



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113772750 B

(45) 授权公告日 2024. 05. 10

(21) 申请号 202111096159.4

(22) 申请日 2018.11.22

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113772750 A

(43) 申请公布日 2021.12.10

(30) 优先权数据  
62/590,260 2017.11.22 US  
62/735,013 2018.09.21 US

(62) 分案原申请数据  
201880086810.X 2018.11.22

(73) 专利权人 内玛斯卡锂业有限公司  
地址 加拿大魁北克

(72) 发明人 G·伯萨萨 J-F·马格南  
N·拉罗什 T·比比恩  
M·沙博诺 M·多尔

(74) 专利代理机构 北京市中伦律师事务所  
11410

专利代理人 杨黎峰 王奕勋

(51) Int. Cl.

C01G 53/04 (2006.01)

B01D 61/42 (2006.01)

C01B 13/14 (2006.01)

C01D 15/02 (2006.01)

C01F 7/34 (2006.01)

C01G 45/02 (2006.01)

C01G 51/04 (2006.01)

C25B 1/04 (2021.01)

(56) 对比文件

CN 103311513 A, 2013.09.18

CN 105849317 A, 2016.08.10

CN 106103806 A, 2016.11.09

CN 1545159 A, 2004.11.10

US 2011151329 A1, 2011.06.23

US 2015247216 A1, 2015.09.03

审查员 朱嘉宝

权利要求书3页 说明书29页 附图19页

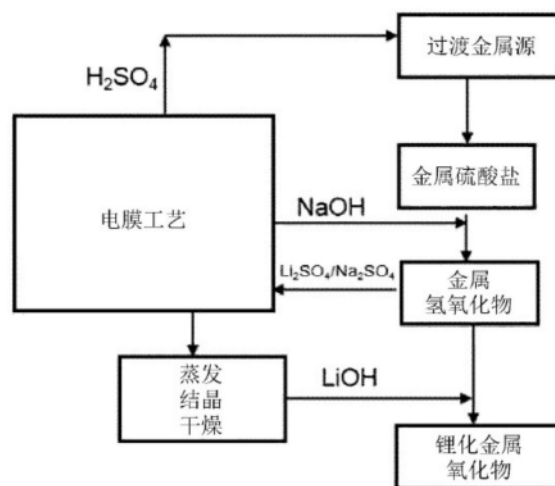
(54) 发明名称

制备各种金属的氢氧化物和氧化物及其衍生物的方法

(57) 摘要

提供了用于制备金属氢氧化物或金属氧化物的方法,所述金属氢氧化物或金属氧化物包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属。用于制备金属氢氧化物的方法可以包括:使金属硫酸盐与氢氧化物(例如LiOH)和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属氢氧化物的固体和包括硫酸盐(例如Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)的液体;使所述包括硫酸盐的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸盐转化为氢氧化物(例如LiOH);以及再利用通过所述电膜工艺获得的氢氧化物的至少一部分。用于制备金属氧化物的方法可以包括使通过所述电膜工艺获得的氢氧化物与所述金属氢氧化物反应以获得金属氢氧化物混合物并焙烧所述混合物以获得所述金属

氧化物。



CN 113772750 B

1. 一种用于制备金属氢氧化物的系统,所述金属氢氧化物用于制造锂离子电池的正极材料,其包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述系统包括:

间歇反应器,配置用于接收包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐与氢氧化锂和任选地螯合剂并使其反应,以获得包括所述金属氢氧化物的固体和包括硫酸锂的液体;

过滤器,用于将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

电化学电池,用于将所述硫酸锂转化为氢氧化锂;以及

用于输送通过所述电化学电池获得的所述氢氧化锂来与所述金属硫酸盐反应的设备。

2. 一种用于制备金属氢氧化物的系统,所述金属氢氧化物包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述系统包括:

间歇反应器,配置用于接收包括 (i) 锂、(ii) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (iii) 至少一种选自锰和铝的金属的金属硫酸盐与氢氧化钠和任选地螯合剂并使其反应,以获得包括所述金属氢氧化物的固体和包括硫酸钠和硫酸锂的液体;

过滤器,用于将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

电化学电池,用于将所述硫酸钠和所述硫酸锂转化为氢氧化钠和氢氧化锂;以及

用于输送通过所述电化学电池获得的所述氢氧化钠来与所述金属硫酸盐反应的设备。

3. 根据权利要求2所述的系统,其中结晶装置通过蒸发结晶使LiOH选择性地结晶。

4. 根据权利要求2所述的系统,其中通过蒸发结晶使LiOH选择性地结晶并从所述电化学电池中去除。

5. 根据权利要求2所述的系统,其中通过使LiOH相对于NaOH选择性地结晶而将LiOH与NaOH分离。

6. 根据权利要求2所述的系统,其中通过利用蒸发结晶使LiOH选择性地结晶来将LiOH与NaOH分离。

7. 一种用于制备金属氧化物的系统,所述金属氧化物包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述系统包括:

间歇反应器,配置用于接收包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐与氢氧化锂和任选地螯合剂并使其反应,以获得包括金属氢氧化物的固体和包括硫酸锂的液体,所述金属氢氧化物包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属;

用于将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物的过滤器;

电化学电池,用于将所述硫酸锂转化为氢氧化锂;以及

用于输送通过所述电化学电池获得的所述氢氧化锂的至少第一部分来与所述金属硫酸盐反应的设备;

间歇反应器,配置用于接收通过所述电化学电池获得的所述氢氧化锂的至少第二部分与所述获得的金属氢氧化物并使其反应,以获得金属氢氧化物混合物;以及

用于焙烧所述金属氢氧化物混合物以获得所述金属氧化物的炉。

8. 一种用于制备金属氧化物的系统,所述金属氧化物包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述系统包括:

间歇反应器,配置用于接收包括(i)锂、(ii)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(iii)至少一种选自锰和铝的金属的金属硫酸盐与氢氧化钠和任选地螯合剂并使其反应,以获得包括金属氢氧化物的固体和包括硫酸钠和硫酸锂的液体;

用于将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物的设备;

电化学电池,用于所述硫酸钠和所述硫酸锂转化为氢氧化钠和氢氧化锂;

过滤器,用于将所述氢氧化锂和所述氢氧化钠彼此分离;

用于输送通过所述电化学电池获得的所述氢氧化钠的至少第一部分来与所述金属硫酸盐反应的设备;

间歇反应器,配置用于接收通过所述电化学电池获得的所述氢氧化锂的至少第一部分与所述获得的金属氢氧化物并使其反应,以获得金属氢氧化物混合物;以及

用于焙烧所述金属氢氧化物混合物以获得所述金属氧化物的炉。

9.根据权利要求7或8所述的系统,其进一步包括洗涤所述金属氢氧化物的设备。

10.根据权利要求9所述的系统,其进一步包括用于干燥所述金属氢氧化物的设备。

11.根据权利要求1-2和7-8中任一项所述的系统,其中所述电化学电池包括第一电化学电池,所述第一电化学电池包括通过阳离子交换膜与阴极液室隔开的阳极液室。

12.根据权利要求11所述的系统,其中所述阳离子交换膜包括全氟磺酸。

13.根据权利要求11所述的系统,其中将包括硫酸锂的水性流引入所述阳极液室中,从所述阳极液室去除第一锂还原的水性流,并从所述阴极液室去除第一富含氢氧化锂的水性流。

14.根据权利要求13所述的系统,其中所述硫酸锂转化为氢氧化锂进行至氢氧化物电流效率不再维持以至降低为止。

15.根据权利要求1-2和7-8中任一项所述的系统,其中所述电化学电池具有 $0.2\text{m}^2$ 至 $4\text{m}^2$ 的电池面积。

16.根据权利要求1-2和7-8中任一项所述的系统,其中所述电化学电池具有 $0.5\text{m}^2$ 至 $3.5\text{m}^2$ 的电池面积。

17.根据权利要求1-2和7-8中任一项所述的系统,其中所述电化学电池具有 $1\text{m}^2$ 至 $3\text{m}^2$ 的电池面积。

18.根据权利要求1-2和7-8中任一项所述的系统,其中所述电化学电池具有 $1\text{m}^2$ 至 $2\text{m}^2$ 的电池面积。

19.根据权利要求1-2和7-8中任一项所述的系统,其中所述电化学电池包括第二电化学电池,所述第二电化学电池包括通过阴离子交换膜与中央室隔开的阳极液室和通过阳离子交换膜与所述中央室隔开的阴极液室。

20.根据权利要求19所述的系统,其中所述阳离子交换膜包括磺化的聚四氟乙烯。

21.根据权利要求19所述的系统,其中将第一锂还原的水性流引入所述中央室中,从所述中央室去除第二锂还原的水性流,并从所述阴极液室去除第二富含氢氧化锂的水性流。

22.根据权利要求21所述的系统,其中所述电化学电池进一步包括在所述阳极液室中产生硫酸,并从所述阳极液室去除含硫酸的水性流。

23.根据权利要求22所述的系统,其中所述阴离子交换膜是质子阻挡膜。

24.根据权利要求21所述的系统,其中所述电化学电池具有 $0.2\text{m}^2$ 至 $4\text{m}^2$ 的电池面积。

25. 根据权利要求21所述的系统,其中所述电化学电池具有 $0.5\text{m}^2$ 至 $3.5\text{m}^2$ 的电池面积。
26. 根据权利要求21所述的系统,其中所述电化学电池具有 $1\text{m}^2$ 至 $3\text{m}^2$ 的电池面积。
27. 根据权利要求21所述的系统,其中所述电化学电池具有 $1\text{m}^2$ 至 $2\text{m}^2$ 的电池面积。
28. 根据权利要求21所述的系统,其中所述电化学电池进一步包括将氨引入所述阳极液室中,在所述阳极液室中产生硫酸铵,以及从所述阳极液室去除含硫酸铵的水性流。
29. 根据权利要求28所述的系统,其中所述阴离子交换膜不是质子阻挡膜。
30. 根据权利要求29所述的系统,其中所述阴离子交换膜是Astom AHA膜。

## 制备各种金属的氢氧化物和氧化物以及其衍生物的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是申请号为CN201880086810.X、发明名称为“制备各种金属的氢氧化物和氧化物以及其衍生物的方法”的专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0003] 本公开涉及制备包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属的金属氢氧化物和金属氧化物的方法的领域的改进。例如,这种材料可用于制造离子电池的正极材料。

### 背景技术

[0004] 已知制备镍-钴-锰氢氧化物、镍-钴-铝氢氧化物、锂-钴氢氧化物、镍-钴-锰羟基氧化物、镍-钴-铝羟基氧化物、锂-钴羟基氧化物、镍-钴-锰氧化物、镍-钴-铝氧化物和锂-钴氧化物的方法。但是,已知的方法例如导致这类氢氧化物和氧化物的生产成本高以及消耗各种化学品。

[0005] 因此,需要至少一种替代的方法来制备这类氢氧化物或氧化物。

### 发明内容

[0006] 因此,根据本公开的一个方面,提供了一种用于制备金属氢氧化物的方法,所述金属氢氧化物包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0007] 使包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐与氢氧化锂和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属氢氧化物的固体和包括硫酸锂的液体;

[0008] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

[0009] 使所述包括硫酸锂的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸锂转化为氢氧化锂;以及

[0010] 再利用通过所述电膜工艺获得的所述氢氧化锂来与所述金属硫酸盐反应。

[0011] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氧化物的方法,所述金属氧化物包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0012] 使包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐与氢氧化锂和任选地螯合剂反应以获得包括金属氢氧化物的固体和包括硫酸锂的液体,所述金属氢氧化物包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属;

[0013] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

[0014] 使所述包括硫酸锂的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸锂转化为氢氧化锂;以及

[0015] 再利用通过所述电膜工艺获得的所述氢氧化锂的至少第一部分来与所述金属硫酸盐反应;

[0016] 使通过所述电膜工艺获得的所述氢氧化锂的至少第二部分与获得的金属氢氧化

物反应,以获得金属氢氧化物混合物;以及

[0017] 焙烧所述金属氢氧化物混合物以获得所述金属氧化物。

[0018] 根据本公开的另一方面,提供了一种用于制备金属氢氧化物的方法,所述金属氢氧化物包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0019] 使包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐与碱和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属氢氧化物的固体和包括硫酸锂的液体;

[0020] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

[0021] 使所述包括硫酸锂的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸锂转化为氢氧化锂;以及

[0022] 再利用通过所述电膜工艺获得的所述氢氧化锂来与所述金属硫酸盐反应。

[0023] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氧化物的方法,所述金属氧化物包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0024] 使包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐与碱和任选地螯合剂反应以获得包括金属氢氧化物的固体和包括硫酸锂的液体,所述金属氢氧化物包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属;

[0025] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

[0026] 使所述包括硫酸锂的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸锂转化为氢氧化锂;以及

[0027] 再利用通过所述电膜工艺获得的所述氢氧化锂的至少第一部分来与所述金属硫酸盐反应;

[0028] 使通过所述电膜工艺获得的所述氢氧化锂的至少第二部分与获得的金属氢氧化物反应,以获得金属氢氧化物混合物;以及

[0029] 焙烧所述金属氢氧化物混合物以获得所述金属氧化物。

[0030] 根据本公开的一个方面,提供了一种用于制备金属氢氧化物的方法,所述金属氢氧化物包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0031] 使包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐和/或金属硝酸盐与氢氧化锂、氢氧化钠和/或氢氧化钾和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属氢氧化物的固体和包括硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾、硝酸钾中的至少一种的液体;

[0032] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

[0033] 使包括硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾和硝酸钾中的至少一种的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾和硝酸钾中的至少一种转化为氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种;以及

[0034] 再利用通过所述电膜工艺获得的氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种来与所述金属硫酸盐和/或金属硝酸盐反应。

[0035] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氧化物的方法,所述金属氧化物包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0036] 使包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐和/或金属硝酸盐与氢氧化锂、氢氧化钠和/或氢氧化钾和任选地螯合剂反应以获得包括金属氢氧化物的固体和包括硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾和硝

酸钾中的至少一种的液体,所述金属氢氧化物包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属;

[0037] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

[0038] 使包括硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾和硝酸钾中的至少一种的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾和硝酸钾中的至少一种转化为氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种;以及

[0039] 再利用通过所述电膜工艺获得的氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种的至少第一部分来与所述金属硫酸盐和/或所述金属硝酸盐反应;

[0040] 使通过所述电膜工艺获得的氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种的至少第二部分与获得的金属氢氧化物反应,以获得金属氢氧化物混合物;以及

[0041] 焙烧所述金属氢氧化物混合物以获得所述金属氧化物。

[0042] 根据本公开的另一方面,提供了一种用于制备金属氢氧化物的方法,所述金属氢氧化物包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0043] 使包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的的金属的金属硫酸盐和/或金属硝酸盐与碱和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属氢氧化物的固体和包括硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾和硝酸钾中的至少一种的液体;

[0044] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

[0045] 使包括硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾和硝酸钾中的至少一种的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾和硝酸钾中的至少一种转化为氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种;以及

[0046] 再利用通过所述电膜工艺获得的氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种来与所述金属硫酸盐和/或金属硝酸盐反应。

[0047] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氧化物的方法,所述金属氧化物包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0048] 使包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的的金属的金属硫酸盐和/或金属硝酸盐与碱和任选地螯合剂反应以获得包括金属氢氧化物的固体和包括硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾和硝酸钾中的至少一种的液体,所述金属氢氧化物包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属;

[0049] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

[0050] 使包括硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾和硝酸钾中的至少一种的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾和硝酸钾中的至少一种转化为氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种;以及

[0051] 再利用通过所述电膜工艺获得的氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种的至少第一部分来与所述金属硫酸盐和/或金属硝酸盐反应;

[0052] 使通过所述电膜工艺获得的氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种的至少第二部分与获得的金属氢氧化物反应,以获得金属氢氧化物混合物;以及

[0053] 焙烧所述金属氢氧化物混合物以获得所述金属氧化物。

[0054] 根据本公开的另一方面,提供了一种用于制备金属氢氧化物的方法,所述金属氢氧化物包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0055] 使包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属的第一金属硫酸盐和/或第一金属硝酸盐与包括第二金属的碱和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属氢氧化物的固体和包括第二金属硫酸盐和第二金属硝酸盐中的至少一种的液体;

[0056] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

[0057] 使所述包括第二金属硫酸盐和第二金属硝酸盐中的至少一种的液体经受电膜工艺,以将第二金属硫酸盐和第二金属硝酸盐中的至少一种转化为第二金属氢氧化物;以及

[0058] 再利用通过所述电膜工艺获得的所述第二金属氢氧化物来与所述第一金属硫酸盐和/或第一金属硝酸盐反应。

[0059] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氧化物的方法,所述金属氧化物包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0060] 使包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属的第一金属硫酸盐和/或第一金属硝酸盐与包括第二金属的碱和任选地螯合剂反应以获得包括金属氢氧化物的固体和包括第二金属硫酸盐和第二金属硝酸盐中的至少一种的液体,所述金属氢氧化物包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属;

[0061] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

[0062] 使所述包括第二金属硫酸盐和第二金属硝酸盐中的至少一种的液体经受电膜工艺,以将第二金属硫酸盐和第二金属硝酸盐中的至少一种转化为第二金属氢氧化物;以及

[0063] 再利用通过所述电膜工艺获得的第二金属氢氧化物的至少第一部分来与第一金属硫酸盐和/或第一金属硝酸盐反应;

[0064] 使通过所述电膜工艺获得的第二金属氢氧化物的至少第二部分与获得的金属氢氧化物反应,以获得金属氢氧化物混合物;以及

[0065] 焙烧所述金属氢氧化物混合物以获得所述金属氧化物。

[0066] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氢氧化物的方法,所述金属氢氧化物包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0067] 使包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐和/或金属硝酸盐与氢氧化锂、氢氧化钠和/或氢氧化钾和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属氢氧化物的固体和包括硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾和硝酸钾中的至少一种的液体;

[0068] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

[0069] 使包括硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠中的至少一种的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾和硝酸钾中的至少一种转化为氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种;以及

[0070] 再利用通过所述电膜工艺获得的氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种来与所述金属硫酸盐和/或金属硝酸盐反应。

[0071] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氢氧化物的方法,所述金属氢氧化物包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0072] 使包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的

金属的金属硫酸盐与氢氧化锂、氢氧化钠和/或氢氧化钾和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属氢氧化物的固体和包括硫酸锂、硫酸钠和硫酸钾中的至少一种的液体；

[0073] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物；

[0074] 使包括硫酸锂、硫酸钠和硫酸钾中的至少一种的液体经受电膜工艺,以将硫酸锂、硫酸钠和硫酸钾中的至少一种转化为氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种;以及

[0075] 再利用通过所述电膜工艺获得的氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种来与所述金属硫酸盐反应。

[0076] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氢氧化物的方法,所述金属氢氧化物包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0077] 使包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐和/或金属硝酸盐与选自LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>或Ba(OH)<sub>2</sub>的碱和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属氢氧化物的固体和包括Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>、SrSO<sub>4</sub>、BaSO<sub>4</sub>、LiNO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub>、RbNO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>中的至少一种的液体,

[0078] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物；

[0079] 使包括Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>、SrSO<sub>4</sub>、BaSO<sub>4</sub>、LiNO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub>、RbNO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>中的至少一种的液体经受电膜工艺,以将Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>、SrSO<sub>4</sub>、BaSO<sub>4</sub>、LiNO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub>、RbNO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>中的至少一种转化为LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>和Ba(OH)<sub>2</sub>中的至少一种;以及

[0080] 再利用通过所述电膜工艺获得的LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>和Ba(OH)<sub>2</sub>中的至少一种来与所述金属硫酸盐和/或所述金属硝酸盐反应。

[0081] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氧化物的方法,所述金属氧化物包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0082] 使包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐和/或金属硝酸盐与选自LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>或Ba(OH)<sub>2</sub>的碱和任选地螯合剂反应以获得包括金属氢氧化物的固体和包括Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>、SrSO<sub>4</sub>、BaSO<sub>4</sub>、LiNO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub>、RbNO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>中的至少一种的液体,

[0083] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物；

[0084] 使所述包括Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>、SrSO<sub>4</sub>、BaSO<sub>4</sub>、LiNO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub>、RbNO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>中的至少一种的液体经受电膜工艺,以将Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>、SrSO<sub>4</sub>、BaSO<sub>4</sub>、LiNO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub>、RbNO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>中的至少一种转化为LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>或Ba(OH)<sub>2</sub>中的至少一种;以及

[0085] 再利用通过所述电膜工艺获得的所述LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>或Ba(OH)<sub>2</sub>中的至少一种的至少第一部分来与所述金属硫酸盐反应；

[0086] 使通过所述电膜工艺获得的所述LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>或Ba(OH)<sub>2</sub>中的至少一种的至少第二部分与所述获得的金属氢氧化物反应,以获得金

