



---

(21)申請案號：108147074

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl. : **C01G53/00 (2006.01)**  
**H01M4/131 (2010.01)**

**C01D15/02 (2006.01)**

(30)優先權：2018/12/20 美國  
2018/12/20 美國  
2018/12/20 美國

62/782,845  
62/782,828  
62/782,982

(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)；哈迪迪 卡默爾 HADIDI, KAMAL (US)；伍羅貝爾 葛雷格里 WROBEL, GREGORY (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：68 項 圖式數：9 共 64 頁

---

(54)名稱

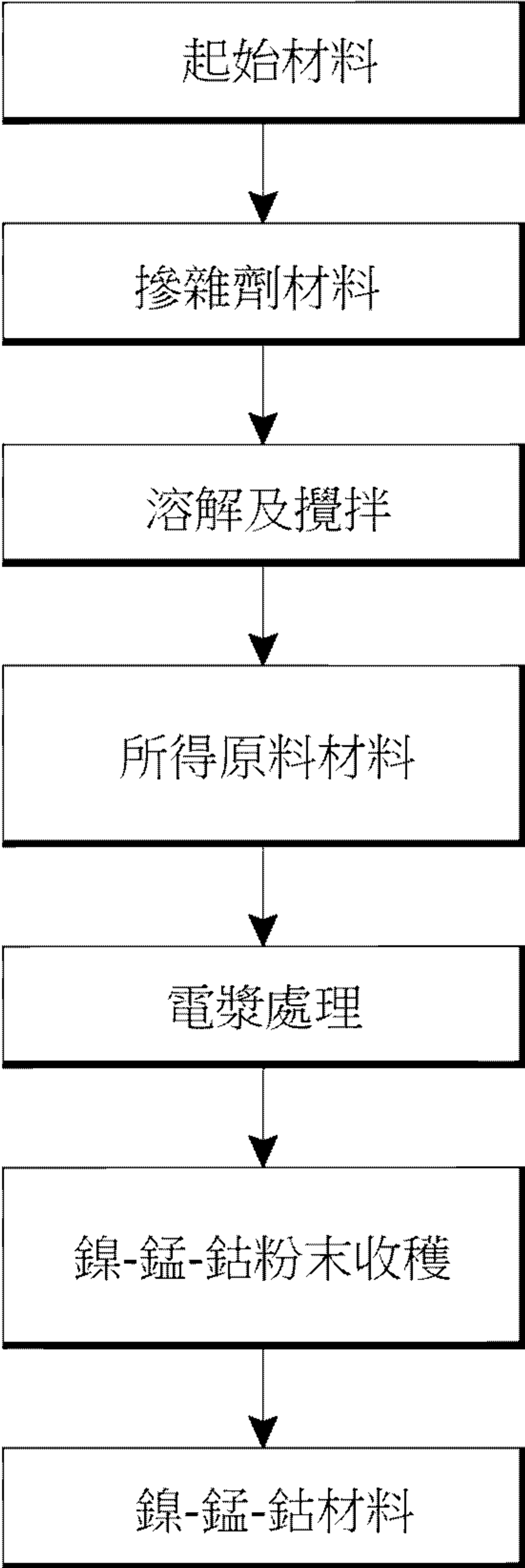
用於鋰離子電池之鋰過渡金屬氧化物之電漿處理

(57)摘要

本文中揭示用於產生用於鋰離子電池之粉末之一方法及系統之實施例，該方法及系統在該等粉末之製造期間利用電漿處理。有利地，該等所揭示方法之實施例可顯著減少習用鋰離子電池處理之製造時間、總步驟數目，及有害副產物。

Disclosed herein are embodiments of a method and system for producing powders for lithium ion batteries utilizing plasma processing during the manufacture of the powders. Advantageously, embodiments of the disclosed methods can significantly reduce the manufacturing time, the overall number of steps, and the harmful byproducts of conventional lithium ion battery processing.

指定代表圖：



【圖2B】



202031596

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

用於鋰離子電池之鋰過渡金屬氧化物之電漿處理

### 【英文發明名稱】

PLASMA PROCESSING OF LITHIUM TRANSITION METAL  
OXIDES FOR LITHIUM ION BATTERIES

### 【中文】

本文中揭示用於產生用於鋰離子電池之粉末之一方法及系統之實施例，該方法及系統在該等粉末之製造期間利用電漿處理。有利地，該等所揭示方法之實施例可顯著減少習用鋰離子電池處理之製造時間、總步驟數目，及有害副產物。

### 【英文】

Disclosed herein are embodiments of a method and system for producing powders for lithium ion batteries utilizing plasma processing during the manufacture of the powders. Advantageously, embodiments of the disclosed methods can significantly reduce the manufacturing time, the overall number of steps, and the harmful byproducts of conventional lithium ion battery processing.

### 【指定代表圖】

圖2B

### 【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於鋰離子電池之鋰過渡金屬氧化物之電漿處理

【英文發明名稱】

PLASMA PROCESSING OF LITHIUM TRANSITION METAL  
OXIDES FOR LITHIUM ION BATTERIES

【技術領域】

【0001】 本發明係關於用於製備電池材料之固體前體之技術，且更  
具體而言係關於用於產生鋰離子(Li離子)電池材料之技術。

【先前技術】

【發明內容】

【0002】 本文中揭示製備供在一鋰離子單電池之一陰極中使用之陰  
極粉末之一方法之實施例，該方法包括：提供包括溶解於一溶劑中之鋰之  
金屬鹽原始材料；混合該等原始材料以形成一原料材料；及電漿處理該原  
料材料以產生一微米或更小尺寸固體粉末，該固體粉末之全部或部分具有  
NMC構成材料，其中在該電漿處理之後不執行熱後處理。

【0003】 在某些實施例中，該方法可進一步包括將一摻雜劑材料添  
加至該等原始材料中。在某些實施例中，摻雜劑材料選自由以下各項組成  
之群組：Al、Mg、Zr、Ti、Zn、F、P、V、Cr、Nb及K。在某些實施例中，  
摻雜劑材料選自由以下各項組成之群組：Al、Mg、Zr及Ti。

【0004】 在某些實施例中，該固體粉末具有5 μm至15 μm之一d50顆  
粒尺寸、1 μm至2 μm之一d10及25 μm至40 μm之一d90。在某些實施例中，  
該固體粉末包括具有小於500 nm之一d50直徑之顆粒。在某些實施例中，

該固體粉末包括具有介於0.5  $\mu\text{m}$ 與30  $\mu\text{m}$ 之間之一d50直徑之顆粒。

【0005】 在某些實施例中，該方法可進一步包括在微波電漿處理之前將該原料材料饋給至一液滴製造器中。在某些實施例中，該等金屬鹽進一步包含鈷、鎳、錳、鋁及其組合。在某些實施例中，該電漿處理係微波電漿處理。

【0006】 在某些實施例中，該方法不使用共沈澱。在某些實施例中，在該電漿處理之後不將鋰添加至該固體粉末中。

【0007】 在某些實施例中，該方法花費自4小時至8小時。在某些實施例中，該方法花費不到10小時。在某些實施例中，該方法花費不到6小時。

【0008】 在某些實施例中，該等金屬鹽選自由以下各項組成之群組：硝酸鹽、乙酸鹽、氫氧化物、氯化物、硫酸鹽及碳酸鹽。

【0009】 本文中亦揭示製備供在一鋰離子單電池之一陰極中使用之陰極粉末之一方法之實施例，該方法包括：提供包括溶解或分散於一溶劑中之鋰之金屬鹽原始材料；混合該等原始材料以形成一原始材料混合物；噴霧乾燥該原始材料混合物以形成一所得固體原料材料；及電漿處理該原料材料以產生一奈米尺寸固體粉末，該固體粉末之全部具有NMC構成材料，其中在該電漿處理之後不執行熱後處理。

【0010】 在某些實施例中，該方法可進一步包括將一摻雜劑材料添加至該等原始材料中。在某些實施例中，摻雜劑材料選自由以下各項組成之群組：Al、Mg、Zr、Ti、Zn、F、P、V、Cr、Nb及K。在某些實施例中，摻雜劑材料選自由以下各項組成之群組：Al、Mg、Zr及Ti。

【0011】 在某些實施例中，該固體粉末包括具有小於500 nm之一d50

直徑之顆粒。在某些實施例中，該方法進一步包括在微波電漿處理之前將該原料材料饋給至一液滴製造器中。在某些實施例中，該等金屬鹽進一步包含鈷、鎳、錳、鋁及其組合。在某些實施例中，該電漿處理係微波電漿處理。

【0012】 在某些實施例中，該方法不使用共沈澱。在某些實施例中，在該電漿處理之後不將鋰添加至該固體粉末中。

【0013】 在某些實施例中，該方法花費自4小時至8小時。在某些實施例中，該方法花費不到10小時。在某些實施例中，該方法花費不到6小時。

【0014】 在某些實施例中，該等金屬鹽選自由以下各項組成之群組：硝酸鹽、乙酸鹽、氫氧化物、氯化物、硫酸鹽及碳酸鹽。

【0015】 本文中進一步揭示製備供在一鋰離子單電池之一陰極中使用之粉末之一方法之實施例，該方法包括：提供包括溶解於一溶劑中之鋰之金屬鹽原始材料；混合該等原始材料以形成一原料材料；電漿處理該原料材料以產生一NMC前體粉末；及煅燒該NMC前體粉末以形成經煅燒NMC粉末，其中在該煅燒期間不添加鋰。

【0016】 在某些實施例中，該方法可進一步包括混合該NMC前體粉末與一液體以形成一漿液及在該煅燒之前噴霧乾燥該漿液。在某些實施例中，該煅燒在700°C至1000°C之一溫度下發生自1小時至12小時。

【0017】 在某些實施例中，該方法可進一步包括將一摻雜劑材料添加至該等原始材料中。在某些實施例中，該摻雜劑材料選自由以下各項組成之群組：Al、Mg、Zr、Ti、Zn、F、P、V、Cr、Nb及K。在某些實施例中，該摻雜劑材料選自由以下各項組成之群組：Al、Mg、Zr及Ti。

【0018】 在某些實施例中，該經煅燒NMC粉末具有5  $\mu\text{m}$ 至15  $\mu\text{m}$ 之

一d50顆粒尺寸、1  $\mu\text{m}$ 至2  $\mu\text{m}$ 之一d10及25  $\mu\text{m}$ 至40  $\mu\text{m}$ 之一d90。在某些實施例中，該經煅燒NMC粉末包括具有小於500 nm之一d50直徑之顆粒。在某些實施例中，該經煅燒NMC粉末包括具有介於0.5  $\mu\text{m}$ 與30  $\mu\text{m}$ 之間之一d50直徑之顆粒。

【0019】 在某些實施例中，該方法可進一步包括在微波電漿處理之前將該原料材料饋給至一液滴製造器中。在某些實施例中，該等金屬鹽進一步包含鈷、鎳、錳、鋁及其組合。在某些實施例中，該電漿處理係微波電漿處理。

【0020】 在某些實施例中，該方法不使用共沈澱。在某些實施例中，在該電漿處理之後不將鋰添加至該NMC前體粉末中。

【0021】 在某些實施例中，該方法花費自4小時至8小時。在某些實施例中，該方法花費不到10小時。在某些實施例中，該方法花費不到6小時。

【0022】 在某些實施例中，該等金屬鹽選自由以下各項組成之群組：硝酸鹽、乙酸鹽、氫氧化物、氯化物、硫酸鹽及碳酸鹽。

【0023】 本文中亦揭示製備供在一鋰離子單電池之一陰極中使用之粉末之一方法之實施例，該方法包括：提供包括鋰之熔融金屬鹽；及電漿處理該等熔融金屬鹽以產生一微米或更小尺寸固體陰極粉末，該固體粉末之全部具有NMC構成材料，其中在該電漿處理之後不執行熱後處理。

【0024】 在某些實施例中，該固體粉末具有5  $\mu\text{m}$ 至15  $\mu\text{m}$ 之一d50顆粒尺寸、1  $\mu\text{m}$ 至2  $\mu\text{m}$ 之一d10及25  $\mu\text{m}$ 至40  $\mu\text{m}$ 之一d90。在某些實施例中，該固體粉末包括具有小於500 nm之一d50直徑之顆粒。在某些實施例中，該固體粉末包括具有介於0.5  $\mu\text{m}$ 與30  $\mu\text{m}$ 之間之一d50直徑之顆粒。

【0025】 在某些實施例中，該等熔融金屬鹽進一步包含鈷、鎳、錳、

鋁及其組合。在某些實施例中，該電漿處理係微波電漿處理。

【0026】 在某些實施例中，該方法不使用共沈澱。在某些實施例中，在該電漿處理之後不將鋰添加至該固體粉末中。

【0027】 在某些實施例中，該方法花費自4小時至8小時。在某些實施例中，該方法花費不到10小時。在某些實施例中，該方法花費不到6小時。

【0028】 在某些實施例中，該等熔融金屬鹽選自由以下各項組成之群組：硝酸鹽、乙酸鹽、氫氧化物、氯化物、硫酸鹽及碳酸鹽。

【0029】 本文中亦揭示依據本文中所揭示之方法形成之一鋰離子單電池之實施例。本文中進一步揭示由本文中所揭示之鋰離子單電池形成之一電池之實施例。

【0030】 本文中揭示製備供在一鋰離子電池中使用之一固體前體之一方法之實施例，該方法包括：提供包括具有溶解於一溶劑中之鋰、鎳、錳及鈷之金屬鹽之前體材料；混合該等前體材料以形成一原料材料；及微波電漿處理該原料材料以產生一固體前體產物，該固體前體產物之全部或部分具有NMC構成材料。

【0031】 在某些實施例中，該方法可進一步包括在一特定時間及溫度下煅燒該固體前體產物以形成一電活性材料。在某些實施例中，在該煅燒期間不添加鋰。一鋰離子電池可包含藉由本發明之實施例產生之一經煅燒固體。

【0032】 在某些實施例中，該方法進一步包括將該固體前體產物混合成一漿液，噴霧乾燥該漿液，及在一特定時間及溫度下煅燒該經噴霧乾燥漿液以形成一電活性材料。在某些實施例中，該方法可花費自4小時至8小時。在某些實施例中，該固體前體產物可包括奈米或微米級顆粒。在某

些實施例中，可以一分子尺度將鋰納入該前體材料產物中。在某些實施例中，該等金屬鹽可選自由以下各項組成之群組：硝酸鹽、乙酸鹽、氫氧化物、氯化物、硫酸鹽及碳酸鹽。

【0033】 在某些實施例中，該固體前體產物可包括具有小於500 nm之一d50直徑之顆粒。在某些實施例中，該固體前體可包括具有介於0.5  $\mu\text{m}$ 與30  $\mu\text{m}$ 之間之一d50直徑之顆粒。

【0034】 在某些實施例中，硫及鈉不包含於該固體前體中。在某些實施例中，可不為了去除污染物而洗滌該固體前體。

【0035】 本文中進一步揭示製備供在一鋰離子電池中使用之一固體前體產物之一方法之實施例，該方法由以下各項組成：提供包括具有溶解於一溶劑中之鋰、鎳、錳及鈷之金屬鹽之前體材料；混合該等前體材料以形成一原料材料；微波電漿處理該原料材料以產生一固體前體產物，該固體前體產物之全部或部分具有NMC構成材料；及在一特定時間及溫度下煅燒該固體前體產物以形成一電活性材料。

【0036】 本文中亦揭示製備供在一鋰離子電池中使用之一固體前體產物之一方法之實施例，該方法由以下各項組成：提供包括具有溶解於一溶劑中之鋰、鎳、錳及鈷之金屬鹽之前體材料；混合該等前體材料以形成一原料材料；微波電漿處理該原料材料以產生一固體前體產物，該體前體產物之全部或部分具有NMC構成材料；將該固體前體混合成一漿液；噴霧乾燥該漿液；及在一特定時間及溫度下煅燒該經噴霧乾燥漿液以形成一電活性材料。

【0037】 本文中揭示製備供在一鋰離子電池中使用之一固體材料之一方法之實施例，該方法包括：提供包括鋰、鎳、錳及鈷鹽之起始前體材

料；溶解及混合該等起始前體材料以形成一所得原料材料；微波電漿處理該所得原料材料以產生一微粒產物；及在一特定溫度及時間段內煅燒該微粒產物以產生一分層NMC晶體結構。

【0038】 在某些實施例中，可在不到10小時內自該等起始前體材料形成該分層NMC晶體結構。在某些實施例中，可在不到6小時內自該等起始前體材料形成該分層NMC晶體結構。在某些實施例中，該煅燒可在700℃至1000℃之一溫度下發生自1小時至12小時。在某些實施例中，該分層NMC晶體結構可係具有鋰及過渡金屬氧化物之交替原子層之一 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>晶體結構。

【0039】 在某些實施例中，該等起始前體材料可進一步包括摻雜劑材料。在某些實施例中，該等摻雜劑材料可選自由以下各項組成之群組：Al、Mg、Zr、Ti、Zn、F、P、V、Cr、Nb及K。

【0040】 在某些實施例中，該分層NMC晶體結構可具有5 μm至15 μm之一d50顆粒尺寸、1 μm至2 μm之一d10及25 μm至40 μm之一d90。在某些實施例中，該分層NMC晶體結構可具有一組成 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M1}_{d1}\text{M2}_{d2}\text{O}_2$ ，其中 $a = 0.8$ 至 $1.3$ ， $x + y + z = 1 - d1 - d2$ ，M1 = 陽離子摻雜劑#1，M2 = 陽離子摻雜劑#2，d1 = 摻雜劑#1之濃度，且d2 = 摻雜劑#1之濃度。

