



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0133280
(43) 공개일자 2023년09월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C30B 1/02 (2006.01) B01J 19/08 (2015.01)
B01J 19/12 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)
C30B 29/22 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C30B 1/02 (2013.01)
B01J 19/088 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7021409
- (22) 출원일자(국제) 2022년01월18일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년06월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2022/012821
- (87) 국제공개번호 WO 2022/159401
국제공개일자 2022년07월28일
- (30) 우선권주장
63/139,198 2021년01월19일 미국(US)

- (71) 출원인
6케이 인크.
미국 메사추세츠주 01845 노스 엔도버 커머스 웨이 25 유닛 1
- (72) 발명자
홀만, 리차드, 케이.
미국 메사추세츠 01845 노스 엔도버 커머스 웨이 25 유닛1
풀런, 아드리언
미국 메사추세츠 01845 노스 엔도버 커머스 웨이 25 유닛1
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 광장리앤고

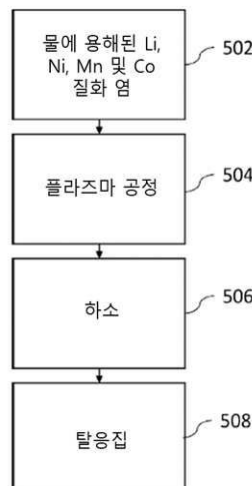
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 마이크로파 플라즈마 공정을 사용한 단결정 양극 재료

(57) 요약

공급원료 및 마이크로파 플라즈마 공정을 사용하여 NMC와 같은 서브마이크론-규모 또는 마이크로-규모 단결정 양극(SCC) 재료를 합성하기 위한 시스템 및 방법이 본 명세서에 개시된다. 이러한 SCC 재료의 마이크로파 플라즈마 공정은 저비용의 확장 가능한 접근 방식을 제공한다. 일부 실시양태에서, 진보된 SCC 재료는 공급원료 재료의 마이크로파 플라즈마 공정을 통해 합성될 수 있고, SCC 재료는 적어도 80%의 니켈을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 마이크로파 플라즈마 공정은 매우 짧은 하소로 SCC 재료의 합성을 가능하게 할 수도 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

B01J 19/126 (2013.01)

C01G 53/50 (2013.01)

C30B 29/22 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/1391 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

워벨, 그레고리, 엠.

미국 메사추세츠 01845 노스 엔도버 커머스 웨이
25 유닛1

콜웰, 존

미국 메사추세츠 01845 노스 엔도버 커머스 웨이
25 유닛1

명세서

청구범위

청구항 1

고체 또는 액체 공급원료를 제공하는 단계;

공급원료를 마이크로파-생성 플라즈마에 도입하여 SCC 재료의 고체 전구체를 제조하는 단계; 및

SCC 재료의 고체 전구체를 하소하여 SCC 재료를 제조하는 단계;

를 포함하는, 단결정 양극(SCC) 재료를 합성하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

SCC 재료가 리튬 니켈 코발트 망가니즈 산화물 (NMC) 분말을 포함하는 것인, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

NMC 분말이 NMC-811을 포함하는 것인, 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

NMC 분말이 적어도 80 중량%의 니켈을 포함하는 것인, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

SCC 재료의 고체 전구체가 무질서한 산화물 미세구조를 갖는 NMC를 포함하는 것인, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

SCC 재료의 고체 전구체가 질산 리튬으로 채워진 공극을 갖는 NMC를 포함하는 것인, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

SCC 재료가 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물 (NCA) 분말을 포함하는 것인, 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

NCA 분말이 적어도 80 중량%의 니켈을 포함하는 것인, 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

SCC 재료가 스피넬 또는 NaFeO_2 를 포함하는 것인, 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

공급원료가 망가니즈, 알루미늄, 마그네슘, 티타늄, 지르코늄, 철 또는 나트륨을 포함하는 것인, 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

공급원료가 물에 용해된 리튬, 니켈 및 질산 코발트(cobalt nitrate), 또는 리튬, 니켈 및 아세트산 코발트(cobalt acetate) 염을 포함하는 것인, 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

SCC 재료가 응집된 SCC 재료를 포함하는 것이고, 응집된 SCC 재료를 탈응집시켜 SCC 분말을 제조하는 단계를 추가로 포함하는 것인, 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

공급원료가 분무 건조, 건조 밀링 또는 블렌딩을 사용하여 건조된 건조 공급원료를 포함하는 것인, 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

SCC 재료의 고체 전구체를 하소하기 전에 또는 하소하는 동안 리튬 또는 리튬 염을 SCC 재료의 고체 전구체에 첨가하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

질산 리튬이 전-SCC(pre-SCC) 생성물의 공극 내에 위치하는 것인, 방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

SCC 재료의 고체 전구체가 약 650℃ 내지 약 1000℃ 사이의 온도에서 약 0.25시간 내지 약 10시간 동안 하소되는 것인, 방법.

청구항 17

고체 또는 액체 공급원료를 제공하는 단계;

공급원료를 마이크로파-생성 플라즈마에 도입하여 SCC 재료의 고체 전구체를 제조하는 단계; 및

SCC 재료의 고체 전구체를 하소하여 SCC 재료를 제조하는 단계;

를 포함하는 방법에 의해 형성된, 단결정 양극(SCC) 재료.

청구항 18

제17항에 있어서,

SCC 재료가 NMC를 포함하는 것인, 단결정 양극(SCC) 재료.

청구항 19

제17항에 있어서,

NMC가 적어도 80 중량%의 니켈을 포함하는 것인, 단결정 양극(SCC) 재료.

청구항 20

제17항에 있어서,

SCC 재료가 스피넬 또는 NaFeO_2 를 포함하는 것인, 단결정 양극(SCC) 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 임의의 우선권 출원에 대한 참조에 의한 통합

[0002] 본 출원은 35 U.S.C. § 119(e)에 따라 2021년 1월 19일에 출원된 미국 가출원 63/139,198의 우선권을 주장하며, 이의 전체 개시내용은 본 명세서에 참조로 포함된다.

배경 기술

[0003] 기술 분야

[0004] 본 개시내용의 일부 실시양태는 마이크로파 플라즈마 공정을 사용하여 공급원료로부터 단결정 양극 재료를 생산하거나 합성하기 위한 시스템 및 방법에 관한 것이다.

[0005] 설명

[0006] 산화물 기반 리튬 이온 양극의 니켈 함량은 휴대용 전원 및 자동차 응용 분야 모두에서 더 높은 에너지 밀도를 가능하게 하기 위해 꾸준히 증가하는 추세이다. 그러나, 안정성 및 반응성 문제로 인해 시장에서 NMC 811의 채택이 느려졌다. NMC 811은 80% 니켈, 10% 망가니즈 및 10% 코발트로 구성된 양극 조성물이다.

[0007] 리튬 니켈 코발트 망가니즈 산화물(NCM 또는 NMC) 및 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물(NCA)와 같은 고-니켈, 전이-금속, 산화물 양극 재료는 이의 니켈 함량으로부터 파생되는 여러 유형의 실패를 겪는다. 각각의 실패 유형은 적어도 부분적으로 LNO 격자 내의 비교적 약한 산소 결합 및 리튬층 내의 Ni^{2+} 이온의 더 큰 안정성으로 인한 것이다.

[0008] 하나의 실패 유형은 충전된 상태에서 구조의 벌크 불안정화로 이루어지는데, 이때 산소가 산화되고 손실되어 Ni^{2+} 가 남고, 이 Ni^{2+} 는 전이층에서 리튬층으로 이동한다. 이 실패는 전기화학 셀에서의 리튬 손실로 인한 직접적인 결과이며, 이는 결국 전압 창이 위로 이동하고 양극에서의 충전-전압이 서서히 증가하도록 한다. 이는 리튬 확산에 대한 증가된 저항 및 율속 특성의 감소를 야기하는 순환 실패이다.

[0009] 또 다른 실패 유형은 니켈 산화 상태의 손실을 포함하며, 여기서 결정립계에서의 정렬된 층상 구조는 스피넬(spinel)과 그 후 NiO에 자리를 내어준다. 리튬이 NiO에서 훨씬 덜 확산되기 때문에, 율속 특성이 직접적으로 영향을 받는다. 이러한 실패는 또한 결정질 응집체의 응집력 감소를 야기하고, 이는 순환 중에 결정이 팽창하고 수축함에 따라 결정립계를 따라 입자의 균열을 촉진한다. 따라서, 율속 특성의 손실은 결정립이 내부적으로 분리됨에 따라 용량의 손실을 동반한다.

[0010] 또 다른 실패 유형은 코팅되지 않은 재료 표면에서의 전해질 불안정성을 포함한다. 여기서, Ni^{4+} 산화물은 촉매 표면 역할을 하고, 이는 전해질 용매에 대한 기체 발생 및 다른 분해 경로를 야기한다.

[0011] 표면 코팅으로 채택된 NMC 811 및 전해질 제제는 위에서 설명한 문제를 부분적으로 해결하는 반면에, 단결정 NMC 811은 추가적인 개선을 가능하게 할 것으로 예상된다. 단결정 양극 재료(SCC)는 고-니켈 재료의 실패 유형을 해결하는 메커니즘을 통해 사이클 수명, 반응성 및 안전성 면에서 이점을 입증했다. 즉, SCC 재료는 취약한 입자 내 결정립계를 갖지 않는다. 또한, SCC 결정립 표면은 더 낮은 표면적을 갖고, 이들의 다결정질 대응물에 비해 상대적으로 결합이 없고, 일부 실패 유형을 완화한다. 따라서, 단결정 재료는 하나 이상의 실패 유형이 감소되거나 제거되기 때문에 NMC 811 및 더 높은 니켈 함량을 가능하게 할 수 있다.

