



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0131565
(43) 공개일자 2014년11월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
B82B 1/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7027448
(22) 출원일자(국제) 2013년02월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년09월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/028186
(87) 국제공개번호 WO 2013/130723
국제공개일자 2013년09월06일
(30) 우선권주장
61/605,937 2012년03월02일 미국(US)
61/701,854 2012년09월17일 미국(US)

- (71) 출원인
코넬 유니버시티
미국 뉴욕 14850 이타카 슈트 310 파인트리로드
395, 코넬 센터 포 테크놀로지, 엔터프라이즈 앤
커머셜리제이션("씨씨티이씨")
- (72) 발명자
주, 용탁
미국 뉴욕 14850 이타카 카유가 하이츠 로드 419
한센, 나다니엘 에스.
미국 뉴욕 14850 이타카 린 스트리트 220
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
이은철, 전병기, 이우영

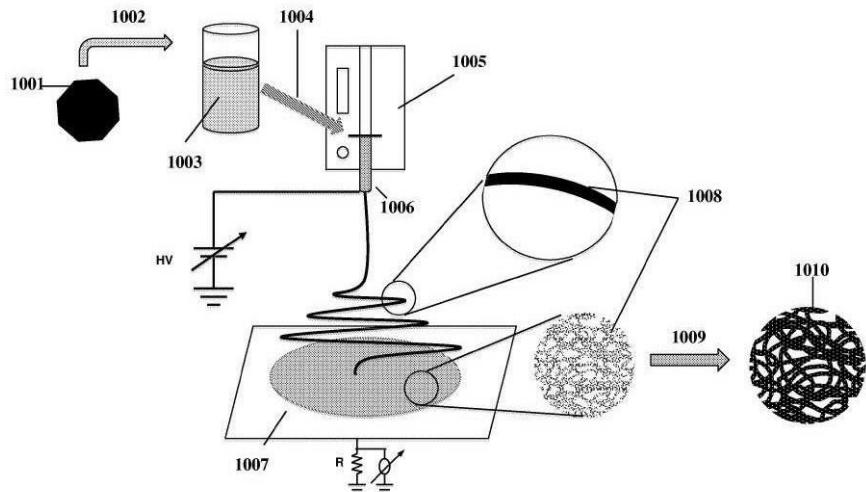
전체 청구항 수 : 총 43 항

(54) 발명의 명칭 리튬 함유 나노섬유들

(57) 요약

리튬-함유 나노섬유들을 생성하기 위한 공정 및 리튬-함유 나노섬유들이 여기에서 개시된다. 여기에서 기재된 일부 실시예들에서 높은 처리량(예를 들면, 가스 조력 및/또는 워터 베이스된(water based))을 사용하는 전자방사 공정들은 이산 크리스탈 도메인들 또는 연속적인 리튬-함유 매트릭스들을 갖는 높은 에너지 용량을 갖는 재료의 나노섬유들을 생산한다.

대 표 도



(72) 발명자
조, 대환
미국 뉴욕 14850 이타카 아파트 13 업타운 로드
101

김, 경우
미국 뉴욕 14850 이타카 #6 윈스턴 코드 402402

특허청구의 범위

청구항 1

리튬-함유-재료의 백본을 포함하는 나노섬유.

청구항 2

리튬-함유-재료, 하기 화학식 (I)을 갖는 상기 리튬-함유-재료의 백본을 포함하는 나노섬유:



여기에서 M은 Fe, Ni, Co, Mn, V, Al, Li, 또는 이들의 조합

X는 O, PO₄, 또는 SiO₄;

a는 1-2;

b는 0-2; 및

c는 1-4 이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

M은 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합인, 상기 나노섬유.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2항에 있어서,

X는 0인, 상기 나노섬유.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

a는 1이고 b는 1인, 상기 나노섬유.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화학식 (I)의 상기 리튬-함유-재료는 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, 또는 LiFePO₄ 인, 상기 나노섬유.

청구항 7

y'은 0-4인 Li₂SO_{y'}을 포함하는 나노섬유.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

LiS_xO_y'은 Li₂S 또는 Li₂SO₄ 인, 상기 나노섬유.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 나노섬유는 Li₂S/카본 나노합성물 또는 Li₂SO₄/카본 나노합성물을 포함하는, 상기 나노섬유.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리튬-합유-재료는 적어도 50wt.%(예를 들면, 80wt.%)의 나노섬유를 포함하는, 상기 나노섬유.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노섬유는 적어도 2.5wt.% 리튬을 포함하는, 상기 나노섬유.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노섬유 안에 존재하는 원자들의 적어도 10%(예를 들면, 약 25%)가 리튬 원자들인, 상기 나노섬유.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

리튬 이온 배터리에서의 캐소드로써 적어도 100mAh/g의 초기 용량을 갖는 (예를 들면, 0.1C의 충전/방전 속도에서), 상기 나노섬유들.

청구항 14

연속 폴리머 매트릭스를 포함하는 나노섬유로써,

상기 폴리머 매트릭스는 모노머 반복 유닛($\text{CH}_2-\text{CHOM}^1$)을 포함하고, 각 M^1 은 H, 리튬 이온, 및 금속 래디컬로부터 독립적으로 선택되고, M^1 의 적어도 5%는 Li^+ 인, 상기 나노섬유.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 금속 래디컬은 금속 할라이드, 금속 카복실레이트, 금속 알콕사이드, 금속 디케톤(metal diketone), 금속 나이트레이트(metal nitrate), 또는 이들의 조합인, 상기 나노섬유.

청구항 16

제 14 항 또는 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

M^1 의 적어도 10%는 Li^+ 인, 상기 나노섬유.

청구항 17

제 14 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

M^1 의 적어도 10%는 코발트 아세테이트(예, $-\text{CoOCOCH}_3$)인, 상기 나노섬유.

청구항 18

제 14 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

M^1 의 적어도 10%는 망간 아세테이트(예, $-\text{MnOCOCH}_3$)인, 상기 나노섬유.

청구항 19

제 14항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

M^1 의 적어도 10%는 니켈 아세테이트(예, $-NiOOCCH_3$)인, 상기 나노섬유.

청구항 20

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노섬유는 1 미크론 이하(예를 들면, 500nm 이하)의 직경을 갖는, 상기 나노섬유.

청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노섬유는 적어도 100의 애스펙트 비를 갖는, 상기 나노섬유.

청구항 22

제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노섬유는 적어도 $10m^2/g$ (예를 들면, 적어도 $30m^2/g$, 적어도 $100m^2/g$, 적어도 $300m^2/g$, 적어도 $500m^2/g$, 또는 적어도 $1000m^2/g$, 예컨대, BET에 의해 측정)의 비표면적을 갖는, 상기 나노섬유.

청구항 23

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노섬유는 적어도 1 미크론(예를 들면, 적어도 10 미크론)의 길이를 갖는, 상기 나노섬유.

청구항 24

제 1 재료의 백분율 포함하는 나노섬유로서,

상기 백분율은 그 안에 임베딩된 비-집합 나노입자들을 포함하고, 상기 나노입자들은 리튬-함유-재료를 포함하는, 상기 나노섬유.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 백분율은 카본(carbon)을 포함하는, 상기 나노섬유.

청구항 26

제 24 항 또는 제 25 항에 있어서,

상기 리튬-함유-재료는 화학식 (I)의 재료이고;



여기에서, M은 Fe, Ni.Co, Mn, V, Al, Li, 또는 이들의 조합

X는 O, PO₄, 또는 SiO₄;

a는 1-2;

b는 0-2; 및

c는 1-4인, 상기 나노섬유.

청구항 27

제 1 캠버 내의 애노드, 제 2 캠버 내의 캐소드, 및 상기 제 1 캠버와 상기 제 2 캠버 사이에 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이온 배터리로서, 상기 캐소드는 상기 제 1 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항의 복수의 나노섬유들을 포함하는, 상기 리튬 이온 배터리.

청구항 28

리튬-함유-나노섬유를 생성하기 위한 공정에 있어서, 상기 공정은,

- a. 제 1 (방사된) 나노섬유를 생성하기 위하여 유체 원료를 전자방사하는 단계;
- b. 상기 리튬 함유 나노섬유를 생성하기 위하여 상기 제 1 나노섬유를 열적으로 처리하는 단계;를 포함하고, 상기 유체 원료는 i. 폴리머 및 리튬염을 포함하거나, 또는
 - ii. 폴리머, 염 및 유체를 조합하여 제조되는, 상기 리튬-함유-나노섬유를 생성하기 위한 공정.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

상기 전자방사는 가스 조력되는(예를 들어, 동축 가스 조력되는), 상기 리튬-함유-나노섬유를 생성하기 위한 공정.

청구항 30

제 28 항 또는 제 29 항에 있어서,

상기 폴리머는 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 폴리비닐 알코올(PVA), 또는 이들의 조합인, 상기 리튬-함유-나노섬유를 생성하기 위한 공정.

청구항 31

제 28 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유체 원료는 수성인, 리튬-함유-나노섬유를 생성하기 위한 공정.

청구항 32

제 28 항 내지 제 31 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유체 원료는 비-리튬 금속 전구체를 더 포함하는 상기 리튬-함유-나노섬유를 생성하기 위한 공정.

청구항 33

제 32 항에 있어서,

상기 금속 전구체는 철 전구체, 코발트 전구체, 알루미늄 전구체, 니켈 전구체, 망간 전구체, 또는 이들의 조합인 상기 리튬-함유-나노섬유를 생성하기 위한 공정.

청구항 34

제 28 항 내지 제 33항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정은 적어도 300°C 온도에서 상기 제 1 나노섬유를 열적으로 처리하는 단계를 포함하는 상기 리튬-함유-나노섬유를 생성하기 위한 공정.

청구항 35

제 28 항 내지 제 34항 중 어느 한 항에 있어서,

금속 전구체 및 리튬염의 조합된 농도가, 적어도 200mM(예를 들면, 적어도 250mM, 또는 적어도 300mM)의 농도로, 상기 유체 원료에 존재하거나 유체 원료에 제공되는, 상기 리튬-함유-나노섬유를 생성하기 위한 공정.

청구항 36

제 1 항 내지 제 35 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머는 복수의 반복 모노머 잔기들(repeating monomeric residues)을 포함하고, 상기 조합된 리튬 염 및 금속 전구체는 리튬 염/금속 전구체 대 모노머 잔기 비가 적어도 1:4(예를 들면, 적어도 1:2, 또는 적어도 1:

1)로 존재하거나 첨가되는, 상기 리튬-함유-나노섬유를 생성하기 위한 공정.

청구항 37

제 28 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열적으로 처리하는 단계는 공기 중에서 수행되고, 상기 공정은 리튬 금속 산화물의 연속 매트릭스를 포함하는 나노섬유를 생성하는, 상기 리튬-함유-나노섬유를 생성하기 위한 공정.

청구항 38

제 28 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유체 원료는 비-금속 전구체를 더 포함하는, 상기 리튬-함유-나노섬유를 생성하기 위한 공정.

청구항 39

제 38 항에 있어서,

상기 비-금속 전구체는 원소 황 또는 포스파이트 알록사이드인, 상기 리튬-함유-나노섬유를 생성하기 위한 공정.

청구항 40

제 39 항에 있어서,

상기 비-금속 전구체는 원소 황이고, 상기 리튬 함유 나노섬유는 리튬 설파이드를 포함하는 상기 리튬-함유-나노섬유를 생성하기 위한 공정.

청구항 41

제 39 항에 있어서,

상기 비-금속 전구체는 포스파이트 알록사이드이고, 상기 리튬 함유 나노섬유는 리튬 금속 포스페이트를 포함하는 상기 리튬-함유-나노섬유를 생성하기 위한 공정.

청구항 42

리튬-함유-나노섬유를 생성하기 위한 공정에 있어서,

- a. 제 1 (방사된) 나노섬유를 생성하기 위하여 유체 원료를 전자방사하는 단계; 및
- b. 상기 리튬 함유 나노섬유를 생성하기 위하여 상기 제 1 나노섬유를 열적으로 처리하는 단계를 포함하고, 상기 유체 원료는 폴리머, 복수의 나노입자들을 포함하고, 상기 나노입자들은 리튬-함유-재료를 포함하는 상기 리튬-함유-나노섬유를 생성하기 위한 공정.

청구항 43

제 28 항 내지 제 42 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 1 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항의 나노섬유가 생성되는, 상기 리튬-함유-나노섬유를 생성하기 위한 공정.

명세서

기술분야

[0001] 본 출원은 2012년 3월 2일 출원된 미국 가출원 번호 제61/605,937호 및 2012년 9월 17일 출원된 미국 가출원 번호 제61/701,854호의 혜택을 주장하고, 상기 양 출원은 전체로서 참조에 의해 여기에 포함된다.

배경기술

[0002] 배터리들은 하나 이상의 전자화학적인 셀(electrochemical cell)로 이루어지고, 이러한 셀들은 일반적으로 캐소드(cathod), 애노드(anode), 전해질(electrolyte)로 구성된다. 리튬 이온 배터리(Lithium ion battery)들은

가전 및 전기 자동차에서 매우 흔하게 사용되는 고에너지 밀도 배터리들이다. 리튬 이온 배터리에서, 리튬 이온들은 일반적으로 방전중에는 음극에서 양극으로 이동하고, 충전중에는 그 반대로 이동한다. 제작되어 방전된 상태에서, 리튬이온 배터리들은 캐소드(양극)에는 보통 리튬 합금/화합물(가령, 리튬 금속 산화물)로, 애노드(음극)에는 카본과 같은 다른 재료로 구성된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003]

리튬 재료를 포함하는 나노섬유들이 특정한 실시예들에서 제공된다. 일부 실시예들에서, 상기 나노섬유들은 리튬 재료의 연속 매트릭스 또는 백본을 구성한다(예를 들면, 나노섬유들은 리튬 함유 나노입자들 또는 다른 연속 매트릭스 재료상에 또는 안에 있는 다른 리튬 함유 도메인들을 포함하지 않는다). 특정한 실시예들에서, 리튬 함유 연속 매트릭스 또는 백본은 코어 매트릭스 재료(예를 들면, 리튬 재료는 다른 타입의 나노섬유에 코팅되지 않는다)를 포함한다. 다른 실시예들에서, 리튬 함유 나노섬유들은 연속 나노섬유 매트릭스 또는 백본 내에 임베딩된(embedded) 비집합된 리튬 함유 도메인들을 포함한다. 특정한 실시예들에서, 연속 나노섬유 매트릭스 또는 백본은 카본을 포함하거나 또는 카본이다(예를 들면, 비정질 또는 비정질 및 결정성 카본). 일부 실시예들에서, 애노드, 전해질과 복수의 리튬 함유 나노섬유들을 포함하는 양극(캐소드)을 포함하는 배터리들(예를 들면, 리튬이온 배터리들)이 제공된다.

과제의 해결 수단

[0004]

일부 실시예들에서, 리튬 재료를 포함하는 나노섬유는 리튬 함유 재료를 포함하는데, 이는 화학식: $\text{Li}_a\text{M}_b\text{X}_c$ 으로 나타낸다. 일부 실시예들에서, M은 Fe, Ni, Co, Mn, V, Al 또는 이들의 조합이다. 일부 실시예들에서, X는 O, PO_4 , 또는 SiO_4 이다. 일부 실시예들에서, a는 1-2; b는 0-2; 그리고 c는 1-4 이다. 추가 또는 대안적인 특정한 실시예들에서, X는 0 이다. 일부 특정한 실시예들에서, a는 1이고 b는 1이다. 더욱 구체적인 실시예들에서, a는 1, b는 1이고, c는 2이다. 구체적인 실시예들에서, a는 1이고, b는 2이다. 보다 구체적인 실시예들에서, a는 1, b는 2, 그리고 c는 4이다. 일부 실시예들에서, 리튬 함유 재료는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi0.4Co0.4Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Mn}_{1.5}\text{N}_{10.5}\text{O}_4$ 또는 LiFePO_4 이다. 다른 실시예들에서, 리튬 함유 재료는 Li_2SO_y 이고, 이 때 y'은 0-4이다. 구체적인 실시예들에서, 리튬 함유 재료는 Li_2S 또는 Li_2SO_4 이다.

[0005]

일부 실시예들에서, 나노섬유는 $\text{Li}_2\text{S}/\text{카본}(\text{carbon})$ 나노합성물(예를 들면, 연속 카본 매트릭스 내의 리튬 설파이드 도메인들) 또는 $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{카본}$ 나노합성물(예를 들면, 연속 카본 매트릭스 내의 리튬 설페이트(Lithium sulfate))을 포함한다.

[0006]

일부 실시예들에서, 리튬 함유 재료는 적어도 50wt.%(예를 들면, 적어도 80wt.%) 나노섬유를 포함한다. 추가 또는 대안적인 실시예들에서, 나노섬유는 적어도 2.5wt.%리튬을 포함한다. 추가 또는 대안적인 실시예들에서, 나노섬유 안에 존재하는 원자들 중 적어도 10%(예를 들면, 대략 25%)는 리튬 원자들이다.

[0007]

일부 실시예들에서, 여기에서 제공된 나노섬유들은 리튬이온 배터리 내의 양극(캐소드)으로써(예를 들면, 폴(full) 또는 하프 셀(half cell)에서 0.1C 충전/방전속도에서) 적어도 60mAh/g의 초기 용량(capacity)(예를 들면, 구체적인, 충전 또는 방전 용량)를 갖는다. 구체적인 실시예들에서, 여기에서 제공된 나노섬유들은 리튬 이온 배터리(예를 들면, 하프 셀(half cell)에서 0.1C 충전/방전속도로) 리튬 이온 배터리 내의 양극(캐소드)으로써 적어도 75mAh/g의 초기 용량(capacity)을 갖는다. 보다 구체적인 실시예들에서, 여기에서 제공된 나노섬유들은 리튬 이온 배터리(예를 들면, 하프 셀에서 0.1C 충전/방전속도로) 리튬 이온 배터리 내의 양극(캐소드)으로써 적어도 100mAh/g의 용량을 갖는다. 아직 더 구체적인 실시예들에서, 여기에서 제공된 나노섬유들은 리튬 이온 배터리(예를 들면, 하프 셀에서 0.1C 충전/방전속도로) 리튬 이온 배터리 내의 양극(캐소드)으로써 적어도 120mAh/g의 초기 용량(capacity)을 갖는다. 아직 더욱더 구체적인 실시예들에서, 여기에서 제공된 나노섬유들은 리튬 이온 배터리(예를 들면, 하프 셀에서 0.1C 충전/방전속도로) 리튬 이온 배터리 내의 양극(캐소드)으로써 적어도

써 적어도 150mAh/g의 초기 용량(capacity)을 갖는다. 아직 더욱더 구체적인 실시예들에서, 보다 구체적인 실시예들에서, 여기에서 제공된 나노섬유들은 리튬 이온 배터리(예를 들면, 하프 셀에서 0.1C 충전/방전속도로) 리튬 이온 배터리 내의 양극(캐소드)으로써 적어도 170mAh/g의 초기 용량(capacity)을 갖는다.

[0008] 일부 실시예들에서, 여기서 제공된 나노섬유들은 50 사이클 이후에 적어도 50%인 (예를 들면, 폴 또는 하프 셀에서 0.1C 충전/방전속도로) 리튬 이온 배터리 내의 양극(캐소드)으로써 용량(예를 들면, 비(specific), 충전 또는 방전) 유지(retention)을 갖는다. 구체적인 실시예들에서, 여기서 제공된 나노섬유들은 50 사이클 이후에 적어도 60%인 (예를 들면, 폴 또는 하프 셀에서 0.1C 충전/방전속도로) 리튬 이온 배터리 내의 양극(캐소드)으로써 용량 유지(retention)을 갖는다. 보다 구체적인 실시예들에서, 여기서 제공된 나노섬유들은 50 사이클 이후에 적어도 70%인 (예를 들면, 폴 또는 하프 셀에서 0.1C 충전/방전속도로) 리튬 이온 배터리 내의 양극(캐소드)으로써 용량 유지(retention)을 갖는다. 도 4와 도 13은 여기서 제공된 다양한 나노섬유들에 대한 용량 유지를 나타낸다.

[0009] 여기에서 또한 제공되는 방사된(as-spun) 하이브리드 나노섬유는 폴리머와 리튬 성분을 포함한다. 일부 실시예들에서, 나노섬유는 연속 폴리머 매트릭스(continuous polymer matrix)와 리튬 성분을 포함한다. 특정한 실시예들에서, 폴리머 매트릭스는 폴리머를 포함하고, 폴리머는 (CH_2-CHOM^1) 의 모노머 반복 유닛(monomeric repeat unit)을 포함하고 이때 각 M^1 은 H로부터 독립적으로 선택된다. 상기 폴리머는 리튬 이온, 금속 래디컬(metal radical)도 포함하는데 M^1 의 적어도 5%는 Li^+ 이다. 특정한 실시예들에서, 금속 래디컬은 금속 할라이드(metal halide), 금속 카복실레이트(metal carboxylate), 금속 알콕사이드(metal alkoxide), 금속 디케톤(metal diketone), 금속 나이트레이트(metal nitrate) 또는 이들의 조합이다. 특정한 실시예들에서, M^1 의 적어도 10%는 Li^+ 이다. 추가 또는 대체적 실시예들에서, M^1 의 적어도 10%는 (예를 들면, 적어도 20%, 적어도 25%, 또는 적어도 40%) 코발트 래디컬(cobalt radical) 또는 철이다(예를 들면, $CoOOCCH_3$). 추가 또는 대체적 실시예들에서, M^1 의 적어도 10%는 (예를 들면, 적어도 20%, 적어도 25%, 또는 적어도 40%) 망간 래디컬(manganese radical) 또는 망간 철(예를 들면, $-MnOOCCH_3$)이다. 추가 또는 대체적 실시예들에서, M^1 의 적어도 10%는 (예를 들면, 적어도 20%, 적어도 25%, 또는 적어도 40%) 니켈 아세테이트(nickel acetate)(예를 들면, $-NiOOCCH_3$)이다.

