉内に入れて実施した熱安定性試験の結果を示す。結果は、800℃超の動作温度（電池が故障した場合に到達し得る）において可撓性多孔質セラミックセパレータを有する明確な利点を有効に実証している。対照的に、最も一般的に使用されるオレフィンセパレータは、典型的には約120℃で溶融し始め、約300℃で酸化する。最後に、セラミック繊維の強度

は、オレフィンの強度を大幅に超えることが知られており、これによって、セラミック繊維の機械的特性を犠牲にすることなく、リチウムイオンバッテリーにおけるより薄いセパレータの形成が可能になる。これは一方で、電池エネルギー密度を増加させる。例えば、 $25\text{ }\mu\text{m}$ から $5\text{ }\mu\text{m}$ へのセパレータ厚の低減は、電池エネルギー密度の $13\sim15\%$ の増加をもたらし、これは典型的には、エネルギー当たりのコストに基づいて、電池コストの同様の低減へとつながる。図18C、18D、および19は、グラファイトアノード、リン酸鉄リチウム(LFP)カソード、および3つ全ての種類のセパレータを有する全電池の電気化学的性能を示す。3つ全ての種類のセパレータを有する電池は、低い($0.1\text{C}\sim0.5\text{C}$)電流密度において同等の性能を呈したが、 Al_2O_3 ナノワイヤセパレータを有する電池は、高い($1\text{C}\sim5\text{C}$)放電率で大幅により高い容量の保持を示している。4. 2V への電池充電中に検出可能な酸化が見られないことは、 Al_2O_3 ナノワイヤセパレータの必要な化学的適合性を示している。著しくより小さい 2C 充電-放電ヒステリシスが Al_2O_3 ナノワイヤセパレータを有する電池において観察され得るが、これは様々な用途に有利となり得る。ヒステリシスのそのような差は、 Al_2O_3 ナノワイヤセパレータにより提供されるより良好な輸送特性およびより低い電池分極を示唆している。図18Eは、ステンレス鋼作用電極および対電極を有する対称コイン電池を使用したこれらの3つのセパレータの独立した電気化学的インピーダンス分光法(EIS)試験の結果を示す。結果は、 Al_2O_3 ナノワイヤセパレータの一貫してより高い導電性を示し、したがってバッテリー用途におけるこれらの追加的な利点を実証した。

10

【0097】

20

図20は、図18Aからの3つのセパレータの電解質湿潤面積の変化の数値解析の結果を示す。セラミック(例えば Al_2O_3)セパレータのより速い湿潤は、低減された電池分極およびより速い充電または放電速度性能から利益を得る用途において有利となり得る。

【0098】

全体的に、極薄(例えば $5\sim10\text{ }\mu\text{m}$ 未満)および極めて多孔質(例えば 75% 超の空隙率)の酸化アルミニウム(ならびに他の好適な酸化物および好適なセラミック)膜の使用によって、LiおよびLiイオンバッテリー、ならびに他のバッテリーの速度能力およびエネルギー密度を顕著に増加させながら、必要なレベルの安全性を増加または維持することができる。通常(例えばほぼ球状)の粒子ベースのセラミック構造は、機械的ネットワークを生成するために実質的により密な充填を必要とし、また典型的にはあまり可撓性ではないため、機械的完全性および可撓性と組み合わせられた高い速度能力に有益なこのレベルの空隙率は、微小ワイヤ様構造を使用することによってのみ達成可能である。Liイオンバッテリーセパレータにおける典型的なポリマーの使用からの脱却により、より薄い(例えば約 $5\text{ }\mu\text{m}$ までの)セラミックセパレータ(例えば本明細書に記載のもの)は、セラミックコーティングを有するより厚い(例えば $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚)ポリマーセパレータよりも高い強度および破壊靱性を実証する一方で、アノード/セパレータ/カソードスタックの厚さを約 10% 低減し、それによりLiイオンバッテリーのエネルギー密度を 10% 増加させ、これは大きな利益である。また、電池エネルギー密度の増加は、バッテリーパックのシステムコスト($\$/\text{kWh}$)を低減し、例えば同じ容量に対して 10% 少ない電池がパッケージ化および検査され得る。高電位におけるその高い安定性に起因して、そのような膜は、LiおよびLiイオンバッテリーセルにおける高電圧カソード(例えばLi/Li⁺に対して約 $3.9\sim5.6\text{V}$ の平均リチウム化電位を有するカソード)と組み合わせて使用され得る。独立した多孔質酸化アルミニウム膜の使用に加えて、(例えば酸化アルミニウムまたは多孔質酸化アルミニウムで作製された)微小ワイヤは、キャストもしくはスプレー堆積、または電場支援堆積もしくはディップコーティング、または別の好適な方法により、電極の少なくとも1つの上に直接堆積されてもよいことに留意されたい。そのような堆積されたワイヤは、アノードおよびカソードを直接的な電気接触から分離する統合された(薄型および可撓性)膜として機能しながら、イオン輸送へのわずかな抵抗性を提供し、比較的小さいスペースを占有し得る。

30

40

50

【0099】

Al₂O₃膜に加えて、他のセラミック膜（多孔質微小ワイヤを含む微小ワイヤから生成されたもの、またはこれを含むものを含む）が、Liイオンおよび他のバッテリーにおけるセパレータとして利用され得る。これらは、MgO、ZrO₂、およびその他多くの物質を含む。重要なパラメータは、機械的特性、電解質中のセラミック膜の安定性、および（陽極または陰極と直接接触する場合に）電気化学的副反応（例えば電極と接触した場合の顕著なリチウム化または溶解）がないことである。

【0100】

いくつかの用途において、電極とのわずかな副反応をさらに低減するために、セラミック（Al₂O₃、MgO、ZrO₂、WO₂、W₂O₃等）分離膜の片側または両側に多孔質ポリマー層を堆積させることが有利となり得る。例えば、そのような膜がLiもしくはLiイオン（またはNaもしくはNaイオンまたは他の金属もしくは金属イオン）バッテリーにおいて使用される場合、そのような多孔質ポリマー層（例えば多孔質エチレン、多孔質プロピレン、多孔質アラミド、多孔質セルロース等）を膜のアノード側に堆積させることにより、アノードとセラミックセパレータとの間の望ましくない副反応（例えばリチウム化、還元等）が防止され得る。同様に、膜のカソード側へのそのような多孔質ポリマー層の形成は、潜在的な望ましくない酸化反応を低減し得る。そのような多孔質ポリマー層の好適な厚さは、約10nm〜約10ミクロンの範囲であってもよい。LiおよびLiイオン（または他の金属もしくは金属イオンバッテリー）のいくつかの用途において、セラミックワイヤとの直接的なLiの接触（例えばLi樹枝状結晶形成の場合）を防止するために、薄く（例えば約1nm〜約200nm）、ほぼ非孔質（高密度）のポリマー層を膜の内側表面上（例えば個々のまたは結合したワイヤの周囲）に堆積させることが有利となり得る。さらに、そのようなポリマー層がLiと接触した状態で安定であり、ポリマー/Li界面において高い界面エネルギーを呈することが好ましくなり得る。この場合、Li樹枝状結晶の形成は、系のエネルギーの実質的な増加をもたらし、この成長が大幅に低減または排除され得る。対照的に、Liと多くのセラミック材料との直接的な接触は、低エネルギー界面の形成をもたらし得、これはLi樹枝状結晶の表面エネルギーを低減し、したがって不要にもその伝播に有利となる。

【0101】

いくつかの用途において、セラミック（Al₂O₃、MgO、ZrO₂、WO₂、W₂O₃等）膜の片側または両側の多孔質ポリマー層が熱応答性であり（または熱応答層を含み）、ある特定の温度を超えると細孔を閉鎖することが有利となり得る。ある特定の温度（例えば典型的な用途に対しては約70℃〜約150℃の範囲内で選択され；いくつかの用途に対しては100℃を超える）を超えると膜が電流を遮断するため、これは電池の追加的な安全機能を提供し得る。いくつかの設計において、熱応答層は、臨界温度（例えば典型的な用途に対しては約70℃から約150℃の範囲内で選択される）を超えると溶融してLiイオン伝導を遮断する熱可塑性物質を含んでもよい。

【0102】

いくつかの用途において、中間サイズ（約10mAh〜約200mAh）、大型（約200mAh〜約10,000mAh）、または特大（約10,000mAh超）セルの金属アノードベースバッテリーセルにおける、酸化物（例えば酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等）または他の好適なセラミック微小ワイヤ（多孔質微小ワイヤを含むがこれに限定されない）膜の（特に上で議論されたポリマーコーティングと組み合わせた）使用が特に有利となり得る。好適な金属アノードベースバッテリーセルの例は、いくつか挙げると、これらに限定されないが、Liアノードを有するセル（例えばLi金属バッテリーの場合のように）、Mgアノード（例えばMg金属バッテリーの場合のように）、Naアノード（例えばLi金属バッテリーの場合のように）、Znアノード（ZnまたはZn合金アノードおよび微小ワイヤ膜の溶解または還元を誘引しない電解質を含む多くのバッテリー化学）、ならびにKアノード（例えばK金属バッテリーの場合のように）を含む。充電式金属アノードバッテリーは、この膜技術から特に利益を得ることが

