



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년01월06일  
(11) 등록번호 10-2750561  
(24) 등록일자 2025년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/54 (2006.01) C22B 1/00 (2006.01)  
C22B 26/12 (2006.01) C22B 3/00 (2006.01)  
C22B 7/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 10/54 (2023.01)  
C22B 1/005 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-7019963  
(22) 출원일자(국제) 2018년12월10일  
심사청구일자 2021년12월06일  
(85) 번역문제출일자 2020년07월09일  
(65) 공개번호 10-2020-0096965  
(43) 공개일자 2020년08월14일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/084102  
(87) 국제공개번호 WO 2019/121086  
국제공개일자 2019년06월27일  
(30) 우선권주장  
17208294.3 2017년12월19일  
유럽특허청(EPO)(EP)  
(56) 선행기술조사문헌  
US20170077564 A1\*  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
바스프 에스이  
독일 루트비히스하펜 암 라인 67056 칼-보슈-스트  
라제 38  
(72) 발명자  
로데 볼프강  
독일 67056 루트비히사펜 칼-보슈-슈트라제 38  
차일링거 미하엘  
독일 67056 루트비히사펜 칼-보슈-슈트라제 38  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김태홍

(54) 발명의 명칭 금속 니켈을 사용한 침출물의 처리에 의한 배터리 재활용

(57) 요약

니켈 및 리튬을 함유하는 양극활물질로부터 전이 금속을 회수하기 위한 프로세스로서, 상기 프로세스는 (a) 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료를 침출제 (바람직하게는 황산, 염산, 질산, 메탄술폰산, 옥살산 및 구연산으로부터 선택된 산) 로 처리하는 단계, (b) pH 값을 2.5 내지 8 로 조절하는 단계, 및 (c) 단계 (b) 에서 수득된 용액을 금속 니켈, 코발트 또는 망간, 또는 이들 중 적어도 둘의 조합으로 처리하는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

*C22B 23/0407* (2013.01)

*C22B 23/0461* (2013.01)

*C22B 26/12* (2013.01)

*C22B 7/007* (2013.01)

(72) 발명자

**아데르만 토르벤**

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎬 38

**바이구니 자비네**

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎬 38

**젤러 파비안**

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎬 38

**쉬에를레-아르트 케르슈턴**

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎬 38

**릴 토마스 미하엘**

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎬 38

(56) 선행기술조사문헌

W02016194658 A1\*

JP2016500754 A\*

GB0842946 A\*

JP2003031229 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

니켈 및 리튬을 함유하는 양극활물질로부터 전이 금속을 회수하기 위한 프로세스로서,

(a) 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료를 침출제로 처리하는 단계,

(b) pH 값을 2.5 내지 8 로 조절하는 단계, 및

(c) 단계 (b) 에서 수득된 용액을 금속 니켈, 코발트 또는 망간, 또는 이들 중 적어도 둘의 조합으로 처리하는 단계

를 포함하고,

단계 (b) 와 단계 (c) 사이에 단계 (b1) 이 수행되며, 상기 단계 (b1) 은 Al, Fe, Zr, Zn, Ca 또는 Cu 의 포스페이트, 텅스테이트, 산화물, 수산화물 또는 옥시수산화물 또는 이들 중 적어도 둘의 조합의 침전물의 제거를 포함하는, 프로세스.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (b1) 은 Al, Fe, Zr, Zn, 또는 Cu 의 포스페이트, 산화물, 수산화물 또는 옥시수산화물 또는 이들 중 적어도 둘의 조합의 침전물의 제거를 포함하는, 프로세스.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

전이 금속이 회수될 상기 양극활물질은 코발트와 망간 중 적어도 하나를 또한 함유하는, 프로세스.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

단계 (b) 는 수산화나트륨, 수산화리튬, 암모니아 및 수산화칼륨 중 적어도 하나의 첨가에 의해 수행되는, 프로세스.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

단계 (c) 는 25 내지 60 °C 의 온도에서 수행되는, 프로세스.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

단계 (c) 는 2 내지 5 의 pH 값에서 수행되는, 프로세스.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

단계 (a) 전에, 다음의 방법: 비중 선별 (gravity concentration) 또는 부유 또는 조밀 매체 분리 (dense media separation) 중 적어도 하나에 의해 탄소 및 중합체 재료의 제거가 수행되는, 프로세스.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (a) 에서, 환원제가 첨가되는, 프로세스.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (a) 와 단계 (b) 사이에, 단계 (a1) 가 수행되며, 상기 단계 (a1) 는 비용해 고형물의 제거를 포함하는, 프로세스.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 프로세스는 혼합 수산화물, 혼합 옥시수산화물 또는 혼합 카보네이트로서 니켈 및 선택적으로는 코발트 또는 망간을 침전시키는 추가적인 단계 (d) 를 포함하는, 프로세스.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 프로세스는 카보네이트 또는 수산화물로서의 침전을 통해 리튬을 회수하는 추가적인 단계 (e1) 를 포함하는, 프로세스.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 프로세스는 전기분해 또는 전기투석을 통해 리튬을 회수하는 추가적인 단계 (e2) 를 포함하는, 프로세스.

**청구항 13**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 침출제는 황산, 염산, 질산, 메탄술폰산, 옥살산 및 구연산으로부터 선택된 산을 포함하는, 프로세스.

**청구항 14**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (c) 로부터 수득된 용액은, 니켈 및/또는 코발트와 같은 금속을 침전시키기 위한, 100 °C 초과와 온도 및 5 bar 초과와 분압에서의 상기 용액에의 수소 주입, 및 선택적으로 후속하는, 수득된 침전물의 분리에 의해 처리되는, 프로세스.

**청구항 15**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (c) 로부터 수득된 용액은 상기 용액을 함유하는 전해질 (electrolyte) 의 전기분해에 의해 처리되는, 프로세스.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 니켈 및 리튬을 함유하는 양극활물질로부터 전이 금속을 회수하기 위한 프로세스에 관한 것으로, 상기 프로세스는 (a) 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료를 침출제 (바람직하게는 황산, 염산, 질산, 메탄술폰산, 옥살산 및 구연산으로부터 선택된 산) 로 처리하는 단계, (b) pH 값을 2.5 내지 8 로 조절하는 단계, 및 (c) 단계 (b) 에서 수득된 용액을 금속 니켈, 코발트 또는 망간, 또는 이들 중 적어도 둘의 조합으로 처리하는 단계를 포함한다.

**배경 기술**

[0002] 전기 에너지의 저장은 점점 더 많은 관심을 받고 있는 주제이다. 전기 에너지의 효율적인 저장은 전기 에너

지가 유리할 때에 생성될 수 있게 하고 필요할 때에 그리고 필요한 곳에서 사용될 수 있게 한다. 이차 전기 화학 전지는 재충전 가능성으로 인해 이러한 목적에 매우 적합하다. 이차 리튬 배터리는 리튬의 작은 원자량과 큰 이온화 에너지로 인해 높은 에너지 밀도를 제공하므로 에너지 저장에 특히 관심을 받고 있으며, 휴대폰, 랩톱 컴퓨터, 미니 카메라 등과 같은 많은 휴대용 전자 장치뿐만 아니라 전기 자동차를 위한 전원으로 널리 사용되고 있다. 특히 코발트 및 니켈과 같은 원료에 대한 증가하는 수요가 향후 도전을 초래할 것이다.

[0003] 리튬 이온 배터리의 수명은 무제한이 아니다. 따라서, 점점 더 많은 사용된 리튬 이온 배터리가 생길 것으로 예상된다. 이는 코발트, 니켈 및 리튬을 함유하고 있으므로, 차세대 리튬 이온 배터리를 위한 귀중한 원료 소스를 형성할 수도 있다. 이러한 이유로, 사용된 리튬 이온 배터리로부터 전이 금속 및 선택적으로는 심지어 리튬을 재활용한다는 목표로 많은 연구가 행해졌다.

[0004] 사양 및 요구 사항을 충족하지 않는 리튬 이온 배터리 또는 리튬 이온 배터리의 일부, 소위 사양을 벗어난 (off-spec) 재료 및 생산 폐기물이 또한 원료 소스가 될 수도 있다.

[0005] 2 개의 주요 공정이 원료 회수를 거쳤다. 하나의 주요 공정은 해당 배터리 스크랩의 건식야금 제련 및 이어서 제련 공정으로부터 수득된 금속 합금 (매트) 의 습식야금 프로세싱에 기초한다. 다른 주요 공정은 배터리 스크랩 재료의 직접 습식야금 프로세싱이다. 원리는 J. Power Sources, 2014, 262, 255 페이지 이후에 개시되어 있다. 이러한 습식야금 공정은 전이 금속을 그 염의 수용액으로서 또는 침전된 형태로, 예를 들어 수산화물로서 개별적으로 또는 이미 새로운 양극활물질을 제조하기 위해 원하는 화학량론으로 제공할 것이다. 후자의 경우, 금속 염 용액의 조성은 단일 금속 성분의 첨가에 의해 원하는 화학량론으로 조절될 수 있다.

