202244334

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202244334 A

(43)公開日： 中華民國 111 (2022) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：111102223 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 01 月 19 日

(51)Int. Cl.： *C30B1/02 (2006.01)* *C30B29/22 (2006.01)*
H01M4/505 (2010.01) *H01M4/525 (2010.01)*

(30)優先權：2021/01/19 美國 63/139,198

(71)申請人：美商 6 K有限公司 (美國) 6K INC. (US)
美國

(72)發明人：荷曼 理查 K HOLMAN, RICHARD K. (US)；普藍 亞卓安 PULLEN, ADRIAN (US)；伍羅貝爾 葛雷格里 M WROBEL, GREGORY M. (US)；柯威爾 約翰 COLWELL, JOHN (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：10 共 39 頁

(54)名稱

使用微波電漿處理之單晶陰極材料

(57)摘要

本文揭示使用原料及微波電漿處理合成次微米級或微米級單晶陰極(SCC)材料(諸如 NMC)之系統及方法。此等 SCC 材料之微波電漿處理提供低成本、可擴展之方法。在一些實施例中，高級 SCC 材料可透過原料材料之微波電漿處理來合成，其中該 SCC 材料可包含至少 80%鎳。在一些實施例中，該微波電漿處理可實現利用極短煅燒合成 SCC 材料。

Disclosed herein are systems and methods for synthesis of submicron-scale or micron-scale single crystal cathode (SCC) material, such as NMC, using a feedstock and microwave plasma processing. Microwave plasma processing of these SCC materials provides a low cost, scalable approach. In some embodiments, advanced SCC materials may be synthesized through microwave plasma processing of feedstock materials, wherein the SCC materials may comprise at least 80% nickel. In some embodiments, the microwave plasma processing may enable synthesis of SCC materials with very short calcination.

指定代表圖：

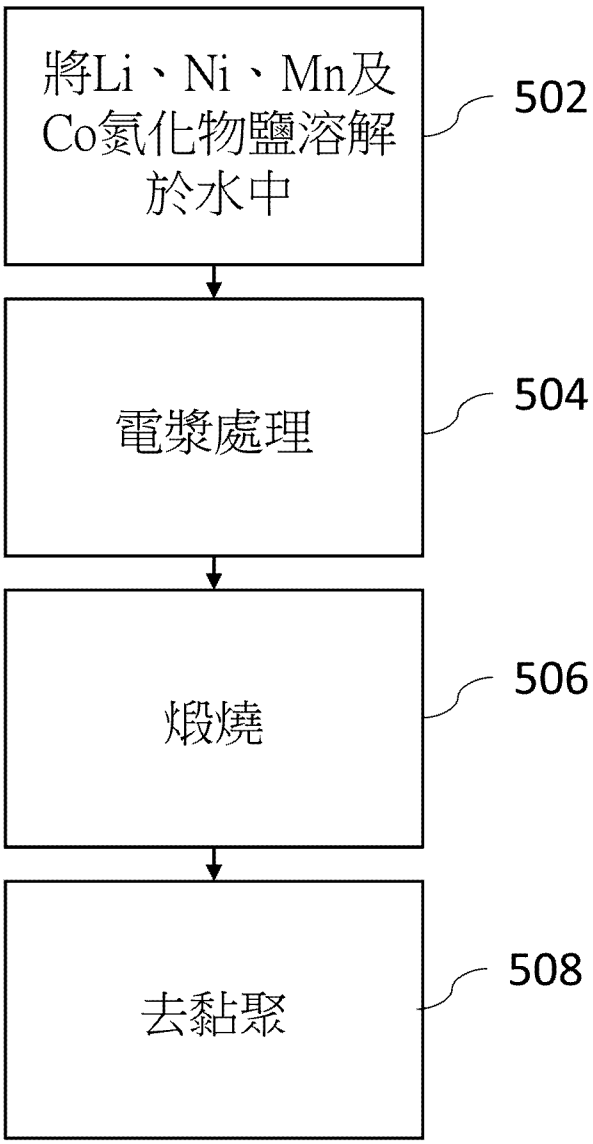
符號簡單說明：

502:步驟

504:步驟

506:步驟

508:步驟



【圖5】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

使用微波電漿處理之單晶陰極材料

【英文發明名稱】

SINGLE CRYSTAL CATHODE MATERIALS USING MICROWAVE PLASMA PROCESSING

【中文】

本文揭示使用原料及微波電漿處理合成次微米級或微米級單晶陰極(SCC)材料(諸如NMC)之系統及方法。此等SCC材料之微波電漿處理提供低成本、可擴展之方法。在一些實施例中，高級SCC材料可透過原料材料之微波電漿處理來合成，其中該SCC材料可包含至少80%鎳。在一些實施例中，該微波電漿處理可實現利用極短煅燒合成SCC材料。

【英文】

Disclosed herein are systems and methods for synthesis of submicron-scale or micron-scale single crystal cathode (SCC) material, such as NMC, using a feedstock and microwave plasma processing. Microwave plasma processing of these SCC materials provides a low cost, scalable approach. In some embodiments, advanced SCC materials may be synthesized through microwave plasma processing of feedstock materials, wherein the SCC materials may comprise at least 80% nickel. In some embodiments, the microwave plasma processing may enable synthesis of SCC materials with very short calcination.

【指定代表圖】

圖5

【代表圖之符號簡單說明】

502: 步驟

504: 步驟

506: 步驟

508: 步驟

【發明說明書】

【中文發明名稱】

使用微波電漿處理之單晶陰極材料

【英文發明名稱】

SINGLE CRYSTAL CATHODE MATERIALS USING MICROWAVE PLASMA PROCESSING

【技術領域】

【0001】 本揭示之一些實施例係關於使用微波電漿處理從原料產生或合成單晶陰極材料之系統及方法。

【先前技術】

【0002】 基於氧化物之鋰離子陰極之鎳含量已穩定向上趨勢以在移動式動力及汽車引用中均實現較高能量密度。然而，穩定性及反應性問題減慢市場採用NMC 811。NMC 811為具有80%鎳、10%錳及10%鈷之陰極組合物。

【0003】 高鎳、過渡金屬、氧化物陰極材料，諸如鋰鎳鈷錳氧化物(NCM或NMC)及鋰鎳鈷鋁氧化物(NCA)遭遇衍生自其鎳含量之幾種故障模式。每種故障模式至少部分地由於LNO晶格中之相對較弱之氧結合及鋰層中之Ni_2+離子之較大穩定性所致。

【0004】 一種故障模式包括在充電狀態下結構之整體去穩定，其中氧經氧化且損失，留下Ni_2+，其從過渡層遷移至鋰層中。此故障係電化電池中鋰損失之直接結果，此進而導致電壓窗口向上移動且陰極處的電荷-電壓緩慢增加。此係一個循環故障，其導致鋰擴散阻力增加及速率能力降低。

【0005】 另一故障模式包括鎳氧化狀態之損失，其中晶粒邊界處的有序層化結構讓位給尖晶石且然後讓位給NiO。由於在NiO中鋰擴散遠遠較差，故速率能力受到直接影響。此故障亦導致結晶聚結物之內聚力降低，此在循環期間隨著晶體膨脹及收縮而促進粒子沿著晶粒邊界的破裂。因此，由於晶粒變成內部斷開(disconnected)，速率能力之損失伴隨能力之損失。