できる。そのような充電式バッテリーセルにおける金属アノードは、典型的には、放電中の金属除去（イオンとしての電解質への溶解）および充電中の再めっきを受ける。このプロセスは、典型的には、内部短絡を誘引し得る樹枝状結晶の形成をもたらす、これがバッテリーの故障をもたらす（またいくつかの例においては、特にLiバッテリー化学において知られている発火等の様々な安全リスクをもたらす）。固体電解質または固体セラミック保護層による表面層保護の使用は、多くの場合高価であり、必ずしも実現可能なわけではなく、必ずしもセルを樹枝状結晶貫通から保護するわけではない（特に、輸送中に使用される場合等、バッテリーが衝撃を受ける、または様々な応力に曝露される可能性のある状況において）。バッテリー研究においては、科学者が、（典型的には10mAh未満の容量を有する極小コイン電池において）その電極材料またはセパレータの性能を評価するために、金属アノードを有するいわゆる半電池（例えばLi半電池）を利用することが一般的であるが、市販の電池における（特に水性および有機液体電解質を有する充電式電池における）金属アノードの使用は、そのより高いコストならびに信頼性および安全性の問題（より大きいサイズの電池は、特に可燃性の有機電解質が利用されている場合、樹枝状結晶により誘引される熱暴走および急速な分解中により大きなエネルギーを放出する）から稀である。膜材料の比較的高い弾性係数、高い空隙率、ならびに（潜在的に重要なことに）微小な（例えば、平均して2ミクロン未満、より好ましくは0.25ミクロン未満）および入り組んだ細孔を有する、本明細書に記載のような微小ワイヤ膜（例えば、いくつかの例を挙げると、多孔質酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、または酸化ジルコニウム膜）の使用は、樹枝状結晶成長を大幅に抑制または排除しながら、比較的急速な金属（例えばLi、Mg、Zn等）堆積（めっき）を、ひいては高い電力密度を提供し得る。この現象は未だに詳細には理解されていないが、これは、特に個々のワイヤが好適なポリマー層（例えば金属アノードと直接接触した状態で安定であり、高い弾性係数を呈し、そのような接触状態で高い界面エネルギーを呈するポリマー）でコーティングされている場合に、樹枝状結晶形成に対する高いエネルギー障壁をもたらす、関連した樹枝状結晶の表面積（ひいては表面エネルギー）の増加に関連し得る。金属樹枝状結晶は、多くのポリマー膜を貫通し得るが（ポリマー分離膜を有するセル内での金属樹枝状結晶成長中に）、金属樹枝状結晶は、ポリマー層でコーティングされているとしても、典型的には、個々の微小酸化物ワイヤ（例えば微小酸化アルミニウムワイヤ）を貫通するには柔らかすぎる。したがって、金属樹枝状結晶形成には、樹枝状結晶が、微小ワイヤの周りに（膜内の微小ワイヤ間に形成された微小な入り組んだ細孔内で）成長することが必要となり得、これは樹枝状結晶比表面積を大幅に増加させる。膜壁の微小な特徴、この粗度、この誘電特性、またはこの表面特性もまた、樹枝状結晶成長の抑制の原因となり得る。

【0103】

いくつかの用途において、いわゆる「変換」型（いわゆる「化学転換」型を含む）電極材料を含むバッテリーセルにおける（特に中間サイズ約10mAh～約200mAh）、大型（約200mAh～約10,000mAh）または特大（約10,000mAh超）セルにおける）、酸化物（例えば酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等）および他の好適なセラミック微小ワイヤ（多孔質微小ワイヤを含むがこれに限定されない）膜の使用が特に有利となり得る。いわゆる「インターカレーション」電極とは対照的に、変換材料は、イオン（例えばLiイオンおよびLi金属バッテリーの場合Liイオン）の挿入および抽出中に、新たな化学結合を破壊および形成する。Li化学において、以下の2種類の変換反応が区別され得る。

A型（真の変換）： $M'X_z + yLi \rightleftharpoons M + zLi_{(y/z)}X$ （式1）

B型（化学転換）： $yLi + X' \rightleftharpoons Li_yX$ （式2）

（式中、 M' = カチオンであり、 M = 還元されたカチオン材料であり、 X' = アニオンである）。

【0104】

A型カソードでは、 M' は、典型的には遷移金属イオン、例えば Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Bi^{2+} 、 Ag^+ 、 Mn^{3+} 等であり、一方 X' は、典

10

20

30

40

50

型的にはハロゲンイオン（例えば F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、および I^- ）またはカルコゲニドイオン（例えば S^{2-} 、 Se^{2-} 等）である。 X' はまた、 O^{2-} であってもよい。「変換」型活性電極材料の好適な例は、これらに限定されないが、様々な金属ハロゲン化物およびオキシハロゲン化物、様々なカルコゲニド（これらに限定されないが、 Li_2S および S を含む）、様々な金属酸化物、様々な金属水酸化物およびオキシ水酸化物、これらの混合物ならびに合金等を含む。充電式電池の動作中、変換型電極は、典型的には電解質とのいくつかの望ましくない相互作用を呈する。例えば、液体電解質は、そのような電極材料の溶解またはエッチングを誘引し得る（リチウム-硫黄電池におけるリチウムポリスルフィドの溶解が特に周知である；変換型電極の金属成分の溶解は別の例である）。電極内（例えばカソード内）の活性材料の喪失に加えて、溶解種の成分は、対向電極に（例えばアノードに）移動し、この表面に望ましくない損傷（例えばアノード固体電解質相間への損傷）を誘引し、またはアノードへのイオン経路を少なくとも部分的に遮断し、抵抗の望ましくない増加および電池の容量の低減をもたらし得る。上述の微小ワイヤ膜の使用は、この表面上に溶解種を吸着することにより、またはこの表面上に有害な電解質成分（例えばフッ素およびフッ素含有イオン、様々なハロゲンおよびハロゲン含有イオン、 H_2O 等）を吸着することにより、または他の機構により、そのような悪影響を軽減することができる。微小ワイヤの微小直径から生じる高い比表面積は、その好影響を最大化するために有利となり得る。

10

【0105】

いくつかの用途において、いわゆる「合金化」活性材料（例えば Si 、 Sn 、 P 、 Al 、 Ge 、 Sb 、 Bi 等）を含む金属および金属イオン（例えば Li および Li イオン）バッテリーセルにおける、酸化物（例えば酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等）および他の好適なセラミック微小ワイヤ（多孔質微小ワイヤを含むがこれに限定されない）膜の使用が有利となり得る。本発明者らは、液体有機電解質中の微量の水、水素ハロゲン化物（例えば HF ）酸、フッ素イオン、および他のハロゲン化物含有イオンの存在が、電池動作中にそのような材料の表面への望ましくない損傷（特に Si 、 Sn 、および Ge に対する強い損傷）を誘引し得ることを発見した。上述の微小ワイヤ膜の使用は、膜の表面上に有害な電解質成分（例えばフッ素およびフッ素含有イオン、様々なハロゲンおよびハロゲン含有イオン、 H_2O 等）を吸着することにより、または他の機構により、そのような悪影響を軽減することができる。微小ワイヤの微小直径から生じる高い比表面積は、これの好影響を最大化するために有利となり得る。さらに、サイクル中に「合金化」または「変換」活性材料における体積変化から生じる応力および追加的な熱は、ポリマーセパレータにおける損傷を誘引し得る。したがって従来のポリマーセパレータの代わりにより堅牢なセラミックセパレータを使用することは、電池安定性および性能に

20

30

【0106】

いくつかの用途において、高電圧カソード材料（例えば、 Li/Li^+ に対して約 $3.8V$ ～約 $5.8V$ の範囲内の平均 Li 抽出電位を有する材料、または Li/Li^+ に対して約 $4.4V$ ～約 $6.2V$ の最大帯電電位を有するカソード材料）を含む金属および金属イオン（例えば Li および Li イオン）バッテリーセルにおける、酸化物（例えば酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化タングステン、酸化 tantalum 等）および他の好適なセラミック微小ワイヤ（多孔質微小ワイヤを含むがこれに限定されない）膜の使用。高い電位（典型的には Li/Li^+ に対して約 3.8 ～ $4.3V$ 超）では、そのようなカソードは、電解質とのいくつかの望ましくない相互作用、例えばそのようなカソードの金属成分（例えば Mn 、 Co 、 Ni 等）の溶解またはエッチングを呈し得る。そのような反応は、微量の水素ハロゲン化物（例えば HF ）酸、フッ素イオン、および他のハロゲン化物含有イオンが液体電解質中に存在する場合、特に有害となり得る。上述の微小ワイヤ膜の使用は、膜の表面上に有害な電解質成分（例えばフッ素およびフッ素含有イオン、様々なハロゲンおよびハロゲン含有イオン等）を吸着することにより、または他の機構により、そのような悪影響を高める可能性がある。微小ワイヤの微小直径から生

40

50

じる高い比表面積は、これの好影響を最大化するために有利となり得る。

【0107】

いくつかの用途において、酸化物（例えば酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等）微小ワイヤ（多孔質微小ワイヤを含むがこれに限定されない）膜と少なくとも1つの電極との間のイオン透過性（例えば多孔質）ポリマー層の使用が、電気化学電池（例えばバッテリーセル）内のセパレータとしてのこれらの使用に有益となり得る。そのようなポリマー層は、膜もしくは電極上に堆積されてもよく、またはセラミック膜と少なくとも1つの電極との間に単に挟まれてもよい。そのようなポリマー層は、異なる有用な機能を発揮し得る。一例において、ポリマー層は、電極と多孔質酸化物セパレータとの間の界面における応力集中を低減し得る（ポリマーは、典型的には酸化物に比べてより柔らかく、より変形可能であるため）。これは、電池組立て中に電池スタックが圧縮された場合の信頼性の向上、およびより信頼性のある電池動作をもたらす。別の例において、そのようなポリマー層は、酸化物セパレータの取扱いをより容易にし得る（例えば電池組立て中、または酸化物膜生成中）。さらに別の例において、そのようなポリマー層は、酸化物膜と電極との間の接着性を高めることができる（例えば本質的に粘着／接着剤層として機能する）。さらに別の例において、そのようなポリマー層は、酸化物膜の電気化学的安定性を高めることができる。上述のように、例えば、 Li または Li イオンバッテリーの場合、酸化物膜とアノードとの間のポリマー層の使用は、低電位（例えば、酸化物および電解質化学に依存して、 Li/Li^+ に対して約0.1～2V未満）における Li による酸化物の還元または他の望ましくない相互作用を防止し得る。この場合、酸化アルミニウム、マグネシウム、およびジルコニウムだけでなく、 Li に接触した状態で典型的には不安定または大幅により安定でない多くの他の酸化物もまた利用され得る（例えば、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化カドミウム、酸化銅、酸化クロム、酸化チタン、酸化物の様々な組合せ等）。ポリマー層が酸化物膜とカソードとの間に設置される場合、ポリマー層は、より高い電位（例えば、酸化物および電解質化学に依存して、 Li/Li^+ に対して約3～4V超）における酸化物と電解質またはカソードとの間の様々な望ましくない相互作用を防止または最小化し得る。さらに別の例において、そのようなポリマー層は、追加的な安全機構として機能し得る。例えば、ポリマー層は、臨界温度超まで加熱された場合（または臨界温度未満まで冷却された場合）、イオン輸送を防止し得る（例えば細孔を閉鎖することにより、もしくは電解質溶媒不透過性となることにより、または他の機構により）。そのようなポリマー層の好適な空隙率は、約0～約99vol.%（より好ましくは約10～約90vol.%）の範囲であってもよい。そのようなポリマー層の好適な厚さは、約5nm～約20ミクロン（より好ましくは約10nm～約10ミクロン）の範囲であってもよい。約5nm未満の厚さは、典型的にはそのようなポリマー層の有用性を低減し得るが、約20ミクロン超の厚さは、不必要に全セパレータスタック厚を増加させ、また有害な効果を誘引し得る（例えば、加熱中のポリマー収縮はまた、酸化物膜を損傷し得る）。ポリマー層は、複数層（酸化物ワイヤ含有）膜の一部であってもよく、または、電極の少なくとも1つに堆積されてもよく、または独立したフィルムとして調製されてもよい。ポリマー層の組成は、望ましい特定の機能性、および電気化学電池の特定の化学に依存し得、また本明細書に記載のポリマー複合材と併せて議論されるポリマー組成物のリストから選択され得る。

