

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7194185号
(P7194185)

(45)発行日 令和4年12月21日(2022.12.21)

(24)登録日 令和4年12月13日(2022.12.13)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/525(2010.01)

H 0 1 M 4/525

C 0 1 G 53/00 (2006.01)

C 0 1 G 53/00

A

H 0 1 M 4/505(2010.01)

H 0 1 M 4/505

C 2 5 B 1/16 (2006.01)

C 2 5 B 1/16

請求項の数 29 (全50頁)

(21)出願番号 特願2020-528009(P2020-528009)

(86)(22)出願日 平成30年11月22日(2018.11.22)

(65)公表番号 特表2021-504885(P2021-504885
A)

(43)公表日 令和3年2月15日(2021.2.15)

(86)国際出願番号 PCT/CA2018/051487

(87)国際公開番号 WO2019/100159

(87)国際公開日 令和1年5月31日(2019.5.31)

審査請求日 令和3年11月22日(2021.11.22)

(31)優先権主張番号 62/590,260

(32)優先日 平成29年11月22日(2017.11.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(31)優先権主張番号 62/735,013

(32)優先日 平成30年9月21日(2018.9.21)

最終頁に続く

(73)特許権者 516122461

ネマスカ リチウム インコーポレーテッド

カナダ国 ケベック州 ジー1ケー 3エ

ックス2, ケベック, プルミエ エター

ジュ, ル デ ラ ガレ - デュ - パライス

4 5 0

(74)代理人 100079108

弁理士 稲葉 良幸

(74)代理人 100109346

弁理士 大貫 敏史

(74)代理人 100117189

弁理士 江口 昭彦

(74)代理人 100134120

弁理士 内藤 和彦

(72)発明者 ブラッサ, ガイ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 様々な金属の水酸化物および酸化物ならびにそれらの誘導体の調製プロセス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii)マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、リチウムイオン電池用の陰極材料の製造に使用するための金属水酸化物の調製プロセスであって、

(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii)マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属硫酸塩を、水酸化リチウムおよび任意にキレート剤と反応させて、前記金属水酸化物を含む固体と、硫酸リチウムを含む液体と、を得ることと、

前記液体および前記固体を互いに分離して、前記金属水酸化物を得ることと、

前記硫酸リチウムを水酸化リチウムに変換するための電気膜プロセスに、前記硫酸リチウムを含む液体を提供することと、

前記電気膜プロセスによって得られた前記水酸化リチウムを、前記金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、を含む、プロセス。

【請求項2】

前記固体が、前記金属水酸化物を含む沈殿物であり、前記沈殿物が、8～14のpHで得られる、請求項1に記載のプロセス。

【請求項3】

前記キレート剤が、NH₃、NH₄OH、アセチルアセトン、5 - スルホサリチル酸、

およびシュウ酸から選択される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記キレート剤が、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）、NTA（ニトリロ三酢酸）、DCTA（トランス - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン四酢酸）、DTPA（ジエチレントリアミン五酢酸）、およびEGTA（エチレングリコールビス（2 - アミノエチルエーテル） - N, N, N', N' - 四酢酸）から選択される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記金属水酸化物が、NiCoAl(OH)₂またはNiMnCo(OH)₂である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記金属水酸化物が、Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}(OH)₂、Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}(OH)₂、およびNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}(OH)₂から選択される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記電気膜プロセスによって得られた前記水酸化リチウムが、前記得られた金属水酸化物と反応して、金属水酸化物の混合物を得る前に、結晶化する、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記プロセスが、硫酸リチウムを含む前記液体を、前記硫酸リチウムを前記水酸化リチウムに変換するための前記電気膜プロセスに提供して、硫酸を発生させることを含む、請求項 7 に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記電気膜プロセスの陽極液が、そこから硫酸塩を実質的に選択的に沈殿させることによって処理され、それによってH₂SO₄濃度を増加させる、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記金属硫酸塩が、金属源から得られる、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記金属硫酸塩が、前記金属源を、電気化学的に発生した硫酸で浸出またはストリッピングすることによって得られる、請求項 10 に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記金属源が、使用済み電池またはその構成要素である、請求項 10 に記載のプロセス。

【請求項 13】

前記金属硫酸塩と水酸化リチウムとの前記反応が、前記金属硫酸塩及び水酸化リチウムと水酸化ナトリウムとを反応させて前記金属水酸化物を得ることを含み、ここで、前記水酸化ナトリウムが、pHを上げるために使用される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 14】

水酸化ナトリウムが、前記金属硫酸塩および水酸化リチウムと反応する、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 15】

水酸化ナトリウムが、pH向上剤として使用されて、前記金属水酸化物の沈殿を引き起こす、請求項 14 に記載のプロセス。

【請求項 16】

前記金属水酸化物が、ニッケル - コバルト - マンガン水酸化物、ニッケル - コバルト - アルミニウム水酸化物、リチウム - コバルト水酸化物、水酸化ニッケル、ニッケル - コバルト - マンガンオキシ水酸化物、ニッケル - コバルト - アルミニウムオキシ水酸化物、オキシ水酸化ニッケル、およびリチウム - コバルトオキシ水酸化物から選択される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 17】

前記電気膜プロセス中に発生したH₂SO₄が、硫酸塩一水和物の選択的結晶化による陽極液濃縮を通して、硫酸リチウム、および/または硫酸ナトリウムから分離される、請

10

20

30

40

50

求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 18】

前記金属硫酸塩が、(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも 1 種の金属と、(ii) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも 1 種の金属と、を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 19】

(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも 1 種の金属と、任意に(ii) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも 1 種の金属と、を含む、金属水酸化物の調製プロセスであって、

(i) リチウムと、(ii) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも 1 種の金属と、任意に(iii) マンガンおよびアルミニウムから選択される少なくとも 1 種の金属と、を含む、金属硫酸塩を、水酸化ナトリウムおよび任意にキレート剤と反応させて、前記金属水酸化物を含む固体と、硫酸ナトリウムおよび硫酸リチウムを含む液体と、を得ることと、

前記液体および前記固体を互いに分離して、前記金属水酸化物を得ることと、

硫酸ナトリウムおよび硫酸リチウムを、水酸化ナトリウムおよび水酸化リチウムに変換するための電気膜プロセスに、該硫酸ナトリウムおよび該硫酸リチウムを含む該液体を提供することと、

前記電気膜プロセスによって得られた前記水酸化ナトリウムを、前記金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、を含む、プロセス。

【請求項 20】

LiOH が、実質的に選択的に結晶化し、蒸発結晶化によって前記電気膜プロセスから除去される、請求項 19 に記載のプロセス。

【請求項 21】

蒸発結晶化により LiOH を実質的に選択的に結晶化させることによって、 LiOH が、 NaOH から分離される、請求項 19 に記載のプロセス。

【請求項 22】

前記金属硫酸塩が、(i) リチウムと、(ii) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも 1 種の金属と、(iii) マンガンおよびアルミニウムから選択される少なくとも 1 種の金属と、を含む、請求項 19 に記載のプロセス。

【請求項 23】

(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも 1 種の金属と、任意に(ii) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも 1 種の金属と、を含む、金属酸化物の調製プロセスであって、

(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも 1 種の金属と、任意に(ii) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも 1 種の金属と、を含む、金属硫酸塩を、水酸化リチウムおよび任意にキレート剤と反応させて、(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも 1 種の金属と、任意に(ii) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも 1 種の金属と、を含む、金属水酸化物を含む固体と、硫酸リチウムを含む液体と、を得ることと、

前記液体および前記固体を互いに分離して、前記金属水酸化物を得ることと、

前記硫酸リチウムを含む液体を、前記硫酸リチウムを水酸化リチウムに変換するための電気膜プロセスに提供することと、

前記電気膜プロセスによって得られた前記水酸化リチウムの少なくとも第 1 の部分を、前記金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、

前記電気膜プロセスによって得られた前記水酸化リチウムの少なくとも第 2 の部分を、前記得られた金属水酸化物と反応させて、金属水酸化物の混合物を得ることと、

金属水酸化物の該混合物を焙煎して、該金属酸化物を得ることと、を含む、プロセス。

【請求項 24】

前記金属酸化物が、リチウム豊富な場合、式 LiMO_2 または $\text{Li}(1+x)\text{M}(1-x)$

O_2 、 Li 不足の場合、 $Li(1-z)M(1+z)O_2$ のものであり、式中、 M は、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属であり、 x 及び z は、各々独立して、0から1である、請求項23に記載のプロセス。

【請求項25】

前記金属硫酸塩が、(i)ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、(ii)マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、請求項23に記載のプロセス。

【請求項26】

(i)ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii)マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属酸化物の調製プロセスであって、

10

(i)リチウムと、(ii)ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(iii)マンガンおよびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属硫酸塩を、水酸化ナトリウムおよび任意にキレート剤と反応させて、金属水酸化物を含む固体と、硫酸ナトリウムおよび硫酸リチウムを含む液体と、を得ることと、

該液体および該固体を互いに分離して、該金属水酸化物を得ることと、硫酸ナトリウムおよび硫酸リチウムを、水酸化ナトリウムおよび水酸化リチウムに変換するための電気膜プロセスに、該硫酸ナトリウムおよび該硫酸リチウムを含む該液体を提供することと、

20

該水酸化リチウムおよび該水酸化ナトリウムを互いに分離することと、

該電気膜プロセスによって得られた該水酸化ナトリウムの少なくとも第1の部分を、該金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、

該電気膜プロセスによって得られた該水酸化リチウムの少なくとも第1の部分を、該得られた金属水酸化物と反応させて、金属水酸化物の混合物を得ることと、

金属水酸化物の該混合物を焙煎して、該金属酸化物を得ることと、

を含む、プロセス。

【請求項27】

前記金属硫酸塩が、(i)リチウムと、(ii)ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、(iii)マンガンおよびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、請求項26に記載のプロセス。

30

【請求項28】

蒸発結晶化による実質的かつ選択的な水酸化リチウムの結晶化により、前記水酸化リチウムを水酸化ナトリウムから分離する、請求項26に記載のプロセス。

【請求項29】

前記金属酸化物が、 $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ 、および $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ から選択される、請求項23～26のいずれか1項に記載のプロセス。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本開示は、2017年11月22日に出願された米国特許出願第62/590,260号、および2018年9月21日に出願された米国特許出願第62/735,013号の優先権を主張する。これらの文献は、参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

本開示は、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属を含有する金属水酸化物および金属酸化物の調製プロセスの分

50

野における改善に関する。例えば、このような材料は、イオン電池用のカソード材料の製造に有用であり得る。

【背景技術】

【0003】

ニッケル - コバルト - マンガン水酸化物、ニッケル - コバルト - アルミニウム水酸化物、リチウム - コバルト水酸化物、ニッケル - コバルト - マンガンオキシ水酸化物、ニッケル - コバルト - アルミニウムオキシ水酸化物、リチウム - コバルトオキシ水酸化物、ニッケル - コバルト - マンガン酸化物、ニッケル - コバルト - アルミニウム酸化物、およびリチウム - コバルト酸化物の調製プロセスは、既知である。しかしながら、例えば既知のプロセスは、このような水酸化物および酸化物の生成ならびに様々な化学物質の消費に高いコストをもたらす。

10

【0004】

したがって、このような水酸化物または酸化物の少なくとも代替の調製プロセスの必要性が存在する。

【発明の概要】

【0005】

したがって、本開示の一態様によれば、(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属水酸化物の調製プロセスであって、

(I) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属硫酸塩を、水酸化リチウムおよび任意にキレート剤と反応させて、金属水酸化物を含む固体と、硫酸リチウムを含む液体と、を得ることと、

20

液体および固体を互いに分離して、金属水酸化物を得ることと、

硫酸リチウムを水酸化リチウムに変換するための電気膜プロセスに、硫酸リチウムを含む液体を提供することと、

電気膜プロセスによって得られた水酸化リチウムを、金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、を含む、プロセスが提供される。

【0006】

別の態様によれば、(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属酸化物の調製プロセスであって、

30

(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属硫酸塩を、水酸化リチウムおよび任意にキレート剤と反応させて、(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属水酸化物を含む固体と、硫酸リチウムを含む液体と、を得ることと、

液体および固体を互いに分離して、金属水酸化物を得ることと、

硫酸リチウムを水酸化リチウムに変換するための電気膜プロセスに、硫酸リチウムを含む液体を提供することと、

40

電気膜プロセスによって得られた水酸化リチウムの少なくとも第1の部分を、金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、

電気膜プロセスによって得られた水酸化リチウムの少なくとも第2の部分を、得られた金属水酸化物と反応させて、金属水酸化物の混合物を得ることと、

金属水酸化物の混合物を焙煎して、金属酸化物を得ることと、を含む、プロセスが提供される。

【0007】

本開示の別の態様によれば、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属を含む、金属水酸化物の調製プロセスであっ

50

て、

ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属を含む金属硫酸塩を、塩基および任意にキレート剤と反応させて、金属水酸化物を含む固体と、硫酸リチウムを含む液体と、を得ることと、

液体および固体を互いに分離して、金属水酸化物を得ることと、

硫酸リチウムを水酸化リチウムに変換するための電気膜プロセスに、硫酸リチウムを含む液体を提供することと、

電気膜プロセスによって得られた水酸化リチウムを、金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、を含む、プロセスが提供される。

【０００８】

10

別の態様によれば、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属を含む、金属酸化物の調製プロセスであって、

ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属を含む金属硫酸塩を、塩基および任意にキレート剤と反応させて、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属を含む金属水酸化物を含む固体と、硫酸リチウムを含む液体と、を得ることと、

液体および固体を互いに分離して、金属水酸化物を得ることと、

硫酸リチウムを水酸化リチウムに変換するための電気膜プロセスに、硫酸リチウムを含む液体を提供することと、

電気膜プロセスによって得られた水酸化リチウムの少なくとも第１の部分を、金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、

20

電気膜プロセスによって得られた水酸化リチウムの少なくとも第２の部分を、得られた金属水酸化物と反応させて、金属水酸化物の混合物を得ることと、

金属水酸化物の混合物を焙煎して、金属酸化物を得ることと、を含む、プロセスが提供される。

【０００９】

本開示の一態様によれば、（ｉ）ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも１種の金属と、任意に（ｉｉ）マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属と、を含む、金属水酸化物の調製プロセスであって、

（ｉ）ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも１種の金属と、任意に（ｉｉ）マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属と、を含む、金属硫酸塩および／または金属硝酸塩を、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および／または水酸化カリウム、ならびに任意にキレート剤と反応させて、金属水酸化物を含む固体と、硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を含む液体と、を得ることと、

30

液体および固体を互いに分離して、金属水酸化物を得ることと、

硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのうちの少なくとも１種に変換するための電気膜プロセスに、硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、および硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を含む液体を提供することと、

40

電気膜プロセスによって得られた水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムのうちの少なくとも１種を、金属硫酸塩および／または金属硝酸塩と反応させるために再利用することと、を含む、プロセスが提供される。

【００１０】

別の態様によれば、（ｉ）ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも１種の金属と、任意に（ｉｉ）マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属と、を含む、金属酸化物の調製プロセスであって、

（ｉ）ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも１種の金属と、任意に（ｉｉ）マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属と、を

50

含む、金属硫酸塩および／または金属硝酸塩を、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および／または水酸化カリウム、ならびに任意にキレート剤と反応させて、(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも１種の金属と、任意に(i i) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属と、を含む、金属水酸化物を含む固体と、硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、および硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を含む液体と、を得ることと、

液体および固体を互いに分離して、金属水酸化物を得ることと、

硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、および硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムのうちの少なくとも１種に変換するための電気膜プロセスに、硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、および硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を含む液体を提供することと、

10

電気膜プロセスによって得られた水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムのうちの少なくとも１種の少なくとも第１の部分、金属硫酸塩および／または金属硝酸塩と反応させるために再利用することと、

電気膜プロセスによって得られた水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムのうちの少なくとも１種の少なくとも第２の部分、得られた金属水酸化物と反応させて、金属水酸化物の混合物を得ることと、

金属水酸化物の混合物を焙煎して、金属酸化物を得ることと、を含む、プロセスが提供される。

20

【 0 0 1 1 】

本開示の別の態様によれば、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属を含む、金属水酸化物の調製プロセスであって、

ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属を含む、金属硫酸塩および／または金属硝酸塩を、塩基および任意にキレート剤と反応させて、金属水酸化物を含む固体と、硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、および硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を含む液体と、を得ることと、

液体および固体を互いに分離して、金属水酸化物を得ることと、

30

硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、および硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムのうちの少なくとも１種に変換するための電気膜プロセスに、硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、および硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を含む液体を提供することと、

電気膜プロセスによって得られた水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムのうちの少なくとも１種を、金属硫酸塩および／または金属硝酸塩と反応させるために再利用することと、を含む、プロセスが提供される。

【 0 0 1 2 】

別の態様によれば、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属を含む、金属酸化物の調製プロセスであって、

40

ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属を含む、金属硫酸塩および／または金属硝酸塩を、塩基および任意にキレート剤と反応させて、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属を含む金属水酸化物を含む固体と、硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、および硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を含む液体と、を得ることと、

液体および固体を互いに分離して、金属水酸化物を得ることと、

硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、および硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および

50

水酸化カリウムのうちの少なくとも１種に変換するための電気膜プロセスに、硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、および硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を含む液体を提供することと、

電気膜プロセスによって得られた水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムのうちの少なくとも１種の少なくとも第１の部分、金属硫酸塩および／または金属硝酸塩と反応させるために再利用することと、

電気膜プロセスによって得られた水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムのうちの少なくとも１種の少なくとも第２の部分、得られた金属水酸化物と反応させて、金属水酸化物の混合物を得ることと、

金属水酸化物の混合物を焙煎して、金属酸化物を得ることと、を含む、プロセスが提供される。

10

【００１３】

本開示の別の態様によれば、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属を含む、金属水酸化物の調製プロセスであって、

ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属を含む、第１の金属硫酸塩および／または第１の金属硝酸塩を、第２の金属を含む塩基および任意にキレート剤と反応させて、金属水酸化物を含む固体と、第２の金属硫酸塩および第２の金属硝酸塩のうちの少なくとも１種を含む液体と、を得ることと、液体および固体を互いに分離して、金属水酸化物を得ることと、

20

第２の金属硫酸塩および第２の金属硝酸塩のうちの少なくとも１種を、第２の金属水酸化物に変換するための電気膜プロセスに、第２の金属硫酸塩および第２の金属硝酸塩のうちの少なくとも１種を含む液体を提供することと、

電気膜プロセスによって得られた第２の金属水酸化物を、第１の金属硫酸塩および／または第１の金属硝酸塩と反応させるために再利用することと、を含む、プロセスが提供される。

【００１４】

別の態様によれば、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属を含む、金属酸化物の調製プロセスであって、

ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属を含む、第１の金属硫酸塩および／または第１の金属硝酸塩を、第２の金属を含む塩基および任意にキレート剤と反応させて、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属を含む金属水酸化物を含む固体と、第２の金属硫酸塩および第２の金属硝酸塩のうちの少なくとも１種を含む液体と、を得ることと、

30

液体および固体を互いに分離して、金属水酸化物を得ることと、

第２の金属硫酸塩および第２の金属硝酸塩のうちの少なくとも１種を、第２の金属水酸化物に変換するための電気膜プロセスに、第２の金属硫酸塩および第２の金属硝酸塩のうちの少なくとも１種を含む液体を提供することと、

電気膜プロセスによって得られた第２の金属水酸化物の少なくとも第１の部分、第１の金属硫酸塩および／または第１の金属硝酸塩と反応させるために再利用することと、

40

電気膜プロセスによって得られた第２の金属水酸化物の少なくとも第２の部分、得られた金属水酸化物と反応させて、金属水酸化物の混合物を得ることと、

金属水酸化物の混合物を焙煎して、金属酸化物を得ることと、を含む、プロセスが提供される。

【００１５】

別の態様によれば、(i)ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも１種の金属と、任意に(ii)マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属と、を含む、金属水酸化物の調製プロセスであって、

(i)ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも１種の金属と、任意に(ii)

50

）マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属と、を含む、金属硫酸塩および／または金属硝酸塩を、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および／または水酸化カリウム、ならびに任意にキレート剤と反応させて、金属水酸化物を含む固体と、硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、および硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を含む液体と、を得ることと、

液体および固体を互いに分離して、金属水酸化物を得ることと、

硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、および硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムのうちの少なくとも１種に変換するための電気膜プロセスに、硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウムのうちの少なくとも１種を含む液体を提供することと、

10

電気膜プロセスによって得られた水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムのうちの少なくとも１種を、金属硫酸塩および／または金属硝酸塩と反応させるために再利用することと、を含む、プロセスが提供される。

【 0 0 1 6 】

別の態様によれば、（ i ）ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも１種の金属と、任意に（ i i ）マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属と、を含む、金属水酸化物の調製プロセスであって、

（ i ）ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも１種の金属と、任意に（ i i ）マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属と、を含む、金属硫酸塩を、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および／または水酸化カリウム、ならびに任意にキレート剤と反応させて、金属水酸化物を含む固体と、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、および硫酸カリウムのうちの少なくとも１種を含む液体と、を得ることと、

20

液体および固体を互いに分離して、金属水酸化物を得ることと、

硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、および硫酸カリウムのうちの少なくとも１種を、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムのうちの少なくとも１種に変換するための電気膜プロセスに、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、および硫酸カリウムのうちの少なくとも１種を含む液体を提供することと、

電気膜プロセスによって得られた水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムのうちの少なくとも１種を、金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、を含む、プロセスが提供される。

30

【 0 0 1 7 】

別の態様によれば、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属を含む、金属水酸化物の調製プロセスであって、

ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属を含む、金属硫酸塩および／または金属硝酸塩を、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、または $\text{Ba}(\text{OH})_2$ から選択される塩基、および任意にキレート剤と反応させて、金属水酸化物を含む固体と、 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 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、および $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ のうちの少なくとも１種を含む液体と、を得ることと、

40

液体および固体を互いに分離して、金属水酸化物を得ることと、

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 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、および $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ のうちの少なくとも１種を、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、および $\text{Ba}(\text{OH})_2$ のうちの少なくとも１種に変換するための電気膜プロセスに、 Li_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 R

50

b_2SO_4 、 Cs_2SO_4 、 MgSO_4 、 CaSO_4 、 SrSO_4 、 BaSO_4 、 LiNO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 、 RbNO_3 、 CsNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、および $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ のうちの少なくとも1種を含む液体を提供すること、

電気膜プロセスによって得られた LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、および $\text{Ba}(\text{OH})_2$ のうちの少なくとも1種を、金属硫酸塩および/または金属硝酸塩と反応させるために再利用することと、を含む、プロセスが提供される。

【0018】

別の態様によれば、(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属酸化物の調製プロセスであって、

ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属を含む、金属硫酸塩および/または金属硝酸塩を、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、または $\text{Ba}(\text{OH})_2$ から選択される塩基、および任意にキレート剤と反応させて、金属水酸化物を含む固体と、 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 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、および $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ のうちの少なくとも1種を含む液体と、を得ることと、

該液体および該固体を互いに分離して、該金属水酸化物を得ることと、

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 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、および $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ のうちの少なくとも1種を、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、または $\text{Ba}(\text{OH})_2$ のうちの少なくとも1種に変換するための電気膜プロセスに、 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 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、および $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ のうちの少なくとも1種を含む該液体を提供することと、

該電気膜プロセスによって得られた LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、または $\text{Ba}(\text{OH})_2$ のうちの該少なくとも1種の少なくとも第1の部分を、該金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、

該電気膜プロセスによって得られた LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、または $\text{Ba}(\text{OH})_2$ のうちの該少なくとも1種の少なくとも第2の部分を、該得られた金属水酸化物と反応させて、金属水酸化物の混合物を得ることと、

金属水酸化物の該混合物を焙煎して、該金属酸化物を得ることと、を含む、プロセスが提供される。

【0019】

本開示の一態様によれば、(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属炭酸塩の調製プロセスであって、

(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属硫酸塩および/または金属硝酸塩を、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、および/または炭酸カリウム、ならびに任意にキレート剤と反応させて、金属炭酸塩を含む固体と、硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、硝

10

20

30

40

50

酸カリウムのうちの少なくとも１種を含む液体と、を得ることと、

液体および固体を互いに分離して、金属炭酸塩を得ることと、

硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムのうちの少なくとも１種に変換するための電気膜プロセスに、硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、および硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を含む液体を提供することと、

炭酸化プロセスによって、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのうちの少なくとも１種を、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、および水酸化カリウムのうちの少なくとも１種に変換することと、

炭酸化プロセスによって得られた炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、および水酸化カリウムのうちの少なくとも１種を、金属硫酸塩および／または金属硝酸塩と反応させるために再利用することと、を含む、プロセスが提供される。

【 0 0 2 0 】

別の態様によれば、(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも１種の金属と、任意に(i i) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属と、を含む、金属酸化物の調製プロセスであって、

(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも１種の金属と、任意に(i i) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属と、を含む、金属硫酸塩および／または金属硝酸塩を、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、および／または炭酸カリウム、ならびに任意にキレート剤と反応させて、(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも１種の金属と、任意に(i i) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属と、を含む、金属炭酸塩を含む固体と、硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、および硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を含む液体と、を得ることと、

液体および固体を互いに分離して、金属炭酸塩を得ることと、

硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、および硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムのうちの少なくとも１種に変換するための電気膜プロセスに、硫酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、および硝酸カリウムのうちの少なくとも１種を含む液体を提供することと、

炭酸化プロセスによって、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのうちの少なくとも１種を、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、および炭酸カリウムのうちの少なくとも１種に変換することと、

炭酸化プロセスによって得られた炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、および炭酸カリウムのうちの少なくとも１種の少なくとも第１の部分、金属硫酸塩および／または金属硝酸塩と反応させるために再利用することと、

炭酸化プロセスによって得られた炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、および炭酸カリウムのうちの少なくとも１種の少なくとも第２の部分、得られた金属炭酸塩と反応させて、金属炭酸塩の混合物を得ることと、

金属炭酸塩の混合物を焙煎して、金属酸化物を得ることと、を含む、プロセスが提供される。

【 0 0 2 1 】

本開示の別の態様によれば、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属を含む、金属炭酸塩の調製プロセスであって、

ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも１種の金属を含む、第１の金属硫酸塩および／または第１の金属硝酸塩を、第２の金属を含む塩基および任意にキレート剤と反応させて、金属炭酸塩を含む固体と、第２の金属硫酸塩および第２の金属硝酸塩のうちの少なくとも１種を含む液体と、を得ることと、

液体および固体を互いに分離して、金属炭酸塩を得ることと、

第2の金属硫酸塩および第2の金属硝酸塩のうちの少なくとも1種を、第2の金属水酸化物に変換するための電気膜プロセスに、第2の金属硫酸塩および第2の金属硝酸塩のうちの少なくとも1種を含む液体を提供することと、

炭酸化プロセスによって、第2の金属水酸化物を、少なくとも1種の炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、および炭酸カリウムである第2の金属炭酸塩に変換することと、

炭酸化プロセスによって得られた第2の金属炭酸塩を、第1の金属硫酸塩および/または第1の金属硝酸塩と反応させるために再利用することと、を含む、プロセスが提供される。

【0022】

別の態様によれば、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属を含む、金属酸化物の調製プロセスであって、

10

ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属を含む、第1の金属硫酸塩および/または第1の金属硝酸塩を、第2の金属を含む塩基および任意にキレート剤と反応させて、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属を含む金属炭酸塩を含む固体と、第2の金属硫酸塩および第2の金属硝酸塩のうちの少なくとも1種を含む液体と、を得ることと、

液体および固体を互いに分離して、金属炭酸塩を得ることと、

第2の金属硫酸塩および第2の金属硝酸塩のうちの少なくとも1種を、第2の金属水酸化物に変換するための電気膜プロセスに、第2の金属硫酸塩および第2の金属硝酸塩のうちの少なくとも1種を含む液体を提供することと、

20

炭酸化プロセスによって、第2の金属水酸化物を、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、および炭酸カリウムのうちの少なくとも1種である第2の金属炭酸塩に変換することと、

炭酸化プロセスによって得られた第2の金属炭酸塩の少なくとも第1の部分を、第1の金属硫酸塩および/または第1の金属硝酸塩と反応させるために再利用することと、

炭酸化プロセスによって得られた第2の金属炭酸塩の少なくとも第2の部分を、得られた金属水酸化物と反応させて、金属炭酸塩の混合物を得ることと、

金属炭酸塩の混合物を焙煎して、金属酸化物を得ることと、を含む、プロセスが提供される。

【0023】

30

別の態様によれば、(i)ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii)マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属水酸化物の調製プロセスであって、

(i)リチウムと、(ii)ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(iii)マンガンおよびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属硫酸塩を、水酸化ナトリウムおよび任意にキレート剤と反応させて、該金属水酸化物を含む固体と、硫酸ナトリウムおよび硫酸リチウムを含む液体と、を得ることと、

該液体および該固体を互いに分離して、該金属水酸化物を得ることと、

硫酸ナトリウムおよび硫酸リチウムを、水酸化ナトリウムおよび水酸化リチウムに変換するための電気膜プロセスに、該硫酸ナトリウムおよび該硫酸リチウムを含む該液体を提供することと、

40

該電気膜プロセスによって得られた該水酸化ナトリウムを、該金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、を含む、プロセスが提供される。

【0024】

別の態様によれば、(i)ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii)マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属水酸化物の調製プロセスであって、

(i)リチウムと、(ii)ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(iii)マンガンおよびアルミニウムから選択される少なくとも1種の

50

金属と、を含む、金属硫酸塩を、水酸化ナトリウムおよび任意にキレート剤と反応させて、該金属水酸化物を含む固体と、硫酸ナトリウムおよび硫酸リチウムを含む液体と、を得ることと、

該液体および該固体を互いに分離して、該金属水酸化物を得ることと、

硫酸ナトリウムおよび硫酸リチウムを互いに分離することと、

該硫酸ナトリウムを水酸化ナトリウムに変換するための電気膜プロセスに、硫酸ナトリウムを含む該液体を提供することと、

該電気膜プロセスによって得られた該水酸化ナトリウムを、該金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、を含む、プロセスが提供される。

【0025】

別の態様によれば、(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属水酸化物の調製プロセスであって、

(I) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属硫酸塩を、水酸化ナトリウムおよび任意にキレート剤と反応させて、該金属水酸化物を含む固体と、硫酸ナトリウムを含む液体と、を得ることと、

該液体および該固体を互いに分離して、該金属水酸化物を得ることと、

該硫酸ナトリウムを水酸化ナトリウムに変換するための電気膜プロセスに、硫酸ナトリウムを含む該液体を提供することと、

該電気膜プロセスによって得られた該水酸化ナトリウムを、該金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、を含む、プロセスが提供される。

【0026】

別の態様によれば、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属を含む、金属炭酸塩の調製プロセスであって、

ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属を含む、金属硫酸塩および/または金属硝酸塩を、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、および BaCO_3 から選択される塩基、ならびに任意にキレート剤と反応させて、金属炭酸塩を含む固体と、 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 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、および $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ のうちの少なくとも1種を含む液体と、を得ることと、

液体および固体を互いに分離して、金属水酸化物を得ることと、

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 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、および $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ のうちの少なくとも1種を、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、および $\text{Ba}(\text{OH})_2$ のうちの少なくとも1種に変換するための電気膜プロセスに、 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 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、および $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ のうちの少なくとも1種を含む液体を提供することと、

炭酸化プロセスによって、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、および $\text{Ba}(\text{OH})_2$ のうちの少なくとも1種を、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、および BaCO_3 に変換することと、

炭酸化プロセスによって得られた Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、および BaCO_3 のうちの少な

10

20

30

40

50

くとも1種を、金属硫酸塩および/または金属硝酸塩と反応させるために再利用すること、を含む、プロセスが提供される。

【0027】

別の態様によれば、(i)ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii)マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属酸化物の調製プロセスであって、

ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属を含む、金属硫酸塩および/または金属硝酸塩を、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、および BaCO_3 から選択される塩基、ならびに任意にキレート剤と反応させて、金属炭酸塩を含む固体と、 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 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、および $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ のうちの少なくとも1種を含む液体と、を得ることと、

10

該液体および該固体を互いに分離して、該金属炭酸塩を得ることと、

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 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、および $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ のうちの少なくとも1種を、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、または $\text{Ba}(\text{OH})_2$ のうちの少なくとも1種に変換するための電気膜プロセスに、 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 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、および $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ のうちの少なくとも1種を含む該液体を提供することと、

20

炭酸化プロセスによって、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、および $\text{Ba}(\text{OH})_2$ のうちの少なくとも1種を、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、および BaCO_3 に変換することと、

該炭酸化プロセスによって得られた Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、および BaCO_3 のうちの該少なくとも1種の少なくとも第1の部分を、該金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、

30

該炭酸化プロセスによって得られた Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、および BaCO_3 のうちの該少なくとも1種の少なくとも第2の部分を、該得られた金属炭酸塩と反応させて、金属炭酸塩の混合物を得ることと、

金属炭酸塩の該混合物を焙煎して、該金属酸化物を得ることと、を含む、プロセスが提供される。

【0028】

40

別の態様によれば、(i)ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii)マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属酸化物の調製プロセスであって、

(i)リチウムと、(ii)ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(iii)マンガンおよびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属硫酸塩を、水酸化ナトリウムおよび任意にキレート剤と反応させて、該金属水酸化物を含む固体と、硫酸ナトリウムおよび硫酸リチウムを含む液体と、を得ることと、

該液体および該固体を互いに分離して、該金属水酸化物を得ることと、

硫酸ナトリウムおよび硫酸リチウムを、水酸化ナトリウムおよび水酸化リチウムに変換

50

するための電気膜プロセスに、該硫酸ナトリウムおよび該硫酸リチウムを含む該液体を提供することと、

該水酸化リチウムおよび該水酸化ナトリウムを互いに分離することと、

該電気膜プロセスによって得られた該水酸化ナトリウムの少なくとも第 1 の部分を、該金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、

該電気膜プロセスによって得られた該水酸化リチウムの少なくとも第 1 の部分を、該得られた金属水酸化物と反応させて、金属水酸化物の混合物を得ることと、

金属水酸化物の該混合物を焙煎して、該金属酸化物を得ることと、を含む、プロセスが提供される。

【 0 0 2 9 】

10

別の態様によれば、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも 1 種の金属を含む、金属酸化物の調製プロセスであって、

ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも 1 種の金属を含む、第 1 の金属硫酸塩および / または第 1 の金属硝酸塩を、第 2 の金属を含む塩基および任意にキレート剤と反応させて、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも 1 種の金属を含む金属水酸化物を含む固体と、第 2 の金属硫酸塩および第 2 の金属硝酸塩のうちの少なくとも 1 種を含む液体と、を得ることと、

液体および固体を互いに分離して、金属水酸化物を得ることと、

第 2 の金属硫酸塩および第 2 の金属硝酸塩のうちの少なくとも 1 種を、第 2 の金属水酸化物に変換するための電気膜プロセスに、第 2 の金属硫酸塩および第 2 の金属硝酸塩のうちの少なくとも 1 種を含む液体を提供することと、

20

電気膜プロセスによって得られた第 2 の金属水酸化物の少なくとも第 1 の部分を、第 1 の金属硫酸塩および / または第 1 の金属硝酸塩と反応させるために再利用することと、

第 3 の金属水酸化物を、得られた金属水酸化物と混合して、金属水酸化物の混合物を得ることと、

金属水酸化物の混合物を焙煎して、金属酸化物を得ることと、を含む、プロセスが提供される。

【 0 0 3 0 】

本開示の別の態様によれば、(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも 1 種の金属と、任意に (i i) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも 1 種の金属と、を含む、金属水酸化物の調製プロセスであって、

30

(I) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも 1 種の金属と、任意に (i i) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも 1 種の金属と、を含む、金属硫酸塩を、水酸化ナトリウムおよび任意にキレート剤と反応させて、金属水酸化物を含む固体と、硫酸ナトリウムを含む液体と、を得ることと、

液体および固体を互いに分離して、金属水酸化物を得ることと、

硫酸ナトリウムを水酸化ナトリウムに変換するための電気膜プロセスに、硫酸ナトリウムを含む液体を提供することと、

電気膜プロセスによって得られた水酸化ナトリウムを、金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、を含む、プロセスが提供される。

40

【 0 0 3 1 】

別の態様によれば、(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも 1 種の金属と、任意に (i i) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも 1 種の金属と、を含む、金属酸化物の調製プロセスであって、

(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも 1 種の金属と、任意に (i i) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも 1 種の金属と、を含む、金属硫酸塩を、水酸化ナトリウムおよび任意にキレート剤と反応させて、(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも 1 種の金属と、任意に (i i) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも 1 種の金属と、を含む、金属

50

水酸化物を含む固体と、硫酸リチウムを含む液体と、を得ることと、

液体および固体を互いに分離して、金属水酸化物を得ることと、

硫酸ナトリウムを水酸化ナトリウムに変換するための電気膜プロセスに、硫酸ナトリウムを含む液体を提供することと、

電気膜プロセスによって得られた水酸化ナトリウムの少なくとも第1の部分、金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、

別の金属水酸化物を、得られた金属水酸化物と混合して、金属水酸化物の混合物を得ることと、

金属水酸化物の混合物を焙煎して、金属酸化物を得ることと、を含む、プロセスが提供される。

10

【0032】

別の態様によれば、(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属水酸化物の調製プロセスであって、

(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii) マンガンおよびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属硫酸塩を、水酸化ナトリウムおよび任意にキレート剤と反応させて、該金属水酸化物を含む固体と、硫酸ナトリウムおよび任意に硫酸リチウムを含む液体と、を得ることと、

