



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202244280 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：111107604

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 02 日

(51)Int. Cl.：

C22B1/248 (2006.01)**C22B3/46 (2006.01)****C22B23/00 (2006.01)**

(30)優先權：2021/03/02

澳大利亞

2021900570

2021/03/02

澳大利亞

2021900571

(71)申請人：澳洲昆士蘭大學(澳大利亞) THE UNIVERSITY OF QUEENSLAND (AU)

澳大利亞

澳大利亞商純電池科技股份有限公司(澳大利亞) PURE BATTERY TECHNOLOGIES
PTY LTD (AU)

澳大利亞

(72)發明人：霍克 威廉 HAWKER, WILLIAM (AU)；沃甘 詹姆士 VAUGHAN, JAMES (AU)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：27 共 145 頁

(54)名稱

金屬之沉澱

(57)摘要

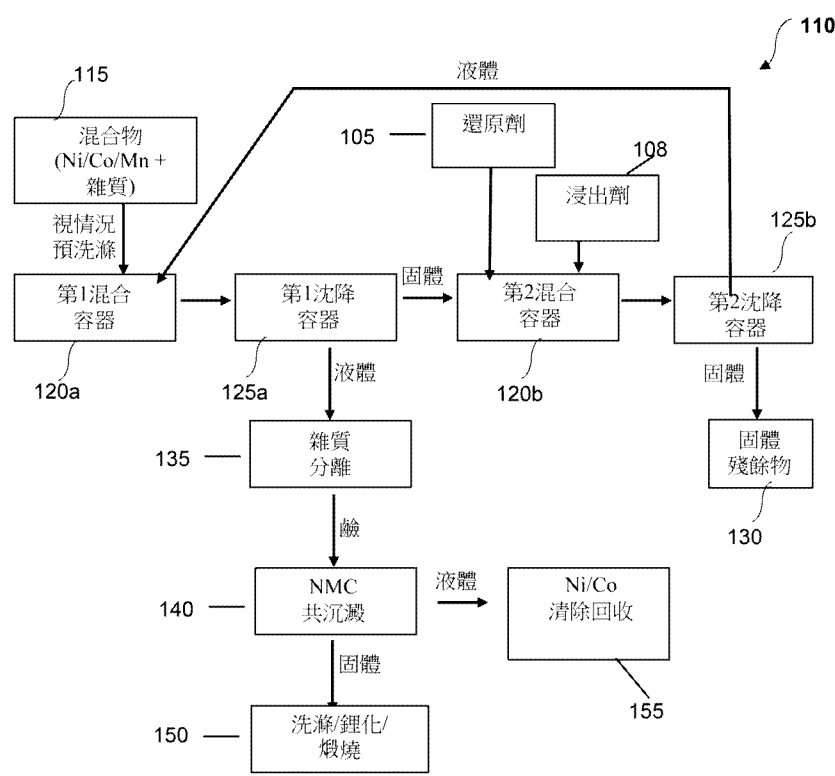
本發明尤其關於一種產生包含鎳、錳及/或鈷之共沉澱物的方法，以及藉由該方法產生之共沉澱物。該方法可為一種產生包含至少兩種選自鎳、鈷及錳之金屬之共沉澱物的方法，且該方法包含：(i)提供包含該等至少兩種金屬及至少一種雜質之水性進料溶液；及(ii)將該進料溶液之 pH 調節至約 6.2 與約 11 之間，以便提供：(a)包含該等至少兩種金屬之共沉澱物；及(b)包含該至少一種雜質之上清液。

The present invention relates, inter alia, to a method of producing a co-precipitate comprising nickel, manganese and/or cobalt, and to a co-precipitate produced by the method. The method may be a method of producing a co-precipitate comprising at least two metals selected from nickel, cobalt and manganese, and comprise: (i) providing an aqueous feed solution comprising said at least two metals and at least one impurity; and (ii) adjusting the pH of the feed solution to between about 6.2 and about 11, so as to provide: (a) a co-precipitate comprising said at least two metals; and (b) a supernatant comprising said at least one impurity.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 105:步驟
- 108:步驟
- 110:方法
- 115:步驟
- 120a:步驟
- 120b:步驟
- 125a:步驟
- 125b:步驟
- 130:步驟
- 135:步驟
- 140:步驟
- 150:步驟
- 155:步驟



【圖2】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

金屬之沉澱

【英文發明名稱】

PRECIPITATION OF METALS

【中文】

本發明尤其關於一種產生包含鎳、錳及/或鈷之共沉澱物的方法，以及藉由該方法產生之共沉澱物。該方法可為一種產生包含至少兩種選自鎳、鈷及錳之金屬之共沉澱物的方法，且該方法包含：(i)提供包含該等至少兩種金屬及至少一種雜質之水性進料溶液；及(ii)將該進料溶液之pH調節至約6.2與約11之間，以便提供：(a)包含該等至少兩種金屬之共沉澱物；及(b)包含該至少一種雜質之上清液。

【英文】

The present invention relates, inter alia, to a method of producing a co-precipitate comprising nickel, manganese and/or cobalt, and to a co-precipitate produced by the method. The method may be a method of producing a co-precipitate comprising at least two metals selected from nickel, cobalt and manganese, and comprise: (i) providing an aqueous feed solution comprising said at least two metals and at least one impurity; and (ii) adjusting the pH of the feed solution to between about 6.2 and about 11, so as to provide: (a) a co-precipitate comprising said at least two metals; and (b) a supernatant comprising said at least one impurity.

【指定代表圖】

圖2

【代表圖之符號簡單說明】

105: 步驟

108: 步驟

110: 方法

115: 步驟

120a: 步驟

120b: 步驟

125a: 步驟

125b: 步驟

130: 步驟

135: 步驟

140: 步驟

150: 步驟

155: 步驟

【發明說明書】

【中文發明名稱】

金屬之沉澱

【英文發明名稱】

PRECIPITATION OF METALS

【技術領域】

【0001】 在一個實施例中，本發明係關於一種產生包含鎳、錳及/或鈷之共沉澱物的方法，以及藉由該方法產生之共沉澱物。在另一實施例中，本發明係關於一種溶解混合物之金屬以用於後續產生共沉澱物之用途中的方法。

【先前技術】

【0002】 應充分理解，若在本文中參考先前技術公開案，則此參考並不構成對該公開案在澳大利亞或任何其他國家中形成此項技術中之公共常識之部分的承認。

【0003】 鋰離子電池組在全球可攜電池組總銷量中，且更普遍在電池組銷量中占很大比例。其高能量密度、長使用壽命及輕重量經常使其成為各種應用的首選電池組，包括電動車輛、電動自行車及其他電動動力裝置以及電動工具。此類電池組中之活性材料之尤其常見的組合為鎳-錳-鈷，亦稱為NMC (或NCM)材料。不同比例之鎳、錳及鈷用於不同類型之鋰離子電池組中。電池組亦可僅使用此等元素中之一種或此等三種中之任何兩種的組合，或此等元素中之一種、兩種或三種與諸如鋁及鎂之一或多種額外元素的組合。在不同類型的鋰離子電池組中使用所有此等元素的不同比例。

【0004】 用於電池組的NMC材料通常藉由以下方式生產：採用鎳、鈷及錳之單獨的、高純度的個別鹽，且使其以特定比例及純度全部溶解於溶液中。隨後對該溶液執行沉澱法，使得三種金屬以氫氧化物、碳酸鹽或羧基碳酸鹽形式共沉澱。此被廣泛地視為達成可接受的電化學效能所需之高純度前驅體產物組成的唯一方式。然而，此程序之不足之處在於必須自鎳、鈷及錳進料移除雜質元素，以便在電池組材料之生產中使用鎳、鈷及錳。舉例而言，NMC材料可能需要約150,000莫耳NMC比1莫耳雜質元素之純度位準。用於電池組之例示性硫酸鎳具有例如5 ppm或更少之雜質，諸如銅、鐵、鎘、鋅及鉛。因此，需要多個分離及純化步驟產生鎳、鈷及錳之純鹽，此在時間及材料上可能很密集(且因此亦需要成本)。

【0005】 鎳礦床的天然鎳:鈷比例通常在10:1至100:1範圍內，且因此，此類沈積物中之鎳、鈷及錳之相對比例在可生產NMC材料之前通常需要進行修改。鎳礦床亦通常包括一系列其他礦物質，包括例如鐵、鎂及矽酸鹽礦物質，且因此在其可用於生產NMC材料之前需要大量加工。

【0006】 鎳、鈷及錳之另一潛在來源來自廢舊鋰離子電池組。自經濟及環境角度來看，隨著電池組市場的擴大，對鋰離子電池組之處置日益受到關注。環境上，廢電池組含有高濃度金屬，諸如鎳、鈷及錳，以及揮發性含氟電解質。隨著鋰離子電池組需求的增長及對材料再循環的大力推動，不斷需要尋找更好的方法，以便自廢鋰離子電池組之陰極活性材料(CAM或黑色塊狀物)以足夠純度回收NMC材料，以使得其能夠再循環用於新鋰離子電池組。

【0007】 鋰離子電池組通常具有五個主要組件：殼體、電解質、隔膜、陽極及陰極。殼體通常為鋼殼，容納所有其他組件且經濟價值較低。

電解質用於在電池組中攜載電荷且由溶解於非質子有機溶劑中之含鋰鹽(通常為六氟磷酸鋰或四氟硼酸鋰)構成。隔膜通常為聚合物膜，將電池組之陽極及陰極半電池分隔開。鋰離子電池組通常具有連接至銅集電器之石墨陽極。電池組的大部分價值來自陰極。現代鋰離子電池組的陰極塗佈有含有氧化鈷或鎳、鈷及錳之混合物(NMC)的電化學活性鋰化合物。此陰極材料通常與石墨混合且使用黏合劑黏著於鋁集電器上。

【0008】 已試驗了各種條件以自陰極活性材料回收NMC材料，但要回收鎳、鈷及錳，同時又不回收大量非所需雜質係一項挑戰。迄今，使大量NMC材料再循環的努力旨在產生用於進一步用途之鎳、鈷及錳之單獨鹽或用於進一步用途之高度純化溶液。

【0009】 一些電池組應用亦可能需要使用例如僅包括鎳、鈷及錳中之兩者的材料，且以上考慮因素亦將適用於此類材料。

【發明內容】

【0010】 在一個實施例中，本發明試圖提供一種產生包含鎳、錳及鈷中之至少兩者之共沉澱物的方法，其可至少部分地解決或實質上改善至少一個上述缺點或為消費者提供有用或商業選擇。該共沉澱物可適用於製備鋰離子電池組。在另一實施例中，本發明試圖提供一種用於製備鋰離子電池組之前驅體，例如鎳、錳及鈷中之一者或兩者或全部三者之沉澱物，其可適用於後續製備NMC材料(尤其陰極活性NMC材料)或包含鎳、錳及鈷中之至少兩者的材料(尤其陰極活性材料)之用途中。在另一實施例中，本發明試圖提供一種產生溶液之方法，該溶液可(在進一步加工之後潛在地)適用於產生包含鎳、錳及鈷之共沉澱物，或該溶液可至少部分地解決或實質上改善至少一個上述缺點或為消費者提供有用或商業選擇。

【0011】 根據本發明之第一態樣，提供產生包含至少兩種選自鎳、鈷及錳之金屬的共沉澱物之方法，該方法包含：

(i) 提供包含該等至少兩種金屬之水性進料溶液；及

(ii) 將進料溶液之pH調節至約6.2與約11之間，視情況約6.2與約10之間或約6.2與約9.2之間，以便使該等至少兩種金屬在該進料溶液中共沉澱。

【0012】 以下選項及實施例可個別地或以任何合適組合結合第一態樣使用。

【0013】 水性進料可包含至少一種雜質。因此，調節進料溶液pH之步驟可提供包含該至少一種雜質之上清液。因此，在第一態樣之一個實施例中，提供產生共沉澱物之方法，其中共沉澱物包含至少兩種選自鎳、鈷及錳之金屬，該方法包含：

(i) 提供包含該等至少兩種金屬及至少一種雜質之水性進料溶液；及

(ii) 將該進料溶液之pH調節至約6.2與約11之間，視情況約6.2與約10之間或約6.2與約9.2之間，以便提供：(a)包含該等至少兩種金屬之共沉澱物；及(b)包含該至少一種雜質之上清液。

【0014】 在一個實施例中，該方法為產生共沉澱物之方法，其中該共沉澱物包含至少兩種選自鎳、鈷及錳之金屬，該方法包含：

(i) 提供包含該等至少兩種金屬及至少一種雜質之水性進料溶液，其中該至少一種雜質係選自由以下組成之群：砷、鋁、鉍、鎘、碳、鈣、鎂、鉻、銅、鉛、矽、釩、鐳、鐳系元素、銦、銦系元素、鈦、鈦、鐵、鋅、銨、銀、鎢、鉬、鉑、銻、錫、銻、碲、鉍、硼、釷及鈾，或其組合；及

(ii) 將該進料溶液之pH調節至約6.2與小於10之間，以便提供：(a)包含該等至少兩種金屬之共沉澱物；及(b)包含該至少一種雜質之上清液。

【0015】 在一個實施例中，將進料溶液之pH調節至約6.2與11之間，或約6.2與11之間，或約6.2與10之間，或約6.2與10之間，或約6.2與9.2之間，或約6.2與8.5之間，或約6.2與7.5之間。

【0016】 在一個實施例中，水溶液中至少兩種金屬之總量(或鎳、鈷及錳之總量)小於水溶液(尤其水溶液中之乾固體)之總重量的95%，尤其小於90%，或小於85%，或小於80%，或小於75%，或小於70%，或小於65%，或小於60%，或小於55%或小於50%。在一個實施例中，水溶液中包含至少兩種金屬之金屬錯合物的總量(或包含鎳、鈷及錳之金屬錯合物的總量)小於水溶液中乾固體之總重量的95%，尤其小於90%，或小於85%，或小於80%，或小於75%，或小於70%，或小於65%，或小於60%，或小於55%或小於50%。如本文所用，術語「金屬錯合物」可包括例如鎳、鈷或錳的硫酸鹽。在一個實施例中，水溶液中至少兩種金屬之總量(或鎳、鈷及錳之總量)超過水溶液之1 ppb，尤其超過1 ppm，或超過10 ppm、或超過100 ppm，或超過1,000 ppm，或超過2,000 ppm，或超過5,000 ppm，或超過10,000 ppm，或超過20,000 ppm或超過50,000 ppm。

【0017】 在本說明書中，提及「金屬」或特定金屬(例如鎳、鈷或錳)未必意味著其呈金屬(亦即氧化態0)形式。除非上下文另外指示，否則此類提及包括金屬之所有可能的氧化態，包括金屬之鹽。

【0018】 如本文所用，「至少一種雜質」(其可為「至少一種沉澱雜質」)不為鎳、鈷、錳、水、OH⁻、H⁺、H₃O⁺、硫酸鹽或碳酸鹽。然而，在一個實施例中，該至少一種雜質不為具有陰離子(諸如硫酸根、碳酸根

或羥基碳酸根)之鋁、鈷或錳錯合物。在一個實施例中，該至少一種雜質係選自由以下組成之群：砷、鋁、鋇、鎘、碳、鈣、鎂、鉻、銅、鉛、矽、鈉、鋰、鉀、磷、四氟硼酸鹽、六氟磷酸鹽、釩、鈾、銨、亞硫酸鹽、氟、氟化物、氯化物、鈦、鈦、鐵、鋅及鋅，或其組合。在一實施例中，該至少一種雜質係選自由以下組成之群：砷、鋁、鋇、鎘、碳、鈣、鎂、鉻、銅、鉛、矽、鈉、鋰、鉀、磷、四氟硼酸鹽、六氟磷酸鹽、釩、鈾、銨、銨系元素、鈦、銨系元素、鈦、銨、亞硫酸鹽、氟、氟化物、氯化物、鈦、鐵、鋅及鋅、銀、鎢、釩、鈾、鉑、銻、錫、銻、銻、硼、鈮、鉛、鈮，或其組合；尤其砷、鋁、鋇、鎘、碳、鈣、鎂、鉻、銅、鉛、矽、釩、鈾、銨系元素、鈦、銨系元素、鈦、銨、鐵、鋅、鋅、銀、鎢、鈾、鉑、銻、錫、銻、銻、硼、鈮及鈮，或其組合。在一個實施例中，該至少一種雜質包含或為：(i)鈣及/或鎂；(ii)鹼土金屬；(iii)金屬或類金屬物種(不包括鹼金屬)；(iv)不包括鹼金屬或陰離子物種(諸如硫酸鹽、亞硫酸鹽、氯化物、氟化物、硝酸鹽及磷酸鹽)之金屬或類金屬物種；或(v)不包括陰離子物種(諸如硫酸鹽、亞硫酸鹽、氯化物、氟化物、硝酸鹽及磷酸鹽)之金屬或類金屬物種。

【0019】 在一個實施例中，該至少一種雜質係至少兩種雜質，或至少三種雜質，或至少四種雜質或至少五種雜質，或至少六種雜質。此類雜質可如在本說明書中所論述。

【0020】 在一個實施例中，在步驟(i)或步驟(ii)之水性進料溶液中，1%之該至少一種雜質，或至少5%、或至少10%、或至少20%、或至少30%、或至少40%或至少50%之該至少一種雜質，尤其至少60%、或至少65%、或至少70%、或至少75%、或至少80%、或至少85%、或至少

90%、或至少95%、或至少96%、或至少97%、或至少98%或至少99%之該至少一種雜質可為共沉澱之後的上清液，或洗滌共沉澱物之後的洗滌溶液，或上清液及洗滌溶液兩者之組合。至少一種雜質可為雜質之組合。可傳遞至上清液之水性進料溶液中之各雜質之量對於各雜質而言可不同。

【0021】 在一實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬與至少一種雜質(或至少一種沉澱雜質)之莫耳比(或質量比)(或水性進料溶液中至少兩種金屬與總雜質之莫耳比(或質量比))小於300,000,000:1、或小於200,000,000:1、或小於100,000,000:1、或小於10,000,000:1、或小於1,000,000:1、或小於500,000:1、或小於250,000:1、或小於200,000:1、或小於100,000:1、或小於50,000:1、或小於10,000:1、或小於5,000:1、或小於1,000:1、或小於500:1、或小於200:1、或小於100:1、或小於50:1、或小於25:1、或小於10:1、或小於1:1或小於1:10。水性進料溶液中至少兩種金屬與至少一種雜質之莫耳比(或質量比)(或水性進料溶液中至少兩種金屬與總雜質之莫耳比(或質量比))可為至少約2,000,000:1、或至少約1,000,000:1、或至少約100,000:1、或至少約60,000:1、或至少約30,000:1、或至少約20,000:1、或至少約10,000:1、或至少約5,000:1、或至少約1,000:1、或至少約500:1、或至少約200:1、或至少約100:1、或至少約50:1或至少約10:1。此係指至少兩種金屬之莫耳量(或質量)之總和，但可指至少一種雜質中之任一者的或可指所有該等雜質之莫耳量(或質量)之總和。至少一種、視情況超過一種、可能全部雜質可選自由鈣、鎂、鋰、鈉、鉀及銨組成之群。在一個實施例中，水性進料中之至少一種雜質係選自由以下組成之群：鈣、鎂、鐵、鋁、銅、鋅、鉛、硫、鈉、鉀、銨及鋰。

【0022】應理解，除非上下文指示此情形，否則本文中提及金屬並不意味著金屬呈0氧化態。舉例而言，視上下文而定，提及鎳可指代Ni(0)、Ni(II)及Ni(III)中之任一者或全部。在一個實施例中，選自鎳、鈷及錳之至少兩種金屬均為鎳、鈷及錳。鎳、鈷及錳可呈任何適合之氧化態。在一個實施例中，至少兩種金屬係選自Ni(II)、Co(II)及Mn(II)。

【0023】在一些實施例中，步驟(i)之進料溶液之pH可小於7.0，或小於6.75，或小於6.5，或小於6.25，或小於6.2，或小於6.0，或小於5.75、5.50、5.25、5.0、4.75、4.50、4.25、4.0、3.75、3.50、3.25、3.0、2.75、2.50或2.0。步驟(i)之進料溶液之pH可大於2.0，或大於2.25、2.50、2.75、3.0、3.25、3.50、3.75、4.0、4.25、4.50、4.75、5.0、5.25、5.50、5.75、6.0或6.2。在某些實施例中，步驟(i)之進料溶液之pH可為1.0至4.0、2.0至4.0、4.0至6.0、2.0至3.0、3.0至4.0、4.0至5.0或5.0至6.0，或6.0至7.0。在一些實施例中，步驟(i)之進料溶液之pH可為1.0至1.5、1.5至2.0、2.0至2.5、2.5至3.0、3.0至3.5、3.5至4.0、4.0至4.5、4.5至5.0、5.0至5.5或5.5至6.0，或6.0至6.5，或6.5至7.0。步驟(i)之進料溶液之pH可為約2.5至3.5。其可為約3.0。

【0024】水性進料溶液可為包含至少兩種選自鎳、鈷及錳之金屬的浸出液。步驟(i)可包含產生進料溶液。其可包含藉由本說明書中之方法產生浸出液。在一個實施例中，進料溶液可為浸出液，或浸出液可用以提供水性進料溶液。在此實施例中，術語「用於提供水性進料溶液」可意謂將浸出液直接用作水性進料溶液，或其可意謂將浸出液進一步加工或處理，且隨後經加工或處理之溶液為步驟(i)之水性進料溶液。

