



(11) 공개번호 10-2024-0075840
(43) 공개일자 2024년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) *B01D 61/42* (2006.01)
B01D 61/44 (2006.01) *C01G 51/00* (2006.01)
C01G 51/04 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)

(52) CPC특허분류
C01G 53/006 (2013.01)
B01D 61/423 (2022.08)

(21) 출원번호 10-2024-7011555(분할)

(22) 출원일자(국제) 2018년11월22일
심사청구일자 2024년04월08일

(62) 원출원 특허 10-2023-7035084
원출원일자(국제) 2018년11월22일
심사청구일자 2023년11월08일

(85) 번역문제출일자 2024년04월05일

(86) 국제출원번호 PCT/CA2018/051487

(87) 국제공개번호 WO 2019/100159
국제공개일자 2019년05월31일

(30) 우선권주장
62/590,260 2017년11월22일 미국(US)
62/735,013 2018년09월21일 미국(US)

(71) 출원인
네마스카 리튬 인코포레이션
캐나다, 퀘벡 지1케이 3엑스2, 퀘벡, 프리미에 에
따쥬, 루 드 라 가흐-뒤-팔레 450

(72) 발명자
부라사, 가이
캐나다 쥐1씨 7쥐2 퀘벡 퀘벡 뒤 사보랭 281

마냥, 장-프랑소아
캐나다 쥐0에이 2알0 퀘벡 뇌빌 뒤 드 이스트란
172
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인에이아이피

전체 청구항 수 : 총 19 항

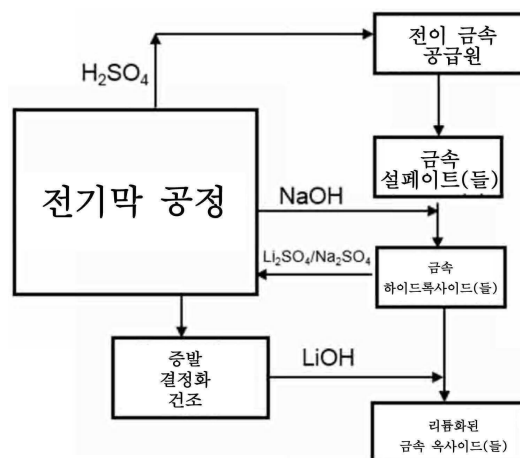
(54) 발명의 명칭 다양한 금속의 하이드록사이드와 옥사이드 및 이들의 유도체를 제조하는 방법

(57) 요약

(i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 제조하기 위한 방법이 제공되며, 상기 방법은:

(i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 복합 산화물; 및

대표도 - 도27



택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트를 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및/또는 포타슘 하이드록사이드 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체 및 리튬 설페이트, 소듐 설페이트 및/또는 포타슘 설페이트를 포함하는 액체를 수득하는 단계;

상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리하여, 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;

리튬 설페이트, 소듐 설페이트 및/또는 포타슘 설페이트를 포함하는 상기 액체를, 상기 리튬 설페이트, 소듐 설페이트 및/또는 포타슘 설페이트를 각각 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및/또는 포타슘 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막(electromembrane) 공정을 받게 하는 단계;

상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 소듐 하이드록사이드를 상기 금속 설페이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계; 및

상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 리튬 하이드록사이드를 상기 금속 설페이트 및/또는 금속 하이드록사이드와 반응시키기 위해 재사용하는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

B01D 61/445 (2013.01)

C01G 51/04 (2013.01)

C01G 51/42 (2013.01)

C01G 53/42 (2013.01)

C01G 53/50 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

B01D 2311/2642 (2013.01)

(72) 발명자

라로쉬, 니콜라스

캐나다 쥐3에이치 1엑스4 퀘백 롱-루지 뒤 르클레르 58

비비엔느, 토마스

캐나다 에이치2케이 0에이2 퀘백 몬트리얼 에이피티 222 파테나이 1451

샤보뉴, 마티유

캐나다 에이치2피 2에이치2, 퀘백 몬트리얼 뒤 생-드니 8502

돌레, 미카엘

캐나다 에이치2브이 2브이5, 퀘백 우트르몽 에이피티 302 아브뉴 프랫 1095

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 리튬 이온 배터리의 캐소드 물질의 제조에 사용되는 금속 하이드록사이드를 제조하기 위한 시스템으로서, 상기 시스템은:

(i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (iii) 망간 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트를 수용하고, 상기 금속 설페이트를 소듐 하이드록사이드 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체, 및 소듐 설페이트를 포함하는 액체를 수득하도록 구성된, 반응기;

상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리하여, 금속 하이드록사이드를 수득하기 위한 분리기;

상기 소듐 설페이트를 소듐 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막(electromembrane) 공정 장치; 및

상기 전기막 공정에 의해 수득된 소듐 하이드록사이드를 상기 금속 설페이트와의 반응을 위해 운반하는 수단을 포함하는, 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 고체는 금속 하이드록사이드를 포함하는 침전물이고, 여기서 침전물은 약 8 내지 약 14의 pH에서 수득된 것인, 시스템.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 고체는 금속 하이드록사이드를 포함하는 침전물이고, 여기서 침전물은 약 9 내지 약 13의 pH에서, 또는 약 10 내지 약 12의 pH에서 수득된 것인, 시스템.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 금속 하이드록사이드를 세척하는 장치를 추가로 포함하는, 시스템.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 금속 하이드록사이드를 건조하는 장치를 추가로 포함하는, 시스템.

청구항 6

제5항에 있어서, 고체상 침전물의 건조는 적어도 80℃의 온도에서 약 1 시간 내지 약 4 시간의 시간 동안 건조하는 것을 포함하는, 시스템.

청구항 7

제1항에 있어서, 킬레이트제가 존재하는, 시스템.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 킬레이트제는 암모니아인, 시스템.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 전기막 공정 장치는 전기분해 막 공정 장치를 포함하는, 시스템.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 전기막 공정 장치는 전기투석 공정 장치를 포함하는 것인, 시스템.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 킬레이트제는 NH_3 , NH_4OH , 아세틸아세톤, 5-설포살리실산, 및 옥살산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 시스템.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 킬레이트제는 EDTA(에틸렌디아민테트라아세트산), NTA(니트릴로트리아세트산), DCTA(trans-1,2-디아미노사이클로헥산테트라아세트산), DTPA(디에틸렌-트리아민 펜타아세트산) 및 EGTA(에틸렌 글리콜 비스(2-아미노에틸 에테르)-N,N',N',N'-테트라아세트산)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 시스템.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 킬레이트제가 존재하는, 시스템.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 금속 하이드록사이드는 $\text{NiCoAl}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{NiMnCo}(\text{OH})_2$ 인, 시스템.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 금속 하이드록사이드는 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 로부터 선택되는 것인, 시스템.

청구항 16

제1항에 있어서, 증발 결정에 의해 나트륨 하이드록사이드를 실질적으로 선택적으로 결정화하기 위한 결정화 장치를 추가로 포함하는, 시스템.

청구항 17

제1항에 있어서, 나트륨 하이드록사이드는 실질적으로 선택적으로 결정화되고, 상기 전기막 공정으로부터 증발 결정에 의해 제거되는, 시스템.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 전기막 공정에 의해 수득되는 나트륨 하이드록사이드는, 수득된 금속 하이드록사이드와 반응하기 전에, 결정화되어, 금속 하이드록사이드의 혼합물이 수득되는, 시스템.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 전기막 공정에 의해 수득되는 나트륨 하이드록사이드는, 수득된 금속 하이드록사이드와 반응하기 전에, 결정화되고 이어서 용해되어, 금속 하이드록사이드의 혼합물이 수득되는, 시스템.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 관련 출원에 대한 교차-참조

[0002] 본 개시내용은 2017년 11월 22일에 출원된 미국 출원 제62/590,260호; 및 2018년 9월 21일에 출원된 미국 출원 제62/735,013호에 대해 우선권을 주장한다. 이들 문헌은 그 전문이 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 개시내용은 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 함유하는 금속 하이드록사이드 및 금속 옥사이드를 제조하는 방법 분야에서의 향상에 관한 것이다. 예를 들어, 이러한 물질은 이온 배터리용 캐소드 물질의 제조에 유용할 수 있다.

배경 기술

[0006] 니켈-코발트-망간 하이드록사이드, 니켈-코발트-알루미늄 하이드록사이드, 리튬-코발트 하이드록사이드, 니켈-코발트-망간 옥시하이드록사이드, 니켈-코발트-알루미늄 옥시하이드록사이드, 리튬-코발트 옥시하이드록사이드, 니켈-코발트-망간 옥사이드, 니켈-코발트-알루미늄 옥사이드 및 리튬-코발트 옥사이드를 제조하는 방법은 알려져 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 기지의 방법은 예를 들어, 이러한 하이드록사이드 및 옥사이드의 생성, 뿐만 아니라 다양한 화학물질의 소모에서 높은 비용을 야기한다.

[0009] 그러므로, 이러한 하이드록사이드 또는 옥사이드를 제조하는 적어도 대안적인 방법에 대한 필요성이 존재한다.

과제의 해결 수단

[0010] 따라서, 본 개시내용의 일 양태에 따르면, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:

[0011] (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트를 리튬 하이드록사이드 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체 및 리튬 설페이트를 포함하는 액체를 수득하는 단계;

[0012] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;

[0013] 리튬 설페이트를 포함하는 상기 액체를, 상기 리튬 설페이트를 리튬 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막(electromembrance) 공정을 받게 하는 단계; 및

[0014] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 리튬 하이드록사이드를 상기 금속 설페이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계를 포함한다.

[0015] 다른 양태에 따르면, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 옥사이드를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은:

[0016] (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트를 리튬 하이드록사이드 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체, 및 리튬 설페이트를 포함하는 액체를 수득하는 단계;

[0017] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;

[0018] 리튬 설페이트를 포함하는 상기 액체를, 상기 리튬 설페이트를 리튬 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및

[0019] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 리튬 하이드록사이드의 적어도 제1 일부를 상기 금속 설페이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계;

[0020] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 리튬 하이드록사이드의 적어도 제2 일부를 상기 수득된 금속 하이드록사이드와 반응시켜, 금속 하이드록사이드의 혼합물을 수득하는 단계; 및

[0021] 금속 하이드록사이드의 상기 혼합물을 로스팅(roasting)하여, 상기 금속 옥사이드를 수득하는 단계를 포함한다.

[0022] 본 개시내용의 다른 양태에 따르면, 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금

속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:

- [0023] 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트를 염기 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체 및 리튬 설페이트를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0024] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0025] 리튬 설페이트를 포함하는 상기 액체를, 상기 리튬 설페이트를 리튬 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및
- [0026] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 리튬 하이드록사이드를 상기 금속 설페이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계를 포함한다.
- [0027] 다른 양태에 따르면, 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 옥사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0028] 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트를 염기 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 금속 하이드록사이드 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 고체, 및 리튬 설페이트를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0029] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0030] 리튬 설페이트를 포함하는 상기 액체를, 상기 리튬 설페이트를 리튬 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및
- [0031] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 리튬 하이드록사이드의 적어도 제1 일부를 상기 금속 설페이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계;
- [0032] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 리튬 하이드록사이드의 적어도 제2 일부를 상기 수득된 금속 하이드록사이드와 반응시켜, 금속 하이드록사이드의 혼합물을 수득하는 단계; 및
- [0033] 금속 하이드록사이드의 상기 혼합물을 로스팅하여, 상기 금속 옥사이드를 수득하는 단계를 포함한다.
- [0034] 본 개시내용의 일 양태에 따르면, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0035] (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트 및/또는 금속 니트레이트를 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및/또는 포타슘 하이드록사이드 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체 및 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 설페이트, 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0036] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0037] 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 설페이트 및 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를, 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트 포타슘 설페이트, 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드, 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나 중 적어도 하나로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및
- [0038] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나를 금속 설페이트 및/또는 금속 니트레이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계를 포함한다.
- [0039] 다른 양태에 따르면, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 옥사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0040] (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트 및/또는 금속 니트레이트를 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및/또는 포타슘 하이드록사이드 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, (i) 니켈 및 코발트로부터

터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체, 및 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 설페이트 및 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를 수득하는 단계;

[0041] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;

[0042] 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 설페이트 및 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를, 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 설페이트 및 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및 포타슘 하이드록사이드의 적어도 하나 중 적어도 하나로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및

[0043] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나의 적어도 제1 일부를 금속 설페이트 및/또는 금속 니트레이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계;

[0044] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나의 적어도 제2 일부를 수득된 금속 하이드록사이드와 반응시켜, 금속 하이드록사이드 혼합물을 수득하는 단계; 및

[0045] 금속 하이드록사이드 혼합물을 로스팅하여, 금속 옥사이드를 수득하는 단계를 포함한다.

[0046] 본 개시내용의 다른 양태에 따르면, 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:

[0047] 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트 및/또는 금속 니트레이트를 염기 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체 및 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 설페이트 및 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를 수득하는 단계;

[0048] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;

[0049] 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 설페이트 및 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 상기 액체를, 상기 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 설페이트 및 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및

[0050] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나를 상기 금속 설페이트 및/또는 금속 니트레이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계를 포함한다.

[0051] 다른 양태에 따르면, 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 옥사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:

[0052] 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트 및/또는 금속 니트레이트를 염기 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체, 및 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 설페이트 및 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를 수득하는 단계;

[0053] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;

[0054] 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 설페이트 및 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 상기 액체를, 상기 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 설페이트 및 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및

[0055] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나의 적어도 제1 일부를 상기 금속 설페이트 및/또는 금속 니트레이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계;

[0056] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나의 적어도 제2 일부를 수득된 금속 하이드록사이드와 반응시켜, 금속 하이드록사이드 혼합물을 수득

하는 단계; 및

- [0057] 상기 금속 하이드록사이드 혼합물을 로스팅하여, 금속 옥사이드를 수득하는 단계를 포함한다.
- [0058] 본 개시내용의 다른 양태에 따르면, 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0059] 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 제1 금속 설페이트 및/또는 제1 금속 니트레이트를 제2 금속을 포함하는 염기 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체 및 제2 금속 설페이트 및 제2 금속 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0060] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0061] 제2 금속 설페이트 및 제2 금속 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를, 제2 금속 설페이트 및 제2 금속 니트레이트 중 적어도 하나를 제2 금속 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및
- [0062] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 제2 금속 하이드록사이드를 제1 금속 설페이트 및/또는 제1 금속 니트레이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계를 포함한다.
- [0063] 다른 양태에 따르면, 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 옥사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0064] 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 제1 금속 설페이트 및/또는 제1 금속 니트레이트를 제2 금속을 포함하는 염기 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체, 및 제2 금속 설페이트 및 제2 금속 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0065] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0066] 제2 금속 설페이트 및 제2 금속 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를, 제2 금속 설페이트 및 제2 금속 니트레이트 중 적어도 하나를 제2 금속 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및
- [0067] 전기막 공정에 의해 수득된 제2 금속 하이드록사이드의 적어도 제1 일부를 제1 금속 설페이트 및/또는 제1 금속 니트레이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계;
- [0068] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 제2 금속 하이드록사이드 중 적어도 제2 일부를 수득된 금속 하이드록사이드와 반응시켜, 금속 하이드록사이드 혼합물을 수득하는 단계; 및
- [0069] 상기 금속 하이드록사이드 혼합물을 로스팅하여, 금속 옥사이드를 수득하는 단계를 포함한다.
- [0070] 다른 양태에 따르면, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0071] (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트 및/또는 금속 니트레이트를 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및/또는 포타슘 하이드록사이드 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체 및 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 설페이트 및 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0072] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0073] 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 상기 액체를, 상기 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 설페이트 및 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및
- [0074] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나를 상기 금속 설페이트 및/또는 금속 니트레이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계를 포함한다.
- [0075] 다른 양태에 따르면, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬

및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:

- [0076] (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트를 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및/또는 포타슘 하이드록사이드 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체 및 리튬 설페이트, 소듐 설페이트 및 포타슘 설페이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0077] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0078] 리튬 설페이트, 소듐 설페이트 및 포타슘 설페이트 중 적어도 하나를 포함하는 상기 액체를, 상기 리튬 설페이트, 소듐 설페이트 및 포타슘 설페이트 중 적어도 하나를 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나 중 적어도 하나로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및
- [0079] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나를 금속 금속 설페이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계를 포함한다.
- [0080] 다른 양태에 따르면, 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0081] 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트 및/또는 금속 니트레이트를 LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, 또는 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 로부터 선택되는 염기 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체 및 Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 중 적어도 하나를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0082] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0083] Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 중 적어도 하나를 포함하는 액체를, Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 중 적어도 하나를 LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 중 적어도 하나로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및
- [0084] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 중 적어도 하나를 금속 설페이트 및/또는 금속 니트레이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계를 포함한다.
- [0085] 다른 양태에 따르면, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 옥사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0086] 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트 및/또는 금속 니트레이트를 LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, 또는 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 로부터 선택되는 염기 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체 및 Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 중 적어도 하나를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0087] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0088] Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 중 적어도 하나를 포함하는 상기 액체를, Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 중 적어도 하나를 LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 중 적어도 하나로 전환시키

기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및

- [0089] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 중 상기 적어도 하나의 적어도 제1 일부를 상기 금속 설페이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계;
- [0090] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, 또는 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 중 상기 적어도 하나의 적어도 제2 일부를 상기 수득된 금속 하이드록사이드와 반응시켜, 금속 하이드록사이드의 혼합물을 수득하는 단계; 및
- [0091] 금속 하이드록사이드의 상기 혼합물을 로스팅하여, 상기 금속 옥사이드를 수득하는 단계를 포함한다.
- [0092] 본 개시내용의 일 양태에 따르면, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 카르보네이트를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0093] (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트 및/또는 금속 니트레이트를 리튬 카르보네이트, 소듐 카르보네이트 및/또는 포타슘 카르보네이트 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 금속 카르보네이트를 포함하는 고체 및 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 설페이트, 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0094] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 카르보네이트를 수득하는 단계;
- [0095] 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 설페이트 및 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를, 리튬 설페이트, 소듐 설페이트 및 포타슘 설페이트 중 적어도 하나를 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나 중 적어도 하나로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및
- [0096] 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드, 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나 중 적어도 하나를 리튬 카르보네이트, 소듐 카르보네이트 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나 중 적어도 하나 중 적어도 하나로 탄산화 공정에 의해 전환시키는 단계; 및
- [0097] 상기 탄산화 공정에 의해 수득된 리튬 카르보네이트, 소듐 카르보네이트 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나를 금속 설페이트 및/또는 금속 니트레이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계를 포함한다.
- [0098] 다른 양태에 따르면, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 옥사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0099] (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트 및/또는 금속 니트레이트를 리튬 카르보네이트, 소듐 카르보네이트 및/또는 포타슘 카르보네이트 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 카르보네이트를 포함하는 고체, 및 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 설페이트 및 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0100] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 카르보네이트를 수득하는 단계;
- [0101] 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 설페이트 및 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를, 리튬 설페이트, 리튬 니트레이트, 소듐 설페이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 설페이트 및 포타슘 니트레이트 중 적어도 하나를 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나 중 적어도 하나로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및
- [0102] 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드, 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나 중 적어도 하나를 리튬 카르보네이트, 소듐 카르보네이트 및 포타슘 카르보네이트 중 적어도 하나 중 적어도 하나 중 적어도 하나로 탄산화 공정에 의해 전환시키는 단계; 및
- [0103] 상기 탄산화 공정에 의해 수득된 리튬 카르보네이트, 소듐 카르보네이트 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나의 적어도 제1 일부를 금속 설페이트 및/또는 금속 니트레이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계;

- [0104] 상기 탄산화 공정에 의해 수득된 리튬 카르보네이트, 소듐 카르보네이트 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나의 적어도 제2 일부를 수득된 금속 카르보네이트와 반응시켜, 금속 카르보네이트 혼합물을 수득하는 단계; 및
- [0105] 상기 금속 카르보네이트 혼합물을 로스팅하여, 상기 금속 옥사이드를 수득하는 단계를 포함한다.
- [0106] 본 개시내용의 다른 양태에 따르면, 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 카르보네이트를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0107] 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 제1 금속 설페이트 및/또는 제1 금속 니트레이트를 제2 금속을 포함하는 염기 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 금속 카르보네이트를 포함하는 고체 및 제2 금속 설페이트 및 제2 금속 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0108] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 카르보네이트를 수득하는 단계;
- [0109] 제2 금속 설페이트 및 제2 금속 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를, 제2 금속 설페이트 및 제2 금속 니트레이트 중 적어도 하나를 제2 금속 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계;
- [0110] 상기 제2 금속 하이드록사이드를, 리튬 카르보네이트, 소듐 카르보네이트 및 포타슘 하이드록사이드 중 적어도 하나인 제2 금속 카르보네이트로 탄산화 공정에 의해 전환시키는 단계; 및
- [0111] 상기 탄산화 공정에 의해 수득된 제2 금속 카르보네이트를 제1 금속 설페이트 및/또는 제1 금속 니트레이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계를 포함한다.
- [0112] 다른 양태에 따르면, 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 옥사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0113] 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 제1 금속 설페이트 및/또는 제1 금속 니트레이트를 제2 금속을 포함하는 염기 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 카르보네이트를 포함하는 고체, 및 제2 금속 설페이트 및 제2 금속 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0114] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 카르보네이트를 수득하는 단계;
- [0115] 제2 금속 설페이트 및 제2 금속 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를, 제2 금속 설페이트 및 제2 금속 니트레이트 중 적어도 하나를 제2 금속 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계;
- [0116] 상기 제2 금속 하이드록사이드를 리튬 카르보네이트, 소듐 카르보네이트 및 포타슘 카르보네이트 중 적어도 하나인 제2 금속 카르보네이트로 탄산화 공정에 의해 전환시키는 단계; 및
- [0117] 상기 탄산화 공정에 의해 수득된 상기 제2 금속 카르보네이트 중 적어도 제1 일부를 제1 금속 설페이트 및/또는 제1 금속 니트레이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계;
- [0118] 상기 탄산화 공정에 의해 수득된 상기 제2 금속 카르보네이트 중 적어도 제2 일부를 수득된 금속 하이드록사이드와 반응시켜, 금속 카르보네이트 혼합물을 수득하는 단계; 및
- [0119] 상기 금속 카르보네이트 혼합물을 로스팅하여, 금속 옥사이드를 수득하는 단계를 포함한다.
- [0120] 다른 양태에 따르면, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0121] (i) 리튬; (ii) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (iii) 망간 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트를 소듐 하이드록사이드 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체, 및 소듐 설페이트 및 리튬 설페이트를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0122] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0123] 소듐 설페이트 및 리튬 설페이트를 포함하는 상기 액체를, 상기 소듐 설페이트 및 상기 리튬 설페이트를 소듐

