

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-508770
(P2025-508770A)

(43)公表日 令和7年4月10日(2025.4.10)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M 4/525	4 G 0 4 8
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M 4/505	5 H 0 3 1
H 0 1 M 10/54 (2006.01)	H 0 1 M 10/54	5 H 0 5 0
C 0 1 G 53/506(2025.01)	C 0 1 G 53/506	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全30頁)

(21)出願番号	特願2024-549185(P2024-549185)	(71)出願人	524308376 レッドウッド・マテリアルズ REDWOOD MATERIALS アメリカ合衆国89706ネバダ州カー ソン・シティ、ロッキード・ウェイ28 00
(86)(22)出願日	令和5年2月9日(2023.2.9)	(74)代理人	100106518 弁理士 松谷 道子
(85)翻訳文提出日	令和6年10月15日(2024.10.15)	(74)代理人	100104592 弁理士 森住 憲一
(86)国際出願番号	PCT/US2023/012663	(74)代理人	100172605 弁理士 岩木 郁子
(87)国際公開番号	WO2023/158586	(72)発明者	ネルソン, アラン アメリカ合衆国89706ネバダ州カー ソン・シティ、ロッキード・ウェイ28 最終頁に続く
(87)国際公開日	令和5年8月24日(2023.8.24)		
(31)優先権主張番号	63/311,535		
(32)優先日	令和4年2月18日(2022.2.18)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(31)優先権主張番号	63/341,270		
(32)優先日	令和4年5月12日(2022.5.12)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ 最終頁に続く		

(54)【発明の名称】 カソード活物質の製造方法

(57)【要約】

カソード活物質の製造方法であって、以下を含む方法：混合金属組成物を水と接触させて第1溶液を形成すること。該混合金属組成物は、ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せ、および、混合金属組成物の総重量に基づいて、0超～2重量パーセントの、Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せを含む化合物を含む。該第1溶液に、ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せの塩を添加し、第2溶液を得ること；これに塩基性溶液をさらに組み合わせて沈殿物を形成することができる。該沈殿物を、リチウム化合物と組み合わせて、処理し、カソード活物質を提供することができる。

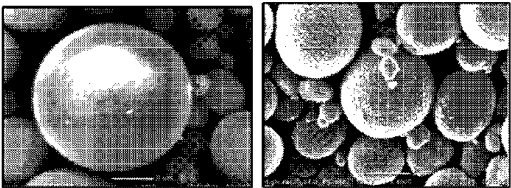


Fig. 2A

Fig. 2B

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カソード活物質の製造方法であって、該方法は以下：

混合金属組成物と水とを接触させて第 1 溶液を形成すること、該混合金属組成物は、以下：

ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せ；および、混合金属組成物の総重量に基づいて、0 超～2 重量パーセントの、Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せを含む化合物を含む；

該第 1 溶液に、ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せの塩を添加し、第 2 溶液を得ること； 10

該第 2 溶液と塩基性溶液とを組み合わせることで沈殿物を形成すること；

該沈殿物にリチウム化合物を添加し混合物を形成すること；および、

該混合物を熱処理しカソード活物質を形成することを含む、製造方法。

【請求項 2】

前記混合金属組成物は、以下：

ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せ、および、混合金属組成物の総重量に基づいて 0 超～2 重量パーセントの、Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せを含む化合物を含む電極粒子を、浸出溶液と接触させること； 20

該浸出溶液から混合金属組成物を沈殿させること；および、

該浸出溶液から混合金属組成物を単離することを含む方法により得られる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

混合金属組成物は、混合金属硫酸塩、混合金属硝酸塩、混合金属炭酸塩、混合金属ハロゲン化物、混合金属水酸化物、混合金属シュウ酸塩、またはそれらの組合せを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

混合金属組成物は、以下：

ニッケルおよびコバルト、ならびに、

混合金属組成物の総重量に基づいて 0 超～2 重量パーセントの Cu、Fe、Mg、F、またはそれらの組合せを含む、請求項 1 に記載の方法。 30

【請求項 5】

混合金属組成物は、それぞれ混合金属組成物の総重量に基づいて、リチウム 50～300 ppm Cu、50～200 ppm の Al、5～100 ppm の Fe、または、5～100 ppm の F をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

混合金属組成物の少なくとも一部はリサイクルフィードストックから得られる、請求項 1 に記載の方法。 40

【請求項 7】

第 1 溶液が 7 未満の pH を有するか、または、第 2 溶液が 7 未満の pH を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せの塩は、それらの硫酸塩または水酸化物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

混合金属組成物はニッケル、コバルト、およびマンガンを含み、前記方法は、ニッケル、コバルト、およびマンガンの塩を、Ni : Co : Mn のモル比が 0 超～1 : 0 超～1 : 50

0 超～1、好ましくは1：0．125：0．125を与えるのに有効な量で、第1溶液に添加することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

塩基性溶液は、10以上、好ましくは10－13、より好ましくは11－12のpHを与えるのに有効な量で、第2溶液と混合される、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

沈殿物は、好ましくは0超～1：0超～1：0超～1、好ましくは1：0．125：0．125のモル比で、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、および $\text{Mn}(\text{OH})_2$ を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項12】

沈殿物は、該沈殿物の総重量に基づいて5～100ppmのLi、好ましくは10～25ppmのLiを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項13】

リチウム化合物は、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウム、シュウ酸リチウムまたはそれらの組合せを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項14】

カソード活物質は、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せを、式1：



に対応する量で含む、ここでMは、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せであり、 $0 \leq x \leq 1.4$ である、請求項1に記載の方法。

【請求項15】

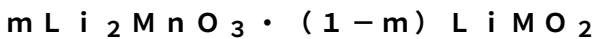
カソード活物質は、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せを、式2：



に対応する量で含む、ここで、 $0 \leq x \leq 1.4$ であり、 $0 \leq (y+z+v) \leq 1.1$ である、請求項1に記載の方法。

【請求項16】

カソード活物質は、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せを、式3：



に対応する量で含む、ここで、

Mは、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せであり、

$0 < m < 1$ である

請求項1に記載の方法。

【請求項17】

カソード活物質は、 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.66\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項18】

カソード活物質と、未使用カソード活物質とを組み合わせることをさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項19】

請求項1～18のいずれかに記載の方法により製造された、カソード活物質。

【請求項20】

第1の層状 Li_xMO_2 相；および

第2の相

を含み、ここで、

MはNi、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せであり、 $0 < x < 1.4$ であり、

第2の相はリサイクルフィードストックから誘導される、

カソード活物質。

【請求項21】

第2の相は、Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せの1つ以上を含む、請求項20に記載のカソード活物質。

10

20

30

40

50

【請求項 22】

Li_xMO_2 を含む第 1 の層状相を含むカソード活物質であって、
M は、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せであり、 $0 < x < 1.4$ であり、

第 1 の層状相は Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せをさらに含む、
カソード活物質。

【請求項 23】

Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せはリサイクルフィードストックから誘導される、請求項 21 または 22 に記載のカソード活物質。

10

【請求項 24】

第 1 の相、および

第 2 の相

を含むカソード活物質であって、ここで、

前記第 1 の相は、式 Li_2MnO_3 の第 1 ドメインおよび式 LiMO_2 の第 2 ドメインを含み、ここで M は、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せであり、

前記第 2 の相はリサイクルフィードストックから誘導される、
カソード活物質。

【請求項 25】

第 2 の相は、Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せの 1 つ以上を含む、請求項 24 に記載のカソード活物質。

20

【請求項 26】

ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せ、ならびに、

混合金属組成物の総重量に基づいて 0 超～2 重量パーセントの Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せ
を含む、混合金属組成物と、水とを接触させて、第 1 溶液を形成すること；

ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せの塩を該第 1 溶液に添加して第 2 溶液を得ること；

該第 2 溶液と塩基性溶液とを組み合わせ、精製された混合金属組成物を含む沈殿物を形成すること
を含む、精製された混合金属組成物の製造方法。

30

【請求項 27】

混合金属組成物は、以下：

ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せ；ならびに

混合金属組成物の総重量に基づいて 0 超～2 重量パーセントの Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せを含む化合物
を含む電極粒子と

浸出液

とを接触させること；

浸出液から混合金属組成物を沈殿させること；および

浸出液から混合金属組成物を単離すること

を含む方法によって得られる、請求項 26 に記載の方法。

40

【請求項 28】

混合金属組成物は、混合金属硫酸塩、混合金属硝酸塩、混合金属炭酸塩、混合金属ハロゲン化物、混合金属水酸化物、混合金属シュウ酸塩、またはそれらの組合せを含む、好ましくは混合金属硫酸塩を含む、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 29】

混合金属組成物は、リサイクルフィードストックから得られる、好ましくはポストインダストリアルリサイクルフィードストック、ポストカスタマーリサイクルフィードストック

50

ク、またはそれらの組合せから得られる、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 30】

混合金属組成物は、それぞれ混合金属組成物の総重量に基づいて、50～300 ppm の Cu、50～200 ppm の Al、5～100 ppm の Fe、または 5～100 ppm の F を含む、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 31】

ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せの塩は、それらの硫酸塩または水酸化物である、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 32】

請求項 26 に記載の方法であって、前記混合金属組成物は、ニッケル、コバルト、およびマンガンを含み、前記方法は、ニッケル、コバルト、およびマンガンの塩を、0 超～1：0 超～1：0 超～1、好ましくは 1：0.125：0.125 の Ni：Co：Mn のモル比を与えるのに有効な量で第 1 溶液に添加することを含む、方法。

【請求項 33】

精製された混合金属組成物は、好ましくは、0 超～1：0 超～1：0 超～1、好ましくは 1：0.125：0.125 のモル比で、Ni(OH)₂、Co(OH)₂、および Mn(OH)₂ を含む、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 34】

請求項 26～33 のいずれかに記載の方法により製造された、精製された混合金属組成物。

【請求項 35】

好ましくは、0 超～1：0 超～1：0 超～1、好ましくは 1：0.125：0.125 のモル比での、Ni(OH)₂、Co(OH)₂、および Mn(OH)₂；および

Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、Al、F、Si、Li、またはそれらの組合せを含む、精製された混合金属組成物。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

関連出願への相互参照

本出願は、米国特許商標庁に 2022 年 5 月 12 日に提出された米国仮特許出願第 63/341,270 号および 2022 年 2 月 18 日に提出された米国仮特許出願第 63/311,535 号に対する優先権を主張し、35 U.S.C. § 119 に基づき、これらから生じるすべての利益を主張し、これらの出願の内容は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれるものとする。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0002】

リチウムイオン電池は、家庭用電化製品および電気自動車などの種々の用途で人気の電源となっている。数百万個のセルが生産されてきた。それにもかかわらず、使用済み電池を回収して再利用するための改善された方法が依然として求められている。新しい原料以外から新しい電池用のカソード活物質を調製するための改善された方法を提供することは、特に有利である。

