



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0166088  
(43) 공개일자 2023년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C22B 3/06 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)  
C22B 3/00 (2006.01) C22B 3/22 (2006.01)  
C22B 3/42 (2006.01) C22B 47/00 (2006.01)  
C22B 7/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C22B 3/06 (2013.01)  
C01G 53/006 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2023-7033945  
(22) 출원일자(국제) 2022년03월02일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2023년10월04일  
(86) 국제출원번호 PCT/AU2022/050167  
(87) 국제공개번호 WO 2022/183243  
국제공개일자 2022년09월09일  
(30) 우선권주장  
2021900570 2021년03월02일 오스트레일리아(AU)  
2021900571 2021년03월02일 오스트레일리아(AU)

(71) 출원인  
퓨어 배터리 테크놀로지스 피티와이 엘티디  
오스트레일리아 퀸즈랜드 4000 브리즈번 이글 스트리트 10 레벨 32  
(72) 발명자  
호커 윌리엄  
오스트레일리아 퀸즈랜드 4000 브리즈번 이글 스트리트 10 레벨 32  
본 제임스 윌리엄  
오스트레일리아 퀸즈랜드 4072 세인트 루시아 더 유니버시티 오브 퀸즈랜드  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
리앤목특허법인

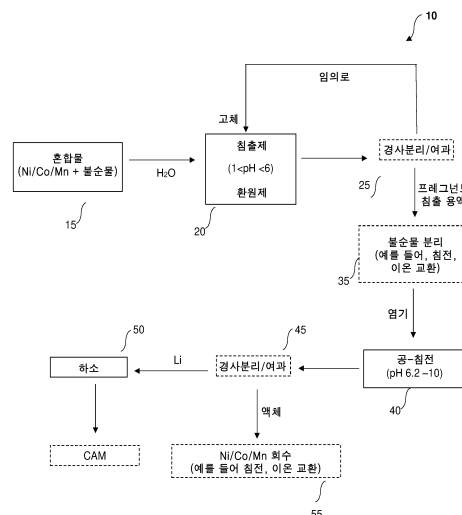
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 금속의 침전

(57) 요약

본 발명은 특히, 니켈, 망간 및/또는 코발트를 포함하는 공-침전물을 제조하는 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 공-침전물에 관한 것이다. 방법은 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택된 적어도 2개의 금속을 포함하는 공-침전물을 생성하는 방법으로, (i) 상기 적어도 2개의 금속 및 적어도 1개의 불순물을 포함하는 수성 공급 용액을 제공하는 단계; 및 (ii) 공급 용액의 pH를 약 6.2 내지 약 11로 조정하여, (a) 상기 적어도 2개의 금속을 포함하는 공-침전물; 및 (b) 상기 적어도 하나의 불순물을 포함하는 상청액을 제공하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C01G 53/50* (2013.01)  
*C22B 23/043* (2013.01)  
*C22B 23/0461* (2013.01)  
*C22B 3/22* (2021.05)  
*C22B 3/42* (2023.08)  
*C22B 47/0063* (2013.01)  
*C22B 47/0081* (2013.01)  
*C22B 7/006* (2013.01)  
*C22B 7/007* (2013.01)

(72) 발명자

**호지 해리슨 마이클**

오스트레일리아 퀸즈랜드 4000 브리즈번 이글 스트리트 10 레벨 32

**푸 웡**

오스트레일리아 퀸즈랜드 4072 세인트 루시아 더 유니버시티 오브 퀸즈랜드

**만 데이비드 앤드류**

오스트레일리아 퀸즈랜드 4072 세인트 루시아 더 유니버시티 오브 퀸즈랜드

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

공-침전물을 생성하는 방법으로서, 공-침전물은 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택된 적어도 2개의 금속을 포함하며, 상기 방법은:

(i) 상기 적어도 2개의 금속과 적어도 하나의 불순물을 포함하는 수성 공급 용액을 제공하는 단계로서, 상기 적어도 하나의 불순물은 비소, 알루미늄, 바륨, 카드뮴, 탄소, 칼슘, 마그네슘, 크롬, 구리, 납, 규소, 바나듐, 란타넘, 란타넘족, 악티늄, 악티늄족, 티타늄, 스칸듐, 철, 아연, 지르코늄, 은, 텅스텐, 몰리브덴, 백금, 루비듐, 주석, 안티몬, 셀레늄, 비스무스, 붕소, 이트륨, 및 니오븀 또는 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는, 단계; 및

(ii) 공급 용액의 pH를 약 6.2 내지 10 미만으로 조정하여, (a) 상기 적어도 2개의 금속을 포함하는 공-침전물; 및 (b) 상기 적어도 하나의 불순물을 포함하는 상청액을 제공하는 단계를 포함하는, 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속 대 전체 불순물의 몰비가 200,000:1 미만인, 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속 대 전체 불순물의 몰비가 200:1 미만인, 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속 대 알칼리 토금속 불순물의 몰비가 200:1 미만인, 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 2개의 금속 대 금속 및 준금속 불순물의 몰비가 500,000:1 미만인, 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (ii)에서 공급 용액의 pH가 약 6.2 내지 9.2로 조정되는, 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (i) 이전에, 상기 방법은:

니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하는 공급 혼합물을 제공하며, 상기 공급 혼합물은 산화된 공급물, 환원된 공급물 또는 비산화된 공급물 중 하나이고, 여기서:

산화된 공급물은 2 미만의 산화 상태에서보다 2 초과 산화 상태에서 적어도 하나의 금속을 더 많이 갖고;

환원된 공급물은 2 초과 산화 상태에서보다 2 미만의 산화 상태에서 적어도 하나의 금속을 더 많이 갖거나, 2의 산화 상태에서 적어도 하나의 금속을 실질적으로 모두 갖고 황화물 형태의 적어도 하나의 금속 중 적어도 일부를 갖고; 그리고

비산화된 공급물은 2의 산화 상태에서 적어도 하나의 금속을 실질적으로 모두 갖고 황화물 형태의 적어도 하나의 금속은 실질적으로 전혀 갖지 않는, 단계;

공급 혼합물을 수용액으로 처리하여 상기 적어도 하나의 금속을 포함하는 침출수를 형성하며, 여기서 수용액의 pH는 침출수의 pH가 약 -1 내지 약 6이 되도록 하고 여기서:

공급 혼합물이 산화된 공급물인 경우, 처리는 환원제를 포함하는 시약을 첨가하는 것을 추가로 포함하고; 그리고

공급 혼합물이 환원된 공급물인 경우, 처리는 산화제를 포함하는 시약을 첨가하는 것을 추가로 포함하며;

이로써 상기 침출수는 2의 산화 상태인 적어도 2개의 금속을 포함하며,

상기 침출수는 수성 공급 용액을 제공하기 위해 사용되는, 단계를 포함하는, 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급 용액이 Co(II), Mn(II) 및 Ni(II)를 포함하는, 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (i)의 공급 용액의 pH가 2.0 내지 4.0인, 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (i)은 경사분리, 원심분리, 여과, 교결 및 침강, 또는 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 분리 기술을 사용하여 공급 용액으로부터 고체 불순물을 분리하는 단계를 포함하는, 방법.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (i)은 이온 교환, 침전, 흡착 및 흡수, 또는 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 분리 기술을 사용하여 공급 용액으로부터 용해된 불순물을 제거하는 단계를 포함하는, 방법.

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 공-침전물에서 요망되는 물비를 제공하기 위해 코발트, 망간 및 니켈 중 하나 이상을 공급 용액에 첨가하여 니켈, 코발트 및 망간의 비율을 조정하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 상기 요망되는 비율은 약 1:1:1의 니켈:코발트:망간인, 방법.

#### 청구항 14

제12항에 있어서, 상기 요망되는 비율은 약 6:2:2의 니켈:코발트:망간인, 방법.

#### 청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공-침전물을 분리하기 위해 경사분리 및/또는 여과하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 상기 공-침전물을 세척하는 적어도 하나의 단계를 포함하는, 방법.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 상기 적어도 하나의 세척 단계는 알칼리성, 물, 산 또는 암모니아 세척을 사용하는, 방법.

#### 청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공-침전물에 리튬을 첨가하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

#### 청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공-침전물을 건조시키는 단계를 포함하는, 방법.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 상기 건조는 약 80℃ 내지 약 150℃의 온도에서 이루어지고/지거나 상기 건조는 적어도 5시간 동안 수행되는, 방법.

#### 청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항의 방법에 의해 생성된, 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택된 적어도 2개의 금속의 공-침전물.

#### 청구항 22

공-침전물을 생성하는 방법으로서, 공-침전물은 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택되는 적어도 2개의 금속을 포함하며, 상기 방법은:

- (i) 상기 적어도 2개의 금속 및 적어도 하나의 불순물을 포함하는 수성 공급 용액을 제공하는 단계; 및
- (ii) 공급 용액의 pH를 약 6.2 내지 약 11로 조정하여, (a) 상기 적어도 2개의 금속을 포함하는 공-침전물; 및 (b) 상기 적어도 하나의 불순물을 포함하는 상청액을 제공하는 단계를 포함하는, 방법.

#### 청구항 23

니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택된 적어도 2개의 금속을 포함하는 침출수를 생성하는 방법으로서, 상기 방법은:

A. 적어도 2개의 금속을 포함하는 공급 혼합물을 제공하는 단계로서, 상기 공급 혼합물은 산화된 공급물, 환원된 공급물 또는 비산화된 공급물 중 하나이며, 여기서:

산화된 공급물은 2 미만의 산화 상태에서보다 2 초과와 산화 상태에서 적어도 2개의 금속을 더 많이 갖고;

환원된 공급물은 2 초과와 산화 상태에서보다 2 미만의 산화 상태에서 적어도 2개의 금속을 더 많이 갖거나, 2의 산화 상태에서 적어도 2개의 금속을 실질적으로 모두를 갖고 황화물 형태의 적어도 2개의 금속 중 적어도 일부를 갖고; 그리고

비산화된 공급물은 2의 산화 상태에서 적어도 2개의 금속을 실질적으로 모두 갖고 황화물 형태의 적어도 2개의 금속을 실질적으로 전혀 갖지 않는, 단계;

B. 상기 공급 혼합물을 수용액으로 처리하여 상기 적어도 2개의 금속을 포함하는 침출수를 형성하는 단계로서, 여기서 수용액의 pH는 침출수의 pH가 약 1 내지 약 7이 되도록 하고, 여기서:

공급 혼합물이 산화된 공급물인 경우, 처리는 환원제를 포함하는 시약을 첨가하는 것을 추가로 포함하고; 그리고

공급 혼합물이 환원된 공급물인 경우, 처리는 산화제를 포함하는 시약을 첨가하는 것을 추가로 포함하는, 단계를 포함하고;

이로써 침출수는 2의 산화 상태에서 적어도 2개의 금속을 포함하는, 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 상호 참조

[0002] 본 출원은 2021년 3월 2일에 출원된 호주 가특허출원 번호 2021900570 및 2021년 3월 2일에 출원된 호주 가특허출원 번호 2021900571에 대해 우선권을 주장하며, 이들 출원의 내용은 그 전체가 참조로서 본원에 포함된다.

[0003] 한 구현양태에 있어서, 본 발명은 니켈, 망간 및/또는 코발트를 포함하는 공-침전물을 제조하는 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 공-침전물에 관한 것이다. 다른 구현양태에서, 본 발명은 공-침전물 생성에서 후속 사용을 위해 혼합물로부터 금속을 용해시키는 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0004] 선행 기술 간행물이 본원에 언급된 경우, 이 참고 문헌은 해당 간행물이 호주 또는 기타 국가의 기술 분야에 대한 일반 일반 지식의 일부를 형성한다는 인정을 구성하지 않는다는 것이 명확하게 이해될 것이다.
- [0005] 리튬이온 배터리는 전세계 전체 휴대용 배터리 판매량, 보다 일반적으로는 배터리 판매량의 상당 부분을 차지한다. 높은 에너지 밀도, 긴 수명 및 가벼운 무게로 인해 전기 자동차, 전기 자전거 및 기타 전기 파워트레인, 및 전동 공구를 포함한 다양한 응용 분야에서 배터리로 선택되는 경우가 많다. 이러한 배터리에서 활성 물질의 특히 일반적인 조합은 NMC(또는 NCM) 물질이라고도 불리는 니켈-망간-코발트이다. 다양한 유형의 리튬이온 배터리에는 다양한 비율의 니켈, 망간 및 코발트가 사용된다. 배터리는 또한 이들 요소 중 하나만 사용할 수도 있고, 이들 세 가지 중 임의의 두 가지의 조합을 사용할 수도 있고, 알루미늄 및 마그네슘과 같은 하나 이상의 추가 요소와 이들 요소 중 하나, 둘 또는 세 가지의 조합을 사용할 수도 있다. 다양한 유형의 리튬이온 배터리에는 이러한 모든 요소의 다양한 비율이 사용된다.
- [0006] 배터리용 NMC 물질은 일반적으로 니켈, 코발트 및 망간의 별도의 고순도 개별 염을 취하여 특정 비율 및 순도로 모두 용액에 용해시켜 생산된다. 그런 다음 세 가지 금속이 수산화물, 탄산염 또는 수산화-탄산염으로 공-침전 되도록 해당 용액에 대해 침전 공정이 수행된다. 이는 허용가능한 전기화학적 성능에 필요한 고순도 전구체 생성물 조성을 달성하는 유일한 방법으로 널리 간주된다. 그러나 이 과정의 단점은 배터리 물질 생산에 니켈, 코발트, 망간을 사용하기 위해서는 니켈, 코발트, 망간 공급 물질에서 불순물 원소를 제거해야 한다는 점이다. 예를 들어, NMC 물질은 불순물 원소 1몰에 대해 NMC 150,000몰 정도의 순도 수준을 요구할 수 있다. 배터리에 사용하기 위한 예시적인 황산니켈은, 예를 들어 구리, 철, 카드뮴, 아연 및 납과 같은 불순물이 5ppm 이하이다. 결과적으로, 니켈, 코발트 및 망간의 순수한 염을 생산하려면 여러 분리 및 정제 단계가 필요하며, 이는 시간과 물질(따라서 비용도 많이 소요)이 집약적일 수 있다.
- [0007] 니켈 광상은 일반적으로 10:1 내지 100:1 범위의 천연 니켈:코발트 비율을 가지며, 결과적으로 이러한 광상에서 니켈, 코발트 및 망간의 상대적 비율은 일반적으로 NMC 물질이 생산되기 전에 변형이 필요하다. 니켈 광상에는 일반적으로 철, 마그네슘 및 규산염 광물을 포함한 다양한 기타 광물이 포함되어 있으므로 NMC 물질을 생산하기 위해 사용되기 전에 상당한 가공처리가 필요하다.
- [0008] 니켈, 코발트 및 망간의 또 다른 잠재적 공급원은 사용된 리튬이온 배터리에서 비롯된다. 리튬이온 배터리 폐기는 배터리 시장이 확대됨에 따라 경제적인 측면과 환경적인 측면 모두에서 점점 더 큰 관심을 받고 있다. 환경적으로 폐배터리에는 니켈, 코발트, 망간과 같은 고농도의 금속과 휘발성 불소 함유 전해질을 함유한다. 리튬이온 배터리에 대한 수요가 증가하고, 물질 재활용에 대한 요구가 높아지면서, 새 리튬이온 배터리에 사용하기 위해 재활용할 수 있을 만큼 순도가 충분한 폐 리튬이온 배터리의 음극 활성 물질(cathode active material, CAM 또는 블랙 매스)로부터 NMC 물질을 회수하기 위한 더 나은 방법을 찾아야 할 필요성이 점점 더 커지고 있다.
- [0009] 리튬이온 배터리는 일반적으로 케이싱, 전해질, 세퍼레이터, 양극 및 음극의 5가지 주요 구성요소를 갖는다. 케이싱은 일반적으로 다른 모든 구성요소를 수용하는 강철 셸이며 경제적 가치가 낮다. 전해질은 배터리를 통해 전하를 전달하는 데 사용되며 비양성자성 유기 용매에 용해된 리튬 함유 염(일반적으로 hexafluorophosphate인산리튬 또는 tetrafluoroborateboran리튬)으로 만들어진다. 세퍼레이터는 일반적으로 배터리의 양극과 음극 반쪽-셀을 분리하는 중합체 막이다. 리튬이온 배터리에는 일반적으로 구리 집전장치에 연결된 흑연 양극이 있다. 배터리 가치의 대부분은 음극에서 나온다. 최신 리튬이온 배터리에는 산화 코발트 또는 니켈, 코발트 및 망간(NMC)의 혼합물을 함유하는 전기화학적 활성 리튬 화합물로 코팅된 음극이 있다. 이 음극 물질은 일반적으로 흑연과 혼합되며 결합제를 사용하여 알루미늄 집전 장치에 부착된다.
- [0010] 음극 활성 물질로부터 NMC 물질을 회수하기 위해 다양한 조건이 시도되었지만, 상당한 양의 원하지 않는 불순물을 회수하지 않으면서 니켈, 코발트 및 망간을 회수하는 것은 어려운 일이다. 현재까지 NMC 물질 재활용 시도의 대부분은 추가 사용을 위해 별도의 니켈, 코발트 및 망간 염을 생산하거나 추가 사용을 위해 고도로 정제된 용액을 생산하는 것을 목표로 했다.
- [0011] 일부 배터리 응용은, 예를 들어 니켈, 코발트 및 망간 중 단지 2개만을 포함하는 물질의 사용을 요구할 수도 있으며, 위의 고려사항은 이러한 물질에도 적용될 수 있다.

## 발명의 내용

- [0012] 한 구현양태에서, 본 발명은 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 2개를 포함하는 공-침전물을 제조하는 방법을 제

공하고자 하며, 이는 위에서 언급한 단점의 적어도 하나를 적어도 부분적으로 극복하거나 실질적으로 개선하거나 또는 소비자에게 유용하거나 상업적인 선택을 제공할 수 있다. 상기 공-침전물은 리튬이온 배터리 제조에 적합할 수 있다. 다른 구현양태에서, 본 발명은 리튬이온 배터리의 제조에 사용하기 위한 전구체, 예를 들어 NMC 물질(특히 음극 활성 NMC 물질) 또는 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 2개를 포함하는 물질을 제조하는 데 후속 사용에 적합할 수 있는 니켈, 망간 및 코발트 중 하나 또는 둘 또는 셋 모두의 침전물을 제공하고자 한다. 다른 구현양태에서, 본 발명은 니켈, 망간 및 코발트를 포함하는 공-침전물을 생성하는 데 사용하기에 적합할 수 있거나(잠재적으로 추가 처리 후), 또는 위에 언급된 단점 중 적어도 하나를 부분적으로 극복하거나 실질적으로 개선하거나 소비자에게 유용하거나 상업적인 선택을 제공할 수 있는 용액을 생성하는 방법을 제공하고자 한다.

- [0013] 본 발명의 제1 측면에 따르면, 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택된 적어도 2개의 금속을 포함하는 공-침전물을 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0014] (i) 상기 적어도 2개의 금속을 포함하는 수성 공급 용액을 제공하는 단계; 그리고
- [0015] (ii) 공급 용액으로부터 상기 적어도 2개의 금속을 공-침전시키기 위해 공급 용액의 pH를 약 6.2 내지 약 11, 임의로 약 6.2 내지 약 10 또는 약 6.2 내지 약 9.2로 조정하는 단계를 포함한다.
- [0016] 다음 옵션과 구현양태는 첫 번째 측면과 함께 개별적으로 또는 임의의 적절한 조합으로 사용될 수 있다.
- [0017] 수성 공급물은 적어도 하나의 불순물을 포함할 수 있다. 따라서, 공급 용액의 pH를 조정하는 단계는 상기 적어도 하나의 불순물을 포함하는 상청액을 제공할 수 있다. 따라서, 첫 번째 측면의 한 구현양태에서 공-침전물을 생성하는 방법이 제공되는데, 여기서 공-침전물은 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택되는 적어도 2개의 금속을 포함하며, 이 방법은:
- [0018] (i) 상기 적어도 2개의 금속과 적어도 하나의 불순물을 포함하는 수성 공급 용액을 제공하는 단계; 그리고
- [0019] (ii) 공급 용액의 pH를 약 6.2 내지 약 11, 임의로 약 6.2 내지 약 10 또는 약 6.2 내지 약 9.2로 조정하여, (a) 상기 적어도 2개의 금속을 포함하는 공-침전물; 및 (b) 상기 적어도 하나의 불순물을 포함하는 상청액을 제공하는 단계를 포함한다.
- [0020] 한 구현양태에서, 방법은 공-침전물을 생성하는 방법으로서, 여기서 공-침전물은 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택된 적어도 2개의 금속을 포함하며, 상기 방법은:
- [0021] (i) 상기 적어도 2개의 금속과 적어도 하나의 불순물을 포함하는 수성 공급 용액을 제공하는 단계, 여기서 상기 적어도 하나의 불순물은 비소, 알루미늄, 바륨, 카드뮴, 탄소, 칼슘, 마그네슘, 크롬, 구리, 납, 규소, 바나듐, 란타넘, 란타넘족, 악티늄, 악티늄족, 티타늄, 스칸듐, 철, 아연, 지르코늄, 은, 텅스텐, 몰리브덴, 백금, 루비듐, 주석, 안티몬, 셀레늄, 비스무스, 붕소, 이트륨, 및 니오븀 또는 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고; 그리고
- [0022] (ii) 공급 용액의 pH를 약 6.2 내지 10 미만으로 조정하여, (a) 상기 적어도 2개의 금속을 포함하는 공-침전물; 및 (b) 상기 적어도 하나의 불순물을 포함하는 상청액을 제공하는 단계를 포함한다.
- [0023] 한 구현양태에서, 공급 용액의 pH는 약 6.2 내지 11 사이, 또는 약 6.2 내지 11 미만, 또는 약 6.2 내지 10, 또는 약 6.2 내지 10 미만, 또는 약 6.2 내지 9.2, 또는 약 6.2 내지 8.5 또는 약 6.2 내지 7.5로 조정된다.
- [0024] 한 구현양태에서, 수용액 중 적어도 2개의 금속의 총량(또는 니켈, 코발트 및 망간의 총량)은 수용액 전체 중량(특히 수용액의 건조 고체)의 95% 미만, 특히 90% 미만, 또는 85% 미만 또는 80% 미만, 75% 미만, 70% 미만, 65% 미만, 60% 미만, 55% 미만 또는 50% 미만이다. 한 구현양태에서, 수용액 중 적어도 2개의 금속을 포함하는 금속 착물의 총량(또는 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 금속 착물의 총량)은 수용액 중 건조 고체 전체 중량의 95% 미만, 특히 90% 미만, 또는 85% 미만, 80% 미만, 75% 미만, 70% 미만, 65% 미만, 60% 미만, 55% 미만, 50% 미만이다. 본원에서 사용된 용어 "금속 착물"은 예를 들어 니켈, 코발트 또는 망간의 황산염을 포함할 수 있다. 한 구현양태에서, 수용액 중 적어도 2개의 금속의 총량(또는 니켈, 코발트 및 망간의 총량)은 수용액의 1 ppb 초과, 특히 1 ppm 초과, 또는 10 ppm 초과, 또는 100 ppm 초과 또는 1,000 ppm 초과, 2,000 ppm 초과, 5,000 ppm 초과, 10,000 ppm 초과, 20,000 ppm 초과 또는 50,000 ppm 초과이다.
- [0025] 본원에서, "금속" 또는 특정 금속(예를 들어, 니켈, 코발트 또는 망간)에 대한 언급은 반드시 금속(즉, 산화 상태 0) 형태임을 의미하는 것은 아니다. 이러한 언급에는 문맥에서 달리 명시하지 않는 한 금속의 염을 포함하여 금속의 가능한 모든 산화 상태가 포함된다.

- [0026] 본원에 사용된 "적어도 하나의 불순물"("적어도 하나의 침전 불순물"일 수 있다)은 니켈, 코발트, 망간, 물,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 황산염 또는 탄산염이 아니다. 그러나, 한 구현양태에서, 적어도 하나의 불순물은 음이온과 니켈, 코발트 또는 망간의 착물(예컨대 황산염, 탄산염 또는 수산화-탄산염)이 아니다. 한 구현양태에서, 적어도 하나의 불순물은 비소, 알루미늄, 바륨, 카드뮴, 탄소, 칼슘, 마그네슘, 크롬, 구리, 납, 규소, 나트륨, 리튬, 칼륨, 인, 테트라플루오로붕산염, 헥사플루오로인산염, 바나듐, 란타넘, 암모늄, 아황산염, 불소, 불화물, 염화물, 티타늄, 스칸듐, 철, 아연 및 지르코늄, 또는 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다. 한 구현양태에서, 적어도 하나의 불순물은 비소, 알루미늄, 바륨, 카드뮴, 탄소, 칼슘, 마그네슘, 크롬, 구리, 납, 규소, 나트륨, 리튬, 칼륨, 인, 테트라플루오로붕산염, 헥사플루오로인산염, 바나듐, 란타넘, 란타넘족, 악티늄, 악티늄족, 티타늄, 암모늄, 아황산염, 불소, 불화물, 염화물, 스칸듐, 철, 아연 및 지르코늄, 은, 텅스텐, 바나듐, 몰리브덴, 백금, 루비듐, 주석, 안티몬, 셀레늄, 비스무트, 붕소, 이트륨, 납, 니오븀 또는 이들의 조합; 특히 비소, 알루미늄, 바륨, 카드뮴, 탄소, 칼슘, 마그네슘, 크롬, 구리, 납, 규소, 바나듐, 란타넘, 란타넘족, 악티늄, 악티늄족, 티타늄, 스칸듐, 철, 아연, 지르코늄, 은, 텅스텐, 몰리브덴, 백금, 루비듐, 주석, 안티몬, 셀레늄, 비스무트, 붕소, 이트륨 및 니오븀 또는 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다. 한 구현양태에서, 적어도 하나의 불순물은 (i) 칼슘 및/또는 마그네슘; (ii) 알칼리 토금속; (iii) 금속 또는 준금속 중(알칼리 금속은 포함하지 않음); (iv) 알칼리 금속 또는 음이온 중(예를 들어, 황산염, 아황산염, 염화물, 불화물, 질산염 및 인산염)을 포함하지 않는 금속 또는 준금속 중; 또는 (v) 음이온 중(황산염, 아황산염, 염화물, 불화물, 질산염 및 인산염)을 포함하지 않는 금속 또는 준금속 중이거나 이를 포함한다.
- [0027] 한 구현양태에서, 적어도 하나의 불순물은 적어도 2개의 불순물, 또는 적어도 3개의 불순물, 또는 적어도 4개의 불순물, 또는 적어도 5개의 불순물, 또는 적어도 6개의 불순물이다. 그러한 불순물은 본 명세서에서 논의된 바와 같을 수 있다.
- [0028] 한 구현양태에서, 단계 (i) 또는 단계 (ii)의 수성 공급 용액 중의 상기 하나 이상의 불순물의 상기 적어도 하나의 불순물의 적어도 1%, 또는 적어도 5%, 또는 적어도 10%, 또는 적어도 20%, 또는 적어도 30%, 또는 적어도 40%, 또는 상기 적어도 하나의 불순물의 적어도 50%, 특히 적어도 60%, 또는 적어도 65%, 또는 적어도 70%, 또는 적어도 75% 또는 적어도 80%, 또는 적어도 85%, 또는 적어도 90% 또는 적어도 95%, 적어도 96%, 적어도 97%, 적어도 98% 또는 적어도 99%는 공-침전 후 상청액에 있을 수 있거나, 공-침전을 세척한 후 세척 용액에 있을 수도 있거나, 상청액과 세척 용액 모두에 조합된 상태로 있을 수도 있다. 적어도 하나의 불순물은 불순물들의 조합일 수 있다. 상청액으로 전달될 수 있는 수성 공급 용액 내의 각 불순물의 양은 각 불순물마다 다를 수 있다.
- [0029] 한 구현양태에서, 적어도 2개의 금속 대 적어도 1개의 불순물(또는 적어도 1개의 침전 불순물)의 수성 공급 용액 중 물비(또는 질량비)(또는 적어도 2개 금속 대 전체 불순물의 수성 공급 용액 중 또는 물비(또는 질량비))는 300,000,000:1 미만, 또는 200,000,000:1 미만, 또는 100,000,000:1 미만, 또는 10,000,000:1 미만, 또는 1,000,000:1 미만, 또는 500,000:1 미만, 또는 250,000:1 미만, 또는 200,000:1 미만, 또는 100,000:1 미만, 또는 50,000:1 미만, 또는 10,000:1 미만, 또는 5,000:1 미만, 또는 1,000:1 미만, 또는 500:1 미만, 또는 200:1 미만, 또는 100:1 미만, 또는 50:1 미만, 또는 25:1 미만, 또는 10:1 미만, 또는 1:1 미만 또는 1:10 미만이다. 적어도 2개의 금속 대 적어도 1개의 불순물의 수성 공급 용액 중의 물비(또는 질량비)(또는 적어도 2개의 금속 대 전체 불순물의 수성 공급 용액 중의 물비(또는 질량비))는 적어도 약 2,000,000:1, 또는 적어도 약 1,000,000:1, 또는 적어도 약 100,000:1, 또는 적어도 약 60,000:1, 또는 적어도 약 30,000:1, 또는 적어도 약 20,000:1, 또는 적어도 약 10,000:1, 또는 적어도 약 5,000:1, 또는 적어도 약 1,000:1, 또는 적어도 약 500:1, 또는 적어도 약 200:1, 또는 적어도 약 100:1, 또는 적어도 약 50:1 또는 적어도 약 10:1일 수 있다. 이는 적어도 2개 이상의 금속의 몰량(또는 질량량)의 합을 의미하지만, 적어도 하나의 불순물 중 어느 하나를 의미할 수도 있거나, 이런 전체 불순물의 몰량(또는 질량량)의 합을 의미할 수도 있다. 불순물 중 적어도 하나, 임의로 하나 이상, 가능하게는 전부가 칼슘, 마그네슘, 리튬, 나트륨, 칼륨 및 암모늄으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 한 구현양태에서, 수성 공급물 중 적어도 하나의 불순물은 칼슘, 마그네슘, 철, 알루미늄, 구리, 아연, 납, 황, 나트륨, 칼륨, 암모늄 및 리튬으로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0030] 본원에서 금속에 대한 언급은 문맥상 그렇게 나타내지 않는 한 금속이 0 산화 상태에 있다는 것을 의미하지 않는다는 것을 이해해야 한다. 예를 들어, 니켈에 대한 언급은 문맥에 따라 Ni(0), Ni(II) 및 Ni(III) 중 일부 또는 전부를 의미할 수 있다. 한 구현양태에서, 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택된 적어도 2개의 금속은 모두 니켈, 코발트 및 망간이다. 니켈, 코발트 및 망간은 임의의 적합한 산화 상태일 수 있다. 한 구현양태에서, 적어도 2개의 금속은 Ni(II), Co(II) 및 Mn(II)로부터 선택된다.

- [0031] 일부 구현양태에서, 단계 (i)의 공급 용액은 7.0 미만, 또는 6.75 미만, 또는 6.5 미만, 또는 6.25 미만, 또는 6.2 미만, 또는 6.0 미만, 또는 5.75, 5.50, 5.25, 5.0, 4.75, 4.50, 4.25, 4.0, 3.75, 3.50, 3.25, 3.0, 2.75, 2.50 또는 2.0 미만의 pH일 수 있다. 단계 (i)의 공급 용액은 pH가 2.0 초과, 또는 2.25, 2.50, 2.75, 3.0, 3.25, 3.50, 3.75, 4.0, 4.25, 4.50, 4.75, 5.0, 5.25, 5.50, 5.75, 6.0 또는 6.2 초과일 수 있다. 특정 구현양태에서, 단계 (i)의 공급 용액의 pH는 1.0 내지 4.0, 2.0 내지 4.0, 4.0 내지 6.0, 2.0 내지 3.0, 3.0 내지 4.0, 4.0 내지 5.0 또는 5.0 내지 6.0, 또는 6.0 내지 7.0일 수 있다. 일부 구현양태에서, 단계 (i)의 공급 용액의 pH는 1.0 내지 1.5, 1.5 내지 2.0, 2.0 내지 2.5, 2.5 내지 3.0, 3.0 내지 3.5, 3.5 내지 4.0, 4.0 내지 4.5, 4.5 내지 5.0, 5.0 내지 5.5, 또는 5.5 내지 6.0, 또는 6.0 내지 6.5, 또는 6.5 내지 7.0일 수 있다. 단계 (i)의 공급 용액의 pH는 약 2.5 내지 3.5일 수 있다. 약 3.0일 수 있다.
- [0032] 수성 공급 용액은 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택되는 적어도 2개의 금속을 포함하는 침출수일 수 있다. 단계 (i)는 공급 용액을 생성하는 것을 포함할 수 있다. 본 명세서의 방법에 의해 침출수를 생산하는 것을 포함할 수 있다. 한 구현양태에서 공급 용액은 침출수일 수 있거나 침출수는 수성 공급 용액을 제공하는 데 사용될 수 있다. 본 구현양태에서 "수성 공급 용액을 제공하기 위해 사용된"이라는 용어는 침출수가 수성 공급 용액으로 직접 사용된다는 것을 의미할 수 있거나, 침출수가 추가로 가공되거나 처리되고 후속적으로 가공되거나 처리된 용액이 단계 (i)의 수성 공급 용액이라는 것을 의미할 수 있다.
- [0033] 따라서, 본 발명의 구현양태에서 단계 (i) 이전에 방법은 다음 단계들을 포함할 수 있다(또는 단계 (i)는 포함할 수 있다):
- [0034] A. 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 공급 혼합물을 제공하는 단계, 상기 공급 혼합물은 산화된 공급물, 환원된 공급물 또는 비산화된 공급물 중 하나이며, 여기서:
- [0035] 산화된 공급물은 2 미만의 산화 상태에서보다 2 초과 산화 상태에서 적어도 하나의 금속을 더 많이 갖고;
- [0036] 환원된 공급물은 2 초과 산화 상태에서보다 2 미만의 산화 상태에서 적어도 하나의 금속을 더 많이 갖거나, 2의 산화 상태에서 적어도 하나의 금속을 실질적으로 모두 갖고 황화물 형태의 적어도 하나의 금속 중 적어도 일부를 갖고; 그리고
- [0037] 비산화된 공급물은 2의 산화 상태의 적어도 하나의 금속을 실질적으로 모두 갖고 황화물 형태의 적어도 하나의 금속은 실질적으로 전혀 갖지 않으며;
- [0038] B. 공급 혼합물을 수용액으로 처리하여 상기 적어도 하나의 금속을 포함하는 침출수를 형성하며, 여기서 수용액의 pH는 침출수의 pH가 약 -1 내지 약 7(또는 약 -1 내지 약 6, 또는 약 1 내지 약 7, 또는 약 1 내지 약 6이)이 되도록 하고, 여기서:
- [0039] 공급 혼합물이 산화된 공급물인 경우, 처리는 환원제를 포함하는 시약을 첨가하는 것을 추가로 포함하고; 그리고
- [0040] 공급 혼합물이 환원된 공급물인 경우, 처리는 산화제를 포함하는 시약을 첨가하는 것을 추가로 포함하고;
- [0041] 이로써 침출수는 2의 산화 상태인 적어도 하나의 금속을 포함한다.
- [0042] 이 구현양태에서, "더 많은 것을 갖는다"라는 문구(예를 들어, "산화된 공급물은 2 미만의 산화 상태에서보다 2 초과 산화 상태에서 적어도 하나의 금속을 더 많이 갖는다"라는 문구에서)는 '더 큰 몰 농도를 갖는다'로 간주되어야 한다. 용어 "실질적으로 모두"는 각각 물 기준으로 적어도 90%, 적어도 95%, 적어도 99%, 적어도 99.5% 또는 적어도 99%를 의미할 수 있다. 아래에 설명된 다양한 옵션과 구현양태는 개별적으로 또는 임의의 적절한 조합으로 사용될 수 있다.
- [0043] 한 구현양태에서, 적어도 하나의 금속은 적어도 2개의 금속일 수 있다.
- [0044] 한 구현양태에서, 단계 (i)는 다음을 포함한다:
- [0045] 적어도 2개의 금속을 포함하는 공급 혼합물을 제공하는 단계, 상기 공급 혼합물은 산화된 공급물, 환원된 공급물 또는 비산화된 공급물 중 하나이며, 여기서:
- [0046] 산화된 공급물은 2 미만의 산화 상태에서보다 2 초과 산화 상태에서 적어도 2개의 금속을 더 많이 갖고;
- [0047] 환원된 공급물은 2 초과 산화 상태에서보다 2 미만의 산화 상태에서 적어도 2개의 금속을 더 많이 갖거나, 2의 산화 상태에서 적어도 2개 금속을 실질적으로 모두 갖고 황화물 형태의 적어도 2개의 금속 중 적어도 일부를 갖

고; 그리고

- [0048] 비산화된 공급물은 2의 산화 상태에서 적어도 2개의 금속을 실질적으로 모두 갖고 황화물 형태의 적어도 2개의 금속은 실질적으로 전혀 갖지 않으며;
- [0049] 공급 혼합물을 수용액으로 처리하여 상기 적어도 2개의 금속을 포함하는 침출수를 형성하는 단계, 여기서 수용액의 pH는 침출수의 pH가 약 -1 내지 약 6(또는 약 1 내지 약 6)이 되도록 하고 여기서:
- [0050] 공급 혼합물이 산화된 공급물인 경우, 처리는 환원제를 포함하는 시약을 첨가하는 것을 추가로 포함하고; 그리고
- [0051] 공급 혼합물이 환원된 공급물 경우, 처리는 산화제를 포함하는 시약을 첨가하는 것을 추가로 포함하고;
- [0052] 이로써 침출수는 2의 산화 상태인 적어도 2개의 금속을 포함하고,
- [0053] 수성 공급 용액을 제공하기 위해, 상기 수성 공급 용액은 침출수이다.
- [0054] 상기 정의된 산화된 공급물의 예는 5:2:1 몰비의 Ni(II), Co(III) 및 Mn(0)의 혼합물 또는 2:1:1 비율의 Ni(III), Co(II) 및 Mn(III)의 혼합물 또는 Co가 존재하지 않는 임의의 비율의 Ni(II) 및 Mn(III)을 포함할 수 있다. 위에서 정의한 환원된 공급물의 예에는 임의의 비율의 Ni(II), Co(II) 및 Mn(II)S의 혼합물, 또는 5:2:1 몰비의 Ni(0), Mn(II) 및 Co(II)의 혼합물이 포함될 수 있다. 본 명세서에서 산화 상태(II)는 2 또는 +2의 산화 상태로 지칭될 수 있으며 이들은 상호교환적으로 사용된다는 점에 유의해야 한다. 한 구현양태에서, 침출수는 Co(II), Mn(II) 및 Ni(II)를 포함한다.
- [0055] 한 구현양태에서, 니켈, 코발트 및/또는 망간 라테라이트 광석은 전형적으로 산화된 공급물로 간주될 것이다. 다른 구현양태에서, 혼합 수산화물 침전물, 혼합 탄산염 침전물, 또는 니켈, 코발트 및/또는 망간의 산화물 또는 탄산염은 전형적으로 산화된 공급물 또는 비산화된 공급물인 것으로 간주될 것이다. 한 구현양태에서, 니켈 및/또는 코발트 황화물 광석 또는 농축물은 전형적으로 환원된 공급물로 간주될 것이다. 다른 구현양태에서, 혼합된 황화물 침전물은 전형적으로 환원된 공급물로 간주될 것이다. 다른 구현양태에서, 페로니켈, 니켈 선철 및 니켈, 코발트 및/또는 망간 금속 합금은 전형적으로 환원된 공급물로 간주될 것이다. 추가 구현양태에서, 리튬 이온 배터리로부터 재활용된 물질은 전형적으로 산화된 공급물로 간주될 것이다.
- [0056] 한 구현양태에서 혼합물은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하며, 이에 따라 수용액은 니켈, 코발트 및 망간을 포함한다. 또 다른 구현양태에서는 이들 금속 중 하나가 혼합물에 존재하지 않으며, 이에 따라 수용액은 니켈, 코발트 및 망간 중 두 개를 포함하고 다른 하나는 포함하지 않는다.
- [0057] 한 구현양태에서 공급 혼합물은 산화된 공급물이고, 시약은 환원제를 포함한다. 다른 구현양태에서 공급 혼합물은 환원된 공급물이고 시약은 산화제를 포함한다. 추가 구현양태에서 공급 혼합물은 비산화된 공급물이고 환원제 또는 산화제가 사용되지 않는다.
- [0058] 이전에 공개된 공정은 침출 단계를 위해 pH가 0 미만인 매우 강한 산인 4M 황산 용액을 사용한다. 이는 부식성이 매우 강한 산이며 철, 알루미늄 및 구리를 포함한 불순물 원소의 상당한 용해를 초래한다. 철 및 알루미늄과 같은 원소가 용해되면 침출 단계에서 더 많은 산이 소비되고, 침전에서 이들의 분리 및/또는 제거 또는 기타 불순물 분리 및/또는 제거는 더 많은 염기 또는 기타 시약을 소비하게 된다.
- [0059] 대조적으로, 위에 기술된 침출 단계는 약 1 내지 약 7 또는 약 1 내지 약 6의 pH(황산의 pH 1 용액은 약 0.05 M 황산에 해당)의 수용액에서 혼합물을 처리하는 것을 포함한다. 이 덜 산성인 pH에서는 철, 알루미늄, 그리고 그 정도가 덜한 구리의 용해가 덜 유리할 것이다. 반대로, 니켈, 코발트 및 망간은 +2 산화 상태에 있을 때 약 pH 6 이하에서 모두 가용성이 된다. 이 단계를 사용하면 보다 산성인 조건을 사용하는 선행 기술 접근법과 비교할 때 향상된 순도로 Ni, Mn 및 Co 중 적어도 2개를 공-침전시키는 데 적합한 용액을 제조하는 놀랍도록 효과적이고 비용 효과적인 방법을 제공한다. 당업자는 일상적인 실험 및/또는 이론에 의해 목표 pH를 달성하는 데 필요한 특정 산의 양과 농도를 쉽게 결정할 수 있다는 점에 유의해야 한다.
- [0060] 혼합물은 고체 혼합물일 수 있다. 이는 니켈, 망간 및 코발트의 적어도 일부가 고체 형태(예를 들어 슬러리)인 혼합물일 수 있다. 한 구현양태에서, 혼합물은 혼합 수산화물 침전물(또는 "MHP")이다. MHP는 니켈 함유 광석의 상업적 가공에서 알려진 중간 생성물인 고체 혼합 니켈-코발트 수산화물 침전물이다. MHP는 황화물 니켈 광석, 또는 라테라이트 니켈 광석으로부터 유래될 수 있다. 이러한 MHP는 산화된 공급물을 제공할 수 있다. 이는 MHP 중에서 망간과 코발트의 적어도 일부가 산화된 형태로 존재할 수 있기 때문이다. MHP는 원유 재활용 공정 또는

임의의 니켈 및 코발트 함유 수용액으로부터 유래될 수 있다.

- [0061] 한 구현양태에서, 혼합물은 PCT/AU2012/000058에 개시된 선택적 산 침출(Selective Acid Leach, SAL) 공정으로부터 수득한 생성물(일반적으로 고체 잔류물)이며, 여기서 pH 및 산화제의 양은 용액에 있는 니켈의 적어도 일부를 선택적으로 용해되도록 제어된다. 이 공정에서 산화제의 양은 일반적으로 코발트 및/또는 망간의 적어도 일부를 Co(III)로 산화시키는 양이다. 결과적으로, 이 공정을 사용하면 일반적으로 산화된 공급물이 제공된다. 위에서 설명한 것처럼 SAL 공정에서는 MHP가 사용된다.
- [0062] 따라서, 한 구현양태에서, 처리 이전에, 방법은:
- [0063] (a) 적어도 2개의 금속을 포함하는 MHP를 상기 금속 중 하나(특히 코발트)가 고체상에서 안정화되고 산성 용액에서 상기 금속 중 다른 하나를 용해시키는 pH에서 산성 용액(산화제를 포함할 수 있다)과 접촉시키는 단계; 및
- [0064] (b) 산성 용액으로부터 고체상을 분리하는 단계를 포함하고, 여기서 고체상은 적어도 2개의 금속을 포함하고, 고체상은 공급 혼합물의 적어도 일부를 형성한다.
- [0065] 본 구현양태의 특정 형태에서, 이들 단계는:
- [0066] (a) 적어도 니켈 및 코발트, 및 임의로 또한 망간을 포함하는 MHP를 코발트가 고체상에서 안정화되고 산성 용액에서 니켈을 용해시키는 pH에서 산성 용액(산화제를 포함할 수 있다)과 접촉시키는 단계; 및
- [0067] (b) 산성 용액으로부터 고체상을 분리하는 단계를 포함하고, 여기서 고체상은 적어도 2개의 금속을 포함하고, 그 중 하나는 코발트이고 고체상은 공급 혼합물의 적어도 일부를 형성한다.
- [0068] 이 구현양태에서, 상기 적어도 2개의 금속을 포함하는 고체상은 공급 혼합물일 수 있다.
- [0069] 한 구현양태에서, MHP는 단계 (a) 이전에 세척된다. MHP는 세척 단계에서 산화제로 처리될 수 있다.
- [0070] 한 구현양태에서 공급 혼합물은 코발트 및 니켈을 포함하고, 단계 A는:
- [0071] (a) 적어도 코발트와 니켈을 포함하는 혼합 수산화물 침전물 및/또는 혼합 탄산염 침전물을 코발트가 고체상에서 안정화되고 산성 용액에서 니켈을 용해시키는 pH에서 산화제를 포함하는 산성 용액과 접촉시키는 단계; 및
- [0072] (b) 산성 용액으로부터 고체상을 분리하는 단계를 포함하고, 여기서 고체상은 적어도 2개의 금속을 포함하며, 그 중 하나는 코발트이고; 여기서 고체상은 공급 혼합물의 적어도 일부를 형성한다.
- [0073] 한 구현양태에서, 코발트는 Co(III)의 형태로 고체상으로 안정화된다. 한 구현양태에서, 망간은 Mn(III)의 형태로 단계 (a)의 고체상에서 안정화된다.
- [0074] 단계 (a)에서 산성 용액, 또는 수용액 또는 침출수의 pH는 약 1 내지 약 6, 또는 약 2 내지 6, 2 내지 5, 2 내지 4, 2 내지 3, 3 내지 5, 3 내지 6, 4 내지 6 또는 4 내지 5, 예를 들어 약 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5 또는 6일 수 있다. 단계의 pH(a)는 단계 (a) 종료시의 최종 pH일 수 있다. 단계 (a)의 pH는 단계 (a) 전체의 pH일 수 있다.
- [0075] 단계 (a) 또는 단계 B에서 산화제는 과황산염, 과산화물, 과망간산염, 과염소산염, 오존, 산소와 이산화황을 함유한 혼합물, 산화물 및 염소; 예를 들어 나트륨 또는 칼륨 과황산염, 나트륨 또는 칼륨 과망간산염, 오존, 마그네슘 또는 수소 과산화물, 염소 기체 또는 나트륨 또는 칼륨 과염소산염으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 과황산염 또는 과망간산염일 수 있다. 나트륨 또는 칼륨 과황산염, 나트륨 또는 칼륨 과산화수소이황산염, 나트륨 또는 칼륨 과망간산염일 수 있다.
- [0076] 단계 (a)의 한 구현양태에서, 고체상에서 안정화되는 금속, 예를 들어 코발트와 망간의 합한 몰수에 대한 산화제의 화학양론적 당량 약 70% 내지 약 500%가 첨가된다; 예를 들어 약 80% 내지 400%; 80% 내지 200%, 또는 100% 내지 150%, 예를 들어 약 70, 80, 90, 100, 110, 120, 125, 130, 140, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 또는 500%가 첨가된다.
- [0077] 단계 (a)의 온도는 약 20°C 초과 약 120°C 미만, 또는 약 50°C 초과 약 100°C 미만, 또는 약 60°C 내지 약 90°C 일 수 있다. 이는 약 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 100, 105, 110 또는 115°C일 수 있다.
- [0078] 단계 (b)에서, 분리 단계는 여과 단계일 수 있다.
- [0079] 한 구현양태에서, 방법은 처리하기 전에 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택되는 적어도 2개의 금속을 포함하는 공급 혼합물로부터 불순물을 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 방법은 상기 적어도 하나의 금속(또는 상기 적어

도 2개의 금속)을 포함하는 혼합물(또는 전구체)을 약산 침출 용액(공급 혼합물의 적어도 일부를 제공할 수 있다)과 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 약산 침출 용액은 약 0.005 M 내지 약 0.5 M 산, 또는 약 0.01 M 내지 0.3 M, 0.01 M 내지 0.1 M, 0.02 M 내지 0.08 M, 0.03 M 내지 0.07 M, 0.04 M 내지 0.06 M 또는 0.05 M 내지 0.1 M 산, 예를 들어 약 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 또는 0.5M 산의 농도일 수 있다. 약산 침출 용액에서 산은 무기산일 수도 있고, 유기산일 수도 있다. 무기산은 황산, 염산 및 질산으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 유기산은 아세트산 또는 포름산으로부터 선택될 수 있다. 다른 산도 적합할 수 있다. 약산 침출 용액의 산은 황산일 수 있다.