[0006] WO 2017/091562 에는, 전이 금속들의 공침 (co-precipitation) 이 기술되어 있다. WO 2014/180743 에는, 암모니아 또는 아민이 사용되는 공침 공정이 기술되어 있다.

[0007] 당업계에 공지된 공정의 주요 단점은 많은 재활용된 전이 금속 용액 또는 수산화물이 개별 리튬 이온 배터리의 다양한 원소로부터 유래하는 니켈/코발트 화합물 이외의 화합물로 고통 받는다는 것이다. 예는 특히 Sn, Zr, Zn, Cu, Fe, F, P, 및 Al 이다. 철과 아연은 종종 하우징의 일부이다. 주석은 예를 들어 뿔뿔 부분으로부터 뿔뿔의 성분일 수 있다. 알루미늄이 도핑으로서 또는 NCA (lithiated nickel cobalt aluminum oxide) 와 같은 재료 중의 기준 성분 (key component) 으로서 사용될 수 있지만, 배터리 스크랩에 존재하는 양은 일정하지 않으며 일반적으로 너무 높다. 알루미늄 및 구리는 집전체 (current collector) 에 포함될 수 있는 반면, 알루미늄은 또한 배터리 하우징의 일부일 수도 있다. 불소 및 인은 액체 전해질, 예를 들어 널리 사용되는 염 LiPF<sub>6</sub> 에 함유된다. 특히 구리는 매우 바람직하지 않으며, 심지어 양극활물질에서의 10 ppm 초과 미량도 많은 경우에 용인되지 않는다.

[0008] US 2007/0196725 에는, 구리 제거 방법이 기술되어 있다. 그러나, 이 방법은 다른 불순물이 도입되면서 구리가 제거된다는 단점이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 니켈 및 해당되는 경우 코발트 및/또는 망간과 같은 전이 금속의 용이한 회수를 허용하는 프로세스를 제공하는 것이다. 본 발명의 특별한 목적은 새로운 양극활물질의 합성을 위해 수득된 용액을 직접 사용할 수 있도록 구리, 철 및 아연과 같은 허용 가능한 미량의 불순물만을 함유하는 전이 금속의 회수를 허용하는 프로세스를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 따라서, 이하에서 발명의 프로세스 또는 발명의 재활용 프로세스로도 칭하는 처음에 규정된 바와 같은 프로세스가 발견되었다. 발명의 방법은 이하에서 단계 (a), 단계 (b), 단계 (c) 등으로도 칭하는, 아래에서 보다 상세하게 규정된 단계들을 포함한다:

[0011] (a) 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료를 침출제 (바람직하게는 황산, 염산, 질산, 메탄술폰산, 옥살산 및 구연산으로부터 선택된 산) 로 처리하는 단계,

[0012] (b) pH 값을 2.5 내지 8 로 조절하는 단계, 및

- [0013] (c) 단계 (b) 에서 수득된 용액을 금속 니켈, 코발트 또는 망간, 또는 이들 중 적어도 둘의 조합으로 처리하는 단계.
- [0014] 단계 (a) 내지 (c) 는 상기 순서로 수행된다.
- [0015] 프로세스는 니켈 및 리튬을 함유하는 양극활물질로부터 전이 금속의 회수에 적합하다. 리튬 이온 배터리로부터 전이 금속의 회수는 일반적으로, 전이 금속 (예컨대, 니켈, 코발트 및/또는 망간) 및 선택적으로 추가의 유용한 원소 (예컨대, 리튬 및/또는 탄소) 가 적어도 부분적으로, 전형적으로 각각 적어도 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 99, 99.9 또는 약 100 중량% 의 회수율로 회수될 수 있다는 것을 의미한다. 바람직하게는, 프로세스에 의해 적어도 니켈이 회수된다.
- [0016] **양극활물질**은 일반적으로, 상업적으로 입수 가능한 리튬 이온 배터리의 양극을 의미한다. 양극활물질은 일반적으로, 사용된 또는 새로운 리튬 이온 배터리와 같은 리튬 이온 배터리, 리튬 이온 배터리의 일부, 그의 사양을 벗어난 재료 (예를 들어, 사양 및 요구 사항을 충족하지 않는 것), 또는 리튬 이온 배터리로부터의 생산 폐기물로부터 유래한다. 바람직하게는, 전이 금속이 회수될 양극활물질은 코발트와 망간 중 적어도 하나를 또한 함유한다.
- [0017] **단계 (a)**
- [0018] 단계 (a) 는 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료를 침출제 (바람직하게는 황산, 염산, 질산, 메탄술폰산, 옥살산 및 구연산으로부터 선택된 산) 로 처리하는 것을 포함한다. 바람직하게는, 그러한 산은 수성 산이다.
- [0019] 상기 **리튬 함유 전이 금속 산화물 재료**는 일반적으로 리튬 이온 배터리 또는 리튬 이온 배터리의 일부에서 유래하는 재료이다. 안전상의 이유로, 이러한 리튬 이온 배터리는 완전히 방전되며, 그렇지 않으면 화재 및 폭발 위험을 구성하는 쇼트컷이 발생할 수 있다. 이러한 리튬 이온 배터리는 분해, 편칭, 예컨대 해머 밀에서 밀링, 또는 예컨대 산업용 파쇄기에서 파쇄될 수 있다. 이러한 처리는 배터리 구성요소와 공기 및 물의 반응을 피하기 위해 불활성 조건 하에서 행해질 수 있다. 적합한 불활성 조건은 예를 들어 아르곤, 질소 또는 이산화탄소와 같은 불활성 가스이거나 진공이다. 개별 배터리 구성요소와 물의 직접적이고 완전한 반응, 예를 들어 LiPF<sub>6</sub> 또는 불완전한 방전으로 인한 잔류 리튬 중의 완전한 가수 분해를 보장하기 위해 수 중에서 배터리 또는 배터리 부품의 전체 분쇄 공정을 수행하는 것도 또한 가능하다.
- [0020] 단계 (a) 를 시작하기 전에, 예컨대 기계적 제거 또는 건조에 의해, 예를 들어 50 내지 200 °C 의 온도에서, 전해질, 특히 유기 용매 또는 유기 용매들의 혼합물을 포함하는 전해질을 적어도 부분적으로 제거하는 것이 유리하다. 유기 용매(들)의 제거를 위한 바람직한 압력 범위는 0.01 내지 2 bar, 바람직하게는 10 내지 100 mbar 이다.
- [0021] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 **배터리 스크랩**으로부터 유래한다. 이러한 배터리 스크랩은 사용된 배터리 또는 생산 폐기물, 예를 들어 사양을 벗어난 재료로부터 유래할 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 상기 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 기계적으로 처리된 배터리 스크랩, 예를 들어 해머 밀 또는 산업용 파쇄기에서 처리된 배터리 스크랩으로부터 유래한다. 이러한 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 1 μm 내지 1 cm, 바람직하게는 1 내지 500 μm, 특히 3 내지 250 μm 의 평균 입자 직경 (D50) 을 가질 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에서, 하우징, 와이어링 및 전극 캐리어 필름과 같은 배터리 스크랩의 더 큰 부분은 기계적으로 분리되어, 해당 재료가 본 발명의 프로세스에 사용되는 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료로부터 폭넓게 배제될 수 있다.
- [0023] 상기 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 규칙적인 형상을 가질 수 있지만, 일반적으로 불규칙한 형상을 갖는다. 그렇지만, 예를 들어 강제 가스 스트림, 공기 분리 또는 분류에서 유기 플라스틱 및 알루미늄 포일 또는 구리 포일로 제조된 하우징 부품과 같은 가벼운 부분을 가능한 한 많이 제거하는 것이 바람직하다.
- [0024] 파쇄된 배터리 스크랩 재료는 일부 구성요소를 회수하기 위해 분류 기술을 받을 수 있다. 자화 가능한 구성요소는 자력 분리에 의해, 전도성 금속 부품은 와상 전류 분리에 의해, 그리고 절연성 구성요소는 일렉트로소팅에 의해 회수될 수 있다. 센서 기반 분류 기술이 또한 사용될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시형태에서, 기계적으로 처리된 배터리 스크랩은 유기 화합물, 예를 들어 전해질 및 전도성 염 및 첨가제를 제거하기 위해 용매 처리 (solvent treatment) 를 거친다. 바람직하게는 이는 물 또는 습도를

배제하고 수행된다. 적합한 용매는 디메틸 카보네이트 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트와 같은 알킬 카보네이트 또는 에테르, 케톤 또는 니트릴의 그룹으로부터의 용매이다.