하이드록사이드 및 리튬 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및

- [0124] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 소듐 하이드록사이드를 상기 금속 설페이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계를 포함한다.
- [0125] 다른 양태에 따르면, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0126] (i) 리튬; (ii) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (iii) 망간 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트를 소듐 하이드록사이드 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체, 및 소듐 설페이트 및 리튬 설페이트를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0127] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0128] 상기 소듐 설페이트 및 리튬 설페이트를 서로 분리하는 단계;
- [0129] 소듐 설페이트를 포함하는 상기 액체를, 상기 소듐 설페이트를 소듐 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및
- [0130] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 소듐 하이드록사이드를 상기 금속 설페이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계를 포함한다.
- [0131] 다른 양태에 따르면, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0132] (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트를 소듐 하이드록사이드 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체, 및 소듐 설페이트를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0133] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0134] 소듐 설페이트를 포함하는 상기 액체를, 상기 소듐 설페이트를 소듐 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및
- [0135] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 소듐 하이드록사이드를 상기 금속 설페이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계를 포함한다.
- [0136] 다른 양태에 따르면, 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 카르보네이트를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0137] 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트 및/또는 금속 니트레이트를 Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 및 BaCO_3 로부터 선택되는 염기 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 금속 카르보네이트를 포함하는 고체 및 Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 중 적어도 하나를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0138] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0139] Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 중 적어도 하나를 포함하는 액체를, Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 중 적어도 하나를 LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 중 적어도 하나로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계;
- [0140] LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 중 적어도 하나를 Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 ,

Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 및 BaCO_3 로 탄산화 공정에 의해 전환시키는 단계; 및

- [0141] 탄산화 공정에 의해 수득된 Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 및 BaCO_3 중 적어도 하나를 금속 셀페이트 및/또는 금속 니트레이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계를 포함한다.
- [0142] 다른 양태에 따르면, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 옥사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0143] 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 셀페이트 및/또는 금속 니트레이트를 Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 및 BaCO_3 로부터 선택되는 염기 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 금속 카르보네이트를 포함하는 고체 및 Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 중 적어도 하나를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0144] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 카르보네이트를 수득하는 단계;
- [0145] Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 중 적어도 하나를 포함하는 상기 액체를, Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 중 적어도 하나를 LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 중 적어도 하나로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계;
- [0146] LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, 및 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 중 적어도 하나를 Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 및 BaCO_3 로 탄산화 공정에 의해 전환시키는 단계; 및
- [0147] 상기 탄산화 공정에 의해 수득된 Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 및 BaCO_3 중 상기 적어도 하나의 적어도 제1 일부를 상기 금속 셀페이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계;
- [0148] 상기 탄산화 공정에 의해 수득된 Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 및 BaCO_3 중 상기 적어도 하나의 적어도 제2 일부를 상기 수득된 금속 카르보네이트와 반응시켜, 금속 카르보네이트 혼합물을 수득하는 단계; 및
- [0149] 상기 금속 카르보네이트 혼합물을 로스팅하여, 상기 금속 옥사이드를 수득하는 단계를 포함한다.
- [0150] 다른 양태에 따르면, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 옥사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0151] (i) 리튬; (ii) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (iii) 망간 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 셀페이트를 소듐 하이드록사이드 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체, 및 소듐 셀페이트 및 리튬 셀페이트를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0152] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0153] 소듐 셀페이트 및 리튬 셀페이트를 포함하는 상기 액체를, 상기 소듐 셀페이트 및 상기 리튬 셀페이트를 소듐 하이드록사이드 및 리튬 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계;
- [0154] 상기 리튬 하이드록사이드 및 상기 소듐 하이드록사이드를 서로 분리시키는 단계;
- [0155] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 소듐 하이드록사이드의 적어도 제1 일부를 상기 금속 셀페이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계;
- [0156] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 리튬 하이드록사이드의 적어도 제1 일부를 상기 수득된 금속 하이드록사이드와 반응시켜, 금속 하이드록사이드의 혼합물을 수득하는 단계; 및

- [0157] 금속 하이드록사이드의 상기 혼합물을 로스팅하여, 상기 금속 옥사이드를 수득하는 단계를 포함한다.
- [0158] 다른 양태에 따르면, 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 옥사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0159] 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 제1 금속 설페이트 및/또는 제1 금속 니트레이트를 제2 금속을 포함하는 염기 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체, 및 제2 금속 설페이트 및 제2 금속 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0160] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0161] 제2 금속 설페이트 및 제2 금속 니트레이트 중 적어도 하나를 포함하는 액체를, 제2 금속 설페이트 및 제2 금속 니트레이트 중 적어도 하나를 제2 금속 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및
- [0162] 전기막 공정에 의해 수득된 제2 금속 하이드록사이드의 적어도 제1 일부를 제1 금속 설페이트 및/또는 제1 금속 니트레이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계;
- [0163] 제3 금속 하이드록사이드를 수득된 금속 하이드록사이드와 혼합하여, 금속 하이드록사이드 혼합물을 수득하는 단계; 및
- [0164] 상기 금속 하이드록사이드 혼합물을 로스팅하여, 금속 옥사이드를 수득하는 단계를 포함한다.
- [0165] 본 개시내용의 다른 양태에 따르면, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0166] (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트를 소듐 하이드록사이드 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체 및 소듐 설페이트를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0167] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0168] 소듐 설페이트를 포함하는 액체를, 소듐 설페이트를 소듐 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및
- [0169] 전기막 공정에 의해 수득된 소듐 하이드록사이드를 금속 설페이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계를 포함한다.
- [0170] 다른 양태에 따르면, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 옥사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0171] (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트를 소듐 하이드록사이드 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체, 및 리튬 설페이트를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0172] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0173] 소듐 설페이트를 포함하는 액체를, 소듐 설페이트를 소듐 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및
- [0174] 전기막 공정에 의해 수득된 소듐 하이드록사이드의 적어도 제1 일부를 금속 설페이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계;
- [0175] 다른 금속 하이드록사이드를 수득된 금속 하이드록사이드와 혼합하여, 금속 하이드록사이드 혼합물을 수득하는 단계; 및
- [0176] 금속 하이드록사이드 혼합물을 로스팅하여, 금속 옥사이드를 수득하는 단계를 포함한다.

- [0177] 다른 양태에 따르면, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0178] (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (iii) 망간 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트를 소듐 하이드록사이드 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체, 및 소듐 설페이트 및 선택적으로 리튬 설페이트를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0179] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0180] 소듐 설페이트 및 선택적으로 리튬 설페이트를 포함하는 상기 액체를, 상기 소듐 설페이트 및 선택적으로 상기 리튬 설페이트를 소듐 하이드록사이드 및 선택적으로 리튬 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계; 및
- [0181] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 소듐 하이드록사이드를 상기 금속 설페이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계를 포함한다.
- [0182] 다른 양태에 따르면, (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 하이드록사이드를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은:
- [0183] (i) 니켈 및 코발트로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 (ii) 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 설페이트를 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및/또는 포타슘 하이드록사이드 및 선택적으로 킬레이트제와 반응시켜, 금속 하이드록사이드를 포함하는 고체 및 리튬 설페이트, 소듐 설페이트 및/또는 포타슘 설페이트를 포함하는 액체를 수득하는 단계;
- [0184] 상기 액체 및 상기 고체를 서로 분리시켜, 상기 금속 하이드록사이드를 수득하는 단계;
- [0185] 리튬 설페이트, 소듐 설페이트 및/또는 포타슘 설페이트를 포함하는 액체를, 리튬 설페이트, 소듐 설페이트 및/또는 포타슘 설페이트를 각각 리튬 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및/또는 포타슘 하이드록사이드로 전환시키기 위한 전기막 공정을 받게 하는 단계;
- [0186] 전기막 공정에 의해 수득된 소듐 하이드록사이드를 금속 설페이트와 반응시키기 위해 재사용하는 단계; 및
- [0187] 상기 전기막 공정에 의해 수득된 상기 리튬 하이드록사이드를 상기 금속 설페이트 및/또는 금속 하이드록사이드와 반응시키기 위해 재사용하는 단계를 포함한다.
- [0188] 다른 양태에 따르면, 캐소드의 제조에서 본 개시내용에 기재된 방법으로부터 수득된 금속 하이드록사이드, 금속 카르보네이트 및/또는 금속 옥사이드의 용도가 제공된다.
- [0189] 다른 양태에 따르면, 본 개시내용에 기재된 방법으로부터 수득된 금속 하이드록사이드, 금속 카르보네이트 및/또는 금속 옥사이드를 사용하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 금속 하이드록사이드, 금속 카르보네이트 및/또는 금속 옥사이드를 캐소드의 제조에 혼입하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

- [0191] 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 함유하는 금속 하이드록사이드 및 금속 옥사이드를 제조하는 방법 분야에서의 향상에 관한 것이다. 예를 들어, 이러한 물질은 이온 배터리용 캐소드 물질의 제조에 유용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0193] 단지 예로서 본 개시내용의 다양한 구현예를 나타내는 하기 도면에서:
도 1은 본 개시내용의 일 구현예에 따른 방법의 개략도이며;

도 2는 LiOH를 염기 공급원으로서 사용하여 수득된 코발트 하이드록사이드 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (검정색)의 X-선 회절 패턴 및 이 화합물의 이론적 회절 피크(수직 막대)이며;

도 3은 NaOH를 염기 공급원으로서 사용하여 수득된 코발트 하이드록사이드 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (검정색)의 X-선 회절 패턴 및 이 화합물의 이론적 회절 피크(수직 막대)이며;

도 4는 도 2의 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (검정색)를 사용함으로써 수득된 LiCoO_2 (검정색)의 X-선 회절 패턴 및 이 화합물의 이론적 회절 피크(수직 막대)이며;

도 5는 도 3의 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 사용함으로써 수득된 LiCoO_2 (검정색)의 X-선 회절 패턴 및 이 화합물의 이론적 회절 피크(수직 막대)이며;

도 6은 LiCoO_2 의 충전/방전 곡선을 나타내며;

도 7은 니켈-코발트-알루미늄 하이드록사이드 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2(\text{OH})_2$ (검정색)의 X-선 회절 패턴 및 이 화합물의 이론적 회절 피크(수직 막대)이며;

도 8은 리튬화된 니켈-코발트-알루미늄 옥사이드 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (검정색)의 X-선 회절 패턴 및 이 화합물의 이론적 회절 피크(수직 막대)이며;

도 9는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 충전/방전 곡선을 나타내며;

도 10은 니켈-망간-코발트 하이드록사이드 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ (검정색)의 X-선 회절 패턴 및 이 화합물의 이론적 회절 피크(수직 막대)이며;

도 11은 리튬화된 니켈-망간-코발트 옥사이드 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (검정색)의 X-선 회절 패턴 및 이 화합물의 이론적 회절 피크(수직 막대)이며;

도 12는 니켈-망간-코발트 하이드록사이드 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ (검정색)의 X-선 회절 패턴 및 이 화합물의 이론적 회절 피크(수직 막대)이며;

도 13은 리튬화된 니켈-망간-코발트 옥사이드 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (검정색)의 X-선 회절 패턴 및 이 화합물의 이론적 회절 피크(수직 막대)이며;

도 14는 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 충전/방전 곡선을 나타내며;

도 15는 Li_2SO_4 의 전기분해의 예에서 2-구획 전지의 음극 전해액에서 H_2SO_4 의 농도를 시간의 함수로서 보여주는 플롯이며;

도 16은 Li_2SO_4 의 전기분해의 예에서 2-구획 전지의 음극 전해액(anolyte) 및 양극 전해액(catholyte)의 전도성을 시간의 함수로서 보여주는 플롯이며;

도 17은 Li_2SO_4 의 전기분해의 예에서 2-구획 전지의 음극 전해액 및 양극 전해액의 온도를 시간의 함수로서 보여주는 플롯이며;

도 18은 Li_2SO_4 의 전기분해의 예에서 2-구획 전지의 전압을 시간의 함수로서 보여주는 플롯이며;

도 19는 Li_2SO_4 의 전기분해의 예에서 2-구획 전지에서 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 유속을 H_2SO_4 의 농도의 함수로서 보여주는 플롯이며;

도 20은 Li_2SO_4 의 전기분해의 예에서 2-구획 전지에서 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 유속을 H_2SO_4 의 농도의 함수로서 보여주는 플롯이며;

도 21은 Li_2SO_4 의 전기분해의 예에서 2-구획 전지에서 전류 효율을 H_2SO_4 의 농도의 함수로서 보여주는 플롯이며;

도 22는 Li_2SO_4 의 전기분해의 예에서 2-구획 전지에서 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 생산성을 H_2SO_4 의 농도의 함수로서 보여주는

플롯이며;

도 23은 Li_2SO_4 의 전기분해의 예에서 2-구획 전지에서 에너지 소모를 H_2SO_4 의 농도의 함수로서 보여주는 플롯이며;

도 24는 LiOH 를 pH 증강제로서 사용하는 본 개시내용의 일 구현예에 따른 방법의 개략도이며;

도 25는 NaOH 를 pH 증강제로서 사용하는 본 개시내용의 일 구현예에 따른 방법의 개략도이며;

도 26은 LiOH 및/또는 NaOH 를 pH 증강제로서 사용하는 본 개시내용의 일 구현예에 따른 방법의 개략도이며;

도 27은 NaOH 를, 리튬 이온을 함유하는 금속 설페이트 용액을 위한 pH 증강제로서 사용하는 본 개시내용의 일 구현예에 따른 방법의 개략도이며;

도 28은 전기막 공정 전에 회수된 설페이트 용액의 정제 및/또는 농축과 함께 본 개시내용의 일 구현예에 따른 방법의 개략도이며;

도 29는 전기막 공정 전에 회수된 설페이트 용액의 정제 및/또는 농축, 및 음극 전해액 용액의 농축, 및 H_2O_2 의 첨가와 함께 본 개시내용의 일 구현예에 따른 방법의 개략도이며;

도 30은 LiOH 및/또는 NaOH 를 pH 증강제로서 사용하는 코어-셸 합성에 대한 본 개시내용의 일 구현예에 따른 방법의 개략도이며;

도 31은 Li_2CO_3 를, 금속 카르보네이트의 침전을 위한 pH 증강제로서 사용하는 리튬화된 금속 옥사이드의 합성을 위한 본 개시내용의 일 구현예에 따른 방법의 개략도이며;

도 32는 전이 금속 공급원의 침출(leaching)을 위해 질산을 사용하는 본 개시내용의 일 구현예에 따른 방법의 개략도이며;

도 33은 니켈 코발트 농축물을 침출시키기 위해 H_2SO_4 를 사용한 고순도 설페이트 염의 생성을 위한 방법의 개략도이며;

도 34는 고순도 설페이트 염의 생성을 위한 방법의 개략도이고;

도 35는 고순도 설페이트 염의 생성을 위한 방법의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0194] 다르게 지시되지 않는 한, 본 섹션 및 다른 섹션에서 기재된 정의 및 구현예는, 이들이 당업자에 의해 이해하기에 적합한 것으로 본원에 기재된 본 개시내용의 모든 구현예 및 양태에 적용 가능한 것으로 의도된다.

[0195] 본 개시내용에 사용된 바와 같이, 단수형("a", "an" 및 "the")은 문맥상 명확하게 다르게 지시하지 않는 한 복수형을 포함한다.

[0196] 본 개시내용의 범위를 이해하는 데 있어서, 본원에 사용된 바와 같이 용어 "포함하는(comprising)" 및 이의 파생어는 언급된 특질, 원소, 구성성분, 그룹, 정수 및/또는 단계의 존재를 명시하지만 다른 언급되지 않은 특질, 원소, 구성성분, 그룹, 정수 및/또는 단계의 존재를 배제하지 않는 중점이 열린 용어인 것으로 의도된다. 상기는 또한, 용어 "포함하는(including)", "갖는" 및 이들의 파생어와 같이 유사한 의미를 갖는 단어에 적용된다. 본원에 사용된 바와 같이 용어 "구성되는" 및 이의 파생어는 언급된 특질, 원소, 구성성분, 그룹, 정수 및/또는 단계의 존재를 명시하지만 다른 언급되지 않은 특질, 원소, 구성성분, 그룹, 정수 및/또는 단계의 존재를 배제하는 닫힌 용어인 것으로 의도된다. 본원에 사용된 바와 같이 용어 "본질적으로 구성되는"은 언급된 특질, 원소, 구성성분, 그룹, 정수 및/또는 단계뿐만 아니라 특질, 원소, 구성성분, 그룹, 정수 및/또는 단계의 기본적인 및 신규 특징(들)에 실질적으로 영향을 주지 않는 것들의 존재를 명시하는 것으로 의도된다.

[0197] 본원에 사용된 바와 같이 정도(degree)의 용어, 예컨대 "약" 및 "대략"은 최종 결과가 유의하게 변하지 않게 할 정도의, 수식된 용어의 편차의 합리적인 양을 의미한다. 이들 정도의 용어는, 수식된 용어의 $\pm 10\%$ 의 편차가 이 것이 수식하는 단어의 의미를 무시하지 않다면 이러한 편차를 포함하는 것으로 여겨져야 한다.

[0198] 본원에 사용된 바와 같이 용어 "적합한"은, 특정 조건의 선택이 수행되는 특정 조작 또는 작업에 의존할 것이지만 이러한 선택은 당업자의 숙련 내에 잘 있을 것임을 의미한다. 본원에 기재된 모든 방법은 요망되는 생성물을 제공하기에 충분한 조건 하에 수행되어야 한다. 당업자는, 적용 가능한 경우, 예를 들어, 반응 시간, 반응

온도, 반응 압력, 반응물 비(ratio), 유속, 반응물 순도, 전류 밀도, 전압, 농도, pH, 산화 환원 전위, 전지 면적(cell area), 사용되는 막 유형, 및 재순환율(recycle rate)을 포함하여 모든 반응 조건이 요망되는 생성물의 수율을 최적화하기 위해 다양해질 수 있고 이는 당업자의 숙련 내에 있음을 이해할 것이다.