【0108】

いくつかの用途において、様々なバッテリー（例えば Li および Li イオンバッテリー、 Na および Na イオンバッテリー等）ならびに他の電気化学的エネルギー貯蔵デバイスの電極、固体（例えばポリマー、セラミック、ガラスセラミックまたは複合）電解質およびセパレータにおける熱安定性の電氣的に孤立した機械的強化材としての、酸化物（例えば酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等）または他の好適なセラミック微小ワイヤ（多孔質微小ワイヤを含むがこれに限定されない）の使用もまた、極めて有利となり得る。例えばカーボンナノチューブまたは炭素繊維およびナノ繊維とは対照的に、酸化アルミニウムおよび他の酸化物には電気伝導性がないことから、微小ワイヤは

10

20

30

40

50

、電解質の分解のための望ましくない電気化学的活性表面領域を提供することなく、電極の機械的強度、疲労抵抗性、および全体的耐久性を高めることができる。さらに、酸化物（例えば酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等）または他の好適なセラミック微小ワイヤの使用は、電極内に急速イオン経路を提供する（およびサイクル中に維持する）ために有利となり得る。例えば、多孔質酸化物（例えば酸化アルミニウムまたは酸化マグネシウム等）微小ワイヤにおける細孔は、電極の上面からバルクへのイオンアクセスのための経路として利用され得る。これらの細孔は電解質で充填されたままであるが電解質分解生成物を含まないことが可能であるため、また酸化物の機械的強度は細孔の崩壊を誘引することなく動作中の電極の体積変化に耐えるのに十分大きくなり得るため、そのような細孔は、サイクル中の電極内の高いイオン伝導性を維持するために成功裏に利用され得る。いくつかの用途において、カーボンナノチューブ、炭素繊維（ナノ繊維）、炭素微小ワイヤ、および他の炭素粒子と組み合わせた酸化物（例えば酸化アルミニウムまたは酸化マグネシウム）微小ワイヤ（多孔質微小ワイヤを含むがこれに限定されない）の使用もまた有利となり得る。酸化物ワイヤは、電極内の結合剤および／または炭素粒子の分散を補助し、電極の機械的安定性を高めることができ（高容量（例えばアノードの場合約400mAh/g超およびカソードの場合約250mAh/g超）または高体積変化（例えば約10vol.%超）活性材料を含む電極に特に重要である）、一方、導電性炭素は、活性材料を含む個々の電極粒子間の電気接続性を向上させることができる。

10

【0109】

いくつかの用途において、繊維、ナノ繊維、糸、ロープ、および布地の形態の複合材（特に本明細書に記載のもの）を含む様々な微小ワイヤの使用が有利となり得る。そのような繊維は、例えば、紡糸、溶融紡糸もしくは電界紡糸、押出、または他の好適な複合繊維製作の方法によって生成され得る。

20

【0110】

いくつかの用途において、微小ワイヤ／セラミック複合材における、微小酸化物（例えば酸化アルミニウム、酸化マグネシウムまたは他の酸化物）およびセラミックワイヤ、ならびに酸化物（例えば酸化アルミニウムまたは他の酸化物）およびセラミック膜、特に本明細書における方法に従って生成されたものの使用が有利である。

【0111】

いくつかの用途において、アスファルトおよびコンクリート（アスファルトコンクリートを含む）における充填剤としての、微小ワイヤ（特に多孔質微小ワイヤを含む本明細書に記載のもの）の形態または多孔質膜の形態の金属（例えばアルミニウム、マグネシウム、チタン等）オキシ水酸化物、水酸化物、および酸化物の使用が、通常の（微小ワイヤ不含）アスファルト、れんが（および他の組積構造）、またはコンクリート組成物の使用と比較した強度、靱性、疲労抵抗性の増加、動的弾性率、水分感受性、クリープコンプライアンス、わだち掘れ抵抗性および凍結融解抵抗性の改善、製造時間およびエネルギー消費の低減、ならびに他の利点の提供に関して有利となり得る。さらに、そのような微小ワイヤの応用は、典型的なポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、アスベスト繊維、セルロース繊維、炭素繊維、ガラス繊維、およびナイロン繊維を用いたより伝統的な繊維強化コンクリートと比較して、より良好な耐久性および特性を提供し得る。いくつかの用途において、ポリマー（例えばポリプロピレン、ポリエステル、セルロース、ナイロン）、鉱物（例えばアスベスト）、炭素、またはガラス繊維と組み合わせた微小ワイヤ（特に多孔質微小ワイヤを含む本明細書に記載のもの）の形態、または多孔質膜の形態の金属（例えばアルミニウム、マグネシウム、チタンおよび他の金属）オキシ水酸化物、水酸化物および酸化物を使用することが有利となり得る。アスファルトおよびコンクリートにおける微小ワイヤの好適な質量分率は、約0.001wt.%～約40wt.%の範囲であってもよい。いくつかの用途において、構造用途（例えばコンクリート、アスファルト、建物等）における強化材として、微小ワイヤ／ポリマー複合材または多孔質膜／ポリマー複合材（例えばアルミニウム）酸化物／ポリマー複合材、特に多孔質微小ワイヤを含む本明細書に記載のもの）（例えば繊維、木材構造、ロッド等の形態）を使用することが有利となり得

30

40

50

る。

【0112】

いくつかの用途において、様々な金属および金属合金における充填剤としての酸化アルミニウム（および他の酸化物）ならびに他のセラミック（例えば炭化物）微小ワイヤ（特に本明細書に記載のもの）の使用は、硬度、強度（および比強度）、疲労抵抗性、弾性係数、耐摩耗性、引っかき抵抗性、熱安定性、クリープ抵抗性、破壊靱性、薄い箔の状態での製造可能性、ならびに金属および金属合金の他の重要な特性の増加に関して極めて有利となり得る。そのような微小ワイヤ／金属複合物の用途は、いくつか挙げると、広範なデバイス、スポーツ用品、様々な医療器具、様々な切断器具（切断刃を含む）、電子デバイスの様々な構成要素、様々な導電性微小ワイヤ、宝飾品、輸送デバイスの様々な構成要素（これらに限定されないが、陸上、海上、および航空ならびに宇宙輸送を含む）、様々な建築および耐荷重用途、様々なエネルギー貯蔵デバイス、様々な保護デバイス、ならびに様々な原動機およびタービンを含み得る。好適な軽量金属および金属合金の例は、これらに限定されないが、アルミニウムおよび様々なアルミニウム合金、マグネシウムおよび様々なマグネシウム合金、チタンおよび様々なチタン合金、ならびにベリリウムおよび様々なベリリウム合金を含む。好適な構造（パイプ、配管、歯車、弁、原動機、タービン等を含む）金属および金属合金の例は、これらに限定されないが、鉄および鉄合金（例えば、中でも炭素鋼およびステンレス鋼を含む様々な鋼）、銅および銅合金、アルミニウムおよびアルミニウム合金、マグネシウムおよび様々なマグネシウム合金、亜鉛および亜鉛合金（例えばはんだ付けまたは表面コーティング用）、スズおよびスズ合金（例えばはんだ付け用）、鉛および鉛合金（例えばはんだ付け用）、バナジウムおよびバナジウム合金（ほとんどは他の合金の成分として）、クロムおよびクロム合金（ほとんどは他の合金の成分として）、タングステンおよびタングステン合金（例えばアーマー、ガスタービン等における）、ならびにニッケルおよびニッケル合金を含む。電流コレクタおよび導電性微小ワイヤ、ならびに高い電気伝導性を必要とする他の用途における使用に好適な金属および金属合金の例は、いくつか挙げると、これらに限定されないが、金および金合金、銀および銀合金、アルミニウムおよびアルミニウム合金、銅および銅合金、白金および白金合金、モリブデンおよびモリブデン合金、亜鉛および亜鉛合金、リチウムおよびリチウム合金、タングステンおよびタングステン合金、黄銅、ニッケルおよびニッケル合金、チタンおよびチタン合金、ならびにパラジウムおよびパラジウム合金を含む。宝飾品および宝飾品関連（例えば腕時計ならびにポータブルおよびウェアラブル電子デバイス）用途における使用に好適な金属および金属合金の例は、いくつか挙げると、これらに限定されないが、金および金合金（例えば10金、12金、14金、18金、22金、24金等、様々な種類のホワイトゴールドおよびローズゴールド合金等）、白金および白金合金、銀および銀合金、様々なニッケル合金（例えばNi、Cu、およびZnを含むいわゆる「ニッケル-銀」）、パラジウムおよびパラジウム合金、ロジウムおよびロジウム合金、タングステンおよびタングステン合金、チタンおよびチタン合金、様々なステンレス鋼、ならびに銅および銅合金（黄銅を含む）を含む。好適な高温腐食耐性合金の例は、いくつか例を挙げると、これらに限定されないが、様々なニッケル系超合金、モリブデン合金、タングステンおよびタングステン合金、ステンレス鋼、およびタンタル合金ならびにチタン合金を含む。他の好適な金属および金属合金の例は、いくつか挙げると、これらに限定されないが、以下の元素：Cr、Mn、Co、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Cd、In、Ga、Sn、Hf、Ta、Re、Os、Ir、Hg、Rf、Db、Sg、Bh、Hs、Mt、Laおよびランタニド系列における様々な元素、Acおよびアクチニド系列における様々な元素、ならびに様々な形状記憶合金の少なくとも1つを含む金属および合金を含む。金属-ワイヤ複合材における微小ワイヤの好適な質量分率は、約0.002wt.%～約85wt.%の範囲であってもよい。