【0041】 在某些實施例中，該方法可進一步包括對該分層NMC晶體結構進行篩分/分類。

【0042】 在某些實施例中，該方法可進一步包括由該微粒產物形成一漿液及在該煅燒之前噴霧乾燥該漿液。在某些實施例中，該方法可進一步包括在該微波電漿處理之前將該所得原料材料饋給至一液滴製造器中。

在某些實施例中，該等起始前體材料可進一步包括溶解於去離子水或一適當溶劑中之氯化物、硫酸鹽、乙酸鹽及/或硝酸鹽。在某些實施例中，該微波電漿處理可發生於包括氧氣或氧氣與氬氣、氮氣、氫氣或氬氣之組合之一環境中。在某些實施例中，該結晶材料可係NMC 811或NMC 532。

【0043】本文中揭示形成一結晶材料之一方法之實施例，該方法包括：提供包括鋰、鎳、錳及鈷鹽之起始材料；提供摻雜劑材料，該等摻雜劑材料經組態以降低該結晶材料之一表面之反應性或藉由穩定該結晶材料之一結構以防電化學循環降解；溶解及混合該等起始材料及該等摻雜劑材料以形成一所得原料材料；微波電漿處理該所得原料材料以形成該結晶材料；及收穫該結晶材料，該結晶材料包括由鋰、鎳、錳及鈷製成之一種氧化物化合物。

【0044】在某些實施例中，該所得原料材料可係一液體。在某些實施例中，該所得原料材料可係一固體，諸如一經噴霧乾燥原料。

【0045】在某些實施例中，該方法可進一步包括該所產生原料材料精細地分散至一載運氣體中且饋給至該微波電漿處理中。在某些實施例中，該等起始材料可選自由溶解或分散於去離子水或一適當溶劑或溶劑混雜物中之以下各項組成之群組：氯化物、氟化物、碳酸鹽、氫氧化物、硫酸鹽、乙酸鹽、硝酸鹽、磷酸鹽、甲酸鹽、疊氮化物、氰化物、醯胺、酸鹽、丙酸鹽、丁酸鹽、辛酸鹽、乳酸鹽、苯酸鹽、硬脂酸鹽、丙二酸鹽、琥珀酸鹽、檸檬酸鹽、戊二酸鹽及羧化物。在某些實施例中，該微波電漿處理可發生於包括氧氣或氧氣與氬氣、氮氣、氫氣或氬氣之組合之一環境中。在某些實施例中，該摻雜劑材料可選自由以下各項組成之群組：Al、Zr、Zn、Mg、F、Ti、Cr、V及P。

【0046】 在某些實施例中，該結晶材料可係NMC 622。在某些實施例中，該結晶材料可係NMC 811。在某些實施例中，該結晶材料可係NMC XYZ，其中該前體材料具有組成 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ，其中 $\text{Ni} > 0.8$ ， $x+y+z = 1$ ，且 $a = 0.8$ 至 $1.3$ 。在某些實施例中，該前體材料可具有組成 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M1}_{d1}\text{M2}_{d2}\cdots\text{Mm}_{dm}\text{O}_2$ ，其中 $a = 0.8$ 至 $1.3$ ， $\text{M1}$  = 陽離子摻雜劑#1， $\text{M2}$  = 陽離子摻雜劑#2， $\text{Mm}$  = 陽離子摻雜劑#m， $d1$  = 摻雜劑#1之濃度， $d2$  = 摻雜劑#2之濃度， $dm$  = 摻雜劑m之濃度， $x+y+z = 1$ ， $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ，且 $0 \leq z \leq 1$ 。

【0047】 在某些實施例中，在該微波電漿處理之後可不執行熱後處理。

【0048】 本文中亦揭示形成一鋰離子電池材料之一方法之實施例，該方法包括：提供包括鋰、鎳、錳及鈷鹽之起始材料；提供摻雜劑材料，該等摻雜劑材料經組態以降低結晶材料之一表面之反應性或藉由穩定結晶材料之一結構以防電化學循環降解；溶解及混合該等起始材料及該等摻雜劑材料以形成一所得原料材料；微波電漿處理該所得原料材料以形成該鋰離子電池材料；及收穫該鋰離子電池材料，該鋰離子電池材料包括由鋰、鎳、錳、鈷及該等摻雜劑材料製成之一種氧化物化合物。

【0049】 在某些實施例中，該鋰離子電池材料可係結晶的。

【0050】 本文中揭示形成一鋰離子電池材料之一方法之實施例，該方法包括：提供包括鋰、鎳、錳及鈷鹽之起始材料；溶解及混合該等起始材料以形成一所得原料材料；微波電漿處理該所得原料材料以形成該鋰離子電池材料；及收穫該鋰離子電池材料包括由鋰、鎳、錳及鈷製成之一種氧化物化合物。

【0051】 本文中揭示依據本發明形成之一結晶材料之實施例。

【0052】 本文中進一步揭示包括依據本發明形成之結晶材料之一鋰離子電池之實施例。

【0053】 亦揭示包含依據本發明產生之分層NMC晶體結構作為一陰極之一部分之一鋰離子電池之實施例。

【0054】 本文中進一步揭示依據本發明形成之一分層NMC晶體結構之實施例。

【0055】 本文中揭示包含依據本發明形成之固體前體產物作為一陰極之一部分之一鋰離子電池之實施例。

【0056】 本文中揭示依據本發明形成之一固體前體產物之實施例。

# 【圖式簡單說明】

【0057】 圖1展示此項技術中已知之一共沈澱方法之一實例。

【0058】 圖2A至圖2C展示本文中所揭示之經改良製造方法之實例實施例。

【0059】 圖3A至圖3B展示本文中所揭示之經改良製造方法之實例實施例。

【0060】 圖4A至圖4B係依據本發明形成之固體奈米級及微米級鎳-錳-鈷(NMC)前體之實施例之掃描電子顯微鏡(SEM)圖片。

【0061】 圖5係依據本發明、特定而言關於圖3A所闡述之製程形成之一單晶鎳-錳-鈷(NMC) 811之一實施例之一掃描電子顯微鏡(SEM)圖片。

【0062】 圖6A至圖6B圖解說明藉由本發明之實施例產生之顆粒之掃描電子顯微鏡(SEM)圖片。

【0063】 圖7圖解說明用於修整鋰離子電池材料之一方法之一實施

例。

【0064】 圖8圖解說明依據本發明之實施例產生之NMC 532之電效能資料。

【0065】 圖9圖解說明依據本發明之實施例產生之NMC 622之電效能資料。

### 【實施方式】

以引用方式併入任何優先權申請案

【0066】 本申請案主張於2018年12月20日提出申請之標題「SOLID PRECURSORS FOR LITHIUM ION BATTERY CATHOD MATERIAL」之序列號為62/782,845之美國臨時專利申請案、2018年12月20日提出申請之標題「TWO-STEP MICROWAVE PLASMA PRODUCTIONS OF LITHIUM TRANSITION METAL OXIDES FOR LITHIUM ION BATTERIES」之序列號為62/782,828之美國臨時專利申請案，及於2018年12月20日提出申請之標題「SINGLE STEP PLASMA PRODUCTIONS OF LITHIUM TRANSITION METAL OXIDES」之序列號為62/782,982之美國臨時專利申請案的權益，該等臨時專利申請案中之每一者的內容係以其全文引用的方式併入本文中。

### 關於聯邦資助研發的聲明

【0067】 本發明係在SBIR階段I/階段II資助下在能源部之政府支援下做出。政府擁有本發明之某些權利。

【0068】 本文中揭示含有用於鋰離子電池及電池單元之鋰粉末之一固體前體以及製造該固體前體之方法之實施例。該等粉末可係NMC材料，諸如包含分層NMC晶體結構。在某些實施例中，該固體前體可具有經減少

污染物或無污染物。此外，該固體前體可比標準共沈澱生產起來顯著更廉價且更快速從而減小生產成本，且可消除對利用大量水之需要。

【0069】如本文中所論述，一固體前體可定義為全部或部分具有NMC構成材料之一粉末或微粒物質。在某些實施例中，一旦在恰當溫度下且在恰當時間段內煅燒NMC構成材料，其等便形成全部具有元素成分及所要結晶結構之電活性材料。在某些實施例中，無需煅燒以形成電活性材料。

【0070】具體而言，本文中揭示用於產生含鋰顆粒及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含含鋰過渡金屬氧化物，諸如(舉例而言)  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  或  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ，其中  $x + y + z$  等於1 (或約1)。此等材料可含有一分層晶體結構，其中鋰原子層位於過渡金屬氧化物多面體層之間。然而，亦可形成替代晶體結構，諸如尖晶石型晶體結構。當Li離子自晶體結構脫嵌時，隨著過渡金屬之價態之一增加維持電荷中性。 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  或  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  擁有所要特性，諸如相對高能量密度(mAh/g)、高循環性(每充電/放電循環之降解百分比)及熱穩定性( $\leq 100^\circ\text{C}$ )。

【0071】不同金屬前體鹽可提供不同最終產物。舉例而言，鋰及鈷鹽可用於產生LCO。鋰及鎳鹽可用於製備LNO。鋰及錳鹽可用於製備LMO。鋰、鎳及錳鹽可用於製備LNMO。鋰、鎳、鈷及鋁鹽可用於製備LNCA。鋰、鎳、錳、鈷及鋁鹽可用於製備LNMCA。起始前體金屬鹽並非係限制性的。

【0072】最終含鋰顆粒之各種特性(諸如孔隙率、顆粒尺寸、顆粒尺寸分佈、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修整及控制。在某些實施例中，此等製程參數及輸入材料可包含前體溶液

化學性質、液滴尺寸、電漿氣體流動速率、電漿處理氣體選擇、液滴在電漿內之停留時間、淬滅速率、電漿之功率密度等。在某些實施例中，可修整此等製程參數以產生具有經修整表面積、一特定孔隙率位準、低電阻Li離子擴散路徑、約 $\pm 2\%$ 之一窄尺寸分佈且含有一微米或奈米晶粒微結構之微米及/或亞微米級顆粒。

### 鋰離子電池

【0073】 鋰離子電池被廣泛使用且在日常生活中無處不在。鋰離子電池廣泛存在於消費型電子器件、電動載具、無繩動力工具、電動無人飛行載具、電動機器人及更多裝置中。

【0074】 每一應用對電池提出獨特能量及功率密度需要。舉例而言，消費型電子器件通常需要高容量及低功率輸出以允許長電池壽命。另一方面，無繩動力工具需要高功率輸出而不具有嚴格能量密度需要。為了滿足上文所例示之每一應用所需之特定需要，特別設計了電池。作為設計之部分，電池內之陰極材料之特定特性需要特別注意。

【0075】 隨著可攜式電子裝置在尺寸上穩定地減小，對可為此等裝置提供電力之較小且較輕之電池之需要增加。在混合動力載具及全電動載具之領域中對較高能量之電池之需求亦增加。此等載具可藉由減少由傳統內燃機導致之空氣污染及載具排放而改良空氣品質。可再充電Li離子電池可用於消費型電子器件及電動載具應用兩者中。然而，昂貴且複雜之製造製程繼續導致Li離子電池中常用之含鋰材料及Li離子電池之高成本。

【0076】 Li離子電池通常含有一負電極(稱為一陽極)、一正電極(稱為一陰極)、陰極與陽極之間之通常係一多孔薄膜之一隔離物材料，及用以在兩個電極之間轉移離子之一電解質。在充電期間，Li離子(Li<sup>+</sup>)自陰極遷

移穿過電解質，且經由插層或轉換(晶體結構改變或合金化)進入陽極之結構，從而佔據晶體結構內原子層之間的位置，以藉由形成一合金等將晶格轉換為一新晶體結構。石墨烯可用作用於陽極之一插層化合物，此乃因Li離子可被嵌入於石墨烯層之間的凡得瓦(van der Waals)間隙內，可被儲存於彼處直至放電。在某些情形中，包含一鋰鹽或Li離子導電聚合物之一有機溶液可用作電解質。

【0077】 高能量電池中之陰極材料通常被製成具有一相對小的顆粒尺寸及高表面積，以允許Li<sup>+</sup>離子在充電及放電時迅速移入及移出材料。否則，Li<sup>+</sup>離子可不能夠足夠快地滿足功率需求。

【0078】 在Li離子電池中，含有適當量鋰過渡金屬氧化物的材料(諸如單相材料)對於陰極或正電極係合意的。單相材料之實例包含LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>、LiCoO<sub>2</sub>、LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub>或LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>2</sub>。多相材料之實例係所謂的「分層-分層-尖晶石」陰極(例如xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>•(1-x)LiMO<sub>2</sub>，其中M = Mn、Ni、Co以及富含鋰及錳之金屬氧化物陰極。具體而言，關於LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub>，改變錳、鎳及鈷之含量比可調諧一電池之功率及能量效能。然而，此等過渡金屬氧化物之產生可需要耗時且耗能之處理步驟，諸如前體或最終材料之耗時長且可能耗能大的合成製程、煅燒、洗滌、混合、尺寸減小製程、分類等。在某些情形中，在一或多個初始處理步驟中使用鹼性溶液，此可產生不想要的副產物。此等製程之複雜性導致Li離子電池之高成本。另外，修整或最佳化摻雜劑可係困難的，且可能需要額外處理步驟以納入至寄主材料中。

### 鋰離子電池生產

【0079】 圖1繪示此項技術中已知之共沈澱方法之一實例實施例流

程圖。共沈澱係用以產生Li電池及Li離子電池中所使用之諸多常見材料(諸如NMC及相關陰極)的傳統方法。

【0080】 在共沈澱方法中，製程以用一極端受控方式混合化學前體且對其進行攪拌而開始。此製程需要對溫度、pH及攪拌時間之嚴格控制。在沈澱完成之前，將化學物攪拌4小時至35小時。然後提取一濕沈澱物且進行過濾。由於在前體中使用硫酸鹽及氫氧化鈉，因此沈澱物被硫及鈉污染，需要藉由多次洗滌操作來去除硫及鈉兩者。此製程產生需要以一安全方式處置之廢水。在洗滌沈澱物之後，將其篩分以去除任何大的塊狀物。至此階段，所產生之粉末稱為NMC固體前體。然後將此粉末前體材料與碳酸鋰或氫氧化鋰混合且在一特定溫度下煅燒以產生具有所要化學計量之NMC分層材料。

【0081】 因此，此共沈澱生產方法確實具有限制。基於共沈澱之方法需要多個冗長步驟、消耗大量水來洗滌沈澱物且產生大量需要處置之廢物。執行多次洗滌以去除不想要的材料，諸如存在於共沈澱液體前體化學物中之鈉及硫。另外，共沈澱產生不含有鋰之材料，在洗滌及乾燥共沈澱產物之後，在一額外步驟中添加鋰。另外，可能難以將特定摻雜劑添加至材料。此方法依賴於鋰在一煅燒步驟期間擴散至共沈澱產物中且需要相對高溫度及長煅燒時間來允許鋰擴散至主體中。此外，該處理自開始至最終產物(固體沈澱物)可花費多天。

【0082】 並且，如所提及，透過共沈澱方法產生之固體前體不含有鋰且需要藉由將一鋰化合物添加至該前體中且在恰當溫度下進一步煅燒混合物之一額外鋰化步驟。將鋰納入至前體材料中之製程透過鋰擴散至前體顆粒之主體中而發生。此需要高溫(700°C至1000°C)及長煅燒時間，通常係

10小時或更多。

【0083】 因此，針對習用批處理技術，一定量的起始材料必須經歷若干個分開處理步驟，此需要不同機械裝置及化學反應。舉例而言，此等步驟可包含攪拌、沈澱、過濾、洗滌、乾燥、篩分、混合、煅燒，分類及塗佈，然後才可形成一漿液。針對每一批起始材料，此等技術可花費數天來完成。

【0084】 此外，用於產生含鋰顆粒之固態製程通常係需要壓碎成化學計量比例之前體後續接著高溫度擴散反應以形成最終結構之多步驟製程。此等製程通常產生大的及不規則形狀的顆粒，該等顆粒可展現相不均質性及一寬尺寸分佈，此可能導致電極中之不良顆粒堆積、非最佳特定表面積、漿液及電極處理中之困難性及經降級效能。通常需要對顆粒尺寸之後處理減小以減小顆粒尺寸以便最小化Li離子擴散路徑長度，此增加污染物之風險。

【0085】 透過共沈澱合成(舉例而言)  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  習用地係涉及  $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{CoSO}_4$  及  $\text{MnSO}_4$  之溶液反應之一多步驟製程。乾燥所得  $(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})(\text{OH})_2$ ，後續接著在升高的溫度下與  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  反應，且然後在  $800^\circ\text{C}$  至  $1000^\circ\text{C}$  之間煅燒多達約10小時或10小時以上。所得粉末具有一寬尺寸分佈。化學廢物溶液含有亞硫酸鹽及強鹼，其等需要特殊處理及處置，此增加成本。

【0086】 亦可使用噴霧熱解技術來合成Li離子陰極材料。可使用一實例噴霧熱解方法來以  $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  及  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  之一前體水溶液開始而合成  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 。使用一超聲霧化器將前體溶液霧化且使用一熔爐或火焰將其曝露於  $\geq 500^\circ\text{C}$ ，其中使前體溶液蒸發且分解成

所要 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 顆粒。習用噴霧熱解中之熱量變曲線通常具有大的溫度梯度，此導致所得顆粒經歷之熱歷史之變化且因此導致產物不均勻性。另外，基於火焰之方法產生可納入所得材料中之燃燒產物。

### 經加速前體處理

【0087】 圖2A至圖2C及圖3A至圖3B圖解說明經加速前體處理方法之實施例。關於圖2A至圖2C所論述之元素可併入至圖3A至圖3B之製程中，且反之亦然。

【0088】 在某些實施例中，本文中所揭示之方法中之任一者不需要圖1之方法中全部需要之共沈澱、過濾或洗滌/乾燥中之一或多者。此外，在本發明之實施例中，該方法不需要作為需要後續熱處理之一單獨步驟將鋰添加至任何粉末。在某些實施例中，不需要煅燒，儘管其他實施例可使用煅燒。