- [0026] 본 발명의 일 실시형태에서, 기계적으로 처리된 배터리 스크랩은 리튬 전이 금속 산화물을 집전체 필름에, 예를 들어 그래파이트를 집전체 필름에 결합시키는데 사용된 중합체 바인더를 용해시키고 분리하기 위해 용매 처리를 거친다. 적합한 용매는 순수한 형태로, 2 중 이상의 혼합물로서 또는 1 내지 99 중량%의 물과의 혼합물로서 N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디-메틸아세트아미드, N-에틸피롤리돈, 테트라메틸우레아, 트리에틸포스페이트, 트리메틸포스페이트 및 디메틸술폭시드이다.
- [0027] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 리튬 이온 배터리의 일부로부터의 다른 부품 또는 재료와 같은 많은 양의 불순물을 함유하지 않지만, 이에 제한되지는 않는다. 이러한 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 상응하는 양극활물질, 배터리 또는 전지의 제조로부터 사양을 벗어난 재료로부터 유래할 수 있다.
- [0028] 그러나, 본 발명의 방법의 바람직한 실시형태에서, 상기 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 니켈/리튬 화합물, 또는 적용 가능한 경우, 리튬/니켈/코발트 성분 또는 리튬/니켈/코발트/망간 화합물 **이외의 화합물** 0.1 내지 80 중량%를 함유하고, 극한의 경우, 유용한 재료는 소수 (minority) 성분이다. 이러한 성분의 예는 이하에서 전도성 탄소, 예를 들어 그래파이트, 수트 (soot) 및 그래핀으로도 지칭되는 전기 전도성 형태의 탄소이다. 이러한 성분의 추가의 예는 전해질에 사용되는 용매, 예를 들어 디에틸 카보네이트와 같은 유기 카보네이트이다. 이러한 성분의 추가 예는 구리 및 그 화합물, 알루미늄 및 알루미늄의 화합물, 예를 들어 알루미늄, 철 및 철 화합물, 아연 및 아연 화합물, 규소 및 규소 화합물, 예를 들어 실리카 및 산화된 규소  $SiO_y$  ( $0 < y < 2$ ), 주석, 규소-주석 합금, 귀금속 (예를 들어, Ag, Au, Pd, Pt) 및 이들의 화합물 및 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 플루오르화 중합체 (예를 들어 폴리비닐리덴 플루오라이드 등)와 같은 유기 중합체이다. 불순물의 추가 예는 예를 들어 널리 사용되는  $LiPF_6$ 에서 액체 전해질로부터 유래할 수 있는 플루오라이드 및 인의 화합물, 및  $LiPF_6$ 의 가수 분해로부터 유래하는 생성물이다. 본 발명의 프로세스를 위한 시작 재료로서 역할하는 배터리 스크랩은 많은 소스로부터 유래할 수 있고, 따라서 대부분의 실시형태에서 상기 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 니켈/코발트 화합물 또는 적용 가능한 경우 니켈/코발트/망간 성분 이외의 화합물을 함유하며, 이러한 성분 중 하나는 전체 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료를 참조하여 2 내지 65 중량%의 전기 전도성 형태의 탄소이다.
- [0029] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 상기 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 20 ppm 내지 3 중량%의 구리를 금속으로서 또는 하나 이상의 그의 화합물 형태로 함유한다.
- [0030] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 상기 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 100 ppm 내지 15 중량%의 알루미늄을 금속으로서 또는 하나 이상의 그의 화합물 형태로 함유한다.
- [0031] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 상기 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 100 ppm 내지 5 중량%의 철을 금속 또는 합금으로서 또는 하나 이상의 그의 화합물 형태로 함유한다.
- [0032] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 상기 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 20 ppm 내지 2 중량%의 아연을 금속 또는 합금으로서 또는 하나 이상의 그의 화합물 형태로 함유한다.
- [0033] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 상기 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 20 ppm 내지 2 중량%의 지르코늄을 금속 또는 합금으로서 또는 하나 이상의 그의 화합물 형태로 함유한다.
- [0034] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 상기 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 20 ppm 내지 2 중량%의 텅스텐을 금속 또는 합금으로서 또는 하나 이상의 그의 화합물 형태로 함유한다.
- [0035] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 상기 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 2 중량% 내지 8 중량%의 불소를 함유하며, 이는 중합체에 결합된 유기 플루오라이드 및 무기 플루오라이드들 중의 하나 이상에서의 무기 플루오라이드의 총합으로 계산된다.
- [0036] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 상기 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 0.2 중량% 내지 2 중량%의 인을 함유한다. 인은 하나 이상의 무기 화합물에서 발생할 수 있다.
- [0037] 상기 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 니켈, 바람직하게는 니켈 및 코발트와 망간 중의 적어도 하나를 함유한다. 이러한 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료의 예는  $LiNiO_2$ , 리튬화 (lithiated) 니켈 코발트 망간 산화

물 ("NCM") 또는 리튬화 니켈 코발트 알루미늄 산화물 ("NCA") 또는 이들의 혼합물에 기초할 수 있다. 이러한 혼합물이 리튬 코발트 산화물 또는 리튬 망간 산화물 화합물을 함유하는 것도 또한 가능하다.

[0038] 층상 (layered) **니켈-코발트-망간 산화물**의 예는 일반식  $Li_{1+x}(Ni_aCo_bMn_cM^1_d)_{1-x}O_2$  의 화합물이며, 여기서  $M^1$  은 Mg, Ca, Ba, Al, Ti, Zr, Zn, Mo, V 및 Fe 로부터 선택되고, 추가 변수는 다음과 같이 규정된다:

[0039]  $0 \leq x \leq 0.2$ ,

[0040]  $0.1 \leq a \leq 0.8$ ,

[0041]  $0 \leq b \leq 0.5$ , 바람직하게는  $0.05 < b \leq 0.5$ ,

[0042]  $0 \leq c \leq 0.6$ ,

[0043]  $0 \leq d \leq 0.1$ , 및  $a + b + c + d = 1$ .

[0044] 바람직한 실시형태에서, 일반식 (I) 에 따른 화합물에서:

[0045]  $Li_{(1+x)}[Ni_aCo_bMn_cM^1_d]_{(1-x)}O_2$  ... (I)

[0046]  $M^1$  은 Ca, Mg, Zr, Al 및 Ba 에서 선택되고,

[0047] 추가 변수는 위에서 규정된 바와 같다.

[0048] 리튬화 니켈-코발트 알루미늄 산화물의 예는 일반식  $Li[Ni_hCo_iAl_j]O_{2+r}$  의 화합물이다. r, h, i 및 j 에 대한 전형적인 값은 다음과 같다:

[0049] h 는 0.8 내지 0.90 이고,

[0050] i 는 0.15 내지 0.19 이고,

[0051] j 는 0.01 내지 0.05 이고,

[0052] r 은 0 내지 0.4 이다.

[0053]  $Li_{(1+x)}[Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}]_{(1-x)}O_2$ ,  $Li_{(1+x)}[Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}]_{(1-x)}O_2$ ,  $Li_{(1+x)}[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]_{(1-x)}O_2$ ,  $Li_{(1+x)}[Ni_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.3}]_{(1-x)}O_2$ , 및  $Li_{(1+x)}[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]_{(1-x)}O_2$  (각각에서 x 는 위에서 규정된 바와 같음) 가 특히 바람직하다.

[0054] **단계 (a) 전에**, 상기 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료를 물로 세척하여 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료로부터 액체 불순물 및 수용성 불순물을 제거하는 것이 바람직하다. 상기 세척 단계는 예를 들어 불 밀 또는 교반된 불 밀에서의 그라인딩에 의해 개선될 수 있다.

[0055] 세척된 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 고체-액체 분리 단계, 예를 들어 여과 또는 원심 분리 또는 임의의 종류의 침강 및 경사 (sedimentation and decantation) 에 의해 회수될 수 있다. 이러한 고체 리튬 함유 전이 금속 재료의 더 미세한 입자의 회수를 지원하기 위해, 응집제, 예컨대 폴리아크릴레이트가 첨가될 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (a) 전에, 보통 고체-고체 분리 방법인 다음의 방법: 비중 선별 (gravity concentration) 또는 부유 또는 조밀 매체 분리 (dense media separation) 또는 자력 분리 중 적어도 하나에 의해 탄소 및/또는 중합체 재료의 제거가 수행된다.

[0057] 본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (a) 전에 수득된 수성 슬러리는 부유 단계를 거친다. 부유 단계는 금속 또는 금속 산화물 성분으로부터 탄소 및 중합체와 같은 소수성 비수용성 성분을 분리하는 역할을 한다. 이러한 부유 단계는 기계적, 칼럼 또는 공압 또는 하이브리드 부유에 의해 수행될 수 있다. 많은 실시형태에서, 콜렉터 화합물이 슬러리에 첨가되어 소수성 성분을 더욱 소수성으로 만든다. 탄소 및 중합체 재료에 적합한 콜렉터 화합물은 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료의 1 g 내지 50 kg/t 의 양으로 도입되는 탄화수소 또는 지방 알코올이다. 부유를 반대 의미로 수행하는 것, 즉 특수 콜렉터 물질, 예를 들어 지방 알코올 설페이트 또는 에스테르쿼트 (esterquat) 에 의해 원래 친수성 성분을 강 소수성 성분으로 변형시키는 것도 또한 가능하다. 탄화수소 콜렉터를 사용하는 직접 부유 (direct flotation) 가 바람직하다. 탄소 및 중합체 재료 입자에 대한 부유의 선택성을 개선하기 위해, 거품 상 (froth phase) 에서의 혼입된 금속 및 금속 산화물 성분

의 양을 감소시키는 억제제가 첨가될 수 있다. 사용될 수 있는 억제제는 3 내지 9 의 pH 값을 제어하기 위한 산 또는 염기, 또는 더 친수성인 성분에 흡착될 수 있는 이온성 성분일 수 있다. 부유 효율을 증가시키기 위해, 부유 조건 하에서 소수성 표적 입자와 응집체를 형성하는 담체 입자를 첨가하는 것이 유리할 수 있다.