[0012] SCC 형태는 일반적으로 추가 공정을 통해 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NMC523)까지의 니켈 함량으로 생산하기 쉽지만, 니켈 조성이 60%를 넘어 증가하면서 점점 더 어려워지고 비용이 많이 든다. 전기화학적 불안정성을 야기하는 동일한 구조적 문제 또한 SCC 합성을 방해한다. 더 약한 리튬 니켈 이산화물(LNO) 산소 결합은 산소와 리튬이 모두

손실되고 무질서한 재료가 생성되므로 리튬 코발트 산화물(LCO)과 같은 큰 결정을 성장시키는 데 필요한 높은 온도를 억제한다. 이 문제를 피하기 위해, 실무자들은 더 낮은 온도에서의 전이-금속 확산 속도를 증가시키기 위해 용제(fluxes)를 사용해 왔다. 이들 용제는 NaCl 또는 LiCl 또는 과량의 수산화 리튬 또는 탄산염과 같은 염일 수 있다. 용제를 사용하더라도, 큰 결정을 만들기 위해서는 금속 산화물 및 용제 사이의 긴밀한 접촉이 필요하다. 상당한 과량의 리튬을 갖는 완전히 용융된 질산염 합성은 저온에서 SCC 합성에 필요한 빠른 확산을 나타냈다. 보다 전통적인 공침된 수산화물도 시연되었지만, 리튬/용제와 함께 적극적으로 연마되어야 한다. 플럭싱으로 인한 전이 금속 확산의 증가는 비용이 많이 들고, 적극적인 밀링에 의해 분해되어야 하는 하소 중에 형성된 단단한 브릭을 형성한다. 또한, 이후 잔류하는 과량의 리튬/용제가 세척 손상을 복구하기 위해 세척 후 열 처리에 의해 제거되어야 한다. 이러한 방법은 811의 니켈 함량까지 양극 재료의 단결정을 가능하게 했지만 상당한 처리 비용이 들었다.

[0013] 따라서, 단결정 리튬-이온 양극 재료를 합성하기 위한 개선된 시스템 및 방법이 필요하다.

발명의 내용

[0014] 요약

[0015] 본 요약의 목적 상, 본 발명의 특정 양태, 이점 및 신규한 특징이 본 명세서에 기재된다. 본 발명의 임의의 특정 실시양태에 따라 이러한 모든 이점이 반드시 달성될 수 있는 것은 아님을 이해해야 한다. 따라서, 예를 들어, 당업자는 본 발명이 본 명세서에 교시되거나 제안될 수 있는 다른 이점을 반드시 달성하지 않고 본 명세서에 교시된 하나의 이점 또는 이점들의 균을 달성하는 방식으로 구현되거나 수행될 수 있다는 것을 인식할 것이다.

[0016] 일부 양태는, 리튬, 니켈 및 코발트를 포함하는 고체 또는 수성 공급원료를 제공하는 단계; 상기 공급원료를 마이크로파-생성 플라즈마에 도입하여 질산 리튬을 포함하는 SCC의 고체 전구체를 제조하는 단계; 전-SCC 생성물을 약 800°C에서 약 1시간 내지 약 5시간 동안 하소하여 응집된 SCC 재료를 제조하는 단계; 및 상기 응집된 SCC 재료를 탈응집시켜 SCC 분말을 제조하는 단계를 포함하는, 단결정 양극(SCC) 분말을 합성하는 방법을 포함한다.

[0017] 일부 실시양태에서, SCC 분말은 리튬 니켈 코발트 망가니즈 산화물 (NMC) 분말을 포함한다. 일부 실시양태에서, NMC 분말은 NMC-811을 포함한다. 일부 실시양태에서, NMC 분말은 적어도 80 중량%의 니켈을 포함한다. 일부 실시양태에서, SCC 분말은 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물 (NCA) 분말을 포함한다. 일부 실시양태에서, NCA 분말은 적어도 80 중량%의 니켈을 포함한다. 일부 실시양태에서, 공급원료는 망가니즈를 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 공급원료는 알루미늄을 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 공급원료는 물에 용해된 리튬, 니켈 및 질산 코발트 또는 리튬, 니켈 및 아세트산 코발트 염을 포함한다. 일부 실시양태에서, 공급원료는 니켈 산화물, 망가니즈 산화물 및 코발트 산화물을 포함한다.

[0018] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 공급원료를 마이크로파-생성 플라즈마에 도입하기 전에 공급원료를 분무 건조하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 고체 생성물을 하소하기 전에 또는 하소하는 동안에 리튬을 고체 생성물에 첨가하는 단계를 추가로 포함한다.

[0019] 일부 실시양태에서, 질산 리튬은 전-SCC 생성물의 공극 내에 위치한다. 일부 실시양태에서, 공급원료는 마이크로파-생성 플라즈마를 생성하는 마이크로파 플라즈마 토치의 플룸(plume)의 마이크로파-생성 플라즈마 하류(downstream)에 도입된다.

[0020] 일부 양태는, 리튬, 니켈, 망가니즈 및 코발트를 포함하는 고체 또는 수성 공급원료를 제공하는 단계; 상기 공급원료를 마이크로파-생성 플라즈마에 도입하여 질산 리튬을 포함하는 고체 전-SCC 생성물을 제조하는 단계; 고체 생성물을 약 800°C에서 약 1시간 내지 약 5시간 동안 하소시켜 응집된 SCC 재료를 제조하는 단계; 및 상기 응집된 SCC 재료를 탈응집시켜 SCC NMC 분말을 생성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 형성된, 단결정 양극(SCC) 리튬 니켈 코발트 망가니즈 산화물(NMC) 분말을 포함한다.

[0021] 일부 실시양태에서, NMC 분말은 NMC-811을 포함한다. 일부 실시양태에서, NMC 분말은 적어도 80 중량%의 니켈을 포함한다. 일부 실시양태에서, 공급원료는 물에 용해된 리튬, 니켈 및 질산 코발트 염 또는 리튬, 니켈 및 아세트산 코발트 염을 포함한다. 일부 실시양태에서, 공급원료는 니켈 산화물, 망가니즈 산화물 및 코발트 산화물을 포함한다.

[0022] 일부 실시양태는, 고체 또는 액체 공급원료를 제공하는 단계; 상기 공급원료를 마이크로파-생성 플라즈마에 도입하여 SCC 재료의 고체 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 SCC 재료의 고체 전구체를 하소하여 SCC 재료를 제조

하는 단계를 포함하는, 단결정 양극(SCC) 재료를 합성하기 위한 방법을 포함한다.

- [0023] 일부 실시양태에서, SCC 재료는 리튬 니켈 코발트 망가니즈 산화물 (NMC) 분말을 포함한다. 일부 실시양태에서, NMC 분말은 NMC-811을 포함한다. 일부 실시양태에서, NMC 분말은 적어도 80 중량%의 니켈을 포함한다.
- [0024] 일부 실시양태에서, SCC 재료의 고체 전구체는 무질서한 산화물 미세구조를 갖는 NMC를 포함한다. 일부 실시양태에서, SCC 재료의 고체 전구체는 질산 리튬으로 채워진 공극을 갖는 NMC를 포함한다.
- [0025] 일부 실시양태에서, SCC 재료는 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물 (NCA) 분말을 포함한다. 일부 실시양태에서, NCA 분말은 적어도 80 중량%의 니켈을 포함한다. 일부 실시양태에서, SCC 재료는 스피넬 또는 NaFeO_2 를 포함한다. 일부 실시양태에서, 공급원료는 망가니즈, 알루미늄, 마그네슘, 티타늄, 지르코늄, 철 또는 나트륨을 포함한다.
- [0026] 일부 실시양태에서, 공급원료는 물에 용해된 리튬, 니켈 및 질산 코발트 또는 리튬, 니켈 및 아세트산 코발트 염을 포함한다. 일부 실시양태에서, 공급원료는 분무 건조, 건조 밀링 또는 블렌딩을 사용하여 건조된 건조 공급원료를 포함한다.
- [0027] 일부 실시양태에서, SCC 재료는 응집된 SCC 재료를 포함하고, 상기 방법은 응집된 SCC 재료를 탈응집시켜 SCC 분말을 제조하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0028] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 SCC 재료의 고체 전구체를 하소하기 전에 또는 하소하는 동안에 리튬 또는 리튬 염을 SCC 재료의 고체 전구체에 첨가하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0029] 일부 실시양태에서, 질산 리튬은 전-SCC 생성물의 공극 내에 위치한다. 일부 실시양태에서, SCC 재료의 고체 전구체는 약 650°C 내지 1000°C 사이의 온도에서 약 0.25시간 내지 약 10시간 동안 하소된다.
- [0030] 일부 양태는 고체 또는 액체 공급원료를 제공하는 단계; 상기 공급원료를 마이크로파-생성 플라즈마에 도입하여 SCC 재료의 고체 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 SCC 재료의 고체 전구체를 하소하여 SCC 재료를 제조하는 단계를 포함하는 방법에 의해 형성된 단결정 양극 (SCC) 재료를 포함한다.
- [0031] 일부 실시양태에서, SCC 재료는 NMC를 포함한다. 일부 실시양태에서, NMC는 적어도 80 중량%의 니켈을 포함한다. 일부 실시양태에서, SCC 재료는 스피넬 또는 NaFeO_2 를 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도면은 예시적인 실시양태를 도시하기 위해 제공되며, 본 개시내용의 범위를 제한하도록 의도되지 않는다. 본 명세서에 기재된 시스템 및 방법에 대한 더 나은 이해는 첨부된 도면과 함께 하기 설명을 참조하면 이루어질 것이다:
 - 도 1은 본 명세서의 일부 실시양태에 따른 예시적인 마이크로파 플라즈마 처리 장치의 시스템 개략도를 도시한다.
 - 도 2는 본 명세서의 일부 실시양태에 따른 예시적인 마이크로파 플라즈마 처리 장치의 또 다른 시스템 개략도를 도시한다.
 - 도 3은 본 명세서의 일부 실시양태에 따른 리튬 이온/고체 상태 화학 조성에 대한 플라즈마 공정 시스템의 화학 조성 및 크기 유연성의 예시를 도시한다.
 - 도 4는 본 명세서의 실시양태에 따라 합성된 예시적인 NMC 분말 형태의 현미경 이미지를 도시한다.
 - 도 5는 본 명세서에 기재된 일부 실시양태에 따른 SCC 재료를 제조하는 공정의 예시적인 흐름도를 도시한다.
 - 도 6은 본 명세서의 실시양태에 따라 합성된 또 다른 예시적인 NMC 분말 형태의 현미경 이미지를 도시한다.
 - 도 7은 본 명세서에 기재된 일부 실시양태에 따라 SCC 재료를 제조하는 또 다른 공정의 예시적인 흐름도를 도시한다.
 - 도 8은 본 명세서의 실시양태에 따라 합성된 또 다른 예시적인 NMC 분말 형태의 현미경 이미지를 도시한다.
 - 도 9는 본 명세서에 기재된 일부 실시양태에 따라 SCC 재료를 제조하는 또 다른 공정의 예시적인 흐름도를 도시한다.