[0080] 단계 (a)는 임의의 적합한 압력, 일반적으로 대기압에서 수행될 수 있다. 단계 (a)에서는 슬러리를 제공할 수 있다. 슬러리는 약 1 wt% 내지 약 40 wt% 고체, 또는 약 5 wt% 내지 약 40 wt% 고체, 또는 약 10 wt% 내지 약 30 wt% 고체, 예를 들어 약 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 또는 40 wt% 고체를 가질 수 있다.

[0081] 단계 (a) 후에, 고체는, 예를 들어 여과에 의해 액체로부터 분리될 수 있다. 고체는 단계 B에서 공급 혼합물로서 사용될 수 있다. 단계 (a)는 칼슘, 마그네슘 및 아연 중 하나 이상으로 구성된 군으로부터 선택된 불순물을 제거 및/또는 분리하는 데 유용할 수 있다. 이는 추가로 또는 대안적으로 다른 불순물을 제거 및/또는 분리할 수 있다.

[0082] 다른 구현양태에서, 공급 혼합물은 리튬이온 배터리, 특히 리튬이온 배터리로부터의 음극 물질로부터 유래되거나 수득되는 생성물이다. 재활용된 NMC 물질로부터 유래될 수도 있다. 이는 니켈, 코발트 및 망간의 합한 양을 건조 기준으로 약 1 wt% 초과 또는 약 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50 또는 60 wt% 초과할 수 있다. 이는 건조 기준으로 약 0.1 wt% 초과, 또는 약 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30 또는 35 wt% 초과인 니켈을 포함할 수 있다. 이는 건조 기준으로 약 0.1 wt% 초과, 또는 약 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 또는 10 wt% 초과인 코발트를 포함할 수 있다. 이는 건조 기준으로 약 0.1 wt% 초과, 또는 약 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10 또는 15 wt% 초과인 망간을 포함할 수 있다.

[0083] 결과적으로, 또 다른 구현양태에서, 상기 처리 전에, 방법은 방전된 리튬이온 배터리로부터 음극 물질을 분리하는 단계를 포함할 수 있다. 분리 단계는 배터리를 파쇄하거나 분쇄하는 것을 포함할 수 있다. 분리 단계는 리튬이온 배터리의 케이싱을 제거하는 것을 포함할 수 있다. 분리 단계는 케이싱, 전해질, 양극 및 음극을 분리하는 것을 포함할 수 있다. 분리된 음극 물질은 처리될 혼합물을 형성할 수 있거나, 처리될 혼합물은 제1 측면의 방법에서 분리된 음극 물질로부터 유래될 수 있다.

[0084] 음극 물질이 제조될 때, 음극을 하소하여 니켈, 코발트 및 망간을 산화시킨다. 결과적으로, 일단 음극이 사용되고 재활용되면, 사용한 음극 물질은 SAL 공정 잔류물과 매우 유사한 화학적 상태에 있게 된다. 따라서, 사용한 음극 물질은 본 발명의 제1 측면의 방법에 사용될 수 있다.

[0085] 한 구현양태에서, 처리될 혼합물은 PCT/AU2012/000058(상기 기재된 바와 같다)에 개시된 선택적 산 침출(SAL) 공정으로부터 수득한 생성물(특히 고체 잔류물)일 수 있고; 재활용 리튬이온 배터리로부터의 생성물; 재활용 NMC 물질로부터의 생성물; 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0086] 한 구현양태에서, 공급물은 혼합물이다. 다른 구현양태에서는 여과 케이크, 예를 들어 습윤 여과 케이크이다. 다른 구현양태에서는 슬러리이다. 슬러리는 약 1 wt% 내지 약 40 wt% 고체, 또는 5 wt% 내지 약 40 wt% 고체, 또는 약 10 wt% 내지 약 30 wt% 고체, 예를 들어 약 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 또는 40 wt% 고체를 가질 수 있다.

[0087] 단계 A 및 B를 포함하는 상기 구현양태의 방법에서, 공급 혼합물 중의 니켈, 코발트 및/또는 망간으로부터 선택된 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속)의 적어도 일부는 산화된 상태, 즉 2보다 큰 산화 상태일 수 있다. 위에서 논의한 바와 같이, SAL 공정에서 수득한 고체 잔류물에 존재하는 니켈, 망간 및 코발트의 상당 부분이 산화된 상태일 수 있다. 이러한 산화된 금속 성분과 관련된 낮은 용해도로 인해, 약 1 내지 약 6의 pH에서 수용액에서 이들 금속의 용해도는 환원제 처리를 통해 상당히 개선될 수 있다. 이에 의해 2의 산화상태로 환원된 코발트, 망간 및 니켈은 용액 중의 하나 이상의 불순물(또는 침출 불순물)에 대하여 선택적으로 수용액에 용해될 수 있다.

[0088] 한 구현양태에서, 처리된 공급 혼합물에서 코발트, 망간 및 니켈로부터 선택된 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속)의 적어도 약 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50% 또는 60%는 산화된 상태이다.

[0089] 산화된 형태의 코발트는 Co(III) 및/또는 Co(IV); 특히 Co(III)를 포함할 수 있다. 산화된 형태의 망간은 Mn(III), Mn(IV) 및 Mn(V) 중 하나 이상; 일반적으로 Mn(III)을 포함할 수 있다. 니켈의 산화된 형태는

Ni(III) 및/또는 Ni(IV), 일반적으로 Ni(III)을 포함할 수 있다. 혼합물은 또한 원하는 (II) 상태의 상당량의 코발트, 망간 및/또는 니켈을 포함할 수 있다.

[0090] 그러나, 고체 잔류물 내의 주요 침출 불순물 중 일부, 특히 철(Fe), 알루미늄(Al) 및 덜한 정도의 구리(Cu)의 용해도 프로파일은 원하는 니켈, 망간, 코발트 성분의 용해도 프로파일과 어느 정도 겹친다. 예를 들어, 니켈, 망간, 코발트 및 철(Fe(II))의 원하는 +2 산화 상태 형태는 모두 약 pH 3 내지 약 7 사이에서 상대적으로 용해되는 반면, 이들 금속의 산화된 형태는 약 pH 3 이하의 수용액에서 상당히 용해되기 시작한다. 알루미늄과 구리의 경우, 이들 침출 불순물 중 어느 것도 니켈, 망간 및 코발트와 동일한 산화/환원 거동을 갖지 않지만, 이들은 각각 약 pH 3 및 약 4 미만의 수용액에 상당히 용해된다.

[0091] 한 구현양태에서, 공급 혼합물은 하나 이상의 침출 불순물을 포함할 수 있다. 하나 이상의 침출 불순물은 철, 알루미늄, 구리, 바륨, 카드뮴, 칼슘, 탄소, 크롬, 납, 리튬, 마그네슘, 칼륨, 불화물, 인, 나트륨, 규소, 스칸듐, 황, 티타늄, 아연, 비소 및 지르코늄으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

[0092] 대부분의 경우, 이들 침출 불순물의 유형 및 양은 방법이 수행되기 전에 고체 잔류물이 얼마나 많은 처리를 받았는지, 그리고 어떤 물질이 출발 물질로 사용되었는지에 따라 크게 좌우된다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, SAL 공정에서 직접 고체 잔류물을 얻은 경우, 잔류물은 음극 활성 물질(CAM) 자체에서 직접 얻은 잔류물보다 훨씬 더 많은 철(Fe)과 알루미늄(Al)을 함유할 가능성이 높으며, 특히 CAM이 먼저 재활용 과정을 통해 부분적으로 처리된 경우에는 더욱 그렇다.

[0093] 한 구현양태에서, 처리에 사용되는 수용액은 침출제를 포함한다. 침출제는 산일 수 있다. 산은 약 1 내지 약 7, 또는 약 1 내지 약 6의 pH를 제공하는 데 사용될 수 있다. 침출제는 무기산 또는 유기산일 수 있다. 무기산은 황산, 염산 및 질산으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 유기산은 아세트산 또는 포름산 중에서 선택될 수 있다. 다른 산도 적합할 수 있다. 침출제는 황산일 수 있다.

[0094] 수용액은 7.0 미만, 6.75, 6.50, 6.25, 6.0, 5.75, 5.50, 5.25, 5.0, 4.75, 4.50, 4.25, 4.0, 3.75, 3.50, 3.25, 3.0, 2.75, 2.50 또는 2.0 미만의 pH(또는 침출수의 pH를 갖도록 할 수 있다)일 수 있다. 수용액은 2.0 초과, 또는 2.25, 2.50, 2.75, 3.0, 3.25, 3.50, 3.75, 4.0, 4.25, 4.50, 4.75, 5.0, 5.25, 5.50 또는 5.75초과의 pH(또는 침출수의 pH를 갖도록 할 수 있다)일 수 있다. 특정 구현양태에서, 수용액은 1.0 내지 4.0, 2.0 내지 4.0, 4.0 내지 6.0, 2.0 내지 3.0, 3.0 내지 4.0, 4.0 내지 5.0 또는 5.0 내지 6.0, 또는 6.0 내지 7.0의 pH일 수 있다(또는 침출수의 pH를 가질 수 있다). 일부 구현양태에서, 수용액은 1.0 내지 1.5, 1.5 내지 2.0, 2.0 내지 2.5, 2.5 내지 3.0, 3.0 내지 3.5, 3.5 내지 4.0, 4.0 내지 4.5, 4.5 내지 5.0, 5.0 내지 5.5, 또는 5.5 내지 6.0, 또는 6.0 내지 6.5, 또는 6.5 내지 7.0의 pH일 수 있다(또는 침출수의 pH를 가질 수 있다). 수용액의 pH는 약 2.5 내지 3.5일 수 있다. 약 3.0일 수 있다. 발명자들은 pH가 1 미만이면 더 많은 침출 불순물이 수용액에 용해된다는 사실을 발견했다. 그러나 pH가 6 또는 7보다 높으면 원하는 +2 산화 상태 형태의 니켈, 코발트 및 망간을 용해하는 수용액의 능력이 감소한다. 단계 B의 pH는 단계 종료 시 용액의 최종 pH, 즉 단계 B 종료 시 침출수의 pH일 수 있다. 단계 B의 pH는 단계 전체의 pH일 수 있다.

[0095] 한 구현양태에서, 방법은 침출제를 수용액에 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 다른 구현양태에서는 수용액의 pH를 조절하는 단계를 포함할 수 있다. 한 구현양태에서, 수용액의 pH는 상기 정의된 바와 같은 산성 침출제의 첨가를 통해 제어될 수 있다. 다른 구현양태에서, 수용액의 pH는 염기의 첨가를 통해 제어될 수 있다. 예시적인 염기에는 수산화나트륨과 같은 알칼리 또는 알칼리 토금속 수산화물이 포함될 수 있다. 그러나 염기는 니켈, 코발트 또는 망간 함유 물질, 예를 들어 신선한 고체(처리할 혼합물, 또는 니켈, 코발트 및 망간 침전물, 예를 들어 수산화물 침전물) 또는 수산화물 화합물 또는 탄산염 화합물 또는 수산화-탄산염 화합물일 수 있다. 니켈, 코발트 또는 망간 함유 물질, 특히 적어도 산화된 부분을 포함하는 니켈, 코발트 또는 망간 함유 물질을 사용하는 이점은 이 물질을 첨가하면 용액에 남아 있는 환원제도 소비되고,  $Fe^{3+}$ 가 Ni 또는 Co보다 더 유리하게 침전되므로 조건이 산화로 전환되어  $Fe^{2+}$ 를  $Fe^{3+}$ 로 산화시킨다.

[0096] 한 구현양태에서, 침출제는 제어된 속도로 수용액(또는 "침출 용액")에 첨가된다. 한 구현양태에서, 침출제는 용액이 원하는 최종 pH(원하는 최종 pH는 위의 수용액의 pH에 대해 기술된 바와 같을 수 있다)에 도달할 때까지 점진적으로 첨가될 수 있다. 다른 구현양태에서, 모든 침출제는 한 단계로 수용액에 첨가될 수 있다. 다른 구현양태에서, 침출제는 처리 과정 동안(즉, 본원의 다른 곳에서 논의된 미리 결정된 시간 동안) 점진적으로 첨가될 수 있다. 일부 구현양태에서, 시약은 수용액과 배합된 후 공급 혼합물에 첨가된다. 다른 구현양태에서, 원하는 pH를 달성하기 위해 수용액을 공급 혼합물에 첨가한 후, 시약을 첨가한다. 다른 구현양태에서, 수용액이 공급

혼합물과 배합된 후에 시약은 수용액과 배합된다.

[0097] 침출제는 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 혼합물 1톤당 약 10,000몰 내지 약 20,000몰의 비율로 수용액에 첨가될 수 있으며; 예를 들어 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 혼합물 1톤당 침출제 약 12,000몰 내지 약 17,000몰의 비율로; 또는 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 혼합물 1톤당 침출제 14,000몰 내지 14,500몰의 비율로 사용된다. 황산은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 혼합물 1톤당 약 1.0 내지 약 2.0t  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 의 비율로 수용액에 첨가될 수 있거나; 또는 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 혼합물 1톤당 약 1.2 내지 약 1.7t  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 의 비율로; 또는 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 혼합물 1톤당 약 1.4t  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 의 비율로 사용된다.

[0098] 환원제는 수소 기체,  $\text{SO}_2$  기체, 아황산염(예를 들어, 메타중아황산나트륨), 유기산, 황화물(예를 들어, 니켈, 나트륨, 칼륨, 코발트 또는 망간 황화물, 또는 나트륨, 칼륨, 코발트 또는 망간 수소황화물) 및 과산화수소 또는 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택될 수 있다. 이는  $\text{SO}_2$  기체 또는 메타중아황산나트륨 또는 이들의 조합일 수 있다. 이는  $\text{SO}_2$  기체일 수도 있다. 환원제의 조합이 사용될 수 있다. 한 구현양태에서, 환원제는 수소 기체 및  $\text{SO}_2$  기체로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 유리하게는, 수소 기체 및  $\text{SO}_2$  기체는 모두 코발트, 망간, 니켈을 환원시킬 만큼 강력하며 침출 용액에 추가 불순물을 도입하지 않는다. 적합한 환원제를 선택할 때 용액에 불순물을 도입하지 않거나 쉽게 제거 및/또는 분리할 수 있는 불순물만 도입하는 환원제를 선택하는 것이 바람직하다. 한 구현양태에서, 환원제는  $\text{SO}_2$  기체이다. 용액에  $\text{SO}_2$  기체가 존재하면 현장에서 산이 생성될 수도 있다(예를 들어, 용액 또는 산화된 물질과의 반응을 통해). 한 구현양태에서, 환원제는 대기압 및 온도의 기체이다. 다른 구현양태에서, 환원제는 대기압 및 온도에서 액체이다. 추가 구현양태에서, 환원제는 대기압 및 온도에서 고체이다.

[0099] 때로는 이들 중 하나 또는 둘 모두를 5시간 이상 첨가할 수도 있지만, 수용액 및 사용되는 경우 시약은 독립적으로 약 0.25 내지 약 5시간, 또는 약 0.25 내지 1, 0.25 내지 0.5, 0.5 내지 1, 0.5 내지 2, 1 내지 4, 1 내지 3, 1 내지 2, 2 내지 5, 3 내지 5 또는 3 내지 4시간, 예를 들어 약 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5 또는 5시간에 걸쳐 첨가될 수 있다. 이들은 독립적으로 첨가될 수도 있고 함께 첨가될 수도 있다. 이들은 동시에 첨가될 수 있거나 순차적으로 첨가될 수 있거나(배치식 또는 반연속적으로 첨가되는 경우) 교대로 첨가될 수 있다. 각각은 독립적으로 배치식으로 또는 연속적으로 첨가될 수 있거나 반연속적으로(즉, 연속적으로 첨가되지만 첨가 없는 기간이 있는) 첨가될 수 있다. 시약은 산화 또는 환원될 두 금속 또는 금속에 대해 약 70 내지 약 500%, 또는 약 100 내지 500, 200 내지 500, 300 내지 500, 100 내지 300, 70 내지 200, 70 내지 100 또는 70 내지 150%, 예를 들어 약 70, 80, 90, 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300, 350, 400, 450 또는 500%의 화학량론적 비율로 첨가될 수 있지만, 특정 경우에는 이러한 범위 밖의 비율도 적합할 수 있다.

[0100] 한 구현양태에서, 환원제는 과산화수소가 아니다. 과산화수소를 사용하는 이전에 설명한 공정은 존재하는 모든 철을 산화시키고 재활용된 음극 물질에서 니켈, 코발트 및 망간을 환원시킬 수 있다. 이러한 공정에서는 대량의 과산화수소가 사용된다(과산화수소는 니켈, 코발트 및 망간에 대해 상대적으로 약한 환원제이다). 이는 환원 반응에 대한 제어가 거의 없음을 의미한다. 더욱이, 과산화수소는 상대적으로 값비싼 시약이고 추가적인 산의 첨가를 필요로 하며, 과산화수소는 또한 관련된 물로 인해 상당한 회석을 초래한다.

[0101] 본 발명자들은 혼합물 내의 다양한 침출 불순물에 비해 산화된 형태의 니켈, 망간 및 코발트를 선택적으로 용해시키기 위해서는 혼합물 내의 이러한 산화된 형태의 니켈, 망간 및 코발트를 약 1 내지 약 6의 pH에서 가용성이 되도록 원하는 +2 산화 상태 형태로 전환시키는 것이 필요하다는 것을 유리하게 발견했다.

[0102] 한 구현양태에서, 방법은 환원제를 수용액에 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 다른 구현양태에서는 수용액에 대한 환원제의 첨가를 제어하는 단계를 포함할 수 있다. 수용액에 환원제를 첨가하는 것은 산화된 코발트, 망간 및/또는 니켈 성분이 원하는 +2 산화 상태로 실질적으로 환원되는 동시에 철(Fe)과 같은 주요 침출 불순물의 환원을 최소화하도록 제어될 수 있으며, 이는 환원된 Fe(II) 형태에서 넓은 범위의 용해도의 pH 범위를 갖는다. 한 구현양태에서, 제1 측면의 방법은 혼합물 내의 침출 불순물에 비해 산화된 코발트, 망간 및/또는 니켈을 우선적으로 환원시키는 조건 하에서 수행될 수 있다. 이러한 침출 불순물은 철, 알루미늄, 구리, 철, 바륨, 카드뮴, 칼슘, 탄소, 크롬, 납, 리튬, 마그네슘, 칼륨, 인, 나트륨, 규소, 불소, 황, 티타늄, 아연 및 지르코늄; 특히 알루미늄, 바륨, 카드뮴, 탄소, 크롬, 구리, 납, 규소, 불소, 티타늄, 아연 및 지르코늄으로 구성된 군 중 하나 이상(특히 구성된 군 모두)일 수 있다.

[0103] 본 발명자들은 환원 반응의 관점에서, 산화된 니켈이 먼저 환원되어야 하고, 그 다음 코발트, 그 다음 망간, 그

다음 철이 환원되어야 한다는 것을 유리하게 발견했다. 결과적으로, 한 구현양태에서 혼합물에 첨가되는 환원제의 양은 산화된 니켈, 코발트 및 망간을 환원시키지만 철은 실질적으로 산화되지 않도록 선택된다.

- [0104] 한 구현양태에서, 산화된 코발트, 산화된 망간 및 산화된 니켈(일부는 산화된 금속이 부재할 수 있다)의 합한 몰당 약 0.5 내지 약 2의 화학양론적 당량의 환원제를 수용액에 첨가하거나; 또는 약 0.7 내지 1.5, 0.8 내지 1.2, 또는 0.9 내지 1.1 화학양론적 당량을 첨가한다. 약 1의 화학양론적 당량, 또는 약 0.5, 0.75, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5 또는 5개의 화학양론적 당량이 첨가될 수 있다. 본 발명자들은 일반적으로 1당량의 환원제가 산화된 형태의 니켈, 망간 또는 코발트 1당량을 환원시키는데 충분하다는 것을 유리하게 발견하였다. 환원제는 공급 혼합물 1톤당 환원제 약 3,000몰 내지 약 10,000몰의 비율; 또는 공급 혼합물 1톤당 환원제 약 5,000몰 내지 8,000몰 또는 6,000몰 내지 6,500몰의 비율로 수용액에 첨가될 수 있다. SO<sub>2</sub>는 공급 혼합물 1톤당 약 0.2 내지 0.6톤의 SO<sub>2</sub> 비율로 수용액에 첨가될 수 있으며; 또는 공급 혼합물 1톤당 0.3 내지 0.5톤의 SO<sub>2</sub> 비율로; 예를 들어 공급 혼합물 1톤당 약 0.3, 0.4 또는 0.5톤의 SO<sub>2</sub> 비율로 사용된다.
- [0105] 한 구현양태에서, 환원된 코발트, 환원된 망간 및 환원된 니켈(이들 중 일부는 환원된 금속이 부재할 수 있다)의 합한 몰에 대한 약 0.5 내지 약 5 화학양론적 당량; 또는 약 0.5 내지 2, 0.7 내지 1.5, 0.8 내지 1.2, 또는 0.9 내지 1.1 화학양론적 당량의 산화제를 수용액에 첨가한다. 약 1의 화학양론적 당량, 또는 약 0.5, 0.75, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5 또는 5의 화학양론적 당량이 첨가될 수 있다. 단계 B의 한 구현양태에서, 환원된 코발트, 환원된 망간 및 환원된 니켈(이들 중 일부는 환원된 금속이 부재할 수 있다)의 합한 몰에 대한 화학양론적 당량의 산화제 약 70% 내지 약 500%를 첨가하고; 예를 들어 약 80%에서 400%; 80% 내지 200%, 또는 100% 내지 150%, 예를 들어 약 70, 80, 90, 100, 110, 120, 125, 130, 140, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 또는 500%를 첨가한다.
- [0106] 한 구현양태에서, 시약(특히 환원제)은 제어된 속도로 수용액(또는 "침출 용액")에 첨가된다. 시약(특히 환원제)은 특정 시간에 걸쳐 연속 속도로 첨가될 수 있다. 적합한 시간은 약 15분 내지 약 3시간; 또는 약 30분 내지 약 2시간; 또는 약 30분 내지 약 1시간; 또는 약 1 내지 약 3시간; 또는 약 1시간 내지 약 2시간 일 수 있다. 본 발명자들은 일반적으로 더 느린 첨가 속도가 침출 불순물에 대해 더 큰 선택성을 제공하지만, 더 빠른 첨가 속도는 일반적으로 향상된 처리량을 제공한다.
- [0107] 한 구현양태에서, 처리는 밀봉된 용기에서 수행된다. 유리하게는, 밀봉된 용기를 사용하면 기체 손실을 제어할 수 있어 환원 반응 또는 산화 반응(적절한 경우)에 대한 더 큰 제어가 가능하고, 환원제 또는 산화제의 첨가를 더 느리게 할 수 있다(특히 환원제 또는 산화제가 기체일 때). 한 구현양태에서, 처리는 대기압에서 수행된다. 다른 구현양태에서, 이는 0.9 내지 2.0 기압, 또는 1.0 내지 1.5 기압, 예를 들어 약 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 또는 1.5 기압에서 수행된다. 약간의 과압에서 처리를 수행하면 과도한 기체를 제한하는 데 유용할 수 있다.
- [0108] 본 발명자들은 적어도 일부 시약(예를 들어, 일부 환원제)에 대해 시약의 첨가가 수용액의 pH에 영향을 미칠 수 있음을 발견했다. 결과적으로, 일부 구현양태에서, 용액의 pH는, 예를 들어 산 또는 염기의 첨가를 통해 제어될 필요가 있을 수 있다.
- [0109] 환원제가 사용되는 일부 구현양태에서, pH 및 환원 반응의 제어는 철, 알루미늄 및 구리의 침출을 각각 약 40 중량% 이하; 또는 각각 약 30%, 20%, 15% 또는 12% 이하로 제한하면서, 니켈, 코발트 및 망간의 선택적 용해를 허용할 것이다. 유리하게는, 이 공정을 사용함으로써 일부 침출 불순물의 상당 부분이 고체상으로 남을 수 있다.
- [0110] 다른 구현양태에서, 처리는 용해된 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 침출수와, 철, 알루미늄, 구리, 바륨, 카드뮴, 칼슘, 탄소, 크롬, 납, 리튬, 마그네슘, 칼륨, 인, 나트륨, 규소, 불소, 황, 티타늄, 아연 및 지르코늄; 또는 알루미늄, 바륨, 카드뮴, 탄소, 크롬, 구리, 납, 규소, 불소, 티타늄, 아연 및 지르코늄으로 구성된 군 중 하나 이상(또는 구성된 군 모두)을 포함하는 고체를 제공한다.
- [0111] 한 구현양태에서, 단계 B는 수용액이 액체 상태로 유지되는 온도에서 수행된다. 한 구현양태에서, 이는 약 0℃ 내지 약 100℃의 온도에서 수행되거나; 또는 약 10℃ 내지 약 100℃, 또는 약 20℃ 내지 약 100℃, 또는 약 40℃ 내지 약 100℃; 보다 특히 약 50℃ 내지 약 100℃; 또는 약 60℃ 내지 약 100℃에서 수행된다. 다른 구현양태에서, 이는 약 60℃ 내지 약 95℃(또는 약 60℃ 내지 약 90℃)의 온도; 또는 약 70℃ 내지 약 95℃, 또는 약 75℃ 내지 약 95℃; 또는 약 80℃ 내지 약 95℃에서 수행된다. 한 구현양태에서, 이는 약 0℃ 내지 약 100℃ 사이의 온도에서 수행되고; 또는 약 10℃ 내지 약 100℃, 또는 약 20℃ 내지 약 100℃, 또는 약 30℃ 내지 약 80℃; 또는 약 40℃ 내지 약 70℃; 또는 약 45℃ 내지 약 65℃; 또는 약 45℃ 내지 약 80℃; 또는 약 50℃ 내지

약 60℃에서 수행된다. 이는 약 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 또는 100℃ 또는 약 55℃에서 수행될 수 있다. 반응/공정은 일반적으로 발열반응이므로 수용액의 온도는 시간이 지남에 따라 증가할 수 있다.

[0112] 한 구현양태에서, 단계 B는 80 내지 81.0, 81.0 내지 82.0, 82.0 내지 83.0, 83 내지 84.0, 84.0 내지 85.0, 85.0 내지 86.0, 86.0 내지 87.0, 87.0 내지 88.0, 88.0 내지 89.0, 89.0 내지 90.0, 90.0 내지 91.0, 91.0 내지 92.0, 92.0 내지 93.0, 93.0 내지 94.0, 또는 94.0 내지 95.0℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0113] 한 구현양태에서, 단계 B는 미리 결정된 시간 동안 수행될 수 있다. 위에서 설명한 바와 같이, 제1 측면의 처리에 필요한 시간은 반응이 수행되는 온도, 용액의 pH 및 시약과 같은 요인에 의해 영향을 받을 수 있다. 그러나, 한 구현양태에서, 처리는 적어도 약 10분, 또는 적어도 약 30분, 또는 적어도 약 1시간, 또는 적어도 약 2시간 동안 수행될 수 있다. 한 구현양태에서, 이는 예를 들어 약 30분 내지 약 6시간, 또는 약 30분 내지 약 4시간, 1시간 내지 4시간, 1시간 내지 3시간, 또는 2시간 내지 3시간, 약 2시간 또는 약 2.5시간 동안 수행될 수 있다.

[0114] 한 구현양태에서, 처리는 혼합 또는 교반, 예를 들어 교반을 통해 수행된다.

[0115] 한 구현양태에서, 처리는 적어도 하나의 용기를 사용하여 수행될 수 있다. 적어도 하나의 용기는 하나의 용기일 수도 있고 두 개의 용기일 수도 있다. 상기 용기는 혼합 용기일 수 있으며 그 안에 액체(동반된 고체를 포함할 수 있다)를 혼합하도록 구성될 수 있다. 상기 용기는 교반될 수 있다. 교반기가 포함될 수 있다.

[0116] 처리는 액체 대 고체의 임의의 적합한 비율로 수행될 수 있다. 한 구현양태에서, 고체-액체 혼합물은 적어도 약 1% 고체(중량 기준), 또는 적어도 약 2%, 3%, 4%, 5%, 10%, 15% 또는 20% 고체(중량 기준)를 포함할 수 있다. 한 구현양태에서, 고체-액체 혼합물은 약 3 내지 약 25% 고체(중량 기준), 또는 약 4 내지 20%, 1 내지 10%, 3 내지 7% 또는 4 내지 6% 고체(중량 기준)를 포함할 수 있다. 한 구현양태에서, 공급 혼합물과 수용액은 함께 슬러리를 형성한다.

[0117] 방법은 공급 혼합물을 수용액과 합한 후 수용액에 시약(예컨대 산화제 또는 환원제)을 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 산화제는 니켈, 코발트 및 망간 중 적어도 2개를 포함하는 혼합물(즉, 처리될 출발 물질)일 수 있다. 망간, 탄산염 또는 수산화물 염(일반적으로 탄산염 또는 수산화물 염)도 이 단계에서 첨가될 수 있다. 적합한 망간염은  $MnCO_3$ 일 수 있다. 적합한 탄산염은  $MnCO_3$ ,  $Ni(OH)(CO_3)_{0.5}$ ,  $NiCO_3$ ,  $CoCO_3$ ,  $Co(OH)_2$ ,  $Na_2CO_3$  및  $CaCO_3$ 로 구성된 군에서 선택될 수 있다. 적합한 수산화물 염은  $Ni(OH)_2$ ,  $Ni(OH)(CO_3)_{0.5}$ ,  $NaOH$  및  $Ca(OH)_2$ 로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 이 단계는 일반적으로 처리를 위해 이전에 설명한 대로 임의의 적합한 온도에서 수행될 수 있다. 이 단계는 임의의 시간 동안, 예를 들어 약 30분 내지 약 10시간, 또는 약 3시간 내지 약 10시간, 또는 약 4시간 내지 약 8시간 동안 수행될 수 있다. 이 단계에서는 마그네슘, 나트륨, 칼슘 및 아연과 같은 침출 불순물을 제거하거나 분리할 필요가 없다. 이 단계에서는 용액에 남아 있는 환원제를 모두 소모할 수 있다.

[0118] 한 구현양태에서, 방법은 용액 내의 과잉 환원제 및/또는 산화제를 중화하기 위해 산화제 및/또는 환원제를 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 다른 구현양태에서, 방법은 용액에 염기를 첨가하여 pH를, 예를 들어 단계 B보다 높지만 pH 7 미만(예를 들어 pH 6)으로 증가시키는 것을 포함할 수 있다. 이 방법은 과잉 환원제 및/또는 산화제를 중화하거나 pH를 증가시키기 전에 용액을 여과하는 단계를 포함할 수 있다.

[0119] 처리 후, 불순물(또는 "침출 불순물")은 임의의 적합한 방식으로 침출수로부터 제거 및/또는 분리될 수 있다. 이러한 맥락에서, 용어 "불순물" 또는 "침출 불순물" 또는 "침출 불순물들"은 니켈, 코발트, 망간, 물,  $OH^-$ ,  $H^+$ ,  $H_3O^+$ , 황산염 또는 탄산염이 아닌 금속, 착물, 화합물 또는 원소를 의미한다. 불순물을 제거하는 적절한 기술은 불순물의 성질에 기초하여 담당자에 의해 선택될 수 있다. 예를 들어, 침출 불순물의 적어도 일부는 고체 형태일 수 있다. 한 구현양태에서, 고체 침출 불순물은 경사분리, 여과, 교결, 원심분리 및 침강, 또는 이들 중 임의의 2개 이상의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 분리 기술을 사용하여 수용액으로부터 제거 및/또는 분리될 수 있다. 예시적인 고체 침출 불순물은 철, 알루미늄, 구리, 바륨, 카드뮴, 탄소, 크롬, 납, 규소, 황, 티타늄, 아연 및 지르코늄으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0120] 침출수는 적어도 하나의 액체 침출 불순물을 포함할 수 있다. 침출수 내 예시적인 액체 침출 불순물은 비소, 알루미늄, 바륨, 카드뮴, 탄소, 칼슘, 마그네슘, 크롬, 구리, 납, 규소, 나트륨, 리튬, 칼륨, 인, 테트라플루오로붕산염, 헥사플루오로인산염, 바나듐, 란타넘, 암모늄, 아황산염, 불소, 불화물, 염화물, 티타늄, 스칸듐, 철, 아연 및 지르코늄, 은, 텅스텐, 바나듐, 몰리브덴, 백금, 루비듐, 주석, 안티몬, 셀레늄, 비스무트, 붕소, 이트륨, 납, 니오븀 또는 이들의 조합; 특히 비소, 알루미늄, 바륨, 카드뮴, 탄소, 칼슘, 마그네슘, 크롬, 구리,

납, 규소, 바나듐, 란타넘, 티타늄, 스칸듐, 철, 아연, 지르코늄, 은, 텅스텐, 몰리브덴, 백금, 루비듐, 주석, 안티몬, 셀레늄, 비스무트, 붕소, 이트륨 및 니오븀 또는 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

[0121] 한 구현양태에서, 적어도 하나의 금속(니켈, 코발트 및 망간; 특히 적어도 2개의 금속 또는 3개의 금속으로 구성된 군으로부터 선택되는): 적어도 하나의 액체 침출 불순물의 질량비는 중량을 기준으로 1:50 미만, 또는 1:20 미만, 또는 10:1 미만, 또는 1:1 미만, 또는 10:1 미만, 또는 100:1 미만, 또는 500:1 미만, 또는 1000:1 미만 또는 5000:1 미만, 또는 10,000:1 미만, 또는 50,000:1 미만, 또는 200,000:1 미만, 또는 500,000:1 미만이다.

[0122] 다른 예에서, 침출 불순물의 적어도 일부는 액체(또는 용해된) 형태일 수 있다. 한 구현양태에서, 액체(또는 용해된) 침출 불순물은 이온 교환, 침전, 흡수/흡착, 전기화학적 환원 및 증류, 또는 이들 중 임의의 둘 이상의 조합, 일반적으로 이온 교환, 침전 및 흡착, 또는 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 분리 기술을 사용하여 수용액으로부터 제거 및/또는 분리될 수 있다. 이러한 맥락에서, "불순물" 또는 "침출 불순물"이라는 용어는 코발트, 니켈 또는 망간은 아니지만 원하지 않는 비-금속 또는 반금속도 포함할 수 있는 금속을 의미한다. 예시적인 액체 침출 불순물은 비소, 알루미늄, 바륨, 카드뮴, 탄소, 칼슘, 마그네슘, 크롬, 구리, 납, 규소, 나트륨, 리튬, 칼륨, 인, 테트라플루오로붕산염, 헥사플루오로인산염, 바나듐, 란타넘, 암모늄, 아황산염, 붕소, 불화물, 염화물, 티타늄, 철, 스칸듐, 아연 및 지르코늄, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0123] 한 구현양태에서, 침출수 내 알칼리 금속(예를 들어, Na, Li, K)(또는 적어도 하나의 알칼리 금속) 액체 침출 불순물의 농도는 100,000 ppm 이하, 또는 80,000 ppm 이하, 또는 60,000 ppm 이하, 또는 50,000 ppm 이하, 또는 40,000 ppm 이하, 또는 30,000 ppm 이하, 또는 20,000 ppm 이하, 또는 15,000 ppm 이하, 또는 10,000 ppm 이하, 또는 7,000 ppm 이하, 또는 5,000 ppm 이하, 또는 4,000 ppm 이하, 또는 3,000 ppm 이하, 또는 2,500 ppm 이하, 또는 2,000 ppm 이하이다. 다른 구현양태에서, 침출수 중 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속) 대 알칼리 금속 액체 침출 불순물(또는 적어도 하나의 알칼리 금속 불순물)의 몰비는 약 1:10보다 클 수 있거나 약 1:5 초과, 또는 약 1:1 초과, 또는 약 5:1 초과, 또는 약 10:1 초과, 또는 약 20:1 초과, 또는 약 50:1 초과, 또는 약 80:1, 또는 약 100:1 초과, 또는 약 120:1 초과, 또는 약 150:1 초과, 또는 약 180:1 초과 또는 약 200:1 초과일 수 있다. 다른 구현양태에서, 침출수 중 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속) 대 알칼리 금속 액체 침출 불순물(또는 적어도 하나의 알칼리 금속 불순물)의 몰비는 약 1:1 미만일 수 있거나, 약 5:1 미만, 또는 약 10:1 미만, 또는 약 20:1 미만, 또는 약 50:1 미만, 또는 약 80:1 미만, 또는 약 100:1 미만, 또는 약 120:1, 또는 약 150:1 미만, 또는 약 180:1 미만 또는 약 200:1 미만일 수 있다. 다른 구현양태에서, 침출수 중 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속) 대 알칼리 금속 액체 침출 불순물(또는 적어도 하나의 알칼리 금속 불순물)의 몰비는 약 1:10 내지 23,000:1, 또는 약 1:10 내지 100,000,000:1, 또는 약 1:10 내지 300,000,000:1일 수 있다.

[0124] 한 구현양태에서, 침출수 중 음이온종 액체 침출 불순물(예컨대  $F^-$  및  $Cl^-$  (그러나 산화물, 수산화물, 황산염 또는 탄산염은 제외))(또는 적어도 하나의 음이온종 액체 불순물)의 농도는 100,000 ppm 이하, 또는 80,000 ppm 이하, 또는 60,000 ppm 이하, 또는 50,000 ppm 이하, 또는 40,000 ppm 이하, 또는 30,000 ppm 이하, 또는 20,000 ppm 이하, 또는 10,000 ppm 이하, 또는 5,000 ppm 이하, 또는 4,000 ppm 이하, 특히 3,000 ppm 이하, 또는 2,500 ppm 이하, 또는 2,000 ppm이다. 또 다른 구현양태에서, 침출수 중 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속) 대 음이온 종 액체 불순물(또는 적어도 하나의 음이온 종 액체 불순물)의 몰비는 약 1:10 초과, 또는 약 1:5 초과, 또는 약 1:1 초과, 또는 약 5:1 초과, 또는 약 10:1 초과, 또는 약 20:1 초과, 또는 약 50:1 초과, 또는 약 80:1 초과, 또는 약 100:1 초과, 또는 약 120:1 초과, 또는 약 150:1 초과, 또는 약 180:1 초과, 또는 약 200:1 초과 일 수 있다. 다른 구현양태에서, 침출수 중 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속) 대 음이온종 액체 침출 불순물(또는 적어도 하나의 음이온종 불순물)의 몰비(또는 질량비)는 약 5:1 미만, 또는 약 10:1 미만, 또는 약 20:1 미만, 또는 약 50:1 미만, 또는 약 80:1 미만, 또는 약 100:1 미만, 또는 약 120:1 미만, 또는 약 150:1 미만, 또는 약 180:1 미만 또는 약 200:1 미만일 수 있다.

[0125] 다른 구현양태에서, 침출수 중 알칼리 토금속 액체 침출 불순물(예를 들어, Ca 및 Mg)(또는 적어도 하나의 알칼리 토금속 불순물)의 농도는 50,000 ppm 미만, 또는 40,000 ppm 미만, 또는 30,000 ppm 미만, 또는 20,000 ppm 미만, 또는 10,000 ppm 미만, 또는 5,000 ppm 미만, 또는 1,000 ppm 미만, 또는 800 ppm 미만, 또는 600 ppm 미만, 또는 500 ppm 미만, 또는 400 ppm 미만, 또는 300 ppm 미만, 또는 250 ppm 미만, 또는 200 ppm 미만이다. 추가 구현양태에서, 침출수 중 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속) 대 알칼리 토금속 액체 침출 불순물(또는 적어도 하나의 알칼리 토금속 액체 불순물)의 몰비는 약 500:1 초과, 또는 약 1000:1 초과,

또는 약 1500:1 초과, 또는 약 2000:1 초과이다. 한 구현양태에서, 침출수 중 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속) 대 알칼리 토금속 액체 침출 불순물(또는 적어도 하나의 알칼리 토금속 액체 불순물)의 물비는 약 300,000,000:1 내지 약 1:10; 또는 약 1:10 초과, 또는 1:1 초과이다. 한 구현양태에서, 침출수 중 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속) 대 알칼리 토금속 액체 침출 불순물(또는 적어도 하나의 알칼리 토금속 액체 불순물)의 물비는 1:10 미만, 또는 1:5 미만, 1:1 미만, 또는 약 5:1 미만, 또는 약 10:1 미만, 또는 약 20:1 미만, 또는 약 50:1 미만, 또는 약 80 미만: 1, 또는 약 100:1 미만, 또는 약 120:1 미만, 또는 약 150:1 미만, 또는 약 180:1 미만, 또는 약 200:1 미만이다.

[0126] 추가 구현양태에서, 침출수 중 금속 및 준금속 액체 침출 불순물(또는 적어도 하나의 금속 또는 준금속 불순물)의 농도는 250 ppm 미만, 특히 50 ppm 미만이다. 예시적인 금속 및 준금속 침출 불순물은 철, 알루미늄, 구리, 아연, 카드뮴, 크롬, 규소, 납, 스칸듐, 지르코늄 및 티타늄으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 한 구현양태에서, 침출수 중 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속) 대 금속 및 준금속 액체 침출 불순물(또는 적어도 하나의 금속 또는 준금속 액체 불순물)의 물비는 10,000:1 미만, 또는 20,000:1 미만, 또는 40,000:1 미만, 또는 60,000:1 미만, 또는 80,000:1 미만, 또는 100,000:1 미만, 또는 500,000:1 미만이다. 한 구현양태에서, 침출수 중 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속) 대 Fe 불순물의 물비는 약 300,000,000:1 내지 약 10,000:1이거나; 또는 약 10,000:1 초과, 또는 12,000:1 초과이다. 한 구현양태에서, 침출수 중 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속) 대 Fe 불순물의 물비는 10,000:1 미만, 또는 20,000:1 미만, 또는 100,000:1 미만, 또는 500,000:1 미만 또는 1,000,000:1 미만이다. 한 구현양태에서, 침출수 중 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속) 대 Al 불순물의 물비는 약 300,000,000:1 내지 약 10,000:1; 또는 약 10,000:1 초과, 또는 12,000:1 초과이다. 한 구현양태에서, 침출수 중 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속) 대 Al 불순물의 물비는 10,000:1 미만, 또는 20,000:1 미만 또는 100,000:1 미만이다.

[0127] 본 발명의 구현양태에서, 공-침전물이 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 공-침전물을 생성하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:

[0128] (i) 적어도 하나의 금속 및 적어도 하나의 불순물을 포함하는 공급 혼합물을 제공하는 단계, 상기 공급 혼합물은 산화된 공급물, 환원된 공급물 또는 비산화된 공급물 중 하나이며, 여기서:

[0129] 산화된 공급물은 2 미만의 산화 상태에서보다 2 초과 산화 상태에서 적어도 하나의 금속을 더 많이 갖고;

[0130] 환원된 공급물은 2 초과 산화 상태에서보다 2 미만의 산화 상태에서 적어도 하나의 금속을 더 많이 갖거나, 2의 산화 상태에서 적어도 하나의 금속을 실질적으로 모두 갖고 황화물 형태의 적어도 하나의 금속 중 적어도 일부를 갖고; 그리고

[0131] 비산화된 공급물은 2의 산화 상태에서 적어도 하나의 금속을 실질적으로 모두 갖고 황화물 형태의 적어도 하나의 금속은 실질적으로 전혀 갖지 않으며;

[0132] 공급 혼합물을 수용액으로 처리하여 상기 적어도 하나의 금속을 포함하는 침출수를 형성하는 단계, 여기서 수용액의 pH는 침출수의 pH가 약 1 내지 약 7이 되도록 하고 여기서:

[0133] 공급 혼합물이 산화된 공급물인 경우, 처리는 환원제를 포함하는 시약을 첨가하는 것을 추가로 포함하고; 그리고

[0134] 공급 혼합물이 환원된 공급물 경우, 처리는 산화제를 포함하는 시약을 첨가하는 것을 추가로 포함하고;

[0135] 이로써 침출수는 2의 산화 상태인 적어도 하나의 금속을 포함하고,

[0136] 상기 적어도 하나의 금속을 포함하는 수성 공급 용액을 제공하기 위해, 상기 수성 공급 용액은 침출수이고; 그리고

[0137] (ii) 공급 용액의 pH를 약 6.2 내지 약 11, 임의로 약 6.2 내지 약 10 또는 약 6.2 내지 약 9.2로 조정하여, (a) 상기 적어도 하나의 금속을 포함하는 침전물; 및 (b) 상기 적어도 하나의 불순물을 포함하는 상정액을 제공하는 단계를 포함한다.

[0138] 이러한 구현양태에서, 방법은 적어도 하나의 금속을 수성 공급 용액과 혼합하는 단계를 추가로 포함할 수 있으며, 여기서 적어도 하나의 금속은 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택되어, 단계 (ii)는 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택된 적어도 2개의 금속(또는 3개의 금속을 포함함)을 포함하는 공-침전물을 제공한다.

[0139] 한 구현양태에서, 단계 (ii)의 공급 용액 중 상기 적어도 하나의 불순물의 적어도 1%, 또는 적어도 5%, 또는 적

어도 10%, 또는 적어도 20%, 또는 적어도 30%, 또는 적어도 40%, 또는 상기 적어도 하나의 불순물의 적어도 50%, 특히 상기 적어도 하나의 불순물의 적어도 60%, 또는 적어도 65%, 또는 적어도 70%, 또는 적어도 75% 또는 적어도 80%, 또는 적어도 85%, 또는 적어도 90% 또는 적어도 95%, 또는 적어도 96%, 또는 적어도 97%, 또는 적어도 98%, 또는 적어도 99%가 공-침전 후 상청액에, 또는 공-침전물을 세척한 후 세척 용액에서, 또는 상청액과 세척 용액을 배합물에 있을 수 있다. 적어도 하나의 불순물은 다수의 불순물일 수도 있다. 상청액이나 세척 용액 또는 둘 모두에 있을 수 있는 수성 공급 용액 중 각 불순물의 양은 불순물마다 상이할 수 있다.

