



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116801971 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 22

(21) 申请号 202280010617.4

(22) 申请日 2022.01.18

(30) 优先权数据

63/139198 2021.01.19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/012821 2022.01.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/159401 EN 2022.07.28

(71) 申请人 6K有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 R·K·霍尔曼 A·普伦

G·M·罗贝尔 J·科尔威尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 黄登高 张华

(51) Int.Cl.

B01J 19/12 (2006.01)

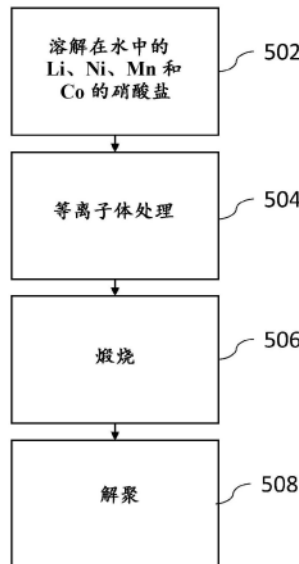
权利要求书1页 说明书12页 附图10页

(54) 发明名称

使用微波等离子体处理的单晶阴极材料

(57) 摘要

本文公开了使用原料和微波等离子体处理用于合成亚微米级或微米级单晶阴极(SCC)材料(例如NMC)的系统和方法。这些SCC材料的微波等离子体处理提供了低成本、可扩展的方法。在一些实施方案中,可以通过原料材料的微波等离子体处理合成高级SCC材料,其中SCC材料可以包含至少80%的镍。在一些实施方案中,微波等离子体处理能够实现用非常短的煅烧时间合成SCC材料。



1. 用于合成单晶阴极(SCC)材料的方法,所述方法包括:  
提供固体或液体原料;  
将所述原料引入微波产生的等离子体中以生产SCC材料的固体前体;和  
煅烧所述SCC材料的固体前体以生产SCC材料。
2. 权利要求1所述的方法,其中所述SCC材料包含锂镍钴锰氧化物(NMC)粉末。
3. 权利要求2所述的方法,其中所述NMC粉末包含NMC-811。
4. 权利要求2所述的方法,其中所述NMC粉末包含至少80重量%的镍。
5. 权利要求1所述的方法,其中所述SCC材料的固体前体包含具有无序的氧化物微结构的NMC。
6. 权利要求1所述的方法,其中所述SCC材料的固体前体包含具有填充有硝酸锂的孔的NMC。
7. 权利要求1所述的方法,其中所述SCC材料包含锂镍钴铝氧化物(NCA)粉末。
8. 权利要求5所述的方法,其中所述NCA粉末包含至少80重量%的镍。
9. 权利要求1所述的方法,其中所述SCC材料包含尖晶石或 $\text{NaFeO}_2$ 。
10. 权利要求1所述的方法,其中所述原料包含锰、铝、镁、钛、锆、铁或钠。
11. 权利要求1所述的方法,其中所述原料包含溶解于水中的锂、镍和钴的硝酸盐或者锂、镍和钴的乙酸盐。
12. 权利要求1所述的方法,其中所述SCC材料包含聚结的SCC材料,并且所述方法进一步包括使所述聚结的SCC材料解聚以生产SCC粉末。
13. 权利要求1所述的方法,其中所述原料包含使用喷雾干燥、干磨或共混干燥的干燥原料。
14. 权利要求1所述的方法,其进一步包括在煅烧所述SCC材料的固体前体之前或期间,将锂或锂盐加入到所述SCC材料的固体前体中。
15. 权利要求1所述的方法,其中硝酸锂位于所述预SCC产物的孔内。
16. 权利要求1所述的方法,其中所述SCC材料的固体前体在约650°C至1000°C之间的温度下煅烧约0.25小时至约10小时。
17. 单晶阴极(SCC)材料,其通过包括以下步骤的方法形成:  
提供固体或液体原料;  
将所述原料引入微波产生的等离子体中以生产SCC材料的固体前体;和  
煅烧所述SCC材料的固体前体以生产SCC材料。
18. 权利要求17所述的单晶阴极(SCC)材料,其中所述SCC材料包含NMC。
19. 权利要求17所述的单晶阴极(SCC)材料,其中所述NMC包含至少80重量%的镍。
20. 权利要求17所述的单晶阴极(SCC)材料,其中所述SCC材料包含尖晶石或 $\text{NaFeO}_2$ 。

## 使用微波等离子体处理的单晶阴极材料

[0001] 通过引用并入任何优先权申请

[0002] 本申请在2021年1月19日提交的美国临时申请号63/139,198的35U.S.C.§119(e)下要求优先权益处,其全部公开内容通过引用并入本文。

### 技术领域

[0003] 本公开的一些实施方案涉及用于使用微波等离子体处理从原料生产或合成单晶阴极材料的系统和方法。

### 背景技术

[0004] 氧化物基锂离子阴极的镍含量已经趋于稳定地上升,以在便携式电源和汽车应用两者中能够实现更高的能量密度。然而,稳定性和反应性问题减缓了NMC 811在市场上的采用。NMC 811是具有80%的镍、10%的锰和10%的钴的阴极组合物。

[0005] 高镍过渡金属氧化物阴极材料(例如锂镍钴锰氧化物(NCM或NMC)和锂镍钴铝氧化物(NCA))遭受由其镍含量引起的若干种失效模式。每种失效模式至少部分是由于LN0晶格中相对较弱的氧键合和锂层中Ni<sub>2+</sub>离子的较高稳定性。

[0006] 一种失效模式包含在氧被氧化和损失的带电状态下该结构的本体去稳定,留下Ni<sub>2+</sub>,其从过渡层迁移到锂层中。这种失效是电化学电池中锂损失的直接结果,这进而引起电压窗口向上迁移,并且阴极处的充电电压缓慢增加。这是一种循环失效,其引起对锂扩散的阻力增加和倍率性能降低。

[0007] 另一种失效模式包括镍氧化态的损失,其中晶界处的有序层状结构让位于尖晶石和NiO。由于NiO中的锂扩散差得多,直接影响倍率性能。这种失效还引起结晶聚结物的内聚力降低,这促进了当晶体在循环期间膨胀和收缩时颗粒沿晶界的破裂。因此,当晶粒内部断开时,倍率性能的损失伴随着容量的损失。

[0008] 又一种失效模式包含在未涂布的材料表面处的电解质不稳定性。这里,Ni<sub>4+</sub>氧化物用作催化表面,其引起放气和电解质溶剂的其它分解途径。

[0009] 虽然用作表面涂层和电解质制剂的NMC 811部分解决了上述问题,预期单晶NMC 811能够实现进一步改进。单晶阴极材料(SCC)通过解决高镍材料的失效模式的机制已证明在循环寿命、反应性和安全性方面的益处。即,SCC材料没有脆弱的颗粒内晶界。此外,SCC晶粒表面具有较低的表面积,并且与它们的多晶对应物相比相对无缺陷,减轻了一些失效模式。因此,单晶材料能够实现NMC 811和更高的镍含量,因为减少或消除了一种或多种失效模式。

[0010] 尽管SCC形态通常可以直接用另外的处理生产镍含量达到LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>(NMC523),随着镍组成增加超过60%,它变得越来越困难和昂贵。引起电化学不稳定性的相同结构问题也阻碍SCC合成。较弱的锂镍二氧化物(LN0)氧键合阻止生长大晶体所需的高温,例如对于锂钴氧化物(LCO),因为氧和锂两者都损失,并且产生无序的材料。为了规避这个问题,从业者使用助熔剂来提高在较低温度下过渡金属扩散的速率。这些助熔剂可以是

盐(例如NaCl或LiCl)或过量的氢氧化锂或碳酸锂。即使使用助熔剂,也需要金属氧化物和助熔剂之间的紧密接触以能够实现大晶体。具有显著过量锂的完全熔融的硝酸盐合成已证明在低温下SCC合成所需的快速扩散。还已证明了更传统的共沉淀的氢氧化物,但必须用锂/助熔剂侵蚀性地研磨。来自助熔的过渡金属扩散的提高是有成本的,在煅烧期间形成的硬砖必须通过侵蚀性研磨来破碎。此外,然后必须通过洗涤去除残留的过量的锂/助熔剂,随后进行热处理以修复洗涤损伤。这些方法已经能够实现使阴极材料的单晶的镍含量达到811,但处理成本相当高。

[0011] 因此,需要用于合成单晶锂离子阴极材料的改进的系统和方法。

## 发明内容

[0012] 为了本概述的目的,本文描述了本发明的某些方面、优点和新颖特征。应当理解,根据本发明的任何特定实施方案,并非所有这样的优点都是必然实现的。因此,例如,本领域技术人员将认识到,本发明可以以实现如本文所教导的一个优点或一组优点的方式来体现或执行,而不必实现可如本文所教导或建议的其它优点。

[0013] 一些方面包括用于合成单晶阴极(SCC)粉末的方法,所述方法包括:提供包含锂、镍和钴的固体或水性原料;将所述原料引入微波产生的等离子体中以生产包含硝酸锂的SCC的固体前体;将所述预SCC产物在约800°C下煅烧约1小时至约5小时以生产聚结的SCC材料;和使所述聚结的SCC材料解聚以生产所述SCC粉末。

[0014] 在一些实施方案中,所述SCC粉末包含锂镍钴锰氧化物(NMC)粉末。在一些实施方案中,所述NMC粉末包含NMC-811。在一些实施方案中,所述NMC粉末包含至少80重量%的镍。在一些实施方案中,所述SCC粉末包含锂镍钴铝氧化物(NCA)粉末。在一些实施方案中,所述NCA粉末包含至少80重量%的镍。在一些实施方案中,所述原料进一步包含锰。在一些实施方案中,所述原料进一步包含铝。在一些实施方案中,所述原料包含溶解于水中的锂、镍和钴的硝酸盐或者锂、镍和钴的乙酸盐。在一些实施方案中,所述原料包含氧化镍、氧化锰和氧化钴。