【0089】 圖2A闡述一第一製程。如所展示，可收集起始原始材料且將其溶解/攪拌/與一溶劑混合以形成一液體原料材料。然後可使用電漿處理來處理此原料材料以形成一粉末，該粉末然後可用於電池單元中。下文揭示進一步細節。

【0090】 圖2B闡述一第二製程。如所展示，可收集起始原始材料且將其溶解/攪拌/與一溶劑混合以形成一液體原料材料。另外，可將摻雜劑添加至液體原料材料中。然後可使用電漿處理來處理此原料材料以形成一粉末，該粉末然後可用於電池單元中。下文揭示進一步細節。

【0091】 圖2C闡述一第三製程。如所展示，可收集起始原始材料且將其溶解/攪拌/與一溶劑混合以形成一液體原料材料。然後可諸如藉由噴霧乾燥來乾燥液體原料材料以形成一固體原料材料。然後可使用電漿處理

來處理此原料材料以形成一粉末，該粉末然後可用於電池單元中。可將摻雜劑添加至液體或固體原料中。下文揭示進一步細節。

【0092】 **圖3A**闡述一第四製程。如所展示，可收集起始原始材料且將其溶解/攪拌/與一溶劑混合以形成一液體原料材料。另外，可將摻雜劑添加至液體原料材料中。然後可使用電漿處理來處理此原料材料以形成一粉末。然後可將此粉末煅燒成進一步電活性粉末。視情況，可在煅燒之後執行壓碎及/或篩分。在某些實施例中，可將摻雜劑添加至液體原料材料中。下文揭示進一步細節。

【0093】 **圖3B**闡述一第五製程。如所展示，可收集起始原始材料且將其溶解/攪拌/與一溶劑混合以形成一液體原料材料。另外，可將摻雜劑添加至液體原料材料中。然後可使用電漿處理來處理此原料材料以形成一粉末。可將粉末與一液體混合以形成一漿液，且然後諸如透過噴霧乾燥進行乾燥。然後可將此經乾燥粉末煅燒成進一步電活性粉末。視情況，可在煅燒之後執行壓碎及/或篩分。在某些實施例中，可將摻雜劑添加至液體原料材料中。下文揭示進一步細節。

【0094】 所揭示之方法可產生奈米或微米尺寸粉末(諸如NMC粉末)，其可在數小時而非數天內完成。具體而言，該製程允許藉由將液體或固體前體引入下文所論述之一電漿處理中而在最小化處理步驟中製成含鋰過渡金屬氧化物，其中微波產生之電漿或其他類型之電漿在不需要在電漿處理之後進行熱後處理(諸如煅燒，在**圖2A**至**圖2C**中)之情況下或在煅燒(**圖3A**至**圖3B**中)之情況下將前體轉變成具有藉由化學性質及x射線繞射分析定義之適當結構之一良好結晶材料。

【0095】 在某些實施例中，**圖2A**至**圖2C**或**圖3A**至**圖3B**中所展示之

經加速前體處理(例如，方法或系統)可藉由溶解一金屬鹽(舉例而言，鋰、鎳、錳、鈷或其組合)而開始。金屬鹽可包含但不限於乙酸鹽、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、高氯酸鹽、硫酸鹽、羧化物、磷酸鹽、磷化物、氮化物及氧氮化物。可將金屬鹽在一適當溶劑(諸如水(舉例而言，去離子水)、各種醇、乙醇、甲醇、二甲苯、有機溶劑或溶劑混雜物)中溶解及混合/攪拌，或(另一選擇係)將可溶性或部分可溶性粉末在一適當介質中分散以形成一液體前體。在某些實施例中，可以不含金屬之強酸及鹼(諸如硝酸或氫氧化銨)將液體前體之一pH控制在1至14之一範圍內。由一固體溶液或具有一特定總體組成之混合物構成之固體粉末原料亦可單獨製備且在所揭示製程之實施例中用作一固體原料，如圖3B中所展示。

**【0096】** 溶劑之溫度、pH及組成可決定可在溶劑中溶解之金屬鹽之量及因此決定製程之通量。

**【0097】** 可計算待溶解/分散之每一鹽/固體之量以給出待製成之鎳-錳-鈷(NMC)材料之一所要最終化學計量。作為一實例，若製成NMC 622，則在最終NMC 622產物中，鋰鹽之量將經計算以產生1莫耳之鋰，鎳鹽之量將經計算以產生0.6莫耳之鎳，錳鹽之量將經計算以產生0.2莫耳之錳，且鈷鹽之量將經計算以產生0.2莫耳之鈷。

**【0098】** 在某些例項中，可將待溶解/分散之鹽/固體中之任一者之量增加至超出所計算之理論量。此乃因在某些例項中，鋰、錳或其他過渡金屬或構成元素可汽化且在最終產物中產生比理論上計算的少的金屬。增加前體溶液/分散液中之鹽/固體之量將彌補經汽化金屬以達到最終所要化學計量。

【0099】 若必要，則可將鹽溶液/固體分散液充分攪拌及過濾以產生不含任何沈積物之一清潔溶液。可添加諸如乙醇、檸檬酸、乙酸及其他等添加劑化學物以控制形態及化學反應。

【0100】可將額外元素作為摻雜劑進一步添加至溶液(例如，原料材料)中，如圖2B中所展示。然而，可不總是使用摻雜劑，如圖2A中所展示。在圖3A至圖3B中所展示之方法中可使用或可不使用摻雜劑。可藉由將基本上任何元素引入溶液中作為一液體溶液、固體溶液或分散液而以其製成摻雜劑。

【0101】可藉由將一精確比例之含有所要摻雜劑元素之一特定鹽添加至原料材料中而達成摻雜。最終原料將係鎳、錳、鈷、鋰及摻雜劑元素之鹽之充分混合之溶液或分散液。在藉由下文所論述之微波電漿處理原料之後，將摻雜劑元素納入所得材料中。

**【0102】**陽離子摻雜劑包含鋰、鈉、鎂、鋁、矽、磷、硫、鉀、鈣、釧、鈦、鈇、銨、鐵、銅、鋅、錳、鍺、砷、鐿、釔、鉛、銻、釘、銑、鈹、鎘、銼、銩、銲、銀、銱、銯、銓、鋇、鏍、釕、銖、銗、銙、鋠、鋡、鋢、鋤、鋥、鋦、鋧、鋨、鋫、鋬、鋭及其組合。在某些實施例中，摻雜劑可係鋁、錳、鉛及鈦其中之一或多者。將摻雜劑納入NMC中可比傳統共沈澱中簡單，此乃因可將摻雜劑作為簡單鹽添加至起始前體溶液且在電漿合成期間容易地納入結構中。

【0103】 鋁作為用於高鎳NMC材料之一摻雜劑可係特別有利的。在某些實施例中，可以鋁及另一(些)元素摻雜原料。Co摻雜劑可包含但不限於Mg、Zr、Ti、Zn、F、P、V、Cr、Nb及K。其他有利摻雜劑可包含Zr、Zn、Mg、F、Ti、Cr、V及P，其等可與鋁一起或不與鋁一起使用。摻雜劑

可經選擇以改良產物壽命，儘管經改良速率能力亦係摻雜之一優勢。壽命改良可藉由降低表面反應性或藉由穩定結構以防止循環降解而達成。

【0104】一旦將起始材料在溶劑(具有或不具有摻雜劑)中充分溶解或分散，便可將所得液體溶液前體饋給至一液滴製造器或一霧化器(噴霧器)中以產生注入至一微波產生之電漿中之液滴，儘管電漿之類型並非係限制性的且亦可使用其他電漿，諸如RF電漿。舉例而言，然後可將所得前體轉移至一容器中，在該容器中可將其饋給至如本文中所論述可位於一微波電漿炬頂部上之一液滴製造器或一霧化器裝置中。前體液滴溶劑可被高溫電漿完全汽化且與氧電漿反應以形成冷凝且形成奈米或微米尺寸顆粒之氧化物材料，或更逐漸地脫水以允許溶質沈澱及固結而維持原始液滴之固體含量，後續接著與電漿氣體反應以形成反應物顆粒。每一液滴經歷溶劑蒸發(若存在溶劑或水合物)、溶質沈澱(若在反應之前或在反應期間形成沈澱物)及熱解之一製程。電漿氣體通常選擇為氧氣，儘管可使用包含但不限於氮氣、氬氣、氦氣及氫氣之其他氣體以及氣體混雜物。

【0105】化學均質且尺寸控制均勻之液滴原料溶液與均質熱處理之組合提供超過習用固態共沈澱及習用噴霧熱解處理技術之明顯優勢。在本發明之一項實施例中，在分子層級下混合一均質前體溶液以確保起始材料在溶液內之均衡分佈。使用一液滴製造器將前體溶液形成為液滴，該液滴製造器可產生具有精確控制之尺寸之一或多個液滴流。在某些實施例中，液滴製造器可係一壓電液滴製造器，諸如美國專利第9,321,071號及美國專利公開案第2016/0228903號中所闡述之液滴製造器，該等專利中之每一者以其全文引用之方式併入。在一項特定實施例中，液滴製造器可將液滴之尺寸控制為具有約 $\pm 2\%$ 之一尺寸分佈之一精確直徑。在某些實施例中，液

滴製造器可包含具有不同尺寸之噴嘴或開口以便產生具有不同直徑之液滴流，該等液滴流可在最終顆粒中產生一多峰顆粒尺寸分佈。在某些實施例中，可由一霧化器或噴霧器產生液滴。然後可將前體溶液液滴作為一單個液滴流或數個線性液滴流軸向地或徑向地注入至一電漿中。

**【0106】** 在某些實施例中，液滴製造器或霧化器裝置可經定位以將溶液前體液滴徑向或以 $0^{\circ}$ (軸向)與 $90^{\circ}$ (徑向地)之間的一角度(例如， $10^{\circ}$ 、 $20^{\circ}$ 、 $30^{\circ}$ 、 $40^{\circ}$ 、 $45^{\circ}$ 、 $50^{\circ}$ 、 $60^{\circ}$ 、 $70^{\circ}$ 或 $80^{\circ}$ )輸送至電漿中以沿電漿氣體流動之方向注入溶液前體液滴。

**【0107】** 在某些實施例中，可使用熔融前體鹽，且因此不需要溶劑。因此，可採取以上方法，但不需要將溶劑蒸發或以其他方式去除。熔融鹽混合物可含有呈硝酸鹽、乙酸鹽、其他鹽或鹽混雜物之形式之恰當比例之Ni、Mn、Co及Li。針對製備熔融鹽中之硝酸鹽前體，可將該等前體熔融至 $100^{\circ}\text{C}$ 與 $200^{\circ}\text{C}$ 之間(或介於約 $100^{\circ}\text{C}$ 與約 $200^{\circ}\text{C}$ 之間)。在某些實施例中，可將其等加熱至 $110^{\circ}\text{C}$ 與 $170^{\circ}\text{C}$ 之間(或介於約 $110^{\circ}\text{C}$ 與約 $170^{\circ}\text{C}$ 之間)。熔融鹽可經歷下文詳細揭示之製程中之任一者，儘管不需要溶解/攪拌熔融鹽。此外，在某些實施例中，壓碎及篩分將並非係必須的。

**【0108】** 可將液體或固體原料材料引入一電漿中以供處理。美國專利公開案第2018/0297122號、US 8748785 B2及US 9932673 B2揭示可用於所揭示製程中、具體而言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、US 8748785 B2及US 9932673 B2以其全文引用之方式併入且所闡述之技術應視為適用於本文中所闡述之原料。舉例而言，電漿可包含一軸對稱微波產生之電漿及一實質上均勻溫度量變曲線。

【0109】 在所揭示方法之實施例中，前體溶劑由於高溫電漿而完全汽化且冷凝以形成最終產物，取決於起始溶液/分散液配方及處理條件，該最終產物係一奈米尺寸至微米尺寸粉末材料。在某些實施例中，去除載體溶劑及/或水合物以留下反應物(若必要)，後續接著熱解。在某些實施例中，原料可不完全汽化，且替代地可被乾燥/固結、可能脫水且然後直接反應及/或反應以形成成品顆粒。

【0110】 在某些實施例中，可藉由控制電漿氣體流動速率及/或控制微波產生之電漿之功率密度而控制液滴在電漿內之停留時間。在某些實施例中，可藉由選擇一不同淬滅流體(諸如氮氣、氧氣或氬氣)而調整淬滅速率。舉例而言，氮氣可提供比其他流體高之一淬滅速率，但可為生產製程增加顯著成本。在某些情形中，可藉由控制可包含O<sub>2</sub>或氧氣、氬氣、氮氣、氫氣等之各種混合物之電漿處理氣氛而調整電漿之不同特性。

【0111】 在某些實施例中，可在將材料納入電漿中之前執行圖2C中展示之噴霧乾燥之一額外步驟。因此，可將一固體原料而非一液體納入電漿中，且可不需要使用一液滴製造器。可將一鹽溶液或分散液進行噴霧乾燥以產生具有在目標成品粉末之恰當尺寸範圍內之顆粒之一固體原料前體。此固體原料係在電漿中產生以產生陰極粉末。在某些實施例中，在電漿處理期間將此粉末結晶，諸如在圖2A至圖2C中。在某些實施例中，使用一後煅燒步驟來達成所要晶體結構，諸如圖3A至圖3B中。

【0112】 一旦經電漿處理，粉末材料便可係奈米顆粒或微米尺寸顆粒。在某些實施例中，奈米顆粒可具有小於900 nm、800 nm、700 nm、600 nm、500 nm、400 nm、300 nm、200 nm或100 nm (或小於約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)之一直徑，如圖4A至圖4B中所展示。在某些實施例中，奈米顆粒可具有大於100 nm、200 nm、300 nm或400 nm (或大於約100 nm、約200 nm、約300 nm或約400 nm)之一直徑。在某些實施例中，微米尺寸顆粒可介於0.5  $\mu\text{m}$ 與50  $\mu\text{m}$ 之間(或介於約0.5  $\mu\text{m}$ 與約50  $\mu\text{m}$ 之間)。在某些實施例中，微米尺寸顆粒可介於0.5  $\mu\text{m}$ 與30  $\mu\text{m}$ 之間(或介於約0.5  $\mu\text{m}$ 與約30  $\mu\text{m}$ 之間)。

【0113】 針對微米尺寸顆粒，在某些實施例中，粉末顆粒之d50可係自5微米至15微米(或約5微米至約15微米)。在某些實施例中，粉末顆粒之d50可係自7微米至12微米(或約7微米至約12微米)。在某些實施例中，粉末顆粒之d50可係自2微米至3微米(或約2微米至約3微米)。

【0114】 針對奈米尺寸之顆粒，在某些實施例中，粉末顆粒之d50可係自200 nm至1000 nm (或約200 nm至約1000 nm)。在某些實施例中，粉末顆粒之d50可係500 nm (或大約500 nm)。

【0115】 在某些實施例中，粉末顆粒可形成為具有一雙峰分佈，該雙峰分佈具有某些較小及某些較大顆粒。在某些實施例中，大顆粒與小顆粒之d50可係10:1 (或約10:1)。

【0116】 在某些實施例中，在電漿處理之後，形成最終NMC，諸如分層NMC晶體結構或NMC顆粒。因此，不需要後處理，諸如煅燒，此可在生產NMC (諸如一分層NMC晶體結構)時節省顯著時間。

【0117】 取決於製程條件，自溶液前體之電漿處理得到之材料(例如，NMC)可係結晶或非晶的。若在熱區中給予足夠時間，則所產生最終顆粒係結晶的。若較早地淬滅，則其等可係非晶的且將需要進一步後處理來產生所要晶相。具體而言，當電漿長度及溫度足以為顆粒提供使原子有

充足時間來遷移至其等之較佳結晶位置所必需之時間及溫度時，則產生一結晶材料。可利用諸如功率、炬直徑、反應器長度、氣體流動速率、氣體流動特性及炬類型等參數調諧電漿之長度。非晶材料係在前體已完全分解成一種氧化物材料之後產生且然後足夠迅速地冷卻以防止原子到達其結晶位置。藉由使材料通過一高速氣體流而使材料冷卻。淬滅氣體可在 $-150^{\circ}\text{C}$ 至 $40^{\circ}\text{C}$ 之範圍內。淬滅氣體可在 $-200^{\circ}\text{C}$ 至 $500^{\circ}\text{C}$ 之範圍內。

【0118】 並且，最終顆粒可係球形的，具有一緊密顆粒尺寸分佈，如圖6A中所展示。顆粒形態及表面積可取決於溶液前體中所使用之前體及化學添加劑。使用所闡述方法之實施例產生之NMC可在鋰離子電池生產中用作陰極材料。可使用已知電池製造方法將材料澆鑄成一陰極。然後藉由測試電池之電效能而測試材料之電化學活性。

【0119】 自溶液前體之電漿處理得到之材料表示具有奈米至微米級顆粒尺寸之一NMC固體材料前體。雖然圖2A至圖2C圖解說明不需要任何後處理之實例方法，但可如下文所論述執行某些額外程序。針對上文關於圖2A至圖2C所論述之方法，該方法可產生一成品電活性或NMC粉末。

【0120】 在某些實施例中，亦可執行電漿後處理，從而將一額外步驟添加至上文所揭示程序，此可將一前體材料轉換成一成品電活性或NMC粉末。舉例而言，圖3A至圖3B揭示一經加速兩步驟製造製程之實施例，但可包含關於圖2A至圖2C之任何或所有揭示內容。在某些實施例中，該方法不需要圖1之方法中全部需要之共沈澱、過濾或洗滌/乾燥中之一或多者。此外，在本發明之實施例中，該方法不需要不需要作為需要後續熱處理之一單獨步驟將鋰添加至任何粉末。在某些實施例中，不需要煅燒，儘管其他實施例可使用煅燒。