【0025】因此，在本發明之一實施例中，在步驟(i)之前該方法可包

含(或步驟(i)可包含)以下步驟：

A. 提供包含至少一種選自鎳、鈷及錳之金屬之進料混合物，該進料混合物為氧化進料、還原進料或未氧化進料中之一者，其中：

氧化進料具有氧化態大於2多於氧化態小於2的該至少一種金屬；

還原進料具有氧化態小於2多於氧化態大於2的該至少一種金屬，或具有實質上全部呈氧化態為2的該至少一種金屬及至少一些呈硫化物形式的該至少一種金屬；及

未氧化進料具有實質上全部呈氧化態為2的該至少一種金屬，且實質上沒有呈其硫化物形式之該至少一種金屬；

B. 用水溶液處理該進料混合物以形成包含該至少一種金屬之浸出液，其中該水溶液之pH使得該浸出液之pH在約-1與約7之間(或在約-1與約6之間；或在約1與約7之間，或在約1與約6之間)，且其中：

若該進料混合物為氧化進料，則該處理另外包含添加包含還原劑之試劑；及

若該進料混合物為還原進料，則該處理另外包含添加包含氧化劑之試劑；

其中該浸出液包含氧化態為2之該至少一種金屬。

【0026】 在此實施例中，片語「具有更多的(has more of)」(例如，在片語「氧化進料具有氧化態大於2多於氧化態小於2的該至少一種金屬」中)應視為「具有更大莫耳濃度的」。術語「實質上全部」可指至少90%、或至少95%、或至少99%、或至少99.5%、或至少99%，各自以莫耳計。可個別地或以任何合適組合來使用下文所描述之各種選項及實施例。

【0027】 在一個實施例中，該至少一種金屬可為至少兩種金屬。

【0028】 在一個實施例中，步驟(i)包含：

提供包含該等至少兩種金屬之進料混合物，該進料混合物為氧化進料、還原進料或未氧化進料中之一者，其中：

氧化進料具有氧化態大於2多於氧化態小於2的該等至少兩種金屬；

還原進料具有氧化態小於2多於氧化態大於2的該等至少兩種金屬，或具有實質上全部呈氧化態為2的該等至少兩種金屬及至少一些呈硫化物形式的該等至少兩種金屬；及

未氧化進料具有實質上全部呈氧化態為2的該等至少兩種金屬，且實質上沒有呈其硫化物形式之該等至少兩種金屬；

用水溶液處理該進料混合物以形成包含該等至少兩種金屬之浸出液，其中該水溶液之pH使得該浸出液之pH在約-1與約6之間(或在約1與約6之間)，且其中：

若該進料混合物為氧化進料，則該處理另外包含添加包含還原劑之試劑；及

若該進料混合物為還原進料，則該處理另外包含添加包含氧化劑之試劑；

其中該浸出液包含氧化態為2之該等至少兩種金屬，

以便提供該水性進料溶液，該水性進料溶液為浸出液。

【0029】 如上文所定義之氧化進料之實例可包括莫耳比為5:2:1之Ni(II)、Co(III)及Mn(0)或比例為2:1:1之Ni(III)、Co(II)及Mn(III)或在不存在Co情況下任何比例之Ni(II)及Mn(III)之混合物。如上文所定義之還原進料之實例可包括呈任何比例之Ni(II)、Co(II)及Mn(II)之混合物或呈5:2:1之莫耳比的Ni(0)、Mn(II)及Co(II)之混合物。應注意，在本說明書

中，氧化態(II)可稱為氧化態2或+2，且此等可互換使用。在一個實施例中，浸出液包含Co(II)、Mn(II)及Ni(II)。

【0030】 在一個實施例中，鎳、鈷及/或錳紅土礦通常被視為氧化進料。在另一實施例中，鎳、鈷及/或錳之混合氫氧化物沉澱物、混合碳酸鹽沉澱物或氧化物或碳酸鹽通常被視為氧化進料或未氧化進料。在一個實施例中，鎳及/或鈷硫化礦或精礦通常被視為還原進料。在另一實施例中，混合硫化物沉澱物通常被視為還原進料。在另一實施例中，鐵鎳、鎳生鐵及鎳、鈷及/或錳金屬合金通常被視為還原進料。在另一實施例中，來自鋰離子電池組之再循環材料通常被視為氧化進料。

【0031】 在一個實施例中，混合物包含鎳、鈷及錳，從而水溶液包含鎳、鈷及錳。在另一實施例中，此等金屬中之一者不存在於混合物中，從而水溶液包含鎳、鈷及錳中之兩者且不包含另一者。

【0032】 在一個實施例中，進料混合物為氧化進料，且試劑包含還原劑。在另一實施例中，進料混合物為還原進料且試劑包含氧化劑。在另一實施例中，進料混合物為未氧化進料且不使用還原劑或氧化劑。

【0033】 先前公開之方法採用4 M硫酸溶液用於浸出步驟，其為pH低於0之極強酸。此為極具腐蝕性的酸且將引起包括鐵、鋁及銅之雜質元素顯著溶解。若諸如鐵及鋁之元素溶解，則此在浸出階段消耗更多酸，且其在沉澱中分離及/或移除或其他雜質分離及/或移除階段將消耗更多鹼或其他試劑。

【0034】 相比之下，上文所描述之浸出步驟包含在pH約1至約7或約1至約6之水溶液(pH 1之硫酸溶液等效於約0.05 M硫酸)中處理混合物。在此較低酸性pH下，溶解鐵、鋁及在較低程度上溶解銅將較不利。相反

地，當鎳、鈷及錳呈其+2氧化態時，其於低於約6之pH下全部可溶。當與利用更多酸性條件之先前技術方法相比時，使用此步驟提供出人意料地有效且具成本效益的方法製備適用於以提高之純度共沉澱Ni、Mn及Co中之至少兩者的溶液。應注意，熟習此項技術者可容易地藉由常規實驗及/或理論來測定達成目標pH所需之特定酸的量及濃度。

【0035】 混合物可為固體混合物。其可為其中鎳、錳及鈷之至少一部分呈固體形式之混合物(例如漿液)。在一個實施例中，混合物為混合氫氧化物沉澱物(或「MHP」)。MHP為固體混合鎳鈷氫氧化物沉澱物，其為商業加工含鎳礦過程中的已知中間產物。MHP可衍生自硫化鎳礦或紅土鎳礦。此類MHP可提供氧化進料。此係因為MHP中之至少一小部分錳及鈷可呈氧化形式。MHP可來源於粗製再循環製程或任何含鎳及鈷之水溶液。

【0036】 在一個實施例中，混合物為自PCT/AU2012/000058中所揭示之選擇性酸浸出(SAL)製程獲得的產物(通常固體殘餘物)，其中控制pH及氧化劑之量以選擇性溶解溶液中之至少一部分鎳。在此方法中，氧化劑之量通常將鈷及/或錳之至少一部分氧化成Co(III)。因此，使用此製程通常將提供氧化進料。在SAL製程中，如上文所論述，使用MHP。

【0037】 因此，在一個實施例中，在處理之前，該方法包括以下步驟：

(a) 使包含至少兩種金屬之MHP與酸性溶液(其可包含氧化劑)在一定pH下接觸，以使得該等金屬(尤其鈷)中之一者在固相中穩定且使另一種該等金屬溶解於酸性溶液中；及

(b) 將該固相與該酸性溶液分離，其中該固相包含該等至少兩種金

屬，其中該固相形成該進料混合物之至少一部分。

【0038】 在此實施例之特定形式中，此等步驟包含：

(a) 使包含至少鎳及鈷，且視情況亦包含錳之MHP與酸性溶液(其可包含氧化劑)在一定pH下接觸，以使鈷在固相中穩定且使鎳溶解於酸性溶液中；及

(b) 將該固相與該酸性溶液分離，其中該固相包含該等至少兩種金屬，其中之一為鈷；其中該固相形成該進料混合物之至少一部分。

在此實施例中，包含該等至少兩種金屬之固相可為進料混合物。

【0039】 在一個實施例中，在步驟(a)之前洗滌MHP。MHP可在洗滌步驟中用氧化劑處理。

【0040】 在一個實施例中，進料混合物包含鈷及鎳且步驟A包含以下步驟：

(a) 使包含至少鈷及鎳之混合氫氧化物沉澱物及/或混合碳酸鹽沉澱物與包含氧化劑之酸性溶液在一定pH下接觸，以使鈷在固相中穩定且使鎳溶解於酸性溶液中；及

(b) 將該固相與該酸性溶液分離，其中該固相包含該等至少兩種金屬，其中之一為鈷；其中該固相形成該進料混合物之至少一部分。

【0041】 在一個實施例中，鈷以Co(III)形式穩定於固相中。在一個實施例中，錳以Mn(III)形式穩定於步驟(a)之固相中。

【0042】 步驟(a)中之酸性溶液或水溶液或浸出液之pH可為約1至約6，或約2至6、2至5、2至4、2至3、3至5、3至6、4至6或4至5，例如約1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5或6。步驟(a)之pH可為步驟(a)結束時之最終pH。步驟(a)之pH可為整個步驟(a)中之pH。

【0043】 步驟(a)或步驟B中之氧化劑可選自由以下組成之群：過硫酸鹽、過氧化物、過錳酸鹽、過氯酸鹽、臭氧、含有氧與二氧化硫之混合物、氧化物及氯；例如過硫酸鈉或過硫酸鉀、過錳酸鈉或過錳酸鉀、臭氧、鎂或過氧化氫、氯氣或過氯酸鈉或過氯酸鉀。其可為過硫酸鹽或過錳酸鹽。其可為過硫酸鈉或過硫酸鉀、過氧氫硫酸氫鈉或過氧氫硫酸氫鉀或過錳酸鈉或過錳酸鉀。

【0044】 在步驟(a)之一個實施例中，添加約70%與約500%之間化學計量當量的針對組合莫耳量之金屬之氧化劑，該等金屬在固相中穩定，例如鈷與錳；例如在約80%與400%之間；在80%與200%之間，或100%與150%之間，例如約70%、80%、90%、100%、110%、120%、125%、130%、140%、150%、200%、250%、300%、350%、400%、450或500%。

【0045】 步驟(a)之溫度可大於約20°C但小於約120°C，或大於約50°C但小於約100°C，或約60°C至約90°C。其可為約25、30、40、50、60、70、80、90、95、100、105、110或115°C。

【0046】 在步驟(b)中，分離步驟可為過濾步驟。

【0047】 在一個實施例中，該方法可包含在該處理之前自進料混合物移除雜質之步驟，該進料混合物包含至少兩種選自鎳、鈷及錳之金屬。方法可包含使包含該至少一種金屬(或該等至少兩種金屬)之混合物(或前驅體)與弱酸浸出溶液接觸(其可提供進料混合物之至少一部分)。弱酸浸出溶液之濃度可為約0.005M至約0.5M酸，或約0.01M至0.3M、0.01M至0.1M、0.02M至0.08M、0.03M至0.07M、0.04M至0.06M或0.05M至0.1M酸，例如約0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4或0.5M酸。弱酸浸出

溶液中之酸可為無機酸或其可為有機酸。無機酸可選自由硫酸、鹽酸及硝酸組成之群。有機酸可選自乙酸或甲酸。其他酸亦可為適合的。弱酸浸出溶液中之酸可為硫酸。

【0048】 步驟(a)可在任何適合之壓力(通常為大氣壓)下執行。步驟(a)可提供漿液。漿液可以具有約1重量%固體至約40重量%固體，或約5重量%固體至約40重量%固體，或約10重量%固體至約30重量%固體，例如約1、5、10、15、20、25、30、35或40重量%固體。

【0049】 在步驟(a)之後，該等固體可例如藉由過濾與液體分離。固體可用作步驟B中之進料混合物。步驟(a)可適用於移除及/或分離選自由鈣、鎂及鋅中之一或多者組成之群的雜質。其可另外或替代地移除及/或分離其他雜質。

【0050】 在另一實施例中，進料混合物為來源於或獲自鋰離子電池組，尤其來自鋰離子電池組陰極材料的產物。其可來自再循環NMC材料。其可具有以乾重計大於約1重量%，或大於約2、3、4、5、10、20、30、40、50或60重量%的組合量之鎳、鈷及錳。其可包含以乾重計大於約0.1重量%或大於約0.2、0.3、0.4、0.5、1、2、3、4、5、10、20、30或35重量%之鎳。其可包含以乾重計大於約0.1重量%或大於約0.2、0.3、0.4、0.5、1、2、3、4、5或10重量%之鈷。其可包括以乾重計大於約0.1重量%或大於約0.2、0.3、0.4、0.5、1、2、3、4、5、10或15重量%之錳。

【0051】 因此，在另一實施例中，在該處理之前，該方法可包含將陰極材料與放電鋰離子電池組分離之步驟。分離步驟可包含切碎或壓碎電池組。分離步驟可包含移除鋰離子電池組之殼體。分離步驟可包含分離殼

體、電解質、陽極及陰極。分離的陰極材料可形成待處理之混合物，或待處理之混合物可來源於在第一態樣之方法中經分離的陰極材料。

【0052】 當製成陰極材料時，煅燒陰極，此使得鎳、鈷及錳氧化。因此，陰極經使用及經再循環後，用過的陰極材料呈與SAL加工殘餘物極類似的化學態。因此，用過的陰極材料可用於本發明之該第一態樣之該方法中。

【0053】 在一個實施例中，待處理之混合物可為自PCT/AU2012/000058 (如上文所描述)中所揭示之選擇性酸浸出(SAL)製程獲得的產物(尤其固體殘餘物)；來自再循環鋰離子電池組的產物；來自再循環NMC材料的產物；或其組合。

【0054】 在一個實施例中，進料為混合物。在另一實施例中，其為濾餅，例如濕濾餅。在另一實施例中，其為漿液。漿液可以具有約1重量%固體至約40重量%固體，或5重量%固體至約40重量%固體，或約10重量%固體至約30重量%固體，例如約5、10、15、20、25、30、35或40重量%固體。

【0055】 在具有步驟A及B之以上實施例之方法中，進料混合物中選自鎳、鈷及/或錳之至少一種金屬(或至少兩種金屬)之至少一部分可呈氧化態，亦即呈大於2之氧化態。如上文所論述，大部分存在於獲自SAL製程之固體殘餘物中的鎳、錳及鈷可呈氧化態。歸因於與此等氧化金屬組分相關之較差溶解度，可經由用還原劑處理顯著提高此等金屬在pH約1至約6之水溶液中之溶解度。相對於溶液中之一或多種雜質(或浸出雜質)，由此已還原至氧化態2的鈷、錳及鎳可選擇性地溶解於水溶液中。

【0056】 在一個實施例中，在經處理之進料混合物中至少約5%、

10%、20%、30%、40%、50%或60%之選自鈷、錳及鎳之至少一種金屬(或至少兩種金屬)呈氧化態。

【0057】 鈷之氧化形式可包含Co(III)及/或Co(IV)；尤其Co(III)。錳之氧化形式可包含Mn(III)、Mn(IV)及Mn(V)中之一或多者；通常為Mn(III)。鎳之氧化形式可包含Ni(III)及/或Ni(IV)，通常Ni(III)。混合物亦可包含呈所需(II)態形式之大量鈷、錳及/或鎳。

【0058】 然而，固體殘餘物中之一些主要浸出雜質之溶解度概況(尤其鐵(Fe)、鋁(Al)及較低程度的銅(Cu))在一定程度上與所需鎳、錳及鈷組分之溶解度概況重疊。舉例而言，所需+2氧化態形式之鎳、錳、鈷及鐵(Fe(II))在約pH 3與約7之間皆相對可溶，而氧化形式之此等金屬僅在低於約pH 3之水溶液中開始變得顯著可溶。在鋁及銅之情況下，儘管此等浸出雜質均不具有與鎳、錳及鈷之氧化/還原行為相同的氧化/還原行為，但其可分別顯著溶於低於約pH 3及約4之水溶液中。

【0059】 在一個實施例中，進料混合物可包含一或多種浸出雜質。一或多種浸出雜質可選自由以下組成之群：鐵、鋁、銅、鋇、鎘、鈣、碳、鉻、鉛、鋰、鎂、鉀、氟化物、磷、鈉、矽、鉭、硫、鈦、鋅、砷及銨。

【0060】 應瞭解，在大多數情況下，此等浸出雜質之類型及量將很大程度上視在進行該方法之前固體殘餘物已經受多少加工及何種材料用作起始材料而定。舉例而言，若已直接自SAL製程獲得固體殘餘物，則相較於直接自陰極活性材料(CAM)自身獲得殘餘物之情況，尤其該CAM首先經由再循環製程而被部分處理過之情況，殘餘物可能含有顯著更多的鐵(Fe)及鋁(Al)。

【0061】 在一個實施例中，用於處理之水溶液包含浸出劑。浸出劑可為酸。酸可用於提供約1至約7，或約1至約6之pH。浸出劑可為無機酸或有機酸。無機酸可選自由硫酸、鹽酸及硝酸組成之群。有機酸可選自乙酸或甲酸。其他酸亦可為適合的。浸出劑可為硫酸。

【0062】 水溶液之pH可(或可因而使得浸出液之pH)小於7.0，或小於6.75、6.50、6.25、6.0、5.75、5.50、5.25、5.0、4.75、4.50、4.25、4.0、3.75、3.50、3.25、3.0、2.75、2.50或2.0。水溶液之pH可(或可因而使得浸出液之pH)大於2.0，或大於2.25、2.50、2.75、3.0、3.25、3.50、3.75、4.0、4.25、4.50、4.75、5.0、5.25、5.50或5.75。在某些實施例中，水溶液之pH可(或可因而使得浸出液之pH)為1.0至4.0、2.0至4.0、4.0至6.0、2.0至3.0、3.0至4.0、4.0至5.0或5.0至6.0或6.0至7.0。在一些實施例中，水溶液之pH可(或可因而使得浸出液之pH)為1.0至1.5、1.5至2.0、2.0至2.5、2.5至3.0、3.0至3.5、3.5至4.0、4.0至4.5、4.5至5.0、5.0至5.5或5.5至6.0或6.0至6.5或6.5至7.0。水溶液之pH可為約2.5至3.5。其可為約3.0。本發明人已發現，若pH低於1，則更多浸出雜質溶解於水溶液中。然而，若pH高於6或7，則水溶液溶解所需+2氧化態形式之鎳、鈷及錳之能力減弱。步驟B中之pH可為在步驟結束時溶液之最終pH，亦即在步驟B結束時浸出液之pH。步驟B之pH可為整個步驟中之pH。

【0063】 在一個實施例中，該方法可包含將浸出劑添加至水溶液中之步驟。在另一實施例中，其可包含控制水溶液之pH的步驟。在一個實施例中，水溶液之pH可經由添加如上文所定義之酸性浸出劑來控制。在另一實施例中，水溶液之pH可經由添加鹼來控制。例示性鹼可包括鹼金

屬或鹼土金屬氫氧化物，諸如氫氧化鈉。然而，鹼可為含鎳、鈷或錳之材料，諸如新得固體(諸如待處理之混合物，或鎳、鈷及錳沉澱物，例如氫氧化物沉澱物)或氫氧化物化合物或碳酸鹽化合物或羥基碳酸鹽化合物。使用含鎳、鈷或錳之材料，尤其包括至少一種氧化部分之含鎳、鈷或錳之材料的優勢為添加此材料亦將消耗溶液中之殘留還原劑且轉化為氧化條件，以將 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，此係因為 Fe^{3+} 與Ni或Co相比更有利地沉澱。

【0064】 在一個實施例中，以受控速率將浸出劑添加至水溶液(或「浸出溶液」)中。在一個實施例中，可遞增地添加浸出劑直至溶液達至所需最終pH (所需最終pH可如針對上文水溶液之pH所述)。在另一實施例中，所有浸出劑可在一個步驟中添加至水溶液中。在另一實施例中，可在處理過程內(亦即，在本文中其他地方所論述之預定時間內)逐漸添加浸出劑。在一些實施例中，試劑與水溶液組合且接著添加至進料混合物中。在其他實施例中，將水溶液添加至進料混合物中以達成所需pH，且隨後添加試劑。在另一實施例中，在水溶液已與進料混合物組合之後，將試劑與水溶液組合。

【0065】 可將浸出試劑以每公噸包含鎳、鈷及錳之混合物約10,000 mol至約20,000 mol浸出劑之比例添加至水溶液中；例如以每公噸包含鎳、鈷及錳之混合物約12,000 mol至約17,000 mol浸出劑之比例；或以每公噸包含鎳、鈷及錳之混合物14,000 mol至14,500 mol浸出劑之比例添加至水溶液中。可將硫酸以每公噸包含鎳、鈷及錳之混合物約1.0至約2.0 t H_2SO_4 之比例；或以每公噸包含鎳、鈷及錳之混合物約1.2至約1.7 t H_2SO_4 之比例；或以每公噸包含鎳、鈷及錳之混合物約1.4 t H_2SO_4 的比例添加至水溶液中。

【0066】 還原劑可選自由以下組成之群：氫氣、SO₂氣體、亞硫酸鹽(諸如偏亞硫酸氫鈉)、有機酸、硫化物(諸如硫化鎳、硫化鈉、硫化鉀、硫化鈷或硫化錳，或硫氫化鈉、硫氫化鉀、硫氫化鈷或硫氫化錳)及過氧化氫或其組合。其可為SO₂氣體或偏亞硫酸氫鈉或其組合。其可為SO₂氣體。可使用還原劑之組合。在一個實施例中，還原劑可選自由氫氣及SO₂氣體組成之群。有利地，氫氣及SO₂氣體均足夠強以還原鈷、錳及鎳，且不將任何額外雜質引入浸出溶液中。當選擇適合的還原劑時，較佳選擇將不會將雜質引入溶液中的試劑，或替代地僅引入可容易移除及/或分離的雜質。在一個實施例中，還原劑為SO₂氣體。溶液中存在SO₂氣體亦可原位產生酸(例如經由與溶液或氧化材料反應)。在一個實施例中，還原劑在大氣壓及常溫下為氣體。在另一實施例中，還原劑在大氣壓及常溫下為液體。在另一實施例中，還原劑在大氣壓及常溫下為固體。

【0067】 水溶液及(若使用)試劑可獨立地經約0.25至約5小時，或約0.25至1、0.25至0.5、0.5至1、0.5至2、1至4、1至3、1至2、2至5、3至5或3至4小時之時間段添加，例如約0.25、0.5、0.75、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5或5小時之時間段添加，但有時添加此等中之一或兩者可能歷經超過5小時。其可獨立地添加或可一起添加。其可同時添加或其可依序添加或(若分批地或半連續地添加)可以交替方式添加。各自獨立地可以分批方式或連續地添加或可以半連續方式(亦即連續但定期不添加)添加。試劑可以相對於待氧化或還原之兩種或金屬約70%至約500%，或約100%至500%、200%至500%、300%至500%、100%至300%、70%至200%、70%至100%或70%至150%，例如約70%、80%、90%、100%、125%、150%、175%、200%、250%、300%、350%、400%、450%或