- [0058] 분류, 비중 선별 및 조밀 매체 분리와 같은 금속 및 금속 산화물로부터 탄소 및 중합체 재료를 분리하기 위해 적용될 수 있는 다른 고체-고체 분리 단계는 상이한 입자들 사이의 크기 및 밀도 차이에 기초한다.
- [0059] 자성 또는 자화 가능한 금속 또는 금속 산화물 성분은 자화 가능한 성분의 자화율 (susceptibility) 에 따라 저, 중 또는 고강도 자기 분리기를 사용하는 자력 분리에 의해 분리될 수 있다. 자성 담체 입자를 첨가하는 것도 또한 가능하다. 이러한 자성 담체 입자는 표적 입자와 응집체를 형성할 수 있다. 이로써 비자성 재료가 자력 분리 기술에 의해 제거될 수 있다. 바람직하게는, 자성 담체 입자는 분리 프로세스 내에서 재 활용될 수 있다.
- [0060] 상기 고체-고체 분리 단계에 의해, 슬러리로서 존재하는 고체 재료의 적어도 2 개의 분획이 수득될 것이다: 주로 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료를 함유하는 하나의 분획과, 주로 탄소질 및 중합체 배터리 성분을 함유하는 하나의 분획. 그리고, 제 1 분획은 본 발명의 단계 (a) 에 공급되는 반면, 제 2 분획은 상이한 성분, 즉 탄소질 및 중합체 재료를 회수하기 위해 추가로 처리될 수 있다.
- [0061] 단계 (a) 동안, 상기 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료는 침출제로 처리되며, 침출제는 바람직하게는 황산, 염산, 질산, 메탄술폰산, 옥살산 및 구연산 또는 이들 중 적어도 둘의 조합, 예를 들어 질산과 염산의 조합으로부터 선택된 산이다. 다른 바람직한 형태에서, 침출제는
  - [0062] - 황산, 염산, 질산과 같은 무기 산,
  - [0063] - 메탄술폰산, 옥살산, 구연산, 아스파르트산, 말산, 아스코르브산 또는 글리신과 같은 유기 산,
  - [0064] - 암모니아와 같은 염기, 또는
  - [0065] - EDTA 등의 킬레이트와 같은 착물 형성제이다.
- [0066] 바람직하게는, 침출제는 무기 또는 유기 수성 산과 같은 수성 산이다. 산의 농도는 넓은 범위, 예를 들어 0.1 내지 98 중량%, 바람직하게는 10 내지 80 중량% 에서 변경될 수 있다. 바람직하게는, 수성 산은 -1 내지 2 의 pH 값을 갖는다. 산의 양은 전이 금속을 참조하여 과잉의 산을 유지하도록 조절된다. 바람직하게는, 단계 (a) 의 종료 시에, 결과적인 용액의 pH 값은 -0.5 내지 2.5 이다. 수성 산의 바람직한 예는 예를 들어 10 내지 80 중량% 의 농도를 갖는 수성 황산이다.
- [0067] 단계 (a) 에 따른 처리는 20 내지 130 °C 의 온도에서 수행될 수 있다. 100 °C 초과와 온도를 원하는 경우, 단계 (a) 는 1 bar 초과와 압력에서 수행된다. 그렇지 않으면, 정상 압력이 선호된다. 본 발명의 맥락에서, 정상 압력은 1 bar 를 의미한다.
- [0068] 본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (a) 는 강산에 대해 보호되는 용기, 예를 들어 몰리브덴 및 구리가 풍부한 강 합금, 니켈계 합금, 듀플렉스 스테인리스강 또는 유리-라이닝된 또는 에나멜 코팅된 강에서 수행된다. 추가의 예는 내산성 중합체, 예컨대 HDPE 및 UHMPE 와 같은 폴리에틸렌, 플루오르화 폴리에틸렌, 퍼플루오로알콕시알칸 ("PFA"), 폴리테트라플루오로에틸렌 ("PTFE"), PVdF 및 FEP 로부터의 중합체 라이너 및 중합체 용기이다. FEP 는 플루오르화 에틸렌 프로필렌 중합체, 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체를 나타낸다.
- [0069] 본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (a) 로부터 수득된 슬러리는 교반되거나 휘저어지거나 또는 예를 들어 볼 밀 또는 교반된 볼 밀에서 그라인딩 처리될 수 있다. 이러한 그라인딩 처리는 물 또는 산이 미립자 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료에 더 잘 접근하게 한다.
- [0070] 본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (a) 는 10 분 내지 10 시간, 바람직하게는 1 내지 3 시간의 지속시간을 갖는다. 예를 들어, 단계 (a) 에서의 반응 혼합물은, 양호한 혼합을 달성하고 불용성 성분의 침전을 피하기 위해, 적어도 0.1 W/l 의 파워로 교반되거나 펌핑에 의해 순환된다. 배플을 사용하여 전단을 더욱 향상시킬 수 있다. 이러한 모든 전단 장치는 충분히 내식성일 필요가 있으며, 용기 자체에 대해 설명된 것과 유사한 재료 및 코팅으로 제조될 수 있다. 단계 (a) 는 공기 또는 N<sub>2</sub> 로 희석된 공기의 분위기 하에서 수행될 수 있다. 하지만, 불활성 분위기 (예를 들어, 질소 또는 Ar 과 같은 희가스) 하에서 단계 (a) 를 수행하는 것이 바람직하다.