도 10은 본 명세서의 실시양태에 따라 합성된 또 다른 예시적인 NMC 분말 형태의 현미경 이미지를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 상세한 설명

[0034] 특정 바람직한 실시양태 및 실시예가 아래에 개시되어 있음에도 불구하고, 본 발명의 주제는 구체적으로 개시된 실시양태를 넘어 다른 대안적인 실시양태 및/또는 용도 및 이의 변형 및 등가물까지 확장된다. 따라서, 본 명세서에 첨부된 청구항의 범위는 아래에 설명되는 특정 실시양태 중 어떠한 것에도 제한되지 않는다. 예를 들어, 본 명세서에 개시된 임의의 방법 또는 공정에서, 방법 또는 공정의 행위 또는 동작은 임의의 적절한 순서로 수행될 수 있고, 반드시 임의의 특정 개시된 순서에 제한되지는 않는다. 다양한 동작은 특정 실시양태를 이해하는데 도움이 될 수 있는 방식으로, 차례로 다수의 개별 동작으로서 설명될 수 있으나; 설명의 순서는 이들 동작이 순서에 의존적이라는 것을 의미하는 것으로 해석되어서는 안된다. 또한, 본 명세서에 기재된 구조, 시스템 및/또는 장치는 통합된 구성요소로 또는 별개의 구성요소로 구현될 수 있다. 다양한 실시양태를 비교할 목적으로, 이들 실시양태의 특정 양태 및 이점이 기술된다. 이러한 양태 또는 이점 모두가 임의의 특정 실시예에 의해 반드시 달성되는 것은 아니다. 따라서, 예를 들어, 다양한 실시양태는 본 명세서에서 교시되거나 제안될 수 있는 다른 양태 또는 이점을 반드시 달성하지 않고, 본 명세서에서 교시된 하나의 이점 또는 이점들의 군을 달성하거나 최적화하는 방식으로 수행될 수 있다.

[0035] 본 명세서에 개시된 장치 및 방법의 구조, 기능, 제조 및 사용의 원리에 대한 전반적인 이해를 제공하기 위해 특정 예시적인 실시양태가 기재될 것이다. 이러한 실시양태의 하나 이상의 예시가 첨부 도면에 도시되어 있다. 당업자는 본 명세서에 구체적으로 기재되고 첨부된 도면에 도시된 장치 및 방법이 비제한적인 예시적인 실시양태이고 본 발명의 범위가 청구범위에 의해서만 정의된다는 것을 이해할 것이다. 하나의 예시적인 실시양태와 관련하여 도시되거나 설명된 특징은 다른 실시양태의 특징과 결합될 수 있다. 이러한 변형 및 변경은 본 기술의 범위 내에 포함되는 것으로 의도된다.

[0036] 본 명세서에서는 마이크로파 플라즈마 공정을 사용하여 NMC와 같은 나노 규모 및 마이크로 규모 SCC 재료의 합성을 위한 시스템 및 방법이 개시된다. 본 명세서에 기재된 단결정 재료는 일반적으로 Mg, Mn, Ti, Zr, Fe, Nb, Ca, K 및 Na와 같은 도펀트가 있거나 없는, 스피넬, 층상 NaFeO₂ 구조, 리튬 니켈 산화물(층상) 및 치환된 리튬 니켈 산화물(NC, NA, NCM, NCA)을 포함하는 리튬화된 전이 금속 산화물을 포함할 수 있다. 단결정은 통상적으로 공침, 장시간 하소, 및 소규모 후처리의 조합에 의해 합성된다. 공침 기반 방법은 다수의 긴 단계를 필요로 하고, 침전물을 세척하기 위해 다량의 물을 소비하며, 다량의 폐기물을 발생시킨다. 세척은 공침 액체 전구체 화학 조성에 존재하는 나트륨 및 황과 같은 원하지 않는 물질을 제거하기 위해 여러 번 수행된다. 또한, 공침은 리튬을 포함하지 않는 재료를 제조하고, 이는 공침 생성물이 세척되고 건조된 후 추가적인 단계에서 첨가된다. 또한, 특정 도펀트를 재료에 첨가하는 것은 어려울 수 있다. 이 방법은 하소 단계 동안 리튬이 공침 생성물 내로 확산하는 것에 의존하고, 리튬이 벌크 내로 확산될 수 있도록 비교적 높은 온도 및 긴 하소 시간을 요구한다. 또한, 공정은 처음부터 최종 생성물인 고체 침전물까지 며칠이 걸릴 수 있다. 또한, 공침법으로 제조된 고체 전구체는 리튬을 함유하지 않고, 리튬 화합물을 전구체에 첨가한 후 추가로 혼합물을 적절한 온도에서 하소하는 추가 리튬화 단계를 필요로 한다. 리튬을 전구체 재료에 혼합하는 공정은 리튬을 전구체 입자의 벌크 내로 확산시킴으로써 발생한다. 이는 고온(700°C-1000°C) 및 약 10시간 이상의 긴 하소 시간을 필요로 한다.

[0037] 본 명세서의 실시양태에 따르면, SCC 재료는 공침 없이 더 낮은 하소 시간, 및 대규모로 합성될 수 있다. 본 명세서의 일부 실시양태는 리튬-이온 셀의 양극에 사용하기 위한 SCC 분말을 제조하는 방법을 포함하며, 상기 방법은 용매에 용해된 리튬을 포함하는 금속 염의 원료를 제공하는 단계, 상기 원료를 혼합하여 공급원료 재료를 형성하는 단계, 및 상기 공급원료 재료를 마이크로파 플라즈마 처리하여 마이크로 규모 또는 더 작은 크기의 SCC 분말을 제조하는 단계를 포함한다. 제조된 고체 분말은 NMC 구성 재료의 전부 또는 일부를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 마이크로파 플라즈마 공정 후에 어떠한 열적 후처리도 수행되지 않는다. 일부 실시양태에서, SCC는 감소된 오염물을 가질 수 있거나 오염이 없을 수 있다. 또한, SCC는 표준 공침법으로 제조된 것보다 훨씬 더 저렴하고 빠르게 제조할 수 있어 제조 비용이 절감되고, 마이크로파 플라즈마 공정은 많은 양의 물을 사용할 필요가 없다. 일부 실시양태에서, 본 명세서에 개시된 임의의 방법은 공침, 여과 또는 세척/건조 중 하나 이상을 필요로 하지 않는다. 또한, 일부 실시양태에서, 방법은 후속 열처리를 필요로 하는 별도의 단계로서 리튬을 임의의 분말에 첨가할 것을 요구하지 않는다. 일부 실시양태에서, 하소는 필요하지 않지만, 다른 실시양태는 하소를 사용할 수 있다.