該液体および該固体を互いに分離して、該金属水酸化物を得ることと、

硫酸ナトリウムおよび任意に硫酸リチウムを、水酸化ナトリウムおよび任意に水酸化リチウムに変換するための電気膜プロセスに、該硫酸ナトリウムおよび任意に該硫酸リチウムを含む該液体を提供することと、

20

該電気膜プロセスによって得られた該水酸化ナトリウムを、該金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、を含む、プロセスが提供される。

【0033】

別の態様によれば、(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属水酸化物の調製プロセスであって、

(i) ニッケルおよびコバルトから選択される少なくとも1種の金属と、任意に(ii) マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属と、を含む、金属硫酸塩を、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および/または水酸化カリウム、ならびに任意にキレート剤と反応させて、金属水酸化物を含む固体と、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、および/または硫酸カリウムを含む液体と、を得ることと、

30

液体および固体を互いに分離して、金属水酸化物を得ることと、

硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、および/または硫酸カリウムを、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および/または水酸化カリウムそれぞれに変換するための電気膜プロセスに、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、および/または硫酸カリウムを含む液体を提供することと、

電気膜プロセスによって得られた水酸化ナトリウムを、金属硫酸塩と反応させるために再利用することと、

40

電気膜プロセスによって得られた水酸化リチウムを、金属硫酸塩および/または金属水酸化物と反応させるために再利用することと、を含む、プロセスが提供される。

【0034】

別の態様によれば、カソードの製造において、本開示に記載されるプロセスから得られる金属水酸化物、金属炭酸塩、および/または金属酸化物の使用が提供される。

【0035】

別の態様によれば、本開示に記載されるプロセスから得られる金属水酸化物、金属炭酸塩、および/または金属酸化物を使用する方法が提供され、この方法は、金属水酸化物、金属炭酸塩、および/または金属水酸化物をカソードの製造に組み込むことを含む。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 3 6 】

本開示の様々な実施形態を、単に例として表す以下の図面において、

【 0 0 3 7 】

【図 1】本開示の実施形態によるプロセスの概略図である。

【図 2】 LiOH を塩基源として使用して得られた水酸化コバルト $\text{Co}(\text{OH})_2$ のX線回折パターン(黒)、およびこの化合物の理論上の回折ピーク(垂直バー)である。

【図 3】 NaOH を塩基源として使用して得られた水酸化コバルト $\text{Co}(\text{OH})_2$ のX線回折パターン(黒)、およびこの化合物の理論上の回折ピーク(垂直バー)である。

【図 4】図 2 の $\text{Co}(\text{OH})_2$ を使用することによって得られた LiCoO_2 の X 線回折パターン(黒)、およびこの化合物の理論上の回折ピーク(垂直バー)である。

10

【図 5】図 3 の $\text{Co}(\text{OH})_2$ を使用することによって得られた LiCoO_2 の X 線回折パターン(黒)、およびこの化合物の理論上の回折ピーク(垂直バー)である。

【図 6】 LiCoO_2 の充放電曲線を表すグラフである。

【図 7】ニッケル - コバルト - アルミニウム水酸化物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2(\text{OH})_2$ のX線回折パターン(黒)、およびこの化合物の理論上の回折ピーク(垂直バー)である。

【図 8】リチウム化ニッケル - コバルト - アルミニウム酸化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ のX線回折パターン(黒)、およびこの化合物の理論上の回折ピーク(垂直バー)である。

【図 9】 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の充放電曲線のグラフである。

20

【図 10】ニッケル - マンガン - コバルト水酸化物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ のX線回折パターン(黒)、およびこの化合物の理論上の回折ピーク(垂直バー)である。

【図 11】リチウム化ニッケル - マンガン - コバルト酸化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ のX線回折パターン(黒)、およびこの化合物の理論上の回折ピーク(垂直バー)である。

【図 12】ニッケル - マンガン - コバルト水酸化物 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ のX線回折パターン(黒)、およびこの化合物の理論上の回折ピーク(垂直バー)である。

【図 13】リチウム化ニッケル - マンガン - コバルト酸化物 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のX線回折パターン(黒)、およびこの化合物の理論上の回折ピーク(垂直バー)である。

30

【図 14】 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の充放電曲線を表すグラフである。

【図 15】 Li_2SO_4 の電解の例において、時間の関数としての2区画セルの陽極液中の H_2SO_4 の濃度を示すプロットである。

【図 16】 Li_2SO_4 の電解の例において、時間の関数としての2区画セル内の陽極液および陰極液の導電性を示すプロットである。

【図 17】 Li_2SO_4 の電解の例において、時間の関数としての2区画セル内の陽極液および陰極液の温度を示すプロットである。

【図 18】 Li_2SO_4 の電解の例において、時間の関数としての2区画セル内の電圧を示すプロットである。

40

【図 19】 Li_2SO_4 の電解の例において、2区画セル内の H_2SO_4 の濃度の関数としての $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の流量を示すプロットである。

【図 20】 Li_2SO_4 の電解の例において、2区画セル内の H_2SO_4 の濃度の関数としての $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の流量を示す別のプロットである。

【図 21】 Li_2SO_4 の電解の例において、2区画セル内の H_2SO_4 の濃度の関数としての電流効率を示すプロットである。

【図 22】 Li_2SO_4 の電解の例において、2区画セル内の H_2SO_4 の濃度の関数としての $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の生産性を示すプロットである。

【図 23】 Li_2SO_4 の電解の例において、2区画セル内の H_2SO_4 の濃度の関数とし

50

でのエネルギー消費量を示すプロットである。

【図 2 4】pH 向上剤として LiOH を使用する、本開示の実施形態によるプロセスの概略図である。

【図 2 5】pH 向上剤として NaOH を使用する、本開示の実施形態によるプロセスの概略図である。

【図 2 6】pH 向上剤として LiOH および / または NaOH を使用する、本開示の実施形態によるプロセスの概略図である。

【図 2 7】リチウムイオンを含有する金属硫酸塩溶液のための pH 向上剤として NaOH を使用する、本開示の実施形態によるプロセスの概略図である。

【図 2 8】電気膜プロセスの前に回収された硫酸塩溶液の精製および / または濃縮を伴う、本開示の実施形態によるプロセスの概略図である。

10

【図 2 9】電気膜プロセス、および陽極液溶液の濃縮、および H_2O_2 の添加前に回収された硫酸塩溶液の精製および / または濃縮を伴う、本開示の実施形態によるプロセスの概略図である。

【図 3 0】pH 向上剤として LiOH および / または NaOH を使用する、コア - シェル合成のための本開示の実施形態によるプロセスの概略図である。

【図 3 1】金属炭酸塩の沈殿のための pH 向上剤として Li_2CO_3 を使用する、リチウム化金属酸化物の合成のための本開示の実施形態によるプロセスの概略図である。

【図 3 2】遷移金属源の浸出のために硝酸を使用する、本開示の実施形態によるプロセスの概略図である。

20

【図 3 3】ニッケルコバルト精鉱を浸出させるために H_2SO_4 を使用する、高純度硫酸塩の生成プロセスの概略図である。

【図 3 4】高純度硫酸塩の生成プロセスの概略図である。

【図 3 5】高純度硫酸塩の生成プロセスの概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0038】

別段の指示がない限り、この項および他の項で記載される定義および実施形態は、当業者によって理解されるように、それらが好適である本明細書で記載される本出願のすべての実施形態および態様に適用可能であるように意図される。

【0039】

30

本開示で使用される場合、単数形「a」、「an」、および「the」は、文脈上明確に別段の指示がない限り、複数の参照を含む。

【0040】

本開示の範囲の理解において、本明細書で使用される場合、「含む (comprising)」という用語およびその派生語は、述べられた特徴、要素、成分、群、整数、および / または工程の存在を指定する非制限的用語であることが意図され、他の述べられていない特徴、要素、成分、群、整数、および / または工程の存在を除外しない。上記は、「含む (including)」、「有する (having)」という用語およびそれらの派生語など、同様の意味を持つ単語にも適用される。本明細書で使用される場合、「からなる (consisting)」という用語およびその派生語は、述べられた特徴、要素、成分、群、整数、および / または工程の存在を指定する制限的用語であることが意図され、他の述べられていない特徴、要素、成分、群、整数、および / または工程の存在を除外する。本明細書で使用される場合、「から本質的になる (consisting essentially of)」という用語は、述べられた特徴、要素、成分、群、整数、および / または工程の存在、ならびに特徴、要素、成分、群、整数、および / または工程の基本的で新規な特性 (複数可) に重大な影響を与えないものを指定することが意図される。

40

【0041】

本明細書で使用される場合、「約」および「およそ」などの程度の用語は、最終結果に有意な変化がないように修飾された用語の妥当な量の偏差を意味する。この偏差が、それ

50

が修飾する単語の意味を否定しない場合、これらの程度の用語は、修飾された用語の $\pm 10\%$ の偏差を含むと解釈されるべきである。

【0042】

本明細書で使用される場合、「好適な」という用語は、特定の条件の選択が、実行される具体的な操作または動作に依存するが、選択は、当業者の技能の範囲内であることを意味する。本明細書に記載されるすべてのプロセスは、所望の生成物を提供するのに十分な条件下で行われるべきである。当業者は、適用可能な場合、例えば、反応時間、反応温度、反応圧力、反応物比、流量、反応物純度、電流密度、電圧、濃度、pH、酸化還元電位、セル面積、使用される膜の種類、およびリサイクル率を含む、すべての反応条件が、変更されて、所望の生成物の収量を最適化し得、そうすることは当業者の技能の範囲内であることを理解するであろう。

10

【0043】

本明細書で使用される場合、「少なくとも実質的に維持される」という表現は、本開示のプロセスまたはその一部分（例えば、電解など）の間に維持される pH 値または pH 範囲を指す場合、pH 値または pH 範囲を、プロセスまたはその一部分の間の時間の少なくとも 75、80、85、90、95、96、97、98 または 99 % で維持することを指す。

【0044】

本明細書で使用される場合、「少なくとも実質的に維持される」という表現は、本開示のプロセスまたはその一部分（例えば、電解など）の間に維持される濃度値または濃度範囲を指す場合、濃度値または濃度範囲を、プロセスまたはその一部分の間の時間の少なくとも 75、80、85、90、95、96、97、98 または 99 % で維持することを指す。

20

【0045】

本明細書で使用される場合、「少なくとも実質的に維持される」という表現は、本開示のプロセスまたはその一部分（例えば、電解など）の間に維持される温度値または温度範囲を指す場合、温度値または温度範囲を、プロセスまたはその一部分の間の時間の少なくとも 75、80、85、90、95、96、97、98 または 99 % で維持することを指す。

【0046】

本明細書で使用される場合、「少なくとも実質的に維持される」という表現は、本開示のプロセスまたはその一部分（例えば、電解など）の間に維持される電流密度値または電流密度範囲を指す場合、電流密度値または電流密度範囲を、プロセスまたはその一部分の間の時間の少なくとも 75、80、85、90、95、96、97、98 または 99 % で維持することを指す。

30

【0047】

本明細書で使用される場合、「少なくとも実質的に維持される」という表現は、本開示のプロセスまたはその一部分（例えば、電解など）の間に維持される電流効率値または電流効率範囲を指す場合、電流効率値または電流効率範囲を、プロセスまたはその一部分の間の時間の少なくとも 75、80、85、90、95、96、97、98 または 99 % で維持することを指す。

40

【0048】

本明細書で使用される場合、「少なくとも実質的に維持される」という表現は、本開示のプロセスまたはその一部分（例えば、電解など）の間に維持される電圧値または電圧範囲を指す場合、電圧値または電圧範囲を、プロセスまたはその一部分の間の時間の少なくとも 75、80、85、90、95、96、97、98 または 99 % で維持することを指す。

【0049】

本明細書で使用される場合、「電気膜プロセス」という用語は、例えば、イオン種の推進力としてイオン交換膜（複数可）および電位差を使用するプロセスを指す。電気膜プロ

50

セスは、例えば、（膜）電気透析または（膜）電解であり得る。例えば、電気膜プロセスは、膜電解であり得る。

【 0 0 5 0 】

本明細書で使用される場合、「炭酸化プロセス」という用語は、例えば、金属水酸化物が金属炭酸塩に変換されるプロセスを指す。例えば、このようなプロセスは、気体 CO_2 の使用を含み得る。例えば、このようなプロセスは、 CO_2 の気泡を含み得る。

【 0 0 5 1 】

以下に提示される例は非限定的であり、本開示のプロセスをよりよく例示するために使用される。

【 0 0 5 2 】

例えば、水酸化物は、ニッケル - コバルト - マンガン水酸化物、ニッケル - コバルト - アルミニウム水酸化物、リチウム - コバルト水酸化物、水酸化ニッケル、ニッケル - コバルト - マンガンオキシ水酸化物、ニッケル - コバルト - アルミニウムオキシ水酸化物、オキシ水酸化ニッケル、およびリチウム - コバルトオキシ水酸化物から選択され得る。

【 0 0 5 3 】

例えば、酸化物は、ニッケル - コバルト - マンガン酸化物、ニッケル - コバルト - アルミニウム酸化物、酸化ニッケル、リチウム - ニッケル - コバルト - マンガン酸化物、リチウム - ニッケル - コバルト - アルミニウム酸化物、リチウム - ニッケル酸化物、およびリチウム - コバルト酸化物から選択され得る。

【 0 0 5 4 】

例えば、固体は、金属水酸化物を含む沈殿物であり、沈殿物は、約 8 ~ 約 14 の pH で得られる。

【 0 0 5 5 】

例えば、固体は、金属水酸化物を含む沈殿物であり、沈殿物は、約 9 ~ 約 13 の pH で得られる。

【 0 0 5 6 】

例えば、固体は、金属水酸化物を含む沈殿物であり、沈殿物は、約 10 ~ 約 12 の pH で得られる。

【 0 0 5 7 】

例えば、プロセスは、金属水酸化物を洗浄することをさらに含む。

【 0 0 5 8 】

例えば、プロセスは、約 80 ~ 約 130 または 90 ~ 約 120 の温度で金属水酸化物を乾燥させることをさらに含む。

【 0 0 5 9 】

例えば、金属硫酸塩は、水酸化リチウムおよびアンモニアであるキレート剤と反応する。

【 0 0 6 0 】

例えば、金属硫酸塩は、炭酸リチウムおよびアンモニアであるキレート剤と反応する。

【 0 0 6 1 】

例えば、金属硫酸塩は、炭酸リチウムおよびアンモニア炭酸水素であるキレート剤と反応する。

【 0 0 6 2 】

例えば、第 1 の金属は、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択され得る。

【 0 0 6 3 】

例えば、塩基は、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、および $\text{Ba}(\text{OH})_2$ のうちの少なくとも 1 種を含み得る。

【 0 0 6 4 】

例えば、塩基は、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、および BaCO_3 のうちの少なくとも 1 種を含み

10

20

30

40

50

得る。

【0065】

例えば、塩基は、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 KHCO_3 、 RbHCO_3 、 CsHCO_3 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ 、および $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ のうちの少なくとも1種を含み得る。

【0066】

例えば、金属水酸化物は、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、および $\text{Ba}(\text{OH})_2$ のうちの少なくとも1種を含み得る。

【0067】

例えば、第2の金属は、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、または Ba であり得る。

【0068】

例えば、第3の金属は、 Li 、 Na 、 Ni 、 Co 、 Mn 、 Al 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、または Ba であり得る。

【0069】

例えば、第3の金属水酸化物は、 LiOH であり得る。

【0070】

例えば、別の金属は、 Li 、 Na 、 Ni 、 Co 、 Mn 、 Al 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、または Ba であり得る。

【0071】

例えば、別の金属水酸化物は、 LiOH であり得る。

【0072】

例えば、塩基は、金属硫酸塩と反応する前に精製され得る。例えば、塩基は、結晶化し得る。

【0073】

例えば、電気膜プロセスによって生成される金属水酸化物は、金属硫酸塩と反応する前に精製され得る。例えば、金属水酸化物は、結晶化し得る。

【0074】

例えば、硫酸塩を含む液体を電気膜に提供して、水酸化物を得る前に、硫酸塩は、精製および/または濃縮され得る。

【0075】

例えば、キレート剤は、 NH_3 、 NH_4OH 、アセチルアセトン、5 - スルホサリチル酸、シュウ酸から選択され得る。

【0076】

例えば、キレート剤は、 EDTA （エチレンジアミン四酢酸）、 NTA （ニトリロ三酢酸）、 DCTA （トランス - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン四酢酸）、 DTPA （ジエチレン - トリアミン五酢酸）、および EGTA （エチレングリコールビス（2 - アミノエチルエーテル） - N , N , N , N - 四酢酸）から選択され得る。

【0077】

例えば、キレート剤は存在し得る。

【0078】

例えば、電気膜プロセスが、 Na 系プロセスである場合、（硫酸リチウムとしての溶液中の）リチウムを、硫酸ナトリウム溶液から分離するための精製工程が実行され得る。

【0079】

例えば、硫酸ナトリウムおよび硫酸リチウムは、互いに分離され得る。

【0080】

例えば、硫酸ナトリウムおよび硫酸リチウムは、結晶化によって互いに分離され得る。

【0081】

例えば、金属水酸化物は、 $\text{NiCoAl}(\text{OH})_2$ または $\text{NiMnCo}(\text{OH})_2$ であ

10

20

30

40

50

り得る。

【0082】

例えば、金属水酸化物は、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、および $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ から選択され得る。

【0083】

例えば、金属酸化物は、式 LiMO_2 のものであり得、式中Mは、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属である。

【0084】

例えば、金属酸化物は、式 LiM_2O_4 のものであり得、式中Mは、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属である。

10

【0085】

例えば、金属水酸化物または金属酸化物は、コア-シェル型のものであり得る。

【0086】

例えば、金属酸化物は、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、および $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、または $[\text{LiNi}_x\text{M}_1\text{yM}_2\text{zO}_2]$ コア/ $[\text{LiNi}_a\text{M}_1\text{bM}_2\text{cO}_2]$ シェルから選択され得、 $\text{M}_1 = \text{Mn}$ 、 Co 、または Al 、 $\text{M}_2 = \text{Mn}$ 、 Co 、または Al 、 $x + y + z = 1$ 、 $a + b + c = 1$ である。

20

【0087】

例えば、金属酸化物は、リチウム豊富の場合、式 LiMO_2 、または $\text{Li}(1+x)\text{M}(1-x)\text{O}_2$ 、 Li 不足の場合、 $\text{Li}(1-z)\text{M}(1+z)\text{O}_2$ のものであり得、式中、Mは、ニッケル、コバルト、マンガン、リチウム、およびアルミニウムから選択される少なくとも1種の金属であり得る。