【0006】 又另一故障模式包括在未塗佈材料之表面處的電解質不穩定性。此處，Ni_4+氧化物用作催化表面，此導致電解質溶劑之產氣及其他分解路徑。

【0007】 雖然NMC 811用作表面塗層及電解質調配物部分地解決上文所述的問題，但預期單晶NMC 811可實現進一步改良。單晶陰極材料(SCC)已透過解決高鎳材料之故障模式的機制證實在循環壽命、反應性及安全性方面之益處。亦即，SCC材料沒有易損粒子內晶粒邊界。另外，SCC晶粒表面與其多晶對應體相比具有更低表面積且相對無缺陷，減輕一些故障模式。因此，由於一或多種故障模式經減少或消除，故單晶材料可實現NMC 811及更高鎳含量。

【0008】 雖然利用另外處理，SCC形態一般直接地產生高達$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ (NMC523)之鎳含量，但其隨著鎳組合物增加超過60%而變得愈來愈困難且成本愈高。引起電化不穩定性的相同結構問題亦妨礙SCC合成。較弱的二氧化鋰鎳(LNO)氧結合禁止生長大晶體所需的高溫，諸如對於氧化鋰鈷(LCO)，因為氧氣及鋰均會損失且產生無序材料。為了避開此問題，從業人員已使用熔劑來增加較低溫度下過渡金屬擴散之速率。此等熔劑可為鹽諸如NaCl或LiCl或過量的氫氧化鋰或碳酸鋰。即

使利用熔劑，亦需要金屬氧化物與熔劑之間的密切接觸來實現大晶體。利用顯著過量的鋰之完全熔融硝酸鹽的合成已證實低溫下SCC合成所需的快速擴散。亦已證實更多傳統共沉澱氫氧化物但必須用鋰/熔劑積極研磨。藉由熔劑處理提高過渡金屬擴散是有代價的，其中在煅燒期間形成硬磚，該硬磚必須藉由積極研磨來破碎。此外，然後必須藉由洗滌接著熱處理以修復洗滌損壞來移除殘餘過量鋰/熔劑。此等方法已實現陰極材料之單晶高達811之鎳含量但處理成本相當大。

【0009】 因此，需要用於合成單晶鋰離子陰極材料之改良之系統及方法。

【發明內容】

【0010】 出於發明內容之目的，本文描述本發明之某些態樣、優點及新穎特徵。應理解，並非所有此等優點必然可根據本發明之任何特定實施例來達成。因此，例如，熟習此項技術者將認識到，本發明可以達成如本文所教示的一個優勢或一組優勢之方式體現或進行而不必達成如本文所教示或建議的其他優點。

【0011】 一些態樣包括一種用於合成單晶陰極(SCC)粉末之方法，該方法包括：提供包含鋰、鎳及鈷之固體或水性原料；將該原料引入至微波產生之電漿中以產生包含硝酸鋰之SCC之固體前驅物；在約800℃下煅燒前SCC產物約1小時至約5小時以產生經黏聚SCC材料；及將該經黏聚SCC材料去黏聚以產生SCC粉末。

【0012】 在一些實施例中，該SCC粉末包含鋰鎳鈷錳氧化物(NMC)粉末。在一些實施例中，該NMC粉末包含NMC-811。在一些實施例中，該NMC粉末包含至少80重量%鎳。在一些實施例中，該SCC粉末包含鋰

鎳鈷鋁氧化物(NCA)粉末。在一些實施例中，該NCA粉末包含至少80重量%鎳。在一些實施例中，該原料進一步包含錳。在一些實施例中，該原料進一步包含鋁。在一些實施例中，該原料包含鋰、鎳及鈷硝酸鹽或鋰、鎳及鈷乙酸鹽溶解於水中。在一些實施例中，該原料包含氧化鎳、氧化錳及氧化鈷。

【0013】 在一些實施例中，該方法進一步包括在將該原料引入至微波產生之電漿中之前噴霧乾燥該原料。在一些實施例中，該方法進一步包括在煅燒固體產物之前或期間將鋰添加至該固體產物。

【0014】 在一些實施例中，硝酸鋰位於前SCC產物之孔隙中。在一些實施例中，將該原料在產生微波產生之電漿之微波電漿炬之羽流(plume)的下游引入至微波產生之電漿。

【0015】 一些態樣包括一種單晶陰極(SCC)鋰鎳鈷錳氧化物(NMC)粉末，該粉末係藉由包括以下之方法來形成：提供包含鋰、鎳、錳及鈷之固體或水性原料；將該原料引入至微波產生之電漿中以產生包含硝酸鋰之固體前SCC產物；在約800℃下煅燒固體產物約1小時至約5小時以產生經黏聚SCC材料；及將該經黏聚SCC材料去黏聚以產生SCC NMC粉末。

【0016】 在一些實施例中，該NMC粉末包含NMC-811。在一些實施例中，該NMC粉末包含至少80重量%鎳。在一些實施例中，該原料包含鋰、鎳及鈷硝酸鹽或鋰、鎳及鈷乙酸鹽溶解於水中。在一些實施例中，該原料包含氧化鎳、氧化錳及氧化鈷。

【0017】 一些態樣包括一種用於合成單晶陰極(SCC)材料之方法，該方法包括：提供固體或液體原料；將該原料引入至微波產生之電漿中以產生SCC材料之固體前驅物；及煅燒該SCC材料之固體前驅物以產生SCC

材料。

【0018】 在一些實施例中，該SCC材料包含鋰鎳鈷錳氧化物(NMC)粉末。在一些實施例中，該NMC粉末包含NMC-811。在一些實施例中，該NMC粉末包含至少80重量%鎳。

【0019】 在一些實施例中，該SCC材料之固體前驅物包含具有無序氧化物微結構之NMC。在一些實施例中，該SCC材料之固體前驅物包含具有孔隙經填充硝酸鋰之NMC。

【0020】 在一些實施例中，該SCC材料包含鋰鎳鈷鋁氧化物(NCA)粉末。在一些實施例中，該NCA粉末包含至少80重量%鎳。在一些實施例中，該SCC材料包含尖晶石或NaFeO2。在一些實施例中，該原料包含錳、鋁、鎂、鈦、鋯、鐵或鈉。

【0021】 在一些實施例中，該原料包含鋰、鎳及鈷硝酸鹽或鋰、鎳及鈷乙酸鹽溶解於水中。在一些實施例中，該原料包含使用噴霧乾燥、乾燥研磨或摻合乾燥之經乾燥原料。

【0022】 在一些實施例中，該SCC材料包含經黏聚SCC材料且該方法進一步包括將該經黏聚SCC材料去黏聚以產生SCC粉末。

【0023】 在一些實施例中，該方法進一步包括在煅燒該SCC材料之固體前驅物之前或期間將鋰或鋰鹽添加至SCC材料之固體前驅物。

【0024】 在一些實施例中，硝酸鋰位於前SCC產物之孔隙中。在一些實施例中，在介於約650℃至1000℃之間的溫度下煅燒該SCC材料之固體前驅物約0.25小時至約10小時。