500%之化學計量比添加，但在某些情況下超出此等範圍之比率亦可為適合的。

【0068】 在一個實施例中，還原劑不為過氧化氫。先前描述之採用過氧化氫之方法可氧化所存在之任何鐵且還原再循環陰極材料中之鎳、鈷及錳。在此等製程中，使用大量過氧化氫(過氧化氫為用於鎳、鈷及錳之相對較弱還原劑)，此意謂在還原反應期間極少控制。此外，過氧化氫為相對昂貴的試劑且使添加其他酸成為必要，且過氧化氫亦因相關之水而引起顯著稀釋。

【0069】 本發明人已有利地發現，為了相對於混合物中之各種浸出雜質而選擇性溶解氧化形式之鎳、錳及鈷，有必要將混合物中之此等氧化形式之鎳、錳及鈷轉化為所需+2氧化態形式以使其在約1至約6之pH下可溶。

【0070】 在一個實施例中，本方法可包含將還原劑添加至水溶液中之步驟。在另一實施例中，其可包含控制還原劑添加至水溶液中之步驟。可控制還原劑至水溶液之添加以使得氧化之鈷、錳及/或鎳組分實質上還原至所需+2氧化態，同時使諸如鐵(Fe)之主要浸出雜質之還原率降到最低，該等雜質在還原Fe(II)形式時具有較寬pH範圍之溶解度。在一個實施例中，第一態樣之方法可在相對於混合物中之浸出雜質而優先氧化之鈷、錳及/或鎳的條件下進行。此類浸出雜質可為由以下組成之群中之至少一者(尤其由以下組成之群中之全部)：鐵、鋁、銅、鐵、鋇、鎘、鈣、碳、鉻、鉛、鋰、鎂、鉀、磷、鈉、矽、氟、硫、鈦、鋅及鋇；尤其鋁、鋇、鎘、碳、鉻、銅、鉛、矽、氟、鈦、鋅及鋇。

【0071】 本發明人已有利地發現，就還原反應而言，氧化鎳應首先

還原，隨後鈷，隨後錳，隨後鐵。因此，在一個實施例中，添加至混合物中之還原劑的量經選擇以還原氧化之鎳、鈷及錳，但使得鐵實質上不氧化。

【0072】 在一個實施例中，將約0.5與約2之間化學計量當量的針對組合莫耳量之氧化鈷、氧化錳及氧化鎳(其中一些氧化金屬可能不存在)之還原劑添加至水溶液中；或約0.7與1.5、0.8與1.2或0.9與1.1之間的化學計量當量。可添加約1化學計量當量，或約0.5、0.75、1.25、1.5、1.75、2、2.5、3、3.5、4、4.5或5化學計量當量。本發明人已有利地發現一當量之還原劑通常足以還原一當量氧化形式之鎳、錳或鈷。還原劑可以每公噸進料混合物約3,000 mol至約10,000 mol還原劑之比例；或以每公噸進料混合物約5,000 mol至8,000 mol或6,000 mol至6,500 mol還原劑之比例添加至水溶液中。SO₂可以每公噸進料混合物約0.2至約0.6公噸SO₂之比例；或以每公噸進料混合物0.3至0.5公噸SO₂之比例；例如以每公噸進料混合物約0.3、0.4或0.5公噸SO₂之比例添加至水溶液中。

【0073】 在一個實施例中，將約0.5與約5之間化學計量當量的針對組合莫耳量之還原鈷、還原錳及還原鎳(其中一些還原金屬可能不存在)之氧化劑添加至水溶液中；或約0.5與2、0.7與1.5、0.8與1.2或0.9與1.1之間的化學計量當量。可添加約1化學計量當量，或約0.5、0.75、1.25、1.5、1.75、2、2.5、3、3.5、4、4.5或5化學計量當量。在步驟B之一個實施例中，添加約70%與約500%之間化學計量當量的針對組合莫耳量之還原鈷、還原錳及還原鎳(其中一些還原金屬可能不存在)之氧化劑；例如在約80%與400%之間；在80%與200%之間，或100%與150%之間，例如約70%、80%、90%、100%、110%、120%、125%、130%、140%、

150%、200%、250%、300%、350%、400%、450%或500%。

【0074】 在一個實施例中，以受控速率將試劑(尤其還原劑)添加至水溶液(或「浸出溶液」)中。試劑(尤其還原劑)可在特定時間內以連續速率添加。適合時間可為約15分鐘至約3小時；或約30分鐘至約2小時；或約30分鐘至約1小時；或約1至約3小時；或約1至約2小時。本發明人已發現，較慢添加速率通常提供對浸出雜質之較大選擇性，但較快添加速率通常提供提高之產出率。

【0075】 在一個實施例中，處理係在密封容器中進行。有利地，使用密封容器可控制氣體之損失，允許對還原反應或氧化反應(適當時)的較大控制，及還原劑或氧化劑之較慢添加(尤其當還原劑或氧化劑為氣體時)。在一個實施例中，處理在大氣壓下進行。在另一實施例中，其在0.9至2.0大氣壓，或1.0至1.5大氣壓，例如約1、1.1、1.2、1.3、1.4或1.5大氣壓下進行。在略微超壓下進行處理可適用於限制過多氣體。

【0076】 本發明人已發現，對於至少一些試劑(諸如一些還原劑)，添加試劑可影響水溶液之pH。因此，在一些實施例中，溶液pH可能需要例如經由添加酸或鹼進行控制。

【0077】 在一些實施例中，當使用還原劑時，控制pH及還原反應將允許鎳、鈷及錳之選擇性溶解同時將鐵、鋁及銅浸出各自限制於約40重量%或更小；或各自限制於約30重量%、20重量%、15重量%或12重量%或更小。有利地，藉由使用此製程，一些浸出雜質之重要部分可保留於固相中。

【0078】 在另一實施例中，處理提供包含溶解之鎳、鈷及錳的浸出液及包含由以下組成之群中之至少一者(或由以下組成之群中之全部)的固

體：鐵、鋁、銅、鋇、鎘、鈣、碳、鉻、鉛、鋰、鎂、鉀、磷、鈉、矽、氟、硫、鈦、鋅及鋅；或鋁、鋇、鎘、碳、鉻、銅、鉛、矽、氟、鈦、鋅及鋅。

【0079】 在一個實施例中，步驟B在水溶液保持液態之溫度下進行。在一個實施例中，其在約0°C與約100°C；或約10°C至約100°C；或約20°C至約100°C；或約40°C至約100°C；更尤其約50°C至約100°C；或約60°C至約100°C之間的溫度下進行。在另一實施例中，其在約60°C至約95°C (或約60°C至約90°C)；或約70°C至約95°C，或約75°C至約95°C；或約80°C至約95°C之溫度下進行。在一個實施例中，其在約0°C與約100°C；或約10°C至約100°C、或約20°C至約100°C、或約30°C至約80°C；或約40°C至約70°C；或約45°C至約65°C；或約45°C至約80°C；或約50°C至約60°C之間的溫度下進行。其可在約0、10、20、30、40、50、60、70、80、90或100°C下或在約55°C下進行。水溶液之溫度可隨時間推移增加，此係因為反應/製程通常放熱。

【0080】 在一個實施例中，步驟B可在80至81.0、81.0至82.0、82.0至83.0、83至84.0、84.0至85.0、85.0至86.0、86.0至87.0、87.0至88.0、88.0至89.0、89.0至90.0、90.0至91.0、91.0至92.0、92.0至93.0、93.0至94.0或94.0至95.0°C之溫度下進行。

【0081】 在一個實施例中，步驟B可執行持續預定時間。如上文所概述，處理第一態樣所需之時間可能受諸如以下之因素影響：進行反應之溫度、溶液pH及試劑。然而，在一個實施例中，處理可進行至少約10分鐘，或至少約30分鐘，或至少約1小時，或至少約2小時。在一個實施例中，其可進行約30分鐘至約6小時，或約30分鐘至約4小時、1小時至4小

時、1小時至3小時或2小時至3小時，例如約2小時或約2.5小時。

【0082】 在一個實施例中，處理在混合或攪動下，例如在攪拌下進行。

【0083】 在一個實施例中，處理可使用至少一個容器進行。該至少一個容器可為一個容器或可為兩個容器。該等容器可為混合器且可經組態以在其中混合液體(其可包括夾帶固體)。該等容器可經攪動。其可包括攪拌器。

【0084】 處理可在液體與固體之任何適合比例下進行。在一個實施例中，固液混合物可包含至少約1%固體(按重量計)，或至少約2%、3%、4%、5%、10%、15%或20%固體(按重量計)。在一個實施例中，固液混合物可包含約3至約25%固體(按重量計)，或約4至20%固體、1至10%固體、3至7%固體或4至6%固體(按重量計)。在一個實施例中，進料混合物與水溶液共同形成漿液。

【0085】 方法可包含在將進料混合物與水溶液組合之後將試劑(諸如氧化劑或還原劑)添加至水溶液的步驟。氧化劑可為包含鎳、鈷及錳(亦即，待處理之起始材料)中之至少兩者的混合物。亦可在此步驟中添加錳鹽、碳酸鹽或氫氧化鹽(通常碳酸鹽或氫氧化鹽)。適合之錳鹽可為 MnCO_3 。適合之碳酸鹽可選自由 MnCO_3 、 $\text{Ni}(\text{OH})(\text{CO}_3)_{0.5}$ 、 NiCO_3 、 CoCO_3 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3 及 CaCO_3 組成之群。適合之氫氧化鹽可選自由 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})(\text{CO}_3)_{0.5}$ 、 NaOH 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 組成之群。此步驟可在任何適合之溫度下進行，通常如先前針對處理所描述。此步驟可持續任何時間長度，例如約30分鐘至約10小時，或約3小時至約10小時，或約4小時至約8小時。此步驟可避免需要移除或分離浸出雜質，諸如鎂、鈉、鈣及

鋅。此步驟可消耗溶液中殘留之任何還原劑。

【0086】 在一個實施例中，該方法可包含添加氧化劑及/或還原劑以中和溶液中之任何過量還原劑及/或氧化劑。在另一實施例中，該方法可包含添加鹼至溶液以將pH增加至例如高於步驟B但低於pH 7之pH(例如pH 6)。該方法可包含在中和過量還原劑及/或氧化劑或增加pH之前過濾溶液之步驟。

【0087】在處理之後，可以任何適合方式將雜質(或「浸出雜質」)自浸出液移除及/或與浸出液分離。在此情形下，術語「雜質」或「浸出雜質(leach impurity)」或「浸出雜質(leach impurities)」係指不為鎳、鈷、錳、水、 OH^- 、 H^+ 、 H_3O^+ 、硫酸鹽或碳酸鹽之金屬、錯合物、化合物或元素。熟習此項技術者可基於雜質之性質選擇移除雜質之適當技術。舉例而言，浸出雜質之至少一部分可呈固體形式。在一個實施例中，可使用至少一種選自由以下組成之群的分離技術自水溶液移除及/或分離固體浸出雜質：傾析、過濾、膠結、離心及沈降，或其任何兩者或多於兩者之組合。例示性固體浸出雜質可包括選自由以下組成之群的至少一者：鐵、鋁、銅、鋇、鎘、碳、鉻、鉛、矽、硫、鈦、鋅及鋅。

【0088】浸出液可包含至少一種液體浸出雜質。浸出液中之例示性液體浸出雜質可為選自由以下組成之群的至少一種浸出雜質：砷、鋁、鉍、鎘、碳、鈣、鎂、鉻、銅、鉛、矽、鈉、鋰、鉀、磷、四氟硼酸鹽、六氟磷酸鹽、鈳、鐳、銨、亞硫酸鹽、氟、氟化物、氯化物、鈦、鈦、鐵、鋅及銦、銀、鎢、鈳、鉬、鉑、銻、錫、銻、硒、鉍、硼、釷、鉛、銻或其組合；尤其砷、鋁、鉍、鎘、碳、鈣、鎂、鉻、銅、鉛、矽、鈳、鐳、銨、鈦、鈦、鐵、鋅、銦、銀、鎢、鉬、鉑、銻、錫、銻、硒、鉍、硼、

鈮及鈳，或其組合。

【0089】 在一個實施例中，至少一種金屬(選自由鎳、鈷及錳組成之群；尤其至少兩種金屬或三種金屬):至少一種液體浸出雜質之質量比以重量計小於1:50或小於1:20，或小於10:1，或小於1:1、或小於10:1、或小於100:1、或小於500:1、或小於1000:1、或小於5000:1、或小於10,000:1、或小於50,000:1、或小於200,000:1、或小於500,000:1。

【0090】 在另一實例中，浸出雜質之至少一部分可呈液體(或溶解)形式。在一個實施例中，可使用至少一種選自由以下組成之群的分離技術自水溶液移除及/或分離出液體(或溶解的)浸出雜質：離子交換、沉澱、吸收/吸附、電化學還原及蒸餾，或其任何兩種或更多種之組合，通常為離子交換、沉澱及吸附，或其組合。在此情形下，術語「雜質」或「浸出雜質」係指不為鈷、鎳或錳，但亦可涵蓋非所要非金屬或半金屬的金屬。例示性液體浸出雜質可包括砷、鋁、鋇、鎘、碳、鈣、鎂、鉻、銅、鉛、矽、鈉、鋰、鉀、磷、四氟硼酸鹽、六氟磷酸鹽、鈇、鐳、銨、亞硫酸鹽、氟、氟化物、氯化物、鈦、鐵、銦、鋅及銳，或其組合。

【0091】 在一個實施例中，浸出液中之鹼金屬(諸如Na、Li、K)(或至少一種鹼金屬)液體浸出雜質之濃度小於或等於100,000 ppm、或小於或等於80,000 ppm、或小於或等於60,000 ppm、或小於或等於50,000 ppm、或小於或等於40,000 ppm、或小於或等於30,000 ppm、或小於或等於20,000 ppm、或小於或等於15,000 ppm、或小於或等於10,000 ppm、或小於或等於7,000 ppm、或小於或等於5,000 ppm、或小於或等於4,000 ppm、或小於或等於3,000 ppm、或小於或等於2,500 ppm、或小於或等於2,000 ppm。在另一實施例中，浸出液中之至少一種金屬(或至少兩種金

屬)與鹼金屬液體浸出雜質(或至少一種鹼金屬雜質)之莫耳比可大於約1:10，或大於約1:5，或大於約1:1，或大於約5:1，或大於約10:1，或大於約20:1，或大於約50:1，或大於約80:1，或大於約100:1，或大於約120:1，或大於約150:1，或大於約180:1或大於約200:1。在另一實施例中，浸出液中之至少一種金屬(或至少兩種金屬)與鹼金屬液體浸出雜質(或至少一種鹼金屬雜質)之莫耳比可小於約1:1，或小於約5:1，或小於約10:1，或小於約20:1，或小於約50:1，或小於約80:1，或小於約100:1，或小於約120:1，或小於約150:1，或小於約180:1或小於約200:1。在另一實施例中，浸出液中之至少一種金屬(或至少兩種金屬)與鹼金屬液體浸出雜質(或至少一種鹼金屬雜質)之莫耳比可為約1:10至23,000:1，或約1:10至100,000,000:1，或約1:10至300,000,000:1。

【0092】 在一個實施例中，浸出液中之陰離子物種液體浸出雜質(諸如F⁻及Cl⁻，但不包括氧化物、氫氧化物、硫酸鹽或碳酸鹽)(或至少一種陰離子物種液體雜質)之濃度小於或等於100,000 ppm、或小於或等於80,000 ppm、或小於或等於60,000 ppm、或小於或等於50,000 ppm、或小於或等於40,000 ppm、或小於或等於30,000 ppm或小於或等於20,000 ppm、或小於或等於10,000 ppm、或小於或等於5,000 ppm、或小於或等於4,000 ppm，尤其小於或等於3,000 ppm、或小於或等於2,500 ppm或小於或等於2,000 ppm。在另一實施例中，浸出液中之至少一種金屬(或至少兩種金屬)與陰離子物種液體浸出雜質(或至少一種陰離子物種液體雜質)之莫耳比可大於約1:10，或大於約1:5，或大於約1:1，或大於約5:1，或大於約10:1，或大於約20:1，或大於約50:1，或大於約80:1，或大於約100:1，或大於約120:1，或大於約150:1，或大於約180:1或大於約200:1。在另一

實施例中，浸出液中之至少一種金屬(或至少兩種金屬)與陰離子物種液體浸出雜質(或至少一種陰離子物種雜質)之莫耳比(或質量比)可小於約5:1、或小於約10:1、或小於約20:1、或小於約50:1、或小於約80:1、或小於約100:1、或小於約120:1、或小於約150:1、或小於約180:1或小於約200:1。

【0093】 在另一實施例中，浸出液中之鹼土金屬液體浸出雜質(諸如Ca及Mg) (或至少一種鹼土金屬雜質)之濃度小於50,000 ppm、或小於40,000 ppm、或小於30,000 ppm、或小於20,000 ppm、或小於10,000 ppm、或小於5,000 ppm、或小於1,000 ppm、或小於800 ppm、或小於600 ppm、或小於500 ppm、或小於400 ppm、或小於300 ppm、或小於250 ppm或小於200 ppm。在另一實施例中，浸出液中之至少一種金屬(或至少兩種金屬)與鹼土金屬液體浸出雜質(或至少一種鹼土金屬液體雜質)之莫耳比為大於約500:1、或大於約1000:1、或大於約1500:1、或大於約2000:1。在一個實施例中，浸出液中之至少一種金屬(或至少兩種金屬)與鹼土金屬液體浸出雜質(或至少一種鹼土金屬液體雜質)之莫耳比是約300,000,000:1至約1:10；或大於約1:10，或大於1:1。在一個實施例中，浸出液中之至少一種金屬(或至少兩種金屬)與鹼土金屬液體浸出雜質(或至少一種鹼土金屬液體雜質)之莫耳比為小於1:10，或小於1:5或小於1:1，或小於約5:1，或小於約10:1，或小於約20:1，或小於約50:1，或小於約80:1，或小於約100:1，或小於約120:1，或小於約150:1，或小於約180:1或小於約200:1。

【0094】 在另一實施例中，浸出液中金屬及類金屬液體浸出雜質(或至少一種金屬或類金屬雜質)之濃度小於250 ppm，尤其小於50 ppm。例

示性金屬及類金屬浸出雜質可選自由以下組成之群：鐵、鋁、銅、鋅、鎘、鉻、矽、鉛、銦、銨及鈦。在一個實施例中，浸出液中之至少一種金屬(或至少兩種金屬)與金屬及類金屬液體浸出雜質(或至少一種金屬或類金屬液體雜質)之莫耳比小於10,000:1，或小於20,000:1，或小於40,000:1，或小於60,000:1，或小於80,000:1，或小於100,000:1，或小於500,000:1。在一個實施例中，浸出液中之至少一種金屬(或至少兩種金屬)與Fe雜質之莫耳比係約300,000,000:1至約10,000:1，或大於約10,000:1，或大於12,000:1。在一個實施例中，浸出液中之至少一種金屬(或至少兩種金屬)與Fe雜質之莫耳比小於10,000:1，或小於20,000:1，或小於100,000:1，或小於500,000:1，或小於1,000,000:1。在一個實施例中，浸出液中之至少一種金屬(或至少兩種金屬)與Al雜質之莫耳比係約300,000,000:1至約10,000:1；或大於約10,000:1，或大於12,000:1。在一個實施例中，浸出液中之至少一種金屬(或至少兩種金屬)與Al雜質之莫耳比小於10,000:1，或小於20,000:1或小於100,000:1。

【0095】 在本發明之一實施例中，提供一種產生共沉澱物之方法，其中該共沉澱物包含至少一種選自鎳、鈷及錳之金屬，該方法包含：

(i) 提供包含該至少一種金屬及至少一種雜質之進料混合物，該進料混合物為氧化進料、還原進料或未氧化進料中之一者，其中：

氧化進料具有氧化態大於2多於氧化態小於2的該至少一種金屬；

還原進料具有氧化態小於2多於氧化態大於2的該至少一種金屬，或具有實質上全部呈氧化態為2的該至少一種金屬及至少一些呈硫化物形式的該至少一種金屬；及

未氧化進料具有實質上全部呈氧化態為2的該至少一種金屬，且實質

上沒有呈其硫化物形式之該至少一種金屬；

用水溶液處理該進料混合物以形成包含該至少一種金屬之浸出液，其中該水溶液之pH使得該浸出液之pH在約1與約7之間，且其中：

若該進料混合物為氧化進料，則該處理另外包含添加包含還原劑之試劑；及

若該進料混合物為還原進料，則該處理另外包含添加包含氧化劑之試劑；

其中該浸出液包含氧化態為2之該至少一種金屬，

以便提供包含該至少一種金屬之水性進料溶液，該水性進料溶液為浸出液；及

(ii) 將進料溶液之pH調節至約6.2與約11之間，視情況調節至約6.2與約10之間或約6.2與約9.2之間，以便提供：(a)包含該至少一種金屬之沉澱物；及(b)包含該至少一種雜質之上清液。

在此實施例中，該方法可進一步包含將至少一種金屬與水性進料溶液混合之步驟，其中至少一種金屬選自鎳、鈷及錳，使得步驟(ii)提供包含至少兩種選自鎳、鈷及錳之金屬(或包含三種金屬)之共沉澱物。

【0096】 在一個實施例中，在步驟(ii)之進料溶液中，1%之該至少一種雜質，或至少5%、或至少10%、或至少20%、或至少30%、或至少40%或至少50%之該至少一種雜質，尤其至少60%、或至少65%、或至少70%、或至少75%、或至少80%、或至少85%、或至少90%、或至少95%、或至少96%、或至少97%、或至少98%、或至少99%之該至少一種雜質可為共沉澱之後的上清液，或洗滌共沉澱物之後的洗滌溶液，或上清液及洗滌溶液兩者之組合。該至少一種雜質亦可為複數種雜質。可在上清

