

(21)申請案號：102107537

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 04 日

(51)Int. Cl.：

D01F1/09 (2006.01)

D01D5/00 (2006.01)

H01M4/13 (2010.01)

H01M10/052(2010.01)

(30)優先權：2012/03/02

美國

61/605,937

2012/09/17

美國

61/701,854

(71)申請人：美國康奈爾大學(美國) CORNELL UNIVERSITY (US)

美國

(72)發明人：朱永良 JOO, YONG LAK (US)；韓森 納特 HANSEN, NATE (US)；趙大煥 CHO,

DAEHWAN (KR)；金慶宇 KIM, KYOUNG WOO (KR)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：43 項 圖式數：19 共 62 頁

(54)名稱

包含鋰之奈米纖維

LITHIUM CONTAINING NANOFIBERS

(57)摘要

本發明揭示包含鋰之奈米纖維以及其製造方法。在本發明所述之一些實施例中，使用高產量(例如氣體輔助及/或基於水之)電紡絲方法以連續的包含鋰之基質或離散晶疇製造高能量容量材料之奈米纖維。

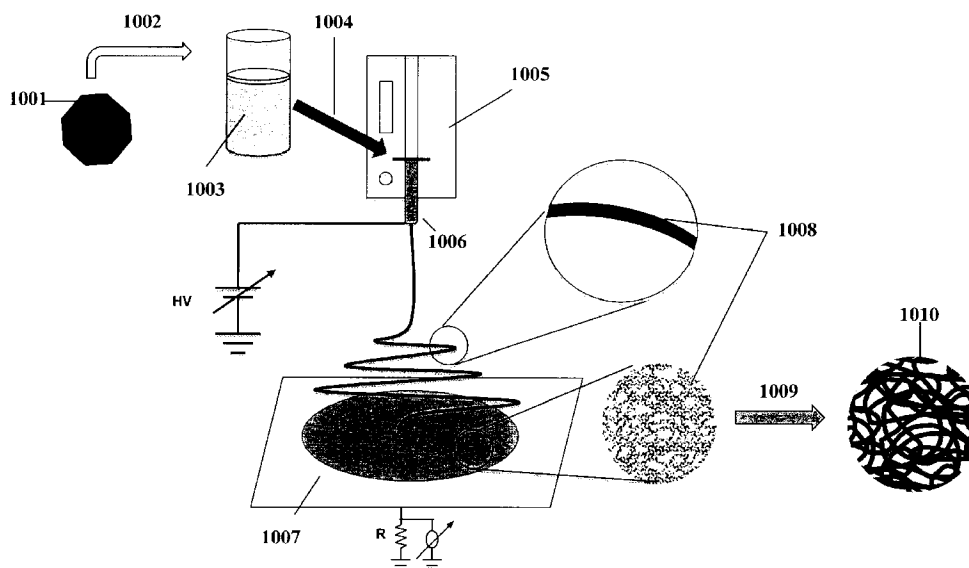


圖1

1001：流體(例如水、醇或二甲基甲醯胺(DMF))、聚合物及鋰組分

1002：組合

1003：流體原料

1004：製備具有適用於電紡絲之黏度的均質流體原料

1005：注射器

1006：針設備

1007：收集器

1008：奈米纖維

1009：熱處理

1010：包含鋰之奈米纖維

(21)申請案號：102107537

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 04 日

(51)Int. Cl.：

D01F1/09 (2006.01)

D01D5/00 (2006.01)

H01M4/13 (2010.01)

H01M10/052(2010.01)

(30)優先權：2012/03/02

美國

61/605,937

2012/09/17

美國

61/701,854

(71)申請人：美國康奈爾大學(美國) CORNELL UNIVERSITY (US)

美國

(72)發明人：朱永良 JOO, YONG LAK (US)；韓森 納特 HANSEN, NATE (US)；趙大煥 CHO,

DAEHWAN (KR)；金慶宇 KIM, KYOUNG WOO (KR)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：43 項 圖式數：19 共 62 頁

(54)名稱

包含鋰之奈米纖維

LITHIUM CONTAINING NANOFIBERS

(57)摘要

本發明揭示包含鋰之奈米纖維以及其製造方法。在本發明所述之一些實施例中，使用高產量(例如氣體輔助及/或基於水之)電紡絲方法以連續的包含鋰之基質或離散晶疇製造高能量容量材料之奈米纖維。

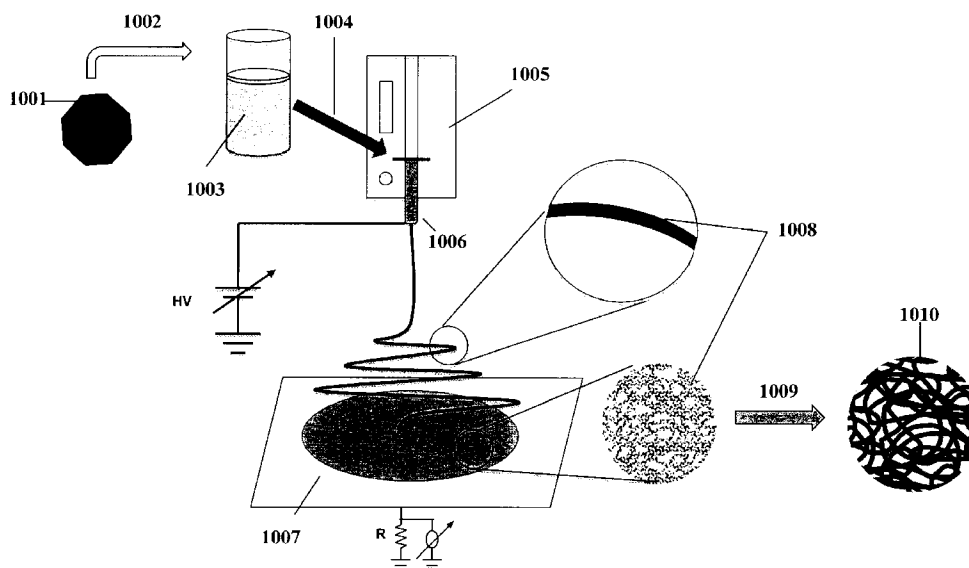


圖1

1001：流體(例如水、醇或二甲基甲醯胺(DMF))、聚合物及鋰組分

1002：組合

1003：流體原料

1004：製備具有適用於電紡絲之黏度的均質流體原料

1005：注射器

1006：針設備

1007：收集器

1008：奈米纖維

1009：熱處理

1010：包含鋰之奈米纖維

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

包含鋰之奈米纖維

LITHIUM CONTAINING NANOFIBERS

交叉引用

本申請案主張2012年3月2日申請之美國臨時申請案第61/605,937號及2012年9月17日申請之美國臨時申請案第61/701,854號之權益，該兩者皆以全文引用的方式併入本文中。

【先前技術】

電池組包含一或多個電化學電池，該等電池一般包含陰極、陽極及電解質。鋰離子電池組為高能量密度電池組，在消費電子產品及電動車輛中相當常用。在鋰離子電池組中，鋰離子一般在放電期間自負電極移動至正電極且在充電時自正電極移動至負電極。在製造狀態及放電狀態中，鋰離子電池組常常在陰極(正電極)處包含鋰合金/化合物(諸如鋰金屬氧化物)且在陽極(負電極)處包含另一材料(諸如碳)。

【發明內容】

在本文之某些實施例中，提供包含鋰材料之奈米纖維。在一些實施例中，奈米纖維包含鋰材料之連續基質或骨架(例如，不包含包含鋰之奈米粒子或在另一連續基質材料上或之中的其他包含鋰之晶疇)。在特定實施例中，包含鋰之連續基質或骨架包含核心基質材料(例如，鋰材料不塗佈於另一類型之奈米纖維上)。在其他實施例中，包含鋰之奈米纖維包含包埋於連續奈米纖維基質或骨架內之非聚集的包含鋰之晶疇。在特定實施例中，連續奈米纖維基質或骨架包含碳或為碳(例如非晶形碳或非晶形碳及結晶碳)。在一些實施例中，本文提

供包含陽極、電解質及正電極(陰極)之電池組(例如鋰離子電池組)，該正電極(陰極)包含複數根包含鋰之奈米纖維。

在一些實施例中，包含鋰材料之奈米纖維包含由式 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{X}_c$ 代表之包含鋰之材料。在一些實施例中，M為Fe、Ni、Co、Mn、V、Al、Li或其組合。在某些實施例中，X為O、 PO_4 或 SiO_4 。在一些實施例中，a為1-2；b為0-2；且c為1-4。在特定實施例中，M為Ni、Co、Mn或其組合。在其他或替代性特定實施例中，X為O。在一些特定實施例中，a為1且b為1。在更特定實施例中，a為1，b為1且c為2。在其他特定實施例中，a為1且b為2。在更特定實施例中，a為1，b為2且c為4。在一些實施例中，包含鋰之材料為 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 或 LiFePO_4 。在其他實施例中，包含鋰之材料為 $\text{Li}_2\text{SO}_{y'}$ ，其中 y' 為0-4。在更特定實施例中，包含鋰之材料為 Li_2S 或 Li_2SO_4 。

在一些實施例中，奈米纖維包含 Li_2S /碳奈米複合物(例如連續碳基質中之硫化鋰晶疇)或 Li_2SO_4 /碳奈米複合物(例如連續碳基質中之硫酸鋰)。

在一些實施例中，包含鋰之材料包含至少50重量%(例如至少80重量%)之奈米纖維。在其他或替代性實施例中，奈米纖維包含至少2.5重量%之鋰。在其他或替代性實施例中，奈米纖維中存在的至少10%(例如約25%)之原子為鋰原子。

在一些實施例中，本文中所提供之奈米纖維作為鋰離子電池組(例如在全電池或半電池中0.1C的充電/放電率下)中之正電極(陰極)具有至少60 mAh/g之初始容量(例如比充電或放電容量)。在特定實施例中，本文中所提供之奈米纖維作為鋰離子電池組(例如在半電池中0.1C的充電/放電率下)中之正電極(陰極)具有至少75 mAh/g之初始容量。在更特定實施例中，本文中所提供之奈米纖維作為鋰離子電池組

(例如在半電池中0.1C的充電/放電率下)中之正電極(陰極)具有至少100 mAh/g之初始容量。在更特定實施例中，本文中所提供之奈米纖維作為鋰離子電池組(例如在半電池中0.1C的充電/放電率下)中之正電極(陰極)具有至少120 mAh/g之初始容量。在更特定實施例中，本文中所提供之奈米纖維作為鋰離子電池組(例如在半電池中0.1C的充電/放電率下)中之正電極(陰極)具有至少150 mAh/g之初始容量。在更特定實施例中，本文中所提供之奈米纖維作為鋰離子電池組(例如在半電池中0.1C的充電/放電率下)中之正電極(陰極)具有至少175 mAh/g之初始容量。

在一些實施例中，本文中所提供之奈米纖維作為鋰離子電池組(例如在全電池或半電池中至少0.1C的充電/放電率下)中之正電極(陰極)，在50個循環後具有至少50%之容量(例如比充電或放電)保持率。在特定實施例中，本文中所提供之奈米纖維作為鋰離子電池組(例如在全電池或半電池中至少0.1C的充電/放電率下)中之正電極(陰極)，在50個循環後具有至少60%之容量保持率。在更特定實施例中，本文中所提供之奈米纖維作為鋰離子電池組(例如在全電池或半電池中至少0.1C的充電/放電率下)中之正電極(陰極)，在50個循環後具有至少70%之容量保持率。圖4及圖13說明本文中所提供之各種奈米纖維的容量保持率。

本文中亦提供包含聚合物及鋰組分之初紡混合奈米纖維。在一些實施例中，奈米纖維包含連續聚合物基質及鋰組分。在特定實施例中，聚合物基質包含：包含單體重複單元($\text{CH}_2\text{-CHOM}^1$)之聚合物，各 M^1 獨立地選自H、鋰離子及金屬基團；至少5%之 M^1 為 Li^+ 。在一些實施例中，金屬基團為金屬鹵化物、金屬羧酸鹽、金屬醇鹽、金屬二酮、金屬硝酸鹽或其組合。在特定實施例中，至少10%之 M^1 為 Li^+ 。在其他或替代性實施例中，至少10%(例如至少20%、至少25%或至少

40%)之 M^1 為鈷基團或離子(例如 $-\text{CoOCOCH}_3$)。在其他或替代性實施例中，至少10%(例如至少20%、至少25%或至少40%)之 M^1 為錳基團或離子(例如 $-\text{MnOCOCH}_3$)。在其他或替代性實施例中，至少10%(例如至少20%、至少25%或至少40%)之 M^1 為乙酸鎳(例如 $-\text{NiOCOCH}_3$)。

在一些實施例中，本文中所提供之奈米纖維具有小於1微米(例如小於500 nm)之直徑。在其他或替代性實施例中，本文中所提供之奈米纖維具有至少100(例如至少1,000或至少10,000)之縱橫比。在其他或替代性實施例中，本文中所提供之奈米纖維具有至少 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ (例如至少 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、至少 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、至少 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、至少 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 或至少 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ，例如，如由BET所量測)之比表面積。在其他或替代性實施例中，本文中所提供之奈米纖維具有至少1微米(例如至少10微米、至少100微米、至少1,000微米之長度)。

在一些實施例中，本文中所提供之奈米纖維包含第一材料之骨架，該骨架包含非聚集奈米粒子包埋於其中，該等奈米粒子包含包含鋰之材料。在特定實施例中，該骨架包含碳。在特定實施例中，包含鋰之材料由式 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{X}_c$ 表示，例如其中a、b、c、M及X係如以上所討論。

在一些實施例中，本文提供鋰離子電池組，其包含第一室中之陽極、第二室中之陰極及該第一室與該第二室之間的隔板，該陰極包含複數根如前述申請專利範圍中任一項之奈米纖維。

此外，本文提供用於製造包含鋰之奈米纖維的方法，該等方法包含對流體原料進行電紡絲以產生第一(初紡)奈米纖維，該流體原料包含聚合物及鋰鹽或藉由組合聚合物及鋰鹽來製備。在特定實施例中，然後熱處理該第一(初紡)奈米纖維以產生包含鋰之奈米纖維。在一些實施例中，流體原料之電紡絲為氣體輔助型(例如同軸——沿著或圍繞同一軸)。在特定實施例中，該聚合物為聚丙烯腈(PAN)(例如

其中該流體進一步包含DMF)、聚乙烯醇(PVA)(例如其中該流體進一步包含水)或其組合。在一些實施例中，該流體原料為水性。在某些實施例中，該流體原料進一步包含非鋰金屬前驅體。在特定實施例中，該金屬前驅體為鐵前驅體、鈷前驅體、鋁前驅體、鎳前驅體、錳前驅體或其組合。在一些實施例中，該方法包含在至少300°C之溫度下熱處理該第一奈米纖維。在某些實施例中，組合濃度之鋰鹽及金屬前驅體以至少200 mM(例如至少250 mM或至少300 mM)之濃度存在於或提供於流體原料中。在一些實施例中，該聚合物包含複數個重複單體殘基，經組合之鋰鹽及金屬前驅體以至少1:4(例如至少1:2或至少1:1)之鋰鹽/金屬前驅體:單體殘基比率存在或添加。在一些實施例中，在空氣下進行熱處理步驟，例如其中該方法產生包含連續鋰金屬氧化物基質之奈米纖維。在一些實施例中，該流體原料進一步包含煅燒試劑，諸如非金屬前驅體。在特定實施例中，該非金屬前驅體為元素硫或亞磷酸醇鹽。在一些實施例中，該非金屬前驅體為元素硫，例如用於產生包含硫化鋰之包含鋰之奈米纖維。在某些實施例中，該非金屬前驅體為亞磷酸醇鹽，例如用於產生包含鋰金屬磷酸鹽之包含鋰之奈米纖維。

在某些實施例中，本文提供一種用於製造包含鋰之奈米纖維的方法，該方法包含：

- a. 對流體原料進行電紡絲(例如氣體輔助電紡絲，諸如同軸氣體輔助)以產生第一(初紡)奈米纖維，該流體原料包含聚合物及複數個奈米粒子，該等奈米粒子包含包含鋰之材料；及
- b. 熱處理該第一奈米纖維，產生該包含鋰之奈米纖維。