属氢氧化物混合物;以及

[0087] 焙烧所述金属氢氧化物混合物以获得所述金属氧化物。

[0088] 根据本公开的一个方面,提供了一种用于制备金属碳酸盐的方法,所述金属碳酸盐包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0089] 使包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐和/或金属硝酸盐与碳酸锂、碳酸钠和/或碳酸钾和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属碳酸盐的固体和包括硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾、硝酸钾中的至少一种的液体;

[0090] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属碳酸盐;

[0091] 使包括硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾和硝酸钾中的至少一种的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾、硝酸钾中的至少一种转化为氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种;

[0092] 通过碳酸化工艺将氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种转化为碳酸锂、碳酸钠和氢氧化钾中的至少一种;以及

[0093] 再利用通过所述碳酸化工艺获得的碳酸锂、碳酸钠和氢氧化钾中的至少一种来与金属硫酸盐和/或金属硝酸盐反应。

[0094] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氧化物的方法,所述金属氧化物包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0095] 使包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐和/或金属硝酸盐与碳酸锂、碳酸钠和/或碳酸钾和任选地螯合剂反应以获得包括金属碳酸盐的固体和包括硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾和硝酸钾中的至少一种的液体,所述金属碳酸盐包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属;

[0096] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属碳酸盐;

[0097] 使包括硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾和硝酸钾中的至少一种的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸锂、硝酸锂、硫酸钠、硝酸钠、硫酸钾和硝酸钾中的至少一种转化为氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种;以及

[0098] 通过碳酸化工艺将氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种转化为碳酸锂、碳酸钠和碳酸钾中的至少一种;以及

[0099] 再利用通过所述碳酸化工艺获得的碳酸锂、碳酸钠和碳酸钾中的至少一种的至少第一部分来与金属硫酸盐和/或金属硝酸盐反应;

[0100] 使通过所述碳酸化工艺获得的碳酸锂、碳酸钠和碳酸钾中的至少一种的至少第二部分与获得的金属碳酸盐反应,以获得金属碳酸盐混合物;以及

[0101] 焙烧所述金属碳酸盐混合物以获得所述金属氧化物。

[0102] 根据本公开的另一方面,提供了一种用于制备金属碳酸盐的方法,所述金属碳酸盐包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0103] 使包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属的第一金属硫酸盐和/或第一金属硝酸盐与包括第二金属的碱和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属碳酸盐的固体和包

括第二金属硫酸盐和第二金属硝酸盐中的至少一种的液体；

[0104] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属碳酸盐；

[0105] 使包括第二金属硫酸盐和第二金属硝酸盐中的至少一种的液体进行电膜工艺,以将第二金属硫酸盐和第二金属硝酸盐中的至少一种转化为第二金属氢氧化物；

[0106] 通过碳酸化工艺将第二金属氢氧化物转化为第二金属碳酸盐,所述第二金属碳酸盐为碳酸锂、碳酸钠和碳酸钾中的至少一种；以及

[0107] 再利用通过所述碳酸化工艺获得的第二金属碳酸盐来与第一金属硫酸盐和/或第一金属硝酸盐反应。

[0108] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氧化物的方法,所述金属氧化物包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0109] 使包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属的第一金属硫酸盐和/或第一金属硝酸盐与包括第二金属的碱和任选地螯合剂反应以获得包括金属碳酸盐的固体和包括第二金属硫酸盐和第二金属硝酸盐中的至少一种的液体,所述金属碳酸盐包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属；

[0110] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属碳酸盐；

[0111] 使包括第二金属硫酸盐和第二金属硝酸盐中的至少一种的液体进行电膜工艺,以将第二金属硫酸盐和第二金属硝酸盐中的至少一种转化为第二金属氢氧化物；

[0112] 通过碳酸化工艺将第二金属氢氧化物转化为第二金属碳酸盐,所述第二金属碳酸盐为碳酸锂、碳酸钠和碳酸钾中的至少一种；以及

[0113] 再利用通过所述碳酸化工艺获得的第二金属碳酸盐的至少第一部分来与第一金属硫酸盐和/或第一金属硝酸盐反应；

[0114] 使通过所述碳酸化工艺获得的第二金属碳酸盐的至少第二部分与获得的金属氢氧化物反应,以获得金属碳酸盐混合物；以及

[0115] 焙烧所述金属碳酸盐混合物以获得所述金属氧化物。

[0116] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氢氧化物的方法,所述金属氢氧化物包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0117] 使包括 (i) 锂、(ii) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (iii) 至少一种选自锰和铝的金属的金属硫酸盐与氢氧化钠和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属氢氧化物的固体和包括硫酸钠和硫酸锂的液体；

[0118] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物；

[0119] 使所述包括硫酸钠和硫酸锂的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸钠和所述硫酸锂转化为氢氧化钠和氢氧化锂；以及

[0120] 再利用通过所述电膜工艺获得的所述氢氧化钠来与所述金属硫酸盐反应。

[0121] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氢氧化物的方法,所述金属氢氧化物包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0122] 使包括 (i) 锂、(ii) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (iii) 至少一种选自锰和铝的金属的金属硫酸盐与氢氧化钠和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属氢氧化物的

固体和包括硫酸钠和硫酸锂的液体；

[0123] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物；

[0124] 将硫酸钠和硫酸锂彼此分离；

[0125] 使所述包括硫酸钠的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸钠转化为氢氧化钠;以及

[0126] 再利用通过所述电膜工艺获得的所述氢氧化钠来与所述金属硫酸盐反应。

[0127] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氢氧化物的方法,所述金属氢氧化物包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0128] 使包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (iii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐与氢氧化钠和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属氢氧化物的固体和包括硫酸钠的液体;

[0129] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

[0130] 使所述包括硫酸钠的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸钠转化为氢氧化钠;以及

[0131] 再利用通过所述电膜工艺获得的所述氢氧化钠来与所述金属硫酸盐反应。

[0132] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属碳酸盐的方法,所述金属碳酸盐包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0133] 使包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐和/或金属硝酸盐与选自 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 和 $\text{BaCO}_3$ 的碱和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属碳酸盐的固体和包括 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{SrSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{RbNO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 中的至少一种的液体;

[0134] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

[0135] 使包括 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{SrSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{RbNO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 中的至少一种的液体经受电膜工艺,以将 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{SrSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{RbNO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 中的至少一种转化为 $\text{LiOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{RbOH}$ 、 $\text{CsOH}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 中的至少一种;

[0136] 通过碳酸化工艺将 $\text{LiOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{RbOH}$ 、 $\text{CsOH}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 中的至少一种转化为 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 和 $\text{BaCO}_3$ ; 以及

[0137] 再利用通过所述碳酸化工艺获得的 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 和 $\text{BaCO}_3$ 中的至少一种来与金属硫酸盐和/或金属硝酸盐反应。

[0138] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氧化物的方法,所述金属氧化物包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0139] 使包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐和/或金属硝酸盐与选自 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 和 $\text{BaCO}_3$ 的碱和任选地螯合剂反应以获得包括金属碳酸盐的固体和包括 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{SrSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{RbNO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 中的至少一种的液体;

[0140] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属碳酸盐；

[0141] 使所述包括 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{SrSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{RbNO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 中的至少一种的液体进行电膜工艺,以将 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{SrSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{RbNO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 中的至少一种转化为 $\text{LiOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{RbOH}$ 、 $\text{CsOH}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 中的至少一种；

[0142] 通过碳酸化工艺将 $\text{LiOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{RbOH}$ 、 $\text{CsOH}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 中的至少一种转化为 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 和 $\text{BaCO}_3$ ；以及

[0143] 再利用通过所述碳酸化工艺获得的所述 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 和 $\text{BaCO}_3$ 中的至少一种的至少第一部分来与所述金属硫酸盐反应；

[0144] 使通过所述碳酸化工艺获得的所述 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 和 $\text{BaCO}_3$ 中的至少一种的至少第二部分与所述获得的金属碳酸盐反应,以获得金属碳酸盐混合物；以及

[0145] 焙烧所述金属碳酸盐混合物以获得所述金属氧化物。

[0146] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氧化物的方法,所述金属氧化物包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0147] 使包括(i)锂、(ii)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(iii)至少一种选自锰和铝的金属的金属硫酸盐与氢氧化钠和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属氢氧化物的固体和包括硫酸钠和硫酸锂的液体；

[0148] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物；

[0149] 使所述包括硫酸钠和硫酸锂的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸钠和所述硫酸锂转化为氢氧化钠和氢氧化锂；

[0150] 将所述氢氧化锂和所述氢氧化钠彼此分离；

[0151] 再利用通过所述电膜工艺获得的所述氢氧化钠的至少第一部分来与所述金属硫酸盐反应；

[0152] 使通过所述电膜工艺获得的所述氢氧化锂的至少第一部分与所述获得的金属氢氧化物反应,以获得金属氢氧化物混合物；以及

[0153] 焙烧所述金属氢氧化物混合物以获得所述金属氧化物。

[0154] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氧化物的方法,所述金属氧化物包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0155] 使包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属的第一金属硫酸盐和/或第一金属硝酸盐与包括第二金属的碱和任选地螯合剂反应以获得包括金属氢氧化物的固体和包括第二金属硫酸盐和/或第二金属硝酸盐中的至少一种的液体,所述金属氢氧化物包括至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属；

[0156] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物；

[0157] 使包括第二金属硫酸盐和/或第二金属硝酸盐中的至少一种的液体进行电膜工艺,以将第二金属硫酸盐和/或第二金属硝酸盐中的至少一种转化为第二金属氢氧化物；以及

[0158] 再利用通过所述电膜工艺获得的第二金属氢氧化物的至少第一部分来与第一金

属硫酸盐和/或第一金属硝酸盐反应；

[0159] 将第三金属氢氧化物与获得的金属氢氧化物混合,以获得金属氢氧化物混合物;以及

[0160] 焙烧所述金属氢氧化物混合物以获得所述金属氧化物。

[0161] 根据本公开的另一方面,提供了一种用于制备金属氢氧化物的方法,所述金属氢氧化物包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0162] 使包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐与氢氧化钠和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属氢氧化物的固体和包括硫酸钠的液体;

[0163] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

[0164] 使所述包括硫酸钠的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸钠转化为氢氧化钠;以及

[0165] 再利用通过所述电膜工艺获得的所述氢氧化钠来与所述金属硫酸盐反应。

[0166] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氧化物的方法,所述金属氧化物包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0167] 使包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐与氢氧化钠和任选地螯合剂反应以获得包括金属氢氧化物的固体和包括硫酸锂的液体,所述金属氢氧化物包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属;

[0168] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

[0169] 使所述包括硫酸钠的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸钠转化为氢氧化钠;以及

[0170] 再利用通过所述电膜工艺获得的所述氢氧化钠的至少第一部分来与所述金属硫酸盐反应;

[0171] 将另一金属氢氧化物与获得的金属氢氧化物混合,以获得金属氢氧化物混合物;以及

[0172] 焙烧所述金属氢氧化物混合物以获得所述金属氧化物。

[0173] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氢氧化物的方法,所述金属氢氧化物包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0174] 使包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(iii)至少一种选自锰和铝的金属的金属硫酸盐与氢氧化钠和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属氢氧化物的固体和包括硫酸钠和任选地硫酸锂的液体;

[0175] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

[0176] 使所述包括硫酸钠和任选地硫酸锂的液体经受电膜工艺,以将所述硫酸钠和任选地所述硫酸锂转化为氢氧化钠和任选地氢氧化锂;以及

[0177] 再利用通过所述电膜工艺获得的所述氢氧化钠来与所述金属硫酸盐反应。

[0178] 根据另一方面,提供了一种用于制备金属氢氧化物的方法,所述金属氢氧化物包括(i)至少一种选自镍和钴的金属和任选地(ii)至少一种选自锰、锂和铝的金属,所述方法包括:

[0179] 使包括 (i) 至少一种选自镍和钴的金属和任选地 (ii) 至少一种选自锰、锂和铝的金属的金属硫酸盐与氢氧化锂、氢氧化钠和/或氢氧化钾和任选地螯合剂反应以获得包括所述金属氢氧化物的固体和包括硫酸锂、硫酸钠和/或硫酸钾的液体;

[0180] 将所述液体和所述固体彼此分离以获得所述金属氢氧化物;

[0181] 使包括硫酸锂、硫酸钠和/或硫酸钾的液体经受电膜工艺, 以将所述硫酸锂、硫酸钠和/或硫酸钾分别转化为氢氧化锂、氢氧化钠和/或氢氧化钾;

[0182] 再利用通过所述电膜工艺获得的所述氢氧化钠来与所述金属硫酸盐反应; 以及

[0183] 再利用通过所述电膜工艺获得的所述氢氧化锂来与所述金属硫酸盐和/或所述金属氢氧化物反应。

[0184] 根据另一方面, 提供了由本公开中描述的方法获得的金属氢氧化物、金属碳酸盐和/或金属氧化物在阴极制造中的用途。

[0185] 根据另一方面, 提供了一种在阴极制造中使用由本公开中描述的方法获得的金属氢氧化物、金属碳酸盐和/或金属氧化物的方法, 所述方法包括掺入金属氢氧化物、金属碳酸盐和/或金属氧化物。

#### 附图说明

[0186] 在仅作为示例表示本公开的各种实施方案的以下图式中:

[0187] 图1是根据本公开的一实施方案的方法的示意图;

[0188] 图2是使用LiOH作为碱源获得的氢氧化钴 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的X射线衍射图(黑色)和该化合物的理论衍射峰(竖线);

[0189] 图3是使用NaOH作为碱源获得的氢氧化钴 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的X射线衍射图(黑色)和该化合物的理论衍射峰(竖线);

[0190] 图4是通过使用图2的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 获得的 $\text{LiCoO}_2$ 的X射线衍射图(黑色)和该化合物的理论衍射峰(竖线);

[0191] 图5是通过使用图3的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 获得的 $\text{LiCoO}_2$ 的X射线衍射图(黑色)和该化合物的理论衍射峰(竖线);

[0192] 图6表示 $\text{LiCoO}_2$ 的充电/放电曲线;

[0193] 图7是镍-钴-铝氢氧化物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2(\text{OH})_2$ 的X射线衍射图(黑色)和该化合物的理论衍射峰(竖线);

[0194] 图8是锂化镍-钴-铝氧化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的X射线衍射图(黑色)和该化合物的理论衍射峰(竖线);

[0195] 图9是 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的充电/放电曲线。

[0196] 图10是镍-锰-钴氢氧化物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的X射线衍射图(黑色)和该化合物的理论衍射峰(竖线);

[0197] 图11是锂化镍-锰-钴氧化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 的X射线衍射图(黑色)和该化合物的理论衍射峰(竖线);

[0198] 图12是镍-锰-钴氢氧化物 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的X射线衍射图(黑色)和该化合物的理论衍射峰(竖线);

[0199] 图13: 锂化镍-锰-钴氧化物 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的X射线衍射图(黑色)和该化合物

的理论衍射峰(竖线)；

[0200] 图14表示 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的充电/放电曲线；

[0201] 图15是展示在 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 的一电解实例中两室电池的阳极电解液中的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度随时间变化的图；

[0202] 图16是展示在 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 的一电解实例中两室电池中的阳极电解液和阴极电解液的电导率随时间变化的图；

[0203] 图17是展示在 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 的一电解实例中两室单元中的阳极电解液和阴极电解液的温度随时间变化的图；

[0204] 图18是展示在 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 的一电解实例中两室电池中的电压随时间变化的图；

[0205] 图19是展示在 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 的一电解实例中两室电池中的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的流速随 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度变化的图；

[0206] 图20是展示在 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 的一电解实例中两室电池中的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的流速随 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度变化的图；

[0207] 图21是展示在 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 的一电解实例中两室电池中的电流效率随 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度变化的图；

[0208] 图22是展示在 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 的一电解实例中两室电池中的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的生产率随 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度变化的图；

[0209] 图23展示在 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 的一电解实例中两室电池中的能量消耗随 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度变化的图；

[0210] 图24是根据本公开的一实施方案的方法的示意图,其使用 $\text{LiOH}$ 作为pH增强剂；

[0211] 图25是根据本公开的一实施方案的方法的示意图,其使用 $\text{NaOH}$ 作为pH增强剂；

[0212] 图26是根据本公开的一实施方案的方法的示意图,其使用 $\text{LiOH}$ 和/或 $\text{NaOH}$ 作为pH增强剂；

[0213] 图27是根据本公开的一实施方案的方法的示意图,其使用 $\text{NaOH}$ 作为含锂离子金属硫酸盐溶液的pH增强剂；

[0214] 图28是根据本公开的一实施方案的方法的示意图,其中在电膜工艺之前纯化和/或浓缩回收的硫酸盐溶液；

[0215] 图29是根据本公开的一实施方案的方法的示意图,其中在电膜工艺之前纯化和/或浓缩回收的硫酸盐溶液,并浓缩阳极电解液溶液,并加入 $\text{H}_2\text{O}_2$ ；

[0216] 图30是用于核-壳合成的根据本公开的一实施方案的方法的示意图,其使用 $\text{LiOH}$ 和/或 $\text{NaOH}$ 作为pH增强剂；

[0217] 图31是用于合成锂化金属氧化物的根据本公开的一实施方案的方法的示意图,其使用 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 作为pH增强剂来使金属碳酸盐沉淀。

[0218] 图32是根据本公开的一实施方案的方法的示意图,其使用硝酸来浸出过渡金属源。

[0219] 图33是使用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浸出镍钴精矿来生产高纯度硫酸盐的方法的示意图；

[0220] 图34是生产高纯度硫酸盐的方法的示意图；以及

[0221] 图35是用于生产高纯度硫酸盐的方法的示意图。

## 具体实施方式

[0222] 除非另有说明,否则本部分和其它部分中描述的定义和实施方案意图适用于如本领域技术人员所了解其所适用的本文所述的本公开的所有实施方案和方面。

[0223] 除非上下文另外明确指出,否则如本公开中所用,单数形式“一个”、“一种”和“所述”包含复数个提及物。

[0224] 在理解本公开的范围时,如本文所用的术语“包括”和其派生词是开放式术语,其指定所叙述的特征、元素、组分、基团、整数和/或步骤的存在,但不排除其它未叙述的特征、元素、组分、基团、整数和/或步骤的存在。前述内容同样适用于具有类似含义的词,例如术语“包含”、“具有”和其派生词。如本文所用,术语“由……组成”和其衍生词意图是封闭式术语,其指定所叙述的特征、元素、组分、基团、整数和/或步骤的存在,但排除其它未叙述的特征、元素、组分、基团、整数和/或步骤的存在。如本文所用的术语“基本上由……组成”意图指定所叙述的特征、元素、组分、基团、整数和/或步骤的存在,以及不会实质性影响特征、元素、组分、基团、整数和/或步骤的基本和新型特征的特征、元素、组分、基团、整数和/或步骤的存在。

[0225] 如本文所用的程度术语如“约”和“大约”意指所修饰术语的合理偏离量,它不会使最终结果明显改变。这些程度术语应解释为±在偏离不否定它所修饰的词的的含义的情况下包含所修饰术语的10%偏离。

[0226] 如本文所用,术语“合适”意指具体条件的选择将取决于要执行的特定操纵或操作,但是所述选择将完全在本领域技术人员的技能范围内。本文所述的所有方法均应在足以提供所需产物的条件下进行。本领域技术人员将了解,所有的反应条件,包含(适用时)例如反应时间、反应温度、反应压力、反应物比率、流速、反应物纯度、电流密度、电压、浓度、pH值、氧化还原电位、电池面积、所用膜的类型和回收率都可以变化,以优化所需产物的产率,并且这在其技能范围内。

[0227] 当提及在本公开的方法或其一部分(例如电解等)期间维持的pH值或pH范围时,如本文所用的表述“至少基本上维持”是指在所述方法或其一部分期间的至少75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%或99%时间维持所述pH值或pH范围。

[0228] 当提及在本公开的方法或其一部分(例如电解等)期间维持的浓度值或浓度范围时,如本文所用的表述“至少基本上维持”是指在所述方法或其一部分期间的至少75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%或99%时间维持所述浓度值或浓度范围。

[0229] 当提及在本公开的方法或其一部分(例如电解等)期间维持的温度值或温度范围时,如本文所用的表述“至少基本上维持”是指在所述方法或其一部分期间的至少75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%或99%时间维持所述温度值或温度范围。

[0230] 当提及在本公开的方法或其一部分(例如电解等)期间维持的电流密度值或电流密度范围时,如本文所用的表述“至少基本上维持”是指在所述方法或其一部分期间的至少75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%或99%时间维持所述电流密度值或电流密度范围。

[0231] 当提及在本公开的方法或其一部分(例如电解等)期间维持的电流效率值或电流效率范围时,如本文所用的表述“至少基本上维持”是指在所述方法或其一部分期间的至少75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%或99%时间维持所述电流效率值或电流效率

范围。

[0232] 当提及在本公开的方法或其一部分(例如电解等)期间维持的电压值或电压范围时,如本文所用的表述“至少基本上维持”是指在所述方法或其一部分期间的至少75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%或99%时间维持所述电压值或电压范围。