[0015] 在一些实施方案中,所述方法进一步包括在将所述原料引入所述微波产生的等离子体中之前喷雾干燥所述原料。在一些实施方案中,所述方法进一步包括在煅烧所述固体产物之前或期间将锂加入到所述固体产物中。

[0016] 在一些实施方案中,硝酸锂位于所述预SCC产物的孔内。在一些实施方案中,在微波等离子体炬的羽流的下流将所述原料引入所述微波产生的等离子体,所述等离子体产生所述微波产生的等离子体。

[0017] 一些方面包括单晶阴极(SCC)锂镍钴锰氧化物(NMC)粉末,其通过包括以下步骤的方法形成:提供包含锂、镍、锰和钴的固体或水性原料;将所述原料引入微波产生的等离子体中以生产包含硝酸锂的固体预SCC产物;将所述固体产物在约800°C下煅烧约1小时至约5小时以生产聚结的SCC材料;和使所述聚结的SCC材料解聚以生产所述SCC NMC粉末。

[0018] 在一些实施方案中,所述NMC粉末包含NMC-811。在一些实施方案中,所述NMC粉末包含至少80重量%的镍。在一些实施方案中,所述原料包含溶解于水中的锂、镍和钴的硝酸盐或者锂、镍和钴的乙酸盐。在一些实施方案中,所述原料包含氧化镍、氧化锰和氧化钴。

[0019] 一些方面包括用于合成单晶阴极(SCC)材料的方法,所述方法包括:提供固体或液

体原料；将所述原料引入微波产生的等离子体中以生产SCC材料的固体前体；和煅烧所述SCC材料的固体前体以生产SCC材料。

[0020] 在一些实施方案中，所述SCC材料包含锂镍钴锰氧化物(NMC)粉末。在一些实施方案中，所述NMC粉末包含NMC-811。在一些实施方案中，所述NMC粉末包含至少80重量%的镍。

[0021] 在一些实施方案中，所述SCC材料的固体前体包含具有无序的氧化物微结构的NMC。在一些实施方案中，所述SCC材料的固体前体包含具有填充有硝酸锂的孔的NMC。

[0022] 在一些实施方案中，所述SCC材料包含锂镍钴铝氧化物(NCA)粉末。在一些实施方案中，所述NCA粉末包含至少80重量%的镍。在一些实施方案中，所述SCC材料包含尖晶石或 $\text{NaFeO}_2$ 。在一些实施方案中，所述原料包含锰、铝、镁、钛、锆、铁或钠。

[0023] 在一些实施方案中，所述原料包含溶解于水中的锂、镍和钴的硝酸盐或者锂、镍和钴的乙酸盐。在一些实施方案中，所述原料包含使用喷雾干燥、干磨或共混干燥的干燥原料。

[0024] 在一些实施方案中，所述SCC材料包含聚结的SCC材料，并且所述方法进一步包括使所述聚结的SCC材料解聚以生产SCC粉末。

[0025] 在一些实施方案中，所述方法进一步包括在煅烧所述SCC材料的固体前体之前或期间，将锂或锂盐加入到所述SCC材料的固体前体中。

[0026] 在一些实施方案中，硝酸锂位于所述预SCC产物的孔内。在一些实施方案中，将所述SCC材料的固体前体在约650°C至1000°C之间的温度下煅烧约0.25小时至约10小时。

[0027] 一些方面包括单晶阴极(SCC)材料，其通过包括以下步骤的方法形成：提供固体或液体原料；将所述原料引入微波产生的等离子体中以生产SCC材料的固体前体；和煅烧所述SCC材料的固体前体以生产SCC材料。

[0028] 在一些实施方案中，所述SCC材料包含NMC。在一些实施方案中，所述NMC包含至少80重量%的镍。在一些实施方案中，所述SCC材料包含尖晶石或 $\text{NaFeO}_2$ 。

## 附图说明

[0029] 提供附图以说明示例实施方案，并且不旨在限制本公开的范围。结合附图，通过参考以下的描述，将得到对本文所述的系统和方法的更好理解，其中：

[0030] 图1说明根据本文的一些实施方案的示例微波等离子体处理仪器的系统示意图。

[0031] 图2说明根据本文的一些实施方案的示例性微波等离子体处理仪器的另一系统示意图。

[0032] 图3说明根据本文的一些实施方案的用于锂离子/固态化学物质的等离子体处理系统的化学物质和尺寸灵活性的示例。

[0033] 图4说明根据本文的实施方案合成的示例NMC粉末形态的显微图像。

[0034] 图5说明根据本文所述的一些实施方案的用于生产SCC材料的过程的示例流程图。

[0035] 图6说明根据本文的实施方案合成的另一示例NMC粉末形态的显微图像。

[0036] 图7说明根据本文所述的一些实施方案的用于生产SCC材料的另一过程的示例流程图。

[0037] 图8说明根据本文的实施方案合成的另一示例NMC粉末形态的显微图像。

[0038] 图9说明根据本文所述的一些实施方案的用于生产SCC材料的另一过程的示例流

程图。

[0039] 图10说明根据本文的实施方案合成的另一示例NMC粉末形态的显微图像。

### 具体实施方式

[0040] 尽管下面公开了某些优选的实施方案和示例,本发明的主题超出具体公开的实施方案而延伸到其它替代实施方案和/或用途及其修改和等同物。因此,所附权利要求的范围不受下面描述的任何特定实施方案的限制。例如,在本文公开的任何方法或过程中,方法或过程的动作或操作可以以任何合适的顺序执行,并且不必限于任何特定的公开的顺序。各种操作可以以可能有助于理解某些实施方案的方式依次被描述为多个离散操作;然而,描述的顺序不应被解释为暗示这些操作是顺序依赖性的。另外,本文所述的结构、系统和/或仪器可以被实现为集成部件或分离部件。为了比较各种实施方案的目的,描述了这些实施方案的某些方面和优点。不是所有这样的方面或优点都必然通过任何特定实施方案来实现。因此,例如,可以实现或优化如本文所教导的一个优点或一组优点的方式来进行各种实施方案,而不必实现如也可以如本文所教导或建议的其它方面或优点。

[0041] 现在将描述某些示例性实施方案,以提供对本文公开的仪器和方法的结构、功能、制造和使用的原理的全面理解。在附图中说明这些实施方案的一个或多个示例。本领域技术人员将理解,本文具体描述并在附图中说明的仪器和方法是非限制性的示例性实施方案,并且本发明的范围仅由权利要求限定。结合一个示例性实施方案说明或描述的特征可以与其它实施方案的特征组合。这样的修改和变化旨在包括在本技术的范围内。

[0042] 本文公开了使用微波等离子体处理用于合成纳米级和微米级SCC材料(例如NMC)的系统和方法。本文所述的单晶材料可以包括锂化的过渡金属氧化物,通常包括尖晶石、层状 $\text{NaFeO}_2$ 结构、锂镍氧化物(层状)和取代的锂镍氧化物(NC、NA、NCM、NCA),具有或不具有掺杂剂,例如Mg、Mn、Ti、Zr、Fe、Nb、Ca、K和Na。通常通过共沉淀、长时间煅烧和小规模后处理的组合来合成单晶。基于共沉淀的方法需要多个冗长的步骤,消耗大量的水来洗涤沉淀物,并且产生大量的废物。多次进行洗涤以去除不需要的材料,例如存在于共沉淀液体前体化学物质中的钠和硫。此外,共沉淀产生不含锂的材料,其在洗涤和干燥共沉淀产物之后在另外的步骤中加入。此外,可能难以将特定掺杂剂加入到材料中。该方法依赖于在煅烧步骤期间锂扩散到共沉淀产物中,并且需要相对高的温度和长的煅烧时间以允许锂扩散到本体中。此外,该处理从开始到最终产物固体沉淀物可能花费数天。另外,通过共沉淀方法生产的固体前体不含锂,并且需要通过将锂化合物加入到前体中并在适当的温度下进一步煅烧该混合物的另外的锂化步骤。将锂结合到前体材料中的过程通过锂扩散到前体颗粒的本体中而发生。这需要高温(700°C至1000°C)和约10小时或更长的长煅烧时间。

[0043] 根据本文的实施方案,SCC材料可以在没有共沉淀的情况下合成,具有较短的煅烧时间,并且大规模合成。本文的一些实施方案包括制备用于锂离子电池阴极的SCC粉末的方法,所述方法包括提供包含溶解在溶剂中的锂的金属盐原料,混合原料以形成原料材料,以及微波等离子体处理原料材料以生产微米级或更小尺寸的SCC粉末。所生产的固体粉末可以具有NMC组成材料的全部或部分。在一些实施方案中,在微波等离子体处理之后不进行热后处理。在一些实施方案中,SCC可以具有减少的污染物或无污染。此外,比起通过标准共沉淀生产的,SCC可以显著更便宜和更快地生产,降低生产成本,并且微波等离子体处理可以

消除对利用大量水的需要。在一些实施方案中,本文公开的任何方法不需要共沉淀、过滤或洗涤/干燥中的一种或多种。此外,在一些实施方案中,所述方法不需要将锂加入任何粉末中作为需要后续热处理的单独步骤。在一些实施方案中,不需要煅烧,但是其它实施方案可能使用煅烧。