[0010] 일부 실시예들에서, 여기서 제공된 나노섬유는 1 미크론(micron)이하의(예를 들면, 500nm 이하의) 직경을 갖는다. 추가 또는 대체적 실시예들에서, 적어도 한 100의 애스펙트 비(aspect ratio)(예를 들면, 적어도 1,000 또는 적어도 10,000)를 갖는다. 추가 또는 대체적 실시예들에서, 여기서 제공된 나노섬유는 $10m^2/g$ (예를 들면, 적어도 $30m^2/g$, 적어도 $100m^2/g$, 적어도 $300m^2/g$, 적어도 $500m^2/g$, 또는 적어도 $1000m^2/g$, 즉, BET에 의해 측정)의 비표면적(specific surface area)을 갖는다. 추가 또는 대체적 실시예들에서, 여기서 제공된 나노섬유는 적어도 1 미크론(micron)(예를 들면, 적어도 10 미크론, 적어도 100 미크론, 적어도 1,000 미크론)의 길이를 갖는다.

[0011] 일부 실시예들에서, 여기서 제공된 나노섬유는 첫 번째 재료의 백본(backbone)를 포함하고, 상기 백본은 그 안에 임베딩된 비-집합(non-aggregated) 나노입자들을 포함하고, 상기 나노입자들은 리튬 함유 재료를 포함한다. 특정한 실시예들에서, 백본은 카본을 포함한다. 특정한 실시예들에서, 리튬 함유 재료는 화학식: $Li_aM_bX_c$ 로 나타내며, 여기서 a, b, c, M 및 X는 위에서 논의된 바와 같다.

[0012] 일부 실시예들에서, 여기서 제공된 리튬 이온 배터리는 제 1 챔버 내의 애노드(anode), 제 2 챔버 내의 캐소드(cathod), 제 1 챔버와 제 2 챔버 사이의 세퍼레이터(separator)를 포함하고, 음극은 진행중인 청구항들 중 임의의 하나의 복수의 나노섬유들을 포함한다.

[0013] 더욱이, 리튬 함유 나노섬유 생성을 위한 여기서 제공되는 공정은 제 1 (방사된) 나노섬유를 생성을 위한 유체 원료(fluid stock)를 전자방사(electrospinning)하는 단계를 포함하고, 상기 유체 원료는 폴리머와 리튬 염(lithium salt)을 포함하거나 또는 폴리머와 리튬 염을 조합하여 제조된다. 특정한 실시예들에서, 상기 제 1 (방사된) 나노섬유는 열처리되어 리튬 함유 나노섬유를 생성한다. 일부 실시예들에서, 상기 유체 원료의 전자방사는 가스조력(gas-assisted)을 받는다(예를 들면, 동일축 - 동일한 축을 따라 또는 동일한 축을 중심으로). 특정한 실시예들에서, 폴리머는 폴리아크릴로나이트릴(PAN, polyacrylonitrile)(예를 들면, 여기서 유체는 DMF를 더 포함한다), 폴리비닐 알코올(PVA, polyvinyl alcohol)(예를 들면, 여기서 상기 유체는 물을 더 포함한다), 또는 이들의 조합이다. 일부 실시예들에서, 유체 원료는 수성이다. 특정한 실시예들에서, 유체 원료는 비-리튬 금속 전구체(non-lithium metal precursor)를 포함한다. 특정한 실시예들에서, 상기 금속 전구체는 철 전구체, 코발트 전구체, 알루미늄 전구체, 니켈 전구체, 망간 전구체, 또는 이들의 조합이다. 일부 실시예들에서, 상기 공정은 제 1 나노섬유를 적어도 300°C에서 열처리하는 것을 포함한다. 특정한 실시예들에서, 금속 전구체 및 리튬 염의 조합 농도가 적어도 200mM(예를 들면, 적어도 250mM, 또는 적어도 300mM)의 농도로 상기 유체 원료안에 존재하거나 또는 유체 원료 안으로 제공된다. 특정한 실시예들에서 폴리머는 복수 개의 반복 모노머 잔기(repeating monomeric residues)를 포함하고, 상기 조합된 리튬 염과 금속 전구체는 적어도 1:4(예를 들면, 적어도 1:2, 또는 적어도 1:1) 인 리튬 염/금속 전구체 : 모노머 잔기 비율로 존재하거나 첨가된다. 일부 실시예들에서, 열적으로 처리하는 단계는 공기 중에서 실행되는데 - 즉, 여기서 상기 공정은 리튬 금속 산화물(lithium metal oxide)의 연속 매트릭스를 포함하는 나노섬유를 생성한다. 일부 실시예들에서, 상기 유체 원료는 비-금속 전구체와 같은 하소 시약(calcination reagent)을 더 포함한다. 특정한 실시예들에서, 비-금속 전구체는 황 원소 또는 포스파이트 알콕사이드(phosphite alkoxide)이다. 일부 실시예들에서, 비-금속 전구체는 황 원소이고, 즉, 리튬 설플라이드를 포함하는 리튬 함유 나노섬유를 생성하기 위함이다. 특정한 실시예들에서, 상기 비-금속 전구체는 포스파이트 알콕사이드(phosphite alkoxide)인데, - 즉, 리튬 금속 포스페이트를 포함하는 리튬 함유 나노섬유를 생성하기 위함이다.

[0014] 특정한 실시예들에서, 리튬 함유 나노섬유 생성을 위한 여기서 제공되는 공정의 구성은 다음의 단계를 포함한다:

[0015] a. 제 1 (방사된) 나노섬유를 생성하기 위하여 유체 원료를 전자방사(예를 들면, 가스조력 전자방사, 예를 들어 동축 가스 조력과 같은)하는 단계; 및

[0016] b. 상기 리튬 함유 나노섬유를 생성하기 위한 제 1 나노섬유를 열처리하는 단계.

[0017] 또한, 양극(positive electrode)을 생성하기 위한 방법들이 여기 특정한 실시예들에서 제공된다. 그 방법들은 예를 들어, 다음의 단계를 포함한다:

[0018] a. 나노분자를 형성하기 위하여 유체 원료를 전자방사하는 단계, 여기서 상기 유체 원료는 리튬 재료과 폴리머를 포함한다(예를 들면, 용융물로써 또는 용액-수성이거나 솔벤트에 기초한-안에서 전자방사 가능한 폴리머);

[0019] b. 상기 나노섬유를 열적으로 처리하는 단계; 및

[0020] c. 상기 나노섬유를 전극으로 접합시키는 단계.

[0021] 여기서 기재된 리튬-함유 나노섬유들은 선택적으로 제 1 단계만으로 또는 제 1 및 제 2 단계들에 의하여 제조된다.

[0022] 추가 실시예들은 또한 청구항들 및 상세한 설명 내에서 기재된 바와 같이 여기에서 고려된다. 더욱이, 주어진 특성 또는 특성들을 갖는 하나의 나노섬유의 개시는 주어진 특성 또는 특성들의 평균을 갖는 복수의 나노섬유들의 개시를 포함한다. 유사하게, 복수의 섬유들에 대한 평균적 특성의 개시는 한 개의 섬유의 비특성(specific characteristic)의 개시를 포함한다.

발명의 효과

[0023]

상기와 같은 본 발명에 따르면, 본 발명은 리튬 재료를 포함하는 나노섬유들, 및 애노드, 전해질과 복수의 리튬 함유 나노섬유들을 포함하는 양극(캐소드)을 포함하는 배터리들을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0024]

발명의 신규한 특징은 첨부된 청구범위에 상세하게 기재되어 있다. 본 발명의 특징 및 이점의 이해를 얻기 위하여 기재된 발명의 원리가 사용된 실시예에 대한 상세한 설명을 참조하고, 다음의 첨부된 도면들을 참조한다.

도 1은 여기서 제공된 리튬 함유 나노섬유들을 생성하기 위한 방법의 일실시예를 나타낸다(예를 들면, 리튬 이온 배터리에 사용하기에 적합한).

도 2는 이후에 공기중에서 800°C 열처리를 거치게 되는 PVA/Li-Ac/Co-Ac 의 수용액의 전자방사로부터의 LiCoO₂의 TEM 이미지를 나타낸다.

도 3은 PVA/Li-Ac/Co-Ac 의 수용액의 전자방사 다음에 공기중에서 800°C 열처리로부터의 LiCoO₂의 XRD 스펙트럼들(spectra)을 나타낸다. 이것은 LiCoO₂의 나노크리스탈(nanocrystals)의 형성을 보여주고 있다.

도 4는 제 1 단계 열처리(패널 A) 및 제 2 단계 열처리(패널 B)를 이용하여 제조된 리튬 코발트 산화물에 대한 충전/방전 용량들을 나타낸다.

도 5는 (패널 B) 특정 Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ 나노섬유들(예를 들면, Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂의 백본 또는 연속 코어 매트릭스를 포함하는 나노섬유들) 뿐만 아니라 동일하게 (패널 A) 제조하기 위한 사용되는 방사된 전구체 나노섬유들의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 6은 특정 Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ 나노섬유들에 대한 XRD 패턴을 나타낸다.

도 7은 리튬 이온 배터리 하프 셀(half cell) 내의 특정 Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ 나노섬유들에 대한 충전/방전 용량들을 나타낸다.

도 8은 (패널 B) 특정 Li[Li_{0.2}Mn_{0.56}Ni_{0.16}Co_{0.08}]O₂ 나노섬유들(예를 들면, Li[Li_{0.2}Mn_{0.56}Ni_{0.16}Co_{0.08}]O₂의 백본 또는 연속 코어 매트릭스를 포함하는 나노섬유들) 뿐만 아니라 동일하게 (패널 A) 제조하기 위한 사용되는 방사된 전구체 나노섬유들의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 9는 특정 Li[Li_{0.2}Mn_{0.56}Ni_{0.16}Co_{0.08}]O₂ 나노섬유들에 대한 충전/방전 용량들을 나타낸다.

도 10은 (패널 B) 특정 Li_{0.8}Mn_{0.4}Ni_{0.4}Co_{0.4}O₂ 나노섬유들(예를 들면, Li_{0.8}Mn_{0.4}Ni_{0.4}Co_{0.4}O₂의 백본 또는 연속 코어 매트릭스를 포함하는 나노섬유들) 뿐만 아니라 동일하게 (패널 A) 제조하기 위한 사용되는 방사된 전구체 나노섬유들의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 11은 특정 LiMn₂O₄ 나노섬유들(예를 들면, LiMn₂O₄의 백본 또는 연속 코어 매트릭스를 포함하는 나노섬유들) 뿐만 아니라 동일하게 (패널 A) 제조하기 위한 사용되는 방사된 전구체 나노섬유들(패널 B) SEM 이미지를 나타낸다.

도 12는 특정 LiMn₂O₄ 나노섬유들에 대한 XRD 패턴을 나타낸다.

도 13은 리튬 이온 배터리 하프 셀(half cell) 내의 특정 LiMn₂O₄에 대한 충전/방전 용량을 나타낸다.

도 14는 니켈 Li(Ni_xMn_z)O₄로 도핑된 특정 LiMn₂O₄에 대한 XRD 패턴을 나타낸다.

도 15는 특정 리튬 철 포스페이트 나노섬유들(예를 들면, 리튬 철 포스페이트(lithium iron phosphate)의 백본 또는 연속 코어 매트릭스를 포함하는 나노섬유들) 뿐만 아니라, 동일하게 (패널 A) 제조하기 위한 사용되는 방사된 전구체 나노섬유들(패널 B) SEM 이미지를 나타낸다.

도 16은 특정 리튬 이온 포스페이트 나노섬유들에 대한 XRD 패턴을 나타낸다.

도 17은 특정 Li₂S/C 나노섬유들뿐만 아니라 동일하게 (패널 A) 제조하기 위한 방사된 전구체 나노섬유들에 대

한 SEM 이미지를 나타낸다.

도 18은 특정 Li₂S/C 나노섬유들에 대한 XRD 패턴을 나타낸다.

도 19는 동축 전자방사 니들 장치(co-axial electrospinning needle apparatus)를 나타내며, 상기 장치는 단일 유체의 가스 조력을 위해서 또는 다층 동축의 전자방사(multi-layered coaxial electrospinning)(다층 가스조력의 전자방사는 동일한 축을 따라 정렬되고, 묘사된 니들들 주위에 구성된 상기 니들 장치안에 추가된 니들에 대해서 가능하다).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025]

여기에서 리튬 함유 나노섬유들과 나노섬유 매트들(mats)이 제공되고, 실리콘 함유 나노섬유들 및 나노섬유 매트들을 제조하기 위한 공정들이 제공된다. 그러한 나노섬유들(예를 들면, 양극 또는 캐소드로써)을 포함하는 리튬 이온 배터리들도 여기에서 또한 제공된다. 일부 실시예들에서, 나노섬유(예를 들면, 복수의 나노섬유들의, 나노섬유 매트의, 또는 여기서 기재된 공정의)는 리튬 재료(예를 들면, 리튬 재료의 연속 매트릭스)을 포함한다. 특정한 실시예들에서, 여기서 제공된 나노섬유는 제 1 재료과 제 2 재료를 포함하고, 제 1 재료는 리튬 재료를 포함한다. 추가 실시예들에서, 상기 제 1 재료, 제 2 재료, 또는 모두는 상기 나노섬유 내에서 연속 매트릭스를 형성한다. 특정한 실시예들에서, 상기 제 1 및 2 재료 모두는 나노섬유 내에서 연속 매트릭스 재료를 형성한다. 다른 특정한 실시예들에서, 제 1 재료는 상기 나노섬유 내에서 복수의 이산 도메인들(discrete domains)을 포함한다. 보다 구체적인 실시예들에서, 제 2 재료는 상기 나노섬유 내에서 연속 매트릭스 재료이다.

[0026]

여기에서 전극을 포함하는 배터리들(예를 들면, 리튬-이온 배터리들)이 제공되고, 전극을 포함하는 배터리(예를 들면, 리튬 이온 배터리)를 생성하는 방법들이 제공된다. 일부 실시예들에서, 상기 전극은 복수의 나노섬유들, 고에너지 용량 재료의 도메인들을 포함하는 나노섬유들을 포함한다. 일부 실시예들에서, 상기 전극은 다공성 나노섬유들, 고 에너지 용량 재료를 포함하는 나노섬유들을 포함한다.

[0027]

여기에서 배터리들(예를 들면, 리튬-이온 배터리들)이 특정한 실시예들에서 기재되고, 세퍼레이터를 포함하는 배터리(예를 들면, 리튬 이온 배터리)를 생성하기 위한 방법들도 기재된다. 일부 실시예들에서, 상기 배터리는 제 1 챔버 내의 애노드, 제 2 챔버 내의 캐소드, 및 제 1 챔버와 제 2 챔버 사이의 세퍼레이터를 포함한다. 일부 실시예들에서, 세퍼레이터는 온도 의존적인 방식으로 제 1 챔버와 제 2 챔버 사이의 이온전달을 허용한다.

[0028]

일부 실시예들에서, 상기 리튬-이온 배터리는 전해질을 포함한다.

[0029]

리튬 재료들

[0030]

일부 실시예들에서, 상기 리튬 재료는 리튬 이온들을 인터칼레이팅(intercalating) 및 디인터칼레이팅(deintercalating)이 가능한 어떤 재료이다. 일부 실시예들에서, 상기 리튬 재료는 리튬 금속 산화물, 리튬 금속 포스페이트, 리튬 금속 실리케이트, 리튬 금속 설피아이트(sulfate), 리튬 금속 보레이트(borate) 또는 이들의 조합이거나 포함한다. 다른 특정한 실시예들에서, 상기 리튬 재료는 리튬 금속 실리케이트다. 다른 특정한 실시예들에서, 상기 리튬 재료는 리튬 금속 설피아이트이다.

[0031]

일부 실시예들에서, 리튬 재료(예를 들면, 리튬 재료의 연속 코어 매트릭스)를 포함하는 나노섬유가 여기에서 제공된다. 일부 실시예들에서, 상기 나노섬유들은 리튬 재료의 연속 매트릭스를 포함한다. 특정한 실시예들에서, 나노섬유들은 연속 매트릭스 재료(예를 들면, 카본, 세라믹, 또는 유사재료)과 리튬 재료의 이산 도메인들(예를 들면, 여기서 상기 이산 도메인들은 비-집합이다)을 포함한다. 특정한 실시예들에서, 상기 연속 매트릭스 재료는 전도성 재료(예를 들면, 카본)이다. 추가 실시예들에서, 리튬 재료를 포함하는 복수의 나노섬유들을 포함하는 캐소드(또는 양극)이 여기에서 제공된다. 일부 실시예들에서, 나노입자들의 40% 이하가 집합된다(예를 들면, TEM에 의한 것과 같은, 어떠한 적합한 방식으로 측정). 특정한 실시예들에서, 나노입자들의 30%

이하가 집합된다. 더 구체적인 실시예들에서, 나노입자들의 25% 이하가 집합된다. 아직 더 구체적인 실시예들에서, 나노입자들의 20% 이하가 집합된다. 더욱더 구체적인 실시예들에서, 나노입자들의 10% 이하가 집합된다. 보다 구체적인 실시예들에서, 나노입자들의 5% 이하가 집합된다.

[0032] 일부 경우에서, 상기 리튬 재료는 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 , $\text{LiFe}_{x1}\text{Ni}_{y1}\text{Co}_{z1}\text{V}_{a1}\text{PO}_4$ 및 이들의 어떤 산화상태, 또는 이들의 어떤 조합을 포함한다. 일반적으로 $x1$, $y1$, $z1$ 및 $a1$ 은 적합한 숫자들-가령, 0으로부터 5까지의 숫자 또는 0보다 큰 수로부터 5까지의 숫자-로부터 독립적으로 선택된다.

[0033] 특정한 실시예들에서, 복수의 나노섬유들이 여기에서 제공되고, 상기 나노섬유들은 리튬 함유 재료(예를 들면, 리튬 금속 산화물 등의 리튬 합금/삽입 화합물 또는 리튬 염)의 연속 매트릭스 등의 리튬을 포함한다. 다른 실시예들에서, 복수의 나노섬유들을 포함하는 전극이(예를 들면, 양극 또는 캐소드) 여기에서 제공되고, 상기 나노섬유들은 (a) 연속 매트릭스 재료; 및 (b) 리튬을 포함하는 이산, 분리된 도메인들을 포함한다. 일부 실시예들에서, 상기 연속 매트릭스 또는 분리된 도메인들은 리튬 함유 금속 합금 형태로 리튬을 포함한다. 일부 실시예들에서, 상기 리튬 함유 메탈 합금은 리튬 금속 산화물이다. 특정한 실시예들에서, 상기 나노섬유(들)은 다음 화학식 (I)의 리튬 함유 재료를 포함한다:



[0035] 특정한 실시예들에서, M은 하나 이상의 금속 원소(예를 들면, Fe, Ni, Co, Mn, V, Ti, Zr, Ru, Re, Pt, Bi, Pb, Cu, Al, Li 또는 이들의 조합)를 나타내고, X는 하나 이상의 비-금속을 나타낸다(예를 들면, X는 C, N, O, P, S, SO_4 , PO_4 , Se, 할라이드(halide), F, CF, SO_2 , SO_2Cl_2 , I, Br, SiO_4 , BO_3 또는 이들의 조합을 나타낸다) (예를 들면, 비-금속 음이온). 특정한 실시예들에서, a는 0.5-5 또는 1-5(예를 들면, 1-2), b는 0-2, c는 0-10(예를 들면, 1-4 또는 1-3)이다.

[0036] 일부 실시예들에서, X는 O, SO_4 , PO_4 , SiO_4 , BO_3 로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 보다 구체적인 실시예들에서, X는 O, PO_4 , 및 SiO_4 로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 특정한 실시예들에서, M은 Mn, Ni, Co, Fe, V, Al 또는 이들의 조합이다.