[0233] 如本文所用,术语“电膜工艺”是指例如使用离子交换膜和电势差作为离子种类的驱动力的方法。电膜工艺可以是例如(膜)电渗析或(膜)电解。例如,电膜工艺可以是膜电解除。

[0234] 如本文所用,术语“碳酸化工艺”是指例如使金属氢氧化物转化为金属碳酸盐的方法。例如,这种方法可以包含使用气态CO<sub>2</sub>。例如,这种方法可以包含CO<sub>2</sub>鼓泡。

[0235] 以下呈现的实施例是非限制性的,并且用于更好地例示本公开的方法。

[0236] 例如,氢氧化物可以选自镍-钴-锰氢氧化物、镍-钴-铝氢氧化物、锂-钴氢氧化物、镍氢氧化物、镍-钴-锰羟基氧化物、镍-钴-铝羟基氧化物、镍羟基氧化物和锂-钴羟基氧化物。

[0237] 例如,氧化物可以选自镍-钴-锰氧化物、镍-钴-铝氧化物、镍氧化物、锂镍-钴-锰氧化物、锂镍-钴-铝氧化物、锂镍氧化物和锂-钴氧化物。

[0238] 例如,固体是包括金属氢氧化物的沉淀物,所述沉淀物是在约8至约14的pH值下获得。

[0239] 例如,固体是包括金属氢氧化物的沉淀物,所述沉淀物是在约9至约13的pH值下获得。

[0240] 例如,固体是包括金属氢氧化物的沉淀物,所述沉淀物是在约10至约12的pH值下获得。

[0241] 例如,所述方法进一步包括洗涤金属氢氧化物。

[0242] 例如,所述方法进一步包括在约80°C至约130°C或90°C至约120°C的温度下干燥金属氢氧化物。

[0243] 例如,使金属硫酸盐与氢氧化锂和螯合剂氨反应。

[0244] 例如,使金属硫酸盐与碳酸锂和螯合剂氨反应。

[0245] 例如,使金属硫酸盐与碳酸锂和螯合剂碳酸氢氨反应。

[0246] 例如,第一金属可以选自镍、钴、锰、锂和铝。

[0247] 例如,碱可以包括LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>和Ba(OH)<sub>2</sub>中的至少一种。

[0248] 例如,碱可以包括Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>和BaCO<sub>3</sub>中的至少一种。

[0249] 例如,碱可以包括LiHCO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、KHCO<sub>3</sub>、RbHCO<sub>3</sub>、CsHCO<sub>3</sub>、Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Sr(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和Ba(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>中的至少一种。

[0250] 例如,金属氢氧化物可以包括LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>和Ba(OH)<sub>2</sub>中的至少一种。

[0251] 例如,第二金属可以是Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr或Ba。

[0252] 例如,第三金属可以是Li、Na、Ni、Co、Mn、Al、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr或Ba。

[0253] 例如,第三金属氢氧化物可以是LiOH。

- [0254] 例如,另一种金属可以是Li、Na、Ni、Co、Mn、Al、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr或Ba。
- [0255] 例如,另一种金属氢氧化物可以是LiOH。
- [0256] 例如,碱可以在与金属硫酸盐反应之前进行纯化。例如,可以使碱结晶。
- [0257] 例如,通过电膜工艺产生的金属氢氧化物可以在与金属硫酸盐反应之前进行纯化。例如,可以使金属氢氧化物结晶。
- [0258] 例如,在使包括硫酸盐的液体经受电膜工艺以获得氢氧化物之前,可以将硫酸盐纯化和/或浓缩。
- [0259] 例如,螯合剂可以选自NH<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>OH、乙酰丙酮、5-磺基水杨酸、草酸。
- [0260] 例如,螯合剂可以选自EDTA(乙二胺四乙酸)NTA(亚硝基三乙酸)、DCTA(反式-1,2-二氨基环己烷四乙酸)、DTPA(二亚乙基三胺五乙酸)和EGTA(乙二醇双(2-氨基乙基醚)-N,N,N',N'-四乙酸)。
- [0261] 例如,可以存在螯合剂。
- [0262] 例如,如果电膜工艺是基于Na的工艺,那么可以执行用于从硫酸钠溶液中分离锂(在溶液中呈硫酸锂形式)的纯化步骤。
- [0263] 例如,硫酸钠和硫酸锂可以彼此分离。
- [0264] 例如,可以通过结晶将硫酸钠和硫酸锂彼此分离。
- [0265] 例如,金属氢氧化物可以是NiCoAl(OH)<sub>2</sub>或NiMnCo(OH)<sub>2</sub>
- [0266] 例如,金属氢氧化物可以选自Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>(OH)<sub>2</sub>、Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>(OH)<sub>2</sub>和Ni<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub>。
- [0267] 例如,金属氧化物可以具有式LiMO<sub>2</sub>,其中M是至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属。
- [0268] 例如,金属氧化物可以具有式LiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,其中M是至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属。
- [0269] 例如,金属氢氧化物或金属氧化物可以是核-壳型的。
- [0270] 例如,金属氧化物可以选自LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>和LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>,或[LiNi<sub>x</sub>M<sub>1y</sub>M<sub>2z</sub>O<sub>2</sub>]<sub>核</sub>/[LiNi<sub>a</sub>M<sub>1b</sub>M<sub>2c</sub>O<sub>2</sub>]<sub>壳</sub>,其中M<sub>1</sub>=Mn、Co或Al并且M<sub>2</sub>=Mn、Co或Al,x+y+z=1,a+b+c=1。
- [0271] 例如,金属氧化物可以具有式LiMO<sub>2</sub>,或富锂时为具有式Li(1+x)M(1-x)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,并且缺乏Li时为具有式Li<sub>(1-z)</sub>M<sub>(1+z)</sub>O<sub>2</sub>,其中M可以为至少一种选自镍、钴、锰、锂和铝的金属。
- [0272] 例如,通过电膜工艺获得的氢氧化锂可以按原样用于水性组合物中,并与获得的金属氢氧化物反应以获得金属氢氧化物混合物。
- [0273] 例如,可以在与获得的金属氢氧化物反应以获得金属氢氧化物混合物之前,使通过电膜工艺获得的氢氧化锂结晶。
- [0274] 例如,可以使通过电膜工艺获得的氢氧化锂结晶,然后溶解,接着与获得的金属氢氧化物反应以获得金属氢氧化物混合物。
- [0275] 例如,金属氢氧化物混合物的焙烧包括在至少350°C的第一温度下焙烧至少约4小时的时间。
- [0276] 例如,焙烧金属氢氧化物混合物包括在至少约400°C的第一温度下焙烧至少约6小时的时间。

[0277] 例如,所述方法可以进一步包括焙烧金属氢氧化物混合物包括在至少约600℃的第二温度下焙烧至少约6小时的时间。

[0278] 例如,所述方法可以进一步包括焙烧金属氢氧化物混合物包括在至少约700℃的第二温度下焙烧至少约8小时的时间。

[0279] 例如,所述方法可以进一步包括焙烧金属氢氧化物混合物包括在至少约500℃的第二温度下焙烧至少约8小时的时间。

[0280] 例如,可以在混合物形成期间当场回收 $\text{NH}_3$ 。

[0281] 例如,用于将 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 转化为 $\text{LiOH}$ 的电膜工艺可以选自如W02013159194、W02013177680、W02014138933、W0 2015058287、W02015058288、W02015123762和W02017/031595中的任一个中所述的电膜工艺。这些文件以全文引入的方式并入本文中。

[0282] 例如,碳酸化可以如以全文引入的方式并入本文中的W02013177680或W02015058287中所述进行。

[0283] 本公开的方法可以例如作为分批法进行操作。可替代地,本公开的方法可以作为半连续法或连续法来操作。

[0284] 本领域技术人员将了解到,本公开的方法的一个或多个参数,例如但不限于pH值、温度、电流密度、电压、电流效率和浓度,可以例如通过本领域已知的装置监测。本领域技术人员可以选择适用于监测本公开的方法中的具体参数的装置。这类参数还可以由本领域技术人员例如根据其公知常识并参考本公开来维持和/或改变。

[0285] 本领域技术人员将了解,对于金属硫酸盐来说,可以使用各种不同的来源。可以购买金属硫酸盐。还可以通过用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浸出金属或金属混合物来获得金属硫酸盐。可以通过浸出废锂离子电池获得金属硫酸盐。可以通过浸出在破碎废锂离子电池后获得的残渣而获得金属硫酸盐。可以通过对废锂离子电池进行处理后浸出残渣而获得金属硫酸盐金属硫酸盐可以例如源自于已浸出的过渡金属的混合物。可以从源自采矿公司的精矿中提供金属硫酸盐。可以通过浸出含钴的镍矿获得金属硫酸盐。

[0286] 例如,在电膜工艺中,用于制备氢氧化锂的硫酸锂的消耗可以进行至预定程度。

[0287] 例如,包括硫酸锂的组合物也可以包括 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

[0288] 例如,在本公开的方法中,使包括硫酸锂的水性组合物在合适的条件下经受电膜工艺,以将硫酸锂转化为氢氧化锂,从而进行至预定程度。本领域技术人员可以选择适用于本公开的具体方法的预定程度。例如,使包括硫酸锂的水性组合物在合适的条件下经受电膜工艺,以消耗硫酸锂来制备氢氧化锂,直到一种或多种竞争性副反应进行至预定程度,例如达到使氢氧化锂的制备不再有效的程度。

[0289] 例如,电膜工艺是在包括通过阳离子交换膜与阴极液室隔开的阳极液室的电化学电池中进行的两室单极或双极膜电解工艺,硫酸锂转化为氢氧化锂可以进行至氢氧化物电流效率不再有效,例如氢氧化物电流效率不再至少基本上维持以至降低为止。例如,电膜工艺是在包括通过阳离子交换膜与阴极液室隔开的阳极液室的电化学电池中进行的两室单极或双极膜电解工艺,硫酸锂转化为氢氧化锂可以进行至阳极液室中的pH值为约0.3至约1.4,约0.4至约1.2,约0.4至约1.2,约0.5至约0.8,约0.5至约0.7或约0.6。

[0290] 例如,电膜工艺是在包括通过阳离子交换膜与阴极液室隔开的阳极液室的电化学电池中进行的两室单极或双极膜电解工艺,硫酸锂转化为氢氧化锂可以进行至消耗掉水性

组合体内包括的具体量的硫酸锂为止。

[0291] 例如,以水性组合物中所含的硫酸锂的总量计,预定程度可以包括消耗掉水性组合物内包括的硫酸锂的约30重量%至约60重量%或约30重量%至约50重量%。例如,预定程度可以包括消耗掉水性组合物内包括的硫酸锂的约35重量%至约45重量%。

[0292] 例如,电膜工艺可以包括三室膜电解工艺、例如三室单极或双极膜电解工艺,基本上由其组成或由其组成。

[0293] 例如,电膜工艺可以包括两室膜电解工艺、例如两室单极或双极膜电解工艺,基本上由其组成或由其组成。

[0294] 例如,电膜工艺可以包括三室膜电解工艺、例如三室双极膜电解工艺,基本上由其组成或由其组成。

[0295] 例如,电膜工艺可以包括两室膜电解工艺、例如两室双极膜电解工艺,基本上由其组成或由其组成。

[0296] 例如,例如两室单极或双极膜电解工艺的两室膜电解工艺可以在包括通过阳离子交换膜与阴极液室隔开的阳极液室的电化学电池中进行。

[0297] 例如,阳离子交换膜可以包括以下、基本上由以下组成或由以下组成:全氟磺酸,如Nafion™ 324(或全氟磺酸)阳离子交换膜或用于苛性碱浓缩的其它膜,例如FuMA-Tech FKB或Astom CMB阳离子交换膜。本领域技术人员可以选择适用于本公开的具体方法的阳离子交换膜。

[0298] 例如,在例如两室单极或双极膜电解工艺的两室膜电解工艺期间,可以将包括硫酸锂的水性流引入阳极液室中,可以从阳极液室去除第一锂还原的水性流,并且可以从阴极液室去除第一富含氢氧化锂的水性流。

[0299] 例如,在两室单极或双极膜电解工艺的阴极液室中,氢氧化锂可以至少基本上维持在约1M至约4M、约2M至约4M、约2M至约3M、约2.5M至约3.5M、约2.8M至约3.2M或约3M的浓度下。

[0300] 例如,在两室单极或双极膜电解工艺期间,可以将包括硫酸锂的水性流在约10℃至约100℃、约10℃至约100℃、约10℃至约90℃、约20℃至约85℃、约40℃至约80℃、约40℃至约70℃、约45℃至约60℃、约45℃至约55℃或约50℃的温度下引入阳极液室中。

[0301] 例如,在两室单极或双极膜电解工艺期间,可以在约20℃至约100℃、约20℃至约85℃、约50℃至约85℃、约55℃至约65℃、约45℃至约60℃、约60℃至约85℃、约70℃至约85℃或约80℃的温度下从阳极液室去除第一锂还原的水性流。

[0302] 例如,在两室单极或双极膜电解工艺期间,电化学电池中的温度可以至少基本上维持在约60℃至约110℃、约60℃至约100℃、约60℃至约90℃、约60℃至约85℃、约50℃至约85℃、约50℃至约70℃、约55℃至约65℃、约75℃至约85℃或约80℃的值。

[0303] 例如,在两室单极或双极膜电解工艺中,电流密度可以至少基本上维持在约0.1kA/m<sup>2</sup>至约8000kA/m<sup>2</sup>、0.5kA/m<sup>2</sup>至约6kA/m<sup>2</sup>、约1kA/m<sup>2</sup>至约6kA/m<sup>2</sup>、约2kA/m<sup>2</sup>至约6kA/m<sup>2</sup>或约3kA/m<sup>2</sup>至约5kA/m<sup>2</sup>的值。例如,电流密度可以至少基本上维持在选自约3kA/m<sup>2</sup>、约4kA/m<sup>2</sup>和约5kA/m<sup>2</sup>的值。例如,电流密度可以至少基本上维持在约4kA/m<sup>2</sup>的值。

[0304] 例如,在两室单极或双极膜电解工艺中,电压可以至少基本上维持在约3V至约8V、约5V至约10V、约4V至约6V、约4至约5或约4.5的值。

[0305] 例如,电化学电池可以具有约 $0.2\text{m}^2$ 至约 $4\text{m}^2$ 、约 $0.5\text{m}^2$ 至约 $3.5\text{m}^2$ 、约 $1\text{m}^2$ 至约 $3\text{m}^2$ 或约 $1\text{m}^2$ 至约 $2\text{m}^2$ 的表面积。

[0306] 例如,电膜工艺可以包括两室膜电解工艺、例如两室单极或双极膜电解工艺,基本上由其组成或由其组成。

[0307] 例如,电膜工艺可以包括三室膜电解工艺、例如三室单极或双极膜电解工艺,基本上由其组成或由其组成。

[0308] 例如,例如三室单极或双极膜电解工艺的三室膜电解工艺可以在包括通过阴离子交换膜与中央室隔开的阳极液室和通过阳离子交换膜与中央室隔开的阴极液室的电化学电池中进行。

[0309] 例如,阳离子交换膜可以包括以下、基本上由以下组成或由以下组成:全氟磺酸,如Nafion™ 324阳离子交换膜,或用于苛性碱浓缩的其它膜,例如FuMA-Tech FKB或Astom CMB阳离子交换膜。本领域技术人员可以选择适用于本公开的具体方法的阳离子交换膜。

[0310] 例如,在例如三室单极或双极膜电解工艺的三室膜电解工艺期间,可以将第一锂还原的水性流引入中央室中,可以从中央室去除第二锂还原的水性流,并且可以从阴极液室去除第二富含氢氧化锂的水性流。

[0311] 例如,例如三室单极或双极膜电解工艺的三室膜电解工艺可以进一步包括在阳极液室中产生酸,例如硫酸,并从阳极液室去除含酸的水性流,例如含硫酸的水性流。

[0312] 本领域技术人员可以选择适用于本公开的具体方法的阴离子交换膜。例如,本领域技术人员将了解,质子阻挡膜例如可用于同时产生如硫酸的酸的工艺中。例如,在三室单极或双极膜电解工艺中,阴离子交换膜可以是质子阻挡膜。例如,质子阻挡膜可以是例如Fumatech FAB、Astom ACM或Asahi AAV阴离子交换膜。

[0313] 例如,在三室单极或双极膜电解工艺的阳极液室中,如硫酸的酸可以至少基本上维持在例如约 $0.1\text{M}$ 至约 $2\text{M}$ 的如硫酸的酸的浓度下。例如,在三室单极或双极膜电解工艺的阳极液室中,硫酸可以至少基本上维持在可以为约 $0.5\text{M}$ 至约 $1.5\text{M}$ 、约 $0.7\text{M}$ 至约 $1.2\text{M}$ 或约 $0.8\text{M}$ 的硫酸浓度下。

[0314] 例如,在三室膜电解工艺的阴极液室中,氢氧化锂可以至少基本上维持在约 $1\text{M}$ 至约 $5.0\text{M}$ 、约 $1\text{M}$ 至约 $4.0\text{M}$ 、约 $1\text{M}$ 至约 $3.0\text{M}$ 、约 $2\text{M}$ 至约 $3.0\text{M}$ 、约 $1.5\text{M}$ 至约 $2.5\text{M}$ 、约 $1.8\text{M}$ 至约 $2.2\text{M}$ 或约 $2\text{M}$ 的浓度下。

[0315] 例如,在三室单极或双极膜电解工艺期间,可以将第一锂还原的水性流在约 $20^\circ\text{C}$ 至约 $85^\circ\text{C}$ 、约 $40^\circ\text{C}$ 至约 $85^\circ\text{C}$ 、约 $40^\circ\text{C}$ 至约 $75^\circ\text{C}$ 、约 $50^\circ\text{C}$ 至约 $70^\circ\text{C}$ 、约 $50^\circ\text{C}$ 至约 $65^\circ\text{C}$ 或约 $60^\circ\text{C}$ 的温度下引入中央室中。

[0316] 例如,在三室单极或双极膜电解工艺期间,可以在约 $20^\circ\text{C}$ 至约 $80^\circ\text{C}$ 、约 $30^\circ\text{C}$ 至约 $70^\circ\text{C}$ 、约 $40^\circ\text{C}$ 至约 $80^\circ\text{C}$ 或约 $60^\circ\text{C}$ 的温度下从阳极液室去除第二锂还原的水性流。

[0317] 例如,在三室单极或双极膜电解工艺期间,第二电化学电池中的温度可以至少基本上维持在约 $30^\circ\text{C}$ 至约 $90^\circ\text{C}$ 、约 $40^\circ\text{C}$ 至约 $85^\circ\text{C}$ 、约 $50^\circ\text{C}$ 至约 $80^\circ\text{C}$ 、约 $50^\circ\text{C}$ 至约 $70^\circ\text{C}$ 、约 $50^\circ\text{C}$ 至约 $65^\circ\text{C}$ 、约 $50^\circ\text{C}$ 至约 $70^\circ\text{C}$ 、约 $55^\circ\text{C}$ 至约 $65^\circ\text{C}$ 或约 $60^\circ\text{C}$ 的值。

[0318] 例如,在三室单极或双极膜电解工艺中,电流密度可以至少基本上维持在约 $0.5\text{kA}/\text{m}^2$ 至约 $5\text{kA}/\text{m}^2$ 、约 $1\text{kA}/\text{m}^2$ 至约 $2\text{kA}/\text{m}^2$ 、约 $3\text{kA}/\text{m}^2$ 至约 $5\text{kA}/\text{m}^2$ 、约 $4\text{kA}/\text{m}^2$ 或约 $1.5\text{kA}/\text{m}^2$ 的值。

[0319] 例如,在三室单极或双极膜电解工艺中,电压可以至少基本上维持在约5V至约9V、约6V至约8V、约6.5V至约7.5V或约7V的值。

[0320] 例如,电化学电池可以具有约 $0.2\text{m}^2$ 至约 $4\text{m}^2$ 、约 $0.5\text{m}^2$ 至约 $3.5\text{m}^2$ 、约 $1\text{m}^2$ 至约 $3\text{m}^2$ 或约 $1\text{m}^2$ 至约 $2\text{m}^2$ 的电池面积。

[0321] 可替代地,例如,在本公开的方法中,三室单极或双极膜电解工艺可以进一步包括将氨引入阳极液室中,在阳极液室中产生例如硫酸铵的铵化合物,以及从阳极液室去除例如含硫酸铵的水性流的含铵化合物的水性流。

[0322] 本领域技术人员可以选择适用于本公开的具体方法的阴离子交换膜。例如,本领域技术人员将了解,在不共同产生如硫酸的酸的方法中,不是质子阻挡膜的阴离子交换膜可能是有用的,因为它例如与质子阻挡膜相比可以承受更高的温度和/或具有更低的电阻。例如,在三室单极或双极膜电解工艺中,阴离子交换膜可能不是质子阻挡膜。例如,阴离子交换膜可以是例如Astom AHA阴离子交换膜或FuMA-Tech FAP的膜。