- [0140] 본 발명의 구현양태에서, 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택된 적어도 2개의 금속을 포함하는 공-침전물을 생성하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0141] (i) 적어도 2개의 금속을 포함하는 공급 혼합물을 제공하는 단계, 상기 공급 혼합물은 산화된 공급물, 환원된 공급물 또는 비산화된 공급물 중 하나이며, 여기서:
- [0142] 산화된 공급물은 2 미만의 산화 상태에서보다 2 초과 산화 상태에서 적어도 2개의 금속을 더 많이 갖고;
- [0143] 환원된 공급물은 2 초과 산화 상태에서보다 2 미만의 산화 상태에서 적어도 2개의 금속을 더 많이 갖거나, 2의 산화 상태에서 적어도 2개의 금속을 실질적으로 모두 갖고 황화물 형태의 적어도 2개의 금속 중 적어도 일부를 갖고; 그리고
- [0144] 비산화된 공급물은 2의 산화 상태에서 적어도 2개의 금속을 실질적으로 모두 갖고 황화물 형태의 적어도 2개의 금속은 실질적으로 전혀 갖지 않으며;
- [0145] 공급 혼합물을 수용액으로 처리하여 상기 적어도 2개의 금속을 포함하는 침출수를 형성하는 단계, 여기서 수용액의 pH는 침출수의 pH가 약 1 내지 약 7이 되도록 하고 여기서:
- [0146] 공급 혼합물이 산화된 공급물인 경우, 처리는 환원제를 포함하는 시약을 첨가하는 것을 추가로 포함하고; 그리고
- [0147] 공급 혼합물이 환원된 공급물 경우, 처리는 산화제를 포함하는 시약을 첨가하는 것을 추가로 포함하고;
- [0148] 이로써 침출수는 2의 산화 상태인 적어도 2개의 금속을 포함하고,
- [0149] 상기 적어도 2개의 금속을 포함하는 수성 공급 용액을 제공하기 위해, 상기 수성 공급 용액은 침출수이고; 그리고
- [0150] (ii) 공급 용액으로부터 상기 적어도 2개의 금속을 공-침전시키기 위해 공급 용액의 pH를 약 6.2 내지 약 11, 임의로 약 6.2 내지 약 10 또는 약 6.2 내지 약 9.2로 조정하는 단계를 포함한다.
- [0151] 한 구현양태에서, 공-침전물 내의 적어도 하나의 불순물은 선택적 침전을 통해 제어될 수 있다. 공-침전물로 침전되는 수성 공급 용액 중의 적어도 하나의 불순물의 초기량의 100% 미만, 또는 90% 미만, 또는 80% 미만, 또는 70% 미만, 또는 50% 미만, 또는 30% 미만, 또는 10% 미만, 또는 5% 미만 또는 1% 미만이 있을 수 있다. 이는 특히 Ca 및 Mg와 같은 알칼리 토금속의 경우에 해당된다.
- [0152] 한 구현양태에서, 적어도 하나의 불순물은 흡착, 흡수, 치환, 원자 치환, 상 형성, 2차 상 형성, 혼합 상 형성, 공-침전 또는 액체 비발동반과 같은 현상으로 인해 침전될 수 있다. 알칼리 금속(예를 들어, Li, Na 및 K), 암모니아/암모늄, 황(황산염 또는 아황산염 형태) 및 그보다 적은 정도의 알칼리 토금속인 Zn 및 Cu는 고순도 물, 산, 부식성, 탄산나트륨 또는 암모니아 세척 또는 이들의 조합을 사용하여 제거될 수 있다. 세척 후 100% 미만, 또는 99% 미만, 또는 90% 미만, 또는 70% 미만, 또는 50% 미만, 또는 40% 미만, 또는 30% 미만, 또는 20% 미만, 또는 10% 미만, 또는 5% 미만, 또는 1% 미만의 이들 중은 수성 공급 용액의 양에 비해 최종 공-침전물에 존재할 수 있다.
- [0153] 단계 (i)에서, 하나 이상의 불순물은, 예를 들어 본 출원의 다른 곳에 설명된 바와 같은 임의의 적합한 방식으로 상기 적어도 2개의 금속(특히 니켈, 코발트 및 망간)을 포함하는 수용액으로부터 적어도 부분적으로(특히 부분적으로) 분리 및/또는 제거될 수 있다.
- [0154] 따라서, 추가 구현양태에서 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택된 적어도 2개의 금속을 포함하는 공-침전물을 생성하는 방법이 제공되며, 이 방법은:
- [0155] (i) 상기 적어도 2개의 금속 및 적어도 하나의 불순물을 포함하는 수성 공급 용액을 제공하고, 임의로 공급 용액으로부터 하나 이상의 불순물을 제거 및/또는 분리하는 단계; 그리고

- [0156] (ii) 공급 용액으로부터 상기 적어도 2개의 금속을 공-침전시키기 위해 공급 용액의 pH를 약 6.2 내지 약 11, 임의로 약 6.2 내지 약 10 또는 약 6.2 내지 약 9.2로 조정하는 단계를 포함한다.
- [0157] 또 다른 구현양태에서는 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택된 적어도 2개의 금속을 포함하는 공-침전물을 생성하는 방법이 제공되며, 이 방법은 다음 단계를 포함한다:
- [0158] (i) 적어도 2개의 금속을 포함하는 공급 혼합물을 제공하는 단계, 상기 공급 혼합물은 산화된 공급물, 환원된 공급물 또는 비산화된 공급물 중 하나이며, 여기서:
- [0159] 산화된 공급물은 2 미만의 산화 상태에서보다 2 초과 산화 상태에서 적어도 2개의 금속을 더 많이 갖고;
- [0160] 환원된 공급물은 2 초과 산화 상태에서보다 2 미만의 산화 상태에서 적어도 2개의 금속을 더 많이 갖거나, 산화 상태 2에서 적어도 2개의 금속을 실질적으로 모두 갖고 황화물 형태의 적어도 2개의 금속 중 적어도 일부를 갖고; 그리고
- [0161] 비산화된 공급물은 2의 산화 상태에서 적어도 2개의 금속을 실질적으로 모두 갖고 황화물 형태의 적어도 2개의 금속은 실질적으로 전혀 갖지 않으며;
- [0162] 공급 혼합물을 수용액으로 처리하여 상기 적어도 2개의 금속을 포함하는 침출수를 형성하는 단계, 여기서 수용액의 pH는 침출수의 pH가 약 1 내지 약 7이 되도록 하고 여기서:
- [0163] 공급 혼합물이 산화된 공급물인 경우, 처리는 환원제를 포함하는 시약을 첨가하는 것을 추가로 포함하고; 그리고
- [0164] 공급 혼합물이 환원된 공급물 경우, 처리는 산화제를 포함하는 시약을 첨가하는 것을 추가로 포함하고;
- [0165] 이로써 침출수는 2위 산화 상태인 적어도 2개의 금속을 포함하고,
- [0166] 상기 적어도 2개의 금속 및 적어도 하나의 불순물을 포함하는 수성 공급 용액을 제공하기 위해, 상기 수성 공급 용액은 침출수이고, 임의로 공급 용액으로부터 하나 이상의 불순물(또는 상기 적어도 하나의 불순물의 적어도 일부)을 제거 및/또는 분리하고; 그리고
- [0167] (ii) 공급 용액으로부터 상기 적어도 2개의 금속을 공-침전시키기 위해(또는 (a) 상기 적어도 2개의 금속을 포함하는 공-침전물; 및 (b) 상기 적어도 하나의 불순물의 적어도 일부를 포함하는 상청액을 제공하기 위해) 공급 용액의 pH를 약 6.2 내지 약 11, 임의로 약 6.2 내지 약 10 또는 약 6.2 내지 약 9.2로 조정하는 단계.
- [0168] 하나 이상의 불순물을 제거 및/또는 분리하는 단계는 침출수로부터 하나 이상의 불순물을 제거 및/또는 분리하는 단계일 수 있다.
- [0169] 원하는 정도로 불순물을 분리 및/또는 제거하는 적절한 기술은 불순물의 특성에 기초하여 숙련가에 의해 선택될 수 있다. 예를 들어, 불순물의 적어도 일부는 고체 형태일 수 있다. 한 구현양태에서, 고체 불순물은 경사분리, 여과, 원심분리, 교결 및 침강, 또는 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기술을 사용하여 공급 용액(또는 침출수)으로부터 분리 및/또는 제거될 수 있다. 예시적인 고체 불순물은 철, 알루미늄, 구리, 바륨, 카드뮴, 탄소, 크롬, 납, 규소, 황, 티타늄, 아연 및 지르코늄으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0170] 다른 예에서, 불순물의 적어도 일부는 액체(또는 용해된) 형태일 수 있다. 한 구현양태에서, 액체(또는 용해된) 불순물은 이온 교환, 침전, 흡수/흡착, 전기화학적 환원 및 증류, 또는 이들의 조합; 특히 이온 교환, 침전 및 흡착, 또는 이들의 조합; 또는 용매 추출, 이온 교환, 침전, 흡착 및 흡수, 또는 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 분리 기술을 사용하여 공급 용액(또는 침출수)으로부터 제거될 수 있다. 예시적인 액체 불순물로는 철, 구리, 아연, 칼슘, 마그네슘, 크롬, 불소, 납, 카드뮴, 규소 및 알루미늄; 특히 철, 구리, 아연, 칼슘, 마그네슘, 규소 및 알루미늄을 포함한다.
- [0171] 이온 교환은 적어도 하나의 불순물, 특히 적어도 하나의 준금속 또는 금속(액체) 불순물, 또는 알칼리 토금속(액체) 불순물을 제거하는 데 사용될 수 있다. 이온 교환을 사용하여 제거될 수 있는 예시적인 불순물은 마그네슘, 칼슘, 알루미늄, 철, 아연, 구리, 크롬, 카드뮴 및 스칸듐으로 구성된 군 중 적어도 하나; 특히 알루미늄, 철, 아연, 구리, 크롬, 카드뮴 및 스칸듐으로 구성된 군 중 적어도 하나를 포함한다. 이온 교환은 적어도 일부 아연을 제거하는 데 사용될 수 있다. 이온 교환은 적어도 두 번의 세척 단계, 특히 두 번의 세척 단계에서 수행될 수 있다. 이온 교환은 20℃ 내지 60℃의 온도; 또는 약 30 내지 50, 20 내지 40 또는 40 내지 60℃; 예를 들

어 약 20, 30, 40, 50 또는 60℃에서 수행될 수 있다. 이온 교환의 pH는 약 2 내지 약 7, 또는 약 3 내지 약 7, 또는 약 3 내지 약 4, 예를 들어 약 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5 또는 7일 수 있다.

[0172] 불순물의 제거 및/또는 분리는 고체 및/또는 액체 및/또는 기체 불순물을 제거하는 기술의 조합을 사용하여 수행될 수 있다. 따라서 이는 고체 불순물 제거 및/또는 분리 단계, 및 액체 불순물 제거 및/또는 분리 단계를 포함할 수 있다. 이는 기체 불순물 제거 및/또는 분리 단계를 포함할 수 있다.

[0173] 한 구현양태에서, 불순물의 제거 및/또는 분리는 적어도 하나의 용기를 사용하여 수행될 수 있다. 적어도 하나의 용기는 1개 또는 2개의 용기일 수 있다. 상기 용기는 침강 용기일 수 있으며 그 안에 액체(동반된 고체를 포함할 수 있음)를 침강시키도록 구성될 수 있다. 상기 용기는 적어도 두 개의 출구를 포함할 수 있다. 상기 용기는 액체용 출구를 제공하기 위해 용기의 상부 부분에 있는 상부 출구, 및 침전된 고체를 위한 출구를 제공하기 위해 용기의 하부 부분에 있는 하부 출구를 포함할 수 있다.

[0174] 한 구현양태에서 단계 (i)는 다수의 용기를 사용하여 수행될 수 있다. 한 구현양태에서, 단계 (i)는 적어도 2개의 용기(또는 혼합 용기); 특히 두 개의 용기(또는 혼합 용기)를 사용하여 수행된다. 한 구현양태에서, 불순물의 제거 및/또는 분리는 적어도 두 개의 용기(또는 침강 용기); 특히 두 개의 용기(또는 침강 용기)를 사용하여 수행된다.

[0175] 한 구현양태에서, 니켈, 코발트 및 망간 중 적어도 하나 또는 2개를 포함하는 혼합물(또는 위에서 논의된 공급 혼합물)은 특히 교반되는 제1 혼합 용기의 수용액에 첨가된다. 용액(동반된 고체 포함)은 제1 혼합 용기 액체 출구를 통해 제1 혼합 용기에서 나가고, 제1 침강 용기 액체 입구를 통해 제1 침강 용기로 들어간다. 제1 침강 용기는 액체용 출구를 제공하기 위해 용기의 상부 부분에 적어도 하나의 상부 출구를 포함하고, 침강된 고체를 위한 출구를 제공하기 위해 용기의 하부 부분에 하부 출구를 포함한다. 상부 출구를 통해 제1 침강 용기에서 나오는 액체는 제1 측면의 방법의 단계 (ii)로 진행되거나, 또는 (제1 측면의 방법의 단계 (i)의 추가 부분으로서) 용액 중의 액체 불순물을 제거하기 위해 진행될 수 있다. 하부 출구를 통해 제1 침강 용기에서 나가는 액체/고체는 제2 혼합 용기 입구를 통해 제2 혼합 용기로 흐를 수 있다. 환원제 또는 산화제 및 침출제가 제2 혼합 용기에 첨가될 수 있다. 어떤 경우에는 침강 용기가 없고 용액이 여과기로 직접 이동된다. 제2 혼합 용기는 교반될 수 있다. 용액(동반된 고체 포함)은 제2 혼합 용기 액체 출구를 통해 제2 혼합 용기에서 나가고, 제2 침강 용기 액체 입구를 통해 제2 침강 용기로 들어간다. 제2 침강 용기는 액체용 출구를 제공하기 위해 용기의 상부 부분에 적어도 하나의 상부 출구를 포함하고, 침강된 고체를 위한 출구를 제공하기 위해 용기의 하부 부분에 하부 출구를 포함한다. 상부 출구를 통해 제2 침강 용기에서 나오는 액체는 제1 혼합 용기의 입구로 흐를 수 있다. 하부 출구를 통해 제2 침강 용기에서 나오는 액체/고체는, 예를 들어 스크류 프레스를 통과한 후 폐기될 수 있다. 이러한 배열의 장점은 니켈, 코발트 및 망간이 공-침전되는 용액에 남아 있는 산 및 환원제 또는 산화제의 양을 최소화한다는 것이다. 또한, 올바른 조건을 유지함으로써 제1 혼합 용기 내의 철(및 구리 및 알루미늄과 같은 기타 불순물)의 양을 최소화할 수 있다. 일부 구현양태에서, 방법은 3개 이상의 혼합 용기(또는 반응기)의 사용을 포함할 수 있다. 방법은 임의의 상기 혼합 용기에 첨가되는 시약의 양을 제어하는 단계를 포함할 수 있다.

[0176] 방법은 코발트, 망간 및 니켈 중 하나 이상을 공급 용액 또는 침출수에 첨가하여 니켈, 코발트 및 망간의 물비를 요망되는 물비로 조정하는 단계를 포함할 수 있다. 적합한 요망되는 물비는 1:1:1 니켈:코발트:망간, 또는 6:2:2 니켈:코발트:망간, 또는 8:1:1 니켈:코발트:망간을 포함할 수 있다. 일부 구현양태에서, 요망되는 물비는 1:1:1 니켈:코발트:망간, 2:1:1 니켈:코발트:망간, 3:1:1 니켈:코발트:망간, 4:1:1 니켈:코발트:망간, 5:1:1 니켈:코발트:망간, 6:1:1 니켈:코발트:망간, 7:1:1 니켈:코발트:망간, 8:1:1 니켈:코발트:망간, 9:1:1 니켈:코발트:망간, 10:1:1 니켈:코발트:망간, 5:3:2 니켈:코발트:망간, 9:0.5:0.5 니켈:코발트:망간, 또는 83:5:12 니켈:코발트:망간을 포함할 수 있다. 니켈:망간의 바람직한 물비는 1:1 니켈:망간, 또는 6:2 니켈:망간, 또는 8:1 니켈:망간을 포함할 수 있다. 일부 구현양태에서, 요망되는 물비는 1:1 니켈:망간, 2:1 니켈:망간, 3:1 니켈:망간, 4:1 니켈:망간, 5:1 니켈:망간, 6:1 니켈:망간, 7:1 니켈:망간, 8:1 니켈:망간, 9:1 니켈:망간, 10:1 니켈:망간, 5:3 니켈:망간 또는 9:0.5 니켈:망간을 포함할 수 있다. 코발트:망간의 바람직한 물비는 1:1 코발트:망간, 또는 6:2 코발트:망간, 또는 8:1 코발트:망간을 포함할 수 있다. 일부 구현양태에서, 요망되는 물비는 1:1 코발트:망간, 2:1 코발트:망간, 3:1 코발트:망간, 4:1 코발트:망간, 5:1 코발트:망간, 6:1 코발트:망간, 7:1 코발트:망간, 8:1 코발트:망간, 9:1 코발트:망간, 10:1 코발트:망간, 5:3 코발트:망간 또는 9:0.5 코발트:망간을 포함할 수 있다. 니켈:코발트의 바람직한 물비는 1:1 니켈:코발트, 또는 6:2 니켈:코발트, 또는 8:1 니켈:코발트를 포함할 수 있다. 일부 구현양태에서, 요망되는 물비는 1:1 니켈:코발트, 2:1 니켈:코발트, 3:1 니켈:코발트, 4:1 니켈:코발트, 5:1 니켈:코발트, 6:1 니켈:코발트, 7:1 니켈:코발트, 8:1 니켈:코발트, 9:1 니

케:코발트, 10:1 니켈:코발트, 5:3 니켈:코발트 또는 9:0.5 니켈:코발트를 포함할 수 있다. 한 구현양태에서, 상기 언급된 몰비는 공-침전물 중의 니켈:코발트:망간 비율 또는 니켈:코발트 비율 또는 니켈:망간 비율 또는 코발트:망간 비율일 수 있다. 공급 용액의 니켈, 코발트 또는 망간이 모두 침전되는 것은 아니다. 당업자는 원하는 응용 및 최종 물질(예를 들어 음극 물질)에서 원하는 니켈:코발트:망간의 비율에 기반하여 적합한 비율을 선택할 수 있을 것이다.

[0177] 용액에 첨가되는 코발트, 망간 및 니켈 중 하나 이상은 임의의 적합한 형태일 수 있다. 하나 이상의 코발트-함유 화합물, 망간-함유 화합물 또는 니켈-함유 화합물이 공급 용액에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 첨가된 코발트, 망간 및 니켈은 하나 이상의 황산염, 수산화물 염 또는 탄산염, 또는 이들의 혼합물의 형태일 수 있으며; 특히  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$  및/또는  $\text{MnSO}_4$  형태일 수 있다. 일부 경우에, 공급 혼합물은 각각 독립적으로 산화된 공급물, 환원된 공급물 또는 비산화된 공급물인 별개의 공급물 혼합물을 배합하여 현재 기술된 방법에 사용하기 위한 복합 공급물을 생성함으로써 생성될 수 있다. 다른 경우에는, 각각 독립적으로 산화된 공급물, 환원된 공급물 또는 비산화된 공급물인 하나 이상의 공급 혼합물을 사용하여 본원에 기술된 방법에 의해 하나 이상의 침출수를 생성할 수 있으며, 하나 이상의 침출수는 이어서 복합 침출수를 제공하기 위해 임의의 적합한 비율로 배합될 수 있다. 한 구현양태에서, Ni, Co 및 Mn 이외의 금속(임의의 적절한 형태)이 침출수 또는 수성 공급 용액에 첨가될 수 있다. 이는 존재하는 상기 다른 금속과 함께 공-침전물을 생성하는 데 도움이 될 수 있다.

[0178] 방법의 단계 (ii)는 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택되는 적어도 2개의 금속을 포함하는 공-침전물을 생성한다. 한 구현양태에서, 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택된 적어도 2개의 금속은 모두 니켈, 코발트 및 망간이다.

[0179] 한 구현양태에서, '공'-침전물 중 1% 초과, 또는 10% 초과, 또는 20% 초과, 또는 50% 초과, 또는 60% 초과, 또는 80% 초과, 또는 90% 초과, 또는 99% 초과와 적어도 하나의 금속(특히 적어도 2개의 금속, 더욱 특히 니켈, 코발트 및 망간 모두)은 (침출된) 공급 혼합물로부터 유래된다. 한 구현양태에서, 공급 혼합물은 배합된 다수의 공급 혼합물일 수 있다. 한 구현양태에서, 상기 다수의 공급 혼합물 각각은 다른 공급원으로부터 유래될 수 있다.

[0180] 공-침전 단계의 pH는 약 6.2 내지 약 11, 또는 약 6.2 내지 약 10.5, 또는 약 6.2 내지 약 10, 또는 약 6.2 내지 약 9.2, 6.2 내지 9, 6.2 내지 8, 6.2 내지 7, 6.2 내지 6.5, 6.5 내지 9.2, 7 내지 9.2, 8 내지 9.2, 9 내지 9.2, 6.5 내지 9, 6.5 내지 8, 7 내지 9 또는 7 내지 8, 예를 들어 약 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 7, 7.5, 8, 8.5, 8.6, 8.7, 8.8, 8.9, 9, 9.1, 9.2, 9.3, 9.4, 9.5, 9.6, 9.7, 9.8, 9.9 또는 10의 pH이다. 적어도 2개의 금속이 공-침전되는 공급 용액이 상대적으로 순수한 경우, pH는 약 9 내지 9.2가 유리할 수 있다.

[0181] 본 발명자들은 pH 선택은 존재하는 불순물과 그 농도에 따라 달라질 수 있지만, 더 높은 pH 범위를 사용하는 경우보다 약 7.0 내지 약 8.6, 또는 6.2 내지 8.6의 pH 범위가, 예를 들어 마그네슘 염 및/또는 칼슘 염과 같은 원치 않는 불순물의 공-침전이나 포함되는 것을 덜 초래할 수 있다는 것을 유리하게 발견했다. 예를 들어, 마그네슘은 일반적으로 pH 약 8.5 이상에서 용액으로부터 수산화물 또는 산화물로 침전되기 시작하는 반면, 칼슘은 일반적으로 약 pH 10.0 이상에서 용액으로부터 수산화물 또는 산화물로 침전되기 시작한다(그러나 이러한 불순물의 완전한 침전은 더 높은 pH가 달성될 때까지 달성되지 않으며 이러한 원소의 부분 침전은 침전 방법에 따라 더 낮은 pH에서 달성될 수 있다). 결과적으로, 일부 불순물이 침전되기 시작하는 pH에서도 공-침전이 이루어질 수 있다. 그러나, 불순물 침전의 상대적인 양은 배터리 물질의 성능에 부정적인 영향을 주지 않거나, 공-침전된 불순물의 원하는 양을 달성하거나, 원하는 배터리 물질 성능을 달성하도록 제어될 수 있다.

[0182] pH를 조정하기 위해 임의의 적합한 시약(예를 들어, 염기)을 사용할 수 있다. 예시적인 시약(또는 염기)에는 수산화나트륨과 같은 알칼리 또는 알칼리 토류 수산화물이 포함될 수 있다. 그러나 염기는 니켈, 코발트 및/또는 망간 함유 물질, 예를 들어 신선한 고체(예를 들어 수산화물, 탄산염 또는 수산화탄산염) 또는 니켈, 코발트 및 망간 침전물(특히 수산화물 침전물과 같은 단계 (ii)에 의해 생성된 것)일 수 있다.

[0183] 단계 (ii)는 임의의 적합한 온도 또는 압력에서 수행될 수 있다. 이는 공급 용액이 액체 형태인 온도 및 압력에서 수행될 수 있다. 한 구현양태에서, 단계 (ii)는 약 15 내지 약 25℃, 예를 들어 대략 실온에서 수행된다. 한 구현양태에서, 단계 (ii)는 약 100℃ 미만, 또는 약 90, 85, 80, 70, 60 또는 50℃ 미만의 온도에서 수행된다. 다른 구현양태에서, 단계 (ii)는 약 30℃ 초과, 또는 약 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 또는 80℃ 초과 온도에서 수행된다. 한 구현양태에서, 단계 (ii)는 약 25℃ 내지 약 100℃, 또는 약 40℃ 내지 95℃, 50℃ 내지 95℃, 60℃ 내지 90℃ 또는 70℃ 내지 90℃ 온도에서 수행된다. 한 구현양태에서, 단계 (ii)는 약 80℃ 온도에서 수행된다. 다른 구현양태에서, 단계 (ii)는 대기압에서 수행된다.

- [0184] 단계 (ii)는 임의의 적합한 염기를 사용하여 수행될 수 있다. 한 구현양태에서, 염기는 탄산염, 중탄산염, 수산화물, 암모니아 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 암모니아일 수도 있다. 적합한 탄산염에는 탄산암모늄, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산리튬, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 군으로부터 선택된 탄산염이 포함될 수 있다. 적합한 중탄산염은 중탄산나트륨, 중탄산암모늄 또는 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 적합한 중탄산염은 중탄산암모늄이다. 적합한 수산화물은 수산화암모늄 또는 수산화나트륨일 수 있다.
- [0185] 적어도 2개의 금속은 산화물, 수산화물, 탄산염 및/또는 수산화-탄산염의 형태와 같은 임의의 적합한 형태로 공-침전될 수 있다.
- [0186] 적어도 2개의 금속은 니켈, 코발트 및 망간 중 3개 모두일 수 있다. 이들은 임의의 적합한 몰비로 공-침전될 수 있다. 예시적인 몰비는 1:1:1 니켈:코발트:망간, 또는 6:2:2 니켈:코발트:망간, 또는 8:1:1 니켈:코발트:망간을 포함할 수 있다. 일부 구현양태에서, 몰비는 1:1:1 니켈:코발트:망간, 2:1:1 니켈:코발트:망간, 3:1:1 니켈:코발트:망간, 4:1:1 니켈:코발트:망간, 5:1:1 니켈:코발트:망간, 6:1:1 니켈:코발트:망간, 7:1:1 니켈:코발트:망간, 8:1:1 니켈:코발트:망간, 9:1:1 니켈:코발트:망간, 10:1:1 니켈:코발트:망간 또는 9:0.5:0.5 니켈:코발트:망간을 포함한다.
- [0187] 단계 (ii)는 상청액으로부터 공-침전물을 분리하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 분리는 경사분리 또는 여과 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 분리는 경사분리 또는 여과된 공-침전물을 용액에 재현탁시키는 것을 포함할 수 있다. 분리는 경사분리 또는 여과된 고체를 용액으로 세척하는 것을 포함할 수 있다.
- [0188] 제1 측면의 방법의 한 구현양태에서, 단계 (ii) 후에 공-침전물(특히 니켈, 코발트 및 망간)을 세척할 수 있다. 이는 초기에 형성된 공-침전물에 존재하는 불순물을 용해 및/또는 제거할 수 있다. 세척은 적어도 하나의 재현탁 세척 단계와 같은 적어도 하나의 세척 단계(또는 적어도 두 개의 세척 단계)로 수행될 수 있다. 초기에 형성된 공-침전물에는 회합이나 흡착에 의해 불순물이 존재할 수 있으며, 실질적으로 침전되지 않더라도 이러한 불순물을 제거하기 위해서는 세척이 필요할 수 있다. 한 구현양태에서, 세척은 수용액(특히 증류수와 같은 비교적 순수한 수용액)을 사용하거나 염기, 산 또는 알칼리 시약을 포함하는 용액(특히 수용액)을 사용하여 수행될 수 있다(이는 원하는 불순물 요소 제거를 달성할 수 있다). 세척 단계는 다수의 세척 단계를 포함할 수 있다. 상기 다수의 세척 단계는 상이한 세척 용액을 이용할 수 있다. 이는 다양한 불순물을 제거하는 데 도움이 될 수 있다. 이러한 세척 용액은 고체와 함께 동반된 오염된 용액을 제거할 수 있거나, 고체와 반응하여 부분적으로 공-침전된 불순물을 제거하거나, 둘 다를 수행할 수 있다.
- [0189] 방법의 한 구현양태에서, 단계 (ii) 후에 공-침전물(또는 침전된 니켈, 코발트 및 망간)을 리튬과 혼합할 수 있다. 이어서 리튬을 하소하고 공-침전(또는 니켈, 코발트 및 망간)할 수 있다. 이는 음극 활성 물질(CAM)을 형성할 수 있다. 공-침전물은 새로운 배터리에서 음극 활성 물질(CAM)로 사용하기 위한 NMC 물질을 제공하는 것일 수 있다.
- [0190] 한 구현양태에서, 소성된 리튬화 공-침전물은 10 mAh/g 초과, 또는 20, 50, 70, 100, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200 mAh/g 초과의 배터리 성능을 제공할 수 있다. 본 구현양태에서, 전기화학적 성능은 3.0-4.4V의 전압 범위 사이에서 0.2C의 충전-방전 속도로 수행된 코인 반쪽-셀 배터리 테스트에서 측정될 때 첫 번째 사이클 용량으로 정의된다.
- [0191] 제1 측면의 방법의 다른 구현양태에서, 단계 (ii) 후에 침전 및/또는 이온 교환을 통해 상청액에서 남은 니켈 및/또는 코발트 및/또는 망간을 제거할 수 있다.
- [0192] 하나 이상의 불순물을 제거하는 단계 전 또는 후에 공급 용액은 하나 이상의 불순물을 포함할 수 있다. 이들 불순물은  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , S,  $\text{F}^-$  및  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{Cl}^-$ ; 특히  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , S,  $\text{F}^-$  및  $\text{Cl}^-$ 로부터 선택될 수 있다. 철, 알루미늄, 구리, 아연, 카드뮴, 크롬, 규소, 납, 지르코늄 및 티타늄과 같은 다른 불순물이 추가로 또는 대안적으로 존재할 수 있다. 불순물은 최종 공-침전물에 포함될 경우 이로부터 만들어진 CAM의 성능에 부정적인 영향을 미칠 수 있는 공급 용액에서의 수준일 수 있다.
- [0193] 한 구현양태에서, 본원에 기술된 방법은 필요한 경우 Ni, Co 및 Mn으로부터 선택된 적어도 2개의 금속을 포함하는 공급 용액을 처리하여 일부 불순물을 제거하고, 용액에서 필요한 Ni:Mn:Co 비율(또는 Ni:Co, Ni:Mn 또는 Co:Mn 비율)을 달성하기 위해 임의로 생성된 용액을 충분한 양의 다른 Ni 및/또는 Co 및/또는 Mn 함유 용액과 혼합하는 단계를 포함한다. 공-침전물은 잔여 불순물의 존재 하에 용액으로부터 선택적으로 침전되어, 여과, 세척 및 세정된 공-침전물은 불순물에 대해 적절하게 순수할 수 있고 추가 처리 후 배터리 물질로서 충분한 성능

과 같은 적절한 특성을 가질 수 있다.

- [0194] 한 구현양태에서, 공-침전물의 침전은 일부 불순물의 존재 하에 수행된다. 즉, 공급 용액(또는 공급 용액을 생성하는 데 사용되는 고체 물질)에 존재하는 일부 불순물은 침전 단계 이전에 해당 용액에서 제거되지 않을 수 있다. 이러한 불순물이 초기에 형성된 공-침전물에 나타나지 않거나, 또는 초기에 형성된 공-침전물에 나타나지만 나중에 씻겨 나가거나 제거되거나, 배터리 음극 물질로서의 의도된 사용에서 전구체 물질의 충분한 성능을 발휘하는 농도 및 형태로 최종 공-침전물에 나타나도록, 공-침전물에 나타나는 이러한 불순물의 양은 상류 불순물 제거 또는 분리 단계의 제어, 그리고 침전 단계 및 후속 전구체 세척 및 세정 단계의 제어를 통해 제어될 수 있다. 이러한 맥락에서, "초기에 형성된 공-침전물"은 여기서 pH 조정 후 수성 공급 용액으로부터 초기에 침전된 물질을 의미하고, "최종 공-침전물"은 본원에 기술된 임의의 후속 정제 단계(예를 들어, 세척, 건조) 후에 초기에 형성된 공-침전물로부터 생성된 고체 물질을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 최종 공-침전물은 리튬 이온 배터리 제조용 전구체 물질로 사용될 수 있다. 한 구현양태에서, 본원에 기술된 공-침전물은 초기에 형성된 공-침전물이다.
- [0195] 전구체 물질의 생산에 대한 기준 또는 표준 접근법은 황산염, 금속, 수산화물, 산화물, 탄산염 등과 같은 매우 고순도의 Ni 또는 Co 또는 Mn 물질로 시작하여 이 물질을 황산염 용액에 용해시킨다. 그런 다음 세 가지 원소의 용액을 함께 혼합하여 필요한 Ni:Co:Mn 비율을 달성한다. 생성된 용액에는 불순물 원소가 전혀 포함되어 있지 않거나 미미한 양이 포함되어 있다. 이 NiMnCo 용액은 일부 암모니아 함유 용액과도 혼합될 수 있는데, 암모니아는 침전 반응을 유리하게 중재할 수 있는 착화제 역할을 할 수 있기 때문이다. 이어서, 수산화나트륨 또는 탄산나트륨, 또는 상기 나트륨 또는 암모늄의 수산화물과 탄산염의 조합을 사용하여 전구체를 침전시킨다. 이로 인해 혼합된 Ni/Co/Mn-함유 산화물 또는 탄산염 또는 산화물과 탄산염의 혼합물이 침전된다. 그 후 침전된 물질을 여과하고 물로 세척한다. 또한 때로는 남은 황산 이온이 추출되도록 하는 추가 탄산나트륨 용액과 함께 세척되거나 다시 혼합된다. 이러한 방식으로, 매우 높은 순도의 공급 물질로부터 적절한 배터리 성능을 갖춘 일반적인 전구체 물질이 생산된다.
- [0196] 이러한 표준 접근법의 주된 이유는 배터리 전구체 물질의 생산이 배터리 성능에 부정적인 영향을 미칠 수 있는 임의의 불순물 원소에 의한 배터리 물질의 오염을 피하기 위해 매우 높은 순도의 공급 물질을 필요로 하는 것으로 생각되기 때문이다.
- [0197] 그러나, 본 발명자들은 놀랍게도 배터리 물질 성능에 부정적인 영향을 주지 않고 전구체 제조 공정 동안 일부 원소가 존재할 수 있다는 것을 발견하였다. 이는 전구체 생성물을 오염시키거나 부정적인 영향을 주지 않고 이러한 원소를 용액에 도입하는 공급 물질 및 공정을 사용하는 것이 가능하다는 것을 의미한다. 일부 구현양태에서, 공-침전 전에 적어도 하나의 불순물이 수성 공급 용액에 첨가될 수 있다. 이는 공-침전 단계(예를 들어, 적어도 하나의 불순물이 나트륨 및 칼륨 염을 포함하는 경우)에 도움이 될 수 있다.
- [0198] 본 발명의 방법에 사용되는 수성 공급 용액을 제조하는데 사용되는 물질은 위에서 언급된 동시 계류 중인 출원에서 논의된 것들을 포함할 수 있다. 이는 또한 하나 이상의 불순물을 포함할 수도 있지만, Ni 또는 Co 또는 Mn 중 하나 이상을 상당량 포함하지 않는 Ni 또는 Co 또는 Mn 물질을 포함할 수도 있다. 한 구현양태에서, Ni, Co 또는 Mn 물질 중 적어도 하나는 적어도 하나의 불순물을 포함할 수 있다. 따라서 위에서 언급된 동시 계류 중인 출원에 대해 논의된 선택적 침출 조건은 여기서도 사용되는 개별 물질에 적용된다. 이들 불순물은 최종 공-침전물에 의해 배터리 물질로서 충분한 성능이 달성될 수 있는 농도로 pH를 조정하는 단계 이전에 수성 공급 용액으로부터 제거되지만 하면 된다. 이러한 불순물 중 일부가 존재하면 경우에 따라 배터리 물질의 성능이 실제로 향상될 수도 있다.
- [0199] Li(I), Na(I) 및 K(I)와 같은 알칼리 금속은 일반적으로 산성 용액에 매우 잘 용해되며 안정화 또는 산화 침전 거동을 나타내지 않으므로 일반적으로 수성 공급 용액 제조에 사용되는 침출 조건에서 용해될 것이다. Mg(II)와 같은 알칼리 토금속은 일반적으로 유사한 거동을 나타낸다. Ca(II)와 같은 알칼리 토금속도 일반적으로 용해되지만 황산에서는 다양한 황산염 화합물의 용해도로 인해 상대적으로 낮은 농도로 제한될 수 있다. 따라서 이러한 요소는 공급 용액에 존재할 수 있다. 그러나 Li, Na 및 K와 같은 알칼리 금속은 일반적으로 12보다 큰 pH 값까지 수용액에 용해되므로 일반적으로 크게 침전되거나 공-침전되지 않는다. Mg와 같은 알칼리 토금속은 약 pH 8-9에서 수산화물 또는 탄산염으로 침전될 수 있다. Ca와 같은 알칼리 토금속은 약 pH 8-9에서 탄산염으로 침전되고 약 pH 9-10에서 수산화물로 침전될 수 있다. 따라서 공-침전 단계 동안, pH를 주의 깊게 제어하고 염기 첨가, 용액 내 원소의 초기 농도 및 용액 내 원소의 최종 농도와 같은 변수(및 온도, 시약 첨가 속도, 시약 농도 및 세척 조건을 포함하여 이러한 침전 거동에 영향을 미칠 수 있는 기타 변수)를 신중하게 제어해야 한다. 그리

고 침전 시약을 선택하고 pH를 주의 깊게 제어하고 염기 첨가, 용액 내 원소의 초기 농도 및 용액 내 원소의 최종 농도와 같은 변수(및 온도, 시약 첨가 속도, 시약 농도 및 세척 조건을 포함하는 침전 거동에 영향을 미칠 수 있는 기타 변수), 및 침전 시약의 가능한 선택은 공-침전(또는 여러 침전 단계 및/또는 여러 세척 단계가 사용되는 경우 최종 공-침전)이 형성되는 동안 이러한 원소의 거동을 제어할 수 있다. Li, Na 및 K는 공-침전물이 침전되는 pH 값보다 더 높은 pH 값까지 가용성임에도 불구하고, 선택적 침전 및 세척이 수행되지 않으면 이러한 원소는 고체 생성물을 실질적으로 오염시킬 수 있고, 특히 공-침전 침전 후 상층액에 있는 이들 원소의 양이 공-침전 자체의 침전을 위해서만 시약을 첨가한 경우보다 더 높은 경우에는 더욱 그렇다.

[0200] 이는 공급 용액을 제조하기 위한 공급 물질로서 상당한 Li, Na, K, Mg 또는 Ca 불순물도 함유하는 임의의 Ni, 또는 Co 또는 Mn-함유 물질이 사용될 수 있으며 이러한 불순물을 제거하는 대신 선택적 용해 및 불순물 제거 및/또는 분리 단계가 사용될 수 있음을 의미하고, 배터리 성능에 대한 이들 원소의 임의의 부정적인 영향은 전구체 침전, 세척 및 세정 공정의 제어를 포함할 수 있는 본원에 기술된 방법에 의해 방지될 수 있다.

[0201] 본원에 기술된 방법의 단계 (ii)는, 예를 들어 탄산나트륨, 수산화나트륨, 탄산칼륨, 수산화칼륨, 탄산리튬, 수산화리튬, 암모니아, 탄산암모늄 및 수산화암모늄 중 하나 이상을 침전 시약(예를 들어, 공급 용액의 pH 조정하기 위해)으로서 사용하여 수행될 수 있다.

[0202] 본원에 기술된 방법의 단계 (ii)는 임의의 적절한 시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 단계 (ii)는 적어도 1 시간, 2시간, 4시간, 8시간, 16시간, 24시간, 36시간 또는 48시간 동안 수행될 수 있다.

[0203] 공급 용액 중 Ni, Co 및/또는 Mn의 농도, Ni, Co 및 Mn 용액 첨가 속도, pH 조정 속도, 온도, 반응 시간, 숙성 시간 및 암모니아와 같은 착화 이온의 존재와 같은 기타 많은 요인의 세심한 제어는 Ni:Mn:Co의 목표 비율에서 전구체 물질의 침전을 수행하여 초기 공-침전물을 생성하는 데 사용될 수 있으며, 이후 여과 및 세척되어 충분한 성능과 같은 배터리 전구체 물질을 얻을 수 있다. 초기 공-침전물이 형성된 후, 적어도 2개의 금속이 존재하는 환경을 조절하여 적어도 2개의 금속의 산화를 최소화 또는 개선하거나, 적어도 2개의 금속의 산화를 최대화할 수 있다. 그러한 제어는 적어도 2개의 금속 또는 공-침전물, 또는 초기 공-침전물 또는 최종 공-침전물 주위의 대기를 제어하는 것을 포함할 수 있다. 대기를 제어하는 것은 대기 중 산소 농도 또는 임의의 기체상, 대기의 압력 또는 임의의 기체상을 제어하는 것을 포함할 수 있다.

[0204] 수산화물 형태의 적합한 공-침전 음극 활성 물질(전구 물질)의 경우, 공-침전물 중 니켈, 망간 및/또는 코발트의 양은 건조한 고체 기준으로 물질의 바람직하게는 약 60% 이상이어야 한다고 생각되어 왔다. 나머지 약 40%는 산화물, 수산화물 또는 탄산염일 수 있다. 이 60%의 물질에서  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  및  $\text{Cl}^-$  (그러나 위에서 언급한 산화물, 수산화물 또는 탄산염은 제외)와 같은 음이온 종에 대한 불순물 한계는 일반적으로 3000-4000 ppm; 알칼리 및 알칼리 토금속(리튬 제외)(또는 알칼리 토금속)의 경우 300 ppm; 금속 및 준금속의 경우 50 ppm으로 지정된다. 따라서 음이온(특히 수산화물, 산화물 및 탄산염 제외)은 약 200:1의 NMC 대 불순물의 몰비(또는 질량비)를 가질 수 있다. 300 ppm에서 Ca 및 Mg(또는 Ca, Mg, Na 및 K)는 고체 중 약 2000:1의 NMC 대 불순물 몰비(또는 질량비), 예를 들어 50 ppm에서 Fe는 약 12,000:1의 NMC 대 불순물 몰비(또는 질량비)를 제공한다.

[0205] 수성 공급 용액 중 니켈, 망간 및/또는 코발트의 총량은 적어도 1g/L, 또는 적어도 5g/L, 또는 적어도 8g/L, 또는 적어도 10g/L, 또는 적어도 15g/L, 또는 적어도 20g/L, 또는 적어도 30g/L, 또는 적어도 50g/L, 또는 적어도 70g/L, 또는 적어도 90g/L, 또는 적어도 120g/L, 또는 적어도 150g/L, 또는 적어도 200g/L일 수 있다.

[0206] 한 구현양태에서 공-침전물 중 적어도 2개의 금속의 양은 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속의 100% 미만인 되도록 제어된다. 한 구현양태에서, 공-침전물 중 적어도 2개의 금속의 양은 수성 공급 용액에 있는 적어도 2개 금속의 99% 미만, 95% 미만, 90% 미만, 80% 미만, 또는 70% 미만, 또는 50% 미만 또는 20% 미만으로 제어된다. 수성 공급 용액 중 양에 대한 공-침전물 중의 니켈, 망간 및 코발트의 양은 상이한 백분율일 수도 있고 동일할 수도 있다.

[0207] 한 구현양태에서, 단계 (ii)의 상층액은 1 mg/L 미만, 1 mg/L 초과, 또는 5, 10, 100, 200, 500 또는 1000 mg/L 초과, Ni, Co 또는 Mn를 포함한다.

[0208] 한 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 알칼리 금속(예를 들어, Na, Li, K)(또는 적어도 하나의 알칼리 금속)의 농도는 100,000 ppm 이하, 또는 80,000 ppm 이하, 또는 60,000 ppm 이하, 또는 50,000 ppm 이하, 또는 40,000 ppm 이하, 또는 30,000 ppm 이하, 또는 20,000 ppm 이하, 또는 15,000 ppm 이하, 또는 10,000 ppm 이하, 또는 7,000 ppm 이하, 또는 5,000 ppm 이하, 또는 4,000 ppm 이하, 또는 3,000 ppm 이하, 또는 2,500 ppm 이하, 또

는 2,000 ppm 이하이다. 다른 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속 대 알칼리 금속 불순물(또는 적어도 1개의 알칼리 금속 불순물)의 몰비는 약 1:50 초과, 또는 약 1:10 초과, 또는 약 1:5 초과, 또는 약 1:1 초과, 또는 약 5:1 초과, 또는 약 10:1 초과, 또는 약 20:1 초과, 또는 약 50:1 초과, 또는 약 80:1, 또는 약 100:1 초과, 또는 약 120:1 초과, 또는 약 150:1 초과, 또는 약 180:1 초과 또는 약 200:1 초과 일 수 있다. 다른 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속 대 알칼리 금속 불순물(또는 적어도 1개의 알칼리 금속 불순물)의 몰비는 약 1:1 미만, 또는 약 5:1 미만, 또는 약 10:1 미만, 또는 약 20:1 미만, 또는 약 50:1 미만, 또는 약 80:1 미만, 또는 약 100:1 미만, 또는 약 120:1 미만, 또는 약 150:1, 또는 약 180:1 미만 또는 약 200:1 미만일 수 있다. 다른 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속 대 알칼리 금속 불순물(또는 적어도 1개의 알칼리 금속 불순물)의 몰비는 약 1:10 내지 23,000:1, 또는 약 1:10 내지 100,000,000:1 또는 약 1:10 내지 300,000,000:1일 수 있다. 다른 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속 대 알칼리 금속 불순물(또는 적어도 1개의 알칼리 금속 불순물)의 몰비는 약 1:50 내지 23,000:1, 또는 약 1:50 내지 100,000,000:1 또는 약 1:50 내지 300,000,000:1일 수 있다. 한 구현양태에서, 알칼리 금속 불순물은 침전제로부터 유래되지 않는다.

[0209] 한 구현양태에서 공-침전을 초래하는 수성 공급 용액에 존재하는 알칼리 금속의 백분율은 100% 미만, 또는 99% 미만, 또는 90% 미만, 또는 50% 미만, 또는 20% 미만 또는 1% 미만이다.

[0210] 다른 구현양태에서, 공-침전물은 건조 고체 중 알칼리 금속을 10 ppm 미만, 또는 250 ppm 미만, 또는 500 ppm 미만, 또는 1000 ppm 미만, 또는 2000 ppm 미만, 또는 5000 ppm 미만 또는 20000 ppm 미만을 포함한다.

[0211] 한 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 음이온종 불순물(예컨대  $F^-$  및  $Cl^-$ , 그러나 특히 위에서 언급한 산화물, 수산화물, 황산염 또는 탄산염은 제외)(또는 적어도 하나의 음이온종 불순물)의 농도는 100,000 ppm 이하, 또는 80,000 ppm 이하, 또는 60,000 ppm 이하, 또는 50,000 ppm 이하, 또는 40,000 ppm 이하, 또는 30,000 ppm 이하, 또는 20,000 ppm 이하, 또는 10,000 ppm 이하, 또는 5,000 ppm 이하, 또는 4,000 ppm 이하, 특히 3,000 ppm 이하, 또는 2,500 ppm 이하, 또는 2,000 ppm이다. 다른 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속 대 음이온종 불순물(또는 적어도 하나의 음이온종 불순물)의 몰비는 약 1:10 초과, 또는 약 1:5 초과, 또는 약 1:1 초과, 또는 약 5:1 초과, 또는 약 10:1 초과, 또는 약 20:1 초과, 또는 약 50:1 초과 또는 약 80:1 초과, 또는 약 100:1 초과, 또는 약 120:1 초과, 또는 약 150:1 초과, 또는 약 180:1 초과 또는 약 200:1 초과일 수 있다. 다른 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속 대 음이온종 불순물(또는 적어도 하나의 음이온종 불순물)의 몰비는 약 5:1 미만, 또는 약 10:1 미만, 또는 약 20:1 미만, 또는 약 50:1 미만, 또는 약 80:1 미만, 또는 약 100:1 미만, 또는 약 120:1 미만, 또는 약 150:1 미만, 또는 약 180:1 또는 약 200:1 미만 일 수 있다.

[0212] 한 구현양태에서 공-침전을 초래하는 수성 공급 용액에 존재하는 음이온 종의 백분율은 100% 미만, 또는 99% 미만, 또는 90% 미만, 또는 50% 미만, 또는 20% 미만 또는 1% 미만이다.

[0213] 다른 구현양태에서, 공-침전물은 건조 고체 중 음이온(수산화물, 산화물, 탄산염 또는 중탄산염 음이온 제외)을 10 ppm 미만, 또는 250 ppm 미만, 또는 500 ppm 미만, 또는 1000 ppm 미만, 또는 2000 ppm 미만, 또는 5000 ppm 미만, 또는 20000 ppm 미만을 포함한다.