在本文之某些實施例中，亦提供用於製造正電極之方法，該等方法包含例如：

- a. 對流體原料進行電紡絲以形成奈米纖維，該流體原料包含鋰

材料及聚合物(例如可以熔體或溶液(水性或基於溶劑)形式進行電紡絲的聚合物)；

- b. 熱處理該等奈米纖維；及
- c. 將該等奈米纖維組裝成電極。

本文所述之包含鋰之奈米纖維視情況僅藉由第一步驟或藉由第一及第二步驟來製備。

在本文中亦涵蓋其他實施例，諸如申請專利範圍及實施方式中所述之彼等實施例。此外，關於具有既定特徵之單一種奈米纖維的揭示內容包括關於具有平均既定特徵之複數種奈米纖維的揭示內容。類似地，關於複數種纖維之平均特徵的揭示內容包括關於單一種纖維之特定特徵的揭示內容。

【圖式簡單說明】

本發明之新穎特徵在隨附申請專利範圍中詳細地經闡明。本發明之特徵及優勢將藉由參考以下闡明利用本發明原理之說明性實施例之實施方式及其附圖而獲得更好理解：

圖1說明用於製造本文所述之包含鋰之奈米纖維(例如適用於鋰離子電池組)之方法的一個實施例。

圖2展示藉由PVA/Li-Ac/Co-Ac水溶液之電紡絲、隨後在空氣下在800°C下熱處理獲得之LiCoO₂奈米纖維的TEM影像。

圖3展示藉由PVA/Li-Ac/Co-Ac水溶液之電紡絲、隨後在空氣下在800°C下熱處理獲得之LiCoO₂奈米纖維的XRD譜，證實奈米晶體LiCoO₂之形成。

圖4說明使用一步式熱方法(圖A)及兩步式熱方法(圖B)製備之鋰鈷氧化物的充電/放電容量。

圖5說明某些Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂奈米纖維(亦即包含Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂之連續核心基質或骨架之奈米纖維)(圖B)以及用

於製備其之初紡前驅體奈米纖維(圖A)之SEM影像。

圖6說明某些 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 奈米纖維之XRD圖案。

圖7說明鋰離子電池組半電池中某些 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 奈米纖維的充電/放電容量。

圖8說明某些 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ 奈米纖維(亦即包含 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ 之連續核心基質或骨架之奈米纖維)(圖B)以及用於製備其之初紡前驅體奈米纖維(圖A)之SEM影像。

圖9說明某些 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ 奈米纖維之充電/放電容量。

圖10說明某些 $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ 奈米纖維(亦即包含 $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ 之連續核心基質或骨架之奈米纖維)(圖B)以及用於製備其之初紡前驅體奈米纖維(圖A)之SEM影像。

圖11說明某些 LiMn_2O_4 奈米纖維(亦即包含 LiMn_2O_4 之連續核心基質或骨架之奈米纖維)(圖B)以及用於製備其之初紡前驅體奈米纖維(圖A)之SEM影像。圖C說明某些 LiMn_2O_4 奈米纖維之TEM影像。

圖12說明某些 LiMn_2O_4 奈米纖維之XRD圖案。

圖13說明鋰離子電池組半電池中某些 LiMn_2O_4 奈米纖維之充電/放電容量。

圖14說明摻雜有鎳之某些 LiMn_2O_4 奈米纖維 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_z)\text{O}_4$ 之XRD圖案。

圖15說明某些鋰鐵磷酸鹽奈米纖維(亦即包含鋰鐵磷酸鹽之連續核心基質或骨架之奈米纖維)(圖B)以及用於製備其之初紡前驅體奈米纖維(圖A)之SEM影像。

圖16說明某些鋰鐵磷酸鹽奈米纖維之XRD圖案。

圖17說明某些 $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ 奈米纖維以及用於製備其之初紡前驅體奈米纖維(圖A)之SEM影像。

圖18說明某些 $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{C}$ 奈米纖維之XRD圖案。

圖19說明可用於單一流體之氣體輔助電紡絲或用於多層同軸電紡絲之同軸電紡絲針設備(在使用圍繞所說明之針組態且沿著共軸對準的針設備中之額外針的情況下，多層氣體輔助電紡絲為可能的)。

【實施方式】

本文提供包含鋰之奈米纖維及奈米纖維氈以及用於製備包含矽之奈米纖維及奈米纖維氈的方法。本文亦提供包含該等奈米纖維(例如作為正電極或陰極)之鋰離子電池組。在一些實施例中，奈米纖維(例如來自複數種奈米纖維、奈米纖維氈或本文所述之方法)包含鋰材料(例如鋰材料之連續基質)。在某些實施例中，本文中所提供之奈米纖維包含第一材料及第二材料，該第一材料包含鋰材料。在其他實施例中，第一材料、第二材料或兩者形成奈米纖維內之連續基質。在特定實施例中，第一及第二材料兩者形成奈米纖維內之連續基質材料。在其他特定實施例中，第一材料包含奈米纖維內之複數個離散晶疇。在更特定實施例中，第二材料為奈米纖維內之連續基質材料。

在本文之某些實施例中，描述包含電極之電池組(例如鋰離子電池組)及用於製造包含電極之電池組(例如鋰離子電池組)之方法。在一些實施例中，該電極包含複數根奈米纖維，該等奈米纖維包含高能量容量材料之晶疇。在一些實施例中，該電極包含多孔奈米纖維，該等奈米纖維包含高能量容量材料。

在本文之某些實施例中，描述電池組(例如鋰離子電池組)及用於製造包含隔板之電池組(例如鋰離子電池組)之方法。在一些實施例中，該電池組包含第一室中之陽極、第二室中之陰極及該第一室與該第二室之間的隔板。在一些實施例中，該隔板包含聚合物奈米纖維。在一些實施例中，該隔板允許離子在第一室與第二室之間以溫度依賴性方式轉移。

在一些實施例中，鋰離子電池組包含電解質。

鋰材料

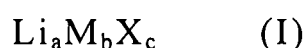
在一些實施例中，鋰材料為能夠嵌入鋰離子及使鋰離子脫嵌(deintercalating)之任何材料。在一些實施例中，鋰材料為或包含鋰金屬氧化物、鋰金屬磷酸鹽、鋰金屬矽酸鹽、鋰金屬硫酸鹽、鋰金屬硼酸鹽或其組合。在特定實施例中，鋰材料為鋰金屬氧化物。在其他特定實施例中，鋰材料為鋰金屬磷酸鹽。在其他特定實施例中，鋰材料為鋰金屬矽酸鹽。在其他特定實施例中，鋰材料為硫化鋰。

在一些實施例中，本文提供包含鋰材料(例如鋰材料之連續核心基質)之奈米纖維。在一些實施例中，奈米纖維包含鋰材料之連續基質。在某些實施例中，奈米纖維包含鋰材料之連續基質材料(例如碳、陶瓷或其類似物)及離散晶疇(例如其中該等離散晶疇為非聚集的)。在特定實施例中，連續基質材料為導電材料(例如碳)。在其他實施例中，本文提供包含複數根奈米纖維之陰極(或正電極)，該等奈米纖維包含鋰材料。在一些實施例中，小於40%之奈米粒子為聚集的(例如，如以任何合適方式所量測，諸如藉由TEM)。在特定實施例中，小於30%之奈米粒子為聚集的。在更特定實施例中，小於25%之奈米粒子為聚集的。在更特定實施例中，小於20%之奈米粒子為聚集的。在更特定實施例中，小於10%之奈米粒子為聚集的。在更特定實施例中，小於5%之奈米粒子為聚集的。

在一些情況下，鋰材料為或包含 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{x1}\text{Ni}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{x1}\text{Ni}_{y1}\text{Co}_{z1}\text{V}_{a1}\text{O}_4$ 、 Li_2S 、 $\text{LiFe}_{x1}\text{Ni}_{y1}\text{Co}_{z1}\text{V}_{a1}\text{PO}_4$ 、其任何氧化態或其任何組合。 $x1$ 、 $y1$ 、 $z1$ 及 $a1$ 一般獨立地選自合適數目，諸如0至5或大於0至5之數目。

在某些實施例中，本文提供複數種奈米纖維，該等奈米纖維包含鋰，諸如包含鋰之材料(例如鋰鹽或鋰合金/插入化合物，諸如鋰金

屬氧化物)之連續基質。在其他實施例中，本文提供包含複數根奈米纖維之電極(例如正電極或陰極)，該等奈米纖維包含(a)連續基質材料；及(b)離散、分離的包含鋰之晶疇。在一些實施例中，連續基質或分離晶疇包含呈包含鋰之金屬合金形式的鋰。在特定實施例中，包含鋰之金屬合金為鋰金屬氧化物。在一些實施例中，奈米纖維包含下式(I)之包含鋰之材料：



在某些實施例中，M表示一或多種金屬元素(例如M表示Fe、Ni、Co、Mn、V、Ti、Zr、Ru、Re、Pt、Bi、Pb、Cu、Al、Li或其組合)且X表示一或多種非金屬(例如X表示C、N、O、P、S、SO₄、PO₄、Se、鹵離子、F、CF、SO₂、SO₂Cl₂、I、Br、SiO₄、BO₃或其組合)(例如非金屬陰離子)。在一些實施例中，*a*為1-5(例如1-2)，*b*為0-2且*c*為0-10(例如1-4或1-3)。

在一些實施例中，X係選自由O、SO₄、PO₄、SiO₄、BO₃組成之群。在更特定實施例中，X係選自由O、PO₄及SiO₄組成之群。在某些實施例中，M為Mn、Ni、Co、Fe、V、Al或其組合。

在某些實施例中，式(I)之鋰材料為LiMn₂O₄、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、LiCoO₂、LiNiO₂、LiFePO₄、Li₂FePO₄F或其類似物。在一些實施例中，式(I)之鋰材料為LiNi_{b1}Co_{b2}Mn_{b3}O₂，其中b₁ + b₂ + b₃ = 1，且其中0 ≤ b₁, b₂, b₃ < 1。在一些實施例中，式(I)之鋰材料為LiNi_{b1}Co_{b2}Al_{b3}O₂，其中b₁ + b₂ + b₃ = 1，且其中0 < b₁, b₂, b₃ < 1。在某些實施例中，式(I)之鋰材料為LiMn₂O₄、LiMn_{b1}Fe_{b2}O₄(其中b₁ + b₂ = 2，例如b₁ = 1.5)、LiMnPO₄、LiNiPO₄、LiCoPO₄、Li₃V₂(PO₄)₃、Li₂FeSiO₄、Li₂MnSiO₄、LiFeBO₃或LiMnBO₃。

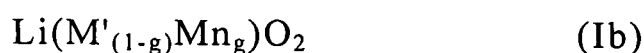
在一些實施例中，式(I)之鋰材料為Li₂SO_y，其中y'為0-4，諸如Li₂S或Li₂SO₄。

在更特定實施例中，式(I)之鋰金屬由式(Ia)之鋰金屬表示：



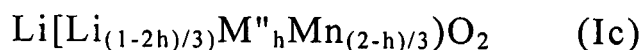
在特定實施例中，M、*a*及*b*係如上所述。在特定實施例中，式(Ia)之鋰金屬具有結構 LiMO_2 (例如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)。在一些實施例中，*a*及*b*各為1且一或多種金屬M具有平均氧化態3。

在更特定實施例中，式(Ia)之鋰金屬由式(Ib)之鋰金屬表示：



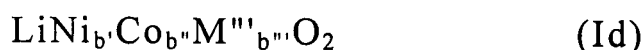
在某些實施例中，M'表示一或多種金屬元素(例如M'表示Fe、Ni、Co、Mn、V、Li、Cu、Zn或其組合)。在一些實施例中，*g*為0-1(例如 $0 < g < 1$)。在特定實施例中，M'表示一或多種具有平均氧化態3之金屬。

在更特定實施例中，式(Ia)或(Ib)之鋰金屬由式(Ic)之鋰金屬表示：



在某些實施例中，M''表示一或多種金屬元素(例如M''表示Fe、Ni、Co、Zn、V或其組合)。在一些實施例中，*h*為0-0.5(例如 $0 < h < 0.5$ ，諸如 $0.083 < h < 0.5$)。在一個特定實施例中，式(Ic)之鋰金屬為 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2h)/3}\text{Ni}_{h'}\text{Co}_{(h-h')}\text{Mn}_{(2-h)/3}]\text{O}_2$ ，其中*h'*為0-0.5(例如 $0 < h' < 0.5$)。

在更特定實施例中，式(Ia)之鋰金屬由式(Id)之鋰金屬表示：



在某些實施例中，M'''表示一或多種金屬元素(例如M'''表示Fe、Mn、Zn、V或其組合)。在一些實施例中，*b'*、*b''*及*b'''*之每一者獨立地為0-2(例如0-1，諸如 $0 < b'$ 、 b'' 及 $b''' < 1$)。在特定實施例中，*b'*、*b''*及*b'''*之總和為1。在一些實施例中，一或多種金屬M'''在與Ni及Co一起使用時具有平均氧化態3。

在一些實施例中，式(I)之鋰金屬由式(Ie)之鋰金屬表示：



在特定實施例中，M、 a 及 b 係如上所述。在特定實施例中，式(Ie)之鋰金屬具有結構 Li_2MO_3 (例如 Li_2MnO_3)。在一些實施例中， a 為2， b 為1且一或多種金屬M具有平均氧化態4。

在某些實施例中，本文提供包含複數根奈米纖維之電極(例如正電極或陰極)，該等奈米纖維包含包含鋰之金屬(例如鋰金屬合金，諸如鋰金屬氧化物)之連續基質。在其他實施例中，本文提供包含複數根奈米纖維之電極(例如正電極或陰極)，該等奈米纖維包含(a)連續基質材料；及(b)離散、分離的包含鋰之金屬(例如鋰金屬合金，諸如鋰金屬氧化物)之晶疇。

在一些實施例中，該複數根奈米纖維具有包含鋰之材料之連續基質。在某些實施例中，包含鋰之材料之連續基質為多孔的(例如中孔的)。在某些實施例中，包含鋰之材料之連續基質為中空的(例如中空的包含鋰之金屬奈米纖維)。

在特定實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少50%之包含鋰之材料(例如藉由元素分析)。在特定實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少70%之包含鋰之材料。在更特定實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少80%之包含鋰之材料。在更特定實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少90%之包含鋰之材料。在更特定實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少95%之包含鋰之材料。

在某些實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少0.5重量%之鋰(例如藉由元素分析)。在特定實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少1重量%之鋰(例如藉由元素分析)。在更特定實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少2.5重量%之鋰(例如藉由元素分析)。在更特定實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少5重量%之鋰(例如藉由元素分析)。在特定實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少7重量%之鋰(例

如藉由元素分析)。在更多實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少10重量%之鋰(例如藉由元素分析)。

在一些實施例中，鋰原子佔(例如平均)奈米纖維中所存在原子之至少10%。在特定實施例中，鋰原子佔(例如平均)奈米纖維中所存在原子之至少20%。在更特定實施例中，鋰原子佔(例如平均)奈米纖維中所存在原子之至少30%。在更特定實施例中，鋰原子佔(例如平均)奈米纖維中所存在原子之至少40%。在更特定實施例中，鋰原子佔(例如平均)奈米纖維中所存在原子之至少50%。舉例而言，在某些實施例中，本文提供包含純 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 之奈米纖維，其包含約7重量%之鋰(6.94莫耳重量之Li/96.46莫耳重量之 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)及約25%之鋰原子(1個鋰原子/(1個鋰原子+ 1/3個鎳原子+ 1/3個錳原子+ 1/3個鈷原子+ 2個氧原子))。