液或洗滌溶液中或此兩者中之水性進料溶液中之各雜質之量對於各雜質而言可不同。

【0097】 在本發明之一實施例中，提供一種產生包含至少兩種選自鎳、鈷及錳之金屬之共沉澱物的方法，該方法包含：

(i) 提供包含該等至少兩種金屬之進料混合物，該進料混合物為氧化進料、還原進料或未氧化進料中之一者，其中：

氧化進料具有氧化態大於2多於氧化態小於2的該等至少兩種金屬；

還原進料具有氧化態小於2多於氧化態大於2的該等至少兩種金屬，或具有實質上全部呈氧化態為2的該等至少兩種金屬及至少一些呈硫化物形式的該等至少兩種金屬；及

未氧化進料具有實質上全部呈氧化態為2的該等至少兩種金屬，且實質上沒有呈其硫化物形式之該等至少兩種金屬；

用水溶液處理該進料混合物以形成包含該等至少兩種金屬之浸出液，其中該水溶液之pH使得該浸出液之pH在約1與約7之間，且其中：

若該進料混合物為氧化進料，則該處理另外包含添加包含還原劑之試劑；及

若該進料混合物為還原進料，則該處理另外包含添加包含氧化劑之試劑；

其中該浸出液包含氧化態為2之該等至少兩種金屬，

以便提供包含該等至少兩種金屬之水性進料溶液，該水性進料溶液為浸出液；及

(ii) 將進料溶液之pH調節至約6.2與約11之間，視情況調節至約6.2與約10之間或約6.2與約9.2之間，以便使該等至少兩種金屬與該進料溶液共

沉澱。

【0098】 在一個實施例中，可經由選擇性沉澱控制共沉澱物中之至少一種雜質。在水性進料溶液中可能存在小於100%、或小於90%、或小於80%、或小於70%、或小於50%、或小於30%、或小於10%、或小於5%、或小於1%之初始量的至少一種雜質沉澱成共沉澱物。對於鹼土金屬，諸如Ca及Mg，情況尤其如此。

【0099】 在一個實施例中，至少一種雜質可歸因於諸如吸附、吸收、取代、原子取代、相形成、次相形成、混合相形成、共沉澱或液體夾帶之現象而沉澱。可使用高純度水、酸、苛性鹼、碳酸鈉或氨洗滌或其組合移除鹼金屬(諸如Li、Na及K)、氨/銨、硫(呈硫酸鹽或亞硫酸鹽形式)及在較低程度上鹼土金屬、Zn及Cu。在洗滌之後，相對於水性進料溶液中的量，小於100%或小於99%或小於90%或小於70%或小於50%或小於40%或小於30%或小於20%或小於10%或小於5%或小於1%的此等物種可存在於最終共沉澱物中。

【0100】 在步驟(i)中，一或多種雜質可以任何適合方式自包含該等至少兩種金屬(尤其鎳、鈷及錳)之水溶液至少部分地(尤其部分地)分離及/或移除，例如如本申請案中其他地方所描述。

【0101】 因此，在另一實施例中，提供一種產生包含至少兩種選自鎳、鈷及錳之金屬之共沉澱物的方法，該方法包含：

(i) 提供包含該等至少兩種金屬及至少一種雜質之水性進料溶液，及視情況自該進料溶液移除及/或分離一或多種雜質；及

(ii) 將進料溶液之pH調節至約6.2與約11之間，視情況調節至約6.2與約10之間或約6.2與約9.2之間，以便使該等至少兩種金屬與該進料溶液共

沉澱。

【0102】 在又另一實施例中，提供一種產生包含至少兩種選自鎳、鈷及錳之金屬之共沉澱物的方法，該方法包含：

(i) 提供包含該等至少兩種金屬之進料混合物，該進料混合物為氧化進料、還原進料或未氧化進料中之一者，其中：

氧化進料具有氧化態大於2多於氧化態小於2的該等至少兩種金屬；

還原進料具有氧化態小於2多於氧化態大於2的該等至少兩種金屬，或具有實質上全部呈氧化態為2的該等至少兩種金屬及至少一些呈硫化物形式的該等至少兩種金屬；及

未氧化進料具有實質上全部呈氧化態為2的該等至少兩種金屬，且實質上沒有呈其硫化物形式之該等至少兩種金屬；

用水溶液處理該進料混合物以形成包含該等至少兩種金屬之浸出液，其中該水溶液之pH使得該浸出液之pH在約1與約7之間，且其中：

若該進料混合物為氧化進料，則該處理另外包含添加包含還原劑之試劑；及

若該進料混合物為還原進料，則該處理另外包含添加包含氧化劑之試劑；

其中該浸出液包含氧化態為2之該等至少兩種金屬，

以便提供包含該等至少兩種金屬及至少一種雜質之水性進料溶液，該水性進料溶液為浸出液，且視情況自進料溶液移除及/或分離一或多種雜質(或該至少一種雜質之至少一部分)；及

(ii) 將進料溶液之pH調節至約6.2與約11之間，視情況調節至約6.2與約10之間或約6.2與約9.2之間，以便使該等至少兩種金屬與該進料溶液共

沉澱(或以便提供：(a)包含該等至少兩種金屬之共沉澱物；及(b)包含該至少一種雜質之至少一部分的上清液)。

【0103】 移除及/或分離一或多種雜質之步驟可為自浸出液移除及/或分離一或多種雜質之步驟。

【0104】 在所需程度上分離及/或移除雜質之適當技術可由熟習此項技術者基於雜質之性質選擇。舉例而言，至少一部分雜質可呈固體形式。在一個實施例中，可使用至少一種選自由以下組成之群的技術自進料溶液(或浸出液)分離及/或移除固體雜質：傾析、過濾、離心、膠結及沈降或其組合。例示性固體雜質可包括選自由以下組成之群的至少一者：鐵、鋁、銅、鋇、鎘、碳、鉻、鉛、矽、硫、鈦、鋅及鋇。

【0105】 在另一實例中，至少一部分雜質可呈液體(或溶解)形式。在一個實施例中，液體(或溶解)雜質可使用至少一種選自由以下組成之群的分離技術自進料溶液(或浸出液)移除：離子交換、沉澱、吸收/吸附、電化學還原及蒸餾或其組合；尤其離子交換、沉澱及吸附或其組合；或溶劑萃取、離子交換、沉澱、吸附及吸收或其組合。例示性液體雜質可包括鐵、銅、鋅、鈣、鎂、鉻、氟、鉛、鎘、矽及鋁；尤其鐵、銅、鋅、鈣、鎂、矽及鋁。

【0106】 離子交換可用於移除至少一種雜質，尤其至少一種類金屬或金屬(液體)雜質，或鹼土金屬(液體)雜質。可使用離子交換移除之例示性雜質可包含由以下組成之群中之至少一者：鎂、鈣、鋁、鐵、鋅、銅、鉻、鎘及鈦；尤其由以下組成之群中之至少一者：鋁、鐵、鋅、銅、鉻、鎘及鈦。離子交換可用以移除至少一些鋅。離子交換可在至少兩個洗滌步驟，尤其兩個洗滌步驟中進行。離子交換可在20℃至60℃；或約30℃至

50°C、20°C至40°C或40°C至60°C；例如約20°C、30°C、40°C、50°C或60°C之溫度下進行。離子交換之pH可為約2至約7，或約3至約7，或約3至約4，例如約2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5或7。

【0107】 雜質之移除及/或分離可使用移除固體及/或液體及/或氣態雜質之技術的組合進行。因此，其可包括固體雜質移除及/或分離步驟，及液體雜質移除及/或分離步驟。其可包括氣態雜質移除及/或分離步驟。

【0108】 在一個實施例中，雜質之移除及/或分離可使用至少一種容器進行。至少一個容器可為一個或兩個容器。該等容器可為沈降器且可經組態以使液體(其可包括夾帶固體)於其中沈降。該等容器可包括至少兩個出口。該等容器可在容器上部中包含上部出口以提供液體出口，且在容器下部中包含下部出口以提供沈降固體出口。

【0109】 在一個實施例中，步驟(i)可使用複數個容器進行。在一個實施例中，步驟(i)用至少兩個容器(或混合器)；尤其兩個容器(或混合器)進行。在一個實施例中，雜質之移除及/或分離用至少兩個容器(或沈降器)；尤其兩個容器(或沈降器)進行。

【0110】 在一個實施例中，將包含鎳、鈷及錳中之至少一者或兩者的混合物(或如上文所述之進料混合物)添加至尤其在攪拌下的第一混合器中之水溶液中。溶液(包括夾帶固體)經由第一混合器液體出口離開第一混合器，且經由第一沈降器液體入口進入第一沈降器。第一沈降器包括容器上部中之至少一個上部出口以提供液體出口，及容器下部中之下部出口以提供沈降固體出口。可根據第一態樣之方法之步驟(ii)使液體經由上部出口離開第一沈降器，或移除溶液中之液體雜質(作為第一態樣之方法之步驟(i)的另一部分)。經由下部出口離開第一沈降器之液體/固體可經由第二

混合器入口流入第二混合器中。還原劑或氧化劑及浸出試劑可添加至第二混合器中。在一些情況下，不存在沈降器且將溶液直接取用至過濾器。可攪拌第二混合器。溶液(包括夾帶固體)經由第二混合器液體出口離開第二混合器，且經由第二沈降器液體入口進入第二沈降器。第二沈降器包括容器上部中之至少一個上部出口以提供液體出口，及容器下部中之下部出口以提供沈降固體出口。經由上部出口離開第二沈降器之液體可流動至第一混合器之入口。經由下部出口離開第二沈降器之液體/固體可例如在通過螺旋壓機後丟棄。此配置之優勢為此配置使殘留於溶液中之酸及還原劑或氧化劑之量降至最少，在該溶液中鎳、鈷及錳共沉澱。此外，第一混合器中鐵(及其他雜質，諸如銅及鋁)之量可藉由維持恰當條件降至最少。在一些實施例中，該方法可包含使用3個或更多個混合器(或反應器)。該方法可包含控制添加至該等混合器中之任一者的試劑之量的步驟。

【0111】 該方法可包括將鈷、錳及鎳中之一或多者添加至進料溶液或浸出液以將鎳、鈷及錳之莫耳比調節至所需莫耳比的步驟。適合之所需莫耳比可包括1:1:1 鎳:鈷:錳，或6:2:2 鎳:鈷:錳，或8:1:1 鎳:鈷:錳。在一些實施例中，所需莫耳比可包括1:1:1 鎳:鈷:錳、2:1:1 鎳:鈷:錳、3:1:1 鎳:鈷:錳、4:1:1 鎳:鈷:錳、5:1:1 鎳:鈷:錳、6:1:1 鎳:鈷:錳、7:1:1 鎳:鈷:錳、8:1:1 鎳:鈷:錳、9:1:1 鎳:鈷:錳、10:1:1 鎳:鈷:錳、5:3:2 鎳:鈷:錳、9:0.5:0.5 鎳:鈷:錳或83:5:12 鎳:鈷:錳。鎳:錳之所需莫耳比可包括1:1 鎳:錳，或6:2 鎳:錳，或8:1 鎳:錳。在一些實施例中，所需莫耳比可包括1:1 鎳:錳、2:1 鎳:錳、3:1 鎳:錳、4:1 鎳:錳、5:1 鎳:錳、6:1 鎳:錳、7:1 鎳:錳、8:1 鎳:錳、9:1 鎳:錳、10:1 鎳:錳、5:3 鎳:錳或9:0.5 鎳:錳。鈷:錳之所需莫耳比可包括1:1 鈷:錳，或6:2 鈷:錳，或8:1 鈷:錳。在一些實施例

中，所需莫耳比可包括1:1 鈷:錳、2:1 鈷:錳、3:1 鈷:錳、4:1 鈷:錳、5:1 鈷:錳、6:1 鈷:錳、7:1 鈷:錳、8:1 鈷:錳、9:1 鈷:錳、10:1 鈷:錳、5:3 鈷:錳或9:0.5 鈷:錳。鎳:鈷之所需莫耳比可包括1:1鎳:鈷，或6:2鎳:鈷，或8:1鎳:鈷。在一些實施例中，所需莫耳比可包括1:1 鎳:鈷、2:1 鎳:鈷、3:1鎳:鈷、4:1 鎳:鈷、5:1 鎳:鈷、6:1 鎳:鈷、7:1 鎳:鈷、8:1 鎳:鈷、9:1 鎳:鈷、10:1 鎳:鈷、5:3 鎳:鈷或9:0.5 鎳:鈷。在一個實施例中，先前所述莫耳比可為共沉澱物中之鎳:鈷:錳比例或鎳:鈷比例或鎳:錳比例或鈷:錳比例。並非所有進料溶液中之鎳、鈷或錳均可沉澱。技術人員將能夠基於所需應用及最終材料(例如陰極材料)中之鎳:鈷:錳之所需比例選擇適合比例。

【0112】 添加至溶液中之鈷、錳及鎳中之一或多者可呈任何適合形式。可將一或多種含鈷化合物、含錳化合物或含鎳化合物添加至進料溶液中。舉例而言，所添加之鈷、錳及鎳可呈一或多種硫酸鹽、氫氧化鹽或碳酸鹽或其混合物形式；尤其 CoSO_4 、 NiSO_4 及/或 MnSO_4 。在一些情況下，進料混合物可藉由組合各自獨立地為氧化進料、還原進料或未氧化進料之單獨進料混合物而產生，以便產生用於當前所描述之方法中的複合進料。在其他情況下，多於一種進料混合物(其中之每一者獨立地為氧化進料、還原進料或未氧化進料)可用於藉由本文所描述之方法產生多於一種浸出液，且可隨後以任何適合的比例組合該多於一種浸出液，以便提供複合浸出液。在一個實施例中，可將除Ni、Co及Mn以外之金屬(呈任何適合形式)添加至浸出液或水性進料溶液中。此可幫助產生與存在之該等其他金屬之共沉澱物。

【0113】 該方法之步驟(ii)產生包含至少兩種選自鎳、鈷及錳之金屬

的共沉澱物。在一個實施例中，選自鎳、鈷及錳之至少兩種金屬均為鎳、鈷及錳。

【0114】 在一個實施例中，共沉澱物中之至少一種金屬(尤其至少兩種金屬，更尤其鎳、鈷及錳全部)之超過1%、或超過10%、或超過20%、或超過50%、或超過60%、或超過80%、或超過90%、或超過99%來源於進料混合物(其經浸出)。在一個實施例中，進料混合物可為已經組合之複數種進料混合物。在一個實施例中，該複數個進料混合物中之每一者可衍生自不同來源。

【0115】 共沉澱步驟之pH為約6.2至約11，或約6.2至約10.5，或約6.2至約10，或約6.2至約9.2、6.2至9、6.2至8、6.2至7、6.2至6.5、6.5至9.2、7至9.2、8至9.2、9至9.2、6.5至9、6.5至8、7至9或7至8，例如約6.2、6.3、6.4、6.5、7、7.5、8、8.5、8.6、8.7、8.8、8.9、9、9.1、9.2、9.3、9.4、9.5、9.6、9.7、9.8、9.9或10之pH。若其中至少兩種金屬共沉澱之進料溶液相對較純，則約9至9.2之pH可為有利的。

【0116】 本發明人已有利地發現，儘管pH之選擇可視存在何種雜質及其濃度而定，與使用較高pH範圍時相比，pH範圍在約7.0與約8.6之間，或在6.2與8.6之間可引起較少的共沉澱或包括較少非所需雜質，諸如鎂及/或鈣之鹽。舉例而言，在高於約pH 8.5之pH下鎂將通常開始以氫氧化物或氧化物形式自溶液沉澱，而在高於約pH 10.0下鈣將通常開始以氫氧化物或氧化物形式自溶液沉澱(然而，在達成較高pH之前，將不會達成此等雜質之完全沉澱，且可視沉澱方法而定，在較低pH下達成此等元素之部分沉澱)。因此，共沉澱可甚至在一些雜質開始沉澱之pH下進行。然而，可控制雜質沉澱之相對量，以便不會對電池組材料之效能產生不利影

響或在共沉澱中達成所需量之雜質或達成所需電池組材料效能。

【0117】 任何適合之試劑(諸如鹼)可用於調節pH。例示性試劑(或鹼)可包括鹼金屬或鹼土金屬氫氧化物，諸如氫氧化鈉。然而，鹼可為含鎳、鈷及/或錳之材料，諸如新得固體(諸如氫氧化物、碳酸鹽或羥基碳酸鹽)，或鎳、鈷及錳沉澱物(諸如藉由步驟(ii)產生，尤其氫氧化物沉澱物)。

【0118】 步驟(ii)可在任何適合之溫度或壓力下進行。其可在進料溶液呈液體形式的溫度及壓力下進行。在一個實施例中，步驟(ii)在約15至約25℃下，例如在約室溫下進行。在一個實施例中，步驟(ii)在低於約100℃或低於約90、85、80、70、60或50℃之溫度下進行。在另一實施例中，步驟(ii)在大於約30℃或大於約35、40、45、50、55、60、65、70、75或80℃之溫度下進行。在一個實施例中，步驟(ii)在約25℃至約100℃、或約40℃至95℃、50℃至95℃、60℃至90℃、或70℃至90℃之溫度下進行。在一個實施例中，步驟(ii)在約80℃之溫度下進行。在另一實施例中，步驟(ii)在大氣壓下進行。

【0119】 步驟(ii)可以任何適合的鹼進行。在一個實施例中，鹼可為碳酸鹽、碳酸氫鹽、氫氧化物、氨或其混合物。其可為氨。適合碳酸鹽可包括選自以下之群的碳酸鹽：碳酸銨、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鋰或其混合物。適合碳酸氫鹽可選自由以下組成之群：碳酸氫鈉及碳酸氫銨或其混合物。適合的碳酸氫鹽為碳酸氫銨。適合的氫氧化物可為氫氧化銨或氫氧化鈉。

【0120】 至少兩種金屬可以任何適合形式，諸如以氧化物、氫氧化物、碳酸鹽及/或羥基碳酸鹽形式共沉澱。

【0121】 至少兩種金屬可全部為鎳、鈷及錳三者。此等金屬可以任何適合之莫耳比共沉澱。例示性莫耳比可包括1:1:1 鎳:鈷:錳，或6:2:2 鎳:鈷:錳，或8:1:1 鎳:鈷:錳。在一些實施例中，莫耳比可包括1:1:1 鎳:鈷:錳、2:1:1 鎳:鈷:錳、3:1:1 鎳:鈷:錳、4:1:1 鎳:鈷:錳、5:1:1 鎳:鈷:錳、6:1:1 鎳:鈷:錳、7:1:1 鎳:鈷:錳、8:1:1 鎳:鈷:錳、9:1:1 鎳:鈷:錳、10:1:1 鎳:鈷:錳或9:0.5:0.5 鎳:鈷:錳。

【0122】 步驟(ii)可包含自上清液分離共沉澱物。此類分離可包含傾析或過濾中之一或多者。分離可包含再懸浮經傾析或過濾之溶液中之共沉澱物。分離可包含用溶液洗滌經傾析或過濾之固體。

【0123】 在第一態樣之方法之一個實施例中，步驟(ii)之後為洗滌共沉澱物(尤其鎳、鈷及錳)。此可溶解及/或移除最初形成之共沉澱物中存在之雜質。洗滌可在至少一個洗滌步驟(或至少兩個洗滌步驟)，諸如至少一個再懸浮洗滌步驟中進行。最初形成之共沉澱物中之雜質可能藉助於締合或吸附存在，且可能需要洗滌以移除此類雜質，即使其實質上不沉澱。在一個實施例中，洗滌係利用水溶液(尤其相對較純水溶液，諸如蒸餾水)，或可利用包含鹼、酸或鹼性試劑之溶液(尤其水溶液)(此可實現雜質元素之所需移除)。洗滌步驟可包含複數個洗滌步驟。該複數個洗滌步驟可利用不同洗滌溶液。此可幫助移除不同雜質。此等洗滌溶液可移除夾帶有固體之經污染溶液，或可與固體反應以移除經部分共沉澱之雜質，或兩者。

【0124】 在該方法之一個實施例中，步驟(ii)之後為將共沉澱物(或沉澱之鎳、鈷及錳)與鋰混合。此隨後可為煅燒鋰及共沉澱物(或鎳、鈷及錳)。此可形成陰極活性材料(CAM)。共沉澱物可提供NMC材料用作新電池組中之陰極活性材料(CAM)。

【0125】 在一個實施例中，經煅燒之鋰化共沉澱物可提供大於10 mAh/g，或大於20、50、70、100、120、130、140、150、160、170、180、190、200 mAh/g之電池組效能。在此實施例中，電化學效能係藉由在以0.2 C充放電率於3.0-4.4 V之電壓範圍之間進行之硬幣型半電池電池組測試(coin half-cell battery test)中量測時的第一循環容量界定。

【0126】 在第一態樣之方法之另一實施例中，步驟(ii)之後可為藉由沉澱及/或離子交換來清除上清液中之殘留鎳及/或鈷及/或錳。

【0127】 在移除一或多種雜質之步驟之前或之後，進料溶液可包含一或多種雜質。此等雜質可選自 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 NH_4^{+} 、S、 F^{-} 及 Cl^{-} ；尤其選自 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、S、 F^{-} 及 Cl^{-} 。可另外或替代地存在其他雜質，諸如鐵、鋁、銅、鋅、鎘、鉻、矽、鉛、銦及鈦。雜質在進料溶液中可處於一定含量下，在該含量下，若雜質包括於最終共沉澱物中，則將對自其製備之CAM的效能具有不良影響。

【0128】 在一個實施例中，本文所描述之方法涉及必要時處理包含至少兩種選自Ni、Co及Mn之金屬的進料溶液以移除一些雜質，且視情況將所得溶液與足量的其他含Ni及/或Co及/或Mn之溶液混合以在溶液中達成所需Ni:Mn:Co比例(或Ni:Co、Ni:Mn或Co:Mn比例)。視情況在任何殘留雜質存在下，自溶液選擇性地沉澱共沉澱物，使得經過濾、洗滌及清潔的共沉澱物可就雜質而言為適當純淨的且具有適當特性，使得在進一步加工之後，可達成作為電池組材料之足夠效能。

【0129】 在一個實施例中，共沉澱物之沉澱係在一些雜質存在下進行。亦即，在沉澱步驟之前可不自溶液移除存在於進料溶液中(或用於產生進料溶液的固體材料中)的一些雜質。出現在共沉澱物中之此等雜質之