[0037] 특정 예에서, 화학식 (I)의 리튬 재료는 LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFePO_4 , $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$, 또는 유사재료이다. 특정한 실시예들에서, 화학식 (I)의 리튬 재료는 $\text{LiNi}_{b1}\text{Co}_{b2}\text{Mn}_{b3}\text{O}_2$ 이고, 여기서 $b1 + b2 + b3 = 1$ 이고 여기에서 $0 \leq b1, b2, b3 < 1$ 이다. 일부 실시예들에서, 화학식 (I)의 리튬 재료는 $\text{LiNi}_{b1}\text{Co}_{b2}\text{Al}_{b3}\text{O}_2$ 이고, 여기서 $b1 + b2 + b3 = 1$ 이고 여기에서 $0 < b1, b2, b3 < 1$ 이다. 특정한 실시예들에서, 화학식 (I)의 리튬 재료는 LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{b1}\text{Fe}_{b2}\text{O}_4$ (여기서 $b1 + b2 = 2$, 즉 $b1 = 1.5$), LiMnPO_4 , LiNiPO_4 , LiCoPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, LiFeBO_3 또는 LiMnBO_3 이다.

[0038] 일부 실시예들에서, 화학식 (I)의 리튬 재료는 Li_2SO_y 이다, 여기서 Li_2S 또는 Li_2SO_4 인 것처럼 y'은 0-4이다.

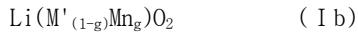
[0039] 보다 구체적인 실시예들에서, 화학식 (I)의 리튬 재료는 화학식 (Ia)의 리튬 재료에 의하여 표현된다:



[0041] 특정한 실시예들에서, M, a, 및 b는 위에서 기재된 바이다. 특정한 실시예들에서, 화학식 (Ia)의 리튬 재료는

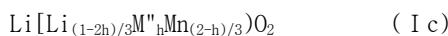
LiMO_2 (예를 들면, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)의 구조를 갖는다. 일부 실시예들에서, a 및 b 는 각각 1이고 하나 이상의 금속 M은 평균 산화 상태 3을 갖는다.

[0042] 보다 구체적인 실시예들에서, 화학식 (I a)의 리튬 재료는 화학식 (I b)의 리튬 재료에 의하여 표현된다:



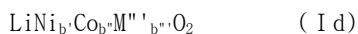
[0044] 특정 실시예들에서, M' 은 하나 이상의 금속 원소(예를 들면, Fe, Ni, Co, Mn, V, Li, Cu, Zn 또는 이들의 조합)를 나타낸다. 일부 실시예에서, g 는 0-1(예를 들면, $0 < g < 1$)이다. 특정한 실시예들에서, M' 은 평균 산화 상태 3을 갖는 하나 이상의 금속을 나타낸다.

[0045] 보다 구체적인 실시예들에서, 화학식 (I a) 또는 (I b)의 리튬 재료는 화학식 (I c)의 리튬 재료에 의하여 표현된다:



[0047] 특정 실시예들에서, M'' 은 하나 이상의 금속 원소(예를 들면, Fe, Ni, Co, Zn, V, 또는 이들의 조합)을 나타낸다. 일부 실시예들에서, h 는 0-0.5(예를 들면, $0 < h < 0.5$, 가령 $0.083 < h < 0.5$)이다. 특정 실시예들에서, 화학식 (I c)의 리튬 재료는 화학식 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2h)/3}\text{Ni}_h\text{Co}_{(h-h')}\text{Mn}_{(2-h)/3}]\text{O}_2$ 이고, 여기서 h' 은 0-0.5(예를 들면, $0 < h' < 0.5$)이다.

[0048] 보다 구체적인 실시예들에서, 화학식 (I a)의 리튬 재료는 화학식 (I d)에 의하여 표현된다:



[0050] 특정 실시예들에서, M''' 은 하나 이상의 금속 원소(예를 들면, Fe, Mn, Zn, V, 또는 이들의 조합)를 나타낸다. 일부 실시예들에서, b' , b'' 및 b''' 각각은 독립적으로 0-2(예를 들면, 0-1, 가령 $0 < b' < 1$, $b'' < 1$)이다. 특정 실시예들에서, b' , b'' , 및 b''' 의 합은 1이다. 일부 실시예들에서, Ni와 Co와 함께 취하면, M''' 의 하나 이상의 금속은 평균 산화 상태 3을 갖는다.

[0051] 일부 실시예들에서, 화학식 (I)의 리튬 재료는 화학식 (I e)에 의하여 표현된다:



[0053] 특정 실시예들에서, M, a, 및 b는 위에서 기재된 바이다. 특정 실시예들에서, 화학식 (I e)의 리튬 재료는 Li_2MO_3 (예를 들면, Li_2MnO_3) 구조를 갖는다. 일부 실시예들에서, a는 2, b는 1이고 M의 하나 이상의 금속은 평균 산화 상태 4를 갖는다.

[0054] 특정 실시예들에서, 복수의 나노섬유들을 포함하는 전극(예를 들면, 양극 또는 캐소드)이 여기서 제공되고, 상기 나노섬유들은 리튬 함유 금속(예를 들면, 리튬 금속 합금, 가령 리튬 금속 산화물)의 연속 매트릭스를 포함한다. 다른 실시예들에서, 복수의 나노섬유들을 포함하는 전극(예를 들면, 양극 또는 캐소드)이 여기서 제공되고, 상기 나노섬유들은 (a) 연속 매트릭스 재료; 및 (b) 리튬 함유 금속(예를 들면, 리튬 금속 합금, 가령 리튬 금속 산화물)의 이산, 분리된 도메인들을 포함한다.

[0055] 일부 실시예들에서, 복수의 나노섬유들은 리튬 함유 재료의 연속 매트릭스를 갖는다. 특정한 실시예들에서, 리튬 함유 재료의 상기 연속 매트릭스는 다공성(porous)(예를 들면, 메조포러스(mesoporous))이다. 특정한 실시예들에서, 리튬 함유 재료의 연속 매트릭스는 중공(hollow)(예를 들면, 중공인 리튬 함유 금속 나노섬유들)이다.

[0056] 특정 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 50%의 리튬 함유 재료(예를 들면, 원소 분석에 의해서)를 포함한다. 특정한 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 70% 리튬 함유 재료를 포함한다. 여전히 보다 구체적인 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 90% 리튬 함유 재료를 포함한다. 아직 보다 구체적인 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 95% 리튬 함유 재료를 포함한다.

[0057] 특정한 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 0.5wt.% 리튬(예를 들면, 원소 분석에 의해서)을 포함한다. 특정한 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 1wt.% 리튬(예를 들면, 원소 분석에 의해서)을 포함한다. 보다 구체적인 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 2.5wt.% 리튬(예를 들면, 원소 분석에 의해서)을 포함한다. 아직 보다 구체적인 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 5wt.% 리튬(예를 들면, 원소 분석에 의해서)을 포함한다. 특정한 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 7wt.% 리튬(예를 들면, 원소 분석에 의해서)을 포함한다. 보다 많은 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 10wt.% 리튬(예를 들면, 원소 분석에 의해서)을 포함한다.

[0058] 일부 실시예들에서, 리튬 원자들은 (예를 들면, 평균적으로) 나노섬유들 내에 존재하는 원자들의 적어도 10%를 구성한다. 특정한 실시예들에서, 리튬 원자들은 (예를 들면, 평균적으로) 나노섬유들 내에 존재하는 원자들의 적어도 20%를 구성한다. 보다 구체적인 실시예들에서, 리튬 원자들은 (예를 들면, 평균적으로) 나노섬유들 내에 존재하는 원자들의 적어도 30%를 구성한다. 여전히 보다 구체적인 실시예들에서, 리튬 원자들은 (예를 들면, 평균적으로) 나노섬유들 내에 존재하는 원자들의 적어도 40%를 구성한다. 아직 보다 구체적인 실시예들에서, 리튬 원자들은 (예를 들면, 평균적으로) 나노섬유들 내에 존재하는 원자들의 적어도 50%를 구성한다. 예를 들어, 특정 실시예들에서, 순수한 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 를 포함하는 나노섬유들이 여기에서 제공되고, 상기 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 는 약 7wt.% 리튬(6.94mol wt. Li / 96.46mol wt. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)과 약 25% 리튬 원자(1 리튬 원자/(1 리튬 원자 + 1/3 니켈 원자 + 1/3 망간 원자 + 1/3 코발트 원자 + 2 산소 원자들))를 포함한다.

[0059] 일부 실시예들에서, 전극은 복수의 나노섬유들을 포함하고, 상기 나노섬유들은 (a) 매트릭스; (b) 리튬 함유 금속(예를 들면, 리튬 금속 산화물 등의 리튬 합금/인터칼레이션(intercalation) 화합물)을 포함하는 복수의 분리된, 이산 도메인들을 포함한다. 특정한 실시예들에서, 상기 매트릭스는 카본(예를 들면, 비정질 카본(amorphous carbon))의 연속 매트릭스이다. 특정 실시예들에서, 상기 매트릭스 및/또는 이산 리튬 함유 도메인들은 다공성(예를 들면, 메조포러스)이다. 특정 실시예들에서, 연속 매트릭스는 중공(hollow)이다. 특정한 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 30% 리튬 재료(예를 들면, 원소 분석에 의해서)을 포함한다. 특정한 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 40% 리튬 재료를 포함한다. 더욱 구체적인 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 50% 리튬 재료를 포함한다. 더욱더 구체적인 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 70% 리튬 재료를 포함한다. 그 위에 더 구체적인 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 80% 리튬 재료를 포함한다. 일부 실시예들에서, 나노섬유들은 리튬 재료를 적어도 70% (예를 들면, 평균적으로) 포함하는 리튬 함유 도메인들을 포함한다. 더욱 구체적인 실시예들에서, 나노섬유들은 리튬 재료를 적어도 80% (예를 들면, 평균적으로) 포함하는 리튬 함유 도메인들을 포함한다. 더욱더 구체적인 실시예들에서, 나노섬유들은 리튬 재료를 적어도 90% (예를 들면, 평균적으로) 포함하는 리튬 함유 도메인들을 포함한다. 그 위에 더 구체적인 실시예들에서, 나노섬유들은 리튬 재료를 적어도 95% (예를 들면, 평균적으로) 포함하는 리튬 함유 도메인들을 포함한다. 특정 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 0.1wt.% 리튬(예를 들면, 원소 분석에 의해서)을 포함한다. 특정한 실시예

들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 0.5wt.% 리튬(예를 들면, 원소 분석에 의해서)을 포함한다. 더욱 구체적인 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 1wt.% 리튬(예를 들면, 원소 분석에 의해서)을 포함한다. 더욱더 구체적인 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 2.5wt.% 리튬(예를 들면, 원소 분석에 의해서)을 포함한다. 특정한 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 5wt.% 리튬(예를 들면, 원소 분석에 의해서)을 포함한다. 보다 많은 실시예들에서, 나노섬유들은 (예를 들면, 평균적으로) 적어도 10wt.% 리튬(예를 들면, 원소 분석에 의해서)을 포함한다. 일부 실시예들에서, 리튬 원자들은 (예를 들면, 평균적으로) 나노섬유들 내에 존재하는 원자들의 적어도 10%를 구성한다. 특정한 실시예들에서, 리튬 원자들은 (예를 들면, 평균적으로) 나노섬유들 또는 도메인들 내에 존재하는 원자들의 적어도 5%를 구성한다. 더욱 구체적인 실시예들에서, 리튬 원자들은 (예를 들면, 평균적으로) 나노섬유들 또는 도메인들 내에 존재하는 원자들의 적어도 10%를 구성한다. 더욱더 구체적인 실시예들에서, 리튬 원자들은 (예를 들면, 평균적으로) 나노섬유들 또는 도메인들 내에 존재하는 원자들의 적어도 20%를 구성한다. 그 위에 더 구체적인 실시예들에서, 리튬 원자들은 (예를 들면, 평균적으로) 나노섬유들 또는 도메인들 내에 존재하는 원자들의 적어도 30%를 구성한다. 추가적인 실시예들에서, 리튬 원자들은 (예를 들면, 평균적으로) 도메인에 존재하는 원자들의 적어도 40%, 적어도 50% 등을 구성한다.

[0060] 특정 실시예들에서, 여기서 제공되는 리튬-합유-나노섬유들은 여기서 기재되는 리튬 재료를 포함하고, 여기서 상기 리튬의 50%까지 존재하지 않는다. 일부 경우에서, 리튬 이온 배터리 동작중에 탈리튬(리튬의 디인터칼레이션(de-intercalation))에 기인하여 리튬은 존재하지 않는다. 다른 경우에서, 리튬 성분의 변동성 및/또는 승화에 기인하여 리튬은 존재하지 않는다. 특정한 실시예들에서, 리튬의 40%까지 존재하지 않는다. 더욱 구체적인 실시예들에서, 리튬의 30%까지 존재하지 않는다. 더욱더 구체적인 실시예들에서, 리튬의 20%까지 존재하지 않는다. 그 위에 더 구체적인 실시예들에서, 리튬의 10%까지 존재하지 않는다.

[0061] 일부 실시예들에서, 가령 전극(예를 들면, 캐소드)을 포함하는 배터리가 여기에서 제공된다. 특정한 실시예들에서, 상기 배터리는 이차 전지(secondry cell)이다. 또한, 특정한 실시예들에서, 여기에 제공되는 나노섬유들 또는 나노섬유 매트들은 여기에 기재된 하나 이상의 나노섬유를 포함한다.

[0062] 일부 실시예들에서, 여기에 제공된 양 전극들은 리튬-합유 나노섬유들을 전류 컬렉터(current collector) 상에 디포짓(deposit)함으로써 제조된다. 특정 실시예들에서, 가공 나노섬유들을 생성하기 위하여 처리된 나노섬유들이 절구와 절구공이에서 분쇄된 후에 전류 컬렉터 내에 배치된다. 일부 실시예들에서, 상기 처리된 나노섬유들은 조성물을 조제하기 위하여 솔벤트(solvent)에 분산되는데, 상기 조성물은 전류 컬렉터로 디포짓되고 상기 솔벤트의 증발은 상기 전류 컬렉터 상의 전극의 형성을 야기한다. 특정한 실시예들에서, 상기 조성물은 바인더(binder)를 포함한다. 추가 또는 대안적 특정 실시예들에서, 상기 조성물은 도전 재료(예를 들면, 카본 블랙(carbon black)) - 즉, 이동도(electron mobility)를 향상시키기 위해 - 을 더욱 포함한다.

나노섬유들

[0064] 일부 실시예들에서, 여기에서 제공되는 상기 나노섬유들은 백본 재료(코어 매트릭스 재료)을 포함한다. 특정한 실시예들에서, 상기 백본 재료는 여기에서 기재된 리튬 재료이다. 다른 특정한 실시예들에서, 그 안에 임베딩된 비-집합 도메인들을 갖는 연속 매트릭스 재료가고, 상기 비-집합 도메인들은 여기에 기재된 리튬 재료(예를 들면, 여기에 기재된 리튬 재료를 포함하는 나노입자)을 포함한다.

[0065] 나노섬유들은 적합한 직경을 갖는다. 일부 실시예들에서, 나노섬유들의 컬렉션은 다양한 직경의 분포를 갖는 나노섬유들을 포함한다. 일부 실시예들에서, 한개의 나노섬유는 길이에 따라 달라지는 직경을 갖는다. 일부 실시예들에서, 나노섬유들의 갯수들 또는 부분들은 따라서 평균 직경을 초과하거나 못미친다. 일부 실시예들에서, 상기 나노섬유는 평균 약 20nm, 약 30nm, 약 40nm, 약 50nm, 약 60nm, 약 70nm, 약 80nm, 약 90nm, 약 100nm, 약 130nm, 약 150nm, 약 200nm, 약 250nm, 약 300nm, 약 400nm, 약 500nm, 약 600nm, 약 700nm, 약 800nm, 약 900nm, 약 1,000nm, 약 1,500nm, 약 2,000nm 등의 직경을 갖는다. 일부 실시예들에서, 상기 나노섬유는 평균

많아야 20nm, 많아야 30nm, 많아야 40nm, 많아야 50nm, 많아야 60nm, 많아야 70nm, 많아야 80nm, 많아야 90nm, 많아야 100nm, 많아야 130nm, 많아야 150nm, 많아야 200nm, 많아야 250nm, 많아야 300nm, 많아야 400nm, 많아야 500nm, 많아야 600nm, 많아야 700nm, 많아야 800nm, 많아야 900nm, 많아야 1,000nm, 많아야 1,500nm, 많아야 2,000nm 등의 직경을 갖는다. 일부 실시예들에서, 상기 나노섬유는 평균 적어도 20nm, 적어도 30nm, 적어도 40nm, 적어도 50nm, 적어도 60nm, 적어도 70nm, 적어도 80nm, 적어도 90nm, 적어도 100nm, 적어도 130nm, 적어도 150nm, 적어도 200nm, 적어도 250nm, 적어도 300nm, 적어도 400nm, 적어도 500nm, 적어도 600nm, 적어도 700nm, 적어도 800nm, 적어도 900nm, 적어도 1,000nm, 적어도 1,500nm, 적어도 2,000nm 등의 직경을 갖는다. 아직 다른 실시예들에서, 상기 나노섬유는 평균 약 50nm와 약 300nm 사이의, 평균 약 50nm와 약 150nm 사이의, 평균 약 100nm와 약 400nm 사이의, 평균 약 100nm와 약 200nm 사이의, 평균 약 500nm와 약 800nm 사이의, 평균 약 60nm와 약 900nm 사이, 등의 직경을 갖는다.

[0066] "애팩트 비(aspect ratio)"는 나노섬유의 길이를 직경으로 나눈 것이다. 일부 실시예들에서, 애팩트 비는 단일 나노섬유에 관한 것이다. 일부 실시예들에서, 애팩트 비는 복수의 나노섬유들에 적용되고, 단일 평균값으로서 보고되는데, 상기 애팩트 비는 샘플 나노섬유들의 평균 길이를 평균 직경으로 나눈 것이다. 직경들 및 /또는 길이들은 일부 경우들에서 현미경 사진으로 측정된다. 상기 나노섬유들은 임의의 적합한 애팩트 비를 갖는다. 일부 실시예들에서, 나노섬유는 약 10, 약 10^2 , 약 10^3 , 약 10^4 , 약 10^5 , 약 10^6 , 약 10^7 , 약 10^8 , 약 10^9 , 약 10^{10} , 약 10^{11} , 약 10^{12} 등의 애팩트 비를 갖는다. 특정 실시예들에서, 상기 나노섬유는 적어도 10, 적어도 10^2 , 적어도 10^3 , 적어도 10^4 , 적어도 10^5 , 적어도 10^6 , 적어도 10^7 , 적어도 10^8 , 적어도 10^9 , 적어도 10^{10} , 적어도 10^{11} , 적어도 10^{12} 등의 애팩트 비를 갖는다. 다른 실시예들에서, 상기 나노섬유는 실질적으로 무한한 길이이고 실질적으로 무한한 애팩트 비를 갖는다.

[0067] 특정 실시예들에서, 여기에서 제공된 상기 리튬 재료 (예를 들면, 코어 매트릭스 리튬 재료)은 결정체 (crystalline)이다. 일부 실시예들에서, 상기 리튬 재료는 층상 결정 구조를 구성한다. 특정 실시예들에서, 상기 리튬 재료는 첨정석(spinel) 결정 구조를 구성한다.

[0068] 일부 실시예들에서, 여기에서 제공된 리튬 재료의 도메인들은 임의의 적합한 크기를 갖는다. 일부 경우들에서, 상기 도메인들은 평균 약 5nm, 약 10nm, 약 20nm, 약 30nm, 약 40nm, 약 50nm, 약 60nm, 약 70nm, 약 80nm, 약 90nm, 약 100nm, 약 130nm, 약 150nm, 약 200nm 등의 직경을 갖는다. 일부 경우들에서, 상기 도메인들은 평균 많아야 5nm, 많아야 10nm, 많아야 20nm, 많아야 30nm, 많아야 40nm, 많아야 50nm, 많아야 60nm, 많아야 70nm, 많아야 80nm, 많아야 90nm, 많아야 100nm, 많아야 130nm, 많아야 150nm, 많아야 200nm 등의 직경을 갖는다.

[0069] 한 측면에서, 높은 에너지 재료의 도메인들은 균일한 크기를 갖는다. 일부 경우들에서, 도메인들의 크기의 표준 편차는 도메인들의 평균 크기의 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 100%, 약 120%, 약 140%, 약 200% 등이다 (예를 들면, 크기는 균일하다). 일부 경우들에서, 도메인들의 크기의 표준 편차는 도메인들의 평균 크기의 많아야 50%, 많아야 60%, 많아야 70%, 많아야 80%, 많아야 100%, 많아야 120%, 많아야 140%, 많아야 200% 등이다 (예를 들면, 크기는 균일하다).

[0070] 높은 에너지 재료의 상기 도메인들은 서로 간에 적합한 거리(분리 거리)를 갖는다. 일부 경우들에서, 상기 도메인들은 약 2nm, 약 5nm, 약 10nm, 약 20nm, 약 30nm, 약 40nm, 약 50nm, 약 60nm, 약 70nm, 약 80nm, 약 90nm, 약 100nm, 약 130nm, 약 150nm, 약 200nm 등의 평균 분리 거리를 갖는다. 일부 경우들에서, 상기 도메인들은 많아야 2nm, 많아야 5nm, 많아야 10nm, 많아야 20nm, 많아야 30nm, 많아야 40nm, 많아야 50nm, 많아야 60nm, 많아야 70nm, 많아야 80nm, 많아야 90nm, 많아야 100nm, 많아야 130nm, 많아야 150nm, 많아야 200nm 등의 평균 분리 거리를 갖는다.