【0025】 一些態樣包括單晶陰極(SCC)材料，該材料藉由包括以下之方法來形成：提供固體或液體原料；將該原料引入至微波產生之電漿中

以產生SCC材料之固體前驅物；及煅燒該SCC材料之固體前驅物以產生SCC材料。

【0026】 在一些實施例中，該SCC材料包含NMC。在一些實施例中，該NMC包含至少80重量%鎳。在一些實施例中，該SCC材料包含尖晶石或NaFeO2。

【圖式簡單說明】

【0027】 提供附圖以說明實例實施例且不意欲限制本揭示之範疇。在結合附圖參考以下描述後，將瞭解對本文所述的系統及方法之更好的理解，其中：

【0028】 圖1說明根據本文一些實施例之實例微波電漿處理設備之系統示意圖。

【0029】 圖2說明根據本文一些實施例之示例性微波電漿處理設備之另一系統示意圖。

【0030】 圖3說明根據本文一些實施例之用於鋰離子/固體狀態化學之電漿處理系統之化學實例及尺寸彈性。

【0031】 圖4說明根據本文實施例合成的一個實例NMC粉末形態之顯微影像。

【0032】 圖5說明根據本文所述的一些實施例之用於產生SCC材料之製程之實例流程圖。

【0033】 圖6說明根據本文實施例合成的另一個實例NMC粉末形態之顯微影像。

【0034】 圖7說明根據本文所述的一些實施例之用於產生SCC材料之另一製程之實例流程圖。

【0035】 圖8說明根據本文實施例合成的另一個實例NMC粉末形態之顯微影像。

【0036】 圖9說明根據本文所述的一些實施例之用於產生SCC材料之另一製程之實例流程圖。

【0037】 圖10說明根據本文實施例合成的另一個實例NMC粉末形態之顯微影像。

【實施方式】

以引用的方式併入任何優先權申請案

【0038】 本申請案依35 U.S.C. §119(e)主張2021年1月19日申請之美國臨時申請案第63/139,198號之優先權益，該案之全部揭示以引用的方式併入本文中。

【0039】 雖然下文揭示某些較佳實施例及實例，但發明標的延伸至專門揭示的實施例之外至其他替代實施例及/或用途及至其修改例及等效例。因此，本發明隨附申請專利範圍之範疇不受下文所述的任何特定實施例的限制。例如，在本文所揭示的任何方法或製程中，該方法或製程之動作或操作可以任何適宜順序進行且不一定受限於任何特定所揭示的順序。以可有助於理解某些實施例之方式，可依次將各種操作描述為多個離散操作；然而，描述之順序不應解釋為意指此等操作係順序依賴性的。另外，本文所述的結構、系統及/或裝置可體現為整合組件或獨立組件。出於比較各種實施例之目的，描述此等實施例之某些態樣及優點。不一定所有此類態樣或優點均藉由任何特定實施例來達成。因此，例如，各種實施例可以達成或最佳化如本文所教示的一個優點或一組優點之方式來進行，而不必達成如本文亦可教示或建議的其他態樣或優點。

【0040】 現將描述某些例示性實施例以提供對本文所揭示的裝置及方法之結構、功能、製造及使用之原理之整體理解。在附圖中說明此等實施例之一或多個實例。熟習此項技術者將理解，本文明確描述且在附圖中說明之裝置及方法為非限制性例示性實施例及本發明之範疇僅由申請專利範圍限定。可將結合一個例示性實施例說明或描述的特徵與其他實施例之特徵組合。此類修改及變動意欲包括在本技術之範疇內。

【0041】 本文揭示使用微波電漿處理合成奈米級及微米級SCC材料諸如NMC之系統及方法。本文所述的單晶材料可一般包括具有或不含摻雜劑(諸如Mg、Mn、Ti、Zr、Fe、Nb、Ca、K及Na)之鋰化過渡金屬氧化物，包括尖晶石、層化$NaFeO_2$結構、氧化鋰鎳(層化)及經取代之氧化鋰鎳(NC、NA、NCM、NCA)。單晶習知上藉由共沉澱、長時間煅燒及小規模之後處理之組合來合成。基於共沉澱之方法需要多個長的步驟，消耗大量水來洗滌沉澱，且產生大量廢料。進行洗滌多次以移除非所欲材料，諸如存在於共沉澱液體前驅物化學中之鈉及硫。此外，共沉澱產生不含鋰之材料，該材料係在洗滌且乾燥共沉澱產物之後在另外步驟中添加。另外，可能難以向材料添加特定摻雜劑。此方法依靠在煅燒步驟期間鋰擴散至共沉澱物產物中，且需要相對高的溫度及長煅燒時間以允許鋰擴散至整體中。此外，處理從開始至最終產品(固體沉澱)可能花費多天。此外，透過共沉澱方法產生的固體前驅物不含有鋰且需要藉由將鋰化合物添加至前驅物且在適當溫度下進一步煅燒該混合物的另外鋰化步驟。將鋰併入至前驅物材料中之製程透過將鋰擴散至前驅物粒子之整體中來發生。此需要高溫(700℃至1000℃)及約10小時或更長時間之長煅燒時間。

【0042】 根據本文實施例，SCC材料可在沒有共沉澱下，利用較少

煅燒時間，且在大規模上合成。本文的一些實施例包括製備用於鋰離子電池之陰極中之SCC粉末之方法，該方法包括提供包含鋰之金屬鹽溶解於溶劑中之原材料，將該等原材料混合以形成原料材料，及微波電漿處理該原料材料以產生微米級或更小尺寸之SCC粉末。所產生的固體粉末可具有全部或部分NMC組成材料。在一些實施例中，在微波電漿處理之後不進行熱後處理。在一些實施例中，該SCC可具有減少之污染物或無污染。此外，該SCC可比藉由標準共沉澱所產生的SCC顯著更便宜且更快速地產生，降低產生之成本，且微波電漿處理可消除對於大量水的利用之需求。在一些實施例中，本文所揭示的方法中之任一者不需要共沉澱、過濾或洗滌/乾燥中之一者或多者。此外，在一些實施例中，該等方法不需要將鋰添加至任何粉末作為需要後續熱處理之單獨步驟。在一些實施例中，不需要煅燒，儘管其他實施例可使用煅燒。

【0043】 本文所揭示的方法可產生奈米或微米尺寸的SCC粉末(諸如單晶NMC粉末)，此可在小時(而不是天)之時間規模上完成。具體而言，該製程可用於合成含有單晶鋰之過渡金屬氧化物，其在最小化處理步驟中藉由將液體或固體前驅物引入至微波電漿製程中製成，其中微波產生之電漿將前驅物轉化成具有適宜單晶結構之結晶材料，如藉由藉由化學及x射線繞射分析所限定，在微波電漿處理(諸如煅燒)後需要或不需要熱後處理。此外，本文所述的微波電漿設備與其他電漿產生炬(諸如感應電漿)之間存在顯著差異。例如，微波電漿在電漿羽內側上較熱，而感應在羽流外側上較熱。特別地，感應電漿之外部區域可達到約10,000 K而內部處理區域可僅達到約1,000 K。此大溫差導致處理及饋送問題。

【0044】 本文一些實施例係關於使用微波電漿處理以合成高級、超

高Ni、單晶陰極(SCC)產生，從而克服處理此類材料之現有問題之系統及方法。此等SCC材料之微波電漿處理提供低成本、可擴展之方法。在一些實施例中，高級SCC材料可透過原料材料之微波電漿處理來合成，其中該SCC材料可包含至少80%鎳。在一些實施例中，該微波電漿處理可實現利用極短煅燒合成SCC材料。

【0045】 在一些實施例中，該微波電漿處理可藉由微波電漿處理設備提供，該微波電漿處理設備包括微波產生器、波導、能夠饋送液體及固體原料之材料饋送系統、包含電漿產生區、反應區、後反應熱分佈區、控制電漿反應區參數及熱分佈之多種氣體饋料之反應器、及材料收集系統。實例微波電漿處理設備之系統示意圖繪示於圖1中。如所繪示，該裝置可以料斗或噴霧器之形式包括前驅物/原料饋料以接收固體或液體原料的輸入，進入至電漿處理設備中。在一些實施例中，該原料可與一或多種載劑液體一起輸入。可將包含所需產品之所有必要元素之原料饋送至電漿中。例如，該原料可包含全部或部分NMC組成材料。