- [0038] 본 명세서에 개시된 방법은 수 일이 아닌 수 시간의 시간 단위로 완료될 수 있는 나노 또는 마이크론 크기의 SCC 분말(예컨대, 단결정 NMC 분말)을 제조할 수 있다. 구체적으로, 본 방법은 액체 또는 고체 전구체를 마이크로 플라즈마 공정에 도입함으로써 최소화된 공정 단계에서 제조될 전이 금속 산화물을 함유하는 단결정 리튬을 합성하는 데 사용될 수 있고, 여기서 마이크로파-생성 플라즈마는 하소와 같은 마이크로 플라즈마 공정 후의 열적 후처리를 필요로 하거나 하지 않고, 화학 조성 및 x-선 회절 분석에 의해 정의된 적절한 단결정 구조를 갖는 결정화된 재료로 전구체를 변형시킨다. 또한, 본 명세서에 기재된 마이크로 플라즈마 장치 및 유도 플라즈마와 같은 다른 플라즈마 생성 토치 사이에 상당한 차이점이 존재한다. 예를 들어, 마이크로 플라즈마는 플라즈마 플룸(plume)의 내부에서 더 뜨거운 반면, 유도는 플룸의 외부에서 더 뜨겁다. 특히, 유도 플라즈마의 외부 영역은 약 10,000 K에 도달할 수 있는 반면, 내부 공정 영역은 약 1,000 K에 도달할 수 있을 뿐이다. 이러한 큰 온도 차이는 공정 및 공급 문제를 야기한다.
- [0039] 본 명세서의 일부 실시양태는 이러한 재료를 처리할 때의 기존 문제를 극복하는, 진보된 초고 Ni, 단결정 양극(SCC) 생성물을 합성하기 위해 마이크로 플라즈마 공정을 사용하는 시스템 및 방법에 관한 것이다. 이러한 SCC 재료의 마이크로 플라즈마 공정은 저비용의 확장 가능한 접근 방식을 제공한다. 일부 실시양태에서, 진보된 SCC 재료는 공급원료 재료의 마이크로 플라즈마 공정을 통해 합성될 수 있고, SCC 재료는 적어도 80%의 니켈을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 마이크로 플라즈마 공정은 매우 짧은 하소로 SCC 재료의 합성을 가능하게 할 수 있다.
- [0040] 일부 실시양태에서, 마이크로 플라즈마 공정은 마이크로 플라즈마 생성기, 도파관, 액체 및 고체 공급원료를 모두 공급할 수 있는 재료 공급 시스템, 플라즈마 생성 영역, 반응 영역, 반응 후 온도 프로파일 영역을 포함한 반응기, 플라즈마 반응 영역 파라미터 및 열 프로파일을 제어하기 위한 다중 기체 공급, 및 재료 수집 시스템을 포함하는 마이크로 플라즈마 처리 장치에 의해 제공될 수 있다. 예시적인 마이크로 플라즈마 처리 장치의 시스템 개략도가 도 1에 도시되어 있다. 도시된 바와 같이, 장치는 플라즈마 처리 장치 내로 고체 또는 액체 공급원료의 투입물을 수용하기 위한 호퍼 또는 분무기 형태의 전구체/공급원료 공급물을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 공급원료는 하나 이상의 담체 액체와 함께 투입될 수 있다. 원하는 생성물에 필요한 모든 요소를 포함하는 공급원료가 플라즈마 내로 공급될 수 있다. 예를 들어, 공급원료는 NMC 구성 재료의 전부 또는 일부를 포함할 수 있다.
- [0041] 일부 실시양태에서, 공급원료는 염의 수용액을 포함할 수 있고, 제형 화학 조성 및 도펀트에서 엄청난 유연성을 제공한다. 일부 실시양태에서, 염은 리튬, 니켈, 망가니즈, 코발트 또는 이들의 조합을 포함하는 금속 염을 포함할 수 있다. 금속 염은, 이에 제한되지는 않지만, 아세테이트, 브로마이드, 카보네이트, 클로레이트, 클로라이드, 플루오라이드, 포스페이트, 하이드록사이드, 아이오다이드, 니트레이트, 니트라이드, 옥살레이트, 옥사이드, 퍼클로레이트, 셀페이트, 카복실레이트, 포스페이트, 니트레이트, 및 옥시니트레이트를 포함할 수 있다. 금속 염은 물(예를 들어, 탈이온수), 다양한 알콜, 에탄올, 메탄올, 자일렌, 유기 용매 또는 용매의 혼합물과 같은 적절한 용매에 용해 및 혼합/교반될 수 있거나, 대안으로, 불용성 또는 부분 가용성 분말을 적절한 매체에 분산시켜 액체 전구체를 형성할 수 있다. 일부 실시양태에서, 액체 전구체의 pH는 질산 또는 수산화암모늄과 같은 금속이 없는 강산 및 염기로 1 내지 14의 범위 내에서 제어될 수 있다. 고체 용액 또는 특정 전체 조성을 갖는 혼합물로 구성된 고체 분말 공급원료는 또한 별도로 제조되어 고체 공급원료로 사용될 수 있다. 용매의 온도, pH 및 조성은 용매에 용해될 수 있는 금속 염의 양 및 그에 따른 공정 처리량을 좌우할 수 있다.
- [0042] 용해/분산될 각 염/고체의 양은 제조될 SCC(예를 들어, NMC) 재료의 원하는 최종 화학양론을 제공하도록 계산될 수 있다. 예를 들어, NMC 622를 제조하는 경우, 최종 NMC 622 생성물 중, 1 몰의 리튬을 수득하도록 리튬 염의 양이 계산될 것이고, 0.6 몰의 니켈을 수득하도록 니켈 염의 양이 계산될 것이고, 0.2 몰의 망가니즈를 수득하도록 망가니즈 염의 양이 계산될 것이고, 0.2 몰의 코발트를 수득하도록 코발트 염의 양이 계산될 것이다. 그러나, 일부 경우에, 용해/분산될 염/고체 중 임의의 것의 양은 계산된 이론적 양을 초과하여 증가될 수 있다. 일부 경우에, 리튬, 망가니즈 또는 다른 전이 금속 또는 구성요소는 마이크로 플라즈마 공정 도중 기화될 수 있고 최종 생성물에서 이론적으로 계산된 것보다 적은 양의 금속을 생성할 수 있다. 전구체 용액/분산액 내의 염/고체의 양을 증가시키는 것은 기화된 금속이 원하는 최종 화학양론에 도달하도록 보상할 수 있다. 염 용액/고체 분산액은 어떠한 침전물도 없는 깨끗한 용액을 제조하기 위해 필요한 경우 잘 교반되고 여과될 수 있다. 형태 및 화학 반응을 제어하기 위해 에탄올, 시트르산, 아세트산, 포름산 등과 같은 첨가제 화학물질이 첨가될 수 있다.
- [0043] 일부 실시양태에서, 장치는 마이크로 플라즈마 형성 또는 생성 구역을 포함할 수 있고, 기체는 마이크로 플라즈마 생성기에 의해 생성된 마이크로 플라즈마에 노출되어, 기체가 이온화되고 마이크로 플라즈마를 형성한다. 생성물 화학

조성에 적절한 기체(예를 들어, 산소, 질소, 아르곤 등)를 사용하여 안정하고 균질한 마이크로과 플라즈마가 형성된다. 일부 실시양태에서, 마이크로과 플라즈마 생성 구역 내 또는 그 하류에서, 공급원료 및 선택적인 담체 액체는 플라즈마에 노출될 수 있고, 이때 담체 액체는 기화될 수 있으며, 공급원료는 플라즈마에 노출될 때 물리적 및/또는 화학적 반응을 겪을 수 있다. 임의의 담체 액체는 빠르게 기화될 수 있고, 치밀하게 혼합된 전구체는 플라즈마의 온도 및 반응성에 의해 도움을 받아 원하는 화합물을 형성하기 위해 반응할 수 있다. 재료가 플라즈마 처리 장치 아래로 더 멀리 통과함에 따라, 미세구조가 형성되고, 이는 이 영역의 길이 및 온도 프로파일에 의해 제어된다. 무엇보다도 온도, 압력 및 공급원료 체류 시간과 같은 플라즈마 처리 장치 내의 파라미터는 플라즈마에 노출될 때 원하는 재료를 얻기 위해 변경될 수 있다. 예를 들어, 공급원료 액적 크기, 반응 환경, 플라즈마 전력, 공급원료 체류 시간 및 전구체 화학 조성의 제어는 원하는 생성물의 입자 크기, 형태 및 미세 구조에 대한 제어를 가능하게 한다. 일부 실시양태에서, 플라즈마에 노출된 후, 생성물은 원하는 생성물 입자 크기에 따라 사이클론 또는 백하우스에서 수집된다. 일부 실시양태에서, 공정은 2초 미만이 소요되고, 작은 장치 면적을 가지며, 변환 비용이 매우 낮다. 일부 실시양태에서, 수집된 생성물은 모든 원하는 원소 구성 및 원하는 결정학적 구조를 갖는 SCC 전기활성 재료를 형성하기 위해 미리 정해진 시간 동안 미리 정해진 온도에서 하소될 수 있다. 일부 실시양태에서, 하소는 전기활성 재료를 형성하는데 필요하지 않다. 플라즈마 공정 기술의 유연성이 도 3에 나타나고, 여기에는 생성될 수 있는 배터리 재료 및 입자 크기의 샘플링을 포함한다.

[0044] 구체적으로, 본 명세서에서는 리튬 함유 입자 및 Li-이온 전지 재료를 제조하기 위한 방법, 시스템 및 장치가 개시된다. Li-이온 배터리용 양극 재료는, 예를 들어 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC)와 같은 리튬 함유 전이 금속 산화물을 포함할 수 있고, 여기서 $x + y + z$ 는 1(또는 약 1)이다.

[0045] 공극률, 입자 크기, 입자 크기 분포, 상 조성 및 순도, 미세구조 등과 같은 최종 SCC 분말 입자의 다양한 특성은 다양한 공정 파라미터 및 투입 재료를 미세 조정함으로써 맞춤형 및 제어될 수 있다. 일부 실시양태에서, 이들은 전구체 용액 화학 조성, 액적 크기, 플라즈마 기체 유속, 플라즈마 공정 기체 선택, 플라즈마 내 액적의 체류 시간, 쿨링 속도, 플라즈마의 전력 밀도 등을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 이러한 공정 파라미터는 맞춤형 표면적, 특정 공극률 수준, 저-저항 Li-이온 확산 경로, 및 약 +2%의 좁은 크기 분포를 갖고, 마이크로- 또는 나노-결정립 미세구조를 함유하는 마이크론 및/또는 서브 마이크론 규모 입자를 제조하도록 맞춤화될 수 있다.