[0071]

일부 경우들에서, 상기 도메인들은 균일하게 상기 나노섬유 매트릭스 내에서 분포된다. 일부 경우들에서, 주어진 도메인과 상기 주어진 도메인과 가장 가까운 도메인 사이의 거리의 표준 오차는 평균 거리의 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 100%, 약 120%, 약 140%, 약 200% 등이다(예를 들면, 균일한 거리). 일부 경우들에서, 주어진 도메인과 상기 주어진 도메인과 가장 가까운 도메인 사이의 거리의 표준 오차는 평균 거리의 많아야 50%, 많아야 60%, 많아야 70%, 많아야 80%, 많아야 100%, 많아야 120%, 많아야 140%, 많아야 200% 등이다(예를 들면, 균일한 거리). 일부 실시예들에서, 상기 도메인들의 40% 미만(예를 들면, 나노입자들)이 집합된다(예를 들면, TEM에 의한 것과 같은 적합한 방식으로 측정). 특정 실시예들에서, 도메인들의 30% 이하가 집합된다. 더욱 구체적인 실시예들에서, 도메인들의 25% 이하가 집합된다. 아직 더욱 구체적인 실시예들에서, 도메인들의 20% 이하가 집합된다. 여전히 더욱 구체적인 실시예들에서, 도메인들의 10% 이하가 집합된다. 그 위에 더욱 구체적인 실시예들에서, 도메인들의 5% 이하가 집합된다.

[0072]

리튬 재료의 상기 도메인들은 임의의 적합한 질량(mass)의 나노섬유를 구성한다. 일부 경우들에서, 상기 도메인들은 상기 나노섬유 질량의 약 10%, 약 20%, 약 30%, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90% 등을 구성한다. 일부 경우들에서, 상기 도메인들은 상기 나노섬유 질량의 적어도 10%, 적어도 20%, 적어도 30%, 적어도 40%, 적어도 50%, 적어도 60%, 적어도 70%, 적어도 80%, 적어도 90% 등을 구성한다. 일부 경우들에서, 상기 도메인들은 상기 나노섬유 질량의 많아야 10%, 많아야 20%, 많아야 30%, 많아야 40%, 많아야 50%, 많아야 60%, 많아야 70%, 많아야 80%, 많아야 90% 등을 구성한다.

[0073]

다양한 실시예들에서, 상기 나노섬유들은 높은 표면적(high surface area)를 갖고, 높은 표면적을 갖는 나노섬유들을 만드는 방법이 기재된다. 일부 실시예들에서, 포어(pores)들을 정돈하는 것은 높은 표면적 및/또는 비표면적(예를 들면, 나노섬유의 질량당 표면적 및/또는 나노섬유의 부피당 표면적)을 일부 경우들에서 야기한다. 특정 실시예들에서, 여기서 제공된 상기 나노섬유들(예를 들면, 다공성 나노섬유들)은 적어도 $10\text{m}^2/\text{g}$, 적어도 $50\text{m}^2/\text{g}$, 적어도 $100\text{m}^2/\text{g}$, 적어도 $200\text{m}^2/\text{g}$, 적어도 $500\text{m}^2/\text{g}$, 적어도 $1,000\text{m}^2/\text{g}$, 적어도 $2,000\text{m}^2/\text{g}$, 적어도 $5,000\text{m}^2/\text{g}$, 적어도 $10,000\text{m}^2/\text{g}$ 등의 비표면적을 갖는다. 상기 "비표면적"은 적어도 한 개의 섬유의 표면적을 적어도 한 개의 섬유의 질량으로 나눈 것이다. 상기 비표면적은 단일 섬유에 근거하여 계산되거나, 또는 나노섬유들의 컬렉션에 근거하여 계산되고 단일 평균값으로써 보고된다. 질량을 측정하기 위한 기술들은 당업자에게 공지되어있다. 일부 실시예들에서, 상기 표면적은 물리적 또는 화학적 방법들에 의하여 측정된다. 상기 방법들의 예를 들면, 불활성 가스의 탈착 및 물리적 흡착의 차이를 이용하여 표면적을 결정하는 BET(Brunauer-Emmett and Teller) 방법 또는 사전에 결정된 적정 곡선에 의한 표면적에 관련된, 표면상의 그룹들의 수를 추정하기 위해 특정 화학 그룹들을 적정하는 방법이 있다. 화학분야의 당업자들은 적정 방법들에 친숙할 것이다.

[0074]

상기 나노섬유는 임의의 적합한 길이를 갖는다. 주어진 나노섬유들의 컬렉션은 다양한 길이의 섬유들의 분포를 갖는 나노섬유들을 구성한다. 따라서, 전체 중에 특정 섬유들은 평균길이를 초과하거나, 평균길이에 못 미친다. 일부 실시예들에서, 상기 나노섬유는 적어도 약 $1\mu\text{m}$, 적어도 약 $10\mu\text{m}$, 적어도 약 $20\mu\text{m}$, 적어도 약 $50\mu\text{m}$, 적어도 약 $100\mu\text{m}$, 적어도 약 $500\mu\text{m}$, 적어도 약 $1,000\mu\text{m}$, 적어도 약 $5,000\mu\text{m}$, 적어도 약 $10,000\mu\text{m}$, 적어도 약 $50,000\mu\text{m}$, 적어도 약 $100,000\mu\text{m}$, 적어도 약 $500,000\mu\text{m}$ 등의 (평균) 길이를 갖는다. 하나의 나노섬유의 길이를 측정하기 위한 방법들은 현미경 사진, 선택적으로 TEM(transmission electron microscopy) 방법 또는 SEM(scanning electron microscopy) 방법을 포함하지만, 상기 방법들에만 제한되지는 않는다.

[0075]

한 측면에서, 상기 나노섬유는 실질적으로 인접하거나(contiguous), 또는 연속 매트릭스 재료를 갖는다. 만약 상기 나노섬유의 길이를 따라갈 때, 섬유 재료가 실질적으로 전체 나노섬유길이에 걸쳐 적어도 일부 인접하는 섬유재료와 접촉상태라면, 나노섬유는 실질적으로 인접하거나 재료는 나노섬유의 연속 매트릭스를 구성한다. "실질적으로" 전체 길이는 상기 나노섬유의 길이의 적어도 80%, 적어도 90%, 적어도 95%, 또는 적어도 99%가 인접하다는 것을 의미한다. 상기 나노섬유는 여기에서 기재된 다공도들 중 임의의 것과 조합을 이루어 선택적으로 실질적으로 인접한다(예를 들면, 35%).

[0076]

한 측면에서, 상기 나노섬유는 실질적으로 유연하거나 또는 부서지기 쉽지 않은 성질이다. 유연한 나노섬유들은 스트레스(stress)이 가해지면 변형가능하고, 인가된 스트레스가 없어지면 본래의 형태로 선택적 복원이 가능하다. 다양한 실시예들에서 실질적으로 유연한 나노섬유는 적어도 5%, 적어도 10%, 적어도 20%, 적어도 50% 등 변형이 가능하다. 부서지기 쉽지 않은 나노섬유는 스트레스가 가해질 때, 부서지지 않는다. 일부 실시예들에서, 상기 나노섬유는 부서지기보다는 구부러진다(예를 들면, 실질적으로 유연하다). 실질적으로 부서지기 쉽지 않은 나노섬유는 다양한 실시예들에서 깨어짐 없이 적어도 5%, 적어도 10%, 적어도 20%, 적어도 50% 등 변형가능하다.

[0077]

공정

[0078]

한 측면에서, 리튬 함유 나노섬유들을 생성하기 위한 공정이 기재된다. 일부 실시예들에서, 상기 방법은 다음 단계들을 포함한다: (a) 나노섬유들을 형성하는 유체 원료를 전자방사(electrospinning)하는 단계, 여기서 상기 유체 원료는 (i)리튬 전구체 또는 리튬 함유 나노입자들과 (ii)폴리머를 포함한다; 및 (b) 상기 나노섬유들을 열처리하는 단계. 일부 실시예들에서, 유체 원료의 전자방사는 가스조력(예를 들면, 동축으로 가스조력 받는)이다. 추가 실시예들에서, 리튬 이온 배터리 전극은 그러한 나노섬유들(또는 열처리된 나노섬유들의 초음파처리(sonication)에 의해 생산된 조각들(fragments)과 같은, 보다 작은 나노섬유들)을 이용하여 선택적으로 형성된다.

[0079]

특정 실시예들에서, 리튬 함유 나노섬유들을 생성하기 위한 공정은 다음 단계들을 포함한다: (a) 방사된 나노섬유들을 형성하기 위한 유체 원료를 전자방사하는 것, 상기 유체 원료는 리튬 전구체, 제 2 금속 전구체, 및 폴리머를 포함한다; 및 (b) 리튬 함유 나노섬유들을 생성하기 위한 상기 방사된 나노섬유들을 열적으로 처리하는 단계. 보다 구체적인 실시예들에서, 상기 공정은 나노섬유들을 화학적으로 처리하는 단계(예를 들면, 공기와 함께 산화하는 것(oxidizing))를 더 포함한다. 특정 실시예들에서, 상기 화학적 처리는 단계(b)와 동시에 일어난다. 다른 실시예들에서, 상기 화학적 처리 단계는 단계(b) 이후에 일어난다. 특정 실시예들에서, 상기 전자방사는 가스조력받는다. 특정 실시예들에서, 상기 전자방사는 동축으로 가스조력 받는다. 일부 실시예들에서, 상기 유체 원료는 수성이다. 특정 실시예들에서, 상기 폴리머는 폴리비닐 알코올(PVA:polyvinyl alchohol)과 같은 수성 폴리머이다.

[0080]

특정 실시예들에서, 리튬 함유 나노섬유들을 생성하기 위한 공정은 다음 단계들을 포함한다: (a) 방사된 나노섬유들을 형성하기 위한 유체 원료를 전자방사하는 단계, 상기 유체 원료는, 리튬 재료과 폴리머를 포함하는 나노입자를 포함한다; 및 (b) 리튬 함유 나노섬유들을 생성하기 위한 상기 방사된 나노섬유들을 열적으로 처리하는 단계. 특정 실시예들에서, 상기 열처리는 불활성 상태(예를 들면, 아르곤 대기에서)에서 일어난다. 특정 실시예들에서, 상기 전자방사는 가스조력 받는다. 특정 실시예들에서, 상기 전자방사는 동축으로 가스 조력 받는다. 일부 실시예들에서, 상기 유체 원료는 수성이다. 특정 실시예들에서, 상기 폴리머는 폴리비닐 알코올(PVA:polyvinyl alchohol)과 같은 수성 폴리머이다. 다른 실시예들에서, 유체는 솔벤트 기반 용액이다. 일부 실시예들에서, 상기 폴리머는 폴리아크릴로나이트릴(PAN: polyacrylonitrile)과 같은 솔벤트 용해성 폴리머이다.

[0081]

일부 실시예들에서, 여기에서 기재된 가스 조력된 전자방사 공정 또는 장치 제공 또는 전자방사된 유체 원료과 동일한 축을 따라 가스의 흐름을 제공하도록 구성된 디바이스를 제공한다. 일부 경우들에서, 상기 가스(또는 가스 니들)는 상기 유체 원료(또는 유체 원료 니들)와 동축으로 제공된다. 도 19는 동축 전자방사 장치(300)를 나타낸다. 상기 동축 니들 장치는 내부 니들(301)과 외부 니들(302)을 포함하는데, 양 니들들 모두는 유사한 축(303)(즉 3도, 3도, 1도 등에 정렬된)을 중심으로 정렬된다. 일부 실시예들에서, 추가 동축의 니들들은 축(303)을 중심으로 정렬된(도 1에서 나타낸 바와 같이) 상기 니들들(301 및 302) 중심으로, 내부에, 또는 사이에 선택적으로 위치될 수도 있다. 일부 경우들에서, 상기 니들들의 종료는 선택적으로 오프셋(offset)(304) 된다. 일부 실시예들에서, 가스 조력된 전자방사이 사용된다(예를 들면, 여기서 기재된 유체 원료으로부터 전자방사된 사출(jet)과 공동축에 대한). 가스조력된 전자방사의 예시 방법들은 PCT 특허 출원 PCT/US2011/024894호("전자방사 장치 및 그로부터 생성된 나노섬유들")에서 기재되는데, 이는 그러한 개시를 위해 여기에서 통합된다. 가스조력된 실시예들에서, 상기 가스는 선택적으로 공기 또는 다른 적합한 가스(가령, 불활성 기체, 산화 가스,

또는 환원가스)이다. 일부 실시예들에서, 가스 조력은 상기 공정의 처리량을 증가시키고/증가시키거나, 상기 나노섬유들의 직경을 감소시킨다. 일부 경우들에서, 가스 조력된 전자방사는 전자방사기(electrospinner)로부터 발산하는 유체 원료의 사출을 가속하고 연장한다. 일부 경우들에서, 가스 조력된 전자방사는 나노섬유들에서의 나노입자들의 균일한 분산을 용이하게 한다. 예를 들어, 일부 경우들에서, 가스 조력된 전자방사(예를 들면, 가스의 동축 전자방사 - 실질적 공동 축을 따라서 - 리튬 함유 나노입자들을 포함하는 유체 원료과 함께)은 상기 전자방사된 사출 내에서의 상기 나노입자들 및 얻어진 방사된 나노섬유(와 그것으로부터 생성되는 결과적인 나노섬유들)의 비-집합 또는 분산을 용이하게 한다. 일부 실시예들에서, 유체 원료 내부의 가스 스트림을 포함시키면, 중공 나노섬유들(hollow nanofibers)이 생성된다.

[0082] 유체 원료들(fluid stocks)

일부 실시예들에서, 상기 유체 원료는 (i) 리튬-함유 재료 (예를 들면, 나노입자로써) 또는 (ii) 리튬 전구체 (예를 들면, 리튬 염)를 포함한다. 특정 실시예들에서, 상기 유체 원료는 리튬 전구체 및 적어도 한 하나의 추가 금속 전구체(예를 들면, 코발트 전구체, 망간 전구체, 니켈 전구체, 또는 이들의 조합)를 포함한다. 일부 실시예들에서, 각 금속 전구체는 독립적으로 금속 아세테이트, 금속 나이트레이트, 금속 아세틸아세토네이트(acetylacetone), 금속 클로라이드(metal chloride), 금속 하이드라이드(metal hydride), 이들의 하이드레이트들(hydrates), 및 이들의 임의조합이다.

[0084] 일부 실시예들에서, 여기에서 사용되는 리튬 전구체와 금속 전구체의 양은, 제조된 리튬 재료과 동일한 분자비(molar ratio)로, 유체 원료 및 여기에서 기재된 공정에서 사용된다. 예를 들면, 화학식 (I)의 리튬 재료의 연속매트릭스를 구성하는 나노섬유가 제조되는 일부 실시예들에서, 상기 리튬 전구체와 추가 금속 전구체는 a:b 비율로 존재한다.

[0085] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{X}_c$ (I)

[0086] 특정 실시예들에서, 초과 리튬 전구체는 선택적으로 사용된다(예를 들면, 열처리 동안 승화에 손실되는 리튬을 보상하기 위하여). 일부 실시예들에서, 50% 몰(molar) 초과한 리튬이 사용된다. 다른 실시예들에서, 적어도 100% 몰 초과가 사용된다. 예를 들어, 화학식 (I)의 재료를 제조하기 위한 상기 리튬 전구체, 추가 금속 전구체는 적어도 1.5a:b(50% 초과) 또는, 보다 구체적으로, 적어도 2a:b(100% 초과)의 비율로 존재한다. 여기에서 기재된 임의의 리튬 재료 화학식들에 대하여 동일한 비율들이 또한 고려된다.

[0087] 일부 실시예들에서, 금속 전구체는 알칼리 금속염들 또는 착물(complex)들, 알칼리 토금속 염들 또는 착물들, 전이 금속염들 또는 착물들 등을 포함한다. 특정 실시예들에서, 상기 유체 원료는 리튬 전구체 및 적어도 하나의 추가 금속 전구체를 포함하는데, 이때 상기 금속 전구체는 철 전구체, 니켈 전구체, 코발트 전구체, 망간 전구체, 바나듐 전구체, 티타늄 전구체, 루테늄 전구체, 레늄 전구체, 백금 전구체, 비스무스 전구체, 납 전구체, 구리 전구체, 알루미늄 전구체, 이들의 조합 등을 포함한다. 보다 구체적인 실시예들에서, 상기 추가 금속 전구체는 철 전구체, 니켈 전구체, 코발트 전구체, 망간 전구체, 바나듐 전구체, 알루미늄 전구체, 또는 이들의 조합을 포함한다. 더욱더 구체적인 실시예들에서, 상기 추가 금속 전구체는 철 전구체, 니켈 전구체, 코발트 전구체, 망간 전구체, 알루미늄 전구체 또는 이들의 조합을 포함한다. 아직 더 구체적인 실시예들에서, 상기 추가 금속 전구체는 니켈 전구체, 코발트 전구체, 망간 전구체, 또는 이들의 조합을 포함한다. 그 위에 더 구체적인 실시예들에서, 상기 추가 금속 전구체는 다음으로 구성된 그룹으로부터 적어도 두 개의 금속 전구체들을 포함한다: 니켈 전구체, 코발트 전구체, 망간 전구체. 보다 구체적인 실시예들에서, 상기 추가 금속 전구체는 니켈 전구체, 코발트 전구체, 망간 전구체를 포함한다. 특정 실시예들에서, 금속 전구체들은 메탈 염들 또는 착물들을 포함하고, 여기서 상기 금속은 임의의 적합한 리간드(ligand) 또는 래디컬(radical) 또는, 음이온 또는 다른 루이스 염기(Lewis Base), 예를 들어, 카르복실레이트(carboxylate)(예를 들면, $-\text{OCOCH}_3$ 또는 다른 $-\text{OCOR}$ 그룹, 여기에서 R은 알킬(alkyl), 치환 알킬, 아릴(aryl), 치환 아릴, 또는 아세테이트 등), 알콕사이드(alkoxide)(예를 들면, 메톡시드(methoxide), 에톡시드(ethoxide), 이소프로필 옥사이드, 티-부틸 옥사이드 등), 디케톤(diketone)(예를 들면, 아세틸아세톤, 헥사 프루오로아세틸아세톤, 등), 나이트레이트, 아민 (예를 들면, NR'3,

여기서 각 R"이 독립적으로 헤테로사이클 또는 헤테로아릴로부터 함께 취한 R 또는 H 또는 두 개의 R"이다), 및 이들의 조합들과 회합된다. 특정 실시예들에서, 상기 전구체들은 아세테이트들(예를 들면, 리튬 아세테이트)이다.

[0088] 일부 실시예들에서, (예를 들면, 리튬 전구체 및 하나 이상의 추가 금속 전구체와 같은 금속전구체가 사용되는) 상기 금속 성분(들)(리튬 전구체 및 추가 금속 전구체들을 포함하는) 대 폴리머 중량비는 적어도 1:5, 적어도 1:4, 적어도 1:3, 적어도 1:2, 적어도 1:1, 적어도 1/25:1, 적어도 1.5:1, 적어도 1.75:1, 적어도 2:1, 적어도 3:1, 또는 적어도 4:1이다. 상기 리튬 재료가 사전에 형성된 리튬-함유-나노입자로부터 제조되는 일부 경우들에서, 상기 나노입자 대 폴리머 중량비는 적어도 1:5, 적어도 1:4, 적어도 1:3, 적어도 1:2 등이다. 여기에서 기재된 공정의 금속 성분이 리튬 전구체 및 적어도 하나의 추가 금속 전구체를 포함하는 일부 경우들에서, 상기 금속 성분(리튬 및 추가 금속 전구체들 모두) 대 폴리머 비율은 적어도 1:3, 적어도 1:2, 적어도 1:1 등이다. 상기 유체 원료 내의 상기 폴리머의 모노머 유지(즉, 반복 단위(repeat unit)) 농도는 적어도 200mM이다. 보다 구체적인 실시예들에서, 상기 유체 원료내의 상기 폴리머의 모노머 유지 (즉, 반복 단위) 농도는 적어도 400mM이다. 더욱더 구체적인 실시예들에서, 상기 유체 원료내의 상기 폴리머의 모노머 유지(즉, 반복 단위) 농도는 적어도 500mM이다. 일부 실시예들에서, 상기 유체 원료는 적어도 약 0.5 중량 %, 적어도 약 1 중량 %, 적어도 약 2 중량 %, 적어도 약 5 중량 %, 적어도 약 10 중량 %, 적어도 약 20 중량 %, 또는 적어도 약 30 중량 % 폴리머를 포함한다.