【0046】 在一些實施例中，該原料可包含水性鹽溶液，在調配物化學及摻雜劑方面提供極大的彈性。在一些實施例中，該等鹽可包括包含鋰、鎳、錳、鈷或其組合之金屬鹽。金屬鹽可包括但不限於乙酸鹽、溴化物、碳酸鹽、氯酸鹽、氯化物、氟化物、甲酸鹽、氫氧化物、碘化物、硝酸鹽、亞硝酸鹽、草酸鹽、氧化物、過氯酸鹽、硫酸鹽、羧酸鹽、磷酸鹽、硝酸鹽及氧硝酸鹽。可將金屬鹽溶解且混合/攪拌於適宜溶劑諸如水(例如去離子水)、各種醇、乙醇、甲醇、二甲苯、有機溶劑、或溶劑之摻合物中，或替代地，將不溶性或部分可溶性粉末分散於適宜介質中以形成液體前驅物。在一些實施例中，可利用無金屬強酸及鹼(諸如硝酸或氫氧

化銨)將液體前驅物之pH控制在1至14之範圍內。由固體溶液或具有特定整體組成之混合物組成之固體粉末原料亦可分開製備且用作固體原料。溶劑之溫度、pH及組成可決定可溶解於溶劑中之金屬鹽之量且因此決定製程之產量。

【0047】 可計算待溶解/分散的各鹽/固體之量以得到待製備的SCC(例如NMC)材料之所需最終化學計量。作為一個實例，若製備NMC 622，則在最終NMC 622產物中將計算得鋰鹽之量以產生一莫耳鋰，鎳鹽之量將計算為產生0.6莫耳鎳，錳鹽之量將計算為產生0.2莫耳錳，及鈷鹽之量將計算為產生0.2莫耳鈷。然而，在一些情況下，待溶解/分散的鹽/固體中之任何者之量可增大至超過所計算的理論量。在一些情況下，鋰、錳、或其他過渡金屬或組成元素可在微波電漿處理期間汽化且產生最終產物中比理論計算更少之金屬。增加前驅物溶液/分散液中鹽/固體之量可補償汽化的金屬以達到最終所需化學計量。若需要，則可充分攪拌及過濾鹽溶液/固體分散液以產生無任何沉澱的清潔溶液。可添加添加劑化學品(如乙醇、檸檬酸、乙酸、甲酸及其他)以控制形態及化學反應。

【0048】 在一些實施例中，該設備可包括微波電漿形成或產生區，其中將氣體暴露於由微波產生器產生的微波，使得該氣體電離且形成微波電漿。使用適合於產品化學之氣體(例如氧、氮、氬等)形成穩定且均勻之微波電漿。在一些實施例中，在微波電漿產生區內或下游，可將該原料及可選載劑液體暴露於電漿，其中該載劑液體可經汽化，且該原料可於暴露於電漿時經歷物理及/或化學反應。可快速汽化任何載劑液體，且在電漿之溫度及反應性的幫助下，經親密混合之前驅物可反應以形成所需化合物。隨著材料向下更遠地通過電漿處理設備，微結構經顯影，藉由此區域

之長度及溫度分佈控制。可改變電漿處理設備內的參數(諸如溫度、壓力及原料停留時間等)以在暴露於電漿後達成所需材料。例如，控制原料液滴尺寸、反應氛圍、電漿功率、原料停留時間及前驅物化學實現對所需產物之粒度、形態及微結構之控制。在一些實施例中，在暴露於電漿之後，根據所需產物粒度將產物收集於旋風器或袋式除塵器(baghouse)中。在一些實施例中，該過程花費少於2秒，具有小設備覆蓋面，且導致極低轉換成本。在一些實施例中，所收集的產物可在預定溫度下煅燒一段預定時間期以形成具有所有所欲元素成分及所需結晶結構之SCC電活性材料。在一些實施例中，形成電活性材料不需要煅燒。於圖3中證實電漿處理技術之彈性，該圖包含可產生的電池材料及粒度之採樣。

【0049】 具體而言，本文揭示用於產生含鋰粒子及Li離子電池材料之方法、系統及設備。用於Li離子電池之陰極材料可包括例如含鋰過渡金屬氧化物，諸如例如$LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (NMC)，其中x + y + z等於1 (或約1)。

【0050】 最終SCC粉末粒子之各種特性，諸如孔隙度、粒度、粒度分佈、相組成及純度、微結構等可藉由微調各種製程參數及輸入材料來定製及控制。在一些實施例中，此等可包括前驅物溶液化學、液滴尺寸、電漿氣體流速、電漿製程氣體選擇、液滴於電漿內之停留時間、淬火速率、電漿之功率密度等。在一些實施例中，此等製程參數可經定製，以產生微米及/或次微米規模粒子，該等粒子具有經定製表面積、特定孔隙度水準、低電阻Li離子擴散通路、約±2%之狹窄尺寸分佈且含有微米-或奈米晶粒微結構。

【0051】 可將原料材料(液體或固體)引入至電漿中以進行處理。美

國專利公開案第2018/0297122號、美國專利第8,748,785 B2號及美國專利第9,932,673 B2號揭示可用於所揭示的製程，尤其是用於微波電漿處理之某些處理技術。因此，美國專利公開案第2018/0297122號、美國專利第8,748,785 B2號及美國專利第9,932,673 B2號以其全文引用之方式併入且所描述的技術應視為適用於本文所述的原料。電漿可包括例如具有實質上均勻溫度分佈之微波產生之電漿。

【0052】 圖2說明根據本文一些實施例之可用於產生SCC材料中之另一示例性微波電漿炬設備100。如上文所討論，在一些實施例中，可經由一或多個原料入口102將原料引入至微波產生之電漿104中。在一些實施例中，可將夾帶氣流及/或鞘流注入至微波電漿炬100中以在經由微波輻射源106點火電漿104之前於電漿炬內建立流動條件。在一些實施例中，微波電漿炬可包括側饋送料斗或噴霧器而不是顯示於圖1之實施例中之頂部饋送料斗或噴霧器，因此允許下游饋送。因此，在側饋送實施案中，可在微波電漿炬施用器之後注入原料以用於在微波電漿炬之「羽流」或「廢棄」中處理。因此，微波電漿炬之電漿可接合在電漿炬的出口端處以允許原料之下游饋送，而不是頂部饋送(或上游饋送)組態。其他饋送組態可包括圍繞電漿羽之一個或幾個單獨饋送噴嘴。原料粉末或噴霧可從任何方向進入電漿且可在電漿周圍以360°饋送。原料粉末可在沿著電漿羽(諸如已測量特定溫度且估算粒子之充分反應之停留時間之熱區)之長度的特定位置進入電漿。經反應之粒子離開電漿進入至經密封腔室中，於該經密封腔室處，將其淬火然後收集。在一些實施例中，微波電漿炬之電漿經接合在電漿炬核芯管108的出口端或更下游處。在一些實施例中，可調整之下游饋送允許原料與電漿羽下游在適合於透過溫度水平及停留時間之精確靶向

來最佳熔融原料之溫度下接合。調整入口位置及電漿特性可允許進一步定製材料特性。此外，在一些實施例中，藉由調整功率、氣體流速、壓力及裝置組態(例如引入延伸管)，可調整電漿羽之長度。此外，原料可藉由調整入口102之放置而在沿著電漿104之長度的特定位置進入電漿，其中已測量特定溫度且估算提供所得材料之所需特性之停留時間。