【0113】

いくつかの用途において、さもないければ「通常である金属」色を変更するために、酸化物微小ワイヤ／金属複合材に特定の色を付与することが有利となり得る。例えば、これは

10

20

30

40

50

、様々な電子デバイス（ラップトップ、ウルトラブック、タブレット、電子書籍、テレビ、クレジットカード端末、カメラ、顕微鏡、分光器および他の研究器具、様々な他の電子デバイスのモニターまたはデバイスの構成要素等）の「着色された」（例えば黒色、白色、青色、赤色、緑色、ベルベット、黄色、金色、銀色、またはその他の色の）ケースおよびフレーム、腕時計および他のウェアラブルデバイスのケース、家具、老眼鏡のフレーム、自動車、宇宙、船舶および他の輸送デバイス（車、バス、飛行機、船舶、宇宙船、ドローン等）の構成要素、様々な電化製品の構成要素（オーブンドア、レンジ上面等）、ガラス食器、宝飾品、様々な保護装備（安全スクリーン、ヘルメット、個人用保護装備等）の構成要素、様々なスポーツ用品、様々なインテリアデザインおよび家具（鏡、間仕切り、手すり、テーブル、柵、照明）、ならびに引っかき傷が見られることが望ましくないその他のデバイスに有利となり得る。表面上の薄層に導入する代わりに（例えば陽極酸化により）、または比較的軟質のポリマー系塗料を表面上に使用する代わりに、金属および微小ワイヤ／金属複合材が、金属（微小ワイヤ／金属、多孔質酸化物－金属）部分全体、または少なくとも十分に厚い表面層（典型的には少なくとも1ミクロン以上、好ましくは10ミクロン以上）にわたり均一な色を呈することが望ましくなり得る。従来、各種染料は、（特に金属の機械的特性を低減することなく）金属内に導入（染料を損傷することなく）および均一に分布させることは困難である。本開示は、この制限を克服する。例えば、いくつかの用途において、好適な染料または量子ドットが酸化物微小ワイヤの表面に付着されてもよく、または微小ワイヤ／金属複合材の形成前に細孔（微小ワイヤ内に存在する場合）内に浸透されてもよい。いくつかの用途において、染料（または量子ドット）と金属との間の直接的な接触を防止するために、これらの細孔を封止することが有利となり得る。いくつかの用途において、封止材料は、ガラス（例えば酸化物）またはセラミック（例えば、いくつか例を挙げると、酸化物、窒化物もしくは炭化物）であってもよい。いくつかの用途において、細長くない形状の多孔質酸化物（微小ワイヤではない）および他の多孔質材料が、金属または金属－セラミック複合材に色を導入することを目的として利用されてもよい。いくつかの用途において、染料の代わりに、粒子またはコーティングが利用されてもよい（例えば「黒」色のための炭素粒子または炭素コーティング）。

【0114】

微小ワイヤ（例えば、他の酸化物および他のセラミック微小ワイヤの中でも、酸化アルミニウム微小ワイヤ）／金属複合材の形成に好適な方法の例は、いくつか挙げると、これらに限定されないが、めっきおよび電気めっき（例えば、微小ワイヤ含有もしくは微小ワイヤベース膜または微小ワイヤベース多孔質バルク試料を通した）、溶解浸透（例えば、微小ワイヤ含有もしくは微小ワイヤベース膜または微小ワイヤベース多孔質バルク試料への）、物理気相堆積（スパッタリング、パルスレーザ堆積等）、化学気相堆積、様々な機械的合金化方法（例えばボールミル、摩擦攪拌等）、様々な粉末冶金法（これらに限定されないが、スパークプラズマおよびプラズマ活性化焼結ならびに磁場支援焼結、パルス電流高温圧縮、高温静水圧圧縮、高温圧縮等の様々な焼結法を含む）、様々な鑄造方法（例えば圧力鑄造、真空高温圧縮を含む高温圧縮、スクイズ鑄造等）、シース圧延ならびに超音波接合を含む。上述のように、微小ワイヤ／金属界面強度を調整するため、微小ワイヤ表面上の金属の湿潤を改善するため、または微小ワイヤ／金属界面（もしくは相間）の他の特性を調整するため、微小ワイヤ表面を他の材料のコーティングでプレコーティングすることが有利となり得る（例えば、炭素により、セラミック、例えば炭化物（例えば炭化ホウ素、アルミニウム炭素等）により、または金属（例えば、微小ワイヤ－金属複合材の「主要」金属以外の金属により））。

【0115】

いくつかの用途において、上述の軽量微小ワイヤ（例えば、他の酸化物および他のセラミック微小ワイヤの中でも、酸化アルミニウム微小ワイヤ）／金属複合材のいくつかを衝撃防御用途に（例えば、防弾もしくは穿刺防御ベストまたは防弾構造材料、例えば板等に）利用することが有利となり得る。そのような複合材における使用には、軽量合金（例えばアルミニウム合金、マグネシウム合金、チタン合金、ベリリウム合金、これらの組合せ

10

20

30

40

50

等) および (板の場合には) 鋼が特に有利となり得る。上述のように、微小ワイヤ／金属複合材の機械的特性を最適化し、微小ワイヤ表面上の金属の湿潤を改善するために、微小ワイヤ表面を他の材料のコーティングで (例えば炭化物 (例えば中でも炭化ホウ素、炭化ケイ素、アルミニウム炭素)、ホウ化物等により、金属により (例えば微小ワイヤ／金属複合材の「主要」金属以外の金属により)、またはポリマーにより) プレコーティングすることが有利となり得る。いくつかの耐衝撃用途において、そのような複合材中に金属の代わりにポリマーが使用されてもよい。好適なポリマーの例は、これらに限定されないが、中でも、ナイロン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル (PAN)、アラミド (例えば p-フェニレンテレフタルアミド (PPTA))、ポリベンゾオキサゾール、ポリ (ピリドビスイミダゾール) (例えば市販の Kevlar (登録商標) (例えば Kevlar 49、149 等)、Zylon (登録商標) HM、M5 (登録商標) (PIPD)、Twaron (登録商標)、Technora (登録商標)、Zylon (登録商標) 等)、生糸、クモの糸を含む。いくつかの耐衝撃用途において、そのような複合材中に金属の代わりにセラミック、炭素およびガラスが使用されてもよい。いくつかの用途において、微小ワイヤ含有複合材は、繊維または布地の形態であってもよい。いくつかの耐衝撃用途において、炭化ケイ素、炭化ホウ素、または炭素微小ワイヤもしくは小板 (または板)、および酸化アルミニウム小板 (または板) が、そのような複合材中に酸化アルミニウム微小ワイヤに加えて利用され得る。衝撃防御複合材中の微小ワイヤの好適な質量および体積分率は、約 0.01 vol. % (および約 0.01 wt. %) ~ 約 80 vol. % (および約 80 wt. %) の範囲であってもよい。

【0116】

いくつかの用途において、触媒用途における酸化アルミニウム (または他の酸化物および他のセラミック) 微小ワイヤ (特に本明細書に記載のもの) または多孔質物体もしくは多孔質膜の使用が有利となり得る。炭素粒子 (例えばカーボンナノチューブ、膨張グラファイト、グラフェン、多孔質炭素粒子、炭素ナノ粒子等) もしくは炭素コーティングと組み合わせた酸化物またはセラミック微小ワイヤの使用が有利となり得る。

【0117】

いくつかの用途において、毒性有機汚染物質の光分解に利用される触媒の基材として、酸化アルミニウム (および他の酸化物、同様に他の好適なセラミック) 微小ワイヤ (特に本明細書に記載のもの) または多孔質物体もしくは多孔質膜を使用することが有利となり得る。これらの酸化物微小ワイヤの高い表面積、良好な分散性、および化学的安定性から利益を得ながら、触媒 (例えば TiO_2 、 ZnO 、 Bi_2O_3 、 BiVO_4 等) は、様々な毒性有機汚染物質の分解および無機化のための高く安定な光触媒活性を呈し得る。微小酸化物ワイヤベース多孔質基材 (例えば膜) の良好な機械的安定性、熱安定性、高空隙率、および高透過性により、これらの基材はそのような用途に特に魅力的となる。

【0118】

いくつかの用途において、多孔質セラミック (例えば酸化物) 微小ワイヤ内の細孔の一部または全てに、様々な用途での改善された性能のための機能性充填剤が浸透されてもよい。有用な機能性充填剤の例は、(i) 磁性 (例えばフェリ磁性材料、強磁性体材料等) 材料、(ii) 超電導材料 (iii)、圧電材料、(iv) 強誘電材料 (焦電材料を含む)、(v) 様々な他のマーカーまたは感知材料 (検出材料)、(vi) 様々な光学材料、(vii) 強誘電体、およびその他の材料を含み得る。磁性充填剤は、磁場の印加により所望の方向に沿って微小ワイヤを配向させるために使用され得る (これは、例えば改善された複合材の作製において、あるいは材料もしくはデバイス、またはその両方の動作中に有利となり得る)。磁性充填剤は、セラミック微小ワイヤベースセパレータを有する電池を組み立てるのをより容易にし得る。磁性材料で充填された、したがって磁性特性を獲得した多孔質ワイヤは、軟または硬磁石として使用され得 (充填剤に依存して)、また対応する用途 (例えば、軟磁石の場合は変圧器、インダクタ、電気機械、電磁石コア、リレー、磁気記録ヘッド、磁気増幅器、充填剤等、または硬磁石の場合は磁気記録 (記憶) 媒体、永久磁石 (例えば多機能材料中に統合される)、スピーカーおよびヘッドフォン、受話

10

20

30

40

50

器、始動モーター、サーボモーター、ステッパーおよびその他のモーター、MRIスキャナ等)において使用され得る。超電導材料(例えば、微小酸化物ワイヤまたは他のセラミックワイヤまたは金属有機ワイヤもしくは金属ワイヤ等の相互接続した細孔内に充填される)により、これらは超電導特性を獲得することが可能となり(例えば臨界温度未満または臨界磁場未満で)、機能性(または多機能性)デバイスにおいて使用され得る。微小ワイヤの(ナノ)細孔内への超電導材料の閉じ込めは、追加的な性能(または安定性)の利点を提供し、超電導体の機械的(またはその他の)特性を改善し得る。生成された充填多孔質ワイヤ複合材は、他の材料またはデバイスの一部であってもよい。圧電充填剤により、ワイヤは圧電特性を獲得することができる。圧電材料が充填され、したがって圧電特性を獲得した多孔質ワイヤはまた、例えば、いくつか挙げると、圧電変換器、水晶振動子、遅延線、フィルタ、加速度計、イヤホン、スピーカー、マイク、およびスパーク発生器において使用され得る。ワイヤの細孔(例えば相互接続された細孔)内への圧電材料の閉じ込めは、その性能もしくは安定性を向上させ得、または1D(ワイヤ形状)圧電材料もしくは2D(膜形状)強誘電材料の形成を可能にし得、あるいは多機能特性の獲得を可能にし得る。強誘電充填剤により、ワイヤは強誘電特性を獲得することができる。これらの特性は、磁場の印加により所望の方向に沿ってワイヤを配向させるのを補助し得る(これは、例えば改善された複合材の作製において、あるいは材料もしくはデバイス、またはその両方の動作中に有利となり得る)。強誘電材料が充填された、したがって強誘電特性を獲得した多孔質ワイヤはまた、例えば、電子回路、電気光学変調器、高k誘電体、コンデンサ(例えば調整可能または調整不可能な静電容量を有する)、強誘電ランダムアクセスメモリ、強誘電トンネル接合デバイス、センサ、マルチフェロイック材料、火災(または熱)センサ、ソナー、振動センサ、燃料噴射器等において使用され得る。焦電充填剤は、強誘電充填剤のサブクラスであり、双極子モーメントが温度に依存する。これらは、放射線または熱検出器として特に有用である。微小多孔質ワイヤの細孔(例えば相互接続された細孔)内への強誘電材料の閉じ込めは、この性能もしくは安定性を向上させ得、または1D(ワイヤ形状)強誘電材料もしくは2D(膜形状)強誘電材料の形成を可能にし得、あるいは多機能特性の獲得を可能にし得る。