【課題を解決するための手段】

【0003】

本開示の一態様は、カソード活物質の製造方法であって、以下を含む方法である：混合金属組成物を水と接触させて第 1 溶液を形成すること、該混合金属組成物は、ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せを含み、該混合金属組成物の総重量に基づいて、0 超～2 重量パーセントの、Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せを含む化合物を含む；ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せの塩を前記第 1 溶液に添加して、第 2 溶液を

得ること；第2溶液と塩基性溶液とを組み合わせることで沈殿物を形成すること；前記沈殿物にリチウム化合物を添加して混合物を形成すること；および、前記混合物を熱処理してカソード活物質を形成すること。

【0004】

別の態様は、以下を含むカソード活物質である：第1の層状 Li_xMO_2 相；および第2の相；ここでMは、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せであり、 $0 < x < 1.4$ であり；第2の相はリサイクルフィードストックに由来する。

【0005】

別の態様は、以下を含むカソード活物質である：第1の相；および第2の相；ここで、前記第1の相は、式 Li_2MnO_3 の第1ドメインおよび式 $LiMO_2$ の第2ドメインを含み、ここでMは、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せであり、前記第2の相はリサイクルフィードストックに由来する。

【0006】

別の態様は、精製された混合金属組成物の製造方法であり、該方法は以下を含む：ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せを含む混合金属組成物であって、該混合金属組成物の総重量に基づいて0超～2重量パーセントのCu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せを含む混合金属組成物を、水と接触させて、第1溶液を形成すること；ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せの塩を前記第1溶液に添加して、第2溶液を得ること；第2溶液と塩基性溶液とを組み合わせることで、精製された混合金属組成物を含む沈殿物を形成すること。

【0007】

別の態様は、好ましくは0超～1：0超～1：0超～1、好ましくは1：0.125：0.125のモル比での $Ni(OH)_2$ 、 $Co(OH)_2$ 、および $Mn(OH)_2$ と、Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、Al、F、Si、Li、またはそれらの組合せの少なくとも1つとを含む、精製された混合金属組成物である。

【0008】

上記に述べた特徴および他の特徴を、以下の図面および詳細な説明により例示する。

【0009】

以下の図は例示的な実施形態を表す。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1A】図1Aは、比較例1に従い調製された前駆体カソード活物質の走査型電子顕微鏡（SEM）画像を示す。スケールバーは5 μm である。

【図1B】図1Bは、比較例1に従い調製された、酸素下、750℃で焼成後のカソード活物質のSEM画像を示す。スケールバーは5 μm である。

【図2A】図2Aは、実施例1に従い調製された前駆体カソード活物質のSEM画像を示す。スケールバーは5 μm である。

【図2B】図2Bは、実施例1に従い調製された、酸素下、750℃で焼成後のカソード活物質のSEM画像を示す。スケールバーは5 μm である。

【図3A】図3Aは、実施例3に従い調製された前駆体カソード活物質のSEM画像を示す。スケールバーは5 μm である。

【図3B】図3Bは、実施例3に従い調製された、酸素下、750℃で焼成後のカソード活物質のSEM画像を示す。スケールバーは5 μm である。

【図4A】図4Aは、実施例4に従い調製された前駆体カソード活物質のSEM画像を示す。図4Aにおけるスケールバーは5 μm である。

【図4B】図4Bは、実施例4に従い調製された前駆体カソード活物質のSEM画像を示す。図4Bにおけるスケールバーは20 μm である。

【図4C】図4Cは、実施例4に従い調製された、酸素下、750℃で焼成後のカソード活物質のSEM画像を示す。図4Cにおけるスケールバーは5 μm である。

【図４Ｄ】図４Ｄは、実施例４に従い調製された、酸素下、 750°C で焼成後のカソード活物質のSEM画像を示す。図４Ｄにおけるスケールバーは $20\mu\text{m}$ である。

【図５】図５は、比較例１および２、ならびに実施例１～４のカソード活物質を含むハーフセルの、放電容量(mAh/g)対サイクル数のグラフである。挿入図は拡大図である。

【図６Ａ】図６Ａは、 4.2V まで充電後の比較例１および２、ならびに実施例１～４の、 $C/3$ 放電容量(mAh/g)を示す。

【図６Ｂ】図６Ｂは、 4.5V まで充電後の比較例１および２、ならびに実施例１～４の、 $C/3$ 放電容量(mAh/g)を示す。

【図７】図７は、比較例１および２、ならびに実施例１～４の、 $C/3$ 充電／放電速度でサイクルした際の、放電容量(mAh/g)対サイクル数のグラフである。10

【図８】図８は、比較例１（丸）、実施例１（三角）および実施例３（逆三角）の、 $C/3$ 速度で充電および放電した際の、フルセルサイクル寿命を示す、放電容量対サイクル数のグラフである。

【図９Ａ～９Ｆ】図９Ａ～９Ｆはそれぞれ、比較例１（丸）、実施例１（三角）および実施例３（逆三角）についてのサイクル $7, 53$ および 99 でのインピーダンス分析の結果を示す、面積比インピーダンス(area specific impedance)（ $\Omega\text{-cm}^2$ ）対電圧（ V 対 Li/Li^+ ）のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

20

本発明者らは、電池および電池材料、特にカソード活物質、およびその前駆体を再製造する方法を発見した。本明細書に記載の方法に従って製造されたカソード活物質は、使用済み電池または電池製造スクラップ由来の原料を高い割合で用いているにもかかわらず、同等または改善された電池性能を有利に示した。理論に拘束されるものではないが、記載された方法に従って調製されたカソード活物質は、リサイクルフィードストックに由来する相を含み、その結果、観察された容量の向上がもたらされると考えられる。

【００１２】

したがって、本開示の一態様は、混合金属組成物からカソード活物質を製造する方法である。一態様において、混合金属組成物は、混合金属硫酸塩、混合金属硝酸塩、混合金属炭酸塩、混合金属ハロゲン化物、混合金属水酸化物、混合金属シュウ酸塩、またはそれらの組合せを含む。特定の態様において、混合金属組成物は混合金属硫酸塩を含む。30

【００１３】

混合金属組成物は、ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せを含む。例えば、混合金属組成物は、ニッケルおよびコバルトを好ましくは含み得る。混合金属組成物は、混合金属組成物の総重量に基づいて 0 超～ 2 重量パーセントの、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 Na 、 Ca 、 Zn 、 F 、 Si 、 Li 、またはそれらの組合せを含む化合物をさらに含み得る。例えば、混合金属組成物は、 0 超～ 1.5 重量パーセント、または、 0.0001 超～ 1 重量パーセント、または、 0.001 超～ 0.5 重量パーセント、または、 0 超～ 0.1 重量パーセント、または、 0 超～ 0.01 重量パーセント（ 100ppm ）の、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 Na 、 Ca 、 Zn 、 F 、 Si 、 Li 、またはそれらの組合せを含む化合物を含み得る。一態様において、混合金属組成物は、 0 超～ 1000ppm 、または、 0 超～ 750ppm 、または、 $5\sim750\text{ppm}$ 、または、 $5\sim1000\text{ppm}$ 、または、 $25\sim1000\text{ppm}$ 、または、 $25\sim750\text{ppm}$ 、または、 $50\sim750\text{ppm}$ 、または、 $100\sim750\text{ppm}$ の、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 Na 、 Ca 、 Zn 、 F 、 Si 、 Li 、またはそれらの組合せを含む化合物を含み得る。例えば、混合金属組成物は、それぞれ混合金属組成物の総重量に基づいて、 $50\sim300\text{ppm}$ の Cu 、 $50\sim200\text{ppm}$ の Al 、 $5\sim100\text{ppm}$ の Fe 、および、 $5\sim100\text{ppm}$ の F を含み得る。一態様において、混合金属組成物はリチウムを含み得る。存在する場合、リチウムは、混合金属組成物の総重量に基づいて $100\sim1000\text{ppm}$ の量で混合金属組成物中に好ましくは存在し得る。40

50

【0014】

一態様において、混合金属組成物は、ニッケルおよびコバルトと、混合金属組成物の総重量に基づいて0超～2重量パーセントのCu、Fe、Mg、F、Si、またはそれらの組合せを含み得る。

【0015】

混合金属組成物は、例えば、使用済みリチウムイオン電池、リチウムイオン電池製造廃棄物など、またはそれらの組合せから得ることができる。例えば、混合金属組成物の一部または全部は、リサイクルフィードストック、好ましくはポストインダストリアルリサイクルフィードストック、ポストカスタマーリサイクルフィードストック、またはそれらの組合せから得ることができる。一態様において、Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せを含む化合物の、Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せは、リサイクルフィードストック、例えば使用済み電池または電池製造廃棄物から生じる。使用済みリチウムイオン電池（または任意の、その前のリチウムイオン電池部品ソース）は、粉碎、粒状化、裁断などされ、物理的分離プロセスにかけられ、固体電池部品（例えばケース、電極など）を、揮発性成分（例えば電解質溶媒）から分離することができる。電解質塩（例えばLiPF₆）は、適切な溶媒（例えばプロピレンカーボネート）に浸漬することにより除去することができ、残る溶解していない材料（例えば電極材料、集電体）は、例えばろ過により単離することができる。電極粒子は、例えば電極粒子を溶解するのに適した溶媒と接触させることにより、残留電流コレクタから分離することができ、固体金属導体成分の除去を容易にする。単離された電極粒子を浸出溶液と接触させて、Ni、Co、Mn、Al、LiおよびFeなどの元素を抽出することができる。例示的な浸出溶液としては、これらに限定されないが、場合により過酸化水素を含む、硫酸（例えば2～5M）が挙げられる。得られる溶液を遠心分離またはろ過し、粒子を除去し、所望の混合金属組成物の結晶化または沈殿を引き起こすのに有効な条件にさらすことができる。例えば、ろ液を（例えばエバポレーター中で）75～85℃、または78～82℃、または80℃で濃縮することができる。濃縮された溶液を、例えば、20℃未満、または10～18℃、または15℃の温度まで冷却し、混合金属組成物を結晶化させることができる。

【0016】

沈殿または再結晶化させた混合金属組成物は、例えばろ過、遠心分離など、またはそれらの組合せを用いて、単離することができる。一態様において、混合金属組成物は、10%未満、例えば1～10%、または5～10%の水分含有量まで脱水することができる。