[0214] 이론에 얽매이지를 바라지 않고, 본 발명자들은 액체 동반 및 원자 치환과 같은 현상으로 인해 일부 음이온(특히  $F^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  및  $NO_3^-$ )이 물리적 분리를 수행한 후, 공-침전물 또는 상층액에 존재할 수 있고 믿는다. 본 발명자들은 이러한 음이온성 불순물이 명시된 방법을 사용하여 크게 제어될 수 있다는 것을 유리하게 발견하였다. 이러한 음이온은 공-침전물을 세척하거나 재슬러리화하거나 세척 또는 재슬러리 용액과 반응시켜 필요한 정도까지 제거할 수 있다.

[0215] 다른 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 알칼리 토금속 불순물(예를 들어, Ca 및 Mg)(또는 적어도 하나의 알칼리 토금속 불순물)의 농도는 900,000 ppm 미만, 또는 700,000 ppm 미만, 또는 500,000 ppm 미만, 또는 200,000 ppm 미만, 또는 100,000 ppm 미만, 또는 50,000 ppm 미만, 또는 40,000 ppm 미만, 또는 30,000 ppm 미만, 또는 20,000 ppm 미만, 또는 10,000 ppm 미만, 또는 5,000 미만, 또는 1,000 ppm 미만, 또는 800 ppm 미만, 또는 600 ppm 미만, 또는 500 ppm 미만, 또는 400 ppm 미만, 또는 300 ppm 미만, 또는 250 ppm 미만, 또는 200 ppm 미만, 또는 150 ppm 미만, 또는 100 ppm 미만, 또는 50 ppm 미만, 또는 20 ppm 미만, 또는 10 ppm 미만, 또는 5 ppm 미만, 또는 1 ppm 미만, 또는 100 ppb 미만, 또는 10 ppb 미만이다. 추가 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 알칼리 토금속 불순물(예컨대 Ca 및 Mg)(또는 적어도 하나의 알칼리 토금속 불순물)의 농도는 900,000 ppm

초과, 또는 700,000 ppm 초과, 또는 500,000 ppm 초과 또는 200,000 ppm 초과, 또는 100,000 ppm 초과, 또는 50,000 ppm 초과, 또는 40,000 ppm 초과, 또는 30,000 ppm 초과, 또는 20,000 ppm 초과, 또는 10,000 ppm 초과, 또는 5,000 ppm 초과, 또는 1,000 ppm 초과, 또는 800 ppm 초과, 또는 600 ppm 초과, 또는 500 ppm 초과, 또는 400 ppm 초과, 또는 300 ppm 초과, 또는 250 ppm 초과, 또는 200 ppm 초과, 또는 150 ppm 초과, 또는 100 ppm 초과, 또는 50 ppm 초과, 또는 20 ppm 초과, 또는 10 ppm 초과, 또는 5 ppm 초과, 또는 1 ppm 초과, 또는 100 ppb 초과, 또는 10 ppb 초과이다. 추가 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속 대 알칼리 토금속 불순물(또는 적어도 1개의 알칼리 토금속 불순물)의 몰비는 약 1:50 초과, 또는 약 1:20 초과 또는 약 1:10 초과, 또는 약 1:1 초과, 또는 약 10:1 초과, 또는 약 50:1 초과, 또는 약 100:1 초과, 또는 약 200:1 초과, 또는 500:1, 또는 약 1000:1 초과, 또는 약 1500:1 초과, 또는 약 2000:1 초과, 또는 약 5,000:1 초과 또는 약 10,000:1 초과이다. 한 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속 대 알칼리 토금속 불순물(또는 적어도 1개의 알칼리 토금속 불순물)의 몰비는 약 300,000,000:1 내지 약 1:10; 또는 약 1:10 초과, 또는 1:1 초과이다. 한 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속 대 알칼리 토금속 불순물(또는 적어도 1개의 알칼리 토금속 불순물)의 몰비는 1:50 미만, 또는 1:20 미만, 또는 1:10 미만, 또는 1:5 미만 또는 1:1 미만, 또는 약 5:1 미만, 또는 약 10:1 미만, 또는 약 20:1 미만, 또는 약 50:1 미만, 또는 약 80:1 미만, 또는 약 100:1 미만, 또는 약 120:1 미만, 또는 약 150:1 미만, 또는 약 180:1 미만, 또는 약 200:1 미만, 또는 약 500:1 미만, 또는 약 1000:1 미만, 또는 약 2000:1 미만, 또는 약 5000:1 미만, 또는 약 10,000:1 미만이다. 한 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속:알칼리 토금속의 비율(중량 기준)은 10,000:1 미만이다. 한 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개 금속:갈륨의 비율(중량 기준)은 10,000:1 미만이다. 추가 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속:마그네슘의 비율(중량 기준)은 10,000:1 미만이다. 한 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속:니켈, 코발트, 망간 및 알칼리 토금속 및/또는 알칼리 금속 이외의 금속의 비율(중량 기준)은 6,000:1 미만이다.

[0216] 한 구현양태에서 공-침전으로 보고되는 수성 공급 용액에 존재하는 알칼리 토금속 종의 백분율은 100% 미만, 또는 99% 미만, 또는 90% 미만, 또는 70% 미만, 또는 50% 미만, 또는 10% 미만 또는 1% 미만, 또는 0.5% 미만 또는 0.1% 미만이다.

[0217] 다른 구현양태에서, 공-침전물은 건조 고체 중 알칼리 토금속을 10 ppm 미만, 또는 250 ppm 미만, 또는 500 ppm 미만, 또는 1000 ppm 미만 또는 2000 ppm 미만 또는 5000 ppm 미만, 또는 10000 ppm 미만을 포함한다.

[0218] 추가 구현양태에서, 수성 공급 용액 종의 금속 및 준금속 불순물(또는 적어도 하나의 금속 또는 준금속 불순물)의 농도는 250 ppm 미만, 특히 50 ppm 미만이다. 추가 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 금속 및 준금속 불순물(또는 적어도 하나의 금속 또는 준금속 불순물)의 농도는 1 ppb 초과, 특히 100 ppb 초과, 또는 1 mg/L 초과, 또는 5 mg/L, 또는 10 mg/L 초과, 또는 20 mg/L 초과 또는 50 mg/L 초과이다. 예시적인 금속 및 준금속 불순물은 특히 철, 알루미늄, 구리, 아연, 카드뮴, 크롬, 규소, 납, 지르코늄, 스칸듐 및 티타늄으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 한 구현양태에서, 적어도 2개의 금속 대 금속 및 준금속 불순물(또는 적어도 1개의 금속 또는 준금속 불순물)의 몰비는 50:1 미만, 또는 100:1 미만, 또는 500:1 미만, 또는 1,000:1 미만, 또는 5,000:1 미만, 또는 10,000:1 미만, 또는 20,000:1 미만, 또는 40,000:1 미만, 또는 60,000:1 미만, 또는 80,000:1 미만, 또는 100,000:1 미만 또는 500,000:1 미만이다. 한 구현양태에서, 적어도 2개의 금속 대 Fe 불순물의 몰비는 약 300,000,000:1 내지 약 10,000:1; 또는 약 10,000:1 초과, 또는 12,000:1 초과이다. 한 구현양태에서, 적어도 2개의 금속 대 Fe 불순물의 몰비는 10,000:1 미만, 또는 20,000:1 미만, 또는 100,000:1 미만, 또는 500,000:1 미만, 또는 1,000,000:1 미만이다. 한 구현양태에서, 적어도 2개의 금속 대 Al 불순물의 몰비는 약 300,000,000:1 내지 약 10,000:1; 또는 약 10,000:1 초과, 또는 12,000:1 초과이다. 한 구현양태에서, 적어도 2개의 금속 대 Al 불순물의 몰비는 10,000:1 미만, 또는 20,000:1 미만 또는 100,000:1 미만이다.

[0219] 한 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속:철의 비율(중량 기준)은 16,000:1 미만이다. 한 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속:구리의 비율(중량 기준)은 6,000:1 미만이다. 한 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속:알루미늄의 비율(중량 기준)은 10,000:1 미만이다. 한 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속:니오븀의 비율(중량 기준)은 500,000:1 미만이다. 한 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속:텅스텐의 비율(중량 기준)은 500,000:1 미만이다. 한 구현양태에서, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속:지르코늄의 비율(중량 기준)은 500,000:1 미만이다.

[0220] 한 구현양태에서 공-침전을 초래하는 수성 공급 용액에 존재하는 금속 및 반금속 종의 백분율은 90% 미만, 또는 10% 미만 또는 1% 미만이다.

- [0221] 또 다른 구현양태에서, 공-침전물은 건조 고체에서 금속 및 준금속 중을 10 ppm 미만, 또는 250 ppm 미만, 또는 500 ppm 미만, 또는 1000 ppm 미만 또는 2000 ppm 미만, 또는 5000 ppm 미만, 또는 10,000 ppm 미만을 포함한다.
- [0222] 그러나 발명자들은 위의 사양이 어떤 경우에는 다소 임의적일 수 있다는 것을 발견했다. 예를 들어 최종 공-침전물에 Ca과 Mg가 500 또는 1000 ppm까지는 배터리 물질 성능에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 따라서 이러한 원소에는 더 낮은 비율이 허용될 수 있다. 적어도 2개 금속: Ca의 최대 1000:1의 칼슘 수준은 부정적인 영향 없이 공-침전물에 존재할 수 있는 것으로 간주된다.
- [0223] 본원의 다른 곳에서 설명된 바와 같이, 본 발명의 방법을 사용하여 최종 공-침전물을 생성할 때, 이들 원소 중 다수의 침전을 크게 방지하는 것이 가능한 반면, 다른 원소의 경우 어느 정도의 공-침전은 상대적으로 피하기 어렵다. 그러나 후자의 경우, 불순물의 공-침전이 최종 공-침전물의 성능에 거의 영향을 미치지 않거나, 배터리 물질로 사용 시 최종 공-침전물의 허용가능한 성능을 제공할 수 있다.
- [0224] 예로서 Mg를 사용하면, 100%, 100% 근처, 100% 미만, 50% 미만, 실질적으로 10% 미만까지 Mg 공-침전을 달성하는 것이 가능했다. 용액으로부터 1% Mg 침전과 Ni, Co 및 Mn의 침전을 가정한다면, 공급 용액 중 적어도 2개 금속:Mg의 비율이 10:1이면 공-침전에서 적어도 2개 금속: Mg의 비율이 1000:1이 달성될 수 있다.
- [0225] 본 발명자들은 훨씬 적은 Mg 공-침전이 가능하다는 것을 발견했으며 두 금속:Mg를 1:17로 함유하는 공급 용액이 허용가능한 공-침전을 생성하는 데 실행가능하다는 것을 입증했다. 따라서, 적어도 2개 금속:Mg가 1:10 또는 심지어 1:50까지 포함된 공급 용액은 원하는 Mg 비율에서 허용가능한 공-침전물을 제공할 수 있다. 적어도 2개의 금속: Mg가 최대 1:1 또는 심지어 1:10 비율로 포함된 공급 용액도 허용가능한 공-침전물을 제공할 수 있다. Ca에 대해서도 유사한 비율이 달성될 가능성이 높다.
- [0226] Fe와 같은 다른 원소의 경우, 공-침전은 100%, 100% 근처거나 100% 미만일 수 있다. Fe의 100% 공-침전과 적어도 2개의 금속의 100% 침전에서 적어도 2개의 금속:Fe의 초기 공-침전 비율인 12,000:1(이는 최종 공-침전물의 목표농도 50 ppm과 거의 동일하다)을 달성하기 위해, 용액에서 12000:1의 적어도 2개의 금속:Fe의 비율이 상한선이 될 것이다. 이 경우, 방법은 공-침전물을 생성하기 위해 이 수성 공급 용액을 처리하는 것을 여전히 허용할 수 있다. 그러나 Fe가 100% 미만으로 공-침전되는 경우, 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속:Fe의 비율은 12,000:1 미만이 될 수 있으며, 공-침전물에서 50 ppm 미만의 Fe가 달성될 수 있다. 50 ppm 이상의 Fe 또는 기타 원소가 배터리 물질 성능에 큰 영향을 주지 않으면서 최종 공-침전물에 허용될 수도 있다.
- [0227] 반대로, 불순물이 없는 공급 용액이 쉽게 이용가능하거나 본 발명에 사용될 가능성은 거의 없다. 존재하는 각 불순물 또는 결합된 불순물의 실제 최소값은 약 2 ppb, 약 3, 5, 10, 50, 100, 200 또는 500 ppb, 또는 약 1, 2, 5, 10, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000 또는 10000 ppm일 수 있다.
- [0228] 한 구현양태에서, 공-침전물 중 적어도 2개의 금속에 대한 적어도 하나의 불순물의 양은 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속에 대한 적어도 하나의 불순물의 양보다 적다. 한 구현양태에서, 공-침전물은 수성 공급 용액 중 적어도 하나의 불순물을 100% 미만, 특히 수성 공급 용액 중의 적어도 하나의 불순물의 90%, 또는 80%, 또는 70%, 또는 60%, 또는 50%, 또는 40%, 또는 30% 또는 또는 20% 또는 10%를 포함한다. 한 구현양태에서, 공-침전물은 수성 공급 용액 중 알칼리 금속 및 음이온의 100% 미만, 특히 수성 공급 용액 중 알칼리 금속 및 음이온의 90%, 또는 80%, 또는 70%, 또는 60%, 또는 50%, 또는 40%, 또는 30% 또는 20% 또는 10%를 포함한다. 한 구현양태에서, 공-침전물은 수성 공급 용액 중 알칼리 토금속의 100% 미만, 특히 수성 공급 용액 중 알칼리 토금속의 90% 미만, 또는 80%, 또는 70%, 또는 60%, 또는 50%, 또는 40%, 또는 30% 또는 20% 또는 10% 미만을 포함한다. 한 구현양태에서, 공-침전물은 수성 공급 용액 중의 알칼리 금속 및 이온 중을 100% 미만으로 포함하고; 상청액은 수성 공급 용액 중 적어도 0.1%의 알칼리 토금속, 100% 미만의 알칼리 금속 및 이온 중 및 100% 미만의 수성 공급 용액 중 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 이외의 금속을 포함한다.
- [0229] 한 구현양태에서, 니켈, 코발트 및/또는 망간의 적어도 1% 및 최대 100%는 불순한 공급원(니켈, 코발트 및/또는 망간의 비율:불순물의 비는 0.01:1 미만, 0.1:1 미만, 1:1 미만, 10:1 미만, 100:1 미만, 500:1 미만, 1000:1 미만, 5000:1 미만, 10,000 미만: 1, 50,000:1 미만, 200,00:1 미만 또는 500,000:1 미만이다)으로부터 유래된다.
- [0230] 본 발명자들은 불순한 용액을 처리함으로써 최종 생성물에서 유익한 불순물의 수준을 제어할 수 있다는 것을 유리하게 발견했다. 선행 기술 공정에서, 그러한 유익한 불순물(Mg 또는 Al과 같은)은 도펀트로서 별도로 첨가될 수 있다. 본 발명의 방법을 사용하면 허용가능한 공-침전물을 계속 생성하면서 이러한 비용을 피할 수 있다. 이

는 방법에 사용되는 다양한 공급 물질을 허용한다. 이는 또한 도펀트로 사용될 수 있는 불순물, 예를 들어 알루미늄 및 마그네슘을 함유하는 일부 특정 공급 물질의 경우에도 특히 중요하거나; 또는 재활용 배터리 공급 물질이 사용되는 경우 이러한 재활용 물질은 도펀트로도 사용될 수 있는 불순물을 함유할 수 있으며, 설명된 방법을 사용하면 해당 공급 물질에 존재하는 이러한 불순물이 원하는 농도로 상청액 및 공-침전물에 보고되는 방식으로 제어될 수 있다. 이들 모든 경우에, 바람직한 도펀트 원소의 상당 부분은 적어도 하나의 금속 및 적어도 하나의 불순물을 포함하는 공급 물질로부터 유래될 수 있다.

[0231]

이전에 논의된 바와 같이, 전형적인 이전 공정은 고도로 정제된 개별 니켈, 코발트 및 망간 황산염 공급 물질을 특정 비율 및 순도로 용액에 용해시킨 후 해당 용액에서 공-침전을 수행하는 것이었다. 그러한 공정에서, 그러한 염 공급 물질은 예를 들어 5 ppm 이하의 불순물을 가질 수 있다. NMC 물질 제조 시 황산니켈 옥수화물 염을 사용하는 데 필요한 사량의 두 가지 예가 아래 표에 제시되어 있다. NMC 물질 생산을 위한 이들 염의 매우 낮은 허용가능한 불순물 농도를 고려하면, NMC 침전에 사용되는 용액은 두 번째 표에 표시된 대로 동등하게 낮은 NMC:불순물 비율을 갖게 된다. 매우 낮은 불순물 농도로 공급 물질을 정제하는 비용을 피하는 것은 본 발명의 주요 이점인데, 이는 본 발명이 NMC 생산 이전에 용액으로부터 불순물을 제거하기 위해 값비싼 단계를 수행할 필요 없이 더 많은 불순물을 함유한 물질로부터 NMC 물질을 생산할 수 있기 때문이다.

|           | A     | B     |
|-----------|-------|-------|
| 니켈, 질량 %  | >22.3 | >22.2 |
| 코발트, ppm  | <10   | <10   |
| 망간, ppm   | <2    | <10   |
| 철, ppm    | <3    | <10   |
| 구리, ppm   | <1    | <5    |
| 나트륨, ppm  | <15   | <20   |
| 칼슘, ppm   | <4    | <5    |
| 마그네슘, ppm | <10   | <10   |
| 아연, ppm   | <3    | <5    |
| 납, ppm    | <5    | <5    |
| 크롬, ppm   | <5    | <5    |
| 카드뮴, ppm  | <1    | <5    |
| 알루미늄, ppm | <5    | <5    |
| 규소, ppm   | <10   | <20   |
| 칼륨, ppm   | <10   | <20   |
| 염화물, ppm  | <10   | <5    |
| 불화물, ppm  | <1    | <1    |
| 비소, ppm   | <1    | <5    |

[0232]

|      | 질량 비율<br>Ni:불순물<br>A | 질량 비율<br>Ni:불순물<br>B | 몰 비율<br>Ni:불순물 A | 몰 비율<br>Ni:불순물 B |
|------|----------------------|----------------------|------------------|------------------|
| 코발트  | <22300               | <22300               | <22391           | <22391           |
| 망간   | <111500              | <22300               | <104367          | <20873           |
| 철    | <74333               | <22300               | <70726           | <21218           |
| 구리   | <223000              | <44600               | <241439          | <48288           |
| 나트륨  | <14867               | <11150               | <5823            | <4367            |
| 칼슘   | <55750               | <44600               | <38068           | <30455           |
| 마그네슘 | <22300               | <22300               | <9235            | <9235            |
| 아연   | <74333               | <44600               | <82802           | <49681           |
| 납    | <44600               | <44600               | <157448          | <157448          |
| 크롬   | <44600               | <44600               | <39511           | <39511           |
| 카드뮴  | <223000              | <44600               | <427109          | <85422           |
| 알루미늄 | <44600               | <44600               | <20503           | <20503           |
| 규소   | <22300               | <11150               | <10671           | <5336            |
| 칼륨   | <22300               | <11150               | <14855           | <7428            |
| 염화물  | <22300               | <44600               | <13470           | <26940           |
| 불화물  | <223000              | <223000              | <72182           | <72182           |
| 비소   | <223000              | <44600               | <284661          | <56932           |

[0233]

- [0234] 일부 선행 기술 문서에서, NMC 공-침전을 위한 용액을 제조하는 데 사용되는 공급 물질은 NMC 유사 물질 또는 Ni, Co 및 Mn 원소 중 적어도 하나를 함유할 뿐만 아니라 일부 불순물 원소를 함유할 수 있는 배터리 음극으로 이전에 사용되었거나 사용되었을 수 있었던 물질이다. 그러한 경우, 공급 물질에 불순물이 존재할 수 있는 경우가 거의 없거나, 공급 물질에 존재하는 불순물은 물질이 표준 고도로 정제된 공급 물질과 동등할 정도로 낮은 농도에 있다. 그러한 경우, 공-침전은 비-선택적 조건 하에서 이루어질 수 있다.
- [0235] 방법에 사용하기 위한 공급 물질(또는 단계 A의 공급 혼합물)은 재활용 물질, 광석 생성물, 중간 광석 생성물, 및/또는 불순물을 포함하는 NMC 염을 포함할 수 있다.
- [0236] 재활용 물질에는 사용한 리튬-이온 배터리(블랙 매스) 및 니켈, 코발트 및/또는 망간을 포함하는 사용된 촉매가 포함될 수 있지만 이에 제한되지는 않는다. 재활용된 물질은 Co/Mn/Ni 중 적어도 하나와 적어도 하나의 불순물을 포함할 수 있다. 많은 선행 기술 공정은 블랙 매스에 대해 다음과 같은 불순물의 존재를 고려하지 못한다: Zn, Cr, W, P, Ti, S, Pb, K, Mo, Nb, Ba, Cd, V, Rb, Y, Zr, Pt, Sb, Sc, Si 및/또는 Sn. 이러한 불순물은 본 출원의 방법에 의해 형성된 공-침전물로부터 실질적으로 또는 완전히 제거될 수 있다. 경우에 따라 일부 재활용 물질에는 오염으로 인해 일부 불순물 원소가 존재하거나 초기 리튬이온 배터리 조성의 변화로 인해 존재하기도 한다.
- [0237] 니켈, 코발트 및 망간 중 하나 이상을 포함하는 광석 및 광석 중간 생성물을 침출하여 공-침전에 적합한 수성 공급 용액을 만들 수 있다. 이러한 공급물은 본질적으로 불순물을 함유할 수 있으며, 라테라이트 및 황화물(및 이의 부유 농축물)뿐만 아니라 MHP 및 MSP와 같은 더 가공된 공급물을 포함할 수 있다. 본 발명자들의 지식에 따르면, 이러한 광석 및 광석 중간 생성물에 존재하는 농도와 유형의 불순물을 포함하는 이러한 공급 물질로부터 공-침전물의 생성은 선행 기술에서 고려되지 않았다.
- [0238] 불순물을 포함하는 NMC 염은, 예를 들어 순수한 Co 및 Mn 염과 적어도 하나의 불순물을 함유하는 Ni 염의 조합, 또는 순수 염과 불순 염의 다른 조합일 수 있다.
- [0239] 한 구현양태에서, 단계 (ii)는 더 낮은 pH에서 공-침전을 수행하는 단계, 염기 투여 방법을 변경하는 단계, 염기의 유형을 변경하는 단계, 침전제를 첨가하는 단계 또는 수성 공급 용액 중 적어도 2개의 금속의 농도를 조정하는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 단계는 공-침전의 선택성을 제어하는 데 도움이 될 수 있다. 예를 들어, 탄산염 염기(예를 들어, 탄산나트륨)는 안정한  $\text{CaCO}_3$ 의 형성으로 인해 고농도의 Ca를 포함하는 수성 공급 용액에 덜 적합할 수 있다. 이 경우 수산화물 염기가 선택성을 향상시킬 수 있다. 염기 투여 방법은 연속, 반-연속, 반-배치 또는 배치 투여, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 본 발명의 방법은 또한 공-침전물의 물리적 특성을 제어하는데 도움을 줄 수 있다. 이러한 물리적 특성은 입자 크기, 벌크 밀도, 탭 밀도, 형태, 형상 및 결정성을 포함할 수 있다.
- [0240] 한 구현양태에서, 공-침전 단계(단계 (ii))는 침전제를 공급 용액에 첨가하는 것을 포함할 수 있다. 침전제는 산화제, 염기 또는 유기 음이온 화합물일 수 있다. 산화제 및 환원제는 본 명세서의 다른 부분에서 정의된 바와 같을 수 있다. 유기 음이온 화합물은 옥살레이트를 포함할 수 있다. 침전제는 적어도 2개의 금속에 대해 화학량론적 양(예를 들어 적어도 1, 1.5, 2, 2.5 또는 3 당량의 침전제)으로 첨가될 수 있다. 침전제는 적어도 2개의 금속에 대해 화학량론적 미만의 양(예를 들어 1, 0.9, 0.8, 0.7 또는 0.6 당량 미만의 침전제)으로 첨가될 수 있다. 화학량론적 양 이하의 침전제를 사용하면 공급 용액으로부터 적어도 2개의 금속이 100% 미만으로 회수될 수 있다.
- [0241] 공-침전 단계(단계 (ii)) 후에, 방법은 리튬과 혼합하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 이는 하소를 포함할 수 있다. 이러한 단계를 통해 음극 활성 물질(CAM)이 생산될 수 있다.
- [0242] 단계 (ii) 이전에 고체 내 이들 원소의 특정 비율을 조정하거나 달성하고 공-침전 단계 동안 불순물 원소에 비해 이들 원소의 선택성을 더 높이기 위해, Mn, Co 및 Ni 중 하나 이상의 산화를 일으키기 위해 공급 용액에 산화제를 첨가하여(기체 형태의 산화제를 제어하거나 첨가하는 것을 포함할 수 있다) 산화를 제어하는 것도 가능하다.
- [0243] 공-침전물이 일단 형성되면, 이를 분리하기 위해 임의의 적합한 수단으로 분리할 수 있다. 여기에는 침강, 원심 분리, 여과, 경사분리 및 이들의 조합이 포함된다. 방법은 공-침전물을 분리하기 위해 경사분리 및/또는 여과를 포함할 수 있다. 분리된 공-침전물은 이후 세척될 수 있다. 불필요한 불순물을 제거하기 위해 적절한 세척제로 세척할 수 있다. 적합한 세척은 알칼리성, 물, 산성 또는 암모니아 세척이다. 알칼리성 세척의 pH는 약 9 초과,

또는 약 10, 11 또는 12 초과일 수 있다.

- [0244] 임의로 세척 후 공-침전물에 리튬이 보충될 수 있다. 따라서, 상기 방법은 공-침전물에 리튬을 첨가하는 것을 포함할 수 있다. 리튬은, 예를 들어 수산화리튬 또는 탄산리튬의 형태일 수 있다. 이는 공-침전물을 리튬과 물리적으로 혼합하는 형태를 취할 수 있다. 리튬은 약 1:1보다 큰 Ni, Co 및 Mn의 합에 대한 몰비로 첨가될 수 있다.
- [0245] 공-침전물은 건조될 수 있다. 이는 임의의 적합한 온도, 약 80 내지 약 150℃, 또는 약 80 내지 100, 100 내지 150, 100 내지 130, 130 내지 150 또는 90 내지 120℃, 예를 들어 약 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140 또는 150℃에서 건조될 수 있다. 이는 지정된 온도에서 공-침전물을 통해 공기 또는 기타 기체를 통과시켜 수행될 수 있거나, 공-침전물이 해당 온도에서 휴지되도록 하는 것을 포함할 수 있다. 건조 시간은 중량 기준으로 약 10% 미만, 또는 약 5, 2, 1, 0.5, 0.2 또는 0.1% 미만의 수분 수준을 달성하기에 충분할 수 있다. 이는 적어도 약 5 시간, 또는 적어도 약 6, 7, 8, 9 또는 10시간, 또는 약 5 내지 약 20시간, 또는 약 5 내지 15, 5 내지 10, 10 내지 15, 15 내지 20시간 또는 7 내지 12시간, 예를 들어 약 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 또는 15시간 일 수 있다.
- [0246] 한 구현양태에서, 제1 측면의 방법의 단계 (i) 및 (ii)가 반복될 수 있다. 즉, 방법은 다음을 포함할 수 있다:
- [0247] (i) 상기 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속)과 적어도 하나의 불순물을 포함하는 수성 공급 용액을 제공하는 단계; 그리고
- [0248] (ii) 공급 용액의 pH를 약 6.2 내지 약 11, 임의로 약 6.2 내지 약 10 또는 약 6.2 내지 약 9.2로 조정하여, (a) 상기 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속)을 포함하는 공-침전물; 및 (b) 상기 적어도 하나의 불순물을 포함하는 상청액을 제공하는 단계;
- [0249] (iii) 상청액으로부터 공-침전물을 분리하는 단계;
- [0250] (iv) 공-침전물을 용액에 용해시켜 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속)이 적어도 부분적으로 용해된 용액을 제공하는 단계; 그리고
- [0251] (v) 단계 (iv)의 용액의 pH를 약 6.2 내지 약 11, 임의로 약 6.2 내지 약 10 또는 약 6.2 내지 약 9.2로 조정하여, (a) 상기 적어도 하나의 금속(또는 적어도 2개의 금속)을 포함하는 공-침전물; 및 (b) 상기 적어도 하나의 불순물을 포함하는 상청액을 제공하는 단계.
- [0252] 한 구현양태에서, 단계 (iv)는 공-침전물을 산성 용액에 용해시키는 것을 포함할 수 있다. 단계(v)의 특징은 단계(ii)에 대해 위에서 설명한 것과 같을 수 있다. 이 방법은 유리하게는 불순물의 분리를 더 쉽게 할 수 있다. 예를 들어, 단계 (v)에서 용액의 pH는 단계 (ii)에서 용액의 pH보다 높을 수 있다.
- [0253] 한 구현양태에서, 방법은 공-침전물을 사용하여 리튬이온 배터리를 생산하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0254] 본 발명의 제2 측면에 따르면, 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하는 침전물을 생성하는 방법이 제공되며, 이 방법은
- [0255] (i) 상기 적어도 하나의 금속을 포함하는 수성 공급 용액을 제공하는 단계; 그리고
- [0256] (ii) 공급 용액의 pH를 약 6.2 내지 약 11, 임의로 약 6.2 내지 약 10 또는 약 6.2 내지 약 9.2로 조정하여 공급 용액으로부터 상기 적어도 하나의 금속을 침전시키는 단계를 포함한다.
- [0257] 수성 공급물은 적어도 하나의 불순물을 포함할 수 있다. 따라서, 공급 용액의 pH를 조정하는 단계는 상기 적어도 하나의 불순물을 포함하는 상청액을 제공할 수 있다. 따라서, 제2 측면의 한 구현양태에서 침전물을 생성하는 방법이 제공되며, 여기서 침전물은 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하며, 이 방법은:
- [0258] (i) 상기 적어도 하나의 금속과 적어도 하나의 불순물을 포함하는 수성 공급 용액을 제공하는 단계; 그리고
- [0259] (ii) 공급 용액의 pH를 약 6.2 내지 약 11, 임의로 약 6.2 내지 약 10 또는 약 6.2 내지 약 9.2로 조정하여, (a) 상기 적어도 하나의 금속을 포함하는 침전물; 및 (b) 상기 적어도 하나의 불순물을 포함하는 상청액을 제공하는 단계를 포함한다.
- [0260] 제2 측면의 특징은 제1 측면에 대해 위에서 설명한 것과 같을 수 있다. 문맥상 허용되는 경우, 제1 측면에서 "적어도 2개의 금속"에 대한 언급은 제2 측면에서 "적어도 하나의 금속"에 대한 언급일 수 있다. 유사하게, 문맥

이 허용하는 경우, 제1 측면에서 "공-침전물"에 대한 언급은 제2 측면에서 "침전물"에 대한 언급일 수 있다.

[0261] 제3 측면에서, 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택된 적어도 2개의 금속을 포함하는 공-침전물(또는 침전물)이 제공되며, 상기 공-침전물(또는 침전물)은 제1 또는 제2 측면의 방법에 의해 생성된다.

[0262] 본 발명은 리튬이온 배터리를 생산하기 위한 전구체 물질로 사용하기에 적합한 니켈, 망간 및/또는 코발트를 포함하는 공-침전물의 형성에 관한 것이다. 일정 수준의 불순물을 함유하는 Ni, Co 및/또는 Mn 함유 물질의 혼합물은, 예를 들어 본 출원에 설명된 공정을 사용하여 적어도 부분적으로 선택적으로 용해될 수 있다. 생성된 용액은, 필요한 경우 일부 불순물을 제거하기 위해 처리될 수 있으며 필요한 Ni:Mn:Co 비율을 달성하기 위해 충분한 양의 하나 이상의 다른 Ni 및/또는 Co 및/또는 Mn 함유 용액과 혼합될 수 있다. 그런 다음 남은 불순물이 있는 경우 해당 용액에서 공-침전물이 선택적으로 형성되어 여과, 세척 및 세정된 생성물이 불순물에 대해 적절하게 순수하고 추가 가공처리 후에 배터리 물질로서 충분한 성능을 얻을 수 있도록 적절한 특성을 갖는다.

[0263] 한 구현양태에서, 공-침전물은 약 1000 ppm 미만의 철, 또는 500 ppm 미만의 철, 또는 200 ppm 미만의 철, 또는 100 ppm 미만의 철, 또는 50 ppm 미만의 철, 또는 약 40 ppm 철, 또는 약 20 ppm 미만 철, 또는 약 10 ppm 미만 철, 또는 약 5 ppm 미만 철, 또는 약 2.5 ppm 미만 철, 또는 약 1 ppm 미만 철을 갖거나 포함한다. 다른 구현양태에서, 공-침전물은 50,000 ppm 미만, 또는 20,000 ppm 미만, 10,000 ppm 미만, 5,000 ppm 미만, 2,000 ppm 미만, 1,000 ppm 미만, 500 ppm 미만, 100 ppm 미만, 50 ppm 미만, 20 ppm 미만, 10 ppm 미만 또는 5 ppm 미만의 마그네슘을 포함한다. 다른 구현양태에서, 공-침전물은 50,000 ppm 미만, 또는 20,000 ppm 미만, 10,000 ppm 미만, 5,000 ppm 미만, 2,000 ppm 미만, 1,000 ppm 미만, 500 ppm 미만, 100 ppm 미만, 50 ppm 미만, 20 ppm 미만, 10 ppm 미만 또는 5 ppm 미만의 칼슘을 포함한다. 다른 구현양태에서, 공-침전물은 50,000 ppm 미만, 또는 20,000 ppm 미만, 10,000 ppm 미만, 5,000 ppm 미만, 2,000 ppm 미만, 1,000 ppm 미만, 500 ppm 미만, 100 ppm 미만, 50 ppm 미만, 20 ppm 미만, 10 ppm 미만 또는 5 ppm 미만의 알칼리 토금속을 포함한다. 다른 구현양태에서, 공-침전물은 2,000 ppm 미만, 1,500 ppm 미만, 1,000 ppm 미만, 500 ppm 미만, 200 ppm 미만, 100 ppm 미만, 50 ppm 미만, 20 ppm 미만, 10 ppm 미만 또는 5 ppm 미만의 알칼리 금속을 포함한다. 다른 구현양태에서, 공-침전물은 2,000 ppm 미만, 1,500 ppm 미만, 1,000 ppm 미만, 500 ppm 미만, 200 ppm 미만, 100 ppm 미만, 50 ppm 미만, 20 ppm 미만, 10 ppm 미만 또는 5 ppm 미만의 알칼리 및 알칼리 토금속 이외의 금속을 포함한다. 다른 구현양태에서, 공-침전물은 2,000 ppm 미만, 1,500 ppm 미만, 1,000 ppm 미만, 500 ppm 미만, 200 ppm 미만, 100 ppm 미만, 50 ppm 미만, 20 ppm 미만, 10 ppm 미만 또는 5 ppm 미만의 준금속을 포함한다. 다른 구현양태에서, 공-침전물은 10,000 ppm 미만, 5,000 ppm 미만, 3,000 ppm 미만, 2,000 ppm 미만, 1,500 ppm 미만, 1,000 ppm 미만, 500 ppm 미만, 200 ppm 미만, 100 ppm 미만, 50 ppm 미만, 20 ppm 미만, 10 ppm 미만 또는 5 ppm 미만의 수산화물 또는 탄산염 이외의 음이온 종을 포함한다.

[0264] 제4 측면에서, 본 발명은 리튬이온 배터리를 제조하기 위한 제3 측면의 공-침전물의 용도를 제공한다.

[0265] 본 발명의 제3 및 제4 측면의 특징은 본 발명의 제1 측면에 대해 설명된 것과 같을 수 있다.

[0266] 본 발명의 제5 측면에 따르면, 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택된 적어도 2개의 금속을 포함하는 침출수를 생성하는 방법이 제공되며, 이 방법은 다음 단계를 포함한다:

[0267] A. 적어도 2개의 금속을 포함하는 공급 혼합물을 제공하는 단계, 상기 공급 혼합물은 산화된 공급물, 환원된 공급물 또는 비산화된 공급물 중 하나이며, 여기서:

[0268] 산화된 공급물은 2 미만의 산화 상태에서보다 2 초과 산화 상태에서 적어도 2개의 금속을 더 많이 갖고;

[0269] 환원된 공급물은 2 초과 산화 상태에서보다 2 미만 산화 상태에서 적어도 2개의 금속을 더 많이 갖거나, 2의 산화 상태에서 적어도 2개의 금속을 실질적으로 모두 갖고 황화물 형태의 적어도 2개의 금속 중 적어도 일부를 갖고; 그리고

[0270] 비산화된 공급물은 2의 산화 상태의 적어도 2개의 금속을 실질적으로 모두 갖고 황화물 형태의 적어도 2개의 금속은 실질적으로 전혀 갖지 않으며;

[0271] B. 공급 혼합물을 수용액으로 처리하여 상기 적어도 2개의 금속을 포함하는 침출수를 형성하는 단계, 여기서 수용액의 pH는 침출수의 pH가 약 -1 내지 약 7(또는 약 -1 내지 약 6, 또는 약 1 내지 약 7, 또는 약 1 내지 약 6 이)이 되도록 하고 및 여기서:

[0272] 공급 혼합물이 산화된 공급물인 경우, 처리는 환원제를 포함하는 시약을 첨가하는 것을 추가로 포함하고; 그리

고

- [0273] 공급 혼합물이 환원된 공급물인 경우, 처리는 산화제를 포함하는 시약을 첨가하는 것을 추가로 포함하고;
- [0274] 이로써 침출수는 2의 산화 상태인 적어도 2개의 금속을 포함한다.
- [0275] 본 발명의 제5 측면의 특징은 본 발명의 제1 또는 제2 측면에 대해 설명된 것과 같을 수 있다.
- [0276] 본 발명의 제6 측면에 따르면, 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택된 2개의 금속을 포함하는 침출수를 생성하는 방법이 제공되며, 이 방법은 침출수의 pH가 약 1 내지 약 7(또는 약 1 내지 약 6)인 pH에서 적어도 2개의 금속을 포함하는 혼합물을 수용액과 접촉시켜, 용액에 상기 적어도 2개의 금속을 포함하는 침출수를 제공하는 것을 포함하며; 공급 혼합물 중 적어도 상기 2개의 금속 중 적어도 일부는 2의 산화 상태를 갖는다.
- [0277] 제6 측면의 방법은 혼합물을 환원제로 처리하는 단계를 포함할 수 있다. 한 구현양태에서, 니켈, 코발트 및/또는 망간의 적어도 일부는 산화된 상태일 수 있고, 처리는 산화된 니켈, 코발트 및/또는 망간의 적어도 일부를 환원시킬 수 있다. 이 구현양태는 본 발명의 제5 측면과 유사하다는 점에 유의할 것이다. 한 구현양태에서, 제6 측면의 방법은 침출수로부터 하나 이상의 불순물을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0278] 본 발명의 제6 측면의 특징은 본 발명의 제5 측면에 대해 설명된 것과 같을 수 있다.
- [0279] 제7 측면에서, 본 발명은 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택되는 적어도 2개의 금속, 임의로 세 가지 금속 모두를 포함하는 침출수를 제공하며, 상기 침출수는 제5 측면의 방법에 의해 생성된다.
- [0280] 제8 측면에서, 본 발명은 니켈, 코발트 및 망간으로부터 선택된 적어도 2개의 금속, 임의로 세 가지 금속 모두를 포함하는 침출수를 제공하며, 상기 침출수는 제6 측면의 방법에 의해 생성된다.
- [0281] 본원에 설명된 특징 중 임의의 것은 본 발명의 범위 내에서 본원에 설명된 다른 특징 중 하나 이상과 임의의 조합으로 결합될 수 있다.
- [0282] 한 구현양태에서, 본 명세서는 특정 금속의 용해, 특히 니켈, 코발트 및 망간의 2개 또는 3개의 용해에 관한 것이다. 용해는 적어도 부분적으로 선택적인 방식으로 수행될 수 있다. 이는 최소한의 불순물 용해 및/또는 Ni, Co 또는 Mn의 최소한의 손실과 함께 Ni+Mn, Ni+Co 또는 Mn+Co 또는 실제로 Ni+Mn+Co를 유지할 목적으로 약 1과 약 7 사이, 또는 약 1과 약 6 사이의 최종 pH 제어와 산화 및 환원 반응 제어를 사용하며, 배터리 전구체 물질의 침전을 위한 대략 정확한 비율의 용액을 생성할 수 있다. 이어서, 공정은 생성된 용액으로부터 일부 불순물을 제거 및/또는 분리하여 생성된 용액이 배터리 전구체 물질의 생산에 사용될 수 있도록 할 수 있다. 초기 고체 물질에 따라 환원제, 산화제, 둘 다 사용 또는 둘 다 사용하지 않아도 될 수 있다. 물질은 반드시 Ni, Mn 및 Co의 전부를 포함할 필요는 없으며, 최종 생성물에 필요한 Ni, Mn 및 Co의 전부를 포함할 필요도 없다. 이 공정은 전구체 물질의 생산에 사용하기 위한 용액을 생산하기 위한 것이다.
- [0283] 공정의 한 측면은 선택된 금속의 상당 부분이 침출 및 불순물 제거 또는 분리 단계를 통해 함께 유지되어 생성된 침출수 중 Ni:Mn:Co의 비율이 조정되어 NMC 유형의 물질의 침전에 사용될 수 있다는 것이다.
- [0284] 한 구현양태에서 본 공정을 위한 공급 혼합물은, 이러한 물질이 Ni, Co 및 Mn 중 적어도 두 가지를 상당한 양으로 함유하는 한, SAL 공정의 잔류물, 이 공정의 생성물, 배터리의 물질, 니켈 산화물 광석과 같은 기타 산화물 물질, MHP(혼합 수산화물 침전물)과 같은 중간 니켈 생성물, MCP(혼합 탄산염 침전물) 또는 MSP(혼합 황화물 침전물), 황화니켈 광석, 니켈 황화물 농축물 또는 니켈 황화물 매트와 같은 기타 황화물 물질, 또는 금속 물질을 포함할 수 있다.
- [0285] 이들 물질은 일반적으로 함유된 Ni, Co 및 Mn의 산화 상태에 따라 분류될 수 있다. 니켈과 코발트는 종종 Ni(0) 또는 Co(0)라고 할 수 있는 금속 형태로 존재한다. 이들은 이온 형태인 Ni(II) 또는 Ni(III), Co(II) 또는 Co(III)로 산화될 수 있다. Mn은 Mn(0), Mn(II), Mn(III), Mn(IV) 및 Mn(VII) 형태로 존재할 수 있다. 이러한 원소의 다른 산화 상태도 존재할 수 있지만 덜 일반적이다. 이들 금속을 상대적으로 선택적인 방식으로 용해시키기 위해, 발명자들은 원소의 산화 상태를 (II) 상태로 변경하는 것이 편리하다는 것을 발견했다. 따라서 Ni, Co 및 Mn의 상태가 (II)보다 높은 임의의 물질은 원하는 (II) 형태에 비해 산화된 것으로 간주되며, (II)보다 낮은 산화 상태를 가진 임의의 물질은 원하는 (II) 형태에 비해 환원된 것으로 간주된다. (II) 상태에서 이러한 원소를 얻는 이유는 해당 형태에서 이들 세 가지 금속이 모두 pH 약 1에서 최대 약 pH 6 또는 7 사이의 황산, 질산 또는 염산의 산성 용액에 상당히 용해되기 때문이다. Mn의 경우 (III) 또는 (IV)는 약 pH 3 이하의 산성 용액에서만 상당히 용해된다. 따라서 (II) 상태의 원소를 얻으면 덜 산성인 조건에서도 용해될 수 있다. 이는

많은 불순물에 대한 선택성을 제공한다.

- [0286] SAL 공정의 잔류물은 대부분의 Ni를 Ni(II)로 갖고, 대부분의 Co를 Co(III) 또는 혼합 Co(II)/Co(III) 형태の高체로 갖고, 대부분의 Mn를 Mn(III) 또는 Mn(IV)로 갖는다. 이는 산화된 공급물로 분류될 수 있다. 배터리 음극 물질은 Ni의 대부분이 Ni(III)이고, Co의 대부분이 Co(III)이며, Mn의 대부분이 Mn(III) 및 Mn(IV)이다. 이는 산화된 공급물로 분류될 수 있다. 니켈 산화물 광석은 Ni를 Ni(II) 또는 Ni(III)로, Co를 Co(II) 또는 Co(III)로, Mn을 Mn(II), Mn(III) 및 Mn(IV)로 가질 수 있다. 이는 산화된 공급물로 분류될 수 있다. MHP 및 MCP 중간체는 대부분의 Ni를 Ni(II)로, Co의 대부분을 Co(II)로, Mn의 대부분을 Mn(II)로 함유한다. 이는 비산화된 공급물로 분류된다.
- [0287] MSP 및 다른 황화물 물질은 대부분의 Ni를 Ni(II)로 갖고, Co를 Co(II)로 갖는다. 일반적으로 황화물과 관련된 Mn은 거의 없다. 이러한 황화물 물질의 Ni 및 Co는 황과 결합되어 있으므로 이를 용해하기 위해 Ni 또는 Co를 산화 또는 환원할 필요는 없지만 황화물 형태로부터 Ni 및 Co가 방출될 수 있도록 황을 산화시키는 것이 필요하다. 따라서 황화물 공급원은 환원된 공급물로 분류된다.
- [0288] 금속과 관련된 (II) 상태의 이들 원소에는 소량의 산화물 형태가 있을 수 있지만, 금속 형태는 Ni의 대부분이 Ni(0)이고, Co의 대부분이 Co(0)이며, Mn의 대부분이 Mn(0)이다. 따라서 이는 환원된 공급물로 분류된다.
- [0289] 일반적으로, 산화된 공급물은 용해되어 침출수를 형성할 수 있도록 적절한 환원제로 환원되어야 한다. 비산화된 공급물은 침출수를 형성하기 위해 Ni, Co 및/또는 Mn을 용해시키기 위해 상당한 환원제 또는 산화제를 필요로 하지 않는다. 환원된 공급물은 용해되어 침출수를 형성할 수 있도록 적절한 산화제로 산화되어야 한다.
- [0290] 한 구현양태에서 본 접근법의 특징은 산화된 공급물에서 산화된 니켈이 전형적으로 환원되는 첫 번째 원소가 되고, 산화된 코발트가 뒤따르고, 이어서 산화된 망간이 뒤따를 것이라는 점이다. 이들 세 가지 원소는 원하는 +2 산화 상태로 환원될 수 있으므로 침출수에 기여하는 각 원소의 양을 제어하는 방식으로 용해될 수 있다. 환원제를 선택하거나 환원제를 사용한 후 산화제를 사용하는 것도 이러한 금속의 용해 정도를 제어할 수 있다.
- [0291] 또한, 이러한 거동은, 환원제가 환원제를 소비하고/하거나 환원 반응에 의해 용해될 수 있는 상당한 양의 다른 원소와 반응하기 전에 상당한 양의 Ni/Co/Mn 금속을 환원 및 용해시킬 수 있게 한다. Fe는 Ni 및 Co와 유사한 거동을 따르는 원소의 예이다. 즉, Fe는 Fe(II) 및 Fe(III) 상태로 존재할 수 있으며 Fe(II)는 약 pH 7 이하의 산에 상당히 용해되지만, Fe(III)은 pH 약 3 이하에서만 상당히 용해된다. 그러나 시약 첨가 속도, 첨가량, 시약 선택, 온도 및 기타 매개변수를 주의 깊게 제어하여 환원을 제어하면 대부분의 Ni, Co 및 Mn이 반응하여 (II) 형태가 될 때까지 Fe(III)의 Fe(II)로 환원을 중지하거나 최소화할 수 있다. 대안적으로, 환원 후에 Ni(II) Co(II) 또는 Mn(II)이 아닌 Fe(II)와 반응하거나 적어도 Ni(II) Co(II) 및/또는 Mn(II) 전에 Fe(II)와 반응하는 산화제를 첨가할 수 있으며, 이는 Fe(II)가 다시 Fe(III)으로 산화되어 고체상으로 되돌아가게 한다. 따라서 Fe가 아닌 Ni/Co/Mn 함유 물질 내 Ni/Co/Mn의 선택적 용해가 달성될 수 있다. 선택적 용해 단계 후에는 고체/액체 분리 단계, 예를 들어 경사분리, 원심분리, 침강 및/또는 여과가 이어질 수 있다.
- [0292] 환원 및 산화를 제어하는 이러한 접근법은 Ni, Co 및 Mn의 황화물 및 금속 공급원과 같은 환원된 물질에도 적용될 수 있다. 황화물 물질은 산화제와 반응하여 황화물 부분을 산화시키고 Ni, Co 및 Mn을 용해시킬 수 있다. 산화제 및 용해는 물질의 다른 불순물 부분이 산화 및/또는 용해되기 전에 물질의 Ni, Co 및 Mn 부분이 산화 및 용해되어 Ni, Co 및 Mn을 함유하는 상대적으로 깨끗한 용액을 생성하도록 제어될 수 있다. 물질 또는 용액은 또한 상당한 양의 Mn, Co 또는 Ni가 산화 및 침전되기 전에 Fe와 같은 임의의 불순물 원소가 산화 및 침전되도록 추가로 산화될 수 있다.
- [0293] 유사하게, 금속은 산화제와 반응하여(예를 들어 위에서 설명한 바와 같이) 함유된 Ni/Co/Mn 부분이 그들의 (II) 상태로 산화되어 용해되도록 할 수 있으며, 귀금속 및 백금족 금속과 같은 Ni, Co 및/또는 Mn 금속 또는 구리, 납 및 주석을 포함한 귀금속 이후에 산화되는 기타 금속 물질의 용해를 방지하기 위해 산화 정도를 제어한다. 추가 산화는 Fe와 같은 불순물 금속을 산화 및 침전시키거나 심지어 Mn을 산화 및 침전시켜 용액 내 Ni:Co:Mn의 비율을 제어하는 데 사용될 수도 있다.
- [0294] 이러한 물질과 일반적으로 관련된 주요 침출 불순물은 알칼리 원소(주요 고려 사항은 Li, Na, K이다), 알칼리 토류 원소(주요 고려 사항은 Mg, Ca이다), 전이 금속(주요 고려 사항은 Sc, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Cd이다), 기타 금속(주요 고려 사항은 Al, Sn, Pb이다) 및 준금속(주요 고려 사항은 Si, As, Sb이다)이다.
- [0295] Li(I), Na(I) 및 K(I)와 같은 금속은 산성 용액에 매우 잘 용해되며 안정화 또는 산화 침전 거동을 나타내지 않으므로 일반적으로 본원에 기술된 공정에 사용되는 침출 조건에서 용해된다. Mg(II)도 유사한 거동을 나타낸다.