[0323] 例如,在三室单极或双极膜电解工艺的阳极液室中,例如硫酸铵的铵化合物可以至少基本上维持在约0.5M至约5M、约1M至约4M或约3M的例如硫酸铵的铵化合物的浓度下。

[0324] 例如,在三室单极或双极膜电解工艺的阴极液室中,氢氧化锂可以至少基本上维持在约1M至约4.0M、约1.5M至约2.5M或约2M的浓度下。

[0325] 例如,可以至少基本上维持两室单极或双极膜电解工艺的阳极液室和/或三室单极或双极膜电解工艺的中央室中的pH值。例如,通过调节两室单极或双极膜电解工艺的电流密度、三室单极或双极膜电解工艺的电流密度、第一锂还原的水性流的流速和第二锂还原的水性流的流速中的至少一个,可以至少基本上维持pH值。

[0326] 例如,在两室单极或双极膜电解工艺期间,硫酸锂转化为氢氧化锂可以进行至预定程度。

[0327] 例如,在两室单极或双极膜电解工艺期间,可以将包括硫酸锂的水性流引入阳极液室中,可以从阳极液室去除第一锂还原的水性流,并且可以从阴极液室去除第一富含氢氧化锂的水性流;以及在三室单极或双极膜电解工艺期间,可以将第一锂还原的水性流引入中央室中,可以从中央室去除第二锂还原的水性流,并且可以从阴极液室去除第二富含氢氧化锂的水性流。

[0328] 例如,所述方法可以进一步包括将至少一部分的第二锂还原的水性流再循环到两室单极或双极膜电解工艺中。

[0329] 本领域技术人员将了解,还可以适当地使用本文讨论的实施例改变所述方法。

[0330] 例如,本公开的方法的至少一部分可以作为分批法进行操作。可替代地,例如,这些过程可以作为连续过程或半连续过程进行操作。例如,本领域技术人员将了解,可以通过调节两室单极或双极膜电解工艺和/或三室单极或双极膜电解工艺的电流密度和/或在例如本文所述的过程之间流动的流的流速,至少基本上维持两室单极或双极膜电解工艺的阳极液室和/或三室单极或双极膜电解池的中央室中的pH值。

[0331] 例如,可以至少基本上维持两室单极或双极膜电解工艺的阳极液室和/或三室单极或双极膜电解工艺的中央室中的pH值。

[0332] 例如,通过调节两室单极或双极膜电解工艺的电流密度、三室单极或双极膜电解工艺的电流密度、第一锂还原的水性流的流速和第二锂还原的水性流的流速中的至少一

个,可以至少基本上维持pH值。

[0333] 本领域技术人员可以选择适用于测量和/或监测pH值的装置。本领域技术人员可以选择合适的电流密度和/或合适的流速。

[0334] 例如,所述方法可以进一步包括从电化学电池的阴极液室去除第一含氢流。例如,所述方法可以进一步包括从电化学电池的阳极液室去除含氧流。

[0335] 例如,电化学电池可以进一步包括用于测量阳极液室中的pH值的装置,并且所述系统被配置成当阳极液室中的pH值低于预定值时输送第一锂还原的水性流。

[0336] 例如,电化学电池可以进一步包括用于测量中央室中的pH值的装置,并且所述系统被配置成当中央室中的pH值高于预定值时从电化学电池的中央室输送未转化的硫酸锂。

[0337] 例如,电化学电池可以进一步包括用于测量第二电化学电池的阴极液室中的氢氧化锂浓度的装置。

[0338] 例如,氢氧化锂可以结晶成一水合氢氧化锂,任选地干燥并呈固态与获得的金属氢氧化物反应以获得金属氢氧化物混合物。

[0339] 例如,可以通过浸出电池来获得金属硫酸盐。

[0340] 例如,电池可以包括LFP ( $\text{LiFePO}_4$ )。

[0341] 例如,可以在氢氧化锂与金属氢氧化物反应并形成金属氢氧化物混合物之前浓缩氢氧化锂。

[0342] 例如,可以通过使用反渗透或通过加热来进行浓缩。

[0343] 例如,氢氧化锂可以在与金属氢氧化物反应并形成金属氢氧化物混合物之前结晶。

[0344] 例如,金属氧化物可以具有层状结构 $\text{Li}(\text{M}^{2+})\text{O}_2$ 。

[0345] 例如,金属氧化物可以具有尖晶石结构 $\text{Li}(\text{M}^{X+})_2\text{O}_4$ ,其中 $3 < X < 4$ 。

[0346] 例如,氢氧化锂组合物可以在与金属硫酸盐反应之前浓缩。

[0347] 例如,可以通过使用反渗透或通过加热来进行浓缩。

[0348] 例如,螯合剂可以是 $\text{NH}_3$ 。

[0349] 例如,可以将LiOH浓缩,然后不结晶,直接与金属氢氧化物反应。例如,可以将LiOH浓缩,结晶,任选地干燥,然后直接与金属氢氧化物反应。

[0350] 例如,可以用快速干燥器处理LiOH。

[0351] 例如,LiOH和金属氢氧化物可以一起反应以获得混合物,然后一起加热。

[0352] 例如,LiOH和金属氢氧化物可以一起反应以获得混合物,然后在喷雾干燥器中一起加热。

[0353] 例如,可以将一水合硫酸锂的晶体插入电池中以增加 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 的浓度。

[0354] 例如,硫酸盐或氢氧化物可以通过溶剂萃取法纯化。例如,用于溶剂萃取的溶剂可以基于亚磷酸,例如Cyanex 272、Cyanex 301、Cyanex 302、二-(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)、DEHTPA、Baysolvex DEDP、Ionquest 801、Hoe F 3787、MEHPA、P204、PC88A、P507或羟基肟萃取剂(例如Acorga P50、Acorga K2000、LIX 84-I、SME 529、LIX 65N、LIX 64、LIX 70、LIX 860、LIX 622)或 $\beta$ -二酮金属阳离子萃取剂(例如LIX 54、XI-N54、XI-55、XI-57) [来源:《溶剂萃取:提取冶金背后的配位化学(Solvent extraction:the coordination chemistry behind extractive metallurgy)》.《化学学会评论(Chem.Soc.Rev.)》,2014,

43,123]。

[0355] 例如,氢氧化物共沉淀之后过滤的硫酸盐溶液可以任选地在进入膜电解之前进行纯化和/或浓缩。

[0356] 例如,可以在氢氧化物共沉淀之前将浸出的溶液纯化。纯化的实例可以与金属的选择性分离有关,例如氢氧化物的沉淀、不溶性盐的沉淀、氧化沉淀、离子交换、溶剂萃取、电化学电镀、结晶。

[0357] 例如,可以通过加入例如 $O_2$ 、 $SO_2$ 或 $H_2SO_5$ 、过硫酸盐 $(NH_4)_2S_2O_8$ 、草酸铵 $(NH_4)_2C_2O_4$ 、氯、氯化物( $HCl$ 、 $ClO_2$ 、 $HClO_3$ )、 $O_3$ 、 $NaOCl$ 、 $CoS$ 、 $Na_2S$ 、 $NaHS$ 、 $CaCO_3$ 、 $Na_3PO_4$ 进行选择性沉淀。

[0358] 例如,氢氧化物的沉淀可以通过加入例如 $LiOH$ 、 $NaOH$ 、 $NH_4OH$ 来获得。

[0359] 例如,可以通过加入二甲基乙二肟来获得不溶性盐的沉淀。

[0360] 例如,可以回收 $LiPF_6$ 电解质。

[0361] 例如,浸出步骤的以g/L计的固体/液体(材料的克数/液体的体积)比率可以介于1/5至1:100之间。

[0362] 例如,浸出溶液可以是 $H_2SO_4$ 、 $H_2O_2$ 、 $HNO_3$ 、 $HCl$ 、硝酸、柠檬酸、草酸、天冬氨酸、抗坏血酸、葡萄糖中的至少一种的混合物。

[0363] 例如,硫酸盐金属 $M(SO_4)$ (其中 $M=Ni$ 、 $Co$ 、 $Mn$ )和/或 $Al_2(SO_4)_3$ 可以在用作氢氧化物的合成前体之前任选地结晶。

[0364] 例如,即使在此使用共沉淀法获得了最终材料,但可合成层状氧化物材料并再循环含锂的硫酸盐溶液的任何其它种类的合成方法也涵盖在本公开的范围內。

[0365] 根据一个实施例,在图1中呈现了根据本公开的方法。从图1可以看出,可以将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰混合在一起以获得包括各种金属硫酸盐的组合物。这类组合物可以是水性组合物,例如酸性水性组合物。例如,可以用 $H_2SO_4$ 浸出包括至少一种金属的材料,从而获得所需的金属硫酸盐组合物。可替代地,可以使各种金属硫酸盐与水性酸性组合物反应以获得所需的金属硫酸盐组合物。然后将 $LiOH$ 和螯合剂(例如 $NH_3$ )加入该混合物中,以形成混合物,并最终沉淀出所需的金属氢氧化物。当硫酸盐金属反应在高pH值下开始时, $LiOH$ 是pH增强剂,而 $NH_3$ 可以充当螯合剂。一旦反应开始,固相将沉淀(即氢氧化物),并可以在高pH(例如 $10 \leq pH \leq 13$ )下与液相分离。将该固相沉淀物进一步用水洗涤,并在空气中于 $120^\circ C$ 干燥8小时。然后,获得氢氧化物相 $NMC(OH)_2$ 。较早收集的液相含有溶解的 $Li_2SO_4$ ,可以在液相过滤后收集。该 $Li_2SO_4$ 硫酸锂可以在膜电解器中电解成氢氧化锂 $LiOH$ ,其可以用作另一混合物形成的pH增强剂。

[0366] 本领域技术人员将了解,可以用许多不同的方式并且根据各种不同的参数来进行电膜工艺。例如,可以按照以下任一参考文献中的定义进行这类电膜工艺:W02013159194、W02013177680、W02014138933、W0 2015/058287、W02015/058287、W0 2015/123762、W02017031595和W02018035618。这些文件以全文引入的方式并入本文中。

[0367] 氢氧化物相 $NMC(OH)_2$ 可以进一步用于与由 $Li_2SO_4$ 电解获得的 $LiOH$ 混合,得到金属氢氧化物混合物。例如,可以在不同的温度下焙烧这种金属氢氧化物混合物。例如,可以将其在空气中在 $450^\circ C$ 的第一温度下烘烤约8小时,然后可以将其在空气中在 $800^\circ C$ 下烘烤12小时。然后将其粉碎并过筛,用水洗涤,最后在空气中在 $600^\circ C$ 下干燥约8小时。然后获得镍-锰-钴锂氧化物 $Li-(Ni_xMn_yCo_z)_O_2$ ,其中 $0 < x, y, z < 1$ 并且 $x+y+z=1$ 。还可以获得核-壳材料,对

于不同的金属,从核至表面具有梯度浓度,如 $[\text{LiNi}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2]_{\text{核}}/[\text{LiNi}_a\text{M1}_b\text{M2}_c\text{O}_2]_{\text{壳}}$ ,其中 $x+y+z=1$ , $a+b+c=1$ , $\text{M1}=\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 或 $\text{Al}$ 并且 $\text{M2}=\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 或 $\text{Al}$ ,并且例如 $\text{Ni}$ 的 $a \neq x$ ,是不同的,引起最终材料中的浓度呈梯度。

[0368] 例如,金属源可以是被电化学产生的硫酸浸出的至少基本上纯的金属。

[0369] 例如,金属源可以是被电化学产生的硫酸浸出的镍精矿(还含钴以及可能的其它元素)。

[0370] 例如,金属源可以是被电化学产生的硫酸浸出的含镍钴的材料(例如氧化镍矿、镍冰铜、硫化镍、镍和钴的混合硫化物、由铜熔炼工艺生产的粗制硫酸镍和氧化镍)。

[0371] 例如,金属源可以是镍-钴水溶液,例如在图33中称为A或B,或在图34和图35中称为C或D的溶液,其被电化学产生的硫酸浸出。

[0372] 例如,金属源可以是含镍(和钴以及可能的其它元素)的有机溶液,其可以被电化学产生的硫酸汽提。

[0373] 例如,金属源可以是浸出的废电池或其成分(例如阴极、阳极、黑块、炉渣或其混合物)(例如仅阴极,或者阳极和阴极或黑块等),其被所述电化学产生的硫酸浸出。

[0374] 本领域技术人员将了解,图1中所示的方法可以根据用作起始物质的至少一种金属硫酸盐的性质变化。因此可以使用各种金属和其各种混合物作为起始物质。

[0375] 实施例

[0376] 锂离子电池正极材料的高电位氧化物合成

[0377] 合成正极材料以产生具有特定式 $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{Al}_q\text{O}_2$ 的锂过渡金属氧化物。该式具有特定的百分比,可以达到行业中特定种类的材料。获得的正极材料为 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

[0378] 实施例1: $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的合成

[0379] 将28.11g  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals公司)溶于100mL蒸馏水中,产生1M溶液(pH约为4-5)。将10.49g  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)溶于250mL蒸馏水中,获得1M溶液(pH超过12)。取5.841mL的28-30% vol的氨溶液(Sigma-Aldrich)以得到2M的溶液(pH>12)。

[0380] 装配是用圆底四颈烧瓶(Dima glass公司)建造的。颈部之一用于氮气流以使烧瓶中具有惰性气氛。另外两个开口用于倒入 $\text{LiOH}$ 和 $\text{NH}_3$ ,并且第四个开口专门用于通过冷凝器回收 $\text{NH}_3$ 。

[0381] 装配是用烧瓶底部的 $\text{CoSO}_4$ 溶液设定。首先通过氮气流对10mL的1M  $\text{CoSO}_4$ 溶液进行脱气,并将系统在氮气流下维持15分钟。温度调节在60°C下。逐滴加入20mL的 $\text{NH}_3$ 和25mL的 $\text{LiOH}$ ,并在恒定搅拌下将溶液维持在烧瓶中。当溶液的pH值达到10时,反应开始。一旦产物反应(即10分钟后),将溶液再搅拌20分钟。将基质过滤并用蒸馏水洗涤三次。

[0382] 过滤后,将样品在120°C下加热8小时。然后,收集到1g的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (粉红色)。整体反应由方程式1给出。

[0383]  $\text{CoSO}_4 + 2\text{LiOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3$

[0384] 方程式1

[0385] 在该方程式中,所有试剂都在水溶液中。方程式1中的反应产物氢氧化钴将用作氧化钴合成的前体(参见实施例2)。在母液中,在反应期间将过量的 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 水溶液与剩余的 $\text{LiOH}$ 混合。为了将所有的 $\text{LiOH}$ 转化为硫酸锂,使用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中和该溶液,如方程式2中所示。

[0386]  $2\text{LiOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

[0387] 方程式2

[0388] 经过过滤的 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 可以电解并转化为 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。对化合物进行X射线衍射,以表明其高纯度。

[0389] 图2表示 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的X射线衍射图。它可以用氢氧化钴的理论衍射峰标明。此外,可以注意到杂质,因为在 $20^\circ$ 处观察到小的强度峰。在氢氧化物的合成中, $\text{LiOH}$ 用作pH增强剂源,因为氢氧化物的形成反应在高pH值下开始。举例来说,可以用 $\text{NaOH}$ 代替 $\text{LiOH}$ ,并对化合物进行X射线衍射以表明其高纯度。在这种情况下,可以使用电膜工艺将 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 转化为 $\text{NaOH}$ 。

[0390] 图3表示用 $\text{NaOH}$ 作为pH增强剂源的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 合成的X射线衍射图。化合物的X射线衍射图可以用氢氧化钴的理论衍射峰标明。此外,可以注意到杂质,因为在 $20^\circ$ 处观察到小的强度峰,如对于 $\text{LiOH}$ 衍射图所观察到的。

[0391] 这种基于 $\text{NaOH}$ 或 $\text{LiOH}$ 作为pH增强剂源的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 材料是各种潜在产物的前体(参见下文)。

[0392] 实施例2: $\text{LiCoO}_2$ 的合成

[0393] 先前获得的氢氧化钴用作锂钴氧化物 $\text{LiCoO}_2$ 合成的前体。在此,第一步是将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 混合。如方程式3所示,这是化学计量的反应

[0394]  $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + 0.25\text{O}_2 \rightarrow \text{LiCoO}_2 + 2.5\text{H}_2\text{O}$

[0395] 方程式3

[0396] 将前体混合,粉碎,制粒,然后进行热处理。将这些粒料放入炉中在空气中于 $450^\circ\text{C}$ 下8小时。在该步骤之后,将粒料粉碎并重做粒料。现在将炉设定在空气中在 $800^\circ\text{C}$ 下12小时。再次将粒料粉碎,然后用水洗涤。过滤悬浮液,收集粉末并再次压成颗粒。最后一步是在空气中于 $600^\circ\text{C}$ 下进行8小时的另一热处理。

[0397] X射线衍射图证实了锂钴氧化物的高纯度。

[0398] 图4呈现了锂钴氧化物的X射线衍射图。可以看到 $20^\circ$ 处的杂质,可能是氢氧化钴的残留物(观察到相同的杂质)。在文献中已经多次报道了这种杂质。

[0399] 锂化的钴氧化物也可以由用 $\text{NaOH}$ 获得的氢氧化钴产生。这种化合物的X射线衍射可以在图5中找到,并指出,在氢氧化物合成期间没有观察到因碱源的性质而产生的差异。

[0400] 下一步是通过电化学表征 $\text{LiCoO}_2$ 。通过将83wt.%的 $\text{LiCoO}_2$ 、9wt.%的炭黑Timcal C65和8wt.%的聚偏二氟乙烯(PVDF)混合在正甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中,形成浆液来制备阴极电极。将浆液混合数小时至均匀,并使用刮刀法将其铺展在涂碳的铝箔上。在真空烘箱中于 $70^\circ\text{C}$ 下干燥一夜后,切割并压延活性物质负载量为 $0.5 \pm 0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 的电极盘。将标准纽扣电池(2032)组装在充满Ar的手套箱中。制备好电极后,将铝箔用作阳极,将1M  $\text{LiPF}_6$ 溶解在碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯(体积比为1:2)溶剂中,用作液体电解质。聚丙烯膜(Celgard公司)用作隔膜。电化学测试是在VMP电化学工作站(法国(France)Bio-Logic)在 $30^\circ\text{C}$ 下对电池进行的,其中恒流循环的截止电压相对于 $\text{Li}/\text{Li}^+$ 为3和4.3V,速率为0.1C。每个样品准备了三个纽扣电池,以确保结果的可重复性。确定标准偏差为 $\pm 1\text{mAh}/\text{g}$ 。

[0401] 图6示出了 $\text{LiCoO}_2$ 的五个第一充电和放电。容量达到 $175\text{mAhg}^{-1}$ ,但随着循环而降低。 $\text{LiCoO}_2$ 的容量根据电位范围而变化,但在较高电位下,可能会发生不可逆的反应。但是,在4.3V时,该化合物应稳定。应该进行一些优化以优化 $\text{LiCoO}_2$ 的容量和稳定性。

[0402] 实施例3: $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 的合成

[0403] 将2.3121g  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Strem Chemicals公司)、0.4628g  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Strem Chemicals公司)和0.0944g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich)溶于10mL水中。

[0404] 装配和反应条件如实施例1所述。最终产物得到带有绿色的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。X射线衍射图证实氢氧化物的形成,因为图7中呈现的衍射图可以与 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 的理论衍射图(竖线)相吻合。

[0405] 实施例4: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的合成

[0406] 下一个实验是形成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。实验步骤与实施例1相同。X射线衍射用于表征氧化物的形成。

[0407] 图8表明,该化合物的衍射图可以与 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的理论衍射峰相吻合。最后的表征是该化合物的电化学。

[0408] 图9示出了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 在0.1C速率下的充电和放电。实施例2中详述了电化学程序。该化合物的理论容量为279mAh/g,并且实验获得的比容量为180mAh/g。在图9上,在放电曲线中可以看到两个斜率。这种行为可以用活性材料的粒径来解释,该尺寸较宽且并未针对电化学目的进行优化。

[0409] 实施例5: $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的合成

[0410] 将2.3131g  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Strem Chemicals公司)、0.3092g  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Strem Chemicals公司)和0.1859g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich)溶于10mL水中。

[0411] 装配和反应条件如实施例1所述。

[0412] 图10表明,该化合物的衍射图可以与 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的理论衍射峰相吻合。

[0413] 实施例6: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 的合成

[0414] 下一步是形成氧化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 。实验设置与实施例2相同。X射线衍射用于表征氧化物的形成。

[0415] 图11表明,该化合物的衍射图可以与 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 的理论衍射峰一致。

[0416] 容量达到 $175\text{mAhg}^{-1}$ ,但随着循环而降低。 $\text{LiCoO}_2$ 的容量根据电位范围而变化,但在较高电位下,可能会发生不可逆的反应。