【0053】 在一些實施例中，可透過入口注入夾帶氣流及鞘流(向下箭頭)以在經由微波輻射源106點火電漿之前於電漿炬內建立流動條件。在一些實施例中，夾帶流及鞘流均為軸對稱且層流的，而在其他實施例中，氣流為漩渦的。在一些實施例中，可將原料引入至微波電漿炬100中，其中該原料可由將材料導引朝向電漿104的氣流所夾帶。

【0054】 儘管可使用上文所述的氣體，但應理解，可根據所需材料及處理條件使用各種氣體。在一些實施例中，於微波電漿104內，原料可經歷物理及/或化學轉化。入口102可用於引入製程氣體以夾帶且加速原料朝向電漿104。在一些實施例中，可建立第二氣流以為核芯氣體管108及反應腔室110之內壁提供鞘化來保護彼等結構免於由於來自電漿104之熱輻射所致之熔融。

【0055】 饋料可軸向地或以其他方式引入至微波電漿炬中，其中其由將該等材料導引朝向電漿之氣流所夾帶。於微波產生之電漿內，使饋料反應以便合成產物且可發生原料與反應性電漿氣體之間的化學反應。入口可用於引入製程氣體以夾帶且加速粒子軸朝向電漿104。

【0056】 原料材料粒子可藉由使用透過環形間隙於電漿炬內建立的核芯層流氣流之夾帶來加速。可透過第二環形間隙建立第二層流以為電漿炬的內側壁提供層流鞘化以保護其免受來自電漿104之由於熱輻射所致的

熔融。在一些實施例中，層流沿著儘可能接近炬之中心軸之路徑朝向電漿104導引粒子，使得其暴露於電漿內的均質溫度。在一些實施例中，存在適宜流動條件以保持粒子免於到達電漿炬的內壁，於該處，電漿附接可發生。在一些實施例中，該等粒子經氣流導引朝向微波電漿104，各者均經歷均質熱處理。

【0057】 在一些實施例中，下游注入方法之實施案可使用下游漩渦或淬火。下游漩渦係指可自電漿炬下游引入以保持粉末遠離核芯管108、反應器腔室110及/或延伸管114之壁之另外漩渦組件。

【0058】 可手動或自動調整微波電漿104之各種參數以便達成所需材料。此等參數可包括例如功率、電漿氣流速率、電漿氣體之類型、延伸管之存在、延伸管材料、反應器腔室或延伸管之絕緣程度、延伸管之塗層程度、延伸管之幾何形狀(例如錐形/階梯形)、饋料尺寸、饋料插入速率、饋料入口位置、饋料入口定向、饋料入口數量、電漿溫度、停留時間及冷卻速率。所得材料可離開電漿進入至經密封腔室112中，於該經密封腔室處，淬火該材料然後收集。

【0059】 圖3說明根據本文一些實施例之用於鋰離子/固體狀態化學之電漿處理系統之化學實例及尺寸彈性。對於NMC陰極材料之合成，微波電漿處理可實現相對於通常使用的標準共沉澱及煅燒方法之顯著轉換成本降低。電漿處理之效率增加可係製程步驟減少、透過例如消除10+小時煅燒步驟(因為鋰不能包含於共沉澱前驅物中而需要)降低能量消耗及消除廢料產生之結果。在一些實施例中，短熱處理步驟可用於SCC材料，其可在約1小時至約5小時之間。然而，此熱處理步驟比使用標準方法產生SCC NMC所需要的另外步驟顯著短。

【0060】在一些實施例中，SCC合成可包括使含有Ni、Mn、Co及Li之水性鹽溶液霧化且將霧化鹽溶液遞送至微波電漿處理設備。在一些實施例中，霧化鹽溶液可於暴露於微波電漿之前或之後形成液滴。最初，液滴可在引入至電漿之前透過霧化技術(氣體噴霧、超音波霧化、壓電液滴機制等)形成。液滴亦可在電漿分裂個別饋料液滴及/或液體物流之前或之內經由二次霧化(爆炸性或亂流誘發)產生。在不受理論約束下，在一些實施例中，該等液滴與鋰鹽一起快速形成無序但均勻之鋰過渡金屬氧化物之混合物。

【0061】在一些實施例中，用於如本文所述的SCC合成方法中之原料可包含Li、Ni、Mn及鈷鹽諸如硝酸鹽溶解於溶劑諸如水中。在其他實施例中，原料可包含Li、Ni、Mn及鈷硝酸鹽或乙酸鹽溶解於溶劑諸如水中。在其他實施例中，原料可包含Li源、氧化鎳、氧化錳及氧化鈷。在一些實施例中，可在將原料提供至微波電漿處理設備之前將原料噴霧乾燥以使該原料固化。在一些實施例中，該原料可視需要在微波電漿處理之前乾燥或固化。在一些實施例中，液體或固體原料係透過例如頂部饋送或側饋送料斗或噴霧器提供至微波電漿處理設備。在一些實施例中，移除載劑溶劑及/或水合物以留下反應物(若需要的話)接著進行熱解。在一些實施例中，該原料可不進行完全汽化，且相反地可進行乾燥/固化，可能地進行脫水，且然後直接反應，及/或反應以形成成品粒子。在一些實施例中，可在將原料材料引入至微波電漿中之前進行所顯示的另外噴霧乾燥步驟。因此，可將固體原料引入至微波電漿中，而不是液體。可噴霧乾燥鹽溶液或分散液以產生具有在標靶成品粉末之正確尺寸範圍內之粒子之固體原料。在一些實施例中，固體原料粉末在微波電漿處理期間結晶。

【0062】 在一些實施例中，電漿處理之所收集產物可包含SCC材料之固體前驅物。此等固體前驅物可具有與SCC粉末材料相同的組成。然而，SCC材料之固體前驅物可為非結晶、部分結晶或部分形成之材料。在一些實施例中，SCC材料之前驅物可包含鋰化金屬氧化物及未反應的硝酸鋰彼此緊密呈極小塊之非均質材料。於經電漿處理後，粉末材料可為奈米粒子或微米大小的粒子。在一些實施例中，該等奈米粒子可具有小於約900 nm、約800 nm、約700 nm、約600 nm、約500 nm、約400 nm、約300 nm、約200 nm或約100 nm之直徑。在一些實施例中，該等奈米粒子可具有大於約100 nm、約200 nm、約300 nm或約400 nm之直徑。在一些實施例中，該等微米大小的粒子可在約0.5 μm至約50 μm之間。在一些實施例中，該等微米大小的粒子可在約0.5 μm至約30 μm之間。在一些實施例中，當SCC材料之前驅物經加熱或煅燒時，材料快速地結晶。

【0063】 在一些實施例中，來自溶液前驅物之電漿處理之所得材料(例如NMCs)可為單晶材料或SCC材料之固體前驅物，取決於製程條件。在一些實施例中，SCC材料之所得固體前驅物具有無序但層化之NMC結構。在一些實施例中，SCC材料之所得固體前驅物具有無序但非層化之結構。此外，可在SCC材料之固體前驅物中利用恰當選擇起始材料及製程條件來建立工程化互連內部孔隙度。一般而言，工程化互連內部孔隙度可定義為材料內的展現穿過粒子表面之開放路徑之空白空間。在一些實施例中，原料之至少一部分鋰可尚未反應且以硝酸鋰保留在SCC材料之固體前驅物中，其可填充SCC之固體前驅物之孔隙。例如，在一些實施例中，原料中約50%的鋰可不反應以將硝酸鋰留於SCC之固體前驅物中。