【0017】

混合金属組成物を水と接触させて、第1溶液を形成する。第1溶液は混合金属組成物を溶解させるのに有効なpHを有し、これは、当業者が過度な実験を行うことなく選択することができる。一態様において、第1溶液は、7未満、例えば6.5未満のpHを有し得る。例えば、混合金属組成物が混合金属水酸化物を含む場合、混合金属水酸化物の溶解を確実にするために、酸性のpHが好ましくあり得る。

【0018】

本方法は、ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せの塩を第1溶液に添加し、第2溶液を得ることをさらに含む。一態様において、前述の塩は、未使用材料（すなわち、使用済みリチウムイオン電池から回収またはリサイクルされていない材料）であってよい。一態様において、ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せの塩は、それらの硫酸塩または水酸化物（例えば、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガン、硫酸アルミニウム、水酸化ニッケル、水酸化コバルト、水酸化マンガン、水酸化アルミニウム、またはそれらの組合せ）である。一態様において、該塩は、NiSO₄、CoSO₄、MnSO₄、Al₂(SO₄)₃、またはそれらの組合せを含む。

【0019】

該塩は、ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せの所望

10

20

30

40

50

の化学量論比を達成するのに有効な量で添加してよい。例えば、ニッケル、コバルト、およびマンガンの塩を、 $0 \sim 1 : 0 \sim 1 : 0 \sim 1$ 、例えば $0.1 \sim 1 : 0.1 \sim 1 : 0.1 \sim 1$ 、または、 $0.7 \sim 0.9 : 0.05 \sim 0.15 : 0.05 \sim 0.15$ の、 $Ni : Co : Mn$ のモル比を与えるのに有効な量で、第1溶液に添加してよい。一態様において、かかる塩を、 $6 : 2 : 2$ の $Ni : Co : Mn$ のモル比を与えるように添加することができる。一態様において、かかる塩を、 $8 : 1 : 1$ (例えば $1 : 0.125 : 0.125$) の $Ni : Co : Mn$ のモル比を与えるように添加することができる。

【0020】

第1溶液の混合金属組成物 (例えば、使用済みリチウムイオン電池または製造スクラップから回収またはリサイクルされたもの) を、化学両論的に調整された混合金属組成物を与える任意の量で、未使用の塩と接触させることができる。一態様において、混合金属組成物 (すなわち第1溶液のもの) は、第2溶液の化学量論的に調整された混合金属組成物の $10 \sim 95$ 重量% を占めることができる。この範囲内で、該混合金属組成物は、化学量論的に調整された混合金属組成物の、 $15 \sim 95$ 重量パーセント、または、 $20 \sim 95$ 重量パーセント、または、 $25 \sim 95$ 重量パーセント、または、 $30 \sim 90$ 重量パーセントを占めることができる。

【0021】

一態様において、該塩は、 $NiSO_4$ 、 $CoSO_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、またはそれらの組合せを含む。一態様において、ニッケル、コバルト、およびアルミニウムの塩を、 $0 \sim 1 : 0 \sim 1 : 0 \sim 1$ 、例えば $0.1 \sim 1 : 0.1 \sim 0.5 : 0.01 \sim 0.5$ 、または $0.7 \sim 0.9 : 0.05 \sim 0.15 : 0.01 \sim 0.15$ の $Ni : Co : Al$ のモル比がもたらされるのに有効な量で、第1溶液に添加することができる。一態様において、該塩を、 $0.8 : 0.15 : 0.05$ の $Ni : Co : Al$ のモル比を与えるように添加することができる。特定の態様において、第1溶液は Ni および Co を含み得り、 $NiSO_4$ 、 $CoSO_4$ 、またはそれらの組合せを含む塩を、所望の $Ni : Co$ 比を与えるために添加することができる。別途、 Al を含む第1溶液を提供することができ、 $Al_2(SO_4)_3$ を添加することができる。 Ni および Co を含む第1溶液 (化学量論調整後) を、続いて、 Al を含む溶液 ($Al_2(SO_4)_3$ の添加後) と組み合わせ、 Ni 、 Co 、および Al を含む化学量論的に調整された混合金属組成物を提供することができる。

【0022】

一態様において、該塩は $NiSO_4$ 、 $MnSO_4$ 、 $CoSO_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、またはそれらの組合せを含む。一態様において、ニッケル、コバルト、アルミニウム、およびマンガンの塩を、 $Ni : Mn : Co : Al$ のモル比が $0 \sim 1 : 0 \sim 1 : 0 \sim 1 : 0 \sim 1$ 、例えば $0.1 \sim 1 : 0.1 \sim 0.5 : 0.1 \sim 0.5 : 0.01 \sim 0.5$ 、または $0.7 \sim 0.9 : 0.05 \sim 0.15 : 0.05 \sim 0.15 : 0.01 \sim 0.15$ のモル比を与えるのに有効な量で、第1溶液に添加することができる。一態様において、該塩を、 $0.8 : 0.05 : 0.05 : 0.1$ の $Ni : Mn : Co : Al$ のモル比を与える量で、添加することができる。

【0023】

第2溶液は、第1溶液の pH と同一または異なる pH を有し得る。一態様において、第2溶液の pH は、7未満、または6.5未満であり得る。上記のように、塩は、第2溶液の混合金属組成物のニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せの所望の化学量論を達成するために添加される。

【0024】

化学量論的に調整された混合金属組成物に加えて、第2溶液は、化学量論的に調整された混合金属組成物の総重量に基づいて、 $0.0001 \sim 2$ 重量パーセントの、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 Na 、 Ca 、 Zn 、 F 、 Si 、 Li 、またはそれらの組合せをさらに含むことができる。言い換えれば、混合金属組成物の前記構成成分 (例えば Cu 、 Fe 、 Mg 、 Na 、 Ca 、 Zn 、 F 、 Si 、 Li 、またはそれらの組合せ) は除去されておらず、そのため

、第2溶液中に存在したままである。これらの構成成分は、第1溶液または第2溶液のいずれにも添加されないことに留意されたい。むしろこれらは、本開示の方法において使用される、例えばリサイクル電池または電池スクラップからの混合金属フィードストックから生じ、本方法の開始時に存在している。

【0025】

本方法は、第2溶液を塩基性溶液と組み合わせて沈殿物を形成することをさらに含む。一態様において、塩基性溶液を第2溶液に添加することができる。一態様において、好ましくは、第2溶液を塩基性溶液に添加し、沈殿物を形成させる。塩基性溶液を、10以上、好ましくは10-13、より好ましくは11-12のpHを維持するまたは与えるのに有効な量で、第2溶液と混合する。一態様において、10未満のpHでは、第2溶液から沈殿物が生じず、分離もされない。一態様において、塩基性溶液と第2溶液との混合は、例えば、25~90℃の温度で500-1500RPMの速度で攪拌しながら行うことができる。

10

【0026】

塩基性溶液は、好ましくは水性塩基性溶液であり、そのため、水中で適切な塩基を含み得る。塩基は、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア、またはそれらの組合せを含み得る。一態様において、塩基性溶液はアルカリ金属水酸化物（例えば水酸化ナトリウム）およびアンモニアを含む。組み合わせて使用する場合、アルカリ金属水酸化物：アンモニアのモル比は、例えば、2：1~1：2、3：2~2：3、1.04：1~1：1.04、好ましくは1.01：1~1：1.01であってよい。特定の態様において、アルカリ金属水酸化物：アンモニアのモル比は、1：1であり得る。

20

【0027】

塩基性溶液と第2溶液との組み合わせは、例えば、Ni、Co、およびMnの所望の比率を有する、精製された混合金属組成物を共沈殿させることができ、ここでは、簡潔にするために「沈殿物」と称する。例えば沈殿物は、Ni(OH)₂、Co(OH)₂、およびMn(OH)₂を、好ましくは、0超~1：0超~1：0超~1、好ましくは6：2：2、8：1：1（1：0.125：0.125）、または9：0.5：0.5のモル比で含むことができる。物質沈殿物は、該沈殿物の総重量に基づいて、5~100ppmのLi、例えば10~25ppmのLiをさらに含むことができる。

【0028】

一態様において、塩基性溶液と第2溶液との組み合わせは、例えば、Ni、Co、およびAlの所望の割合を有する前駆体カソード活物質を共沈殿させることができる。例えば、該沈殿物は、Ni(OH)₂、Co(OH)₂、およびAl(OH)₃を、好ましくは、0超~1：0超~1：0超~1、好ましくは6：2：2、8：1：1（1：0.125：0.125）、または9：0.5：0.5のモル比で含む得る。沈殿物はさらに、該沈殿物の総重量に基づいて、5~100ppmのLi、例えば10~25ppmのLiをさらに含むことができる。

30

【0029】

一態様において、塩基性溶液と第2溶液との組み合わせにより、例えば、Ni、Mn、Co、およびAlの所望の割合を有する精製混合金属組成物を共沈殿させることができる。例えば、該沈殿物は、Ni(OH)₂、Mn(OH)₂、Co(OH)₂、およびAl(OH)₃を、好ましくは0超~1：0超~1：0超~1：0超~1のモル比で含むことができる。沈殿物はさらに、該沈殿物の総重量に基づいて、5~100ppmのLi、例えば10~25ppmのLiをさらに含むことができる。

40

【0030】

必要に応じて、第2溶液にキレート剤を添加することができる。キレート剤を添加する場合、該キレート剤を第2溶液に、塩基性溶液の添加前、添加中、または添加後に、添加することができる。例示的なキレート剤としては、これに限定されないが、5-スルホサリチル酸が挙げられる。存在する場合、キレート剤は第2溶液中に、0.1~10Mの濃度を与えるのに十分な量で添加することができる。

50

【0031】

一態様において、本方法は沈殿物を単離することをさらに含むことができる。単離には、例えばろ過、遠心分離など、またはそれらの組合せを含む、任意の液体－固体分離技術を使用することができる。沈殿物を洗浄（例えば脱イオン水、蒸留水など、またはそれらの組合せを用いて）し、乾燥（例えば80～100℃、例えば85～95℃の温度で、窒素下で）させることができる。

【0032】

本方法は、該沈殿物にリチウム化合物を添加し、リチウム化前駆体混合物（本明細書では、簡潔にするために「混合物」とも称される）を形成し、該前駆体混合物をカソード活物質を与えるのに有効な条件下で熱処理することをさらに含む。例示的なリチウム化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウム、シュウ酸リチウムまたはそれらの組合せが挙げられる。一態様において、リチウム化合物は水酸化リチウムを含み得る。混合物熱処理は、600～1000℃、650～900℃、700～800℃の温度で2～24時間攪拌することを含み得る。

【0033】

一態様において、カソード活物質は式1： Li_xMO_2 に対応する量でNi、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せを含み得、ここで、Mは、Ni、Co、Al、MnNi、Co、Al、またはそれらの組合せであり、 $0 \leq x \leq 1.4$ である。一態様において、 $0 \leq x \leq 1.1$ である。