在一些實施例中，電極包含複數根奈米纖維，該複數根奈米纖維包含(a)基質；及(b)複數個分離、離散的包含包含鋰之金屬(例如鋰合金/嵌入化合物，諸如鋰金屬氧化物)之晶疇。在特定實施例中，基質為碳(例如非晶形碳)之連續基質。在某些實施例中，基質及/或離散的包含鋰之晶疇為多孔的(例如中孔的)。在某些實施例中，連續基質為中空的。在特定實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少30%之鋰材料(例如藉由元素分析)。在特定實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少40%之鋰材料。在更特定實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少50%之鋰材料。在更特定實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少70%之鋰材料。在更特定實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少80%之鋰材料。在一些實施例中，奈米纖維包含包含鋰之晶疇，該等包含鋰之晶疇包含(例如平均)至少70%之鋰材料。在更特定實施例中，該等晶疇包含(例如平均)至少80%之鋰材料。在更特定實施例中，該等晶疇包含(例如平均)至少90%之鋰材料。在更特定實施例

中，該等晶疇包含(例如平均)至少95%之鋰材料。在某些實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少0.1重量%之鋰(例如藉由元素分析)。在特定實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少0.5重量%之鋰(例如藉由元素分析)。在更特定實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少1重量%之鋰(例如藉由元素分析)。在更特定實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少2.5重量%之鋰(例如藉由元素分析)。在特定實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少5重量%之鋰(例如藉由元素分析)。在更多實施例中，奈米纖維包含(例如平均)至少10重量%之鋰(例如藉由元素分析)。在一些實施例中，鋰原子佔(例如平均)奈米纖維中所存在原子之至少10%。在特定實施例中，鋰原子佔(例如平均)奈米纖維或晶疇中所存在原子之至少5%。在更特定實施例中，鋰原子佔(例如平均)奈米纖維或晶疇中所存在原子之至少10%。在更特定實施例中，鋰原子佔(例如平均)奈米纖維或晶疇中所存在原子之至少20%。在更特定實施例中，鋰原子佔(例如平均)奈米纖維或晶疇中所存在原子之至少30%。在其他實施例中，鋰原子佔(例如平均)晶疇中所存在原子之至少40%、至少50%或其類似百分比。

在某些實施例中，本文提供包含鋰之奈米纖維，該等包含鋰之奈米纖維包含本文所述之鋰材料，其中高達50%之鋰缺失。在一些情況下，鋰因在鋰離子電池組操作期間之脫鋰化(鋰之脫嵌)而缺失。在其他情況中，鋰因鋰組分之揮發及/或昇華而缺失。在特定實施例中，高達40%之鋰缺失。在更特定實施例中，高達30%之鋰缺失。在更特定實施例中，高達20%之鋰缺失。在更特定實施例中，高達10%之鋰缺失。

在一些實施例中，本文提供包含該電極(例如陰極)之電池組。在特定實施例中，該電池組為二次電池。在本文之某些實施例中，亦提供奈米纖維或包含一或多根如本文所述之該等奈米纖維之奈米纖維

氈。

奈米纖維

在一些實施例中，本文中所提供之奈米纖維包含骨架材料(核心基質材料)。在特定實施例中，該骨架材料為本文所述之鋰材料。在其他特定實施例中，該骨架材料為其中包埋有非聚集之晶疇之連續基質材料，該等非聚集之晶疇包含本文所述之鋰材料(例如包含本文所述之鋰材料之奈米粒子)。在某些實施例中，本文所述之奈米纖維包含中空核心。在特定實施例中，本文所述之奈米纖維包含圍繞該中空核心之連續基質材料。在更特定實施例中，該連續基質材料包含本文所述之鋰材料。在其他特定實施例中，該連續基質材料包含非聚集之晶疇包埋於其中，該等非聚集之晶疇包含本文所述之鋰材料(例如包含本文所述之鋰材料之奈米粒子)。在本文之各種實施例中，連續基質材料包含陶瓷、金屬或碳。在特定實施例中，該連續基質材料為導電材料。

奈米纖維具有任何合適之直徑。在一些實施例中，奈米纖維之集合包含具有各種直徑之纖維分佈之奈米纖維。在一些實施例中，單根奈米纖維具有沿其長度變化之直徑。在一些實施例中，奈米纖維群體之纖維或纖維之一部分因此超過或未達到平均直徑。在一些實施例中，奈米纖維具有平均約20 nm、約30 nm、約40 nm、約50 nm、約60 nm、約70 nm、約80 nm、約90 nm、約100 nm、約130 nm、約150 nm、約200 nm、約250 nm、約300 nm、約400 nm、約500 nm、約600 nm、約700 nm、約800 nm、約900 nm、約1,000 nm、約1,500 nm、約2,000 nm及其類似大小之直徑。在一些實施例中，奈米纖維具有平均至多20 nm、至多30 nm、至多40 nm、至多50 nm、至多60 nm、至多70 nm、至多80 nm、至多90 nm、至多100 nm、至多130 nm、至多150 nm、至多200 nm、至多250 nm、至多300 nm、至多400 nm、至

多500 nm、至多600 nm、至多700 nm、至多800 nm、至多900 nm、至多1,000 nm、至多1,500 nm、至多2,000 nm及其類似大小之直徑。在一些實施例中，奈米纖維具有平均至少20 nm、至少30 nm、至少40 nm、至少50 nm、至少60 nm、至少70 nm、至少80 nm、至少90 nm、至少100 nm、至少130 nm、至少150 nm、至少200 nm、至少250 nm、至少300 nm、至少400 nm、至少500 nm、至少600 nm、至少700 nm、至少800 nm、至少900 nm、至少1,000 nm、至少1,500 nm、至少2,000 nm及其類似大小之直徑。在其他實施例中，奈米纖維具有平均在約50 nm與約300 nm之間、在約50 nm與約150 nm之間、在約100 nm與約400 nm之間、在約100 nm與約200 nm之間、在約500 nm與約800 nm之間、在約60 nm與約900 nm之間及其類似大小之直徑。

「縱橫比」為奈米纖維之長度除以其直徑。在一些實施例中，縱橫比係指單根奈米纖維。在一些實施例中，縱橫比係應用於複數根奈米纖維且以單個平均值之形式報告，縱橫比為樣品之奈米纖維之平均長度除以其平均直徑。在一些情況下，直徑及/或長度係藉由顯微術來量測。奈米纖維具有任何合適之縱橫比。在一些實施例中，奈米纖維具有約10、約 10^2 、約 10^3 、約 10^4 、約 10^5 、約 10^6 、約 10^7 、約 10^8 、約 10^9 、約 10^{10} 、約 10^{11} 、約 10^{12} 及其類似大小之縱橫比。在某些實施例中，奈米纖維具有至少10、至少 10^2 、至少 10^3 、至少 10^4 、至少 10^5 、至少 10^6 、至少 10^7 、至少 10^8 、至少 10^9 、至少 10^{10} 、至少 10^{11} 、至少 10^{12} 及其類似大小之縱橫比。在其他實施例中，奈米纖維具有實質上無窮大的長度且具有實質上無窮大的縱橫比。

在某些實施例中，本文中所提供之鋰材料(例如核心基質鋰材料)為結晶狀。在一些實施例中，該鋰材料包含層狀結晶結構。在某些實施例中，該鋰材料包含尖晶石結晶結構。在某些實施例中，該鋰材料包含橄欖石結晶結構。

在一些實施例中，本文中所提供之鋰材料之晶疇具有任何合適之尺寸。在一些情況下，該等晶疇具有約5 nm、約10 nm、約20 nm、約30 nm、約40 nm、約50 nm、約60 nm、約70 nm、約80 nm、約90 nm、約100 nm、約130 nm、約150 nm、約200 nm及其類似大小之平均直徑。在一些情況下，該等晶疇具有至多5 nm、至多10 nm、至多20 nm、至多30 nm、至多40 nm、至多50 nm、至多60 nm、至多70 nm、至多80 nm、至多90 nm、至多100 nm、至多130 nm、至多150 nm、至多200 nm及其類似大小之平均直徑。

在一個態樣中，高能量材料之晶疇具有均一尺寸。在一些情況下，晶疇尺寸之標準差為晶疇平均尺寸(亦即尺寸為均一的)之約50%、約60%、約70%、約80%、約100%、約120%、約140%、約200%及其類似百分比。在一些情況下，晶疇尺寸之標準差為晶疇平均尺寸(亦即尺寸為均一的)之至多50%、至多60%、至多70%、至多80%、至多100%、至多120%、至多140%、至多200%及其類似百分比。

高能量材料之晶疇彼此之間具有任何合適之距離(分離距離)。在一些情況下，該等晶疇具有約2 nm、約5 nm、約10 nm、約20 nm、約30 nm、約40 nm、約50 nm、約60 nm、約70 nm、約80 nm、約90 nm、約100 nm、約130 nm、約150 nm、約200 nm及其類似大小之平均分離距離。在一些情況下，該等晶疇具有至多2 nm、至多5 nm、至多10 nm、至多20 nm、至多30 nm、至多40 nm、至多50 nm、至多60 nm、至多70 nm、至多80 nm、至多90 nm、至多100 nm、至多130 nm、至多150 nm、至多200 nm及其類似大小之平均直徑。

在一些實施例中，晶疇在奈米纖維基質內均勻分佈。在一些情況下，既定晶疇與最接近該既定晶疇之晶疇之間距離的標準差為距離平均值之約50%、約60%、約70%、約80%、約100%、約120%、約

140%、約200%及其類似百分比(亦即均勻分佈)。在一些情況下，既定晶疇與最接近該既定晶疇之晶疇之間距離的標準差為距離平均值之至多50%、至多60%、至多70%、至多80%、至多100%、至多120%、至多140%、至多200%及其類似百分比(亦即均勻分佈)。在一些實施例中，小於40%之晶疇(例如奈米粒子)為聚集的(例如，如以任何合適方式所量測，諸如藉由TEM)。在特定實施例中，小於30%之晶疇為聚集的。在更特定實施例中，小於25%之晶疇為聚集的。在更特定實施例中，小於20%之晶疇為聚集的。在更特定實施例中，小於10%之晶疇為聚集的。在更特定實施例中，小於5%之晶疇為聚集的。

鋰材料之晶疇佔奈米纖維之任何合適質量。在一些情況下，該等晶疇佔奈米纖維質量之約10%、約20%、約30%、約40%、約50%、約60%、約70%、約80%、約90%及其類似百分比。在一些情況下，該等晶疇佔奈米纖維質量之至少10%、至少20%、至少30%、至少40%、至少50%、至少60%、至少70%、至少80%、至少90%及其類似百分比。在一些情況下，該等晶疇佔奈米纖維質量之至多10%、至多20%、至多30%、至多40%、至多50%、至多60%、至多70%、至多80%、至多90%及其類似百分比。

在各種實施例中，奈米纖維具有較大表面積且描述用於製造具有較大表面積之奈米纖維的方法。在一些實施例中，在一些情況下，孔隙之有序性產生較大表面積及/或比表面積(例如每一質量奈米纖維之表面積及/或每一體積奈米纖維之表面積)。在某些實施例中，本文中所提供之奈米纖維(例如多孔奈米纖維)具有至少10 m²/g、至少50 m²/g、至少100 m²/g、至少200 m²/g、至少500 m²/g、至少1,000 m²/g、至少2,000 m²/g、至少5,000 m²/g、至少10,000 m²/g及其類似大小之比表面積。「比表面積」為至少一根纖維之表面積除以該至少一根纖維之質量。比表面積係基於單根奈米纖維或基於奈米纖維集合來

計算且以單個平均值形式報告。用於量測質量之技術為熟習此項技術者所已知。在一些實施例中，表面積係藉由物理或化學方法來量測，例如藉由布厄特(Brunauer-Emmett-Teller, BET)方法，其中利用惰性氣體之物理吸附與解吸附之間的差異測定表面積，或藉由滴定奈米纖維上之某些化學基團來估算表面上之基團數目，該數目根據先前測定之滴定曲線與表面積有關。熟習化學技術者將通曉滴定方法。

奈米纖維具有任何合適之長度。奈米纖維之既定集合包含具有各種長度之纖維分佈之奈米纖維。因此，群體之某些纖維因此超過或未達到平均長度。在一些實施例中，奈米纖維具有至少約1 μm 、至少約10 μm 、至少約20 μm 、至少約50 μm 、至少約100 μm 、至少約500 μm 、至少約1,000 μm 、至少約5,000 μm 、至少約10,000 μm 、至少約50,000 μm 、至少約100,000 μm 、至少約500,000 μm 及其類似大小之(平均)長度。用於量測奈米纖維長度之方法包括(但不限於)顯微術、視情況選用之透射電子顯微術(「TEM」)或掃描電子顯微術(「SEM」)。

在一個態樣中，奈米纖維實質上相連或具有連續基質材料。奈米纖維實質上相連，或一種材料構成奈米纖維之連續基質，若當跟隨奈米纖維之長度時，纖維材料與至少一些相鄰纖維材料接觸實質上超過整個奈米纖維長度。「實質上」整個長度意謂至少80%、至少90%、至少95%或至少99%之奈米纖維長度為相連的。奈米纖維視情況結合本文所述之任何孔隙率(例如35%)為實質上相連的。

在一個態樣中，奈米纖維為實質上可撓性或非脆性的。可撓性奈米纖維在施加應力時能夠變形且在所施應力移除時視情況恢復至其初始形狀。在各種實施例中，實質上可撓性奈米纖維能夠變形至少5%、至少10%、至少20%、至少50%及其類似百分比。非脆性奈米纖維在施加應力時不斷裂。在一些實施例中，奈米纖維彎曲(例如為實

質上可撓性的)而非斷裂。在各種實施例中，實質上非脆性奈米纖維能夠變形至少5%、至少10%、至少20%、至少50%及其類似百分比而不斷裂。

方法

在一個態樣中，描述用於製造包含鋰之奈米纖維之方法。在一些實施例中，該方法包含：(a)對流體原料進行電紡絲以形成奈米纖維，該流體原料包含(i)鋰前驅體或包含鋰之奈米粒子及(ii)聚合物；及(b)熱處理該等奈米纖維。在一些實施例中，流體原料之電紡絲為氣體輔助型(例如同軸氣體輔助型)。在其他實施例中，視情況使用該等奈米纖維(或較小奈米纖維，諸如藉由對經熱處理之奈米纖維進行音波處理所產生的片段)形成鋰離子電池組電極。

在特定實施例中，用於製造包含鋰之奈米纖維的方法包含(a)對流體原料進行電紡絲以形成初紡奈米纖維，該流體原料包含鋰前驅體、第二金屬前驅體及聚合物；及(b)熱處理該等初紡奈米纖維，產生該等包含鋰之奈米纖維。在更特定實施例中，該方法進一步包含化學處理(例如氧化，諸如使用空氣)該等奈米纖維。在某些實施例中，化學處理與步驟(b)同時進行。在其他實施例中，化學處理步驟在步驟(b)後進行。在某些實施例中，電紡絲為氣體輔助型。在特定實施例中，電紡絲為同軸氣體輔助型。在一些實施例中，該流體原料為水性。在特定實施例中，該聚合物為水溶性聚合物，諸如聚乙烯醇(PVA)。

在特定實施例中，用於製造包含鋰之奈米纖維的方法包含(a)對流體原料進行電紡絲以形成初紡奈米纖維，該流體原料包含包含鋰材料之奈米粒子及聚合物；及(b)熱處理該等初紡奈米纖維，產生該等包含鋰之奈米纖維。在某些實施例中，熱處理在惰性條件下(例如在氬氣氛圍中)進行。在某些實施例中，電紡絲為氣體輔助型。在特定

實施例中，電紡絲為同軸氣體輔助型。在一些實施例中，該流體原料為水性。在特定實施例中，該聚合物為水溶性聚合物，諸如聚乙烯醇(PVA)。在其他實施例中，流體為基於溶劑之溶液。在一些實施例中，該聚合物為溶劑可溶性聚合物，諸如聚丙烯腈(PAN)。