Ca(II)도 일반적으로 용해되지만 황산에서는 다양한 황산칼슘 화합물의 용해도로 인해 상대적으로 낮은 농도로 제한된다. 일반적으로 이러한 원소는 약 8 또는 9의 보다 높은 pH까지의 용액에 용해되므로 Ni, Co 및/또는 Mn 회수에 사용되는 후속 침전 공정 동안 용액에 남아 있기 때문에 배터리 전구체 생성물을 오염시키지 않으므로 큰 문제가 되지 않는다.

- [0296] 다른 중요한 불순물 원소의 경우, Fe 용해는 위에서 논의된 산화, 환원 및 pH 거동에 의해 제어될 수 있다. Sc(III), Ti(IV), V(V), Cr(III), Al(III), Sn(IV), As(III), Sb(III) 및 어느 정도의 Cu(II), Zn(II) 및 Cd(II)의 용해는 침출 pH에 의해 제어될 수 있는데, 이는 이들 원소가 더 낮은 pH 값에서 상당히 용해되고 pH 약 1-7 또는 1-6 범위 내의 더 높은 pH 값에서는 크게 용해되지 않기 때문이다. Pb(II)도 일반적으로 용해되지만 황산에서는 다양한 황산납 화합물의 용해도에 의해 제한된다. Si는 일반적으로 pH 약 1-7 또는 1-6 범위에서 크게 용해되지 않는다.
- [0297] Cr, Sn, As 및 Sb는 모두 용해도에 영향을 미치는 다른 산화 상태를 취할 수 있다. 일반적으로 이들 원소의 더 높은 산화 상태는 더 가용성이므로, 이들 원소의 산화 또는 환원은 언급된 산화 상태를 달성하도록 제어될 수 있으며, 이는 차례로 이들 원소에 대한 Ni/Co/Mn의 원하는 선택성을 달성할 것이다.
- [0298] 위에서 논의한 바와 같이, 본원의 한 구현양태에 설명된 공정의 목적은 산화 및 환원 반응과 용액 pH를 제어하여 최소한의 불순물과 함께 용액에서 Ni, Co 및/또는 Mn을 얻는 것이다.
- [0299] pH 조정, 이온 교환, 용매 추출, 침전 및/또는 교결 반응과 같은 후속 불순물 제거 단계를 수행하여 이 용액으로부터 추가 불순물을 제거 및/또는 분리할 수 있다. 예를 들어, Cu, Zn 및 Cd는 다양한 이온 교환 또는 용매 추출 공정을 통해 용액에서 제거될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, Ni, Co 및 Mn 중 임의의 2개 또는 전부는 이온 교환 또는 용매 추출에 의해 침출수 중의 불순물로부터 분리되어 이들이 함께 남도록 할 수 있다.
- [0300] 침출 공정에 사용되는 다양한 물질의 비율은 최종 침출수에서 Ni:Co:Mn의 원하는 비율을 목표로 하도록 조정될 수 있다.
- [0301] 필요에 따라 Ni:Co:Mn의 비율을 조정하기 위해 불순물 제거 단계 전이나 후에 추가적인 Ni, Co 또는 Mn을 침출수에 첨가할 수도 있다.
- [0302] 한 구현양태에서, 최종 목표는 필요한 Ni:Co:Mn 비율을 갖고, 충분한 순도를 갖는 용액일 수 있어, 배터리 음극 전구체 물질이 해당 용액으로부터 생산될 수 있다.
- [0303] NMC라는 용어는 배터리에서 활성 물질로 사용될 수 있는 Ni, Co 및 Mn을 함유하는 임의의 물질을 지칭한다는 점에 유의해야 한다.

### 도면의 간단한 설명

- [0304] 본 발명의 바람직한 특징, 구현양태 및 변형은 본 발명을 수행하기 위해 당업자에게 충분한 정보를 제공하는 다음의 상세한 설명으로부터 식별될 수 있다. 상세한 설명은 어떤 방식으로든 앞의 발명 요약의 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안 된다.
- 본 발명의 범위 내에 속할 수 있는 임의의 다른 형태에도 불구하고, 본 발명의 바람직한 구현양태는 이제 첨부 도면을 참조하여 단지 예로서 설명될 것이다:
- 도 1은 본 발명의 구현양태를 포함하는 방법에 따라 고체 잔류물로부터 수득한 니켈, 망간 및 코발트를 포함하는 공-침전물을 생성하는 방법의 흐름도를 도시한다.
- 도 2는 본 발명의 두 번째 구현양태를 포함하는 방법에 따라 니켈, 망간 및 코발트를 포함하는 공-침전물을 생성하는 두 번째 방법에 대한 개략도를 도시한다.
- 도 3은 여과액의 부피를 기준으로 산 사전-세척 단계를 사용하여 코발트 농축물로부터 원하지 않는 금속을 제거하는 것을 도시한다.
- 도 4a 및 4b는 환원 조건 하에서 사전-세척된 코발트 농축물을 침출하는 과정에서 pH와 비교하여 다양한 금속의 용액에 대한 회수 플롯을 도시한다.
- 도 5a, 5b 및 5c는 환원 반응을 종료하는 과정에서 다양한 금속의 용액상 농도 변화의 플롯을 도시한다.
- 도 6a-6d는 반응 시간 및 pH에 따른 주요 원소의 용액에 대한 회수 플롯을 도시하며, 여기서 고체는 55℃의 반

응기 온도에서 5% 초기 고체 및 100% 화학양론적 SO<sub>2</sub> 첨가로 2.5 시간에서 처리되었다. 사용된 고체는 다음과 같다. 도 6a: BMJ-A; 도 6b: BMJ-B; 도 6c: BMC; 도 6d: BMK;

도 7a-7d는 반응 시간 및 pH에 따른 주요 원소의 용액에 대한 회수 플롯을 보여주며, 여기서 BMK 고체는 다양한 조건에서 산을 첨가하면서 55℃의 반응기 온도에서 5% 초기 고체 및 100% 화학양론적 SO<sub>2</sub> 첨가로 처리되었다. 산은 다음과 같이 첨가했다. 도 7a - pH를 4.5로 낮추기 위해 샘플링 지점에 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 단계적으로 첨가하고 2.5시간에 걸쳐 SO<sub>2</sub>(31 mL/분)를 첨가했다; 도 7b - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 연속적으로 첨가하여 200분 만에 화학양론적 요구 사항(1 mL/분)의 100%를 제공하고 SO<sub>2</sub>(31 mL/분)를 2.5시간에 걸쳐 첨가했다; 도 7c - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 연속적으로 첨가하여 1.5시간 만에 화학양론적 요구 사항(2.2 mL/분)의 100%를 제공하고 SO<sub>2</sub>(52 mL/분)를 1.5시간에 걸쳐 첨가했다; 도 7d - 반응 시작 시 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 화학양론적 요구 사항의 100%가 전달되었으며, SO<sub>2</sub>는 0.5시간 내에 첨가되었다(220 mL/분). 도 7e는 반응 시간 및 pH에 따른 주요 원소의 용액에 대한 회수 비교 플롯을 보여주며, 여기서 BMK 고체는 55℃의 반응기 온도에서 5% 초기 고체 및 SO<sub>2</sub> 없이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 연속적으로 첨가하여 200분 동안 화학양론적 요구 사항(1 mL/분)의 100%를 생성했다.

도 8은 반응 시간 및 pH에 따른 주요 원소의 용액에 대한 회수 플롯을 보여주며, 여기서 BMK 고체는 55℃의 반응기 온도에서 20% 초기 고체 및 1.5시간에 SO<sub>2</sub>의 100% 화학양론적 첨가(290 mL/분)로 처리되었고 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 연속적으로 첨가하여 1.5시간 만에 화학양론적 요구 사항(2.9 mL/분)의 100%를 제공하였다.

도 9a 및 9b는 반응 시간 및 pH에 따른 주요 원소의 용액에 대한 회수 플롯을 보여주며, 여기서 BMK 고체는 반응기 온도에서 5% 초기 고체 및 1.5시간에 SO<sub>2</sub>의 100% 화학양론적 첨가(52 mL/분)로 처리되었고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 연속적으로 첨가하여 1.5시간 내에 화학양론적 요구 사항(2.2mL/분)을 100% 달성했다. 반응기 온도는 다음과 같다: 도 9a - 75℃; 도 9b - 35℃;

도 10은 본 발명의 한 구현양태의 방법의 흐름도를 도시한다.

도 11은 본 발명의 다른 구현양태의 방법의 흐름도를 도시한다.

도 12는 2.5M NaOH의 자동 적정에 의해 조정된 pH를 사용하여 75℃, 50ml/분 공기에서 pH 대 목표 금속 침전의 그래프를 도시한다.

도 13은 2.5M NaOH의 자동 적정에 의해 조정된 pH를 사용하여 75℃, 50ml/분 공기에서 pH 대 불순물 원소 침전의 그래프를 도시한다.

도 14는 200g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 자동 적정에 의해 조정된 pH를 사용하여 75℃, 50 ml/분 공기에서 pH 대 목표 금속 침전의 그래프를 도시한다.

도 15는 200g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 자동 적정에 의해 조정된 pH를 사용하여 75℃, 50 ml/분 공기에서 pH 대 불순물 원소 침전의 그래프를 도시한다.

도 16은 고체 MnCO<sub>3</sub> 및 BNC를 첨가한 후 200g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 자동 적정에 의해 초기에 조정된 pH를 사용하여 75℃, 50 ml/분 공기에서 pH 대 목표 금속 침전의 그래프를 도시한다.

도 17은 고체 MnCO<sub>3</sub> 및 BNC를 첨가한 후 200g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 자동 적정에 의해 초기에 조정된 pH를 사용하여 75℃, 50 ml/분 공기에서 pH 대 불순물 원소 침전의 그래프를 도시한다.

도 18은 200g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 자동 적정에 의해 조정된 pH를 사용하여 75℃, 50 ml/분 공기에서 pH 대 목표 금속 침전의 그래프를 도시한다. 150분에 염기 첨가로 고체 액체 분리가 180분에 이루어졌다.

도 19는 200g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 자동 적정에 의해 조정된 pH를 사용하여 75℃, 50 ml/분 공기에서 pH 대 불순물 원소 침전의 그래프를 도시한다. 150분에 염기 첨가로 고체 액체 분리가 180분에 이루어졌다.

도 20은 최종 NMC 조성물에 대해서 최종 pH 및 초기 NMC 비율의 공-침전 효과를 도시한다.

도 21은 다양한 NMC 최종 침전 pH에서 Ca<sup>2+</sup> 및 Mg<sup>2+</sup>의 침전 정도를 도시한다. 용액 중 초기 50 mg/L Ca + 200 mg/L Mg. 용액 중 초기 0.12 mol/L Ni, 0.02 mol/L Co 및 x mol/L Mn(x=0.02, 0.04 및 0.06)을 사용하여 NMC

비율을 6:2:2에서 6:3:2 및 6:4:2으로 변경하한다.

도 22는 다양한 NMC 최종 침전 pH에서  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  및  $\text{Mn}^{2+}$ 의 침전 백분율을 도시한다. 용액 중 초기 0.12 mol/L Ni, 0.02 mol/L Co 및 x mol/L Mn(x=0.02, 0.04 및 0.06)을 사용하여 NMC 비율을 6:2:2(단색 빨간색 점)에서 6:3:2(빨간색 원) 및 6:4:2(빨간색 직사각형)으로 변경한다.

도 23은 본 발명의 한 구현양태에 따른 라테라이트 광석 샘플로부터 침출 회수를 도시한다.

도 24는 본 발명의 구현양태에 따라 조정된 라테라이트 광석 침출 용액의 NMC 침전으로부터 고체로의 회수를 도시한다.

도 25는 본 발명의 구현양태에 따른 MSP의 황산 침출로부터 용액으로의 침출 회수를 도시한다.

도 26은 본 발명의 구현양태에 따라 조정된 황화물 농축 침출 용액의 NMC 침전으로부터 고체로의 회수를 도시한다.

도 27은 본 발명의 구현양태에 따른 브랜드된 코발트 농축물/블랙 매스의 황산 침출로부터 용액으로의 침출 회수를 도시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0305] 이제 본 발명의 예시적인 방법이 도 1 내지 27을 참조하여 논의될 것이다.
- [0306] 본 발명의 니켈, 망간 및 코발트를 포함하는 공-침전물을 생성하는 첫 번째 예시적인 방법 (10)이 도 1에 예시되어 있다. 침전 방법은 주로 단계 (25) 이후에 관한 것이다.
- [0307] 본 방법은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 혼합물(15)을 pH 약 1 내지 6(20에서)의 수용액 중 환원제로 처리하는 단계를 포함한다. 혼합물(15)에서 니켈, 코발트 및/또는 망간의 일부는 산화된 상태이고, 환원제로 처리하면 산화된 니켈, 코발트 및/또는 망간의 적어도 일부가 환원되어 용해된 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액이 제공된다.
- [0308] 혼합물은 특히 PCT/AU2012/000058에 개시된 선택적 산 침출(SAL) 공정에서 얻은 습윤 여과 케이크이다(리튬이온 배터리의 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 음극 물질도 사용될 수 있지만). 대체로, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 혼합 산산화물 침전물을 산화제를 포함하는 산성 용액과 코발트를 고체상으로 안정화시키는 한편 니켈은 산성 용액에 용해시키는 pH에서 접촉시킴으로써 습윤 여과 케이크를 수득하고; 이어서 산성 용액으로부터 고체상을 분리하고, 여기서 고체상은 적어도 니켈, 코발트 및 망간을 포함한다. 이러한 예시적인 구현양태에서, 고체상은 습윤 여과 케이크이다.
- [0309] 침출제 및 환원제를 사용한 처리 단계에서, 습윤 여과 케이크는 산화된 형태의 코발트, 니켈 및/또는 망간, 즉 Co(III), Co(IV), Mn(III), Mn(IV), Mn(VII), Ni(III) 또는 Ni(IV)을 포함할 수 있다. 그러나 이 물질은, 예를 들어 Co(II), Mn(II) 또는 Ni(II) 형태의 상당량의 비산화되거나 환원된 코발트, 망간 또는 니켈을 함유할 수도 있다. 환원된 코발트, 망간 및 니켈은 산화된 형태보다 pH 1 내지 6의 수용액에 훨씬 더 잘 용해된다.
- [0310] 처리 단계가 수행되면, pH는 시간이 지남에 따라 감소할 수 있다. 처리 단계를 수행하기 위한 바람직한 pH는 약 3-4의 최종 pH였으며(더 공격적인 조건에서는 약 2-3의 최종 pH가 적합할 수 있다), 처리 단계를 통해 pH는 추가 침출제 또는 염기 첨가를 통해 이 pH로 조절되었다. 바람직한 침출제는 황산이었지만 염산, 질산 또는 유기산이 적합할 수 있다. 처리 단계의 환원제는 바람직하게는 이산화황 기체인데, 이는 코발트, 망간 및 니켈을 환원시키기에 충분히 강하고 수용액에 추가 불순물을 도입하지 않기 때문이다. 코발트, 니켈 및/또는 망간의 환원을 제어하기 위해 처리 단계에서 환원제의 첨가를 제어하였다. 처리 단계는 기체 손실을 제어하기 위해 밀봉된 용기에서 수행되었다. 혼합물 중의 산화된 코발트, 산화된 망간 및 산화된 니켈의 합한 몰수에 대해 약 1 화학양론적 당량의 환원제를 사용하여 환원제를 제어된 방식으로 첨가하였다. 처리 단계는 약 80°C 내지 약 95°C의 온도에서 약 2시간 동안 교반하면서 수행하거나, 약 55°C의 온도에서 약 1-5시간 동안 교반하면서 수행하였다.
- [0311] 처리 단계 (20) 후, 본 발명의 수성 공급 용액을 나타내는 수용액은 용해된 니켈, 코발트 및 망간과, 또한 비소, 알루미늄, 바륨, 카드뮴, 탄소, 크롬, 구리, 납, 규소, 암모늄, 아황산염, 불소, 불화물, 염화물, 티타늄, 아연, 스칸듐 및 지르코늄; 특히 알루미늄, 구리 및 철(예를 들어, 블랙 매스에서 유래된 물질로 시작하는 경우) 또는 아연, 칼슘 및 마그네슘(또한 철과 알루미늄)(예를 들어, MHP에서 유래된 물질로 시작하는 경우)과 같은 불순물을 포함했다. 수용액은 또한 알루미늄, 바륨, 카드뮴, 탄소, 크롬, 구리, 납, 규소, 불소, 티

타늄, 아연 및 지르코늄과 같은 불순물을 포함하는 동반 고체를 포함했다.

- [0312] 처리 단계 (20)의 완료 후, 용해된 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 수용액으로부터 하나 이상의 불순물이 제거되었다. 처리 단계 (20)에서 동반된 고체와 함께 액체를 경사분리/여과(25)를 위해 침강 용기로 통과시켜 액체에서 고체를 제거했다. 침강 용기에서 제거된 고체를 처리 단계 (20)으로 되돌렸다. 침강 용기에서 제거된 액체를 (35)에서 불순물을 제거하기 위해 추가로 처리했다. 액체로부터 제거되는 예시적인 불순물은 철, 구리, 아연 및 알루미늄을 포함할 수 있고, 이는 침전 및/또는 이온 교환 분리 기술을 사용하여 달성될 수 있다. 예를 들어, 이온 교환은 적어도 일부 아연을 제거하는 데 도움이 될 수 있다.
- [0313] 불순물의 제거 및/또는 분리 후, 니켈, 코발트 및 망간은 (40)에서 수용액으로부터 공-침전되었다. 그러나 공-침전 전에, 니켈, 코발트 및 망간의 비율을 원하는 비율로 조정하거나 공-침전물에 원하는 비율을 제공하기 위해 추가의 코발트, 니켈 및/또는 망간을 첨가할 수 있다. 예시적인 비율은 1:1:1의 니켈:코발트:망간이다. 첨가된 코발트, 망간 및 니켈은  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$  및/또는  $\text{MnSO}_4$  또는 기타 코발트, 망간 및 니켈 함유 화합물의 형태일 수 있다.
- [0314] (40)에서의 공-침전 단계는 용해된 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 용액의 pH를 조정함으로써 수행될 수 있으며, 바람직하게는 용액의 pH를 약 7.5 내지 약 8.6으로 조정함으로써 수행될 수 있다. 이 pH 범위는 더 높은 pH 범위를 사용하는 경우보다 예를 들어 마그네슘 및/또는 칼슘의 염과 같은 원치 않는 불순물의 공-침전 또는 포함이 적게되는 것으로 밝혀졌다. 이 단계는 80°C 및 대기압에서 수행되었다. 니켈, 코발트, 망간은 수산화물 형태로 공-침전되었다. 0.5%  $\text{NH}_3$  용액을 사용한 2단계 재현탁 세척을 사용할 수 있다.
- [0315] 이어서 침전물은, 예를 들어 (45)에서 경사분리 또는 여과를 통해 액체로부터 분리되었다. 유리하게는, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 및 황산염과 같은 일부 불순물이 용액에 남아 있었기 때문에 공-침전 단계를 통해 추가 불순물이 제거된다. (55)에서 니켈, 망간 또는 코발트 회수를 위해 액체를 추가로 처리(예를 들어, 침전 또는 이온 교환)하고, 고체를 세척하여 추가 불순물을 제거한 다음 리튬과 혼합하고 (50)에서 하소했다. 하소된 생성물을 사용하여 새 배터리의 음극 활성 물질(CAM)로 사용되는 NMC 물질을 제공할 수 있다.
- [0316] 유사한 방법(110)이 도 2에 도시되어 있다. 유사한 번호는 유사한 특징을 나타낸다. 그러나 도 2에 설명된 방법에는 임의의 사전-세척이 포함된다. 이는 약 3.5의 시작 pH(세척이 진행됨에 따라 pH가 증가)에서 약산 침출 용액을 사용하여 세척하여 약 10% 고체를 포함하는 용액을 생성할 수 있다. 이러한 사전-세척을 통해 아연, 마그네슘 및 칼슘의 적어도 일부를 제거할 수 있다.
- [0317] 도 1에 도시된 것과 대조적으로, 도 2에 도시된 방법은 또한 아래에서 더 설명되는 바와 같이 역류 설정을 사용한다. 도 2에서는 2개의 혼합 용기(120a, 120b)와 2개의 침강 용기(125a, 125b)가 사용된다. 도 2에 도시된 바와 같이, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 혼합물을 제1 혼합 용기(120a)의 수용액에 첨가하고 교반한다. 용액(동반된 고체 포함)은 제1 혼합 용기 액체 출구를 통해 제1 혼합 용기(120a)에서 나가고, 제1 침강 용기 액체 입구를 통해 제1 침강 용기(125a)로 들어간다. 제1 침강 용기(125a)는 용기의 상부에 액체의 출구를 제공하는 상부 출구와, 용기의 하부에 침강된 고체의 출구를 제공하는 하부 출구를 적어도 포함한다. 상부 출구를 통해 제1 침강 용기에서 나가는 액체는 (135)에서 용액 중의 액체 불순물이 분리되는 단계로 진행된다. 하부 출구를 통해 제1 침강 용기(125a)에서 나가는 액체/고체는 제2 혼합 용기 입구를 통해 제2 혼합 용기(120b)로 유입된다. 교반되는 제2 혼합 용기(120b)에 환원제(105) 및 침출제(108)를 첨가하였다. 용액(동반된 고체 포함)은 제2 혼합 용기 액체 출구를 통해 제2 혼합 용기(120b)에서 나가고, 제2 침강 용기 액체 입구를 통해 제2 침강 용기(125b)로 들어간다. 제2 침강 용기(125b)는 적어도 용기의 상부에 액체의 출구를 제공하는 상부 출구와, 용기의 하부에 침강된 고체의 출구를 제공하는 하부 출구를 포함한다. 상부 출구를 통해 제2 침강 용기에서 나가는 액체는 제1 혼합 용기(120a)의 입구로 흘러갔다. 하부 출구를 통해 제2 침강 용기에서 나오는 액체/고체는, 예를 들어 스크류 프레스를 통과한 후 (130)에서 폐기된다. 이러한 배열의 장점은 니켈, 코발트 및 망간이 공-침전되는 용액에 남아 있는 산 및 환원제의 양을 최소화한다는 것이다. 또한 올바른 조건을 유지하여 제1 혼합 용기에 들어 있는 철의 양을 최소화했다.
- [0318] 도 1과 마찬가지로, (115)에서 혼합물은 특히 PCT/AU2012/000058에 개시된 선택적 산 침출(SAL) 공정에서 얻은 습윤 여과 케이크이다(리튬이온 배터리로부터의 니켈, 코발트, 망간을 포함하는 음극 물질이 사용할 수 있지만). SAL 공정은 코발트, 망간, 니켈의 산화 상태와 마찬가지로 위에서 자세히 논의되었다.
- [0319] 다시 한번, 처리 단계를 수행하기 위한 바람직한 pH는 약 3의 pH였으며, 혼합 용기(120a, 120b) 및 침강 용기(125a, 125b)의 처리 단계를 통해 pH는 추가 침출제 또는 염기의 첨가를 통해 이 pH로 제어되었다. 바람직한 침

출제는 황산이었지만, 염산이나 질산이 적합할 수도 있다. 처리 단계에서 환원제는 바람직하게는 이산화황 기체인데, 이는 코발트, 망간 및 니켈을 환원시키기에 충분히 강하고 수용액에 추가 불순물을 도입하지 않기 때문이다. 코발트, 니켈 및/또는 망간의 환원을 제어하고 환원제의 활용을 최적화하기 위해 처리 단계에서 환원제의 첨가를 제어했다. 처리 단계는 기체 손실을 제어하기 위해 밀봉된 용기에서 수행되었다(이것은 환기되고 배출기체 세정이 필요하다). 혼합물 중의 산화된 코발트, 산화된 망간 및 산화된 니켈의 합한 몰수에 대해 약 1의 화학양론적 당량의 환원제를 사용하여 환원제를 제어된 방식으로 첨가하였다. 처리 단계는 약 55℃의 온도에서 약 1-5시간 동안 교반하면서 수행하였다.

[0320] 처리 단계(120a, 120b) 후, 수용액은 용해된 니켈, 코발트 및 망간뿐만 아니라 알루미늄, 바륨, 카드뮴, 탄소, 크롬, 구리, 납, 규소, 불소, 티타늄, 아연 및 지르코늄과 같은 불순물도 포함했다. 수용액은 또한 알루미늄, 바륨, 카드뮴, 탄소, 크롬, 구리, 납, 규소, 불소, 티타늄, 아연 및 지르코늄과 같은 불순물을 포함하는 동반 고체를 포함했다.

[0321] 제1 침강 용기(125a)에서 제거된 액체는 (135)에서 추가로 처리되어 불순물을 제거했다. 액체에서 제거된 예시적인 불순물에는 철, 구리, 아연 및 알루미늄이 포함될 수 있으며, 이는 침전 및/또는 이온 교환 분리 기술을 사용하여 달성될 수 있다.

[0322] 불순물의 제거 및/또는 분리 후, 니켈, 코발트 및 망간은 (140)에서 수용액으로부터 공-침전되었다. 그러나 공-침전 전에, 추가적인 코발트, 니켈 및/또는 망간을 첨가하여 도 1에 대해 위에서 설명한 것처럼 니켈, 코발트 및 망간의 비율을 원하는 비율로 조정할 수 있다. (140)에서의 공-침전 단계는 도 1에 대해 위에서 설명한 것과 같다.

[0323] 이어서, 예를 들어 경사분리 또는 여과를 통해 침전물을 액체로부터 분리하였다. (155)에서 니켈, 망간 또는 코발트 회수를 위해 액체를 추가로 처리(예를 들어, 침전 또는 이온 교환)하고, (150)에서 고체를 세척하여 추가 불순물을 제거한 다음 리튬과 혼합하고 하소했다. 하소된 생성물을 사용하여 새 배터리의 음극 활성 물질(CAM)로 사용되는 NMC 물질을 제공할 수 있다.

[0324] 추가 구현양태에서, 도 10 또는 11에 요약된 방법은 불순물 분리/공-침전 단계 전에 도 1 및 2에 요약된 방법에 사용될 수 있다. 이들 방법에서, 산화된 니켈, 코발트, 망간 물질(201)(도 10) 또는 환원된 니켈, 코발트, 망간 물질(251)(도 11)은 산(203/253), 임의로 물(205/255), 및 산화제(207) 또는 환원제(257)(출발 물질에 따라 다름)로 처리되어 pH를 약 1 내지 약 6 또는 약 1 및 약 7로 만든다. 침출 용기(210/260)에서 생성된 용액을 침출시킨 후, 침출수는 여과(215/265)되고 불순물 고체(218/268)가 제거될 수 있다. 이에 따라, 침출수는 처리 용기(220/270)(참고: 침출 용기(210/260)는 처리 용기(220/270)와 동일할 수 있다)를 통과하고 산화제(222)(산화된 NMC 물질(201)로 시작하는 경우) 또는 환원제(272)(환원된 NMC 물질 (251)로 시작하는 경우)를 첨가하여 침출수에 남아 있는 과잉 환원제(207) 또는 산화제(257)을 중화한다. 염기(224/274)는 또한 pH를 증가시키기 위해 첨가될 수 있다(예를 들어, 침출 용기의 용액은 약 3의 pH일 수 있고, 처리 용기의 용액은 약 6의 pH일 수 있다). 결과적으로, 일부 물질이 처리 용기(220/270)에 침전될 수 있으며, 이는 이후 여과(230/280)되어 불순물 고체(232/282) 및 NMC 용액(234/284)을 제공할 수 있다.

[0325] 방법의 예시적인 결과가 아래에 제공된다.

## [0326] 침출

[0327] 실시예 1: MHP로부터 유래된 출발물질

[0328] 산 사전-세척

[0329] 본 실험에서는 파일릿 플랜트(Brisbane Metallurgy Laboratories)에서 유래한 코발트 농축물을 사용했다. 코발트 농축물은 전체 용해 및 용액 점정(%)을 기준으로 다음과 같은 원소 조성을 가졌다: 61.5 Ni, 18.3 Mn, 15.0 Co, 1.6 Na, 0.9 Zn, 0.9 Mg, 0.7 Fe, 0.4 Cu, 0.4 Al, 0.2 Ca. 이 코발트 농축물은 혼합 수산화물 침전물(MHP - 고체 혼합 니켈-코발트 수산화물 침전물)을 사용하는 SAL 공정에서 제조되었다. MHP를 코발트가 고체상으로 안정화되고 니켈이 산성 용액에 용해되는 pH에서 산화제를 포함하는 산성 용액과 접촉시키고; 그 다음 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 고체상은 산성 용액으로부터 분리되었다.

[0330] 코발트 농축물을 약산으로 세척하여 비말동반 용액 및 잔류 수산화니켈과 관련된 불순물 함량을 줄였다. 여과 시 고체의 높은 용액 보유로 인해 이 실시예에서는 재슬러리 세척과 가압 여과기를 사용한 치환 세척을 조합하여 사용했다.

[0331] 이 공정에서, 코발트 농축물(180g 건조 고체)을 먼저 실온에서 5g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 혼합하여 20 wt% 고체를 갖는 슬러리를 생성했다. 다음으로 슬러리를 가압 여과로 세척하고; (i) 약 200 mL의 용액이 회수된 후 여과를 중단하고; (ii) 여과기를 감압하고 1g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 mL를 여과기에 첨가한 후 여과를 재개했다. 총 1L의 1g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 여과기에 첨가될 때까지 단계 (i)와 (ii)를 반복했다. 남은 용액을 여과하고 약 200 mL의 배치로 수집했다. 마지막 용액이 회수된 후, 30분 동안 여과기를 통해 공기를 불어넣었다.

[0332] 표 1, 2 및 도 3에 나타난 바와 같이, 이 공정은 침출되는 고체의 Ca(93%) 및 Mg(93%) 함량을 줄이는 데 효과적이었으며, Ni 및 Zn(60%)에 대해서는 중간 정도의 효과가 있었다. 용액에 대한 Co 및 Mn 손실은 무시할 수 있을 정도였다(180g 건조 고체 공급물 중 <10 mg 손실). Fe는 없고 Cu는 최소한으로 씻겨나갔다. 1L 산 세척 용액의 마지막 500 mL에는 용해된 금속이 거의 포함되어 있지 않다.

[0333] 표 1: 산 사전-세척 단계의 결과 - 코발트 농축 출발 물질 및 산 사전-세척된 코발트 여과 케이크

|      |     | 코발트 농축물 | 세척된 여과 케이크 |
|------|-----|---------|------------|
| 고체 % |     | 43%     | 23%        |
| Al   | PPM | 1,892   | 3,134      |
| Ca   |     | 697     | 93         |
| Co   |     | 65,426  | 124,037    |
| Cu   |     | 1,777   | 3,140      |
| Fe   |     | 3,060   | 5,846      |
| Mg   |     | 4,071   | 529        |
| Mn   |     | 79,965  | 150,101    |
| Na   |     | 7,124   | 801        |
| Ni   |     | 268,351 | 233,164    |

[0334]

[0335] 표 2: 산 사전-세척한 코발트 여과 케이크에서 세척된 미네랄 비율(코발트 농축물의 미네랄 대비)

|     | Al  | Ca  | Co | Cu | Fe | Mg  | Mn | Na  | Ni  | Zn  |
|-----|-----|-----|----|----|----|-----|----|-----|-----|-----|
| 세척된 | 11% | 93% | 0% | 5% | 0% | 93% | 0% | 94% | 53% | 60% |

[0336]

[0337] 환원제 및 산 처리

[0338] 세척된 코발트 농축물을 5 wt%로 슬러리화하고, 가열하고, SO<sub>2</sub>를 반응기 내로 버블링하여 실험 종료점으로 설정된 pH 4로 고체를 환원시켰다. 이 종료점은 불순물 원소에 대해 어느 정도 선택성을 갖고 이전 테스트에서 양호한 회수를 보여주었기 때문에 선택되었다. 계산 착오로 인해 초기 SO<sub>2</sub> 유량이 너무 낮아 실험을 완료시키기 위해 증가시켜야 했다.

[0339] 이 공정에서, 세척된 코발트 농축물을 먼저 탈이온수 내 5% 고체로 슬러리화하고 55℃로 가열했다. 다음으로, 12 mL/분의 SO<sub>2</sub>를 5시간 동안 슬러리에 버블링했다. 이어서, 용액 pH가 4에 도달할 때까지 SO<sub>2</sub> 유속을 추가 110 분 동안 36 mL/분으로 증가시켰다. 마지막으로, 슬러리를 여과하여 용액(여과액)을 회수했다.

[0340] 표 3 및 도 4a 및 4b에 나타난 바와 같이, 환원제 및 산을 사용한 처리는 목표 금속(Ni, Mn 및 Co)의 >90%를 회수했다. SO<sub>2</sub>를 천천히 첨가하면 종료점 근처까지 Al, Cu 및 Fe에 대해 선택적으로 목표 금속의 침출이 가능해졌다. Ca 및 Mg는 목표 원소보다 빠르게 침출되었지만, 공급 고형물의 효과적인 산 세척으로 인해 최종 용액 농도는 낮았다(<30 mg/L).

**표 3:** 산성 조건에서 환원제를 사용한 처리 분석

|                 | Al        | Ca        | Co         | Cu        | Fe        | Mg        | Mn         | Na        | Ni         | S          | Zn        |
|-----------------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|------------|-----------|
| 헤드 검정           | 0.31<br>% | 0.01<br>% | 12.4<br>0% | 0.31<br>% | 0.58<br>% | 0.05<br>% | 15.0<br>1% | 0.08<br>% | 23.3<br>2% | 3.31<br>%  | 0.30<br>% |
| 용액 검정<br>(mg/L) | 48        | 4         | 5,56<br>1  | 51        | 65        | 27        | 6,95<br>8  | 31        | 10,2<br>54 | 16,2<br>04 | 137       |
| 회수율             | 31%       | 83%       | 92%        | 33%       | 23%       | 103<br>%  | 95%        | 78%       | 90%        | NA         | 92%       |

이론에 입각하여 바라지 않고, 본 발명자들은 초기에  $\text{SO}_2$ 와 물의 산 생성 반응이  $\text{Co}^{3+}$  및  $\text{Mn}^{4+}$  수산화물의 환원에 의해 압도되어 pH가 증가한다고 믿는다. 대부분의 환원이 대부분 완료되면 pH는 pH 5 근처에서 2가 수산화물의 용해에 의해 완충될 때까지 떨어지고, 용액으로의 회수율이 최대에 가까워짐에 따라 더욱 낮아진다.

#### 환원 종료

이전 단락의 여과액을 80℃에서 산 세척된 코발트 농축물(산화제로서)과 접촉시켜 용액에 용해되어 남아 있는  $\text{SO}_2$ 를 모두 소비하고 철을 침전시켰다. 이온 교환(IX)에서 예상되는 Mn 손실을 상쇄하면서 pH를 증가시키고 불순물 침전을 돕기 위해  $\text{MnCO}_3$ 를 첨가했지만, 불순물 침전 반응에 따른 완충 효과로 인해 pH는 안정적으로 유지되었다(약 pH 4.8).

이 공정에서, 먼저 여과액을 세척된 코발트 농축액으로 5% 고체(50 g)로 슬러리화하고 80℃로 가열했다. 1시간 후,  $\text{MnCO}_3$  13.8 g을 슬러리에 첨가하고, 8시간 후 슬러리를 여과하였다. 공정 중 이 단계의 pH 범위는 5.1-4.6이었다.

표 4 및 도 5a, 5b 및 5c에 예시된 바와 같이, 첨가된  $\text{MnCO}_3$ 를 80℃에서 침출되지 않은 고체를 갖는 침출 용액과 접촉시키면 Al, Cu 및 Fe가 빠르게 제거된다(고체와 접촉한 지 몇 분 이내에). Ni 및 Co 농도는 초기에 Mn이 석출된 후  $\text{MnCO}_3$  첨가 후 점차적으로 증가하면서 비교적 안정적으로 유지되었다.

**표 4:** 환원 단계의 시작과 종료 시 다양한 금속의 농도

|          | Al   | Ca  | Co    | Cu   | Fe  | Mg   | Mn    | Na   | Ni     | Zn    |
|----------|------|-----|-------|------|-----|------|-------|------|--------|-------|
| 공급(mg/L) | 70.5 | 5.4 | 5,946 | 73.3 | 115 | 27.7 | 7,519 | 32.1 | 11,010 | 149.7 |
| 최종(mg/L) | 4.9  | 8.3 | 6,357 | 1.8  | 0   | 54.1 | 7,992 | 63.7 | 9,853  | 38.9  |

$\text{MnCO}_3$ 가 첨가되지 않은 이전 산화 테스트에서, 용액 중 Co, Ni 및 Zn 농도는 최종 Mn 농도가 훨씬 낮아지면서 모두 증가했다(이후 용해 없이 본 실험에서 나타난 침전과 유사).  $\text{MnCO}_3$  첨가에도 불구하고 pH는 상대적으로 안정적으로 유지되었다(고체 첨가 직후에는 5.04, 나머지 테스트에서는 4.67-4.87).

#### 이온교환(IX)

이전 단락의 여과액을 Lewatit® VP OC 1026 거대다공성 이온 교환 수지(디-2-에틸헥실 포스페이트(D2EHPA)를 함유하는 스티렌 디비닐벤졸 공중합체 기반; 수지는 Lanxess, Cologne에서 구입가능)와 접촉시켰다. 이온 교환 수지와 접촉은 40℃에서 두 단계로 수행되었다. pH 제어는 IX 접촉 전 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  및 1M NaOH를 사용하여 수행되었으며 목표 pH는 3.8-3.9였다. 수지를 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 로 산 세척한 후 사용하기 전에 pH 3.5로 조절했다. 아래 다음 단락의 첨가는 세척 중 질량 변화를 고려하여 수령한 수지의 부피로 제공된다.

1. 여과액 250 mL를 병에 넣고 pH를 3.9로 조절했다.
2. 120 mL의 수지를 첨가하고, 병을 밀봉하고, 40℃에서 24시간 동안 병 롤러에 두었다.
3. 수지를 여과하고 용액을 깨끗한 병에 첨가했다.
4. pH를 3.8까지 조정하였다.
5. 120 mL의 수지를 첨가하고 병을 밀봉한 후 40℃에서 4시간 동안 병 롤러에 두었다.

6. 수지를 여과하고 용액을 회수하였다.

이전의 이온 교환(IX) 테스트에 기반하여, Zn 제거를 최대화하고 Mn 손실을 최소화하기 위해 최소한의 pH 제어로 40℃에서 직렬로 연결된 2개의 접촉을 선택했다. 표 5 및 6은 각 접촉 전후의 용액 검정 결과를 보여준다. 회석 보정 검정에서는 세척 및 조정으로 인해 수지에 남아 있는 용액을 고려한다. 두 접촉 모두 이전 실험에 비해 탁월한 Zn 제거율(87% 및 91%)을 보인 반면, Mn 손실은 완전히 완화되지 않았다(15% 및 16%). 일부 Al과 Ca도 제거되었으며(각각 누적 29% 및 32%) IX로 들어가는 Fe는 <1mg/L이다.

표 5: 이온 교환 처리 중 다양한 금속의 농도

|                     | pH   | Al | Ca | Co    | Cu | Mg | Mn    | Na    | Ni     | Zn  |
|---------------------|------|----|----|-------|----|----|-------|-------|--------|-----|
|                     | mg/L |    |    |       |    |    |       |       |        |     |
| 1 차 IX 전            | 3.89 | 6  | 11 | 7,088 | 2  | 67 | 8,937 | 71    | 11,450 | 43  |
| 1 차 IX 후<br>(회석 보정) | 1.67 | 5  | 9  | 7,163 | 2  | 68 | 7,640 | 72    | 11,198 | 6   |
| 2 차 IX 전            | 3.80 | 5  | 8  | 6,400 | 2  | 60 | 6,803 | 1,161 | 9,972  | 5   |
| 2 차 IX 후<br>(회석 보정) | 1.86 | 4  | 7  | 6,365 | 2  | 61 | 5,712 | 1,176 | 9,891  | 0.4 |
| 2 차 IX 후<br>(실제)    | 1.86 | 4  | 6  | 5,850 | 2  | 56 | 5,250 | 1,081 | 9,090  | 0.4 |

표 6: 이온 교환 결과, 수지 상의 다양한 금속 백분율

| %수지 상  | Al  | Ca  | Co | Cu | Mg | Mn  | Na | Ni | S  | Zn  |
|--------|-----|-----|----|----|----|-----|----|----|----|-----|
| 1 차 IX | 18% | 17% | 0% | 2% | 0% | 15% | 0% | 2% | 0% | 87% |
| 2 차 IX | 12% | 18% | 1% | 0% | 0% | 16% | 0% | 1% | 1% | 91% |
| 누적     | 29% | 32% | 1% | 0% | 0% | 28% | 0% | 3% | 1% | 99% |

실시예 2: 리튬-이온 배터리 유래 출발 물질(블랙 매스)

재료 및 장비

이 작업에 사용된 시약은 식품 등급 SO<sub>2</sub> 및 시약 등급 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>였다. 사용된 블랙 매스 샘플의 조성은 표 7에 제공된다. 이 샘플은 파쇄되고 화학적 세척을 거친 리튬-이온 배터리로부터 얻어졌다.

표 7: 블랙 매스 샘플에서 주요 원소의 원소 농도

| 샘플             | 수분   | 샘플<br>기원 | 습윤 덩어리의 주요원소 농도 |        |        |       |      |
|----------------|------|----------|-----------------|--------|--------|-------|------|
|                |      |          | Ni              | Co     | Mn     | Li    | C    |
|                | Wt % |          | Wt%             |        |        |       |      |
| BMK<br>(dry)   | 0    | 한국       | 35.39%          | 11.31% | 10.68% | 6.47% | 4.3% |
| BMJ-A<br>(dry) | 0    | 일본       | 34.57%          | 14.47% | 9.72%  | 6.21% | 3%   |
| BMJ-B          | 1    | 일본       | 46.95%          | 9.47%  | 9.30%  | 0.00% | 0%   |
| BMC            | 19   | 캐나다      | 20.43%          | 10.65% | 2.41%  | 3.49% | 28%  |

모든 반응은 1.1L 배플 유리 반응기에서 완료되었다. 온도는 열전대 피드백 제어 기능이 있는 핫 플레이트로 유지되었다. 고전단 테플론 임펠러를 사용하여 800 RPM으로 설정된 오버헤드 교반기에 의해 교반을 달성했다. 기체 첨가 속도를 제어하기 위해 기체 유량계에 연결된 유리 살포 막대를 사용하여 기체를 살포했다. 반응 중에 최대 기체 분산을 보장하기 위해 스파저가 임펠러의 블레이드와 일치하는 일관된 수준으로 잠기도록 주의를 기울였다.

방법론

먼저 필요한 양의 블랙 매스를 칭량하여 반응기에 직접 넣었다. 이어서, 필요한 양의 물을 첨가하고 반응기를 반응 온도까지 가열하였다. 반응 온도에 도달하면 피펫팅을 통해 초기 샘플을 채취하고 밀봉된 주사기에서 실온으로 냉각했다. 일단 냉각되면 샘플을 주사기로 여과하고 질산으로 회석하여 과량의 샘플을 반응기로 되돌렸다.

적용가능한 경우, SO<sub>2</sub> 스파지와 산 펌프의 호스를 반응기에 삽입하고 타이밍을 시작했다. 초기 샘플에 대한 개요로서 샘플 방법론에 따라 실험에 의해 미리 결정된 시간 간격으로 샘플을 채취했다.

[0372] 반응 시간이 경과되면, 질량 균형을 위해 반응기의 무게를 측정하고 슬러리를 진공 여과했다. 이어서, 젖은 고체를 105℃에서 밤새 건조시키고, 용액을 유리병에 보관하였다.

[0373] SO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 첨가 속도는 필요한 시간에 모든 Li, Ni, Mn 및 Co를 2가 상태로 반응시키기 위해 화학양론적 투여량의 100%를 투여하는 데 필요한 유량을 기준으로 계산되었다. 이는 Ni와 Co가 모두 3가로 존재하고 Mn이 4가로 존재한다고 가정한 것이다.

[0374] **결과 - 샘플 유형의 영향**

[0375] 55℃에서 추가 산을 첨가하지 않고 환원제로서 SO<sub>2</sub> 기체만을 사용하여 4개의 상이한 블랙 매스 샘플을 처리했다. 이 조건은 코발트 농축 물질에 대해 수행된 이전에 완료된 환원 침출 테스트에 대한 비교 지점을 제공하기 때문에 초기 기준으로 선택되었다. 모든 테스트는 5% 고체 농도로 수행되었다. 샘플 질량을 보존하고 최종 용액에서 총 금속 농도를 약 0.2M로 목표로 하기 위해 5% 고체를 선택했다. 후속 NMC 침전 작업의 목표로 0.2M 금속 농도가 선택되었다. 수행된 테스트의 전체 실험 세부사항은 표 8에 제공된다.