【0119】

いくつかの設計において、微小酸化物ワイヤ(開示された方法に従って生成された微小ワイヤを含む)は、熱安定性(例えば1200℃超まで)で極めて強力なヤード、ロープ、シート、および布地(例えば Al_2O_3 、 ZrO_2 、または MgO 微小ワイヤをベースとした)に加工されることが有利となり得る。

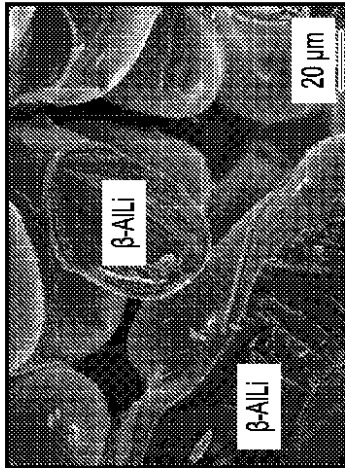
【0120】

上記説明は、任意の当業者が本発明の実施形態を作製または使用し得るように提供されている。しかしながら、これらの実施形態に対する様々な修正が当業者に容易に明らかとなるため、本発明は、本明細書において開示された特定の配合、プロセスステップ、および材料に限定されないことが理解される。したがって、本明細書において定義される一般原理は、本発明の趣旨または範囲から逸脱せずに、他の実施形態に適用され得る。

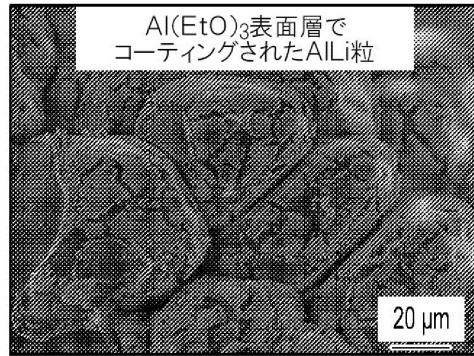
【要約】

所望の(第1の)金属を含む金属有機化合物の形成のための、触媒を用いない合成方法は、例えば、別の(第2の)金属および有機溶媒を選択するステップを含んでもよく、第2の金属は、(i)有機溶媒に対して、第1の金属よりも反応性であるように、および(ii)有機溶媒に対する第2の金属の曝露時に、金属有機化合物よりも有機溶媒中に可溶性である反応副生成物を形成するように選択される。第1の金属および第2の金属を含む合金がまず生成され(例えば形成され、または別様に得られ)、次いで液相または気相の有機溶媒で処理されて、(i)第2の金属を含む反応副生成物、および(ii)第1の金属を含む金属有機化合物を含む混合物を形成してもよい。次いで、金属有機化合物は、固体の形態で混合物から分離されてもよい。