[0044] 本文公开的方法可以生产纳米或微米尺寸的SCC粉末(例如单晶NMC粉末),其可以在几小时而不是几天的时间规格上完成。具体地,该方法可以用于合成含锂过渡金属氧化物单晶,该过渡金属氧化物单晶通过将液体或固体前体引入微波等离子体方法中以最小化的处理步骤制备,其中微波产生的等离子体将前体转化为具有适当单晶结构的结晶材料,如化学和x射线衍射分析所定义,在微波等离子体处理之后需要或不需要热后处理,例如煅烧。此外,在本文所述的微波等离子体仪器和其它等离子体产生炬(例如感应等离子体)之间存在显著差异。例如,微波等离子体在等离子体羽流的内部较热,而感应等离子体在羽流的外部较热。特别是,感应等离子体的外部区域可以达到约10,000K,而内部处理区域仅可以达到约1,000K。这种大的温度差导致处理和进料问题。

[0045] 本文的一些实施方案涉及使用微波等离子体处理来合成高级超高Ni单晶阴极(SCC)生产的系统和方法,克服了处理这样的材料的现有问题。这些SCC材料的微波等离子体处理提供了低成本、可扩展的方法。在一些实施方案中,可以通过原料材料的微波等离子体处理合成高级SCC材料,其中SCC材料可以包含至少80%的镍。在一些实施方案中,所述微波等离子体处理能够实现用非常短的煅烧时间合成SCC材料。

[0046] 在一些实施方案中,微波等离子体处理可以由微波等离子体处理仪器提供,所述微波等离子体处理仪器包含微波发生器、波导、能够进料液体和固体原料两者的材料进料系统、含有等离子体产生区、反应区、反应后热分布区的反应器、控制等离子体反应区参数和热分布的多个气体进料以及材料收集系统。在图1中说明示例微波等离子体处理仪器的系统示意图。如说明的,该仪器可以包含料斗或喷雾器形式的前体/原料进料,以接收固体或液体原料输入到等离子体处理仪器中。在一些实施方案中,原料可以与一种或多种载体液体一起输入。可以将包含用于期望产物的所有必需元素的原料进料到等离子体中。例如,原料可以包含NMC组成材料的全部或部分。

[0047] 在一些实施方案中,原料可以包含盐的水性溶液,在配方化学和掺杂剂中提供极大的灵活性。在一些实施方案中,盐可以包含金属盐,所述金属盐包含锂、镍、锰、钴或其组合。金属盐可以包括但不限于乙酸盐、溴化物、碳酸盐、氯酸盐、氯化物、氟化物、甲酸盐、氢氧化物、碘化物、硝酸盐、亚硝酸盐、草酸盐、氧化物、高氯酸盐、硫酸盐、羧酸盐、磷酸盐、硝酸盐和碱式硝酸盐。金属盐可以溶解在合适的溶剂中并混合/搅拌,所述溶剂例如水(例如去离子水)、各种醇、乙醇、甲醇、二甲苯、有机溶剂或溶剂的共混物,或者将不溶性或部分可溶的粉末分散在合适的介质中以形成液体前体。在一些实施方案中,可以用不含金属的强酸和碱(例如硝酸或氢氧化铵)将液体前体的pH控制在1-14的范围内。由具有特定总组成的固溶体或混合物组成的固体粉末原料也可以单独制备并用作固体原料。温度、pH和溶剂的组成可以决定可以溶解在溶剂中的金属盐的量,并因此决定该方法的生产量。

[0048] 可以计算待溶解/分散的每种盐/固体的量,以得到待制备的SCC(例如NMC)材料的期望的最终化学计量。作为示例,如果制备NMC 622,在最终的NMC 622产物中,锂盐的量将被计算以产生1摩尔锂,镍盐的量将被计算以产生0.6摩尔镍,锰盐的量将被计算以产生0.2

摩尔锰,并且钴盐的量将被计算以产生0.2摩尔钴。然而,在一些情况下,任何待溶解/分散的盐/固体的量可以增加超过计算的理论量。在一些情况下,锂、锰或其它过渡金属或组成元素可以在微波等离子体处理期间蒸发,并且在最终产物中产生比理论计算少的金属。增加前体溶液/分散体中的盐/固体的量可以补偿蒸发的金属以达到最终期望的化学计量。如果需要,可以充分搅拌和过滤盐溶液/固体分散体,以生产无任何沉积的清洁溶液。可以加入添加剂化学物质(例如乙醇、柠檬酸、乙酸、甲酸和其它化学添加剂)以控制形态和化学反应。

[0049] 在一些实施方案中,仪器可以包含微波等离子体形成或产生区域,其中气体暴露于由微波发生器产生的微波,使得气体电离并形成微波等离子体。使用适合于产物化学性质的气体(例如,氧气、氮气、氩气等)形成稳定且均匀的微波等离子体。在一些实施方案中,在微波等离子体产生区内或下游,原料和任选的载体液体可以暴露于等离子体,其中载体液体可以蒸发,并且原料在暴露于等离子体时可以经历物理和/或化学反应。任何载体液体都可以快速蒸发,并且在等离子体的温度和反应性的帮助下,紧密混合的前体可以反应以形成期望的化合物。当材料进一步向下通过等离子体处理仪器时,发展微结构,并由该区域的长度和温度分布控制。可以改变等离子体处理仪器内的参数,例如温度、压力和原料停留时间等,以在暴露于等离子体时得到期望的材料。例如,控制原料液滴尺寸、反应气氛、等离子体功率、原料停留时间和前体化学性质能够实现控制期望的产物的粒度、形态和微结构。在一些实施方案中,在暴露于等离子体后,根据期望的产物粒度,将产物收集在旋风分离器或袋滤室中。在一些实施方案中,该方法花费少于2秒,具有小的仪器占地面积,并且导致非常低的转化成本。在一些实施方案中,收集的产物可以在预定的温度下煅烧预定的时间段以形成具有所有期望的元素组成和期望的晶体结构的SCC电活性材料。在一些实施方案中,不需要煅烧来形成电活性材料。在图3中证明等离子体处理技术的灵活性,其含有对电池材料和可能生产的粒度的采样。

[0050] 具体地,本文公开了用于生产含锂颗粒和锂离子电池材料的方法、系统和仪器。用于锂离子电池的阴极材料可以包括例如含锂过渡金属氧化物,例如 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (NMC),其中 $x+y+z$ 等于1(或约1)。

[0051] 最终的SCC粉末颗粒的各种特性(例如孔隙率、粒度、粒度分布、相组成和纯度、微结构等)可以通过微调各种方法参数和输入材料来定制和控制。在一些实施方案中,这些可以包括前体溶液化学性质、液滴尺寸、等离子体气体流速、等离子体过程气体选择、等离子体内的液滴的停留时间、淬火速率、等离子体的功率密度等。在一些实施方案中,可以定制这些方法参数以生产具有定制的表面积、比孔隙率水平、低阻力Li离子扩散途径、约+2%的窄尺寸分布并含有微米或纳米晶粒微结构的微米和/或亚微米级颗粒。

[0052] 可以将液体或固体的原料材料引入等离子体中进行处理。美国专利公开号2018/0297122、美国专利号8,748,785B2和美国专利号9,932,673B2公开了可以在所公开的方法中使用的某些处理技术,特别是用于微波等离子体处理。因此,美国专利公开号2018/0297122、美国专利号8,748,785B2和美国专利号9,932,673B2通过引用以其整体并入本文,并且所述技术应认为适用于本文所述的原料。等离子体可以包括例如具有基本上均匀的温度分布的微波产生的等离子体。

[0053] 图2说明根据本文的一些实施方案的可以用于生产SCC材料的另一示例性微波等

离子体炬仪器100。如上所讨论的,在一些实施方案中,原料可以经由一个或多个原料入口102引入微波产生的等离子体104中。在一些实施方案中,可以将夹带气体流和/或鞘流注入微波等离子体炬100中,以在经由微波辐射源106点燃等离子体104之前在等离子体炬内产生流动条件。在一些实施方案中,微波等离子体炬可以包括侧进料料斗或喷雾器,而不是图1的实施方案中所示的顶部进料料斗或喷雾器,因此允许下游进料。因此,在侧进料实施中,原料可以在微波等离子体炬施用器之后注入,以在微波等离子体炬的“羽流”或“排气装置”中处理。因此,微波等离子体炬的等离子体可以在等离子体炬的出口端接合,以允许原料的下游进料,这与顶部进料(或上游进料)构造相反。其它进料构造可以包括围绕等离子体羽流的一个或若干个单独的进料喷嘴。原料粉末或喷雾可以从任何方向进入等离子体,并且可以在360°内围绕等离子体进料。原料粉末可以在沿着等离子体羽流的长度的特定位置处进入等离子体,例如热区,在热区中已经测量了特定温度并且估计了颗粒充分反应的停留时间。反应的颗粒离开等离子体进入密封室,在那里它们被淬火然后收集。在一些实施方案中,微波等离子体炬的等离子体在等离子体炬核心管108的出口端或更下游处接合。在一些实施方案中,可调节的下游进料允许在适合于通过温度水平和停留时间的精确目标优化原料熔融的温度下使原料与下游等离子体羽流接合。调节入口位置和等离子体特性可以允许进一步定制材料特性。此外,在一些实施方案中,通过调节功率、气体流速、压力和设备构造(例如,引入延伸管),可以调节等离子体羽流的长度。此外,通过调节入口102的放置,原料可以在沿等离子体104的长度的特定位置进入等离子体,其中已经测量了特定温度,并且估计了提供所得材料的期望特性的停留时间。

[0054] 在一些实施方案中,夹带气体流和鞘流(向下箭头)可以通过入口注入,以在经由微波辐射源106点燃等离子体之前在等离子体炬内产生流动条件。在一些实施方案中,夹带流和鞘流既是轴对称的又是层流的,而在其它实施方案中,气体流是涡旋的。在一些实施方案中,可以将原料引入微波等离子体炬100中,在那里原料可以被气体流夹带,该气体流将材料引向等离子体104。