- [0071] 단계 (a) 에 따른 처리는 양극활물질, 예를 들어 탄소 및 유기 중합체 이외의 불순물을 포함하는 상기 NCM 또는 NCA 의 용해를 초래한다. 대부분의 실시형태에서, 단계 (a) 를 수행한 후에 슬러리가 수득된다. 리튬 및 전이 금속, 예컨대 코발트, 니켈 및 적용 가능한 경우 망간 (이로 제한되지 않음) 이 용액 중에 있다.
- [0072] 본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (a) 는 **환원제**의 존재 하에서 수행된다. 환원제의 예는 메탄올, 에탄올, 당, 아스코르브산, 우레아, 전분 또는 셀룰로오스를 함유하는 바이오계 재료와 같은 유기 환원제, 및 하이드라진과 같은 무기 환원제 및 그의 염, 예컨대 설페이트 및 과산화수소이다. 단계 (a) 에 바람직한 환원제는 니켈, 코발트 또는 망간 이외의 금속에 기초한 불순물을 남기지 않는 환원제이다. 단계 (a) 에서의 환원제의 바람직한 예는 메탄올 및 과산화수소이다. 환원제의 도움으로, 예를 들어  $Co^{3+}$  를  $Co^{2+}$  로 또는  $Mn(+IV)$  또는  $Mn^{3+}$  를  $Mn^{2+}$  로 환원시킬 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시형태에서, Co 및 존재하는 경우 Mn 의 양을 참조하여 과량의 환원제가 사용된다. 이러한 과잉은 Mn 이 존재하는 경우에 유리하다.
- [0073] 단계 (a) 에서 소위 산화성 산 (oxidizing acid) 이 사용된 실시형태에서, 사용되지 않은 산화제를 제거하기 위해 환원제를 첨가하는 것이 바람직하다. 산화성 산의 예는 질산 및 질산과 염산의 조합이다. 본 발명의 맥락에서, 염산, 황산 및 메탄술폰산이 비산화성 산의 바람직한 예이다.
- [0074] 사용된 산의 농도에 따라, 단계 (a) 에서 수득된 연속 상은 1 내지 15 이하의 중량% , 바람직하게는 6 내지 11 중량% 의 전이 금속 농도를 가질 수 있다.
- [0075] 단계 (a) 와 단계 (b) 사이에, **단계 (a1)** 이 수행되며, 상기 단계 (a1) 은 비용해 고형물의 제거를 포함한다. 단계 (a) 후에 수행될 수 있는 선택적인 단계 (a1) 은 예를 들어 탄소질 재료의 비용해 고형물 및 배터리의 하우징으로부터 생성된 중합체의 제거이다. 상기 단계 (a1) 은 응집제의 첨가를 수반하는 또는 수반하지 않는 여과 원심분리 또는 침강 및 경사에 의해 수행될 수 있다. 단계 (a1) 에서 수득된 고체 잔류물은 물로 세척될 수 있고, 탄소질 및 중합체 성분을 분리하기 위해 추가로 처리될 수 있다. 본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (a) 및 단계 (a1) 은 연속 작동 모드에서 순차적으로 수행된다.
- [0076] **단계 (b)**
- [0077] 단계 (b) 에서, (예를 들어, 적용 가능한 경우, 단계 (a) 또는 (a1) 에서 수득될 수 있는 상기 슬러리 또는 용액의) pH 값은 2.5 내지 8, 바람직하게는 5.5 내지 7.5, 훨씬 더 바람직하게는 6 내지 7 로 조절된다. pH 값은 통상적인 수단, 예를 들어 전위차식으로 결정될 수 있으며, 20 °C 에서의 연속 액상의 pH 값을 지칭한다.
- [0078] pH 값의 조절은 일반적으로 물을 사용한 희석 또는 염기의 첨가 또는 이들의 조합에 의해 수행된다. 적절한 염기의 예가 암모니아 및 알칼리 금속 수산화물, 예를 들어 고체 형태의, 예컨대 펠릿으로서 또는 수용액으로서 LiOH, NaOH 또는 KOH 이다. 전술한 것 중 2 가지 이상의 조합, 예를 들어 암모니아와 수성 가성 소다의 조합도 또한 가능하다. 단계 (b) 는 수산화나트륨, 수산화리튬, 암모니아 및 수산화칼륨 중 적어도 하나의 첨가에 의해 수행되는 것이 바람직하다.
- [0079] 본 발명의 일 실시형태에서, 수산화칼슘과 같은 칼슘 염이 단계 (b) 에서 첨가된다. 칼슘 이온은 예컨대 칼슘 플루오라이드 또는 칼슘 텅스테이트의 불용성 침전물을 형성할 수 있다. 상기 칼슘 화합물을 단지 침전 시키기에 충분히 적은 양의 칼슘 수산화물을 사용하는 것이 바람직하며, 불용성 수산화물을 형성하는 다른 원소는 알칼리 수산화물의 첨가에 의해 침전된다. 과량의 칼슘 이온은 알칼리 카보네이트의 첨가에 의해 칼슘 카보네이트로서 구속될 수 있다. 알칼리 수산화물을 첨가할 때, 칼슘 이온은 또한 칼슘 클로라이드 또는 칼슘 설페이트와 같은 다른 칼슘 염에 의해 제공될 수 있다.
- [0080] 본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (b) 와 단계 (c) 사이에 **선택적인 단계 (b1)** 이 수행되며, 상기 단계 (b1) 은 Al, Fe, Sn, Si, Zr, Zn, 또는 Cu 의 포스페이트, 산화물, 수산화물 또는 옥시수산화물 또는 이들 중 적어도 둘의 조합의 **침전물의 제거**를 포함한다. 다른 형태에서, 단계 (b) 와 단계 (c) 사이에 단계 (b1) 이 수행되며, 상기 단계 (b1) 은 Al, Fe, Zr, Zn, 또는 Cu 의 포스페이트, 산화물, 수산화물 또는 옥시수산화물 또는 이들 중 적어도 둘의 조합의 침전물의 제거를 포함한다. 다른 형태에서, 단계 (b) 와 단계 (c) 사이에 단계 (b1) 이 수행되며, 상기 단계 (b1) 은 Al, Fe, Zr, Zn, Ca 또는 Cu 의 포스페이트, 텅스테이트, 산화물, 수산화물 또는 옥시수산화물 또는 이들 중 적어도 둘의 조합의 침전물의 제거를 포함한다. 상기 침전물은 pH 값의 조절 동안 형성될 수 있다. 포스페이트는 화학량론적 또는 염기성 포스페이트일 수 있다. 어떠한 이론에도 구속되기를 바라지 않으면서, 핵스플루오로포스페이트의 가수 분해를 통한 포스페이트 형성 시에 포스페이트가 생성될 수 있다. 이를 여과에 의해 또는 원심 분리기 또는 경사 원심 분리기의 도움으로 또는

침강에 의해 제거할 수 있다. 바람직한 필터는 벨트 필터, 필터 프레스, 흡입 필터 및 직교류 필터이다. Al, Fe, Zr, Zn, Ca 또는 Cu 의 포스페이트, 텅스테이트, 산화물, 수산화물 및 옥시수산화물 또는 이들 중 적어도 둘의 조합의 침전물의 제거가 단계 (c) 의 효율을 증가시킬 수 있다.

**[0081] 단계 (c)**

**[0082]** 단계 (c) 는 단계 (b) 또는 (b1) 에서 수득된 용액을 적용 가능한 경우 금속 니켈, 코발트 또는 망간 또는 이들 중 적어도 둘의 조합, 예컨대 물리적 혼합물 또는 합금으로 처리하는 것을 포함한다. 금속 니켈 및 금속 코발트가 바람직하다. 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료가 코발트 또는 망간을 함유하지 않는 경우, 금속 니켈이 가장 바람직하다.

**[0083]** 본 발명의 일 실시형태에서, 금속 니켈, 코발트 또는 망간 또는 이들 중 적어도 둘의 조합으로 처리된 용액은 다수의 단계에서 상기 금속으로 추가적으로 처리될 수 있다.

**[0084]** 상기 금속 니켈, 코발트 또는 망간은 시트, 플레이트, 덩어리, 과립, 터닝 (turnings), 와이어, 브리켓 (briquettes), 전극 단편 (electrode fragments), 분말 또는 발포체 (foams) 의 형태일 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 시트는 0.1 내지 5 mm 의 두께 및 동일하거나 상이한, 각각 1 cm 내지 10 미터의 길이와 폭을 가질 수 있다. 플레이트는 예를 들어 5.5 mm 로부터의 두께 및 동일하거나 상이한, 각각 2 cm 내지 10 미터의 길이와 폭을 가질 수 있다. 터닝은 예를 들어 0.1 내지 1 mm 의 두께, 1 내지 5 mm 의 폭 및 1 cm 내지 20 cm 의 길이를 가질 수 있다. 브리켓은 2 내지 3 cm 의 길이 및 12 내지 15 mm 의 직경을 가질 수 있다. 전극 단편은 예를 들어 0.5 내지 7.0 mm 의 두께를 가질 수 있다. 많은 경우에, 비절단 전극 단편은 1 내지 3 mm 의 두께 및 불규칙한 단면을 가지며, 가장 넓은 곳에서의 직경은 40 mm 를 초과하지 않고 평균 직경은 10 내지 30 mm 이다. 절단 전극은 0.5 내지 7.0 mm 의 두께 및 0.1 내지 1,000 cm<sup>2</sup> 의 단면을 가질 수 있다. 예를 들어, 1 mm 의 두께와 10 cm · 10 cm 의 단면 또는 5 내지 7 mm 의 두께와 55 mm · 55 mm 의 단면을 갖는, 특히 코발트로부터, 절단 전극을 수득할 수 있다. 분말 및 발포체가 또한 사용될 수 있으며, 예를 들어 500 nm 내지 1000 μm 의 평균 입자 직경 및 DIN 66131 에 따라 N<sub>2</sub> 흡착에 의해 결정된 0.0001 내지 50 m<sup>2</sup>/g 의 BET 표면을 갖는, Raney-nickel 및 Raney-cobalt 와 같은 특히 활성화된 물질을 포함한다.

**[0085]** 망간, 코발트 또는 니켈의 덩어리, 과립 및 분말이 바람직하다. 본 발명의 목적을 위해, 덩어리는 5 mm 내지 10 cm 의 길이, 폭 및 높이를 가지며, 가장 작은 치수 및 가장 큰 치수는 1 초과 3 미만의 배만큼 상이하다. 과립은 2 mm 내지 1 cm 의 평균 길이, 폭 및 높이를 갖는다. 분말은 최대 1 mm, 바람직하게는 1 내지 200 μm 의 평균 직경을 갖는 입자들로 구성된다.

**[0086]** 본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (c) 는 10 내지 90 °C, 바람직하게는 25 내지 60 °C 의 온도에서 수행된다.

**[0087]** 본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (c) 는 단계 (b) 또는 (b1) 후에 수득된 용액을 적용 가능한 경우 금속 니켈, 코발트 또는 망간 또는 이들 중 둘 이상의 조합과 칼럼 내에서 접촉시킴으로써 수행된다. 이러한 실시형태에서, 덩어리 또는 과립 형태로, 예를 들어 고정층으로서 금속 니켈, 코발트 또는 망간 또는 이들 중 둘 이상의 조합으로 채워진 칼럼을 제공하고 그 칼럼을 통해 용액 스트림이 흐르는 것을 허용하는 것이 유리하다. 금속들의 조합이 사용되는 실시형태에서, 이들은 각각의 섹션에 적어도 하나의 금속이 지배적이거나 단독으로 존재하는 칼럼의 분리된 섹션들에서 또는 입자들의 물리적 혼합물로서 사용될 수 있다.

**[0088]** 본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (c) 는 정상 압력에서 수행된다. 본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (c) 는 10 분 내지 5 시간의 지속시간을 갖는다. 단계 (c) 가 칼럼 내에서 수행되는 경우, 지속시간은 평균 체류 시간에 대응한다.

**[0089]** 본 발명의 일 실시형태에서, 1 내지 6 의 pH 값, 바람직하게는 pH 2 내지 5 에서 수행된다. 다른 형태에서, 단계 (c) 는 6.0 미만, 5.5 미만, 5.0 미만, 4.5 미만, 4.0 미만 또는 3.5 미만의 pH 값에서 수행된다. 단계 (b) 또는 (b1) 으로부터 수득된 용액의 pH 값은 필요하다면 단계 (a) 에서 사용된 것과 동일한 타입의 산을 첨가함으로써 조절될 수 있다.