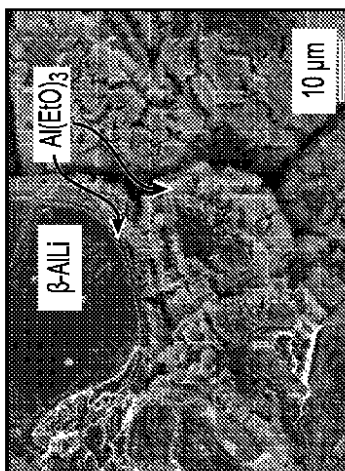
【図 1 A】

**FIG. 1A**

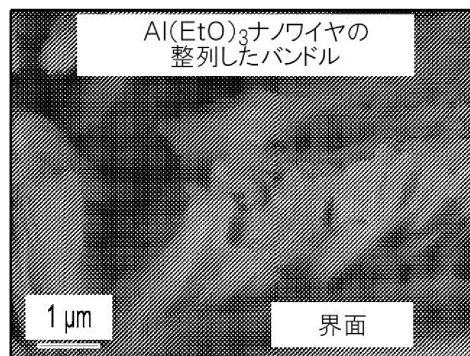
【図 1 B】



【図 1 C】

**FIG. 1C**

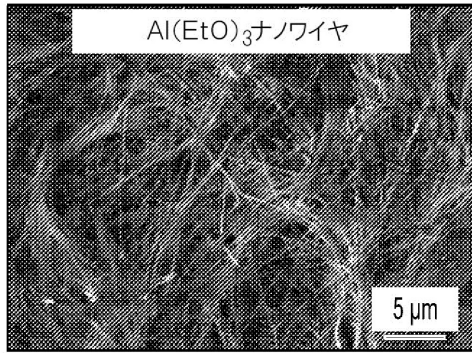
【図 1 D】



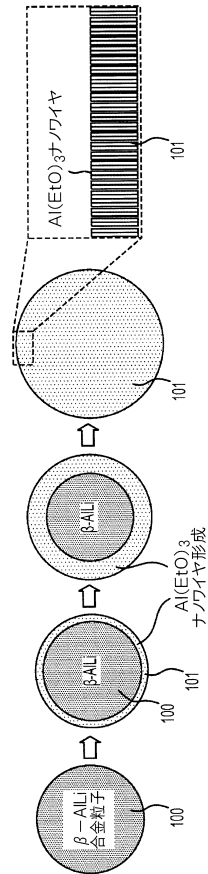
【図 1 E】



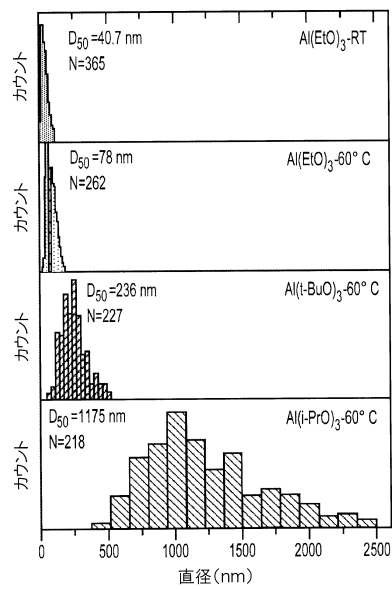
【図 1 F】



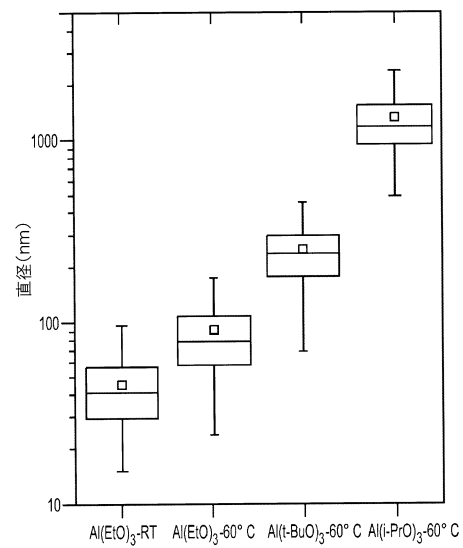
【図 1 G】



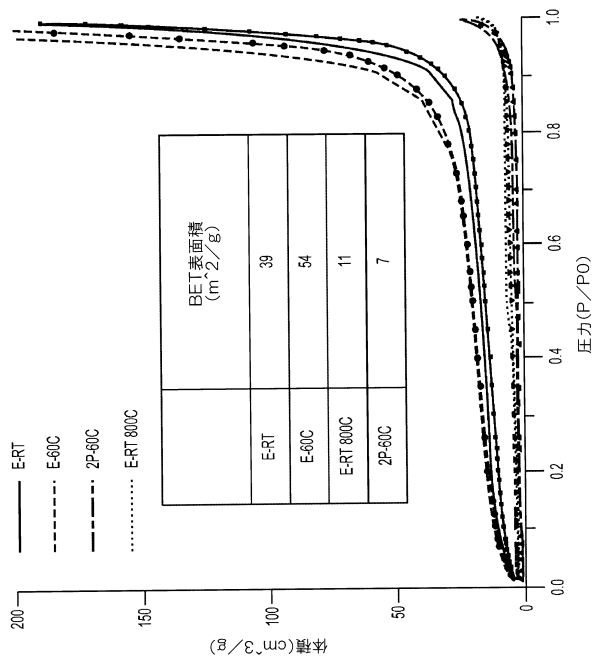
【図 2 A】



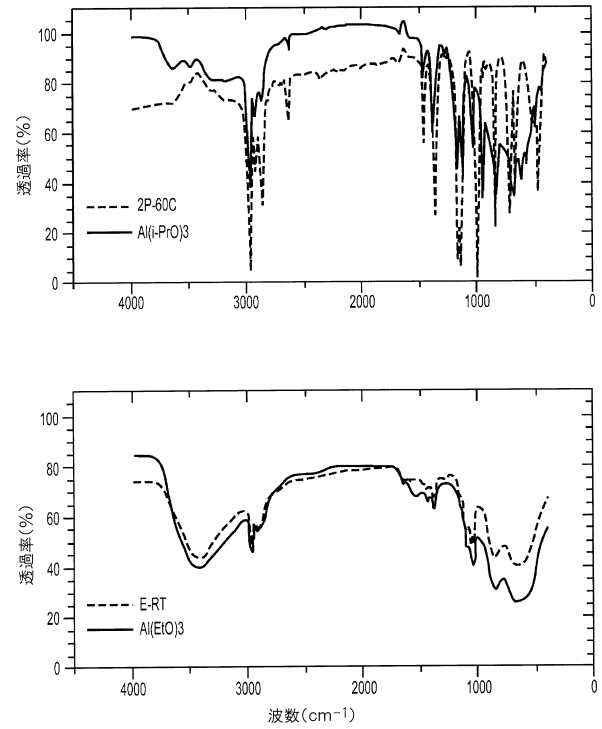
【図 2 B】



【図 2 C】



【図 3】



【図 4 A】

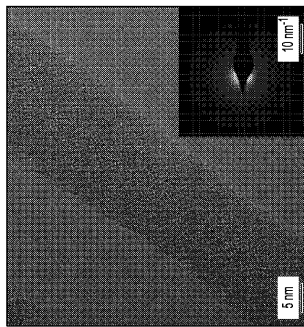
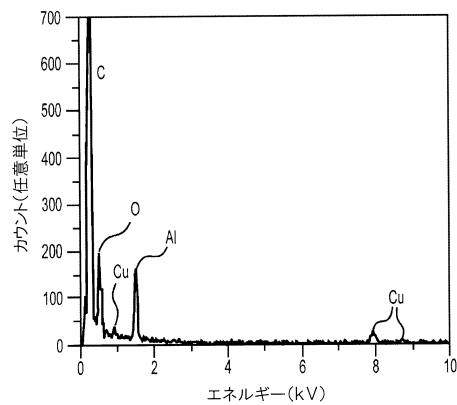
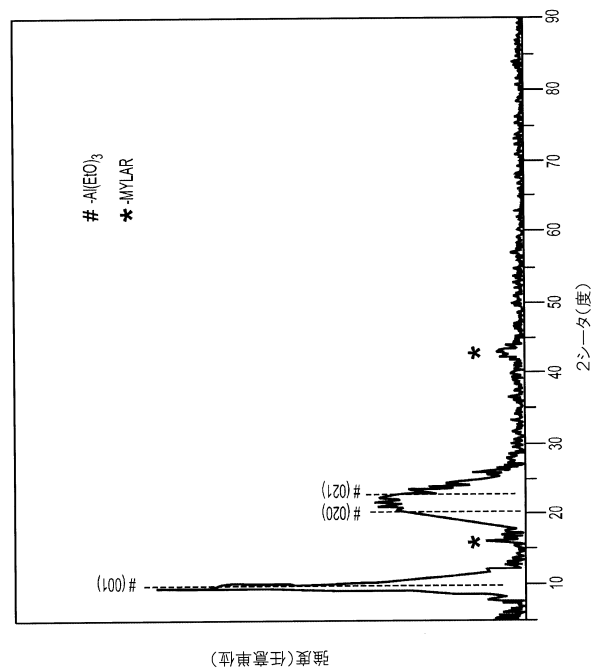


FIG. 4A

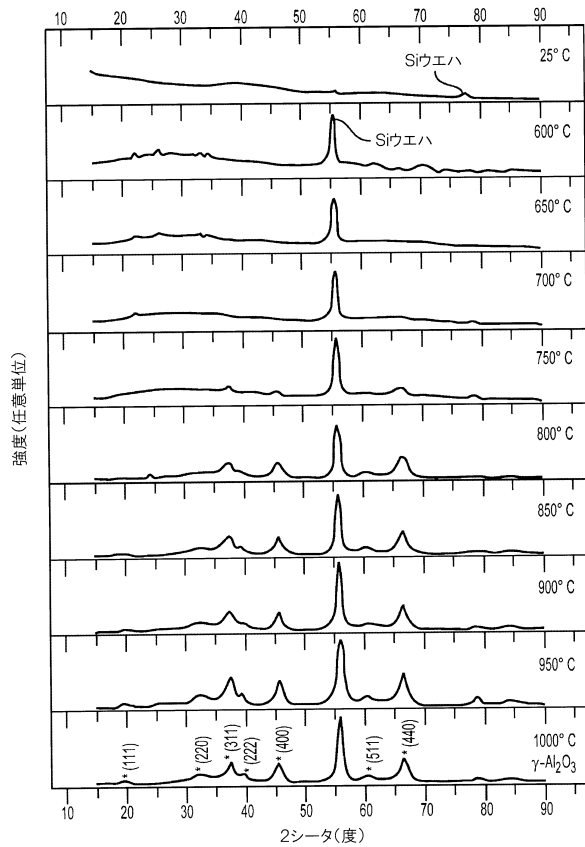
【図 4 B】



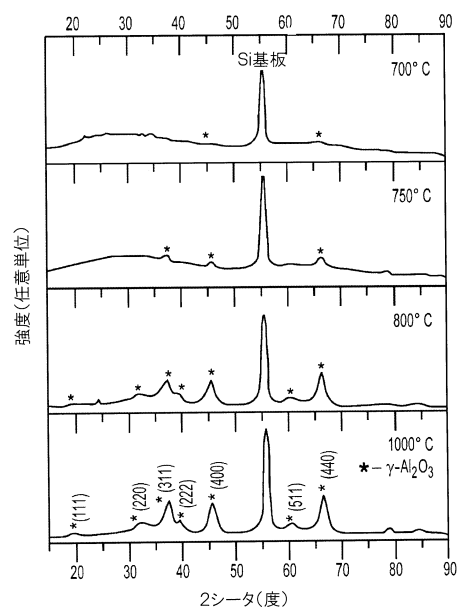
【図 4 C】



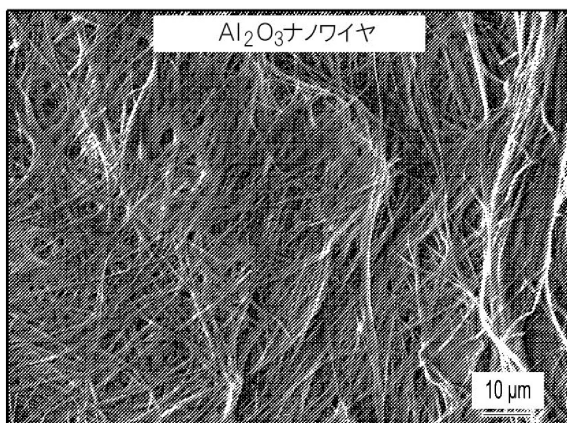
【図 5】



【図 6 A】



【図 6 B】



【図 6 C】

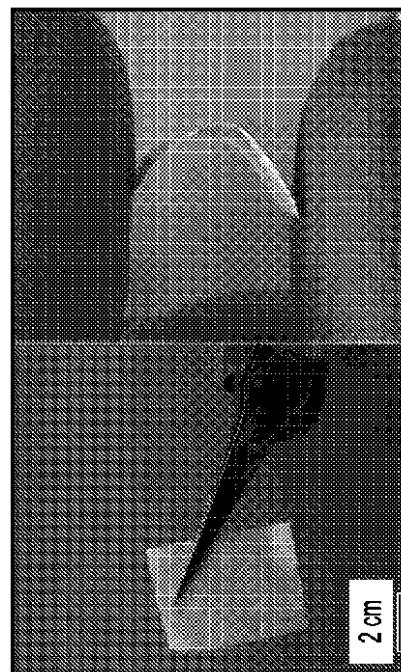
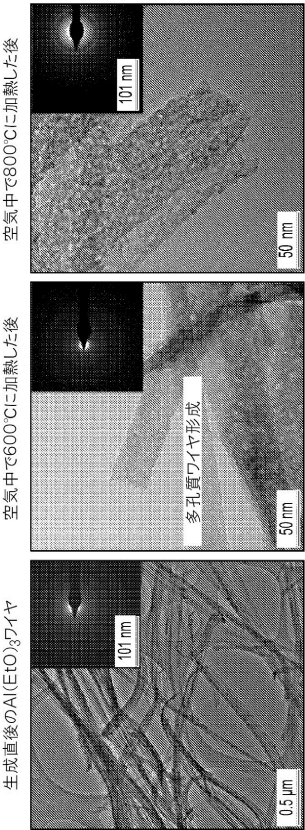
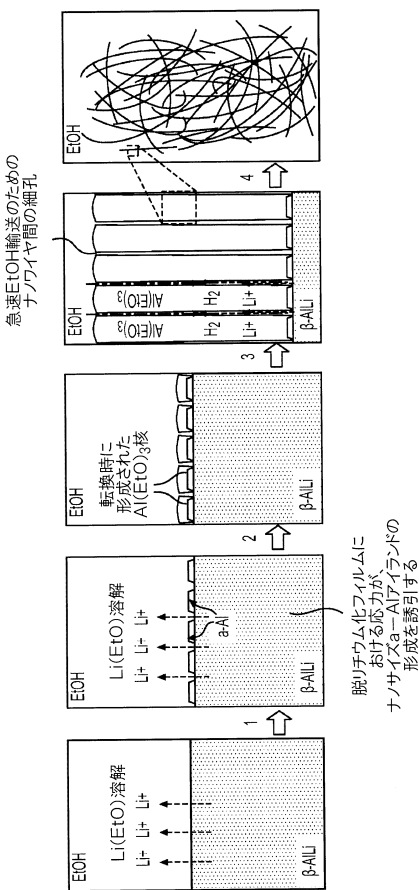