量可經由控制上游雜質移除或分離步驟及經由控制沉澱步驟及後續前驅體洗滌及清潔步驟來控制，使得此等雜質不會出現在最初形成之共沉澱物中，或出現在最初形成之共沉澱物中但隨後被洗出或移除，或其以在其預期用作電池組陰極材料時達成足夠的前驅體材料之效能的濃度及形式出現在最終共沉澱物中。應理解，在此上下文中「最初形成之共沉澱物」在本文中係指在pH調節之後最初自水性進料溶液沉澱的材料，且「最終共沉澱物」係指在如本文所述之任何後續純化步驟(例如洗滌、乾燥)之後由最初形成的共沉澱物產生的固體材料。最終共沉澱物可隨後用於製造鋰離子電池組之前驅體材料。在一個實施例中，如本文所述之共沉澱物為最初形成之共沉澱物。

【0130】 產生前驅體材料之習知或標準方法為以極高純度Ni或Co或Mn材料，諸如硫酸鹽、金屬、氫氧化物、氧化物、碳酸鹽等開始，且將此材料溶解於硫酸鹽溶液中。隨後將三種元素之溶液混合在一起以達成Ni:Co:Mn之所需比例。所得溶液不含有或含有不顯著量之任何雜質元素。此NiMnCo溶液亦可與一些含氨溶液混合，因為氨可充當可有利地介導沉澱反應之錯合劑。接著使用氫氧化鈉或碳酸鈉或上述氫氧化鈉或氫氧化銨與碳酸鹽之組合沉澱前驅體。此引起混合的含Ni/Co/Mn氧化物或碳酸鹽或氧化物及碳酸鹽之混合物沉澱。隨後過濾經沉澱之材料且用水洗滌。有時，亦再用額外碳酸鈉溶液對其洗滌或與之混合，此將使得任何殘留硫酸根離子經萃取。以此方式，具有適合的電池組效能之典型前驅體材料由非常高純度的進料產生。

【0131】 此標準方法之主要原因係因為認為生產電池組前驅體材料需要極高純度的進料以便避免任何雜質元素污染電池組材料，該等元素會

對電池組效能產生不利影響。

【0132】 然而，本發明人已出人意料地發現，一些元素可在前驅體生產製程期間存在，而對電池組材料效能無不利影響。此意謂有可能使用將此等元素引入至溶液中而不使其污染或不利地影響前驅體產物之進料及製程。在一些實施例中，可在共沉澱之前將至少一種雜質添加至水性進料溶液中。此可有助於共沉澱步驟(例如當至少一種雜質包含鈉鹽及鉀鹽時)。

【0133】 用於製備本發明方法中所用之水性進料溶液的材料可包括上文提及之同在申請中之申請案中所論述之彼等材料。其亦可包括Ni或Co或Mn材料，該等材料不含有大量的Ni或Co或Mn中之多於一者，儘管其亦可包括一或多種雜質。在一個實施例中，Ni、Co或Mn材料中之至少一者可包括至少一種雜質。因此，對於上文提及之同在申請中之申請案所論述的選擇性浸出條件此處亦適用於所使用之個別材料中之任一者。此等雜質僅需要在pH調節至一定濃度使得電池組材料之充足效能藉由最終共沉澱物而達成的步驟之前自水性進料溶液移除。在一些情況下，此等雜質中的一些之存在可實際上改良電池組材料之效能。

【0134】 諸如Li(I)、Na(I)及K(I)之鹼金屬通常高度溶於酸性溶液且不顯示穩定或氧化沉澱行為且因而將通常在製備水性進料溶液之浸出條件下溶解。諸如Mg(II)之鹼土金屬通常顯示類似行為。諸如Ca(II)之鹼土金屬一般亦為可溶的，然而在硫酸中可藉由各種硫酸鹽化合物之溶解度而限於相對較低濃度。因此，此等元素可存在於進料溶液中。然而，諸如Li、Na及K之鹼金屬一般可溶於至多大於12之pH值的水溶液中，且因此一般不顯著沉澱或共沉澱。諸如Mg之鹼土金屬可以約pH 8-9之氫氧化物形式

或以碳酸鹽形式沉澱。諸如Ca之鹼土金屬可在約pH 8-9下以碳酸鹽形式且在約pH 9-10下以氫氧化物形式沉澱。因此，在共沉澱步驟期間，謹慎地控制pH，以及可能的變數，諸如鹼添加物、溶液中元素之初始濃度及溶液中元素之最終濃度(及可影響此沉澱行為之其他變數，其可例如包括溫度、試劑添加速率、試劑濃度及洗滌條件)，且亦可能對沉澱試劑之選擇允許在形成共沉澱物(或若使用多個沉澱步驟及/或多個洗滌步驟，則為最終共沉澱物)期間控制此等元素之行為。不管Li、Na及K在直至比共沉澱物沉澱所處pH值高的pH值下可溶，若不進行選擇性沉澱及洗滌，則此等元素仍可實質上污染固體產物，尤其在共沉澱物沉澱之後此等元素在上清液中之量高於僅添加試劑用於共沉澱物自身沉澱時之量的情況下。

【0135】 此意謂作為製備進料溶液之進料，可使用亦含有顯著Li、Na、K、Mg或Ca雜質之任何Ni或Co或含Mn材料，且並非僅藉由選擇性溶解及雜質移除及/或分離步驟移除此等雜質，此等元素對電池組效能之任何不利影響可藉由如本文所述之方法避免，該等方法可涉及控制前驅體沉澱、洗滌及清潔製程。

【0136】 本文所述方法之步驟(ii)可使用例如碳酸鈉、氫氧化鈉、碳酸鉀、氫氧化鉀、碳酸鋰、氫氧化鋰、氨、碳酸銨及氫氧化銨中之任何一或多者作為沉澱試劑進行(例如調節進料溶液之pH)。

【0137】 本文所描述之方法之步驟(ii)可持續任何適合的時間。舉例而言，步驟(ii)可進行至少1小時、2小時、4小時、8小時、16小時、24小時、36小時或48小時。

【0138】 可使用對進料溶液中Ni、Co及/或Mn之濃度、Ni、Co及Mn溶液添加速率、pH調節速率、溫度、反應時間、老化時間及許多其他

因素(諸如存在錯離子，諸如氨)之謹慎控制來以Ni:Mn:Co之目標比例進行前驅體材料之沉澱，以產生初始共沉澱物，其接著可經過濾及洗滌以獲得具有充足效能的電池組前驅體材料。在形成初始共沉澱物後，可控制存在至少兩種金屬之環境以使至少兩種金屬之任何氧化降至最低或得到改善，或最大限度地氧化至少兩種金屬。此類控制可包含控制在至少兩種金屬或共沉澱物或初始共沉澱物或最終共沉澱物周圍之氛圍。控制氛圍可包含控制大氣或任何氣相中之氧濃度、大氣或任何氣相之壓力。

【0139】 已認為，對於呈氫氧化物形式之適合的共沉澱物陰極活性材料(前驅體材料)，共沉澱物中之鎳、錳及/或鈷之量以乾固體計較佳應為材料之至少約60%。另外大致40%可為氧化物或氫氧化物或碳酸鹽。在此60%之材料中，對於陰離子物種，諸如 SO_4^{2-} 、 F^- 及 Cl^- (但不包括上述氧化物、氫氧化物或碳酸鹽)，雜質限值通常指定為3000-4000 ppm；對於鹼金屬及鹼土金屬(除鋰以外)(或對於鹼土金屬)為300 ppm；對於金屬及類金屬為50 ppm。因此陰離子(尤其除氫氧化物、氧化物及碳酸鹽以外)可具有約200:1之NMC與雜質的莫耳比(或質量比)。300 ppm之Ca及Mg (或Ca、Mg、Na及K)提供約2000:1 NMC與雜質之固體莫耳比(或質量比)，且例如50 ppm之Fe產生約12,000:1 NMC與雜質莫耳比(或質量比)。

【0140】 水性進料溶液中鎳、錳及/或鈷之總量可為至少1g/L，或至少5g/L，或至少8 g/L，或至少10g/L或至少15 g/L或至少20 g/L，或至少30 g/L或至少50g/L或至少70 g/L或至少90 g/L或至少120 g/L或至少150 g/L或至少200 g/L。

【0141】 在一個實施例中，共沉澱物中至少兩種金屬之量經控制小於水性進料溶液中至少兩種金屬之100%。在一個實施例中，共沉澱物中

至少兩種金屬之量經控制小於水性進料溶液中至少兩種金屬之99%、小於95%、小於90%、小於80%、或小於70%、或小於50%、或小於20%。共沉澱物中之鎳、錳及鈷之量相對於水性進料溶液中之量可為與彼此不同的百分比或可相同。

【0142】 在一個實施例中，步驟(ii)中之上清液包含小於1 mg/L、或大於1 mg/L、或大於5、10、100、200、500或1000 mg/L之Ni、Co或Mn。

【0143】 在一實施例中，水性進料溶液中之鹼金屬(諸如Na、Li、K) (或至少一種鹼金屬)之濃度小於或等於100,000 ppm、或小於或等於80,000 ppm、或小於或等於60,000 ppm、或小於或等於50,000 ppm、或小於或等於40,000 ppm、或小於或等於30,000 ppm、或小於或等於20,000 ppm、或小於或等於15,000 ppm、或小於或等於10,000 ppm、或小於或等於7,000 ppm、或小於或等於5,000 ppm、或小於或等於4,000 ppm、或小於或等於3,000 ppm、或小於或等於2,500 ppm、或小於或等於2,000 ppm。在另一實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬與鹼金屬雜質(或至少一種鹼金屬雜質)之莫耳比可大於約1:50、或大於約1:10、或大於約1:5、或大於約1:1、或大於約5:1、或大於約10:1、或大於約20:1、或大於約50:1、或大於約80:1、或大於約100:1、或大於約120:1、或大於約150:1、或大於約180:1或大於約200:1。在另一實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬與鹼金屬雜質(或至少一種鹼金屬雜質)之莫耳比可小於約1:1、或小於約5:1、或小於約10:1、或小於約20:1、或小於約50:1、或小於約80:1、或小於約100:1、或小於約120:1、或小於約150:1、或小於約180:1或小於約200:1。在另一實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬與

鹼金屬雜質(或至少一種鹼金屬雜質)之莫耳比可為約1:10至23,000:1、或約1:10至100,000,000:1或約1:10至300,000,000:1。在另一實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬與鹼金屬雜質(或至少一種鹼金屬雜質)之莫耳比可為約1:50至23,000:1、或約1:50至100,000,000:1、或約1:50至300,000,000:1。在一個實施例中，鹼金屬雜質不來源於沉澱試劑。

【0144】 在一個實施例中，存在於水性進料溶液中引起共沉澱物之鹼金屬之百分比小於100%或小於99%或小於90%、或小於50%、或小於20%或小於1%。

【0145】 在另一實施例中，共沉澱物包含小於10 ppm之呈乾固體狀之鹼金屬，或小於250 ppm，或小於500 ppm，或小於1000 ppm，或小於2000 ppm，或小於5000 ppm，或小於20000 ppm。

【0146】 在一個實施例中，水性進料溶液中之陰離子物種雜質(諸如 F^- 及 Cl^- ，但尤其不包括上述氧化物、氫氧化物、硫酸鹽或碳酸鹽)(或至少一種陰離子物種雜質)之濃度小於或等於100,000 ppm、或小於或等於80,000 ppm、或小於或等於60,000 ppm、或小於或等於50,000 ppm、或小於或等於40,000 ppm、或小於或等於30,000 ppm或小於或等於20,000 ppm、或小於或等於10,000 ppm、或小於或等於5,000 ppm、或小於或等於4,000 ppm，尤其小於或等於3,000 ppm、或小於或等於2,500 ppm或小於或等於2,000 ppm。在另一實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬與陰離子物種雜質(或至少一種陰離子物種雜質)之莫耳比可大於約1:10、或大於約1:5、或大於約1:1、或大於約5:1、或大於約10:1、或大於約20:1、或大於約50:1、或大於約80:1、或大於約100:1、或大於約120:1、或大於約150:1、或大於約180:1或大於約200:1。在另一實施例中，水性進料溶

液中至少兩種金屬與陰離子物種雜質(或至少一種陰離子物種雜質)之莫耳比可小於約5:1、或小於約10:1、或小於約20:1、或小於約50:1、或小於約80:1、或小於約100:1、或小於約120:1、或小於約150:1、或小於約180:1或小於約200:1。

【0147】 在一個實施例中，存在於水性進料溶液中引起共沉澱物之陰離子物種的百分比小於100%、或小於99%、或小於90%、或小於50%、或小於20%或小於1%。

【0148】 在另一實施例中，共沉澱物包含小於10 ppm之呈乾固體狀之陰離子(不包括氫氧根、氧根、碳酸根或碳酸氫根陰離子)，或小於250 ppm，或小於500 ppm，或小於1000 ppm或小於2000 ppm，或小於5000 ppm，或小於20000 ppm。

【0149】 不希望受理論所束縛，本發明人咸信，歸因於諸如液體夾帶及原子取代之現象，一些陰離子(特定言之， F^- 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 及 NO_3^-)可在進行物理分離之後自身存在於共沉澱物中或上清液中。本發明人已有利地發現可使用指定方法很大程度上控制此等陰離子雜質。此類陰離子可藉由洗滌或再漿化共沉澱物至所需程度或藉由與洗滌或再漿化溶液反應來移除。

【0150】 在另一實施例中，水性進料溶液中之鹼土金屬雜質(諸如CA及Mg)(或至少一種鹼土金屬雜質)之濃度小於900,000 ppm、或小於700,000 ppm、或小於500,000 ppm、或小於200,000 ppm、或小於100,000 ppm、或小於50,000 ppm、或小於40,000 ppm、或小於30,000 ppm、或小於20,000 ppm、或小於10,000 ppm、或小於5,000 ppm、或小於1,000 ppm、或小於800 ppm、或小於600 ppm、或小於500 ppm、或小

於400 ppm、或小於300 ppm、或小於250 ppm或小於200 ppm、或小於150 ppm、或小於100 ppm、或小於50 ppm、或小於20 ppm、或小於10 ppm、或小於5 ppm、或小於1 ppm、或小於100 ppb、或小於10 ppb。在又一實施例中，水性進料溶液中之鹼土金屬雜質(諸如CA及Mg)(或至少一種鹼土金屬雜質)之濃度大於900,000 ppm、或大於700,000 ppm、或大於500,000 ppm、或大於200,000 ppm、或大於100,000 ppm、或大於50,000 ppm、或大於40,000 ppm、或大於30,000 ppm、或大於20,000 ppm、或大於10,000 ppm、或大於5,000 ppm、或大於1,000 ppm、或大於800 ppm、或大於600 ppm、或大於500 ppm、或大於400 ppm、或大於300 ppm、或大於250 ppm或大於200 ppm、或大於150 ppm、或大於100 ppm、或大於50 ppm、或大於20 ppm、或大於10 ppm、或大於5 ppm、或大於1 ppm、或大於100 ppb、或大於10 ppb。在另一實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬與鹼土金屬雜質(或至少一種鹼土金屬雜質)之莫耳比大於約1:50、或大於約1:20、或大於約1:10、或大於約1:1、或大於約10:1、或大於約50:1、或大於約100:1、或大於約200:1、或500:1、或大於約1000:1、或大於約1500:1、或大於約2000:1、或大於約5,000:1或大於約10,000:1。在一個實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬與鹼土金屬雜質(或至少一種鹼土金屬雜質)之莫耳比為約300,000,000:1至約1:10；或大於約1:10，或大於約1:1。在一個實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬與鹼土金屬雜質(或至少一種鹼土金屬雜質)之莫耳比小於1:50、或小於1:20、或小於1:10、或小於1:5或小於1:1、或小於約5:1、或小於約10:1、或小於約20:1、或小於約50:1、或小於約80:1、或小於約100:1、或小於約120:1、或小於約150:1、或小於約180:1、或小於約200:1、或小於約

500:1、或小於約1000:1、或小於約2000:1、或小於約5000:1、或小於約10,000:1。在一個實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬:鹼土金屬之比例(以重量計)小於10,000:1。在一個實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬:鈣之比例(以重量計)小於10,000:1。在另一實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬:鎂之比例(以重量計)小於10,000:1。在一個實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬:除鎳、鈷、錳及鹼土金屬及/或鹼金屬以外之金屬之比例(以重量計)小於6,000:1。

【0151】 在一個實施例中，存在於水性進料溶液中據報導會在共沉澱物中之鹼土金屬物種之百分比小於100%、或小於99%、或小於90%、或小於70%、或小於50%、或小於10%、或小於1%、或小於0.5%、或小於0.1%。

【0152】 在另一實施例中，共沉澱物包含小於10 ppm之呈乾固體狀之鹼土金屬，或小於250 ppm，或小於500 ppm，或小於1000 ppm或小於2000 ppm，或小於5000 ppm，或小於10000 ppm。

【0153】 在另一實施例中，水性進料溶液中之金屬及類金屬雜質(或至少一種金屬或類金屬雜質)的濃度小於250 ppm，尤其小於50 ppm。在另一實施例中，水性進料溶液中金屬及類金屬雜質(或至少一種金屬或類金屬雜質)之濃度大於1 ppb，尤其大於100 ppb，或大於1 mg/L，或大於5 mg/L，或大於10 mg/L或大於20 mg/L或大於50 mg/L。例示性金屬及類金屬雜質可尤其選自由以下組成之群：鐵、鋁、銅、鋅、鎘、鉻、矽、鉛、銻、銦及鈦。在一個實施例中，至少兩種金屬與金屬及類金屬雜質(或至少一種金屬或類金屬雜質)之莫耳比小於50:1、或小於100:1、或小於500:1、或小於1,000:1、或小於5,000:1、或小於10,000:1、或小於

20,000:1、或小於40,000:1、或小於60,000:1、或小於80,000:1、或小於100,000:1、或小於500,000:1。在一個實施例中，至少兩種金屬與Fe雜質之莫耳比是約300,000,000:1至約10,000:1；或大於約10,000:1，或大於12,000:1。在一個實施例中，至少兩種金屬與Fe雜質之莫耳比小於10,000:1，或小於20,000:1，或小於100,000:1，或小於500,000:1，或小於1,000,000:1。在一個實施例中，至少兩種金屬與Al雜質之莫耳比係約300,000,000:1至約10,000:1；或大於約10,000:1，或大於12,000:1。在一個實施例中，至少兩種金屬與Al雜質之莫耳比小於10,000:1，或小於20,000:1或小於100,000:1。

【0154】 在一個實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬:鐵之比(以重量計)小於16,000:1。在一個實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬:銅之比例(以重量計)小於6,000:1。在一個實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬:鋁之比例(以重量計)小於10,000:1。在一個實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬:銻之比例(以重量計)小於500,000:1。在一個實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬:鎢之比例(以重量計)小於500,000:1。在一個實施例中，水性進料溶液中至少兩種金屬:鉛之比例(以重量計)小於500,000:1。

【0155】 在一個實施例中，存在於水性進料溶液中引起共沉澱物的金屬及類金屬物種之百分比小於90%，或小於10%或小於1%。

【0156】 在另一實施例中，共沉澱物包含小於10 ppm之呈乾固體狀之金屬及類金屬物種，或小於250 ppm、或小於500 ppm、或小於1000 ppm、或小於2000 ppm、或小於5000 ppm、或小於10,000 ppm。

【0157】 然而，本發明人已發現，上述規格在一些情況下可能有些

任意。舉例而言，最終共沉澱物中至多500或1000 ppm之Ca及Mg似乎對電池組材料效能沒有顯著影響。因此，很可能此等元素之較低比例可為可接受的。認為至少兩種金屬:Ca之至多1000:1之鈣含量可存在於共沉澱物中而無不利影響。

【0158】如本文中其他處所闡述，當使用本發明方法產生最終共沉澱物時，有可能很大程度上避免許多此等元素沉澱，而對於其他元素，一定程度之共沉澱相對不可避免。然而，在後一情況下，雜質之共沉澱可能對最終共沉澱物之效能具有極小影響，或當用於電池組材料中時提供最終共沉澱物可接受之效能。

【0159】使用Mg作為實例，有可能以100%，接近100%，小於100%，小於50%，低至實質上小於10%達成Mg共沉澱。若假定自溶液之1% Mg沉澱及Ni、Co及Mn沉澱，則進料溶液中至少兩種金屬:Mg之比例為10:1將使得能夠達成共沉澱物中至少兩種金屬:Mg之1000:1比例。

【0160】本發明人已發現，即使較少Mg共沉澱亦為可能的且已證明含有1:17之兩種金屬:Mg的進料溶液可用於產生可接受的共沉澱物。因此，具有至多1:10或甚至1:50的至少兩種金屬:Mg之進料溶液可以所需Mg比例提供可接受的共沉澱物。進料溶液具有至多1:1或甚至1:10的至少兩種金屬:Mg亦可提供可接受之共沉澱物。對於Ca之類似比例亦為可能可達成的。

【0161】對於諸如Fe之其他元素，共沉澱可為100%、接近100%或小於100%。在100% Fe共沉澱及100%至少兩種金屬之沉澱下，為達成初始共沉澱物中12,000:1之至少兩種金屬:Fe之比例(其大致等效於最終共沉澱物中之50 ppm濃度目標)，12000:1之溶液中至少兩種金屬:Fe之比例將

為上限。在此情況下，該方法仍可允許處理此水性進料溶液以產生共沉澱物。然而，若進行小於100% Fe共沉澱，則水性進料溶液中至少兩種金屬:Fe之比例可低於12,000:1且可在共沉澱物中達成小於50 ppm Fe。亦有可能在最終共沉澱物中可容許超過50 ppm Fe或其他元素，而對電池組材料效能無顯著影響。

【0162】 相反，沒有雜質之進料溶液基本不可能容易地獲得或用於本發明中。存在之各雜質或組合雜質之實際最小值可為約2 ppb，或約3、5、10、50、100、200或500 ppb，或約1、2、5、10、50、100、200、500、1000、2000、5000或10000 ppm。