【0088】

例えば、電気膜プロセスによって得られた水酸化リチウムは、そのまま水性組成物中で使用され得、得られた金属水酸化物と反応して、金属水酸化物の混合物を得る。

【0089】

例えば、電気膜プロセスによって得られた水酸化リチウムは、得られた金属水酸化物と反応して、金属水酸化物の混合物を得る前に、結晶化し得る。

30

【0090】

例えば、電気膜プロセスによって得られた水酸化リチウムは、得られた金属水酸化物と反応して、金属水酸化物の混合物を得る前に、結晶化し得、次いで溶解し得る。

【0091】

例えば、金属水酸化物の混合物の焙煎は、少なくとも350 の第1の温度で、少なくとも約4時間の期間焙煎することを含む。

【0092】

例えば、金属水酸化物の混合物の焙煎は、少なくとも約400 の第1の温度で、少なくとも約6時間の期間焙煎することを含む。

40

【0093】

例えば、本プロセスは、少なくとも約600 の第2の温度で、少なくとも約6時間の期間焙煎することを含む、金属水酸化物の混合物を焙煎することをさらに含み得る。

【0094】

例えば、本プロセスは、少なくとも約700 の第2の温度で、少なくとも約8時間の期間焙煎することを含む、金属水酸化物の混合物を焙煎することをさらに含み得る。

【0095】

例えば、本プロセスは、少なくとも約500 の第2の温度で、少なくとも約8時間の期間焙煎することを含む、金属水酸化物の混合物を焙煎することをさらに含み得る。

50

【 0 0 9 6 】

例えば、 NH_3 は、混合物形成中に、インサイチュで回収され得る。

【 0 0 9 7 】

例えば、 Li_2SO_4 を LiOH に変換するための電気膜プロセスは、WO 2 0 1 3 / 1 5 9 1 9 4、WO 2 0 1 3 / 1 7 7 6 8 0、WO 2 0 1 4 / 1 3 8 9 3 3、WO 2 0 1 5 / 0 5 8 2 8 7、WO 2 0 1 5 / 0 5 8 2 8 8、WO 2 0 1 5 / 1 2 3 7 6 2、および WO 2 0 1 7 / 0 3 1 5 9 5 のうちのいずれか 1 つに記載されているような電気膜プロセスから選択され得る。これらの文献は、参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれる。

【 0 0 9 8 】

例えば、炭酸化は、WO 2 0 1 3 / 1 7 7 6 8 0 または WO 2 0 1 5 / 0 5 8 2 8 7 に記載されているように実施され得、それらは参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれる。

【 0 0 9 9 】

本開示のプロセスは、例えばバッチプロセスとして動作され得る。あるいは、本開示のプロセスは、半連続プロセスまたは連続プロセスとして動作され得る。

【 0 1 0 0 】

これらに限定されないが、pH、温度、電流密度、電圧、電流効率、および濃度などの本開示のプロセスの 1 つ以上のパラメータが、例えば当該技術分野において既知の手段によって監視され得ることは、当業者には理解される。本開示のプロセスにおける特定のパラメータを監視するための好適な手段の選択は、当業者によって行われ得る。このようなパラメータはまた、例えば、当業者の一般的な知識に照らして、かつ本開示を参照して、当業者によって維持および/または変更され得る。

【 0 1 0 1 】

当業者は、様々な異なる供給源が、金属硫酸塩に使用され得ることを理解するであろう。金属硫酸塩（複数可）は、購入され得る。金属硫酸塩は、金属または金属の混合物を H_2SO_4 で浸出させることによって得られ得る。金属硫酸塩（複数可）は、使用済みリチウムイオン電池の浸出によって得られ得る。金属硫酸塩（複数可）は、使用済みリチウムイオン電池を粉砕した後に得られた残留物を浸出させることによって得られ得る。金属硫酸塩（複数可）は、使用済みリチウムイオン電池の処理後に残留物を浸出させることによって得られ得る。金属硫酸塩（複数可）は、例えば、浸出された遷移金属の混合物から取り出され得る。金属硫酸塩（複数可）は、鉱業会社から取り出された精鉱から提供され得る。金属硫酸塩は（複数可）、コバルトを含有するニッケル鉱石の浸出によって得られ得る。

【 0 1 0 2 】

例えば、電気膜プロセス中に、水酸化リチウムを調製するための硫酸リチウムの消費量は、所定の程度まで進行し得る。

【 0 1 0 3 】

例えば、硫酸リチウムを含む組成物は、 H_2SO_4 も含み得る。

【 0 1 0 4 】

例えば、本開示のプロセスにおいて、硫酸リチウムを含む水性組成物は、硫酸リチウムの水酸化リチウムへの所定の程度まで進行する変換のための好適な条件下で、電気膜プロセスに提供される。本開示の特定のプロセスのための好適な所定の程度の選択は、当業者によって行われ得る。例えば、硫酸リチウムを含む水性組成物は、水酸化リチウムを調製するための硫酸リチウムの消費のための好適な条件下で、1 つ以上の競合する副反応が所定の程度、例えば、水酸化リチウムの調製が、もはや効率的ではない程度まで進行するまで、電気膜プロセスに提供される。

【 0 1 0 5 】

例えば、電気膜プロセスは、陽イオン交換膜によって陰極液区画から分離された陽極液区画を含む電気化学セル内で実行される 2 区画単極または双極膜電解プロセスであり、硫

10

20

30

40

50

酸リチウムの水酸化リチウムへの変換は、水酸化物電流効率が、もはや効率的でなくなるまで、例えば、水酸化物電流効率が、少なくとも実質的に維持されなくなって低下するまで、進行し得る。例えば、電気膜プロセスは、陽イオン交換膜によって陰極液区画から分離された陽極液区画を含む電気化学セル内で実行される２区画単極または双極膜電解プロセスであり、硫酸リチウムの水酸化リチウムへの変換は、陽極液区画内のpHが、約0.3～約1.4、約0.4～約1.2、約0.4～約1.2、約0.5～約0.8、約0.5～約0.7または約0.6の値になるまで、進行し得る。

【0106】

例えば、電気膜プロセスは、陽イオン交換膜によって陰極液区画から分離された陽極液区画を含む電気化学セル内で実行される２区画単極または双極膜電解プロセスであり、硫酸リチウムの水酸化リチウムへの変換は、水性組成物内に含まれる硫酸リチウムの特定量が消費されるまで、進行し得る。

10

【0107】

例えば、電気膜プロセスによって生成される金属水酸化物は、金属硫酸塩と反応する前に精製され得る。例えば、金属水酸化物は、結晶化され得る。

【0108】

例えば、硫酸塩を含む液体を電気膜プロセスに提供して、水酸化物を得る前に、硫酸塩は、精製および／または濃縮され得る。

【0109】

例えば、電気膜プロセスは、２区画膜電解プロセス、例えば、２区画単極または双極膜電解プロセスを含み得る、それから本質的になり得る、またはそれからなり得る。

20

【0110】

例えば、電気膜プロセスは、３区画膜電解プロセス、例えば、３区画双極膜電解プロセスを含み得る、それから本質的になり得る、またはそれからなり得る。

【0111】

例えば、電気膜プロセスは、２区画膜電解プロセス、例えば、２区画双極膜電解プロセスを含み得る、それから本質的になり得る、またはそれからなり得る。

【0112】

例えば、２区画単極または双極膜電解プロセスなどの２区画膜電解プロセスは、陽イオン交換膜によって陰極液区画から分離された陽極液区画を含む電気化学セル内で実行され得る。

30

【0113】

例えば、陽イオン交換膜は、Nafion(商標)324(または過フッ素化スルホン酸)、FuMA-Tech FKBまたはAstom CMB陽イオン交換膜などの苛性アルカリ濃縮に使用される陽イオン交換膜または他の膜、などのパーフルオロスルホン酸を含み得る、それから本質的になり得る、またはそれからなり得る。本開示の特定のプロセスのための好適な陽イオン交換膜の選択は、当業者によって行われ得る。

【0114】

例えば、２区画単極または双極膜電解プロセスなどの２区画膜電解プロセス中に、硫酸リチウムを含む水性流は、陽極液区画に導入され得、第１のリチウム低減水性流は、陽極液区画から除去され得、第１の水酸化リチウム富化水性流は、陰極液区画から除去され得る。

40

【0115】

例えば、２区画単極または双極膜電解プロセスの陰極液区画において、水酸化リチウムは、少なくとも実質的に、約1M～約4M、約2M～約4M、約2M～約3M、約2.5～約3.5M、約2.8～約3.2Mまたは約3Mの濃度に維持され得る。

【0116】

例えば、金属水酸化物は、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、および $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ から選択され得る。

50

異なる温度。例えば、これは、空气中、450 の第1の温度で約8時間、焙煎され得、次いで、空气中、800 で12時間、焙煎され得る。次いで、これは、粉碎され、篩い分けされ、水で洗浄され、最後に、空气中、600 で約8時間乾燥される。次いで、ニッケル - マンガン - コバルトリチウム酸化物 $Li - (Ni_x Mn_y Co_z) O_2$ が得られ、式中、 $0 < x, y, z < 1$ 、および $x + y + z = 1$ である。[$Li Ni_x M1_y M2_z O_2$] コア / [$Li Ni_a M1_b M2_c O_2$] シェルのような、異なる金属についてコアから表面への勾配濃度を有するコア - シェル材料、 $x + y + z = 1$ 、 $a + b + c = 1$ 、 $M1 = Mn$ 、 Co 、または Al 、および $M2 = Mn$ 、 Co 、または Al 、例えば、 Ni が異なる場合は $a = x$ 、も得られ、最終材料中に濃度勾配をもたらす得る。

【0117】

例えば、2区画単極または双極膜電解プロセス中に、第1のリチウム低減水性流は、約20 ~ 約100、約20 ~ 約85、約50 ~ 約85、約55 ~ 約65、約45 ~ 約60、約60 ~ 約85、約70 ~ 約85 または約80 の温度で陽極液区画から除去され得る。

【0118】

例えば、2区画単極または双極膜電解プロセス中に、電気化学セル内の温度は、少なくとも実質的に、約60 ~ 約110、約60 ~ 約100、約60 ~ 約90、約60 ~ 約85、約50 ~ 約85、約50 ~ 約70、約55 ~ 約65、約75 ~ 約85 または約80 の値に維持され得る。

【0119】

例えば、2区画単極または双極膜電解プロセスにおいて、電流密度は、少なくとも実質的に、約0.1 kA/m² ~ 約8000 kA/m²、0.5 kA/m² ~ 約6 kA/m²、約1 kA/m² ~ 約6 kA/m²、約2 kA/m² ~ 約6 kA/m²、または約3 kA/m² ~ 約5 kA/m² の値に維持され得る。例えば、電流密度は、少なくとも実質的に、約3 kA/m²、約4 kA/m²、および約5 kA/m² から選択される値に維持され得る。例えば、電流密度は、少なくとも実質的に、約4 kA/m² の値に維持され得る。

【0120】

例えば、2区画単極または双極膜電解プロセスにおいて、電圧は、少なくとも実質的に、約3 V ~ 約8 V、約5 V ~ 約10 V、約4 V ~ 約6 V、約4 ~ 約5 または約4.5 の値に維持され得る。

【0121】

例えば、電気化学セルは、約0.2 m² ~ 約4 m²、約0.5 m² ~ 約3.5 m²、約1 m² ~ 約3 m²、または約1 m² ~ 約2 m² の表面積を有し得る。

【0122】

例えば、電気膜プロセスは、2区画膜電解プロセス、例えば、2区画単極または双極膜電解プロセスを含み得る、それから本質的になり得る、またはそれからなり得る。

【0123】

例えば、電気膜プロセスは、3区画膜電解プロセス、例えば、3区画単極または双極膜電解プロセスを含み得る、それから本質的になり得る、またはそれからなり得る。

【0124】

例えば、3区画単極または双極膜電解プロセスなどの3区画膜電解プロセスは、陰イオン交換膜によって中央区画から分離された陽極液区画と、陽イオン交換膜によって中央区画から分離された陰極液区画と、を含む、電気化学セル内で実行され得る。

【0125】

例えば、陽イオン交換膜は、Nafion (商標) 324 陽イオン交換膜、または Fumatech FKB または Astom CMB 陽イオン交換膜などの苛性アルカリ濃縮に使用される他の膜、などのパーフルオロスルホン酸を含み得る、それから本質的になり得る、またはそれからなり得る。本開示の特定のプロセスのための好適な陽イオン交換膜の選択は、当業者によって行われ得る。

【0126】

10

20

30

40

50

例えば、3区画単極または双極膜電解プロセスなどの3区画膜電解プロセス中に、第1のリチウム低減水性流は、中央区画に導入され得、第2のリチウム低減水性流は、中央区画から除去され得、第2の水酸化リチウム富化水性流は、陰極液区画から除去され得る。

【0127】

例えば、3区画単極または双極膜電解プロセスなどの3区画膜電解プロセスは、陽極液区画内で硫酸などの酸を生成すること、硫酸含有水性流などの酸含有水性流を陽極液区画から除去することと、をさらに含み得る。

【0128】

本開示の特定のプロセスのための好適な陰イオン交換膜の選択は、当業者によって行われ得る。例えば、プロトン遮断膜が、例えば、硫酸などの酸を併産するプロセスにおいて有用であり得ることは、当業者には理解される。例えば、3区画単極または双極膜電解プロセスにおいて、陰イオン交換膜は、プロトン遮断膜であり得る。例えば、プロトン遮断膜は、Fumatech FAB、Astom ACM、またはAsahi AAV陰イオン交換膜などであり得る。

【0129】

例えば、3区画単極または双極膜電解プロセスの陽極液区画において、硫酸などの酸は、少なくとも実質的に、約0.1M~約2Mの硫酸などの酸の濃度に維持され得る。例えば、3区画単極または双極膜電解プロセスの陽極液区画において、硫酸は、少なくとも実質的に、約0.5M~約1.5M、約0.7M~約1.2Mまたは約0.8Mであり得る硫酸の濃度に維持され得る。

【0130】

例えば、3区画膜電解プロセスの陰極液区画において、水酸化リチウムは、少なくとも実質的に、約1M~約5.0M、約1M~約4.0M、約1M~約3.0M、約2M~約3.0M、約1.5M~約2.5M、約1.8M~約2.2Mまたは約2Mの濃度に維持され得る。

【0131】

例えば、3区画単極または双極膜電解プロセス中に、第1のリチウム低減水性流は、約20~約85、約40~約85、約40~約75、約50~約70、約50~約65または約60の温度で中央区画に導入され得る。

【0132】

例えば、3区画単極または双極膜電解プロセス中に、第2のリチウム低減水性流は、約20~約80、約30~約70、約40~約80または約60の温度で陽極液区画から除去され得る。

【0133】

例えば、3区画単極または双極膜電解プロセス中に、第2の電気化学セル内の温度は、少なくとも実質的に、約30~約90、約40~約85、約50~約80、約50~約70、約50~約65、約50~約70、約55~約65または約60の値に維持され得る。

【0134】

例えば、3区画単極または双極膜電解プロセスにおいて、電流密度は、少なくとも実質的に、約0.5kA/m²~約5kA/m²、約1kA/m²~約2kA/m²、約3kA/m²~約5kA/m²、約4kA/m²または約1.5kA/m²の値に維持され得る。

【0135】

例えば、3区画単極または双極膜電解プロセスにおいて、電圧は、少なくとも実質的に、約5V~約9V、約6V~約8V、約6.5V~約7.5Vまたは約7Vの値に維持され得る。

【0136】

例えば、電気化学セルは、約0.2m²~約4m²、約0.5m²~約3.5m²、約1m²~約3m²、または約1m²~約2m²のセル面積を有し得る。

【0137】

10

20

30

40

50

あるいは、例えば、本開示のプロセスにおいて、3区画単極または双極膜電解プロセスは、アンモニアを陽極液区画に導入することと、陽極液区画内で硫酸アンモニウムなどのアンモニウム化合物を生成することと、硫酸アンモニウム含有水性流などのアンモニウム化合物含有水性流を陽極液区画から除去することとを、さらに含み得る。

【0138】

本開示の特定のプロセスのための好適な陰イオン交換膜の選択は、当業者によって行われ得る。例えば、硫酸などの酸を併産しないプロセスにおいて、プロトン遮断膜ではない陰イオン交換膜が、例えば、プロトン遮断膜よりも高い温度に耐え、かつ/または低い抵抗を有し得るので有用であり得ることは、当業者には理解される。例えば、3区画単極または双極膜電解プロセスにおいて、陰イオン交換膜は、プロトン遮断膜でなくてもよい。例えば、陰イオン交換膜は、Astom AHA陰イオン交換膜またはFUMA-Tech FAPなどであり得る。

10

【0139】

例えば、3区画単極または双極膜電解プロセスの陽極液区画において、硫酸アンモニウムなどのアンモニウム化合物は、少なくとも実質的に、約0.5M~約5M、約1M~約4Mまたは約3Mの硫酸アンモニウムなどのアンモニウム化合物の濃度に維持され得る。

【0140】

例えば、3区画単極または双極膜電解プロセスの陰極液区画において、水酸化リチウムは、少なくとも実質的に、約1M~約4.0M、約1.5M~約2.5Mまたは約2Mの濃度に維持され得る。

20

【0141】

例えば、2区画単極または双極膜電解プロセスの陽極液区画、および/または3区画単極または双極膜電解プロセスの中央区画内のpHは、少なくとも実質的に維持され得る。例えば、pHは、2区画単極または双極膜電解プロセスの電流密度、3区画単極または双極膜電解プロセスの電流密度、第1のリチウム低減水性流の流量、および第2のリチウム低減水性流の流量のうちの少なくとも1つを調整することによって、少なくとも実質的に維持され得る。

【0142】

例えば、2区画単極または双極膜電解プロセス中に、硫酸リチウムの水酸化リチウムへの変換は、所定の程度まで進行し得る。

30

【0143】

例えば、2区画単極または双極膜電解プロセス中に、硫酸リチウムを含む水性流は、陽極液区画に導入され得、第1のリチウム低減水性流は、陽極液区画から除去され得、第1の水酸化リチウム富化水性流は、陰極液区画から除去され得、3区画単極または双極膜電解プロセス中に、第1のリチウム低減水性流は、中央区画に導入され得、第2のリチウム低減水性流は、中央区画から除去され得、第2の水酸化リチウム富化水性流は、陰極液区画から除去され得る。

【0144】

例えば、本プロセスは、第2のリチウム低減水性流の少なくとも一部分を、2区画単極または双極膜電解プロセスにリサイクルすることをさらに含み得る。

40

【0145】

本明細書で考察される例を使用して、プロセスが必要に応じて変更され得ることも、当業者には理解される。

【0146】

例えば、本開示のプロセスの少なくとも一部分は、バッチプロセスとして動作され得る。あるいは、例えば、本プロセスは、連続プロセスまたは半連続プロセスとして動作され得る。例えば、2区画単極もしくは双極膜電解プロセスの陽極液区画、および/または3区画単極もしくは双極膜電解セルの中央区画内のpHが、例えば、本明細書に記載されるような、2区画単極もしくは双極膜電解プロセス、および/もしくは3区画単極もしくは双極膜電解プロセスの電流密度、ならびに/またはプロセス間を流れる流れの流量を調整