[0046] 액체 또는 고체의 공급원료 재료는 공정을 위해 플라즈마에 도입될 수 있다. 미국 특허 공개 번호 2018/0297122, 미국 특허 번호 8,748,785 B2, 및 미국 특허 번호 9,932,673 B2는 개시된 공정, 특히 마이크로과 플라즈마 공정을 위해 사용될 수 있는 특정 공정 기술을 개시한다. 따라서, 미국 특허 공개 번호 2018/0297122, 미국 특허 번호 8,748,785 B2, 및 미국 특허 번호 9,932,673 B2는 그 전체가 참조로 통합되며, 본 명세서에 기재된 기술은 본 명세서에 기재된 공급원료에 적용 가능한 것으로 간주되어야 한다. 예를 들어, 플라즈마는 실질적으로 균일한 온도 프로파일을 갖는 마이크로과 생성 플라즈마를 포함할 수 있다.

[0047] 도 2는 본 명세서의 일부 실시양태에 따른, SCC 재료의 제조에 사용될 수 있는 또 다른 예시적인 마이크로과 플라즈마 토치 장치(100)를 도시한다. 위에서 논의된 바와 같이, 일부 실시양태에서, 공급원료는 하나 이상의 공급원료 유입구(102)를 통해 마이크로과 생성 플라즈마(104)에 도입될 수 있다. 일부 실시양태에서, 비말동반(entrainment) 기체 흐름 및/또는 시스(sheath) 흐름이 마이크로과 플라즈마 토치(100)에 주입되어 마이크로과 방사선 공급원(106)을 통한 플라즈마(104)의 점화 전에 플라즈마 토치 내에 흐름 조건을 생성할 수 있다. 일부 실시양태에서, 마이크로과 플라즈마 토치는 도 1의 실시양태에 도시된 상부 공급 호퍼 또는 네블라이저(nebulizer) 대신에 측면 공급 호퍼 또는 네블라이저를 포함할 수 있고, 따라서 하류 공급을 가능하게 한다. 따라서, 측면 공급 구현예에서, 공급원료는 마이크로과 플라즈마 토치의 "플룸" 또는 "배기가스"에서 처리하기 위해 마이크로과 플라즈마 토치 살포기(어플라이어) 이후에 주입될 수 있다. 따라서, 마이크로과 플라즈마 토치의 플라즈마는 상부-공급(또는 상류 공급) 구성과 대조적으로, 공급원료의 하류 공급을 허용하도록 플라즈마 토치의 출구 단부에서 결속될 수 있다. 다른 공급 구성은 플라즈마 플룸을 둘러싸는 하나 또는 여러 개의 개별 공급 노즐을 포함할 수 있다. 공급원료 분말 또는 스프레이는 모든 방향에서 플라즈마에 진입할 수 있고 플라즈마 주변 360°에서 공급될 수 있다. 공급원료 분말은 플라즈마 플룸의 길이를 따라 특정 위치, 예컨대 입자의 충분한 반응을 위해 특정 온도가 측정되고 체류시간이 추정된 고온 구역에서 플라즈마에 진입할 수 있다. 반응된 입자는 플라즈마를 빠져나와 밀폐된 챔버로 들어가 쿨링된 후 수집된다. 일부 실시양태에서, 마이크로과 플라즈마 토치의 플라즈마는 플라즈마 토치 코어 튜브(108)의 출구 단부, 또는 더 하류에서 결속된다. 일부 실시양태에서, 조정 가능한 하류 공급은 온도 수준 및 체류 시간의 정밀한 표적화를 통해 공급원료의 최적 용용에 적합한 온도에서 공급원료와 플라즈마 플룸 하류가 결속할 수 있게 한다. 유입구 위치 및 플라즈마 특성을

조정하는 것은 재료 특성의 추가적인 맞춤화를 허용할 수 있다. 또한, 일부 실시양태에서, 전력, 기체 유속, 압력, 및 장비 구성을 조정함으로써(예를 들어, 연장 튜브를 도입함으로써), 플라즈마 플룸의 길이가 조정될 수 있다. 또한, 공급원료는 유입구(102)의 배치를 조정함으로써 플라즈마(104)의 길이를 따라 특정 위치에서 플라즈마에 진입할 수 있으며, 여기서 특정 온도가 측정되고, 최종 재료의 바람직한 특성을 제공하기 위해 체류 시간이 추정된다.

[0048] 일부 실시양태에서, 마이크로파 방사선 공급원(106)을 통한 플라즈마의 점화 전에 플라즈마 토치 내에 흐름 조건을 생성하도록 유입구를 통해 비말동반 기체 흐름, 및 시스 흐름(하향 화살표)이 주입될 수 있다. 일부 실시양태에서, 비말동반 흐름 및 시스 흐름은 모두 축-대칭 및 층류인 반면, 다른 실시양태에서, 기체 흐름은 소용돌이이다. 일부 실시양태에서, 공급원료는 마이크로파 플라즈마 토치(100)에 도입될 수 있고, 여기서 공급원료는 재료를 플라즈마(104)로 향하게 하는 기체 흐름에 의해 비말동반될 수 있다.

[0049] 상기 기체가 사용될 수 있음에도 불구하고, 원하는 재료 및 공정 조건에 따라 다양한 기체가 사용될 수 있다는 것을 이해해야 한다. 일부 실시양태에서, 마이크로파 플라즈마(104) 내에서, 공급원료는 물리적 및/또는 화학적 변형을 겪을 수 있다. 유입구(102)는 플라즈마(104)를 향해 공급원료를 비말동반하고 가속하기 위해 공정 기체를 도입하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 제2 기체 흐름은 코어 기체 튜브(108) 및 반응 챔버(110)의 내벽에 대한 피복을 제공하여, 이들 구조를 플라즈마(104)에서의 열 방사에 기인한 용융으로부터 보호하기 위해 생성될 수 있다.

[0050] 공급 재료는 축방향으로 또는 다른 방향으로 마이크로파 플라즈마 토치에 도입될 수 있으며, 여기서 재료를 플라즈마로 향하게 하는 기체 흐름에 의해 비말동반된다. 마이크로파-생성 플라즈마 내에서, 공급 재료는 생성물을 합성하기 위해 반응하고, 공급원료 및 반응성 플라즈마 기체 사이에 화학반응이 발생할 수 있다. 유입구는 플라즈마(104)를 향해 입자 축을 비말동반하고 가속하기 위해 공정 기체를 도입하는 데 사용될 수 있다.

[0051] 공급원료 재료 입자는 플라즈마 토치 내의 환형 갭을 통해 생성된 코어 층류 기체 흐름을 사용하는 비말동반에 의해 가속될 수 있다. 제2 층류 흐름은 플라즈마 토치의 내벽에 대한 층류 피복을 제공하여 플라즈마(104)로부터의 열 방사로 인한 용융으로부터 보호하도록 제2 환형 갭을 통해 생성될 수 있다. 일부 실시양태에서, 층류 흐름은 입자를 토치의 중심 축에 가능한 한 인접한 경로를 따라 플라즈마(104)를 향해 흐르게 하여, 이들을 플라즈마 내에서 균일한 온도에 노출시킨다. 일부 실시양태에서, 플라즈마 부착이 발생할 수 있는 플라즈마 토치의 내벽에 입자가 도달하는 것을 방지하기 위해 적합한 흐름 조건이 존재한다. 일부 실시양태에서, 입자는 마이크로파 플라즈마(104)를 향한 기체 흐름에 의해 안내되고, 이때 각각은 균질한 열 처리를 거친다.

[0052] 일부 실시양태에서, 하류 주입 방법을 구현하기 위해 하류 소용돌이 또는 퀵칭을 사용할 수 있다. 하류 소용돌이는 코어 튜브(108), 반응기 챔버(110), 및/또는 연장 튜브(114)의 벽에 분말이 닿지 않게 하기 위해 플라즈마 토치로부터 하류로 도입될 수 있는 추가적인 소용돌이 구성요소를 지칭한다.

[0053] 마이크로파 플라즈마(104)의 다양한 파라미터는 원하는 재료를 얻기 위해 수동으로 또는 자동으로 조정될 수 있다. 이들 파라미터는, 예를 들어 전력, 플라즈마 기체 유속, 플라즈마 기체의 종류, 연장 튜브의 존재, 연장 튜브 재료, 반응기 챔버 또는 연장 튜브의 단열 수준, 연장 튜브의 코팅 수준, 연장 튜브의 기하학적 구조(예를 들어, 테이퍼형/계단형), 공급 재료 크기, 공급 재료 삽입 속도, 공급 재료 유입구 위치, 공급 재료 유입구 배향, 공급 재료 유입구 수, 플라즈마 온도, 체류 시간 및 냉각 속도를 포함할 수 있다. 생성되는 재료는 플라즈마를 빠져나가 밀봉된 챔버(112) 내로 향할 수 있고, 여기서 재료는 퀵칭된 후 수집된다.

[0054] 도 3은 본 명세서의 일부 실시양태에 따른 리튬-이온/고체 상태 화학 조성을 위한 플라즈마 공정 시스템의 화학적 특징 및 크기 유연성의 예를 도시한다. NMC 양극 재료의 합성을 위해, 마이크로파 플라즈마 공정은 통상적으로 사용되는 표준 공침 및 하소 접근법에 비해 전환-비용을 상당히 감소시킬 수 있다. 플라즈마 공정의 효율 증가는 예를 들어 10+ 시간 하소 단계(리튬이 공침 전구체에 포함될 수 없기 때문에 필요함)를 제거하고 폐기물 생성을 제거함으로써 감소된 공정 단계, 감소된 에너지 소비의 결과일 수 있다. 일부 실시양태에서, SCC 재료에 대해 약 1시간 내지 약 5시간 사이일 수 있는 짧은 열처리 단계가 사용될 수 있다. 그러나, 이 열처리 단계는 표준 방법을 사용하여 SCC NMC를 제조하는 데 필요한 추가 단계보다 현저히 짧다.