【0121】 針對「兩步驟製程」，可執行電漿處理後熱處理。然而，在此等步驟期間可不添加鋰。如所展示，第一步驟可係一溶液或固體微粒原料材料之一電漿熱解步驟以產生一微粒產物(例如，電漿處理)。第二步驟可係獲取微粒產物且在一特定溫度及時間將其煅燒以產生一分層NMC晶體結構(例如，煅燒)。圖3A至圖3B繪示可在數小時內完成之用以產生分層NMC晶體結構之經加速製程之一流程圖之實施例。在某些實施例中，圖3A至圖3B中之某些所陳述製程步驟可係選用的。舉例而言，針對微米級材料，壓碎及篩分可並非係必須的且因此可係選用的。此外，可在電漿處理之前執行噴霧乾燥，諸如關於圖2C所論述。

【0122】 在圖3B中所展示之某些實施例中，將自原料溶液前體之電漿處理產生之產物NMC材料製成一漿液且然後進行噴霧乾燥以形成所要尺寸範圍內之顆粒。該漿液可含有水、碳氫化合物及/或化學添加劑以確保噴霧乾燥製程產生具有所選特性之顆粒。此等奈米或微米尺寸顆粒構成產物NMC固體前體，該產物NMC固體前體可透過傳統途徑(煅燒、分類)進一步處理以產生分層NMC材料。

【0123】 一旦已如上文所論述形成顆粒，接著便可將其等煅燒及篩分以產生分層NMC結晶結構。作為一實例，可將NMC材料裝入坩堝中。坩堝可係由氧化鋁、氧化鋯等製成，但材料之類型並非係限制性的。可將坩堝裝入一受控氣氛熔爐中。熔爐內之氧分壓可被精確地控制在0至100%之間，諸如自50%至100%氧。除氧氣之外，氣體混合物可包含氮氣、氬氣、氫氣及/或氨氣。以每分鐘攝氏3度至攝氏30度(或約攝氏3度至約攝氏30度)之一速率將熔爐斜升至其操作溫度。舉例而言，煅燒時間及溫度可在自1小時至12小時(或約1小時至約12小時)、在700°C至1000°C(或約700°C

至約1000°C)下發生。然後可以每分鐘3°C至30°C(或約3°C至約30°C)之一速率將熔爐溫度斜降至室溫。在生產規模下，該熔爐將通常係具有上文所闡述之停留時間及氣氛之一連續熔爐，諸如一推式熔爐/輥式爐窯或一旋轉煅燒爐。

**【0124】** 圖6A至圖6B展示微米級產物NMC粉末之SEM圖片，該等微米級產物NMC粉末係自一部分結晶NMC前體之煅燒得到，該部分結晶NMC前體係藉由如本文中所闡述之電漿處理產生，以產生一全結晶NMC粉末。我們可以看到，自電漿處理得到之材料係一微米級球形粉末。

**【0125】** 定尺寸及分類可利用以下各項中之任一者或全部來進行：空氣磨機分類、球磨、機械/振動篩分，或噴射磨機分類。一實例尺寸分佈可係大約：d50係5 μm至15 μm，一d10係1 μm至2 μm，且一d90係25 μm至40 μm。

**【0126】** 類似於以上論述，一旦煅燒，粉末材料便可係奈米顆粒或微米尺寸顆粒。在某些實施例中，奈米顆粒可具有小於900 nm、800 nm、700 nm、600 nm、500 nm、400 nm、300 nm、200 nm或100 nm(或小於約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)之一直徑。在某些實施例中，奈米顆粒可具有大於100 nm、200 nm、300 nm或400 nm(或大於約100 nm、約200 nm、約300 nm或約400 nm)之一直徑。在某些實施例中，微米尺寸顆粒可介於0.5 μm與50 μm之間(或介於約0.5 μm與約50 μm之間)。在某些實施例中，微米尺寸顆粒可介於0.5 μm與30 μm之間(或介於約0.5 μm與約30 μm之間)。

**【0127】** 針對微米尺寸顆粒，在某些實施例中，粉末顆粒之d50可係

自5微米至15微米(或約5微米至約15微米)。在某些實施例中，粉末顆粒之d50可係自7微米至12微米(或約7微米至約12微米)。在某些實施例中，粉末顆粒之d50可係自2微米至3微米(或約2微米至約3微米)。

【0128】 針對奈米尺寸之顆粒，在某些實施例中，粉末顆粒之d50可係自200 nm至1000 nm (或約200 nm至約1000 nm)。在某些實施例中，粉末顆粒之d50可係500 nm (或大約500 nm)。

【0129】 在某些實施例中，粉末顆粒可形成為具有一雙峰分佈，該雙峰分佈具有某些較小及某些較大顆粒。在某些實施例中，大顆粒與小顆粒之d50可係10:1 (或約10:1)。

【0130】 取決於製程條件，自煅燒得到之材料(例如，NMC)可係結晶或非晶的。若在熱區中給予足夠時間，則所產生最終顆粒係結晶的。若較早地淬滅，則其等可係非晶的且將需要進一步後處理來產生所要晶相。具體而言，當電漿長度及溫度足以為顆粒提供使原子有充足時間來遷移至其等之較佳結晶位置所必需之時間及溫度時，則產生一結晶材料。可利用諸如功率、炬直徑、反應器長度、氣體流動速率、氣體流動特性及炬類型等參數調諧電漿之長度。非晶材料係在前體已完全分解成一種氧化物材料之後產生且然後足夠迅速地冷卻以防止原子到達其結晶位置。藉由使材料通過一高速氣體流而使材料冷卻。淬滅氣體可在-150°C至40°C之範圍內。淬滅氣體可在-200°C至500°C之範圍內。

【0131】 有利地，關於圖2A至圖2C及圖3A至圖3B所論述之所揭示方法之實施例可明顯快於此項技術中所使用之共沈澱方法。舉例而言，原料之製備可花費1小時至2小時(或約1小時至約2小時)。利用恰當連續收穫，電漿處理可增加小於10秒(或小於約10秒)。煅燒可花費大約1小時至12

小時(或約1小時至約12小時)。1小時至2小時(或約1小時至約2小時)可用於後處理。總之，本文中所論述之製程可自原料至後處理花費3小時至17小時(或約3小時至約17小時)。然而，若不需要後處理，則其可花費1小時至2小時(或約1小時至約2小時)。

【0132】 另外，所揭示製程之實施例可減少或避免污染物(諸如減少S及Na污染)，此乃因其以僅具有最終產物中所需之金屬元素之化學物開始(不同於作為一實例可含有鈉及硫之共沈澱)。因此，本發明之實施例可減少或消除對洗滌以去除合成副產物(諸如硫酸鹽及鈉)之需要。作為一實例，若使用該製程來製成NMC (因此含有鋰、鎳、錳及鈷)，則該製程可以鋰、鎳、錳及鈷之硝酸鹽或乙酸鹽開始。在使用基於硝酸鹽之前體之情形中，來自硝酸鹽之氮可與氧反應且形成NO<sub>x</sub>，但不納入最終NMC產物中。在使用含有碳之乙酸鹽之情形中，碳將與氧電漿反應以形成二氧化碳，二氧化碳可不包含於最終NMC產物中。相反地，共沈澱以鎳、錳及鈷之硫酸鹽開始且其等將氫氧化鈉添加至溶液，氫氧化鈉不納入樣本中。此導致以硫及鈉污染沈澱物，必須藉由洗滌沈澱物而去除硫及鈉。

【0133】 因此，透過所揭示方法之實施例產生之材料可與此項技術中已知之共沈澱製程之材料具有差異。舉例而言，自本文中所揭示之電漿處理產生之固體前體具有已經以奈米、微米或分子層級(在某些實施例中多於一個層級)納入材料結構中之鋰，而來自共沈澱方法之材料在其中不具有任何鋰。在此情形中，在共沈澱之後添加鋰作為一鋰鹽(諸如碳酸鋰)，且然後在恰當溫度下及在恰當時間段內煅燒混合物以允許鋰擴散至顆粒之主體中，從而產生所要分層 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>-type晶體結構。然而，此可能需要顯著煅燒時間來使Li擴散至顆粒之核心。由於共沈澱在前體中產生一定範圍之顆

粒尺寸，因此此製程亦具有藉由控制原料材料之液滴尺寸而對顆粒尺寸分佈施加較大控制之能力。

### 性質定製

【0134】 除提供快得多的處理時間(分鐘/小時對比天數)之優勢外，本發明技術之實施例亦允許定製或修整各種材料性質。**圖7**係根據本發明之一實施例之用於修整Li離子電池材料之一例示性方法之一流程圖200。步驟201涉及在形成均質前體溶液之前判定含鋰顆粒之一所要化學組成。在某些實施例中，本文中所揭示之技術可用於產生具有不同化學組成之各種含鋰顆粒，諸如NMC-333、NMC-532、NMC-622，NMC-811。此等含鋰顆粒中之每一者可取決於最終顆粒之所要性質而使用與目標組成一致之乙酸鹽、硝酸鹽、氫氧化物、碳酸鹽或其他鹽/化學物或其組合來產生。在其他實施例中，亦可產生 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Al}_n\text{O}_2$ 之各種化學組成。受電荷中性之約束， $a$ 可介於0.8與1.5之間， $x$ 、 $y$ 及 $z$ 總和係大約1。在一項實施例中， $a = 1.0$ ， $x = 0.8$ ， $y = 0.15$ ，且 $z = 0.05$ 。

【0135】 一旦判定含鋰顆粒之所要化學組成，便在步驟203中計算起始材料之化學計量比例。此等比例基於最終顆粒之所要化學組成，且可經精確修整以產生所要顆粒。在一項實例實施例中，為了產生NMC-333，起始材料可包含1莫耳乙酸鋰 $[\text{Li}(\text{COOCH}_3)]$ 、0.33莫耳乙酸鎳四水合物 $[\text{Ni}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、0.33莫耳乙酸錳四水合物 $[\text{Mn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 及0.33莫耳乙酸鈷四水合物 $[\text{Co}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 。在另一實例中，用於產生NMC-333之起始材料可包含1莫耳硝酸鋰 $[\text{LiNO}_3]$ 、0.33莫耳硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ 、0.33莫耳硝酸錳 $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$ 及0.33莫耳硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ 。可計算起始材料之不同化學計量比例以便產生NMC-532、NMC-622、

NMC-811等。

【0136】 步驟205判定是否應修整含鋰顆粒之晶體結構。若要修整晶體結構，則方法繼續至步驟207，其中控制液滴在微波產生之電漿內之停留時間以便修整含鋰顆粒之晶體結構。舉例而言，在某些實施例中，可藉由在一特定溫度下增加停留時間而最小化或消除一非晶相。在某些實施例中，可藉由控制電漿氣體之流動速度、微波產生之電漿之功率密度及/或前體液滴離開液滴製造器之速度而修整停留時間。在某些實施例中，可形成一完全或部分結晶材料。在某些實施例中，可形成一非晶材料。

【0137】 該方法然後繼續至步驟209以判定是否應修整含鋰顆粒之孔隙率。若要修整孔隙率，則方法在步驟211中以控制前體溶液內之硝酸鹽材料及乙酸鹽材料之一量、控制溶液前體化學性質或控制液滴在微波產生之電漿內之停留時間而繼續。如上文所論述，在前體溶液中使用硝酸鹽可導致孔隙率較大之含鋰顆粒，而在前體溶液中使用乙酸鹽可導致孔隙率較小或無孔之含鋰顆粒。在某些實施例中，無孔顆粒可用硝酸鹽且不用乙酸鹽製成。如將瞭解，可在前體溶液中使用硝酸鹽及乙酸鹽之各種混合物及比例以便將含鋰顆粒修整為一所要孔隙率。

【0138】 該方法然後繼續至步驟213以判定是否應修整含鋰顆粒之顆粒尺寸。若要修整顆粒尺寸，則方法在步驟215中以控制均質前體溶液之液滴之液滴尺寸或控制均質前體溶液內之起始材料之一濃度而繼續。舉例而言，若液滴包含一經增加濃度之起始材料，則所得含鋰顆粒將較大，此乃因一旦溶液內之液體蒸發，一較大濃度之固體材料將可用於形成顆粒。在某些實施例中，可藉由產生具有不同尺寸之不同液滴流而以相同製程流程產生各種尺寸之含鋰顆粒。在某些實施例中，可藉由使原料之液滴進入電漿區中而修整顆粒尺寸，在電漿區中去除任何載體溶劑及/或結合水且將

前體鹽固結成一顆粒，後續接著與電漿氣體進行任何反應。

【0139】 該方法然後繼續至步驟217，其中以所要參數將液滴引入微波產生之電漿中以便產生經修整含鋰顆粒。一旦已產生經修整含鋰顆粒，其等便可經歷進一步處理，如上文所論述。

實例原始材料及結果

【0140】 下文表1至2圖解說明起始材料之某些非限制性實例量及比例。

表1：前體及NMC之實施例

| 化學物           | 化學式           | NMC-333 | NMC-532 | NMC-622 | NMC 811 |
|---------------|---------------|---------|---------|---------|---------|
| Li硝酸鹽         | LiNO3         | 153.07  | 143.77  | 143.21  | 142.69  |
| Ni硝酸鹽         | Ni(NO3)2.6H2O | 195.08  | 305.46  | 365.13  | 485.08  |
| Mn硝酸鹽         | Mn(NO3)2.4H2O | 165.55  | 155.52  | 103.28  | 51.45   |
| Co硝酸鹽         | Co(NO3)2.6H2O | 193.93  | 121.46  | 120.99  | 60.27   |
| 溶劑            | H2O           | 293     | 274     | 268     | 261     |
| 溶液中之總前體       |               | 707.63  | 726.21  | 732.61  | 739.49  |
| 總溶液質量(g)      |               | 1000.63 | 1000.21 | 1000.61 | 1000.49 |
| NMC (g) / L溶液 |               | 300 g/L | 300 g/L | 300 g/L | 300 g/L |

表2：前體及性質之實施例

| 化學物   | 溶解度             | 莫耳質量            | 莫耳溶解度              | 莫耳溶解度        | NMC-333<br>之mL |
|-------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------|----------------|
| Li硝酸鹽 | 324 g/100<br>mL | 52.95 g/mol     | 6.12<br>mol/100 mL | 16.34 mL/mol | 16.34          |
| Ni硝酸鹽 | 188 g/100<br>mL | 182.7 g/mol     | 1.03<br>mol/100 mL | 97.18 mL/mol | 32.36          |
| Mn硝酸鹽 | 206 g/100<br>mL | 178.95<br>g/mol | 1.15<br>mol/100 mL | 86.87 mL/mol | 28.93          |
| Co硝酸鹽 | 300 g/100<br>mL | 182.94<br>g/mol | 1.64<br>mol/100 mL | 60.98 mL/mol | 20.31          |

【0141】如表1中可看到，用於產生NMC-333之前體溶液可包含16.34 mL硝酸鋰、29.15 mL硝酸鎳、26.06 mL硝酸錳及18.29 mL硝酸鈷之一水溶液。上文表2中亦提供用於產生NMC-532、NMC-622及NMC-811之硝酸鋰、硝酸鎳、硝酸錳及硝酸鈷之實例前體溶液比例之一清單。用於產生NMC-532之一種實例前體溶液包含16.34 mL硝酸鋰、48.59 mL硝酸鎳、28.93 mL硝酸錳及12.20 mL硝酸鈷之一水溶液。用於產生NMC-622之一實例前體溶液包含16.34 mL硝酸鋰、58.31 mL硝酸鎳、17.37 mL硝酸錳及12.20 mL硝酸鈷之一水溶液。用於產生NMC-811之一實例前體溶液包含約16.34 mL硝酸鋰、約38.87 mL硝酸鎳、約2.89 mL硝酸錳及約1.22 mL硝酸鈷之一水溶液。

【0142】本發明技術之諸多優勢中之一者係定製含鋰電池材料之化學計量之能力。藉由改變相對比例、添加劑或前體中之一或多者，可修整一材料之組成、純度及/或相。另外，可藉由在一單個商業平臺上簡單地更改溶液前體之化學計量(例如，NMC-532對比NMC-622， $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 等)而容易地製造可具有或可不具有一分層NMC晶體結構之多於一種組成。此外，組成改變之梯度或層可能有波動或對前體材料及/或添加劑之控制，此可導致單晶相或多晶相。本發明中所闡述之製程之連續性質允許陰極材料之一逐層堆積，使得每一層之化學組成可在其整個厚度上變化以利用任何所要材料之益處。一連續製程亦消除在諸多習用電池生產技術中發生之批次間差異。另外，製程之簡單性允許快速材料開發及探索新材料配方之益處(例如，寬廣範圍之NMC配方及/或摻雜劑之添加)，此在習用生產技術之情況下可係不可能的或不具成本效益的。

【0143】 使用所闡述方法之實施例產生之NMC可作為鋰離子電化學單電池中之陰極材料來進行測試。使用已知電池製造方法將材料澆鑄成一陰極。然後藉由測試電池之電效能而測試材料之電化學活性。

【0144】 圖8圖解說明依據以上揭示內容之實施例產生之NMC 532之電化學效能資料，其展示所得材料係函數性的，且已觀察到此材料之電壓量變曲線特性。如所展示，材料可在放電時具有120 mAh/g。

【0145】 圖9圖解說明依據以上揭示內容之實施例產生之NMC 622之電化學效能資料，其展示所得材料係函數性的，且已觀察到此材料之電壓量變曲線特性。特定而言，達成200 mAh/g之一第一充電容量(4.3 V對比Li)，其中可逆容量> 170 mAh/g，此與市售材料相當。