- [0199] 본원에 사용된 바와 같이 표현 "적어도 실질적으로 유지된다"는, 본 개시내용의 방법 또는 이의 일부(예를 들어, 전기분해 등) 동안 유지되는 pH 값 또는 pH 범위를 지칭할 때, 상기 방법 또는 이의 일부 동안 적어도 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 또는 99%의 시간의 pH 값 또는 pH 범위를 유지하는 것을 지칭한다.
- [0200] 본원에 사용된 바와 같이 표현 "적어도 실질적으로 유지된다"는, 본 개시내용의 방법 또는 이의 일부(예를 들어, 전기분해 등) 동안 유지되는 농도 값 또는 농도 범위를 지칭할 때, 상기 방법 또는 이의 일부 동안 적어도 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 또는 99%의 시간의 농도 값 또는 농도 범위를 유지하는 것을 지칭한다.
- [0201] 본원에 사용된 바와 같이 표현 "적어도 실질적으로 유지된다"는, 본 개시내용의 방법 또는 이의 일부(예를 들어, 전기분해 등) 동안 유지되는 온도 값 또는 온도 범위를 지칭할 때, 상기 방법 또는 이의 일부 동안 적어도 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 또는 99%의 시간의 온도 값 또는 온도 범위를 유지하는 것을 지칭한다.
- [0202] 본원에 사용된 바와 같이 표현 "적어도 실질적으로 유지된다"는, 본 개시내용의 방법 또는 이의 일부(예를 들어, 전기분해 등) 동안 유지되는 전기 전류 밀도 값 또는 전기 전류 밀도 범위를 지칭할 때, 상기 방법 또는 이의 일부 동안 적어도 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 또는 99%의 시간의 전기 전류 밀도 값 또는 전기 전류 밀도 범위를 유지하는 것을 지칭한다.
- [0203] 본원에 사용된 바와 같이 표현 "적어도 실질적으로 유지된다"는, 본 개시내용의 방법 또는 이의 일부(예를 들어, 전기분해 등) 동안 유지되는 전기 전류 효율 값 또는 전기 전류 효율 범위를 지칭할 때, 상기 방법 또는 이의 일부 동안 적어도 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 또는 99%의 시간의 전기 전류 효율 값 또는 전기 전류 효율 범위를 유지하는 것을 지칭한다.
- [0204] 본원에 사용된 바와 같이 표현 "적어도 실질적으로 유지된다"는, 본 개시내용의 방법 또는 이의 일부(예를 들어, 전기분해 등) 동안 유지되는 전압 값 또는 전압 범위를 지칭할 때, 상기 방법 또는 이의 일부 동안 적어도 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 또는 99%의 시간의 전압 값 또는 전압 범위를 유지하는 것을 지칭한다.
- [0205] 본원에 사용된 바와 같이 용어 "전기막 공정"은 예를 들어, 이온 화학종에 대한 구동력으로서 이온-교환 막(들) 및 전기 전위차를 사용하는 공정을 지칭한다. 전기막 공정은 예를 들어 (막) 전기투석 또는 (막) 전기분해일 수 있다. 예를 들어, 전기막 공정은 막 전기분해일 수 있다.
- [0206] 본원에 사용된 바와 같이 용어 "탄산화 공정"은 예를 들어, 금속 하이드록사이드가 금속 카르보네이트로 전환될 공정을 지칭한다. 예를 들어, 이러한 공정은 기체성 CO₂의 사용을 수반할 수 있다. 예를 들어, 이러한 공정은 CO₂의 버블링을 수반할 수 있다.
- [0207] 하기 제시된 실시예는 비-제한적이고, 본 개시내용의 방법을 더 양호하게 예시하는 데 사용된다.
- [0208] 예를 들어, 하이드록사이드는 니켈-코발트-망간 하이드록사이드, 니켈-코발트-알루미늄 하이드록사이드, 리튬-코발트 하이드록사이드, 니켈 하이드록사이드, 니켈-코발트-망간 옥시하이드록사이드, 니켈-코발트-알루미늄 옥시하이드록사이드, 니켈 옥시하이드록사이드 및 리튬-코발트 옥시하이드록사이드로부터 선택될 수 있다.
- [0209] 예를 들어, 옥사이드는 니켈-코발트-망간 옥사이드, 니켈-코발트-알루미늄 옥사이드, 니켈 옥사이드, 리튬니켈-코발트-망간 옥사이드, 리튬 니켈-코발트-알루미늄 옥사이드, 리튬 니켈 옥사이드 및 리튬-코발트 옥사이드로부터 선택될 수 있다.
- [0210] 예를 들어, 고체는 금속 하이드록사이드를 포함하는 침전물이고, 상기 침전물은 약 8 내지 약 14의 pH에서 수득된다.
- [0211] 예를 들어, 고체는 금속 하이드록사이드를 포함하는 침전물이고, 상기 침전물은 약 9 내지 약 13의 pH에서 수득된다.
- [0212] 예를 들어, 고체는 금속 하이드록사이드를 포함하는 침전물이고, 상기 침전물은 약 10 내지 약 12의 pH에서 수득된다.
- [0213] 예를 들어, 상기 공정은 금속 하이드록사이드를 세척하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0214] 예를 들어, 상기 공정은 약 80℃ 내지 약 130℃, 또는 90℃ 내지 약 120℃의 온도에서 금속 하이드록사이드를

건조하는 단계를 추가로 포함한다.

- [0215] 예를 들어, 금속 설페이트를 리튬 하이드록사이드 및 암모니아인 킬레이트제와 반응시킨다.
- [0216] 예를 들어, 금속 설페이트를 리튬 카르보네이트 및 암모니아인 킬레이트제와 반응시킨다.
- [0217] 예를 들어, 금속 설페이트를 리튬 카르보네이트 및 암모니아인 킬레이트제 하이드로겐 카르보네이트와 반응시킨다.
- [0218] 예를 들어, 제1 금속은 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택될 수 있다.
- [0219] 예를 들어, 염기는 LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0220] 예를 들어, 염기는 Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 및 BaCO_3 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0221] 예를 들어, 염기는 LiHCO_3 , NaHCO_3 , KHCO_3 , RbHCO_3 , CsHCO_3 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ 및 $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0222] 예를 들어, 금속 하이드록사이드는 LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0223] 예를 들어, 제2 금속은 Li , Na , K , Rb , Cs , Mg , Ca , Sr 또는 Ba 일 수 있다.
- [0224] 예를 들어, 제3 금속은 Li , Na , Ni , Co , Mn , Al , K , Rb , Cs , Mg , Ca , Sr 또는 Ba 일 수 있다.
- [0225] 예를 들어, 제3 금속 하이드록사이드는 LiOH 일 수 있다.
- [0226] 예를 들어, 다른 금속은 Li , Na , Ni , Co , Mn , Al , K , Rb , Cs , Mg , Ca , Sr 또는 Ba 일 수 있다.
- [0227] 예를 들어, 다른 금속 하이드록사이드는 LiOH 일 수 있다.
- [0228] 예를 들어, 염기는 금속 설페이트와 반응하기 전에 정제될 수 있다. 예를 들어, 염기는 결정화될 수 있다.
- [0229] 예를 들어, 전기막 공정에 의해 생성되는 금속 하이드록사이드는 금속 설페이트와 반응하기 전에 정제될 수 있다. 예를 들어, 금속(metal) 하이드록사이드는 결정화될 수 있다.
- [0230] 예를 들어, 하이드록사이드를 수득하기 위해, 설페이트를 포함하는 액체를 전기막을 받게 하기 전에, 설페이트는 정제되고/되거나 농축될 수 있다.
- [0231] 예를 들어, 킬레이트제는 NH_3 , NH_4OH , 아세틸아세톤, 5-설포살리실산, 옥살산으로부터 선택될 수 있다.
- [0232] 예를 들어, 킬레이트제는 EDTA(에틸렌디아민테트라아세트산) NTA(니트릴로트리아세트산), DCTA(trans-1,2-디아미노사이클로헥산테트라아세트산), DTPA(디에틸렌-트리아민 펜타아세트산) 및 EGTA(에틸렌 글리콜 비스(2-아미노에틸 에테르)-N,N',N'-테트라아세트산)으로부터 선택될 수 있다.
- [0233] 예를 들어, 킬레이트제는 존재할 수 있다.
- [0234] 예를 들어, 전기막 공정이 Na-기초 공정이라면, 소듐 설페이트 용액으로부터 리튬(용액 중 리튬 설페이트로서)의 분리를 위한 정제 단계가 수행될 수 있다.
- [0235] 예를 들어, 소듐 설페이트 및 리튬 설페이트는 서로 분리될 수 있다.
- [0236] 예를 들어, 소듐 설페이트 및 리튬 설페이트는 결정화에 의해 서로 분리될 수 있다.
- [0237] 예를 들어, 금속 하이드록사이드는 $\text{NiCoAl}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{NiMnCo}(\text{OH})_2$ 일 수 있다.
- [0238] 예를 들어, 금속 하이드록사이드는 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 로부터 선택될 수 있다.
- [0239] 예를 들어, 금속 옥사이드는 화학식 LiMO_2 의 것일 수 있으며, 상기 화학식에서, M은 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속이다.

- [0240] 예를 들어, 금속 옥사이드는 화학식 LiM_2O_4 의 것일 수 있으며, 상기 화학식에서, M은 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속이다.
- [0241] 예를 들어, 금속 하이드록사이드 또는 금속 옥사이드는 코어-셸 유형의 것일 수 있다.
- [0242] 예를 들어, 금속 옥사이드는 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 및 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 또는 $[\text{LiNi}_x\text{M}_1\text{yM}_2\text{zO}_2]_{\text{코어}}/[\text{LiNi}_a\text{M}_1\text{bM}_2\text{cO}_2]_{\text{셸}}$ 로부터 선택될 수 있으며, 이때, M1은 Mn, Co 또는 Al이고, M2는 Mn, Co 또는 Al이고, $x+y+z = 1$, $a+b+c = 1$ 이다.
- [0243] 예를 들어, 금속 옥사이드는 리튬-풍부에 대해 화학식 LiMO_2 , 또는 $\text{Li}(1-x)\text{M}(1-x)\text{O}_2$ 일 수 있고, Li-결핍에 대해 $\text{Li}_{(1-z)}\text{M}_{(1+z)}\text{O}_2$ 일 수 있으며, 여기서, M은 니켈, 코발트, 망간, 리튬 및 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속일 수 있다.
- [0244] 예를 들어, 전기막 공정에 의해 수득되는 리튬 하이드록사이드를 수성 조성물에서와 같이 사용하고, 수득된 금속 하이드록사이드와 반응시켜 금속 하이드록사이드 혼합물을 수득할 수 있다.
- [0245] 예를 들어, 전기막 공정에 의해 수득되는 리튬 하이드록사이드는 수득된 금속 하이드록사이드와 반응하기 전에 결정화되어, 금속 하이드록사이드 혼합물을 수득할 수 있다.
- [0246] 예를 들어, 전기막 공정에 의해 수득되는 리튬 하이드록사이드는 결정화된 다음, 용해되고, 그 후에 수득된 금속 하이드록사이드와 반응하여 금속 하이드록사이드 혼합물을 수득할 수 있다.
- [0247] 예를 들어, 금속 하이드록사이드 혼합물의 로스팅은 적어도 350°C 의 제1 온도에서 적어도 약 4시간의 기간 동안 로스팅하는 단계를 포함한다.
- [0248] 예를 들어, 금속 하이드록사이드 혼합물의 로스팅은 적어도 400°C 의 제1 온도에서 적어도 약 6시간의 기간 동안 로스팅하는 단계를 포함한다.
- [0249] 예를 들어, 본 방법은 금속 하이드록사이드 혼합물을 로스팅하는 단계를 추가로 포함할 수 있으며, 적어도 600°C 의 제2 온도에서 적어도 약 6시간의 기간 동안 로스팅하는 단계를 포함한다.
- [0250] 예를 들어, 본 방법은 금속 하이드록사이드 혼합물을 로스팅하는 단계를 추가로 포함할 수 있으며, 적어도 700°C 의 제2 온도에서 적어도 약 8시간의 기간 동안 로스팅하는 단계를 포함한다.
- [0251] 예를 들어, 본 방법은 금속 하이드록사이드 혼합물을 로스팅하는 단계를 추가로 포함할 수 있으며, 적어도 500°C 의 제2 온도에서 적어도 약 8시간의 기간 동안 로스팅하는 단계를 포함한다.
- [0252] 예를 들어, NH_3 는 혼합물 형성 동안 인 시추에서 회수될 수 있다.
- [0253] 예를 들어, Li_2SO_4 를 LiOH 로 전환시키기 위한 전기막 공정은 W02013159194, W02013177680, W02014138933, W02015058287, W02015058288, W02015123762 및 W02017/031595 중 임의의 하나에 기재된 바와 같은 전기막 공정으로부터 선택될 수 있다. 이들 문헌은 그 전문이 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.
- [0254] 예를 들어, 탄산화는 W02013177680 또는 W02015058287에 기재된 바와 같이 수행될 수 있으며, 이들은 그 전문이 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.
- [0255] 본 개시내용의 방법은 예를 들어, 회분식 공정으로서 작동될 수 있다. 대안적으로, 본 개시내용의 방법은 반-연속식 공정 또는 연속식 공정으로서 작동될 수 있다.
- [0256] 당업자는, 본 개시내용의 방법의 하나 이상의 매개변수, 예컨대 비제한적으로 pH, 온도, 전류 밀도, 전압, 전류 효율 및 농도가 예를 들어 당업계에 알려진 수단에 의해 모니터링될 수 있음을 이해할 것이다. 본 개시내용의 방법에서 특정 매개변수를 모니터링하기에 적합한 수단의 선택은 당업자에 의해 이루어질 수 있다. 이러한 매개변수는 또한, 예를 들어, 이들의 보편적인 일반 지식의 측면에서 그리고 본 개시내용을 참조하여 당업자에 의해 유지되고/되거나 변할 수 있다.
- [0257] 당업자는, 다양한 상이한 공급원이 금속 설페이트에 대해 사용될 수 있음을 이해할 것이다. 금속 설페이트(들)는 구매될 수 있다. 금속 설페이트는 또한, 금속 또는 금속과 H_2SO_4 의 혼합물을 침출시킴으로써 수득될 수 있다. 금속 설페이트(들)는 소모된 리튬 이온 배터리를 침출시킴으로써 수득될 수 있다. 금속 설페이트(들)는 소모된

리튬 이온 배터리를 과충전시킨 후 수득된 잔여물을 침출시킴으로써 수득될 수 있다. 금속 설페이트(들)는 소모된 리튬 이온 배터리의 처리 후 잔여물을 침출시킴으로써 수득될 수 있으며, 금속 설페이트(들)는 예를 들어, 침출되었던 전이 금속의 혼합물로부터 유래될 수 있다. 금속 설페이트(들)는 광산업으로부터 유래된 농축물로부터 제공될 수 있다. 금속 설페이트(들)는 코발트를 함유하는 니켈 광석의 침출에 의해 수득될 수 있다.

[0258] 예를 들어, 전기막 공정 동안, 리튬 하이드록사이드를 제조하기 위한 리튬 설페이트의 소모는 사전-결정된 규모(extent)까지 진행될 수 있다.

[0259] 예를 들어, 리튬 설페이트를 포함하는 조성물은 또한, H_2SO_4 를 포함할 수 있다.

[0260] 예를 들어, 본 개시내용의 방법에서, 리튬 설페이트를 포함하는 수성 조성물은 사전-결정된 규모까지 진행하기 위해 리튬 설페이트를 리튬 하이드록사이드로 전환시키기 위한 적합한 조건 하에 전기막 공정을 받는다. 본 개시내용의 특정 방법에 적합한 사전-결정된 규모의 선택은 당업자에 의해 이루어질 수 있다. 예를 들어, 리튬 설페이트를 포함하는 수성 조성물은, 하나 이상의 경쟁적 부반응이 사전-결정된 규모, 예를 들어 리튬 하이드록사이드의 제조가 더 이상 효율적이지 않게 되는 규모까지 진행할 때까지, 리튬 하이드록사이드를 제조하기 위해 리튬 설페이트의 소모에 적합한 조건 하에 전기막 공정을 받는다.

[0261] 예를 들어, 전기막 공정은 양이온 교환 막에 의해 양극 전해액 구획으로부터 분리되는 음극 전해액 구획을 포함하는 전기화학 전지에서 수행되는 2-구획 모노폴라(monopolar) 또는 바이폴라(bipolar) 막 전기분해 공정이며, 리튬 설페이트로부터 리튬 하이드록사이드로의 전환은 하이드록사이드 전류 효율이 더 이상 효율적이지 않을 때까지, 예를 들어 하이드록사이드 전류 효율이 더 이상 적어도 실질적으로 유지되지 않아 상기 전류 효율이 저하될 때까지 진행될 수 있다. 예를 들어, 전기막 공정은 양이온 교환 막에 의해 양극 전해액 구획으로부터 분리되는 음극 전해액 구획을 포함하는 전기화학 전지에서 수행되는 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정이며, 리튬 설페이트로부터 리튬 하이드록사이드로의 전환은 음극 전해액 구획 내 pH가 약 0.3 내지 약 1.4, 약 0.4 내지 약 1.2, 약 0.4 내지 약 1.2, 약 0.5 내지 약 0.8, 약 0.5 내지 약 0.7, 또는 약 0.6의 값이 될 때까지 진행될 수 있다.

[0262] 예를 들어, 전기막 공정은 양이온 교환 막에 의해 양극 전해액 구획으로부터 분리되는 음극 전해액 구획을 포함하는 전기화학 전지에서 수행되는 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정이며, 리튬 설페이트로부터 리튬 하이드록사이드로의 전환은 수성 조성물 내에 포함된 특정 양의 리튬 설페이트가 소모될 때까지 진행될 수 있다.

[0263] 예를 들어, 사전-결정된 규모는 수성 조성물에 함유된 리튬 설페이트의 총 양을 기준으로, 상기 수성 조성물 내에 포함된 약 30 내지 약 60 중량%, 또는 약 30 내지 약 50 중량%의 리튬 설페이트의 소모를 포함할 수 있다. 예를 들어, 사전-결정된 규모는 수성 조성물 내에 포함된 약 35 내지 약 45 중량%의 리튬 설페이트의 소모를 포함할 수 있다.

[0264] 예를 들어, 전기막 공정은 3-구획 막 전기분해 공정, 예를 들어 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정을 포함할 수 있거나, 본질적으로 구성될 수 있거나, 구성될 수 있다.

[0265] 예를 들어, 전기막 공정은 2-구획 막 전기분해 공정, 예를 들어 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정을 포함할 수 있거나, 본질적으로 구성될 수 있거나, 구성될 수 있다.

[0266] 예를 들어, 전기막 공정은 3-구획 막 전기분해 공정, 예를 들어 3-구획 바이폴라 막 전기분해 공정을 포함하거나, 본질적으로 구성되거나, 구성될 수 있다.

[0267] 예를 들어, 전기막 공정은 2-구획 막 전기분해 공정, 예를 들어 2-구획 바이폴라 막 전기분해 공정을 포함하거나, 본질적으로 구성되거나, 구성될 수 있다.

[0268] 예를 들어, 2-구획 막 전기분해 공정, 예컨대 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정은 양이온 교환 막에 의해 양극 전해액 구획으로부터 분리되는 음극 전해액 구획을 포함하는 전기화학 전지에서 수행될 수 있다.

[0269] 예를 들어, 양이온 교환 막은 퍼플루오로설폰산, 예컨대 NafionTM 324(또는 퍼플루오리네이트 설폰산), 양이온 교환 막 또는 가성 농축물에 사용되는 다른 막, 예컨대 FuMA-Tech FKB 또는 Astom CMB 양이온 교환 막을 포함하거나, 본질적으로 구성되거나, 구성될 수 있다. 본 개시내용의 특정 방법에 적합한 양이온 교환 막의 선택은 당업자에 의해 이루어질 수 있다.

- [0270] 예를 들어, 2-구획 막 전기분해 공정, 예컨대 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정 동안, 리튬 셀페이트를 포함하는 수성 스트림은 음극 전해액 구획 내로 도입될 수 있으며, 제1 리튬-감소(reduced) 수성 스트림은 음극 전해액 구획으로부터 제거될 수 있고, 제1 리튬 하이드록사이드-농화 수성 스트림은 양극 전해액 구획으로부터 제거될 수 있다.
- [0271] 예를 들어, 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정의 양극 전해액 구획에서, 리튬 하이드록사이드는 약 1 M 내지 약 4 M, 약 2 M 내지 약 4 M, 약 2 M 내지 약 3 M, 약 2.5 내지 약 3.5 M, 약 2.8 내지 약 3.2 M, 또는 약 3 M의 농도에서 적어도 실질적으로 유지될 수 있다.
- [0272] 예를 들어, 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정 동안, 리튬 셀페이트를 포함하는 수성 스트림은 약 10℃ 내지 약 100℃, 약 10℃ 내지 약 100℃, 약 10℃ 내지 약 90℃, 약 20℃ 내지 약 85℃, 약 40℃ 내지 약 80℃, 약 40℃ 내지 약 70℃, 약 45℃ 내지 약 60℃, 약 45℃ 내지 약 55℃, 또는 약 50℃의 온도에서 음극 전해액 구획 내로 도입될 수 있다.
- [0273] 예를 들어, 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정 동안, 제1 리튬-감소 수성 스트림은 약 20℃ 내지 약 100℃, 약 20℃ 내지 약 85℃, 약 50℃ 내지 약 85℃, 약 55℃ 내지 약 65℃, 약 45℃ 내지 약 60℃, 약 60℃ 내지 약 85℃, 약 70℃ 내지 약 85℃, 또는 약 80℃의 온도에서 음극 전해액 구획으로부터 제거될 수 있다.
- [0274] 예를 들어, 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정 동안, 전기화학 전지 내의 온도는 약 60℃ 내지 약 110℃, 약 60℃ 내지 약 100℃, 약 60℃ 내지 약 90℃, 약 60℃ 내지 약 85℃, 약 50℃ 내지 약 85℃, 약 50℃ 내지 약 70℃, 약 55℃ 내지 약 65℃, 약 75℃ 내지 약 85℃, 또는 약 80℃의 값에서 적어도 실질적으로 유지될 수 있다.
- [0275] 예를 들어, 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정에서, 전류 밀도는 약 0.1 kA/m^2 내지 약 8000 kA/m^2 , 0.5 kA/m^2 내지 약 6 kA/m^2 , 약 1 kA/m^2 내지 약 6 kA/m^2 , 약 2 kA/m^2 내지 약 6 kA/m^2 , 또는 약 3 kA/m^2 내지 약 5 kA/m^2 의 값에서 적어도 실질적으로 유지될 수 있다. 예를 들어, 전류 밀도는 약 3 kA/m^2 , 약 4 kA/m^2 및 약 5 kA/m^2 로부터 선택되는 값에서 적어도 실질적으로 유지될 수 있다. 예를 들어, 전류 밀도는 약 4 kA/m^2 의 값에서 적어도 실질적으로 유지될 수 있다.
- [0276] 예를 들어, 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정에서, 전압은 약 3 V 내지 약 8 V, 약 5 V 내지 약 10 V, 약 4 V 내지 약 6 V, 약 4 내지 약 5, 또는 약 4.5의 값에서 적어도 실질적으로 유지될 수 있다.
- [0277] 예를 들어, 전기화학 전지는 약 0.2 m^2 내지 약 4 m^2 , 약 0.5 m^2 내지 약 3.5 m^2 , 약 1 m^2 내지 약 3 m^2 , 또는 약 1 m^2 내지 약 2 m^2 의 표면적을 가질 수 있다.
- [0278] 예를 들어, 전기막 공정은 2-구획 막 전기분해 공정, 예를 들어 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정을 포함할 수 있거나, 본질적으로 구성될 수 있거나, 구성될 수 있다.
- [0279] 예를 들어, 전기막 공정은 3-구획 막 전기분해 공정, 예를 들어 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정을 포함할 수 있거나, 본질적으로 구성될 수 있거나, 구성될 수 있다.
- [0280] 예를 들어, 3-구획 막 전기분해 공정, 예컨대 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정은 음이온 교환 막에 의해 중앙 구획으로부터 분리되는 음극 전해액 구획 및 양이온 교환 막에 의해 중앙 구획으로부터 분리되는 양극 전해액 구획을 포함하는 전기화학 전지에서 수행될 수 있다.
- [0281] 예를 들어, 양이온 교환 막은 퍼플루오로설폰산, 예컨대 NafionTM 324 양이온 교환 막 또는 가성 농축물에 사용되는 다른 막, 예컨대 FuMA-Tech FKB 또는 Astom CMB 양이온 교환 막을 포함하거나, 본질적으로 구성되거나, 구성될 수 있다. 본 개시내용의 특정 방법에 적합한 양이온 교환 막의 선택은 당업자에 의해 이루어질 수 있다.
- [0282] 예를 들어, 3-구획 막 전기분해 공정, 예컨대 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정 동안, 제1 리튬-감소 수성 스트림은 중앙 구획 내로 도입될 수 있으며, 제2 리튬-감소 수성 스트림은 중앙 구획으로부터 제거될 수 있고, 제2 리튬 하이드록사이드-농화 수성 스트림은 양극 전해액 구획으로부터 제거될 수 있다.
- [0283] 예를 들어, 3-구획 막 전기분해 공정, 예컨대 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정은 산, 예컨대 황산을 음극 전해액 구획에서 생성하는 단계 및 산-함유 수성 스트림, 예컨대 황산-함유 수성 스트림을 음극 전