【0034】

一態様において、カソード活物質は式2： $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_v\text{O}_2$ に対応する量でNi、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せを含み得、ここで、 $0 \leq x \leq 1.4$ であり、 $0 \leq (y+z+v) \leq 1.1$ である。一態様において、 $0 \leq x \leq 1.1$ である。一態様において、得られるカソード活物質は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$ 、または、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ を含み得る、ここで、 $0.9 < x < 1.1$ である。

【0035】

一態様において、カソード活物質は、式3： $m\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-m)\text{LiMO}_2$ に対応する量で、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せを含み得、ここでMは、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せであり、 $0 < m < 1$ である。例えば $0.2 \leq m \leq 0.5$ 、または $0.33 < m < 0.5$ である。一態様において、MはNi、Co、およびMnであり得る。一態様において、Ni：Co：Mnの比率は、0超～1：0超～1：0超から1であり、好ましくは1：0.33：0.33（すなわち6：2：2）である。別の態様において、MはNi、Co、およびAlであってよい。一態様において、Mは、Ni、Co、およびAlであり得る。一態様において、Ni：Co：Alの比率は、好ましくは、0超～1：0超～1：0超～1であり、好ましくは1：0.056：0.056（すなわち90：5：5）である。

【0036】

例えば、特定の態様において、カソード活物質は $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.66\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を含み得る。

【0037】

他のカソード活物質は、代替の電池化学、代替の組成化学量論、またはその両方を用いて、本明細書に記載された方法により得ることができる。

【0038】

本明細書に記載の方法により調製したカソード活物質は、本開示の別の態様を表す。

【0039】

例えば、一態様において、カソード活物質は、第1の層状 Li_xMO_2 相；および第2の相を含み得る；ここでMは、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せであり、 $0.9 < x < 1.4$ であり、第2相はリサイクル原料から誘導される。一態様において、 $0.9 < x < 1.1$ である。例えば、第2相は、Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、

10

20

30

40

50

F、Si、Liまたはそれらの組合せの1つ以上を含む化合物を含むことができる。一態様では、リサイクル原料から誘導された第2相は、Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、Al、F、Si、Li、またはそれらの組合せの1つ以上である。一態様では、リサイクル原料から得られる第2相は、カソード活物質の総重量に基づいて、0.01～10重量パーセント、0.1～5重量%、または0.2～2重量%の量で存在する。

【0040】

一態様において、カソード活物質は層状 Li_xMO_2 相を含むことができ、ここでMは、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せであり、 $0.9 < x < 1.4$ であり、さらにCu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、およびLiの1つ以上をさらに含み、これはリサイクル原料から誘導され得る。一態様において、 $0.9 < x < 1.1$ である。

10

【0041】

一態様において、カソード活物質は第1の相および第2の相を含み得る。第1の相は式 Li_2MnO_3 の第1ドメインおよび式 LiMO_2 の第2ドメインを含むことができ、ここでMは、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せである。第2の相はリサイクルフィードストックから誘導されていてよい。例えば、第2の相は、Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せの1つ以上を含む化合物を含むことができる。一態様において、リサイクルフィードストックから誘導された第2の相は、Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、Al、F、Si、Li、またはそれらの組合せの1つ以上である。一態様において、リサイクルフィードストックから誘導された第2の相は、カソード活物質の総重量に基づいて、0.01～10重量パーセント(wt%)、0.1～5重量%、または0.2～2重量%の量で存在する。

20

【0042】

本開示のカソード活物質は、1つ以上の有利な特性を示すことができる。例えば、カソード活物質は、ハーフセルで100サイクルにわたり、 $C/3$ の放電レートで、 200mAh/g を超える放電容量を有することができる。一態様において、カソード活物質は、フルセルで100サイクルにわたり、 $C/3$ のレートで、 180mAh/g より大きい放電容量を有することができる。これらおよびその他の有利な特徴は、以下の実施例でさらに説明される。

【0043】

本明細書に記載の方法により得られるカソード活物質は、バッテリーカソードにおいて特に有用であり得る。したがって、バッテリーカソードは、本明細書に記載の方法で製造したカソード活物質を、場合により未使用のカソード活物質（すなわち、リサイクルフィードストックを用いて製造されたものではないもの）と組み合わせて含むことができる。例えば、本開示のカソード活物質、および未使用のカソード活物質は、1:99～99:1、または10:90～90:10、または20:80～80:20、または30:70～70:30、または40:60～60:40、または45:55～55:45、または50:50の重量比で組み合わせることができる。

30

【0044】

精製された混合金属組成物、例えば最終的なカソード活物質を提供するためにリチウムとまだ接触させていない前駆体カソード活物質を提供することがさらに望ましくあり得る。したがって、精製された混合金属組成物（すなわち前駆体カソード活物質）を製造する方法は、本開示の別の態様を表す。

40

【0045】

精製された混合金属組成物を製造する方法は、混合金属組成物と水とを接触させ、第1溶液を形成することを含む。該方法はさらに、ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せの塩を、第1溶液に添加して第2溶液を提供し、該第2溶液と塩基性溶液とを組み合わせ、精製された混合金属組成物を含む沈殿物を形成することを含む。混合金属組成物、第1溶液、第2溶液、塩基性溶液、沈殿物、および接触、添加、および混合ステップのための種々の条件は、上記の通りであり得る。

50

【0046】

精製された混合金属組成物を含む沈殿物は、既に詳細に上記で説明したように、単離、洗浄、および乾燥することができる。一態様において、混合金属組成物は、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、および $\text{Mn}(\text{OH})_2$ を、好ましくは0超～1：0超～1：0超～1、好ましくは6：2：2、8：1：1（1：0.125：0.125）、または、9：0.5：0.5のモル比で含むことができる。一態様において、混合金属組成物は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、および $\text{Al}(\text{OH})_3$ を含むことができる。一態様において、混合金属組成物は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、および $\text{Al}(\text{OH})_3$ を含むことができる。沈殿物は、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 Na 、 Ca 、 Zn 、 Al 、 F 、 Si 、 Li 、またはそれらの組合せの1つ以上を含む化合物をさらに含むことができる。一態様において、該沈殿物は、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 Na 、 Ca 、 Zn 、 Al 、 F 、 Si 、 Li 、またはそれらの組合せの1つ以上をさらに含むことができる。例えば、沈殿物は、該沈殿した精製混合金属組成物の総重量に基づいて、5～100ppmの Li 、例えば10～25ppmの Li をさらに含むことができる。沈殿した精製混合金属組成物は、必要に応じて、それぞれ混合金属組成物の総重量に基づいて、50～300ppmの Cu 、50～200ppmの Al 、5～100ppmの Fe 、および5～100ppmの F の1つ以上をさらに含むことができる。

10

【0047】

本開示は、以下の例によってさらに説明されるが、これらは限定するものではない。

【実施例】

20

【0048】

比較例1

電池グレートの出発物質を用いて、8：1：1の $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}$ の化学量論比を有する、2モル／リットル（M）の濃度を有する金属硫酸塩溶液（ MSO_4 ）を調製した。各出発物質の不純物を表1に示す。

【0049】

【表1】

硫酸塩前駆体	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Ca	$\leq 0.005\%$	NA	NA
Co	$\leq 0.002\%$	NA	$> 20.7\%$
Cu	$\leq 0.005\%$	NA	NA
Fe	$\leq 0.001\%$	NA	$< 50\text{ppm}$
K	$\leq 0.01\%$	NA	NA
Mg	$\leq 0.005\%$	NA	NA
Mn	$\leq 0.002\%$	$> 31.5\%$	NA
Na	$\leq 0.05\%$	NA	NA
Pb	NA	$< 4\text{ppm}$	$< 50\text{ppm}$
Se	NA	$< 0.003\%$	NA
Ni	$> 22.2\%$	NA	$< 500\text{ppm}$

30

「NA」はデータなしを意味する。

40

【0050】

NH_3 溶液（5M）および NaOH 溶液（2M）を別々に供給し、それぞれキレート剤および沈殿剤として使用した。3Lの連続攪拌タンク反応器（continuous stir tank reactor、CSTR）に、0.75Mの NH_3 溶液をチャージし、続いて、金属硫酸液溶液（ MSO_4 ）、 NH_3 、および NaOH を添加した。 MSO_4 および NH_3 の供給の流量を、それぞれ0.108L/hおよび0.083L/hに維持し、 NH_3/M の比を1.92で一定に維持した。 NaOH 添加速度も0.108L/hで一定に維持し、連続的な沈殿を促進した。システムは、48～50時間後に定常状態に達し、この時点で、全て

50

の試薬濃度が一定であった。反応温度を 50℃に維持し、攪拌速度は 1085 RPM であった。金属および NH_3/NaOH の供給を調製することにより、溶液の pH を 11.3 で一定に維持した。溶液への N_2 の連続的パージならびに溶液のブランケットティングを行い、遷移金属の酸化を防止した。

【0051】

反応が定常状態に達した後、沈殿物をろ過し、水で洗浄した。沈殿物の表面に残っている硫酸イオンまたは金属不純物イオンを確実に除去するために、ろ液の導電率を $400 \mu\text{S}/\text{cm}$ より十分に低くなるまでモニターした。ろ過したウェットケーキを、次いで、 N_2 流下、90℃で乾燥させた。前駆体カソード活物質 (pCAM) の物理的特性 (タップ密度、粒度分布、および表面形態) を以下に示す。

10

【0052】

カソード活物質 (CAM) は、比較例 1 の pCAM から、粉碎した pCAM と水酸化リチウム水和物を 1:1.05 のモル比で混合し、続いて酸素流下で高温焼成することにより調製した。混合は LAB RAM ソニックミキサーを用いて行い、炉温度のランプ速度は $T1 = 750^\circ\text{C}$ に達するまで $2^\circ\text{C}/\text{分}$ であった。滞留時間は 12 時間であった。冷却後、CAM を粉碎し、350 メッシュのふるいを用いてふるい分けた。比較例 1 の pCAM から調製した CAM を、図 1A および 1B に示すように、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて分析した。ICP-OES による分析は、表 3 に示すように、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$ が 8:1:1 であることと一致した。

20

【0053】

比較例 2

CAM 合成中に温度 T1 を 800°C にしたこと以外は比較例 1 と同じ材料および手順を用いてカソード活物質を調製した。

【0054】

実施例 1

30 重量%のリサイクル混合金属硫酸塩と、70 重量%の電池グレードの出発材料 (すなわち、 NiSO_4 、 CoSO_4 、および MnSO_4) を使用して、濃度 2 M、 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}$ の化学量論比 8:1:1 の金属硫酸塩溶液 (MSO_4) を調製した。リサイクル混合金属硫酸塩 (MMS) は、微量の不純物 (例えば Al、Cu) とともに、20 重量%の Ni および 0.86 重量%の Co を含む。リサイクル混合金属硫酸塩の組成成分を表 2 に示す。