[0055] 尽管可以使用上述气体,应当理解,根据期望的材料和处理条件,可以使用多种气体。在一些实施方案中,在微波等离子体104内,原料可以经历物理和/或化学转变。入口102可以用于引入方法气体以夹带并加速原料朝向等离子体104。在一些实施方案中,可以产生第二气体流以提供用于核心气体管108和反应室110的内壁的鞘,以保护那些结构免于由于来自等离子体104的热辐射而熔化。

[0056] 进料可以轴向或以其它方式引入微波等离子体炬中,在那里它们被气体流夹带,该气体流将材料引向等离子体。在微波产生的等离子体中,进料材料反应以合成产物,并且在原料和反应性等离子体气体之间可以发生化学反应。入口可以用于引入方法气体以夹带并加速颗粒轴朝向等离子体104。

[0057] 原料材料颗粒可以通过使用穿过等离子体炬内的环形间隙产生的核心层流气体流的夹带而加速。通过第二环形间隙可以产生第二层流,以提供用于等离子体炬内壁的层流鞘,以保护内壁免于由来自等离子体104的热辐射而熔化。在一些实施方案中,层流将颗粒沿着尽可能靠近炬中心轴的路径引向等离子体104,将它们暴露于等离子体内的均匀温度。在一些实施方案中,存在合适的流动条件以防止颗粒到达等离子体炬的内壁,在该内壁处可能发生等离子体附着。在一些实施方案中,颗粒由气体流引导朝向微波等离子体104,

各自经历均匀热处理。

[0058] 在一些实施方案中,下游注入方法的实施可以使用下游涡旋或淬火。下游涡旋是指可以从等离子体炬的下游引入以保持粉末远离核心管108、反应器室110和/或延伸管114的壁的另外的涡旋部件。

[0059] 微波等离子体104的各种参数可以手动或自动调节以实现期望的材料。这些参数可以包括,例如,功率、等离子体气体流速、等离子体气体的类型、延伸管的存在、延伸管材料、反应器室或延伸管的绝缘水平、延伸管的涂层水平、延伸管的几何形状(例如,锥形/阶梯形)、进料材料尺寸、进料材料插入速率、进料材料入口位置、进料材料入口取向、进料材料入口的数目、等离子体温度、停留时间和冷却速率。所得材料可以离开等离子体进入密封室112,在那里材料被淬火然后被收集。

[0060] 图3说明根据本文的一些实施方案的用于锂离子/固态化学物质的等离子体处理系统的化学物质和尺寸灵活性的示例。对于NMC阴极材料的合成,相对于通常使用的标准共沉淀和煅烧方法,微波等离子体处理能够实现显著的转化成本降低。等离子体处理的效率提高可能是减少的方法步骤、通过例如消除10+小时煅烧步骤(因为锂不能包括在共沉淀前体中而需要)而减少的能量消耗和消除废物产生的结果。在一些实施方案中,可以对SCC材料使用短的热处理步骤,该步骤可以在约1小时至约5小时之间。然而,该热处理步骤明显短于使用标准方法生产SCC NMC所需的另外的步骤。

[0061] 在一些实施方案中,SCC合成可以包含雾化含有Ni、Mn、Co和Li的水性盐溶液,并将雾化的盐溶液递送至微波等离子体处理仪器。在一些实施方案中,雾化的盐溶液可以在暴露于微波等离子体之前或之后形成液滴。最初,在引入等离子体之前,通过雾化技术(气体喷雾、超声雾化、压电液滴机制等)形成液滴。液滴也可以在等离子体分裂单个进料的液滴和/或液体流之前或之内经由二次雾化(爆炸或诱导的湍流)产生。不受理论的约束,在一些实施方案中,液滴快速形成无序但均匀的锂过渡金属氧化物与锂盐的混合物。

[0062] 在一些实施方案中,用于本文所述的SCC合成方法的原料可以包含溶解在溶剂(例如水)中的Li、Ni、Mn和钴的盐,例如硝酸盐。在其它实施方案中,原料可以包含溶解在溶剂(例如水)中的Li、Ni、Mn和钴的硝酸盐或乙酸盐。在其它实施方案中,原料可以包含Li源、氧化镍、氧化锰和氧化钴。在一些实施方案中,在将原料提供到微波等离子体处理仪器之前,可以将原料喷雾干燥以使原料凝固。在一些实施方案中,原料可以任选地在微波等离子体处理之前干燥或凝固。在一些实施方案中,通过例如顶部进料或侧进料的料斗或喷雾器将液体或固体原料提供到微波等离子体处理仪器。在一些实施方案中,去除载体溶剂和/或水合物以留下反应物(如果需要),随后热解。在一些实施方案中,原料可以不完全蒸发,而是可以干燥/固结,可能脱水,然后直接反应,和/或反应以形成最终颗粒。在一些实施方案中,在将原料材料掺入微波等离子体之前可以进行所示的喷雾干燥的另外的步骤。因此,可以将固体原料而不是液体引入微波等离子体中。可以将盐溶液或分散体喷雾干燥以生产具有目标成品粉末的正确尺寸范围内的颗粒的固体原料。在一些实施方案中,固体原料粉末在微波等离子体处理期间结晶。

[0063] 在一些实施方案中,收集的等离子体处理产物可以包含SCC材料的固体前体。这些固体前体可以具有与SCC粉末材料相同的组成。然而,SCC材料的固体前体可以是非结晶、部分结晶或部分形成的材料。在一些实施方案中,SCC材料的前体可以包含不均匀材料,其具

有以非常小的块彼此紧密接触的锂化的金属氧化物和未反应的硝酸锂。一旦等离子体处理,粉末材料可以是纳米颗粒或微米尺寸的颗粒。在一些实施方案中,纳米颗粒的直径可以小于约900nm、约800nm、约700nm、约600nm、约500nm、约400nm、约300nm、约200nm或约100nm。在一些实施方案中,纳米颗粒的直径可以大于约100nm、约200nm、约300nm或约400nm。在一些实施方案中,微米尺寸的颗粒可以在约0.5 $\mu\text{m}$ 至约50 $\mu\text{m}$ 之间。在一些实施方案中,微米尺寸的颗粒可以在约0.5 $\mu\text{m}$ 至约30 $\mu\text{m}$ 之间。在一些实施方案中,当将SCC材料的前体加热或煅烧时,材料快速结晶。

[0064] 在一些实施方案中,来自溶液前体的等离子体处理的所得材料(例如,NMC)可以是单晶材料或SCC材料的固体前体,这取决于方法条件。在一些实施方案中,SCC材料的所得固体前体具有无序但层状NMC结构。在一些实施方案中,SCC材料的所得固体前体具有无序但非层状结构。此外,通过适当选择起始材料和方法条件,可以在SCC材料的固体前体中产生工程化的互连的内部孔隙率。通常,工程化的互连的内部孔隙率可以定义为表现出通过颗粒表面的开放路径的材料内的空的空间。在一些实施方案中,原料的锂的至少一部分可能未反应并作为硝酸锂保留在SCC材料的固体前体中,其可以填充SCC的固体前体的孔。例如,在一些实施方案中,原料中约50%的锂可能未反应而在SCC的固体前体中留下硝酸锂。

[0065] 如果在热区中给予足够的时间,所生产的等离子体处理的颗粒可以是单晶材料。然而,如果早期淬火,则材料可以是无定形的,并且可能需要进一步的后处理以生产期望的单晶相。具体地,当等离子体长度和温度足以向颗粒提供原子所需的时间和温度足够时间以迁移到其优选的结晶位置时,则产生结晶材料。等离子体的长度可以用参数来调节,所述参数例如功率、炬直径、反应器长度、气体流速、气体流动特性和炬类型。

[0066] 在一些实施方案中,SCC的固体前体可以经历后等离子体处理。在一些实施方案中,材料可以在特定温度和时间下经历煅烧过程以生产SCC材料。煅烧过程可以在约650 $^{\circ}\text{C}$ 至1000 $^{\circ}\text{C}$ 之间的温度下,在约1%至约100%氧气的氮气气氛中经历约0.25小时至约10小时。在一些实施方案中,后煅烧过程可以使SCC的固体前体结晶以形成SCC。在一些实施方案中,为了使SCC颗粒解聚,可以在煅烧后进行解聚步骤以形成单晶粉末。可以用例如空气研磨分级、球磨、振动筛分或喷射研磨分级进行定尺寸和分级。在一些实施方案中,如果方法条件是最佳的,则可以由煅烧方法形成解聚的SCC材料而不发生聚结。

[0067] 在一些实施方案中,该方法包括以适当的进料速率和等离子体功率和气体类型将原料引入等离子体中以引发原料中的结晶和随后任何溶剂的完全蒸发。在一些实施方案中,SCC材料可以包含NMC 811。在一些实施方案中,最终SCC材料产物包含与熔砖相对的颗粒粉末,并且标准解聚步骤足以生产游离单晶。不受任何具体理论的限制,据信等离子体处理中使用的紧密混合的前体的性质能够实现在产物粉末床内短煅烧和低熔融度两者。在一些实施方案中,这些相同的方法性质促进合成NCA和NMC两者的高和超高镍制剂,其中钴显著减少并且结合掺杂剂(例如Mg和Al),没有形成单独的相。

[0068] 在一些实施方案中,上述等离子体处理可以合成高或超高镍SCC材料,经由相对于多晶材料的单晶形态,经由容量改进和循环寿命和安全性,在两种能量方面提供逐步改进。图4说明根据本文的实施方案合成的示例NMC粉末形态的显微图像。