해액 구획으로부터 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

- [0284] 본 개시내용의 특정 방법에 적합한 음이온 교환 막의 선택은 당업자에 의해 이루어질 수 있다. 예를 들어, 당업자는 양성자-차단 막이 예를 들어, 산, 예컨대 황산을 공동생성하는 방법에 유용할 수 있음을 이해할 것이다. 예를 들어, 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정에서, 음이온 교환 막은 양성자-차단 막일 수 있다. 예를 들어, 양성자-차단 막은 예컨대 Fumatech FAB, Astom ACM 또는 Asahi AAV 음이온 교환 막일 수 있다.
- [0285] 예를 들어, 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정의 음극 전해액 구획에서, 산, 예컨대 황산은 약 0.1 M 내지 약 2 M의 산, 예컨대 황산의 농도에서 적어도 실질적으로 유지될 수 있다. 예를 들어, 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정의 음극 전해액 구획에서, 황산은 약 0.5 M 내지 약 1.5 M, 약 0.7 M 내지 약 1.2 M, 또는 약 0.8 M의 황산의 농도에서 적어도 실질적으로 유지될 수 있다.
- [0286] 예를 들어, 3-구획 막 전기분해 공정의 양극 전해액 구획에서, 리튬 하이드록사이드는 약 1 M 내지 약 5.0 M, 약 1 M 내지 약 4.0 M, 약 1 M 내지 약 3.0 M, 약 2 M 내지 약 3.0 M, 약 1.5 M 내지 약 2.5 M, 약 1.8 M 내지 약 2.2 M, 또는 약 2 M의 농도에서 적어도 실질적으로 유지될 수 있다.
- [0287] 예를 들어, 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정 동안, 제1 리튬-감소 수성 스트림은 약 20℃ 내지 약 85℃, 약 40℃ 내지 약 85℃, 약 40℃ 내지 약 75℃, 약 50℃ 내지 약 70℃, 약 50℃ 내지 약 65℃ 또는 약 60℃의 온도에서 중앙 구획 내로 도입될 수 있다.
- [0288] 예를 들어, 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정 동안, 제2 리튬-감소 수성 스트림은 약 20℃ 내지 약 80℃, 약 30℃ 내지 약 70℃, 약 40℃ 내지 약 80℃ 또는 약 60℃의 온도에서 음극 전해액 구획으로부터 제거될 수 있다.
- [0289] 예를 들어, 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정 동안, 제2 전기화학 전지 내의 온도는 약 30℃ 내지 약 90℃, 약 40℃ 내지 약 85℃, 약 50℃ 내지 약 80℃, 약 50℃ 내지 약 70℃, 약 50℃ 내지 약 65℃, 약 50℃ 내지 약 70℃, 약 55℃ 내지 약 65℃, 또는 약 60℃의 값에서 적어도 실질적으로 유지될 수 있다.
- [0290] 예를 들어, 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정에서, 전류 밀도는 약 0.5 kA/m^2 내지 약 5 kA/m^2 , 약 1 kA/m^2 내지 약 2 kA/m^2 , 약 3 kA/m^2 내지 약 5 kA/m^2 , 약 4 kA/m^2 또는 약 1.5 kA/m^2 의 값에서 적어도 실질적으로 유지될 수 있다.
- [0291] 예를 들어, 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정에서, 전압은 약 5 V 내지 약 9 V, 약 6 V 내지 약 8 V, 약 6.5 V 내지 약 7.5 V, 또는 약 7 V의 값에서 적어도 실질적으로 유지될 수 있다.
- [0292] 예를 들어, 전기화학 전지는 약 0.2 m^2 내지 약 4 m^2 , 약 0.5 m^2 내지 약 3.5 m^2 , 약 1 m^2 내지 약 3 m^2 , 또는 약 1 m^2 내지 약 2 m^2 의 전지 면적을 가질 수 있다.
- [0293] 대안적으로, 예를 들어, 본 개시내용의 방법에서, 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정은 암모니아를 음극 전해액 구획 내로 도입하는 단계, 암모늄 화합물, 예컨대 암모늄 설페이트를 음극 전해액 구획에서 생성하는 단계, 및 암모늄 화합물-함유 수성 스트림, 예컨대 암모늄 설페이트-함유 수성 스트림을 음극 전해액 구획으로부터 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0294] 본 개시내용의 특정 방법에 적합한 음이온 교환 막의 선택은 당업자에 의해 이루어질 수 있다. 당업자는 예를 들어, 산, 예컨대 황산을 공동생성하지 않는 방법에서, 양성자-차단 막이 아닌 음이온 교환 막은 이것이 예를 들어, 양성자-차단 막보다 더 높은 온도를 견딜 수 있고/있거나 더 낮은 저항성을 가질 수 있으므로 유용할 수 있음을 이해할 것이다. 예를 들어, 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정에서, 음이온 교환 막은 양성자-차단 막이 아닐 수 있다. 예를 들어, 음이온 교환 막은 예컨대, Astom AHA 음이온 교환 막 또는 FuMA-Tech FAP일 수 있다.
- [0295] 예를 들어, 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정의 음극 전해액 구획에서, 암모늄 화합물, 예컨대 암모늄 설페이트는 약 0.5 M 내지 약 5 M, 약 1 M 내지 약 4 M, 또는 약 3 M의 암모늄 화합물, 예컨대 암모늄 설페이트의 농도에서 적어도 실질적으로 유지될 수 있다.
- [0296] 예를 들어, 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정의 양극 전해액 구획에서, 리튬 하이드록사이드는 약 1 M 내지 약 4.0 M, 약 1.5 M 내지 약 2.5 M, 또는 약 2 M의 농도에서 적어도 실질적으로 유지될 수 있다.

- [0297] 예를 들어, 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정의 음극 전해액 구획 및/또는 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정의 중앙 구획에서 pH는 적어도 실질적으로 유지될 수 있다. 예를 들어, pH는 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정의 전류 밀도, 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정의 전류 밀도, 제1 리튬-감소 수성 스트림의 유속 및 제2 리튬-감소 수성 스트림의 유속 중 적어도 하나를 조정함으로써 적어도 실질적으로 유지될 수 있다.
- [0298] 예를 들어, 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정 동안, 리튬 설페이트로부터 리튬 하이드록사이드로의 전환은 사전-결정된 규모까지 진행될 수 있다.
- [0299] 예를 들어, 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정 동안, 리튬 설페이트를 포함하는 수성 스트림은 음극 전해액 구획 내로 도입될 수 있으며, 제1 리튬-감소 수성 스트림은 음극 전해액 구획으로부터 제거될 수 있고, 제1 리튬 하이드록사이드-농화 수성 스트림은 양극 전해액 구획으로부터 제거될 수 있고; 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정 동안, 제1 리튬-감소 수성 스트림은 중앙 구획 내로 도입될 수 있으며, 제2 리튬-감소 수성 스트림은 중앙 구획으로부터 제거될 수 있고, 제2 리튬 하이드록사이드-농화 수성 스트림은 양극 전해액 구획으로부터 제거될 수 있다.
- [0300] 예를 들어, 본 방법은 제2 리튬-감소 수성 스트림 중 적어도 일부를 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정으로 재순환시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0301] 당업자는 이러한 방법이 또한, 적절하다면 본원에서 논의된 실시예를 사용하여 다양해질 수 있음을 이해할 것이다.
- [0302] 예를 들어, 본 개시내용의 방법 중 적어도 일부는 회분식 공정으로서 작동될 수 있다. 대안적으로, 예를 들어, 본 방법은 연속식 공정 또는 반-연속식 공정으로서 작동될 수 있다. 예를 들어, 당업자는, 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정의 음극 전해액 구획 및/또는 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 전지의 중앙 구획에서 pH는 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정 및/또는 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정의 전류 밀도 및/또는 이들 공정 사이에서 유동하는 스트림의 유속을 예를 들어 본원에 기재된 바와 같이 조정함으로써 적어도 실질적으로 유지될 수 있음을 이해할 것이다.
- [0303] 예를 들어, 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정의 음극 전해액 구획 및/또는 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정의 중앙 구획에서 pH는 적어도 실질적으로 유지될 수 있다.
- [0304] 예를 들어, pH는 2-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정의 전류 밀도, 3-구획 모노폴라 또는 바이폴라 막 전기분해 공정의 전류 밀도, 제1 리튬-감소 수성 스트림의 유속 및 제2 리튬-감소 수성 스트림의 유속 중 적어도 하나를 조정함으로써 적어도 실질적으로 유지될 수 있다.
- [0305] pH를 측정하고/하거나 모니터링하기에 적합한 수단의 선택은 당업자에 의해 이루어질 수 있다. 적합한 전류 밀도 및/또는 적합한 유속의 선택은 당업자에 의해 이루어질 수 있다.
- [0306] 예를 들어, 본 방법은 전기화학 전지의 양극 전해액 구획으로부터 제1 수소-함유 스트림을 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 방법은 전기화학 전지의 음극 전해액 구획으로부터 산소-함유 스트림을 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0307] 예를 들어, 전기화학 전지는 음극 전해액 구획에서 pH를 측정하기 위한 수단을 추가로 포함할 수 있고, 시스템은 음극 전해액 구획 내 pH가 사전-결정된 값보다 낮은 경우 제1 리튬-감소 수성 스트림을 이송하도록 배치된다.
- [0308] 예를 들어, 전기화학 전지는 중앙 구획에서 pH를 측정하기 위한 수단을 추가로 포함할 수 있고, 시스템은 중앙 구획 내 pH가 사전-결정된 값보다 높은 경우 비전환된 리튬 설페이트를 전기화학 전지의 중앙 구획으로부터 이송하도록 배치된다.
- [0309] 예를 들어, 전기화학 전지는 제2 전기화학 전지의 양극 전해액 구획에서 리튬 하이드록사이드의 농도를 측정하기 위한 수단을 추가로 포함할 수 있다.
- [0310] 예를 들어, 리튬 하이드록사이드는 리튬 하이드록사이드 모노하이드레이트로서 결정화되며, 선택적으로 건조되고, 고체 상태에서 수득된 금속 하이드록사이드와 반응되어, 금속 하이드록사이드 혼합물을 수득할 수 있다.
- [0311] 예를 들어, 금속 설페이트는 배터리를 침출시킴으로써 수득될 수 있다.

- [0312] 예를 들어, 배터리는 LFP(LiFePO₄)를 포함할 수 있다.
- [0313] 예를 들어, 리튬 하이드록사이드는 이것을 금속 하이드록사이드와 반응시키기 전에 농축될 수 있고, 금속 하이드록사이드 혼합물을 형성할 수 있다.
- [0314] 예를 들어, 농도는 역삼투를 사용함으로써 또는 가열에 의해 수행될 수 있다.
- [0315] 예를 들어, 리튬 하이드록사이드는 이것을 금속 하이드록사이드와 반응시키기 전에 결정화될 수 있고, 금속 하이드록사이드 혼합물을 형성할 수 있다.
- [0316] 예를 들어, 금속 옥사이드는 라멜라(lamellar) 구조 Li(M²⁺)O₂를 가질 수 있다.
- [0317] 예를 들어, 금속 옥사이드는 스피넬(spinel) 구조 Li(M^{X+})₂O₄를 가질 수 있으며, 이때, avec 3 < X < 4이다.
- [0318] 예를 들어, 리튬 하이드록사이드 조성물은 금속 설페이트와 반응하기 전에 농축될 수 있다.
- [0319] 예를 들어, 농도는 역삼투를 사용함으로써 또는 가열에 의해 수행될 수 있다.
- [0320] 예를 들어, 킬레이트제는 NH₃일 수 있다.
- [0321] 예를 들어, LiOH는 농축된 다음, 결정화 없이 금속 하이드록사이드와 직접적으로 반응할 수 있다. 예를 들어, LiOH는 농축되며, 결정화되고, 선택적으로 건조된 다음, 금속 하이드록사이드와 직접적으로 반응할 수 있다.
- [0322] 예를 들어, LiOH는 플래쉬 건조기를 이용하여 처리될 수 있다.
- [0323] 예를 들어 LiOH 및 금속 하이드록사이드는 함께 반응하여, 혼합물을 수득한 다음, 함께 가열될 수 있다.
- [0324] 예를 들어 LiOH 및 금속 하이드록사이드는 함께 반응하여, 혼합물을 수득한 다음, 건조 분무기에서 함께 가열될 수 있다.
- [0325] 예를 들어, 리튬 설페이트 모노하이드레이트의 결정은 전지 내로 삽입되어, Li₂SO₄ 농도를 증가시킬 수 있다.
- [0326] 예를 들어, 설페이트 또는 하이드록사이드는 용매 추출 방법에 의해 정제될 수 있다. 예를 들어, 용매 추출에 사용되는 용매는 아인산에 기초할 수 있으며, 예를 들어, Cyanex 272, Cyanex 301, Cyanex 302, 디-(2-에틸헥실)인산(D2EHPA), DEHTPA, Baysolvex DEDP, Ionquest 801, Hoe F 3787, MEHPA, P204, PC88A, P507, 또는 하이드록시-옥심 추출용 용매(예를 들어, Acorga P50, Acorga K2000, LIX 84-I, SME 529, LIX 65N, LIX 64, LIX 70, LIX 860, LIX 622), 또는 β-디케톤 금속 양이온 추출용 용매(예를 들어, LIX 54, XI-N54, XI-55, XI-57)[출처: 문헌[Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy. Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 123]]일 수 있다.
- [0327] 예를 들어, 하이드록사이드의 공동-침전 후 여과된 설페이트 용액은 선택적으로 여과되고/되거나 농축된 후, 막 전기분해에 들어갈 수 있었다.
- [0328] 예를 들어, 침출된 용액은 하이드록사이드의 공동-침전 전에 정제될 수 있다. 정제의 예는 금속 선택적 분리, 예를 들어, 하이드록사이드의 침전, 불용성 염의 침전, 산화적 침전, 이온 교환, 용매 추출, 전기화학적 도금(electrochemical plating), 결정화와 관련이 있을 수 있다.
- [0329] 예를 들어, 선택적 침전은 예를 들어, O₂, SO₂ 또는 H₂SO₅, 퍼설페이트((NH₄)₂S₂O₈), 암모늄 옥살레이트(NH₄)₂C₂O₄, 염소, 염소 화합물(HCl, ClO₂, HClO₃), O₃, NaOCl, CoS, Na₂S, NaHS, CaCO₃, Na₃PO₄의 첨가에 의해 수행될 수 있다.
- [0330] 예를 들어, 하이드록사이드의 침전은 예를 들어, LiOH, NaOH, NH₄OH의 첨가에 의해 수득될 수 있다.
- [0331] 예를 들어, 불용성 염의 침전은 디메틸글리옥심의 첨가에 의해 수득될 수 있다.
- [0332] 예를 들어, LiPF₆ 전해질은 회수될 수 있다.
- [0333] 예를 들어, 침출 단계에 대한 고체/액체(물질의 그래프 / 액체의 부피) 비, g/L은 1/5 내지 1:100으로 포함될 수 있다.

- [0334] 예를 들어, 침출 용액은 H_2SO_4 , H_2O_2 , HNO_3 , HCl , 질산, 시트르산, 옥살산, 아스파르트산, 아스코르브산, 글루코스 중 적어도 하나의 혼합물일 수 있다.
- [0335] 예를 들어, 설페이트 금속 $\text{M}(\text{SO}_4)$ (이때, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 및/또는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 는 선택적으로 결정화된 다음, 하이드록사이드의 합성에서 전구체로서 사용될 수 있다.
- [0336] 예를 들어, 최종 물질이 본원에서 공동-침전 방법을 사용하여 수득되었다라도, 리튬-함유 설페이트 용액의 재순환과 함께 층화된(layered) 옥사이드 물질의 합성을 야기하는 임의의 다른 종류의 합성 방법은 본 개시내용의 범위 내에 포괄된다.
- [0337] 일례에 따르면, 본 개시내용에 따른 방법은 도 1에 제시된다. 도 1로부터 알 수 있듯이, 니켈 설페이트, 코발트 설페이트 및 망간 설페이트는 함께 혼합되어, 다양한 금속 설페이트를 포함하는 조성물을 수득할 수 있다. 이러한 조성물은 수성 조성물, 예를 들어, 산성 수성 조성물일 수 있다. 예를 들어, 적어도 하나의 금속을 포함하는 물질은 H_2SO_4 를 이용하여 침출됨으로써, 요망되는 금속 설페이트 조성물을 수득할 수 있다. 대안적으로, 다양한 금속 설페이트는 수성 산성 조성물과 반응하여, 요망되는 금속 설페이트 조성물을 수득할 수 있다. 그 후에, LiOH 및 킬레이트제(예를 들어 NH_3)는 이러한 혼합물에 첨가되어, 혼합물 형성을 얻고, 결국 요망되는 금속 하이드록사이드를 침전시킨다. 설페이트 금속 반응이 높은 pH에서 시작하므로 LiOH 는 pH 증강제이고, NH_3 는 킬레이트제로서 작용한다. 일단 반응이 시작되면, 고체상은 침전될 것이고(즉, 하이드록사이드 화합물임), 높은 pH, 예를 들어 $10 \leq \text{pH} \leq 13$ 에서 액체상으로부터 분리될 수 있다. 이러한 고체상 침전물은 물로 추가로 세척되고, 120°C 에서 8시간 동안 공기 하에 건조될 것이다. 그 후에, 하이드록사이드상 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 가 수득된다. 이전에 수합된 액체상은 용해된 Li_2SO_4 를 함유하며, 이는 액체상 여과 후 수합될 수 있다. 이러한 Li_2SO_4 리튬 설페이트는 막 전해조에서 리튬 하이드록사이드 LiOH 로 전해될 수 있으며, 이는 다른 혼합물 형성을 위한 pH 증강제로서 사용될 수 있다.
- [0338] 당업자는, 전기막 공정이 많은 상이한 방식에서 그리고 다양한 상이한 매개변수에 따라 수행될 수 있음을 이해할 것이다. 예를 들어, 이러한 전기막 공정은 하기 문헌 WO2013159194, WO2013177680, WO2014138933, WO2015/058287, WO 2015/058287, WO 2015/123762, WO2017031595 및 WO2018035618 중 임의의 하나에서 정의된 바와 같이 수행될 수 있다. 이들 문헌은 그 전문이 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.
- [0339] 하이드록사이드 상 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 는 Li_2SO_4 의 전기분해로부터 수득되는 LiOH 와 혼합되어 금속 하이드록사이드 혼합물을 수득하는 데 추가로 사용될 수 있다. 예를 들어, 이러한 금속 하이드록사이드 혼합물은 상이한 온도에서 로스팅될 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합물은 450°C 의 제1 온도에서 약 8시간 동안 공기 하에 로스팅될 수 있고, 그 후에 상기 혼합물은 800°C 에서 12시간 동안 공기 하에 로스팅될 수 있다. 그 후에, 상기 혼합물은 파쇄 및 체질되고, 물로 세척되고, 마지막으로 600°C 에서 약 8시간 동안 공기 하에 건조된다. 그 후에, 니켈-망간-코발트 리튬 옥사이드 $\text{Li}-(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ 가 수득되며, 여기서, $0 < x, y, z < 1$ 및 $x + y + z = 1$ 이다. $[\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{M}_2\text{O}_2]_{\text{코어}}/[\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{M}_2\text{O}_2]_{\text{셸}}$ 로서 상이한 금속에 대해 코어로부터 표면까지 구배(gradient) 농도를 갖는 코어-셸 물질이 또한 수득될 수 있으며, 이때, $x+y+z$ 는 1이며, $a+b+c$ 는 1이며, M1은 Mn, Co 또는 Al이고, M2는 Mn, Co 또는 Al이고, 예를 들어, 상이한 Ni에 대해 a는 x와 동일하지 않아 최종 물질에서 농도 구배를 야기한다.
- [0340] 예를 들어, 금속 공급원은 전기화학적으로 발생된 황산으로부터 침출되는 적어도 실질적으로 순수한 금속일 수 있다.
- [0341] 예를 들어, 금속 공급원은 전기화학적으로 발생된 황산으로부터 침출되는 니켈 농축물(코발트 및 가능하게는 다른 원소를 또한 함유함)일 수 있다.
- [0342] 예를 들어, 금속 공급원은 전기화학적으로 발생된 황산으로부터 침출되는 니켈 코발트-함유 물질(예를 들어, 니켈 옥사이드 광석, 니켈 매트(matte), 니켈 설파이드, 니켈과 코발트의 혼합 설파이드, 구리 제련 공정으로부터 생성되는 조(crude) 니켈 설페이트, 및 니켈 옥사이드)일 수 있다.
- [0343] 예를 들어, 금속 공급원은 전기화학적으로 발생된 황산으로부터 침출되는 수성 니켈-코발트 용액, 예컨대 도 31, 도 32 및 도 33에서 C 또는 D로서 지칭되는 용액일 수 있다.
- [0344] 예를 들어, 금속 공급원은 전기화학적으로 발생된 황산에 의해 박리될 수 있는 니켈(및 코발트 및 가능하게는

다른 원소)을 함유하는 유기 용매일 수 있다.