[0376] **표 8: 실험 조건 요약**

| 샘플 ID | SO <sub>2</sub> 유량 (ml/분) |
|-------|---------------------------|
| BMJ-A | 43                        |
| BMJ-B | 26                        |
| BMC   | 18                        |
| BMK   | 31                        |

[0377] 표 7에 요약된 테스트에 대한 시간의 함수로서의 침출 정도 및 pH 프로파일이 도 6a-6d에 제시되어 있다. 이러한 결과를 비교하면 BMJ-B가 테스트된 다른 샘플보다 성능이 뛰어났음이 분명하다. BMJ-B는 본질적으로 매우 무정형이어서 결정성이 더 높은 샘플에 비해 훨씬 더 높은 반응성을 나타낸다. 본 발명자들은 이것이 샘플로부터 리튬의 제거에 의해 야기될 가능성이 있다고 믿고 있다. 이 물질은 탈리튬화되어 결정 구조를 파괴하여 샘플을 비정질로 만들었다. 그 결과 동역학이 더욱 빨라져 5시간 안에 90% 이상의 코발트 회수율을 달성했다. 캐나다 샘플(BMC)은 불순물이 가장 많았고 모든 샘플 중에서 전처리가 가장 적었다. BMC는 코발트 회수 측면에서 유사하게 수행했지만 니켈 회수율은 75%에 그쳤다. 본 발명자들은 이 샘플의 향상된 성능이 환원제로서 작용하여 회수율을 향상시킬 수 있는 금속 불순물(Al, Cu 및 Fe 금속)의 농도가 높아짐에 따른 것으로 예상된다고 믿는다. BMJ-A와 한국 샘플(BMK)은 모두 순수하고 결정성이 높은 샘플이었으며 둘 다 5시간 안에 Ni, Co, Mn의 회수율이 50%에 불과했다. 이를 감안할 때 BMK는 충분한 샘플 질량을 갖고 가장 침출하기 어려운 샘플과 동일하므로 모든 추가 테스트의 대표 샘플로 선택되었다. 이 물질이 침출될 수 있는 것처럼 가장 어려운 것이 선택되었으며, 그러면 유사한 조건에서 모든 블랙 매스 샘플이 침출될 수 있어야 한다.

[0379] **결과 - 시약 투여 속도의 영향**

[0380] 시약 첨가 속도의 영향을 조사하기 위해 5가지 실험을 수행했다. 모든 샘플은 55℃ 및 5% 고체 농도의 BMK 고체를 사용했다. 이어서 SO<sub>2</sub>와 산(20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 표 9에 따라 반응기에 첨가했다. 연속 산 테스트를 위해, 연동 펌프를 통해 산을 첨가했다.

[0381] **표 9: 실험 조건 요약**

| 실험    | SO <sub>2</sub> 유량 (ml/분) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 유량 |
|-------|---------------------------|-----------------------------------|
| 단계적 산 | 31                        | pH<4.5 까지 샘플 포인트에 첨가              |
| 느린 연속 | 31                        | 1 ml/분 (20% 산)                    |
| 빠른 연속 | 52                        | 2.2 ml/분 (20% 산)                  |
| 즉시 산  | 220                       | 0 시간에서 100% 산 요구                  |
| 산 단독  | 0                         | 1 ml/분 (20% 산)                    |

[0382] 표 9에 요약된 테스트에 대한 용액 회수율이 도 7a-7d에 나와 있다. 도 7a-7d를 도 6d와 비교하면, 어떤 용량에

서든  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 첨가하면 회수율과 동역학이 크게 향상되었다.

- [0384] 2.5시간 만에 100% 화학양론적  $\text{SO}_2$ 와 함께 산(도 7a)을 단계적으로 첨가하면 회수율이 5시간 만에 50%에서 5시간 만에 80% 이상으로 향상되었다. 이 실험에는 6시간이 포함되었으며, 그 전에 다량의 산을 첨가하여 pH를 3 미만으로 낮추었다. 그 결과 Co 및 Ni 회수율이 즉시 급증했다(5%). 이 마지막 시간 동안 모든 목표 금속의 회수율이 최대 90%까지 증가했는데, 이는 시스템이 여전히 산으로 인해 제한을 받고 있음을 나타낸다.
- [0385] 느린 연속 산 테스트(도 7b)에서, 연동 펌프를 통해 산을 공급하여 200분 만에 100% 화학양론적  $\text{SO}_2$ 를 사용하여 2.5시간 만에 100% 화학양론적 산 요구량을 전달했다. 이 테스트에서는 180분 만에 목표 금속을 90% 이상 회수하는 것으로 나타났다. 반응이 완료되었음을 나타내는 이 시점 이후에는 회수율이 크게 변하지 않았다. 이 회수율 값은 용액 검정을 기반으로 한 것이며 고체 분석에 따르면 실제로 이 테스트의 회수율은 98% 이상이었다. 따라서 최종 용액 및 최종 고체 검정에서 계산된 헤드가 더 정확해야 하므로 그래프의 침출 범위는 낮게 편향된다.
- [0386] 빠른 연속 테스트(도 7c)에서, 산 유량과  $\text{SO}_2$  첨가는 모두 증가하여 90분 내에 화학양론적 요구 사항을 100% 공급했다. 이러한 조건에서 90분 만에 모든 목표 금속의 약 100%가 추출되는 것으로 나타났다. 이 시점 이후 목표 금속 회수율에는 거의 변화가 없었지만, 불순물 원소는 계속해서 회수되었다. 90분에 알루미늄 40%와 철 10%가 용액으로 회수되었으며, 2.5시간 후에는 각각 60%와 15%로 증가했다. 이는 시약을 100% 제공하는 데 필요한 시간 이상으로 반응 시간을 더 늘리는 것에는 이점이 없음을 보여준다. 이 테스트(도 7c)의 불순물 회수율을 느린 산 테스트(도 7b)와 비교하면 느린 첨가 속도에서 선택성이 어느 정도 향상되는 것으로 나타났다. 느린 속도로 150분 만에 최대 회수가 이루어졌다. 이 시점에서는 Al 10%와 Fe 2%만이 회수되었다. 이를 90분의 빠른 첨가와 비교하면 불순물 회수율이 약 6배 증가한 것으로 나타났다.
- [0387] 도 7d는 즉시 산 테스트의 결과를 보여준다. 이 실험에서는 실험 시작 시 화학양론적 산 요구량의 100%가 첨가되었으며  $\text{SO}_2$ 의 화학양론적 첨가는 30분 만에 달성되었다. 산을 모두 첨가하는 것만으로도 Ni, Mn 및 Co의 35-40%와 Li의 90%를 회수하기에 충분한 것으로 나타났다. 이러한 회수율은 30분 이내에 모든 금속에 대해 90% 이상으로 증가했다. 30분 후에는 2.5시간의 반응 시간 동안 모든 목표 금속의 회수율이 85-90%까지 천천히 감소한다. 60분 지점에서 니켈이 급격하게 하락했다. 이 지점은 희석 오류로 인해 발생한 이상값으로 여겨진다. 알루미늄은 산을 첨가한 후 60%로 빠르게 회복되었으며 이 값은 시간이 지남에 따라 완만하게 증가하여 최대 78%까지 증가했다. 철 회수율은 산 회수 후에도 10-11%로 일정했다. 이는 빠른 연속 산 테스트와 거의 비슷한 선택성을 나타내지만 동역학은 상당히 증가했다.
- [0388] 최종 테스트(참조 실시예)는  $\text{SO}_2$  없이 산만 사용하여 완료되었다(도 7e). 5시간 후에는 Ni, Mn 및 Co가 30-40%만 회수되었고 Li는 80% 회수된 것으로 나타났다. 이러한 결과는  $\text{SO}_2$ 를 첨가하기 전의 즉시 산 테스트에서 얻은 회수율과 상응한다. 이는 BMK 샘플의 경우 Ni, Mn 및 Co의 약 40%가 환원제 없이 용해된다는 것을 보여준다.
- [0389] **결과 - 고체 농도의 영향**
- [0390] 더 높은 고체 농도가 반응 정도 및 동역학에 미치는 영향을 조사하기 위해 한 가지 실험을 수행했다. 더 높은 고체 농도가 더 농축된 침출 용액을 생성하므로 조사 대상으로 선택되었다. 이는 하류 불순물 분리의 효율성을 높이고 설정된 처리량에 따라 필요한 반응기 부피를 줄인다. 이 테스트에서 BMK 고체는 55℃에서 20% 고체 농도로 반응되었다. 빠른 연속 산 테스트(2.9 ml/분 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 290 ml/분  $\text{SO}_2$ )와 유사한 조건에서 산을 지속적으로 첨가했다. 이 실험에서는 반응기에서 넘침을 방지하기 위해 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 사용했다. 이렇게 높은 산 강도로 인해 용액이 과도하게 가열되어 처음 30분 동안 온도가 약 75℃까지 상승했다. 그 후 반응기를 냉각된 수조로 옮기고 온도는 약 45℃로 일정하게 유지되었다. 이로 인해 고체 농도와 온도의 영향을 완전히 분리할 수 없으며 결과를 해석할 때 이를 염두에 두어야 한다.
- [0391] 도 8은 빠른 연속 시약 조건을 사용하여 20% 고체에서 수행된 실험 결과를 보여준다. 5% 고형분에서의 동등한 테스트와 비교하여 전체 회수율과 반응 동역학이 감소하여 2시간 후에 80% 회수율만 달성한 것으로 나타났다. 그러나 실험이 종료되었을 때 회수율은 증가하는 경향을 보였으므로 20% 고체에서 완전한 용해가 가능할 것으로 예상된다.

[0392] **결과 - 반응 온도의 영향**

[0393] 반응 정도 및 동역학에 대한 온도의 영향을 조사하기 위해 두 가지 실험을 수행했다. 용해 속도를 증가시켜 반응 동역학을 더욱 개선하기 위해 더 높은 온도를 조사했다. BMK 고체는 75℃에서 5% 고체 농도로 반응되었다. 빠른 연속 산 테스트(2.2 ml/분 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 52 ml/분 SO<sub>2</sub>)와 유사한 조건에서 산을 지속적으로 첨가했다. 100%를 초과하는 값은 도 9a에 표시되어 있지만 증발로 인한 것일 가능성이 가장 높다. 실험을 통한 질량 기록의 오류로 인해 증발로 인한 질량 손실을 추정할 수 없었다.

[0394] 용액에 대한 SO<sub>2</sub> 기체의 용해도를 증가시켜 반응 동역학을 추가로 개선하려는 시도로 더 낮은 온도를 조사했다. BMK 고체는 실온에서 5% 고체 농도로 반응되었다. 실험이 진행되는 동안 온도는 자연스럽게 30℃에서 35℃ 사이로 상승했다. 빠른 연속 산 테스트(2.2 ml/분 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 52 ml/분 SO<sub>2</sub>)와 유사한 조건에서 산을 지속적으로 첨가했다. 100%를 초과하는 값은 도 9b에 표시되지만 증발로 인한 것일 가능성이 가장 높다. 실험을 통한 질량 기록의 오류로 인해 증발로 인한 질량 손실을 추정할 수 없었다.

[0395] 도 9a에서 볼 수 있듯이, 반응 온도가 증가하면 55℃에서의 동등한 테스트에 비해 성능이 저하되었다. 75℃에서는 반응 온도의 증가로 인해 회수율, 선택성 및 동역학이 모두 부정적인 영향을 받았다. 본 발명자들은 이것이 감소된 SO<sub>2</sub> 용해도로 인해 금속의 더 느린 환원을 초래하는 것일 가능성이 있다고 믿는다. 마찬가지로, 반응 온도를 낮추는 것도 회복과 동역학에 부정적인 영향을 미쳤다. 35℃에서 모든 목표 금속에 대해 90% 이상의 회수율을 달성하려면 120-150분의 반응 시간이 필요했다.

[0396] **침전**

[0397] **이온 교환에 의한 불순물 제거(IX)**

[0398] 아래에 제시된 조성을 갖는 공급 용액을 Lewatit® VP OC 1026 거대다공성 이온 교환 수지(디-2-에틸헥실 포스페이트(D2EHPA)를 함유하는 스티렌 디비닐벤зол 공중합체 기반; 수지는 Lanxess에서 구입가능)와 접촉시켰다.

|          | Al  | Ca  | Co    | Cu  | Fe | Mg   | Mn    | Na   | Ni    | Zn   |
|----------|-----|-----|-------|-----|----|------|-------|------|-------|------|
| 농도(mg/L) | 4.9 | 8.3 | 6,357 | 1.8 | 0  | 54.1 | 7,992 | 63.7 | 9,853 | 38.9 |

[0399]

[0400] 이온 교환 수지와와의 접촉은 40℃에서 두 단계로 수행되었다. pH 제어는 IX 접촉 전 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 1M NaOH를 사용하여 수행되었으며 목표 pH는 3.8-3.9였다. 수지를 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 산 세척한 후 사용하기 전에 pH 3.5로 조절했다. 아래 다음 단락의 첨가물은 세척동안 질량 변화를 고려하여 수령한 수지의 부피로 제공된다.

[0401] 7. 여과액 250 mL를 병에 넣고 pH를 3.9로 조절했다.

[0402] 8. 수지 120 mL를 첨가하고, 병을 밀봉하고, 40℃에서 24시간 동안 병 롤러에 두었다.

[0403] 9. 수지를 여과하고 용액을 깨끗한 병에 첨가했다.

[0404] 10. pH를 3.8까지 조정하였다.

[0405] 11. 수지 120 mL를 첨가하고, 병을 밀봉하고, 40℃에서 4시간 동안 병 롤러에 두었다.

[0406] 12. 수지를 여과하고 용액을 회수하였다.

[0407] 이전 이온 교환(IX) 테스트에 기반하여, Zn 제거를 최대화하고 Mn 손실을 최소화하기 위해 최소한의 pH 제어로 40℃에서 직렬로 연결된 2개의 접촉을 선택했다. 표 10 및 11은 각 접촉 전후의 용액 검정 결과를 보여준다. 회석 보정 검정에서는 세척 및 조절로 인해 수지에 남아 있는 용액을 고려한다. 두 접촉 모두 이전 실험에 비해 탁월한 Zn 제거율(87% 및 91%)을 보인 반면, Mn 손실은 완전히 완화되지 않았다(15% 및 16%). 일부 Al과 Ca도 제거되었으며(각각 누적 29% 및 32%) IX로 들어가는 Fe는 <1 mg/L이다.

**표 10:** 이온 교환 처리 중 다양한 금속의 농도

|                     | pH   | Al | Ca | Co    | Cu | Mg | Mn    | Na    | Ni     | Zn  |
|---------------------|------|----|----|-------|----|----|-------|-------|--------|-----|
|                     | mg/L |    |    |       |    |    |       |       |        |     |
| 1 차 IX 전            | 3.89 | 6  | 11 | 7,088 | 2  | 67 | 8,937 | 71    | 11,450 | 43  |
| 1 차 IX 후<br>(회석 보정) | 1.67 | 5  | 9  | 7,163 | 2  | 68 | 7,640 | 72    | 11,198 | 6   |
| 2 차 IX 전            | 3.80 | 5  | 8  | 6,400 | 2  | 60 | 6,803 | 1,161 | 9,972  | 5   |
| 2 차 IX 후<br>(회석 보정) | 1.86 | 4  | 7  | 6,365 | 2  | 61 | 5,712 | 1,176 | 9,891  | 0.4 |
| 2 차 IX 후<br>(실제)    | 1.86 | 4  | 6  | 5,850 | 2  | 56 | 5,250 | 1,081 | 9,090  | 0.4 |

**표 11:** 이온 교환 결과, 수지 상의 다양한 금속 백분율

| %수지 상  | Al  | Ca  | Co | Cu | Mg | Mn  | Na | Ni | S  | Zn  |
|--------|-----|-----|----|----|----|-----|----|----|----|-----|
| 1 차 IX | 18% | 17% | 0% | 2% | 0% | 15% | 0% | 2% | 0% | 87% |
| 2 차 IX | 12% | 18% | 1% | 0% | 0% | 16% | 0% | 1% | 1% | 91% |
| 누적     | 29% | 32% | 1% | 0% | 0% | 28% | 0% | 3% | 1% | 99% |

#### 공급 용액으로부터 불순물 제거

이 실험은 합성 용액으로부터 불순물 제거에 대한 조사를 요약한다. 반복성과 충분한 샘플 크기를 보장하기 위해 합성 용액이 사용되었다. 이 용액은 침출 중에 생성된 용액의 농도와 pH를 모방하기 위해 만들어졌다. 본 보고서에서 조사된 주요 매개변수는 pH와 염기 유형이었다.

pH를 6.2로 증가시키므로써 알루미늄, 구리, 크롬, 철 및 아연 불순물이 용액으로부터 100% 제거될 수 있음이 입증되었다. pH 5-5.5에서는 대부분의 구리뿐만 아니라 모든 알루미늄, 크롬 및 철이 제거되는 것으로 나타났다. 아연의 95%와 나머지 구리가 모두 손실되는 pH 6까지는 아연이 크게 침전되지 않았다. pH를 6.2로 증가시키면 남은 아연이 제거되어 불순물(Ca 및 Mg 제외)이 없는 용액이 생성된다. 계산된 용액 사양에 도달하려면 pH 6.2가 필요했다. pH를 6.2로 증가시키면 대략 Ni 25%, Co 15% 및 Mn 10%가 손실된다.

세 가지 다른 염기 유형이 시험되었다. 수산화나트륨과 탄산나트륨은 거의 동일한 결과를 나타냈다. 모든 불순물은 동일한 pH에서 침전되었으며 목표 금속의 손실은 두 염기 모두에서 일관되었다. 그러나 탄산나트륨을 사용하면 생성된 고체의 여과 특성이 훨씬 더 좋아졌다. 탄산망간과 염기성 탄산니켈의 조합을 사용하면 탄산나트륨과 유사한 결과가 나타난다. 그러나 탄산망간이 완전히 용해되지 않아 폐망간이 발생하는 것으로 나타났다. 이러한 이유로 불순물 제거를 위한 염기로 탄산나트륨을 사용하는 것이 좋다.

불순물 제거를 2단계로 수행할 수 있는 분명한 기회가 있었다. 첫째, pH 5.5에서는 대부분의 용액 불순물이 제거될 수 있다. 이 고체 물질은 용액에서 분리되어 폐기물로 폐기될 수 있다. 탄산염 고체의 우수한 여과 특성으로 인해 고체를 빠르고 쉽게 분리할 수 있다. 이 단계 이후 부분적으로 정제된 용액에는 불순물로서 미량의 구리와 아연만 함유되어야 한다. pH를 6 이상(이상적으로는 6.2)으로 높이면 남은 구리와 아연이 용액에서 제거될 수 있다. 이는 또한 니켈, 코발트 및 망간의 손실을 초래하여 이 고체 스트림을 높은 가치로 만든다. 이 물질은 수집되어 SAL 침출로 반환되어 구리를 회수하고 시스템에서 아연 불순물을 제거할 수 있다. 이 개념은 원하는 두 pH 수준(5.5와 6.2) 사이의 고체/액체 분리를 포함하여 실험실 규모에서 입증되었다. 고체 액체 분리를 포함함으로써 코발트, 니켈 및 망간의 손실을 각각 5%, 10% 및 0%로 제한할 수 있는 것으로 나타났다.

여기에 제시된 결과는 공정에서 이온 교환을 제거할 수 있는 가능성을 강조한다. 이 실험의 결과는 침전만으로 고순도의 용액을 생산할 수 있어 값비싼 이온 교환 공정이 필요하지 않음을 보여준다.

#### 도입

금속 수산화물의 용해도에 대한 알려진 pH 의존성에 기반하여, 용액으로부터 수산화물을 선택적으로 제거하는 것이 가능할 것으로 간주되었다. 고려된 불순물은 철, 알루미늄, 구리 및 칼슘이었다. 그러나 블랙 매스 샘플의 검정은 마그네슘과 아연이 포함될 수 있는 것으로 나타났다. 이 연구에서 테스트된 매개변수는 pH와 염기 유형이었다.

#### 물질 및 방법

[0421] 물질

[0422] 이 작업에 사용된 시약은 식품 등급  $\text{SO}_2$ 를 제외하고 모두 시약 등급이었다. 사용된 화학 물질과 스톱 용액 중 목표 농도는 표 12에 제시되어 있다.

[0423] 표 12: 스톱 용액 농도

| 사용된 화학물질                                                | 목표 금속 농도 (g/l) |
|---------------------------------------------------------|----------------|
| $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$               | 15             |
| $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$               | 5              |
| $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$                | 5              |
| $\text{Li}_2\text{SO}_4$                                | 3              |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ | 0.5            |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$               | 0.5            |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$               | 0.5            |
| $\text{CaSO}_4$                                         | 0.2            |
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$               | 0.2            |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$               | 0.2            |
| $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$               | 0.05           |
| $\text{SO}_2$                                           | 포화             |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$                                 | 조정된 pH         |
| $\text{NaOH}$                                           | 조정된 pH         |

[0424]

[0425] 용액 농도는 블랙 매스의 침출을 통해 생성된 용액을 대표하도록 선택되었다. 예상보다 높은 불순물 농도를 시물레이션하기 위해 불순물 원소를 첨가했다. pH는 초기에 목표 값 1로 낮아졌다. 이는 대략 pH 0.5로 초과되었다. 그러나 이 시작 pH는 너무 낮았으며 침전 테스트 중에 부피 문제가 발생했다. 이를 해결하기 위해 NaOH를 사용하여 pH를 2.6으로 높였다. 그런 다음 침출 중에 생성된 용액을 더 잘 모방하기 위해 용액이 포화될 때까지  $\text{SO}_2$ 를 반응기에 살포했다. 이 후 pH를 다시 한번 2.6으로 증가시켰다.

[0426] 장비

[0427] 모든 반응은 1.1L 배플형 유리 반응기에서 완료되었다. 온도는 열전대 피드백 제어 기능이 있는 핫 플레이트로 유지되었다. 고전단 테플론 임펠러를 사용하여 800 RPM으로 설정된 오버헤드 교반기에 의해 교반을 달성했다. 기체 첨가 속도를 제어하기 위해 기체 유량계에 연결된 유리 살포 막대를 사용하여 기체를 살포했다. 반응 중에 최대 기체 분산을 보장하기 위해 스파저가 임펠러의 블레이드와 일치하는 일관된 수준으로 잠기도록 주의를 기울였다. pH는 고온 pH 프로브에 연결된 메트로姆(Metrohm) 자동 적정기 및 연결된 랩탑을 통해 실행되는 PID 프로그램을 사용하여 제어되었다.

[0428] 방법론

[0429] 먼저 필요한 양의 스톱 합성 용액을 계량하여 반응기에 직접 넣고 반응기를 반응 온도까지 가열했다. 반응 온도에 도달하면, 초기 샘플을 채취하여 밀봉된 주사기에서 실온으로 냉각했다. 일단 냉각되면, 샘플을 주사기 여과하고 질산으로 희석하여 과량의 샘플을 반응기로 되돌렸다. 그런 다음 적정기의 공기 살포 및 호스를 반응기에 삽입하고 시약 투여 및 타이밍을 시작했다. 동일한 샘플 채취 방법에 따라 실험에 의해 미리 결정된 시간 간격으로 샘플을 채취했다.

[0430] 실험이 완료되면, 반응기의 무게를 측정하고 수산화물 샘플의 경우 슬러리를 원심분리하거나 탄산염 샘플의 경우 진공 여과했다. 이어서, 젖은 고체를 105°C에서 밤새 건조시키고, 용액을 유리병에 보관하였다. 반응 전후에 밀도 판독값을 취했다.

[0431] 실험이 요구되는 용액 순도를 성공적으로 달성했는지 결정하기 위해, 용액 목표 농도 세트를 계산했다. 이들 목표는 표 13에 제시되어 있으며 최종 침전된 NMC 생성물로의 100% 전달을 가정하여 계산되었다.

**표 13:** 용액 농도 목표. \*가정에 근거

|                       | Al * | Cr* | Cu   | Fe   | Zn*  |
|-----------------------|------|-----|------|------|------|
| NMC 사양                | 50   | 10  | 50   | 50   | 50   |
| 침출 시 5% 고체를 갖는 용액 목표  | 3.2  | 0.6 | 3.2  | 3.2  | 3.2  |
| 침출 시 10% 고체를 갖는 용액 목표 | 6.7  | 1.3 | 6.7  | 6.7  | 6.7  |
| 침출 시 25% 고체를 갖는 용액 목표 | 20.1 | 4.0 | 20.1 | 20.1 | 20.1 |

#### 결과

#### pH의 영향

#### 테스트 조건 및 타당성

pH는 목표 금속으로부터 불순물 원소의 분리 효율을 결정하기 위한 중요한 매개변수이다. pH의 영향을 조사하기 위해 자동 적정기를 사용하여 염기(2.5M NaOH)를 스톱 용액에 투입하여 용액을 목표 pH로 유지했다. 이 목표 pH에 도달하고 이 pH가 1시간 동안 유지된 후 샘플을 채취했다. 두 번째 샘플 이후, pH 조절기를 다음 수준으로 조정하고 공정을 반복했다. 각 실험 내내 온도는 75°C로 일정하게 유지되었다. 이러한 방식으로 세 가지 실험이 수행되었으며, 가장 결정적인 테스트의 결과가 이 보고서에 표시되며 다른 항목은 특정 사항에 대해 참조된다.

#### 결과 및 토론

시각적 관찰과 염기 투입량 및 pH 추세에 기반하여, 첫 번째 침전은 pH 3.6-4에서 발생하기 시작했다. 용액을 pH 4에서 1시간 동안 유지한 후, 90% 이상의 Fe와 거의 모든 Al 및 Cr이 용액에서 제거되었다. pH를 5로 추가로 증가시키면 Fe, Al 및 Cr이 완전히 제거되고 Cu 불순물이 65% 제거되었다. Cu를 완전히 제거하려면 용액을 pH 6으로 증가시켜야 했으며, 이 시점에서 Zn의 94%도 제거되었다. 표 11의 아연 용액 사양 개요를 충족하려면 pH를 6.2로 높여야 했다. 그러나 pH 6.2에서는 코발트 11%, 니켈 21%, 망간 7%의 손실이 발생했다. 이 지점 이상으로 pH를 높이면 니켈 90%, 코발트 80%, 망간 40% 이상이 손실된다. 주요 pH 완충은 대략 pH 6.4에서 일어나는 것으로 나타났다. 따라서 이는 목표 금속의 손실을 줄이기 위해 초과해서는 안 되는 상한선을 나타낸다.

추가적으로, pH 5까지의 신속한 염기 투입은 더 낮은 pH에서 니켈 손실을 증가시키는 것으로 밝혀졌다. 빠른 염기 첨가로 니켈의 15%가 불순물 원소와 함께 침전되었다. 따라서 2시간에 걸쳐 pH를 천천히 pH 5.5까지 높이는 것이 좋다. 구리 침전을 최대화하려면 1시간 동안 유지해야 한다. 그런 다음 용액을 pH 6.2로 높이고 즉시 용액에서 분리해야 한다. 이는 아연 및 구리 사양이 이 시점에서 충족되고 pH 6.2를 더 유지하면 니켈, 코발트 및 망간의 손실만 증가한다는 관찰에 기반한다.

#### 염기 유형의 효과

#### 테스트 조건 및 타당성

이전 섹션에 설명된 것과 유사한 방법을 사용하여 대체 염기를 조사하기 위해 두 가지 추가 테스트를 수행했다. 탄산나트륨은 동등하게 이용가능하지만 일반적으로 공급 비용이 더 저렴하기 때문에 불순물 제거에 사용되는 염기인 NaOH를 대체할 수 있는 이상적인 후보 물질이다. 또한, 탄산염 음이온은 수산화물에 비해 추가적인 불순물 제거 이점을 제공할 수 있다.

조사된 두 번째 대체 염기는 탄산나트륨과 고체 탄산망간 및 염기성 탄산니켈(BNC)의 조합이다. 이러한 화학 물질은 더 저렴하고 현장에서 사용할 수 있어 시약 비용을 절감할 수 있는 기회를 제공한다. 이 테스트를 위해, NMC 침전 장치의 진행 중인 개발을 반영하기 위해 불순물 제거 후 최종 용액이 6:4:2 Ni:Mn:Co 비율을 갖도록 일정량의 탄산망간과 BNC를 고체로 첨가했다. 이는 더 이상의 고가의 코발트 염의 투입을 요구하는 첨가되어야 하는 이들 화합물의 이론적 최대량을 나타낸다. 금속염을 0 시점에 첨가하고 1시간 동안 반응시켰다. 이 시점 후에 탄산나트륨을 첨가하여 다른 실험에 따라 pH를 추가로 조정했다.

#### 결과 및 토론

도 14 및 15에 도시된 결과를 NaOH 결과와 비교하면 두 염기 유형 간에 유의미한 차이가 없음을 알 수 있다. 표

14는 두 염기의 주요 고려사항을 비교한 것이다. 이는 NaOH와 비교하여  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 사용할 때 동일한 단계에서 불순물 원소가 제거되었음을 나타낸다. 침전 후 손실된 목표 금속의 양도 일정했다. 그러므로 pH 증가의 결과로 침전이 발생하고 탄산염 음이온이 침전을 개선하지 않는다는 결론을 내릴 수 있다. 그러나  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 는 물질 취급에 있어서 강력한 장점을 갖고 있다는 점을 기억하는 것이 중요하다. 탄산염 침전 중에 형성된 고체는 수산화물 침전으로 생성된 고체보다 훨씬 더 쉽게 침강되고 여과된다.

**표 14:** NaOH 및  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  염기 유형 비교. pH 값은 표 11의 모든 사양이 충족된 지점을 나열한다.

|       | NaOH   | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ |
|-------|--------|--------------------------|
| Al pH | 5-5.5  | 5-5.5                    |
| Cr pH | 5      | 5                        |
| Cu pH | 6      | 6                        |
| Fe pH | 5      | 5                        |
| Zn pH | 6.2    | 6.2                      |
| Co 손실 | 11-17% | 12-19%                   |
| Ni 손실 | 21-31% | 20-28%                   |
| Mn 손실 | 7-11%  | 6-12%                    |

$\text{MnCO}_3$  및 BNC의 첨가는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  단독 테스트에 비해 아무런 이점도 가져오지 않았다(도 16 및 17 참조). 동일한 pH와 동일한 수준에서 불순물 제거가 달성되었다. 그러나  $\text{MnCO}_3$ 는 완전히 용해되지 않았으며 이는 이 상황에서 염기로 작용하는 능력이 제한되어 있음을 나타낸다. BNC 용해로 인해 니켈이 100% 이상 회수되었으며, 이는 BNC가 4수화물로 존재한다는 가정이 잘못되었음을 나타낸다. 모든 BNC가 용해되었다고 가정할 수 있으며 이론적으로 몰비가 MMC 침전 전에 시스템에 추가 니켈을 첨가할 수 있는 경우 염기로 사용될 수 있다.

#### 2단계 침전 효과

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  및 NaOH 침전 실험의 결과에 기반하여, 두 가지 pH 수준에서 장치를 두 가지 작업으로 분할할 수 있는 기회가 있는 것으로 보인다. 먼저 pH 5.5에서 침전함으로써, 모든 Al, Cr 및 Fe가 각각 약 90% 및 10%의 Cu 및 Zn과 함께 제거될 수 있다. 이는 목표 금속의 손실을 최소화하면서 달성할 수 있다. 그 후, 고체/액체 분리를 사용하여 원하지 않는 저가치 폐 물질을 제거할 수 있다. 그런 다음 용액을 pH 6.2로 증가시켜 남은 Cu 및 Zn을 제거할 수 있다. 이는 약 30%의 Ni 손실, 20%의 Co 손실 및 10%의 Mn 손실을 동반했다. 이 물질은 가치가 높으며 공정 초기 단계까지 수집 및 재활용될 수 있다.

이 개념을 테스트하기 위해, 200 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용액을 사용하여 대략 1.5시간에 걸쳐 pH를 5.5로 천천히 증가시키는 실험을 수행했다. 그런 다음 진공 여과하기 전에 이 pH에서 1시간 동안 유지했다. 그런 다음 깨끗한 용액을 재가열하고 염기 투여를 재개하여 pH 6.2를 달성했다. 이는 최종 고체/액체 분리 전 1시간 동안 유지되었다.

#### 결과 및 토론

예상 결과와 대조적으로, 두 단계 사이에 고체/액체 분리가 완료되었을 때 pH 6.2에서 훨씬 적은 양의 물질이 침전되는 것으로 관찰되었다. 이러한 관찰은 도 18과 19에 제시된 결과에 의해 뒷받침된다. 이러한 결과로부터 고체/액체 분리를 포함하면 불순물 제거에 영향을 주지 않으면서 Ni, Co 및 Mn의 유지율이 훨씬 향상된다는 것이 분명해졌다. 단일 단계  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  테스트와 관련된 이 테스트의 결과는 표 15에 제시되어 있다.

**표 15:** NaOH 및  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  염기 유형 비교. pH 값은 표 11의 모든 사양이 충족된 지점을 나열한다.

|       | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 2 단계 |
|-------|--------------------------|-------------------------------|
| Al pH | 5-5.5                    | 5.5                           |
| Cr pH | 5                        | 5.5                           |
| Cu pH | 6                        | 6.2                           |
| Fe pH | 5                        | 5.5                           |
| Zn pH | 6.2                      | 6.2                           |
| Co 손실 | 12-19%                   | 5%                            |
| Ni 손실 | 20-28%                   | 9%                            |
| Mn 손실 | 6-12%                    | 0%                            |

[0457] 공-침전물의 형성

[0458] 이 실험의 목적은 NMC 침전 - pH 테스트의 함수로서 불순물 침전을 조사하는 것이다. 목적은 NMC 전구체가 침전되어 불순물 Ca 및 Mg에 대해 선택적이면서 적절한 주원소 화학(Ni/Co/Mn)을 달성할 수 있는 적합한 pH 범위 및 용액 조건을 확인하는 것이다. 약알칼리성 pH 범위(pH 7.6-8.0)에서는 대부분의 불순물 이온( $\text{Ca}^{2+}$  및  $\text{Mg}^{2+}$ )이 NMC 전구체와 공-침전되지 않는 것으로 나타났다. 결과는 용액 중 초기 NMC 조성, 알칼리성 유형 및 양을 조정함으로써 이 접근법이 NMC 전구체를 생산하는 것이 가능하다는 것을 시사한다.

[0459] 실험적

[0460] 500 mL의 NMC 초기 용액(0.2-0.24 M의 총 NMC, 특정 샘플에 대해서는 도 20 참조)을 연동 펌핑에 의해 8 mL/분의 속도로 200 mL의 암모늄 용액(0.1 M)을 함유하는 1 L 반응기에 공급했다. 3분 후, 480 mL의 알칼리성 용액(0.20-0.24M)을 동일한 유속으로 동일한 반응기로 펌핑한다. 60분이 지나면 남은 모든 액체를 반응기로 펌핑되었다. 불활성 기체( $\text{N}_2$ ) 대기 하에서 이 반응기를 80°C로 가열하기 위해 핫플레이트를 사용했다. 800 rpm의 오버헤드 기계식 교반기를 사용하여 전이 금속과 알칼리성 용액을 펌핑하는 동안(1시간) 1 L 반응기에서 격렬하게 혼합했다. 그런 다음 교반 속도는 오후 5시까지 다음 4시간 동안 800 rpm으로 유지된다. 안전상의 이유로 이후 시간 동안의 교반 속도는 15-16시간 동안 600 rpm으로 설정되었다. 총 침전 시간은 20-21시간 범위이다. 그 후, 반응기를 80°C에서 실온으로 냉각시켰다. 최종 슬러리를 진공 여과로 여과하여 침전물을 얻었다. 상이한 샘플의 최종 용액 pH는 도 20에 나열되어 있다. 얻은 침전물은 2단계로 세척되었다. 1차 세척에는 80°C에서 60분간 자기 교반을 사용하여 침전물을 0.1M NaOH 용액(~5% 고체 함량)으로 재필트한 후 진공 여과기를 사용하여 고체/액체 분리를 수행하는 작업이 포함된다. 2차 세척은 1차 세척의 침전물을 80°C에서 60분 동안 자기교반을 이용하여 2%  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$  용액(~5% 고체 함량)으로 재필트화한 후, 진공여과기를 이용하여 고체/액체 분리하여 최종 NMC 전구체 고체를 얻는 것이다. 그런 다음 NMC 전구체를 오븐에서 105°C로 8-10시간 동안 건조하여 유리 수분을 분리했다. 건조 후 침전물은 리튬화 후 코인 셀 배터리 제조를 위해 보내진다. 전구체의 최종 NMC 비율은 도 20에 나열되어 있다.

[0461] 실제 침출 용액에 의해 제조된 샘플 8을 제외하고, 모든 NMC 44-52 샘플은 분석 등급의 니켈, 코발트 및 망간 황산염을 DI수에 용해시키는 합성 초기 NMC 용액에 의해 제조되었다. 이러한 합성 초기 NMC 용액 중 일부에는 20 mg/L Ca 및 200 mg/L Mg가 포함되어 있다.

[0462] NMC 초기 용액의 화학적 조성은 0.2-0.24 M의 총 Ni + Co + Mn(NMC)을 함유했다. NMC 초기 용액의 NMC 물 비율은 도 20의 Y축 라벨에 지정된다. 예를 들어, 도 20에서 "NMC 44(초기 6.1:1.8:2.1) pH 9.20"은 이 NMC 초기 용액(NMC 44 샘플)의 초기 NMC 비율이 6.1:1.8:2.1임을 나타낸다. 또한, 침전이 완료되면 최종 용액 pH는 도 20에서 "NMC 44(초기 6.1:1.8:2.1) pH 9.20"에 대해 9.20과 동일하였다.

[0463] 결과 및 토론

[0464] 도 21은  $\text{Ca}^{2+}$  및  $\text{Mg}^{2+}$ 의 침전 정도(각각 50 및 200 mg/L의 초기 공급 용액 농도로부터)가 알칼리성 pH 영역(8.1-9.3)에서 Ca의 최대 88.6% 및 pH 9.3에서 71.4% Mg까지 빠르게 증가하는 반면,  $\text{Ca}^{2+}$ (5-18%) 및  $\text{Mg}^{2+}$ (1-3%)의 침전율은 pH < 8에서 낮게 유지된다.

[0465] 도 22는 최종 pH > 8.6일 때  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  및  $\text{Mn}^{2+}$ 의 침전 백분율이 상당히 높다는 것을 보여준다(98-100%). 약 알칼리성 pH 영역(8-8.2)에서  $\text{Ni}^{2+}$ 와  $\text{Co}^{2+}$ 의 침전율은 90-100% 범위에서 여전히 상당히 유사한 반면,  $\text{Mn}^{2+}$ 의 침전율은  $\text{Ni}^{2+}$ 와  $\text{Co}^{2+}$ 의 침전율보다 상대적으로 낮아서 NMC622의 올바른 화학 조성을 침전시키는 것이 복잡해진다. 구체적으로, 초기  $\text{Mn}^{2+}$  농도가  $C_{\text{Mn}}=0.02\text{M}$ (초기 6:2:2)에서  $C_{\text{Mn}}=0.04\text{M}$ (초기 6:3:2) 및 0.06M(초기 6:4:2)으로 증가할 때  $\text{Mn}^{2+}$ 의 침전율은 ~80%에서 ~70%로 감소했다. 약 알칼리성 pH 영역(7.6-8.0)에서  $\text{Ni}^{2+}$  및  $\text{Co}^{2+}$ 의 침전율은 80-90% 범위에서 여전히 유사하지만,  $\text{Mn}^{2+}$ 의 침전율은 초기  $C_{\text{Mn}}=0.06\text{M}$ 에서 약 70%이다(초기 6: 4:2). Mn의 초기 농도는 침전물에서 정확한 최종 Mn 농도를 달성하기 위해 테스트 전반에 걸쳐 다양해졌다.

[0466] 도 22에 도시된 Mn 침전 백분율에 대한 일부 이상값 데이터 지점이 있다. 예를 들어, pH=7.9(NMC 52 샘플)에서  $\text{Mn}^{2+}$ 의 침전 백분율은  $\text{Ni}^{2+}$  및  $\text{Co}^{2+}$ 의 값과 유사한 94%에 도달했다. 이러한 이상값은  $\text{N}_2$  기체 보호( $\text{N}_2$  기체 실린더

의 고갈) 없이 NMC 침전 공정 중 공기에 의한 +2에서 +4로의 Mn 산화에 기인한다. NMC 침전 동안 N<sub>2</sub> 기체 보호를 사용한 또 다른 반복 테스트(NMC 52-R 샘플, 표 10 참조)는 pH=7.87에서 ~70%의 Mn<sup>2+</sup> 침전 백분율을 가져왔다. 결과는 이 가설을 확증해주었다. 문헌에서는 NMC 침전 중 N<sub>2</sub> 보호가 필요하다고 제안하기 때문에, NMC 52 및 NMC 52-R에 대한 추가 배터리 성능 테스트는 NMC 침전 중 N<sub>2</sub> 보호가 배터리 성능에 필수적인지 여부를 밝힐 수 있다. pH=7.7의 다른 이상값 데이터는 침전 반응기의 누출로 인한 것이다.

[0467] 도 21 및 22의 결과는 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>의 침전 백분율은 낮게 유지되는 약 알칼리성 pH 영역(7.6-8.0)에서 시판 제품의 올바른 조성을 갖는 공-침전된 NMC 전구체를 최종적으로 달성하기 위해 더 높은 Mn<sup>2+</sup> 농도를 갖는 초기 NMC 용액을 제조하는 방법에 대한 지침을 제공한다.

[0468] 도 20은 다양한 침전 pH에서 초기 용액에서 NMC 비율과 최종 고체에서 NMC 비율 사이의 관계를 나타낸다. 초기 용액의 NMC 비율은 NMC 6:2:2에서 6:3:2 및 6:4:2로 다양했는데, 이는 도 22에 설명되어 있는 경미한 알칼리성 및 약알칼리성 pH 영역(pH 7.6-8.0)에서 Mn<sup>2+</sup>의 침전율이 Ni<sup>2+</sup> 및 Co<sup>2+</sup> 값보다 낮기 때문이다. 실험 실습의 경우, 서로 다른 수화 수치를 갖는 분석용 금속 황산염을 사용하여 초기에 정확한 NMC 비율을 유지하는 것은 어렵다. 따라서 도 20의 Y축은 NMC 6:2:2, 6:3:2 및 6:4:2에 상응하는 정확한 초기 NMC 비율, 샘플 이름 및 해당 최종 침전 pH를 표시하는 반면, 도 20의 X축은 고체 NMC 전구체에서 최종 NMC 비율을 보여준다. 결과는 샘플 8(pH 9.32), NMC 44(pH 9.2), NMC 47(pH 8.63), NMC 37-4(pH 8.08), NMC 49(pH 7.7)를 포함하는 상업용 NMC 622 조성과 일치하는 여러 NMC 전구체가 생성되었음을 보여준다. NMC 37-2(pH 8.06), NMC 52(pH=7.9) 및 NMC 50(pH 7.77)을 포함하여 최종 NMC 비율이 상업용 NMC 532와 일치하는 NMC 전구체도 많이 있다.

[0469] 배터리 물질 제조

[0470] 침출 공정에서 정제된 용액은 NMC 622 전구체를 침전시키는 데 사용되었다. 구체적인 NMC 공-침전 조건은 아래 실험 섹션에 제공된다. 이후, 수득된 전구체를 리튬화 및 하소하여 NMC 622 음극 물질을 제조하였다. 이 NMC 622 음극 물질의 배터리 성능은 상업용 NMC 622 음극 물질과 일치할 수 있다.

[0471] 실험 - NMC 침전 과정

[0472] 구체적으로, 침출 공정의 침출 용액(샘플 8 - 침출), 정제된 용액(샘플 8 - 정제) 및 최종 용액(샘플 8 - 최종)이 표 16에 제시되어 있다. NMC 622 전구체의 화학적 조성을 충족시키기 위해, 여분의 Ni 및 Mn 황산염 염을 정제된 용액(샘플 8-정제)에 첨가하여 NMC 침전에 직접 사용되는 샘플 8-최종 용액을 생성했다.

[0473] **표 16:** 용액(침출, 정제 및 최종 용액)에 대한 용액 검정

| mg/L    | Al   | Ca  | Co   | Cu   | Fe   | K   | Mg   | Mn   | Na     | Ni    | S     | Zn    |
|---------|------|-----|------|------|------|-----|------|------|--------|-------|-------|-------|
| 샘플 8-침출 | 47.5 | 3.8 | 5561 | 51.2 | 65.4 | 8.6 | 26.7 | 6958 | 30.8   | 10254 | 16204 | 137.1 |
| 샘플 8-정제 | 3.7  | 6.1 | 5850 | 1.9  | 0    | 7.5 | 55.8 | 5250 | 1081.1 | 9090  | 15123 | 0.4   |
| 샘플 8-최종 | 3.7  | 6.1 | 5850 | 1.9  | 0    | 7.5 | 55.8 | 5250 | 1081.1 | 9090  | 15123 | 0.4   |

[0474]

[0475] 500 mL의 NMC 초기 용액(0.2 M의 총 NMC)을 연동 펌프에 의해 8 mL/분의 속도로 200 mL의 암모늄 용액(0.1 M)을 함유하는 1L 반응기에 공급했다. 3분이 지나면 480 mL의 알칼리 용액(0.208 M)이 동일한 유속으로 동일한 반응기로 펌핑되기 시작했다. 60분이 지나면 모든 액체가 반응기로 펌핑되었다. 800 rpm의 오버헤드 기계식 교반기를 사용하여 1L 반응기에서 혼합했다. 불활성 N<sub>2</sub> 대기 하에서 이 반응기를 80℃로 가열하기 위해 핫플레이트가 사용되었다. 침전 체류 시간은 8-10시간 범위이다.

[0476] 그 후, 반응기를 80℃에서 실온으로 냉각시켰다. 최종 슬러리를 진공여과로 여과하여 침전물을 얻었다. 최종 용액 pH(또는 최종 pH)는 9.32이다. 수득된 침전물은 2단계 세척을 거쳤다. 1차 세척은 80℃에서 60분 동안 자기

교반을 사용하여 침전물을 0.1 M NaOH 용액(~5% 고체 함량)으로 재펠프화한 후 진공 여과기를 사용하여 고체/액체 분리를 수행했다. 2차 세척은 1차 세척으로부터 침전물을 80℃에서 60분 동안 자기교반을 이용하여 2%  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$  용액(~5% 고체 함량)으로 재펠프화한 후, 진공 여과기를 이용하여 고체/액체 분리하여 최종 NMC 전구체 고체를 수득하였다. 그런 다음 NMC 전구체를 오븐에서 105℃로 8-10시간 동안 건조시켰고, 이는 배터리 제조로 보낼 수 있다. 전구체에서 최종 NMC 비율은 5.8:2.2:2.1이며, 이는 6:2:2 범위에 있다. 분석은 표 17에 제공된다.

**표 17:** 세척 전후의 NMC 침전 정도 및 NMC 전구체의 고체 분석(불순물 함량은 백만분율(ppm)으로 측정; Ni, Co, Mn 함량은 중량 백분율, wt%로 측정)

|          | 침전<br>농도                                | Al  | Ca         | Co         | Cu  | Fe  | K   | Mg         | Mn         | Na         | Ni         | S           | Zn  |
|----------|-----------------------------------------|-----|------------|------------|-----|-----|-----|------------|------------|------------|------------|-------------|-----|
| 용액<br>검정 | NMC<br>침전<br>정도, %                      | n/a | 88.6<br>4% | 100.<br>0% | n/a | n/a | n/a | 71.4<br>0% | 99.9<br>3% | n/a        | 99.9<br>8% | 4.72<br>%   | n/a |
| 고체<br>검정 | 무 세척<br>(샘플 8-<br>최종)                   | n/a | 298.<br>2  | 10.7<br>%  | 0   | 0   | 0   | 934.<br>3  | 12.2%      | 117<br>2.9 | 31.5<br>%  | 1073<br>5.5 | 0   |
|          | 1 차<br>세척<br>(샘플 8-<br>최종)              | n/a | 337.<br>3  | 12.5<br>%  | 0   | 0   | 0   | 1071<br>.4 | 14.0<br>%  | 416.<br>6  | 36.5<br>%  | 2182.<br>5  | 0   |
|          | 2 차<br>세척<br>(샘플<br>8-최종,<br>최종생<br>성물) | n/a | 317.<br>4  | 12.4<br>%  | 0   | 0   | 0   | 1051<br>.5 | 13.<br>8%  | 357.<br>1  | 35.9<br>%  | 1984.<br>1  | 0   |
|          | 고체 중 최종 NMC 비율<br>- 5.8:2.2:2.1         |     |            |            |     |     |     |            |            |            |            |             |     |

#### 결과 - 배터리 성능

전술한 방법에 의해 수득한 NMC 전구체를 리튬화하여 NMC 활성제를 제조한다. 전구체는 먼저 리튬 공급원인  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 5wt.-%과량 화학량론 비율과 혼합된다. 하소 공정은 먼저 혼합물을 400-500℃의 낮은 온도에서 1시간 동안 예비하소한 후 다시 분쇄한 후 공기 대기 하에서 850-900℃의 높은 온도에서 10시간 동안 하소한다. NMC 활성 물질(80 wt.%), 카본 블랙(10 wt.%) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(10 wt.%)를 N-메틸-2-피롤리디논에 분산시켜 음극을 제조한다. 그 후, 슬러리를 알루미늄 호일 위에 도포한 후, 100℃에서 24시간 동안 건조시킨다. 사용된 전해질은 EC/DMC(질량비 1:1) 중  $\text{LiPF}_6$ (1 M)이다. 그런 다음 셀을 리튬 금속 양극을 사용하여 아르곤으로 채워진 글러브 박스에 포장하고, 이 셀의 전기화학적 성능을 3.0-4.4V의 전압 범위에서 테스트한다.