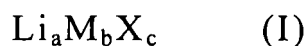
在一些實施例中，本文所述之氣體輔助電紡絲方法或設備提供經組態以提供沿著與經電紡絲之流體原料相同的軸流動之氣體的裝置。在一些情況下，沿著與流體原料(或流體原料針)相同(例如及與其相鄰)的軸提供氣體(或氣體針)。在特定情形中，提供與流體原料(或流體原料針)同軸之氣體(或氣體針)。圖19說明同軸電紡絲設備300。同軸針設備包含內部針301及外部針302，該兩種針皆圍繞類似軸303同軸對準(例如以5度、3度、1度或其類似角度對準)。在一些實施例中，其他同軸針可視情況安置在針301及302周圍、內部或之間，針301及302圍繞軸303對準(例如，如圖1中所說明)。在一些情況下，針終端視情況偏移304。在一些實施例中，利用氣體輔助電紡絲(例如圍繞共軸使噴射流自本文所述之流體原料電紡絲形成)。氣體輔助電紡絲之例示性方法描述於PCT專利申請案PCT/US2011/024894(「Electrospinning apparatus and nanofibers produced therefrom」)中，該PCT專利申請案之該揭示內容併入本文中。在氣體輔助實施例中，氣體視情況為空氣或任何其他合適氣體(諸如惰性氣體、氧化氣體或還原氣體)。在一些實施例中，氣體輔助增加該方法之產量及/或減小奈米纖維之直徑。在一些情況下，氣體輔助電紡絲加速及拉長自電紡絲器發出之流體原料噴射流。在一些情況下，氣體輔助電紡絲有助於奈米纖維中奈米粒子之均勻分散。舉例而言，在一些情況下，氣體輔助電紡絲(例如氣體與包含包含鋰之奈米粒子之流體原料沿著實質上共同之軸之同軸電紡絲)有助於電紡絲噴射流中奈米粒子之分散或非聚集且產生初紡奈米纖維(且隨後由其產生奈米纖維)。在一些實施例

中，流體原料內部併入氣流會產生中空奈米纖維。

流體原料

在一些實施例中，該流體原料包含(i)包含鋰之材料(例如呈奈米粒子狀)或(ii)鋰前驅體(例如鋰鹽)。在特定實施例中，該流體原料包含鋰前驅體及至少一種額外金屬前驅體(例如鈷前驅體、錳前驅體、鎳前驅體或其組合)。在一些實施例中，各金屬前驅體獨立地為金屬乙酸鹽、金屬硝酸鹽、金屬乙醯基丙酮酸鹽、金屬氯化物、金屬氫化物、其水合物或其任何組合。

在一些實施例中，本文中所用之鋰前驅體與金屬前驅體之量以與所製備之鋰材料相同的莫耳比用於本文所述之流體原料或方法。舉例而言，在其中製備包含式(I)之鋰材料之連續基質的奈米纖維的一些實施例中，鋰前驅體與額外金屬前驅體以a:b比率存在。



在某些實施例中，視情況利用過量鋰前驅體(例如，以補足可在熱處理期間昇華損失之鋰)。在一些實施例中，利用至少50%莫耳過量之鋰。在其他實施例中，利用至少100%莫耳過量。舉例而言，用於製備式(I)之材料的鋰前驅體與額外金屬前驅體以至少1.5a:b(50%過量)或更特定言之至少2a:b(100%過量)之比率存在。亦涵蓋用於本文所述之任何鋰材料式之類似比率。

在一些實施例中，金屬前驅體包含鹼金屬鹽或錯合物、鹼土金屬鹽或錯合物、過渡金屬鹽或錯合物或其類似物。在特定實施例中，流體原料包含鋰前驅體及至少一種額外金屬前驅體，其中該金屬前驅體包含鐵前驅體、鎳前驅體、鈷前驅體、錳前驅體、鈇前驅體、鈦前驅體、鈺前驅體、銻前驅體、鉑前驅體、鉍前驅體、鉛前驅體、銅前驅體、鋁前驅體、其組合或其類似物。在更特定實施例中，該額外金屬前驅體包含鐵前驅體、鎳前驅體、鈷前驅體、錳前驅體、鈇前驅

體、鋁前驅體或其組合。在更特定實施例中，該額外金屬前驅體包含鐵前驅體、鎳前驅體、鈷前驅體、錳前驅體、鋁前驅體或其組合。在更特定實施例中，該額外金屬前驅體包含鎳前驅體、鈷前驅體、錳前驅體或其組合。在更特定實施例中，該額外金屬前驅體包含至少兩種來自由以下組成之群之金屬前驅體：鎳前驅體、鈷前驅體及錳前驅體。在更特定實施例中，該額外金屬前驅體包含鎳前驅體、鈷前驅體及錳前驅體。在特定實施例中，金屬前驅體包括金屬鹽或錯合物，其中該金屬與任何合適之配位體或基團、或陰離子或其他路易斯鹼 (Lewis Base) 締合，例如羧酸鹽(例如-OCOCH₃或另一-OCOR基團，其中R為烷基、經取代之烷基、芳基、經取代之芳基或其類似基團，諸如乙酸鹽)、醇鹽(例如甲醇鹽、乙醇鹽、異丙醇鹽、第三丁醇鹽或其類似物)、鹵化物(例如氯化物、溴化物或其類似物)、二酮(例如乙醯丙酮、六氟乙醯丙酮或其類似物)、硝酸鹽、胺(例如NR"₃，其中各R"獨立地為R或H，或兩個R"一起形成雜環或雜芳基)及其組合。在特定實施例中，前驅體為乙酸鹽(例如乙酸鋰)。

在一些實施例(例如其中利用金屬前驅體，諸如鋰前驅體及一或多種額外金屬前驅體)中，金屬組分(包括鋰前驅體及額外金屬前驅體)與聚合物之重量比為至少1:5、至少1:4、至少1:3、至少1:2、至少1:1、至少1.25:1、至少1.5:1、至少1.75:1、至少2:1、至少3:1或至少4:1。在一些情況下，其中鋰材料係由預成型的包含鋰之奈米粒子製備，該奈米粒子與聚合物之重量比為至少1:5、至少1:4、至少1:3、至少1:2或其類似比率。在一些情況下，其中本文所述之方法之金屬組分包含鋰前驅體及至少一種額外金屬前驅體，該金屬組分(鋰前驅體及額外金屬前驅體兩者)與聚合物之比率為至少1:3、至少1:2、至少1:1或其類似比率。在一些實施例中，流體原料中聚合物之單體殘基(亦即重複單元)濃度為至少100 mM。在特定實施例中，流體原料中聚

合物之單體殘基(亦即重複單元)濃度為至少200 mM。在更特定實施例中，流體原料中聚合物之單體殘基(亦即重複單元)濃度為至少400 mM。在更特定實施例中，流體原料中聚合物之單體殘基(亦即重複單元)濃度為至少500 mM。在一些實施例中，流體原料包含至少約0.5重量%、至少約1重量%、至少約2重量%、至少約5重量%、至少約10重量%、至少約20重量%或至少約30重量%之聚合物。

在一些實施例中，本文所述之方法、流體原料或奈米纖維中之聚合物為有機聚合物。在一些實施例中，本文所述之組合物及方法中所用之聚合物為親水聚合物，包括水溶性聚合物及遇水膨脹聚合物。在一些態樣中，聚合物可溶於水，意謂其形成水溶液。在其他實施例中，聚合物於水中可膨脹，意謂在添加水至聚合物中時，聚合物增加其體積直至一定限度。適用於本發明方法之例示性聚合物包括(但不限於)聚乙烯醇(「PVA」)、聚乙酸乙烯酯(「PVAc」)、聚氧化乙烯(「PEO」)、聚乙烯醚、聚乙烯吡咯啉酮、聚乙醇酸、羥乙基纖維素(「HEC」)、乙基纖維素、纖維素醚、聚丙烯酸、聚異氰酸酯及其類似物。在一些實施例中，聚合物自生物材料中分離。在一些實施例中，聚合物為澱粉、聚葡萄糖胺糖、三仙膠、瓊脂、瓜爾膠及其類似物。在其他情況中，例如其中利用矽奈米粒子作為矽組分，視情況利用其他聚合物，諸如聚丙烯腈(「PAN」)(例如使用DMF作為溶劑)。在其他情況中，視情況利用聚丙烯酸酯(例如聚烷基丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚烷基丙烯酸烷基酯(諸如聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA))或其類似物)或聚碳酸酯。在一些情況下，聚合物為聚丙烯腈(PAN)、聚乙烯醇(PVA)、聚氧化乙烯(PEO)、聚乙烯吡啶、聚異戊二烯(PI)、聚醯亞胺、聚乳酸(PLA)、聚氧化烯、聚氧化丙烯(PPO)、聚苯乙烯(PS)、聚芳基乙烯基、聚雜芳基乙烯基、耐綸、聚丙烯酸酯(例如聚丙烯酸、聚烷基丙烯酸烷基酯(諸如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA))、聚丙烯酸烷

基酯、聚烷基丙烯酸酯)、聚丙烯醯胺、聚乙烯吡咯啉酮(PVP)嵌段、聚丙烯腈(PAN)、聚乙醇酸、羥乙基纖維素(HEC)、乙基纖維素、纖維素醚、聚丙烯酸、聚異氰酸酯或其組合。

在本文所述之方法及奈米纖維中，可利用任何合適分子量之聚合物。在一些情況下，合適之聚合物分子量為適於對熔體或溶液(例如水溶液或溶劑溶液，諸如在二甲基甲醯胺(DMF)或醇中)形式之聚合物進行電紡絲的分子量。在一些實施例中，所用聚合物具有1 kDa至1,000 kDa之平均原子質量。在特定實施例中，所用聚合物具有10 kDa至500 kDa之平均原子質量。在更特定實施例中，所用聚合物具有10 kDa至250 kDa之平均原子質量。在更特定實施例中，所用聚合物具有50 kDa至200 kDa之平均原子質量。

在一些實施例中，本文所述之聚合物(例如親水聚合物或親核聚合物)當組合於流體原料中時與本文所述之金屬前驅體締合(例如經由離子、共價、金屬錯合物相互作用)。因此，在某些實施例中，本文提供一種流體原料，該流體原料包含(a)至少一種聚合物；(b)鋰前驅體；及(c)額外金屬前驅體(例如金屬乙酸鹽或金屬醇鹽)，或藉由組合(i)至少一種聚合物；(ii)鋰前驅體；及(iii)至少一種額外金屬前驅體來製備。在某些實施例中，在對該流體原料進行電紡絲時，產生包含與金屬前驅體締合之聚合物之奈米纖維。舉例而言，在本文之特定實施例中，提供一種流體原料，其包含與鋰前驅體及至少一種額外金屬前驅體締合之PVA。在一些實施例中，此締合存在於流體原料或奈米纖維中。在特定實施例中，該締合具有式： $-(CH_2-CHOM^1)_{n1}-$ 。在特定實施例中，各M係獨立地選自H、金屬離子及金屬錯合物(例如金屬鹵化物、金屬羧酸鹽、金屬醇鹽、金屬二酮、金屬硝酸鹽、金屬胺或其類似物)。

在其他實施例中，本文提供具有下式之聚合物(例如在流體原料

或奈米纖維中)： $(A_dR^1_n-BR^1_mR^2)_a$ 。在一些實施例中，A及B各獨立地選自C、O、N或S。在某些實施例中，A或B中之至少一者為C。在一些實施例中，各 R^1 獨立地選自H、鹵基、CN、OH、NO₂、NH₂、NH(烷基)或N(烷基)(烷基)、SO₂烷基、CO₂-烷基、烷基、雜烷基、烷氧基、S-烷基、環烷基、雜環、芳基或雜芳基。在某些實施例中，烷基、烷氧基、S-烷基、環烷基、雜環、芳基或雜芳基經取代或未經取代。在一些實施例中， R^2 為 M^1 、OM¹、NHM¹或SM¹，如上所述。在特定實施例中，若 R^1 或 R^2 為 M^1 ，則其連接之A或B不為C。在一些實施例中，本文所述之任何烷基均為低碳烷基，諸如C₁-C₆或C₁-C₃烷基。在某些實施例中，各R¹或R²為相同或不同的。在某些實施例中， d 為1-10，例如1-2。在某些實施例中， n 為0-3(例如1-2)且 m 為0-2(例如0-1)。在一些實施例中， a 為100-1,000,000。在特定實施例中，經取代之基團視情況經以下一或多者取代：H、鹵基、CN、OH、NO₂、NH₂、NH(烷基)或N(烷基)(烷基)、SO₂烷基、CO₂-烷基、烷基、雜烷基、烷氧基、S-烷基、環烷基、雜環、芳基或雜芳基。在某些實施例中，嵌段共聚物係以任何合適之基團封端，例如H、OH或其類似基團。

在特定實施例中，至少5%之 M^1 為Li⁺。在更特定實施例中，至少10%之 M^1 為Li⁺。在更特定實施例中，至少15%之 M^1 為Li⁺。在更特定實施例中，至少20%之 M^1 為Li⁺。在更特定實施例中，至少40%之 M^1 為Li⁺。在其他實施例中，至少10%之 M^1 為非鋰金屬錯合物(例如乙酸鐵、乙酸鈷、乙酸錳、乙酸鎳、乙酸鋁或其組合)。在更特定實施例中，至少15%之 M^1 為非鋰金屬錯合物。在更特定實施例中，至少20%之 M^1 為非鋰金屬錯合物。在更特定實施例中，至少40%之 M^1 為非鋰金屬錯合物。在各種實施例中， n_1 為任何合適之數目，諸如1,000至1,000,000。

在一個態樣中，本文描述一種用於製造有序中孔奈米纖維之方法，該方法包含：(a)對第一流體原料及第二流體原料進行同軸電紡絲以產生第一奈米纖維，該第一流體原料包含至少一種嵌段共聚物及金屬組分(例如鋰前驅體及至少一種額外金屬前驅體)，該第二流體原料包含塗佈劑，且該第一奈米纖維包含第一層(例如核心)及至少部分塗佈該第一層之第二層(例如塗層)；(b)視情況使該第一奈米纖維退火；(c)視情況自該第一奈米纖維移除該第二層以產生包含嵌段共聚物之第二奈米纖維；及(d)熱及/或化學處理該第一奈米纖維或該第二奈米纖維(例如藉此產生有序中孔奈米纖維)。在特定實施例中，嵌段共聚物在退火時自身排序，使得金屬組分優先進入一個相(例如共聚物之親水相)中，且在熱處理(例如前驅體煅燒)時，產生中孔鋰材料。額外同軸層為可選的，例如包含前驅體及嵌段共聚物之額外中孔層，或包含前驅體及如本文所述之聚合物之非中孔層。

在一些實施例中，嵌段共聚物包含聚異戊二烯(PI)嵌段、聚乳酸(PLA)嵌段、聚乙醇醇(PVA)嵌段、聚氧化乙烯(PEO)嵌段、聚乙炔吡咯啉酮(PVP)嵌段、聚丙烯醯胺(PAA)嵌段或其任何組合(亦即熱或化學可降解之聚合物)。在一些實施例中，嵌段共聚物包含聚苯乙烯(PS)嵌段、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)嵌段、聚丙烯腈(PAN)嵌段或其任何組合。在一些實施例中，塗層及至少部分嵌段共聚物(並行或相繼)以任何合適之方式選擇性移除，諸如藉由加熱、藉由臭氧分解、藉由用酸處理、藉由用鹼處理、藉由用水處理、藉由聯合軟硬組裝(CASH)化學、或其任何組合。另外，2013年2月14日申請之美國申請案第61/599,541號及國際申請案第PCT/US13/26060號與該等技術相關的揭示內容以引用的方式併入本文中。