[0345] 예를 들어, 금속 공급원은 전기화학적으로 발생된 황산으로부터 침출되는, 침출된 소모된 배터리 또는 이의 구성분(예를 들어, 캐소드, 애노드, 블랙 매스(black mass), 슬래그(slag) 또는 이들의 혼합물)(예를 들어, 캐소드 단독, 또는 애노드와 캐소드 둘 모두 또는 블랙 매스 등)일 수 있다.

[0346] 당업자는, 도 1에 도시된 방법이 출발 물질로서 사용되는 적어도 하나의 금속 설페이트의 성질에 따라 다양할 수 있음을 이해할 것이다. 그러므로, 다양한 금속 및 이의 다양한 혼합물이 출발 물질로서 사용될 수 있다.

[0347] **실시예**

[0348] **리튬 이온 배터리의 캐소드 물질에 대한 고전위에서의 옥사이드의 합성**

[0349] 캐소드 물질을 합성하여, 특정 화학식, $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{Al}_q\text{O}_2$ 를 갖는 리튬 전이 금속 옥사이드를 생성하였다. 상기 화학식은 산업에서 소정의 종류의 물질에 도달하기 위해 특정 퍼센트를 가진다. 수득된 캐소드 물질은 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 및 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 이다.

[0350] **실시예 1 Co(OH)_2 의 합성**

[0351] 28.11 g의 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals, inc)를 100 mL의 증류수에 용해시켜, 1 M(pH 약 4 내지 5)의 용액을 생성하였다. 10.49 g의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)를 250 mL의 증류수에 용해시켜, 1 M(pH 12 초과)의 용액을 생성하였다. 5.841 mL을 28 내지 30 부피%의 암모니아(Sigma-Aldrich) 용액으로부터 취하여, 2 M(pH >12)의 용액을 가졌다.

[0352] 몽타주(montage)를 4-구 둥근 바닥 플라스크(Dima glass inc)로 구축하였다. 상기 구(neck) 중 하나를 질소 유동에 사용하여, 플라스크에서 불활성 분위기를 가졌다. 2개의 다른 개구부(opening)는 LiOH 및 NH_3 를 붓는 데 사용하였고, 4번째 개구부는 축합기를 통한 NH_3 의 회수 전용이었다.

[0353] 몽타주를 플라스크의 바닥에서 CoSO_4 의 용액으로 설정하였다. 10 mL의 CoSO_4 1 M 용액을 우선, 질소의 유동에 의해 탈기시키고, 시스템을 질소 유동 하에 15분 동안 유지시켰다. 온도를 60°C 에서 조절하였다. 20 mL의 NH_3 및 25 mL의 LiOH 를 한방울씩 도입하고, 용액을 플라스크에서 일정한 교반으로 유지시켰다. 반응은 용액의 pH가 10에 도달했을 때 시작하였다. 일단 생성물이 반응하면(즉, 10분 후), 용액을 다른 20분 동안 교반하였다. 기질을 여과하고, 증류수로 3회 세척하였다.

[0354] 여과 후, 시료를 120°C 에서 8시간 동안 가열하였다. 그 후에, 1 g의 Co(OH)_2 를 수합하였다(분홍색). 전체적인 반응은 식 1로 주어진다.

[0355]
$$\text{CoSO}_4 + 2\text{LiOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Co(OH)}_2 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3$$

[0356] 식 1

[0357] 이 식에서, 모든 시약은 수용액에 존재한다. 식 1에서 반응의 생성물인 코발트 하이드록사이드는 코발트 옥사이드의 합성을 위한 전구체로서 사용될 것이다(실시예 2 참조). 모액에서, Li_2SO_4 의 수용액을 반응 동안 과량으로 존재하는 LiOH 의 잔여물과 혼합하였다. 모든 LiOH 를 리튬 설페이트로 전환시키기 위해, 용액을 식 2에 제시된 바와 같이 H_2SO_4 를 사용하여 중화시켰다.

[0358]
$$2\text{LiOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$$

[0359] 식 2

[0360] 여과된 Li_2SO_4 는 전해되고, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 전환될 수 있다. X-선 회절을 화합물 상에서 수행하여, 이의 고순도를 강조하였다.

[0361] 도 2는 Co(OH)_2 의 X-선 회절 패턴을 나타낸다. 이는 코발트 하이드록사이드의 이론적 회절 피크로 인덱스될 수 있다. 그 외에도, 작은 강도 피크가 20° 에서 관찰되므로 불순물이 주지될 수 있다. 하이드록사이드의 합성에서, 하이드록사이드의 형성 반응이 높은 pH에서 시작하므로, LiOH 는 pH 증강제의 공급원으로서 사용된다.

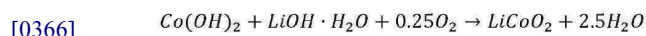
예를 들어, LiOH는 NaOH에 의해 대체될 수 있고, X-선 회절을 화합물 상에서 수행하여 이의 고순도를 강조하였다. 이러한 경우, 전기막 공정은 Na_2SO_4 를 NaOH로 전환시키는 데 사용될 수 있다.

[0362] 도 3은 NaOH를 pH 증강제 공급원으로서 이용하는 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 합성의 X-선 회절 패턴을 나타낸다. 화합물의 X-선 회절 패턴은 코발트 하이드록사이드의 이론적 회절 피크로 인덱스될 수 있다. 그 외에도, LiOH 회절도에 대해 관찰된 바와 같이 작은 강도 피크가 20° 에서 관찰되므로 불순물이 주지될 수 있다.

[0363] pH 증강제 공급원으로서 NaOH 또는 LiOH에 기초한 이러한 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 물질은 다양한 잠재적인 생성물의 전구체였다 (하기 참조).

[0364] 실시예 2 LiCoO_2 의 합성

[0365] 이전에 수득된 코발트 하이드록사이드를 리튬 코발트 옥사이드, LiCoO_2 의 합성을 위한 전구체로서 사용하였다. 여기서, 제1 단계는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 와 혼합하는 것이었다. 이는 식 3에 제시된 바와 같이 화학양론적 반응이었다.



[0367] 식 3

[0368] 전구체를 혼합하고, 분쇄하고, 펠렛을 열처리 전에 수행하였다. 이들 펠렛을 퍼너스(furnace)에서 450°C 에서 8시간 동안 공기 하에 두었다. 이 단계 후, 펠렛을 분쇄하고, 펠렛에서 재수행하였다. 퍼너스를 이제 800°C 에서 12시간 동안 공기 하에 설정하였다. 펠렛을 다시 분쇄한 다음, 물로 세척하였다. 현탁액을 여과하고, 분말을 수합하고, 펠렛에서 다시 압축시켰다. 최종 단계는 600°C 에서 공기 하에 8시간 동안의 다른 열처리로 구성되었다.

[0369] X-선 회절 패턴은 리튬 코발트 옥사이드의 고순도를 확증시켰다.

[0370] 도 4는 리튬 코발트 옥사이드의 X-선 회절 패턴을 제시한다. 당업자는 20° 에서 불순물을 관찰할 수 있으며, 이러한 불순물은 코발트 하이드록사이드의 잔여물일 수 있다(동일한 불순물이 관찰되었음). 이러한 불순물은 문헌에서 이미 여러 차례 보고되었다.

[0371] 리튬화된 코발트 옥사이드를 또한, NaOH로 수득된 코발트 하이드록사이드로부터 생성할 수 있다. 이러한 화합물의 X-선 회절은 도 5에서 확인될 수 있고, 하이드록사이드 합성 동안 염기 공급원의 성질에 따라 어떠한 차이도 관찰되지 않음을 가리킨다.

[0372] 다음 단계는 LiCoO_2 를 전기화학을 이용하여 특징화하는 것이었다. 83 중량%의 LiCoO_2 , 9 중량%의 카본 블랙 Timcal C65 및 8 중량%의 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF)를 n-메틸 피롤리돈(NMP) 용매에서 혼합하여 슬러리를 형성함으로써 캐소드 전극을 제조하였다. 슬러리를 수 시간 동안 균질하게 될 때까지 혼합하고, 닥트 블레이드 방법을 사용하여 탄소-코팅된 알루미늄 호일 상에 확산시켰다. 진공 오븐 내에서 70°C 에서 밤새 건조한 후, $0.5 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ 활성 물질 로딩의 전극 디스크를 절단하고, 캘린더링하였다. 표준 코인-전지(2032)를 Ar-충전된 글러브 박스에서 조립하였다. 일단 전극이 제조되면, 리튬 호일을 애노드로서 사용하고, 에틸렌 카르보네이트 및 디에틸 카르보네이트(1:2 부피비) 용매에 용해된 1 M LiPF_6 를 액체 전해질로서 사용하였다. 폴리프로필렌 막(Celgard inc.)을 세퍼레이터(separator)로서 사용하였다. 전기화학적 시험을 전지 상에서 30°C 에서 VMP 전기화학 스테이션(Bio-Logic, France) 상에서 정전류식 사이클링(galvanostatic cycling)에 대해 0.1 C 속도(rate)에서 3 및 4.3 V vs Li/Li+의 컷-오프 전압으로 수행하였다. 1개 시료 당 3개의 코인 전지를 제조하여, 결과의 재현성을 보장하였다. 표준 편차는 $\pm 1 \text{ mAh/g}$ 인 것으로 결정되었다.

[0373] 도 6은 LiCoO_2 의 처음 5 회의 충전 및 방전을 도시하였다. 용량은 175 mAhg^{-1} 에 도달하였으나, 사이클링에 따라 저하한다. LiCoO_2 의 용량은 전위 범위에 따라 변하지만, 더 높은 전위에서는 비가역적인 반응이 발생할 수 있었다. 그러나, 4.3 V에서, 화합물은 안정해야 한다. LiCoO_2 의 용량 및 안정성을 최적화하기 위해 어느 정도의 최적화를 수행해야 한다.

[0374] 실시예 3 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 의 합성

[0375] 2.3121 g의 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals, inc), 0.4628 g의 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals, inc) 및 0.0944 g의

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)를 10 mL의 물에서 용해시켰다.

[0376] 몽타주 및 반응 조건은 실시예 1에서 기재된 바와 같았다. 최종 생성물은 녹색을 띄는 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 를 제 공하였다. 도 7에서 제시된 회절 패턴이 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ (수직 막대)의 이론적 회절 패턴과 맞춰질 수 있으 므로, X-선 회절 패턴은 하이드록사이드의 형성을 확증하였다.

[0377] **실시예 4 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 합성**

[0378] 다음 실험은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 형성이었다. 실험 절차는 실시예 1에서와 동일하였다. X-선 회절을 사용하여, 옥사이드의 형성을 특징화하였다.

[0379] 도 8은 화합물의 회절 패턴이 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 이론적 회절 피크에 맞춰질 수 있음을 강조한다. 마지막 특 징화는 화합물의 전기화학이었다.

[0380] 도 9는 0.1C 속도에서의 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 충전 및 방전을 도시하였다. 전기화학 절차는 실시예 2에 상술되 었다. 이 화합물의 이론적 용량은 279 mAh/g이고, 실험적으로 수득된 비용량(specific capacity)은 180 mAh/g 이었다. 도 9에서, 당업자는 방전 곡선에서 2개의 기울기를 관찰할 수 있다. 이러한 거동은 활성 물질의 크기 입자에 의해 설명될 수 있으며, 전기화학 목적에 광범위하고 최적화되지 않는다.

[0381] **실시예 5 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 의 합성**

[0382] 2.3131 g의 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals, inc), 0.3092 g의 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals, inc) 및 0.1859 g의 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)를 10 mL의 물에서 용해시켰다.

[0383] 몽타주 및 반응 조건은 실시예 1에서 기재된 바와 같았다.

[0384] 도 10은 화합물의 회절 패턴이 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 의 이론적 회절 피크에 맞춰질 수 있음을 강조한다.

[0385] **실시예 6 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 의 합성**

[0386] 다음 단계는 옥사이드, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 의 형성이었다. 실험 설정은 실시예 2에서와 동일하였다. X-선 회절을 사용하여 옥사이드의 형성을 특징화하였다.

[0387] 도 11은 화합물의 회절 패턴이 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 의 이론적 회절 피크에 맞춰질 수 있음을 강조한다.

[0388] 용량은 175 mAhg^{-1} 에 도달하였으나, 사이클링에 따라 저하한다. LiCoO_2 의 용량은 전위 범위에 따라 변하지만, 더 높은 전위에서는 비가역적인 반응이 발생할 수 있었다.

[0389] **실시예 7 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 의 합성**

[0390] 1.7348 g의 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals, inc), 0.6184 g의 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals, inc) 및 0.3674 g의 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)를 10 mL의 물에서 용해시켰다.

[0391] 몽타주 및 반응 조건은 실시예 1에서 기재된 바와 같았다.

[0392] 도 12는 화합물의 회절 패턴이 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 의 이론적 회절 피크에 맞춰질 수 있음을 강조한다.

[0393] **실시예 8 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 합성**

[0394] 다음 단계는 옥사이드, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 형성이었다. 실험 설정은 실시예 2에서와 동일하였다. X-선 회절을 사용하여 옥사이드의 형성을 특징화하였다.

[0395] 도 13은 화합물의 회절 패턴이 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 이론적 회절 피크에 맞춰질 수 있음을 강조한다.

[0396] 도 14는 0.1C 속도에서의 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 충전 및 방전을 도시하였다. 전기화학 기기 및 방법은 실시예 2 에 상술되었다. 이 화합물의 이론적 용량은 275 mAh/g이고, 실험적으로 수득된 비용량은 170 mAh/g이었다. 도

14에서, 당업자는 방전 곡선에서 2개의 기울기를 관찰할 수 있다. 이러한 거동은 활성 물질의 크기 입자에 의해 설명될 수 있으며, 전기화학 목적에 광범위하고 최적화되지 않는다.

[0397] 실시예 9 리튬 설페이트의 전기분해 및 리튬 하이드록사이드로의 전환

[0398] 리튬 설페이트의 전기분해를 2-구획 전지 ICI FM-21(W02015058287의 도 2의 전지와 유사함)에서 W02015058287의 실시예 1에 기재된 일반적인 절차에 따라 수행하였다. 실험 조건은 하기와 같았다:

[0399] 전지 : FM-21 2400 cm²

[0400] 전류 밀도 : 4.0 kA/m²

[0401] 온도 : 60℃

[0402] Li₂SO₄ : 300 g/L (회분식)

[0403] LiOH · H₂O : 2 M

[0404] 수득된 결과는 하기와 같았다:

[0405] 전환율 : 40%

[0406] H₂SO₄ : 10.2%

[0407] 전류 효율 : 76.9%

[0408] 유속 LiOH : 14.4 L/h

[0409] 생산성 : 4.75 kg의 LiOH · H₂O/h/m²

[0410] 전압 (전지에서): 4.39 V

[0411] 에너지 : 3678 kWh/TM LiOH · H₂O

[0412] 도 15 내지 도 22는 Li₂SO₄의 전기분해 동안 수득된 결과를 도시한다.

[0413] 도 15는 음극 전해액 스트림 내 황산 농도를 배치(batch) 시간의 함수로서 도시하는 플롯이며; 도 16은 음극 전해액 및 양극 전해액 전도성을 배치 시간의 함수로서 도시하는 플롯이며; 도 17은 음극 전해액 및 양극 전해액 온도를 배치 시간의 함수로서 도시하는 플롯이며; 도 18은 전지 및 전류 발생기에서의 전압을 배치 시간의 함수로서 도시하는 플롯이며; 도 19는 분당 리튬 하이드록사이드 모노하이드레이트 등가물의 밀리리터 생산성을 음극 전해액 내 황산 농도의 함수로서 도시하는 플롯이며; 도 20은 시간(hour)당 리튬 하이드록사이드 모노하이드레이트 등가물의 리터 생산성을 음극 전해액 내 황산 농도의 함수로서 도시하는 플롯이며; 도 21은 전류 효율을 음극 전해액 내 황산 농도의 함수로서 도시하는 플롯이며; 도 22는 전극활성 면적 제곱미터 당 시간(hour)당 리튬 하이드록사이드 모노하이드레이트 등가물의 킬로그램 생산성을 음극 전해액 내 황산 농도의 함수로서 도시하는 플롯이고; 도 23은 리튬 하이드록사이드 모노하이드레이트 등가물 미터 톤(metric ton) 당 킬로와트-시(kilowatt-hour)에서 전기화학적 전환과 관련된 전기 에너지 소모를 음극 전해액 내 황산 농도의 함수로서 도시하는 플롯이다.

[0414] 도 24에 도시된 바와 같이, LiOH는 금속 하이드록사이드(들)의 침전을 위해 금속 설페이트(들)의 혼합물에 pH 증강제의 공급원으로서 첨가될 수 있다. 금속 하이드록사이드(들)의 침전 후, Li₂SO₄는 막 전해조에 삽입되는 수용액 중 용해된 화학종으로서 회수될 수 있고, LiOH로 전환될 수 있고, 선택적으로 증발, 결정화 및 건조를 거친 후, 금속 하이드록사이드(들)와 반응하여 금속 옥사이드(들)를 형성할 수 있다. 황산은 전이 금속 공급원의 침출에 사용되어, 금속을 설페이트 형태의 용해된 화학종으로서 발생시킨다.

[0415] 도 25에 도시된 바와 같이, NaOH는 금속 하이드록사이드(들)의 침전을 위해 금속 설페이트(들)의 혼합물에 pH 증강제의 공급원으로서 첨가될 수 있다. 금속 하이드록사이드(들)의 침전 후, Na₂SO₄는 막 전해조에 삽입되는 수용액 중 용해된 화학종으로서 회수될 수 있다. LiOH는 금속 하이드록사이드(들)와 반응하여 금속 옥사이드(들)를 형성할 수 있다. 리튬이 전이 금속 공급원에 존재한다면, 이는 금속 설페이트 용액에서 수행될 것이며, 수득

된 Li_2SO_4 는 Na_2SO_4 로부터 분리되어, 막 전해조에 삽입되기 전 Na_2SO_4 용액을 정제할 수 있다. 리튬화된 금속 옥사이드와 반응하는 데 사용되는 LiOH 는 다른 전기막 공정으로부터 나올 수 있거나, 상업적인 LiOH 일 수 있다.

[0416] 도 26에 도시된 바와 같이, NaOH 와 LiOH 의 혼합물은 금속 하이드록사이드(들)의 침전을 위해 금속 설페이트(들)의 혼합물에 pH 증강제의 공급원으로서 사용된다. 금속 하이드록사이드(들)의 침전 후, Li_2SO_4 와 Na_2SO_4 의 혼합물은 막 전해조에 삽입되는 수용액 중 용해된 화학종으로서 회수될 수 있고, Li_2SO_4 는 LiOH 로 전환되어 금속 하이드록사이드(들)와 반응하여 금속 옥사이드(들)를 형성할 수 있다. LiOH 는 NaOH 로부터 분리될 수 있다. 예를 들어, LiOH 는 NaOH 에 비해 (예를 들어, 증발, 결정화 및 건조 단계를 통해) 실질적으로 선택적으로 침전되어, 이로부터 분리될 수 있다. 또한, Li_2SO_4 는 Na_2SO_4 로부터 선택적으로 분리된 후, 전기막 공정에서 반응할 수 있다. 수득된 LiOH 는, 금속 하이드록사이드(들)와 반응하여 금속 옥사이드(들)를 형성함으로써 금속 옥사이드(들)를 발생시키는 데 결국 사용되도록 반응할 수 있다.