【0163】 在一個實施例中，共沉澱物中至少一種雜質相對於至少兩種金屬之量小於水性進料溶液中至少一種雜質相對於至少兩種金屬之量。在一個實施例中，共沉澱物在水性進料溶液中包含小於100%之至少一種雜質，尤其在水性進料溶液中包含小於90%、或80%、或70%、或60%、或50%、或40%、或30%、或20%、或10%之至少一種雜質。在一個實施例中，共沉澱物在水性進料溶液中包含小於100%之鹼金屬及陰離子，尤其在水性進料溶液中包含小於90%、或80%、或70%、或60%、或50%、或40%、或30%、或20%、或10%之鹼金屬及陰離子。在一個實施例中，共沉澱物在水性進料溶液中包含小於100%之鹼土金屬，尤其在水性進料溶液中包含小於90%、或80%、或70%、或60%、或50%、或40%、或30%、或20%、或10%之鹼土金屬。在一個實施例中，共沉澱物在水性進料溶液中包含小於100%之鹼金屬及離子物種；且上清液在水性進料溶液中包含至少0.1%之鹼土金屬、小於100%之鹼金屬及離子物種及小於100%之除鹼金屬及鹼土金屬以外之金屬。

【0164】 在一個實施例中，至少1%且至多100%之鎳、鈷及/或錳衍生自不純進料源(其中鎳、鈷及/或錳:雜質之比例小於0.01:1、小於0.1:1、小於1:1、小於10:1、小於100:1、小於500:1、小於1000:1、小於5000:1、小於10,000:1、小於50,000:1、小於200,00:1或小於500,000:1)。

【0165】 本發明人已有利地發現，藉由加工不純溶液，可在最終產物中控制有益雜質之含量。在先前技術方法中，此類有益雜質(諸如Mg或Al)可作為摻雜劑分別添加。本發明之方法可允許避免此成本，同時仍產生可接受的共沉澱物。此允許廣泛多種進料用於該等方法中。此在如下情況下亦為尤其重要的：在一些特定進料含有亦可用作摻雜劑(例如，鋁及鎂)之雜質之情況下；或在再循環電池組進料用作此等可含有亦可用作摻雜劑之雜質的再循環材料的情況下，且使用所描述方法可允許存在於該進料中的此等雜質以使得其報導為以所需濃度於上清液及共沉澱物中之方式而被控制。在所有此等情況下，合乎需要的摻雜劑元素之實質性部分可來源於包含至少一種金屬及至少一種雜質之進料。

【0166】 如先前所論述，典型先前製程以特定比例及純度將高純度的個別硫酸鎳、硫酸鈷及硫酸錳鹽進料溶解於溶液中，且隨後對該溶液進行共沉澱。在此類製程中，此類鹽進料可具有例如5 ppm或更少的雜質。使用六水硫酸鎳鹽製備NMC材料所需的兩種規格之實例如下表所示。鑒於用於生產NMC材料的此等鹽之極低雜質允許濃度，用於NMC沉澱之溶液具有同樣低的NMC:雜質比例，如第二張表中指示。由於本發明能夠由含有較多雜質之材料生產NMC材料而無需在NMC生產之前進行自溶液移除該等雜質之昂貴步驟，故避免了將進料純化至此極低雜質濃度之成本為本發明之主要優勢。

	A	B
鎳，質量%	>22.3	>22.2
鈷，ppm	<10	<10
錳，ppm	<2	<10
鐵，ppm	<3	<10
銅，ppm	<1	<5
鈉，ppm	<15	<20
鈣，ppm	<4	<5
鎂，ppm	<10	<10
鋅，ppm	<3	<5
鉛，ppm	<5	<5
鉻，ppm	<5	<5
鎘，ppm	<1	<5
鋁，ppm	<5	<5
矽，ppm	<10	<20
鉀，ppm	<10	<20
氯化物，ppm	<10	<5
氟化物，ppm	<1	<1
砷，ppm	<1	<5

	質量比Ni: 雜質A	質量比Ni: 雜質B	莫耳比Ni:雜 質A	莫耳比Ni: 雜質B
鈷	<22300	<22300	<22391	<22391
錳	<111500	<22300	<104367	<20873
鐵	<74333	<22300	<70726	<21218
銅	<223000	<44600	<241439	<48288
鈉	<14867	<11150	<5823	<4367
鈣	<55750	<44600	<38068	<30455
鎂	<22300	<22300	<9235	<9235
鋅	<74333	<44600	<82802	<49681
鉛	<44600	<44600	<157448	<157448
鉻	<44600	<44600	<39511	<39511
鎘	<223000	<44600	<427109	<85422
鋁	<44600	<44600	<20503	<20503
矽	<22300	<11150	<10671	<5336
鉀	<22300	<11150	<14855	<7428
氯化物	<22300	<44600	<13470	<26940
氟化物	<223000	<223000	<72182	<72182
砷	<223000	<44600	<284661	<56932

【0167】 在一些先前技術文件中，用於製備NMC共沉澱溶液之進料為NMC類材料或先前用作或可能已用作電池組陰極之材料，其可含有一

些雜質元素以及含有Ni、Co及Mn元素中之至少一者。在此類情況下，原料中可存在極少(若存在)雜質，或進料中存在之雜質的濃度較低使得該材料將等效於標準高純化進料。在此類情況下，共沉澱可在非選擇性條件下進行。

【0168】 用於該等方法中之進料(或步驟A中之進料混合物)可包括包含雜質之再循環材料、礦產物、中間產物及/或NMC鹽。

【0169】 再循環材料可包括但不限於廢鋰離子電池組(黑色塊狀物)及包含鎳、鈷及/或錳之所用催化劑。再循環材料可包含Co/Mn/Ni中之至少一者以及至少一種雜質。許多先前技術方法未能考慮雜質之存在，諸如下列之黑色塊狀物：Zn、Cr、W、P、Ti、S、Pb、K、Mo、Nb、Ba、Cd、V、Rb、Y、Zr、Pt、Sb、Sc、Si及/或Sn。此類雜質可實質上或完全地自藉由本申請案之方法形成之共沉澱物移除。在一些情況下，在一些再循環材料中，一些雜質元素經由污染存在或經由初始鋰離子電池組組成的變化而存在。

【0170】 可浸出包含鎳、鈷及錳中之一或多者的礦及或礦中間產物以製備適用於共沉澱之水性進料溶液。此類進料可固有地含有雜質，且可包含紅土及硫化物(及其浮選精礦)以及更多經加工之進料，諸如MHP及MSP。據本發明人所知，在先前技術中尚未考慮自包含諸多類型之雜質的此類進料且以存在於此類礦及礦中間產物中之濃度生產共沉澱物。

【0171】 包含雜質之NMC鹽可為例如純Co及Mn鹽與含有至少一種雜質之Ni鹽之組合或純鹽及不純的鹽之其他組合。

【0172】 在一個實施例中，步驟(ii)可包含以下步驟：在較低pH下進行共沉澱，改變鹼投配方法，改變鹼類型，添加沉澱劑或調節至少兩種

金屬在水性進料溶液中之濃度。此類步驟可幫助控制共沉澱之選擇性。舉例而言，由於形成穩定 CaCO_3 ，碳酸鹽鹼(諸如碳酸鈉)可能較不適用於包含高濃度Ca之水性進料溶液。在此情況下，氫氧化物鹼可提高選擇性。鹼投配之方法可包含連續、半連續、半分批或分批投配，或其組合。本發明之方法亦可幫助控制共沉澱物之物理特性。此類物理特性可包含粒度、容積密度、敲緊密度、形態、形狀及結晶度。

【0173】 在一個實施例中，共沉澱步驟(步驟(ii))可包含添加沉澱劑至進料溶液。沉澱劑可為氧化劑、鹼或有機陰離子化合物。氧化劑及還原劑可如在本說明書中其他地方所定義。有機陰離子化合物可包含草酸鹽。可以一定化學計量將沉澱劑添加至至少兩種金屬(例如至少1當量、1.5當量、2當量、2.5當量或3當量沉澱劑)。可以亞化學計量將沉澱劑添加至至少兩種金屬(例如小於1、0.9、0.8、0.7或0.6當量沉澱劑)。使用亞化學計量之沉澱劑可能使得自進料溶液回收小於100%之至少兩種金屬。

【0174】 在共沉澱步驟(步驟(ii))之後，該方法可另外包含與鋰混合。其可包含煅燒。此等步驟可引起陰極活性材料(CAM)產生。

【0175】 亦可藉由向進料溶液中添加氧化劑來控制氧化(其可包括控制或添加呈氣態形式之氧化劑)以便在步驟(ii)之前引起Mn、Co及Ni中之一或多者氧化，以便調節或達成此等元素在固體中之某一比例，且允許在共沉澱步驟期間此等元素比雜質元素多的選擇性。

【0176】 在已形成共沉澱物後，其可藉由任何適合手段分開以便使其分離。此等包括沈降、離心、過濾、傾析及此等之任何組合。該方法可包含傾析及/或過濾以便分離共沉澱物。隨後可洗滌經分離之共沉澱物。其可用適合的洗劑來洗滌以移除任何非所要雜質。適合的洗劑為鹼性、

水、酸或氨洗劑。鹼性洗劑之pH可大於約9或大於約10、11或12。

【0177】可視情況在洗滌之後補充共沉澱物與鋰。因此，方法可包含將鋰添加至共沉澱物。鋰可呈例如氫氧化鋰或碳酸鋰形式。此可呈以物理方式將共沉澱物與鋰混合之形式。鋰可以大於約1:1的Ni、Co及Mn之總和之莫耳比添加。

【0178】可乾燥共沉澱物。其可在任何適合的溫度下乾燥，例如約80℃與約150℃，或約80℃與100之間℃、100℃與150℃、100℃與130℃、130℃與150℃或90℃與120℃，例如約80℃、90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃或150℃。其可藉由使空氣或某一其他氣體在指定溫度下穿過共沉澱物來進行，或其可包含使共沉澱物在該溫度下靜置。乾燥時間可足以獲得以重量計小於約10%，或小於約5%、2%、1%、0.5%、0.2%或0.1%之水分含量。其可持續至少約5小時，或至少約6、7、8、9或10小時，或約5至約20小時，或約5至15、5至10、10至15、15至20或7至12小時，例如約5、6、7、8、9、10、11、12、13、14或15小時。

【0179】在一個實施例中，可重複第一態樣之方法之步驟(i)及(ii)。亦即，該方法可包含：

(i) 提供包含該至少一種金屬(或至少兩種金屬)及至少一種雜質之水性進料溶液；及

(ii) 將進料溶液之pH調節至約6.2與約11之間，視情況在約6.2與約10之間或在約6.2與約9.2之間，以便提供：(a)包含該至少一種金屬(或至少兩種金屬)之共沉澱物；及(b)包含該至少一種雜質之上清液；

(iii) 自該上清液分離該共沉澱物；

(iv) 將該共沉澱物溶解於溶液中，以提供其中至少一種金屬(或至少

兩種金屬)至少部分地溶解之溶液；及

(v) 將步驟(iv)之溶液之pH調節至約6.2與約11之間，視情況約6.2與約10之間或約6.2與約9.2之間，以便提供：(a)包含該至少一種金屬(或至少兩種金屬)、至少兩種金屬之共沉澱物；及(b)包含該至少一種雜質之上清液。

在一個實施例中，步驟(iv)可包含將共沉澱物溶解於酸性溶液中。步驟(v)之特徵可如上文針對步驟(ii)所描述。此方法可有利地准許雜質更容易分離。舉例而言，步驟(v)中之溶液之pH可高於步驟(ii)之溶液之pH。

【0180】 在一個實施例中，該方法進一步包含使用共沉澱物生產鋰離子電池組之步驟。

【0181】 根據本發明之第二態樣，提供一種產生包含至少一種選自鎳、鈷及錳之金屬之沉澱物的方法，該方法包含：

(i) 提供包含該至少一種金屬之水性進料溶液；及

(ii) 將進料溶液之pH調節至約6.2與約11之間，視情況在約6.2與約10之間或在約6.2與約9.2之間，以便自進料溶液沉澱該至少一種金屬。

【0182】 水性進料可包含至少一種雜質。因此，調節進料溶液pH之步驟可提供包含該至少一種雜質之上清液。因此，在第二態樣之一個實施例中，提供一種產生沉澱物之方法，其中該沉澱物包含至少一種選自鎳、鈷及錳之金屬，該方法包含：

(i) 提供包含該至少一種金屬及至少一種雜質之水性進料溶液；及

(ii) 將進料溶液之pH調節至約6.2與約11之間，視情況在約6.2與約10之間或在約6.2與約9.2之間，以便提供：(a)包含該至少一種金屬之沉澱物；及(b)包含該至少一種雜質之上清液。

【0183】 第二態樣之特徵可如上文針對第一態樣所描述。在上下文准許之情況下，對第一態樣中之「至少兩種金屬」的提及可為對第二態樣中之「至少一種金屬」的提及。類似地，當上下文准許時，對第一態樣中之「共沉澱物」的提及可為對第二態樣中之「沉澱物」的提及。

【0184】 在第三態樣中，提供一種包含至少兩種選自鎳、鈷及錳之金屬的共沉澱物(或沉澱物)，該共沉澱物(或沉澱物)係藉由第一或第二態樣之方法產生。

【0185】 本發明係關於包含鎳、錳及/或鈷之共沉澱物的形成，其適用作用於生產鋰離子電池組之前驅體材料。含有一些含量之雜質的含Ni、Co及/或Mn材料之混合物可例如使用本申請案中所描述之製程至少部分選擇性地溶解。必要時，所得溶液可經處理以移除一些雜質且可與足量的一或多種其他含Ni及/或Co及/或Mn之溶液混合以達成所需Ni:Mn:Co比例。接著可在任何殘留雜質存在下在該溶液中選擇性地形成共沉澱物，使得經過濾、洗滌及清潔之產物相對於雜質而言為適當純淨的且具有適當特性，使得在進一步加工之後，可達成作為電池組材料之足夠效能。

【0186】 在一個實施例中，共沉澱物具有或包含小於約1000 ppm鐵，或小於500 ppm鐵，或小於200 ppm鐵，或小於100 ppm鐵，或小於50 ppm鐵，或小於約40 ppm鐵，或小於約20 ppm鐵，或小於約10 ppm鐵，或小於約5 ppm鐵，或小於約2.5 ppm鐵，或小於約1 ppm鐵。在另一實施例中，共沉澱物包含小於50,000 ppm或小於20,000 ppm、小於10,000 ppm、小於5,000 ppm、小於2,000 ppm、小於1,000 ppm、小於500 ppm、小於100 ppm、小於50 ppm、小於20 ppm、小於10 ppm或小於5 ppm鎂。在另一實施例中，共沉澱物包含小於50,000 ppm或小於20,000 ppm、小於

10,000 ppm、小於5,000 ppm、小於2,000 ppm、小於1,000 ppm、小於500 ppm、小於100 ppm、小於50 ppm、小於20 ppm、小於10 ppm或小於5 ppm鈣。在另一實施例中，共沉澱物包含小於50,000 ppm或小於20,000 ppm、小於10,000 ppm、小於5,000 ppm、小於2,000 ppm、小於1,000 ppm、小於500 ppm、小於100 ppm、小於50 ppm、小於20 ppm、小於10 ppm或小於5 ppm鹼土金屬。在另一實施例中，共沉澱物包含小於2,000 ppm、小於1,500 ppm、小於1,000 ppm、小於500 ppm、小於200 ppm、小於100 ppm、小於50 ppm、小於20 ppm、小於10 ppm或小於5 ppm鹼金屬。在另一實施例中，共沉澱物包含除鹼金屬及鹼土金屬以外小於2,000 ppm、小於1,500 ppm、小於1,000 ppm、小於500 ppm、小於200 ppm、小於100 ppm、小於50 ppm、小於20 ppm、小於10 ppm或小於5 ppm之金屬。在另一實施例中，共沉澱物包含小於2,000 ppm、小於1,500 ppm、小於1,000 ppm、小於500 ppm、小於200 ppm、小於100 ppm、小於50 ppm、小於20 ppm、小於10 ppm或小於5 ppm類金屬。在另一實施例中，共沉澱物包含除氫氧化物或碳酸鹽以外小於10,000 ppm、小於5,000 ppm、小於3,000 ppm、小於2,000 ppm、小於1,500 ppm、小於1,000 ppm、小於500 ppm、小於200 ppm、小於100 ppm、小於50 ppm、小於20 ppm、小於10 ppm或小於5 ppm之陰離子物種。

【0187】 在第四態樣中，本發明提供第三態樣之共沉澱物用於生產鋰離子電池組的用途。

【0188】 本發明之第三及第四態樣之特徵可如針對本發明之第一態樣所描述。

【0189】 根據本發明之第五態樣，提供一種產生包含至少兩種選自

鎳、鈷及錳之金屬的浸出液之方法，該方法包含：

A. 提供包含該等至少兩種金屬之進料混合物，該進料混合物為氧化進料、還原進料或未氧化進料中之一者，其中：

氧化進料具有氧化態大於2多於氧化態小於2的該等至少兩種金屬；

還原進料具有氧化態小於2多於氧化態大於2的該等至少兩種金屬，或具有實質上全部呈氧化態為2的該等至少兩種金屬及至少一些呈硫化物形式的該等至少兩種金屬；及

未氧化進料具有實質上全部呈氧化態為2的該等至少兩種金屬，且實質上沒有呈其硫化物形式之該等至少兩種金屬；

B. 用水溶液處理該進料混合物以形成包含該等至少兩種金屬之浸出液，其中該水溶液之pH使得該浸出液之pH在約-1與約7之間(或在約-1與約6之間；或在約1與約7之間，或在約1與約6之間)，且其中：

若該進料混合物為氧化進料，則該處理另外包含添加包含還原劑之試劑；及

若該進料混合物為還原進料，則該處理另外包含添加包含氧化劑之試劑；

其中該浸出液包含氧化態為2之該等至少兩種金屬。

【0190】 本發明之第五態樣之特徵可如針對本發明之第一或第二態樣所描述。

【0191】 根據本發明之第六態樣，提供一種產生包含選自鎳、鈷及錳之至少兩種金屬之浸出液的方法，該方法包含使包含至少兩種金屬之混合物與水溶液在一定pH下接觸，使得浸出液之pH在約1與約7之間(或在約1與約6之間)，由此提供在溶液中包含該等至少兩種金屬之該浸出液；其

中該進料混合物中該等至少兩種金屬之至少一部分具有2之氧化態。

【0192】 第六態樣之方法可包含用還原劑處理混合物之步驟。在一個實施例中，鎳、鈷及/或錳之至少一部分可呈氧化態，且該處理可還原氧化鎳、鈷及/或錳之至少一部分。應注意，此實施例類似於本發明之第五態樣。在一個實施例中，第六態樣之方法可包含自浸出液移除一或多種雜質之步驟。

【0193】 本發明之第六態樣之特徵可如針對本發明之第五態樣所描述。

【0194】 在第七態樣中，本發明提供包含至少兩種金屬，視情況全部三種金屬之浸出液，該等金屬係選自鎳、鈷及錳，該浸出液藉由第五態樣之方法產生。

【0195】 在第八態樣中，本發明提供包含至少兩種金屬，視情況全部三種金屬之浸出液，該等金屬係選自鎳、鈷及錳，該浸出液藉由第六態樣之方法產生。

【0196】 本文所描述之特徵中之任一者可與在本發明範圍內的本文所描述之其他特徵中之任一者或多者以任何組合形式進行組合。

【0197】 在一個實施例中，本發明係關於特定金屬之溶解，特定言之，鎳、鈷及錳中之兩者或三者之溶解。溶解可以至少部分選擇性方式進行。此出於保持Ni+Mn、Ni+Co或Mn+Co或實際上Ni+Mn+Co以及最少雜質溶解及/或Ni、Co或Mn之最小損失之目的，利用對最終pH在約1與約7之間或約1與約6之間的控制及對氧化反應及還原反應的控制，且可產生具有用於沉澱電池組前驅體材料的大致恰當比例之溶液。該製程可隨後自所得溶液移除及/或分離一些雜質，使得所得溶液可用於生產電池組前驅體

材料。視初始固體材料而定，此可能需要使用還原劑、氧化劑兩者或兩者都不使用。材料無需一定包括所有Ni Mn及Co，亦無需包括所有Ni、Mn及Co用於最終產物。此製程意欲產生用於產生前驅體材料之溶液。

【0198】 該方法之一個態樣為經由浸出及雜質移除或分離步驟使大部分所選金屬保持在一起，使得可調節所得浸出液中之Ni:Mn:Co之比例且在NMC類型材料之沉澱中使用該比例。

【0199】 在一實施例中用於本發明方法之進料混合物可包括來自SAL製程之殘餘物、來自此製程之產物、電池組材料、其他氧化物材料(諸如氧化鎳礦)、如MHP之中間鎳產物(混合氫氧化物沉澱物)、混合碳酸鹽沉澱物(MCP)或混合硫化物沉澱物(MSP)、其他硫化物材料(諸如硫化鎳礦、硫化鎳精礦或硫化鎳冰銅)或金屬材料，只要此等材料至少含有大量的Ni、Co及Mn中之至少兩者。

【0200】 此等材料通常可藉由含有Ni、Co及Mn之氧化態分類。鎳及鈷通常以可被稱為Ni(0)或Co(0)之金屬形式存在。此等可氧化成離子形式Ni(II)或Ni(III)以及Co(II)或Co(III)。Mn可以Mn(0)、Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)及Mn(VII)形式存在。此等元素之其他氧化態可存在但較不常見。為了以相對選擇性方式溶解此等金屬，本發明人已發現，將元素之氧化態改變為(II)態為方便的。因此，考慮將Ni、Co及Mn之狀態高於(II)之任何材料相比於所需(II)形式氧化，且考慮將氧化態低於(II)之任何材料相比於所需(II)形式還原。以(II)狀態獲得此等元素之原因係，在該形式下，此等金屬中之全部三者在此等酸性溶液中顯著可溶。因此，獲得呈(II)態形

式之元素使其在較低酸性條件下溶解。此提供對多種雜質之選擇性。

【0201】來自SAL製程之殘餘物中大部分Ni為Ni(II)，大部分Co為Co(III)或混合型Co(II)/Co(III)形式之固體，且大部分Mn為Mn(III)或Mn(IV)。此可被分類為氧化進料。電池組陰極材料的大部分Ni為Ni(III)，大部分Co為Co(III)且大部分Mn為Mn(III)及Mn(IV)。此可被分類為氧化進料。氧化鎳礦的Ni可為Ni(II)或Ni(III)，Co為Co(II)或Co(III)且Mn為Mn(II)、Mn(III)及Mn(IV)。此等可分類為氧化進料。MHP及MCP中間物的大部分Ni為Ni(II)，大部分Co為Co(II)且大部分Mn為Mn(II)。此等進料將分類為未氧化進料。