[0069] 图5说明根据本文所述的一些实施方案的用于生产SCC材料的过程的示例流程图。在一些实施方案中,在502处,可以提供原料,该原料包含溶解在溶剂(例如水)中的Li、Ni、

Mn和钴的硝酸盐。在一些实施方案中,在504处,可以将液体原料提供到等离子体处理仪器以用于将原料暴露于微波等离子体。在将原料暴露于等离子体时,原料可以形成SCC的固体前体。在一些实施方案中,在506处,可以将SCC的固体前体煅烧以形成聚结的SCC材料。在一些实施方案中,在508处,聚结的SCC材料可以经历解聚过程以生产SCC粉末。图6说明根据图5的过程合成的另一示例NMC粉末形态的显微图像。

[0070] 图7说明根据本文所述的一些实施方案的用于生产SCC材料的另一过程的示例流程图。在一些实施方案中,在702处,可以提供原料,该原料包含溶解在溶剂(例如水)中的Li、Ni、Mn和钴的乙酸盐。在一些实施方案中,在704处,可以将液体原料喷雾干燥以使原料凝固。在一些实施方案中,在706处,可以将固体原料提供到等离子体处理仪器以用于将原料暴露于微波等离子体。在将原料暴露于等离子体时,原料可以形成SCC的固体前体。在一些实施方案中,在708处,可以将SCC的固体前体煅烧以形成聚结的SCC材料。在一些实施方案中,在710处,聚结的SCC材料可以经历解聚过程以生产SCC粉末。图8说明根据图7的实施方案合成的另一示例NMC粉末形态的显微图像。

[0071] 图9说明根据本文所述的一些实施方案的用于生产SCC材料的另一过程的示例流程图。在一些实施方案中,在902处,可以提供原料,该原料包含Li源、氧化Ni、氧化Mn和氧化钴。在一些实施方案中,在904处,可以将液体原料喷雾干燥以使原料凝固。在一些实施方案中,在906处,可以将固体原料提供到等离子体处理仪器以用于将原料暴露于微波等离子体。在将原料暴露于等离子体时,原料可以形成SCC的固体前体。在一些实施方案中,在908处,可以将SCC的固体前体煅烧以形成聚结的SCC材料。任选地,可以在煅烧之前或期间加入锂。在一些实施方案中,在910处,聚结的SCC材料可以经历解聚过程以生产SCC粉末。图10说明根据图9的实施方案合成的另一示例NMC粉末形态的显微图像。

#### [0072] 另外的实施方案

[0073] 在前述说明书中,已经参考本发明的具体实施方案描述了本发明。然而,明显的是在不脱离本发明的更宽的精神和范围的情况下,可以对其进行各种修改和改变。因此,说明书和附图应认为是说明性的而非限制性的。

[0074] 实际上,尽管在某些实施方案和实施例的上下文中公开了本发明,本领域技术人员将理解,本发明超出具体公开的实施方案延伸至其它替代实施方案和/或本发明的用途及其明显的修改和等同物。另外,虽然已经详细显示和描述了本发明的实施方案的若干变型,基于本公开,在本发明的范围内的其它修改对于本领域技术人员将是显而易见的。还预期可以进行实施方案的特定特征和方面的各种组合或子组合,并且仍然落入本发明的范围内。应当理解,所公开的实施方案的各种特征和方面可以彼此组合或替换,以形成所公开的发明的实施方案的变化模式。本文公开的任何方法不需要以所述顺序执行。因此,旨在本文公开的本发明的范围不应被上述特定实施方案限制。

[0075] 将理解,本公开的系统和方法各自具有若干创新方面,其中没有一个单独负责本文公开的期望的属性或是本文公开的期望的属性所需的。上述各种特征和过程可以彼此独立地使用,或者可以以各种方式组合。所有可能的组合和子组合都旨在落入本公开的范围内。

[0076] 在本说明书中在单独实施方案的上下文中描述的某些特征也可以在单个实施方案中组合实施。相反,在单个实施方案的上下文中描述的各种特征也可以分开地在多个实

施方案中实施或以任何合适的子组合实施。此外,尽管特征可以在上面被描述为在某些组合中起作用并且甚至最初被这样要求保护,来自所要求保护的组合的一个或多个特征在一些情况下可以从该组合中被除去,并且所要求保护的组合可以涉及子组合或子组合的变型。对于每个和所有实施方案,单个特征或特征组不是必需的或不可以缺少的。

[0077] 还将理解,除非另外特别说明,或者在所使用的上下文中另外理解,本文使用的条件语言(例如“能够”、“可能(could)”、“可能(might)”、“可以”、“例如”等)通常旨在表达某些实施方案包括某些特征、要素和/或步骤,而其它实施方案不包括某些特征、要素和/或步骤。因此,这样的条件语言一般不旨在暗示特征、要素和/或步骤以任何方式对于一个或多个实施方案是必需的,或者一个或多个实施方案必然包括用于在有或没有作者输入或提示的情况下决定这些特征、要素和/或步骤是否包括在任何特定实施方案中或者是否要在任何特定实施方案中执行的逻辑。术语“包含”、“包括”、“具有”等是同义词,并且以开放式的方式包含性地使用,并且不排除另外的要素、特征、动作、操作等。另外,术语“或”以其包含的意义(而不是其排他的意义)使用,使得当例如用于连接一系列要素时,术语“或”是指该列表中的一个、一些或所有要素。另外,除非另有说明,否则本申请和所附权利要求中使用的冠词“一”、“一个”和“该”应解释为是指“一个或多个”或“至少一个”。类似地,虽然在附图中可以以特定顺序描绘操作,应当认识到,这样的操作不需要以所示的特定顺序或以相继次序执行,或者执行所有说明的操作,以实现期望的结果。此外,附图可以以流程图的形式示意性地描绘一个或多个示例过程。然而,可以将未描绘的其它操作结合在示意性说明的示例方法和过程中。例如,可以在任何说明的操作之前、之后、同时或之间执行一个或多个另外的操作。另外,在其它实施方案中,操作可以被重新安排或重新排序。在某些情况下,多任务和并行处理可能是有利的。此外,上述实施方案中的各种系统部件的分离不应被理解为在所有实施方案中都需要这样的分离,并且应当理解,所描述的部件和系统通常可以一起集成在单个软件产物中或包装到多个软件产物中。另外,其它实施方案也在所附权利要求的范围内。在一些情况下,权利要求中叙述的动作可以以不同的顺序执行并且仍然实现期望的结果。

[0078] 此外,虽然本文所述的方法和仪器可以易于作出各种修改和替代形式,其具体实例已在附图中显示并且在本文中详细描述。然而,应理解,本发明不限于所公开的特定形式或方法,而是相反,本发明将涵盖落入所描述的各种实施和所附权利要求书的精神和范围内的所有修改、等效物和替代方案。此外,本文公开的任何特定特征、方面、方法、性质、特性、质量、属性、要素等与实施或实施方案的结合可以用于本文阐述的所有其它实施或实施方案。本文公开的任何方法不需要以所述顺序执行。本文公开的方法可以包括由从业者采取的某些动作;然而,这些方法还可以包括这些动作的任何第三方指令,明确地或者暗示地。本文公开的范围还涵盖任何和所有重叠、子范围及其组合。例如“高达”、“至少”、“大于”、“小于”、“在……之间”等的语言包括所引用的数字。前面有例如“约”或“大约”的术语的数字包括所引用的数字,并且应当基于情况来解释(例如,在该情况下尽可能合理地准确,例如 $\pm 5\%$ 、 $\pm 10\%$ 、 $\pm 15\%$ 等)。例如,“约3.5mm”包括“3.5mm”。前面有例如“基本上”的术语的短语包括所叙述的短语,并且应当基于情况来解释(例如,在该情况下尽可能合理地)。例如,“基本上恒定”包括“恒定”。除非另有说明,否则所有测量都在包括温度和压力的标准条件下进行。

[0079] 如本文所使用的,涉及项目列表中的“至少一个”的短语是指那些项目的任何组合,包括单个成员。作为实例,“A、B或C中的至少一个”旨在涵盖:A、B、C、A和B、A和C、B和C、以及A、B和C。除非另有明确说明,否则结合语言例如短语“X、Y和Z中的至少一个”如通常使用的上下文另外理解为表达项目、术语等可以是X、Y或Z中的至少一个。因此,这样的结合语言通常不旨在暗示某些实施方案需要X中的至少一个、Y中的至少一个、以及Z中的至少一个各自存在。本文提供的标题(如果有的话)仅是为了方便,而不一定影响本文公开的仪器和方法的范围或含义。