[0417] 实施例7: $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的合成

[0418] 将1.7348g  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Strem Chemicals公司)、0.6184g  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Strem Chemicals公司)和0.3674g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich)溶于10mL水中。

[0419] 装配和反应条件如实施例1所述。

[0420] 图12表明,该化合物的衍射图可以与 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的理论衍射峰相吻合。

[0421] 实施例8: $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的合成

[0422] 下一步是形成氧化物 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。实验步骤与实施例2相同。X射线衍射用于表征氧化物的形成。

[0423] 图13表明,该化合物的衍射图谱可以与 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的理论衍射峰相吻合。

[0424] 图14表示 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 在0.1C速率下的充电/放电曲线。电化学仪器和方法如实施例2所述。该化合物的理论容量为275mAh/g,并且实验获得的比容量为170mAh/g。在图14上,可以看到放电曲线中的两个斜率。这种行为可以用活性材料的粒径来解释,该尺寸较宽且并未针对电化学目的进行优化。

[0425] 实施例9:硫酸锂电解并转化为氢氧化锂

[0426] 通过遵循W02015058287的实施例1中所述的通用程序,在两室电池ICI FM-21 (类似于W02015058287的图2的电池)中进行硫酸锂的电解。实验条件如下:

[0427] 电池:FM-21 2400cm<sup>2</sup>

[0428] 电流密度:4.0kA/m<sup>2</sup>

[0429] 温度:60°C

[0430] Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:300g/L (分批)

[0431] LiOH • H<sub>2</sub>O:2M

[0432] 获得的结果如下:

[0433] 转化率:40%

[0434] H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:10.2%

[0435] 电流效率:76.9%

[0436] LiOH流速:14.4L/h

[0437] 生产率:4.75kg LiOH • H<sub>2</sub>O/h/m<sup>2</sup>

[0438] 电压(电池):4.39V

[0439] 能量:3678kWh/TM LiOH • H<sub>2</sub>O

[0440] 图15至22示出了在Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>电解期间获得的结果。

[0441] 15是示出阳极电解液流中的硫酸浓度随批次时间变化的图;图16是示出阳极电解液和阴极电解液电导率随批次时间变化的图;图17是示出阳极电解液和阴极电解液温度随批次时间变化的图;图18是示出电池和电流产生器处的电压随批次时间变化的图;图19是示出以每分钟的氢氧化锂一水合物同等物的毫升数计的生产率随阳极电解液中硫酸浓度变化的图;图20是示出以每小时的氢氧化锂一水合物同等物的升数计的生产率随阳极电解液中硫酸浓度变化的图;图21是示出电流效率随阳极电解液中硫酸浓度变化的图;图22是示出以每平方米电活性面积每小时的氢氧化锂一水合物同等物的千克数计的生产率随阳极电解液中硫酸浓度变化的图;图23是示出每公吨氢氧化锂一水合物同等物的以千瓦时为单位的与电化学转化有关的电能消耗随阳极电解液中硫酸浓度变化的曲线图。

[0442] 如图24所示,可以将LiOH作为pH增强剂源加入金属硫酸盐的混合物中,以使金属氢氧化物沉淀。在金属氢氧化物沉淀之后, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>可以作为溶解在水溶液中的物种回收以插入到膜电解器中,并且可以转化为LiOH并任选地经过蒸发、结晶和干燥,然后与金属氢氧化物反应以形成金属氧化物。硫酸用于浸出过渡金属源,产生呈硫酸盐形式的溶解物种的金属。

[0443] 如图25所示,可以将NaOH作为pH增强剂源加入金属硫酸盐的混合物中,以使金属氢氧化物沉淀。在金属氢氧化物沉淀之后, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>可以作为溶解在水溶液中的物种回收以插入到膜电解器中。LiOH可以与金属氢氧化物反应以形成金属氧化物。如果锂存在于过渡金属源中,它将在金属硫酸盐溶液中进行,那么可将所获得的Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>与Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>分离以纯化Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液,然后将其插入膜电解器中。用于与锂化金属氧化物反应的LiOH可以来自另一种电膜工艺,也可以是市售LiOH。

[0444] 如图26所示,将NaOH与LiOH的混合物作为pH增强剂源用于金属硫酸盐的混合物中,以使金属氢氧化物沉淀。在金属氢氧化物沉淀之后, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>与Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的混合物可以作为

溶解在水溶液中的物种回收以插入到膜电解器中,并且 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 可以转化为 $\text{LiOH}$ ,与金属氢氧化物反应以形成金属氧化物。 $\text{LiOH}$ 可与 $\text{NaOH}$ 分离。例如, $\text{LiOH}$ 可以相对于 $\text{NaOH}$ 基本上选择性地沉淀(例如通过蒸发、结晶和干燥步骤),因此与之分离。同样,可以任选地在电膜工艺中反应之前将 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 分离。所获得的 $\text{LiOH}$ 可以反应,以便通过与金属氢氧化物反应形成金属氧化物而最终用于产生金属氧化物。

[0445] 如图27所示,可以将 $\text{NaOH}$ 作为pH增强剂源加入金属硫酸盐的混合物中,以使金属氢氧化物沉淀。例如,由于经济原因,可以使用 $\text{NaOH}$ 代替 $\text{LiOH}$ 作为pH增强剂。在金属氢氧化物沉淀之后, $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的混合物可以作为溶解在水溶液中的物种回收以插入到膜电解器中,并且 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 可以转化为 $\text{LiOH}$ ,与金属氢氧化物反应以形成金属氧化物。 $\text{LiOH}$ 可以相对于 $\text{NaOH}$ 基本上选择性地沉淀(例如通过蒸发、结晶和干燥步骤)。所获得的 $\text{LiOH}$ 可以反应,以便通过与金属氢氧化物反应形成金属氧化物而最终用于产生金属氧化物。本领域技术人员将了解,例如,如果过渡金属源是废电池,则其中所含的锂可能不一定100%被电解,因此,可以提供外部 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 源至电膜工艺以转化为 $\text{LiOH}$ 。

[0446] 如图28所示,用于氢氧化物沉淀的 $\text{LiOH}$ 可以任选地结晶。此外,硫酸锂溶液可以在插入电膜工艺之前进行纯化和浓缩。例如,在当前情况下,可以提供外部 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 源。实际上,由于产生的 $\text{LiOH}$ 用于(i)与金属硫酸盐反应和(ii)与所获得的金属氢氧化物混合,所以可以提供外部 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 源。

[0447] 如图29所示,可以浓缩电化学产生的称为阳极电解液的硫酸溶液以浸出过渡金属源,例如电池活性材料。

[0448] 图29中描述的阳极电解液浓缩过程可以通过如W02015123762、W02017031595和W02018035618任一个中所述的方法或过程来进行。这些文件以全文引入的方式并入本文中。本领域技术人员将了解,来自图29的阳极电解液浓度因此可以应用于图24至图28中的任一个图中。浓缩后的阳极电解液将耗尽锂,并且富含 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 的溶液将插回电膜系统中进行处理。阳极电解液浓缩后获得的硫酸锂溶液可以与氢氧化物沉淀后回收的 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 溶液混合,如图29所示。这种 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 溶液的混合物可以返回电膜工艺中。

[0449] 图30描述了核-壳设计材料的合成。具有核-壳设计的金属氢氧化物可以如图24至图29所述来沉淀,并且可以在加入 $\text{LiOH}$ 后获得锂化材料核-壳氧化物。

[0450] 从图28至图29,本领域技术人员可以了解,任选结晶的 $\text{LiOH}$ 可以用 $\text{NaOH}$ 或两者的混合物代替以提高pH。这同样适用于 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,其可以用 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 或两者的混合物代替。本领域技术人员还可以了解,如图29中所述的硫酸盐溶液的浓缩和纯化可以应用于图24至图30的任何方法。

[0451] 图31描述了金属碳酸盐而不是金属氢氧化物的沉淀。为此,可以将由膜电解产生的 $\text{LiOH}$ 碳酸化以形成 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。例如,碳酸化可以如以全文引入的方式并入本文中的W02013177680、W02006104367、W02018134536或W02015058287中所述进行。该碳酸锂可以与金属硫酸盐反应形成金属碳酸盐。如图24至30所述,将回收硫酸锂溶液。

[0452] 本领域技术人员将理解,从图24至图31描述的所有可能的实施方案也可以应用于图32中,用硝酸盐代替硫酸盐(例如,浓缩 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 溶液和/或 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 以及 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的混合物)。

[0453] 此外,本领域技术人员可以理解,在图24至图至图31中的任一个图中, $\text{LiOH}$ 可以用 $\text{NaOH}$ 或两者的混合物代替。这同样适用于 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,其可以用 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 或两者的混合物代替。

[0454] 从图24至图31,可以使用各种酸溶液源与过渡金属源反应,例如可以是硫酸溶液(图24)、硫酸锂溶液(图29)和阳极电解液溶液。例如,用于浸出溶液的这些酸溶液的各种来源可以是:(A)电化学产生的硫酸溶液,称为阳极电解液溶液;(B)由膜电解产生的部分浓缩的硫酸溶液,称为(稀释的)硫酸锂溶液或(C)硫酸。(a)阳极电解液溶液是指来自膜电解的电化学产生的硫酸溶液,其化学组成如下表1中呈现。该溶液的浓度为 $\approx 1.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ 。

		百分比 (wt%)
[0455]	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	10-20
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	10-15
	$\text{H}_2\text{O}$	65-75

[0456] 表1:在膜电解中存在时电化学产生的硫酸溶液的组成。

[0457] (b)由膜电解产生的部分浓缩的硫酸溶液称为(稀释的)硫酸锂溶液,由先前锂耗尽的阳极电解液溶液组成,浓缩,然后在水中稀释至浓度为 $\approx 1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 的浓度。

[0458] 从图32中,可以通过使用 $\text{LiNO}_3$ 代替 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 进行盐分解产生硝酸。用硝酸浸出过渡金属源将产生溶解在溶液中的金属硝酸盐。然后,加入 $\text{LiOH}$ 以使氢氧化物沉淀,并且可以将硝酸锂化溶液过滤。该 $\text{LiNO}_3$ 溶液可以进入电膜工艺,转化为 $\text{LiOH}$ 和 $\text{HNO}_3$ 。根据图32当替代硫酸盐时图24至图31的所有实施方案都适用于这里。

[0459] 图33、图34、图35中示出了从Ni和Co精矿开始的总体方案,并且可以产生高纯度的Co和Ni水相(在图33、图34、图35中称为溶液A和B),产生高纯度的Co或Ni水溶液(称为C和D),或产生硫酸钴或硫酸镍结晶盐(称为E和F)。例如,pH从溶液A到B有所增加,以确保有机相中钴最大程度回收。例如,硫酸锂溶液可以由通过电膜工艺产生的阳极电解液溶液提供,并如图29中所述进行浓缩。

[0460] 从图33至图35,可以使用各种酸溶液源来浸出Li-Co精矿,例如可以是硫酸溶液(图33)、硫酸锂溶液(图34)和阳极电解液溶液(图35)。

[0461] 本领域技术人员将理解,例如,图33至图35中提供的实施方案可以应用于图24至图31所示的方法,并且图33至图35中获得的金属硫酸盐可以是图24至图31的过渡金属源框。此外,图33至图35中用于浸出的硫酸源可以用硝酸代替,获得呈硝酸盐形式的过渡金属源,如图32中所述。

[0462] 本领域技术人员将理解,图24至图30和图34中用于与金属氢氧化物/碳酸盐反应的 $\text{LiOH}$ 可以碳酸化,产生 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,与金属氢氧化物/碳酸盐反应以形成锂化金属氧化物。还可以使用本公开中描述的其它碳酸盐,例如 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 或 $\text{BaCO}_3$ 。

[0463] 本领域技术人员将理解,在图35中使用的硝酸盐可以是如图24至图34中所呈现的硫酸盐的替代物,并且图24至图34中所呈现的所有方法都可以用硝酸盐代替硫酸盐。

[0464] 例如,在以全文引用的方式并入本文中的W02006104367中描述了从金属碳酸盐到氧化锂的转化。

[0465] 例如,图24至28中产生的电化学产生的硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液)可以含有硫酸锂、硫酸钠和/或硫酸钾。通过阳极电解液浓缩, $\text{H}_2\text{SO}_4$ 可以与硫酸锂、硫酸钠和/或硫酸钾分离,如图29所示。例如,可以通过硫酸盐一水合物的选择性结晶来实现这种分离。例如,阳极电解液浓缩可以通过选择性硫酸盐沉淀进行,如W02015123762、W02017031595和W02018035618中的

任一个中定义。这些文件以全文引入的方式并入本文中。

[0466] 此外,本领域技术人员可以理解,通过图24至图35中的电膜工艺产生的酸溶液可以用图29中所呈现的阳极电解液溶液和浓缩步骤代替。

[0467] 本领域技术人员将理解,从图24至图34描述的所有可能的实施方案也可以应用于图35中(例如,浓缩 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 溶液和/或 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 以及与 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的混合物)。

[0468] 实施例10-核-壳合成

[0469] 为了合成组成为 $\text{Li}[\text{Ni}_d\text{M1}_e\text{M2}_f]\text{O}_2$  ( $d+e+f=1$ )的梯度浓度材料,它是由以下制成:核 $[\text{LiNi}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2]$ ,其中 $x+y+z=1$ ;和壳 $[\text{LiNi}_a\text{M1}_b\text{M2}_c\text{O}_2]$ ,其中 $a+b+c=1$ , $\text{M1}=\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 或 $\text{Al}$ 并且 $\text{M2}=\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 或 $\text{Al}$ ,且 $x<d<a$ , $y<e<b$ , $z<f<c$ 。

[0470] 为了制备这样的球形核-壳材料,必须首先获得氢氧化物前体,并且可以通过共沉淀来合成。在这种合成方法中,使用一定量的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (以及任选地给定浓度的 $\text{M1}$ 和不同浓度的 $\text{M2}$ )水溶液作为 $\text{Ni}_x\text{M1}_y\text{M2}_z(\text{OH})_2$ 的核组成的起始物质。在氮气气氛下,将金属水溶液连续馈入已经填充有一定量的去离子水、作为 $\text{pH}$ 增强剂的 $\text{NaOH}_{(\text{aq.})}$ 和作为螯合剂的 $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq.})}$ 的间歇反应器中。同时,将给定浓度的 $\text{NaOH}$ 和适量的 $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq.})}$ 泵入反应器。一旦在溶液中形成了前体 $\text{Ni}_x\text{M1}_y\text{M2}_z(\text{OH})_2$ ,第二种溶液,即所需金属的水溶液 $\text{Ni}_a\text{M1}_b\text{M2}_c(\text{OH})_2$  (例如 $\text{M1}$ 和 $\text{M2}=\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Al}$ )就被引入反应器。将获得的 $\text{Ni}_d\text{M1}_e\text{M2}_f(\text{OH})_2$  ( $x<d<a$ , $y<e<b$ , $z<f<c$ )粉末过滤,洗涤并在 $110^\circ\text{C}$ 下真空干燥12小时。为了制备 $\text{Li}[\text{Ni}_d\text{M1}_e\text{M2}_f]\text{O}_2$ ,将前体 $\text{Ni}_d\text{M1}_e\text{M2}_f(\text{OH})_2$ 与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合,并在氧气气氛下于 $700^\circ\text{C}$ 下煅烧10小时。

[0471] 例如,金属源可以是浸出的废电池或其成分(例如阴极、阳极、黑块、炉渣或其混合物)(例如仅阴极,或者阳极和阴极或黑块等),其被电化学产生的硫酸浸出。

[0472] 浸出的金属硫酸盐溶液可以含有从废电池中回收的金属(例如 $\text{Li}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 和/或 $\text{Al}$ 和/或 $\text{Mn}$ )。例如,可以将 $\text{NaOH}$ 作为 $\text{pH}$ 增强剂源加入金属硫酸盐混合物中以使金属氢氧化物沉淀。在金属氢氧化物沉淀之后, $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的混合物可以作为溶解在水溶液中的物种回收以插入膜电解器中,并且 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 可以转化为 $\text{LiOH}$ ,与金属氢氧化物反应以形成金属氧化物。

[0473] 本领域技术人员将理解,可以使用另一种碱代替 $\text{NaOH}$ 。例如,可以使用 $\text{KOH}$ 、 $\text{RbOH}$ 、 $\text{CsOH}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 。

[0474] 在本公开中以证明在适用时实施方案可以进行每种组合的方式呈现本公开的段落[0036]至[00291]的实施方案。因此,已经在说明书中以等同于针对所有实施方案作出依赖于前述权利要求中的任一项的从属权利要求的方式呈现了这些实施方案(覆盖了先前呈现的实施方案),从而证明了它们可以以所有可能的方式组合在一起。例如,本公开在此涵盖了适用时在段落[0036]至[00291]的实施方案与段落[0005]至[0035]的方法之间的所有可能的组合。

[0475] 已经就特定实施例描述了本公开。该描述旨在帮助理解本公开,而不是限制其范围。对于本领域技术人员将显而易见的是,在不脱离本文所描述的本公开的范围的情况下,可以对本公开进行各种修改,并且意图本文档涵盖这种修改。

[0476] 所有出版物、专利和专利申请都以全文引用的方式并入本文中,其程度如同具体和单独地指示每个单独的出版物、专利或专利申请以全文引用的方式并入一般。在发现本公开中的术语与以引用的方式并入本文中的文件中定义不同时,本文提供的定义将用作该