在一些實施例中，流體原料進一步包含煅燒試劑。在某些實施例中，煅燒試劑為磷試劑(例如用於在由包含鋰及至少一種額外金屬

前驅體之流體原料紡絲之奈米纖維的熱處理/煅燒時製備鋰金屬磷酸鹽或磷化物)、矽試劑(例如用於在由包含鋰及至少一種額外金屬前驅體之流體原料紡絲之奈米纖維的熱處理/煅燒時製備鋰金屬矽酸鹽)、硫試劑(例如用於在由包含鋰及至少一種額外金屬前驅體之流體原料紡絲之奈米纖維的熱處理/煅燒時製備鋰金屬硫化物或硫酸鹽)、或硼試劑(例如用於在由包含鋰及至少一種額外金屬前驅體之流體原料紡絲之奈米纖維的熱處理/煅燒時製備鋰金屬硼酸鹽)。在一些實施例中，該試劑為元素材料(例如磷、硫)或任何其他合適之化合物。在一些實施例中，煅燒試劑具有式： $X^1R^1_q$ ，其中 X^1 為非金屬(或類金屬)，諸如S、P、N、B、Si或Se；各 R^1 獨立地為H、鹵基、CN、OH(或O-)、NO₂、NH₂、-NH(烷基)或-N(烷基)(烷基)、-SO₂烷基、-CO₂-烷基、烷基、雜烷基、烷氧基、-S-烷基、環烷基、雜環、芳基、雜芳基、氧化物(=O)；且q為0-10(例如0-4)。在某些實施例中，烷基、烷氧基、S-烷基、環烷基、雜環、芳基或雜芳基經取代或未經取代。在特定實施例中，q為0。在一些實施例中， R^1 為烷氧基(例如其中煅燒試劑為亞磷酸三乙酯)。在其中製備金屬氧化物之一些實施例中，氧氣試劑為空氣，其在大氣中提供(例如，其可在足夠熱條件下與金屬前驅體或煅燒金屬反應)。在其中製備金屬碳化物之某些實施例中，碳試劑(或碳源)為有機聚合物材料(例如，其可在足夠熱條件下與金屬前驅體反應)。

電紡絲

在一些實施例中，該方法包含對流體原料進行電紡絲。使用任何適用於電紡絲之方法。

在一些情況下，利用高溫電紡絲。例示性方法包含如U.S. 7,326,043及U.S. 7,901,610中所揭示之在高溫下電紡絲之方法，U.S. 7,326,043及U.S. 7,901,610之該揭示內容併入本文中。在一些實施例

中，高溫電紡絲改良整個電紡絲方法中流體原料之均質性。

在一些實施例中，利用氣體輔助電紡絲(例如圍繞共軸使噴射流自本文所述之流體原料電紡絲形成)。氣體輔助電紡絲之例示性方法描述於PCT專利申請案PCT/US2011/024894(「Electrospinning apparatus and nanofibers produced therefrom」)中，該PCT專利申請案之該揭示內容併入本文中。在氣體輔助實施例中，氣體視情況為空氣或任何其他合適氣體(諸如惰性氣體、氧化氣體或還原氣體)。在一些實施例中，氣體輔助增加該方法之產量及/或減小奈米纖維之直徑。在一些情況下，氣體輔助電紡絲加速及拉長自電紡絲器發出之流體原料噴射流。在一些情況下，氣體輔助電紡絲使奈米粒子分散於奈米複合奈米纖維中。舉例而言，在一些情況下，氣體輔助電紡絲(例如氣體與包含包含鋰之奈米粒子之流體原料沿著實質上共同之軸之同軸電紡絲)有助於電紡絲噴射流中包含Li之奈米粒子之分散或非聚集且產生初紡奈米纖維(且隨後由其產生奈米纖維)。在一些實施例中，流體原料內部併入氣流會產生中空奈米纖維。在一些實施例中，使用任何合適技術對流體原料進行電紡絲。

在特定實施例中，該方法包含同軸電紡絲(圍繞共軸對兩種或兩種以上流體進行電紡絲)。如本文所述，對如本文所述之第一流體原料及第二流體進行同軸電紡絲係用以添加塗層、製造中空奈米纖維、製造包含一種以上材料之奈米纖維及其類似目的。在各種實施例中，第二流體在第一流體原料外部(亦即至少部分圍繞第一流體原料)或內部(例如至少部分由第一流體原料圍繞)。在一些實施例中，第二流體為氣體(氣體輔助電紡絲)。在一些實施例中，氣體輔助增加該方法之產量，減小奈米纖維之直徑，及/或用以製造中空奈米纖維。在一些實施例中，用於製造奈米纖維之方法包含對第一流體原料及氣體進行同軸電紡絲。在其他實施例中，第二流體為第二流體原料且包含聚合

物及可選金屬組分(例如矽及/或非矽金屬組分)。

在一些實施例中，奈米纖維包含核心材料。在一些實施例中，核心材料高度導電。在一些實施例中，高度導電材料為金屬。在一個態樣中，本文描述用於製造奈米纖維之方法，該等奈米纖維包含核心材料、視情況選用之高度導電核心材料、視情況選用之金屬核心。在一些實施例中，鋰奈米粒子包埋於核心材料/基質內。

熱/化學處理

加熱步驟執行任何合適之功能。在一些實施例中，加熱步驟使聚合物碳化。在一些實施例中，加熱步驟移除聚合物。在一些實施例中，加熱步驟選擇性移除聚合物相。在一些實施例中，移除(例如選擇性)聚合物及/或聚合物相產生多孔奈米纖維。在一些實施例中，加熱步驟煅燒前驅體及/或使前驅體結晶。在某些實施例中，加熱步驟煅燒前驅體及/或奈米粒子，及/或使前驅體及/或奈米粒子結晶。在一些實施例中，加熱步驟確定高能量容量材料、其前驅體及/或其奈米粒子或其任何組合之氧化態。

在一些實施例中，奈米纖維在氧化(例如在空氣氛圍中)、惰性(例如在氬氣或氮氣下)、或還原條件(例如在氬氣或惰性氣體/氬氣混合物下)下加熱。在特定實施例中，熱處理在空氣、氮氣、氮氣/H₂(例如95%/5%)、氬氣、氬氣/H₂(例如96%/4%)或其任何組合之存在下進行。

或者，在一些情況下，在加熱時發生某些化學反應，視情況為氧化反應。在一些實施例中，暴露於(例如與熱處理並行)氧化條件使金屬前驅體轉化成金屬氧化物或陶瓷。在某些實施例中，暴露於(例如與熱處理並行)氧化條件使金屬(例如藉由在惰性或惰性/還原條件下將金屬前驅體煅燒成金屬所製備之金屬)轉化成金屬氧化物或陶瓷。在一些實施例中，氧化條件在富氧環境(諸如空氣)中執行。在其中奈

米纖維為陶瓷奈米纖維之一個特定實例中，在空氣中在約600℃下執行煅燒且維持約2小時。

熱及/或化學處理在任何合適之溫度下執行且維持任何合適之時間。在一些情況下，較高溫度處理產生較小直徑之奈米纖維。

在一些實施例中，熱處理在約100℃、約150℃、約200℃、約300℃、約400℃、約500℃、約600℃、約700℃、約800℃、約900℃、約1,000℃、約1,500℃、約2,000℃及其類似溫度下執行。在一些實施例中，熱處理在至少100℃、至少150℃、至少200℃、至少300℃、至少400℃、至少500℃、至少600℃、至少700℃、至少800℃、至少900℃、至少1,000℃、至少1,500℃、至少2,000℃及其類似溫度之溫度下執行。在一些實施例中，加熱在至多100℃、至多150℃、至多200℃、至多300℃、至多400℃、至多500℃、至多600℃、至多700℃、至多800℃、至多900℃、至多1,000℃、至多1,500℃、至多2,000℃及其類似溫度之溫度下執行。在一些實施例中，加熱在約300℃與800℃之間、約400℃與700℃之間、約500℃與900℃之間、約700℃與900℃之間、約800℃與1,200℃之間及其類似溫度之溫度下執行。

加熱在恆溫下執行，或溫度隨時間而變化。在一些實施例中，溫度增加速率在約0.1℃/分鐘與10℃/分鐘之間、約0.5℃/分鐘與2℃/分鐘之間、約2℃/分鐘與10℃/分鐘之間、約0.1℃/分鐘與2℃/分鐘之間，或為其類似速率。

執行加熱且維持獲得具有所需性質之奈米纖維所必需的任何合適時間量。在一些實施例中，執行加熱且維持至少5分鐘、至少15分鐘、至少30分鐘、至少1小時、至少2小時、至少3小時、至少4小時、至少8小時、至少12小時、至少1天、至少2天及其類似時間。

系統

在一個態樣中，本文描述一種鋰離子電池組系統，該系統包含：(a)電解質；(b)第一室中之陽極；(c)第二室中之陰極，該陰極包含複數根包含鋰之奈米纖維；及(d)該第一室與該第二室之間的隔板，且該隔板允許鋰離子在該第一室與第二室之間轉移(例如以溫度依賴性方式)。

在一個態樣中，本文描述一種用於製造供鋰離子電池組用之奈米纖維的系統，該系統包含：(a)包含聚合物及無機前驅體或奈米粒子之流體原料；(b)適用於對該流體原料進行電紡絲形成奈米纖維之電紡絲器；(c)適用於加熱該等奈米纖維之加熱器；及(d)視情況選用之適用於使該等奈米纖維與酸接觸之模組。

在一些實施例中，電紡絲(例如借助於氣流)允許以高產量產生具有控制此晶體結構之能力的奈米材料。在一些實施例中，純無機奈米纖維或有機/無機混合奈米纖維係藉由在聚合物(PVA、PAN、PEO等)溶液內包括各種金屬/陶瓷前驅體(金屬硝酸鹽、乙酸鹽、乙醯基丙酮酸鹽等)或預成型之奈米粒子(例如本文所述之鋰材料)而產生，如圖1中示意性展示。在一些實施例中，熱處理係用以碳化聚合物、移除聚合物、選擇性移除單個聚合物相、及/或使所包括之在受控氧化態下的前驅體或奈米粒子結晶及/或煅燒該等前驅體或奈米粒子。在一些實施例中，藉由在熱處理期間移除聚合物晶疇控制奈米纖維中之孔隙率，如圖3之用於陰極應用之多孔 LiCoO_2 奈米纖維所證明。在一些情況下，此舉允許較大表面積:體積比及/或較大電解質接觸，從而增加離子轉移，同時適應在鋰化及脫鋰化過程期間之體積膨脹。

圖1說明根據本文所述之某些實施例之方法。在一些實施例中，流體原料**1003**係藉由組合**1002**流體(例如水、醇或二甲基甲醯胺(DMF))、聚合物及鋰組分**1001**(例如鋰前驅體及額外金屬前驅體及/或包含鋰之奈米粒子)來製備。在一些實施例中，具有適用於電紡絲之

黏度的均質流體原料係藉由加熱及/或混合該組合來製備**1004**。在某些實施例中，接著例如使用注射器**1005**自針設備**1006**(視情況經由氣體輔助電紡絲，諸如同軸氣體輔助電紡絲)對流體原料進行電紡絲。在一些實施例中，奈米纖維**1008**在收集器**1007**上收集且視情況經熱處理**1009**以提供本文所述之包含鋰之奈米纖維**1010**。在一些實施例中，初紡奈米纖維之熱處理係碳化及/或移除(例如經由碳化且後續轉化成CO₂)。在其他或替代性實施例中，熱處理煅燒金屬前驅體材料以提供金屬組分(例如金屬、金屬氧化物、金屬磷酸鹽、金屬硫化物、金屬矽酸鹽、金屬硼酸鹽或其類似物(例如視所用煅燒試劑(若存在)為何物而定))。在一些實施例中，金屬前驅體之煅燒提供結晶金屬組分(例如金屬、金屬氧化物等)。

某些定義

冠詞「一(a)」、「一(an)」及「該」為非限制性的。舉例而言，「該方法」包括該片語之含義之最廣泛定義，其可為一種以上方法。

雖然本文中已展示且描述本發明之較佳實施例，但熟習此項技術者將顯而易見，該等實施例僅為了舉例而提供。在不悖離本發明的情況下，熟習此項技術者立刻將想到許多變化、改變及取代。應瞭解，本文中描述之本發明之實施例之各種替代方案可用於實踐本發明。意欲以下申請專利範圍界定本發明之範疇且因此涵蓋此等申請專利範圍及其等效物之範疇內的方法及結構。

實例

實例1：具有包含鋰(金屬氧化物)之材料之連續核心基質之奈米纖維

第一組合物係藉由使0.5 g PVA (79 kDa，88%經水解)與4.5 g水組合來製備。加熱第一組合物至95°C且維持至少8小時。第二組合物係藉由組合1 g水、0.5 g乙酸、3滴x-100界面活性劑、乙酸鋰(水合物)及一或多種金屬前驅體(例如乙酸鈷(水合物)、乙酸錳(水合物)、乙酸鎳

(水合物))來製備。混合第二組合物且維持至少4小時。組合第一及第二組合物且混合至少2小時，形成流體原料。

使用0.01 mL/min之流動速率、20 kV之電壓及尖端與收集器15 cm之距離，以同軸氣體輔助方式對流體原料進行電紡絲。亦在無同軸氣體輔助的情況下，使用0.005 mL/m之流動速率、20 kV之電壓及尖端與收集器18 cm之距離，對流體原料進行電紡絲。流體原料之電紡絲可製備初紡前驅體奈米纖維，其隨後經熱處理。

一步式熱處理程序涉及在空氣中在約700°C (在2°C/分鐘之加熱/冷卻速率下)下處理初紡奈米纖維且維持5小時。兩步式熱處理程序涉及在氬氣下在約700°C (在2°C/分鐘之加熱/冷卻速率下)下進行第一熱處理且維持5小時，及在空氣下在約500°C (在2°C/分鐘之加熱/冷卻速率下)下進行第二熱處理。

對於所有實例，使用Scintag 2- θ 繞射儀進行X射線繞射(XRD)；使用Leica 440 SEM進行掃描電子顯微術(SEM)；使用FEI Spirit TEM進行透射電子顯微術(TEM)。

實例2：LiCoO₂奈米纖維

使用實例1之氣體輔助程序，其中利用乙酸鈷作為金屬前驅體，製備鋰鈷氧化物奈米纖維。使用1:1、1:1.5及1:2之乙酸鈷:乙酸鋰莫耳比製備奈米纖維。

圖2說明該等奈米纖維之SEM影像(圖A)。圖2(圖B)亦說明使用1:1、1:1.5及1:2之乙酸鈷:乙酸鋰莫耳比(圖中比率為顛倒的)製備之該等奈米纖維的SEM影像。圖3(圖A)說明鋰鈷氧化物奈米纖維之XRD圖案且說明使用1:1、1:1.5及1:2之乙酸鈷:乙酸鋰莫耳比(圖中比率為顛倒的)製備之奈米纖維的XRD圖案(圖B)。圖4說明使用一步式熱方法(圖A)及兩步式熱方法(圖B)製備之鋰鈷氧化物的充電/放電容量。所產生之鋰鈷氧化物奈米纖維經觀測具有在0.1C下約120 mAh/g之初始容

量。

表1說明使用各種鋰-金屬比率及一步式與兩步式熱處理方法測定之充電容量。

表1

Li:Co (原料比率)	熱處理	充電容量 (mAh/g)
1:1	700°C/空氣	N/A
1.5:1	700°C/空氣	67
2:1	700°C/空氣	89
2:1	1. 700°C/Ar 2. 300°C/空氣	50
2:1	1. 700°C/Ar 2. 700°C/空氣	110

實例3：Li(Ni_xCo_yMn_z)O₂奈米纖維

使用實例1之氣體輔助程序，其中利用乙酸鋁、乙酸鈷及乙酸錳作為金屬前驅體，製備Li_a(Ni_xCo_yMn_z)O₂奈米纖維。使用1:1、1:1.5及1:2之經組合之乙酸鋁/乙酸鈷/乙酸錳:乙酸鋰莫耳比來製備奈米纖維。利用乙酸鋁(x):乙酸鈷(y):乙酸錳(z)之各種莫耳比。

圖5(圖A)說明使用1:1:1之x:y:z比率製備之初紡奈米纖維的SEM影像。圖B說明經熱處理之(Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂)奈米纖維(在空氣中在650°C下處理)的SEM影像。圖C說明經熱處理之奈米纖維的TEM影像。圖6說明經熱處理之奈米纖維的XRD圖案。圖7說明所製備之1:1:1 (x:y:z)奈米纖維的充電/放電容量。所產生之奈米纖維經觀測具有在0.1C下約180 mAh/g之初始容量。

使用類似程序，亦製備Li[Li_{0.2}Mn_{0.56}Ni_{0.16}Co_{0.08}]O₂奈米纖維。圖8說明初紡奈米纖維及經熱處理(在氬氣下在900°C下5小時)之奈米纖維。圖9說明所製備之奈米纖維的充電/放電容量。所產生之奈米纖維經觀測具有在0.1C下約90 mAh/g之初始容量。