[0089] 일부 실시예들에서, 여기에서 기재된 공정, 유체 원료 또는 나노섬유 내의 폴리머는 유기 폴리머이다. 일부 실시예들에서, 여기서 기재된 상기 구성들 및 공정 내에서 사용된 폴리머들은 수성 및 물 팽윤성 폴리머들을 포함하는 친수 폴리머들이다. 일부 측면들에서, 상기 폴리머는 수성이라는 것은 물에서 용액을 형성한다는 것을 의미한다. 다른 실시예들에서, 상기 폴리머는 물에서 팽윤성을 갖는데, 폴리머에 물을 더하면 한계치까지 부피가 증가하는 것을 의미한다. 본 방법들에 적합한 예시 폴리머들은 폴리비닐 알코올("PVA"), 폴리비닐 아세테이트 ("PVAc"), 폴리에틸렌 옥사이드("PEO"), 폴리비닐 에테르, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리글리콜산, 히드록시에틸셀룰로오스("HEC"), 에틸셀룰로오스, 셀룰로오스 에테르, 폴리 아크릴산, 폴리 이소시아네이트 등을 포함하되, 이것들에 제한되지는 않는다. 일부 실시예들에서, 상기 폴리머는 생물학적 재료(시료, 재료)로부터 분리된다. 일부 실시예들에서, 상기 폴리머는 전분, 키토산, 크산탄, 한천, 구아 검 등이다. 다른 경우들에서, 예를 들어 실리콘 나노입자들은 상기 실리콘 성분으로써 사용되고, 다른 폴리머들은 폴리아크릴로나이트릴("PAN")으로써 선택적으로 사용된다 (예를 들면, 솔벤트로써 DMF를 가지고). 다른 경우들에서, 폴리아크릴레이트 (예를 들면, 폴리알카크릴레이트, 폴리아크릴 산, 폴리알킬카크릴레이트, 예컨대 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 등) 또는 폴리카보네이트가 선택적으로 사용된다. 일부 경우들에서, 상기 폴리머는 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리비닐피리딘, 폴리이소프렌(PI), 폴리이미드, 폴리락트 산(PLA), 폴리알킬렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드(PPO), 폴리스티렌(PS), 폴리아릴비닐, 폴리헵테로아릴비닐, 나일론, 폴리아크릴레이트(예를 들어, 폴리 아크릴산, 폴리알킬카크릴레이트(polyalkylalkacrylate) - 가령, 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA), 폴리알킬카크릴레이트, 폴리알카크릴레이트), 폴리아크릴아미드, 폴리비닐피롤리돈 (PVP) 블록, 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 폴리글리콜산, 히드록시에틸셀룰로오스(HEC), 에틸셀룰로오스, 셀룰로오스 에테르, 폴리아크릴산, 폴리이소아네이트, 또는 이들의 조합이다.

[0090] 임의의 적합한 분자량의 폴리머들이 여기에서 기재된 본 공정들과 나노섬유들에서 사용될 수도 있다. 일부 경우들에서, 적합한 분자량은 용융 또는 용해로써 폴리머를 전자방사하기에 적합한 분자량이다(예를 들면, 수용액 또는 용제 용액- 가령, 디메틸포름아미드(DMF:dimethylformamide) 또는 알코올과 같은). 일부 실시예들에서, 사용된 상기 폴리머는 1kDa ~ 1,000kDa 의 평균 원자량을 갖는다. 구체적인 실시예들에서, 사용된 폴리머는 10kDa ~ 500kDa 의 평균 원자량을 갖는다. 더 구체적인 실시예들에서, 사용된 폴리머는 10kDa ~ 250kDa 의 평균 원자량을 갖는다. 보다 더 구체적인 실시예들에서, 사용된 폴리머는 50kDa ~ 200kDa 의 평균 원자량을 갖는다.

[0091] 일부 실시예들에서, 유체 원료에서 결합 될 때, 여기에서 기재된 폴리머들(예를 들면, 친수성 또는 친핵성 폴리머들)은 (예를 들면, 이온성의, 공유, 금속 촉물 상호작용들을 통해서) 여기에서 기재된 금속 전구체들과 회합

한다. 따라서, 특정 실시예들에서, 여기에서 제공되는 유체 원료는 (a) 적어도 한 개의 폴리머; (b) 리튬 전구체; 및 (c) 추가 금속 전구체(예를 들면, 금속 아세테이트 또는 금속 알콕사이드)를 포함하거나 또는 (i) 적어도 한 개의 폴리머; (ii) 리튬 전구체; 및 (iii) 적어도 하나의 추가 금속 전구체를 결합하여 제조된다. 특정 실시예들에서, 그러한 유체 원료를 전자방사하자마자, 금속 전구체와 회합된 폴리머를 포함하는 나노섬유가 생성된다. 예를 들어, 여기에서 구체적인 실시예들에서 제공된 유체 원료는 리튬 전구체 및 적어도 한 개의 추가 금속 전구체와 회합된 PVA를 포함한다. 일부 실시예들에서 이러한 회합(association)은 유체 원료 또는 나노섬유내에서 존재한다. 특정 실시예들에서, 상기 회합은 다음 화학식을 갖는다: $-(\text{CH}_2-\text{CHOM}^1)_{n1}-$.

[0092] 특정 실시예들에서, 각 M은 H, 금속 이온, 금속 치물(예를 들면, 금속 할라이드(metal halide), 금속 카복실레이트(metal carboxylate), 금속 알콕사이드(metal alkoxide), 금속 디케톤(metal diketone), 금속 나이트레이트(metal nitrate), 금속 아민 등)으로부터 독립적으로 선택된다.

[0093] 추가 실시예들에서, 여기서 제공된 폴리머(예를 들면, 유체 원료 또는 나노섬유내에서)는 다음 화학식을 갖는다: $(\text{A}_d\text{R}^1_n-\text{BR}^1_m\text{R}^2)_a$. 일부 실시예들에서, A와 B는 각각 독립적으로 CO, N 또는 S로 부터 선택된다. 특정 실시예들에서, A 또는 B중 적어도 한 개는 C이다. 일부 실시예들에서, 각 R1은 H, 할로(halo), CN, OH, NO₂, NH₂, NH(알킬) 또는 N(알킬)(알킬), SO₂알킬, CO₂-알킬, 알킬, 헤테로 알킬, 알콕시, S-알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클, 아릴 또는 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다. 특정 실시예들에서, 상기 알킬, 알콕시, S-알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클, 아릴, 또는 헤테로아릴은 치환 또는 비치환된다. 일부 실시예들에서, 위에서 기재된 바와 같이, R²는 M¹, OM¹, NHM¹ 또는 SM¹이다. 특정 실시예들에서, 만약 R¹ 또는 R²가 M¹이면, 그것에 부착되는 상기 A 또는 B는 C가 아니다. 일부 실시예들에서, 여기서 기재된 임의의 알킬은 C₁-C₆ 또는 C₁-C₃ 알킬과 같은 저급 알킬이다. 특정 실시예들에서, 각각의 R1 또는 R2는 동일하거나 다르다. 특정 실시예들에서, d는 1-10, 예를 들면 1-2이다. 특정 실시예들에서, n은 0-3(예를 들면, 1-2)이고, m은 0-2(예를 들면, 0-1)이다. 일부 실시예들에서, a는 100-1,000,000이다. 특정 실시예들에서, 치환 그룹은 선택적으로 H, 할로, CN, OH, NO₂, NH₂, NH(알킬) 또는 N(알킬)(알킬), SO₂알킬, CO₂-알킬, 알킬, 헤테로알킬, 알콕시, S-알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클, 아릴, 또는 헤테로아릴의 하나 이상과 선택적으로 치환된다. 특정 실시예들에서, 상기 블록 코-폴리머(block co-polymer)는 임의의 적합한 래디컬, 예를 들면 H, OH 등을 가지고 종료된다.

[0094] 특정 실시예들에서, M¹의 적어도 5%는 Li⁺이다. 더 구체적인 실시예들에서, M¹의 적어도 10%는 Li⁺이다. 보다 더 구체적인 실시예들에서, M¹의 적어도 15%는 Li⁺이다. 더욱더 구체적인 실시예들에서, M¹의 적어도 20%는 Li⁺이다. 이보다 더 구체적인 실시예들에서, M¹의 적어도 40%는 Li⁺이다. 추가 실시예들에서, M¹의 적어도 10%는 비-리튬 금속 치물(예를 들면, 철 아세테이트, 코발트 아세테이트, 망간 아세테이트, 니켈 아세테이트 또는 이들의 조합)이다. 보다 구체적인 실시예들에서, M¹의 적어도 15%는 비-리튬 금속 치물(non-lithium metal complex)이다. 아직 더 구체적인 실시예들에서, M¹의 적어도 20%는 비-리튬 금속 치물이다. 더욱 구체적인 실시예들에서, M¹의 적어도 40%는 비-리튬 금속 치물이다. 다양한 실시예들에서, n1은 예를 들면 1,000 - 1,000,000에서 임의의 적합한 수이다.

[0095] 한 측면에서, 여기서 기재된 방법은 정돈된 메조포러스 나노섬유를 생성하기 위한 것이고, 상기 방법은 다음을 포함한다: (a) 제 1 나노섬유, 적어도 하나의 블록 코-폴리머 및 금속 성분(예를 들면, 리튬 전구체와 적어도 하나의 추가 금속 전구체)를 포함하는 제 1 유체 원료, 코팅제를 포함하는 제 2 유체 원료, 제 1 레이어(예를 들면, 코어) 및 상기 제 1 레이어를 적어도 부분적으로 코팅하는 제 2 레이어(예를 들면, 코트)를 포함하는 상기 제 1 나노섬유를 생성하기 위하여, 제 1 유체 원료를 제 2 유체 원료와 동축으로 전자방사하는 단계; (b) 상기 제 1 나노섬유를 선택적으로 어닐링(annealing)하는 단계; (c) 블록 코-폴리머를 포함하는 제 2 나노섬유를

생성하기 위하여 제 1 나노섬유로부터 제 2 층을 선택적으로 제거하는 단계; 및 (d) 제 1 나노섬유 또는 제 2 나노섬유를 열적으로 및/또는 화학적으로 처리하는 단계(예를 들면, 그렇게 함으로써 정돈된 메조포러스 나노섬유를 생성). 특정 실시예들에서, 상기 블록 코폴리머는, 우선적으로 하나의 상(phase)(예를 들면, 코폴리머의 친수상(hydrophilic phase))으로 가는 금속 성분으로 어닐링시 스스로를 정돈한다.

[0096] 일부 실시예들에서, 상기 블록 코-폴리머는 폴리이소프렌(PI) 블록, 폴리락트산(PLA) 블록, 폴리비닐 알코올(PVA) 블록, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO) 블록, 폴리비닐파롤리돈(PVP) 블록, 폴리아크릴아미드(PAA) 블록 또는 임의의 이들의 조합(즉, 열적으로 또는 화학적으로 분해가능한 폴리머들)을 포함한다. 일부 실시예들에서, 블록 코-폴리머는 폴리스티렌(PS) 블록, 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 블록, 폴리아크릴로나이트릴(PAN) 블록, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 일부 실시예들에서, 상기 블록 코-폴리머의 적어도한 일부 및 코팅 레이어는 (동시에 또는 순차적으로) 선택적으로 임의의 적합한 방식에서 제거되는데 상기 방식은 가열에 의해, 오존 분해에 의해, 산으로 처리함으로써, 베이스를 가지고 처리함으로써, 물을 가지고 처리함으로써, 연질 및 경질(CASH) 화학반응에 의한 결합에 의해 조합된 어셈블리에 의해, 또는 임의의 이들의 조합에 의한다. 추가적으로, 미국 특허출원 제61/599,541호와 2013년 2월 14일자로 출원된 국제특허출원 PCT/US13/26060호는 그러한 기술과 관련된 개시내용에 대하여 참조에 의해 여기에 포함된다.

[0097] 일부 실시예들에서, 상기 유체 원료는 하소 시약(calcination reagent)을 포함한다. 특정 실시예들에서, 상기 하소 시약은 인을 함유한 시약(예를 들면, 열 처리/리튬 및 적어도 하나의 추가 금속 전구체를 포함하는 유체 원료으로부터 방사된 나노섬유의 하소 중에 리튬 금속 포스페이트 또는 포스파이드들(phosphides)을 제조하기 위한), 실리콘 시약(예를 들면, 열처리/리튬 및 적어도 하나의 추가 금속 전구체를 포함하는 유체 원료으로부터 방사된 나노섬유의 하소 중에 리튬 금속 실리케이트들을 제조하기 위한), 황 시약(예를 들면, 열처리/리튬 및 적어도 하나의 추가 금속 전구체를 포함하는 유체 원료으로부터 방사된 나노섬유의 하소 중에 리튬 금속 설파이드 또는 설페이트들을 제조하기 위한), 또는 봉소 시약(예를 들면, 열처리/리튬 및 적어도 하나의 추가 금속 전구체를 포함하는 유체 원료로부터 방사된 나노섬유의 하소 중에 리튬 금속 보레이트들을 제조하기 위한)이다. 일부 실시예들에서, 상기 시약은 원소 재료(예를 들면, 인, 황) 또는 다른 적합한 화학적 화합물들이다. 일부 실시예들에서, 상기 하소 시약은 다음의 화학식을 갖는다: $X^1R_q^1$, 여기서 X¹은 예를 들면 S, P, N, B, Si 또는 Se 와 같은 비-금속(또는 준금속)이다; 각 R¹은 독립적으로 H, 할로(halo), CN, OH(또는 O-), NO₂, NH₂, -NH(알킬) 또는 -N(알킬)(알킬), -SO₂알킬, -CO₂-알킬, 알킬, 헤테로알킬, 알콕시, -S-알킬, 사이클로 알킬, 헤테로사이클, 아릴, 또는 헤테로 아릴, 산화물(= O)이고; q는 0-10(예를 들면, 0-4)이다. 특정 실시예들에서, 상기 알킬, 알콕시, S-알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클, 아릴, 또는 헤테로 아릴은 치환 또는 비치환된다. 특정 실시예들에서, q는 0이다. 일부 실시예들에서, R1은 알콕시(예를 들면, 하소 시약은 트리에틸포스페이트(triethylphosphite)이다)이다. 금속 산화물들이 제조되는 일부 실시예들에서, 산소 시약은 공기이며, 이는 대기(예를 들면, 금속 전구체 또는 하소된 금속들을 가지고 충분한 열적조건들에 반응할 수 있는) 중에서 제공된다. 금속 탄화물들이 제조되는 특정 실시예들에서, 카본 시약(또는 카본원)은 (예를 들어 상기 금속 전구체(들)을 가지고 충분한 열적 조건에서 반응할 수 있는) 유기 폴리머 재료이다.

[0098] 전자방사(Electrospinning)

[0099] 일부 실시예들에서, 상기 공정은 유체 원료를 전자방사하는 것을 포함한다. 전자방사를 위한 임의의 적합한 방법이 사용된다.

[0100] 일부 경우들에서, 고온 전자방사가 사용된다. 예시적인 방법들은 관련된 개시를 위해 여기에 포함된 미국특허등록 제7,326,043호 및 미국특허등록 제7,901,610호에서 개시된 바와 같이 높은 온도에서의 전자방사를 위한 방법들을 포함한다. 일부 실시예들에서, 고온 전자방사는 전자방사 공정에서 유체 원료의 균질성을 향상시킨다.

[0101] 일부 실시예들에서, 가스 조력 전자방사가 사용된다(예를 들면, 여기에서 기재된 유체 원료로부터 방사된 분출

과 동일한 축을 중심으로). 가스조력된 전자방사의 예시적 방법들은 PCT 특허 출원 PCT/US2011/024894호("전자방사 장치 및 그로부터 생성된 나노섬유들")에서 기재되고, 그러한 공개에 대해 여기에 포함된다. 가스조력된 실시예들에서, 상기 가스는 선택적으로 공기 또는 임의의 다른 적합한 기체(예를 들면, 불활성 가스, 산화 가스 또는 환원 가스 등)이다. 일부 실시예들에서, 가스 조력은 상기 공정의 처리량을 증가시키고/증가시키거나 나노섬유들의 직경을 감소시킨다. 일부 경우들에서, 가스 조력된 전자방사는 전자방사기로부터 나오는 유체 원료의 분출을 가속화하고 늘린다. 일부 경우들에서, 가스 조력된 전자방사는 나노 착물 나노섬유들 내에 나노입자들을 분산한다. 예를 들어, 일부 경우들에서, 가스 조력된 전자방사(예를 들면, 리튬 함유 나노입자들을 포함하는 유체 원료와 - 실질적으로 동일한 축을 따라 - 가스의 동축의 전자방사)는 전자방사 분출 내에서의 리튬 함유 나노입자들 및 방사결과 나노섬유(그리고 그것으로부터 생성된 결과적 나노섬유들)의 분산 또는 비-집합을 용이하게 한다. 일부 실시예들에서, 유체 원료 내부에 가스 스트림(gas stream)을 포함하여 중공 나노섬유를 생성한다. 일부 실시예들에서, 유체 원료는 임의의 적합한 테크닉을 이용하여 전자방사된다.

[0102] 특정 실시예들에서, 상기 공정은 동축 전자방사(두 개 이상의 유체들을 공동의 축을 중심으로 하여 전자방사하는 것)를 포함한다. 여기에서 기재된 바와 같이, 제 2 유체와 제 1 유체를 동축 전자방사하는 것은 코팅을 추가하고, 중공 나노섬유를 생성하고, 하나 이상의 재료 등을 포함하는 나노섬유들을 생성하기 위하여 사용된다. 다양한 실시예들에서, 제 2 유체는 제 1 유체의 외부(즉, 제 1 유체를 적어도 한 부분적으로 둘러싸는), 또는 내부(즉, 제 1 유체에 의해 적어도 한 부분적으로 둘러싸이는)에 존재한다. 일부 실시예들에서, 가스 조력은 상기 과정의 처리량을 증가시키고, 나노섬유들의 직경을 감소시키고/감소시키거나, 중공 나노섬유들을 생성하기 위하여 사용된다. 일부 실시예들에서, 나노섬유들을 생성하기 위한 방법은 동축으로 제 1 유체 및 제 2 유체를 전자방사하는 것을 포함한다. 다른 실시예들에서, 제 2 유체는 두번째 유체로써 폴리머와 선택적 금속 성분(예를 들면, 실리콘 및/또는 비-실리콘 금속 성분)을 포함한다.

[0103] 일부 실시예들에서, 상기 나노섬유들은 코어 재료를 포함한다. 일부 실시예들에서, 상기 코어 재료는 높은 전도성을 갖는다. 일부 실시예들에서, 상기 고 전도성 재료는 금속이다. 한 측면에서, 나노섬유들을 생산하기 위한 방법들이 여기에서 기재되는데, 상기 나노섬유들은 코어 재료, 선택적으로 고전도성을 갖는 코어 재료, 선택적으로 금속 코어를 선택한다. 일부 실시예들에서, 리튬 나노입자들은 상기 코어 재료/매트릭스 내에서 임베딩된다.

0104] 열적/화학적 처리

[0105] 가열 단계는 임의의 적합한 기능을 수행한다. 일부 실시예들에서, 상기 가열 단계는 상기 폴리머를 탄화한다. 일부 실시예들에서, 상기 폴리머 및/또는 폴리머 상(polymer phase)을 제거함으로(즉, 선택적으로) 다공성 나노섬유들이 발생된다. 일부 실시예들에서, 상기 가열 단계는 상기 전구체들을 하소 및/또는 결정화 시킨다. 특정 실시예들에서, 상기 가열 단계는 상기 전구체들 및/또는 나노입자들을 하소 및/또는 결정화 시킨다. 일부 실시예들에서, 상기 가열 단계는 높은 에너지 용량의 산화 상태, 그것의 전구체들 및/또는 그것의 나노입자들, 또는 이들의 임의의 조합을 결정한다.

[0106] 일부 실시예들에서, 상기 나노섬유들은 산화의(예를 들면, 대기 중에서), 불활성(예를 들면, 아르곤 또는 질소), 또는 환원 조건(예를 들면, 수소 또는 불활성 가스/수소 혼합물들)에서 가열된다. 특정 실시예들에서, 열처리는 공기, 질소, 질소/H₂(예를 들면, 95%/5%), 아르곤, 아르곤/H₂(예를 들면, 96%/4%), 또는 이들의 임의의 조합 내에서 일어난다.

[0107] 그 대신에, 다른 경우들에서는 가열 및 선택적으로 산화 반응에 따라 특정 화학적 반응이 일어난다. 일부 실시예들에서, (예를 들면, 열처리와 동시에) 산화 환경에 노출시킴으로써 금속 전구체들을 금속 산화물 또는 세라믹으로 변환시킨다. 특정 실시예들에서, (예를 들면, 열처리와 동시에) 산화 환경에 노출시킴으로써 금속(예를 들면, 금속 전구체의 하소에 의해 제조된 금속을 불활성 또는 불활성/환원성 환경 하의 금속으로)을 금속 산화물 또는 세라믹으로 변환시킨다. 일부 실시예들에서, 산화 조건은 공기처럼 산소가 풍부한 환경에서 수행된다.

나노섬유가 세라믹 나노섬유인 한 특정 예에서, 하소(calcination)는 약 600°C에서 약 2시간 동안 수행된다.