[0055] 일부 실시양태에서, SCC 합성은 Ni, Mn, Co, 및 Li를 함유하는 염 수용액을 미립화하는 단계 및 미립화된 염 용액을 마이크로파 플라즈마 처리 장치로 전달하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 미립화된 염 용액은 마이크로파 플라즈마에 노출되기 전 또는 노출될 때 액적을 형성할 수 있다. 초기에 액적은 미립화 기술(기체 분무(nebulization), 초음파 미립화, 피에조 액적 메커니즘 등)을 통해 플라즈마에 도입되기 전에 형성될 수

있다. 액적은 또한 개별 공급된 액적 및/또는 액체 스트림을 플라즈마 분할하기 전에 또는 그 때에 2차 미립화 (폭발성 또는 난류 유도성)를 통해 생성될 수 있다. 이론에 구애되지 않고, 일부 실시양태에서, 액적은 무질서 하지만 균질한 리튬 전이 금속 산화물과 리튬 염의 혼합물을 빠르게 형성한다.

[0056] 일부 실시양태에서, 본 명세서에 기재된 SCC 합성 방법에 사용하기 위한 공급원료는 물과 같은 용매에 용해된 Li, Ni, Mn 및 코발트 염, 예컨대 질산 염을 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 공급원료는 물과 같은 용매에 용해된 Li, Ni, Mn 및 질산 코발트 또는 아세테이트 염을 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 공급원료는 Li 공급원, 니켈 산화물, 망가니즈 산화물, 및 코발트 산화물을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 공급원료를 마이크로파 플라즈마 처리 장치에 제공하기 전에 공급원료를 고형화시키기 위해 분무 건조될 수 있다. 일부 실시양태에서, 공급원료는 마이크로파 플라즈마 공정 전에 선택적으로 건조되거나 고형화될 수 있다. 일부 실시양태에서, 액체 또는 고체 공급원료는, 예를 들어 상부 공급 또는 측면 공급 호퍼 또는 네블라이저를 통해 마이크로파 플라즈마 처리 장치에 제공된다. 일부 실시양태에서, 담체 용매 및/또는 수화물을 제거하여 반응물을 남기고 (필요한 경우) 이어서 열분해된다. 일부 실시양태에서, 공급원료는 완전히 기화되지 않을 수 있고, 대신에 건조/고화, 가능하게는 탈수될 수 있으며, 그 후 직접 반응, 및/또는 반응하여 완성된 입자를 형성할 수 있다. 일부 실시양태에서, 공급원료 재료를 마이크로파 플라즈마에 혼합하기 전에, 도시된 분무 건조의 추가 단계가 수행될 수 있다. 따라서, 액체가 아닌 고체 공급원료가 마이크로파 플라즈마에 도입될 수 있다. 표적 최종 분말에 대한 정확한 크기 범위의 입자를 갖는 고체 공급원료를 제조하기 위해 염 용액 또는 분산액이 분무 건조될 수 있다. 일부 실시양태에서, 고체 공급원료 분말은 마이크로파 플라즈마 공정 동안 결정화된다.

[0057] 일부 실시양태에서, 수집된 플라즈마 공정 생성물은 SCC 재료의 고체 전구체를 포함할 수 있다. 이러한 고체 전구체는 SCC 분말 재료와 동일한 조성을 가질 수 있다. 그러나, SCC 재료의 고체 전구체는 비결정화되거나, 부분적으로 결정화되거나, 부분적으로 형성된 재료일 수 있다. 일부 실시양태에서, SCC 재료의 전구체는 서로 친화적인 매우 작은 덩어리로 있는 리튬화된 금속 산화물 및 미반응 질산 리튬을 갖는 비균질 재료를 포함할 수 있다. 플라즈마 공정이 끝나면, 분말 재료는 나노 입자 또는 마이크론 크기의 입자일 수 있다. 일부 실시양태에서, 나노 입자는 약 900 nm, 약 800 nm, 약 700 nm, 약 600 nm, 약 500 nm, 약 400 nm, 약 300 nm, 약 200 nm 또는 약 100 nm 미만의 직경을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 나노입자는 약 100 nm, 약 200 nm, 약 300 nm, 또는 약 400 nm 초과의 직경을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 마이크론-크기의 입자는 약 0.5 μm 내지 약 50 μm 사이일 수 있다. 일부 실시양태에서, 마이크론-크기의 입자는 약 0.5 μm 내지 약 30 μm 사이일 수 있다. 일부 실시양태에서, SCC 재료의 전구체가 가열되거나 하소될 때, 재료는 신속하게 결정화된다.

[0058] 일부 실시양태에서, 용액 전구체의 플라즈마 공정으로부터 얻어지는 재료(예를 들어, NMC)는 공정 조건에 따라 SCC 재료의 고체 전구체 또는 단결정 재료일 수 있다. 일부 실시양태에서, SCC 재료의 최종 고체 전구체는 무질서하지만 층이 있는 NMC 구조를 갖는다. 일부 실시양태에서, SCC 재료의 최종 고체 전구체는 무질서하지만 층이 없는 구조를 갖는다. 또한, 출발 재료 및 공정 조건의 적절한 선택을 통해 SCC 재료의 고체 전구체에 조각되고 상호연결된 내부 공극이 생성될 수 있다. 일반적으로, 조각되고 상호연결된 내부 공극은 입자 표면을 통해 개방 경로를 나타내는 재료 내의 빈 공간으로서 정의될 수 있다. 일부 실시양태에서, 공급원료의 리튬의 적어도 일부는 반응하지 않고, SCC의 고체 전구체의 공극을 채울 수 있는 질산 리튬으로서 SCC 재료의 고체 전구체에 남아 있을 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 공급원료 내 리튬의 약 50%는 반응하지 않아 질산 리튬을 SCC의 고체 전구체에 남길 수 있다.

[0059] 고온 구역에서 충분한 시간이 주어지면, 생성된 플라즈마 공정 후의 입자는 단결정 재료일 수 있다. 그러나, 초기에 쿨링되면, 재료는 비정질이 될 수 있고, 원하는 단결정 상을 제조하기 위해 추가적인 후처리가 필요할 수 있다. 구체적으로, 플라즈마의 길이 및 온도가 충분하여 입자에게 원자가 선호하는 결정학적 위치로 이동하는데 필요한 시간과 온도를 제공할 경우, 결정질 재료가 생성된다. 플라즈마의 길이는 전력, 토치 직경, 반응기 길이, 기체 유속, 기체 흐름 특성 및 토치 유형과 같은 파라미터로 조정될 수 있다.

[0060] 일부 실시양태에서, SCC의 고체 전구체는 후-플라즈마 공정을 거칠 수 있다. 일부 실시양태에서, 재료는 SCC 재료를 생성하기 위한 특정 온도 및 시간에서 하소 공정을 거칠 수 있다. 상기 하소 공정은 질소 가스 중 산소 약 1% 내지 약 100% 환경에서 약 650°C 내지 1000°C 사이의 온도에서 약 0.25시간 내지 약 10시간 동안 수행될 수 있다. 일부 실시양태에서, 후-하소 공정은 SCC의 고체 전구체를 결정화하여 SCC를 형성할 수 있고, 일부 실시양태에서, SCC 입자를 탈응집시켜 단결정 분말을 형성하기 위해 하소 후에 탈응집 단계가 수행될 수 있다. 크기 측정 및 분류는, 예를 들어 에어 밀 분류, 볼 밀링, 진동 체질 또는 제트 밀 분류로 수행될 수 있다. 일부 실시양태에서, 공정 조건이 최적화된 경우, 탈응집된 SCC 재료는 응집 없이 하소 공정으로부터 형성될 수 있다.