【0064】 若在熱區中給予足夠時間，所產生的經電漿處理之粒子可

為單晶材料。然而，若早期淬火，則材料可為非晶型且可需要進一步後處理以產生所需單晶相。具體而言，當電漿長度及溫度足夠在使原子足夠時間地遷移至其較佳結晶位置所需的時間及溫度下提供粒子時，然後產生結晶材料。電漿之長度可利用參數諸如功率、炬直徑、反應器長度、氣體流速、氣流特性及炬類型調整。

【0065】 在一些實施例中，SCC之固體前驅物可經歷後電漿處理。在一些實施例中，材料可在特定溫度及時間下經歷煅燒製程以產生SCC材料。煅燒製程可在約650℃至1000℃之間的溫度下在約1%至約100%氧含在氮氣中之氛圍中經歷約0.25小時至約10小時。在一些實施例中，後煅燒製程可使SCC之固體前驅物結晶以形成SCC。在一些實施例中，可於煅燒之後進行去黏聚步驟以便將SCC粒子去黏聚以形成單晶粉末。定大小(Sizing)及分類可利用例如風磨(air mill)分類、球磨、振動篩分或噴射研磨分類來完成。在一些實施例中，若製程條件係最佳的，則可藉由煅燒製程形成經去黏聚SCC材料而無黏聚發生。

【0066】 在一些實施例中，該製程涉及將原料以適宜饋送速率及電漿功率及氣體類型引入至電漿以開始原料中之結晶且於隨後完全蒸發任何溶劑。在一些實施例中，該SCC材料可包含NMC 811。在一些實施例中，該最終SCC材料產品包含顆粒粉末，而不是熔融磚，且標準去黏聚步驟足以產生游離單晶。在不受任何特定理論限制下，據信用於電漿處理中之緊密混合前驅物之性質實現於產物粉末床中之短期煅燒及低度熔融。在一些實施例中，此等相同製程性質促進合成具有顯著減少之鈷之NCA及NMC之高及超高鎳調配物及在不形成分離相下併入摻雜劑，諸如Mg及Al。

【0067】 在一些實施例中，上文所述的電漿處理可合成高或超高鎳SCC材料，經由容量改良在能量上及經由單晶形態在循環壽命及安全性上提供相對於多晶材料之步驟改良。圖4說明根據本文實施例合成的一個實例NMC粉末形態之顯微影像。

【0068】 圖5說明根據本文所述的一些實施例之用於產生SCC材料之製程之實例流程圖。在一些實施例中，在502，可提供原料，該原料包含Li、Ni、Mn及鈷硝酸鹽溶解於溶劑(諸如水)中。在一些實施例中，在504，可將液體原料提供至電漿處理設備以使原料暴露於微波電漿。於將原料暴露於電漿後，原料可形成SCC之固體前驅物。在一些實施例中，在506，SCC之該固體前驅物可經煅燒以形成經黏聚SCC材料。在一些實施例中，在508，該經黏聚SCC材料可經歷去黏聚過程以產生SCC粉末。圖6說明根據圖5之製程合成的另一個實例NMC粉末形態之顯微影像。

【0069】 圖7說明根據本文所述的一些實施例之用於產生SCC材料之另一處理之實例流程圖。在一些實施例中，在702，可提供原料，該原料包含Li、Ni、Mn及鈷乙酸鹽溶解於溶劑諸如水中。在一些實施例中，在704，可噴霧乾燥液液體原料以使該原料固化。在一些實施例中，在706，可將固體原料提供至電漿處理設備以使原料暴露於微波電漿。於將原料暴露於電漿後，原料可形成SCC之固體前驅物。在一些實施例中，在708，SCC之該固體前驅物可經煅燒以形成經黏聚SCC材料。在一些實施例中，在710，該經黏聚SCC材料可經歷去黏聚過程以產生SCC粉末。圖8說明根據圖7之實施例合成的另一個實例NMC粉末形態之顯微影像。

【0070】 圖9說明根據本文所述的一些實施例之用於產生SCC材料之另一製程之實例流程圖。在一些實施例中，在902，可提供原料，該原

料包含Li源、Ni氧化物、Mn氧化物及鈷氧化物。在一些實施例中，在904，可噴霧乾燥液液體原料以使該原料固化。在一些實施例中，在906，可將固體原料提供至電漿處理設備以使原料暴露於微波電漿。於將原料暴露於電漿後，原料可形成SCC之固體前驅物。在一些實施例中，在908，SCC之該固體前驅物可經煅燒以形成經黏聚SCC材料。視需要，可在煅燒之前或期間添加鋰。在一些實施例中，在910，該經黏聚SCC材料可經歷去黏聚過程以產生SCC粉末。圖10說明根據圖9之實施例合成的另一個實例NMC粉末形態之顯微影像。

另外實施例

【0071】 在前述說明書中，已參考本發明之特定實施例來描述本發明。然而，顯而易見的是，在不脫離本發明之較寬泛精神及範疇下，可對本發明進行各種修改及改變。因此，本說明書及附圖應被認為係在例示性而非限制性意義上。

【0072】 事實上，雖然本發明已在某些實施例及實例之上下文中進行揭示，但熟習此項技術者應理解，本發明超越專門揭示的實施例延伸至本發明之其他替代實施例及/或用途及其明顯修改及等效例。此外，雖然已詳細顯示及描述本發明之實施例之幾種變動，但實習此項技術者基於本揭示可輕易地明瞭其他修改，該等修改係在本發明之範疇內。亦經設想，該等實施例之特定特徵及態樣之各種組合或子組合可經製作且仍落在本發明之範疇內。應理解，所揭示的實施例之各種特徵及態樣可彼此組合或取代以便形成所揭示的發明之實施例之不同模式。本文所揭示的任何方法不需要以所列舉順序進行。因此，意在本文所揭示的本發明之範疇不應受上文所述的特定實施例的限制。

【0073】 應明瞭，本揭示之系統及方法各具有幾個創新態樣，其中沒有一個單一的態樣對本文所揭示的期望屬性單獨負責或為其所需。上文所述的各種特徵及製程可彼此獨立地使用或可以各種方式組合。所有可能組合及子組合意欲落於本揭示之範疇內。

【0074】 在本說明書中在單獨實施例之上下文中描述的某些特徵亦可在單個實施例中以組合方式實施。相反地，在單個實施例之上下文中描述之各種特徵亦可單獨地或以任何適宜子組合方式實施於多個實施例中。此外，儘管特徵可在上文描述為以某些組合起作用且甚至最初如此主張，但來自所主張的組合之一或多個特徵在一些情況下可自組合排除，且所主張的組合可關於子組合或子組合之變動。沒有單一特徵或一組特徵對於每一個實施例都是必要的或必不可少的。

【0075】 亦應明瞭，本文所使用的條件語句(尤其諸如「可(can/could/might/may)」、「例如」及類似物)除非另有具體說明或在如所使用的上下文中以其他方式理解否則一般意欲傳達某些實施例包括(而其他實施例不包括)某些特徵、元件及/或步驟。因此，此類條件語句一般不意欲意指特徵、元件及/或步驟以任何方式為一或多個實施例所需，或一或多個實施例必然包括論輯，以用或不用作者輸入或提示決定此等特徵、元件及/或步驟是否包括在任何特定實施例中或將在任何特定實施例中進行。術語「包含(comprising)」、「包括(including)」、「具有(having)」及類似物係同義的且以開端方式包含性地使用，且不排除另外元件、特徵、動作、操作等。另外，術語「或」在其包含意義(而不是其排他意義)上進行使用，使得當例如用於連接元件清單時，術語「或」意指清單中元件中之一者、一些或全部。此外，除非另有指明，否則冠詞