[0108] 열적 및/또는 화학적 처리들은 임의의 적합한 온도에서 적합한 시간 동안에 수행된다. 일부 경우들에서, 보다 높은 온도 처리로 보다 작은 직경의 나노섬유들을 생성한다.

[0109] 일부 실시예들에서, 열처리는 약 100°C, 약 150°C, 약 200°C, 약 300°C, 약 400°C, 약 500°C, 약 600°C, 약 700°C, 약 800°C, 약 900°C, 약 1,000°C, 약 1,500°C, 약 2,000°C, 등에서 수행된다. 일부 실시예들에서, 열처리는 적어도 100°C, 약 150°C, 약 200°C, 약 300°C, 약 400°C, 약 500°C, 약 600°C, 약 700°C, 약 800°C, 약 900°C, 약 1,000°C, 약 1,500°C, 약 2,000°C, 등에서 수행된다. 일부 실시예들에서, 열처리는 적어도 100°C, 적어도 150°C, 적어도 200°C, 적어도 300°C, 적어도 400°C, 적어도 500°C, 적어도 600°C, 적어도 700°C, 적어도 800°C, 적어도 900°C, 적어도 1,000°C, 적어도 1,500°C, 적어도 2,000°C, 등의 온도에서 수행된다. 일부 실시예들에서, 열처리는 많아야 100°C, 많아야 150°C, 많아야 200°C, 많아야 300°C, 많아야 400°C, 많아야 500°C, 많아야 600°C, 많아야 700°C, 많아야 800°C, 많아야 900°C, 많아야 1,000°C, 많아야 1,500°C, 많아야 2,000°C, 등의 온도에서 수행된다. 일부 실시예들에서, 가열은 약 300°C 와 800°C사이, 약 400°C 와 700°C 사이, 약 500°C 와 900°C 사이, 약 700°C 와 900°C 사이, 약 800°C 와 1,200°C 사이, 등의 온도에서 수행된다.

[0110] 가열은 일정한 온도에서 수행되거나, 온도는 시간이 경과하면 변화된다. 일부 실시예들에서, 온도 상승속도는 약 0.1°C/m 과 약 10°C/m 사이, 약 0.5°C/m 과 약 2°C/m 사이, 약 2°C/m 과 약 10°C/m 사이, 약 0.1°C/m 과 약 2°C/m 사이, 등에 존재한다.

[0111] 가열은 요구되는 특성을 갖는 나노섬유에 도달하기 위해 필요한 적합한 만큼의 시간 동안 수행된다. 일부 실시예들에서, 가열은 적어도 5분, 적어도 15분, 적어도 30분, 적어도 1시간, 적어도 2시간, 적어도 3시간, 적어도 4시간, 적어도 8시간, 적어도 12시간, 적어도 1일 적어도 2일, 등 동안 수행된다.

시스템 (System)

[0113] 한 측면에서, 이온 배터리 시스템이 여기에서 기재되는데, 상기 시스템은 다음을 포함한다: (a) 전해질; (b) 제 1 챔버 내의 애노드; (c) 제 2 챈버 내의 캐소드, 상기 음극은 복수의 리튬 함유 나노섬유들을 포함한다; 및 (d) 상기 제 1 챔버 와 제 2 챔버 사이의 세퍼레이터(separator), 상기 세퍼레이터는 리튬이온이 제 1 챔버와 제 2 챔버 사이를 이동하는 것을 허용한다(예를 들면, 온도 종속 방식에서).

[0114] 한 측면에서, 리튬 이온 배터리를 위한 나노섬유들을 생산하기 위한 시스템이 여기에서 기재되는데, 상기 시스템은 (a) 폴리머와 무기 전기체 또는 나노입자들을 포함하는 유체 원료; (b) 상기 유체 원료를 나노섬유들로 전자방사하기 위해 적합한 전자방사기 (electrospinner); 및 (d) 선택적으로 산(acid)을 갖는 상기 나노섬유들을 접촉하기 위해 적합한 모듈.

[0115] 일부 실시예들에서, 전자방사(예를 들면, 가스 흐름의 도움으로)이 결정 구조를 제어할 수 있는 능력으로 나노재료들의 높은 처리량 생산을 허용한다. 일부 실시예들에서, 순수 무기의 또는 유기/무기 하이브리드 나노섬유들은, 도 1에서 개략적으로 도시된 바와 같이, 다양한 금속/세라믹 전구체들(금속 나이트레이트, 아세테이트, 아세틸아세토네이트, 등) 또는 폴리머(PVA, PAN, PEO, 등) 용액 내에서 예비 성형된 나노입자들(예를 들면, 여기에서 기재된 리튬 재료)을 포함시킴으로써 발생된다. 일부 실시예들에서, 열처리는 폴리머들을 탄화, 폴리머들을 제거, 단일 폴리머 상(single polymer phase)을 선택적으로 제거 및/또는 결정화하기 위하여 사용된다. 그리고/또는 열처리는 제어된 산화 상태를 갖는 나노입자들 또는 포함된 전구체들을 하소하기 위하여 사용된다. 일부 실시예들에서, 도 3에서 보이는 바와 같이, 캐소드 어플리케이션에 대한 다공성 LiCoO₂ 나노섬유에 대하여

나노섬유들에서의 다공도(porosity)는 열처리중에 폴리머 도메인의 제거에 의하여 제어된다. 일부 경우들에서, 리튬치환 및 탈리튬 공정들 동안에 부피 확장을 수용할 수 있는 동안에, 이것은 체적 비율에 보다 큰 표면적 및 /또는 이온 전달을 증가시키는 보다 큰 전해질 접촉을 허용한다.

[0116] 도 1은 여기에서 기재된 특정 실시예들에 따르는 공정을 나타낸다. 일부 실시예들에서, 유체 원료(1003)는 유체 (예를 들면, 물, 알코올 또는 디메틸포름아미드(DMF: dimethylformamide)), 폴리머, 및 리튬 성분(1001)(예를 들면, 리튬 전구체들 및 추가 금속 전구체(들) 및/또는 리튬 함유 나노입자들)을 조합(1002)함으로써 제조된다. 일부 실시예들에서, 전자방사에 적합한 점성을 갖는 균질한 유체 원료는 가열 및 또는 상기 조합을 혼합함으로써 제조된다(1004). 특정 실시예들에서, 상기 유체 원료는, 예를 들면 주사기(1005)를 사용하여, 니들 장치 (1006)(동축으로 가스 조력된 바와 같이, 선택적으로 가스 조력을 통한 전자방사)으로부터 전자방사된다. 일부 실시예들에서, 상기 나노섬유들(1008)은 컬렉터(1007)에서 수집되고 선택적으로 여기에서 기재된 리튬 함유 나노섬유들(1010)을 제공하기 위하여 선택적으로 열처리된다(1009). 추가 또는 대체 실시예들에서, 열처리는 금속 전구체 재료들을 하소하여 금속 성분(예를 들면, 금속, 금속 산화물, 금속 포스페이트, 금속 설파이드, 금속 실리케이트, 금속 봉산염, 등(예를 들면, 하소 시약이 만약 사용된다면, 어떤 것을 사용하는지에 따라서))을 제공한다. 일부 실시예들에서, 상기 금속 전구체들의 하소는 결정질 금속 성분(예를 들면, 금속, 금속 산화물, 등)을 제공한다.

[0117] 특정 정의들 (Certain definitions)

[0118] 관사들 "a(an)", 및 "the" 은 비한정이다. 예를 들어, "이 방법"은 문구의 의미의 가장 넓은 정의를 포함하고, 한 가지 방법 이상이 될 수 있다.

[0119] 본 발명의 바람직한 실시예들이 도시되고 기재되었지만, 그러한 실시예들은 단지 예로서 제공된다는 것이 당업자에게는 명백할 것이다. 수많은 변형들, 변경들, 대체들은 본 발명에서 벗어나지 않고 당업자에게 지금 일어날 것이다. 여기에서 기재된 발명의 실시예들에 대한 다양한 대안들이 발명을 실시함에 있어서 채용될 수도 있음이 이해되어야만 한다. 이후의 청구항들은 발명의 범위를 정의하고 청구 범위 내에서의 방법들 및 구조들 및, 그것들의 등가물들이 이들에 의해 포괄되는 것이 의도된다.

[0120] 실시예들

실시예 1: 리튬 (금속 산화물) 함유 재료의 연속 코어 매트릭스를 갖는 나노섬유

[0122] 제 1 조성물은 4.5g의 물에 0.5g의 PVA(79 kDa, 88 % 가수분해된)를 조합하여 제조된다. 제 1 조성물은 적어도 8시간 동안 95°C로 가열한다. 제 2 조성물은 1g의 물, 0.5g의 아세트산, 3방울의 x-100 계면활성제, 리튬 아세테이트(하이드레이트(hydrate)) 및 하나 이상의 금속 전구체(예를 들면, 코발트 아세테이트(하이드레이트), 망간 아세테이트(하이드레이트), 니켈 아세테이트(하이드레이트))를 조합하여 제조된다. 제 2 조성물은 적어도 4시간 동안 혼합된다. 제 1 및 제 2 조성물들은 유체 원료를 생성하기 위해 적어도 2시간 동안 조합하여 혼합된다.

[0123] 상기 유체 원료는 동축의 가스 조력된 방식으로 전자방사되며, 상기의 방식은 유속 0.01mL/min, 20kV 전압, 15cm인 텁에서 컬렉터까지의 거리를 이용한다. 상기 유체 원료는 또한 동축의 가스 조력 없이도 전자방사되며, 유속 0.005mL/min, 20kV 전압, 18cm인 텁에서 컬렉터까지의 거리를 이용한다. 상기 유체 원료의 전자방사는 방사된 전구체 나노섬유를 생성하는데, 상기 나노섬유는 이후에 열처리된다.

[0124] 1 단계의 열처리 과정은 약 700C 공기 중에서 상기 방사된 나노섬유들을 (2C/min 인 가열(heat)/냉각(cool) 속도로) 5시간 동안 처리하는 것을 포함한다. 2 단계 열처리 과정은 약 700C 아르곤 하에서 상기 방사된 나노섬유들을 (2C/min 인 가열(heat)/냉각(cool) 속도로) 5시간 동안 제 1 열적으로 처리하는 것, 및 약 500C 공기하에서의 (2C/min 인 가열(heat)/냉각(cool) 속도로) 제 2 열처리를 포함한다.

[0125] 모든 예들에 대하여, Scintag 2-세타 회절미터를 사용하여 X-선 회절 (XRD) 수행됨; Leica 440 전자현미경(SEM)과 전자현미경; FET 스퍼릿 TEM 과 투파 전자 현미경 (TEM)

[0126] 실시예 2: LiCoO_2 나노섬유들

[0127] 코발트 아세테이트가 금속 전구체로써 사용된, 실시예 1의 가스 조력된 과정을 이용하면, 리튬 코발트 산화물 나노섬유가 제조된다. 나노섬유들은 코발트 아세테이트 대 리튬 아세테이트의 몰비(molar ratio)가 1:1, 1:1.5, 및 1:2를 이용하여 제조된다.

[0128] 도 2는 이런 나노섬유들 (패널 A)의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 2 (패널 B)는 또한 코발트 아세테이트 대 리튬 아세테이트의 몰비 1:1, 1:1.5, 및 1:2(도면상의 비들은 반전)를 이용하여 제조된 그러한 나노섬유들의 SEM 이미지들을 나타낸다. 도 3 (패널 A)은 리튬 코발트 산화물 나노섬유들에 대한 XRD 패턴을 나타내고, 코발트 아세테이트 대 리튬 아세테이트(도면상의 비들은 반전)의 몰비 1:1, 1:1.5, 및 1:2를 이용하여 제조된 나노섬유들에 대한 XRD 패턴(패널 B)을 나타낸다. 도 4는 1 단계 열처리 공정(패널 A) 및 2 단계 열처리 공정(패널 B)을 이용하여 제조된 리튬 코발트 산화물에 대한 충전/방전 용량들을 나타낸다. 생성된 상기 리튬 코발트 산화물 나노섬유들은 0.1C에서 약 120mAh/g의 초기 용량을 갖는 것으로 관찰된다.

[0129] 표 1 은 다양한 리튬-금속 비들(ratios)과 1 단계 및 2 단계 열처리 공정들을 이용하여 결정된 충전 용량들을 나타낸다.

표 1

Li:Co (원료에 대한 비)	열처리	충전 용량 (mAh/g)
1:1	700C/공기	N/A
1.5:1	700C/공기	67
2:1	700C/공기	89
2:1	1.700C/아르곤 2.300C/공기	50
2:1	1.700C/아르곤 2.700C/공기	110

[0131] 실시예 3: $\text{Li}(\text{Ni}_{\text{x}}\text{Co}_{\text{y}}\text{Mn}_{\text{z}})\text{O}_2$ 나노섬유들

[0132] 니켈 아세테이트, 코발트 아세테이트, 및 망간 아세테이트가 금속 전구체로서 사용된, 실시예 1의 가스 조력 과정을 이용하여, $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 가 제조된다. 조합된 니켈/코발트/망간 아세테이트 대 리튬 아세테이트의 비가 1:1, 1:1.5 및 1:2의 몰비를 이용하여 나노섬유들은 제조된다. 니켈 아세테이트(x) 대 코발트 아세테이트(y) 대 망간 아세테이트(z)의 다양한 몰비가 사용된다.

[0133] 도 5 (패널 A)는 x:y:z의 1:1:1 비를 이용하여 제조된 방사 나노섬유들의 SEM 이미지를 나타낸다. 패널 B는 열처리된 ($\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$) 나노섬유들(공기중에서 650C에서 처리된)의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 6은 상기 열처리된 나노섬유들에 대한 XRD 패턴을 나타낸다. 도 7은 제조된 1:1:1(x:y:z) 나노섬유들에 대한 충전/방전 용량들을 나타낸다. 제조된 상기 나노섬유들은 0.1C에서 약 180mAh/g의 초기 용량을 갖는 것으로 관찰된다.

[0134] 유사한 과정들을 이용하여, $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ 나노섬유를 또한 제조된다. 도 8은 방사되고 열처리된(아르곤 하에서 900°C에서 5시간 동안) 나노섬유들을 나타낸다. 도 9는 제조된 나노섬유들에 대한 충전/방전 용량들을 나타낸다. 생성된 상기 나노섬유들은 0.1C에서 약 90mAh/g의 초기 용량을 갖는 것으로 관찰된다.

[0135] 유사한 과정들을 이용하여, $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ 나노섬유들이 제조된다. 도 10 (패널 A)는 방사되고 (패널 B) 열처리된(아르곤 하에서 900°C에서 5시간 동안) 나노섬유들을 나타낸다.

[0136] 실시예 4: LiMn_2O_4 나노섬유들

[0137] 망간 아세테이트가 금속 전구체로써 사용된, 실시예 1의 가스 조력된 과정을 이용하여, LiMn_2O_4 나노섬유들이 제조된다. 나노섬유들은 망간 아세테이트 대 리튬 아세테이트의 몰비 2:1, 3:2(50% 초과 리튬 아세테이트), 1:1(100% 초과 리튬 아세테이트) 이용하여 제조된다.

[0138] 도 11 (패널 A)은 방사된 나노섬유들의 SEM 이미지를 나타낸다. 패널 B는 열처리된 나노섬유들(공기중 650°C에서 처리)의 SEM 이미지를 나타낸다. 패널 C는 열처리된 나노섬유들의 TEM 이미지를 나타낸다. 도 12는 열처리된 나노섬유들의 XRD 패턴을 나타낸다. 도 13은 약 40 사이클 동안에 상기 나노섬유들의 충전/방전 용량을 나타낸다. 생성된 상기 리튬 망간 산화물 나노섬유들은 0.1C에서 약 95mAh/g의 초기 용량을 갖는 것으로 관찰된다.

[0139] 실시예 5 : $\text{Li}(\text{Ni}_{x}\text{Mn}_{z})\text{O}_4$ 나노섬유들

[0140] 니켈 아세테이트 및 망간 아세테이트가 금속 전구체로써 사용된, 실시예 1의 가스 조력된 과정을 이용하여, $\text{Li}(\text{Ni}_{x}\text{Mn}_{z})\text{O}_4$ 나노섬유들이 제조된다. 나노섬유들은 조합된 니켈/망간 아세테이트 대 리튬 아세테이트의 몰비 2:1, 3:2, 및 1:1을 이용하여 제조된다. 니켈 아세테이트(x) 대 망간 아세테이트(z)의 다양한 몰비들이 사용된다 (예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 에 대해서 1:3). 도 14는 상기 열처리된 나노섬유들의 XRD 패턴을 나타낸다.

[0141] 실시예 6 : 리튬 (금속 포스페이트)-함유-금속의 연속 코어 매트릭스을 갖는 나노섬유

[0142] 제 1 조성물은 0.5g PVA(79 kDa, 88% 가수분해)를 4.5g의 물에 조합하여 제조된다. 상기 제 1 조성물은 적어도 8시간 동안에 95°C로 가열한다. 제 2 조성물은 1g의 물, 0.5g의 아세트산, 3 방울 x-100 계면 활성제, 리튬 아세테이트(하이드레이트), 하나 이상의 금속 전구체(예를 들면, 철 아세테이트(하이드레이트), 코발트 아세테이트(하이드레이트), 망간 아세테이트(하이드레이트), 니켈 아세테이트(하이드레이트)와 인(phosphorus) 전구체(예를 들면, 트리에틸포스페이트(triethylphosphite))를 조합함으로써 제조된다. 제 1 및 제 2 조성물들은 유체 원료를 형성하기 위하여 적어도 2시간 동안 조합 및 혼합된다.

[0143] 상기 유체 원료는 동축의 가스 조력된 방식으로 전자방사되며, 상기의 방식은 유속 0.01mL/min, 20kV 전압, 15cm인 텁에서 컬렉터까지의 거리를 이용한다. 상기 유체 원료는 또한 동축의 가스 조력 없이도 전자방사되며, 유속 0.005mL/min, 20kV 전압, 18cm인 텁에서 컬렉터까지의 거리를 이용한다. 상기 유체 원료의 전자방사는 방사된 전구체 나노섬유를 생성하는데, 상기 나노섬유는 이후에 열처리된다.

[0144] 1 단계의 열처리 과정은 약 700°C 공기 중에서 상기 방사된 나노섬유들을 (2°C/min 인 가열(heat)/냉각(cool) 속도로) 5시간 동안 처리하는 것을 포함한다. 2 단계 열처리 과정은 약 700°C 아르곤 하에서 상기 방사된 나노섬유들을 (2°C/min 인 가열(heat)/냉각(cool) 속도로) 5시간 동안 제 1 열적으로 처리하는 것, 및 약 500°C 공기하에서의 (2°C/min 인 가열(heat)/냉각(cool) 속도로) 제 2 열처리를 포함한다.

[0145] 실시예 7 : LiFePO_4 나노섬유들

[0146] 철 아세테이트가 금속 전구체로써 사용된, 실시예 6의 가스 조력된 가정을 이용하면, 리튬 철 포스페이트 나노섬유들이 제조된다. 나노섬유들은 철 아세테이트 대 리튬 아세테이트의 몰비가 1:1, 1:1.5, 및 1:2를 이용하여 제조된다.

[0147] 도 15는 상기 방사된 나노섬유들(패널 A) 및 열처리된 나노섬유들(패널 B)의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 16은 상기 리튬 이온 인삼엽 나노섬유들에 대한 XRD 패턴을 나타낸다.

실시예 8 : 리튬 (설파이드/설페이트)-함유-재료 의 연속 코어 매트릭스를 갖는 나노섬유

[0149] 제 1 조성물은 0.5g PVA(79 kDa, 88% 가수분해)를 4.5g의 물에 조합하여 제조된다. 상기 제 1 조성물은 적어도 8시간 동안에 95C로 가열한다. 제 2 조성물은 1g의 물, 0.5g의 아세트산, 3 방울 x-100 계면 활성제, 리튬 아세테이트(하이드레이트), 황 전구체(예를 들면, 원소 황, 예컨데 황 나노입자들)를 조합함으로써 제조된다. 제 1 및 제 2 조성물들은 유체 원료를 형성하기 위하여 적어도 2시간 동안 조합 및 혼합된다.

[0150] 상기 유체 원료는 동축의 가스 조력된 방식으로 전자방사되며, 상기의 방식은 유속 0.01mL/min, 20kV 전압, 15cm인 팀에서 컬렉터까지의 거리를 이용한다. 상기 유체 원료는 또한 동축의 가스 조력 없이도 전자방사되며, 유속 0.005mL/min, 20kV 전압, 18cm인 팀에서 컬렉터까지의 거리를 이용한다. 상기 유체 원료의 전자방사는 방사된 전구체 나노섬유를 생성하는데, 상기 나노섬유는 그 이후에 열처리된다.

[0151] 상기 열처리는 리튬 황 함유 섬유들(Li₂S/Carbon 나노합성물들)의 생성을 위하여 5시간 동안 약 1000C 아르곤 하에서 (2C/min 인 가열(heat)/냉각(cool) 속도로) 일어난다. 이후의 공기 산화는 리튬 황 함유 섬유들 (Li₂SO₄/카본 나노합성물들)을 제공한다. 도 17은 방사된 나노섬유들(패널 A) 및 열처리된 섬유들(패널 B)의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 18은 산화된 나노섬유들의 XRD 패턴을 나타낸다.