使用類似程序製備 $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ 奈米纖維。圖10(圖A)說明初紡奈米纖維及(圖B)經熱處理(在氫氣下在 900°C 下5小時)之奈米纖維。

實例4： LiMn_2O_4 奈米纖維

使用實例1之氣體輔助程序，其中利用乙酸鋳作為金屬前驅體，製備 LiMn_2O_4 奈米纖維。使用2:1、3:2(乙酸鋳過量50%)及1:1(乙酸鋳過量100%)之乙酸鋳:乙酸鋳莫耳比製備奈米纖維。

圖11(圖A)說明初紡奈米纖維之SEM影像。圖B說明經熱處理之奈米纖維(在空氣中在 650°C 下處理)的SEM影像。圖C說明經熱處理之奈米纖維的TEM影像。圖12說明經熱處理之奈米纖維的XRD圖案。圖13說明奈米纖維經約40個循環之充電/放電容量。所產生之鋳鋳氧化物奈米纖維經觀測具有在0.1C下約95 mAh/g之初始容量。

實例5： $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_z)\text{O}_4$ 奈米纖維

使用實例1之氣體輔助程序，其中利用乙酸鋳及乙酸鋳作為金屬前驅體，製備 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_z)\text{O}_4$ 奈米纖維。使用2:1、3:2及1:1之經組合之乙酸鋳/乙酸鋳:乙酸鋳莫耳比來製備奈米纖維。利用乙酸鋳(x):乙酸鋳(z)之各種莫耳比(例如對於 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 為1:3)。圖14說明經熱處理之奈米纖維的XRD圖案。

實例6：具有包含鋳(金屬磷酸鹽)之材料之連續核心基質之奈米纖維

第一組合物係藉由使0.5 g PVA (79 kDa，88%經水解)與4.5 g水組合來製備。加熱第一組合物至 95°C 且維持至少8小時。第二組合物係藉由組合1 g水、0.5 g乙酸、3滴x-100界面活性劑、乙酸鋳(水合物)、一或多種金屬前驅體(例如乙酸鐵(水合物)、乙酸鋳(水合物)、乙酸鋳(水合物)、乙酸鋳(水合物))及磷前驅體(例如亞磷酸三乙酯)來製備。混合第二組合物且維持至少4小時。組合第一及第二組合物且混合至少2小時，形成流體原料。

使用0.01 mL/min之流動速率、20 kV之電壓及尖端與收集器15 cm之距離，以同軸氣體輔助方式對流體原料進行電紡絲。亦在無同軸氣體輔助的情況下，使用0.005 mL/m之流動速率、20 kV之電壓及尖端與收集器18 cm之距離，對流體原料進行電紡絲。流體原料之電紡絲可製備初紡前驅體奈米纖維，其隨後經熱處理。

一步式熱處理程序涉及在空氣中在約700°C (在2°C/分鐘之加熱/冷卻速率下)下處理初紡奈米纖維且維持5小時。兩步式熱處理程序涉及在氫氣下在約700°C (在2°C/分鐘之加熱/冷卻速率下)下進行第一熱處理且維持5小時，及在空氣下在約500°C (在2°C/分鐘之加熱/冷卻速率下)下進行第二熱處理。

實例7：LiFePO₄奈米纖維

使用實例6之氣體輔助程序，其中利用乙酸鐵作為金屬前驅體，製備鋰鐵磷酸鹽奈米纖維。使用1:1、1:1.5及1:2之乙酸鐵:乙酸鋰莫耳比製備奈米纖維。

圖15說明初紡奈米纖維(圖A)及經熱處理之奈米纖維(圖B)的SEM影像。圖16說明鋰鐵磷酸鹽奈米纖維之XRD圖案。

實例8：具有包含鋰(硫化物/硫酸鹽)之材料之連續核心基質之奈米纖維

第一組合物係藉由使0.5 g PVA (79 kDa，88%經水解)與4.5 g水組合來製備。加熱第一組合物至95°C且維持至少8小時。第二組合物係藉由組合1 g水、0.5 g乙酸、3滴x-100界面活性劑、乙酸鋰(水合物)及硫前驅體(例如元素硫，諸如硫奈米粒子)來製備。混合第二組合物且維持至少4小時。組合第一及第二組合物且混合至少2小時，形成流體原料。

使用0.01 mL/min之流動速率、20 kV之電壓及尖端與收集器15 cm之距離，以同軸氣體輔助方式對流體原料進行電紡絲。亦在無同

軸氣體輔助的情況下，使用0.005 mL/m之流動速率、20 kV之電壓及尖端與收集器18 cm之距離，對流體原料進行電紡絲。流體原料之電紡絲可製備初紡前驅體奈米纖維，其隨後經熱處理。

在氬氣下在約1000°C (在2°C /分鐘之加熱/冷卻速率下)下進行熱處理且維持5小時以便製備包含硫化鋰之纖維(Li₂S/碳奈米複合物)。隨後空氣氧化提供包含硫酸鋰之纖維(Li₂SO₄/碳奈米複合物)。圖17說明初紡奈米纖維(圖A)及經熱處理之奈米纖維(圖B)的SEM影像。圖C說明經熱處理之奈米纖維的TEM影像。圖18說明經氧化之奈米纖維的XRD圖案。

為製造半電池，使用Li金屬作為反電極且插入聚乙烯(約25 μm厚)作為工作電極與反電極之間的隔板。工作電極之質量為3~4 mg/cm²。硬幣電池型Li離子電池組與電解質一起在Ar填充之手套箱中組裝。在恆電流測試期間，陽極之截止電壓為0.01~2.0 V，且藉由使用MTI之電池組充電/放電循環器，截止電壓為2.5~4.2 V。

【符號說明】

300	同軸電紡絲設備
301	內部針
302	外部針
303	軸
304	偏移
1001	流體(例如水、醇或二甲基甲醯胺(DMF))、聚合物及鋰組分
1002	組合
1003	流體原料
1004	製備具有適用於電紡絲之黏度的均質流體原料
1005	注射器

1006	針設備
1007	收集器
1008	奈米纖維
1009	熱處理
1010	包含鋰之奈米纖維

發明摘要

※ 申請案號： 102107537

※ 申請日： 102.3.4

※IPC 分類：~~C08J~~; ~~C08K~~; ~~C08L~~

D01F 1/69 (2006.01)

D01D 5/00 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

10/2525 (2010.01)

【發明名稱】

包含鋰之奈米纖維

LITHIUM CONTAINING NANOFIBERS

【中文】

○ 本發明揭示包含鋰之奈米纖維以及其製造方法。在本發明所述之一些實施例中，使用高產量(例如氣體輔助及/或基於水之)電紡絲方法以連續的包含鋰之基質或離散晶疇製造高能量容量材料之奈米纖維。

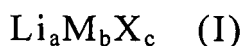
【英文】

Lithium-containing nanofibers, as well as processes for making the same, are disclosed herein. In some embodiments described herein, using high throughput (e.g., gas assisted and/or water based) electrospinning processes produce nanofibers of high energy capacity materials with continuous lithium-containing matrices or discrete crystal domains.

○

申請專利範圍

1. 一種奈米纖維，其包含包含鋰之材料的骨架。
2. 一種奈米纖維，其包含包含鋰之材料的骨架，該包含鋰之材料具有式(I)：



其中

M為Fe、Ni、Co、Mn、V、Al、Li或其組合；

X為O、PO₄或SiO₄；

a為1-2；

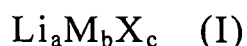
b為0-2；且

c為1-4。

3. 如請求項1之奈米纖維，其中M為Ni、Co、Mn或其組合。
4. 如請求項2或3中任一項之奈米纖維，其中X為O。
5. 如請求項2或3中任一項之奈米纖維，其中a為1且b為1。
6. 如請求項2或3中任一項之奈米纖維，其中該式(I)之包含鋰之材料為LiCoO₂、LiNiO₂、LiNi_{0.4}Co_{0.4}Mn_{0.2}O₂、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄或LiFePO₄。
7. 一種包含Li₂SO_{y'}之奈米纖維，其中y'為0-4。
8. 如請求項7之奈米纖維，其中LiS_xO_{y'}為Li₂S或Li₂SO₄。
9. 如請求項8之奈米纖維，其中該奈米纖維包含Li₂S/碳奈米複合物或Li₂SO₄/碳奈米複合物。
10. 如請求項1至3及7至9中任一項之奈米纖維，其中該包含鋰之材料構成至少50重量%(例如至少80重量%)之該奈米纖維。
11. 如請求項1至3及7至9中任一項之奈米纖維，其中該奈米纖維包含至少2.5重量%之鋰。

12. 如請求項1至3及7至9中任一項之奈米纖維，其中該奈米纖維中所存在的至少10%(例如約25%)之原子為鋰原子。
13. 如請求項1至3及7至9中任一項之奈米纖維，其作為鋰離子電池組中之陰極(例如在0.1C之充電/放電率下)具有至少100 mAh/g之初始容量。
14. 一種包含連續聚合物基質之奈米纖維，該聚合物基質包含包含單體重複單元($\text{CH}_2\text{-CHOM}^1$)之聚合物，各 M^1 獨立地選自H、鋰離子及金屬基團；至少5%之 M^1 為 Li^+ 。
15. 如請求項14之奈米纖維，其中該金屬基團為金屬鹵化物、金屬羧酸鹽、金屬醇鹽、金屬二酮、金屬硝酸鹽或其組合。
16. 如請求項14或15中任一項之奈米纖維，其中至少10%之 M^1 為 Li^+ 。
17. 如請求項14或15中任一項之奈米纖維，其中至少10%之 M^1 為乙酸鈷(例如 -CoOCOCH_3)。
18. 如請求項14或15中任一項之奈米纖維，其中至少10%之 M^1 為乙酸錳(例如 -MnOCOCH_3)。
19. 如請求項14或15中任一項之奈米纖維，其中至少10%之 M^1 為乙酸鎳(例如 -NiOCOCH_3)。
20. 如請求項1至3、7至9、14及15中任一項之奈米纖維，其中該奈米纖維具有小於1微米(例如小於500 nm)之直徑。
21. 如請求項1至3、7至9、14及15中任一項之奈米纖維，其中該奈米纖維具有至少100之縱橫比。
22. 如請求項1至3、7至9、14及15中任一項之奈米纖維，其中該奈米纖維具有至少10 m^2/g (例如至少30 m^2/g 、至少100 m^2/g 、至少300 m^2/g 、至少500 m^2/g 或至少1000 m^2/g ，例如，如由BET所量測)之比表面積。

23. 如請求項1至3、7至9、14及15中任一項之奈米纖維，其中該奈米纖維具有至少1微米(例如至少10微米)之長度。
24. 一種包含第一材料之骨架的奈米纖維，該骨架包含非聚集的奈米粒子包埋於其中，該等奈米粒子包含包含鋰之材料。
25. 如請求項24之奈米纖維，其中該骨架包含碳。
26. 如請求項24或25中任一項之奈米纖維，其中該包含鋰之材料為式(I)之材料：



其中

M為Fe、Ni、Co、Mn、V、Al、Li或其組合；

X為O、PO₄或SiO₄；

a為1-2；

b為0-2；且

c為1-4。

27. 一種鋰離子電池組，其包含第一室中之陽極、第二室中之陰極及該第一室與該第二室之間的隔板，該陰極包含複數根如請求項1至26中任一項之奈米纖維。
28. 一種用於製造包含鋰之奈米纖維的方法，該方法包含：
 - a. 對流體原料進行電紡絲以產生第一(初紡)奈米纖維，該流體原料
 - i. 包含聚合物及鋰鹽，或
 - ii. 藉由組合聚合物、鹽及流體來製備；及
 - b. 熱處理該第一奈米纖維，產生該包含鋰之奈米纖維。
29. 如請求項28之方法，其中該電紡絲為氣體輔助型(例如同軸氣體輔助型)。
30. 如請求項28或29中任一項之方法，其中該聚合物為聚丙烯腈

(PAN)、聚乙烯醇(PVA)或其組合。

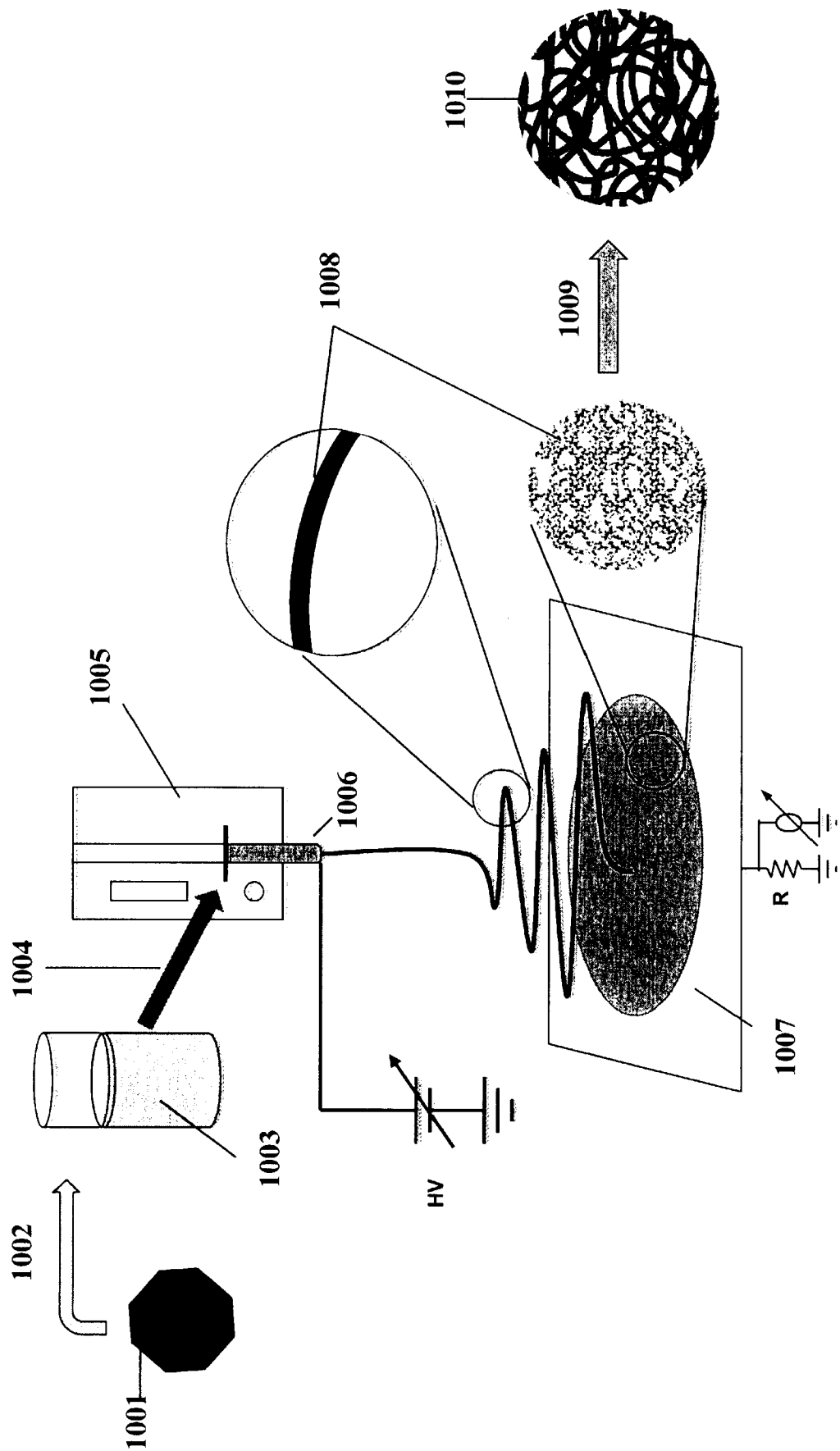
31. 如請求項28或29中任一項之方法，其中該流體原料為水性的。
32. 如請求項28或29中任一項之方法，其中該流體原料進一步包含非鋰金屬前驅體。
33. 如請求項32之方法，其中該金屬前驅體為鐵前驅體、鈷前驅體、鋁前驅體、鎳前驅體、錳前驅體或其組合。
34. 如請求項28或29中任一項之方法，其中該方法包含在至少300°C之溫度下熱處理該第一奈米纖維。
35. 如請求項28或29中任一項之方法，其中該組合濃度之鋰鹽及金屬前驅體以至少200 mM(例如至少250 mM或至少300 mM)之濃度存在於或提供於該流體原料中。
36. 如請求項28或29中任一項之方法，其中該聚合物包含複數個重複單體殘基，該經組合之鋰鹽及金屬前驅體以至少1:4(例如至少1:2或至少1:1)之鋰鹽/金屬前驅體:單體殘基比率存在或添加。
37. 如請求項28或29中任一項之方法，其中該熱處理步驟係在空氣下執行，且其中該方法產生包含鋰金屬氧化物之連續基質的奈米纖維。
38. 如請求項28或29中任一項之方法，其中該流體原料進一步包含非金屬前驅體。
39. 如請求項38之方法，其中該非金屬前驅體為元素硫或亞磷酸醇鹽。
40. 如請求項39之方法，其中該非金屬前驅體為元素硫且該包含鋰之奈米纖維包含硫化鋰。
41. 如請求項39之方法，其中該非金屬前驅體為亞磷酸醇鹽且該包含鋰之奈米纖維包含鋰金屬磷酸鹽。
42. 一種用於製造包含鋰之奈米纖維的方法，該方法包含：