【0146】 所揭示方法之某些優勢係經減小成本、經最小化副產物廢物流、歸因於受控形態之可處理性、陰極電極中之經增加堆積密度以實現最終能量儲存裝置中之較高能量密度及用於高速率應用之經由經工程設計孔隙率實現之經修整速率(功率)能力。

### 粉末產物

【0147】 根據本發明中所闡述之技術，可使用可在數小時而非數天內完成之一經縮短製程產生含鋰顆粒。不僅用於產生含鋰顆粒之製程顯著簡化及加速，而且最終產物可在尺寸上顯著更均勻，且孔隙率、形態及化學組成可被精確修整。本文中所闡述之技術可用於生產用於基於鋰之電池之陰極、陽極或固體電解質材料。供在陰極、陽極及電解質中之一或多者中使用之例示性材料包含但絕不限於： $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_y$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{Mn}_y)\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Co}_9\text{S}_8$ 、 $\text{LiVP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 、

$\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ 、Li石榴石及 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{O}_{12}$ 。

【0148】 在某些實施例中，本文中所闡述之技術可用於在一經最小化處理步驟中產生含鋰材料(諸如 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (其中 $x \geq 0$ ， $y \geq 0$ ， $z \geq 0$ ，且 $x+y+z=1$ )及 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  (其中 $x = \sim 0.8$ ， $y = \sim 0.15$ ， $z = \sim 0.05$ ))正陰極粉末。舉例而言，可藉由將不同比例之鋰、鎳、錳及鈷鹽提供至前體溶液而產生 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  (NMC-532)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  (NMC-622)或 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  (NMC-811)。

【0149】 在某些實施例中，可使用包含1莫耳乙酸鋰 $[\text{Li}(\text{COOCH}_3)]$ 、0.33莫耳乙酸鎳四水合物 $[\text{Ni}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、0.33莫耳乙酸錳四水合物 $[\text{Mn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 及0.33莫耳乙酸鈷四水合物 $[\text{Co}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 之一水溶液之一前體溶液產生 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC-333)。將此前體溶液混合成一均質溶液且使用一液滴製造器將其形成具有受控尺寸之液滴，如上文所闡述。然後可將前體溶液之液滴軸向引入一微波產生之電漿，其中液體被蒸發、乙酸鹽分解且剩餘過渡金屬陽離子與含氧電漿反應以產生所要化學計量之球形顆粒。

【0150】 如上文所提及，可形成分層NMC晶體。分層NMC晶體結構定義為具有鋰及過渡金屬氧化物之交替原子層之 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 晶體結構。所得分層NMC材料可係3微米至20微米(或約3微米至約20微米)之一範圍內之單晶初生晶粒。在某些實施例中，晶粒尺寸可在0.5微米至20微米(或約0.5微米至約20微米)之範圍內。在某些實施例中，晶粒尺寸可在0.1微米至20微米(或約0.1微米至約20微米)之範圍內。取決於特定實施例，所得分層NMC材料可係不規則形狀的或球形形狀的。所得顆粒可擁有在 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $10 \text{ m}^2/\text{g}$  (或約 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ )之一範圍內之表面積。在某些實施例

中，所得顆粒可擁有在 $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $10 \text{ m}^2/\text{g}$  (或約 $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ )之一範圍內之表面積。**圖5**展示一單晶NMC 811之一SEM圖片。

**【0151】** 所揭示實施例之某些優勢包含在不使用複雜、較不受控之共沈澱方法之情況下修整前體化學性質及顆粒形態之能力(導致顯著較低轉換成本)；電漿系統之使用亦使得能夠使用在習用煅燒操作中由於例如低溫熔融轉變而利用起來不實際或不可能利用(如在某些鹽前體之情形中)之前體材料。與習用共沈澱前體所進行之煅燒步驟處之添加(其依序地需要長煅燒時間以達成顆粒內之均勻Li分佈)相反，該製程亦允許以奈米、微米或分子尺度(在某些實施例中多於一個尺度)將Li含量納入原料中。

**【0152】** 舉例而言，依據本發明之實施例形成之NMC可展現以傳統方式製成之NMC中未見之新穎形態特性。此等形態特性包含用於最大能量密度之緊密/無孔顆粒、用於高功率應用之使得能夠在液相中進行快速離子運輸之網路孔隙率及在一單個處理步驟中產生之經工程設計顆粒尺寸及表面。

**【0153】** 在某些實施例中，NMC之網路孔隙率可介於自0至50% (或自約0至約50%)之範圍內。舉例而言，顆粒尺寸可介於1微米至50微米之間(或介於約1微米至約50微米之間)。另外，NMC之表面處之一組成可製成在初生成分(Ni、Mn及Co)之比率方面不同或可係一完全不同材料。舉例而言，氧化鋁可用於使表面鈍化。

**【0154】** 所揭示方法之實施例亦可給出對顆粒尺寸及顆粒尺寸分佈之精確控制，此可用於最大化顆粒堆積以實現經改良能量密度。可藉由恰當選擇起始材料及製程條件而建立經工程設計互連內部孔隙率，從而允許電解質進入內部且因此減小最大固態擴散距離，以增加所得電化學單電池

之速率能力。

【0155】 通常，經工程設計互連內部孔隙率可定義為NMC材料內展現穿過顆粒表面之一開放路徑之空的空間。此不同於封閉孔隙率，在封閉孔隙率下一顆粒內之空的空間不展現穿過顆粒表面之一開放路徑。在某些實施例中，封閉孔隙率可並非係合意的，而互連開放孔隙率對於高功率應用可係有利的。

【0156】 此外，藉由本發明之實施例形成之NMC亦可展現在工業中稱為次生晶粒尺寸之良好受控尺寸及尺寸分佈，其介於自1微米至150微米(或約1微米至約150微米)  $\pm 10\%$  (或 $\pm$  約10%)之範圍內。

【0157】 在某些實施例中，尺寸分佈可係5  $\mu\text{m}$ 至15  $\mu\text{m}$  (或約5  $\mu\text{m}$ 至約15  $\mu\text{m}$ )之一d50。在某些實施例中，顆粒可具有2  $\mu\text{m}$  (或約2  $\mu\text{m}$ )之d10及25  $\mu\text{m}$  (或約25  $\mu\text{m}$ )之一d90。然而，其他分佈對於特定應用可係有利的。舉例而言，較大顆粒儘管仍在 $<50 \mu\text{m}$  d50 (或 $<$ 約50  $\mu\text{m}$ )之範圍內但對於極低功率能量儲存應用可係有利的。此外，較小顆粒(諸如2  $\mu\text{m}$ 至5  $\mu\text{m}$  d50 (或約2  $\mu\text{m}$ 至約5  $\mu\text{m}$ )或0.5  $\mu\text{m}$ 至5  $\mu\text{m}$  d50 (或約0.5  $\mu\text{m}$ 至約5  $\mu\text{m}$ ))對於極高功率應用可係有利的。

【0158】 另外，NMC之初生晶粒尺寸可經修改為自10 nm至10微米(或約10 nm至約10微米)。在某些實施例中，初生晶粒尺寸可介於100 nm與10微米之間(或介於約100 nm與約10微米之間)。在某些實施例中，初生晶粒尺寸可介於50 nm與500 nm之間(或介於約50 nm與約500 nm之間)。在某些實施例中，初生晶粒尺寸可介於100 nm與500 nm之間 (或介於約100 nm與約500 nm之間)。

【0159】 NMC材料之表面積可由材料孔隙率及顆粒尺寸分佈兩者控

制。舉例而言，假設一相同顆粒尺寸分佈，表面或網路孔隙率之一增加導致表面積之一增加。類似地，當使孔隙率之位準保持相同時，較小顆粒將產生一較高表面積。NMC材料之表面積可調諧至 $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $15 \text{ m}^2/\text{g}$  (或約 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ )之一範圍內。在某些實施例中，NMC材料之表面積可調諧至 $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $15 \text{ m}^2/\text{g}$  (或約 $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 至約 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ )之一範圍內。此外，最終顆粒尺寸可大約係： $d_{50}$ 係 $5 \text{ }\mu\text{m}$ 至 $15 \text{ }\mu\text{m}$ ； $d_{10}$ 係 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 至 $2 \text{ }\mu\text{m}$ ； $d_{90}$ 係 $25 \text{ }\mu\text{m}$ 至 $40 \text{ }\mu\text{m}$ 。在某些實施例中， $d_{50}$ 可係2微米至5微米(或約2微米至約5微米)。在某些實施例中， $d_{50}$ 可係0.5微米至5微米(或約0.5微米至約5微米)。孔隙率可經修改以在所要範圍內修整表面積。

【0160】 材料特定表面積部分地在一電池之功率能力中起一重要作用。具有一高功率需要之電池可需要一高表面積陰極材料，而具有一低功率需要之電池將受益於較低表面積，此乃因雖然高表面對於功率係有益的，但其可不利地影響處理、最終能量密度、氣體處理/循環壽命及安全性。

【0161】 材料之化學計量可藉由更改原料材料內之成分之濃度來控制。NMC材料可製成由以下各項定義之所有化學計量： $\text{NMC} = \text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M1}_{d1}\text{M2}_{d2}\cdots\text{Mn}_{dn}\text{O}_2$ ，其中 $a = 0.8$ 至 $1.5$ ； $\text{M1}$  = 陽離子摻雜劑#1， $\text{M2}$  = 陽離子摻雜劑#2 $\cdots\text{Mn}$  = 陽離子摻雜劑#n； $d1$  = 摻雜劑#1之濃度， $d2$  = 摻雜劑#2之濃度 $\cdots dn$  = 摻雜劑n之濃度；每一元素之量將受電荷中性之需要約束。

【0162】 所揭示方法之優勢包含歸因於受控形態具有經改良可處理性之一較低成本NMC產物、陰極電極中之較佳堆積以藉由修整顆粒尺寸分佈實現最終能量儲存裝置中之較高能量密度，及用於高速率應用之經由經工程設計孔隙率實現之經修整速率能力。

【0163】「較佳堆積」意味著一電極內NMC顆粒之間的經減少開放空間(例如，最小化不用於儲存能量之無效空間)。此導致每單位體積儲存較多容量(及因此能量)，因此電極及相關聯裝置之能量密度增加。顆粒尺寸之分佈可影響一成品電極中可藉由顆粒達成之堆積以及在電極處理期間達成一給定密度所需之力。將顆粒尺寸分佈工程設計為(舉例而言)雙峰式可顯著改良將顆粒堆積成高密度之能力(例如，電極中之低孔隙率，以實現最大能量密度)。

【0164】速率能力係單電池可輸送功率之一術語；一「高速率」單電池或材料可輸送高功率，但此通常伴隨著一低能量密度(當功率能力變高時，能量密度變低)。在其他事物相等之情況下，使用較小顆粒及較少能量密集設計來達成高功率；由於對顆粒尺寸及孔隙率之控制，因此可針對高速率(細顆粒及/或經連接開放孔隙率)或高能量密度(為了最大堆積密度而最佳化之較大密集顆粒)使材料最佳化。

【0165】根據某些實施例，本發明中所闡述之技術及系統可用於建立核-殼結構，諸如碳塗佈之顆粒(例如，塗佈有碳之含鋰顆粒)。亦可使用本文中所闡述之技術產生其他塗層或殼，諸如氧化鋁塗層。在其他實施例中，可將不同類型之電池材料塗佈或分層堆積至一基板(諸如一電池之電流收集器)上。可以具有所要厚度之離散層或作為一連續分級塗層來沈積此等材料，其中在塗層之整個厚度上塗層之材料組成逐漸改變。在某些實施例中，可藉由控制初始前體溶液之組成而沈積此等不同材料。

【0166】依據前述說明，將瞭解，揭示用於鋰離子電池固體前體之發明性處理方法。雖然已經以某一程度之特定性闡述數個組件、技術及態樣，但很明顯可在不背離發明之精神及範疇之情況下在上文中所闡述之特

定設計、構造及方法中做出諸多改變。

【0167】亦可將本發明中在單獨實施方案之內容脈絡中闡述之某些特徵以組合形式實施於一單項實施方案中。相反，亦可將在一單項實施方案之內容脈絡中闡述之各種特徵單獨地或以任一適合子組合之形式實施於多項實施方案中。此外，儘管上文可將特徵闡述為以某些組合起作用，但在某些情形中，可將來自一所主張組合之一或多個特徵自該組合切除，且可將該組合作為任一子組合或任一子組合之變化形式來主張。

【0168】此外，雖然可在圖式中以一特定次序繪示或在說明書中以一特定次序闡述方法，但此等方法不必以所展示之特定次序或以順序次序執行，且不必為了達成所要結果而執行所有方法。未繪示或闡述之其他方法可併入實例方法及製程中。舉例而言，可在所闡述方法中之任一者之前、之後、與其同時或其之間執行一或多個額外方法。此外，在其他實施方案中可將方法重新排列或重新排序。並且，上文所闡述之實施方案中之各種系統組件之分離不應被理解為需要在所有實施方案中進行此分離，而應理解為所闡述之組件及系統通常可一起整合於一單個產品中或封裝至多個產品中。另外，其他實施方案亦在本發明之範疇內。

【0169】除非另外具體陳述或另外在所使用之內容脈絡內理解，否則條件語言(諸如「可」(「can」、「could」、「might」或「may」))通常意欲表達某些實施例包含或不包含某些特徵、元件及/或步驟。因此，此條件語言通常不意欲暗示一或多個實施例以任一方式需要特徵、元件及/或步驟。

【0170】除非另有具體陳述，否則諸如片語「X、Y及Z中之至少一者」之連接語言應如內容脈絡中通常所使用理解為用以傳達一項目、術語

等可係X、Y或Z。因此，此連接語言通常不意欲暗示某些實施例需要存在X中之至少一者、Y中之至少一者及Z中之至少一者。

**【0171】** 本文中所使用之程度語言(諸如本文中所使用之術語「大約」、「約」、「大體」及「實質上」)表示接近於所陳述值、量或特性之仍執行一所要功能或達成一所要結果之一值、量或特性。舉例而言，術語「大約」、「約」、「大體」及「實質上」可指一量在所陳述量之小於或等於10%內、小於或等於5%內、小於或等於1%內、小於或等於0.1%內及小於或等於0.01%內。若所陳述量係0 (例如，無、不具有)，則上文所敘述範圍可係特定範圍，且不在該值之一特定%內。舉例而言，在所陳述量之小於或等於10 wt./vol.%內、小於或等於5 wt./vol.%內、小於或等於1 wt./vol.%內、小於或等於0.1 wt./vol.%內及小於或等於0.01 wt./vol.%內。

**【0172】** 本文中結合各種實施例對任一特定特徵、態樣、方法、性質、特性、量、屬性、元素或諸如此類之揭示內容可用於本文中所陳述之所有其他實施例中。另外，將認識到，本文中所闡述之任一方法可使用適於執行所敘述步驟之任一裝置來實踐。

**【0173】** 雖然已詳細闡述若干個實施例及其變化形式，但熟習此項技術者將明瞭其他修改及其使用方法。因此，應理解，可在不背離本文中之獨特且發明性揭示內容或申請專利範圍之範疇之情況下對等效物做出各種應用、修改、材料及替代方案。

**【符號說明】**

**【0174】**

- 200      流程圖
- 201      步驟

|     |    |
|-----|----|
| 203 | 步驟 |
| 205 | 步驟 |
| 207 | 步驟 |
| 209 | 步驟 |
| 213 | 步驟 |
| 215 | 步驟 |
| 217 | 步驟 |

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種製備供在一鋰離子單電池之一陰極中使用之陰極粉末之方法，該方法包括：

提供包括經溶解於一溶劑中之鋰的金屬鹽原始材料；

混合該等原始材料以形成一原料材料；及

電漿處理該原料材料以產生一微米或更小尺寸固體粉末，該固體粉末之全部或部分具有NMC構成材料；

其中在該電漿處理之後，不執行熱後處理。

### 【第2項】

如請求項1之方法，進一步包括將一摻雜劑材料添加至該等原始材料中。

### 【第3項】

如請求項2之方法，其中該摻雜劑材料係選自由以下各項組成之群組：Al、Mg、Zr、Ti、Zn、F、P、V、Cr、Nb，及K。

### 【第4項】

如請求項2之方法，其中該摻雜劑材料係選自由以下各項組成之群組：Al、Mg、Zr，及Ti。

### 【第5項】

如請求項1至4中任一項之方法，其中該固體粉末具有5  $\mu\text{m}$ 至15  $\mu\text{m}$ 之一d50顆粒尺寸、1  $\mu\text{m}$ 至2  $\mu\text{m}$ 之一d10顆粒尺寸，及25  $\mu\text{m}$ 至40  $\mu\text{m}$ 之一d90顆粒尺寸。