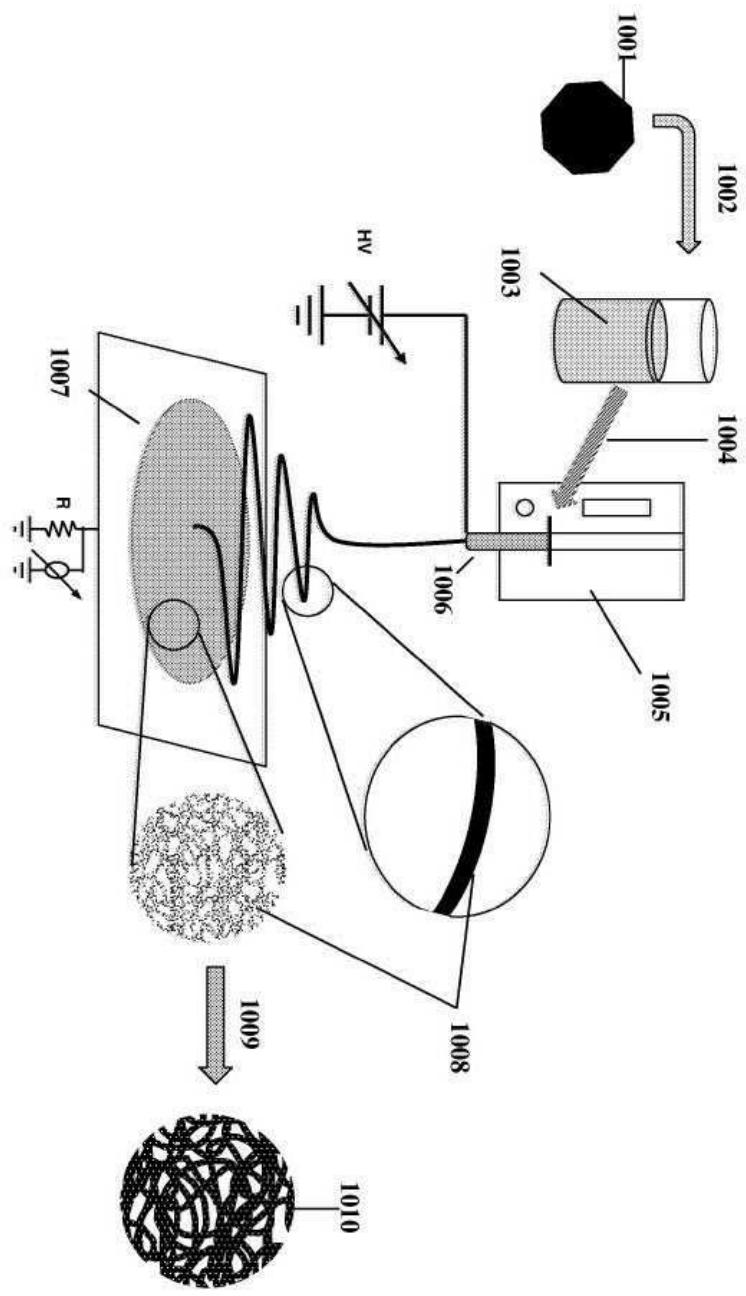
[0152] 상기 하프 셀의 생성을 위하여, Li 금속이 상대 전극으로 사용되고 폴리에틸렌(ca. 25 μm 두께)이 작업 전극과 상대 전극 사이에 세퍼레이터로써 삽입된다. 작업 전극의 질량은 3~4mg/cm² 이다. 상기 코인 셀-타입 Li-이온 배터리들은 아르곤(Ar)이 채워진 글러브박스에서 전해질을 가지고 조립된다. MTI로부터 배터리 충전/방전 순환장치(cycler)를 사용으로 정전류 시험 동안에 차단 전압은 2.5~4.2V, 애노드에 대해 0.01~2.0V 이다.

부호의 설명

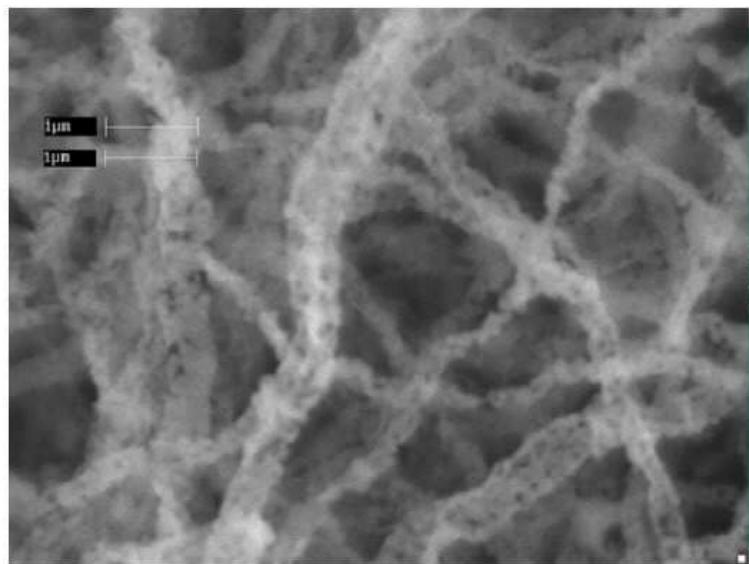
1001: 리튬 성분	1003: 유체원료
1005: 주사기	1006: 니들 장치
1007: 컬렉터	1008: 나노섬유
1010: 리튬 함유 나노섬유	

도면

도면1

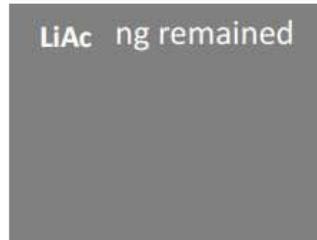
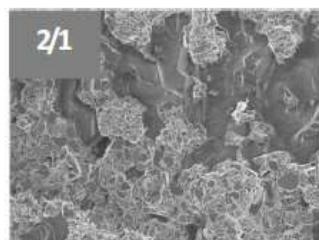
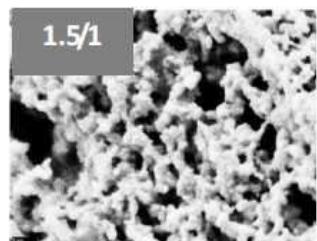
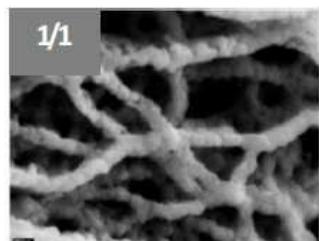


도면2



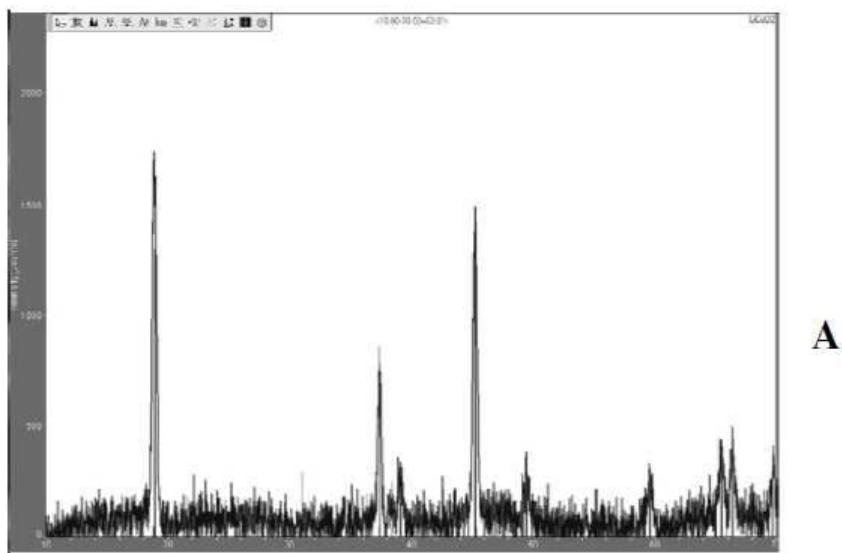
A

Calcined at 700℃*5h (air)

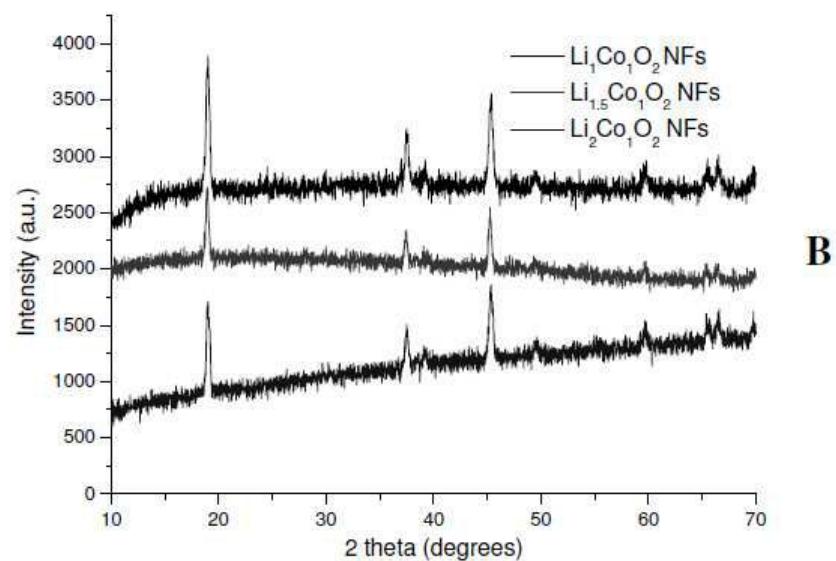


B

도면3

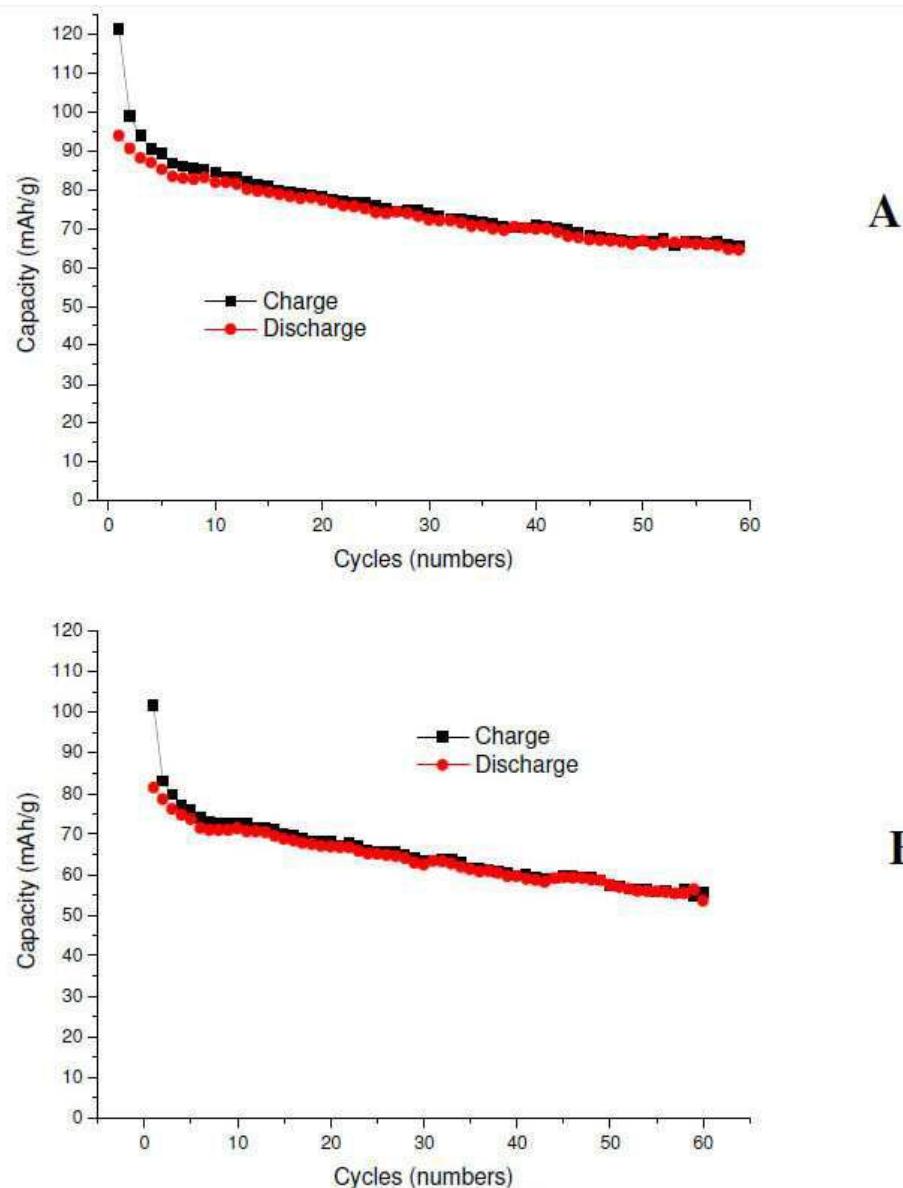


A

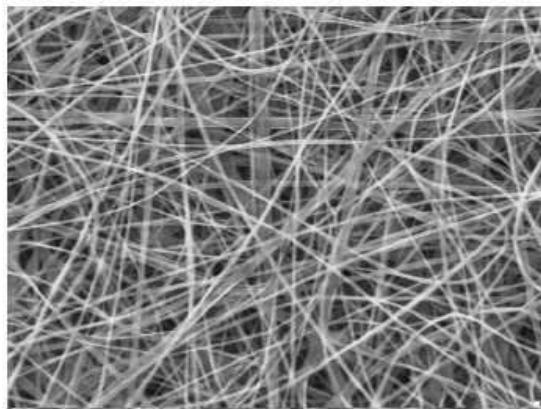


B

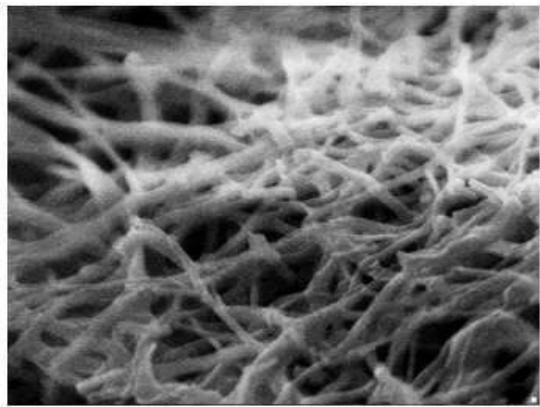
도면4



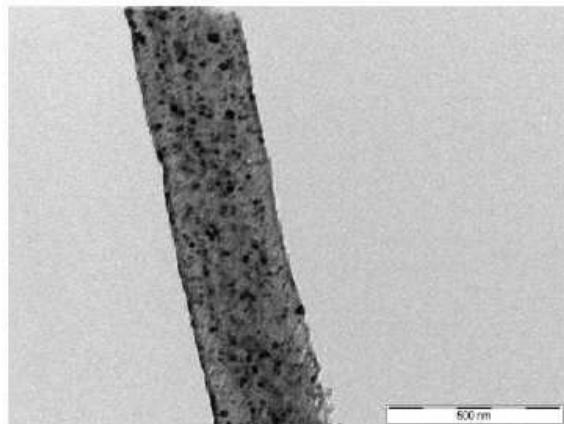
도면5



A

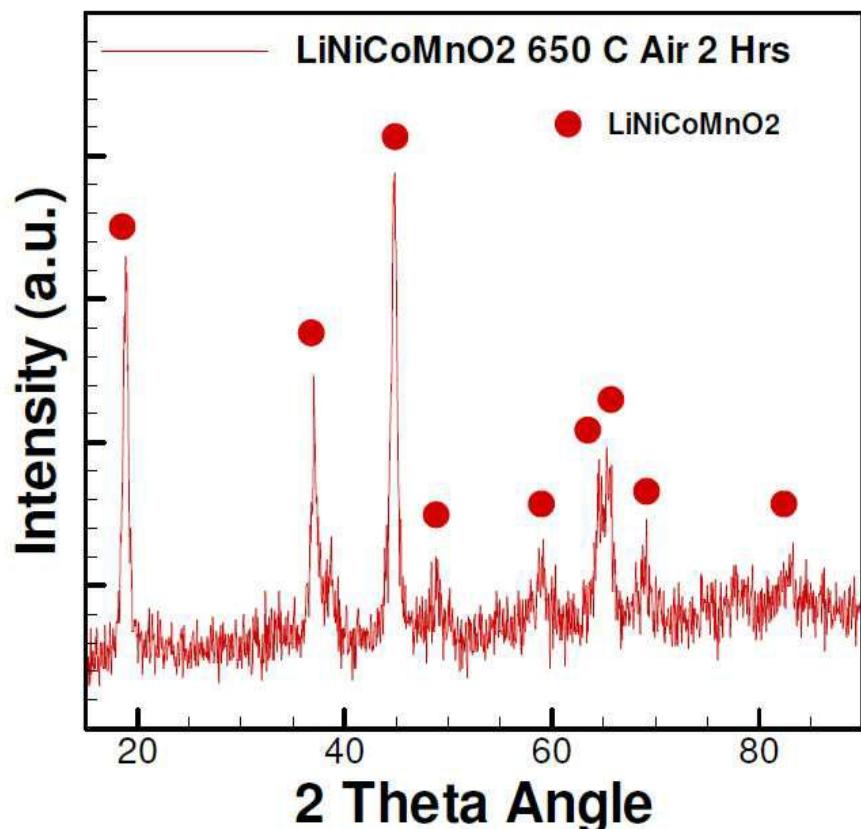


B

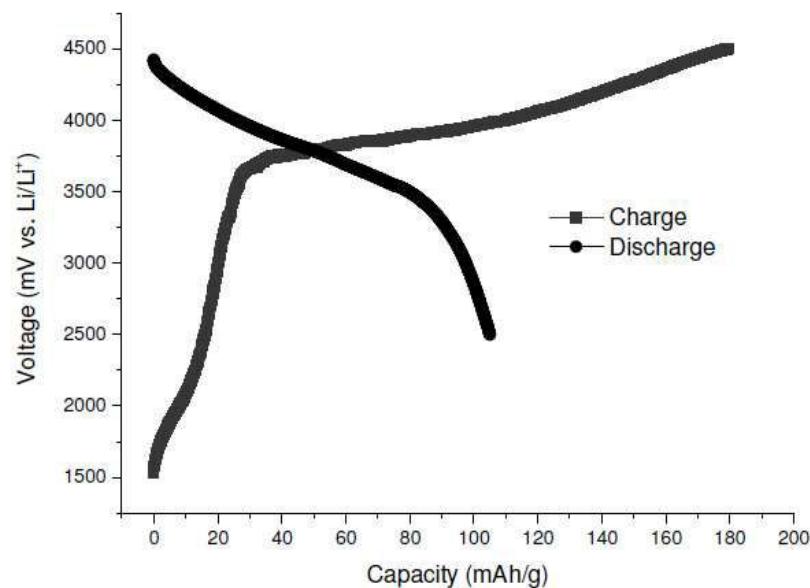


C

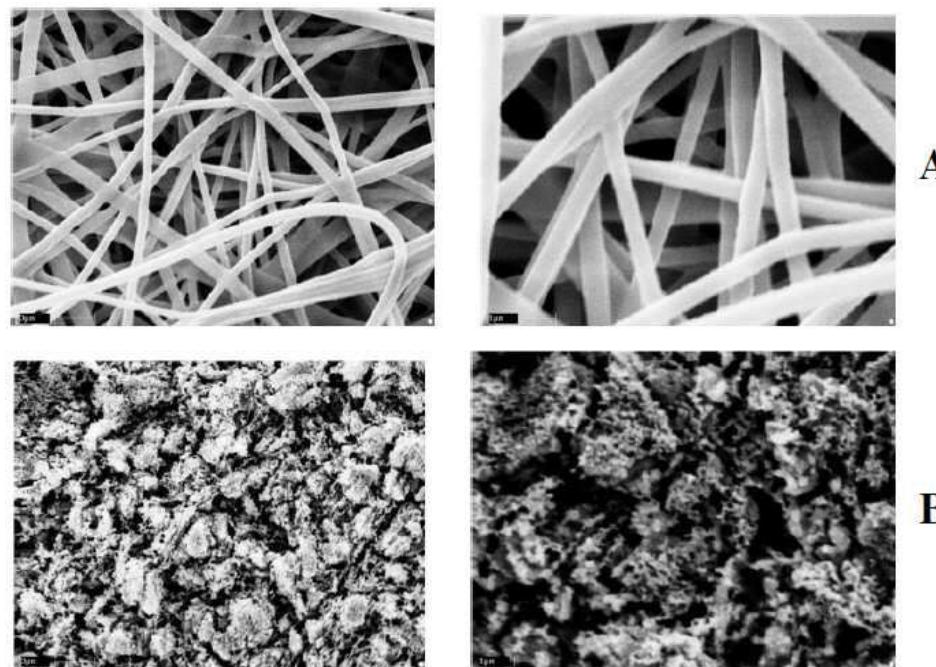
도면6



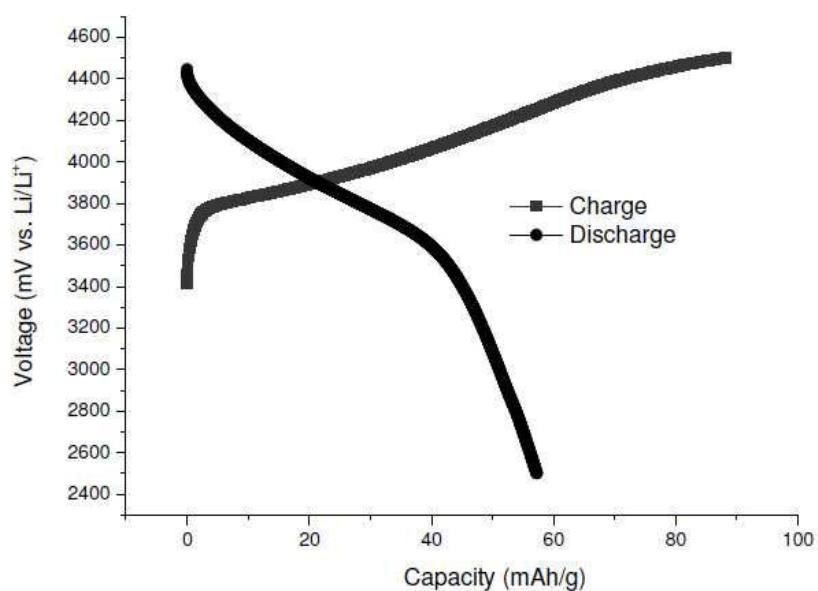
도면7



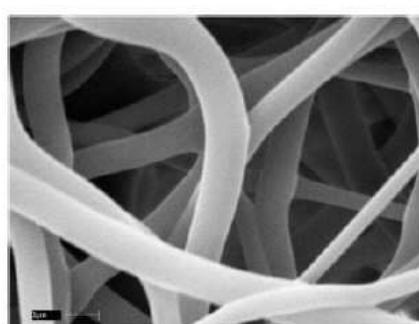
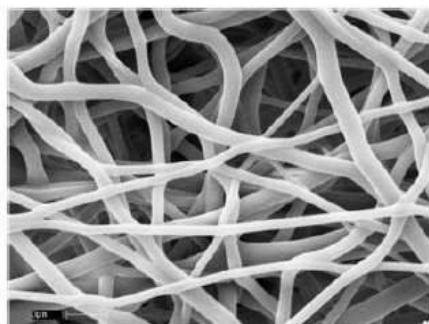
도면8