**[0090]** 단계 (c) 는 구리 미량의 제거 및 구리 이외의 귀금속의 제거에 특히 유용하다. 다른 형태에서 단계 (c) 는 Ag, Au, Pd, Pt 와 같은 구리 이외의 귀금속의 제거에 특히 유용하다. 단계 (c) 를 수행함으로써, 추가 정제 단계를 필요로 하는 전이 금속(들) 용액에 새로운 불순물이 도입되지 않는다. 상기 금속 니켈, 코발트 또는 망간이 미량의 구리를 함유하더라도, 이러한 미량은 용해되지 않는다.

**[0091]** 본 발명의 다른 실시형태에서, 단계 (c) 후에 수득된 혼합물은 금속 입자 또는 다른 원하지 않는 고형물이 다음

의 단계로 전달되지 않도록 하기 위해 고체-액체 분리 작업 (단계 c1), 바람직하게는 여과에 의해 처리된다.

- [0092] 본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (c1) 과 함께 또는 단계 (c1) 없이 단계 (c) 는 이 단계의 효율을 추가로 개선하기 위해 1 회 이상 반복될 수 있다.
- [0093] 단계 (c) 또는 단계 (c1) 의 결과로서, 리튬 함유 전이 금속 산화물 재료에 함유된 니켈 염 및 적용 가능한 경우 니켈 이외의 다른 전이 금속의 염의 정제된 용액이 수득된다. 이러한 정제된 용액은 알칼리 금속 염, 특히 리튬 염을 함유할 수 있다.
- [0094] **추가 정제 단계**가 추가될 수 있다.
- [0095] 이러한 추가 정제 단계는 예를 들어 제어된 pH 값에서 설파이드 또는 불순물 원소, 예를 들어 옥살레이트, 타르 트레이트, 포스페이트 또는 실리케이트와 불용성 침전물을 형성할 수 있는 특정 다른 음이온과의 다른 침전 반응을 포함할 수 있다. 추가의 옵션은, 예를 들어 금속 염 수용액과 혼합되지 않는 탄화수소 용매에서 선택적 추출제를 사용하는 용매 추출의 적용에 의해 이러한 불순물을 선택적으로 분리해내는 것이다. 이러한 추출제는 인산의 디-또는 트리-알킬 에스테르, 예컨대 디(2-에틸-헥실)인산 및 트리-n-부틸 포스페이트에 기초할 수 있거나, 또는 히드록시옥심, 예컨대 2-히드록시-4-n-옥틸옥시벤조페논 옥심에 기초한다.
- [0096] 일 형태에서, 단계 (c) 또는 (c1) 으로부터 수득된 용액은, 니켈 및/또는 코발트와 같은 금속을 침전시키기 위한, 100 °C 초과 온도 및 5 bar 초과 분압에서 용액의 **수소 주입**, 및 선택적으로 후속하는, 수득된 침전물의 분리에 의해 처리된다. 이 분리는 여과, 원심 분리 또는 침강일 수 있다. 니켈 및 코발트가 자성 금속이므로, 이들 침전물은 또한 자력 분리에 의해 회수될 수 있다. 수소 가스는 100 °C 초과, 바람직하게는 130 °C 초과, 특히 150 °C 초과 온도에서 주입된다. 바람직한 형태에서, 수소 가스는 150 내지 280 °C 의 온도에서 주입된다. 수소 가스는 5 bar 초과, 바람직하게는 10 bar 초과, 특히 15 bar 초과 분압에서 주입된다. 바람직한 형태에서, 수소 가스는 5 내지 60 bar 의 분압에서 주입된다.
- [0097] 용액의 **pH** 는 수소 가스의 주입 전에 또는 동안에 조절될 수 있다. 환원이 산을 생성하므로, 산 농도를 낮게 유지하기 위해 산의 연속 중화가 바람직하다. 일반적으로, 수소 가스는 4 초과, 바람직하게는 6 초과, 특히 8 초과 pH 값에서 침출물에 주입된다. pH 값은 pH 값을 제어하면서 염기를 연속적으로 공급함으로써 조절될 수 있다. 적합한 염기는 암모니아, 또는 알칼리 수산화물 또는 카보네이트이며, 암모니아가 바람직하다. 바람직한 형태에서, 수소 환원은 적절한 완충 시스템의 존재 하에 행해진다. 이러한 완충 시스템의 예는 암모니아 및 암모늄 염, 예컨대 암모늄 카보네이트, 암모늄 설페이트 또는 암모늄 클로라이드이다. 이러한 완충 시스템을 사용할 때, 암모니아 대 니켈 또는 니켈 및 코발트의 비는 1 : 1 내지 6 : 1, 바람직하게는 2 : 1 내지 4 : 1 이어야 한다.
- [0098] 금속 니켈, 금속 코발트, 황산 제1철, 알루미늄 설페이트로 개질된 황산 제1철, 팔라듐 클로라이드, 황산 크롬, 암모늄 카보네이트, 망간 염, 백금 글로라이드, 루테튬 클로라이드, 칼륨/암모늄 테트라클로로플라티네이트, 암모늄/나트륨/칼륨 헥사클로로플라티나트, 또는 은 염 (예컨대, 질산염, 산화물, 수산화물, 아질산염, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 카보네이트, 포스페이트, 아지드, 보레이트, 술포네이트 또는 카르복실레이트 또는 은) 과 같이, 수소 가스의 주입 중에 용액 중에 **니켈-환원 촉매** 및/또는 **코발트 환원 촉매**가 존재할 수 있다. 황산 제1철, 알루미늄 설페이트 및 망간 설페이트는 전이 금속 재료의 상응하는 성분으로부터 침출물에 존재할 수 있다. 바람직한 니켈 환원 촉매 및/또는 코발트 환원 촉매는 황산 제1철, 알루미늄 설페이트, 망간 설페이트 및 암모늄 카보네이트이다. 바람직한 니켈 환원 촉매는 금속 니켈, 특히 금속 니켈 분말이다. 바람직한 코발트 환원 촉매는 금속 코발트 분말이다. 이러한 니켈 또는 코발트 금속 분말은 환원 프로세스 초기에 현장에서 또는 수성 Ni 및 Co 염 용액을 환원시킴으로써 별도의 반응기에서 현장 외에서 수득될 수 있다.
- [0099] 바람직한 형태에서, 용액은 니켈의 용해된 염을 함유하고, 원소 형태의 니켈은, 선택적으로 니켈 환원 촉매의 존재 하에서, 수소 주입에 의해 침전된다. 일 형태에서, 침출물은 용해된 코발트 염을 함유하고, 원소 형태의 코발트는 선택적으로 코발트 환원 촉매의 존재 하에서 수소 주입에 의해 침전된다. 다른 바람직한 형태에서, 침출물은 니켈 및 코발트의 용해된 염을 함유하고, 원소 형태의 니켈 및 코발트는 선택적으로 니켈 환원 촉매 및 코발트 환원 촉매의 존재 하에서 수소 주입에 의해 침전된다. 다른 바람직한 형태에서, 침출물은 니켈 및 코발트의 용해된 염을 함유하고, 원소 형태의 니켈은 선택적으로 니켈 환원 촉매의 존재 하에서 수소 주입에 의해 침전되며, 여기서 침전물은 0 내지 50 중량% 의 원소 형태의 코발트를 함유할 수 있다.
- [0100] 다른 형태에서, 단계 (c) 또는 (c1) 으로부터 수득된 용액은 예를 들어, 디포지션 캐소드 상에 원소 금속으로서

니켈, 코발트 및/또는 구리 또는 불순물을 디포지팅시키기 위해 상기 용액을 함유하는 전해질의 전기분해에 의해 처리된다. 전기분해는 정전위 또는 정전류로 진행될 수 있으며, 정전위가 바람직하다. 전해질은 일반적으로 수성 전해질이다. 전해질은 1, 2, 3, 4 또는 5 초과, 바람직하게는 5 초과의 pH 를 가질 수 있다. 전해질은 10, 9 또는 8 미만의 pH 를 가질 수 있다. 다른 형태에서, 전해질은 4 내지 8 의 pH 를 가질 수 있다. 전해질은 pH 값을 조절하기 위해 완충 염, 예를 들어 아세테이트 염을 함유할 수 있다. 디포지션 캐소드는 금속 또는 유리질 탄소와 같은 시트 전도성 재료로 구성될 수 있다. 회피되어야 할 수소 형성을 위해 높은 과전압을 제공하는 재료가 바람직하다. 적절한 금속은 납이다. 캐소드는 또한 전도성 미립자 물질, 예를 들어 금속 또는 그래파이트 입자로 제조될 수 있다. 이 입자는 1 내지 1000  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 5 내지 500  $\mu\text{m}$ , 특히 5 내지 200  $\mu\text{m}$  의 입자 크기 d50 를 갖는다. 전해질은 4 내지 8 의 pH 를 가질 수 있다.