0.2C에서 샘플 8 음극의 배터리 성능은 표 18에서 샘플의 초기 비용량이 약 163 mAh/g(기준선: 170 mAh/g)이었고 용량이 6 주기 후에도 163 이상으로 유지되었음을 보여준다. 배터리 성능은 동일한 충전-방전 속도에서 용량이 165-170 mAh/g 범위인 상업용 NMC 622 배터리와 비슷하다. 샘플 음극은 또한 육각형 배열과 낮은 Ni-Li 혼합을 통해 우수한 결정 구조를 보여준다.

**표 18:** 0.2C에서 샘플 8 음극을 사용한 3개의 개별 배터리에 대한 배터리 성능

| 샘플/주기 | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 8-셀 1 | 161.8 | 163.5 | 161.1 | 163.2 | 162.3 | 162.1 |
| 8-셀 2 | 162.7 | 163.8 | 163.6 | 163.7 | 164.7 | 164.2 |
| 8-셀 3 | 164.8 | 166.1 | 163.6 | 164.4 | 163.2 | 162.6 |
| 평균    | 163.1 | 164.5 | 162.8 | 163.8 | 163.4 | 163.0 |

#### 실시예 3: 불순물 존재 하의 침전

광범위한 불순물의 존재 하에 다양한 용액으로부터 니켈, 망간 및 코발트(NMC)를 함유하는 혼합 침전물이 생성

되었다. 사용된 방법론은 존재하는 불순물의 일부 또는 전부의 침전을 방지할 수 있었고 초기 용액에 이러한 불순물이 존재함에도 불구하고 전기화학적 특성을 갖는 공-침전을 생성할 수 있었다.

[0486] 표 19-32에는 일련의 NMC 침전 시험으로부터의 수성 공급 용액 및 공-침전 후 상청액 비율이 포함되어 있다. 이들 값을 해석할 때 이는 NMC:불순물의 비율이므로 숫자가 작을수록 NMC에 대한 불순물 수준이 높다는 점에 유의해야 한다. 그러므로 침전 후 비율이 감소하는 것은 선택성의 증거이다. 따라서 표에 표시된 결과는 각 요소에 대한 선택성을 보여준다.

[0487] 표 19 표 20

| Al     |         |       |
|--------|---------|-------|
| 테스트 ID | 초기 비율   | 최종 비율 |
| 테스트 3  | 13521   | 1861  |
| 테스트 4  | 12134   | 122   |
| 테스트 5  | 5190    | 60    |
| 테스트 6  | 354598  | 11630 |
| 테스트 7  | 51189   | 16121 |
| 테스트 9  | 218.775 | 182   |

| Ca     |       |       |
|--------|-------|-------|
| 테스트 ID | 초기 비율 | 최종 비율 |
| 테스트 2  | 192   | 94    |
| 테스트 3  | 260   | 85    |
| 테스트 4  | 258   | 10    |
| 테스트 5  | 1269  | 9     |
| 테스트 6  | 87    | 4     |
| 테스트 7  | 138   | 59    |
| 테스트 8  | 292   | 111   |
| 테스트 9  | 141   | 9     |
| 테스트 10 | 132   | 5     |

[0488]

[0489] 표 21 표 22

| B      |       |       |
|--------|-------|-------|
| 테스트 ID | 초기 비율 | 최종 비율 |
| 테스트 6  | 39400 | 1454  |
| 테스트 8  | 2651  | 955   |
| 테스트 9  | 3282  | 130   |

| Cr     |       |       |
|--------|-------|-------|
| 테스트 ID | 초기 비율 | 최종 비율 |
| 테스트 6  | 39400 | 11630 |
| 테스트 7  | 25595 | 16121 |

[0490]

[0491] 표 23 표 24

| Cu     |            |         |
|--------|------------|---------|
| 테스트 ID | 초기 비율      | 최종 비율   |
| 테스트 1  | 15412.4286 | 14572   |
| 테스트 2  | 898.6875   | 8396    |
| 테스트 3  | 1502.33333 | 232.625 |
| 테스트 4  | 6067       | 122     |

| Fe     |        |       |
|--------|--------|-------|
| 테스트 ID | 초기 비율  | 최종 비율 |
| 테스트 3  | 6760.5 | 930.5 |
| 테스트 4  | 12134  | 122   |
| 테스트 7  | 51189  | 16121 |

[0492]

[0493] 표 25 표 26

| K      |         |        |
|--------|---------|--------|
| 테스트 ID | 초기 비율   | 최종 비율  |
| 테스트 1  | 35962.3 | 1821.5 |
| 테스트 2  | 845.8   | 839.6  |
| 테스트 5  | 1427.1  | 5.8    |
| 테스트 8  | 171.4   | 61.9   |
| 테스트 9  | 3.3     | 0.1    |
| 테스트 10 | 1712.7  | 6.6    |

[0494]

[0495]

표 27

| Li     |       |       |
|--------|-------|-------|
| 테스트 ID | 초기 비율 | 최종 비율 |
| 테스트 8  | 8615  | 3341  |
| 테스트 10 | 7.96  | 0.30  |

표 28

| Mg     |       |       |
|--------|-------|-------|
| 테스트 ID | 초기 비율 | 최종 비율 |
| 테스트 1  | 53944 | 14572 |
| 테스트 2  | 65    | 19    |
| 테스트 3  | 60    | 19    |
| 테스트 4  | 56    | 1     |
| 테스트 5  | 601   | 9     |
| 테스트 6  | 35    | 1     |
| 테스트 7  | 51    | 20    |
| 테스트 8  | 0.2   | 0.1   |
| 테스트 9  | 53    | 2     |
| 테스트 10 | 133   | 5     |

[0496]

[0497]

표 29

| Na     |        |       |
|--------|--------|-------|
| 테스트 ID | 초기 비율  | 최종 비율 |
| 테스트 2  | 138.3  | 2.1   |
| 테스트 3  | 139.4  | 0.8   |
| 테스트 4  | 181.1  | 0.0   |
| 테스트 5  | 2.9    | 0.0   |
| 테스트 6  | 555.8  | 0.1   |
| 테스트 7  | 1137.5 | 0.9   |
| 테스트 9  | 354.8  | 0.1   |
| 테스트 10 | 5.3    | 0.0   |

표 30

| P      |         |        |
|--------|---------|--------|
| 테스트 ID | 초기 비율   | 최종 비율  |
| 테스트 7  | 12797.3 | 2303.0 |
| 테스트 9  | 1381.7  | 20.6   |

[0498]

[0499]

표 31

| Pb     |       |       |
|--------|-------|-------|
| 테스트 ID | 초기 비율 | 최종 비율 |
| 테스트 2  | 14379 | 8396  |
| 테스트 10 | 2570  | 90    |

표 32

| Si     |        |        |
|--------|--------|--------|
| 테스트 ID | 초기 비율  | 최종 비율  |
| 테스트 6  | 4488.6 | 505.7  |
| 테스트 7  | 2132.9 | 1074.7 |
| 테스트 9  | 1640.8 | 56.8   |

[0500]

[0501]

| S      |       |       |
|--------|-------|-------|
| 테스트 ID | 초기 비율 | 최종 비율 |
| 테스트 1  | 1.69  | 0.52  |
| 테스트 2  | 1.71  | 0.51  |
| 테스트 3  | 1.76  | 0.58  |
| 테스트 4  | 1.70  | 0.04  |
| 테스트 5  | 1.19  | 0.00  |
| 테스트 9  | 1.45  | 0.06  |
| 테스트 10 | 0.76  | 0.03  |

표 33은 광범위한 원소의 수성 공급 용액(즉, 공-침전 전)의 농도(NMC:원소의 비율)를 보여준다. 이 표에는 배

터리 테스트도 포함되어 있어 이러한 용액이 전기화학적 성능을 갖춘 허용가능한 공-침전물을 생성할 수 있음을 입증한다.

표 33

| 샘플 명칭                  | 테스트    |       |        |       |        |        |       |       |       |      |
|------------------------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|------|
|                        | 1      | 2     | 3      | 4     | 5      | 6      | 7     | 8     | 9     | 10   |
| Ag                     |        |       |        |       |        | 74035  |       |       | 13127 |      |
| Al                     | 8299   | 7190  | 13521  | 12134 | 2854   | 444210 | 51189 |       | 219   |      |
| As                     |        |       |        |       |        | 148070 |       |       | 3282  |      |
| Ba                     |        |       |        |       |        |        |       |       |       |      |
| B                      |        |       |        |       |        | 49357  | 3413  | 2651  | 3282  |      |
| Bi                     |        |       |        |       |        | 222105 | 51189 |       |       |      |
| Ca                     |        | 192   | 260    | 258   | 1269   | 108    | 138   | 292   | 141   | 132  |
| Cd                     |        |       |        |       |        |        |       |       | 74    |      |
| Cr                     |        |       |        | 12134 | 16310  | 49357  | 25595 |       | 215   |      |
| Cu                     | 15412  | 899   | 1502   | 6067  | 114170 |        |       |       | 31    |      |
| Fe                     |        | 1598  | 6761   | 12134 |        |        | 51189 | 34460 | 60    |      |
| K                      | 35962  | 846   | 15023  |       | 1427   |        |       | 171   | 3     | 1712 |
| Li                     |        | 14379 | 135210 |       |        |        |       | 8615  |       | 8    |
| Mg                     | 53944  | 65    | 60     | 56    | 601    | 43     | 51    | 0     | 53    | 133  |
| Mo                     |        |       |        |       |        | 444210 |       |       |       |      |
| Na                     |        | 138   | 139    | 181   | 3      | 696    | 1138  |       | 355   | 5    |
| P                      | 107887 |       | 13521  |       | 11417  |        | 12797 | 11487 | 1382  | 2570 |
| Pb                     | 107887 | 14379 |        | 12134 |        | 12692  | 10238 | 17230 | 2387  |      |
| Sb                     |        |       |        |       |        | 148070 |       |       | 26253 |      |
| Se                     |        |       |        |       |        | 11105  | 10238 | 34460 | 6563  |      |
| Si                     |        |       |        |       |        | 5623   | 2133  | 204   | 1641  |      |
| Sn                     |        |       |        |       |        | 14807  | 10238 | 34460 | 13127 |      |
| S                      | 2      | 2     | 2      | 2     | 1      | 2      | 2     | 0.1   | 1     | 1    |
| Ti                     |        | 14379 |        |       |        |        |       |       |       |      |
| V                      |        |       |        |       |        | 444210 |       |       | 205   |      |
| W                      |        |       |        |       |        | 444210 |       |       |       |      |
| Zn                     |        | 7190  |        |       | 11417  | 111053 |       | 3829  |       | 2569 |
| Zr                     |        |       |        |       |        |        |       |       | 142   |      |
| 초기<br>배터리<br>용량(mAh/g) | 177    | 164   | 131    | 138   | 161    | 163    | 141   | 75    | 95    | 128  |

실시예 4: 상업적 규모

공-침전 공정은 상업적 규모로 입증되었다. 표 34에는 각 원소에 대한 출발 용액 농도(수성 공급 용액 농도)와 니켈에 대한 관련 비율이 자세히 나와 있다.

[0506] 표 34

|    | 농도(mg/l) | Ni: 원소   |
|----|----------|----------|
| Al | 0.4      | 16522.7  |
| Ca | 50.7     | 133.7    |
| Cd | 0.1      | 112905.0 |
| Co | 2006.1   | 3.4      |
| Cr | 0.9      | 7527.0   |
| Cu | 2.1      | 3256.9   |
| Fe | 1.0      | 6983.8   |
| K  | 16.9     | 401.3    |
| Li | 52.2     | 129.7    |
| Mg | 348.0    | 19.5     |
| Mn | 5813.7   | 1.2      |
| Na | 16742.6  | 0.4      |
| Ni | 6774.3   | 1.0      |
| P  | 10.5     | 646.4    |
| Pb | 4.3      | 1575.4   |
| S  | 21155.8  | 0.3      |
| Zn | 12.9     | 527.2    |

[0507]

[0508] 이 용액은 침전제로서 화학량론적 부피 미만의 탄산나트륨을 사용하여 공-침전되었다. 이 과정에서 대부분의 Ca 및 Mg가 침전되는 것을 방지하기 위해 화학량론적양 미만의 염기를 사용했다. 이 방법을 사용하면 Ni, Mn 및 Co의 침전 범위가 각각 95%, 80% 및 95%가 된다. 따라서, 규격에 맞는 물질을 생산하기 위해서는 출발 용액에 추가 양의 Mn이 포함되어야 했다.

[0509] 이 공정으로부터의 공-침전물은 Na 및 S를 제거하기 위해 일련의 물 및 알칼리 세척 단계를 거쳤다. 최종 생성된 모액 및 세척된 고체 검정은 표 35에 제시되어 있다.

[0510] 표 35

|      | 최종 용액 (모액)<br>농도(mg/l) | 최종 고체<br>농도(ppm) |
|------|------------------------|------------------|
| 수분 % |                        | 64.9             |
| Al   | 0.4                    | 0.9              |
| As   |                        |                  |
| Ca   | 20.1                   | 65.8             |
| Cd   | 0.1                    | 1.7              |
| Co   | 197.4                  | 34747.8          |
| Cr   | 0.5                    | 1.8              |
| Cu   | 1.1                    | 13.1             |
| Fe   | 1.3                    | 9.4              |
| K    | 129.9                  | 0.0              |
| Li   | 6.5                    | 0.0              |
| Mg   | 123.9                  | 131.6            |
| Mn   | 638.8                  | 36097.2          |
| Na   | 13606.5                | 86.7             |
| Ni   | 453.3                  | 112718.0         |
| P    | 13.1                   | 13.7             |
| Pb   | 2.6                    | 1.8              |
| S    | 11698.2                | 307.9            |
| Sc   |                        |                  |
| Zn   |                        | 3.9              |

[0511]

[0512] 이들 최종 용액 및 고체 구성에 기반하여, NMC와 Ca, Mg, Al, Cu, Cr, Fe, K, Na, P 및 S와 같은 불순물 원소 사이의 명확한 분리를 볼 수 있다. 산업적 규모는 불순물 원소의 일부 또는 전부에 대해 NMC에 대한 선택성을 갖고 불순물 존재 하에서 NMC를 침전시키는 특허에 자세히 설명된 한 가지 방법론을 강조한다. 이 물질은 리튬화되고 하소되어 배터리로 형성되었다. 이 배터리는 전기화학적 성능을 발휘하며 초기 용량 163 mAh/g을 달성했다.

다.

**실시예 5: 상업적 규모**

NMC 침전 동안 에이징 공정을 포함하여 실시예 4에 설명된 공정을 반복했다. 표 36에는 시작 농도 및 니켈과 관련된 관련 비율이 자세히 나와 있다.

**표 36**

|    | 농도(mg/l) | Ni: 원소   |
|----|----------|----------|
| Al | 0.3      | 95851.5  |
| As | 0.7      | 44550.7  |
| Ca | 498.1    | 63.5     |
| Cd | 0.2      | 131795.8 |
| Co | 10065.6  | 3.1      |
| Cr | 0.5      | 67300.0  |
| Cu | 2.8      | 11378.1  |
| Fe | 0.1      | 316310.0 |
| K  | 4.5      | 7029.1   |
| Li | 0.1      | 316310.0 |
| Mg | 1305.8   | 24.2     |
| Mn | 10930.1  | 2.9      |
| Na | 20541.9  | 1.5      |
| Ni | 31631.0  | 1.0      |
| P  | 2.4      | 13403.0  |
| Pb | 0.1      | 316310.0 |
| S  |          |          |
| Sc | 0.1      | 316310.0 |
| Zn | 0.5      | 67300.0  |

이 용액은 화학양론적 염기 및 과량이 아닌 Mn과 함께 공-침전되었다. 공-침전이 끝나면 용액을 탱크에서 48시간 동안 에이징시켰다. 이는 침전된 Mg의 일부를 재용해하여 Mg와 Ni의 분리 효율을 높이는 이점이 있었다. 추가적으로, 이러한 방법은 또한 주기 안정성을 향상시키기 위해 도펀트로서 NMC 생성물에 종종 첨가되는 Mg의 침전 정도에 대한 더 큰 제어 수준을 가능하게 한다. 이 공정으로 생산된 생성물의 조성은 표 37에 제시되어 있다. 이 물질은 리튬화, 하소되어 전기화학 테스트를 위한 배터리로 형성되었다. 배터리 테스트 결과 초기 용량은 170 mAh/g이었다.

**표 37**

|    | 최종 고체 농도(ppm) |
|----|---------------|
| Al | 0             |
| Ca | 794           |
| Co | 121825        |
| Mg | 496           |
| Mn | 111508        |
| Na | 60            |
| Ni | 349603        |
| S  | 1587          |
| Zn | 198           |

**실시예 6: Ni-라테라이트 광석을 가공처리하여 NMC를 직접 제조**

**침출:**

니켈 라테라이트 광석 샘플을 황산을 사용하여 침출시켜 NMC 전구체 물질의 직접 생산에 적합한 용액을 생성했다. 사용된 물질의 검정은 표 38에 나와 있다. 사용된 침출 조건은 1:1 Mg:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(몰 기준), 10% 건조 고체 로딩, 80°C에서 6시간이었다. 침출 후 니켈 90%, 마그네슘 80% 및 다양한 양의 불순물 원소가 용액으로 회수되었다. 모든 주요 원소의 회수율은 도 23에 나와 있으며 침출 용액의 조성은 표 39에 나와 있다.

표 38 - 니켈 라테라이트 원소 조성

| 원소 (wt. %) | Al     | Ca    | Co    | Cr     | Cu    | Fe    |
|------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 평균         | 0.320  | 0.083 | 0.04  | 0.810  | 0.004 | 6.910 |
| 원소 (wt. %) | Mg     | Mn    | Ni    | Si     | Zn    |       |
| 평균         | 19.200 | 0.108 | 1.278 | 19.651 | 0.011 |       |

표 39 - 라테라이트 광석 침출 용액 조성

| 원소 (Mg/L) | Al  | Ca | Co | Cr | Cu | Fe   | Mg    | Mn | Ni   | Si  | Zn |
|-----------|-----|----|----|----|----|------|-------|----|------|-----|----|
| 침출 용액     | 101 | 12 | 40 | 46 | 4  | 4120 | 16910 | 95 | 1272 | 293 | 8  |

불순물 제거:

그런 다음 용액의 pH를 사용하여 선택적 공-침전을 사용하는 데 필요한 수준까지 불순물을 제거했다. 이는 이전 침출 단계에서 수득한 여과액을 가열하고 탄산나트륨 용액을 사용하여 pH를 증가시킴으로써 달성되었다. 철을 산화시켜 제2철로서의 침전을 촉진시키기 위해 공기를 반응기 내로 살포하였다. 단일 상태로는 이를 수행하기가 충분하지 않았으므로 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 산화제로 사용하여 두 번째 단계를 수행했다. 이어서 정제된 용액으로부터 고체를 분리하였다. 사용된 실험 조건은 pH 5.5에서 75℃, 1시간 동안 유지, 염기로서 200 g/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 공기 및 2단계에서 산화제로 첨가된 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>였다. 최종 정제된 용액의 조성은 표 40에 제시되어 있다.

표 40 - 정제 후 용액 조성

| 원소 (Mg/L) | Al  | Ca   | Co   | Cr | Cu  | Fe  | Mg    | Mn   | Ni    | Zn  |
|-----------|-----|------|------|----|-----|-----|-------|------|-------|-----|
| 정제된 용액    | 0.3 | 12.4 | 28.5 | 0  | 0.1 | 2.4 | 15380 | 75.5 | 677.9 | 1.7 |

NMC 공-침전:

NMC 침전 전에, Ni의 농도를 2 g/L로 증가시키고, 용액이 6:4:2 Ni:Mn:Co 몰비를 갖도록 코발트와 망간을 조정하였다. 이 비율 조정은 황산염을 사용하여 수행되었다. NMC 침전은 다음 절차에 따라 완료되었다: 6시간 동안 15% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 투여한 후 밤새 유지했다. 두 번째로 반복했다: 75℃; 최종 pH 7.39. 본 공정 전후의 주요 원소의 용액 농도를 표 41에 나타내었다.

표 41 - NMC 침전 전후의 용액 농도

| 원소 (Mg/L)    | Ca   | Co  | Mg    | Mn   | Ni   |
|--------------|------|-----|-------|------|------|
| 침전 전에 조정된 용액 | 11.8 | 542 | 15150 | 744  | 2160 |
| 공-침전 후 최종 용액 | 12   | 357 | 16710 | 59.2 | 920  |

물 치환 세척, 물 재펠프 세척, 수산화나트륨 재펠프 세척 및 약한 암모니아 세척을 포함하는 3단계 세척 공정을 사용하여 공-침전물을 세척했다. 공정이 완료된 후 각 주요 원소의 전체 회수율은 도 24에 나와 있다. 생성된 최종 고체의 조성은 표 42에 제시되어 있다. 이러한 결과는 Mg 농도가 NMC 금속보다 상당히 큰 경우에도 Ca/Mg의 NMC에 대한 높은 선택성을 분명히 보여준다. 이를 통해 라테라이트와 같은 저 등급 NMC 금속 공급원을 NMC 제조에 직접 사용할 수 있다.

표 42 - NMC 공-침전 전후의 용액 농도

| 원소 (wt %) | Ca    | Co     | Mg    | Mn     | Ni     |
|-----------|-------|--------|-------|--------|--------|
| 최종 세척된 고체 | 0.03% | 11.90% | 0.05% | 11.85% | 42.81% |

배터리 테스트 결과:

[0539] NMC 공-침전물 샘플로부터 3개의 음극을 제조했다. 생성된 초기 용량은 75 mAh/g이었으며 20주기 이후 용량 유지율은 84%였다.

[0540] 실시예 7: 혼합 황화물 생성물 광석을 가공처리하여 NMC를 직접 제조

[0541] 침출:

[0542] NMC 전구체 물질의 직접 생산에 적합한 용액을 생성하기 위해 황산 및 공기를 사용하여 황화물 농축 샘플을 침출시켰다. 사용된 재료의 검정은 표 43에 제시되어 있다. 사용된 실험 조건은 다음과 같다: 80℃, 4일, 10% 건조 고체 로딩, pH를 2로 유지하기 위해 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 투여, 공기 유량 0.5 L/분. 침출 후, 니켈의 30%와 다양한 양의 불순물 원소가 회수되었다. 모든 주요 원소의 회수율은 도 25에 제시되어 있으며 침출 용액의 조성은 표 44에 제시되어 있다.

[0543] **표 43 - 황화물 농축물 샘플의 원소 조성**

| 원소 (wt. %) | Al    | Ca    | Co     | Cr    | Cu     | Fe     |
|------------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|
| 황화물<br>농축물 | 0.14% | 0.18% | 0.39%  | 0.01% | 0.46%  | 39.90% |
| 원소 (wt. %) | Mg    | Mn    | Ni     | Si    | S      |        |
| 황화물<br>농축물 | 0.22% | 0.06% | 12.42% | 0.18% | 20.09% |        |

[0544]

[0545] **표 44 - 황화물 농축물의 황산 침출 후 침출 용액 조성**

| 원소 (mg/L) | Al    | Ca    | Co    | Cr    | Cu   | Fe   |
|-----------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 침출 용액     | 72.6  | 158.9 | 131.8 | 0.9   | 299  | 6020 |
| 원소 (mg/L) | Mg    | Mn    | Ni    | Si    | S    |      |
| 침출 용액     | 205.2 | 5.1   | 4656  | 154.1 | 7730 |      |

[0546]

[0547] 불순물 제거:

[0548] 그런 다음, 용액의 pH를 사용하여 선택적 공-침전을 사용하는 데 필요한 수준까지 불순물을 제거했다. 이는 이전 침출 단계에서 수득한 여과액을 가열하고 탄산나트륨 용액을 사용하여 pH를 증가시킴으로써 달성되었다. 철을 산화시켜 제2철로서의 침전을 촉진시키기 위해 공기를 반응기 내로 살포하였다. 사용된 실험 조건은 다음과 같다: 75℃, pH는 3에서 4, 5.3에서 6으로 순차적으로 증가, 염기로서 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 200g/L, 산화제로 공기 살포.

[0549] NMC 침전:

[0550] NMC 침전 전에, 용액이 6:3:2 Ni:Mn:Co 몰비를 갖도록 Ni 농도를 증가시키고 코발트 및 망간의 농도를 조정하였다. 이 비율 조정은 고순도 황산염을 사용하여 수행되었다. NMC 침전은 다음 과정에 따라 완료되었다: 6시간 동안 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 투여한 후 하룻밤 동안 75℃, 최종 pH 7.85로 유지했다. 이 공정 전후의 용액 농도를 표 45에 나타내었다.

[0551] **표 45 - NMC 침전 전후의 용액 농도**

| 원소 (Mg/L)        | Ca  | Co  | Mg  | Mn   | Ni    | S     |
|------------------|-----|-----|-----|------|-------|-------|
| 공-침전 전<br>조정된 용액 | 104 | 852 | 116 | 1213 | 2799  | 44490 |
| 공-침전 후 최종<br>용액  | 99  | 130 | 114 | 795  | 497.4 | 44050 |

[0552]

[0553] 이후, 물 치환 세척, 물 재필프 세척, 수산화나트륨 재필프 세척 및 약한 암모니아 세척을 포함하는 3단계 세척 공정을 사용하여 공-침전물을 세척했다. 공정 완료 후 각 주요 원소의 전체적인 회수율은 도 26에 나타내었다. 생성된 최종 고체의 조성은 표 46에 나타내었다.

표 46 - 최종 세척된 NMC 고체의 고체 조성

| 원소 (wt %) | Ca    | Co     | Mg   | Mn     | Ni    |
|-----------|-------|--------|------|--------|-------|
| 최종 세척된 고체 | 0.04% | 13.45% | 0.0% | 13.04% | 39.9% |

실시예 8: 코발트 농축물과 블랙 매스의 혼합 침출 예

코발트 농축물과 블랙 매스의 50% 블렌드를 SO<sub>2</sub>를 사용하여 침출하여 NMC의 직접 생산에 적합한 용액을 생성했다. 사용된 물질의 검정을 표 47에 나타내었다. 사용된 실험 조건은 다음과 같았다: 55℃, 2시간 40분, 5% 건조 고체 로딩, 2시간에 걸쳐 200% 화학양론적 양을 제공하기 위해 SO<sub>2</sub> 살포. 침출 후, 니켈의 30%와 다양한 양의 불순물 원소가 회수되었다. 모든 주요 원소의 회수율은 도 27에 제시되어 있으며 침출 용액의 조성은 표 48에 제시되어 있다.

표 47 - 50% 코발트 농축물 50% 블랙 매스 블렌드된 샘플의 원소 조성

| 원소 (wt. %) | Al   | Ca   | Co    | Cr    | Cu   |
|------------|------|------|-------|-------|------|
| 블렌드        | 0.2% | 0.0% | 11.6% | 0.0%  | 0.2% |
| 원소 (wt. %) | Fe   | Mg   | Mn    | Ni    | Zn   |
| 블렌드        | 0.3% | 0.0% | 12.8% | 28.2% | 0.2% |

표 48 - 블렌드된 코발트 농축물/블랙 매스의 황산 침출 후 침출 용액 조성

| 원소 (mg/L) | Al   | Ca  | Co   | Cr    | Cu   |
|-----------|------|-----|------|-------|------|
| 침출 용액     | 27.7 | 7.1 | 4104 | 0     | 30.9 |
| 원소 (mg/L) | Fe   | Mg  | Mn   | Ni    | Zn   |
| 침출 용액     | 48.2 | 4.8 | 4611 | 10923 | 43.5 |

이후, 공기를 살포하면서 용액의 pH를 5.5로 증가시켰다. 이 조건은 Fe가 침전될 수 있는 충분한 시간을 허용하기 위해 최소 1시간 동안 유지되어야 한다. 이 공정을 이용하면 Al, Fe, Cu, Cr, 및 Zn 등의 불순물을 충분히 제거하여 선택적 침전이 가능하다. 이 용액은 NMC 생산에 적합하도록 6:2:2로 조정된 Ni, Mn 및 Co의 몰비를 가져야 한다.

실시예 9: 공-침전물의 세척

공-침전 직후, 형성된 고체는 물, 염기성(탄산염, 수산화물 또는 암모니아) 또는 산 세척을 포함할 수 있는 순차적 세척 절차를 거친다. 선택되는 정확한 세척 방식은 존재하는 불순물에 따라 달라진다. 이 예에서는 습식 NMC의 약 1톤의 배치가 상업적 규모로 생산되었다. 그런 다음 이를 60:1 물:고체 건조 질량 기준의 비율로 물 세척한 다음, 10% 수산화나트륨 용액을 사용하여 7% 고체에서 가성소다 재슬러리 세척을 한 다음, 40:1 물:건조 고체 질량 기준의 비율로 최종 물 세척을 수행했다. 이 순차적 절차의 검정은 표 49에 나와 있다. 세척 단계는 일부 불순물 원소를 제거하고 Ca, Cu, K, Mg, Na, S 및 Zn과 같은 불순물 원소에 대한 NMC:불순물 비율을 개선하는 데 성공적이었다.

[0565] 표 49

|          | 수분<br>(%) | Ca  | Co    | Cu | K  | Li |
|----------|-----------|-----|-------|----|----|----|
| 무세척      | 71.7      | 122 | 11170 | 5  | 36 | 1  |
| 물 세척     | 76.4      | 13  | 10723 | 4  | 0  | 1  |
| 가성<br>세척 | 79.6      | 43  | 11653 | 4  | 10 | 8  |
| 물 세척     | 77.7      | 55  | 11391 | 5  | 0  | 2  |

|          | Mg  | Mn    | Na    | Ni     | S     | Zn |
|----------|-----|-------|-------|--------|-------|----|
| 무세척      | 508 | 12206 | 15027 | 101992 | 22919 | 6  |
| 물 세척     | 45  | 12400 | 90    | 98753  | 9574  | 5  |
| 가성<br>세척 | 60  | 13426 | 999   | 104828 | 406   | 4  |
| 물 세척     | 64  | 13279 | 105   | 103858 | 258   | 4  |

[0566]

[0567] 다르게 정의되지 않는 한, 본원에 사용된 모든 기술 및 과학 용어는 본 발명이 속하는 기술분야의 숙련가가 일반적으로 이해하는 것과 동일한 의미를 갖는다.

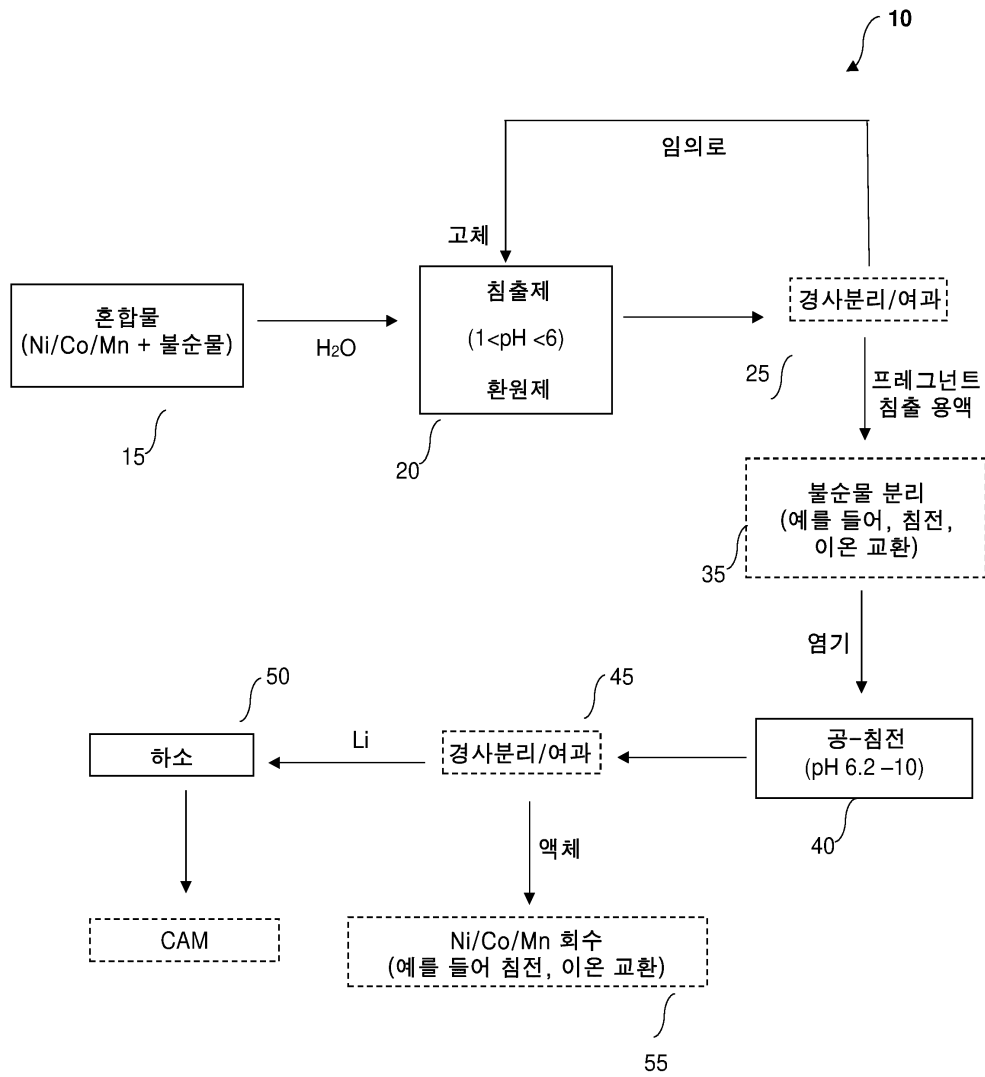
[0568] 본 명세서 및 청구범위(있는 경우)에서, '포함하는'이라는 단어와 '포함하다' 및 '포함하다'를 포함한 그 파생어는 언급된 정수 각각을 포함하지만 하나 이상의 추가 정수의 포함을 배제하지 않는다.

[0569] 본 명세서 전체에서 '한 구현양태' 또는 '구현양태'에 대한 참조는 해당 구현양태와 관련하여 설명된 특정 특징, 구조 또는 특성이 본 발명의 적어도 하나의 구현양태에 포함된다는 것을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전반에 걸쳐 다양한 위치에 나타나는 '한 구현양태에서' 또는 구현양태에서'라는 문구가 반드시 모두 동일한 구현양태를 지칭하는 것은 아니다. 또한, 특정 특징, 구조 또는 특성은 하나 이상의 조합으로 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다.

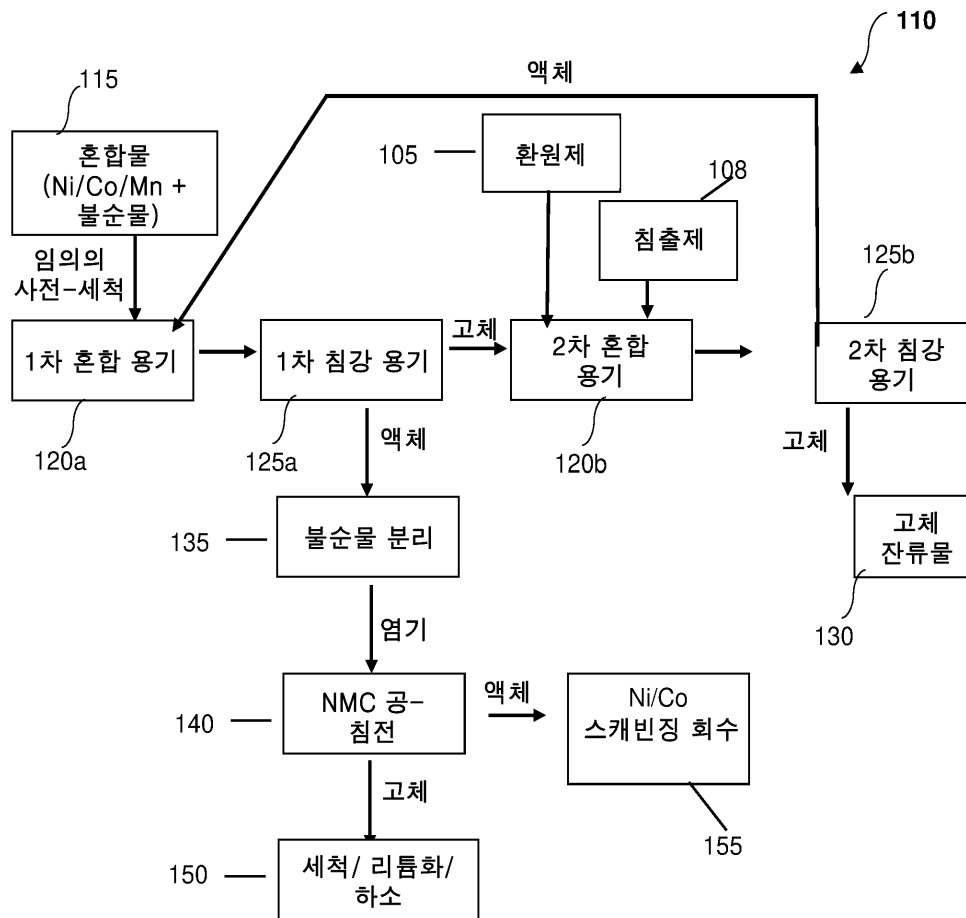
[0570] 법령에 따라, 본 발명은 구조적 또는 방법적 특징에 대해 다소 구체적인 언어로 설명되었다. 본 명세서에 기술된 수단은 본 발명을 실행하는 바람직한 형태를 포함하므로 본 발명은 도시되거나 기술된 특정 특징에 제한되지 않는다는 것을 이해해야 한다. 그러므로 본 발명은 당업자에 의해 적절하게 해석되는 첨부된 청구범위(있는 경우)의 적절한 범위 내에서 임의의 형태 또는 수정으로 청구된다.