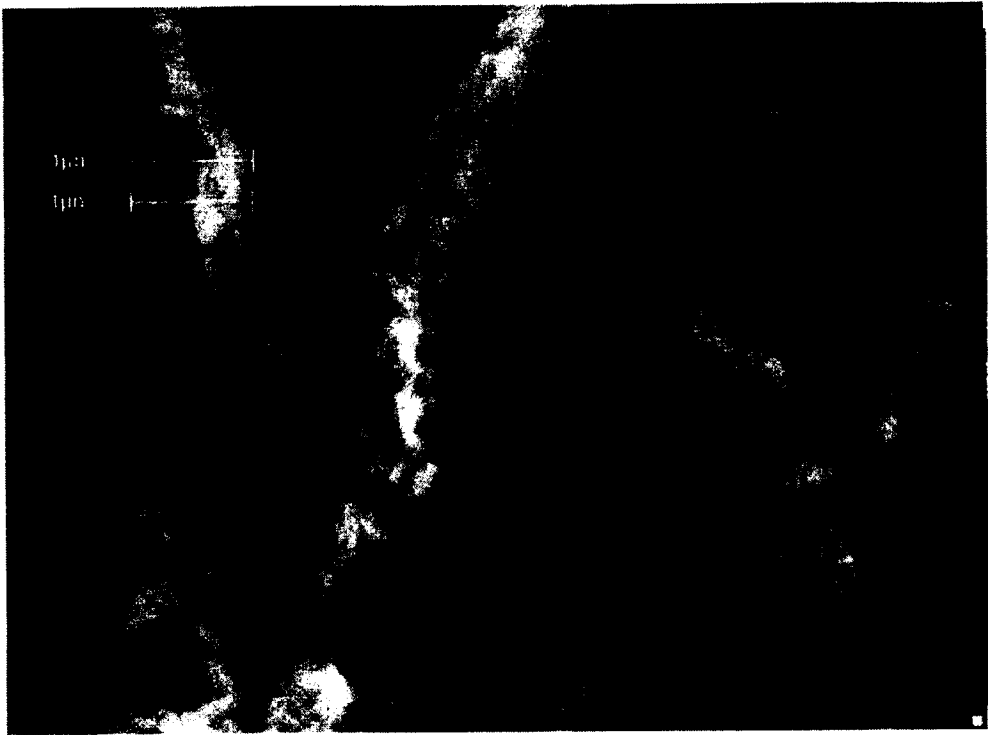
a. 對流體原料進行電紡絲以產生第一(初紡)奈米纖維，該流體原料包含聚合物及複數個奈米粒子，該等奈米粒子包含包含鋰之材料；及

b. 熱處理該第一奈米纖維，產生該包含鋰之奈米纖維。

43. 如請求項28、29及42中任一項之方法，其中產生如請求項1至26中任一項之奈米纖維。

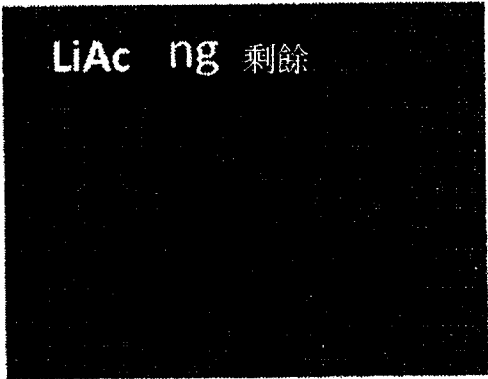
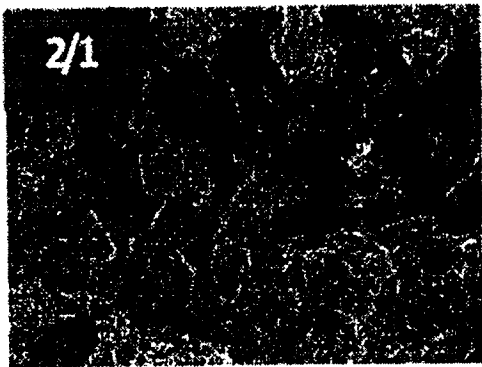
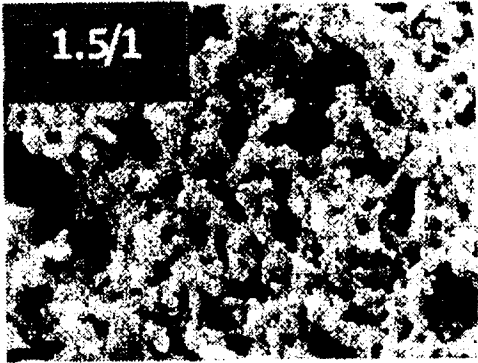
圖式





A

在700℃下燬燒5小時(空氣)



B

圖2

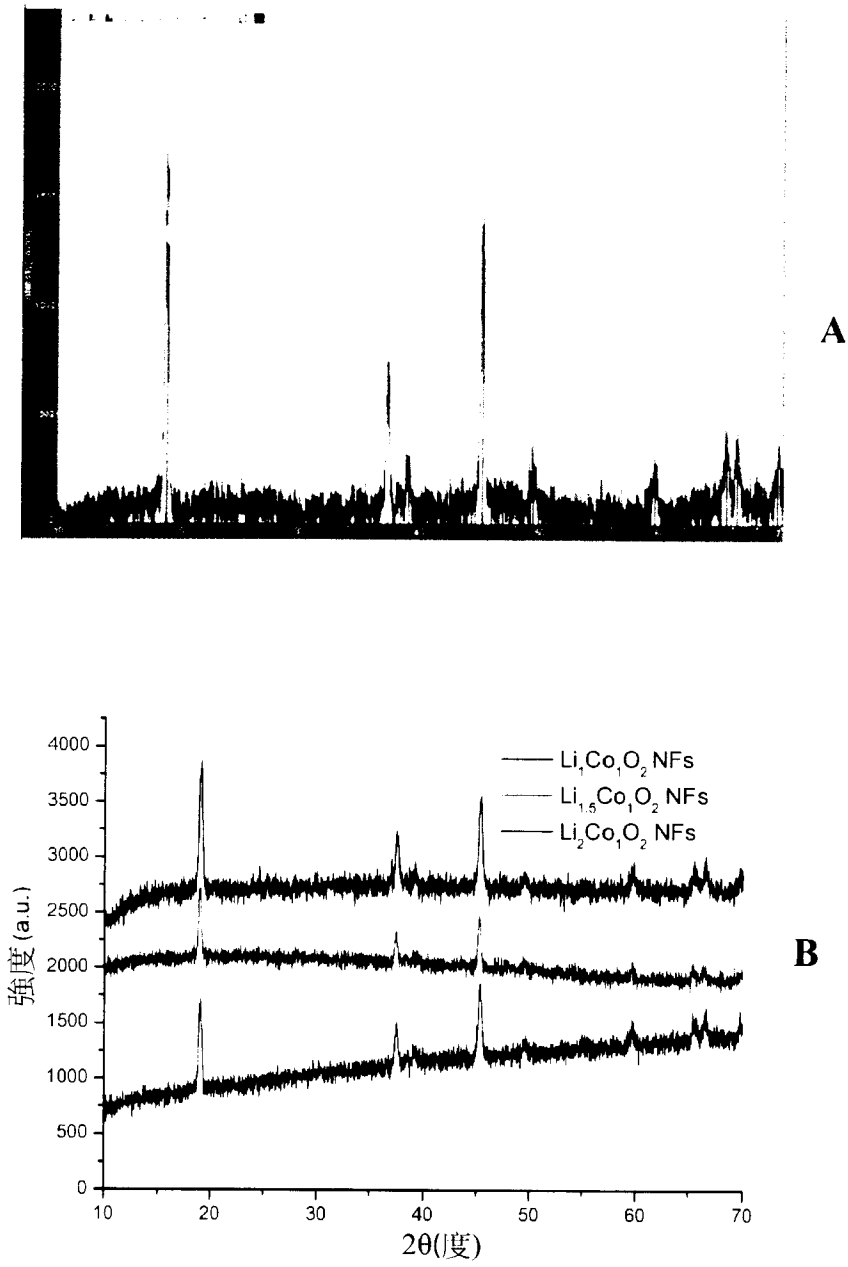
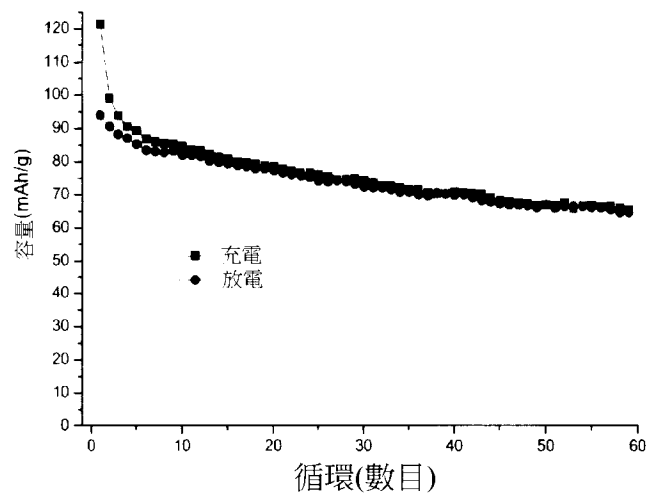
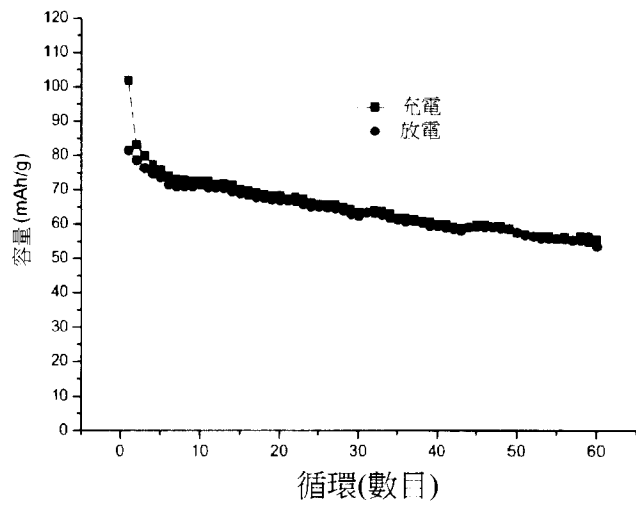