30

【0055】

【表 2】

元素	重量%
Al	0.012
Ca	ND
Co	0.86
Cu	0.018
Fe	ND
Li	0.042
Mg	0.0021
Mn	ND
Na	ND
Mi	20
S	11
SO_4 (計算)	33

40

【0056】

前駆体カソード活物質 (pCAM) を、実施例 1 の組成物から、金属供給溶液において

50

30重量%の混合金属硫酸塩（MMS）を用いたこと以外は比較例1で説明したのと同じプロセスを用いて調製した。粉碎したpCAMと水酸化リチウム水和物を1：1.05のモル比で混合し、続いて酸素流下で高温焼成することにより、実施例1のpCAMからカソード活物質（CAM）を調製した。混合はLAB RAMソニックミキサーを用いて行い、炉温度のランプ速度は750℃に達するまで2℃/分であった。750℃での滞留時間は12時間であった。冷却後、CAMを粉碎し、350メッシュのふるいを用いてふるい分けた。実施例1のpCAMから調製したCAMを、図2Aおよび2Bに示すように、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて分析した。ICP-OESによる分析は、表3に示すように、Ni：Co：Mnが8：1：1であることと一致した。

【0057】

10

実施例2

CAM合成中に温度T1を800℃にしたこと以外は実施例1と同じ材料および手順を用いてカソード活物質を調製した。

【0058】

実施例3

60重量%のリサイクル混合金属硫酸塩と、30重量%の電池グレードの原材料（すなわち、NiSO₄、MnSO₄、CoSO₄）を使用して、濃度2M、Ni：Mn：Coの化学量論比8：1：1の金属硫酸塩溶液（MSO₄）を調製した。pCAMおよびCAMの製造には、金属供給溶液において60重量%の混合金属硫酸塩（MMS）を使用したこと以外は実施例1と同じプロセスを使用した。実施例3のpCAMから調製したCAMを、図3Aおよび3Bに示すように、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて分析した。ICP-OESによる分析は、表3に示すように、Ni：Co：Mnが8：1：1であることと一致した。

20

【0059】

実施例4

90重量%のリサイクル混合金属硫酸塩および10重量%の電池グレードの出発物質を用いて、濃度2M、Ni：Mn：Coの化学量論比8：1：1の金属硫酸塩溶液（MSO₄）を調製した。pCAMおよびCAMの製造には、金属供給溶液において90重量%の混合金属硫酸塩（MMS）を使用したこと以外は実施例1と同じプロセスを使用した。実施例4のpCAMから調製したCAMを、図4A-4Dに示すように、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて分析し、これは、比較例1と比較して、pCAMおよびCAMの形態および粒度分布が同等であることを示している。

30

【0060】

比較例1および実施例1および3によるpCAMおよびCAMの物理的特性、ならびにICP分析の結果を表3にまとめる。「CE」は比較例を示すために使用され、「E」は実施例を示すために使用される。

【0061】

【表3】

	単位	CE 1	E 1	E 3
pCAMタップ密度	g/cc	1.93	1.91	1.913
pCAM D10	μm	6.5	8.7	7.85
pCAM D50	μm	14.3	17.1	13.61
pCAM D90	μm	27.6	30.92	20.44
ICP分析(モル%)	%Ni:%Mn:%Co	79.7:10:10.3	80:9.9:10.1	78:11:11

40

【0062】

電極調製

CAM粉末を、導電性カーボンプラックおよびポリフッ化ビニリデン（PVDF）バイ

50

ンダーと、84 : 8 : 8の重量比で混合した。スラリーのレオロジーを調整するためのNMPとともに、混合物を、THINKYミキサーを用いて混合した。スラリーを、254マイクロメートル(μm)ドクターブレードを用いて、Al箔上にキャストし、その後、75℃で急速乾燥してNMP溶媒を除去した。次いで、キャストされたフィルムを、PVDFの硬化を促進し、NMPを完全に除去するために、真空下、100℃でさらに乾燥させた。Li金属アノードを備えたコイン型ハーフセル(CR2025)と、グラファイトアノードを備えたコイン型フルセルが組み立てられ、MACCORテスターを使用してテストされた。

【0063】

レート能力試験

ハーフセルを、定電流／定電圧(CC-CV)プロトコルを4.2VのC/10定充電電流を用いて4.2Vに達するまで充電し、その後、充電電流がC/20に低下するまで、定電圧充電を行った。図5に示すように、放電カットオフ電圧が2.5Vのサイクル1~15で異なるレートでセルを放電させた。レートは、C/10レートでの放電容量を用いて定義される。レートは、1時間でバッテリーを放電する電流を意味し、例えば、1アンペア時間の放電容量を有する電池のレートは1アンペアになる。

【0064】

4.5Vの充電カットオフ電圧を使用したこと以外は、サイクル16~30について、同様の充電プロトコルを使用した。図5に示すように、リサイクルフィードストックから作られたカソード活物質(例えば実施例4はC/10レートで215mAh/gを与えた)は、電池グレード低不純物材料から作られた材料(例えば比較例1、これはC/10レートで200mAh/gを与えた)よりも高い容量を与えた。図5に示す結果は、リサイクルフィードストックから作られたカソード活物質が、電池グレードの低不純物原料から作られたものと比較して、同等または改善された放電容量を提供できることを示唆している。

【0065】

pCAM焼成温度も電気化学的性能に影響することが観察された。図5に示すように、800℃で焼成したサンプル(比較例2および実施例2)は、750℃で焼成したサンプル(それぞれ比較例1および実施例1)と比較して、より低い放電容量を示す。理論に拘束されるものではないが、一次粒子の過剰な焼結および高温でのLi損失が、より高い焼成温度を用いる場合に観察される容量低下の一因となっている可能性があると考えられる。CAM表面の表面再構成も容量低下の一因となっている可能性がある。

【0066】

図6Aは、充電カットオフ電圧4.2Vでの、C/3レートでの放電容量の比較を示し、図6Bは、充電カットオフ電圧4.5Vでの、C/3レートでの放電容量の比較を示す。リサイクルMMSから調製されたカソード活物質では、4.2Vのカットオフ電圧でより高い放電容量が観察された。4.5Vのカットオフ電圧を用いた場合、リサイクルMMSの量が増えると、より大きな放電容量が観察された。4.5Vのカットオフ電圧を使用した場合、より高い容量が観察され、pCAMおよびCAM材料の製造において高含有量(例えば90重量%)のMMSを用いる場合、統計的に有意に高い放電容量が観察された。これらの結果は、pCAMおよびCAMを製造するための金属供給溶液にリサイクルMMSを使用すると、電気化学的性能(例えば、レート能力および放電容量)に有利になる可能性があることを示唆している。

【0067】

ハーフセル寿命

コインフルセルサイクル寿命性能を、J. Electrochem. Soc., 163 (2016) A2999に記載の試験手順に従って評価した。この試験手順は、その内容全体が参照により本明細書に組み込まれる。サイクル寿命性能をさらに差別化するために、加速劣化をまねるために、各サイクルに3時間の定電圧充電を追加した。ハーフセルは、アノードとしてLi金属を含む。図7は、C/3レートで100サイクルにわたって容量が顕著に変化しない

10

20

30

40

50

ことを示す。この結果は、リサイクルMMSから作られたカソード材料が、未使用の電池グレード材料から作られたものと同等の性能を発揮できることを示唆する。

【0068】

フルセルサイクル寿命およびハイブリッドパルスパワー特性評価（HPPC）

カソードの性能をより良く評価するために、グラファイトアノードを備えたフルコインセルを作製した。図8は、比較例1（丸）、実施例1（三角）および実施例3（菱形）のフルセルサイクル寿命を示しており、C/3レートで充電および放電した際に、100サイクル以上にわたって放電容量に顕著な変化がないことを示す。

【0069】

充電および放電のサイクルの両方を用いるHPPC試験は、20回のC/3サイクルごとに行った。インピーダンスの増加は充電および放電効率に悪影響を与える可能性があるため、低いセルインピーダンスが好ましい。図9は、リサイクルMMSを用いて作られたセルが、HPPCテストにおける充電および放電のサイクルの両方において、低い面積比インピーダンス（ASI）を有することを示す。ASIが低いほど、延長されたサイクル性能が良好である可能性を示す。

【0070】

本開示は以下の態様をさらに含む。

【0071】

態様1：カソード活物質の製造方法であって、該方法は以下：

混合金属組成物を水と接触させて第1溶液を形成すること、該混合金属組成物は、ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せを含み；混合金属組成物の総重量に基づいて0超～2重量パーセントの、Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せを含む化合物を含む；該第1溶液に、ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せの塩を添加し、第2溶液を得ること；第2溶液と塩基性溶液とを組み合わせることで沈殿物を形成すること；該沈殿物にリチウム化合物を添加し混合物を形成すること；および、該混合物を熱処理しカソード活物質を形成すること

を含む方法。

【0072】

態様2：混合金属組成物は、ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せを含み、混合金属組成物の総重量に基づいて0超～2重量パーセントのCu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せを含む化合物を含む電極粒子を、浸出溶液（好ましくは硫酸を含む）と接触させること；該浸出溶液から混合金属組成物を沈殿させること；および、該浸出溶液から混合金属組成物を単離することを含む方法によって得られる、態様1に記載の方法。

【0073】

態様3：混合金属組成物は、混合金属硫酸塩、混合金属硝酸塩、混合金属炭酸塩、混合金属ハロゲン化物、混合金属水酸化物、混合金属シュウ酸塩、またはそれらの組合せを含む、態様1または2に記載の方法。

【0074】

態様4：混合金属組成物は混合金属硫酸塩を含む、態様1～3のいずれかに記載の方法。

【0075】

態様5：混合金属組成物は以下を含む、態様1～4のいずれかに記載の方法：ニッケルおよびコバルト、ならびに、混合金属組成物の総重量に基づいて0超～2重量パーセントのCu、Fe、Mg、F、またはそれらの組合せ。

【0076】

態様6：混合金属組成物は、好ましくは混合金属組成物の総重量に基づいて100～1000ppmの量で、さらにリチウムを含む、態様1～5のいずれかに記載の方法。

【0077】

10

20

30

40

50

態様 7：混合金属組成物は、リサイクルフィードストック、好ましくはポストインダストリアルリサイクルフィードストック、ポストカスタマーリサイクルフィードストック、またはそれらの組合せから得られる、態様 1～6 のいずれかに記載の方法。