[0417] 도 27에 도시된 바와 같이, NaOH 는 금속 하이드록사이드(들)의 침전을 위해 금속 설페이트(들)의 혼합물에 pH 증강제의 공급원으로서 첨가될 수 있다. 예를 들어, NaOH 는 경제적인 이유로 LiOH 대신에 pH 증강제로서 사용될 수 있다. 금속 하이드록사이드(들)의 침전 후, Li_2SO_4 와 Na_2SO_4 의 혼합물은 막 전해조에 삽입되는 수용액 중 용해된 화학종으로서 회수될 수 있고, Li_2SO_4 는 LiOH 로 전환되어 금속 하이드록사이드(들)와 반응하여 금속 옥사이드(들)를 형성할 수 있다. LiOH 는 NaOH 에 비해 (예를 들어, 증발, 결정화 및 건조 단계를 통해) 실질적으로 선택적으로 침전되어, 이로부터 분리될 수 있다. 수득된 LiOH 는, 금속 하이드록사이드(들)와 반응하여 금속 옥사이드(들)를 형성함으로써 금속 옥사이드(들)를 발생시키는 데 결국 사용되도록 반응할 수 있다. 당업자는, 예를 들어, 전이 금속 공급원이 소모된 배터리인 경우, 그 안에 함유된 리튬 중 100%가 본질적으로 전해되지 않을 가능성이 있어서, Li_2SO_4 의 외부 공급원이 전기막 공정에 제공되어 LiOH 로 전환될 수 있음을 이해할 것이다.

[0418] 도 28에 도시된 바와 같이, 하이드록사이드의 침전에 사용되는 LiOH 는 선택적으로 결정화될 수 있다. 더욱이, 리튬 설페이트 용액은 정제되고 농축된 후, 전기막 공정에 삽입될 수 있다. 예를 들어, Li_2SO_4 의 외부 공급원은 본 경우에 제공될 수 있다. 사실상, 발생하는 LiOH 가 (i) 금속 설페이트와 반응하고, (ii) 수득된 금속 하이드록사이드(들)와 혼합되는 데 사용되기 때문에, Li_2SO_4 의 외부 공급원은 제공될 수 있다.

[0419] 도 29에 도시된 바와 같이, 음극 전해액 용액이라고 하는 전기화학적으로 발생된 황산 용액은 농축되어, 전이 금속 공급원, 예를 들어, 배터리 활성 물질을 침출시킬 수 있다.

[0420] 도 29에 기재된 음극 전해액 농축 공정은 W02015123762, W02017031595 및 W02018035618 중 임의의 하나에 기재된 바와 같은 방법 또는 공정에 의해 수행될 수 있다. 이들 문헌은 그 전문이 참조에 의해 본 명세서에 포함된다. 당업자는, 따라서 도 29의 음극 전해액 농축이 도 24 내지 도 28 중 임의의 도면에 적용될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 농축 후 음극 전해액 용액은 리튬-결손될 것이고, Li_2SO_4 -풍부 용액은 가공되는 전기막 시스템에 다시 삽입될 것이다. 음극 전해액 농축 후 수득되는 리튬 설페이트 용액은, 도 29에 기재된 바와 같이 하이드록사이드 침전 후 회수된 Li_2SO_4 용액과 혼합될 수 있다. Li_2SO_4 용액의 이러한 혼합물은 전기막 공정에 되돌려질 수 있다.

[0421] 도 30은 코어-셸 디자인 물질의 합성을 기재한다. 코어-셸 디자인을 갖는 금속 하이드록사이드는 도 24 내지 도 29에 기재된 바와 같이 침전될 수 있고, 리튬화된 물질 코어-셸 옥사이드는 LiOH 의 첨가 후 수득될 수 있다.

[0422] 도 28 내지 도 29로부터, 당업자는, 선택적으로 결정화된 LiOH 가 NaH 또는 둘 모두의 혼합물에 의해 대체되어, pH를 증강시킬 수 있음을 이해할 수 있다. Na_2SO_4 또는 둘 모두의 혼합물에 의해 대체될 수 있는 Li_2SO_4 에 대해서도 동일하게 적용된다. 당업자는 또한, 도 29에 기재된 바와 같은 설페이트 용액의 농축 및 정제가 도 24 내지 도 30 중 임의의 공정에 적용될 수 있음을 이해할 수 있다.

[0423] 도 31은 금속 하이드록사이드 대신에 금속 카르보네이트의 침전을 기재한다. 이렇게 하기 위해, 막 전기분해로부터 발생된 바와 같은 LiOH 를 탄산화시켜, Li_2CO_3 를 형성할 수 있다. 예를 들어, 탄산화는 W02013177680, W02006104367, W02018134536 또는 W02015058287에 기재된 바와 같이 수행될 수 있으며, 이들은 그 전문이 참조에 의해 본 명세서에 포함된다. 이러한 리튬 카르보네이트는 금속 설페이트와 반응하여, 금속 카르보네이트를 형성할 수 있다. 리튬 설페이트 용액은 도 24 내지 도 30에 기재된 바와 같이 회수될 것이다.

[0424] 당업자는, 도 24 내지 도 31에 기재된 모든 가능한 구현예가 또한, 도 32에서 설페이트를 니트레이트로 대체함

으로써 적용될 수 있음을 이해한다(예를 들어, Li_2SO_4 용액의 농축물 및/또는 Li_2SO_4 와 Na_2SO_4 의 혼합물).

[0425] 그 외에도, 당업자는, LiOH 가 도 24 내지 도 31 중 임의의 도면에서 NaOH 또는 둘 모두의 혼합물에 의해 대체될 수 있음을 이해할 수 있다. Na_2SO_4 또는 둘 모두의 혼합물에 의해 대체될 수 있는 Li_2SO_4 에 대해서도 동일하게 적용된다.

[0426] 도 24 내지 도 31로부터, 산 용액의 다양한 공급원은 전이 금속 공급원과의 반응에 사용될 수 있으며, 예를 들어, 이는 황산 용액(도 24), 리튬 설페이트 용액(도 29), 및 음극 전해액 용액일 수 있다. 예를 들어, 침출 용액용 산 용액의 이들 다양한 공급원은: (A) 음극 전해액 용액이라고 하는 전기화학적으로 발생된 황산 용액; (B) (회석된) 리튬 설페이트 용액이라고 하는, 막 전기분해에 의해 발생되는 부분적으로 농축된 황산 용액, 또는 (C) 황산일 수 있다. (a) 음극 전해액 용액은 표 1에 제시된 바와 같은 화학적 조성을 갖는, 막 전기분해로부터의 전기화학적으로 발생된 황산 용액에 관한 것이다. 이 용액의 농도는 1.5 M H_2SO_4 였다.

표 1

퍼센트 (중량%)	
Li_2SO_4	10-20
H_2SO_4	10-15
H_2O	65-75

표 1: 막 전기분해에 존재하는 바와 같이 전기화학적으로 발생된 황산 용액의 조성

[0427] (b) (회석된) 리튬 설페이트 용액이라고 하는, 막 전기분해에 의해 발생되는 부분적으로 농축된 황산 용액은 리튬이 결여되며, 농축된 후 물에서 회석되어 약 1 M H_2SO_4 의 농도에 도달하는 이전의 음극 전해액 용액으로 구성된다.

[0429] 도 32로부터, 질산은 Li_2SO_4 대신에 사용된 LiNO_3 의 염 분할(salt splitting)로부터 발생될 수 있다. 질산을 이용한 전이 금속 공급원의 침출은 용액에 용해된 금속 니트레이트의 생성을 야기할 것이다. 그 후에, LiOH 는 하이드록사이드의 침전에 첨가되고, 니트릭(nitric) 리튬화된 용액은 여과될 수 있다. 이러한 LiNO_3 용액은 전기막 공정에 들어가, LiOH 및 HNO_3 로 전환될 수 있다. 도 24 내지 도 31의 모든 구현에는 도 32에 의해 설페이트를 대체하는 경우 본원에 적용된다.

[0430] Ni 및 Co 농축물로부터 시작하는 전체적인 프로토콜은 도 33, 도 34 및 도 35에 예시되어 있고, 고순도 Co 및 Ni 수성상(도 33, 도 34 및 도 35에서 용액 A 및 용액 B라고 함)의 생성, 고순도 Co 또는 Ni 수용액(C 및 D라고 함)의 생성, 또는 코발트 설페이트 또는 니켈 설페이트 결정화된 염(E 및 F라고 함)의 생성을 야기할 수 있다. 예를 들어, pH는 용액 A로부터 용액 B까지 증가하여, 유기상에서 코발트의 최대 회수를 보장한다. 예를 들어, 리튬 설페이트 용액은 전기막 공정에 의해 발생된 바와 같이 음극 전해액 용액에 의해 제공되고, 도 29에 기재된 바와 같이 농축될 수 있다.

[0431] 도 33 내지 도 35에서, 산 용액의 다양한 공급원은 Li-Co 농축물의 침출에 사용될 수 있으며, 예를 들어, 이는 황산 용액(도 33), 리튬 설페이트 용액(도 34) 및 음극 전해액 용액(도 35)일 수 있다.

[0432] 당업자는, 예를 들어 도 33 내지 도 35에 제공된 구현예가 도 24 내지 도 31에 도시된 공정에 적용 가능할 수 있고, 도 33 내지 도 35에서 수득된 금속 설페이트가 도 24 내지 도 31에서 전이 금속 박스의 공급원일 수 있음을 이해할 것이다. 그 외에도, 도 33 내지 도 35에서 침출에 사용되는 설페이트 산 공급원은 도 32에 기재된 바와 같이 니트레이트 형태의 전이 금속 공급원을 수득하기 위해 질산에 의해 대체될 수 있었다.

[0433] 당업자는, 도 24 내지 도 30 및 도 34에서 금속 하이드록사이드 / 카르보네이트와 반응하여 리튬화된 금속 옥사이드(들)를 형성하는 데 사용된 LiOH 가 탄산화되어, Li_2CO_3 를 발생시키고 이 Li_2CO_3 가 금속 하이드록사이드 / 카르보네이트와 반응하여 리튬화된 금속 옥사이드(들)를 형성할 수 있음을 이해할 것이다. 본 개시내용에 기재된 바와 같은 다른 카르보네이트, 예컨대 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 또는 BaCO_3 또한, 사용될 수 있다.

- [0434] 당업자는, 도 35에서 사용된 니트레이트가 도 24 내지 도 34에 제시된 바와 같은 설페이트에 대한 대응물일 수 있고, 도 24 내지 도 34에 제시된 모든 공정이 설페이트를 니트레이트로 대체하여 사용될 수 있음을 이해할 것이다.
- [0435] 예를 들어, 금속 카르보네이트로부터 리튬 옥사이드로의 전환은 W02006104367에 기재되어 있으며, 그 전문은 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.
- [0436] 예를 들어, 도 24 내지 도 28에서 발생된 전기화학적으로 발생된 황산(H_2SO_4 용액)은 리튬 설페이트, 소듐 설페이트 및/또는 포타슘 설페이트를 함유할 수 있다. H_2SO_4 는 도 29에 제시된 바와 같이 음극 전해액 농축을 통해 리튬 설페이트, 소듐 설페이트 및/또는 포타슘 설페이트로부터 분리될 수 있다. 예를 들어, 이러한 분리는 설페이트 모노하이드레이트의 선택적 결정화에 의해 달성될 수 있다. 예를 들어, 음극 전해액 농축은 W02015123762, W02017031595 and W02018035618 중 임의의 하나에서 정의된 바와 같이 선택적 설페이트 침전에 의해 수행될 수 있다. 이들 문헌은 그 전문이 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.
- [0437] 그 외에도, 당업자는, 도 24 내지 도 35에서 전기막 공정에 의해 발생된 산 용액이 도 29에 제시된 바와 같이 음극 전해액 용액 및 농축 단계에 의해 대체될 수 있음을 이해할 수 있다.
- [0438] 당업자는, 도 24 내지 도 34에 기재된 모든 가능한 구현예가 또한 도 35(예를 들어, Li_2SO_4 용액 및/또는 Li_2SO_4 와 Na_2SO_4 의 혼합물의 농축)에 적용될 수 있음을 이해할 것이다.
- [0439] **실시예 10 - 코어-셸 합성**
- [0440] $x+y+z = 1$ 인 코어 $[LiNi_xM1_yM2_zO_2]$ 및 $a+b+c = 1$ 인 셸 $[LiNi_aM1_bM2_cO_2]$ 로 이루어진 $d+e+f = 1$ 인 조성물 $Li[Ni_dM1_eM2_f]O_2$ 의 구배 농도 물질의 합성을 위해, M1은 Mn, Co 또는 Al이고, M2는 Mn, Co 또는 Al이고, $x < d < a$, $y < e < b$, $z < f < c$ 이다.
- [0441] 이러한 구체 코어-셸 물질을 제조하기 위해, 하이드록사이드 전구체가 우선 수득되어야 하고, 공동-침전을 통해 합성될 수 있다. 이러한 합성 방법에서, 소정량의 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (및 선택적으로 주어진 농도에서 M1 및 상이한 농도에서 M2) 수용액은 $Ni_xM1_yM2_z(OH)_2$ 의 코어 조성물용 출발 물질로서 사용되었다. 금속 수용액을, 소정량의 탈이온수, pH 증강제로서 $NaOH_{(aq.)}$ 및 킬레이트제로서 $NH_4OH_{(aq.)}$ 가 이미 충전된 회분식 반응기에 질소 분위기 하에 계속 공급하였다. 동시에, 주어진 농도에서 NaOH 및 적당량의 $NH_4OH_{(aq.)}$ 를 반응기에 펌핑하였다. 일단 전구체 $Ni_xM1_yM2_z(OH)_2$ 가 용액에서 형성되면, 제2 용액, 요망되는 금속 $Ni_aM1_bM2_c(OH)_2$ (예를 들어, M1 및 M2 = Ni, Mn, Co, Al)의 수용액을 반응기에 도입하였다. 수득된 $Ni_dM1_eM2_f(OH)_2$ (이때, $x < d < a$, $y < e < b$, $z < f < c$) 분말을 여과하고, 세척하고, 진공 하에 $110^\circ C$ 에서 12시간 동안 건조하였다. $Li[Ni_dM1_eM2_f]O_2$ 를 제조하기 위해, 전구체 $Ni_dM1_eM2_f(OH)_2$ 를 $LiOH \cdot H_2O$ 와 혼합하고, $700^\circ C$ 에서 산소 분위기 하에 10시간 동안 하소하였다.
- [0442] 예를 들어, 금속 공급원은 전기화학적으로 발생된 황산으로부터 침출된, 침출된 소모된 배터리 또는 이의 구성분(예를 들어, 캐소드, 애노드, 블랙 매스, 슬래그 또는 이들의 혼합물)(예를 들어, 캐소드 단독, 또는 애노드와 캐소드 둘 모두 또는 블랙 매스 등)일 수 있다.
- [0443] 침출성 금속 설페이트 용액은 소모된 배터리로부터 나오는 금속(예를 들어, Li, Ni, Co 및/또는 Al 및/또는 Mn)을 함유할 수 있다. 예를 들어, NaOH는 금속 하이드록사이드(들)의 침전을 위해 금속 설페이트(들) 혼합물에 pH 증강제의 공급원으로서 첨가될 수 있다. 금속 하이드록사이드(들)의 침전 후, Li_2SO_4 와 Na_2SO_4 의 혼합물은 막 전해조에 삽입되는 수용액 중 용해된 화학종으로서 회수될 수 있고, Li_2SO_4 는 $LiOH$ 로 전환되어 금속 하이드록사이드(들)와 반응하여 금속 옥사이드(들)를 형성할 수 있다.
- [0444] 당업자는 다른 염기가 NaOH 대신에 사용될 수 있을 것임을 이해할 것이다. 예를 들어, KOH, RbOH, CsOH, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ 또는 $Ba(OH)_2$ 가 사용될 수 있을 것이다.
- [0445] 본 개시내용의 단락 [0036] 내지 [00291]의 구현예는, 적용 가능하다면 구현예의 모든 조합이 이루어짐을 실증하기 위해 본 개시내용에서 그러한 방식으로 제시된다. 그러므로, 이들 구현예는 전술한 청구항 중 어느 하나에 의존하는 (이전에 제시된 실시 예를 포괄하는) 모든 구현예에 대한 종속 청구항을 만드는 것과 동등한 방식으로

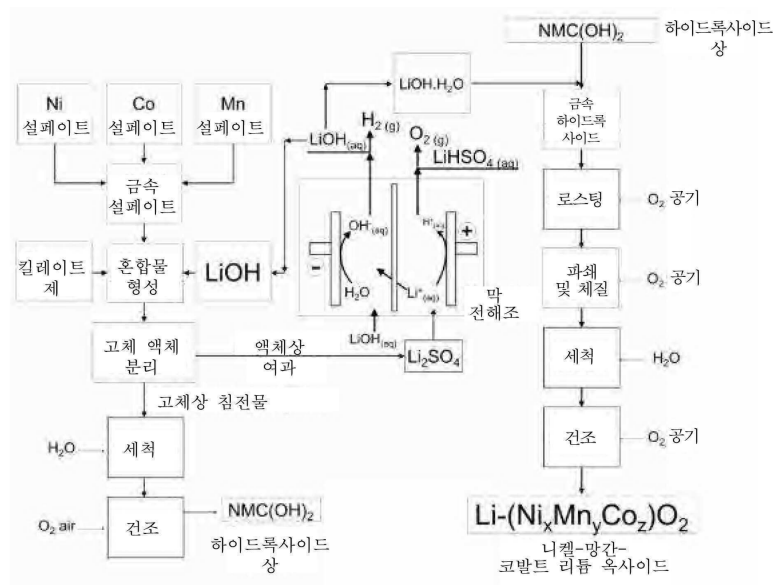
설명에서 제시되었으며, 이로써 모든 가능한 방식으로 함께 조합될 수 있음을 입증한다. 예를 들어, 적용 가능한 경우, 단락 [0036] 내지 [00291]의 구현예와 단락 [0005] 내지 [0035]의 공정 사이의 모든 가능한 조합은 본 발명에 의해 포괄된다.

[0446] 본 개시내용은 특정 실시예와 관련하여 설명되었다. 본 설명은 본 발명의 범위를 제한하기보다는 본 발명의 이해를 돕기 위해 의도되었다. 상술한 바와 같이 본 개시내용의 범위를 벗어나지 않고 본 개시내용에 대해 다양한 변형이 이루어질 수 있으며, 이러한 변형은 본 문서에 의해 포괄되도록 의도된 것이 당업자에게 명백할 것이다.

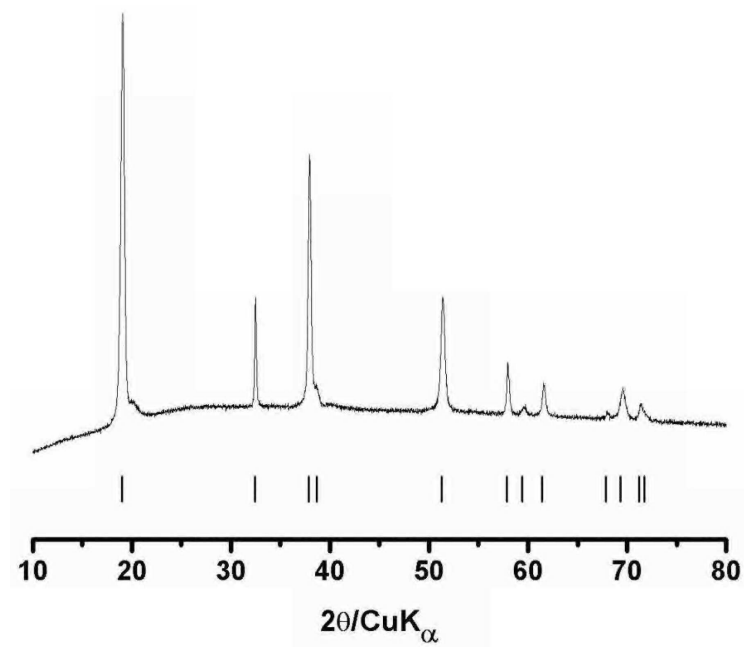
[0447] 모든 간행물, 특히 및 특히 출원은 각각의 개별 간행물, 특히 또는 특히 출원이 구체적이고 개별적으로 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 것처럼 동일한 정도로 본 명세서에 전체적으로 참조로 포함된다. 본 개시내용의 용어가 본 명세서에서 참조로 포함된 문서에서 다르게 정의된 것으로 밝혀진 경우, 본 명세서에서 제공되는 정의가 용어의 정의로서 역할을 하는 것이다.