[0101] 특히 전기분해는 전해질이 미립자 필터보조 층 형태로 디포지션 캐소드를 통과하게 되는 전기화학적 **필터 플로우 셀**에서 이루어진다. 전기화학적 필터 플로우 셀은 일반적으로 플로우 셀 애노드를 포함하며, 이는 위에서 주어진 바와 같은 애노드 물질로 제조될 수 있다. 플로우 셀 애노드 및 디포지션 캐소드는 위에서 언급된 바와 같이 다이어프램 또는 양이온 교환 막에 의해 분리될 수 있다. 디포지팅된 금속은 예컨대 수산화물로서 분리, 재용해 및 침전될 수 있다.

[0102] **단계 (d)**

[0103] 본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (c) 후에 추가 단계 (d) 가 수행된다. 단계 (d) 는 일반적으로 혼합 수산화물 또는 혼합 카보네이트로서, 바람직하게는 혼합 수산화물로서 전이 금속의 **침전**을 포함한다. 단계 (d) 는 바람직하게는 혼합 수산화물, 혼합 옥시수산화물 또는 혼합 카보네이트로서 니켈 및 선택적으로 코발트 또는 망간의 침전을 포함한다. 전술한 방법들 중 하나에 의해, 즉 수소 주입에 의해 니켈 및 코발트가 회수된 경우, 전기분해 단계 (d) 는 적용 가능한 경우 망간을 침전시키는 역할을 한다.

[0104] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 단계 (d) 는 암모니아 또는 디메틸 아민 또는 디에틸 아민과 같은 유기 아민, 바람직하게는 암모니아, 및 수산화리튬, 중탄산리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 탄산칼륨 또는 중탄산칼륨과 같은 하나 이상의 무기 염기 또는 전술한 것 중 적어도 2 개를 첨가함으로써 수행된다. 암모니아 및 수산화나트륨 또는 수산화리튬의 첨가가 바람직하다.

[0105] 본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (d) 는 10 내지 85  $^{\circ}\text{C}$ , 바람직하게는 20 내지 50  $^{\circ}\text{C}$  의 온도에서 수행된다. 본 발명의 일 실시형태에서, 유기 아민 또는 암모니아의 농도는 0.01 내지 1 mole/l, 바람직하게는 0.1 내지 0.7 mole/l 이다. 이와 관련하여 용어 "암모니아 농도" 는 암모니아 및 암모늄의 농도를 포함한다. 모액 중  $\text{Ni}^{2+}$  및  $\text{Co}^{2+}$  의 용해도가 각각 1000 ppm 이하, 더 바람직하게는 각각 500 ppm 이하인 암모니아의 양이 특히 바람직하다.

[0106] 본 발명의 일 실시형태에서, 발명의 프로세스의 단계 (d) 동안, 예를 들어 교반기, 로터 스테이터 믹서 또는 볼 밀로 혼합이 행해진다. 반응 혼합물에 적어도 1 W/l, 바람직하게는 적어도 3 W/l, 더 바람직하게는 적어도 5 W/l 의 교반기 출력을 도입하는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시형태에서, 반응 혼합물에 25 W/l 이하의 교반기 출력이 도입될 수 있다.

[0107] 본 발명의 프로세스의 단계 (d) 는, 공기 하에서, 불활성 가스 분위기 하에서, 예를 들어 불활성 가스 또는 질소 분위기 하에서, 또는 환원성 분위기 하에서 수행될 수 있다. 환원성 가스의 예는 예를 들어  $\text{SO}_2$  이다. 불활성 가스 분위기 하에서, 특히 질소 가스 하에서 작업하는 것이 바람직하다.

[0108] 본 발명의 프로세스의 단계 (d) 는 하나 이상의 **환원제**의 존재 또는 부존재 하에서 수행될 수 있다. 적절한 환원제의 예는 히드라진, 1차 알코올, 예컨대 메탄올 또는 에탄올 (이에 제한되지 않음), 또한 과산화수소, 아스코르브산, 글루코오스 및 알칼리 금속 셀파이트이다. 단지 소량의 Mn 이 존재하는 경우 단계 (d) 에서 환원제를 사용하지 않는 것이 바람직하다. 전이 금속 산화물 재료에 상당량 (예를 들어 개별 양극물질의 전이 금속 부분을 기준으로 적어도 3 몰%) 의 망간이 존재하는 경우, 환원제 또는 불활성 분위기 또는 둘의 조합의 사용이 바람직하다.

[0109] 본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (d) 는 7.5 내지 12.5 의 pH 값에서 수행되고, 수산화물의 경우 9 내지 12 의 pH 값이 바람직하고, 카보네이트의 경우 7.5 내지 8.5 의 pH 값이 바람직하다. pH 값은 23  $^{\circ}\text{C}$  에서 측정된 모액에서의 pH 값을 나타낸다. 단계 (d) 는 배치식 반응기에서 또는 바람직하게는 예를 들어 연속 교반 탱

크 반응기에서 또는 2 개 이상, 예를 들어 2 개 또는 3 개의 연속 교반 탱크 반응기의 캐스케이드에서 연속적으로 수행될 수 있다.

- [0110] 단계 (d) 의 결과로서, 리튬 함유 전이 금속 산화물 함유 재료에 함유된 리튬을 포함하는 이전 단계들에서 사용된 산의 알칼리 염의 용액에 침전물로서 전이 금속 (옥시)수산화물 또는 카보네이트를 함유하는 슬러리가 수득된다.
- [0111] 단계 (d) 에서 수득된 이 슬러리는 고체 침전물 및 액체 용액을 수득하기 위해 고체-액체 분리 (단계 (d1)) 를 거칠 수 있다.
- [0112] 고체 침전물의 전이 금속 (옥시)수산화물 또는 카보네이트는 다른 적용을 위해 추가로 처리될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 전이 금속 (옥시)수산화물 또는 카보네이트는 산에 재용해되어 캐소드 활성 전구체 물질의 침전에 적합한 전이 금속 염 용액을 얻는다.
- [0113] 알칼리 염 함유 용액은 그에 함유된 리튬을 회수하기 위해 추가로 처리될 수 있다.
- [0114] **추가 정제**의 목적으로, 단계 (d) 또는 단계 (d1) 에서 회수된 고형물은 산, 예를 들어 염산 또는 더 바람직하게는 황산에 용해되고 재침전될 수 있다.
- [0115] 본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (d) 에서 수득된 전이 금속 (옥시)수산화물 또는 카보네이트의 슬러리는 **고체-액체 분리** 프로세스 (단계 (d1)), 바람직하게는 여과를 거친다. 수득된 혼합 (옥시)수산화물 또는 혼합 카보네이트는 혼합 (옥시)수산화물 또는 혼합 카보네이트에 혼입된 알칼리의 양을 0.1 중량% 미만, 바람직하게는 0.01 중량% 미만의 레벨로 감소시키기 위해 세척될 수 있다. 그리고, 수득된 혼합 수산화물은 적절한 산, 예를 들어 염산 또는 더 바람직하게는 황산에 재용해된다. 본 발명의 일 실시형태에서, 재용해된 혼합 금속 염은 혼합 (옥시)수산화물 또는 혼합 카보네이트로서 재침전된다.
- [0116] 본 발명의 일 실시형태에서, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 탄산염 및 알칼리 금속 중탄산염 중 적어도 하나를 포함하는 하나 이상의 단계, 바람직하게 모든 단계는 각각 수산화리튬, 탄산 리튬 또는 중탄산 리튬으로 수행된다. 이러한 실시형태에서, 프로세스 동안 용해될 리튬 전이 금속 산화물 재료로부터의 리튬은 리튬 이외의 알칼리 금속으로 오염되지 않는다. 조합된 리튬 함유 용액은 어느 정도 본 발명의 방법으로 재도입될 수 있는 리튬의 높은 회수를 보장하는 방식으로 처리될 수 있는 반면, 나머지는 예를 들어 탄산 리튬으로서 결정화 (단계 (e1)) 에 의해 또는 수산화리튬을 얻기 위해 (W02013/159194 또는 W02009/131628 에 기재된 바와 같은) 전기분해 또는 (W02010/056322 에 기재된 바와 같은) 전기투석 (단계 (e2)) 에 의해 양극활물질의 생산에 사용될 수 있다. 다른 형태에서, 프로세스는 카보네이트 또는 수산화물로서 침전을 통해 리튬을 회수하는 추가적인 단계 (e1) 를 포함한다. 다른 형태에서, 프로세스는 전기분해 또는 전기투석을 통해 리튬을 회수하는 추가적인 단계 (e2) 를 포함한다.
- [0117] 탄산 리튬은 암모늄, 나트륨 또는 칼륨 카보네이트의 첨가에 의해 결정화될 수 있다. 대안으로서, 리튬이 포스페이트 또는 플루오라이드로서 석출될 수 있지만, 탄산 리튬이 직접 또는 수산화리튬으로의 변환 후에 양극활물질의 생산에 사용될 수 있기 때문에 탄산 리튬 결정화가 바람직하다.
- [0118] 리튬 함유 전이 금속 산화물 함유 재료에 함유된 무기 플루오라이드 성분은 본 발명에 기술된 임의의 프로세싱 단계에서 물 및 수성 산 용액의 존재 하에서 분해될 수 있기 때문에, 수소 플루오라이드와 같은 휘발성 불소 화합물이 형성될 수 있다. 따라서, 이러한 휘발성 불소 화합물, 특히 수소 플루오라이드가 유효하게 제거될 수 있는 오프-가스 시스템에 프로세싱 용기를 연결하는 것이 바람직하다. 수소 플루오라이드를 플루오라이드 염으로서, 예컨대 나트륨 플루오라이드, 칼슘 플루오라이드 또는 바륨 플루오라이드로서 구속할 수 있는 가스 세정기가 바람직하다.
- [0119] 본 발명의 프로세스는 컴퓨터 기반 프로세스 제어 시스템의 일부로서 센서 및 액추에이터에 의해 제어되는 연속 프로세스로서 부분적으로 또는 전체적으로 셋업될 수 있다.
- [0120] 추가의 알칼리 금속, 예컨대 나트륨은 그 자체로 공지된 선택적 결정화 기술에 의해 본 발명의 프로세스의 임의의 모액으로부터 회수될 수 있다.
- [0121] 본 발명의 프로세스를 수행함으로써, 양극활물질로 매우 용이하게 변환될 수 있는 형태로 니켈 및 적용 가능한 경우 코발트 및 망간 중 적어도 하나를 함유하는 캐소드 물질로부터 전이 금속 니켈 및 적용 가능한 경우 코발트 및 망간을 회수할 수 있다. 특히, 본 발명의 프로세스는 구리, 철, 지르코늄 및 아연과 같은 단지 허용 가능한 미량의 불순물, 예를 들어 10 ppm 미만, 바람직하게는 예컨대 1 내지 5 ppm 미만의 구리를 함유하는, 니