50

することによって、少なくとも実質的に維持され得ることは、当業者には理解される。

【0147】

例えば、2区画単極または双極膜電解プロセスの陽極液区画、および/または3区画単極または双極膜電解プロセスの中央区画内のpHは、少なくとも実質的に維持され得る。

【0148】

例えば、pHは、2区画単極または双極膜電解プロセスの電流密度、3区画単極または双極膜電解プロセスの電流密度、第1のリチウム低減水性流の流量、および第2のリチウム低減水性流の流量のうちの少なくとも1つを調整することによって、少なくとも実質的に維持され得る。

【0149】

pHの測定および/または監視のための好適な手段の選択は、当業者によって行われ得る。好適な電流密度および/または好適な流量の選択は、当業者によって行われ得る。

【0150】

例えば、本プロセスは、第1の水素含有流を電気化学セルの陰極液区画から除去することをさらに含み得る。例えば、本プロセスは、酸素含有流を電気化学セルの陽極液区画から除去することをさらに含み得る。

【0151】

例えば、電気化学セルは、陽極液区画内のpHを測定する手段をさらに含み得、システムは、陽極液区画内のpHが所定の値を下回る場合、第1のリチウム低減水性流を運ぶように構成されている。

【0152】

例えば、電気化学セルは、中央区画内のpHを測定する手段をさらに含み得、システムは、中央区画内のpHが所定の値を超える場合、未変換の硫酸リチウムを電気化学セルの中央区画から運ぶように構成されている。

【0153】

例えば、電気化学セルは、第2の電気化学セルの陰極液区画内の水酸化リチウムの濃度を測定する手段をさらに含み得る。

【0154】

例えば、水酸化リチウムは、水酸化リチウム1水和物として結晶化し、任意に乾燥され、得られた金属水酸化物と固体状態で反応して、金属水酸化物の混合物を得ることができる。

【0155】

例えば、金属硫酸塩は、電池を浸出させることによって得られ得る。

【0156】

例えば、電池は、LFP(LiFePO₄)を含み得る。

【0157】

例えば、水酸化リチウムは、それを金属水酸化物と反応させて、金属水酸化物の混合物を形成する前に、濃縮され得る。

【0158】

例えば、濃縮は、逆浸透を使用することによって、または加熱することによって実行され得る。

【0159】

例えば、水酸化リチウムは、それを金属水酸化物と反応させて、金属水酸化物の混合物を形成する前に、結晶化し得る。

【0160】

例えば、金属酸化物は、ラメラ構造Li(M²⁺)O₂を有し得る。

【0161】

例えば、金属酸化物は、スピネル構造Li(M^{X+})₂O₄、a v e c 3 < X < 4を有し得る。

【0162】

10

20

30

40

50

例えば、水酸化リチウム組成物は、金属硫酸塩と反応する前に濃縮され得る。

【0163】

例えば、濃縮は、逆浸透を使用することによって、または加熱することによって実行され得る。

【0164】

例えば、キレート剤は、 NH_3 であり得る。

【0165】

例えば、 LiOH は濃縮され、次いで結晶化せずに金属水酸化物と直接反応し得る。例えば、 LiOH は濃縮され、結晶化し、任意に乾燥され、次いで金属水酸化物と直接反応し得る。

10

【0166】

例えば、 LiOH は、気流乾燥機で処理され得る。

【0167】

例えば、 LiOH および金属水酸化物は、一緒に反応して、混合物を得ることができ、次いで一緒に加熱される。

【0168】

例えば、 LiOH および金属水酸化物は、一緒に反応して、混合物を得ることができ、次いで噴霧乾燥機で一緒に加熱される。

【0169】

例えば、硫酸リチウム1水和物の結晶は、セルに挿入されて、 Li_2SO_4 濃度を増加させ得る。

20

【0170】

例えば、硫酸塩または水酸化物は、溶媒抽出法によって精製され得る。例えば、溶媒抽出に使用される溶媒は、亜リン酸をベースにすることができ、例えば、Cyanex 272、Cyanex 301、Cyanex 302、ジ-(2-エチルヘキシル)リン酸(D2EHPA)、DEHTPA、Baysolvex DEDP、Ionquest 801、Hoe F 3787、MEHPA、P204、PC88A、P507、またはヒドロキシ-オキシム抽出剤(例えば、Acorga P50、Acorga K2000、LIX 84-I、SME 529、LIX 65N、LIX 64、LIX 70、LIX 860、LIX 622)、または-ジケトン金属カチオン抽出剤(例えば、LIX 54、XI-N54、XI-55、XI-57)である[出典：溶媒抽出(solvent extraction)：抽出冶金の背後にある配位化学(the coordination chemistry behind extractive metallurgy). Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 123]。

30

【0171】

例えば、水酸化物の共沈後の濾過された硫酸塩溶液は、膜電解に入る前に、任意に精製および/または濃縮され得る。

【0172】

例えば、浸出された溶液は、水酸化物の共沈前に精製され得る。精製の例は、金属の選択的分離、例えば水酸化物の沈殿、不溶性塩の沈殿、酸化沈殿、イオン交換、溶媒抽出、電気化学めっき、結晶化に関連し得る。

40

【0173】

例えば、選択的分離は、例えば、 O_2 、 SO_2 または H_2SO_5 、過硫酸塩($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)、シュウ酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、塩素、塩素化合物(HCl 、 ClO_2 、 HClO_3)、 O_3 、 NaOCl 、 CoS 、 Na_2S 、 NaHS 、 CaCO_3 、 Na_3PO_4 の添加によって実行され得る。

【0174】

例えば、水酸化物の沈殿は、例えば、 LiOH 、 NaOH 、 NH_4OH の添加によって得られ得る。

【0175】

50

例えば、不溶性塩の沈殿は、ジメチルグリオキシムの添加によって得られ得る。

【0176】

例えば、 LiPF_6 電解質は、回収され得る。

【0177】

例えば、浸出工程の g/L での固体 / 液体 (材料のグラム / 液体の体積) 比は、 $1/5 \sim 1:100$ の間で構成され得る。

【0178】

例えば、浸出溶液は、 H_2SO_4 、 H_2O_2 、 HNO_3 、 HCl 、硝酸、クエン酸、シュウ酸、アスパラギン酸、アスコルビン酸、グルコースのうちの少なくとも1種の混合物であり得る。

【0179】

例えば、金属硫酸塩 $\text{M}(\text{SO}_4)$ ($\text{M} = \text{Ni}$ 、 Co 、 Mn である) および / または $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ は、水酸化物の合成における前駆体として使用される前に、任意に結晶化し得る。

【0180】

例えば、ここで最終材料が共沈法を使用して得られたとしても、リチウム含有硫酸塩溶液のリサイクルを伴う層状酸化物材料の合成につながる任意の他の種類の合成方法は、本開示の範囲内に包含される。

【0181】

一例によれば、本開示によるプロセスは、図1に提示される。図1から分かるように、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、および硫酸マンガンは、一緒に混合されて、様々な金属硫酸塩を含む組成物を得ることができる。このような組成物は、水性組成物、例えば、酸性水性組成物であり得る。例えば、少なくとも1種の金属を含む材料が、 H_2SO_4 で浸出され、それによって、所望の金属硫酸塩組成物を得ることができる。あるいは、様々な金属硫酸塩は、水性酸性組成物と反応して、所望の金属硫酸塩組成物を得ることができる。次いで、 LiOH およびキレート剤 (例えば、 NH_3) が、この混合物に添加されて、混合物を形成し、最終的に所望の金属水酸化物を沈殿させる。 LiOH は、硫酸金属反応が高 pH で開始するため、 pH 向上剤であり、 NH_3 は、キレート剤として作用し得る。反応が開始すると、固相が沈殿し (すなわち水酸化物化合物となり)、高 pH 、例えば、 $10 \leq \text{pH} \leq 13$ で液相から分離され得る。この固相沈殿物は、さらに水で洗浄され、空气中、 120°C で8時間乾燥される。次いで、水酸化物相 $\text{NMC}(\text{OH})_2$ が得られる。先に集められた液相は、溶解した Li_2SO_4 を含有し、それは、液相濾過後に回収され得る。この Li_2SO_4 硫酸リチウムは、膜電解槽で水酸化リチウム LiOH に電解され得、これは、別の混合物を形成するための pH 向上剤として使用され得る。

【0182】

当業者は、電気膜プロセスが、多くの異なる様式で、かつ様々な異なるパラメータに従って実行され得ることを理解するであろう。例えば、このような電気膜プロセスは、以下の参考文献、 $\text{WO}2013/159194$ 、 $\text{WO}2013/177680$ 、 $\text{WO}2014/138933$ 、 $\text{WO}2015/058287$ 、 $\text{WO}2015/058287$ 、 $\text{WO}2015/123762$ 、 $\text{WO}2017/031595$ 、および $\text{WO}2018/035618$ のうちのいずれか1つに定義されているように実行され得る。これらの文献は、参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれる。

【0183】

水酸化物相 $\text{NMC}(\text{OH})_2$ は、さらに使用されて、 Li_2SO_4 の電解から得られた LiOH と混合されて、金属水酸化物の混合物を得ることができる。例えば、金属水酸化物のこの混合物は、異なる温度で焙煎され得る。例えば、それは、空气中、 450°C の第1の温度で約8時間、焙煎され得、次いで、空气中、 800°C で12時間、焙煎され得る。次いで、それは、粉碎、篩い分け、水で洗浄され、最終的に、空气中、 600°C で約8時間乾燥される。次いで、ニッケル - マンガン - コバルトリチウム酸化物 $\text{Li} - (\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ 、式中、 $0 < x$ 、 y 、 $z < 1$ および $x + y + z = 1$ が得られる。[Li N

10

20

30

40

50

$i \times M1_y M2_z O_2$] コア / $[LiNi_a M1_b M2_c O_2]$ シェルのような、異なる金属についてコアから表面への勾配濃度を有するコア - シェル材料、 $x + y + z = 1$ 、 $a + b + c = 1$ 、 $M1 = Mn$ 、 Co 、または Al 、 $M2 = Mn$ 、 Co 、または Al 、例えば、 Ni が異なる場合は $a \times$ 、も得られ、最終材料中に濃度勾配をもたらし得る。

【0184】

例えば、金属源は、電気化学的発生硫酸によって浸出された少なくとも実質的に純粋な金属であり得る。

【0185】

例えば、金属源は、電気化学的発生硫酸によって浸出されたニッケル精鉱（コバルト、場合によっては他の元素も含有）であり得る。

10

【0186】

例えば、金属源は、電気化学的発生硫酸によって浸出されたニッケルコバルト含有材料（例えば、酸化ニッケル鉱石、ニッケルマット、硫化ニッケル、ニッケルとコバルトとの混合硫化物、銅製錬プロセスから生成される粗硫酸ニッケル、および酸化ニッケル）であり得る。

【0187】

例えば、金属源は、電気化学的発生硫酸によって浸出された、図31、図32、および図33のCまたはDと称される溶液などのニッケル - コバルト水溶液であり得る。

【0188】

例えば、金属源は、電気化学的発生硫酸によってストリッピングされ得るニッケル（およびコバルト、場合によっては他の元素）を含有する有機溶液であり得る。

20

【0189】

例えば、金属源は、電気化学的発生硫酸によって浸出された使用済み電池またはその構成要素（例えば、カソード、アノード、ブラックマス、スラグ、またはこれらの混合物）（例えば、カソードのみ、またはアノードおよびカソードの両方もしくはブラックマスなど）であり得る。

【0190】

当業者は、図1に示されるプロセスが、出発物質として使用される少なくとも1種の金属硫酸塩の性質に従って変化し得ることを理解するであろう。したがって、様々な金属およびその様々な混合物は、出発物質として使用され得る。

30

【実施例】

【0191】

リチウムイオン電池のカソード材料のための高電位での酸化物の合成

【0192】

カソード材料を合成して、特定の式、 $Li_p Ni_x Mn_y Co_z Al_q O_2$ を有するリチウム遷移金属酸化物を生成した。式は、業界の特定の種類の材料に到達するための具体的な割合を有する。得られたカソード材料は、 $LiCoO_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ 、および $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ である。

【0193】

40

実施例1 $Co(OH)_2$ の合成

28.11gの $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (Strem Chemicals, inc) を、100mLの蒸留水中に溶解して、1Mの溶液 (pH 約4~5) を生成した。10.49gの $LiOH \cdot H_2O$ (Sigma-Aldrich) を、250mLの蒸留水中に溶解して、1Mの溶液 (pH 12超) を得た。28~30体積%のアンモニア (Sigma-Aldrich) の溶液から5.841mLを採取して、2Mの溶液 (pH > 12) を得た。

【0194】

モンタージュを、4つ口丸底フラスコ (Dima glass inc) で作成した。フラスコ内を不活性雰囲気にするために、口のうちの1つを窒素流に使用した。他の2つの

50

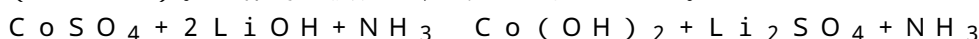
開口部を、 LiOH および NH_3 を注ぐために使用し、第4の開口部を、冷却器を通して NH_3 の回収専用とした。

【0195】

モンタージュを、フラスコの底にある CoSO_4 の溶液で設定した。1Mの CoSO_4 溶液10mLを、最初に窒素流によってすべて脱気し、システムを窒素流下で15分間維持した。温度を、60に調節した。20mLの NH_3 および25mLの LiOH を、一滴ずつ導入し、溶液を、常に攪拌しながらフラスコ内に保持した。反応を、溶液のpHが10に達したときに開始した。生成物が反応すると(すなわち、10分後)、溶液をさらに20分間攪拌した。基質を濾過し、蒸留水で3回洗浄した。

【0196】

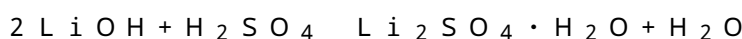
濾過後、試料を120で8時間加熱した。次いで、1gの Co(OH)_2 を回収した(ピンク色)。全体的な反応は、式1で与えられる。



式1

【0197】

この式では、すべての試薬は、水溶液である。式1の反応の生成物である水酸化コバルトは、酸化コバルトの合成の前駆体として使用される(例2を参照)。母液中で、 Li_2SO_4 の水溶液を、 LiOH の残りと、反応中過剰に混合した。すべての LiOH を硫酸リチウムに変換するために、式2に示されるように、 H_2SO_4 を使用して溶液を中和した。



式2

【0198】

濾過された Li_2SO_4 は電解され、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ に変換され得る。X線回折を、化合物に対して、その高純度を強調するために実行した。

【0199】

図2は、 Co(OH)_2 のX線回折パターンを表す。それは、水酸化コバルトの理論上の回折ピークで指数化方式にされ得る。加えて、20°で小さな強度ピークが観察されるため、不純物に気づき得る。水酸化物の合成反応では、高pHで水酸化物の形成反応が開始するため、 LiOH がpH向上剤源として使用される。例えば、 LiOH は、 NaOH で置き換えられ得、X線回折を、化合物に対して、その高純度を強調するために実行した。このような場合、電気膜プロセスは、 Na_2SO_4 を NaOH に変換するために使用され得る。

【0200】

図3は、pH向上剤源として NaOH での Co(OH)_2 合成のX線回折パターンを表す。この化合物のX線回折パターンは、水酸化コバルトの理論上の回折ピークで指数化方式にされ得る。加えて、 LiOH 回折図で観察されたように、20°で小さな強度ピークが観察されるため、不純物に気づき得る。

【0201】

pH向上剤源としての NaOH または LiOH に基づくこの Co(OH)_2 材料は、様々な潜在的な生成物(以下を参照)の前駆体であった。

【0202】

実施例2 LiCoO_2 の合成

以前に得られた水酸化コバルトを、リチウムコバルト酸化物、 LiCoO_2 の合成のための前駆体として使用した。ここで、最初の工程は、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を、 Co(OH)_2 と混合することであった。式3に示されるように、これは化学量論的反応であった。



式3

【0203】

前駆体を混合し、粉碎し、ペレット化を熱処理前に行った。これらのペレットを、空気

10

20

30

40

50

中、450 で8時間炉に入れた。この工程後、ペレットを粉砕し、ペレットに戻した。炉を、空气中、800 で12時間設定した。ペレットを再度粉砕し、次いで水で洗浄した。懸濁液を濾過し、粉末を回収し、再びペレットに圧縮した。最後の工程は、空气中、600 で8時間の別の熱処理で構成された。

【0204】

X線回折パターンによって、リチウムコバルト酸化物の高純度が確認された。

【0205】

図4は、リチウムコバルト酸化物のX線回折パターンを提示する。水酸化コバルトの残留物であり得る不純物が、20°で確認され得る(同じ不純物が観察された)。この不純物は、既に文献で何度か報告されている。

10

【0206】

リチウム化コバルト酸化物は、NaOHで得られた水酸化コバルトからも生成され得る。このような化合物のX線回折は、図5に見られ得、水酸化物合成中の塩基源の性質に応じて差異が観察されないことが指摘されている。

【0207】

次の工程は、電気化学で LiCoO_2 の特性を決定することであった。カソード電極を、n-メチルピロリドン(NMP)溶媒中で、83重量%の LiCoO_2 、9重量%のカーボンブラックTimcal C65、および8重量%のポリビニリデンジフルオリド(PVDF)を混合することによって調製して、スラリーを形成した。スラリーを、数時間混合して均質にし、ドクターブレード法を使用して、炭素被覆アルミニウム箔上に広げた。真空オーブンで70で一晩乾燥させた後、 $0.5 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ の活物質を装填した電極ディスクを切断し、カレンダー処理した。標準のコインセル(2032)を、Arが充填されたグローブボックス内で組み立てた。電極を調製すると、リチウム箔をアノードとして使用し、1Mの LiPF_6 をエチレンカーボネート中に溶解し、ジエチルカーボネート(1:2の体積比)溶媒を液体電解質として使用した。セパレーターとしてポリプロピレン膜(Celgard inc.)を使用した。電気化学試験を、30のセルで、VMP電気化学ステーション(Bio-Logic、フランス)で、定電流サイクルの0.1Cレートで Li/Li^+ に対して、3および4.3Vのカットオフ電圧で、実行した。結果の再現性を確保するために、試料ごとに3つのコインセルを調製した。標準偏差を、 $\pm 1 \text{ mAh/g}$ と決定した。

20

30

【0208】

図6は、 LiCoO_2 の5回の最初の充電および放電を示した。容量は、 175 mAh g^{-1} に達したが、サイクルに伴って減少した。 LiCoO_2 の容量は、電位範囲に応じて変化するが、電位が高くなると、不可逆的な反応が発生し得る。しかしながら、4.3Vでは、化合物は安定しているはずである。 LiCoO_2 の容量および安定性を最適化するには、いくつかの最適化を行う必要がある。