도면

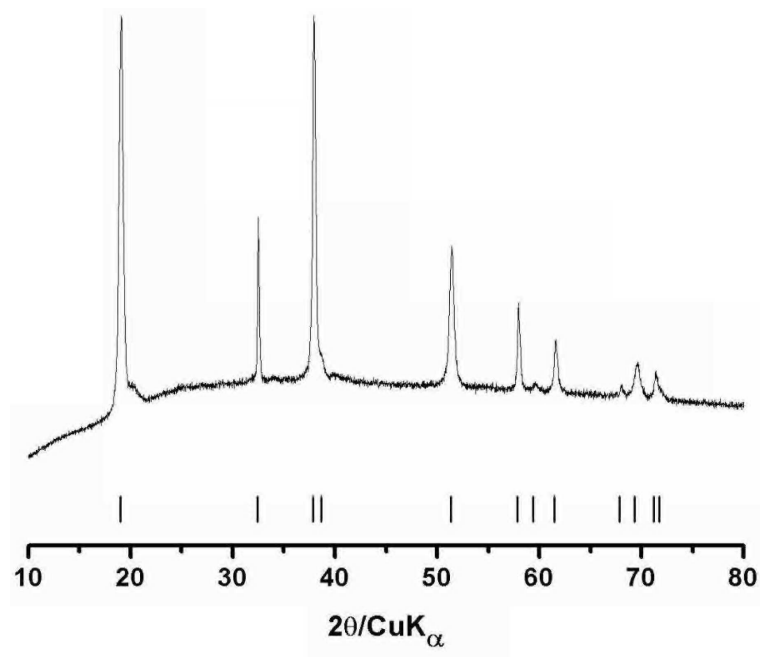
도면1



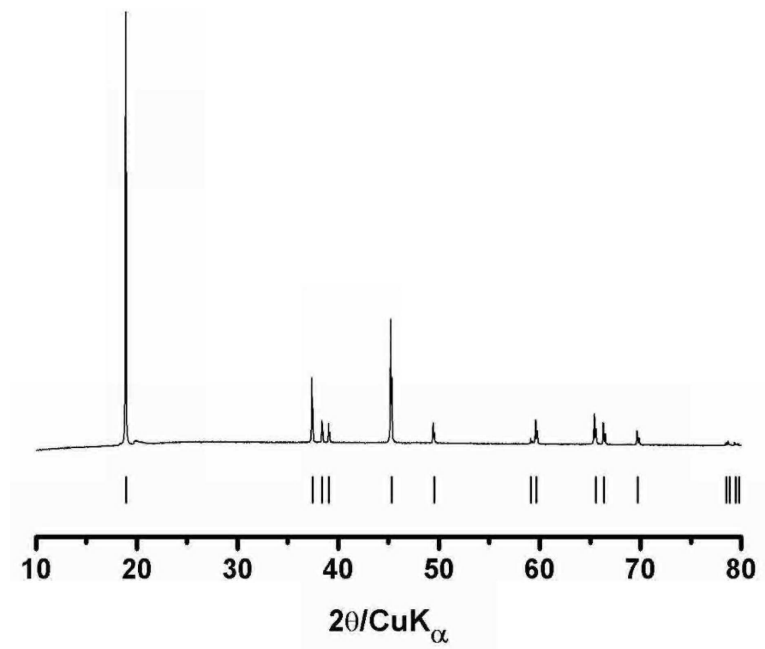
도면2



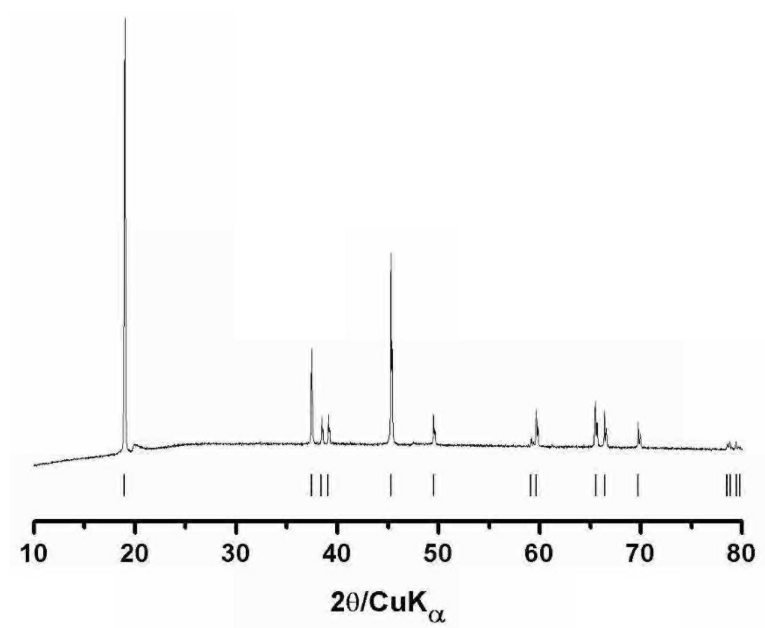
도면3



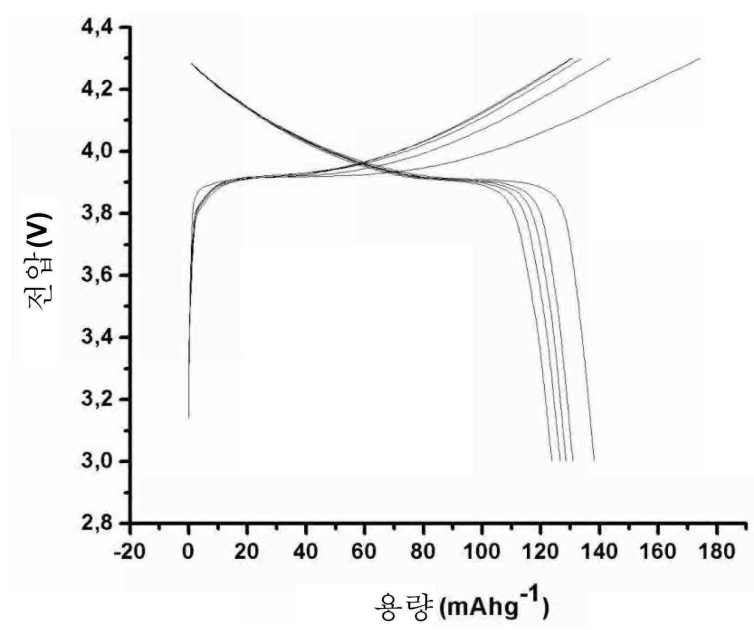
도면4



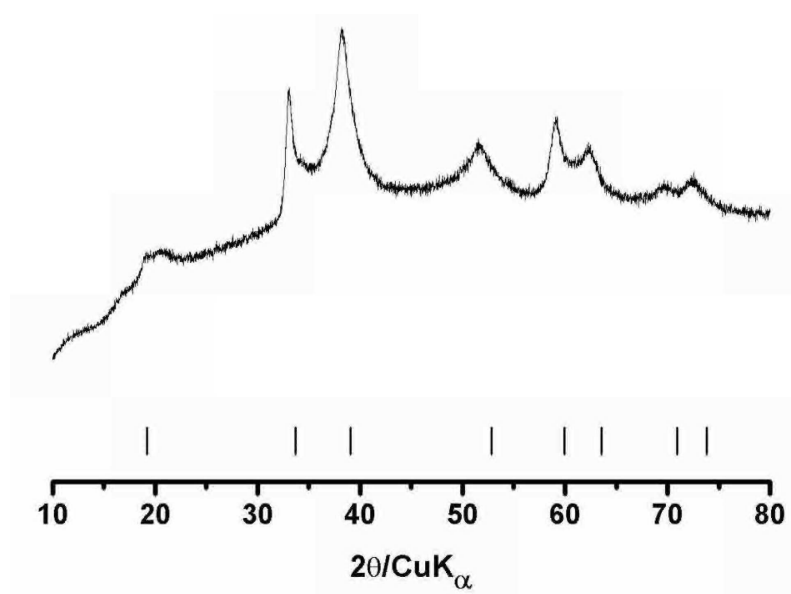
도면5



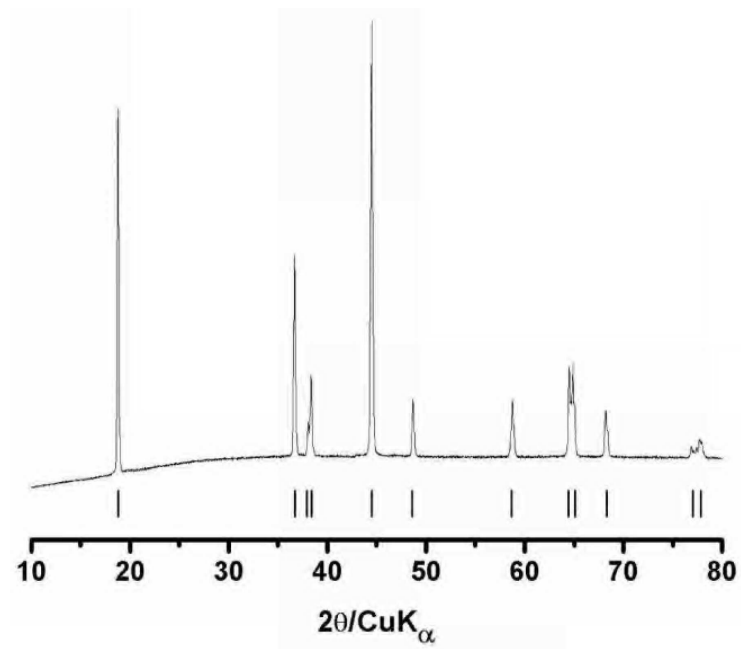
도면6



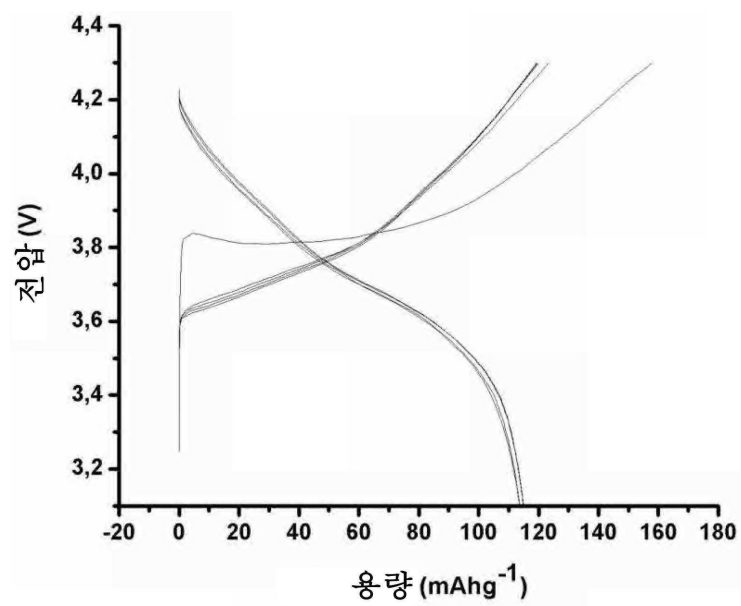
도면7



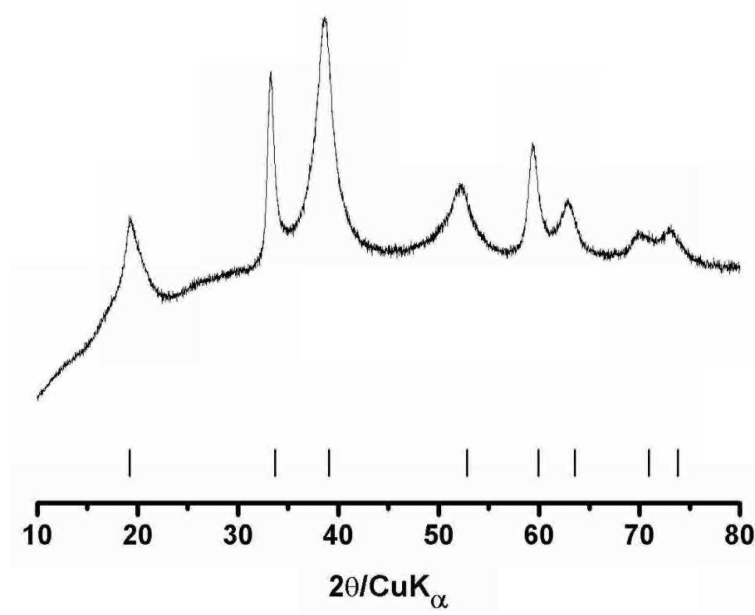
도면8



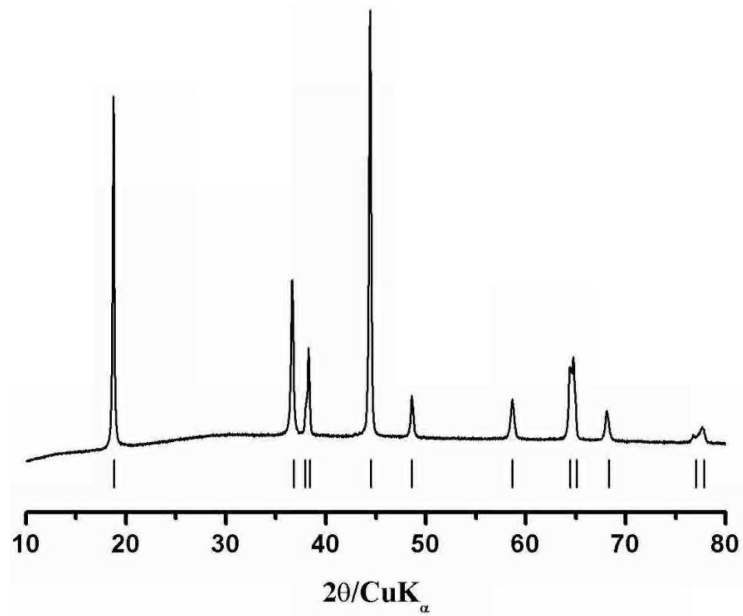
도면9



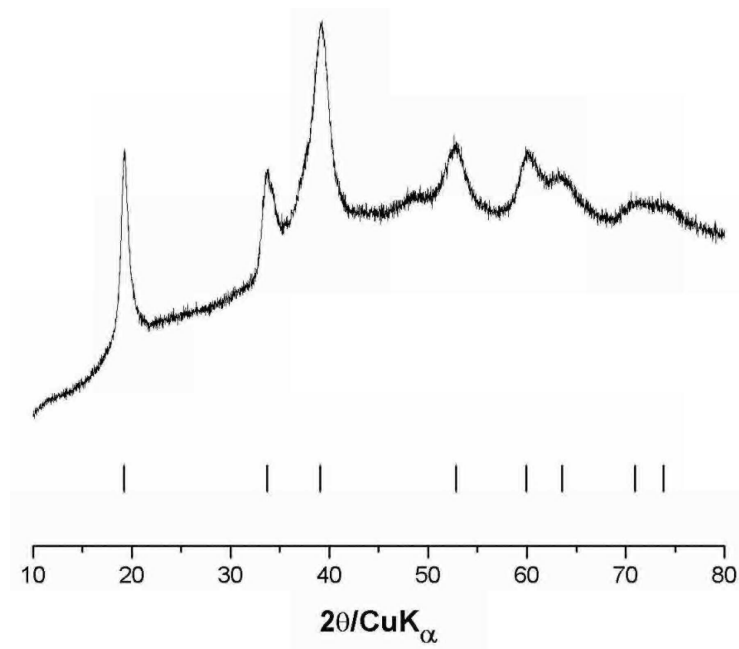
도면10



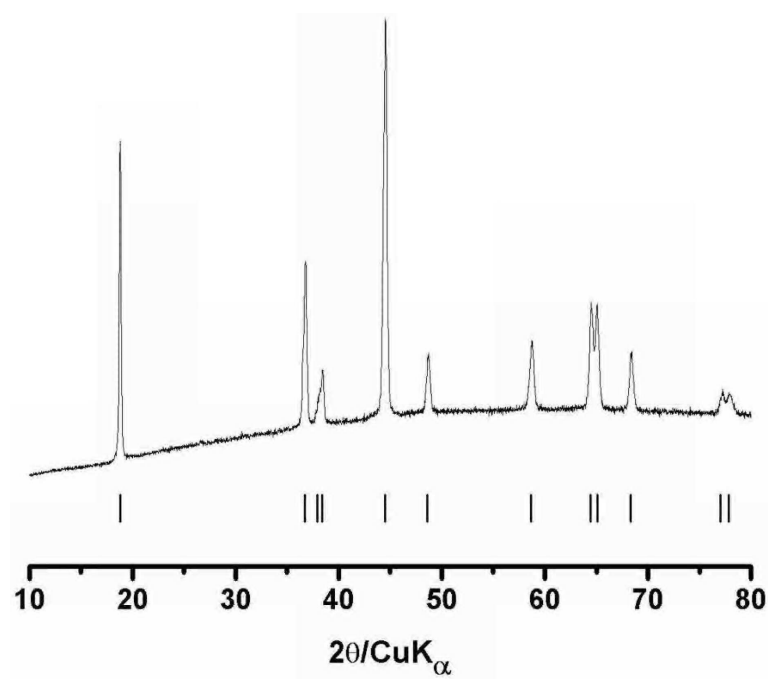
도면11



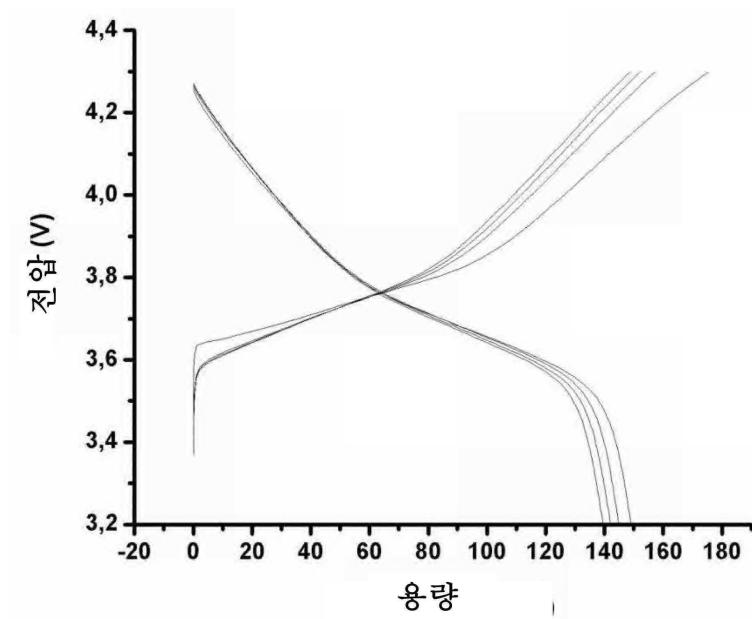
도면12



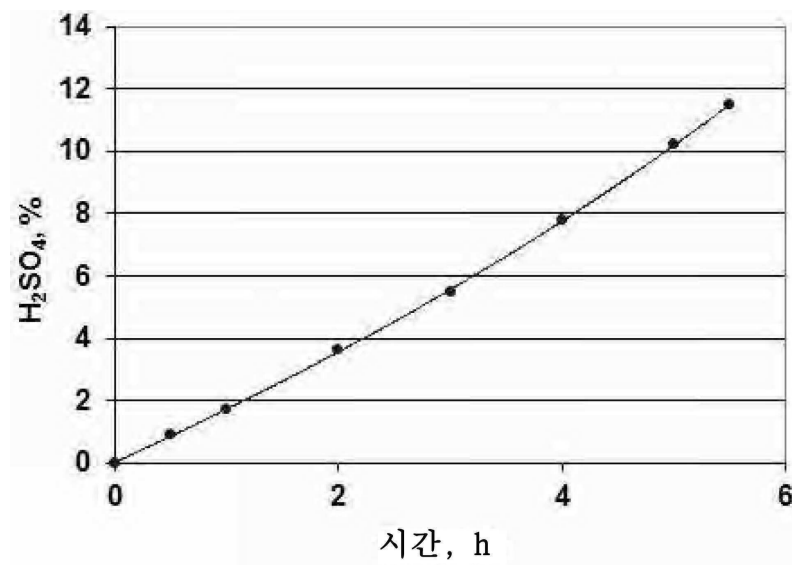
도면13



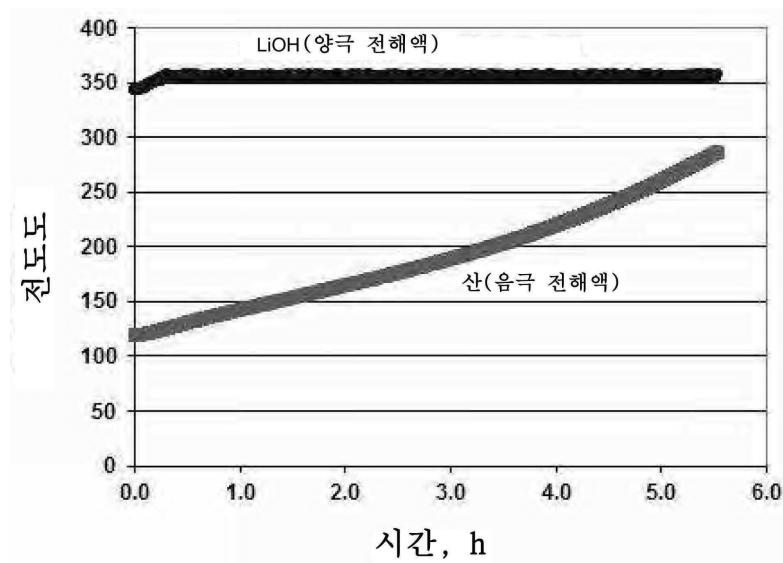
도면14



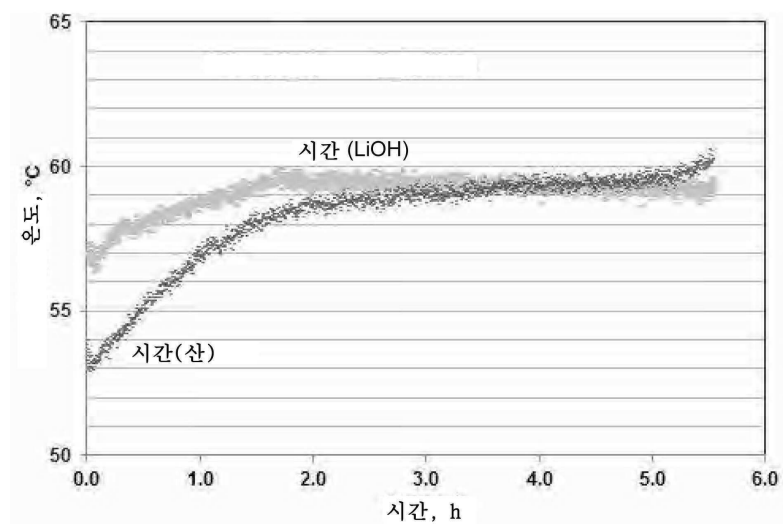
도면15



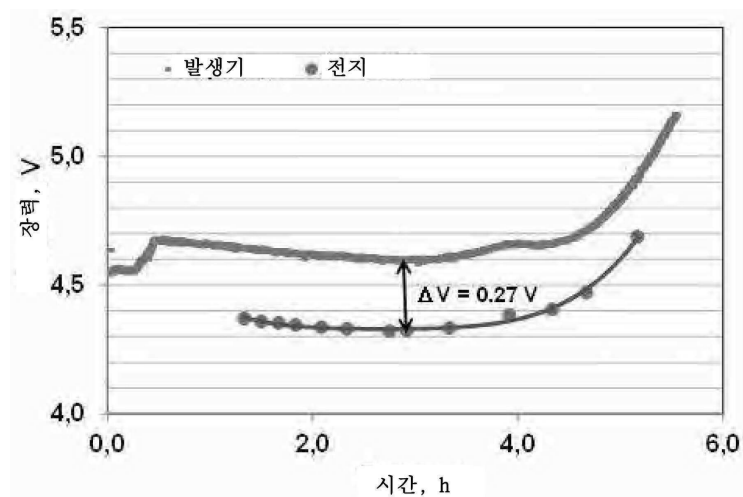
도면16