- [0061] 일부 실시양태에서, 공정은 공급원료에서 결정화를 개시하고 이어서 임의의 용매를 완전히 증발시키기 위해, 적절한 공급 속도 및 플라즈마 전력 및 기체 종류에서 공급원료를 플라즈마에 도입하는 단계를 포함한다. 일부 실시양태에서, SCC 재료는 NMC 811을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 최종 SCC 재료 생성물은 용합 브릭과는 대조적으로 과립형 분말을 포함하고, 표준 탈응집 단계는 자유 단결정을 제조하기에 충분하다. 임의의 특정 이론에 제한되지 않고, 플라즈마 공정에 사용되는 긴밀하게 혼합된 전구체의 성질은 생성물 분말 베드 내에서 짧은 하소 및 낮은 정도의 용합 모두를 가능하게 하는 것으로 여겨진다. 일부 실시양태에서, 동일한 공정 특성이 NCA와 NMC의 고니켈 및 초고니켈 조성물의 합성을 용이하게 하며, 코발트를 크게 감소시키고 Mg와 Al과 같은 도핑제를 별도의 상 형성 없이 효과적으로 포함할 수 있도록 한다.
- [0062] 일부 실시양태에서, 상기 설명한 플라즈마 처리는 고니켈 또는 초고니켈 SCC 재료를 합성할 수 있고, 이는 단결정 형태로 인해 다결정 재료에 비해 에너지 용량 향상, 사이클 수명 및 안전성의 단계적 개선을 제공한다. 도 4는 본 명세서의 실시양태에 따라 합성된 예시적인 NMC 분말 형태의 현미경 이미지를 도시한다.
- [0063] 도 5는 본 명세서에 기재된 일부 실시양태에 따른 SCC 재료를 제조하는 방법의 예시적인 흐름도를 도시한다. 일부 실시양태에서, 502에서, 공급원료가 제공될 수 있고, 공급원료는 물과 같은 용매에 용해된 Li, Ni, Mn, 및 질산 코발트 염을 포함한다. 일부 실시양태에서, 504에서, 공급원료를 마이크로파 플라즈마에 노출시키기 위해 액체 공급원료가 플라즈마 처리 장치에 제공될 수 있다. 공급원료를 플라즈마에 노출시키면, 공급원료는 SCC의 고체 전구체를 형성할 수 있다. 일부 실시양태에서, 506에서, SCC의 고체 전구체는 하소되어 응집된 SCC 재료를 형성할 수 있다. 일부 실시양태에서, 508에서, 응집된 SCC 재료는 SCC 분말을 제조하도록 탈응집 공정을 거칠 수 있다. 도 6은 도 5의 공정에 따라 합성된 또 다른 예시적인 NMC 분말 형태의 현미경 이미지를 도시한다.
- [0064] 도 7은 본 명세서에 기재된 일부 실시양태에 따라 SCC 재료를 제조하기 위한 또 다른 공정의 예시적인 흐름도를 도시한다. 일부 실시양태에서, 702에서, 공급원료가 제공될 수 있고, 공급원료는 물과 같은 용매에 용해된 Li, Ni, Mn, 및 아세트산 코발트 염을 포함한다. 일부 실시양태에서, 704에서, 공급원료를 응고시키기 위해 액체 공급원료가 분무 건조될 수 있다. 일부 실시양태에서, 706에서, 공급원료를 마이크로파 플라즈마에 노출시키기 위해 고체 공급원료가 플라즈마 처리 장치에 제공될 수 있다. 공급원료를 플라즈마에 노출시키면, 공급원료는 SCC의 고체 전구체를 형성할 수 있다. 일부 실시양태에서, 708에서, SCC의 고체 전구체는 하소되어 응집된 SCC 재료를 형성할 수 있다. 일부 실시양태에서, 710에서, 응집된 SCC 재료는 SCC 분말을 제조하도록 탈응집 공정을 거칠 수 있다. 도 8은 도 7의 실시양태에 따라 합성된 또 다른 예시적인 NMC 분말 형태의 현미경 이미지를 도시한다.
- [0065] 도 9는 본 명세서에 기재된 일부 실시양태에 따라 SCC 재료를 제조하는 또 다른 공정의 예시적인 흐름도를 도시한다. 일부 실시양태에서, 902에서, 공급원료가 제공될 수 있고, 공급원료는 Li 공급원, 니켈 산화물, 망가니즈 산화물, 및 코발트 산화물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 904에서, 공급원료를 응고시키기 위해 액체 공급원료가 분무 건조될 수 있다. 일부 실시양태에서, 906에서, 공급원료를 마이크로파 플라즈마에 노출시키기 위해 고체 공급원료가 플라즈마 처리 장치에 제공될 수 있다. 공급원료를 플라즈마에 노출시키면, 공급원료는 SCC의 고체 전구체를 형성할 수 있다. 일부 실시양태에서, 908에서, SCC의 고체 전구체는 하소되어 응집된 SCC 재료를 형성할 수 있다. 선택적으로, 리튬은 하소 이전에 첨가되거나 하소 도중에 첨가될 수 있다. 일부 실시양태에서, 910에서, 응집된 SCC 재료는 SCC 분말을 제조하기 위해 탈응집 공정을 거칠 수 있다. 도 10은 도 9의 실시양태에 따라 합성된 또 다른 예시적인 NMC 분말 형태의 현미경 이미지를 도시한다.
- [0066] 추가적인 실시양태
- [0067] 전술한 명세서에서, 본 발명은 이의 특정 실시양태를 참조하여 설명되었다. 그러나, 본 발명의 더 넓은 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있다는 것이 명백할 것이다. 따라서 명세서 및 도면은 제한적인 의미가 아니라 예시적인 것으로 간주되어야 한다.
- [0068] 실제로, 본 발명이 특정 실시양태 및 실시예의 맥락에서 개시되었음에도 불구하고, 본 발명이 구체적으로 개시된 실시양태를 넘어 본 발명의 다른 대안적인 실시양태 및/또는 용도 및 이들의 명백한 변형 및 등가물로 확장된다는 것이 당업자에 의해 이해될 것이다. 또한, 본 발명의 실시양태의 몇 가지 변형이 상세히 도시되고 설명되었지만, 본 발명의 범위 내에 있는 다른 변형은 본 개시내용에 기초하여 당업자에게 용이하게 명백할 것이다. 실시양태의 특정 특징 및 양태의 다양한 조합 또는 하위조합이 만들어질 수 있고 여전히 본 발명의 범위 내에 있는 것으로 고려된다. 개시된 실시양태의 다양한 특징 및 양태는 개시된 발명의 실시양태의 다양한 유형을 형성하기 위해 서로 조합되거나 치환될 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 본 명세서에 개시된 모든 방법은 열거된 순서대로 수행될 필요가 없다. 따라서, 본 명세서에 개시된 본 발명의 범위가 상기 특정 실시양태에 의해 제한

되어서는 안된다는 것이 의도된다.

[0069] 본 개시내용의 시스템 및 방법은 각각 몇가지 혁신적인 측면을 가지며, 이들 중 어느 하나도 본 명세서에 개시된 바람직한 속성에 단독으로 책임지거나 요구되지 않는다는 것을 이해할 것이다. 상기 다양한 특징 및 공정은 서로 독립적으로 사용되거나 다양한 방법으로 조합될 수 있다. 모든 가능한 조합 및 하위조합이 본 개시내용의 범위 내에 속하는 것으로 의도된다.

[0070] 별도의 실시양태의 맥락에서 본 명세서에 기재된 특정 특징은 또한 단일 실시양태에서 조합하여 구현될 수 있다. 반대로, 단일 실시양태의 맥락에서 기재된 다양한 특징은 또한 다수의 실시양태에서 개별적으로 구현되거나 임의의 적절한 하위조합으로 구현될 수 있다. 또한, 특징이 특정 조합에서 작용하는 것으로 위에 기재될 수 있고 심지어 처음에 그러한 것으로 청구될 수 있음에도 불구하고, 청구된 조합의 하나 이상의 특징은 일부 경우 조합에서 제거될 수 있고, 청구된 조합은 하위조합 또는 하위조합의 변형에 관한 것일 수 있다. 각각의 및 모든 실시양태에 있어서 반드시 필요하거나 필수 불가결한 단일 특징 또는 특징들의 군은 없다.

[0071] 또한, 본 명세서에 사용되는 조건부 언어, 예컨대, 다른 것들 중에서, "할 수 있다(can)", "할 수 있었다(could)", "할 수 있었다(might)", "할 수 있다(may)", "예를 들어," 등은 달리 구체적으로 언급되지 않거나, 사용되는 문맥 내에서 달리 이해되지 않는 한, 일반적으로 특정 실시양태가 특정 특징, 요소 및/또는 단계를 포함하는 반면, 다른 실시양태는 특정 특징, 요소 및/또는 단계를 포함하지 않는다는 것을 전달하도록 의도된다는 것이 이해될 것이다. 따라서, 이러한 조건부 언어는 일반적으로 특정, 요소 및/또는 단계가 임의의 방식으로 하나 이상의 실시양태에 요구되거나 하나 이상의 실시양태가 이러한 특징, 요소 및/또는 단계가 저자 입력 또는 조언 유무에 관계 없이 임의의 특정 실시양태에 포함되거나 수행될 것인지 여부를 결정하기 위한 논리를 반드시 포함한다는 것을 암시하도록 의도하지는 않는다. "포함하는(comprising)", "포함하는(including)", "갖는" 등의 용어는 동의어이고 개방형 방식으로 포괄적으로 사용되고, 추가적인 요소, 특징, 행위, 동작 등을 배제하지 않는다. 또한, 용어 "또는"은 (배타적인 의미가 아니라) 포괄적인 의미로 사용되므로, 예를 들어 요소들의 목록을 연결하는 데 사용되는 경우, 용어 "또는"은 목록에 있는 요소 중 하나, 일부, 또는 전부를 의미한다. 또한, 본 출원 및 첨부된 청구항에 사용되는 관사 "a", "an" 및 "the"는 달리 명시되지 않는 한 "하나 이상" 또는 "적어도 하나"를 의미하는 것으로 해석되어야 한다. 유사하게, 동작이 특정 순서로 도면에 도시될 수 있지만, 바람직한 결과들을 달성하기 위해, 그러한 동작이 도시된 특정 순서로 수행되거나 순차적으로 수행될 필요가 없거나, 도시된 모든 동작이 수행될 필요가 없다는 것이 인식되어야 한다. 또한, 도면은 흐름도의 형태로 하나 이상의 예시적인 공정을 개략적으로 도시할 수 있다. 그러나, 도시되지 않은 다른 동작이 개략적으로 도시된 예시적인 방법 및 공정에 통합될 수 있다. 예를 들어, 도시된 동작 중 임의의 동작 이전, 이후, 동시에, 또는 그 사이에 하나 이상의 추가적인 동작이 수행될 수 있다. 추가적으로, 상기 동작은 다른 실시양태에서 재배열되거나 재정렬될 수 있다. 특정 상황에서, 멀티태스킹 및 병렬 공정이 유리할 수 있다. 또한, 상기 실시양태에서의 다양한 시스템 요소의 분리는 모든 실시양태에서 그러한 분리를 요구하는 것으로 이해되어서는 안 되고, 설명된 프로그램 요소 및 시스템은 일반적으로 단일 소프트웨어 제품 내에 함께 통합되거나 다수의 소프트웨어 제품들로 패키징될 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 또한, 다른 실시양태는 다음의 청구항의 범위 내에 있다. 일부 경우에, 청구항에 인용된 행위는 상이한 순서로 수행될 수 있고 여전히 바람직한 결과를 얻을 수 있다.