[0080] 因此,权利要求书不旨在局限于本文所示的实施方案,而是应被赋予与本公开、本文公开的原理和新颖特征一致的最广范围。

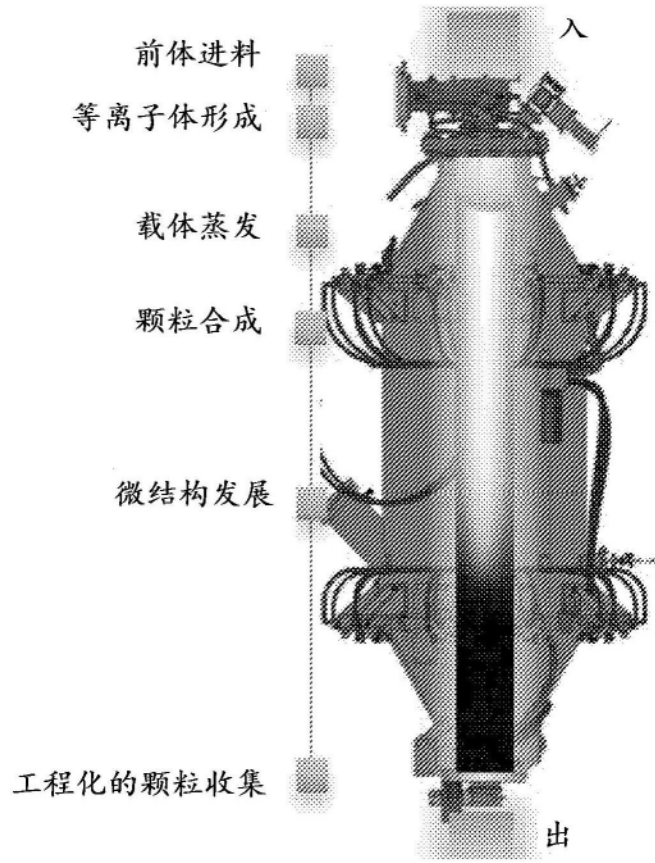


图1

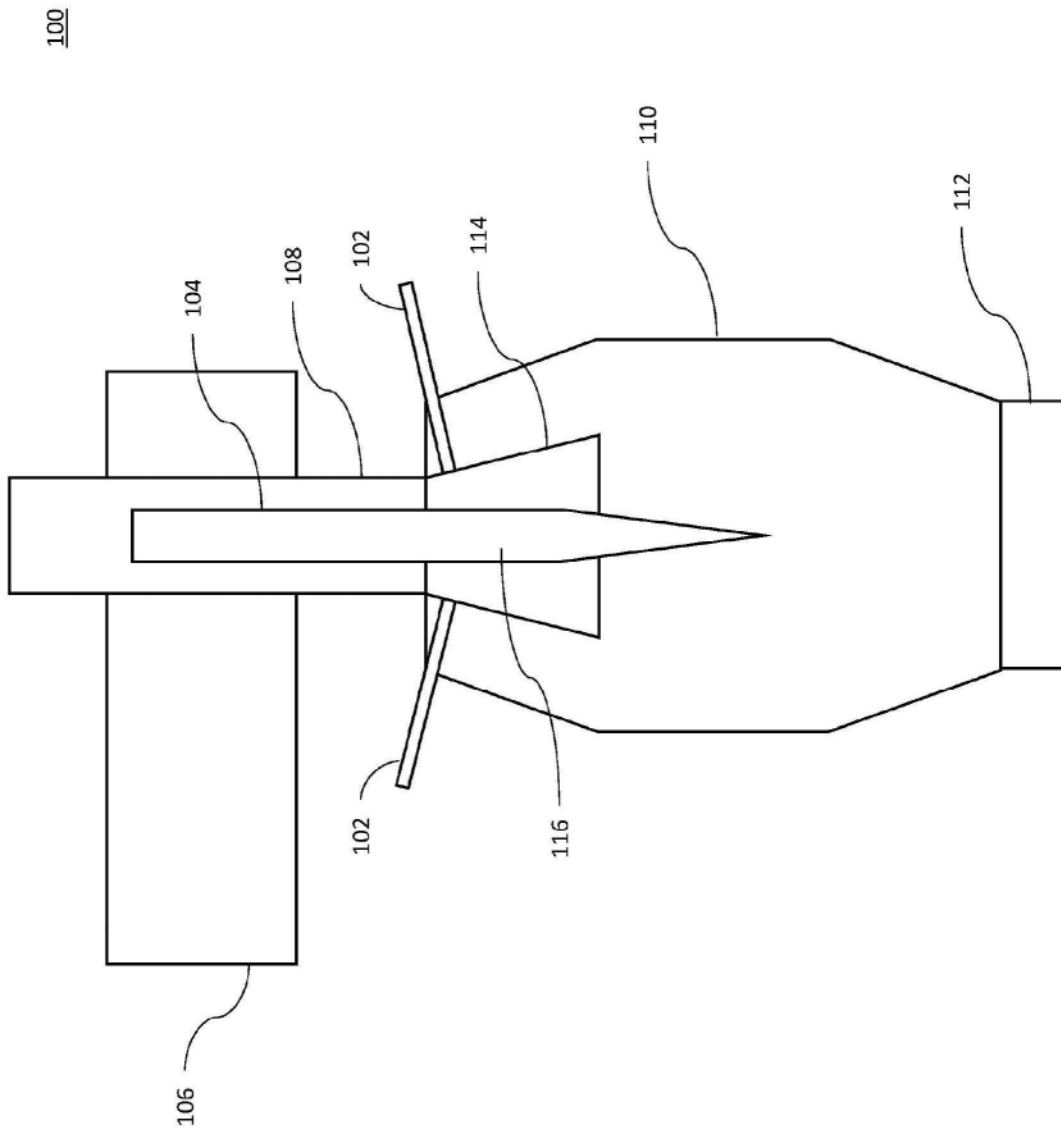


图2