켈 및 코발트 및 선택적으로 망간과 같은 전이 금속의 회수를 허용한다. 단계 (b) 에서 pH 값이 높을수록, Al 제거가 더 양호하다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0122]

본 발명은 유효한 예에 의해 더 설명된다.

[0123]

**예**

[0124]

총질: 백분율은 달리 명백히 언급되지 않는 한 중량% 이다.

[0125]

금속 불순물 및 인은 ICP-OES (inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy) 또는 ICP-MS (inductively coupled plasma - mass spectrometry) 를 사용한 원소 분석에 의해 결정되었다. 연소 후 열 전도성 검출기 (CMD) 로 총 탄소가 결정되었다. 총 불소에 대한 연소 후에 또는 이온성 플루오라이드에 대한 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 증류 후에 ISE (ion sensitive electrode) 로 불소가 검출되었다.

[0126]

- 유사한 물량의 니켈, 코발트 및 망간; 및 원소 분석에 의해 결정된 1/1 물비의, Ni, Co 및 Mn 의 함에 대한 Li 을 함유하는 360 g 의 소비된 양극활물질,

[0127]

- 그래파이트 및 수트 및 잔류 전해질의 형태의 430 g 의 유기 탄소, 및

[0128]

- Al (16 g), Cu (14.4), F (총 31.5 g), Fe (2.7 g), P (7.65 g), Zn (0.72 g), Mg (40 ppm), Ca (40 ppm) (ppm 은 배터리 스크랩의 총량을 기준으로 함) 를 포함하는 75 g 의 추가 불순물

[0129]

을 포함하는, 900 g 의 기계적으로 처리된 배터리 스크랩 (입자 크기 D50 약 20 μm) 을 2.5 kg 물에 슬러리화하고 1 시간 동안 격렬하게 교반하였다. 이어서, 고흥물을 여과에 의해 분리하였고, 1.5 kg 물로 세척한 후, 2.5 L 교반 배치식 반응기에서 탈이온수 480 g 에 재슬러리화하였다.

[0130]

모든 불순물 함량은 특별히 달리 언급하지 않는 한 중량% 로 주어지며, 기계적으로 처리된 배터리 스크랩의 총량을 참조한다. 상기 처리에 의해, 유기 플루오라이드의 약 50 % 가 제거되었다.

[0131]

단계 (a.1): 산을 사용한 처리

[0132]

1570 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (물 중 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 와 267 g 과산화수소 (물 중 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 의 혼합물을 격렬한 교반 하에서 상기 슬러리에 적하식으로 첨가하였다. 슬러리의 온도는 30 내지 40 °C 로 유지되었다. 첨가 완료 후, 생성된 반응 혼합물을 30 °C 에서 추가 30 분 동안 교반하였고, 2 시간 동안 60 °C 로 가열한 후, 주위 온도로 냉각시켰다. 생성된 슬러리로부터 흡입 여과에 의해 고흥물을 제거하였다. 필터 케이크를 탈이온수 150 g 으로 세척하였다. 조합 여과액 (2728 g) 은 78 g Ni, 75 g Co, 61 g Mn 및 27 g Li 을 함유하였으며, 이는 4 개의 모든 금속에 대해 98% 초과 침출 효율에 해당한다.

[0133]

단계 (b.1) 및 (b2.1): pH 조정

[0134]

단계 (a.1) 으로부터의 조합 여과액 2020 g 의 pH 값은 교반 하에 4 몰 가성 소다 용액 988 g 을 첨가함으로써 pH 6.5 로 조정되었다. 침전물 형성이 관찰될 수 있었다. 추가 30 분 동안 교반 후, 고흥물은 흡입 여과에 의해 제거되었다. 수득된 여과액 (2773 g) 은 5 ppm 미만의 Al, P, Zn, Mg, Ca, 및 Fe, 및 약 40 ppm 의 Cu 의 불순물 레벨을 함유한다.

[0135]

단계 (c.1): 금속 니켈을 사용한 처리

[0136]

단계 (b2.1) 으로부터의 여과액을 2.5 L 교반 배치식 반응기에 붓고, 22.3 g 니켈 분말 (최대 직경 150 μm, Sigma Aldrich Chemie GmbH 로부터 상업적으로 입수 가능) 을 첨가하였고, 18.4 g 의 50 중량% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 를 첨가하였다. 생성된 혼합물은 2.75 의 pH 값을 가졌다. 이어서, 7 시간 동안 60 °C 로 가열하였고, 주위 온도로 냉각시켰다. 냉각 후, 고흥물을 여과에 의해 제거하였고 (c.1), 여과액에 다시 20.3 g 니켈 분말을 가하였고, 7 시간 동안 60 °C 에서 가열하였고, 여과하여 구리 함량이 1 ppm 미만인 2614 g 의 Ni, Co, Mn 및 Li 함유 용액을 제공하였다.

[0137]

회수 수율: Ni: 90%, Co: 92%, Mn: 94%, Li: 92%

[0138]

단계 (d.1): 침전

[0139] (c.1) 하에서 수득한 용액 2606 g 을 2.5 L 교반 배치식 반응기에 채웠다. 아르곤 분위기에서, 격렬한 교반 하에, 4 몰의 NaOH 수용액 1.25 kg 및 25 중량% 암모니아 수용액 113 g 으로부터 제조된 수성 NaOH:NH<sub>3</sub> 혼합물 1,341 g 의 적하식 첨가에 의해 pH 값을 12.0 으로 조정하였다. 16 시간 동안 주위 온도에서 교반한 후, 생성된 슬러리를, 4.5 atm 의 불활성 가스 압력을 가하는 압력 필터로 여과하였다. 0.43 g/l Li 및 4.8 g/l Na 을 함유하는 투명한 (clear) 무색 용액 3002 g 을 수득하였다. 여과 완료 후, 필터 케이크를 2.3 kg 탈이온 및 탈기 수 (deionized and degassed water) 에서 재슬러리화하였고, 1 시간 동안 교반하였고, 압력 필터로 여과하여, 0.12 g/l Li 및 1.3 g/l Na 을 함유하는 투명한 무색 용액 2327 g 을 수득하였다. 여과 완료 후, 필터 케이크를 탈이온 및 탈기 수 2660g 에서 재슬러리화하였고, 1 시간 동안 교반하였고, 압력 필터로 여과하였다. 여과 완료 후, 필터 케이크를 탈이온수 185 g 및 75% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 262.1 g 의 혼합물에 용해시켰고, 2 시간 동안 60 °C 에서 교반하였으며, 25 °C 로 냉각시켰고, 흡입 필터를 통해 여과하였다. 43 g Ni, 43 g Co, 35.4 g Mn 뿐만 아니라 1 ppm 미만 Cu, 3 ppm Al, 2 ppm Fe, 5 ppm Zn, 및 3 ppm Zr 을 함유하는 투명한 진한 적색 여과액 1017 g 을 회수 하였다.

[0140] 얻어진 용액은 양극활물질용 전구체의 합성에 매우 적합하였다.

[0141] 전체 회수 수율은 상기 값들로부터 역으로 계산될 수 있다: Ni: 79%, Co: 82%, Mn: 83%, Li: 77%. Ni, Co 및 Mn 의 회수 수율은 최종 투명한 진한 적색 용액의 금속 함량에 기초한다. Li 의 회수는 압력 여과로부터 수득된 조합된 2 개의 투명한 무색 용액들의 Li 함량에 기초한다.