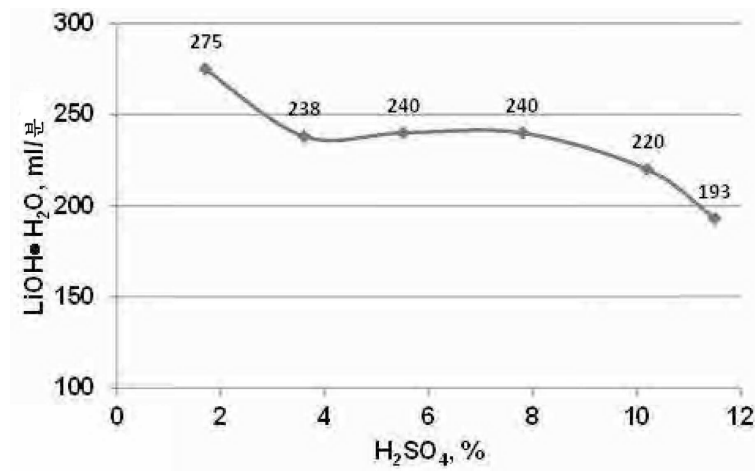
도면17



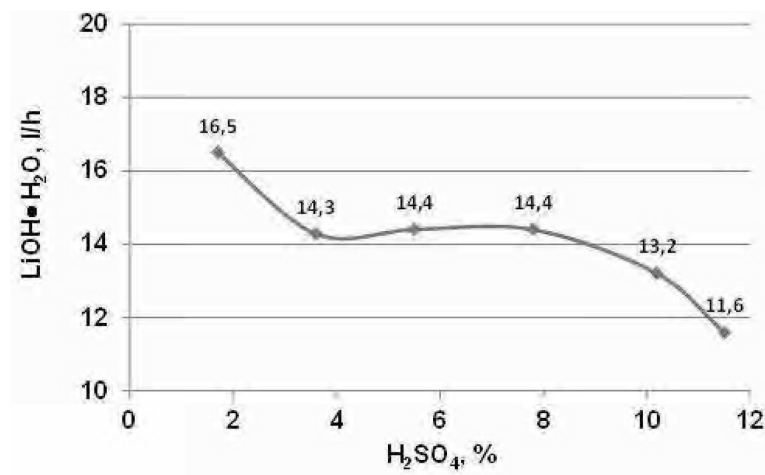
도면18



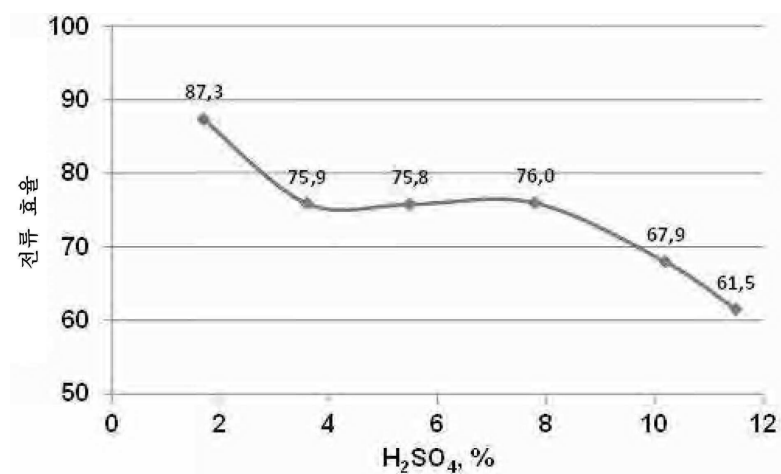
도면19



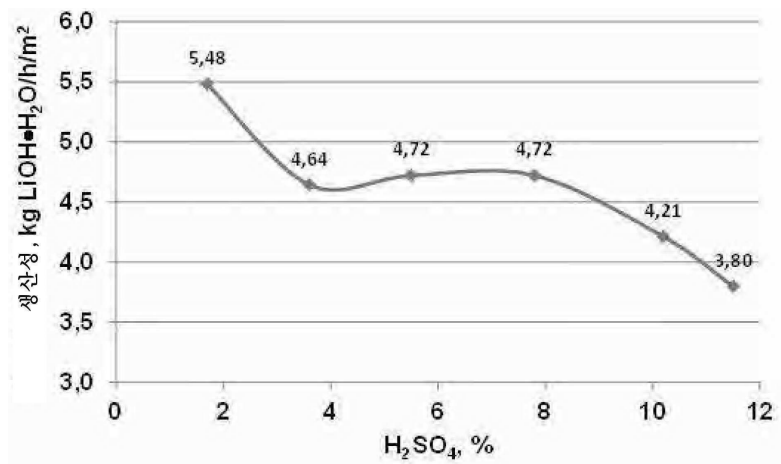
도면20



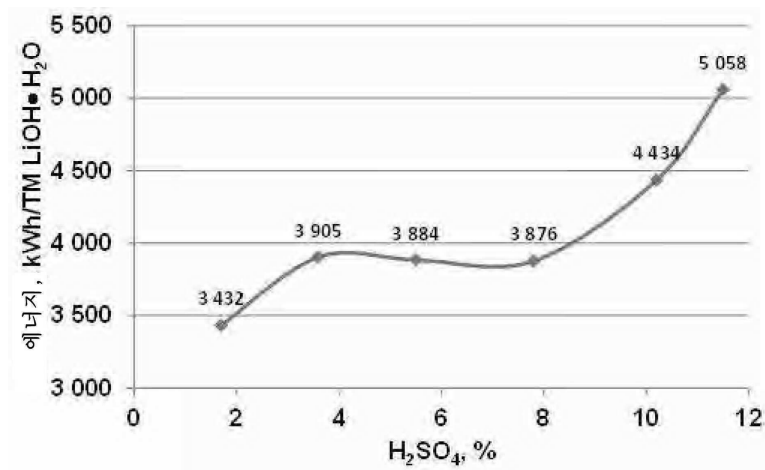
도면21



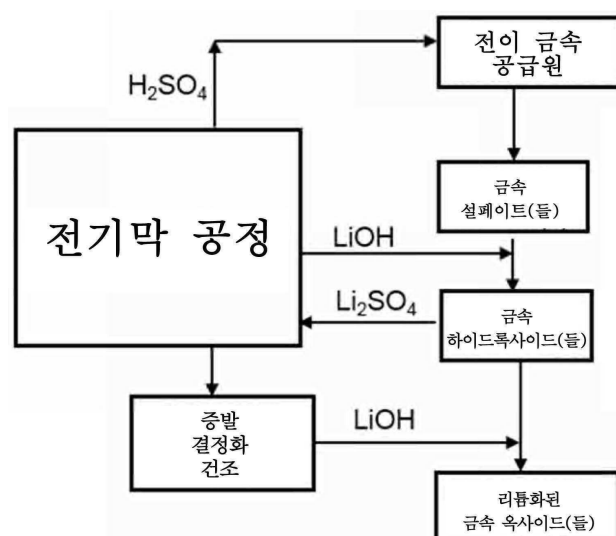
도면22



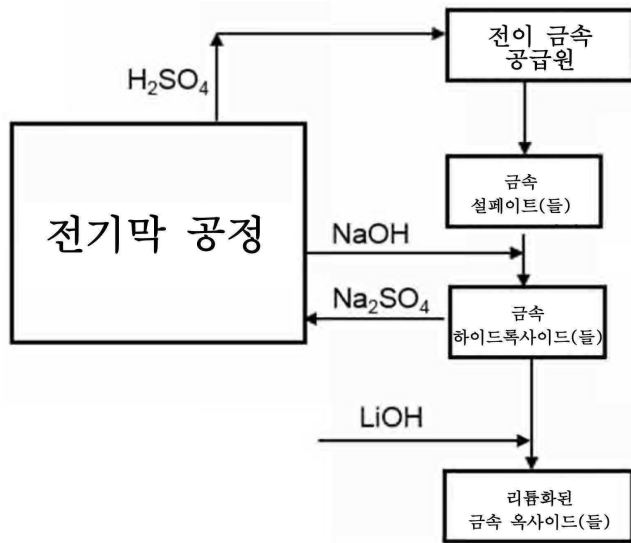
도면23



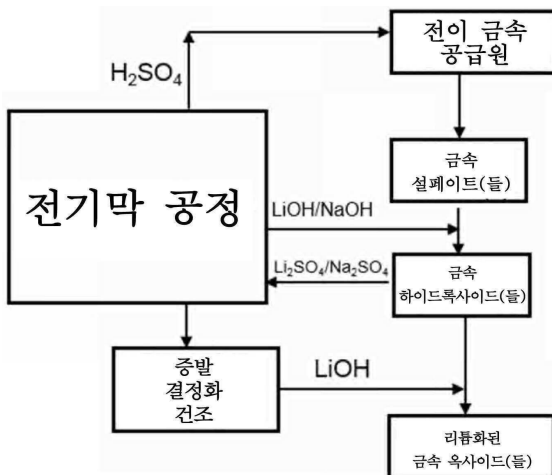
도면24



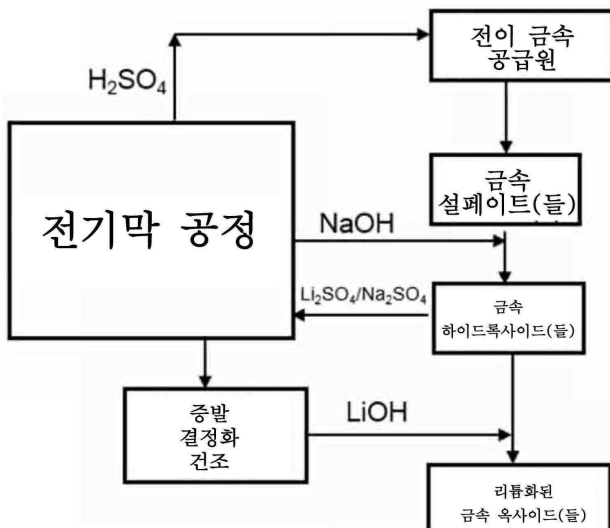
도면25



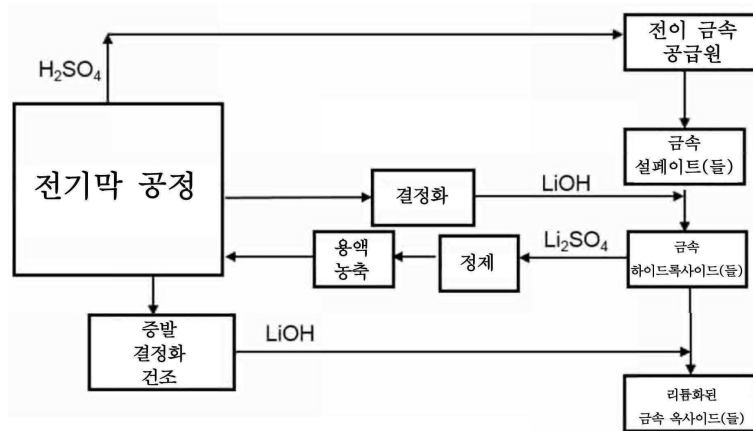
도면26



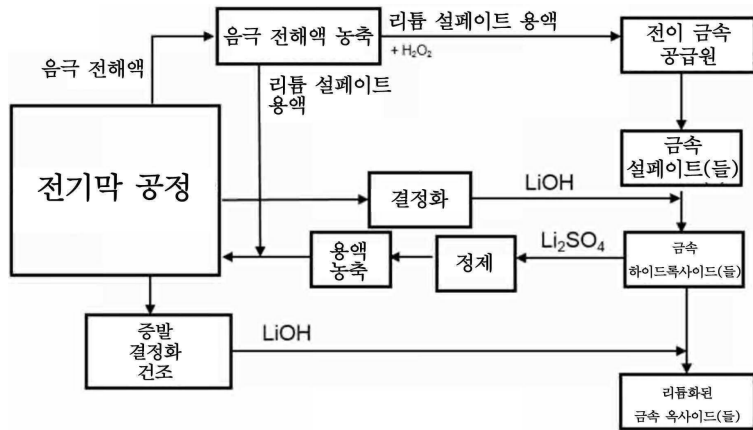
도면27



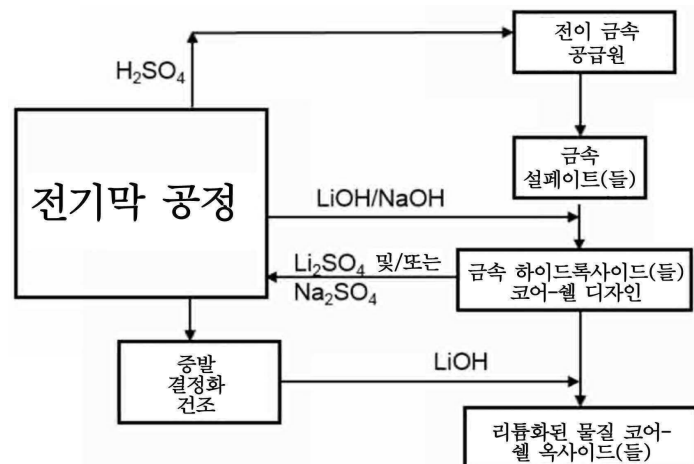
도면28



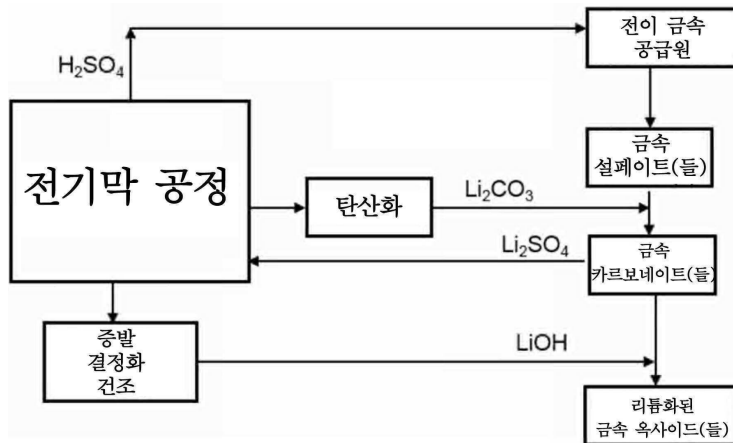
도면29



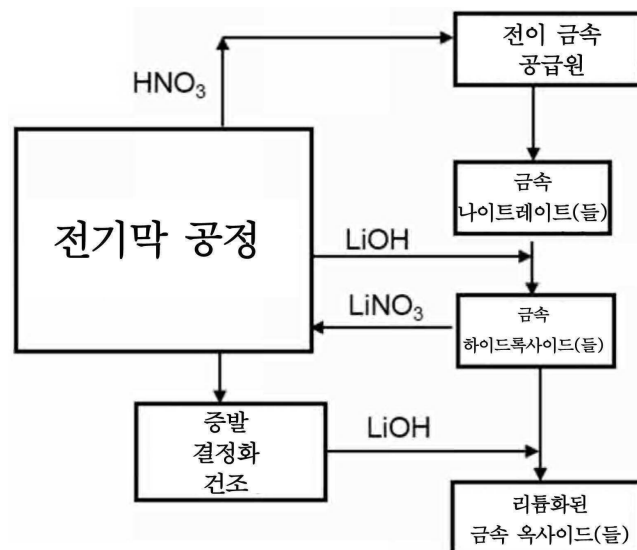
도면30



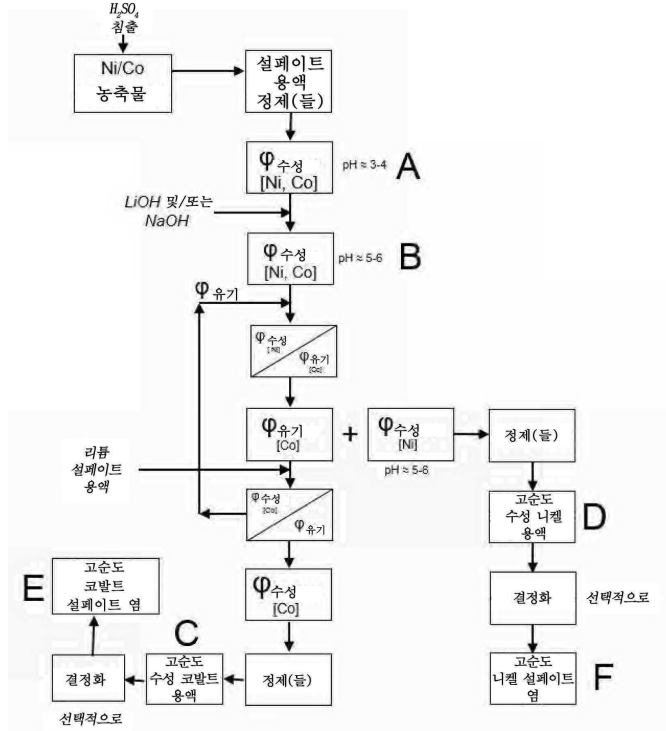
도면31



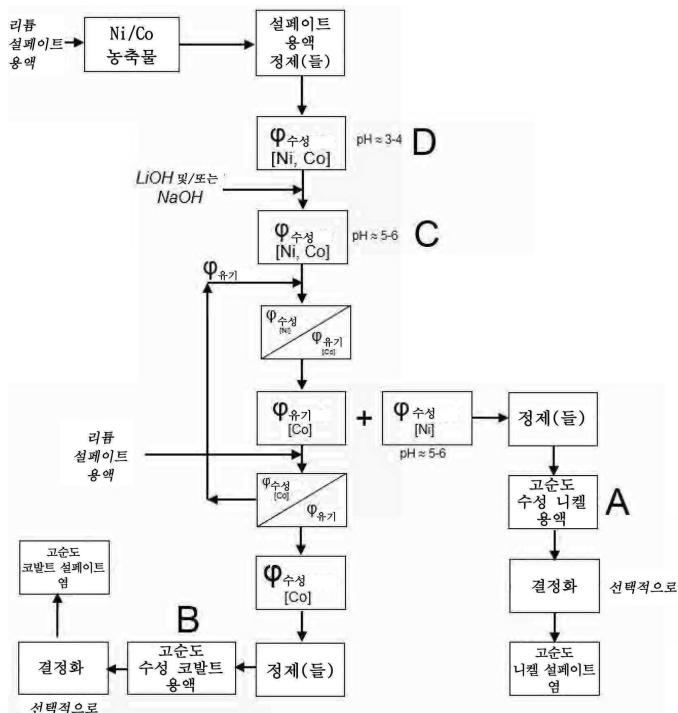
도면32



도면33



도면34



도면35