### 【第6項】

如請求項1至4中任一項之方法，其中該固體粉末包括具有小於500 nm之一d50直徑的顆粒。

**【第7項】**

如請求項1至4中任一項之方法，其中該固體粉末包括具有介於0.5  $\mu\text{m}$ 與30  $\mu\text{m}$ 之間之一d50直徑的顆粒。

**【第8項】**

如請求項1至4中任一項之方法，進一步包括在微波電漿處理之前，將該原料材料饋給至一液滴製造器中。

**【第9項】**

如請求項1至4中任一項之方法，其中該等金屬鹽進一步包含鈷、鎳、錳、鋁，及其組合。

**【第10項】**

如請求項1至4中任一項之方法，其中該電漿處理係微波電漿處理。

**【第11項】**

如請求項1至4中任一項之方法，其中該方法不使用共沈澱。

**【第12項】**

如請求項1至4中任一項之方法，其中在該電漿處理之後，不將鋰添加至該固體粉末中。

**【第13項】**

如請求項1至4中任一項之方法，其中該方法花費自4小時至8小時。

**【第14項】**

如請求項1至4中任一項之方法，其中該方法花費不到10小時。

**【第15項】**

如請求項1至4中任一項之方法，其中該方法花費不到6小時。

**【第16項】**

如請求項1至4中任一項之方法，其中該等金屬鹽係選自由以下各項組成之群組：硝酸鹽、乙酸鹽、氫氧化物、氯化物、硫酸鹽，及碳酸鹽。

**【第17項】**

一種依據如請求項1至16中任一項之方法形成的鋰離子單電池。

**【第18項】**

一種包含如請求項17之鋰離子單電池的電池。

**【第19項】**

一種製備供在一鋰離子單電池之一陰極中使用之陰極粉末之方法，該方法包括：

提供包括經溶解或分散於一溶劑中之鋰的金屬鹽原始材料；

混合該等原始材料以形成一原始材料混合物；

噴霧乾燥該原始材料混合物以形成一所得固體原料材料；及

電漿處理該原料材料以產生一奈米尺寸固體粉末，該固體粉末之全部具有NMC構成材料；

其中在該電漿處理之後，不執行熱後處理。

**【第20項】**

請求項19之方法，進一步包括將一摻雜劑材料添加至該等原始材料中。

**【第21項】**

如請求項20之方法，其中該摻雜劑材料係選自由以下各項組成之群組：Al、Mg、Zr、Ti、Zn、F、P、V、Cr、Nb，及K。

**【第22項】**

如請求項20之方法，其中該摻雜劑材料係選自由以下各項組成之群組：Al、Mg、Zr及Ti。

**【第23項】**

如請求項19至22中任一項之方法，其中該固體粉末包括具有小於500 nm之一d50直徑的顆粒。

**【第24項】**

如請求項19至22中任一項之方法，進一步包括在微波電漿處理之前，將該原料材料饋給至一液滴製造器中。

**【第25項】**

如請求項19至22中任一項之方法，其中該等金屬鹽進一步包含鈷、鎳、錳、鋁，及其組合。

**【第26項】**

如請求項19至22中任一項之方法，其中該電漿處理係微波電漿處理。

**【第27項】**

如請求項19至22中任一項之方法，其中該方法不使用共沈澱。

**【第28項】**

如請求項19至22中任一項之方法，其中在該電漿處理之後，不將鋰添加至該固體粉末中。

**【第29項】**

如請求項19至22中任一項之方法，其中該方法花費自4小時至8小時。

**【第30項】**

如請求項19至22中任一項之方法，其中該方法花費不到10小時。

【第31項】

如請求項19至22中任一項之方法，其中該方法花費不到6小時。

【第32項】

如請求項19至22中任一項之方法，其中該等金屬鹽係選自由以下各項組成之群組：硝酸鹽、乙酸鹽、氫氧化物、氯化物、硫酸鹽，及碳酸鹽。

【第33項】

一種依據如請求項19至32中任一項之方法形成的鋰離子單電池。

【第34項】

一種包含如請求項33之鋰離子單電池的電池。

【第35項】

一種製備供在一鋰離子單電池之一陰極中使用之粉末之方法，該方法包括：

提供包括經溶解於一溶劑中之鋰的金屬鹽原始材料；

混合該等原始材料以形成一原料材料；

電漿處理該原料材料以產生一NMC前體粉末；及

煅燒該NMC前體粉末以形成經煅燒NMC粉末；

其中在該煅燒期間不添加鋰。

【第36項】

如請求項35之方法，進一步包括混合該NMC前體粉末與一液體以形成一漿液，及在該煅燒之前噴霧乾燥該漿液。

【第37項】

如請求項35或36之方法，其中該煅燒在700℃至1000℃之一溫度下發生自1小時至12小時。

**【第38項】**

如請求項35或36之方法，進一步包括將一摻雜劑材料添加至該等原始材料中。

**【第39項】**

如請求項38之方法，其中該摻雜劑材料係選自由以下各項組成之群組：Al、Mg、Zr、Ti、Zn、F、P、V、Cr、Nb，及K。

**【第40項】**

如請求項38之方法，其中該摻雜劑材料係選自由以下各項組成之群組：Al、Mg、Zr，及Ti。

**【第41項】**

如請求項35或36之方法，其中該經煅燒NMC粉末具有5  $\mu\text{m}$ 至15  $\mu\text{m}$ 之一d50顆粒尺寸、1  $\mu\text{m}$ 至2  $\mu\text{m}$ 之一d10顆粒尺寸，及25  $\mu\text{m}$ 至40  $\mu\text{m}$ 之一d90顆粒尺寸。

**【第42項】**

如請求項35或36之方法，其中該經煅燒NMC粉末包括具有小於500 nm之一d50直徑的顆粒。

**【第43項】**

如請求項35或36之方法，其中該經煅燒NMC粉末包括具有介於0.5  $\mu\text{m}$ 與30  $\mu\text{m}$ 之間之一d50直徑的顆粒。

**【第44項】**

如請求項35或36之方法，進一步包括在微波電漿處理之前，將該原料材料饋給至一液滴製造器中。

**【第45項】**

如請求項35或36之方法，其中該等金屬鹽進一步包含鈷、鎳、錳、鋁，及其組合。

**【第46項】**

如請求項35或36之方法，其中該電漿處理係微波電漿處理。

**【第47項】**

如請求項35或36之方法，其中該方法不使用共沈澱。

**【第48項】**

如請求項35或36之方法，其中在該電漿處理之後，不將鋰添加至該NMC前體粉末中。

**【第49項】**

如請求項35或36之方法，其中該方法花費自4小時至8小時。

**【第50項】**

如請求項35或36之方法，其中該方法花費不到10小時。

**【第51項】**

如請求項35或36之方法，其中該方法花費不到6小時。

**【第52項】**

如請求項35或36之方法，其中該等金屬鹽係選自由以下各項組成之群組：硝酸鹽、乙酸鹽、氫氧化物、氯化物、硫酸鹽，及碳酸鹽。

**【第53項】**

一種依據如請求項35至52中任一項之方法形成的鋰離子單電池。

**【第54項】**

一種包含如請求項53之鋰離子單電池的電池。

**【第55項】**

一種製備供在一鋰離子單電池之一陰極中使用之粉末之方法，該方法包括：

提供包括鋰之熔融金屬鹽；及

電漿處理該等熔融金屬鹽以產生一微米或更小尺寸固體陰極粉末，該固體粉末全部具有NMC構成材料；

其中在該電漿處理之後，不執行熱後處理。

**【第56項】**

如請求項55之方法，其中該固體粉末具有5  $\mu\text{m}$ 至15  $\mu\text{m}$ 之一d50顆粒尺寸、1  $\mu\text{m}$ 至2  $\mu\text{m}$ 之一d10顆粒尺寸，及25  $\mu\text{m}$ 至40  $\mu\text{m}$ 之一d90顆粒尺寸。

**【第57項】**

如請求項55之方法，其中該固體粉末包括具有小於500 nm之一d50直徑的顆粒。

**【第58項】**

如請求項55之方法，其中該固體粉末包括具有介於0.5  $\mu\text{m}$ 與30  $\mu\text{m}$ 之間之一d50直徑的顆粒。

**【第59項】**

如請求項55至58中任一項之方法，其中該等熔融金屬鹽進一步包含鈷、鎳、錳、鋁，及其組合。

**【第60項】**

如請求項55至58中任一項之方法，其中該電漿處理係微波電漿處理。

**【第61項】**

如請求項55至58中任一項之方法，其中該方法不使用共沈澱。

**【第62項】**

如請求項55至58中任一項之方法，其中在該電漿處理之後，不將鋰添加至該固體粉末中。

**【第63項】**

如請求項55至58中任一項之方法，其中該方法花費自4小時至8小時。

**【第64項】**

如請求項55至58中任一項之方法，其中該方法花費不到10小時。

**【第65項】**

如請求項55至58中任一項之方法，其中該方法花費不到6小時。

**【第66項】**

如請求項55至58中任一項之方法，其中該等熔融金屬鹽係選自由以下各項組成之群組：硝酸鹽、乙酸鹽、氫氧化物、氯化物、硫酸鹽，及碳酸鹽。

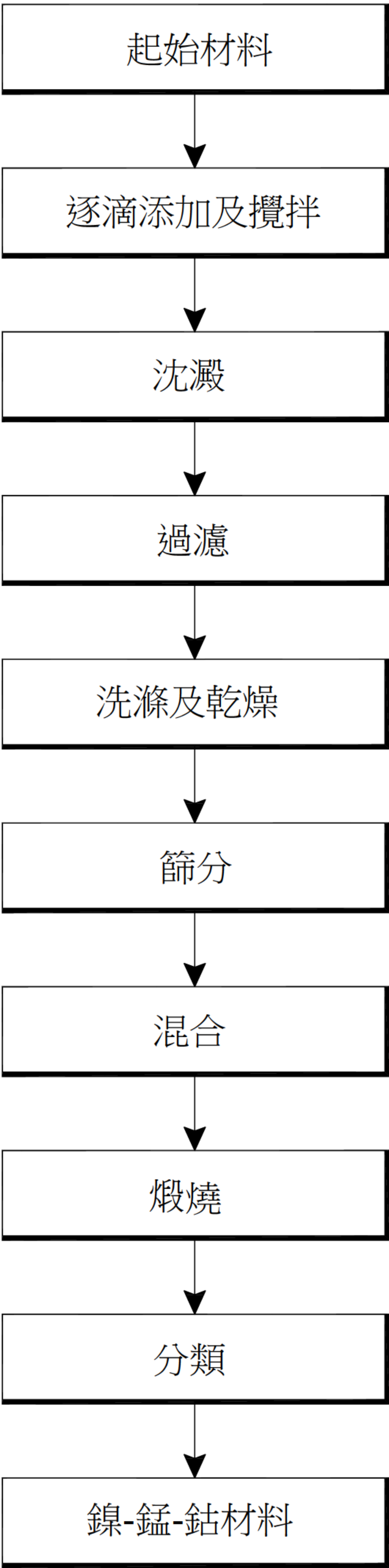
**【第67項】**

一種依據如請求項55至66中任一項之方法形成的鋰離子單電池。

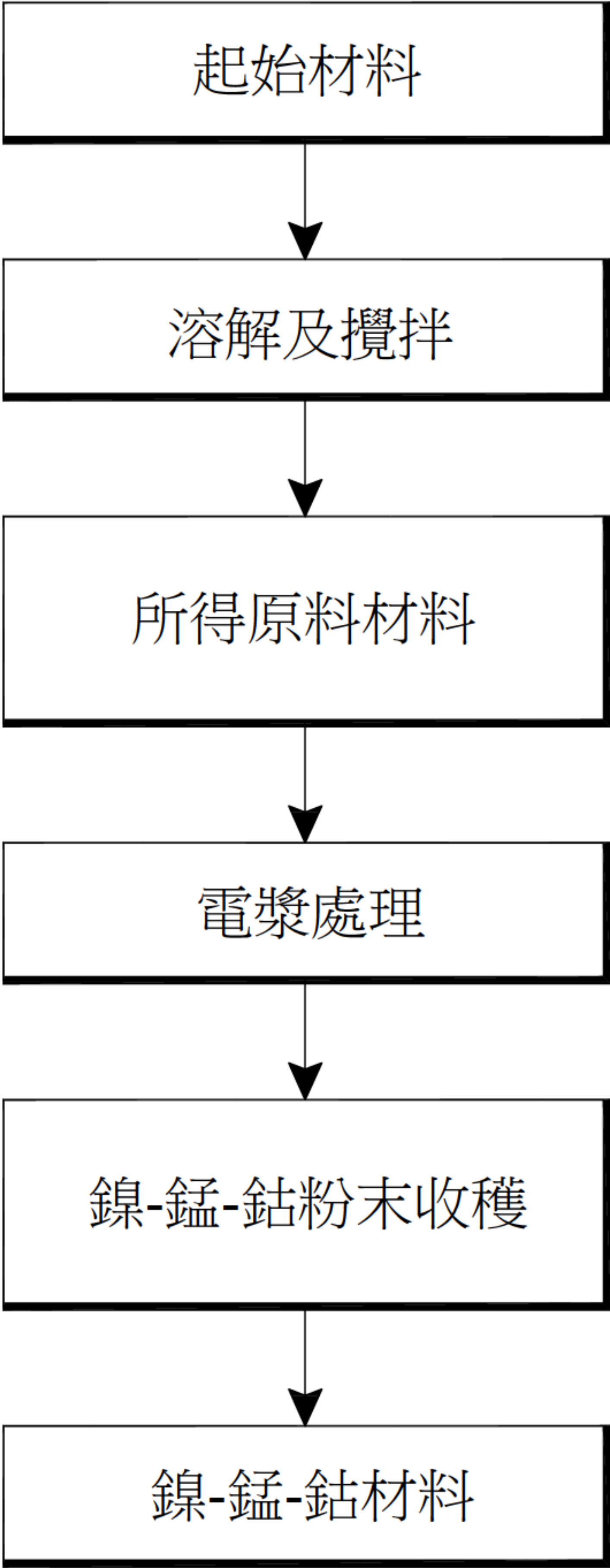
**【第68項】**

一種包含如請求項67之鋰離子單電池的電池。

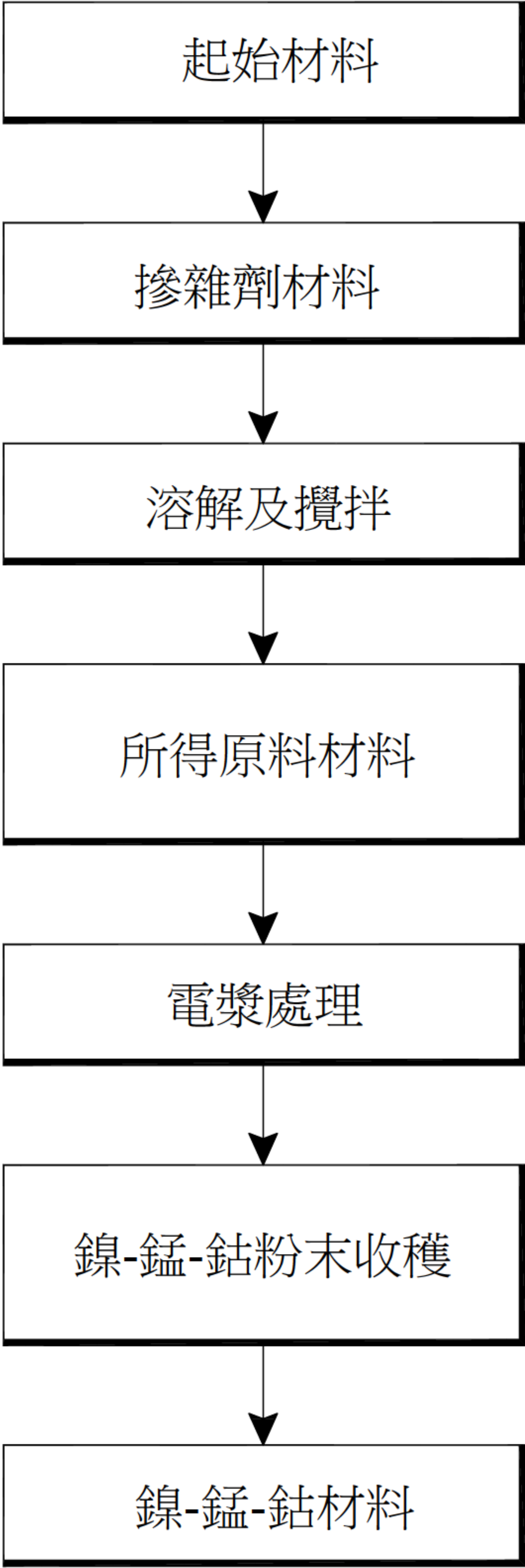
【發明圖式】



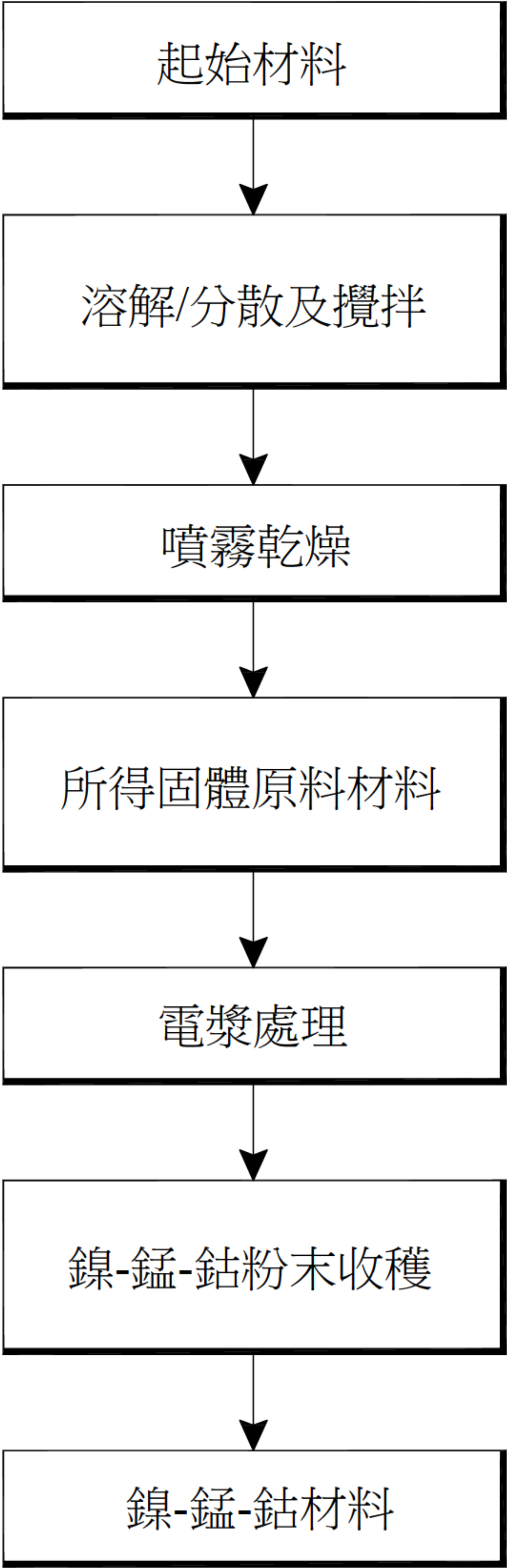
【圖1】  
(先前技術)