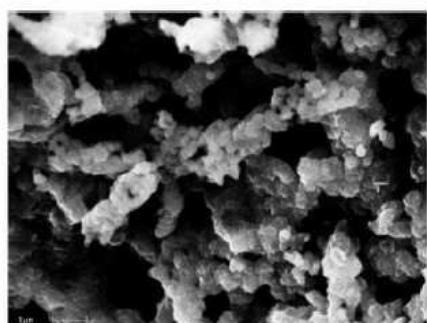
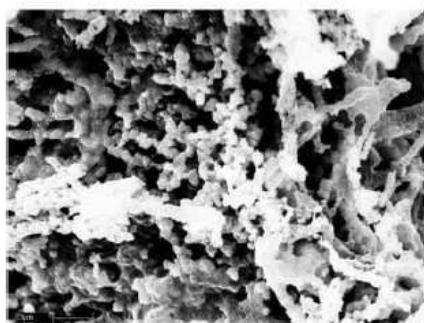
도면9



도면10

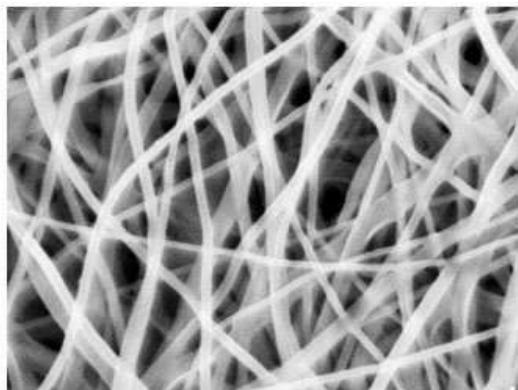


A

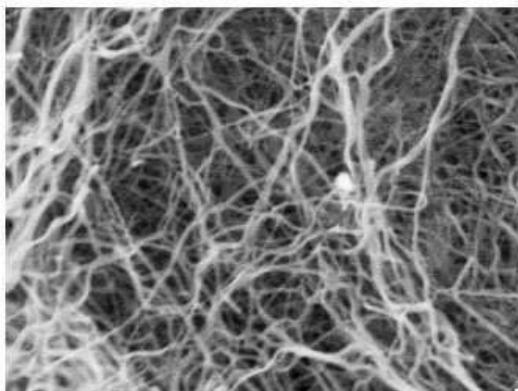


B

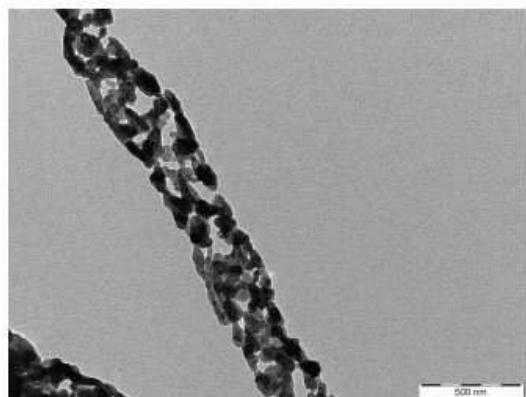
도면11



A

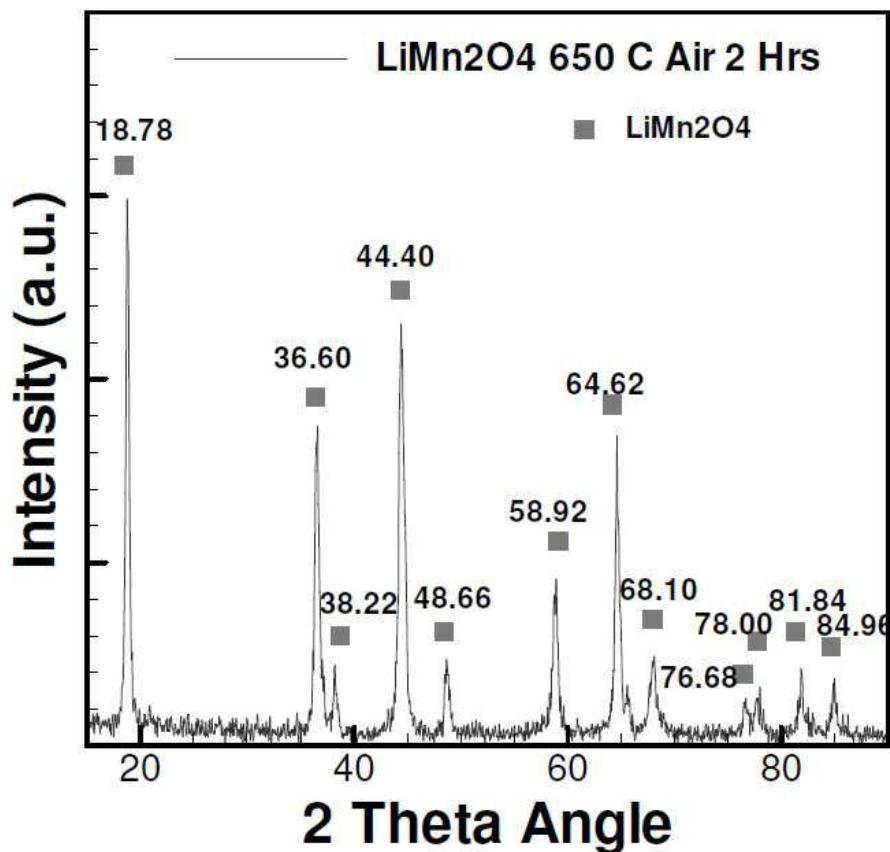


B

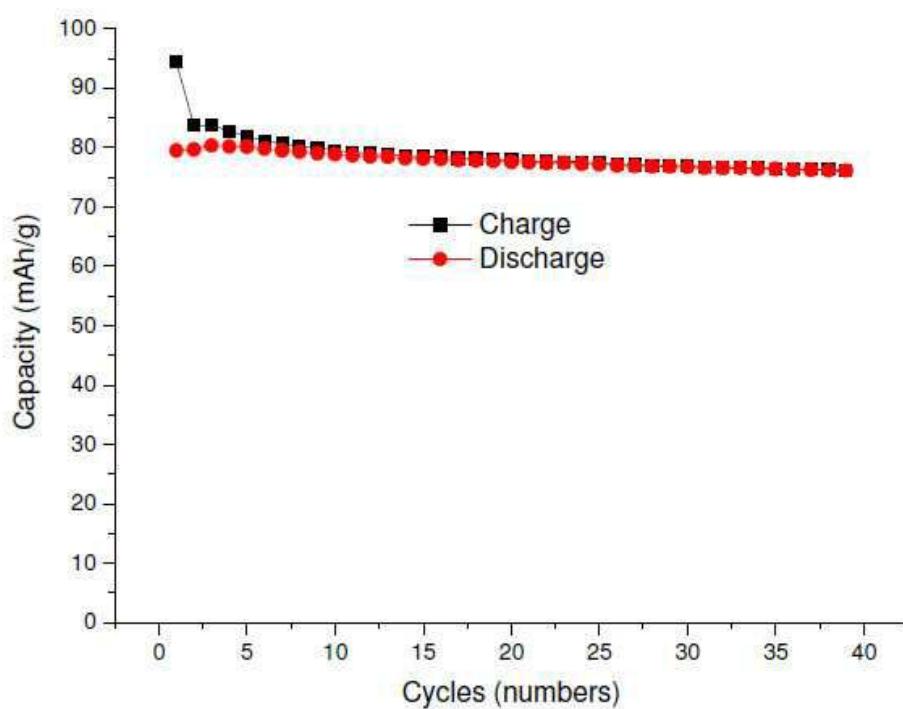


C

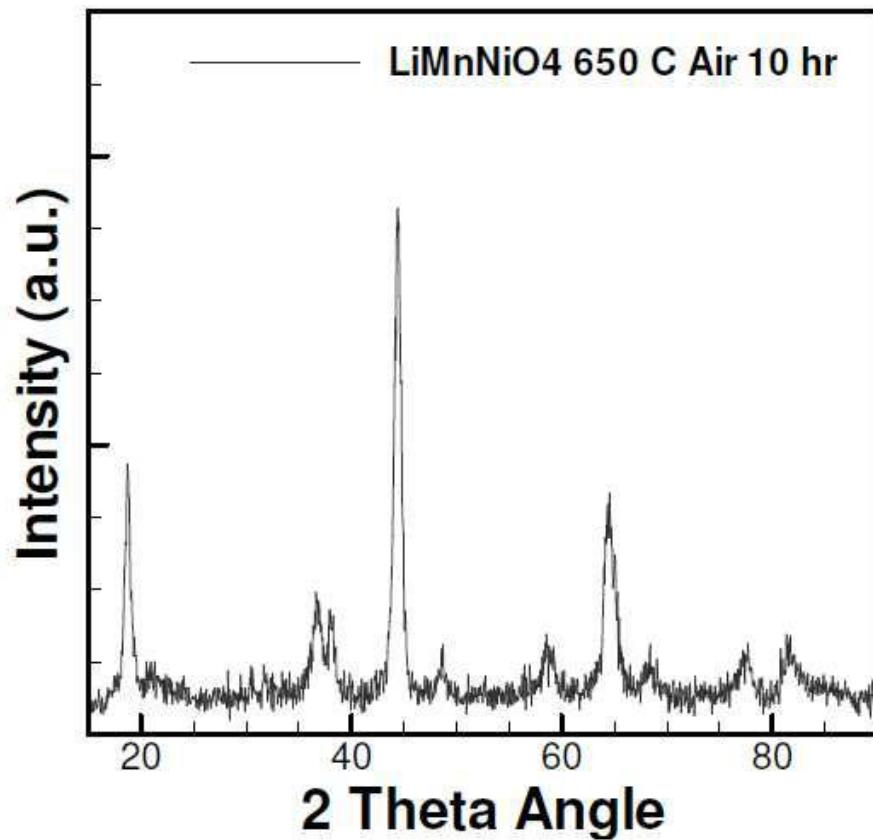
도면12



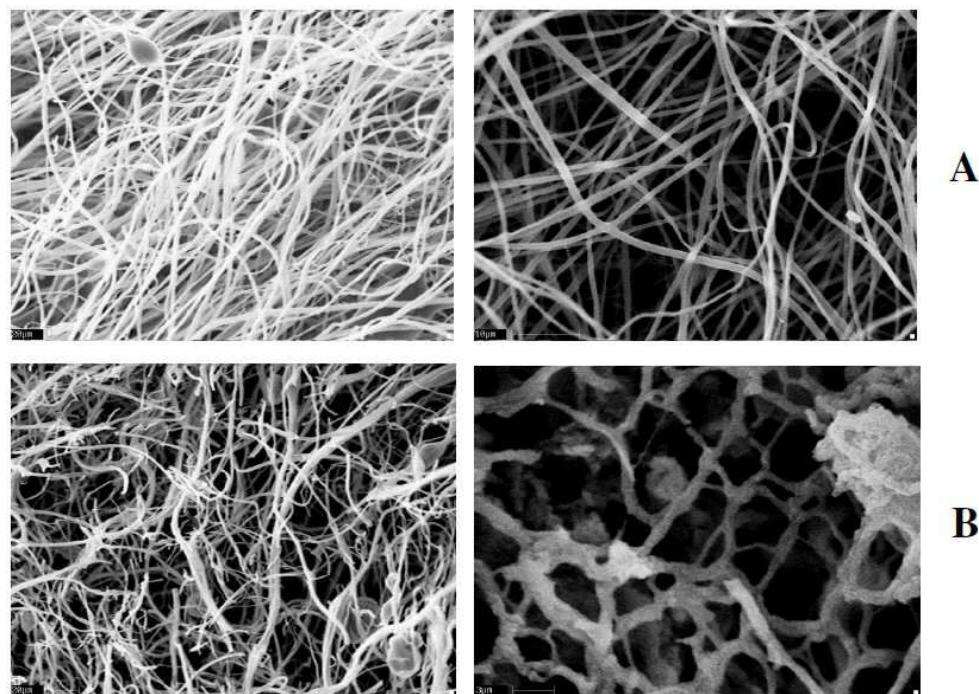
도면13



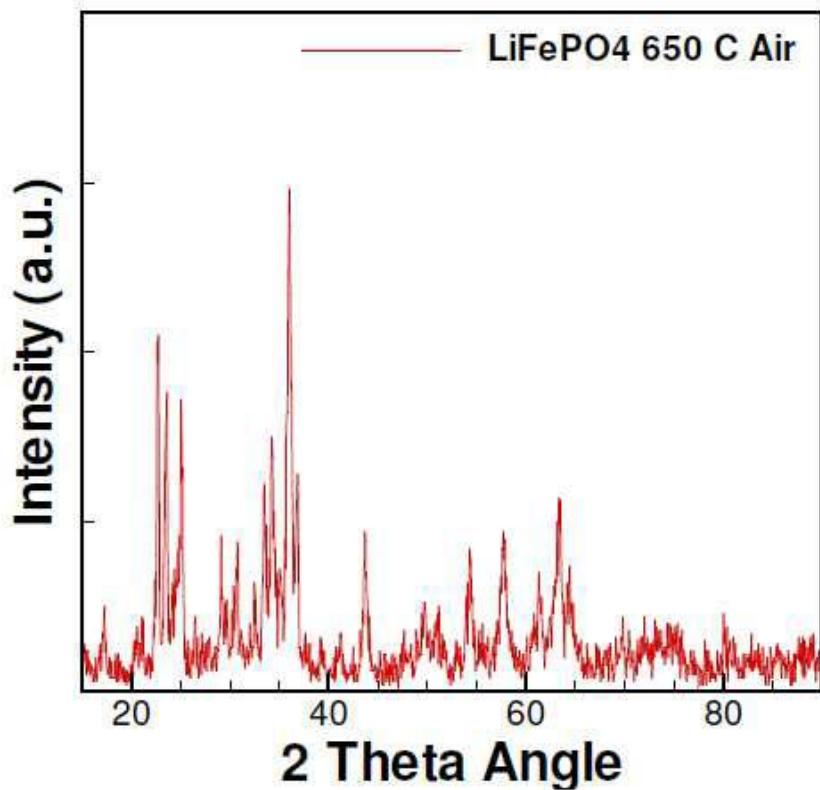
도면14



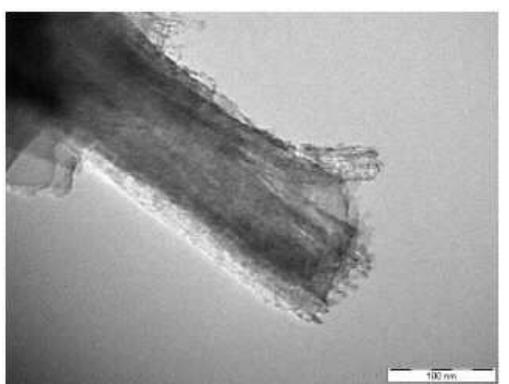
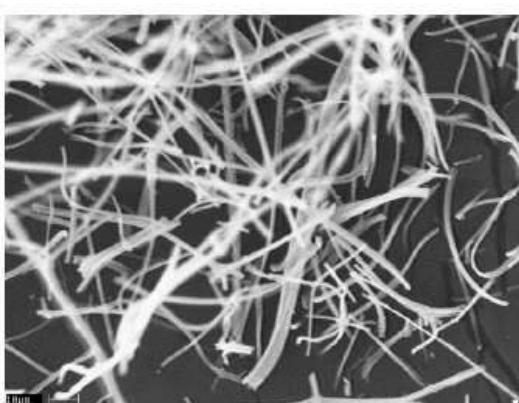
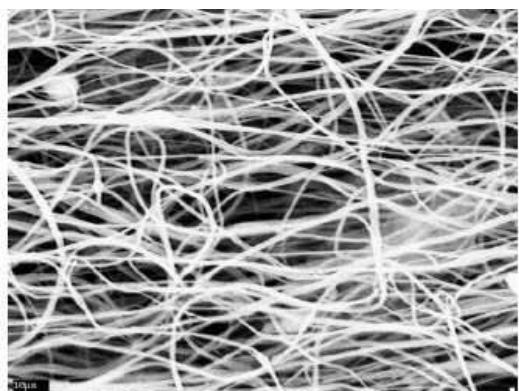
도면15



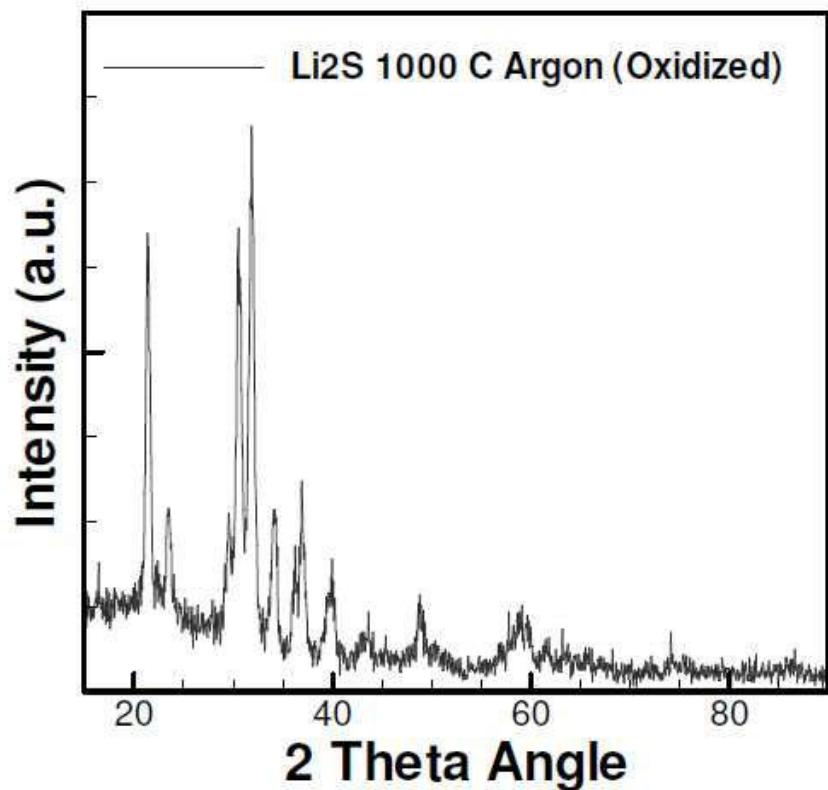
도면16



도면17



도면18



도면19