「一(a/an)」及「該(the)」如本申請案及隨附申請專利範圍中所用應解釋為意指「一或多個」或「至少一個」。類似地，雖然操作可以特定順序描繪於附圖中，但應認識到，此類操作不需要以所顯示的特定順序或以連續順序進行，或進行所有經說明操作，以達成期望之結果。此外，附圖可以流程圖之形式示意性地描繪一或多個實例製程。然而，未描繪的其他操作可併入於示意性說明的實例方法及製程中。例如，可在經說明操作中之任一者之前、之後、同時或之間進行一或多個另外操作。另外，在其他實施例中，該等操作可進行重新排列或重新排序。在某些境況下，多任務及平行處理可係有利的。此外，上文所描述的實施例中之各種系統組件之分離不應理解為在所有實施例中皆需要此種分離，及應理解，所描述的程序組件及系統一般可一起整合於單一軟體產品中或包裝於多個軟體產品中。此外，其他實施例在隨後申請專利範圍之範疇內。在一些情況下，申請專利範圍中所列舉的動作可以不同順序進行且仍然達成期望之結果。

【0076】 此外，雖然本文所述的方法及裝置可能容易受到各種修改及替代形式的影響，但其特定實例已在附圖中顯示且在本文中詳細描述。然而，應理解，本發明不限於所揭示的特定形式或方法，但相反地，本發明將涵蓋落於所描述的各種實施案及隨附申請專利範圍之精神及範疇內的所有修改、等效例及替代例。此外，本文中與實施案或實施例相關之任何特定特徵、態樣、方法、性質、特性、品質、屬性、元件或類似物之揭示可用於本文所述的任何其他實施案或實施例中。本文所揭示的任何方法不需要以所列舉順序進行。本文所揭示的方法可包括由從業者採取的某些動作；然而，該等方法亦可包括明示或暗示地針對彼等動作之任何第三方指令。本文所揭示的範圍亦涵蓋其任何及所有重疊、子範圍及組合。語句諸

如「多至」、「至少」、「大於」、「小於」、「之間」及類似物包括所列舉的數字。接在術語諸如「約(about/approximately)」後面的數字包括所列舉的數字且應根據境況解釋(例如儘合理可能準確地根據境況，例如±5%、±10%、±15%等)。例如，「約3.5 mm」包括「3.5 mm」。接在術語諸如「實質上」後面的片語包括所列舉的片語且應根據境況(例如儘可能合理地根據境況)解釋。例如，「實質上常數」包括「常數」。除非另有說明，否則所有測量均在標準條件(包括溫度及壓力)下。

【0077】 如本文所用，提及項目清單中「之至少一者」的片語係指彼等項目之任何組合，包括單一部件。作為一個實例，「A、B或C中之至少一者」意欲涵蓋：A、B、C、A及B、A及C、B及C、及A、B及C。連接語句諸如片語「X、Y及Z中之至少一者」除非另有具體說明否則以其他方式與如一般所用的上下文一起理解為傳達項目、術語等可為X、Y或Z中之至少一者。因此，此類連接語句一般不意欲意指某些實施例需要X中之至少一者、Y中之至少一者及Z中之至少一者分別存在。本文所提供的標題(如果有的話)僅為方便起見而並不一定影響本文所揭示的裝置及方法之範疇或含義。