【0209】

実施例3 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ の合成

2.3121gの $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals, inc)、0.4628gの $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals, inc)、および0.0944gの $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)を、10mLの水中に溶解した。

40

【0210】

モンタージュおよび反応条件は、実施例1に記載された通りであった。最終生成物は、緑色に着色した、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ を示した。X線回折パターンは、図7に提示される回折パターンが、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ の理論上の回折パターン(垂直バー)に適合し得るため、水酸化物の形成を確認した。

【0211】

実施例4 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の合成

次の実験は、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の形成であった。実験手順は、

50

実施例 1 と同じであった。X 線回折を、酸化物形成の特性を決定するために使用した。

【0212】

図 8 は、化合物の回折パターンが、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の理論上の回折ピークに適合し得ることを強調している。最後の特性評価は、化合物の電気化学であった。

【0213】

図 9 は、0.1C レートでの $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の充電および放電を示した。電気化学手順を、実施例 2 で詳述した。この化合物の理論上の容量は、 279mAh/g で、実験的に得られた比容量は、 180mAh/g であった。図 9 では、放電曲線に 2 つの勾配が見られ得る。この挙動は、活物質の粒子サイズによって説明することができ、幅が広く、電気化学の目的に最適化されていない。

【0214】

実施例 5 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ の合成

2.3131g の $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals, inc)、0.3092g の $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals, inc)、および 0.1859g の $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) を、10mL の水中に溶解した。

【0215】

モンタージュおよび反応条件は、実施例 1 に記載された通りであった。

【0216】

図 10 は、化合物の回折パターンが、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ の理論上の回折ピークに適合し得ることを強調している。

【0217】

実施例 6 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の合成

次の工程は、酸化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の形成であった。実験装置は、実施例 2 と同じであった。X 線回折を、酸化物形成の特性を決定するために使用した。

【0218】

図 11 は、化合物の回折パターンが、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の理論上の回折ピークに適合し得ることを強調している。

【0219】

容量は、 175mAh g^{-1} に達したが、サイクルに伴って減少した。 LiCoO_2 の容量は、電位範囲に応じて変化するが、電位が高くなると、不可逆的な反応が発生し得る。

【0220】

実施例 7 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ の合成

1.7348g の $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals, inc)、0.6184g の $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals, inc)、および 0.3674g の $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) を、10mL の水中に溶解した。

【0221】

例えば、金属源は、電気化学的に発生した硫酸によって浸出された、図 33 では A もしくは B、または図 34 および図 35 では C もしくは D と称される溶液などのニッケル - コバルト水溶液であり得る。

【0222】

図 12 は、化合物の回折パターンが、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ の理論上の回折ピークに適合し得ることの強調を示している。

【0223】

例えば、金属源は、電気化学的発生硫酸によって浸出された使用済み電池またはその構成要素（例えば、カソード、アノード、ブラックマス、スラグ、またはこれらの混合物）（例えば、カソードのみ、またはアノードおよびカソードの両方もしくはブラックマスなど）であり得る。

10

20

30

40

50

図 2 4 ~ 図 3 1 に示されるプロセス、および図 3 3 ~ 図 3 5 で得られる金属硫酸塩は、図 2 4 ~ 図 3 1 の遷移金属源ボックスであり得る。加えて、図 3 3 ~ 図 3 5 の浸出に使用される硫酸源は、図 3 2 に記載される硝酸塩の形態の遷移金属源を得るために硝酸で置き換えられ得る。

【0224】

図 1 3 は、化合物の回折パターンが、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の理論上の回折ピークに適合し得ることを強調している。

【0225】

図 1 4 は、0.1 C レートでの $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の充電 / 放電曲線を表す。電気化学測定器および方法は、実施例 2 に記載された通りであった。この化合物の理論上の容量は、275 mAh / g で、実験的に得られた比容量は、170 mAh / g であった。図 1 4 では、放電曲線に 2 つの勾配が見られ得る。この挙動は、活物質の粒子サイズによって説明することができ、幅が広く、電気化学の目的に最適化されていない。

10

【0226】

実施例 9 硫酸リチウムの電解および水酸化リチウムへの変換

硫酸リチウムの電解を、WO 2 0 1 5 / 0 5 8 2 8 7 の実施例 1 に記載されている一般的な手順に従って、2 区画セル I C I F M - 2 1 内で (WO 2 0 1 5 / 0 5 8 2 8 7 の図 2 のセルと同様に) 実行した。実験条件は、以下の通りであった。

セル : F M - 2 1 2 4 0 0 c m²

20

電流密度 : 4 . 0 k A / m²

温度 : 6 0

Li_2SO_4 : 3 0 0 g / L (バッチ)

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$: 2 M

【0227】

得られた結果は、以下の通りであった。

変換率 : 4 0 %

H_2SO_4 : 1 0 . 2 %

電流効率 : 7 6 . 9 %

LiOH 流量 : 1 4 . 4 L / 時

30

生産性 : 4 . 7 5 k g の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ / h / m²

(セルでの) 電圧 : 4 . 3 9 V

エネルギー : 3 6 7 8 k W h / T M $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

【0228】

図 1 5 ~ 2 2 は、 Li_2SO_4 の電解中に得られた結果を示す。

【0229】

図 1 5 は、陽極液流中の硫酸濃度を、バッチ時間の関数として示すプロットである。図 1 6 は、陽極液および陰極液の導電性を、バッチ時間の関数として示すプロットである。図 1 7 は、陽極液および陰極液の温度を、バッチ時間の関数として示すプロットである。図 1 8 は、セルおよび電流発生器での電圧を、バッチ時間の関数として示すプロットである。図 1 9 は、1 分当たりの水酸化リチウム 1 水和物当量のミリリットルでの生産性を、陽極液中の硫酸濃度の関数として示すプロットである。図 2 0 は、1 時間当たりの水酸化リチウム 1 水和物当量のリットルでの生産性を、陽極液中の硫酸濃度の関数として示すプロットである。図 2 1 は、電流効率を、陽極液中の硫酸濃度の関数として示すプロットである。図 2 2 は、電気活性領域の 1 平方メートル当たり 1 時間当たりの水酸化リチウム 1 水和物当量のキログラムでの生産性を、陽極液中の硫酸濃度の関数として示すプロットである。図 2 3 は、水酸化リチウム 1 水和物当量の 1 メートルトン当たりキロワット時での電気化学的変換に関連する電気エネルギー消費量を、陽極液中の硫酸濃度の関数として示すプロットである。

40

【0230】

50

図 2 4 に示されるように、 LiOH は、金属水酸化物（複数可）の沈殿のために、金属硫酸塩（複数可）の混合物に pH 向上剤源として添加され得る。金属水酸化物（複数可）の沈殿後、 Li_2SO_4 は、水溶液中に溶解した種として回収されて、膜電解槽に挿入され得、 LiOH に変換され得、任意に蒸発、結晶化、乾燥させてから、金属水酸化物（複数可）と反応させて、金属酸化物（複数可）を形成する。硫酸は、遷移金属源の浸出に使用され、硫酸塩の形態で溶解した種として金属を発生させる。

【0231】

図 2 5 に示されるように、 NaOH は、金属水酸化物（複数可）の沈殿のために、金属硫酸塩（複数可）の混合物に pH 向上剤源として添加され得る。金属水酸化物（複数可）の沈殿後、 Na_2SO_4 は、水溶液中に溶解した種として回収されて、膜電解槽に挿入され得る。 LiOH は、金属水酸化物（複数可）と反応して、金属酸化物（複数可）を形成し得る。遷移金属源にリチウムが存在する場合、それは金属硫酸塩溶液中で実行され、得られた Li_2SO_4 は、 Na_2SO_4 から分離されて、膜電解槽に挿入される前に、 Na_2SO_4 溶液を精製し得る。リチウム化金属酸化物との反応に使用される LiOH は、別の電気膜プロセスに由来する場合と、市販の LiOH の場合がある。

【0232】

図 2 6 に示されるように、 NaOH と LiOH との混合物は、金属水酸化物（複数可）の沈殿のために、金属硫酸塩（複数可）の混合物に pH 向上剤源として使用される。金属水酸化物（複数可）の沈殿後、 Li_2SO_4 と Na_2SO_4 との混合物は、水溶液中に溶解した種として回収されて、膜電解槽に挿入され得、 Li_2SO_4 は、 LiOH に変換され、金属水酸化物（複数可）と反応して、金属酸化物（複数可）を形成し得る。 LiOH は、 NaOH から分離され得る。例えば、 LiOH は、 NaOH 上で（例えば、蒸発、結晶化、および乾燥工程を介して）実質的に選択的に沈殿し得、したがってそれから分離される。また、 Li_2SO_4 は、電気膜プロセスにおいて反応する前に、任意に Na_2SO_4 から分離され得る。得られた LiOH は、反応して、最終的に使用されて、金属水酸化物（複数可）と反応させて、金属酸化物（複数可）を形成することによって、金属酸化物（複数可）を発生させ得る。

【0233】

図 2 7 に示されるように、 NaOH は、金属水酸化物（複数可）の沈殿のために、金属硫酸塩（複数可）の混合物に pH 向上剤源として添加され得る。例えば、 NaOH は、経済的理由から、pH 向上剤として LiOH の代わりに使用され得る。金属水酸化物（複数可）の沈殿後、 Li_2SO_4 と Na_2SO_4 との混合物は、水溶液中に溶解した種として回収されて、膜電解槽に挿入され得、 Li_2SO_4 は、 LiOH に変換され、金属水酸化物（複数可）と反応して、金属酸化物（複数可）を形成し得る。 LiOH は、 NaOH 上で（例えば、蒸発、結晶化、および乾燥工程を介して）実質的に選択的に沈殿し得る。得られた LiOH は、反応して、最終的に使用されて、金属水酸化物（複数可）と反応させて、金属酸化物（複数可）を形成することによって、金属酸化物（複数可）を発生させ得る。当業者は、例えば遷移金属源が使用済み電池である場合、その中に含まれるリチウムの 100% が、必ずしも電解されない可能性があるため、 Li_2SO_4 の外部源が、電気膜プロセスに提供されて、 LiOH に変換され得ることを理解するであろう。

【0234】

図 2 8 に示されるように、水酸化物の沈殿に使用される LiOH は、任意に結晶化し得る。さらに、硫酸リチウム溶液は、電気膜プロセスに挿入される前に、精製および濃縮され得る。例えば、この場合、 Li_2SO_4 の外部源が提供され得る。実際、発生した LiOH は、(i) 金属硫酸塩との反応、および (ii) 得られた金属水酸化物（複数可）との混合に使用されるので、 Li_2SO_4 の外部源が提供され得る。

【0235】

図 2 9 に示されるように、陽極液溶液と呼ばれる電気化学的発生硫酸溶液は、濃縮されて、遷移金属源、例えば、電池活物質を浸出させ得る。

【0236】

10

20

30

40

50

図 29 に記載される陽極液濃縮プロセスは、WO 2015 / 123762、WO 2017 / 031595、および WO 2018 / 035618 のうちのいずれか 1 つにおいて記載されているような方法またはプロセスによって実行され得る。これらの文献は、参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれる。当業者は、図 29 の陽極液濃縮が、したがって、図 24 ~ 図 28 のうちのいずれにも応用され得ることを理解するであろう。濃縮後の陽極液溶液は、リチウムが欠乏し、 Li_2SO_4 豊富な溶液が、処理される電気膜システムに再度挿入される。陽極液濃縮後に得られた硫酸リチウム溶液は、図 29 に記載されるように、水酸化物沈殿後に回収された Li_2SO_4 溶液と混合され得る。 Li_2SO_4 溶液のこのような混合物は、電気膜プロセスに戻され得る。

【0237】

10

図 30 は、コア - シェル設計材料の合成を説明する。コア - シェル設計を有する金属水酸化物は、図 24 ~ 図 29 に記載されるように沈殿し得、リチウム化材料のコア - シェル酸化物は、 LiOH の添加後に得られ得る。

【0238】

図 28 ~ 図 29、当業者は、任意に結晶化した LiOH が、 NaOH または両方の混合物によって置き換えられて、 pH を高め得ることを理解し得る。 Na_2SO_4 または両方の混合物で置き換えられ得る Li_2SO_4 にも同じことが当てはまる。当業者はまた、図 29 に記載されるような硫酸塩溶液の濃縮および精製が、図 24 ~ 図 30 の任意のプロセスに応用され得ることも理解し得る。

【0239】

20

図 31 は、金属水酸化物の代わりに金属炭酸塩の沈殿を説明する。そうするために、膜電解から発生した LiOH は、炭酸化されて、 Li_2CO_3 を形成し得る。例えば、炭酸化は、WO 2013 / 177680、WO 2006 / 104367、WO 2018 / 134536、または WO 2015 / 058287 に記載されているように実施され得、それらは参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれる。この炭酸リチウムは、金属硫酸塩と反応して、金属炭酸塩を形成し得る。硫酸リチウム溶液は、図 24 ~ 30 に記載されるように回収され得る。

【0240】

当業者は、図 24 ~ 図 31 に記載されるすべての可能な実施形態が、硫酸塩を硝酸塩に置き換えて、図 32 にも応用され得る（例えば、 Li_2SO_4 溶液の濃縮、および / または Li_2SO_4 、および Na_2SO_4 との混合物）ことを理解するであろう。

30

【0241】

加えて、当業者は、 LiOH が、 NaOH または図 24 ~ 31 のいずれかにおける両方の混合物によって置き換えられることを理解し得る。 Na_2SO_4 または両方の混合物で置き換えられ得る Li_2SO_4 にも同じことが当てはまる。

【0242】

図 24 ~ 図 31、様々な酸溶液源が、遷移金属源との反応に使用され得る、例えば、それは、硫酸溶液（図 24）、硫酸リチウム溶液（図 29）、および陽極液溶液であり得る。例えば、浸出溶液用のこれらの様々な酸溶液源は、（A）陽極液溶液と呼ばれる、電気化学的発生硫酸溶液、（B）（希釈）硫酸リチウム溶液と呼ばれる、膜電解によって発生する部分的に濃縮された硫酸溶液、または（C）硫酸であり得る。（a）陽極液溶液は、表 1 に提示されるような化学組成物を有する、膜電解からの電気化学的発生硫酸溶液に関する。この溶液の濃度は、 $1.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ である。

40

【表 1】

	割合(重量%)
Li_2SO_4	10~20
H_2SO_4	10~15
H_2O	65~75

表 1：膜電解に存在する、電気化学的発生硫酸溶液の組成。

【0243】

(b)(希釈)硫酸リチウム溶液と呼ばれる、膜電解によって発生する部分的に濃縮された硫酸溶液は、リチウムが欠乏した以前の陽極液溶液からなり、濃縮され、次いで水で希釈されて、 1M H_2SO_4 の濃度に到達する。

【0244】

図32より、硝酸は、 Li_2SO_4 の代わりに使用される LiNO_3 の塩分解から発生し得る。遷移金属源の硝酸での浸出によって、溶液に溶解した金属硝酸塩の生成をもたらされる。次いで、水酸化物の沈殿のために、 LiOH が添加され、硝酸リチウム化溶液が濾過され得る。この LiNO_3 溶液は、電気膜プロセスに入り、 LiOH および HNO_3 に変換され得る。図32によって硫酸塩を置き換える場合、図24～図31のすべての実施形態が本明細書に適用される。

【0245】

Ni および Co 精鉱から開始する全体的なプロトコルは、図33、図34、図35に例示され、高純度の Co および Ni 水相(図33、図34、図35では溶液AおよびBと呼ばれる)の生成、高純度の Co もしくは Ni 水相(CおよびDと呼ばれる)の生成、または硫酸コバルトもしくは硫酸ニッケル結晶塩(EおよびFと呼ばれる)をもたらし得る。例えば、 pH は、溶液AからBに増加して、有機相中でのコバルトの回収の最大化を確実にする。例えば、硫酸リチウム溶液は、電気膜プロセスによって発生する陽極液溶液によって提供され得、図29に記載されるように濃縮され得る。

【0246】

図33～図35、様々な酸溶液源が、 $\text{Li}-\text{Co}$ 精鉱の浸出に使用され得る、例えば、それは、硫酸溶液(図33)、硫酸リチウム溶液(図34)、および陽極液溶液(図35)であり得る。

【0247】

当業者は、例えば、図33～図35で提供される実施形態が、図24～図31に示されるプロセスに適用され得、図33～図35で得られる金属硫酸塩は、図24～図31の遷移金属源ボックスであり得ることを理解するであろう。加えて、図33～図35の浸出に使用される硫酸源は、図32に記載される硝酸塩の形態の遷移金属源を得るために硝酸で置き換えられ得る。

【0248】

当業者は、図24～図30および図34において、金属水酸化物/炭酸塩と反応して、リチウム化金属酸化物(複数可)を形成するために使用される LiOH が、炭酸化されて、金属水酸化物/炭酸塩と反応して、リチウム化金属酸化物(複数可)を形成する Li_2CO_3 を発生させ得ることを理解するであろう。本開示に記載される他の炭酸塩、例えば、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、または BaCO_3 も使用され得る。

【0249】

当業者は、図35で使用される硝酸塩が、図24～図34に提示されるような硫酸塩の

代替物であり得、図 2 4 ~ 図 3 4 に提示されるすべてのプロセスが、硫酸塩を硝酸塩に置き換えて使用され得ることを理解するであろう。

【 0 2 5 0 】

例えば、金属炭酸塩から酸化リチウムへの変換は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる、WO 2 0 0 6 / 1 0 4 3 6 7 に記載されている。

【 0 2 5 1 】

例えば、図 2 4 ~ 2 8 で発生した電気化学的発生硫酸 (H_2SO_4 溶液) は、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、および / または硫酸カリウムを含有し得る。 H_2SO_4 は、図 2 9 に示されるように、陽極液濃縮を通して、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、および / または硫酸カリウムから分離され得る。例えば、このような分離は、硫酸塩 1 水和物の選択的結晶化によって達成され得る。例えば、陽極液濃縮は、WO 2 0 1 5 / 1 2 3 7 6 2、WO 2 0 1 7 / 0 3 1 5 9 5、および WO 2 0 1 8 / 0 3 5 6 1 8 のうちのいずれか 1 つに記載されているような、選択的硫酸塩沈殿によって実行され得る。これらの文献は、参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれる。

【 0 2 5 2 】

さらに、当業者は、図 2 4 ~ 図 3 5 の電気膜プロセスによって発生する酸性溶液が、図 2 9 に提示されるように、陽極液溶液および濃縮工程によって置き換えられ得ることを理解し得る。

【 0 2 5 3 】

当業者は、図 2 4 ~ 図 3 4 に記載されるすべての可能な実施形態が、図 3 5 にも応用され得る (例えば、 Li_2SO_4 溶液の濃縮、および / または Li_2SO_4 、および Na_2SO_4 との混合物) ことを理解するであろう。