【0202】MSP及其他硫化物材料的大部分Ni為Ni(II)，Co為Co(II)。通常存在與硫化物相關之極少Mn。此等硫化物材料中之Ni及Co與硫結合，因此為了使其溶解，不必氧化或還原Ni或Co，但有必要氧化硫以允許Ni及Co自硫化物形式釋放出。因此，硫化物源將歸類為還原進料。

【0203】金屬形式將具有大部分Ni為Ni(0)，大部分Co為Co(0)且大部分Mn為Mn(0)，但可能存在少量的呈亦與金屬相關之(II)態的此等元素之氧化物形式。因此，此等將歸類為還原進料

【0204】一般而言，氧化進料將需要藉由適當還原劑還原以使其能夠溶解且形成浸出液。未氧化進料將不需要顯著的還原劑或氧化劑以使Ni、Co及/或Mn能夠溶解以便形成浸出液。經還原進料將需要藉由適當氧化劑氧化以允許其溶解以便形成浸出液。

【0205】在一個實施例中，本發明方法之特徵為在氧化進料中，氧化鎳通常將為要還原之第一元素，接著為氧化鈷，且隨後氧化錳。此等三

種元素可減少至所需+2氧化態，且因此以控制促成浸出液之各元素之量的方式溶解。對還原劑之選擇或甚至還原劑隨後氧化劑之使用亦可控制此等金屬之溶解的程度。

【0206】此外，此行為允許在還原劑將與大量可消耗還原劑及/或藉由還原反應溶解之其他元素反應之前還原及溶解大量Ni/Co/Mn金屬。Fe為遵循與Ni及Co類似之特性的元素之實例。亦即，Fe可以Fe(II)及Fe(III)態存在，其中Fe(II)可顯著溶於低於約pH 7之酸中而Fe(III)僅在低於約pH 3下顯著可溶。然而，藉由謹慎控制試劑添加速率、添加量、試劑選擇、溫度及其他參數來控制還原可用於停止Fe(III)至Fe(II)之還原或使其降至最低，直至Ni、Co及Mn之大部分已反應成其(II)形式之後。替代地，還原之後可添加氧化劑，該氧化劑將與Fe(II)而非Ni(II) Co(II)或Mn(II)反應，或在與Ni(II) Co(II)及/或Mn(II)反應之前至少與Fe(II)反應，使Fe(II)氧化回Fe(III)且恢復至固相。因此，可達成Ni/Co/Mn在含Ni/Co/Mn之材料中遠離Fe之選擇性溶解。選擇性溶解步驟之後可為固體/液體分離步驟，例如傾析、離心、沈降及/或過濾。

【0207】控制還原及氧化之此方法亦可應用於經還原材料，諸如Ni、Co及Mn之硫化物及金屬源。硫化物材料可與氧化劑反應以使得硫化物部分氧化且使Ni、Co及Mn能夠溶解。可控制氧化劑及溶解度，使得材料之Ni、Co及Mn部分在材料之其他雜質部分氧化及/或溶解之前顯著氧化及溶解，由此產生含有Ni、Co及Mn之相對乾淨溶液。材料或溶液亦可經進一步氧化以在大量Mn、Co或Ni氧化及沉澱之前使諸如Fe之任何雜質元素氧化及沉澱。

【0208】類似地，金屬可與氧化劑(例如如上文所描述)反應以使得

所含有Ni/Co/Mn部分氧化至其(II)態且溶解，藉由控制氧化程度避免在Ni、Co及或Mn金屬(諸如貴金屬及鉑族金屬)或甚至更貴重金屬(包括銅、鉛及錫)之後氧化的任何其他金屬材料溶解。其他氧化亦可用於使諸如Fe之雜質金屬氧化及沉澱，或甚至氧化及沉澱Mn以允許控制溶液中之Ni:Co:Mn之比例。

【0209】 通常與此等材料相關之主要浸出雜質為鹼金屬元素(主要考慮因素為Li、Na、K)、鹼土金屬元素(主要考慮因素為Mg、Ca)、過渡金屬(主要考慮因素為Sc、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Cd)、其他金屬(主要考慮因素為Al、Sn、Pb)及類金屬(主要考慮因素為Si、As、Sb)。

【0210】 諸如Li(I)、Na(I)及K(I)之金屬高度可溶於酸性溶液中且不顯示穩定或氧化沉澱行為，且因此將通常在用於本文所述之製程中之浸出條件下溶解。Mg(II)顯示類似行為。Ca(II)一般亦為可溶的，然而在硫酸中，其將因各種硫酸鈣化合物之溶解度而限於相對較低濃度。一般而言，此等元素並非主要關注點，因為其可溶於至多高於大致8或9之pH的溶液中，且因此其將不污染電池組前驅體產物，因為其在用於回收Ni、Co及/或Mn之任何後續沉澱製程期間將保留於溶液中。

【0211】 對於其他顯著雜質元素，可藉由上文所論述之氧化及還原及pH特性來控制Fe溶解。Sc(III)、Ti(IV)、V(V)、Cr(III)、Al(III)、Sn(IV)、As(III)、Sb(III)及在一定程度上之Cu(II)、Zn(II)及Cd(II)之溶解可藉由浸出pH控制，因為此等元素在較低pH值下顯著可溶且在pH約1-7或1-6之範圍內的較高pH值下不顯著可溶。Pb(II)通常亦為可溶的，然而在硫酸中將受各種硫酸鉛化合物之溶解度限制。Si一般在約1-7或1-6之pH範圍內不顯著可溶。

【0212】 Cr、Sn、As及Sb可皆採用影響其溶解度之其他氧化態。

通常，此等元素之較高氧化態為更可溶的，因此可控制其氧化或還原以便達成所提及之氧化態，其繼而將達成Ni/Co/Mn相對於此等元素之所需選擇性。

【0213】 如上文所論述，本文一個實施例中所述之方法之目標為藉由控制氧化及還原反應及溶液pH而獲得溶液中之Ni、Co及/或Mn以及最少的雜質。

【0214】 可進行後續雜質移除步驟，諸如pH調節、離子交換、溶劑萃取、沉澱及/或膠結反應，以便自此溶液移除及/或分離其他雜質。舉例而言，Cu、Zn及Cd可藉由各種離子交換或溶劑萃取製程自溶液移除。替代地或另外，Ni、Co及Mn中之任何兩者或全部可藉由離子交換或溶劑萃取與浸出液中之雜質分離，使得此等雜質一起保留。

【0215】 可調節用於浸出製程中之不同材料之比例以便靶向最終浸出液中之Ni:Co:Mn之所需比例。

【0216】 亦可在任何雜質移除步驟之前或之後向浸出液中添加額外Ni或Co或Mn以便視需要調節Ni:Co:Mn之比例。

【0217】 在一個實施例中，最終目標可為具有所需Ni:Co:Mn比例以及足夠純度之溶液，使得電池組陰極前驅體材料可由該溶液產生。

【0218】 應注意，術語NMC係指任何含有Ni、Co及Mn之材料，其可用作電池組中之活性材料。

【圖式簡單說明】

【0219】 可自以下實施方式辨別本發明之較佳特徵、實施例及變化形式，以下實施方式為熟習此項技術者提供足夠的資訊以執行本發明。本

實施方式不應被視為以任何方式限制本發明之前述發明內容之範疇。

【0220】 不管可能屬於本發明之範疇內的任何其他形式，但現將參考隨附圖式僅藉助於實例描述本發明之較佳實施例，在隨附圖式中：

【0221】 圖1展示根據包括本發明之一實施例之方法產生包含自固體殘餘物獲得之鎳、錳以及鈷之共沉澱物的方法的流程圖；

【0222】 圖2展示根據包括本發明之第二個實施例之方法產生包含鎳、錳及鈷之共沉澱物的第二種方法的示意圖；

【0223】 圖3展示使用酸預洗滌步驟自鈷精礦移除非所需金屬的基於濾液體積之情況；及

【0224】 圖4a及圖4b展示在還原條件下在浸出預洗滌之鈷精礦的過程中各種金屬至溶液之回收率相比於pH的曲線圖；

【0225】 圖5a、圖5b及圖5c展示在終止還原反應過程中各種金屬之溶液相濃度之變化的曲線圖；

【0226】 圖6a-6d展示主要元素至溶液之回收率相對於反應時間及pH之曲線圖，其中固體在55°C之反應器溫度下用5%初始固體及100%化學計量添加之SO₂處理2.5小時。所使用固體為：圖6a - BMJ-A；圖6b - BMJ-B；圖6c - BMC；圖6d - BMK；

【0227】 圖7a-7d展示主要元素至溶液之回收率相對於反應時間及pH之曲線圖，其中BMK固體在55°C之反應器溫度下用5%初始固體及100%化學計量添加之SO₂處理，且在多種條件下添加酸。藉由以下添加酸：圖7a-在取樣點處逐步添加H₂SO₄以將pH降低至4.5，且在2.5小時內添加SO₂ (31 mL/min)；圖7b-連續添加H₂SO₄以在200分鐘內得到100%化學計量需要量(1 mL/min)，且在2.5小時內添加SO₂ (31 mL/min)；圖7c-連

續添加 H_2SO_4 以在1.5小時內得到100%化學計量需要量(2.2 mL/min)，且在1.5小時內添加 SO_2 (52 mL/min)；圖7d-在反應開始時遞送100%化學計量需要量 H_2SO_4 ，且在0.5小時內添加 SO_2 (220 mL/min)。圖7e展示主要元素至溶液之回收率相對於反應時間及pH之比較圖，其中BMK固體在 55°C 之反應器溫度下用5%初始固體處理且不用 SO_2 ，且連續添加 H_2SO_4 以在200分鐘內得到100%化學計量需要量(1 mL/min)；

【0228】 圖8展示主要元素至溶液之回收率相對於反應時間及pH之曲線圖，其中BMK固體在 55°C 之反應器溫度下在1.5小時內用20%初始固體100%化學計量添加(290 mL/min)之 SO_2 處理且連續添加50% H_2SO_4 以在1.5小時內得到100%化學計量需要量(2.9 mL/min)；

【0229】 圖9a及圖9b展示主要元素至溶液之回收率相對於反應時間及pH之曲線圖，其中BMK固體在反應器溫度下在1.5小時內用5%初始固體及100%化學計量添加(52 mL/min)之 SO_2 處理且連續添加 H_2SO_4 以在1.5小時內得到100%化學計量需要量(2.2 mL/min)。反應器溫度為：圖9a- 75°C ；圖9b- 35°C ；

【0230】 圖10展示本發明之一個實施例之方法的流程圖；

【0231】 圖11展示本發明之另一實施例之方法的流程圖；

【0232】 圖12展示在 75°C 、50 ml/min空氣以及藉由自動滴定2.5 M NaOH調節pH的情況下，pH相對於目標金屬沉澱之圖式；

【0233】 圖13展示在 75°C 、50 ml/min空氣以及藉由自動滴定2.5 M NaOH調節pH的情況下，pH相對於雜質元素沉澱之圖式；

【0234】 圖14展示在 75°C 、50 ml/min空氣以及藉由自動滴定200 g/l Na_2CO_3 調節pH的情況下，pH相對於目標金屬沉澱之圖式；

【0235】 圖15展示在75℃、50 ml/min空氣以及藉由自動滴定200 g/l Na₂CO₃調節pH的情況下，pH相對於雜質元素沉澱之圖式；

【0236】 圖16展示在75℃、50 ml/min空氣以及藉由添加固體MnCO₃及BNC隨後自動滴定200 g/l Na₂CO₃初始調節pH的情況下，pH相對於目標金屬沉澱之圖式；

【0237】 圖17展示在75℃、50 ml/min空氣以及藉由添加固體MnCO₃及BNC隨後自動滴定200 g/l Na₂CO₃初始調節pH的情況下，pH相對於雜質元素沉澱之圖式；

【0238】 圖18展示在75℃、50 ml/min空氣以及藉由自動滴定200 g/l Na₂CO₃調節pH的情況下，pH相對於目標金屬沉澱之圖式。在150分鐘時藉由添加鹼進行固液分離，持續到180分鐘時；

【0239】 圖19展示在75℃、50 ml/min空氣以及藉由自動滴定200 g/l Na₂CO₃調節pH的情況下，pH相對於雜質元素沉澱之圖式。在150分鐘時藉由添加鹼進行固液分離，持續到180分鐘時；

【0240】 圖20展示共沉澱最終pH及初始NMC比例對最終NMC組成之影響；

【0241】 圖21展示在不同NMC最終沉澱pH下Ca²⁺及Mg²⁺之沉澱程度。溶液中初始50 mg/L Ca + 200 mg/L Mg。溶液中初始0.12 mol/L Ni、0.02 mol/L Co及x mol/L Mn (x=0.02、0.04及0.06)使NMC比例自6:2:2至6:3:2及6:4:2變化；

【0242】 圖22展示在不同NMC最終沉澱pH下Ni²⁺、Co²⁺及Mn²⁺之沉澱百分比。在溶液中初始0.12 mol/L Ni、0.02 mol/L Co及x mol/L Mn (x=0.02、0.04及0.06)使NMC比例自6:2:2(實心紅點)至6:3:2(紅圓圈)及

6:4:2(紅矩形)變化；

【0243】 圖23說明根據本發明之一個實施例自紅土礦樣品浸出回收；

【0244】 圖24說明自根據本發明之一實施例的經調節之紅土礦浸出溶液之NMC沉澱的至固體之回收率；

【0245】 圖25說明自根據本發明之一實施例之硫酸浸出MSP的至溶液之浸出回收率；

【0246】 圖26說明自根據本發明之一實施例的經調節之硫化精礦浸出溶液之NMC沉澱的至固體之回收率；及

【0247】 圖27說明自根據本發明之一實施例之硫酸浸出摻合型鈷精礦/黑色塊狀物的至溶液之浸出回收率。

【實施方式】

交叉參考

【0248】 本申請案主張在2021年3月2日申請之澳大利亞臨時專利申請案第2021900570號及在2021年3月2日申請之澳大利亞臨時專利申請案第2021900571號之優先權；此等申請案之內容以全文引用之方式併入本文中。

【0249】 現將參考圖1至圖27論述本發明之例示性方法。

【0250】 圖1中說明產生本發明之包含鎳、錳及鈷之共沉澱物的第一例示性方法10。沉澱方法主要係關於前25個步驟。

【0251】 該方法包含用還原劑在水溶液中在約1至6之pH下(在20下)處理包含鎳、鈷及錳之混合物15的步驟。在混合物15中，鎳、鈷及/或錳之一部分呈氧化態，且用還原劑處理使氧化鎳、鈷及/或錳之至少一部分

還原，由此提供包含溶解之鎳、鈷及錳之水溶液。

【0252】 混合物尤其為濕濾餅，尤其獲自PCT/AU2012/000058中所揭示之選擇性酸浸出(SAL)製程(但亦可使用來自鋰離子電池組之包括鎳、鈷及錳的陰極材料)。廣泛地，藉由以下方式獲得濕濾餅：使包含鎳、鈷及錳之混合氫氧化物沉澱物與包含氧化劑之酸性溶液在一定pH下接觸以使鈷穩定在固相中，同時鎳溶解於酸性溶液中；且隨後自酸性溶液分離固相，其中固相至少包含鎳、鈷及錳。在此例示性實施例中，固相為濕濾餅。

【0253】 在使用浸出劑及還原劑之處理步驟中，濕濾餅可包括呈氧化形式之鈷、鎳及/或錳，亦即Co(III)、Co(IV)、Mn(III)、Mn(IV)、Mn(VII)、Ni(III)或Ni(IV)。然而，此材料亦可含有大量未氧化或還原之鈷、錳或鎳，例如呈Co(II)、Mn(II)或Ni(II)形式。還原鈷、錳及鎳比氧化形式更可溶於pH為1至6之水溶液。

【0254】 當進行處理步驟時，pH可隨時間推移而降低。進行處理步驟之較佳pH為約3-4之最終pH (儘管約2-3之最終pH在更具侵蝕性條件下可為合適的)，且經由處理步驟，經由添加其他浸出劑或鹼使pH控制在此pH下。較佳的浸出劑為硫酸，然而，鹽酸、硝酸或有機酸可為合適的。處理步驟中之還原劑較佳為二氧化硫氣體，因為此二氧化硫氣體足以還原鈷、錳及鎳，且不將任何額外雜質引入至水溶液中。在處理步驟中控制還原劑之添加，以便控制鈷、鎳及/或錳之還原。處理步驟在密封容器中進行以控制氣體損失。使用約1化學計量當量的針對混合物中組合莫耳量之氧化鈷、氧化錳及氧化鎳的還原劑，以控制方式添加還原劑。處理步驟在攪拌下在約80°C至約95°C之溫度下進行約2小時，或在攪拌下在約55°C之

溫度下進行約1-5小時。

【0255】 在處理步驟20之後，表示本發明之水性進料溶液的水溶液包含溶解之鎳、鈷及錳，以及雜質，諸如砷、鋁、鋇、鎘、碳、鉻、銅、鉛、矽、鉍、亞硫酸鹽、氟、氟化物、氯化物、鈦、鋅、釷及鈾；尤其鋁、銅及鐵(例如，若始於來源於黑色塊狀物之材料)或鋅、鈣及鎂(以及鐵及鋁)(例如若始於來源於MHP之材料)。水溶液亦包含夾帶固體，該等夾帶固體包含雜質，諸如鋁、鋇、鎘、碳、鉻、銅、鉛、矽、氟、鈦、鋅及鈾。

【0256】 在完成處理步驟20之後，自包含溶解的鎳、鈷及錳之水溶液移除一或多種雜質。藉由使來自處理步驟20之具有夾帶固體之液體流動至沈降器以傾析/過濾25自液體移除固體。自沈降器移除之固體返回至處理步驟20。自沈降器移除之液體在35處進一步經處理以移除雜質。自液體移除之例示性雜質可包括鐵、銅、鋅及鋁，且此可使用沉澱及/或離子交換分離技術達成。離子交換可有助於移除例如至少一些鋅。

【0257】 在移除及/或分離雜質之後，在40處自水溶液使鎳、鈷及錳共沉澱。然而，在共沉澱之前，可添加額外鈷、鎳及/或錳以將鎳、鈷及錳之比例調節至所需比例，或以在共沉澱物中提供所需比例。例示性比例為1:1:1 鎳:鈷:錳。添加之鈷、錳及鎳可呈 CoSO_4 、 NiSO_4 及/或 MnSO_4 或其他含鈷、錳及鎳之化合物形式。

【0258】 40處之共沉澱步驟可藉由調節包含溶解鎳、鈷及錳之溶液之pH，且較佳藉由調節溶液之pH至約7.5至約8.6進行。已發現，相較於使用更高pH範圍之情況，此pH範圍產生較少共沉澱或包括較少非所需雜質，諸如鎂及/或鈣之鹽。此步驟在80℃及大氣壓下進行。鎳、鈷及錳以

氫氧化物形式共沉澱。可利用兩階段再懸浮洗滌，使用0.5% NH_3 溶液。

【0259】 隨後例如經由在45處傾析或過濾自液體分離沉澱物。有利地，其他雜質經由共沉澱步驟移除，此係因為一些雜質保留於溶液中，諸如鈉、鉀、鎂、鈣及硫酸鹽。在55處，針對鎳、錳或鈷回收進一步處理液體(例如沉澱或離子交換)，且洗滌固體以移除其他雜質，且隨後與鋰混合且在50處煅燒。煅燒產物可用於提供用作新電池組中之陰極活性材料(CAM)之NMC材料。

【0260】 類似方法110說明於圖2中。類似編號指代類似特徵。然而，圖2中所說明之方法包括視情況預洗滌。此可為用約3.5之起始pH (pH將隨著洗滌進展而增加)的弱酸浸出溶液洗滌，從而產生具有約10%固體之溶液。此類預洗滌可能能夠移除至少一些鋅、鎂及鈣。

【0261】 相比於圖1中所說明內容，圖2中所說明之方法亦使用逆流設置，如下文進一步論述。在圖2中，使用兩個混合器120a、120b及兩個沈降器125a、125b。如圖2中所說明，將包含鎳、鈷及錳之混合物添加至第一混合器120a中之水溶液中，攪拌該第一混合器。溶液(包括夾帶固體)經由第一混合器液體出口離開第一混合器120a，且經由第一沈降器液體入口進入第一沈降器125a。第一沈降器125a包括容器上部中之至少一個上部出口以提供液體出口，及容器下部中之下部出口以提供沈降固體出口。經由上部出口離開第一沈降器之液體進行至135處分離溶液中之液體雜質的步驟中。液體/固體經由下部出口離開第一沈降器125a，經由第二混合器入口流入第二混合器120b中。將還原劑105及浸出劑108添加至第二混合器120b中，攪拌該第二混合器。溶液(包括夾帶固體)經由第二混合器液體出口離開第二混合器120b，且經由第二沈降器液體入口進入第二沈降

器125b。第二沈降器125b包括容器上部中之至少一個上部出口以提供液體出口，及容器下部中之下部出口以提供沈降固體出口。液體經由上部出口離開第二沈降器，流動至第一混合器120a之入口。經由下部出口離開第二沈降器之液體/固體在130處，例如在通過螺旋壓機之後丟棄。此配置之優勢為此配置使殘留於溶液中之酸及還原劑之量降至最少，在該溶液中鎳、鈷及錳共沉澱。此外，藉由維持適當條件使第一混合器中之鐵含量降至最低。

【0262】 如在圖1中，115處之混合物尤其為濕濾餅，尤其獲自PCT/AU2012/000058中所揭示之選擇性酸浸出(SAL)製程(但亦可使用來自鋰離子電池組之包括鎳、鈷及錳的陰極材料)。SAL製程進一步論述於上文中，以及鈷、錳及鎳之氧化態。

【0263】 同樣，進行處理步驟之較佳pH為約3之pH，且經由混合器120a、120b及沈降器125a、125b中之處理步驟，經由添加其他浸出劑或鹼將pH控制在此pH下。較佳的浸出劑為硫酸，然而，鹽酸或硝酸可為合適的。處理步驟中之還原劑較佳為二氧化硫氣體，因為此二氧化硫氣體足以還原鈷、錳及鎳，且不將任何額外雜質引入至水溶液中。在處理步驟中控制還原劑之添加，以便控制鈷、鎳及/或錳之還原且使還原劑之利用最佳化。在密封容器中進行處理步驟以控制氣體之損失(此氣體將需要排出及廢氣洗滌)。使用約1化學計量當量的針對混合物中組合莫耳量之氧化鈷、氧化錳及氧化鎳的還原劑，以控制方式添加還原劑。處理步驟在攪拌下在約55°C之溫度下進行約1-5小時。