术语的定义。

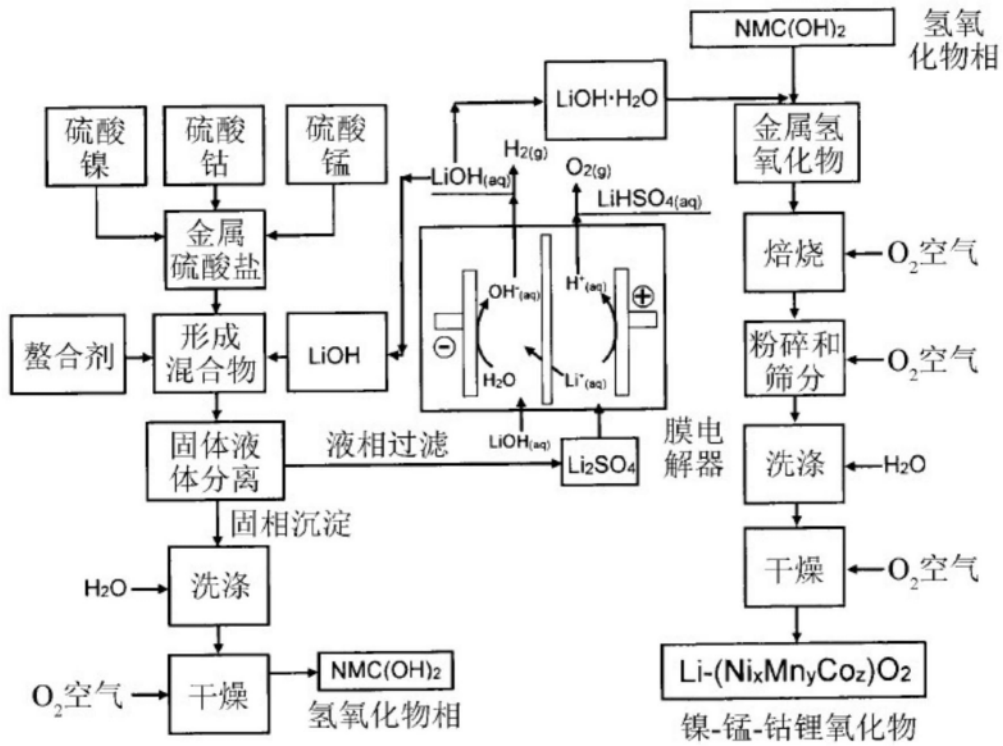


图1

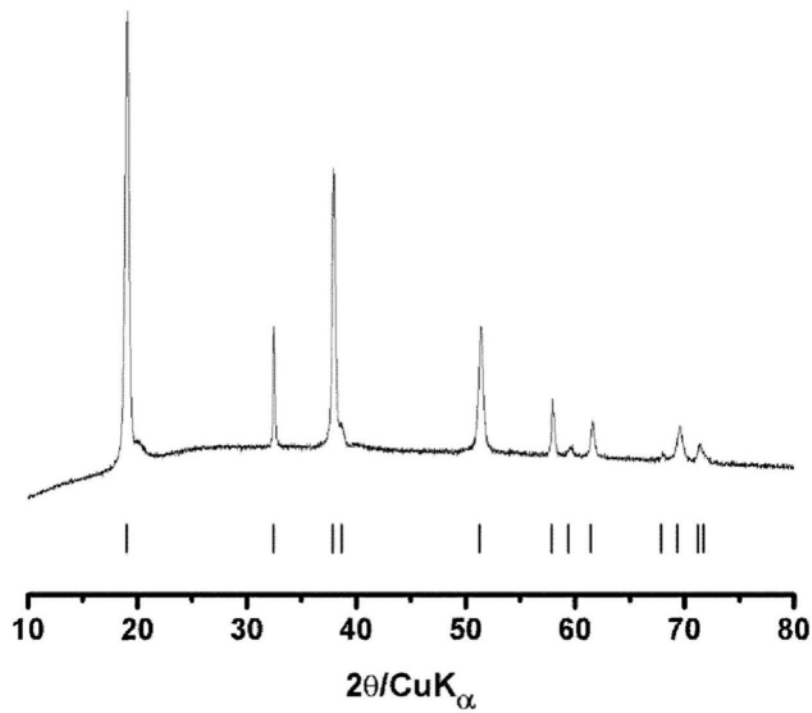


图2

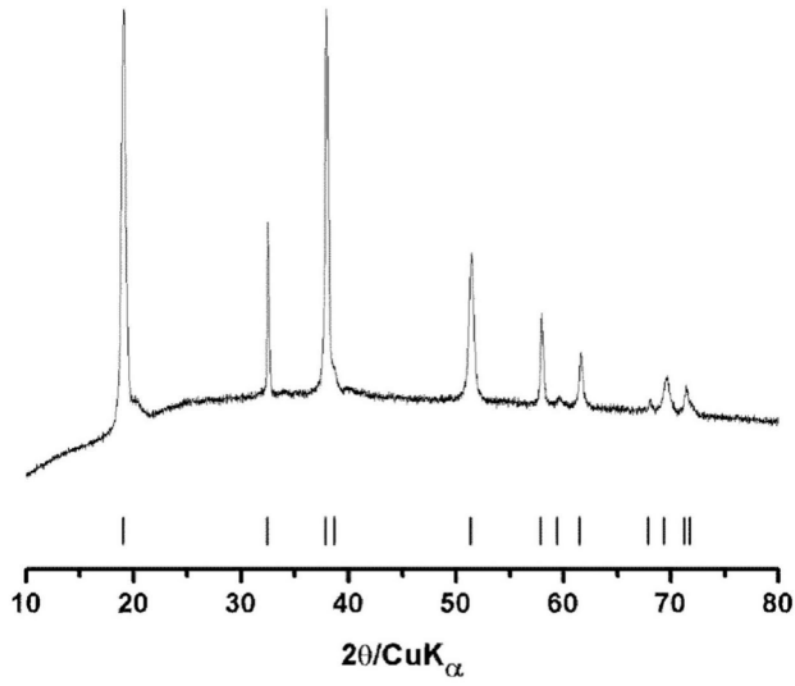


图3

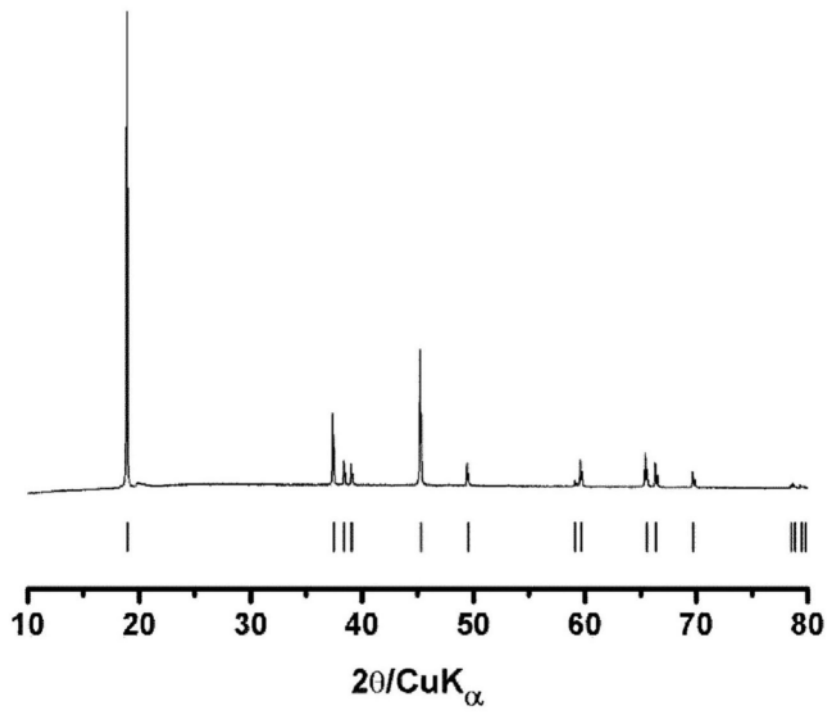


图4

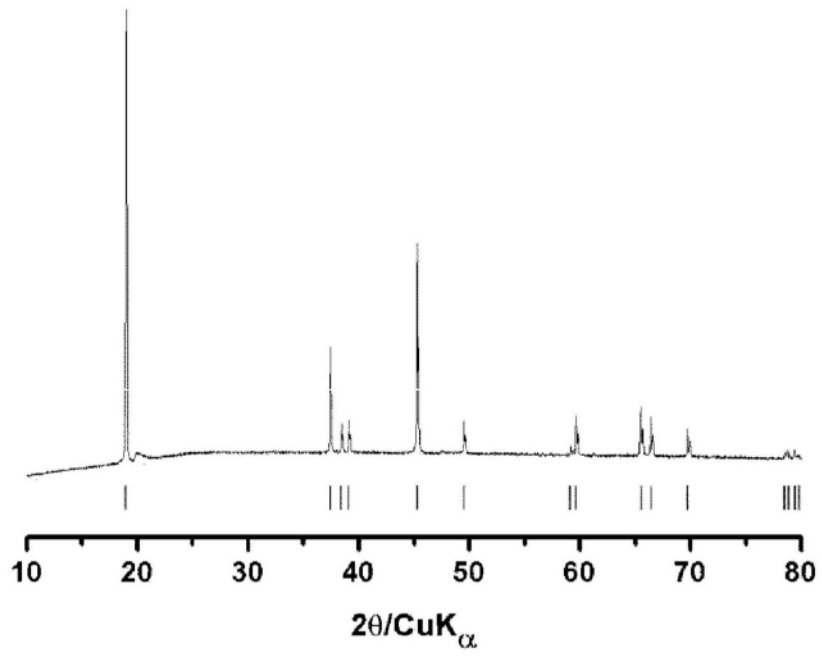


图5

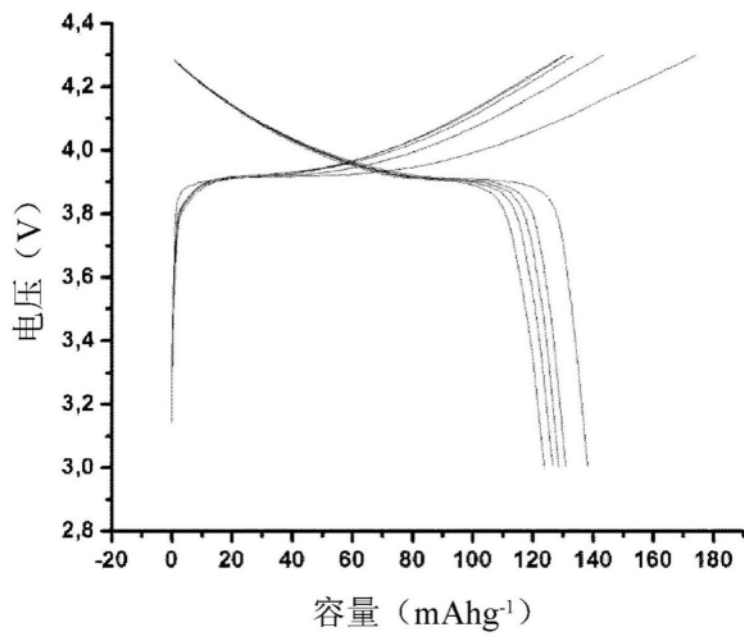


图6

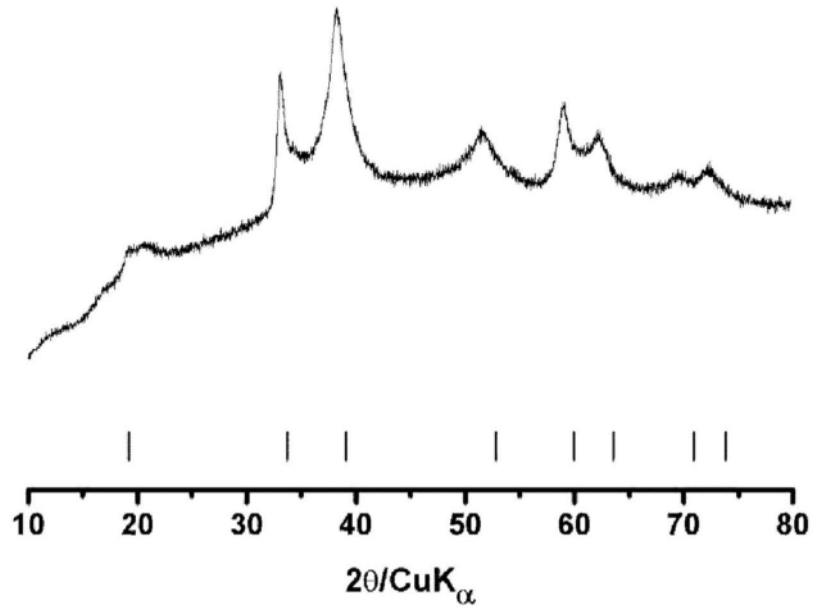


图7

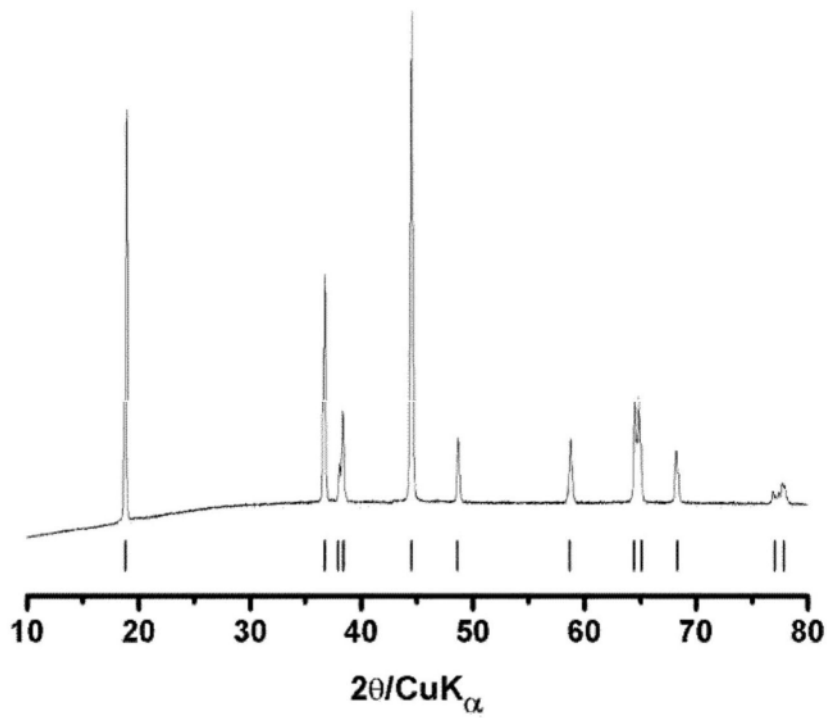


图8

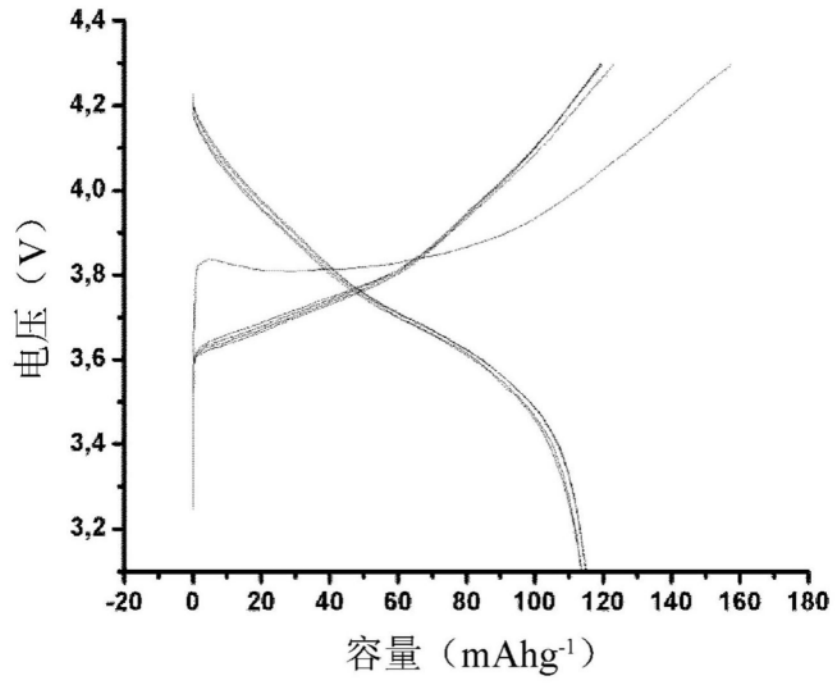


图9

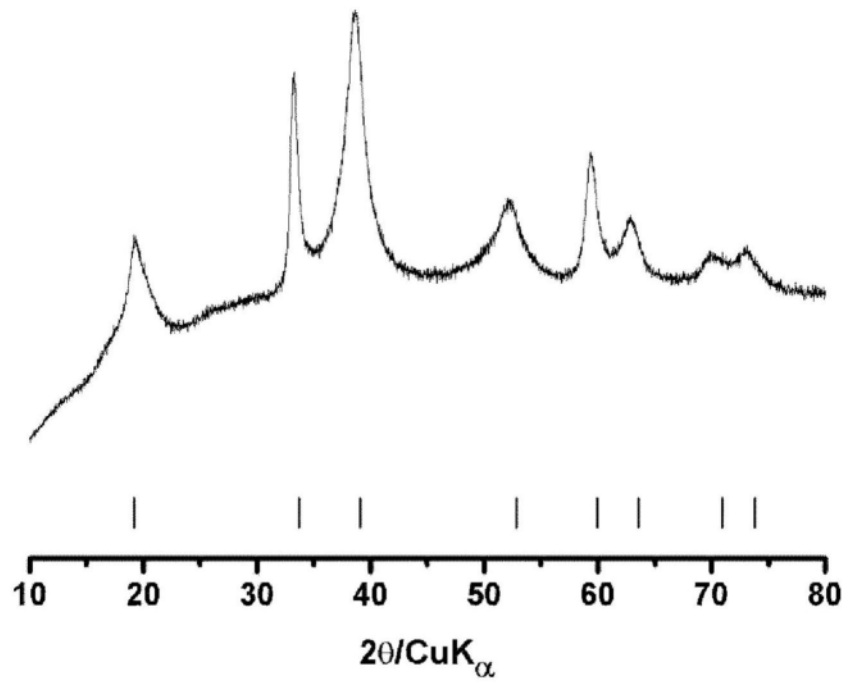


图10

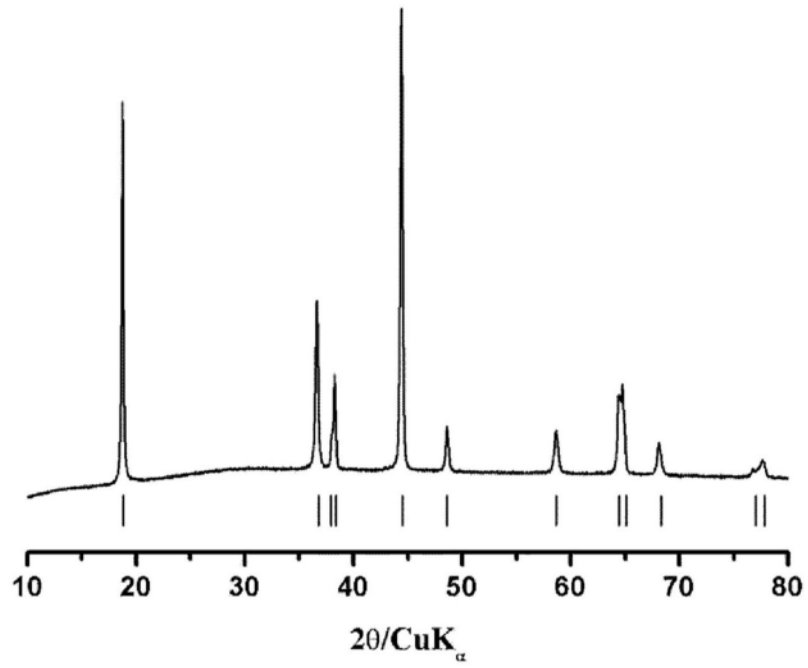


图11

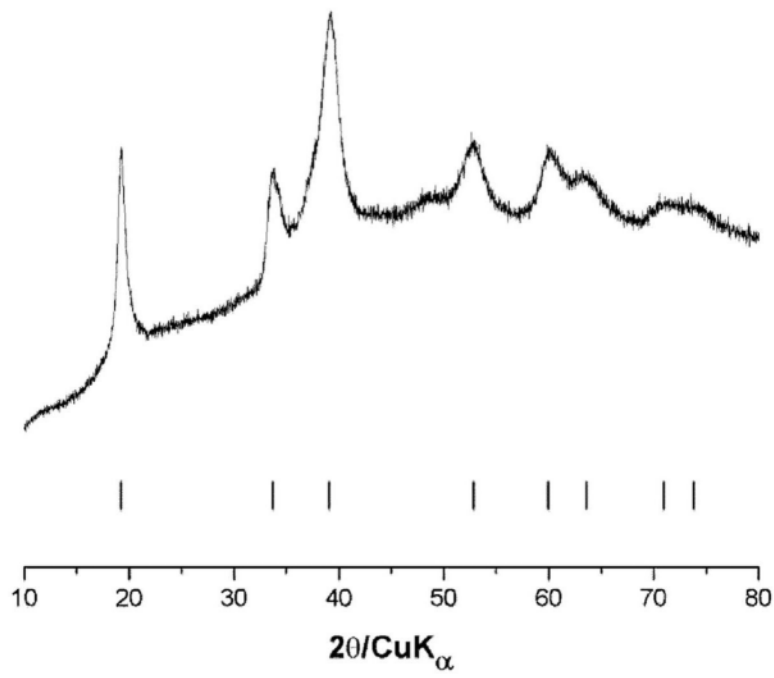