【 0 2 5 4 】

実施例 1 0 コア - シェル合成

コア [$LiNi_xM_1yM_2zO_2$]、 $x + y + z = 1$ 、およびシェル [$LiNi_aM_1bM_2cO_2$]、 $a + b + c = 1$ から作製される、組成物 $Li[Ni_dM_1eM_2f]O_2$ 、 $d + e + f = 1$ であり、 $M_1 = Mn, Co$ 、または Al 、 $M_2 = Mn, Co$ 、または Al 、 $x < d < a$ 、 $y < e < b$ 、 $z < f < c$ を有する勾配濃度材料の合成について。

このような球状のコア - シェル材料を調製するためには、水酸化物前駆体を最初に得る必要があり、共沈を介して合成し得る。このような合成法において、一定量の $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (ならびに任意に、所与の濃度の M_1 、および異なる濃度の M_2)、水溶液を、コア組成物 $Ni_xM_1yM_2z(OH)_2$ 用の出発材料として使用した。金属水溶液を、一定量の脱イオン水、pH 向上剤としての $NaOH$ (水溶液)、およびキレート剤としての NH_4OH (水溶液) が既に充填されたバッチ反応器に、窒素雰囲気下で連続的に供給した。同時に、所定の濃度の $NaOH$ および適切な量の NH_4OH (水溶液) を、ポンプで反応器に注入した。前駆体 $Ni_xM_1yM_2z(OH)_2$ が、溶液中で形成されると、第 2 の溶液、所望の金属 $Ni_aM_1bM_2c(OH)_2$ (例えば、 M_1 および $M_2 = Ni, Mn, Co, Al$) の水溶液を、反応器に導入した。得られた $Ni_dM_1eM_2f(OH)_2$ ($x < d < a$ 、 $y < e < b$ 、 $z < f < c$) 粉末を濾過し、洗浄し、真空下、110 で 12 時間乾燥させた。 $Li[Ni_dM_1eM_2f]O_2$ を調製するために、前駆体 $Ni_dM_1eM_2f(OH)_2$ を $LiOH \cdot H_2O$ と混合し、酸素雰囲気下、700 で 10 時間焼した。

【 0 2 5 5 】

例えば、金属源は、電気化学的発生硫酸によって、浸出された使用済み電池または浸出されたその構成要素 (例えば、カソード、アノード、ブラックマス、スラグ、またはこれらの混合物) (例えば、カソードのみ、またはアノードおよびカソードの両方もしくはブラックマスなど) であり得る。

【 0 2 5 6 】

浸出金属硫酸塩溶液は、使用済みバッテリーから回収された金属 (例えば、 Li 、 Ni 、 Co 、および / または Al 、および / または Mn) を含有し得る。例えば、 $NaOH$ は、金属水酸化物 (複数可) の沈殿のために、金属硫酸塩 (複数可) の混合物に pH 向上剤

源として添加され得る。金属水酸化物（複数可）の沈殿後、 Li_2SO_4 と Na_2SO_4 との混合物は、水溶液中に溶解した種として回収されて、膜電解槽に挿入され得、 Li_2SO_4 は、 LiOH に変換され、金属水酸化物（複数可）と反応して、金属酸化物（複数可）を形成し得る。

【0257】

当業者は、別の塩基が、 NaOH の代わりに使用され得ることを理解するであろう。例えば、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、または $\text{Ba}(\text{OH})_2$ が使用され得る。

【0258】

本開示の項[0036]～[00291]の実施形態は、応用が行われ得る場合、実施形態のあらゆる組み合わせを実証するために、本開示において、このような様式で提示される。したがって、これらの実施形態は、（前に提示された実施形態を包含する）先行する請求項のいずれかに従属するすべての実施形態の従属請求項を作成することと同等の様式で説明に提示され、それによって、それらがすべて可能な様式と一緒に組み合わせられ得ることを実証する。例えば、応用可能な場合、項[0036]～[00291]の実施形態、および項[0005]～[0035]のプロセスの間のすべての可能な組み合わせは、本開示によってここに包含される。

10

【0259】

本開示は、具体例に関して説明されてきた。説明は、その範囲を限定するためではなく、本開示の理解に役立てることを意図された。本明細書に記載される開示の範囲から逸脱することなく、本開示に様々な変更を加えることができ、そのような変更は本文書に包含されることが意図されていることは、当業者には明らかであろう。

20

【0260】

すべての出版物、特許、および特許出願は、個々の出版物、特許、または特許出願の各々が、参照によりその全体が組み込まれることが具体的かつ個別に示されているのと同じ程度に、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。本開示における用語が、参照により本明細書に組み込まれる文書において異なるように定義されていることが判明した場合、本明細書に提供される定義は、その用語の定義として機能するものである。