【0078】 因此，申請專利範圍不意欲受限於本文所顯示的實施例但應被授予與本揭示、本文所揭示的原理及新穎特徵一致之最寬範疇。

【符號說明】

【0079】

100: 微波電漿炬設備/微波電漿炬

102: 原料入口

104: 電漿

106: 微波輻射源

108: 電漿炬核芯管/核芯氣體管/核芯管

110: 反應腔室

112: 經密封腔室

114: 延伸管

502: 步驟

504: 步驟

506: 步驟

508: 步驟

702: 步驟

704: 步驟

706: 步驟

708: 步驟

710: 步驟

902: 步驟

904: 步驟

906: 步驟

908: 步驟

910: 步驟

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種用於合成單晶陰極(SCC)材料之方法，該方法包括：

提供固體或液體原料；

將該原料引入至微波產生之電漿中以產生SCC材料之固體前驅物；及

煅燒該SCC材料之固體前驅物以產生SCC材料。

【請求項2】

如請求項1之方法，其中該SCC材料包含鋰鎳鈷錳氧化物(NMC)粉末。

【請求項3】

如請求項2之方法，其中該NMC粉末包含NMC-811。

【請求項4】

如請求項2之方法，其中該NMC粉末包含至少80重量%鎳。

【請求項5】

如請求項1之方法，其中該SCC材料之固體前驅物包含具有無序氧化物微結構之NMC。

【請求項6】

如請求項1之方法，其中該SCC材料之固體前驅物包含具有孔隙經硝酸鋰填充之NMC。

【請求項7】

如請求項1之方法，其中該SCC材料包含鋰鎳鈷鋁氧化物(NCA)粉末。

【請求項8】

如請求項5之方法，其中該NCA粉末包含至少80重量%鎳。

【請求項9】

如請求項1之方法，其中該SCC材料包含尖晶石或$NaFeO_2$。

【請求項10】

如請求項1之方法，其中該原料包含錳、鋁、鎂、鈦、鋯、鐵或鈉。

【請求項11】

如請求項1之方法，其中該原料包含鋰、鎳及鈷硝酸鹽或鋰、鎳及鈷乙酸鹽溶解於水中。

【請求項12】

如請求項1之方法，其中該SCC材料包含經黏聚SCC材料且該方法進一步包括將該經黏聚SCC材料去黏聚以產生SCC粉末。

【請求項13】

如請求項1之方法，其中該原料包含使用噴霧乾燥、乾磨或摻合乾燥之經乾燥原料。

【請求項14】

如請求項1之方法，該方法進一步包括在煅燒該SCC材料之固體前驅物之前或期間將鋰或鋰鹽添加至該SCC材料之固體前驅物。

【請求項15】

如請求項1之方法，其中硝酸鋰係位於前SCC產物之孔隙中。

【請求項16】

如請求項1之方法，其中在介於約650℃至1000℃之間的溫度下煅燒該SCC材料之固體前驅物約0.25小時至約10小時。

【請求項17】

一種單晶陰極(SCC)材料，該材料係藉由包括以下之方法來形成：

提供固體或液體原料；

將該原料引入至微波產生之電漿中以產生SCC材料之固體前驅物；及

煅燒該SCC材料之固體前驅物以產生SCC材料。

【請求項18】

如請求項17之單晶陰極(SCC)材料，其中該SCC材料包含NMC。

【請求項19】

如請求項17之單晶陰極(SCC)材料，其中該NMC包含至少80重量%鎳。

【請求項20】

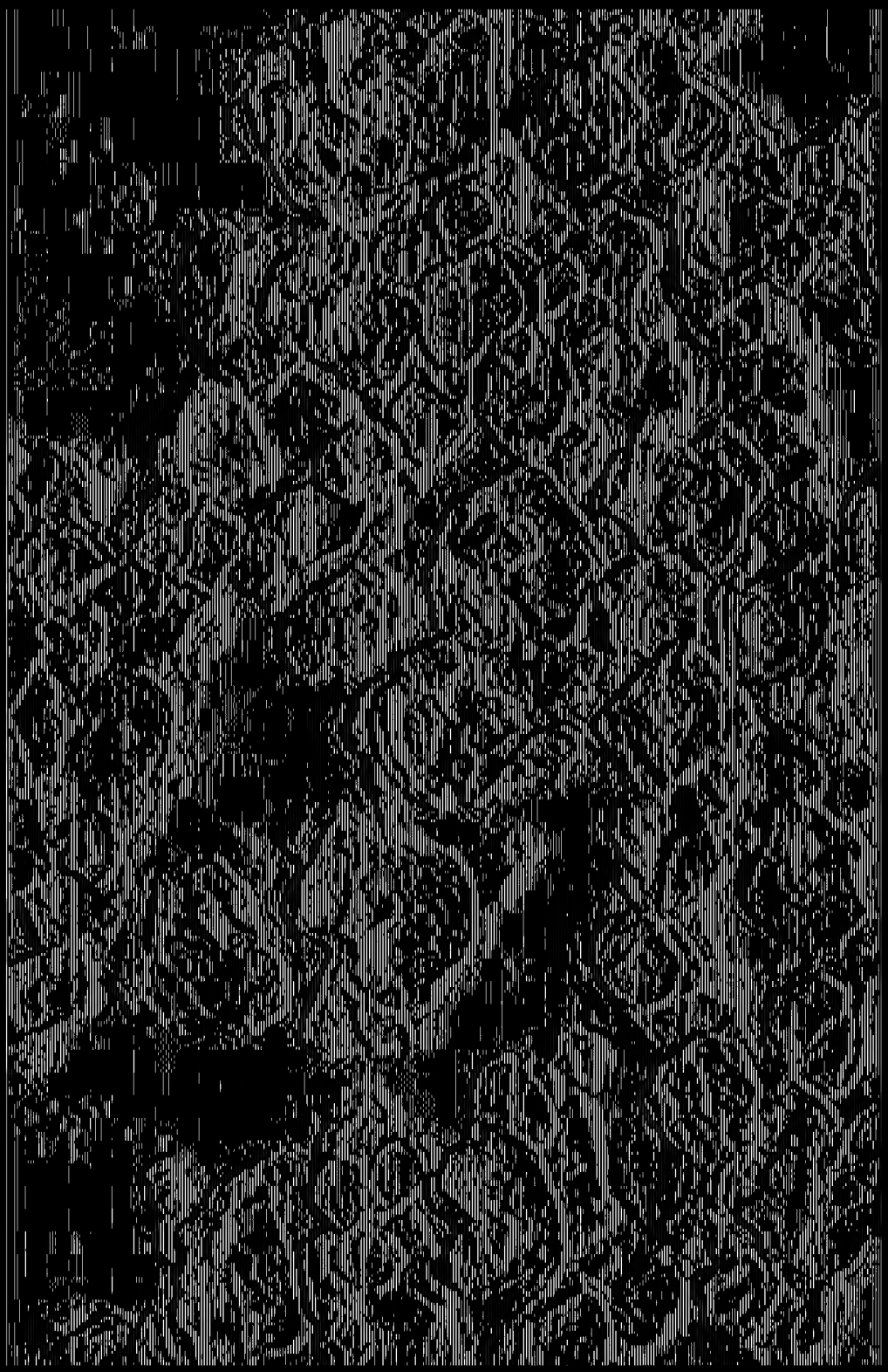
如請求項17之單晶陰極(SCC)材料，其中該SCC材料包含尖晶石或$NaFeO_2$。

(發明圖式)

100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
(a)

圖 3

302
304
306
308
開始
結束



702
704
706
708
710
712

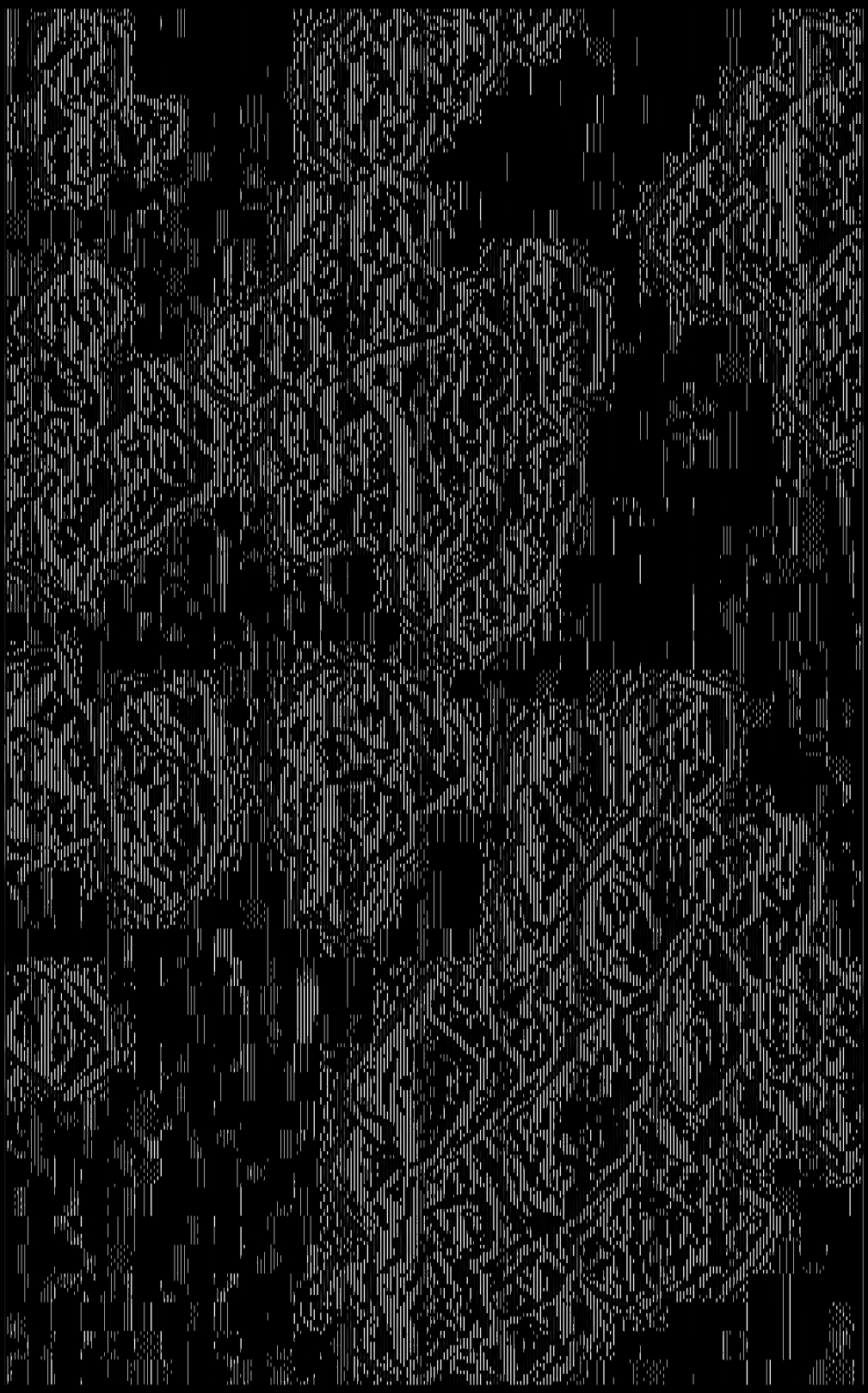


圖7