图12

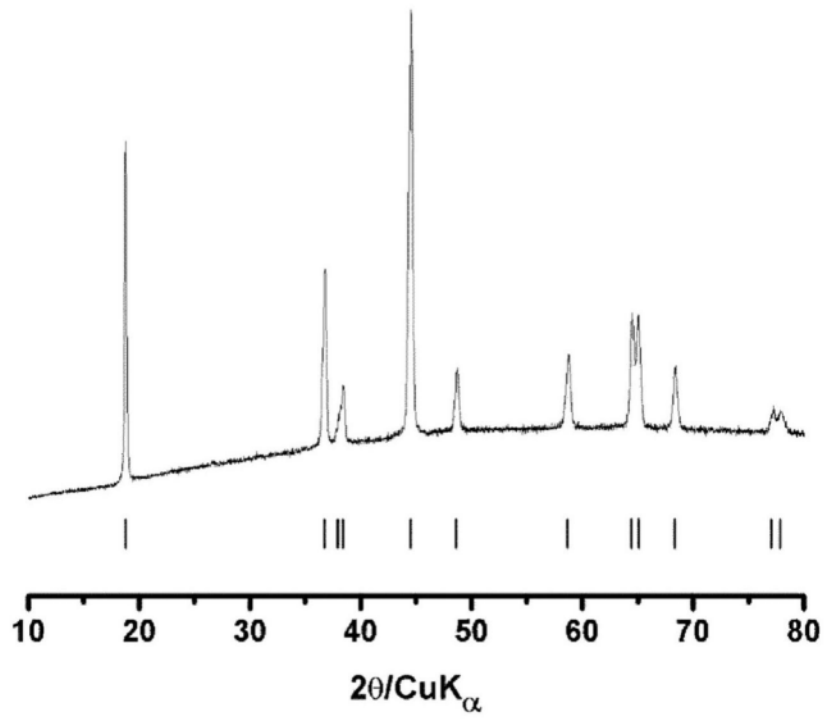


图13

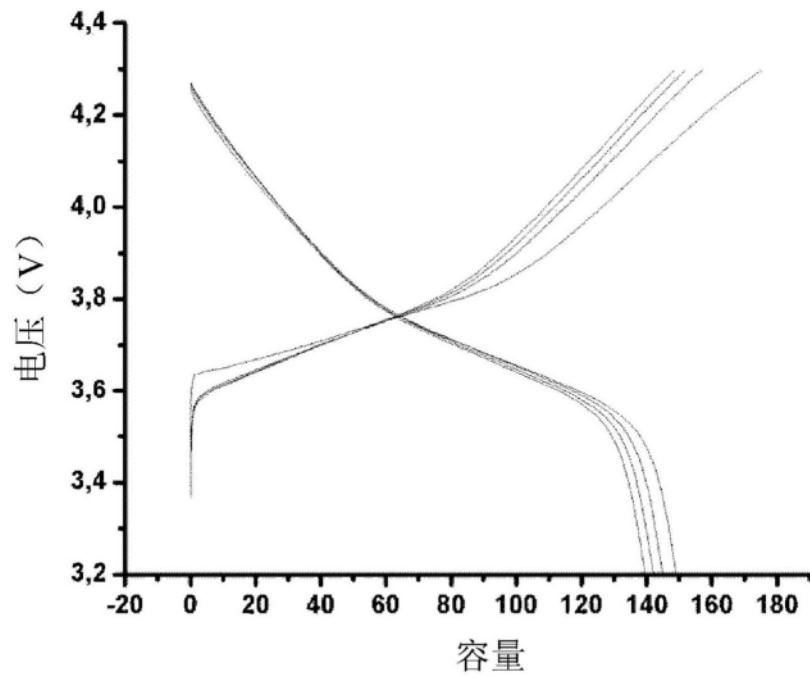


图14

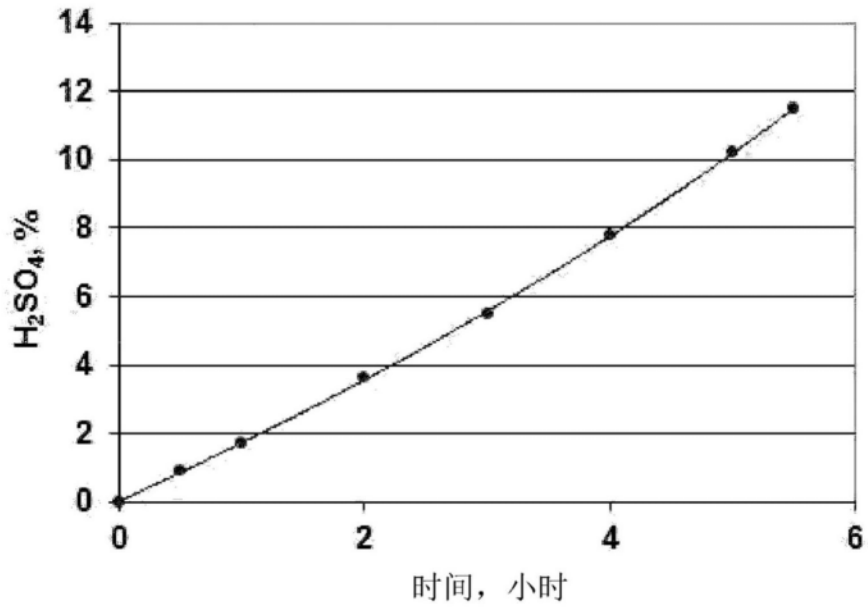


图15

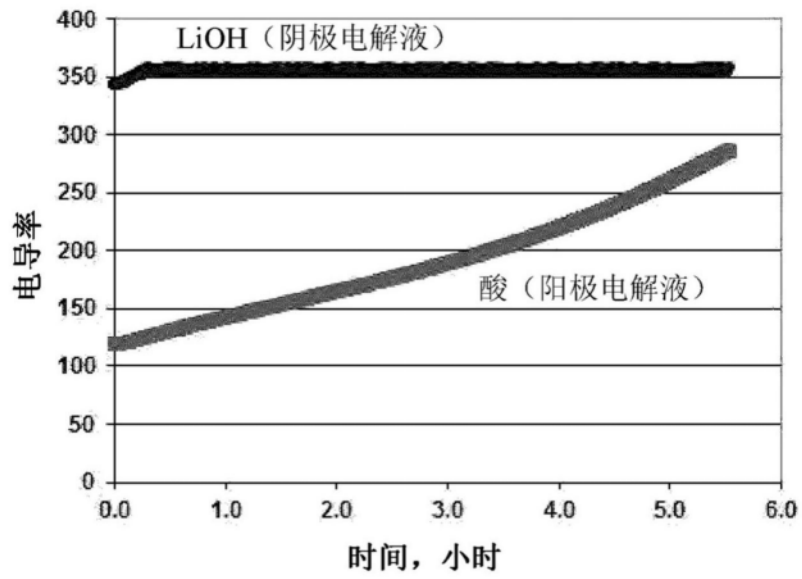


图16

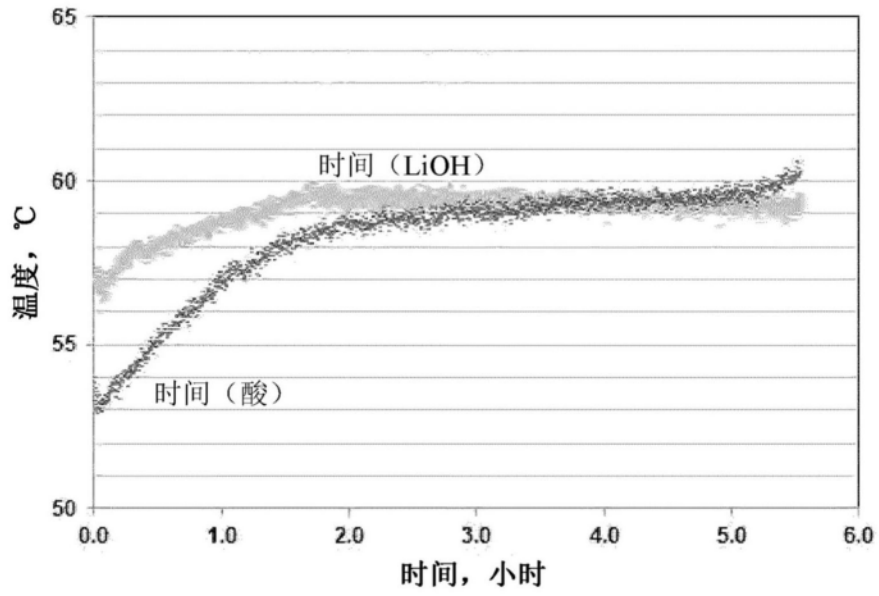


图17

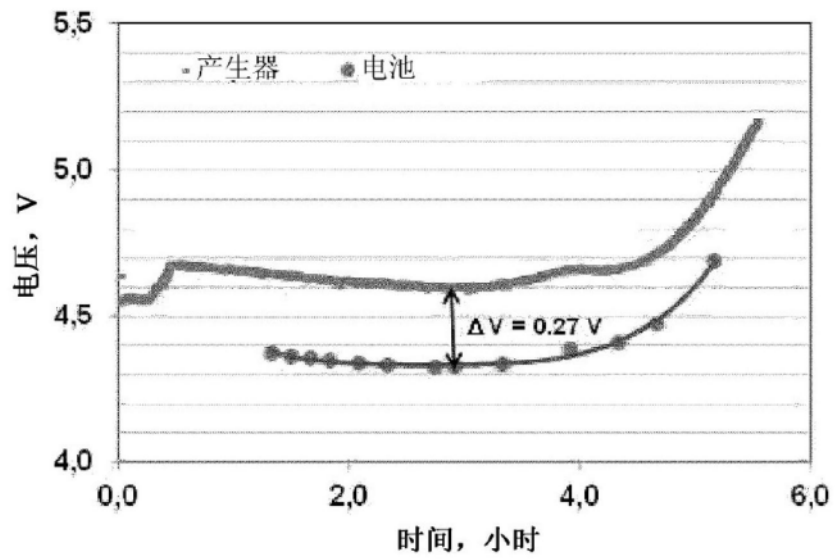


图18

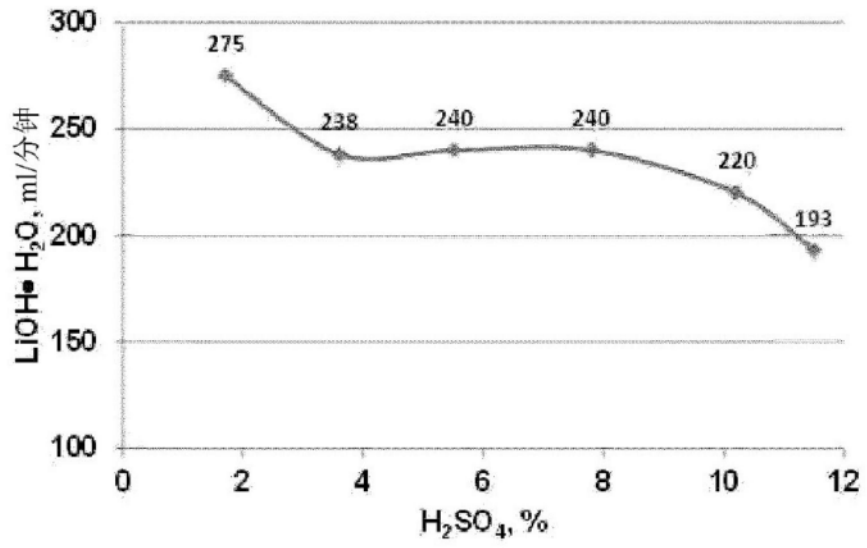


图19

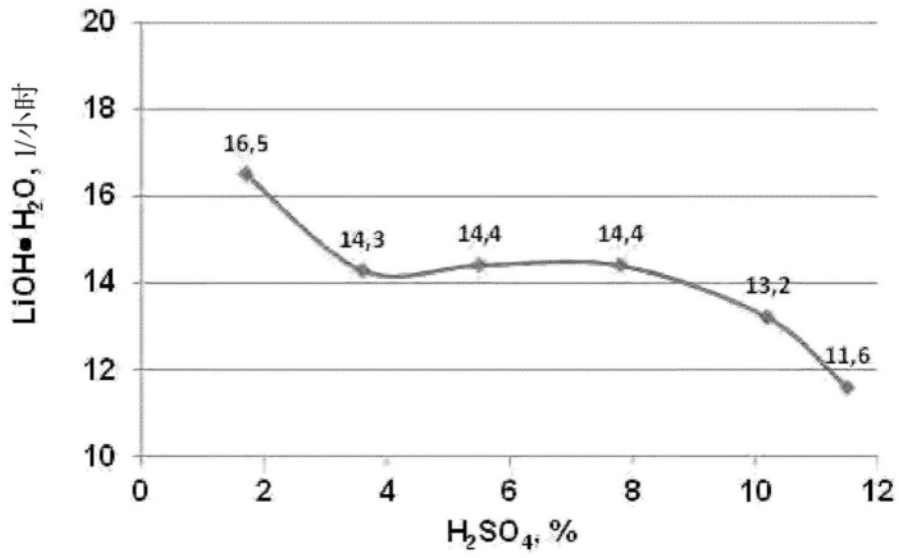


图20

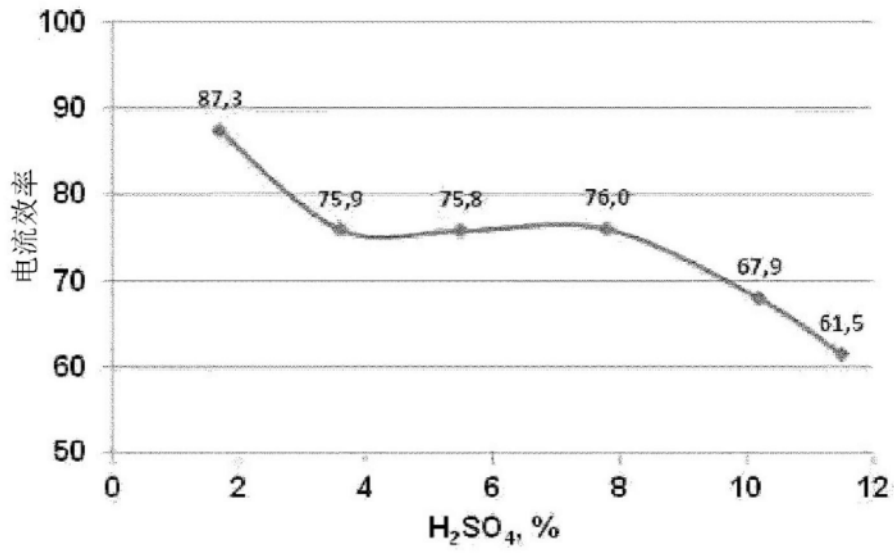


图21

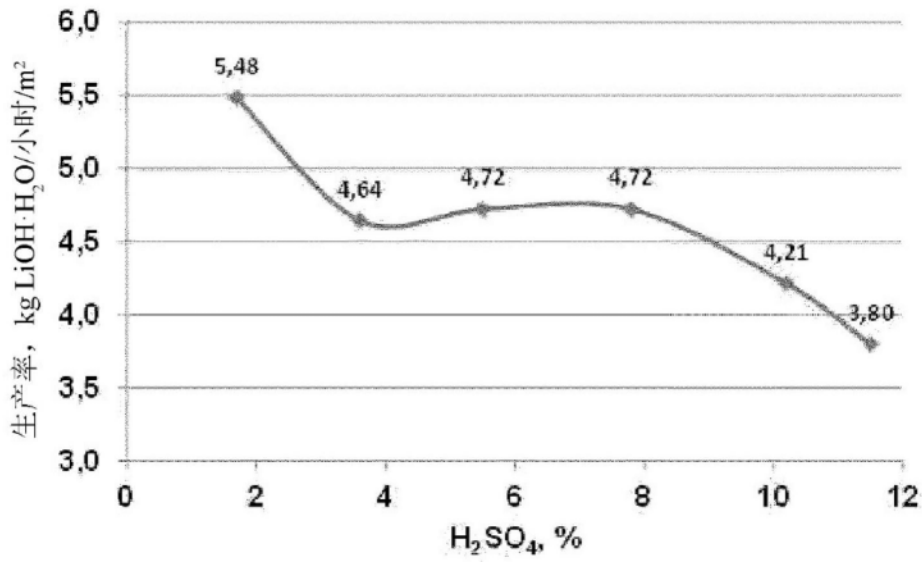


图22

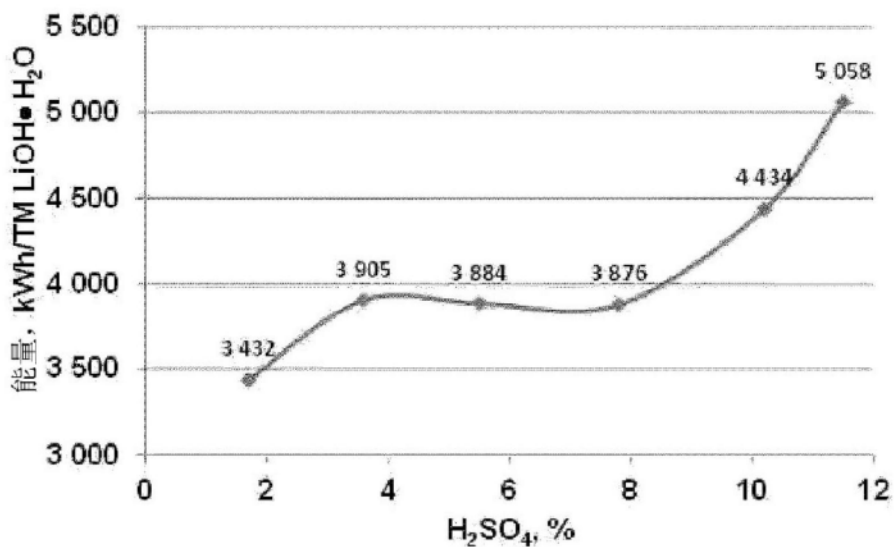


图23