FIG. 6C

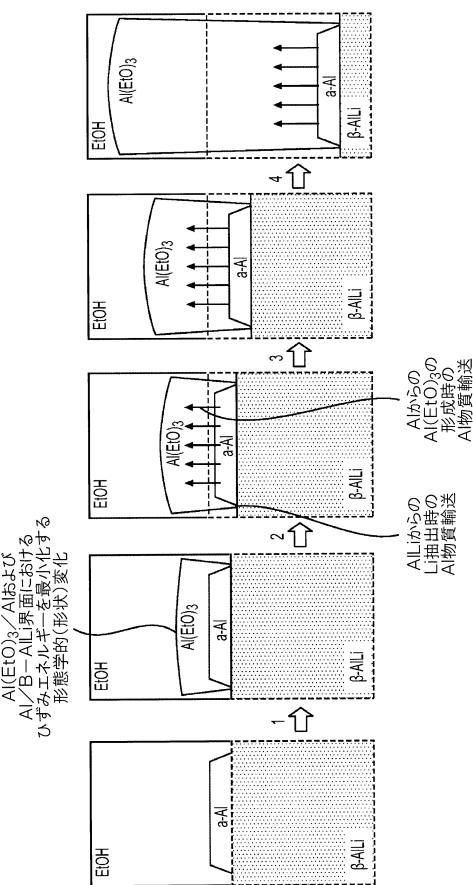
【図 7】



【図 8 A】



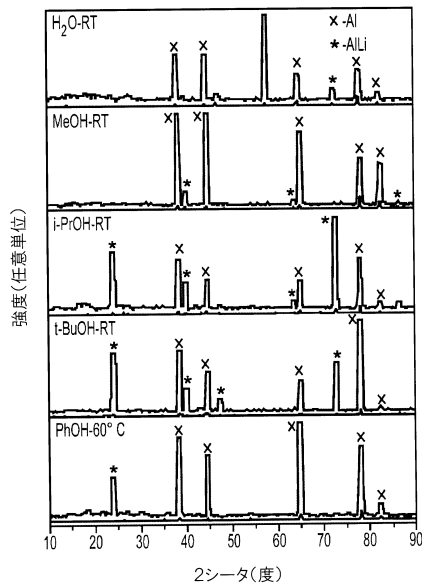
【図 8 B】



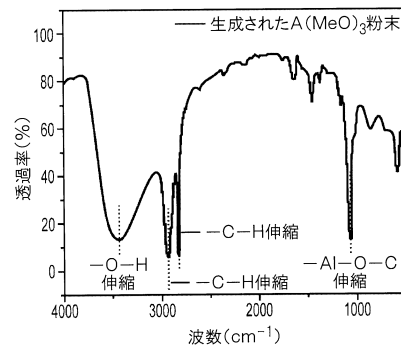
【図 9 A】

溶媒	25° C	60° C
H_2O	多孔質 Al & AlLi	多孔質 Al & AlLi
MeOH	多孔質 Al & AlLi	アルコキシド粉末
EtOH	アルコキシドNW	アルコキシドNW
$i\text{-PrOH}$	多孔質 Al & AlLi	アルコキシドNW
$t\text{-BuOH}$	多孔質 Al & AlLi	アルコキシドNW & 多孔質 Al & AlLi
PhOH	該当なし	多孔質 Al & AlLi
1-BuOH	多孔質 Al & AlLi	..
1-HexOH	多孔質 Al & AlLi	..
1-OctOH	多孔質 Al & AlLi	..
EG	多孔質 Al & AlLi	..