[0072] 또한, 본 명세서에 기재된 방법 및 장치에 다양한 변형 및 대체 형태가 가능할 수 있는 한편, 그 구체적인 실시예는 도면에 도시되어 있고 본 명세서에 상세히 기재되어 있다. 그러나, 본 발명이 개시된 특정 형태 또는 방법에 한정되는 것은 아니며, 반대로 본 발명은 기재된 다양한 구현에 및 첨부된 청구항의 사상 및 범위 내에 있는 모든 변형, 등가물, 및 대안을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 구현에 또는 실시양태와 관련된 임의의 특정 특징, 양태, 방법, 특성, 특질, 품질, 속성, 요소 등에 대한 본 명세서의 개시내용은 본 명세서에 제시된 모든 다른 구현에 또는 실시양태에서 사용될 수 있다. 본 명세서에 개시된 임의의 방법은 인용된 순서대로 수행될 필요가 없다. 본 명세서에 개시된 방법은 실시자에 의해 취해진 특정 행위를 포함할 수 있지만; 방법은 또한 명시적으로 또는 암시적으로 그러한 행위에 대한 임의의 제3자의 지시를 포함할 수 있다. 본 명세서에 개시된 범위는 또한 임의의 및 모든 중첩, 하위범위, 및 이들의 조합을 포함한다. "최대", "적어도", "초과", "미만", "사이" 등과 같은 언어는 인용된 숫자를 포함한다. 숫자 앞에 오는 "약" 또는 "대략"과 같은 용어는 인용된 숫자를 포함하고 상황에 따라 해석되어야 한다 (예를 들어, 상황에 따라 합리적으로 가능한 한 정확하게, 예를 들어 $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$ 등). 예를 들어, "약 3.5 mm"는 "3.5 mm"를 포함한다. 문구 앞에 오는 "실질적으로"와 같은 용어는 인용된 문구를 포함하고 상황에 따라 해석되어야 한다 (예를 들어, 상황에 따라 가능한 한 합리적으로). 예를 들어, "실질적으로 일정한"에는 "일정한"이 포함된다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 측정은 온도와 압력을 포함한 표준 조건에서 이루어진다.

[0073] 본 명세서에서 사용되는, 항목 목록 중 "적어도 하나"를 지칭하는 문구는 단일 구성을 포함하여 이러한 항목의 임의의 조합을 의미한다. 예로서, "A, B, 또는 C 중 적어도 하나"는 A, B, C, A 및 B, A 및 C, B 및 C, 및 A, B, 및 C를 포함하도록 의도된다. 문구 "X, Y 및 Z 중 적어도 하나"와 같은 결합 언어는, 달리 구체적으로 언급되지 않는 한, 아이템, 용어 등이 X, Y 또는 Z 중 적어도 하나일 수 있다는 것을 전달하기 위해 일반적으로 사용되는 문맥으로 이해된다. 따라서, 이러한 결합적 언어는 일반적으로 특정 실시양태가 각각 존재하기 위해 X 중 적어도 하나, Y 중 적어도 하나, 및 Z 중 적어도 하나를 필요로 한다는 것을 암시하도록 의도되지 않는다. 본 명세서에 제공된 표제는, 만약 있다면, 단지 편의를 위한 것이고 본 명세서에 개시된 장치 및 방법의 범위 또는 의미에 반드시 영향을 미치지 않는다.

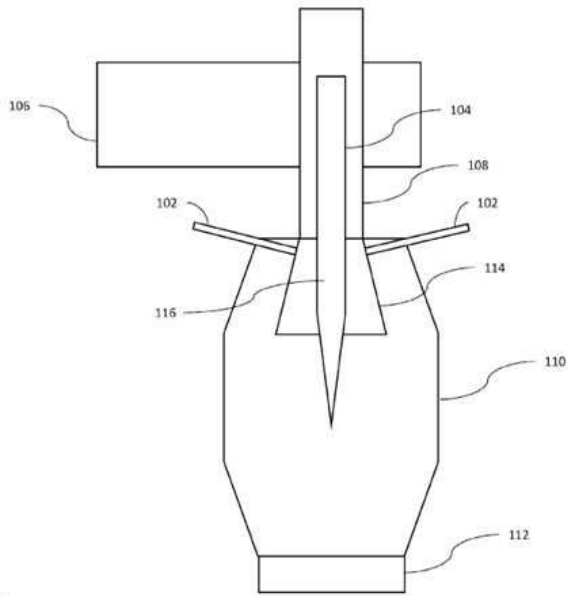
[0074] 따라서, 청구범위는 본 명세서에 제시된 실시양태로 제한되도록 의도되는 것이 아니라, 본 명세서에 개시된 본 개시내용, 원리 및 신규한 특징과 일치하는 가장 넓은 범위가 부여되어야 한다.

도면

도면1



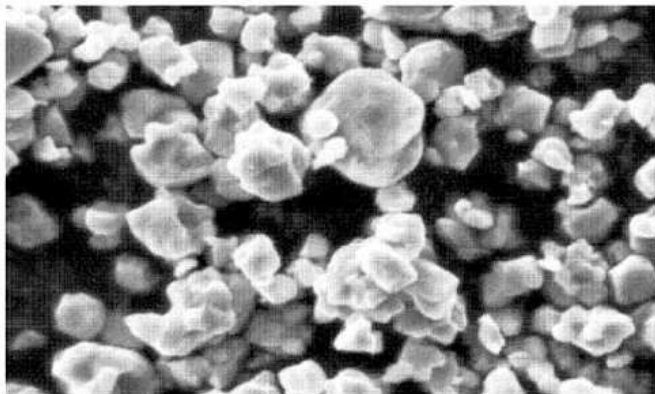
도면2



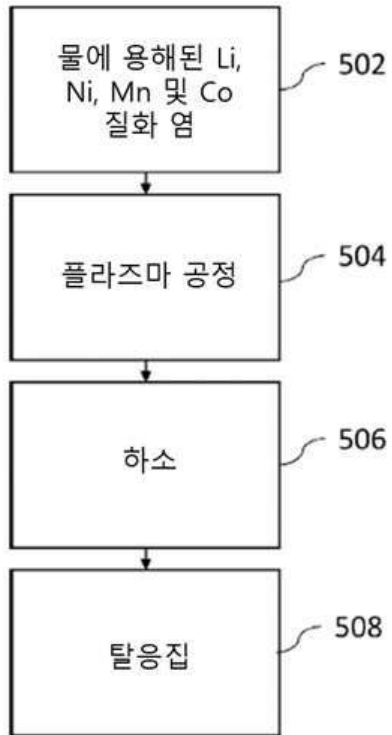
도면3



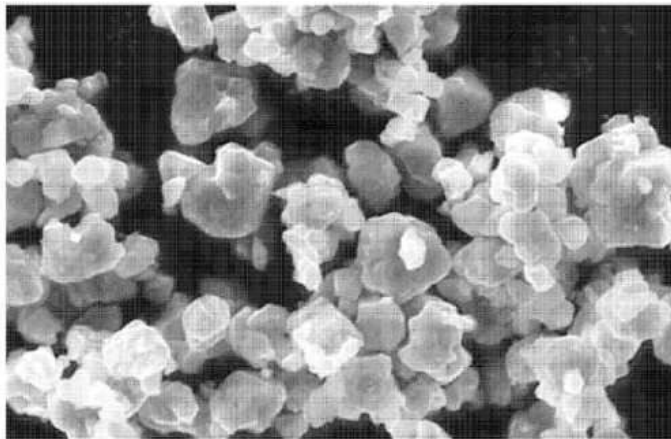
도면4



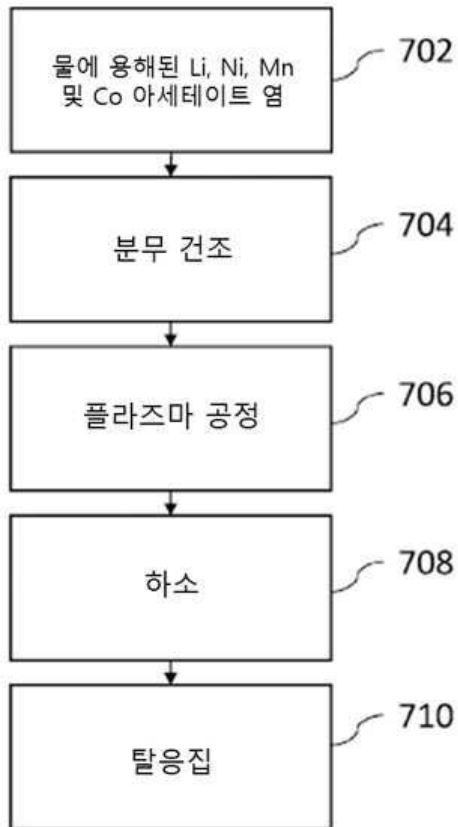
도면5



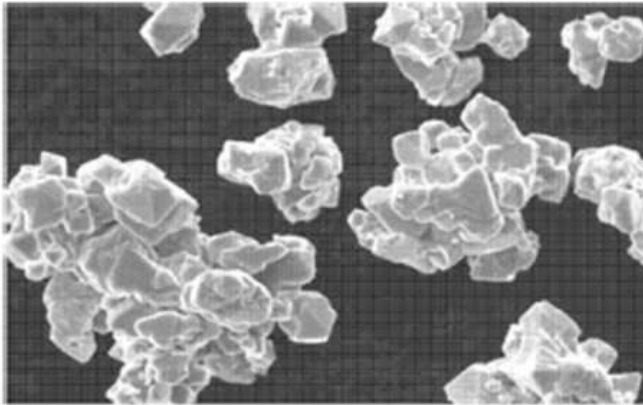
도면6



도면7



도면8



도면9



도면10