【0078】

態様 8：混合金属組成物は、それぞれ混合金属組成物の総重量に基づいて、50～300 ppm の Cu、50～200 ppm の Al、5～100 ppm の Fe、および 5～100 ppm の F を含む、態様 1～7 のいずれかに記載の方法。

【0079】

態様 9：第 1 溶液は 7 未満、または 6.5 未満の pH を有する、態様 1～8 のいずれかに記載の方法。

10

【0080】

態様 10：ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せの塩は、それらの硫酸塩または水酸化物である、態様 1～9 のいずれかに記載の方法。

【0081】

態様 11：混合金属組成物は、ニッケル、コバルト、およびマンガンを含み、該方法は、ニッケル、コバルト、およびマンガンの塩を、Ni：Co：Mn のモル比が、0 超～1：0 超～1：0 超～1、好ましくは 1：0.125：0.125 を与えるのに有効な量で、第 1 溶液に添加することを含む、態様 1～10 のいずれかに記載の方法。

【0082】

態様 12：前記塩は、NiSO₄、CoSO₄、および MnSO₄ を含む、態様 11 に記載の方法。

20

【0083】

態様 13：第 2 溶液は、7 未満、または 6.5 未満の pH を有する、態様 1～12 のいずれかに記載の方法。

【0084】

態様 14：第 2 溶液は、該溶液の重量に基づいて、0.0001～2 重量パーセントの、Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せを含む、態様 1～13 のいずれかに記載の方法。

【0085】

態様 15：塩基性溶液は、アルカリ金属水酸化物、アンモニア、またはそれらの組合せ、好ましくは水酸化ナトリウムおよびアンモニアを含む、塩基を含み、ここで、水酸化ナトリウムおよびアンモニアは、1.04：1～1：1.04、好ましくは 1.01：1～1：1.01、より好ましくは 1：1 の比で存在する、態様 1～14 のいずれかに記載の方法。

30

【0086】

態様 16：塩基性溶液は、10 以上、好ましくは 10～13、より好ましくは 11～12 の pH を与えるのに有効な量で、第 2 溶液と混合される、態様 1～15 のいずれかに記載の方法。

【0087】

態様 17：10 未満の pH では、第 2 溶液から沈殿物が分離されない、態様 1～16 のいずれかに記載の方法。

40

【0088】

態様 18：第 2 溶液にキレート剤を添加することをさらに含む、ここで好ましくは該キレート剤は第 2 溶液中に 0.1～10 M の濃度で存在する、態様 1～17 のいずれかに記載の方法。

【0089】

態様 19：沈殿物は、0 超～1：0 超～1：0 超～1、好ましくは 1：0.125：0.125 のモル比で、Ni(OH)₂、Co(OH)₂、および Mn(OH)₂ を含む、態様 1～18 のいずれかに記載の方法。

【0090】

50

態様 20：沈殿物は、該沈殿物の総重量に基づいて 5～100ppm の Li、好ましくは 10～25ppm の Li を含む、態様 1～19 のいずれかに記載の方法。

【0091】

態様 21：リチウム化合物は、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウム、シュウ酸リチウムまたはそれらの組合せを含む、態様 1～20 のいずれかに記載の方法。

【0092】

態様 22：カソード活物質は、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せを、式 1： Li_xMO_2 に対応する量で含む、ここで M は、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せであり、 $0 \leq x \leq 1.4$ である、態様 1～21 のいずれかに記載の方法。

【0093】

態様 23： $0 \leq x \leq 1.1$ である、態様 22 に記載の方法。

【0094】

態様 24：カソード活物質は、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せを、式 2： $Li_xNi_yCo_zMn_vO_2$ に対応する量で含む、ここで、 $0 \leq x \leq 1.4$ であり、 $0 \leq (y+z+v) \leq 1.1$ である、態様 1～23 のいずれかに記載の方法。

【0095】

態様 25： $0 \leq x \leq 1.1$ である、態様 23 に記載の方法。

【0096】

態様 26：カソード活物質は $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}$ を含む、態様 1～25 のいずれかに記載の方法。

【0097】

態様 27：カソード活物質は、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せを、式 3： $mLi_2MnO_3 \cdot (1-m)LiMO_2$ に対応する量で含む、ここで M は、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せであり、 $0 < m < 1$ である、態様 1～21 のいずれかに記載の方法。

【0098】

態様 28： $0.2 < m < 0.5$ である、態様 27 に記載の方法。

【0099】

態様 29：M は、Ni、Co、および Mn である、態様 27 および 28 のいずれかに記載の方法。

【0100】

態様 30：Ni：Co：Mn の比は、0 超～1：0 超～1：0 超～1、好ましくは 6：2：2 である、態様 27～29 のいずれかに記載の方法。

【0101】

態様 31：M は、Ni、Co、および Al である、態様 27 および 28 のいずれかに記載の方法。

【0102】

態様 32：Ni：Co：Al の比は、0 超～1：0 超～1：0 超～1、好ましくは 90：5：5 である、態様 27、28 および 31 のいずれかに記載の方法。

【0103】

態様 33：カソード活物質は、 $0.33Li_2MnO_3 \cdot 0.66LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ を含む、態様 27 に記載の方法。

【0104】

態様 34：熱処理は、600～1000℃の温度で 2～24 時間攪拌することを含む、態様 1～33 のいずれかに記載の方法。

【0105】

態様 35：第 2 溶液を、500～1500RPM の速度で、25～90℃の温度で、攪拌することをさらに含む、態様 1～34 のいずれかに記載の方法。

【0106】

態様 36：沈殿物を単離することをさらに含む、態様 1～35 のいずれかに記載の方法

10

20

30

40

50

。

【0107】

態様37：カソード活物質を未使用カソード活物質と組み合わせることをさらに含む、態様1～36のいずれかに記載の方法。

【0108】

態様38：カソード活物質と未使用カソード活物質とは、1：99～99：1の重量比で組み合わせられる、態様37に記載の方法。

【0109】

態様39：態様1～38のいずれかに記載の方法により作られたカソード活物質。

【0110】

態様40：以下を含むカソード活物質：第1の層状 Li_xMO_2 相；および第2の相；ここでMは、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せであり、 $0 < x < 1.4$ であり、前記第2の相は、リサイクルフィードストックから誘導される。

【0111】

態様41： $0 < x < 1.1$ である、態様40に記載のカソード活物質。

【0112】

態様42：第2の相は、Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せの1つ以上を含む、態様40または41に記載のカソード活物質。

【0113】

態様43：第2の相は、リサイクルフィードストックから誘導され、カソード活物質の総重量に基づいて1～99重量パーセントの量で存在する、態様40～42のいずれかに記載のカソード活物質。

【0114】

態様44： Li_xMO_2 を含む第1の層状相を含む、カソード活物質、ここでMは、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せであり、 $0 < x < 1.4$ であり、ここで、第1層状相はさらにCu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せを含む。

【0115】

態様45： $0 < x < 1.1$ である、態様44に記載のカソード活物質。

【0116】

態様46：Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せは、リサイクルフィードストックから誘導される、態様44または45のカソード活物質。

【0117】

態様47：カソード活物質は、ハーフセルで100サイクルにわたり、 $C/3$ の放電レートで、 200mAh/g より高い放電容量を有する、態様40～46のいずれかに記載のカソード活物質。

【0118】

態様48：カソード活物質は、フルセルで100サイクルにわたり、 $C/3$ のレートで、 180mAh/g より大きい放電容量を有する、態様40～47のいずれかに記載のカソード活物質。

【0119】

態様49：第1の相；および第2の相を含む、カソード活物質であって、該第1の相は式 Li_2MnO_3 の第1ドメインおよび式 LiMO_2 の第2ドメインを含み、ここでMは、Ni、Co、Mn、Al、またはそれらの組合せであり、第2の相はリサイクルフィードストックから誘導される、カソード活物質。

【0120】

態様50：第2の相は、Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せの1つ以上を含む、態様49のカソード活物質。

【0121】

10

20

30

40

50

態様 51：第 1 の相はリサイクルフィードストックから誘導される、態様 49 のカソード活物質。

【0122】

態様 52：精製された混合金属組成物の製造方法であって、以下を含む方法：ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せ、ならびに、混合金属組成物の総重量に基づいて 0 超～2 重量パーセントの Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せを含む混合金属組成物と、水とを接触させて、第 1 溶液を形成すること；ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せの塩を、第 1 溶液に添加して、第 2 溶液を与えること；第 2 溶液と塩基性溶液とを組み合わせ、精製された混合金属組成物を含む沈殿物を形成すること。

10

【0123】

態様 53：混合金属組成物は、ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せ、および、混合金属組成物の総重量に基づいて 0 超～2 重量パーセントの Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、F、Si、Li、またはそれらの組合せを含む化合物を含む電極粒子と、好ましくは硫酸を含む浸出液とを接触させること；該浸出液から混合金属組成物を沈殿させること；および、該浸出液から混合金属組成物を単離することを含む方法により得られる、態様 52 に記載の方法。

【0124】

態様 54：精製された混合金属組成物は、沈殿物の総重量に基づいて、5～100 ppm の Li、好ましくは 10～25 ppm の Li を含む、態様 52 または 53 に記載の方法。

20

【0125】

態様 55：混合金属組成物は、混合金属硫酸塩、混合金属硝酸塩、混合金属炭酸塩、混合金属ハロゲン化物、混合金属水酸化物、混合金属シュウ酸塩、またはそれらの組合せを含む、好ましくは混合金属硫酸塩を含む、態様 52～54 のいずれかに記載の方法。

【0126】

態様 56：混合金属組成物は、リサイクルフィードストックから、好ましくはポストインダストリアルリサイクルフィードストック、ポストコンシューマーリサイクルフィードストック、またはそれらの組合せから得られる、態様 52～55 のいずれかに記載の方法。

30

【0127】

態様 57：混合金属組成物は、それぞれ混合金属組成物の総重量に基づいて、50～300 ppm の Cu、50～200 ppm の Al、5～100 ppm の Fe、および 5～100 ppm の F を含む、態様 52～56 のいずれかに記載の方法。

【0128】

態様 58：第 1 溶液は、7 未満、または 6.5 未満の pH を有する、態様 52～57 のいずれかに記載の方法。

【0129】

態様 59：ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、またはそれらの組合せの塩は、それらの硫酸塩または水酸化物である、態様 52～58 のいずれかに記載の方法。

40

【0130】

態様 60：混合金属組成物は、ニッケル、コバルト、およびマンガンを含み、該方法は、ニッケル、コバルト、およびマンガンの塩を第 1 溶液に、0 超～1：0 超～1：0 超～1、好ましくは 1：0.125：0.125 の Ni：Co：Mn のモル比を与えるのに有効は量で添加することを含む、態様 52～59 のいずれかに記載の方法。