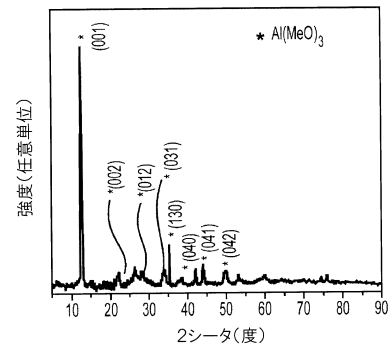
【図 9 B】



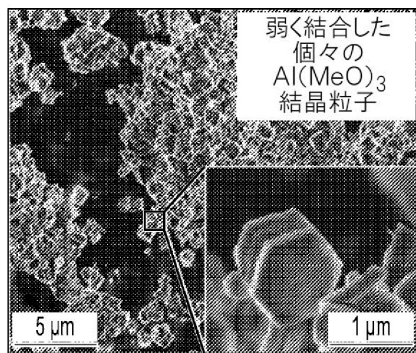
【図 10 A】



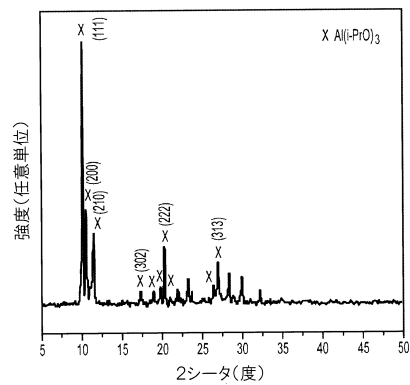
【図 10 B】



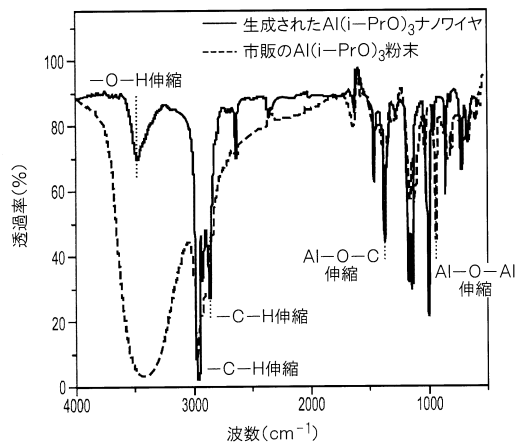
【図 10 C】



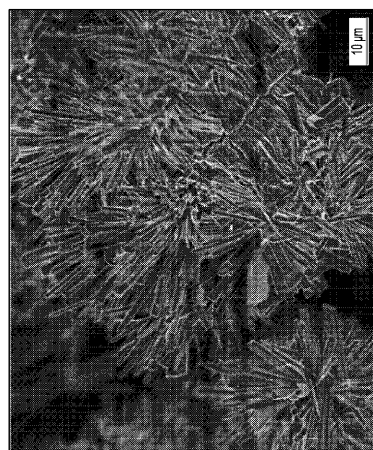
【図 11 B】



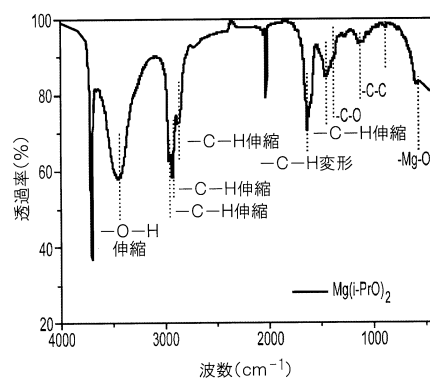
【図 11 A】



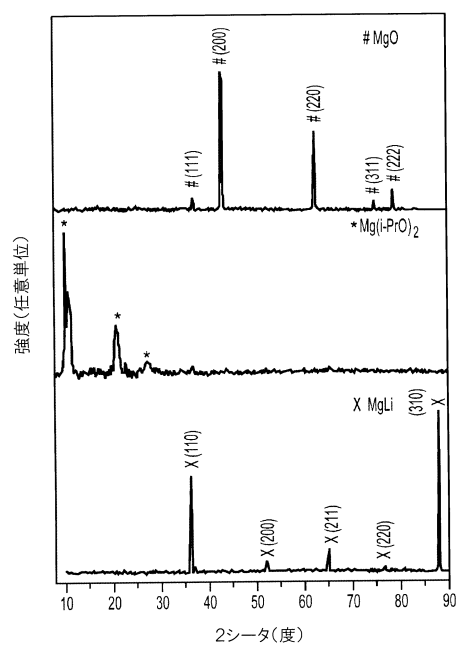
【図 1 1 C】

**FIG. 11C**

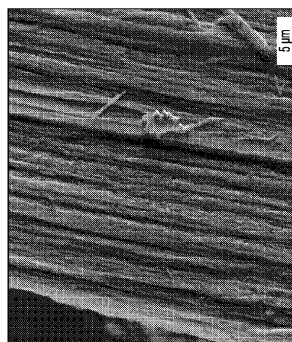
【図 1 2 A】



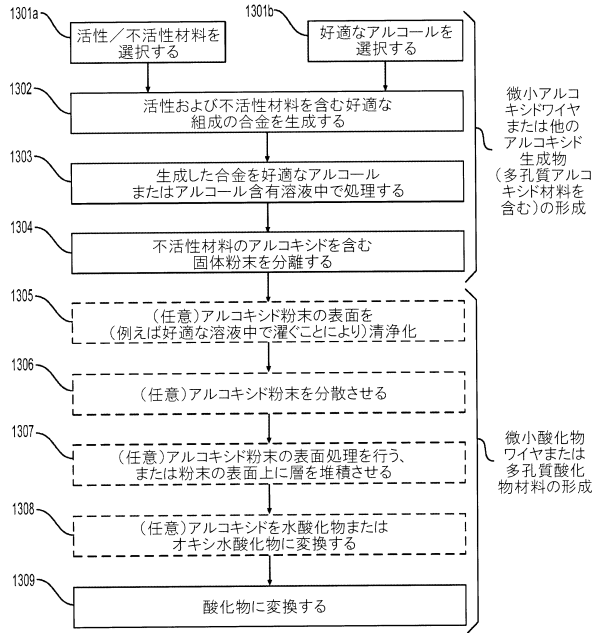
【図 1 2 B】



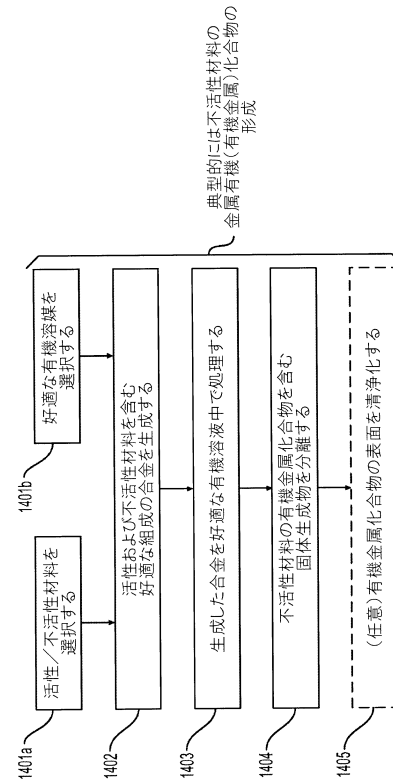
【図 1 2 C】

**FIG. 12C**

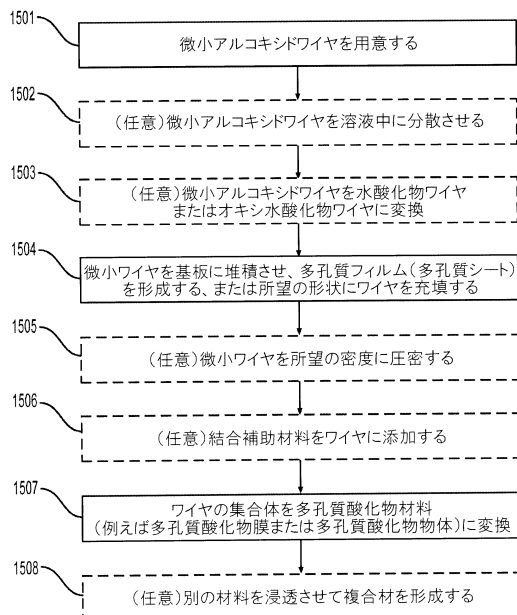
【図 13】



【図 14】



【図 15】



【図 16】

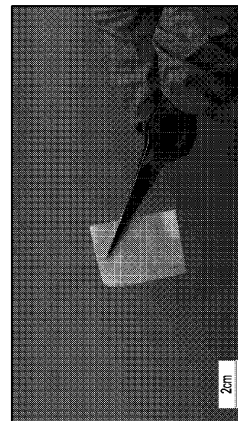
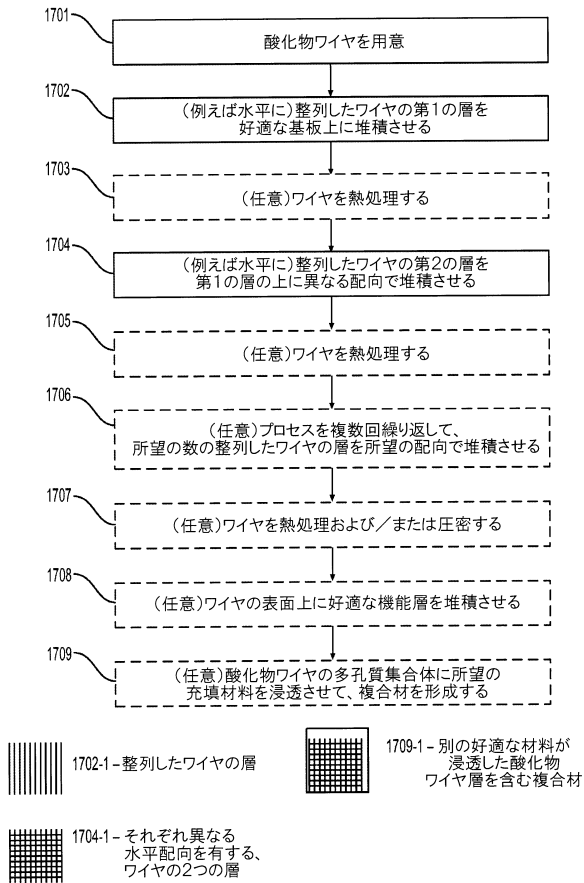


FIG. 16

【図 17】



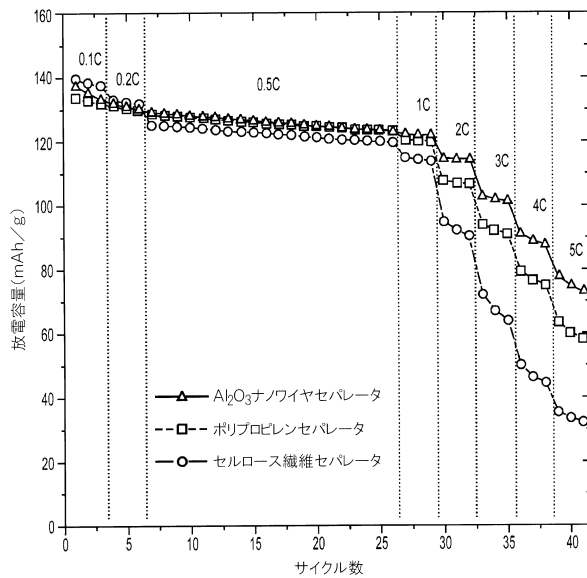
【図 18 A】

セパレータ	0秒	10秒	20秒	30秒	40秒	50秒	60秒
市販のポリプロピレンセパレータ							
市販のセルロース繊維セパレータ							
不織Al ₂ O ₃ ナノワイヤセパレータ							

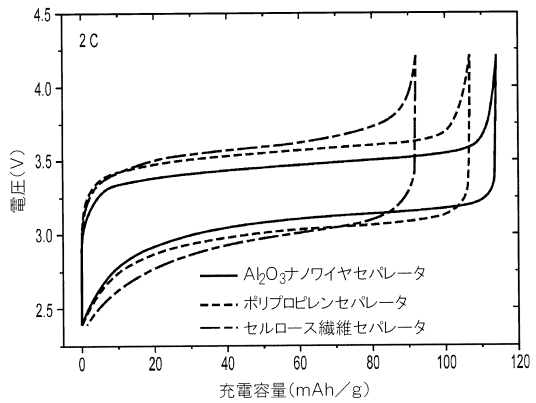
【図 18 B】

セパレータ	25°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	800°C
市販のポリプロピレンセパレータ							
市販のセルロース繊維セパレータ							
不織Al ₂ O ₃ ナノワイヤセパレータ							

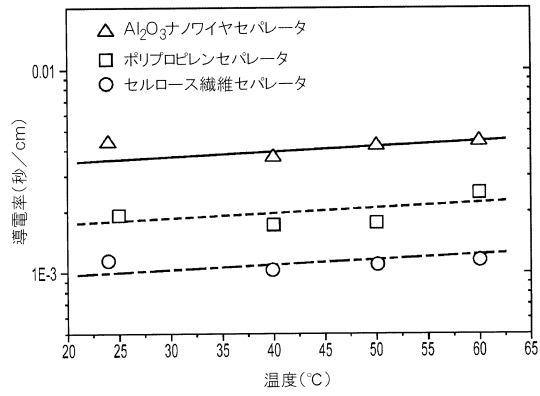
【図 18 C】



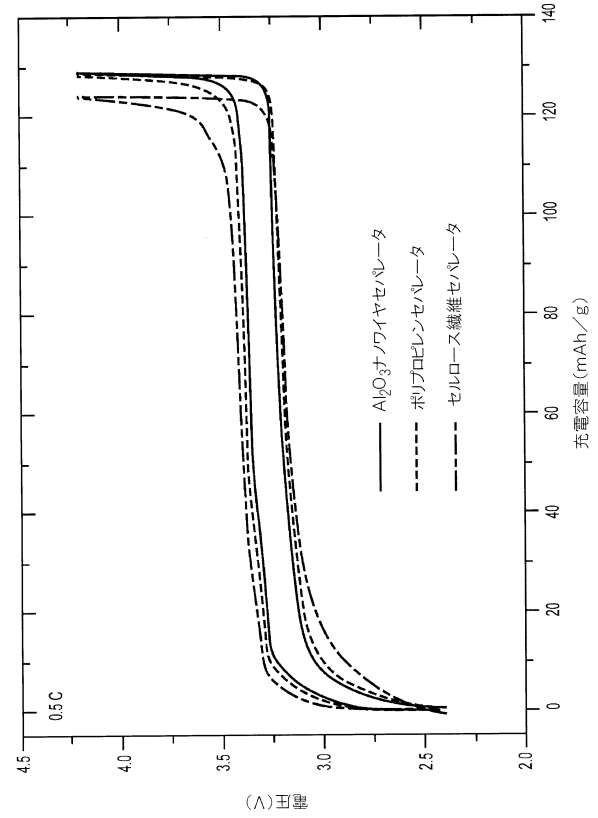
【図 18 D】



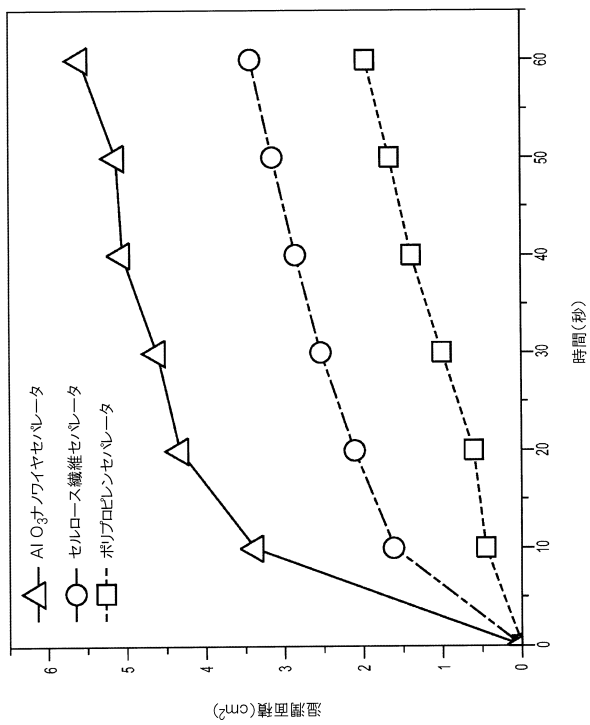
【図 18 E】



【図 19】



【図 20】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 8 K 3/20 (2006.01) C 0 8 K 3/20
 B 8 2 Y 40/00 (2011.01) B 8 2 Y 40/00

早期審査対象出願

(74)代理人 100196117
 弁理士 河合 利恵
 (72)発明者 グレブ ユーシン
 アメリカ合衆国 3 0 3 3 2-0 4 1 5 ジョージア アトランタ テンス ストリート エヌダ
 ブリュール 5 0 5
 (72)発明者 ジェイムズ ベンソン
 アメリカ合衆国 3 0 3 3 2-0 4 1 5 ジョージア アトランタ テンス ストリート エヌダ
 ブリュール 5 0 5
 (72)発明者 ダニ レイ
 アメリカ合衆国 3 0 3 3 2-0 4 1 5 ジョージア アトランタ テンス ストリート エヌダ
 ブリュール 5 0 5
 (72)発明者 ユージン バルディチェフスキー
 アメリカ合衆国 9 4 5 0 1 カリフォルニア アラメダ マリナー スクエアー ループ 2 4
 5 0

審査官 神▲崎▼ 賢一

(56)参考文献 特表2 0 0 2-5 2 8 3 6 9 (J P, A)
 米国特許第8 1 1 0 5 1 0 (U S, B 1)
 米国特許第6 4 4 4 8 6 2 (U S, B 1)
 特開2 0 1 0-6 4 9 3 8 (J P, A)
 特開平8-2 4 5 2 6 3 (J P, A)
 特開2 0 0 5-7 5 7 1 5 (J P, A)
 DANNI LEI, Transformation of bullk alloys to oxide nanowires, Science, 2 0 1 7年 1
 月, vol.355, p.267-271
 FANGHUA LI, Oxide-Metal Nanowires by Oxidation of a One-Dimensional Mn-Pd Alloy: Stabi
 lity and Reactivity, Langmuir, 2 0 1 0年, vol.26, p.16474-16480
 SEUNG-JOON YOO, Synthesis of aluminum isopropoxide from aluminum dross, Korean Journal
 of Chemical Engineering, 2 0 0 6年, vol.23, p.683-687

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 4 B 3 5/0 0
 B 8 2 Y 4 0/0 0
 C 0 4 B 3 5/0 1
 C 0 8 K 3/1 0
 C 0 8 K 3/2 0
 C 2 2 C 2 1/0 0
 C 2 2 C 2 3/0 0
 J S T P l u s / J S T C h i n a / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)