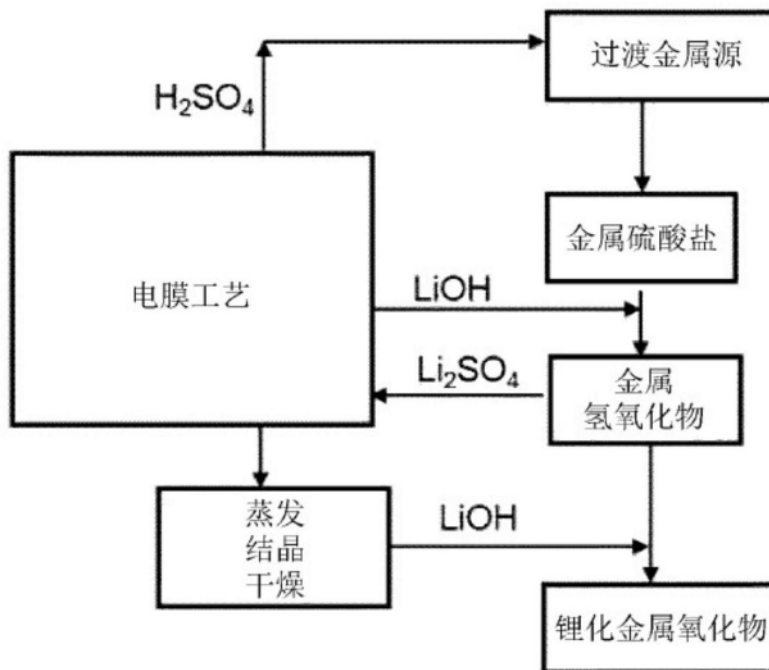


图24

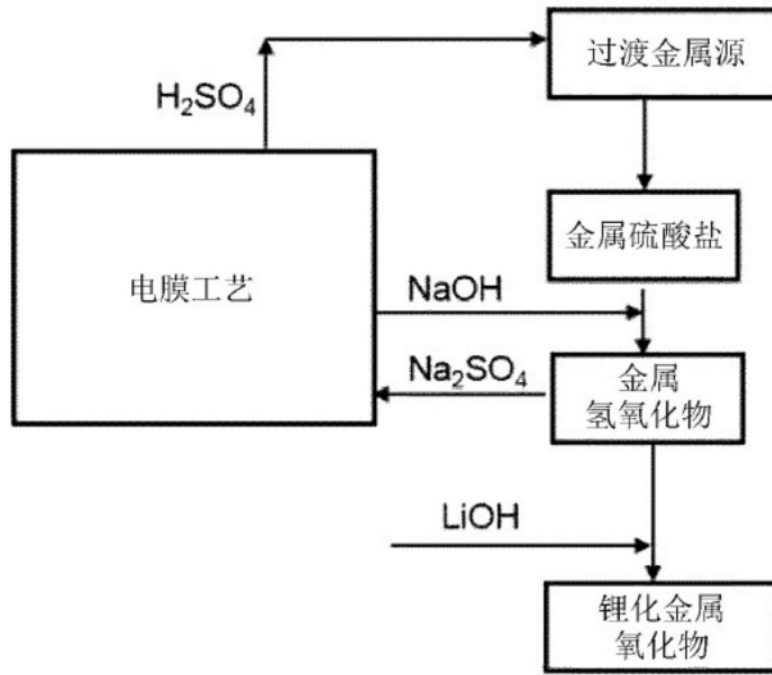


图25

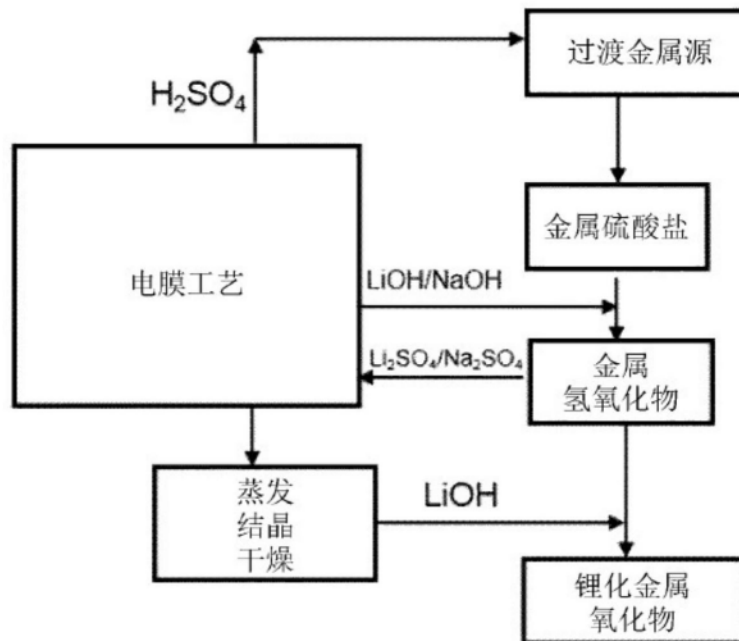


图26

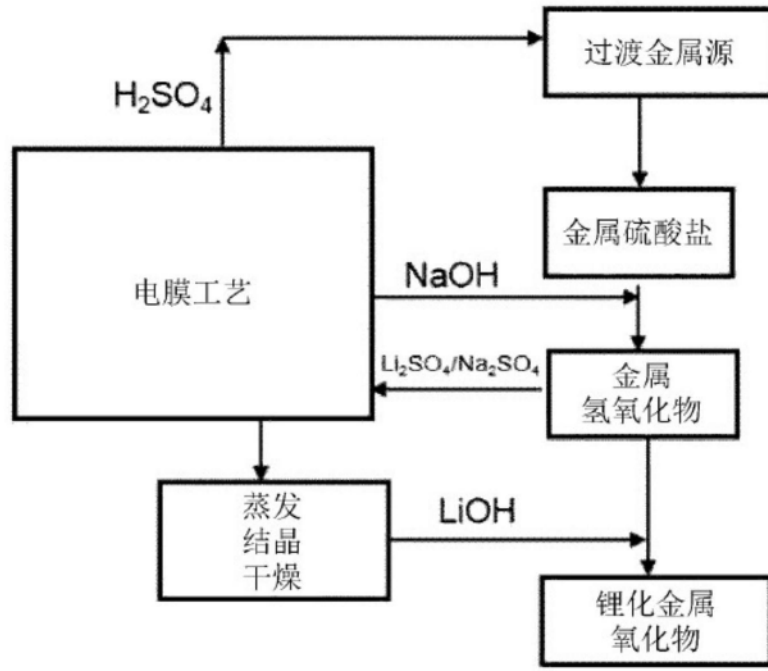


图27

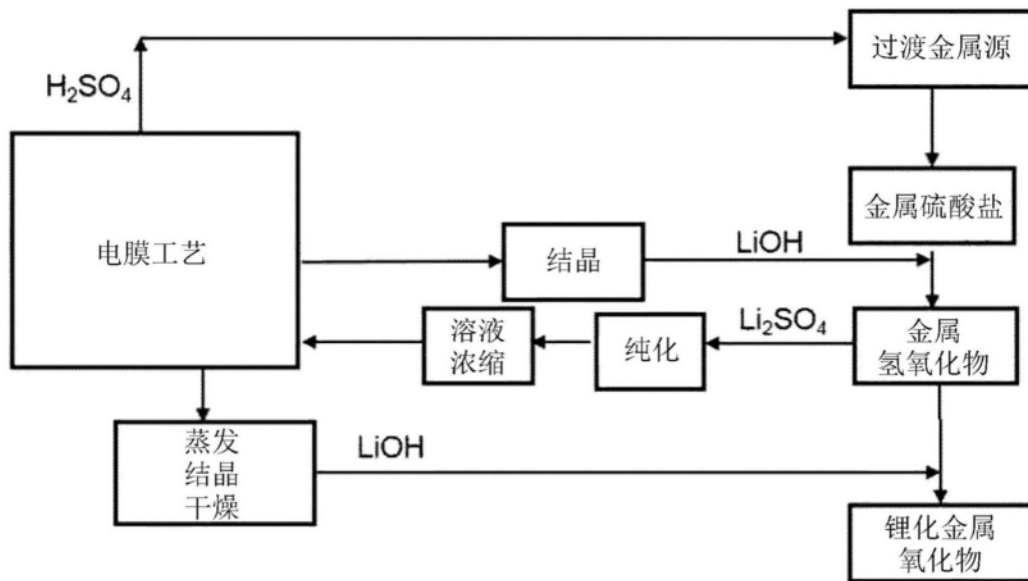


图28

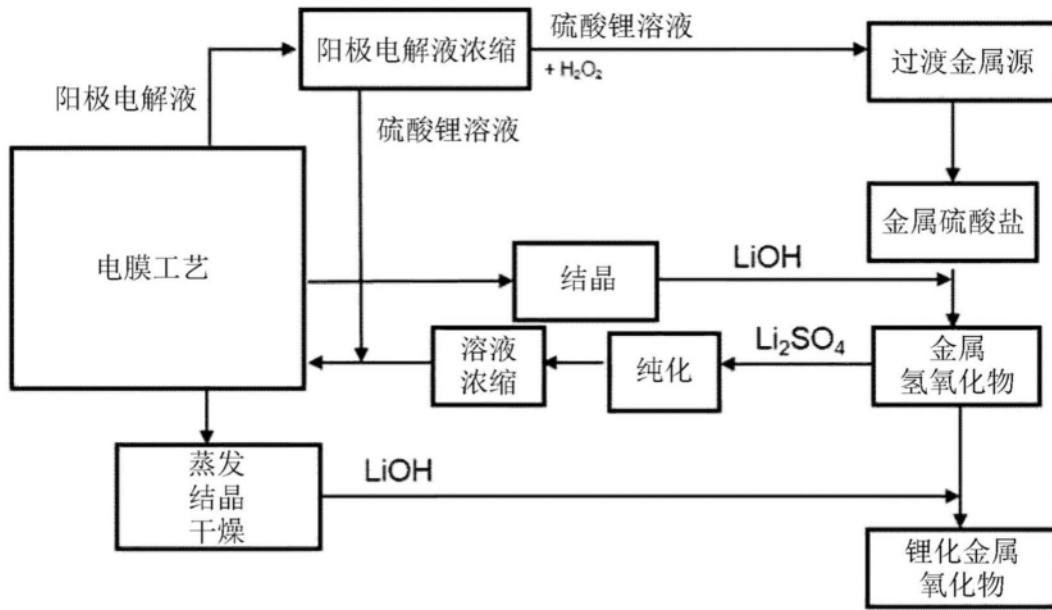


图29

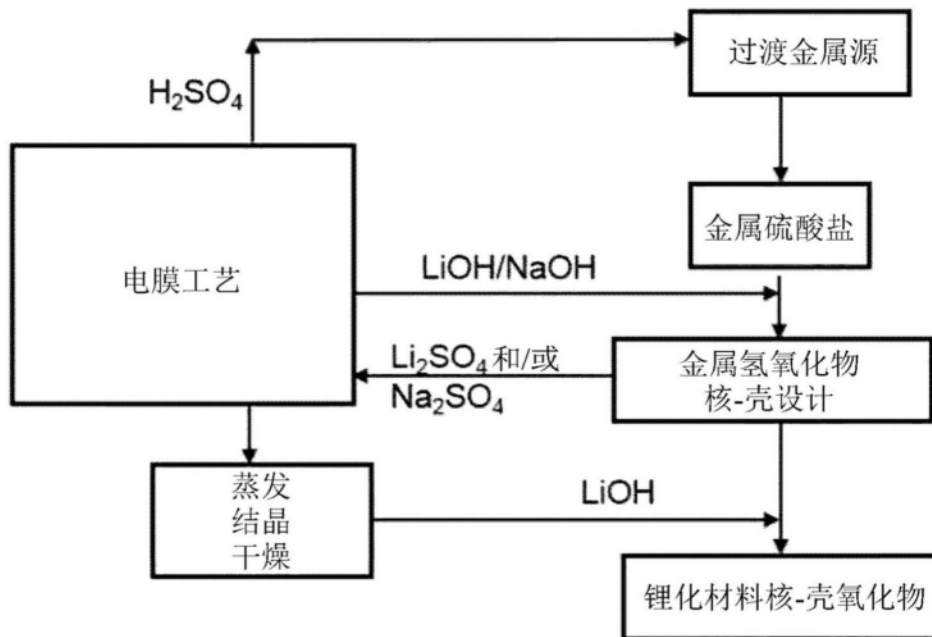


图30

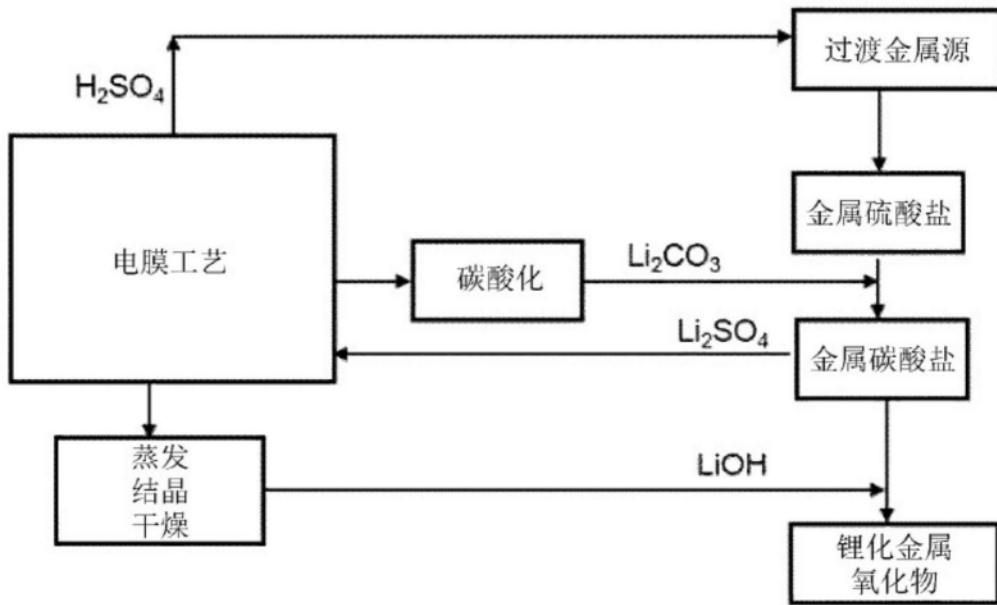


图31

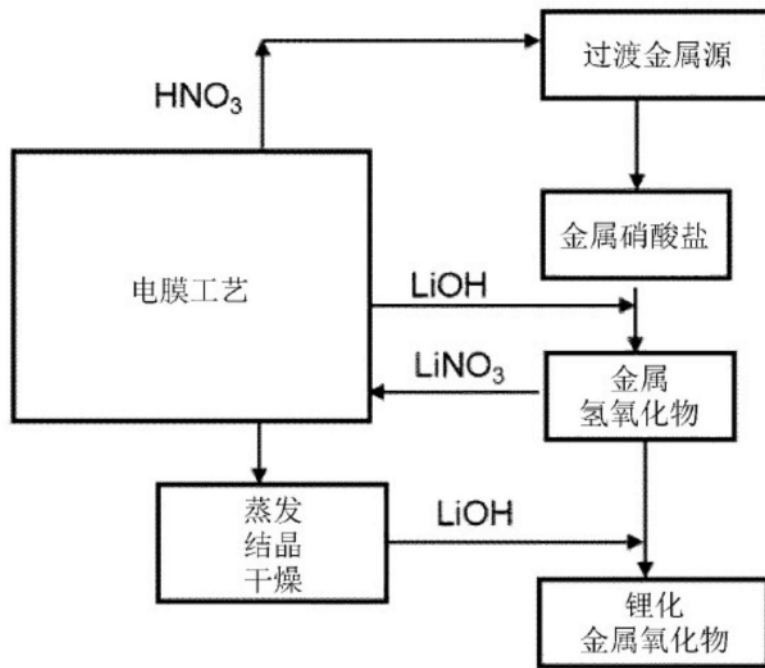


图32

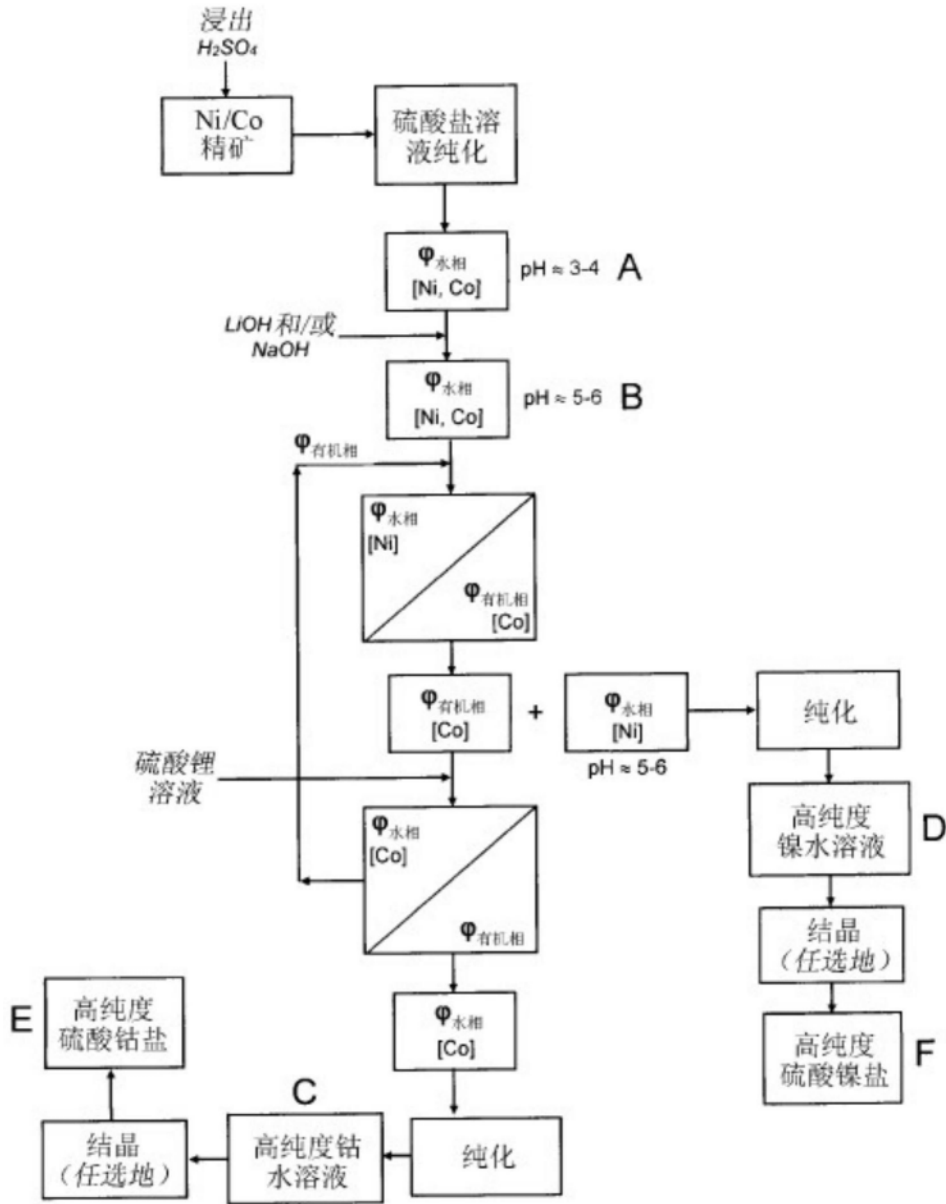


图33

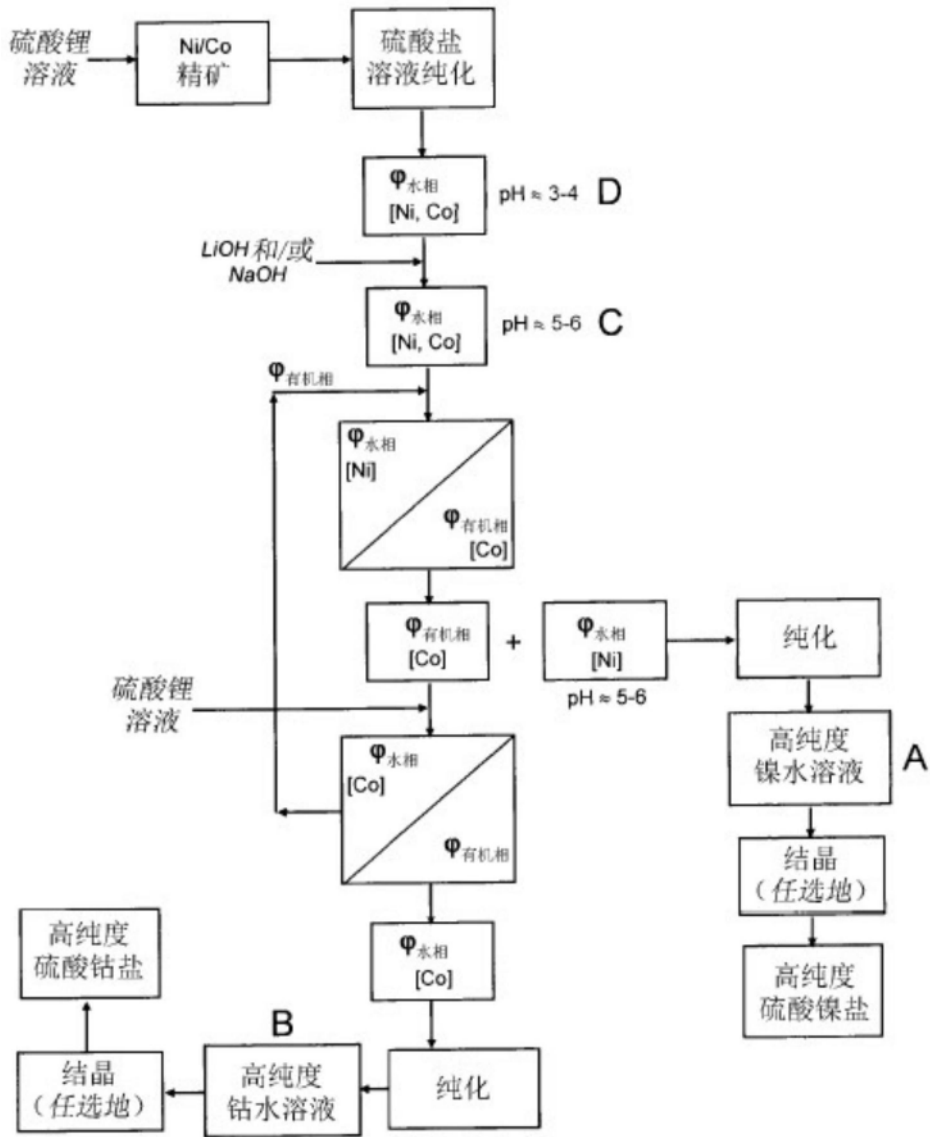


图34

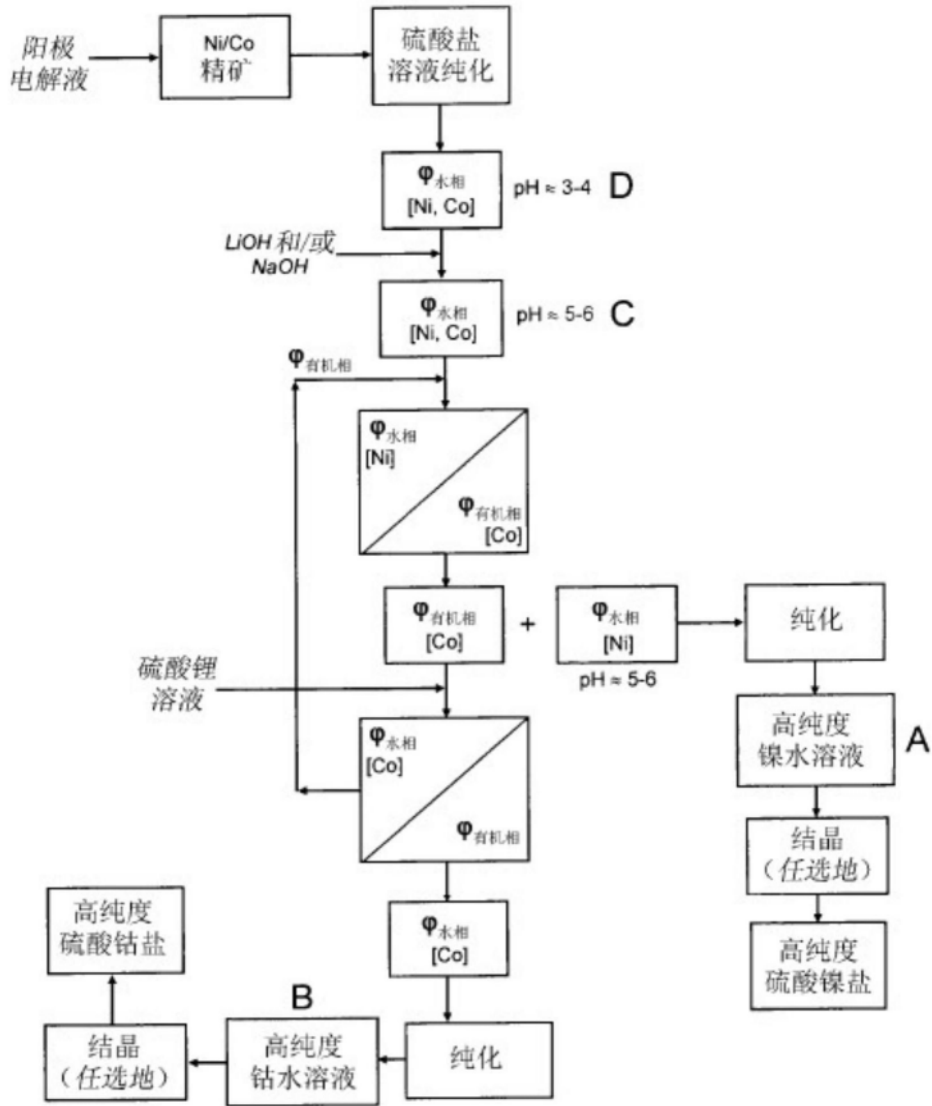


图35