【0131】

態様 61：第 2 溶液は、7 未満、または 6.5 未満の pH を有する、態様 52～60 のいずれかに記載の方法。

【0132】

態様 62：塩基性溶液は、アルカリ金属水酸化物、アンモニア、またはそれらの組合せ

50

、好ましくは水酸化ナトリウムおよびアンモニアを含む塩基を含む、より好ましくは水酸化ナトリウムおよびアンモニアが、 $1.04:1 \sim 1:1.04$ 、好ましくは $1.01:1 \sim 1:1.01$ 、より好ましくは $1:1$ の比で存在する、態様52～61のいずれかに記載の方法。

【0133】

態様63：塩基性溶液は、10以上、好ましくは $10-13$ 、より好ましくは $11-12$ のpHを与えるのに有効な量で第2溶液と混合される、態様52～62のいずれかに記載の方法。

【0134】

態様64：10未満のpHで、第2溶液から沈殿が分離されない、態様52～63のいずれかに記載の方法。

【0135】

態様65：第2溶液にキレート剤を添加することをさらに含む、ここで好ましくは、キレート剤は第2溶液中に $0.1 \sim 10$ Mの量で存在する、態様52～64のいずれかに記載の方法。

【0136】

態様66：精製された混合金属組成物は、 $Ni(OH)_2$ 、 $Co(OH)_2$ 、および $Mn(OH)_2$ を、好ましくは0超～1：0超～1：0超～1のモル比、好ましくは $1:0.125:0.125$ のモル比で含む、態様52～65のいずれかに記載の方法。

【0137】

態様67：態様52～66のいずれかに記載の方法で製造された、精製された混合金属組成物。

【0138】

態様68：好ましくは0超～1：0超～1：0超～1のモル比、好ましくは $1:0.125:0.125$ のモル比で、 $Ni(OH)_2$ 、 $Co(OH)_2$ 、および $Mn(OH)_2$ ；および、Cu、Fe、Mg、Na、Ca、Zn、Al、F、Si、Li、またはそれらの組合せの1つ以上を含む、精製された混合金属組成物。

【0139】

態様69：沈殿物の総重量に基づいて、 $5 \sim 100$ ppmのLi、好ましくは $10 \sim 25$ ppmのLiを含む、態様68の精製された混合金属組成物。

【0140】

本組成物および方法は、本明細書に開示された適切な材料、ステップ、または成分を代替的に含むか、それらから構成されるか、または本質的にそれらから構成され得る。本組成物および方法は、追加的に、または代替的に、組成物、方法、および物品の機能または目的の達成に必要なでない材料（または種）、ステップ、または成分を欠くか、または実質的に含まないように配合され得る。

【0141】

本明細書に開示されたすべての範囲はエンドポイントを含み、エンドポイントは互いに独立して組合せることができる。「組み合わせ」には、ブレンド、混合物、合金、反応生成物などが含まれる。「第1の」、「第2の」などの用語は、順序、量、または重要性を示すものではなく、むしろ、ある要素を別の要素と区別するために使用される。「a」および「an」および「the」という用語は、量の制限を示すものではなく、本明細書で特に示されていないか、または文脈によって明らかに矛盾しない限り、単数形と複数形の両方をカバーするように解釈される。「または」は、特に明記しない限り、「および／または」を意味する。本明細書全体にわたる「態様」への言及は、その態様に関連して記載された特定の要素が本明細書に記載された少なくとも1つの態様に含まれ、他の態様には存在してもしなくてもよいことを意味する。本明細書で使用する「それらの組み合わせ」という用語は、列挙された要素の1つ以上を含み、オープンであり、指定されていない1つ以上の同様の要素の存在を許容する。さらに、記載された要素は、さまざまな態様で任意の適切な方法で組み合わせることができることを理解されたい。

10

20

30

40

50

【0142】

さらに、本明細書で使用される「含む (comprises)」および／または「含む (comprising)」または「含む (includes)」または「含む (including)」という用語は、記載された特徴、領域、整数、ステップ、操作、要素、または構成要素の存在を特定するが、1つ以上の他の特徴、領域、整数、ステップ、操作、要素、構成要素、またはそれらのグループの存在または追加を排除するものではないことが理解されるであろう。

【0143】

添付の図面には、種々の態様が示されている。しかしながら、本発明は、多くの異なる形態で実施することができ、本明細書で説明される態様に限定されると解釈されるべきではない。むしろ、これらの態様は、本開示を徹底的かつ完全にし、本発明の範囲を当業者に十分に伝えるように提供される。全体を通じて、同様の参照番号は同様の要素を指す。

10

【0144】

別段の定義をしない限り、本明細書で使用される全ての用語（技術用語および科学用語を含む）は、本開示が属する技術分野の当業者によって一般的に理解される意味と同じ意味を有する。さらに、一般的に使用される辞書で定義されている用語などの用語は、関連する技術および本開示の文脈における意味と一致する意味を持つものとして解釈されるべきであり、本明細書で明示的に定義されない限り、理想化されたまたは過度に形式的な意味で解釈されないことが理解されるであろう。

【0145】

2022年2月18日に提出された米国仮特許出願No. 63/311, 535、および、2022年5月12日に提出された米国仮特許出願No. 63/341, 270は、あらゆる目的のためにその全体が参照により本明細書に組み込まれる。

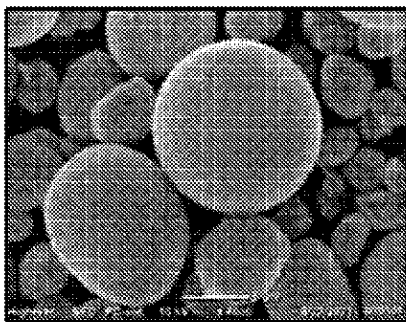
20

【0146】

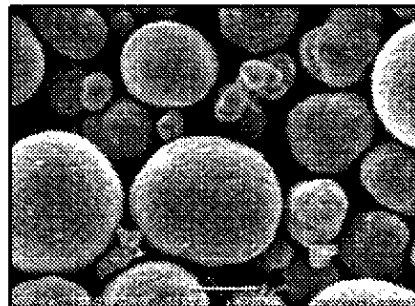
特定の態様について説明したが、出願人または当業者には、現時点では予見できない、または予見できない可能性のある代替案、修正、バリエーション、改良、および実質的同等物が思い浮かぶ可能性がある。したがって、添付の請求項は、出願時および修正時に、そのような代替案、修正、バリエーション、改良、および実質的同等物をすべて包含することを意図している。