圖3

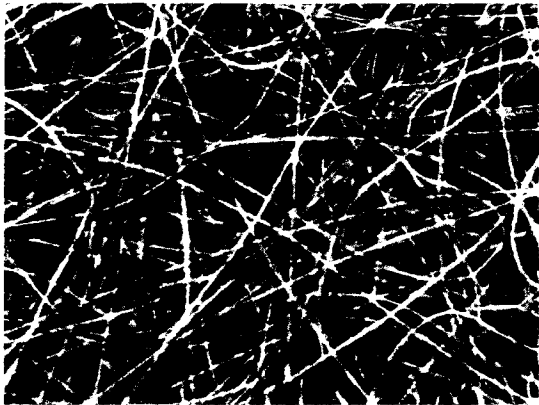


A

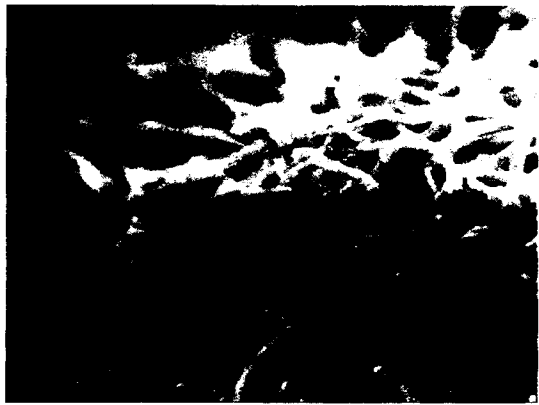


B

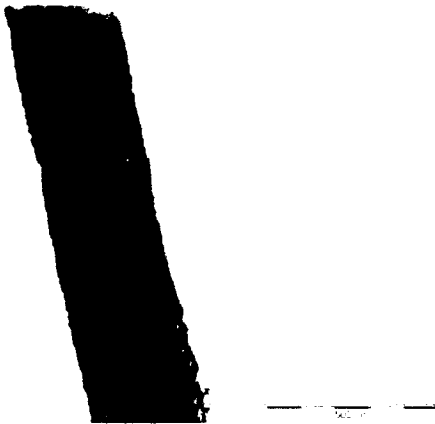
圖4



A



B



C

圖 5

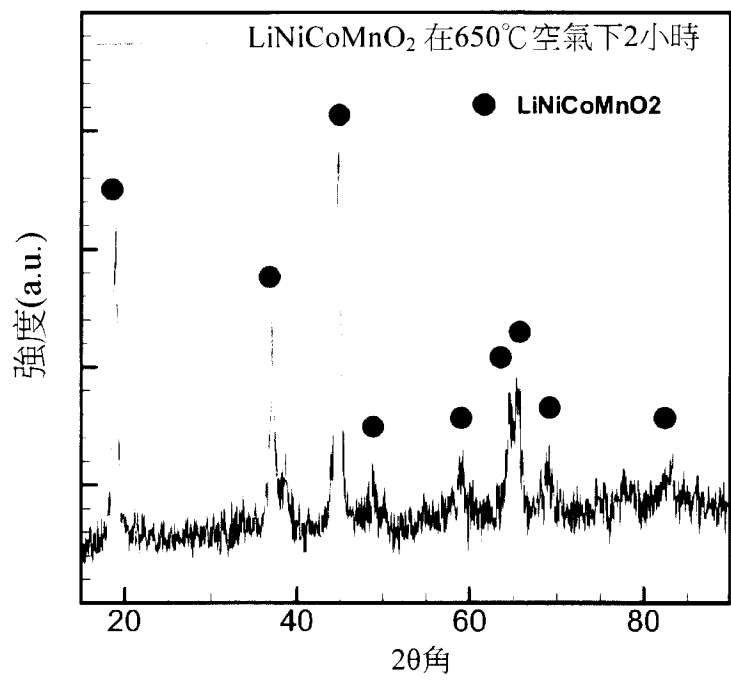


圖6

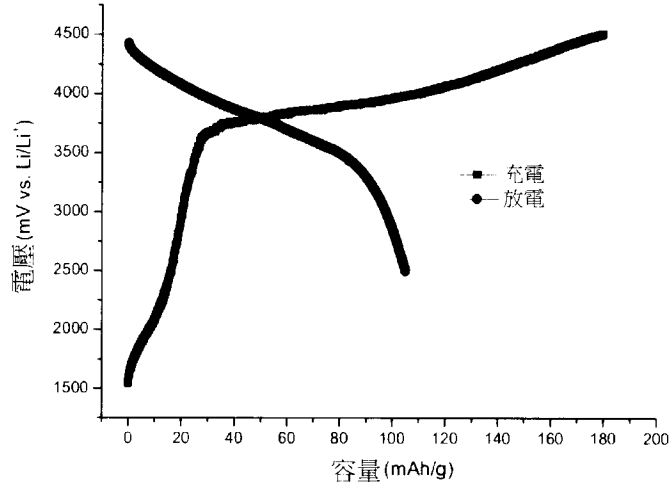


圖7

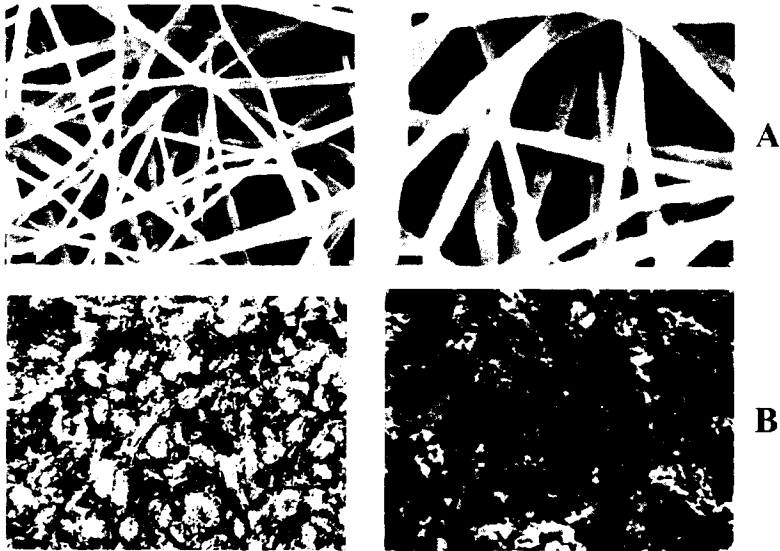


圖8

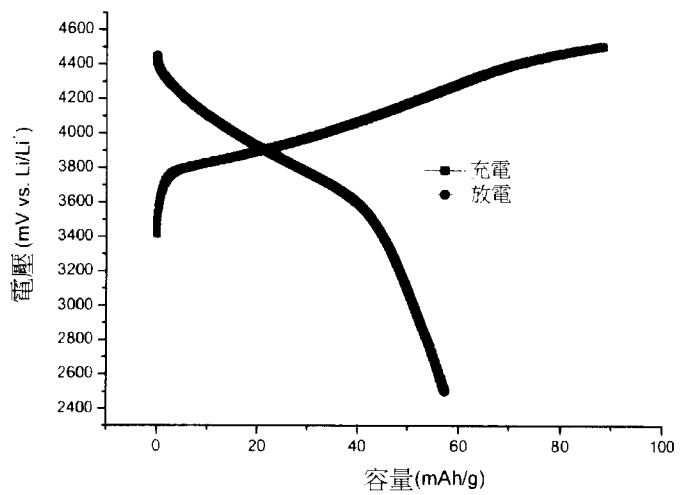


圖9

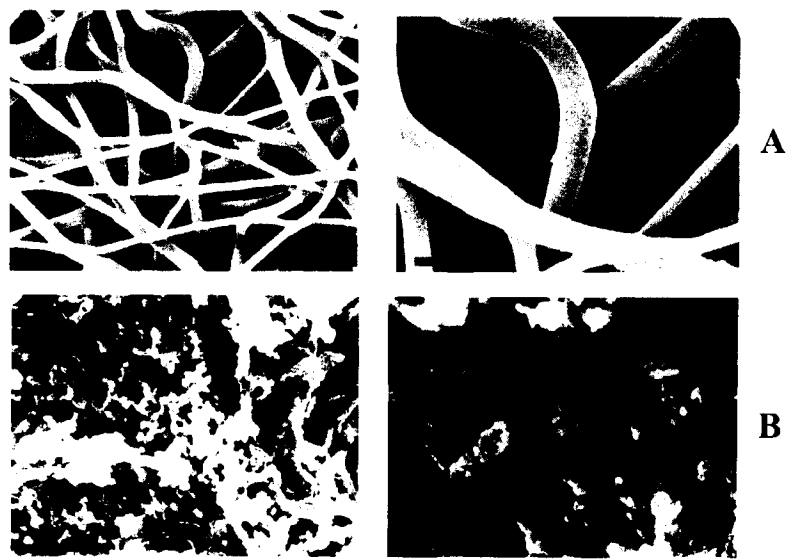
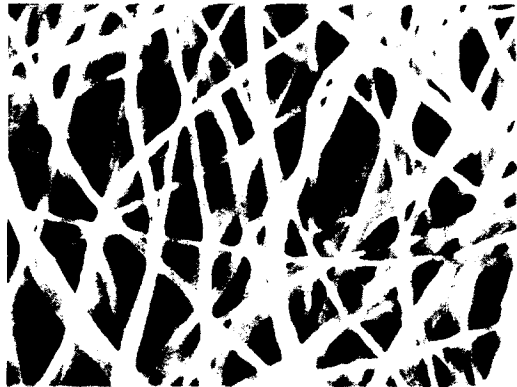
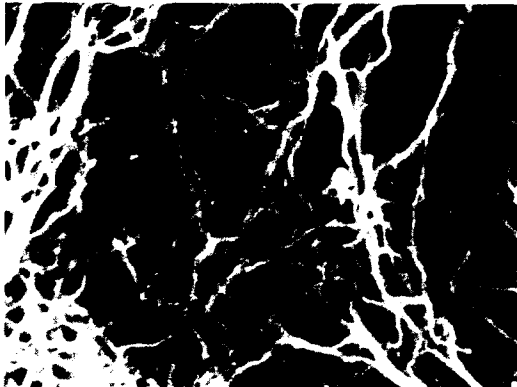


圖10



A



B



C

圖 11

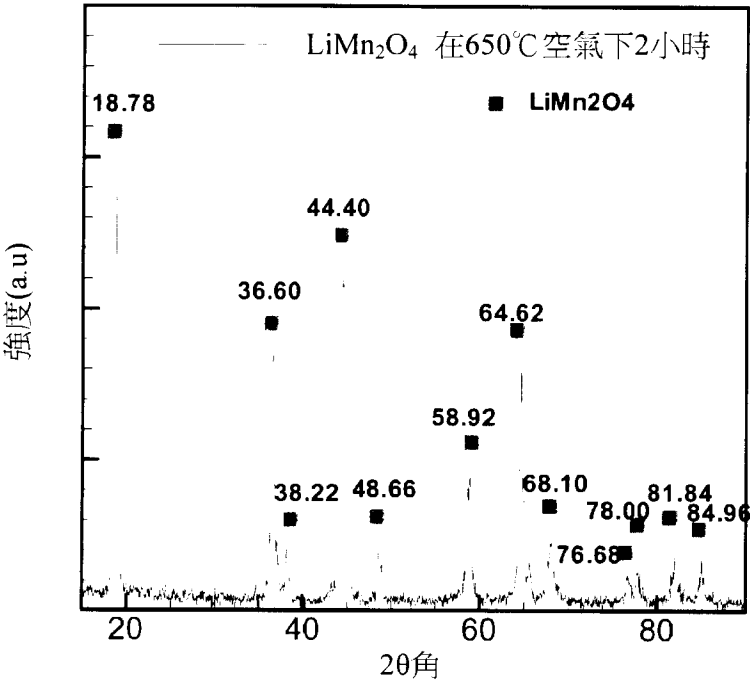


圖12

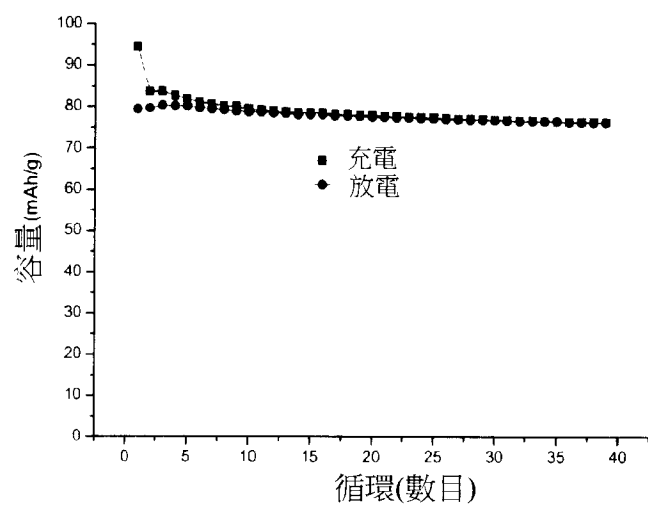


圖13

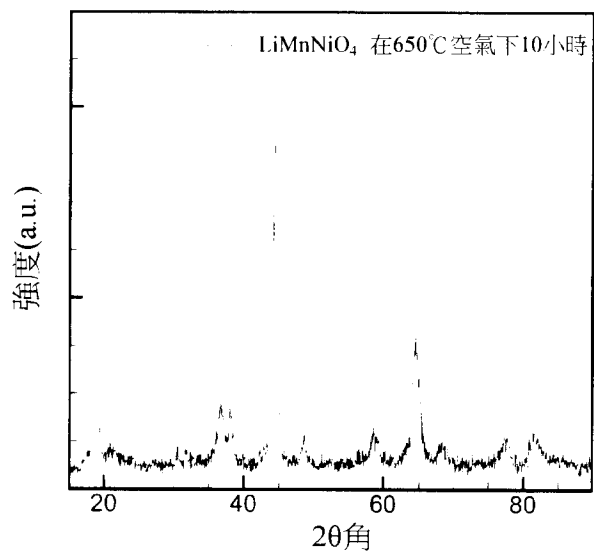


圖14

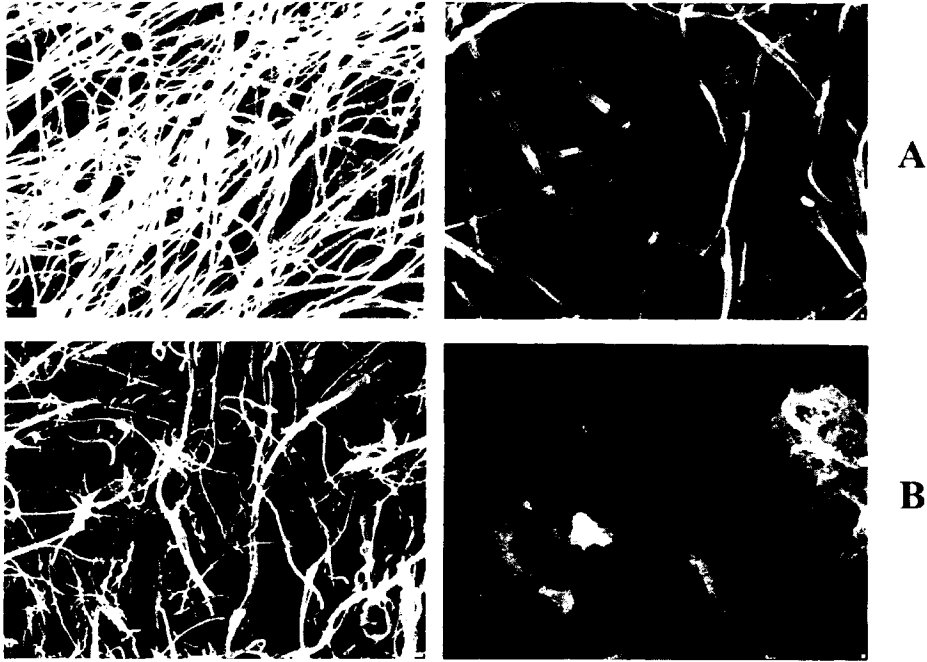


圖15

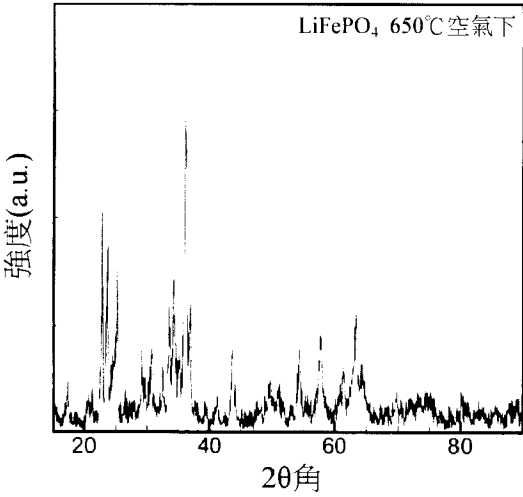
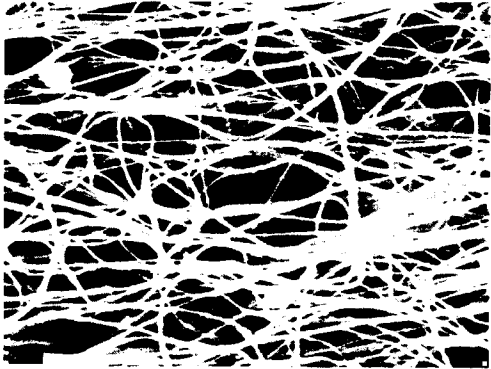
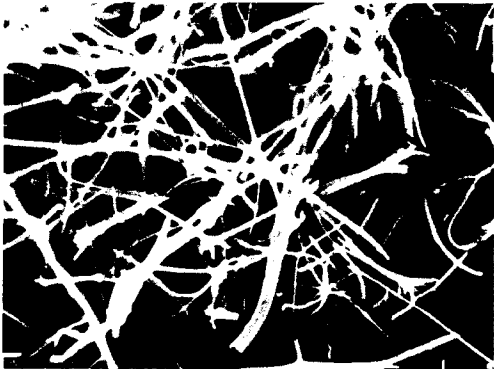


圖16



A



B



C

圖17

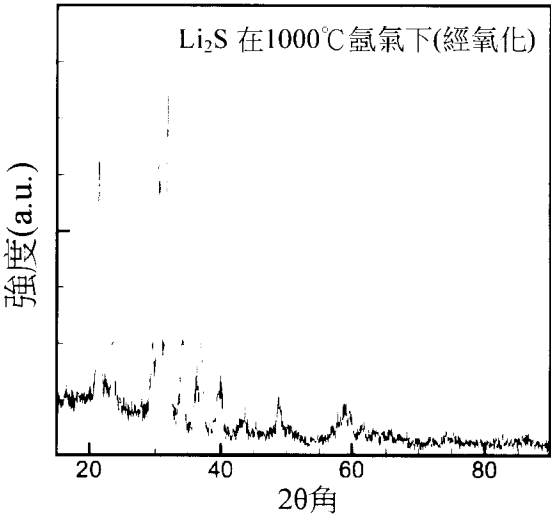


圖18

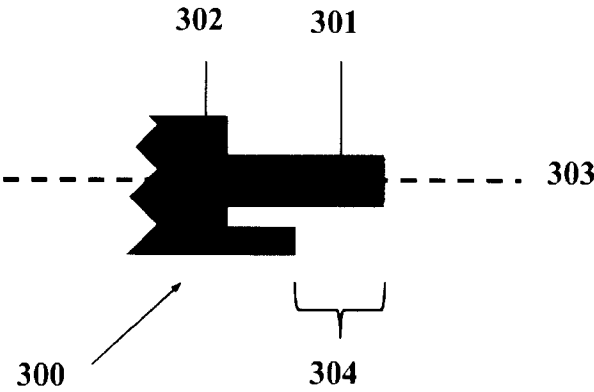


圖19

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|------|-----------------------------------|
| 1001 | 流體(例如水、醇或二甲基甲醯胺(DMF))、聚合物及
鋰組分 |
| 1002 | 組合 |
| 1003 | 流體原料 |
| 1004 | 製備具有適用於電紡絲之黏度的均質流體原料 |
| 1005 | 注射器 |
| 1006 | 針設備 |
| 1007 | 收集器 |
| 1008 | 奈米纖維 |
| 1009 | 熱處理 |
| 1010 | 包含鋰之奈米纖維 |

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)