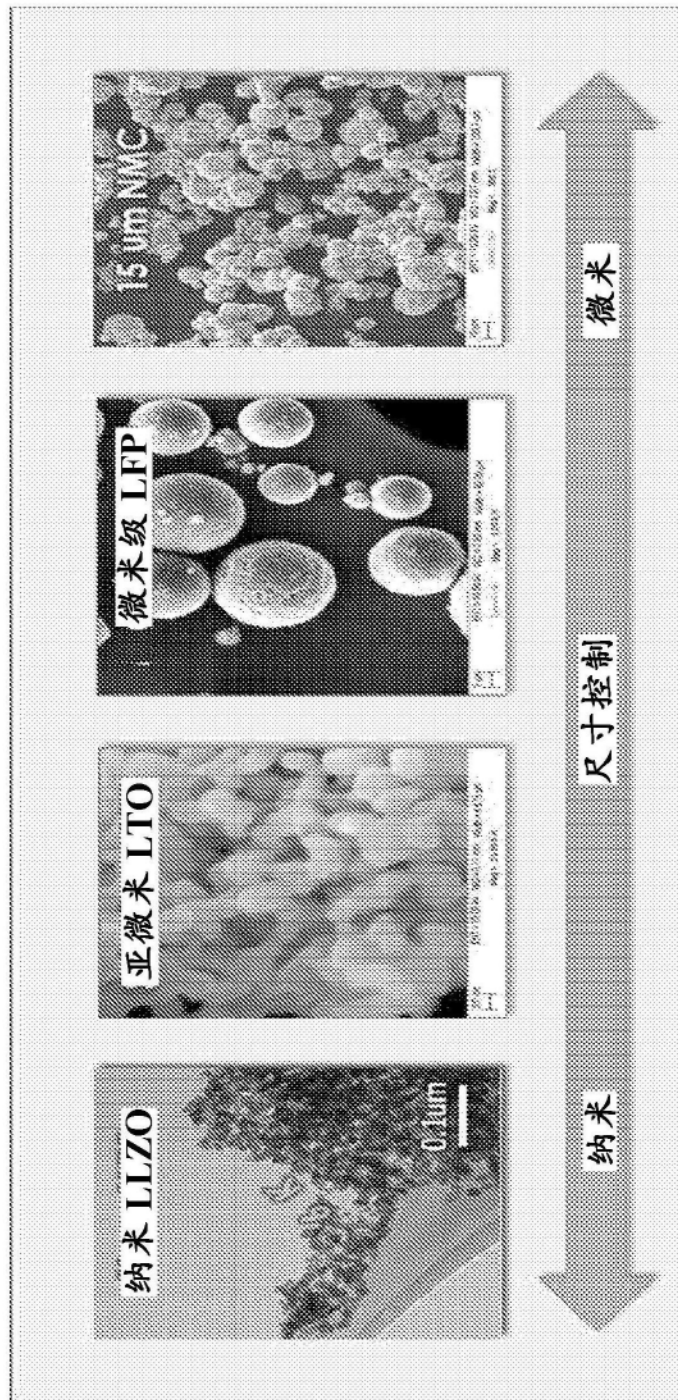


图3

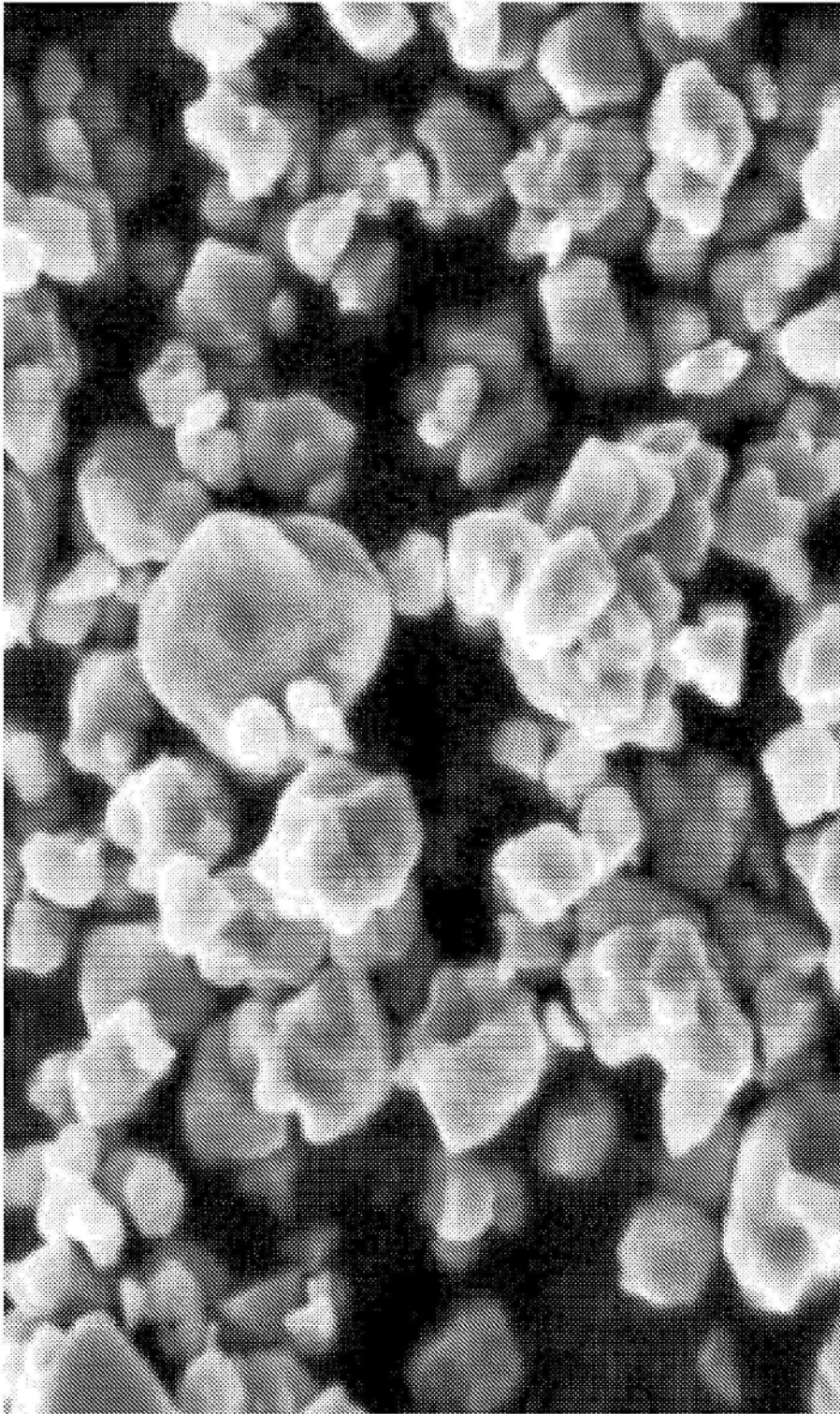


图4

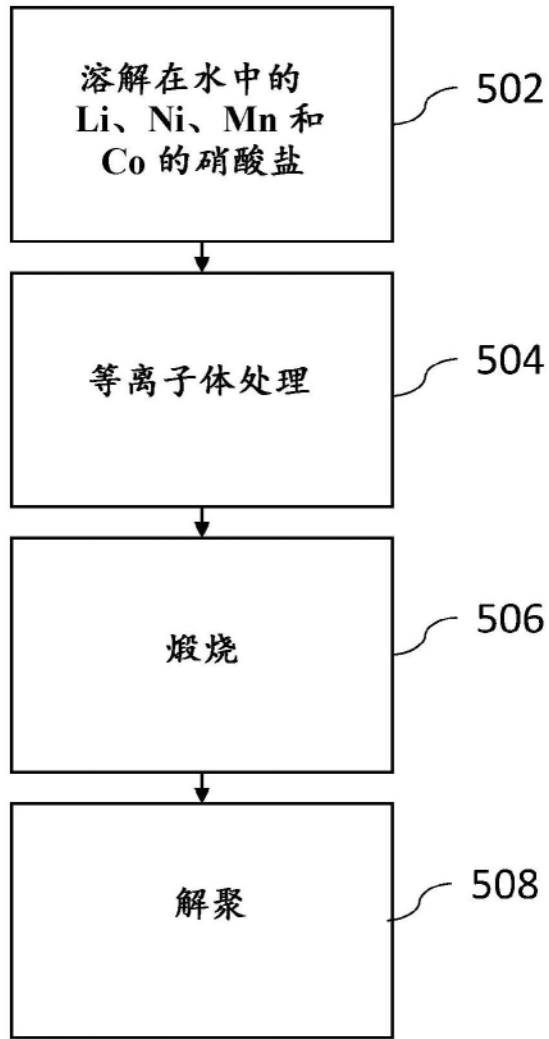


图5

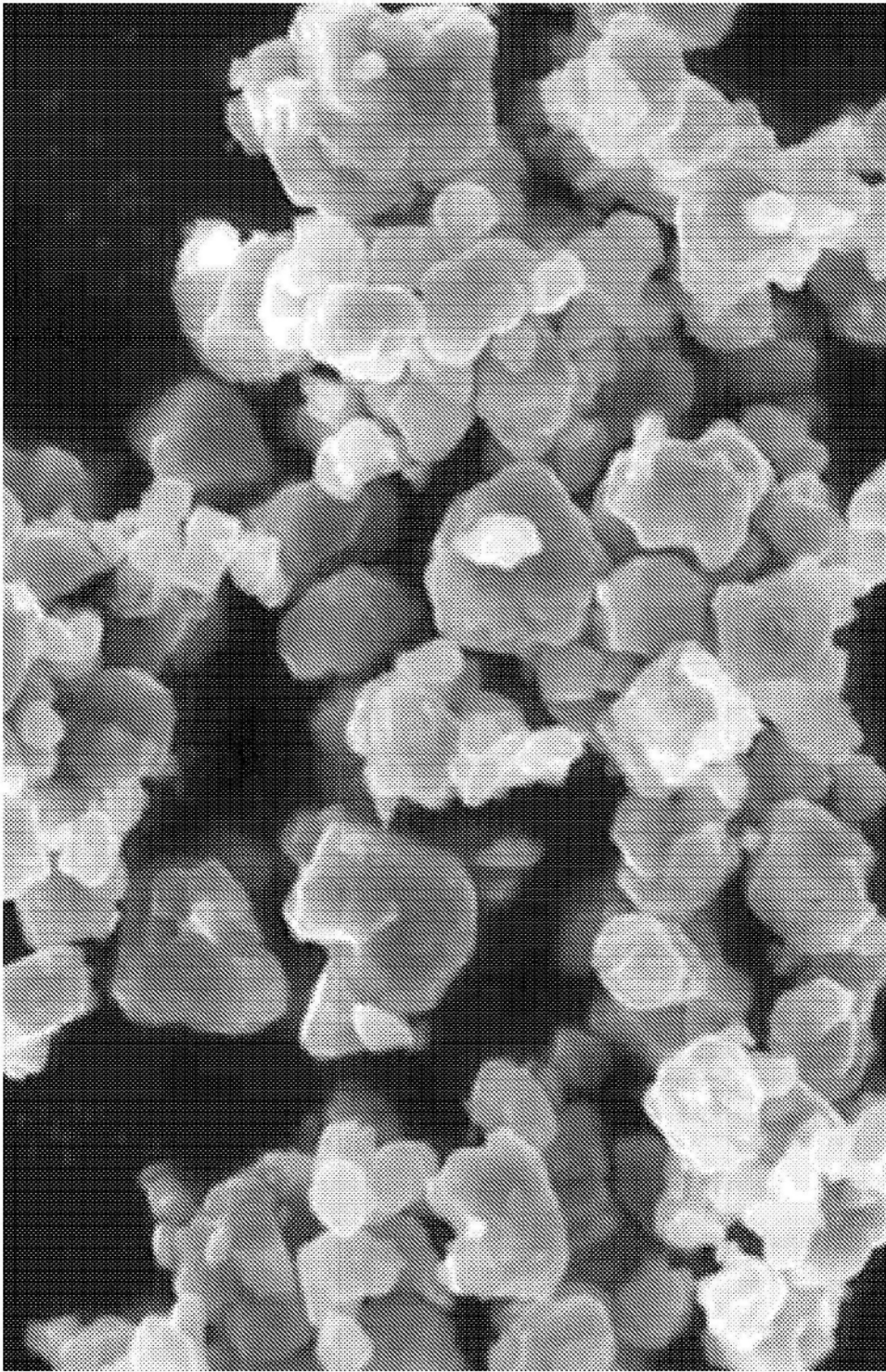


图6