【図面】

【図1A】

*Fig. 1A*

【図1B】

*Fig. 1B*

30

40

50

【図 2 A】

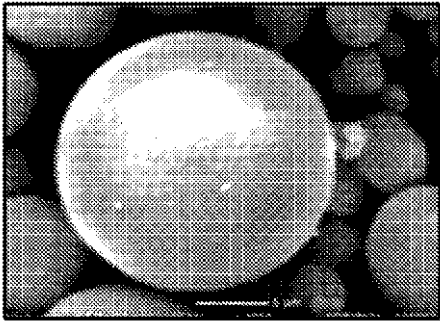


Fig. 2A

【図 2 B】

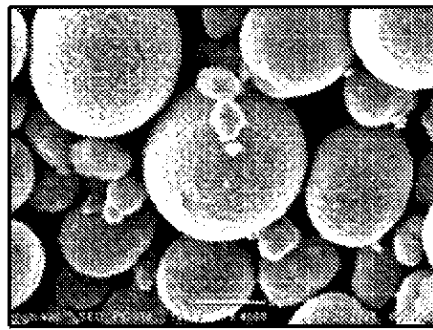


Fig. 2B

10

【図 3 A】

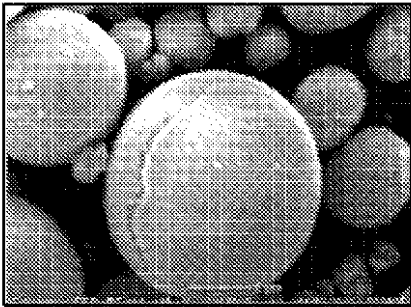


Fig. 3A

【図 3 B】

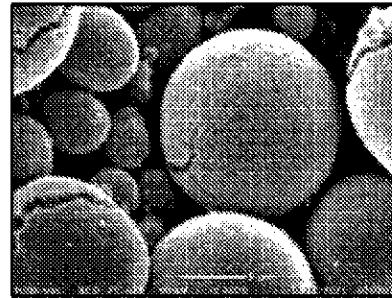


Fig. 3B

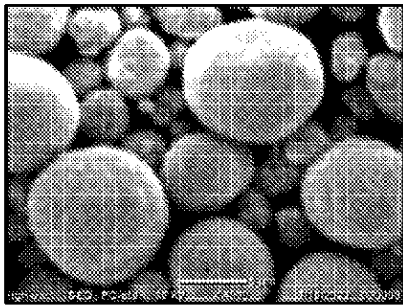
20

30

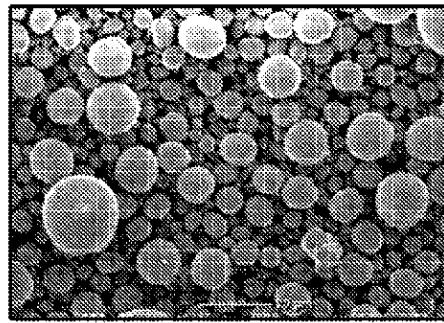
40

50

【図 4 A】

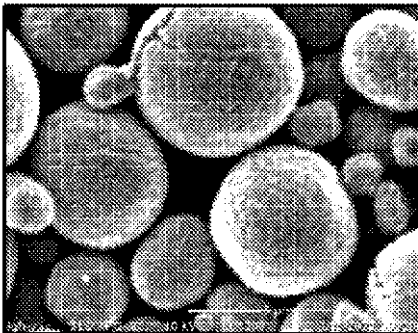
*Fig. 4A*

【図 4 B】

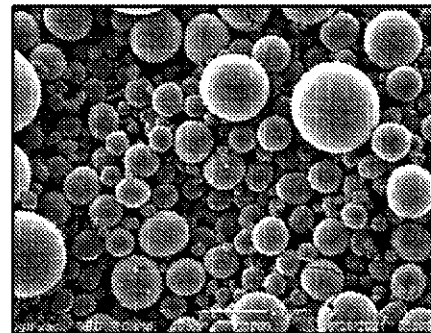
*Fig. 4B*

10

【図 4 C】

*Fig. 4C*

【図 4 D】

*Fig. 4D*

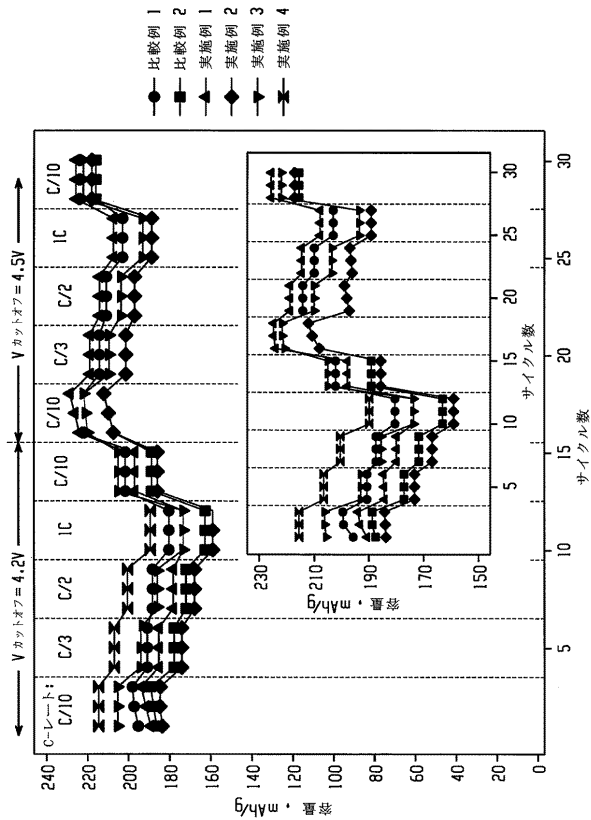
20

30

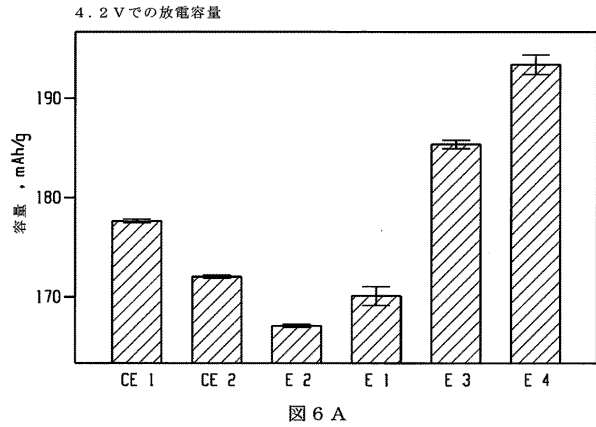
40

50

【図 5】



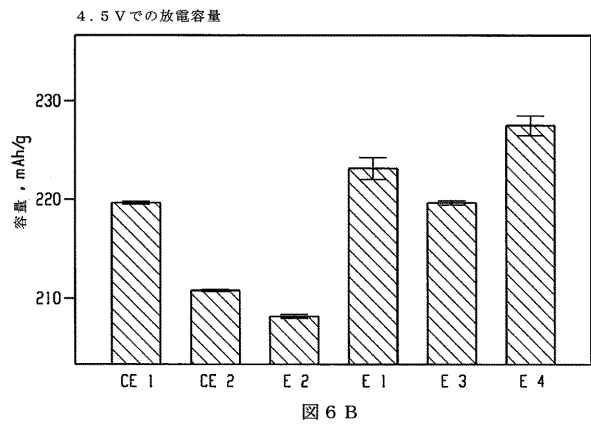
【図 6 A】



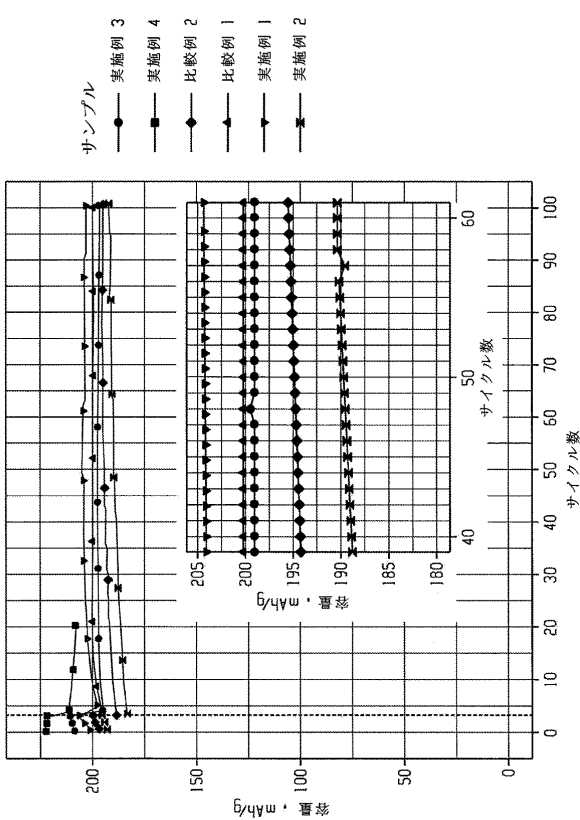
10

20

【図 6 B】



【図 7】

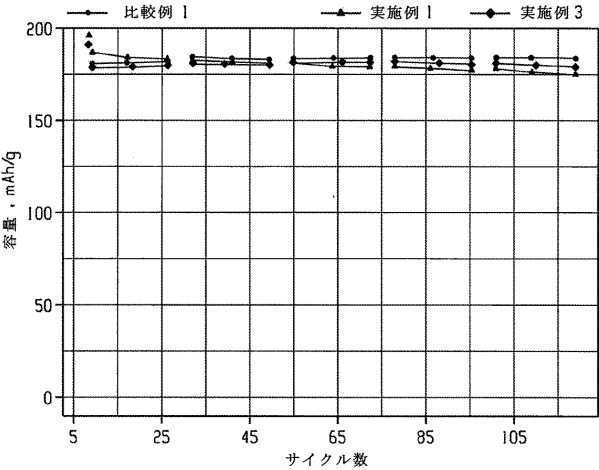


30

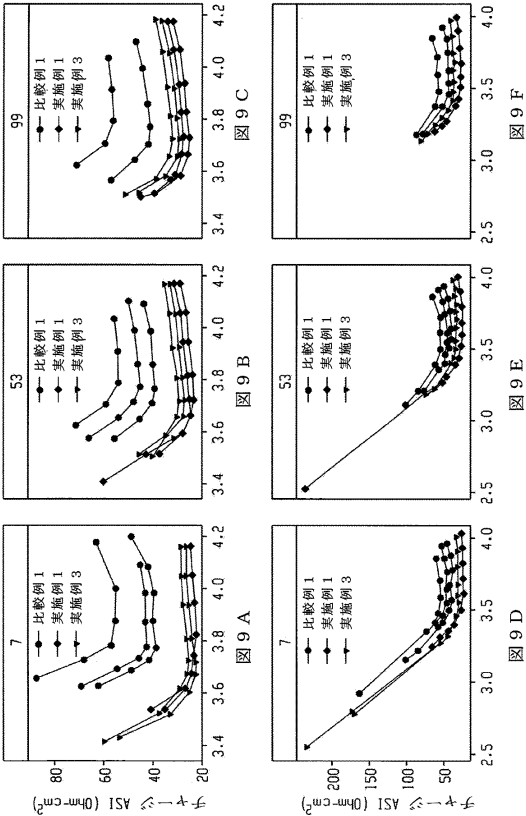
40

50

【図 8】



【図 9 A - 9 F】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2023/012663
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01G 53/00(2006.01); H01M 4/525(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/02(2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01G 53/00(2006.01); B09B 3/00(2006.01); C01G 45/02(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/54(2006.01); H01M 4/1391(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/525(2010.01); H01M 4/58(2010.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: cathode active material, recycle, layer, precipitate, hydroxide		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2017-0033787 A (ECOPRO BM CO., LTD.) 27 March 2017 (2017-03-27) claims 1, 3, 6-7; example 1; paragraph [0055]	20-23
Y		1-19,24-35
Y	KR 10-2019-0084616 A (E&D CO., LTD.) 17 July 2019 (2019-07-17) claim 1; paragraphs [0041], [0051]	1-19,26-35
Y	KR 10-2017-0073217 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 28 June 2017 (2017-06-28) claim 13	16-17,24-25
A	KR 10-2014-0066053 A (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.) 30 May 2014 (2014-05-30) the whole document	1-35
A	WO 2017-091562 A1 (WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE) 01 June 2017 (2017-06-01) the whole document	1-35
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 May 2023		Date of mailing of the international search report 24 May 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer HEO, Joo Hyung Telephone No. +82-42-481-5373

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2022)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2023/012663

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2017-0033787	A	27 March 2017	KR	10-1929961	B1	18 December 2018
KR	10-2019-0084616	A	17 July 2019	KR	10-2072004	B1	02 March 2020
				WO	2019-139181	A1	18 July 2019
KR	10-2017-0073217	A	28 June 2017	KR	10-2023-0043799	A	31 March 2023
				US	10290861	B2	14 May 2019
				US	2017-0179470	A1	22 June 2017
KR	10-2014-0066053	A	30 May 2014	None			
WO	2017-091562	A1	01 June 2017	CA	2979077	A1	01 June 2017
				CN	107431256	A	01 December 2017
				EP	3381080	A1	03 October 2018
				KR	10-2018-0080992	A	13 July 2018
				MX	2018003133	A	31 January 2019
				US	10522884	B2	31 December 2019
				US	10741890	B2	11 August 2020
				US	11127992	B2	21 September 2021
				US	2013-0302226	A1	14 November 2013
				US	2017-0077564	A1	16 March 2017
				US	2018-0261894	A1	13 September 2018
				US	2019-0123402	A1	25 April 2019
				US	9834827	B2	05 December 2017
				WO	2018-209164	A1	15 November 2018

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2022)

フロントページの続き

,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,D
E,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,S
M,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,
AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,
ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,L
A,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL
,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,V
N,WS,ZA,ZM,ZW

00

(72)発明者 カオ, ユー・ホア

アメリカ合衆国 89706 ネバダ州カーソン・シティ、ロックード・ウェイ 2800

(72)発明者 マリー, ベンジャミン

アメリカ合衆国 89706 ネバダ州カーソン・シティ、ロックード・ウェイ 2800

(72)発明者 ジャン, ファンフー

アメリカ合衆国 89706 ネバダ州カーソン・シティ、ロックード・ウェイ 2800

(72)発明者 マティオス, エドワード

アメリカ合衆国 89706 ネバダ州カーソン・シティ、ロックード・ウェイ 2800

F ターム (参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD03 AE02 AE05

5H031 AA00 BB01 HH03 RR01

5H050 AA19 BA16 BA17 CA08 CA09 CB08 FA17 GA02 GA10 GA12

HA01 HA02 HA10