도면

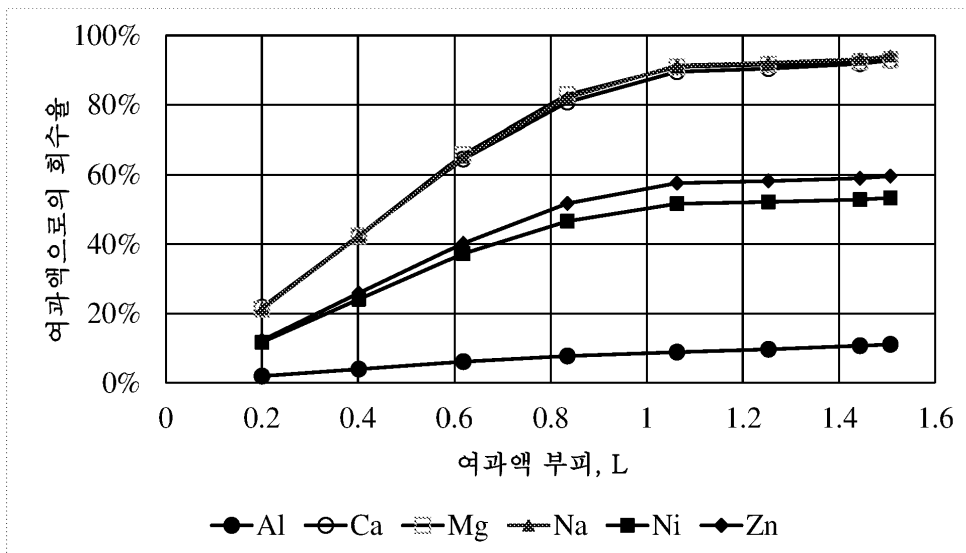
도면1



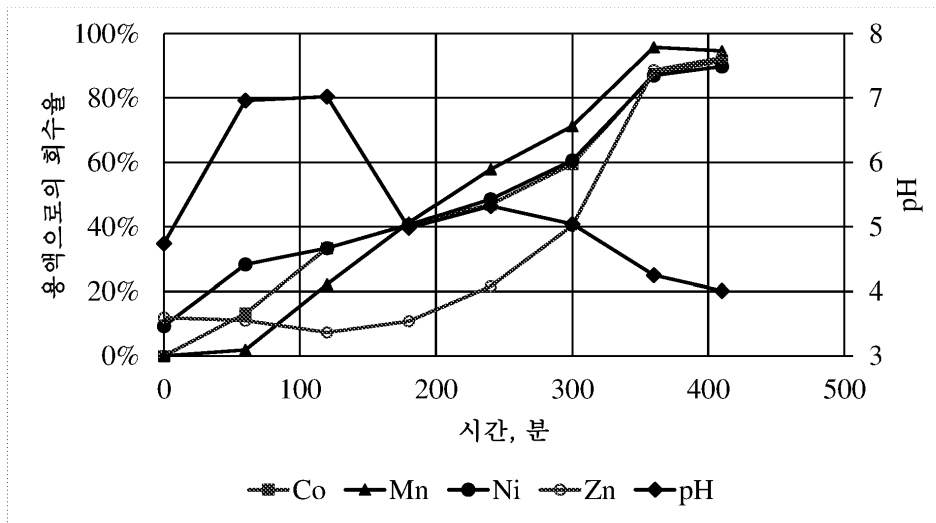
도면2



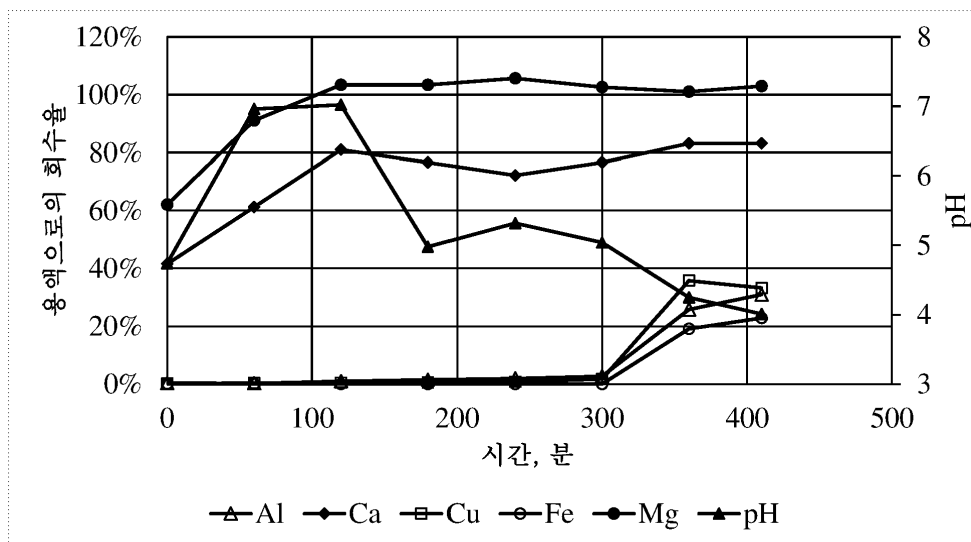
도면3



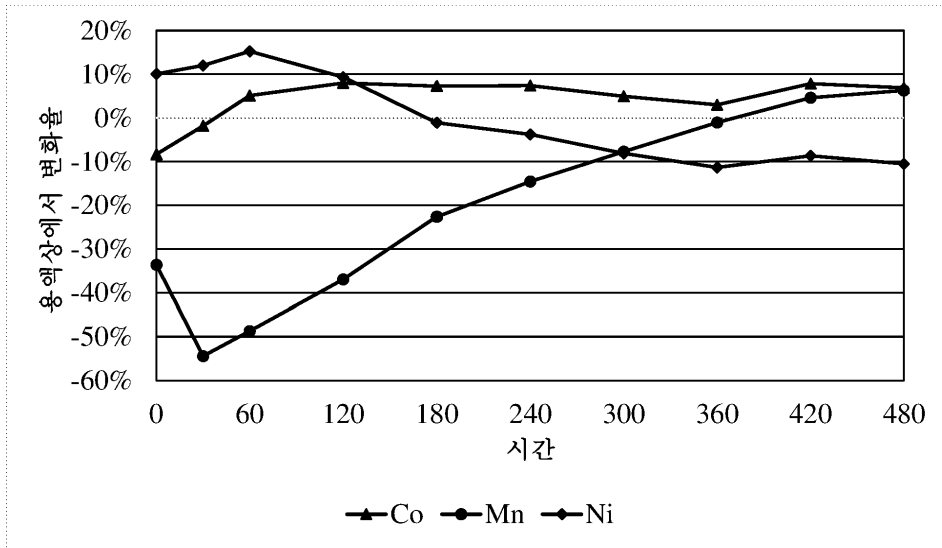
도면4a



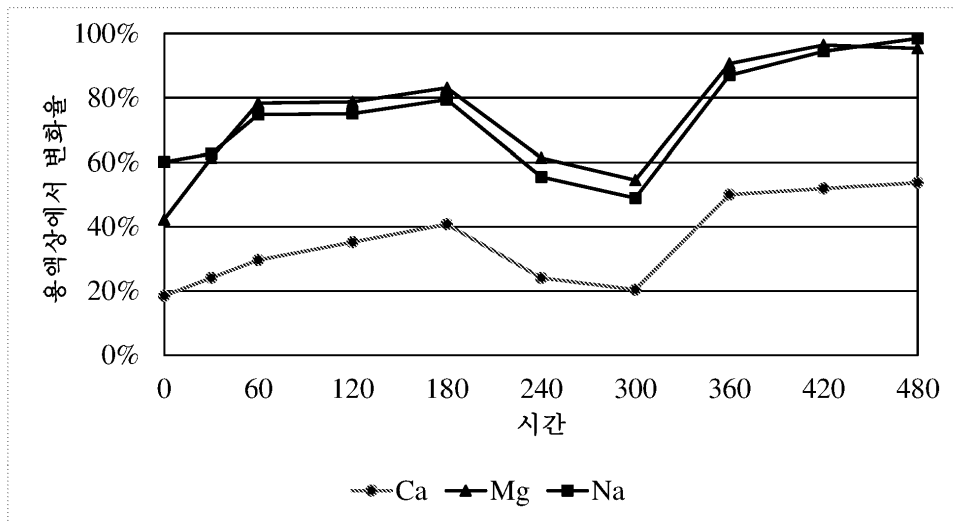
도면4b



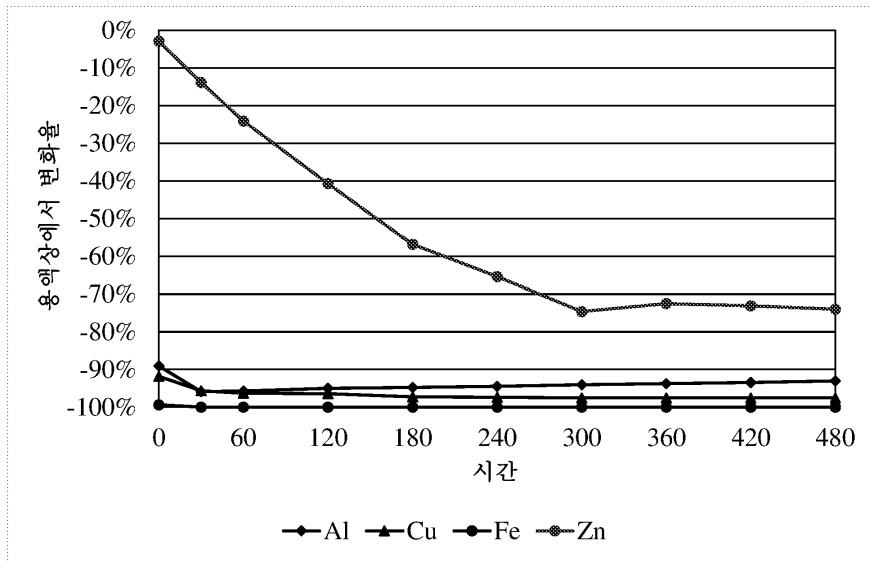
도면5a



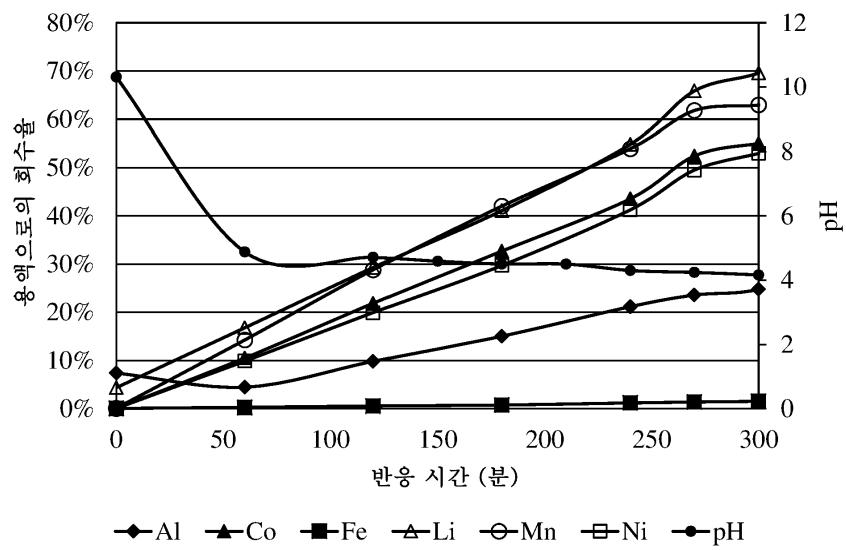
도면5b



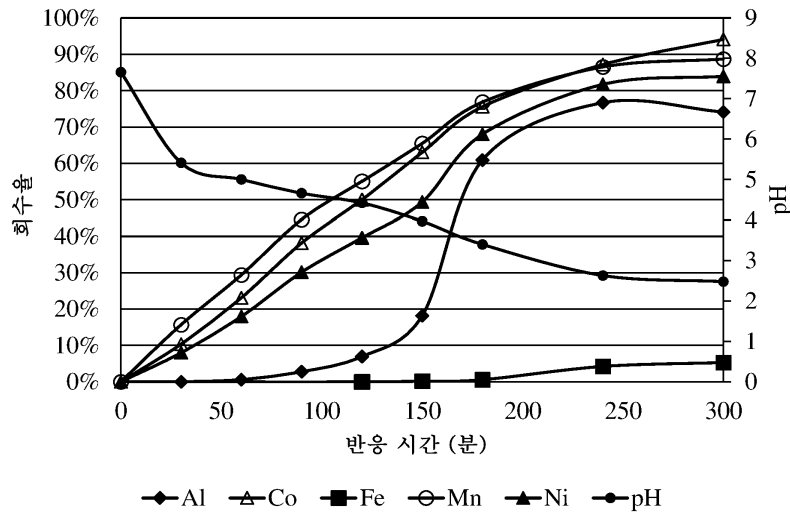
도면5c



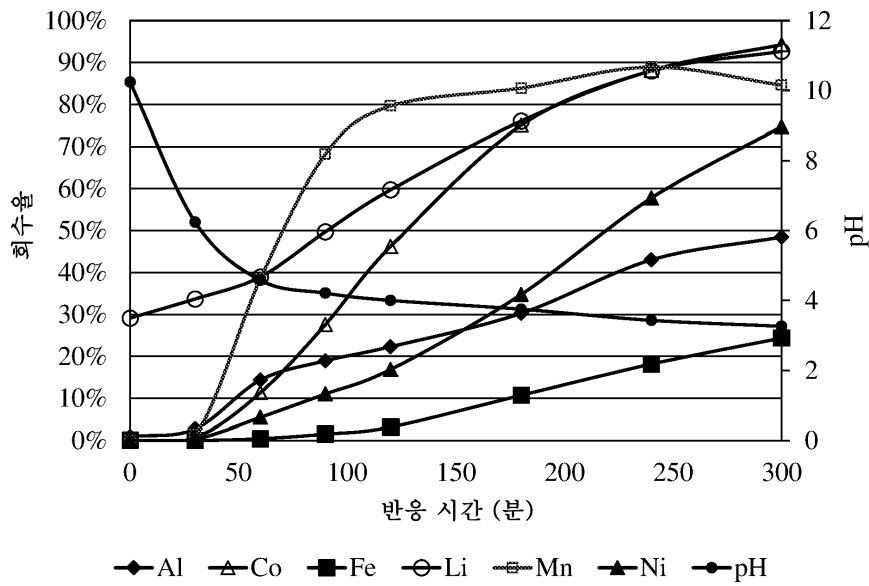
도면6a



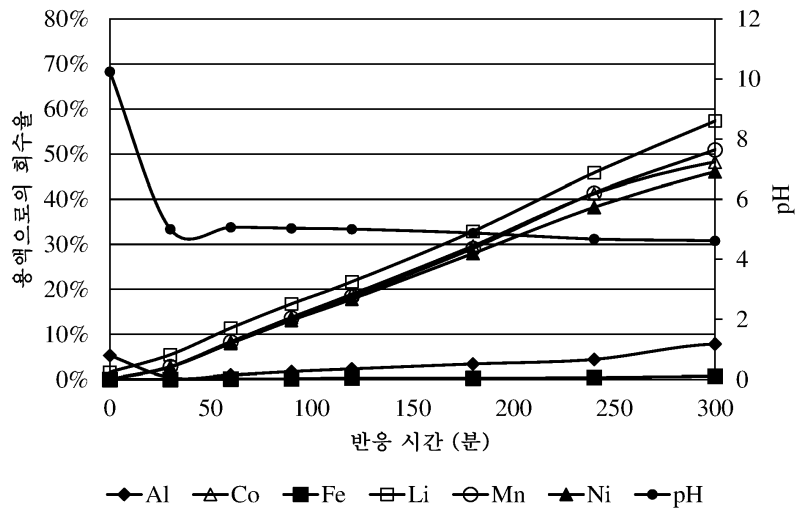
도면6b



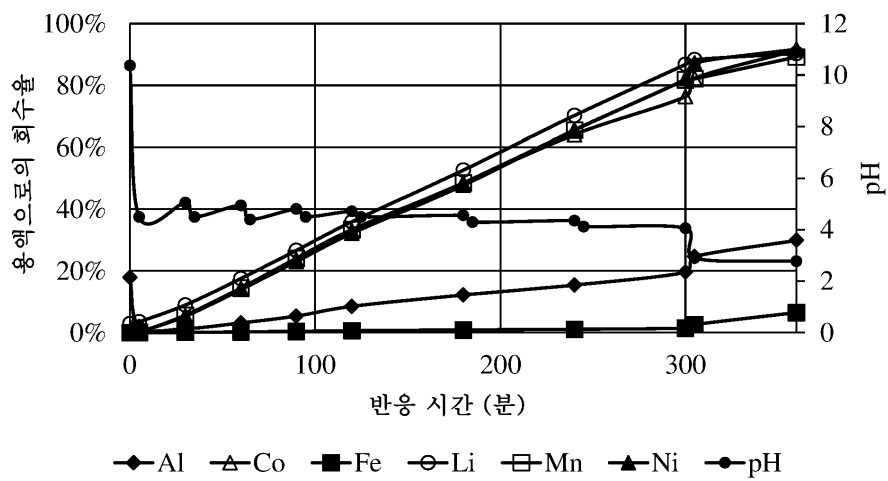
도면6c



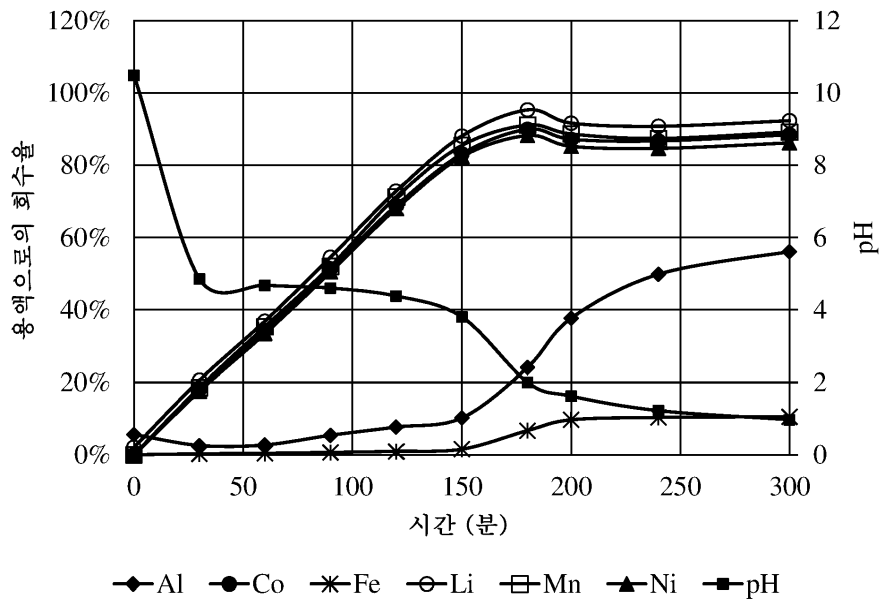
도면6d



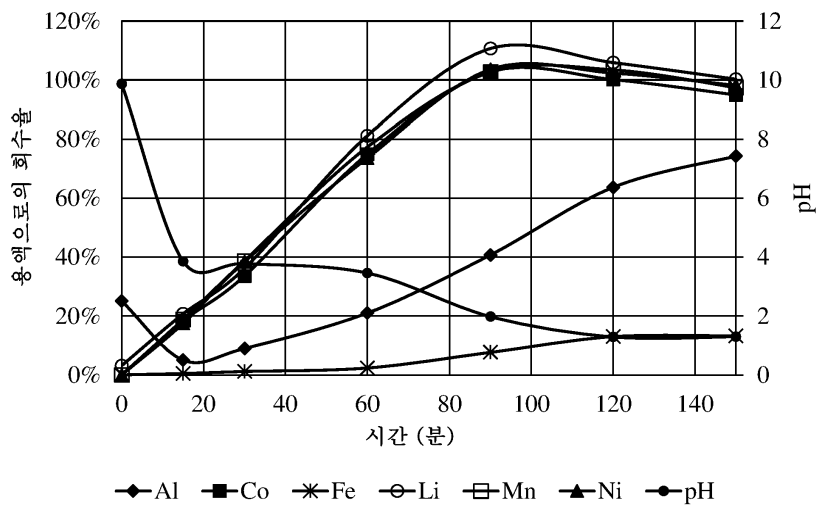
도면7a



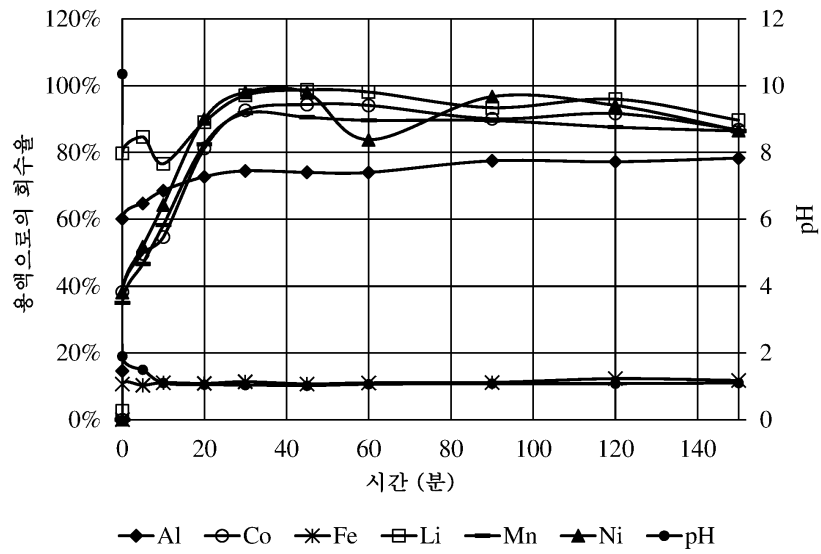
도면7b



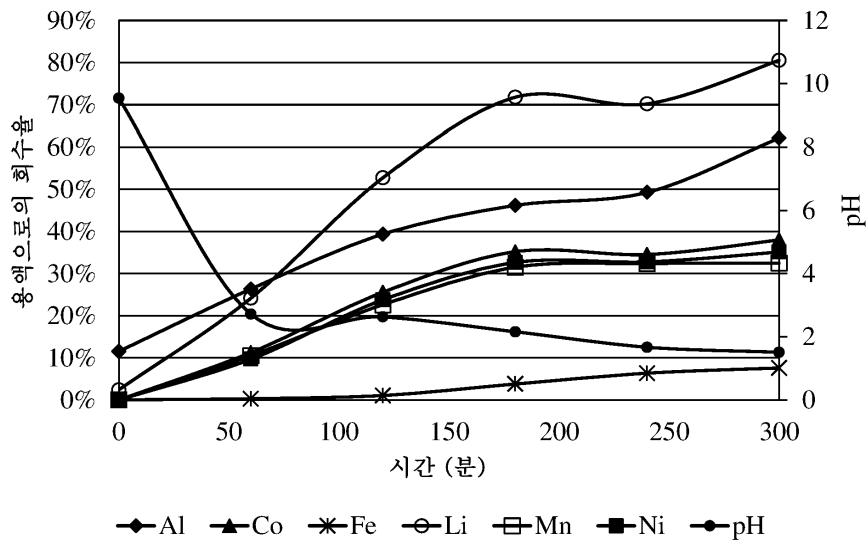
도면7c



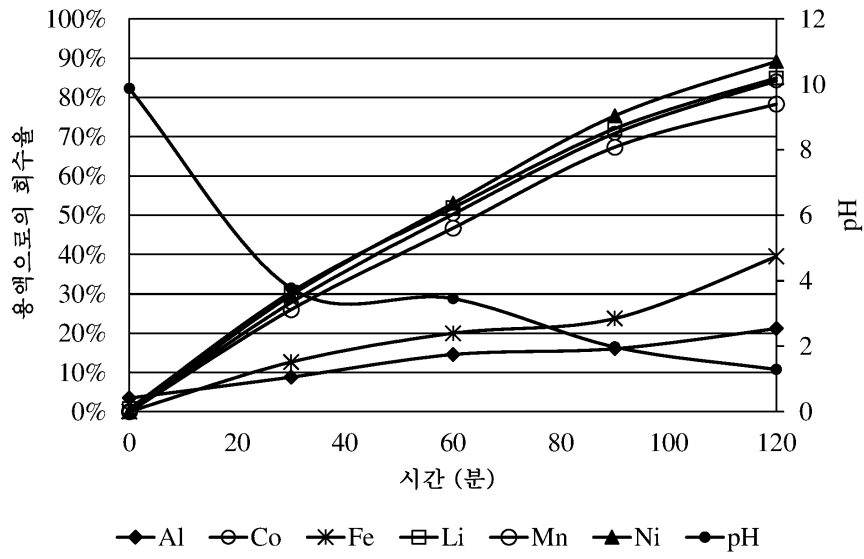
도면7d



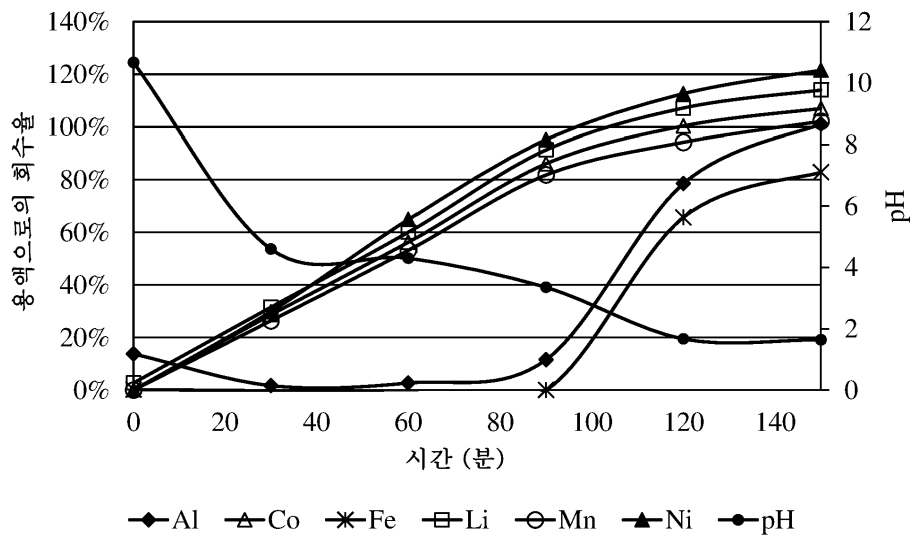
도면7e



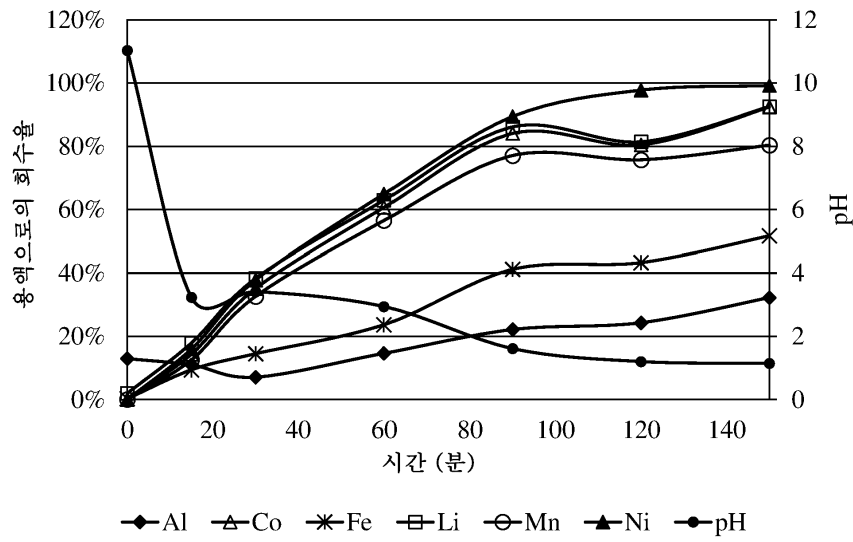
도면8



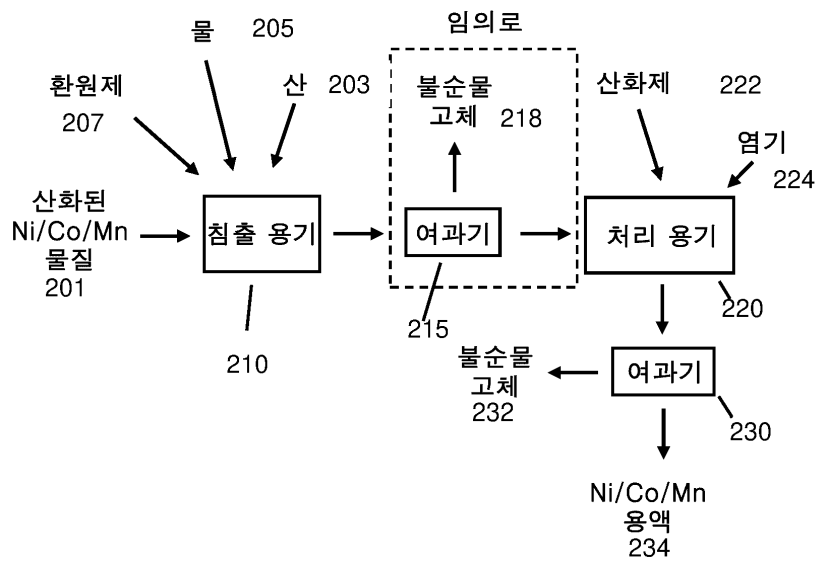
도면9a



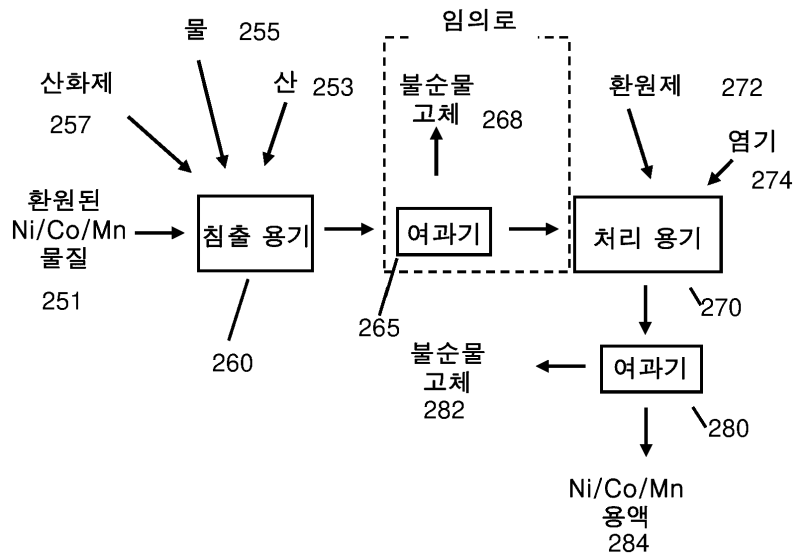
도면9b



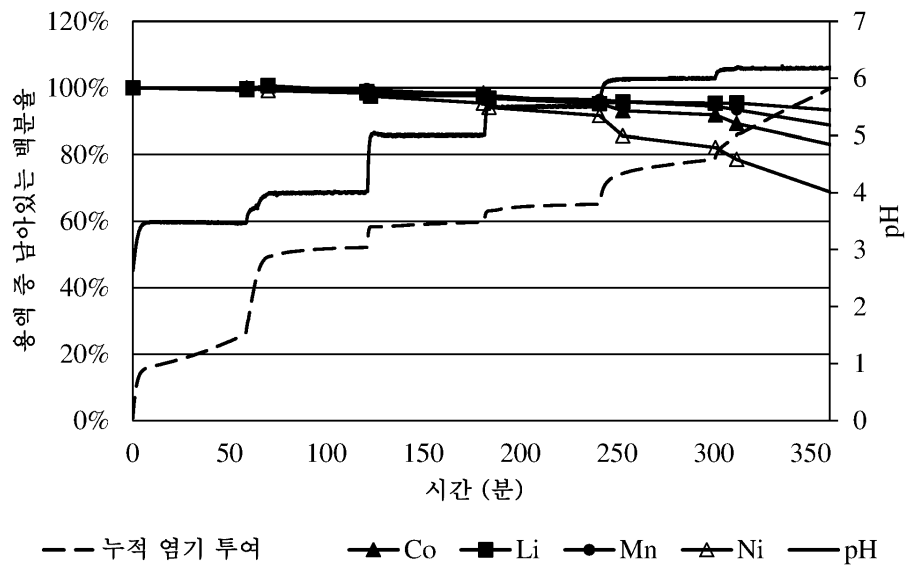
도면10



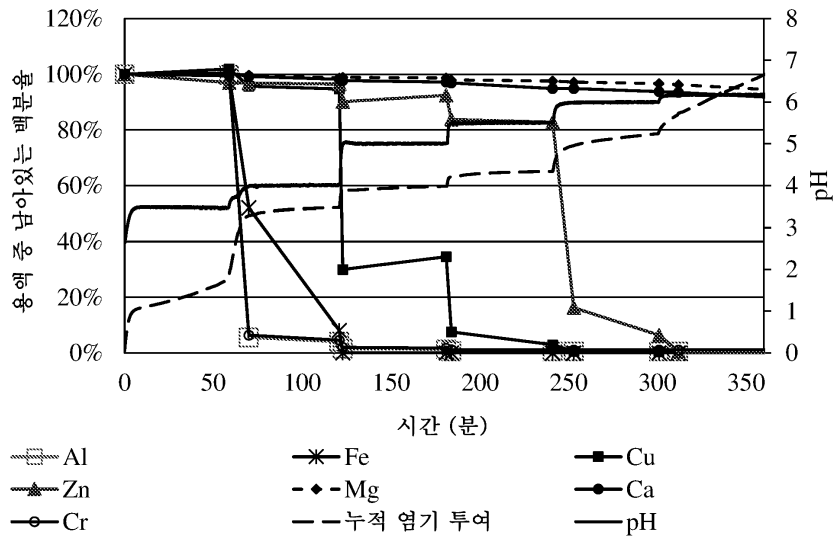
도면11



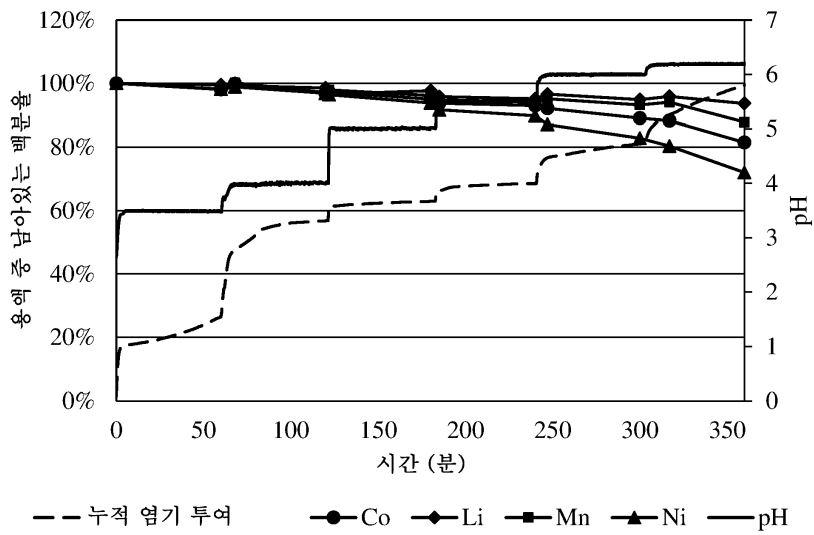
도면12



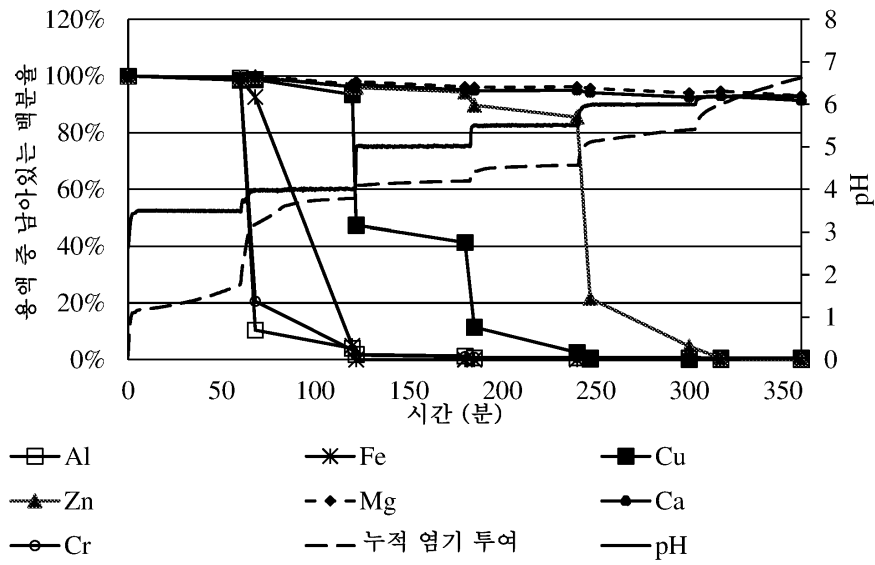
도면13



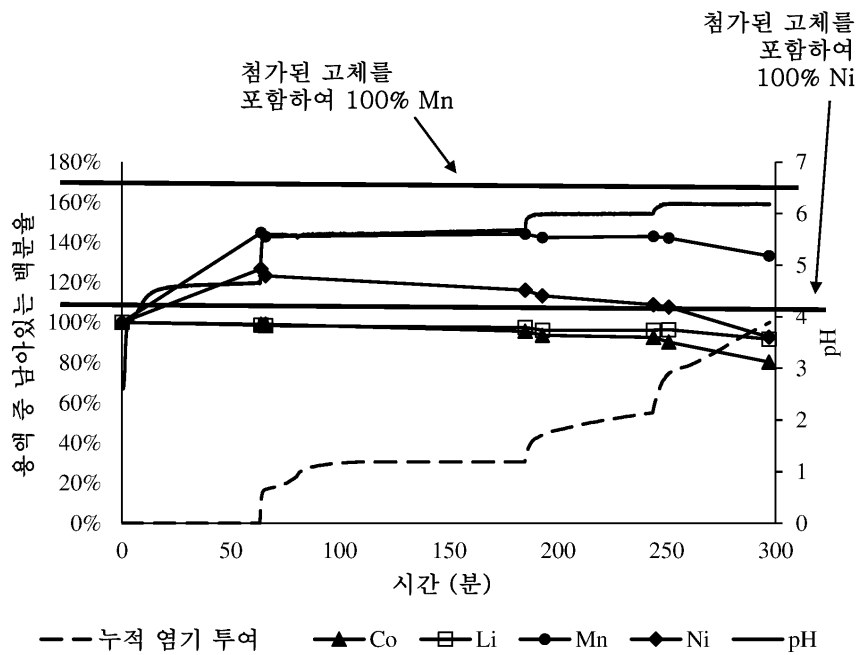
도면14



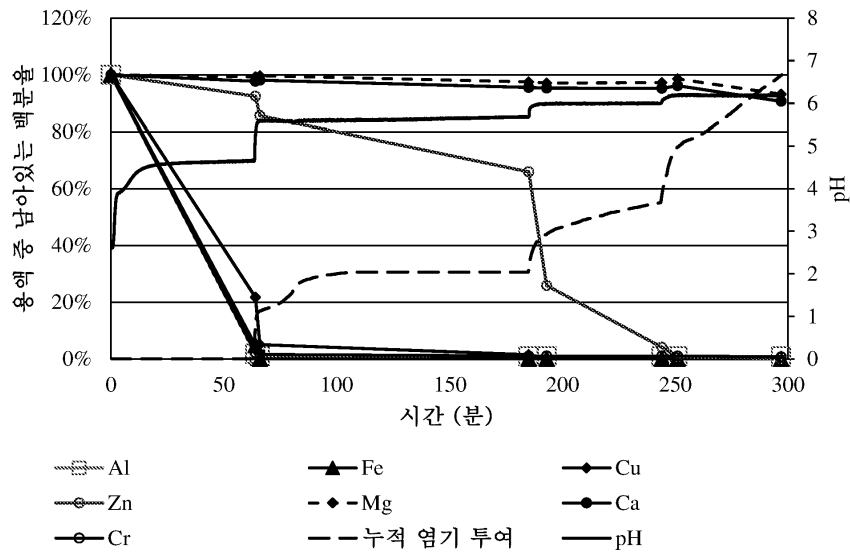
도면15



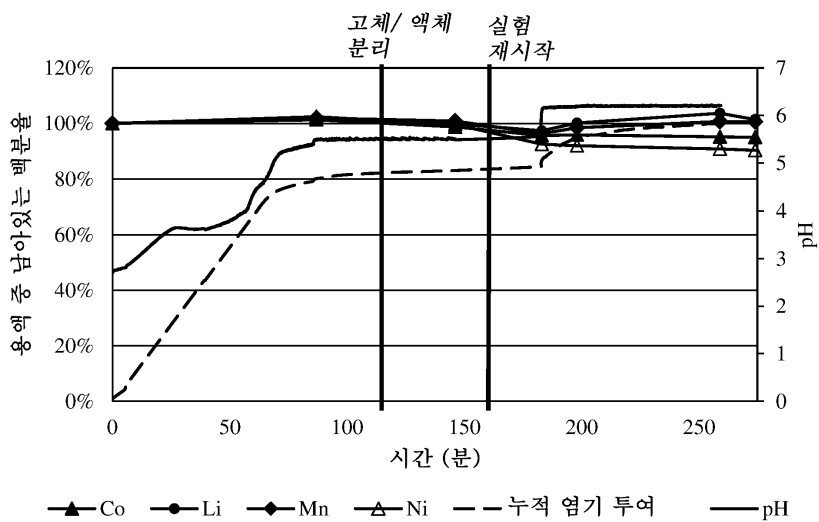
도면16



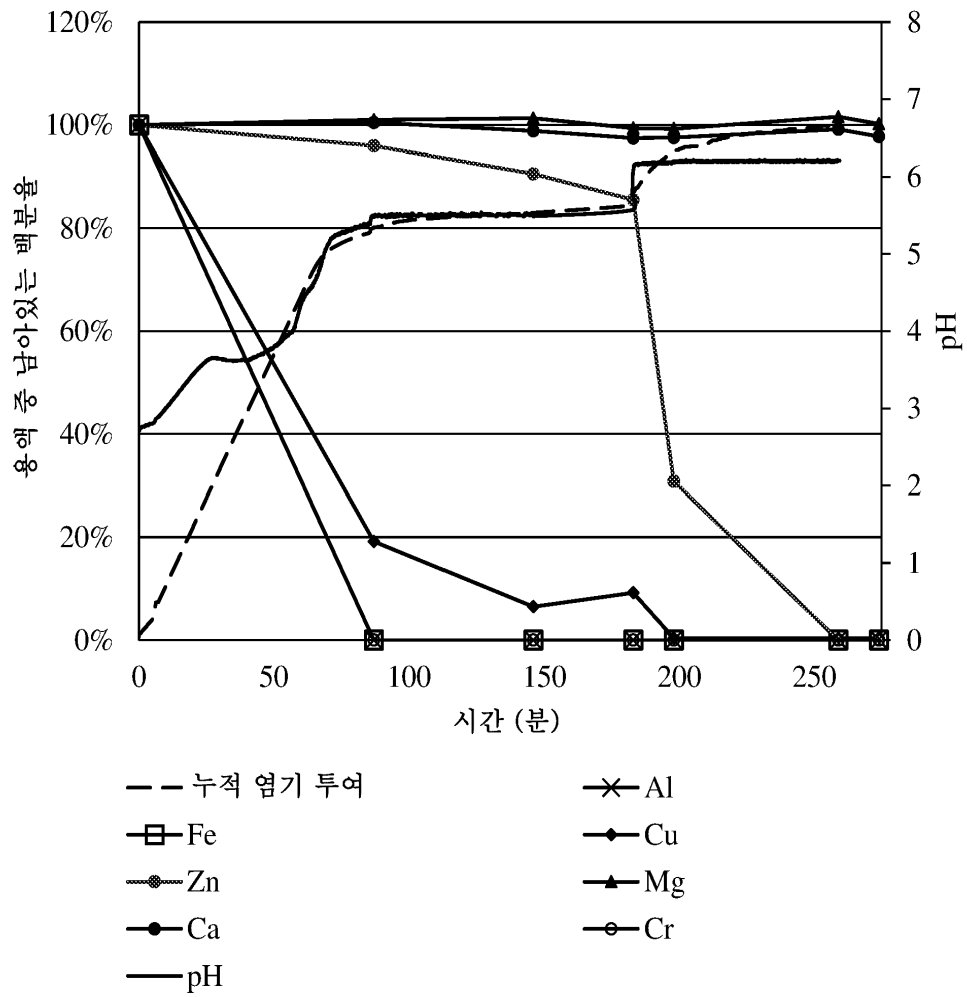
도면17



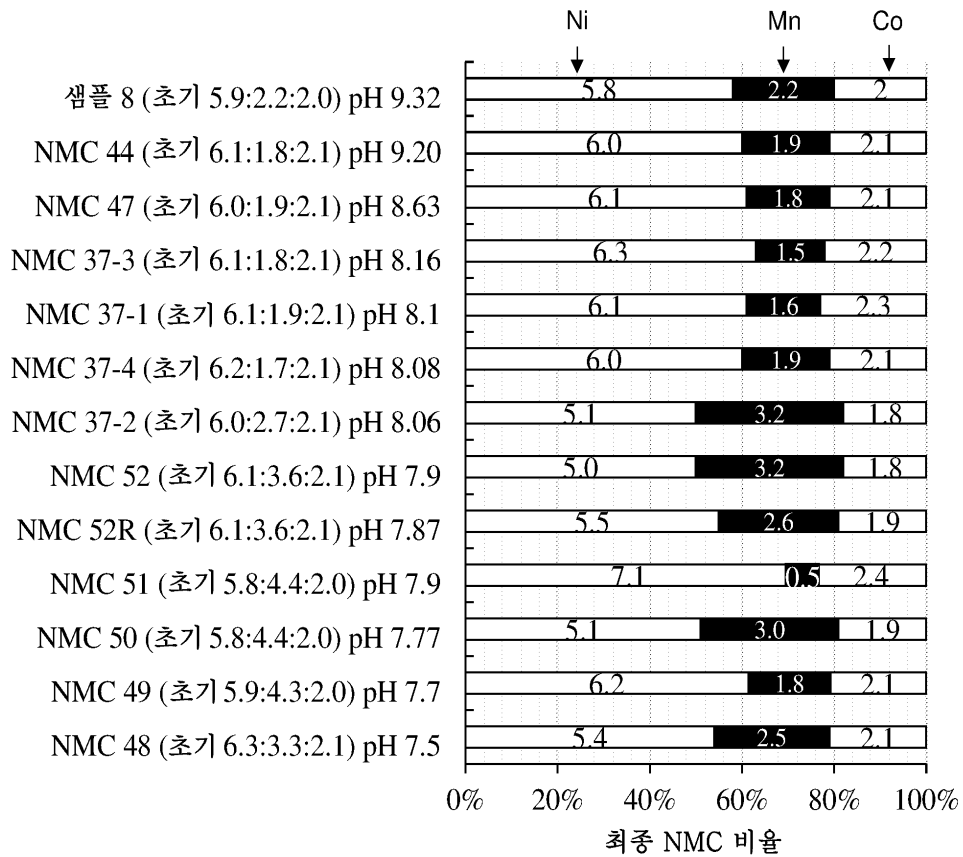
도면18



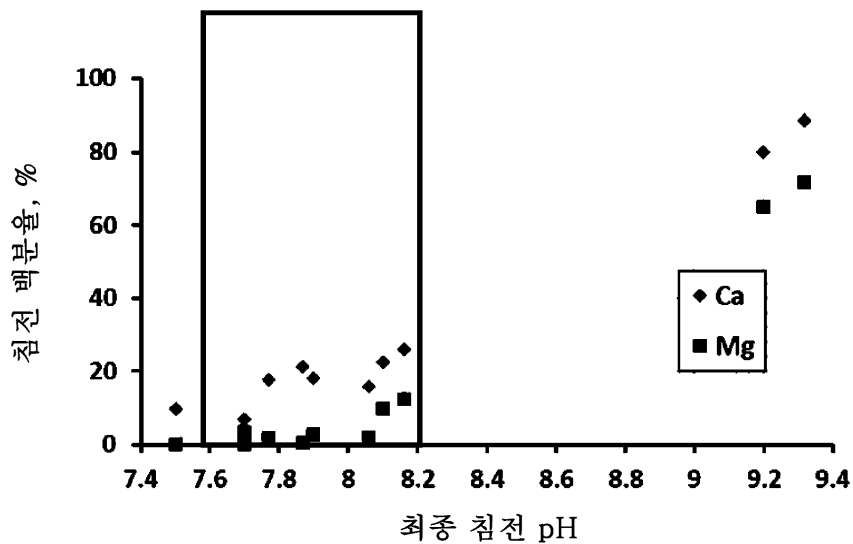
도면19



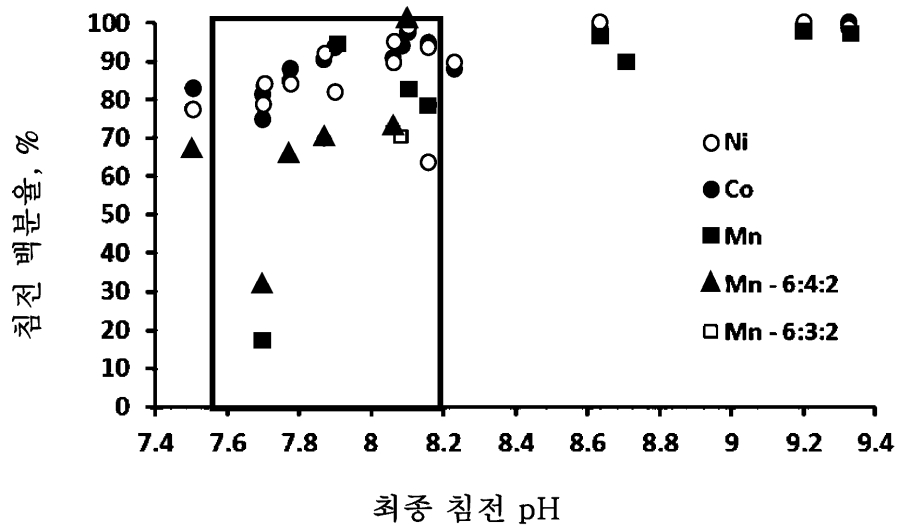
도면20



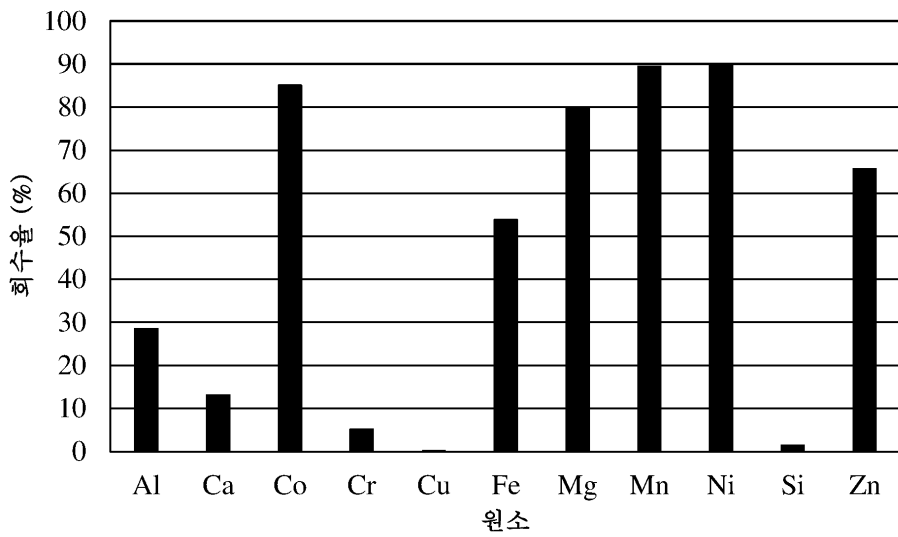
도면21



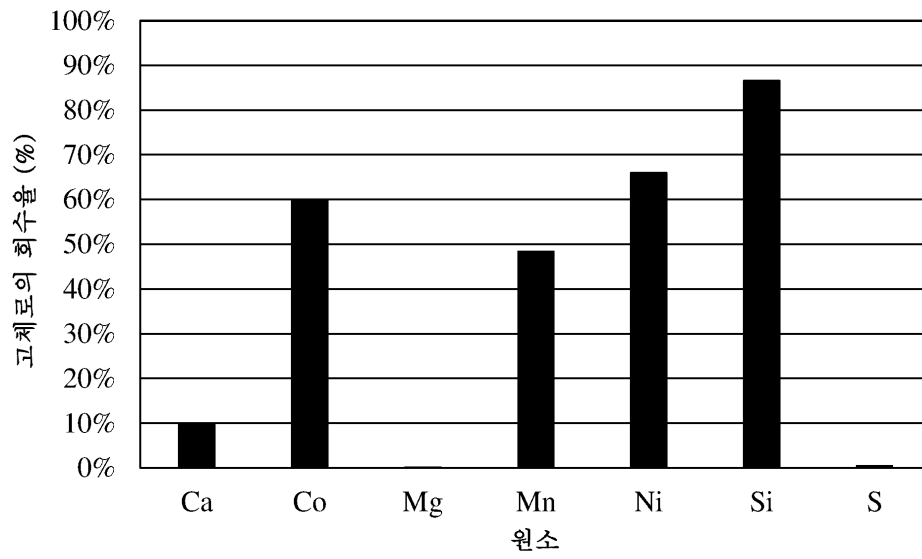
도면22



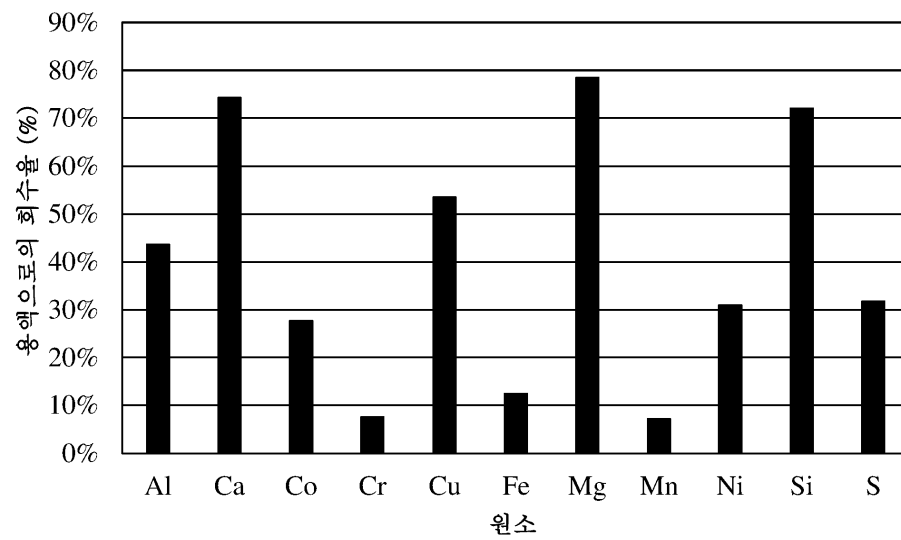
도면23



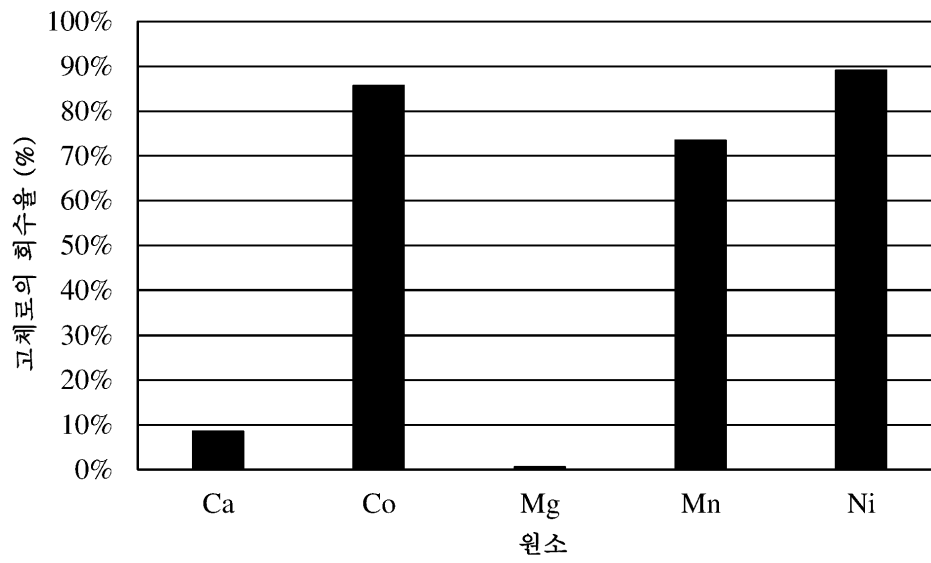
도면24



도면25



도면26



도면27