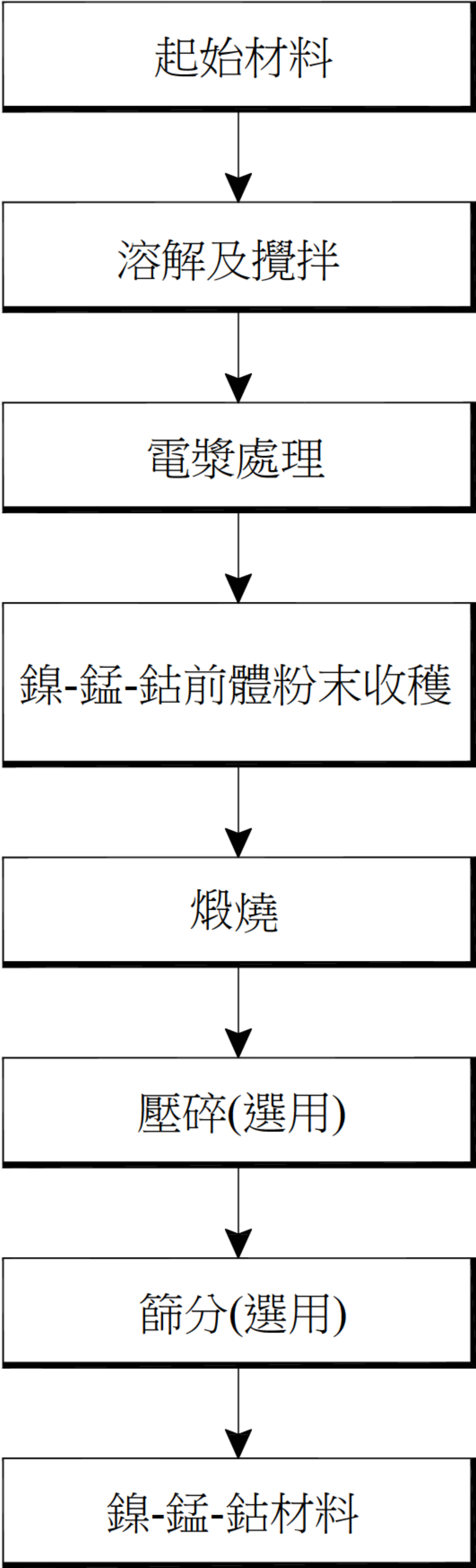
【圖2A】



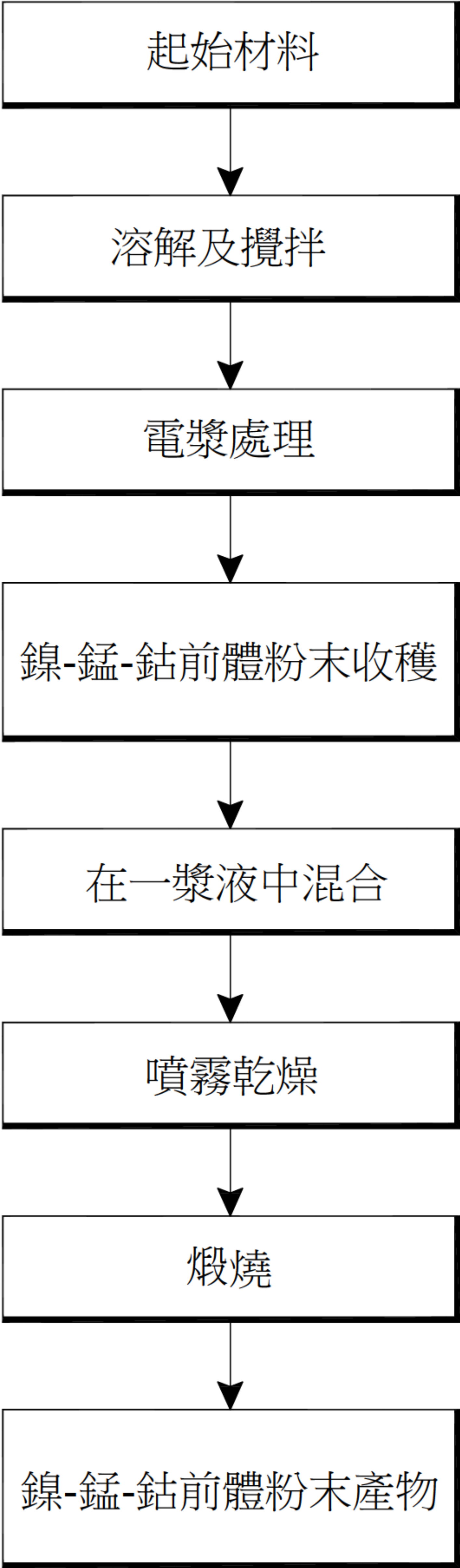
【圖2B】



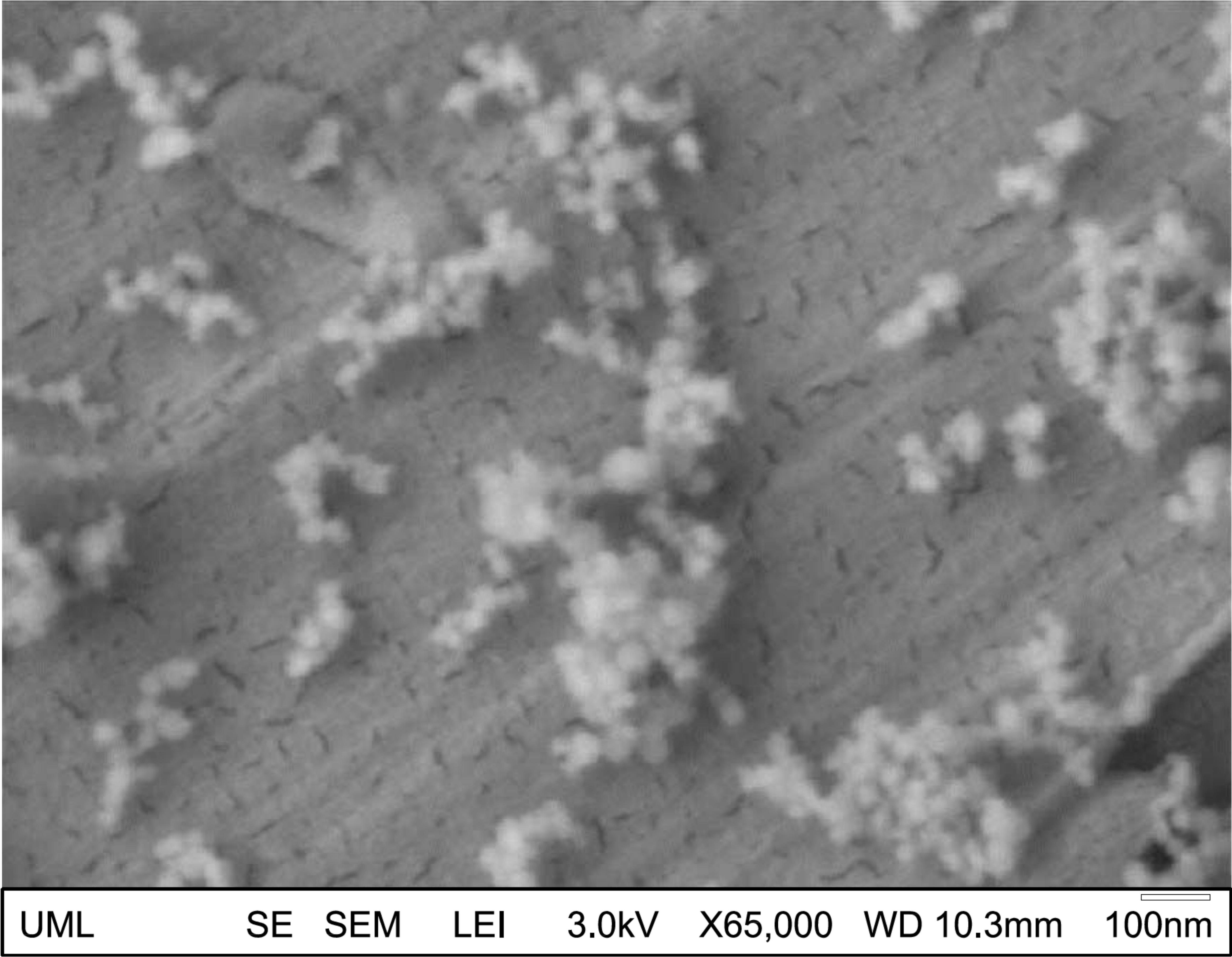
【圖2C】



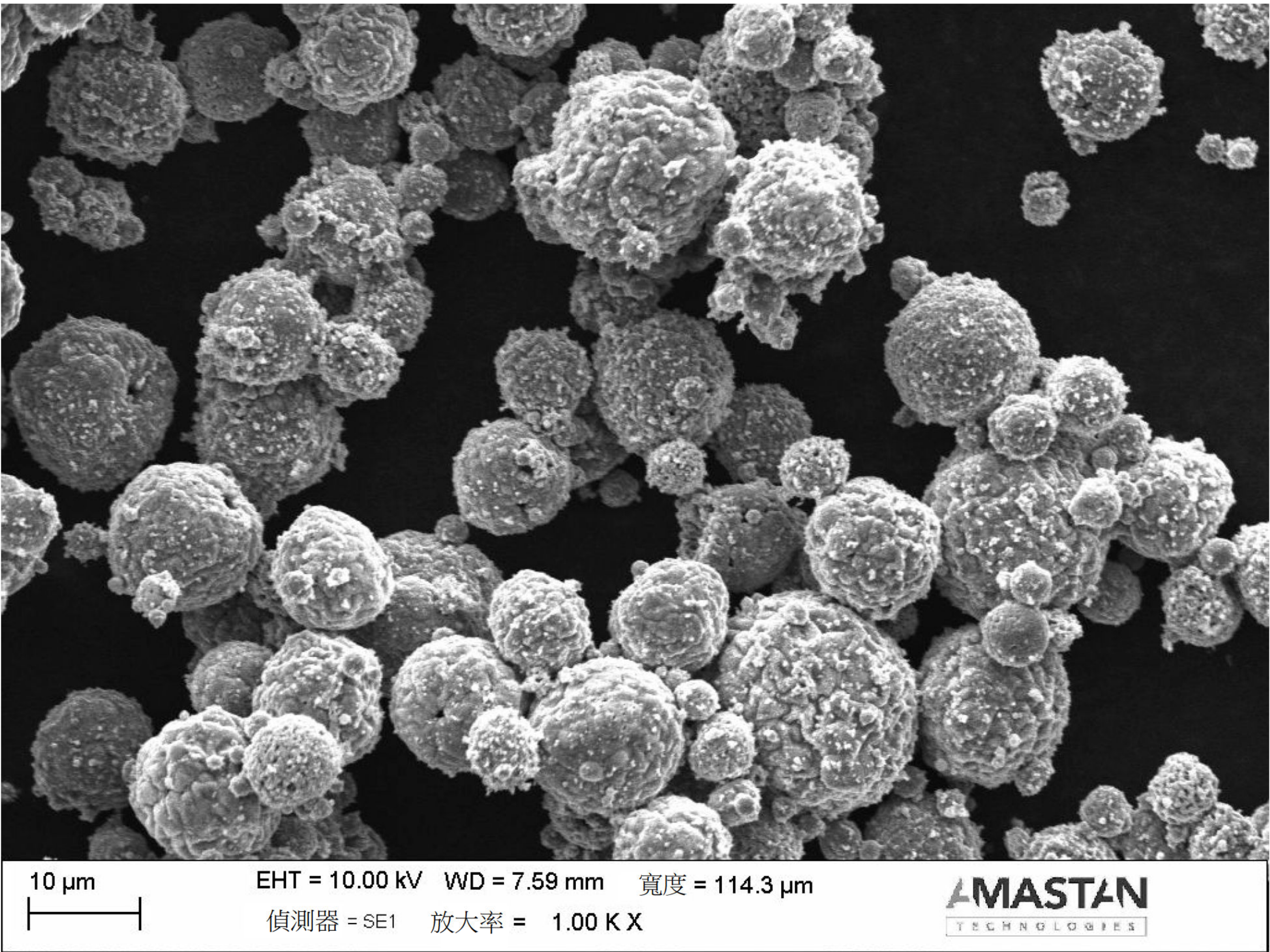
【圖3A】



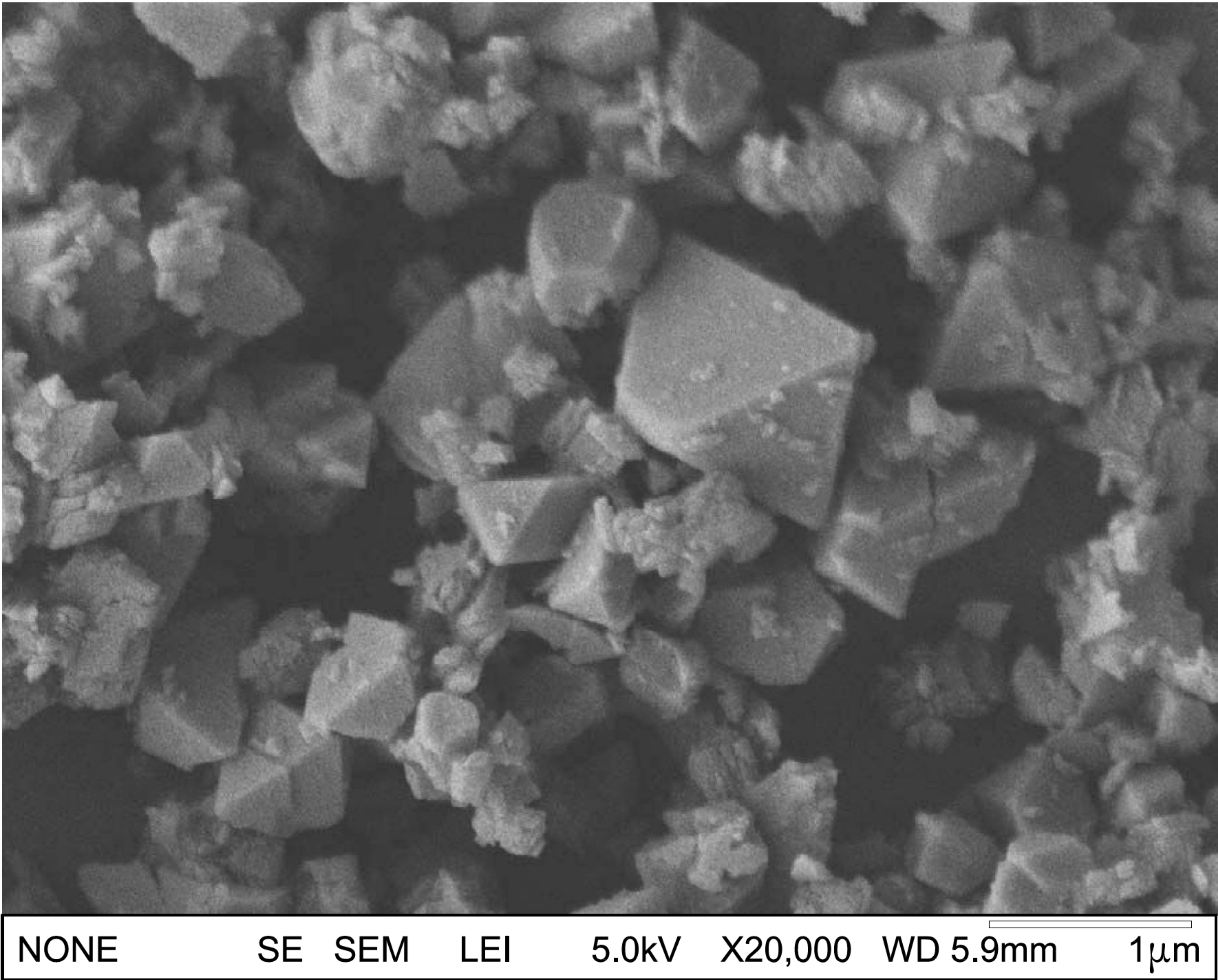
【圖3B】