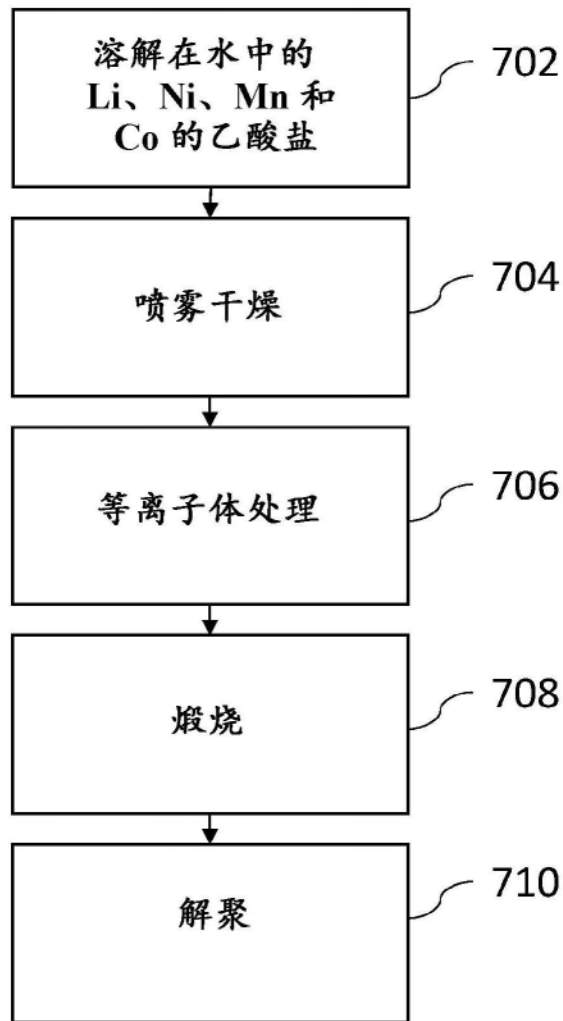


图7

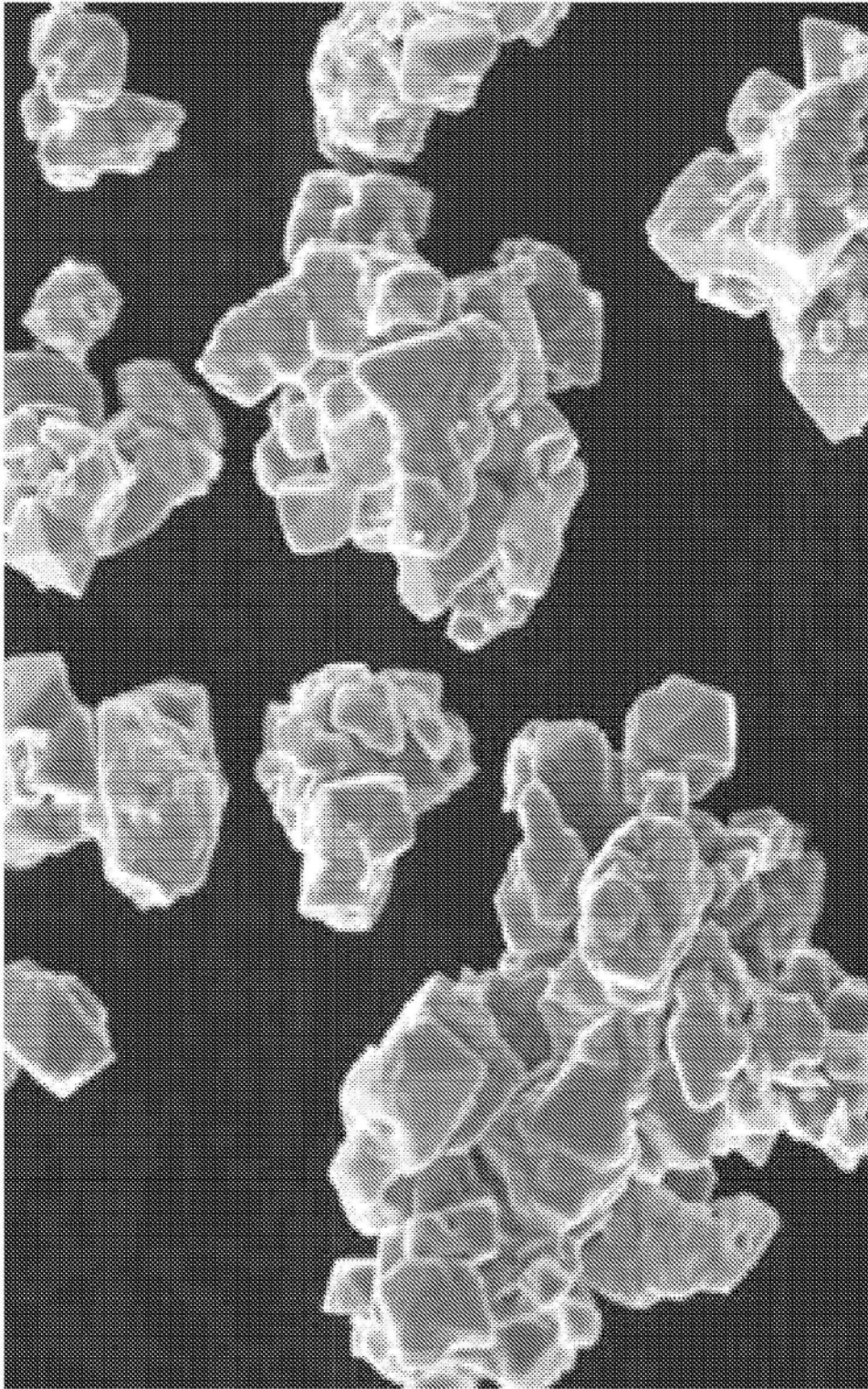


图8

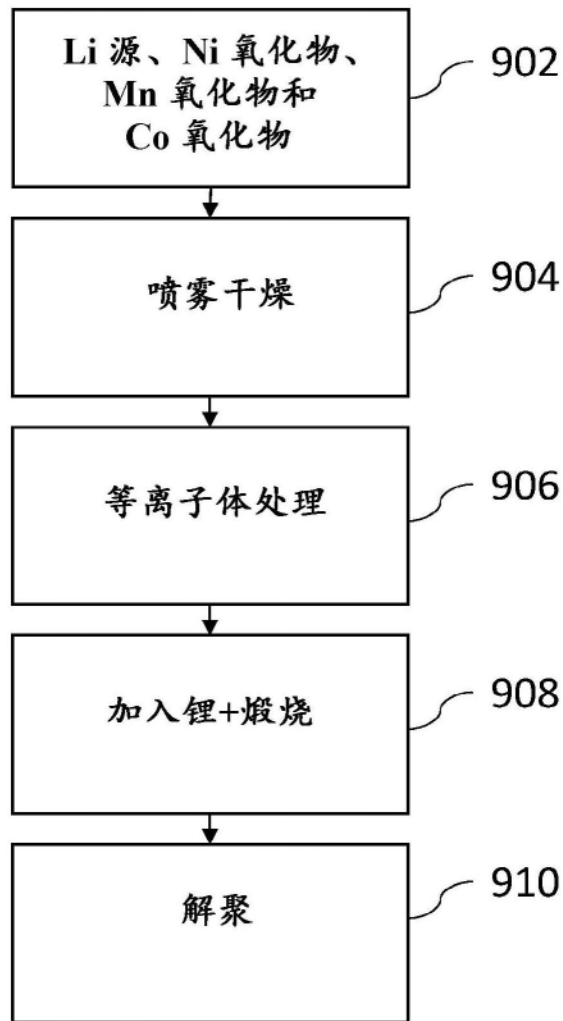


图9

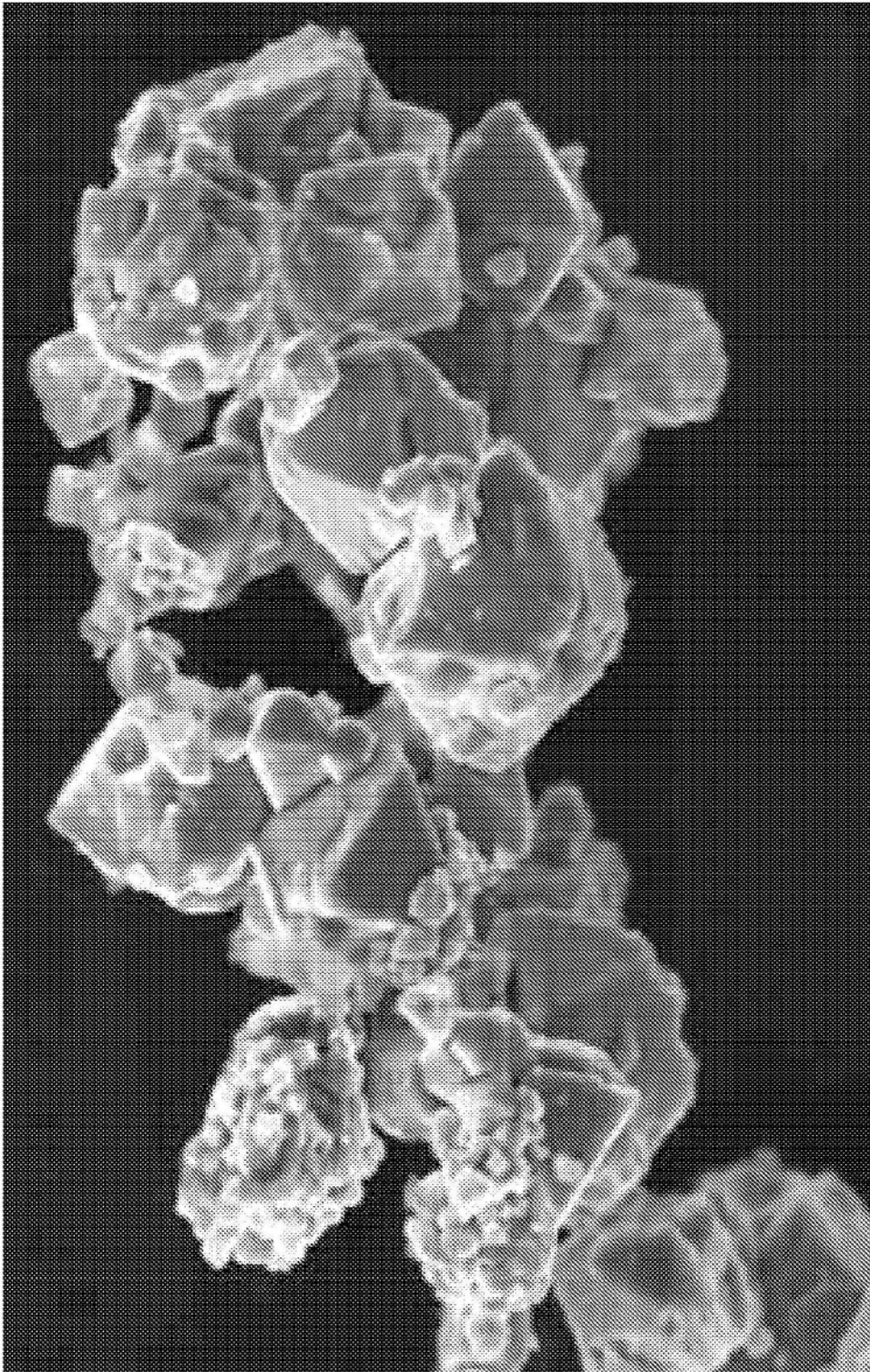


图10