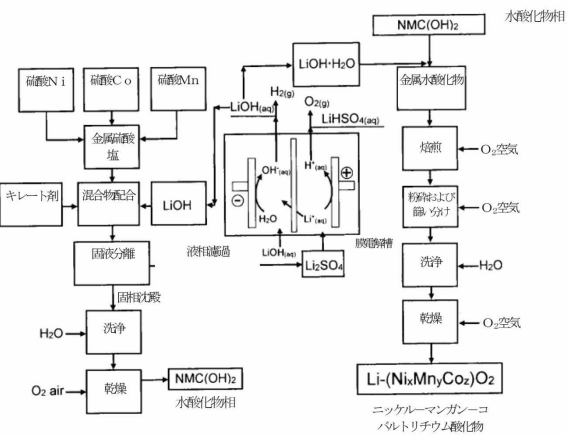
30

40

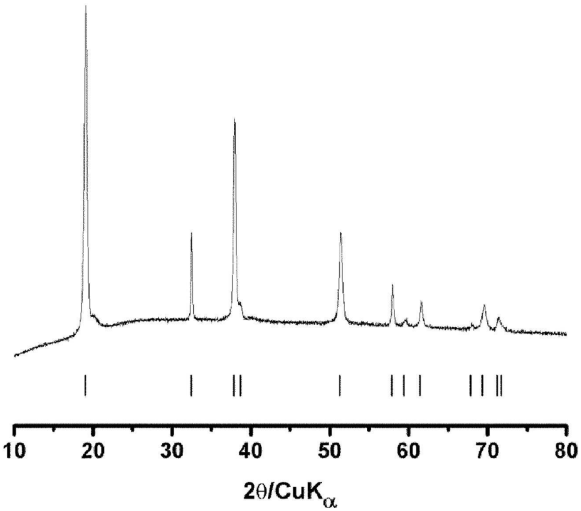
50

【図面】

【図 1】

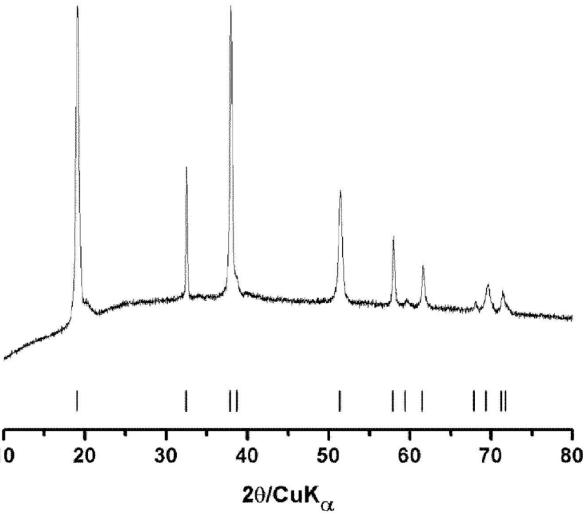


【図 2】

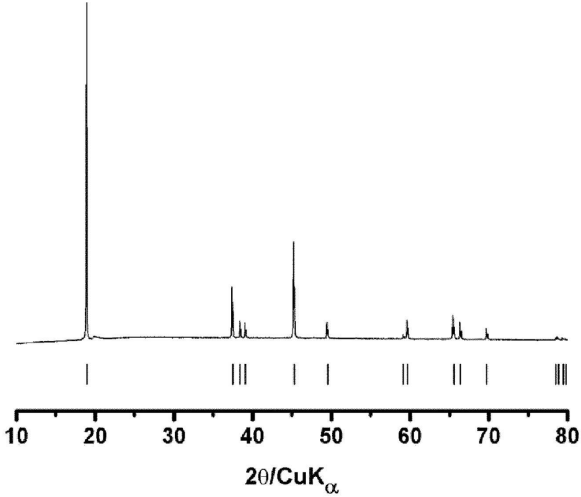


10

【図 3】



【図 4】



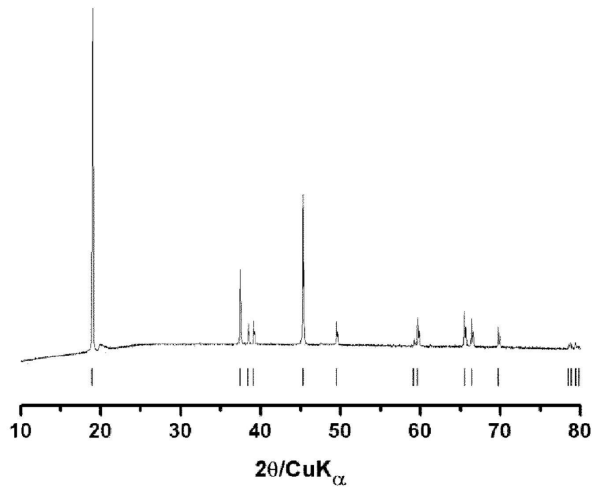
20

30

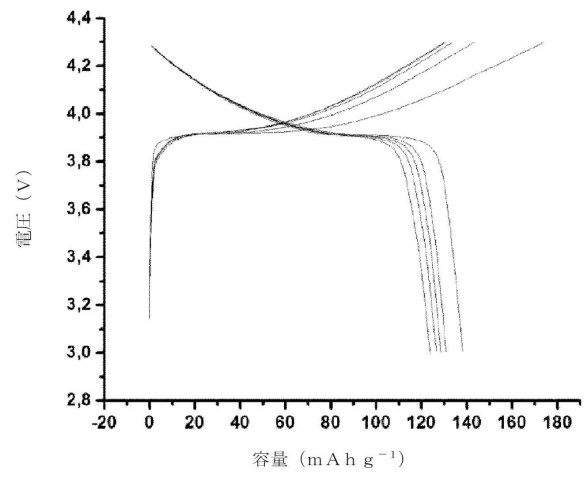
40

50

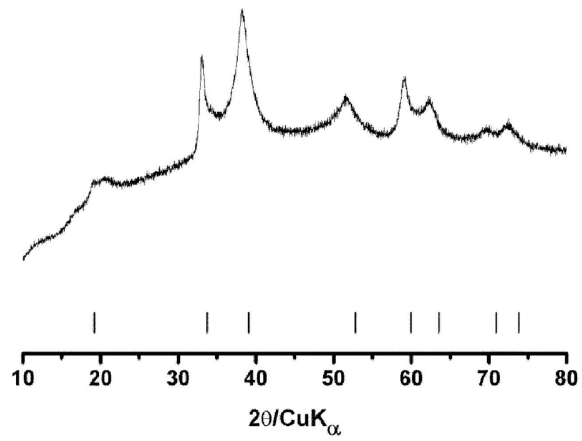
【図 5】



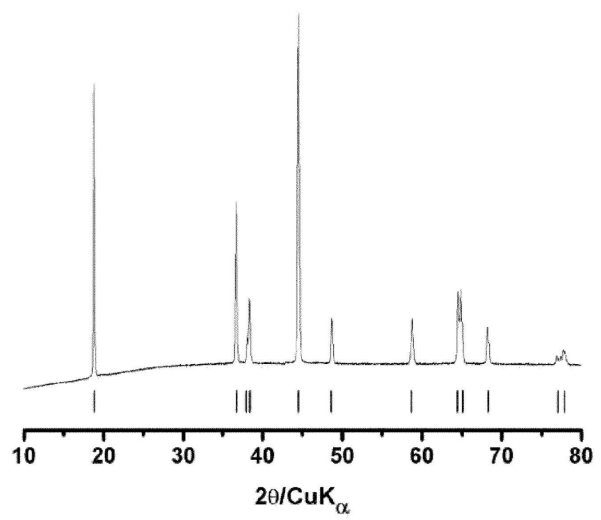
【図 6】



【図 7】



【図 8】



10

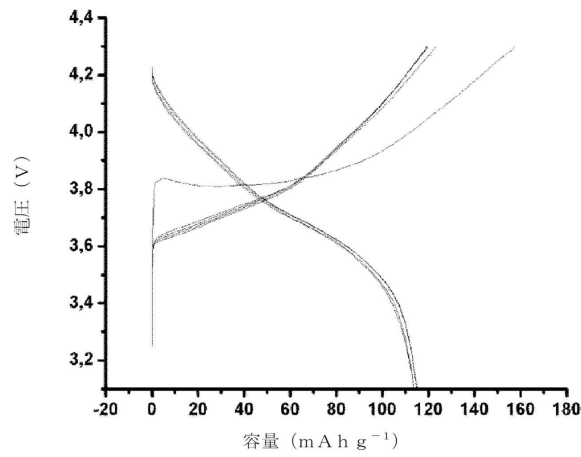
20

30

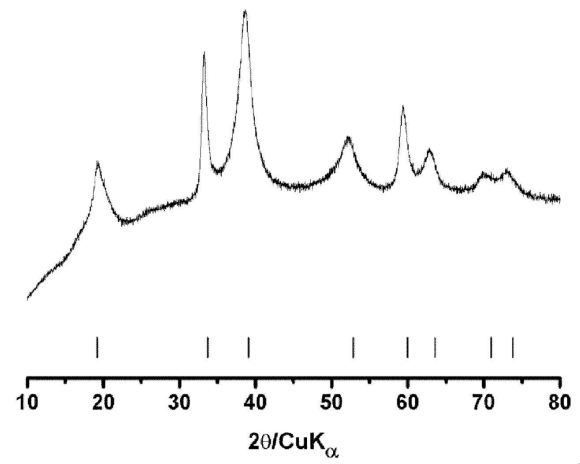
40

50

【図 9】

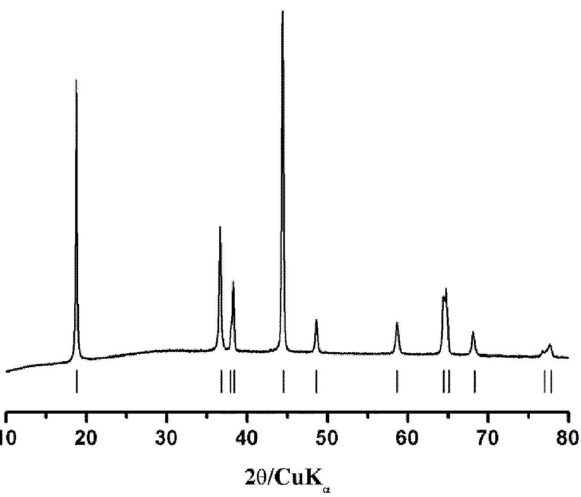


【図 10】

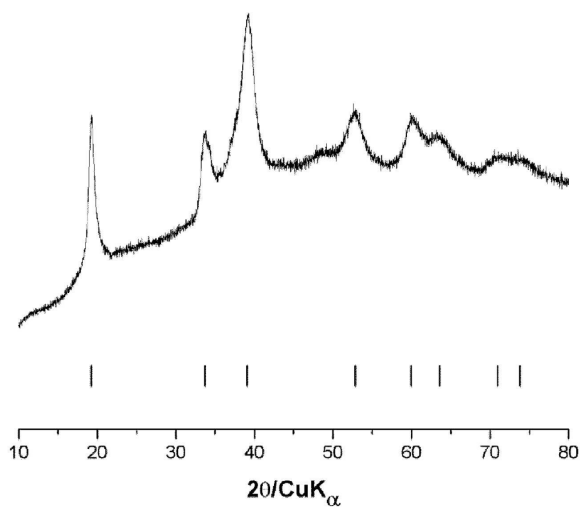


10

【図 11】



【図 12】



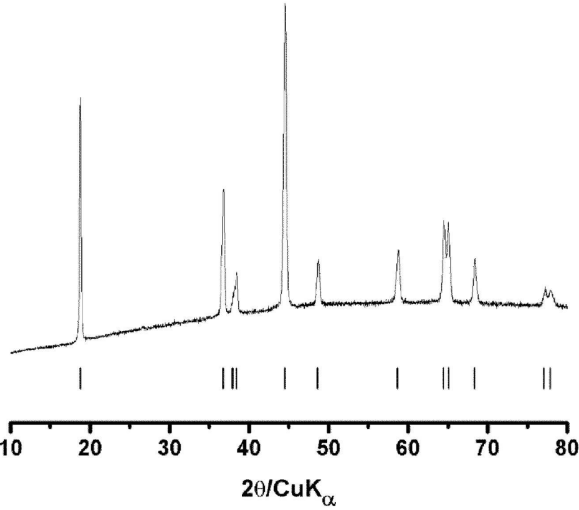
20

30

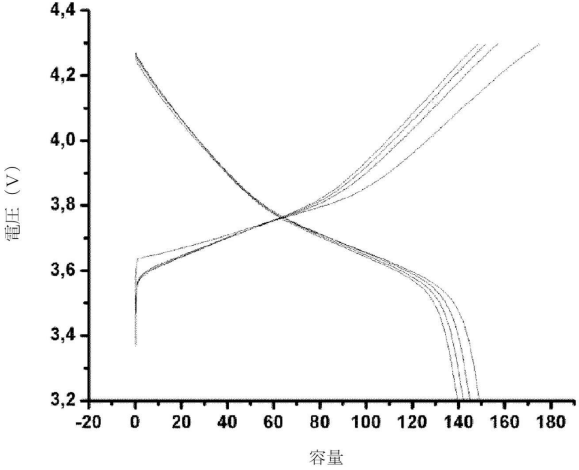
40

50

【図 1 3】

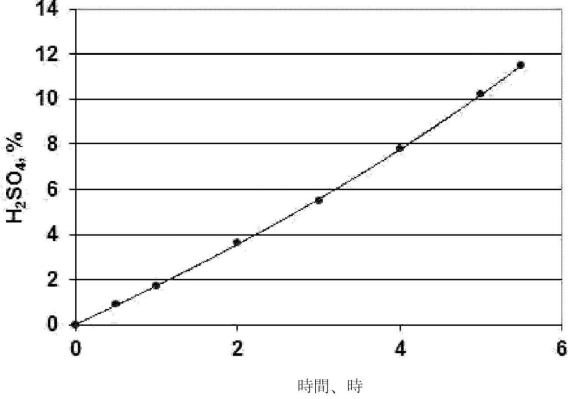


【図 1 4】

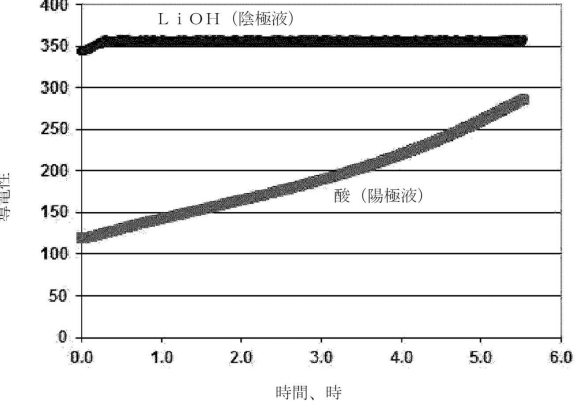


10

【図 1 5】



【図 1 6】



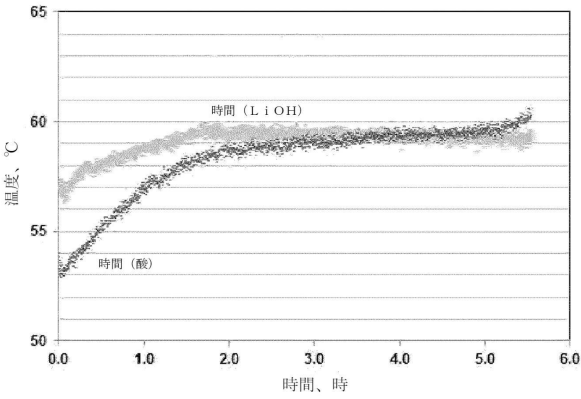
20

30

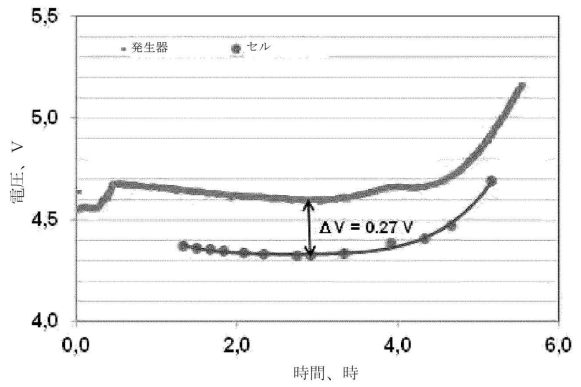
40

50

【図 17】

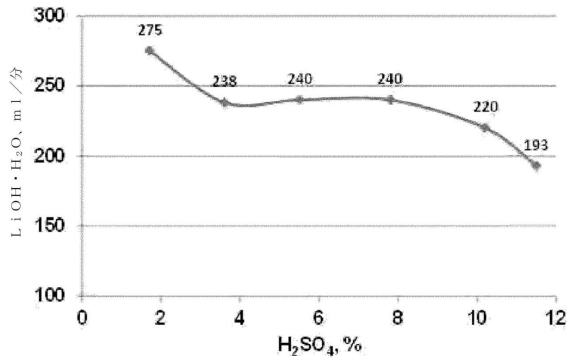


【図 18】

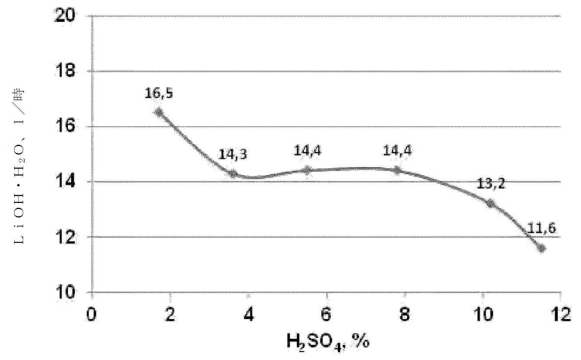


10

【図 19】

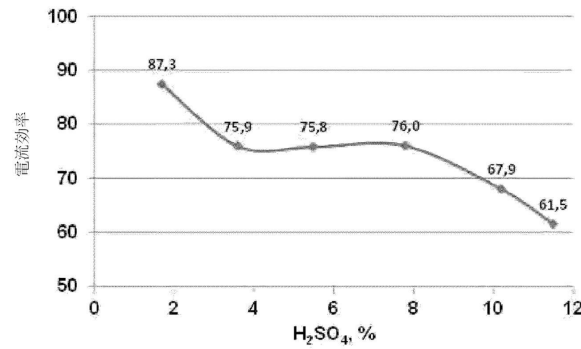


【図 20】

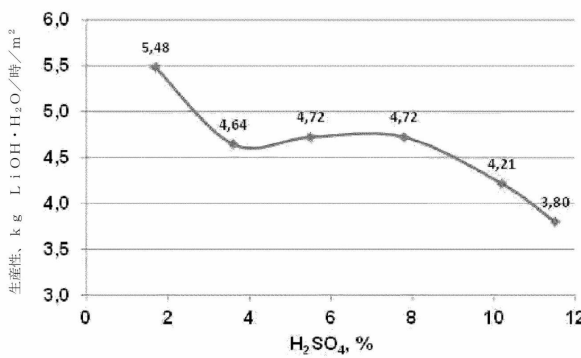


20

【図 21】



【図 22】

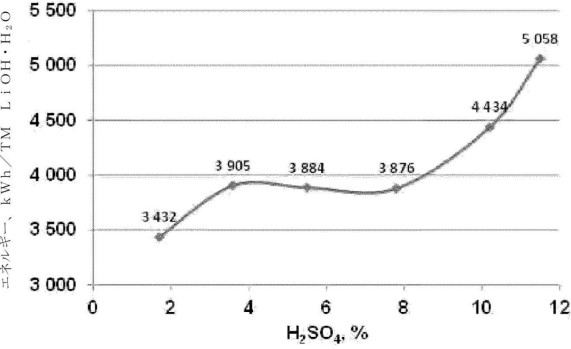


30

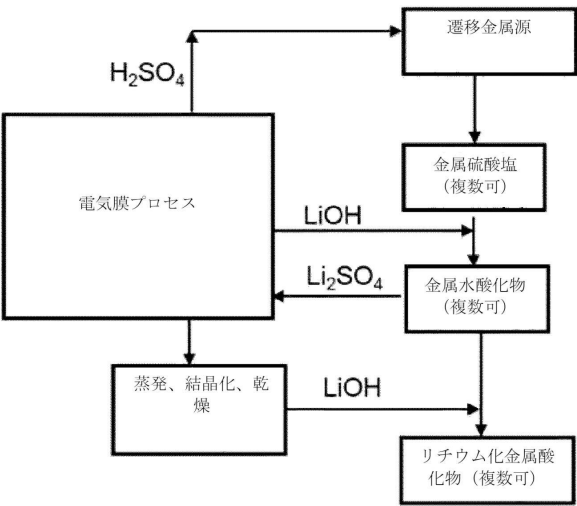
40

50

【図 2 3】

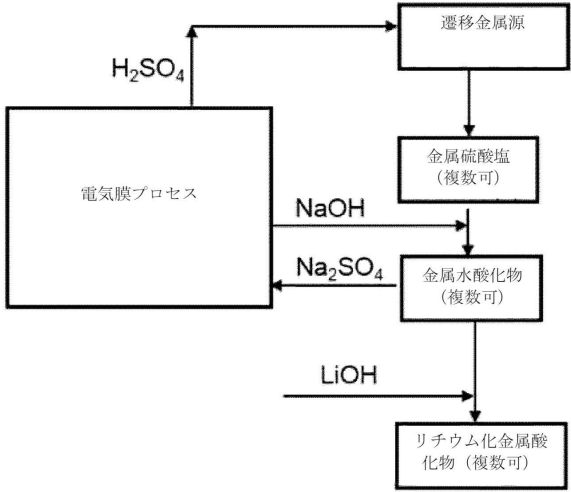


【図 2 4】

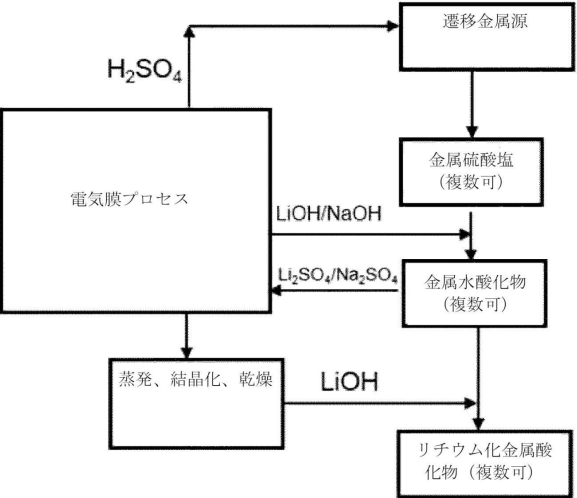


10

【図 2 5】



【図 2 6】



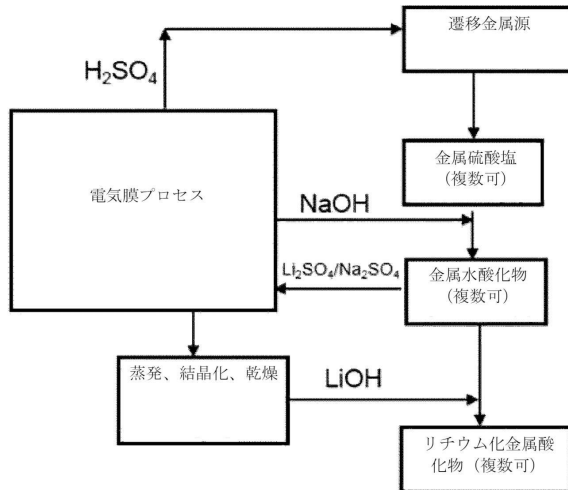
20

30

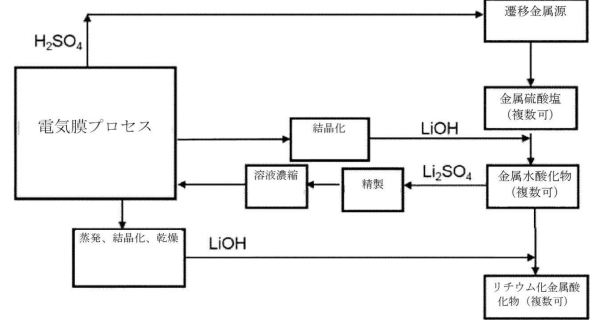
40

50

【図 27】

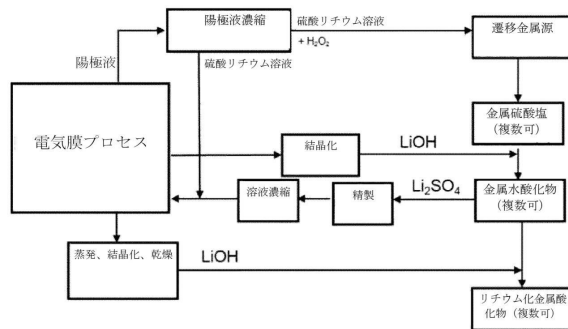


【図 28】

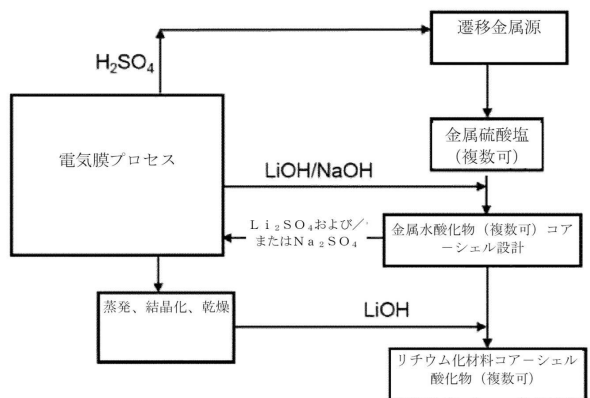


10

【図 29】



【図 30】



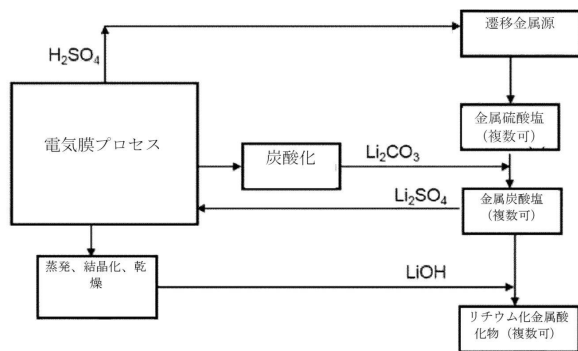
20

30

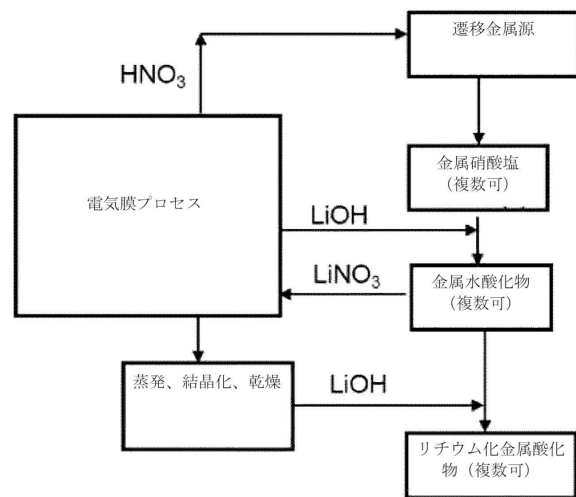
40

50

【図 3 1】

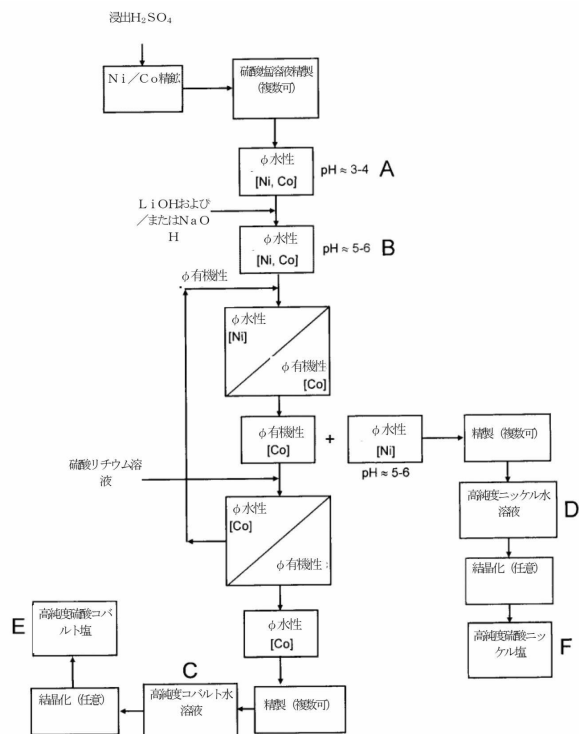


【図 3 2】

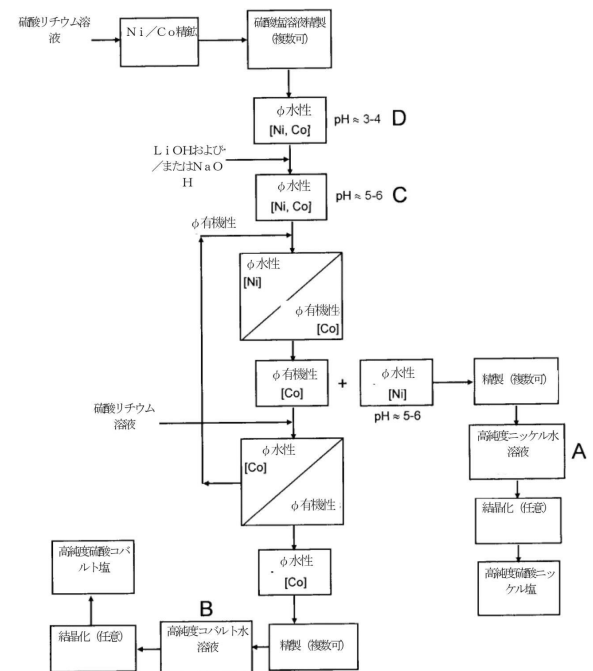


10

【図 3 3】



【図 3 4】



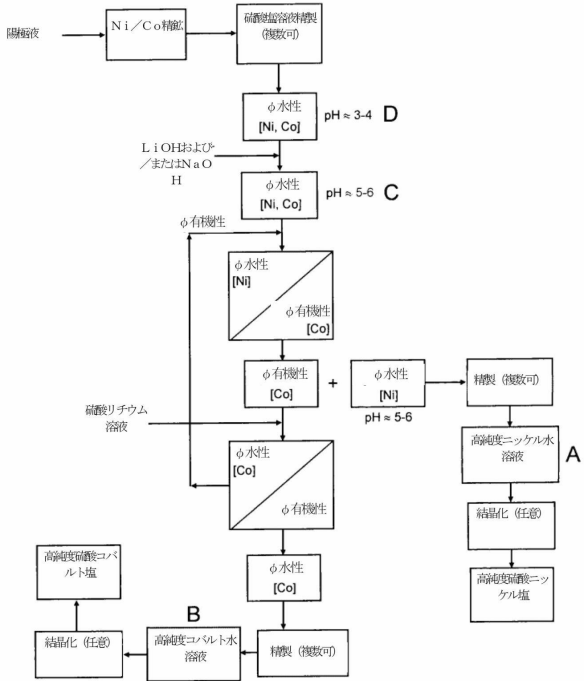
20

30

40

50

【図 35】



フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

早期審査対象出願

カナダ国, ケベック州 ジー 1 シー 7 ジー 2, ケベック, ル サブラン 2 8 1

(72)発明者 マニャン, ジャン - フランソワ

カナダ国, ケベック州 ジー 0 エー 2 アール 0, ヌーヴィル, ル デ エストラン 1 7 2

(72)発明者 ラロッシュ, ニコラス

カナダ国, ケベック州 ジー 3 エイチ 1 エックス 4, ポン - ルージュ, ル ルクレール 5 8

(72)発明者 ビピアン, トーマス

カナダ国, ケベック州 エイチ 2 ケー 0 エー 2, モントリオール, パルトネ 1 4 5 1, アパート
メント 2 2 2

(72)発明者 シャルボノー, マチュー

カナダ国, ケベック州 エイチ 2 ピー 2 エイチ 2, モントリオール, ル サン - ドニ 8 5 0 2

(72)発明者 ドレ, ミカエル

カナダ国, ケベック州 エイチ 2 ブイ 2 ブイ 5, ウトルモン, アベニュー プラット 1 0 9 5,
アパートメント 3 0 2

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開 2 0 1 6 - 1 6 2 6 0 1 (J P , A)

特表 2 0 1 6 - 5 0 0 7 5 4 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 4 / 5 2 5

C 0 1 G 5 3 / 0 0

H 0 1 M 4 / 5 0 5

C 2 5 B 1 / 1 6

C 2 5 B 1 5 / 0 2