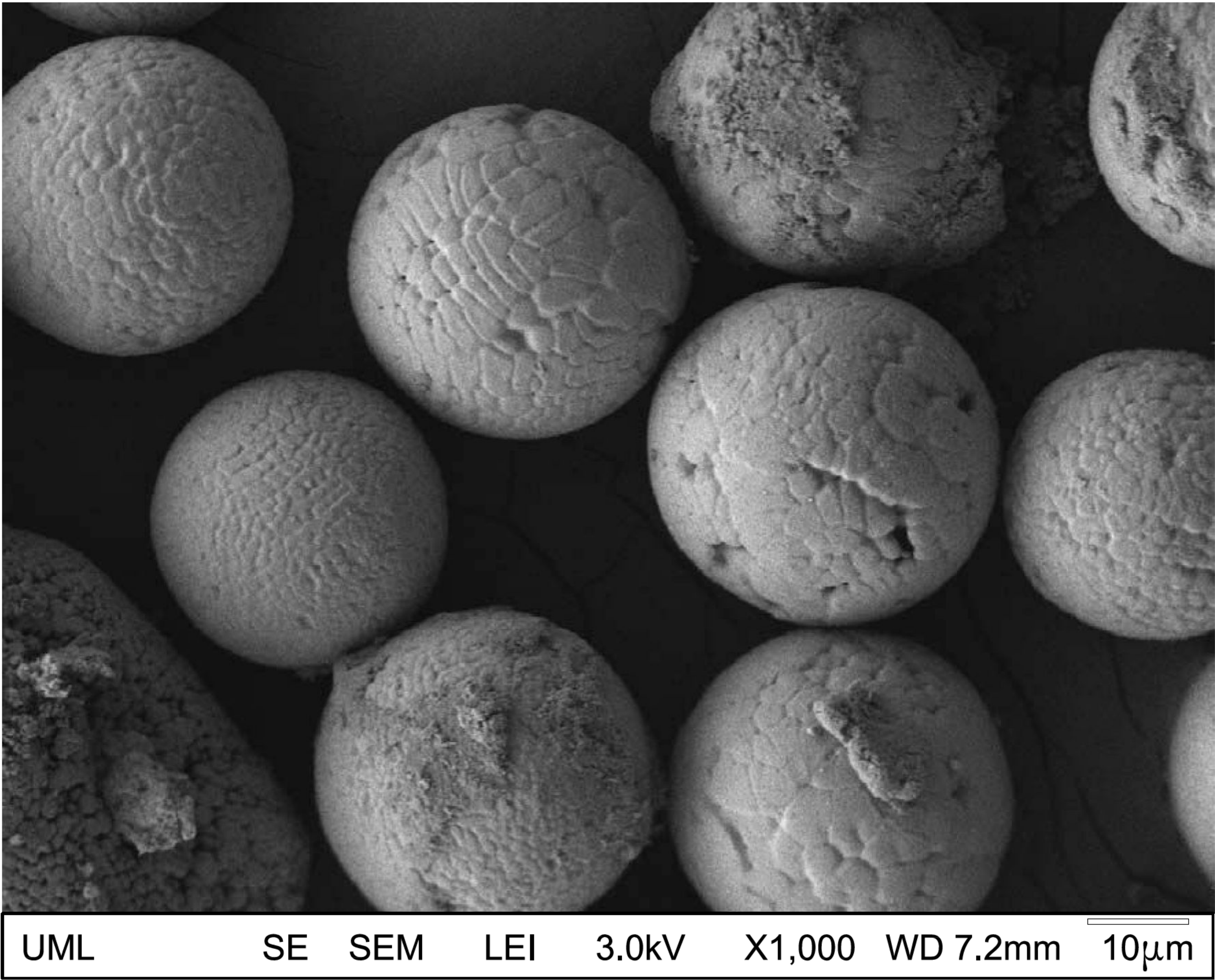
【圖4A】



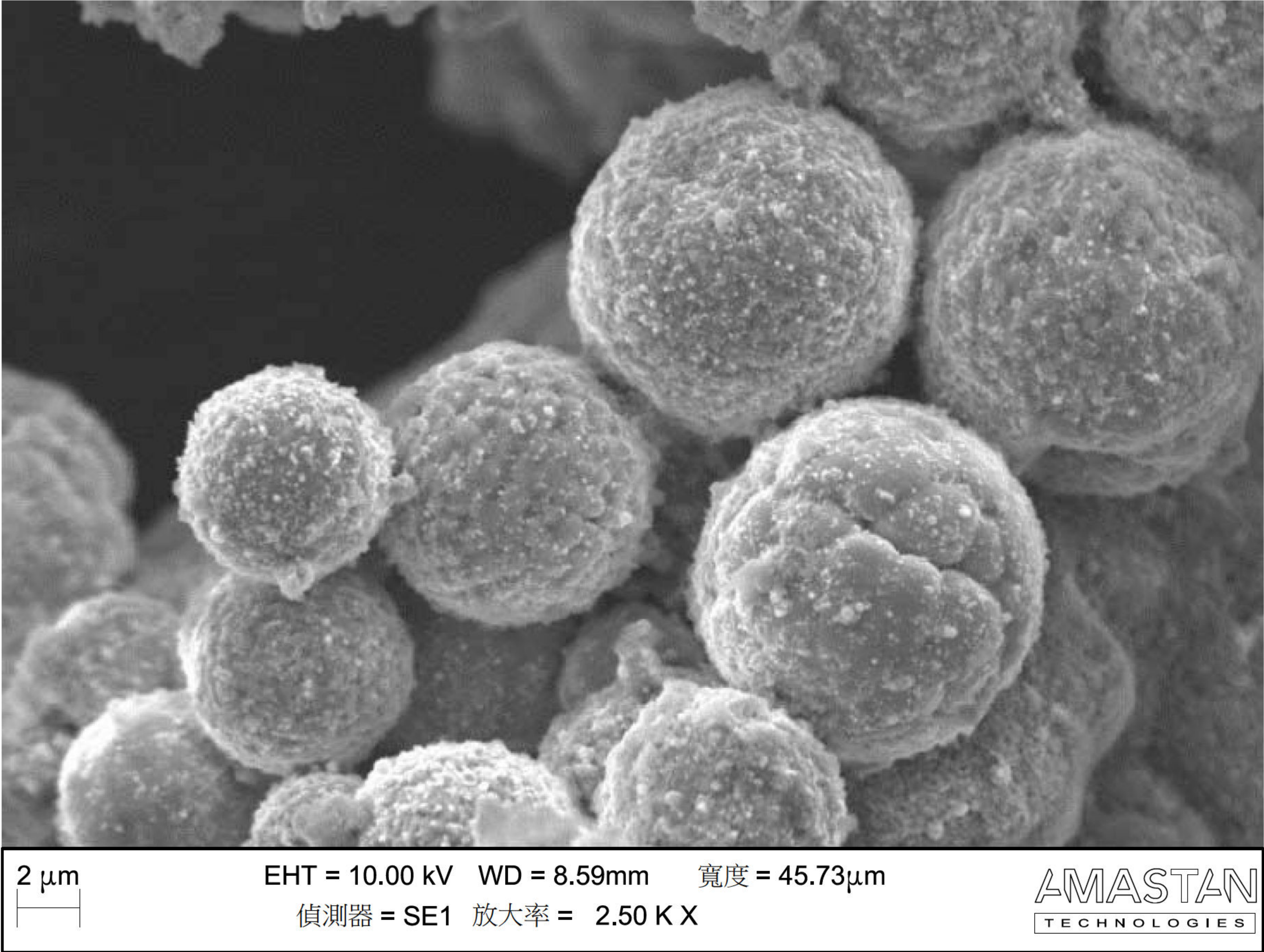
【圖4B】



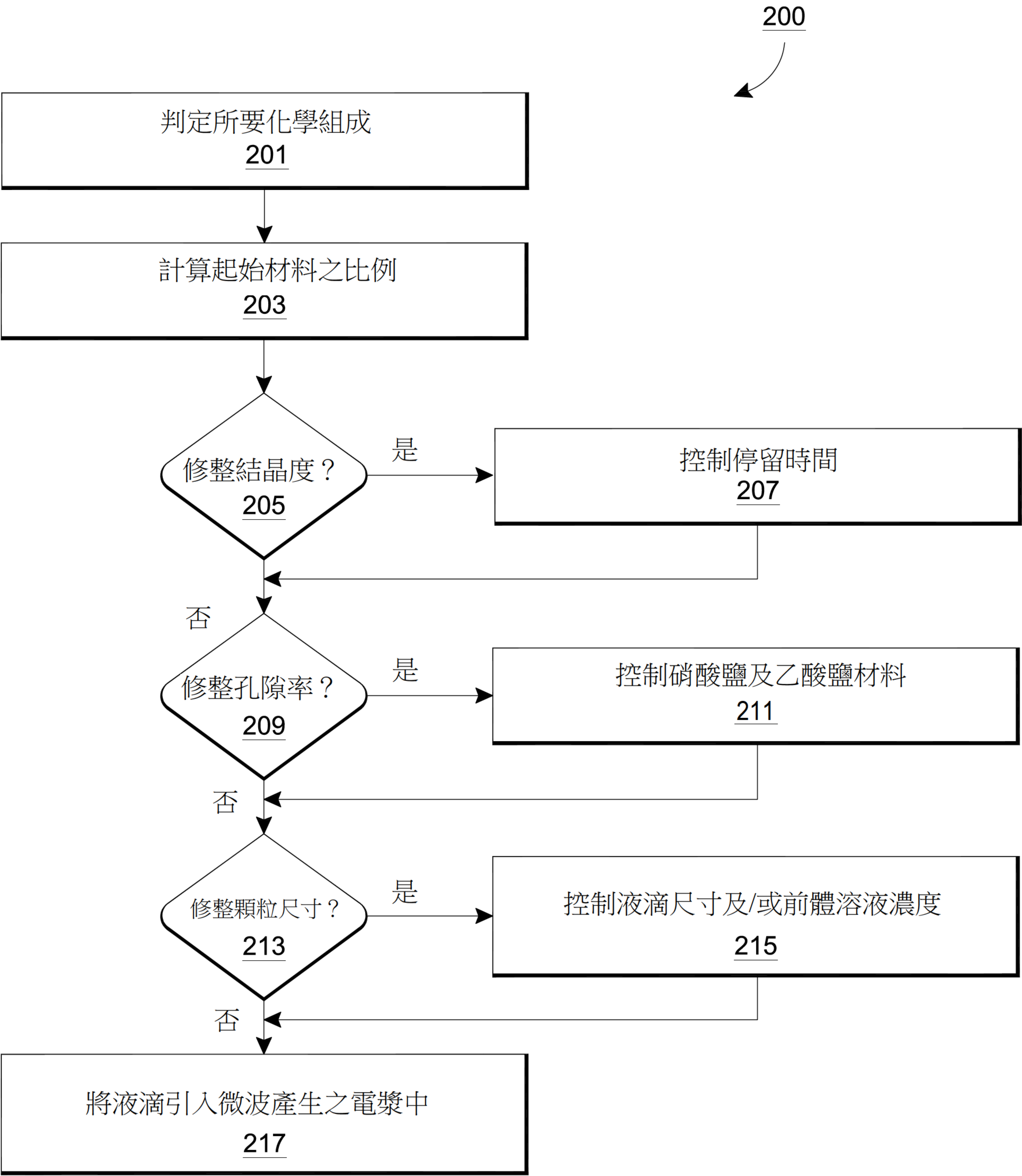
【圖5】



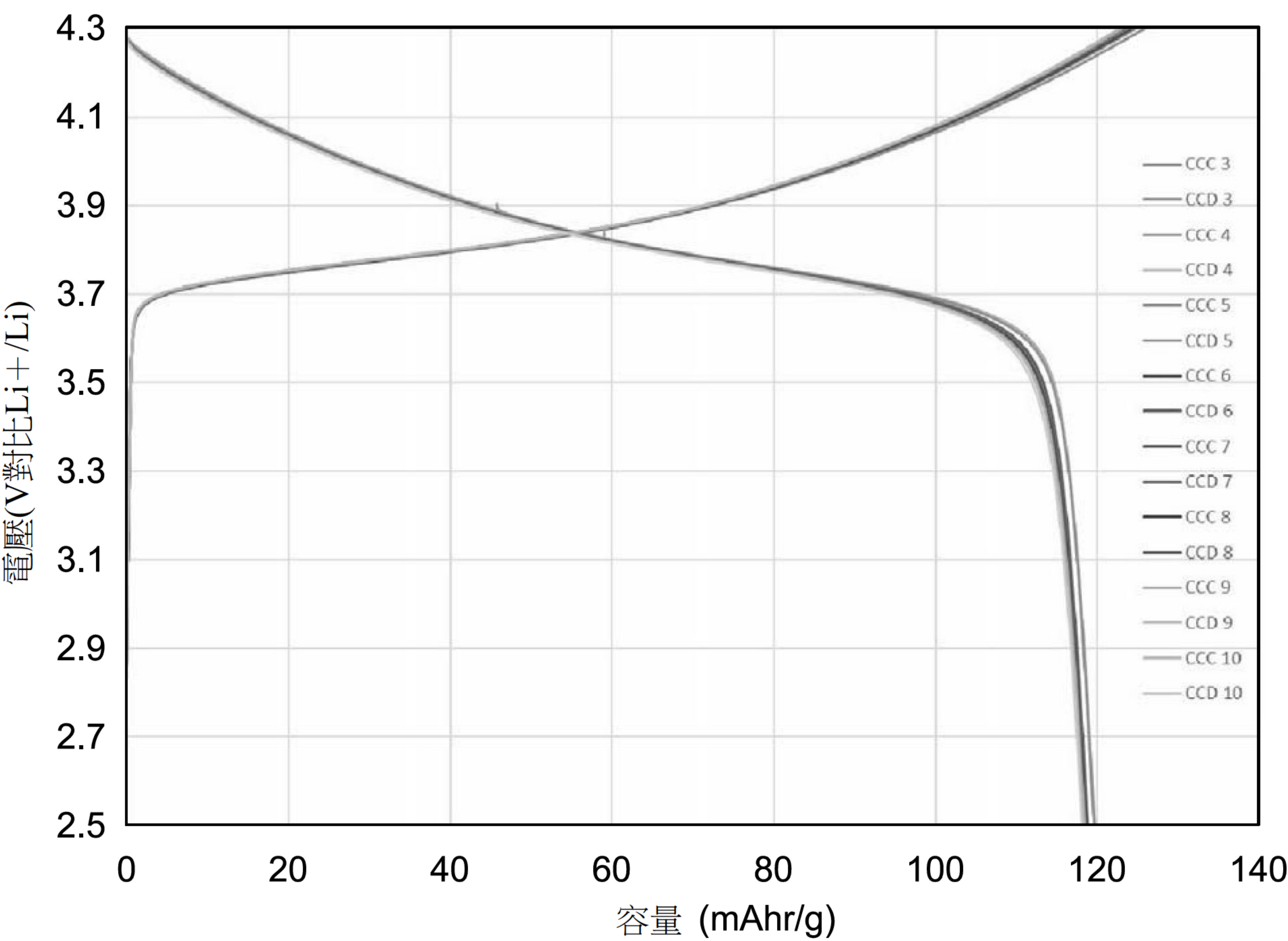
【圖6A】



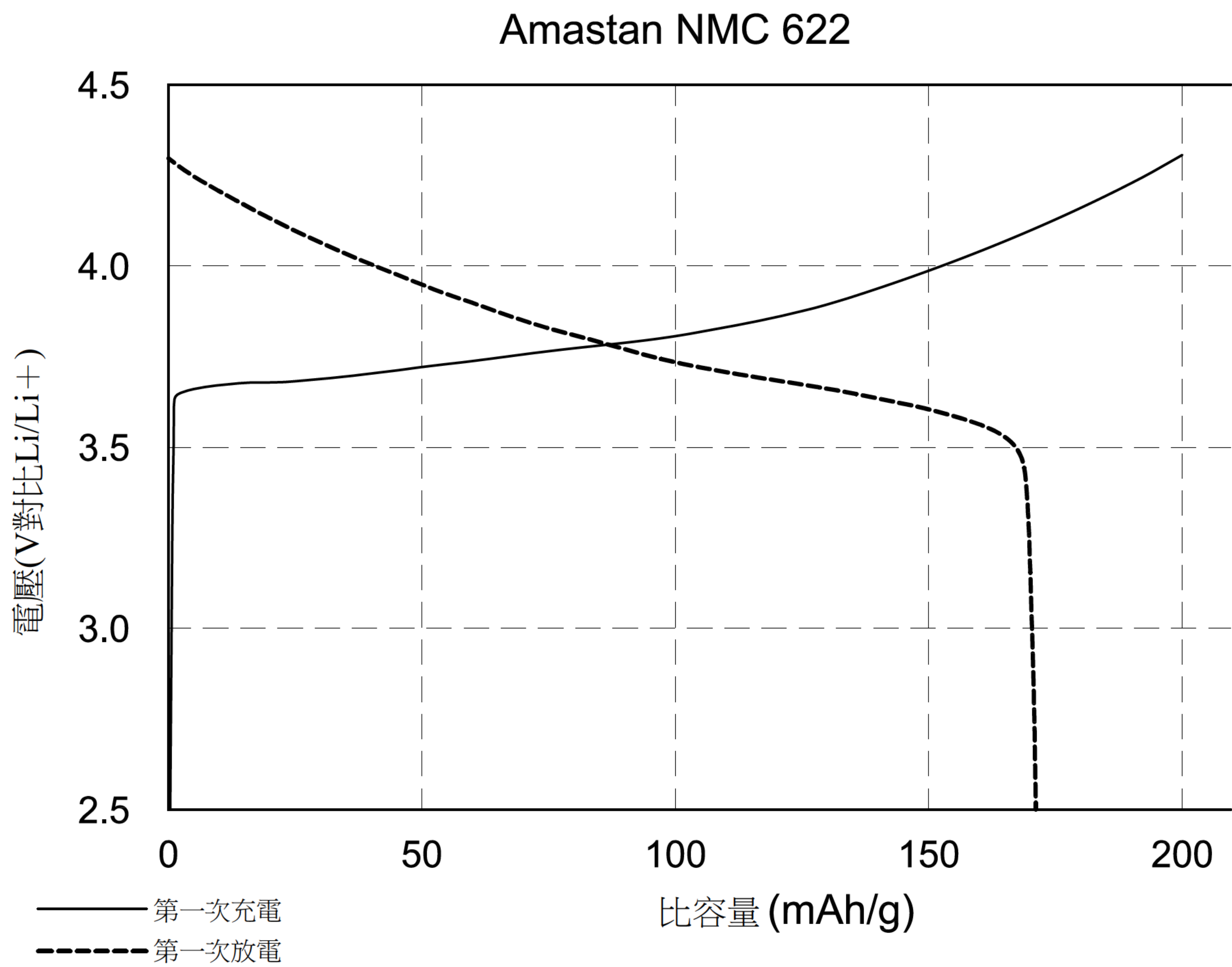
【圖6B】



【圖7】



【圖8】



【圖9】