【0264】 在處理步驟120a、120b之後，水溶液包含溶解之鎳、鈷及錳，且亦包含雜質，諸如鋁、鋇、鎘、碳、鉻、銅、鉛、矽、氟、鈦、鋅

及鋯。水溶液亦包含夾帶固體，該等夾帶固體包含雜質，諸如鋁、鋇、鎘、碳、鉻、銅、鉛、矽、氟、鈦、鋅及鋯。

【0265】自第一沈降器125a移除之液體在135處進一步經處理以移除雜質。自液體移除之例示性雜質可包括鐵、銅、鋅及鋁，且此可使用沉澱及/或離子交換分離技術達成。

【0266】在移除及/或分離雜質之後，在140處自水溶液使鎳、鈷及錳共沉澱。然而，在共沉澱之前，可添加額外鈷、鎳及/或錳以將鎳、鈷及錳之比例調節至所需比例，如上文針對圖1所論述。在140處之共沉澱步驟如上文關於圖1所描述。

【0267】隨後例如經由傾析或過濾自液體分離沉澱物。在155處，針對鎳、錳或鈷回收進一步處理液體(例如沉澱或離子交換)，且洗滌固體以移除其他雜質，且隨後與鋰混合且在150處煅燒。煅燒產物可用於提供用作新電池組中之陰極活性材料(CAM)之NMC材料。

【0268】在另一實施例中，圖10或圖11中所概述之方法可在雜質分離/共沉澱步驟之前用於圖1及圖2中所概述之方法中。在此等方法中，氧化鎳、氧化鈷、氧化錳材料201 (圖10)或還原鎳、還原鈷、還原錳材料251 (圖11)用酸203/253處理以使pH在約1與約6之間或約1與約7之間，視情況用水205/255，及氧化劑(207)或還原劑(257) (視起始材料而定)。在浸出容器210/260中浸出所得溶液之後，浸出液可經過濾215/265且雜質固體218/268經移除。在此之後，浸出液傳遞至處理容器220/270 (注意：浸出容器210/260可與處理容器220/270相同)，且添加氧化劑222 (當始於氧化NMC材料201時)或還原劑272 (當始於還原NMC材料251時)以中和在浸出液中殘留的過量還原劑207或氧化劑257。亦可添加鹼224/274以提高pH

(例如，浸出容器中之溶液可處於約3之pH，且處理容器中之溶液可處於約6之pH)。因此，一些材料可在處理容器220/270中沉澱，其可隨後經過濾230/280以提供雜質固體232/282及NMC溶液234/284。

【0269】 該方法之例示性結果提供於下文中。

浸出

實例1：衍生自MHP之起始材料

酸預洗滌

【0270】 在此實驗中，使用來源於試驗工廠(Brisbane Metallurgy Laboratories)之鈷精礦。基於全部溶解及溶液分析，以%計，鈷精礦具有以下元素組成：61.5 Ni，18.3 Mn，15.0 Co，1.6 Na，0.9 Zn，0.9 Mg，0.7 Fe，0.4 Cu，0.4 Al，0.2 Ca。此鈷精礦係由SAL製程製備，其利用混合氫氧化物沉澱物(MHP-一種固體混合鎳鈷氫氧化物沉澱物)。使MHP與包含氧化劑之酸性溶液在一定pH下接觸，以使鈷穩定於固相中且使鎳溶解於酸性溶液中；且接著自酸性溶液分離固相，其中固相包含鎳、鈷及錳。

【0271】 用弱酸洗滌鈷精礦以減少與夾帶溶液及殘餘氫氧化鎳相關之雜質含量。在此實例中，由於在過濾中固體之溶液保留度較高，採用使用壓力過濾器之再漿化洗滌及置換洗滌之組合。

【0272】 在此方法中，鈷精礦(180 g乾固體)首先在室溫下與5 g/L H_2SO_4 混合以產生具有20重量%固體之漿液。隨後洗滌漿液裝至壓力過濾器中；且(i)在回收約200 mL溶液之後停止過濾；其後，(ii)將過濾器減壓且將200 mL 1 g/L H_2SO_4 添加至過濾器中且恢復過濾。重複步驟(i)及(ii)直至總計1 L 1 g/L H_2SO_4 已添加至過濾器中。過濾出剩餘溶液且將其收集

於約200 mL批料中。在回收最後的溶液之後，向過濾器吹送空氣30分鐘。

【0273】 如表1及表2及圖3中所示，此製程有效地減少待浸出之固體的Ca (93%)及Mg (93%)含量，伴隨對Ni及Zn (60%)之適度有效性。可忽略Co及Mn至溶液之損失量(180 g乾固體進料中<10 mg損失量)。無Fe及極少Cu被洗出。最後500 mL 1 L酸性洗滌溶液含有極少溶解之金屬。

表1：酸性預洗滌步驟之結果-鈷精礦起始材料及酸性預洗滌鈷濾餅

		鈷濃度	洗滌濾餅
固體%		43%	23%
Al	PPM	1,892	3,134
Ca		697	93
Co		65,426	124,037
Cu		1,777	3,140
Fe		3,060	5,846
Mg		4,071	529
Mn		79,965	150,101
Na		7,124	801
Ni		268,351	233,164

表2：在酸性預洗滌鈷濾餅中洗出之礦物質之百分比(相對於鈷精礦中之礦物質)

	Al	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
洗出	11%	93%	0%	5%	0%	93%	0%	94%	53%	60%

用還原劑及酸處理

【0274】 將經洗滌鈷精礦製成5重量%漿液，加熱，且將SO₂鼓泡至反應器中，以在設定為實驗指標的4之pH下減少固體。選擇此指標，因為其在先前測試中展示良好回收率，且對雜質元素具有一些選擇性。歸因於誤算，初始SO₂流動速率過低且必須加速以便完成實驗。

【0275】 在此過程中，首先將經洗滌鈷精礦以5%固體於去離子水中制漿且加熱至55℃。接著，將12 mL/min SO₂鼓泡至漿液中5小時。SO₂流動速率隨後提高至36 mL/min，再持續110 min直至溶液pH達到4為止。最

後，過濾漿液以回收溶液(濾液)。

【0276】 如表3及圖4a及圖4b中所示，用還原劑及酸處理回收了 >90%之目標金屬(Ni、Mn及Co)。緩慢添加SO₂允許目標金屬浸出，同時針對Al、Cu及Fe選擇直至接近指標為止。Ca及Mg比目標元素更快浸出，然而，由於進料固體之有效酸洗滌，最終溶液濃度較低(<30 mg/L)。

表3：對在酸性條件下用還原劑處理之分析

	Al	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	S	Zn
頂部分析	0.31 %	0.01 %	12.40 %	0.31 %	0.58 %	0.05 %	15.01 %	0.08 %	23.32 %	3.31 %	0.30 %
溶液分析 (mg/L)	48	4	5,561	51	65	27	6,958	31	10,254	16,204	137
回收率	31%	83%	92%	33%	23%	103%	95%	78%	90%	NA	92%

【0277】 在不希望受理論束縛之情況下，本發明人咸信最初SO₂與水之酸生成反應遠低於Co³⁺及Mn⁴⁺氫氧化物之還原反應，使得pH增大。一旦大部分還原基本完成，pH下降，直至藉由二價氫氧化物溶解緩衝接近pH 5為止，隨後在至溶液之回收率接近最大值時進一步下降。

還原之終止

【0278】 使來自前述段落之濾液與經酸洗滌之鈷精礦(作為氧化劑)在80℃下接觸以消耗溶解於溶液中之任何殘留SO₂且使鐵沉澱。添加MnCO₃以提高pH且有助於雜質沉澱，同時在離子交換(IX)中補償預期的Mn損失，然而，由於歸因於雜質沉澱反應之緩衝作用，pH保持穩定(在約4.8之pH下)。

【0279】 在此方法中，首先用5%固體(50 g)之經洗滌鈷精礦將過濾物製成漿液且加熱至80℃。1小時後，將13.8 g MnCO₃添加至漿液中，且8小時後過濾漿液。在該方法中之此步驟期間，pH在5.1-4.6範圍內。

【0280】 如表4及圖5a、圖5b及圖5c中所說明，在80℃下添加之

MnCO₃，使浸出溶液與未浸出固體接觸，使得Al、Cu及Fe快速移除(在與固體接觸之數分鐘內)。Ni及Co濃度保持相對穩定，其中Mn開始沉澱，隨後在MnCO₃添加之後逐漸增加。

表4：在還原步驟終止之開端及末端處各種金屬之濃度

	Al	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
進料 (mg/L)	70.5	5.4	5,946	73.3	115	27.7	7,519	32.1	11,010	149.7
最終 (mg/L)	4.9	8.3	6,357	1.8	0	54.1	7,992	63.7	9,853	38.9

【0281】在未添加MnCO₃之前述氧化測試中，溶液中之Co、Ni及Zn濃度皆增加，而最終Mn濃度低得多(類似於在此實驗中在隨後不溶解的情況下所見之沉澱)。儘管添加MnCO₃，但pH保持相對穩定(緊接在固體添加之後5.04，對於測試殘留物4.67-4.87)。

離子交換(IX)

【0282】使前述段落之濾液與Lewatit® VP OC 1026大孔離子交換樹脂(基於含有磷酸二-2-乙基己酯(D2EHPA)之苯乙烯二乙烯基苯共聚物；樹脂可獲自Lanxess, Cologne)接觸。與離子交換樹脂之接觸在40℃下以兩個階段進行。pH控制在IX接觸之前使用0.1 M H₂SO₄及1 M NaOH進行，目標pH為3.8-3.9。樹脂用10% H₂SO₄酸洗滌，且隨後在使用之前調節至pH 3.5。以下段落中之添加物按樹脂體積原樣給出，考慮到洗滌期間之質量變化。

1. 將250 mL濾液添加至瓶子中且將所控制pH降至3.9。
2. 添加120 mL樹脂，密封瓶子，且在40℃下置於轉瓶中24小時。
3. 濾出樹脂且將溶液添加至乾淨的瓶子中。
4. 將pH調節至至多3.8。
5. 添加120 mL樹脂，密封瓶子，且在40℃下置於轉瓶中4小時。

6. 濾出樹脂且回收溶液。

【0283】 基於先前離子交換(IX)測試，選擇在40℃下在最小pH控制下的兩次連續接觸以使Zn移除率最大且使Mn損失率最小。表5及表6展示在各接觸前後的溶液分析結果。稀釋校正分析考慮洗滌及調節中在樹脂中保持之溶液。相比於前述試驗，兩次接觸均展示極佳的Zn移除率(87%及91%)，同時Mn損失率未完全緩和(15%及16%)。亦移除一些Al及Ca(分別積聚29%及32%)，其中Fe進入IX中<1 mg/L。

表5：在離子交換處理期間各種金屬之濃度

	pH	Al	Ca	Co	Cu	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
	mg/L									
在第1次IX之前	3.89	6	11	7,088	2	67	8,937	71	11,450	43
在第1次IX之後 (稀釋校正)	1.67	5	9	7,163	2	68	7,640	72	11,198	6
在第2次IX之前	3.80	5	8	6,400	2	60	6,803	1,161	9,972	5
在第2次IX之後 (稀釋校正)	1.86	4	7	6,365	2	61	5,712	1,176	9,891	0.4
在第2次IX之後 (實際)	1.86	4	6	5,850	2	56	5,250	1,081	9,090	0.4

表6：離子交換結果，樹脂上各種金屬之百分比

樹脂上之%	Al	Ca	Co	Cu	Mg	Mn	Na	Ni	S	Zn
第1次IX	18%	17%	0%	2%	0%	15%	0%	2%	0%	87%
第2次IX	12%	18%	1%	0%	0%	16%	0%	1%	1%	91%
積聚	29%	32%	1%	0%	0%	28%	0%	3%	1%	99%

實例2：來源於鋰離子電池組之起始材料(黑色塊狀物)

材料及設備

【0284】 用於此工作之試劑為食品級SO₂及試劑級98% H₂SO₄。所使用之黑色塊狀物樣品之組成提供於表7中。此等樣品獲自己切碎且經過化學清潔之鋰離子電池組。

表7：黑色塊狀物樣品中主要元素之元素濃度

樣品	水分	樣品 來源	濕塊狀物中之主要元素濃度				
			Ni	Co	Mn	Li	C
	重量%		重量%				
BMK (乾)	0	韓國	35.39%	11.31%	10.68%	6.47%	4.3%
BMJ-A (乾)	0	日本	34.57%	14.47%	9.72%	6.21%	3%
BMJ-B	1	日本	46.95%	9.47%	9.30%	0.00%	0%
BMC	19	加拿大	20.43%	10.65%	2.41%	3.49%	28%

【0285】 所有反應均在1.1 L具有檔板之玻璃反應器中完成。藉由具有熱電偶反饋控制之熱板維持溫度。攪動藉由設定成800 RPM且具有高剪切Teflon葉輪的頂置式攪拌器達成。使用連接至氣體流量計之玻璃鼓泡棒鼓泡氣體以控制氣體添加速率。小心進行確保鼓泡器浸沒至與葉輪之葉片一致的恆定水準，以確保在反應期間氣體分散度最大。

方法

【0286】 首先將所需量之黑色塊狀物直接稱量至反應器中。隨後添加所需量之水，且將反應器加熱至反應溫度。一旦在反應溫度下，經由移液獲取初始樣品且在密封注射器中冷卻至室溫。冷卻後，將樣品用注射器過濾且在硝酸中稀釋，使過量樣品返回至反應器中。適當時，SO₂鼓泡，且將來自酸泵之軟管插入反應器中且開始計時。遵循作為初始樣品概述之樣品方法，在實驗預定之時間間隔處獲取樣品。

【0287】 一旦反應時間已過，出於質量平衡之目的對反應器進行稱重且真空過濾漿液。濕固體接著在105℃下乾燥隔夜且溶液儲存於玻璃瓶中。

【0288】 基於投與100%化學計量劑量以使所有Li、Ni、Mn及Co在所需時間內反應成其二價態所需之流動速率來計算SO₂及H₂SO₄添加速

率。此假設所有Ni及Co均以三價存在且Mn以四價形式存在。

結果- 樣品類型之影響

【0289】 在55℃下，僅使用SO₂氣體作為還原劑加工四種不同黑色塊狀物樣品，且不添加額外酸。選擇此條件作為初始基線，因為其將提供先前完成之對鈷精礦材料進行之還原性浸出測試一比較點。所有測試均在5%固體濃度下進行。選擇5%固體既節省樣品質量，又使最終溶液中之總金屬濃度達至大致0.2 M。選擇0.2 M金屬濃度作為後續NMC沉澱操作之目標。所進行之測試之完整實驗細節提供於表8中。

表8：實驗條件之概述

樣品ID	SO ₂ 流動速率(ml/min)
BMJ-A	43
BMJ-B	26
BMC	18
BMK	31

【0290】 表7中所概述之測試中隨時間變化之浸出程度及pH概況呈現於圖6a-6d中。比較此等結果，顯而易見的是BMJ-B勝過其他測試樣品。BMJ-B在本質上為高度非晶形的，其將產生比較多結晶樣品高得多的反應性。本發明人咸信此可能係由自樣品移除鋰引起。此材料去鋰化，其將破壞晶體結構，使得樣品變成非晶形。此產生快得多的動力學，在五小時內達成大於90%之鈷回收率。加拿大樣品(BMC)含有大部分雜質且對所有樣品進行最少的預加工。就鈷回收率而言類似地進行BMC，但僅能夠達成75%鎳回收率。本發明人咸信，預期已由較高濃度之金屬雜質(Al、Cu及Fe金屬)引起此樣品效能改良，該等金屬雜質可充當還原劑，從而改良回收率。BMJ-A及韓國樣品(BMK)均為純的且高度結晶樣品，且對於Ni、Co及Mn，兩者在5小時內僅達成50%回收率。鑒於此，選擇BMK作為所有其他測試之代表性樣品，因為其具有足夠的樣品質量且對大多數樣

品而言浸出難度相同。選擇最困難的，因為若此材料可被浸出，則所有黑色塊狀物樣品在類似條件下應有可能被浸出。

結果-試劑劑量率之影響

【0291】 進行五個實驗以研究試劑添加速率之影響。所有樣品均在 55℃ 及5%固體濃度下使用BMK固體。接著按照表9將SO₂及酸(20% H₂SO₄)添加至反應器中。對於連續酸測試，酸經由蠕動泵添加。

表9：實驗條件之概述

實驗	SO ₂ 流動速率(ml/min)	H ₂ SO ₄ 流動速率
逐步添加酸	31	在樣品點處添加直至 pH<4.5
緩慢連續	31	1 ml/min (20%酸)
快速連續	52	2.2 ml/min (20%酸)
立即添加酸	220	在時間0時100%酸需求
僅添加酸	0	1 ml/min (20%酸)

【0292】 概述於表9中之測試之溶液回收率呈現於圖7a-7d中。將圖7a-7d與圖6d相比，以任何容量添加H₂SO₄引起顯著改良之回收率及動力學。

【0293】 在2.5小時內逐步添加具有100%化學計量SO₂之酸(圖7a)使得回收率自五小時內50%提高至五小時內超過80%。對於此實驗，在添加大劑量之酸以使pH低於3之前，包括第六小時。在Co及Ni回收率中產生即刻尖峰(5%)。在此最後一小時內，所有目標金屬之回收率增加至至多90%，表明系統仍受酸限制。

【0294】 在緩慢連續酸測試(圖7b)中，酸經由蠕動泵饋入以在200分鐘內遞送100%化學計量酸需求以及在2.5小時內100%化學計量SO₂。此測試在180分鐘內引起目標金屬之超過90%回收率。在此之後回收率未顯著變化，指示已完成反應。應注意，此回收率係基於溶液檢定，且對固體

之分析指示實際上此測試回收率高於98%。因此，圖式中之浸出程度偏低，因為來自最終溶液及最終固體分析之頭部計算值應更精確。

【0295】在快速連續測試(圖7c)中，增加酸流動速率及SO₂添加量以在90分鐘內供應100%化學計量需求。已發現，在此等條件下在90分鐘內萃取大致100%之所有目標金屬。儘管在此之後目標金屬回收率存在極小變化，但雜質元素繼續被回收。在90分鐘時，將40%鋁及10%鐵回收至溶液，2.5小時後，此分別增加至60%及15%。此展示使反應時間進一步增加超過產生100%試劑所需之時間不存在益處。在此測試中比較雜質之回收率(圖7c)與緩慢酸測試(圖7b)揭露在較慢添加速率下存在一些選擇性之增加。最大回收率在150分鐘內以緩慢速率達成。此時，僅回收10% Al及2% Fe。比較此與90分鐘時之快速添加展示雜質回收率增加大致6倍。

【0296】圖7d展示立即酸測試之結果。在此實驗中，在實驗開始時添加100%化學計量酸需求，其中在30分鐘內達成SO₂之化學計量添加量。已發現，僅添加所有酸足以回收35-40%之Ni、Mn及Co以及90%之Li。對於所有金屬，此等回收率在30分鐘內增加至高於90%。30分鐘後，在2.5小時反應時間內，所有目標金屬緩慢下降至85-90%回收率。在第60分鐘，鎳急劇下降。咸信此刻為由稀釋誤差所致之離群值。在酸添加之後鋁快速回收至60%且此值隨時間逐漸增加達至78%之最大值。鐵回收率在酸回收之後恆定在10-11%。此展示與快速連續酸測試大致相當的選擇性但具有顯著增加之動力學。

【0297】最終測試(參考實例)僅用酸完成且無SO₂(圖7e)。已發現，在五小時之後，僅回收30-40%之Ni、Mn及Co且回收80%之Li。此等結果與在添加SO₂之前立即酸測試中達成之回收率對應。此展示對於BMK樣品

而言，大致40% Ni、Mn及Co在無還原劑之情況下可溶。

結果-固體濃度之影響

【0298】 進行一個實驗以研究較高固體濃度對反應程度及動力學之影響。選擇較高固體濃度來研究，因為其將產生較濃浸出溶液。鑒於一組產出率，此將增加下游雜質分離之效率以及減少所需反應器體積。在此測試中，BMK固體在55°C下以20%固體濃度反應。在與快速連續酸測試類似之條件下連續添加酸(2.9 ml/min 50% H₂SO₄，290 ml/min SO₂)。50% H₂SO₄用於此實驗中以防止自反應器溢出。此較高酸性強度引起溶液過度加熱，在第一個半小時內溫度升高至大致75°C。在此之後，反應器重新定位至冷卻水浴且溫度在大致45°C下保持恆定。歸因於此，固體濃度及溫度之影響無法完全去卷積且此在解釋結果時必須考慮到。

【0299】 圖8展示在快速連續試劑條件下以20%固體進行之實驗的結果。發現與在5%固體下之等效測試相比，總體回收率及反應動力學降低，在兩小時之後達成僅80%回收率。然而，當實驗必須結束時，回收率趨於上升，且因此預期在20%固體下完全溶解為可能的。

結果-反應溫度之影響

【0300】 進行兩個實驗以研究溫度對反應程度及動力學之影響。研究較高溫度以試圖藉由增大溶解速率來進一步改良反應動力學。BMK固體在75°C下以5%固體濃度反應。在與快速連續酸測試類似之條件下連續添加酸(2.2 ml/min 20% H₂SO₄，52 ml/min SO₂)。應注意，超過100%之值顯示於圖9a中但最可能歸因於蒸發。由於經由實驗記錄質量產生誤差，不可能對歸因於蒸發之質量損失進行估計。

【0301】 研究低溫以試圖藉由增加SO₂氣體至溶液中之溶解度而進

一步改良反應動力學。BMK固體在室溫下以5%固體濃度反應。在實驗過程中，溫度自然地升高至30°C 與35°C 之間。在與快速連續酸測試類似之條件下連續添加酸(2.2 ml/min 20% H₂SO₄，52 ml/min SO₂)。應注意，超過100%之值顯示於圖9b中但最可能歸因於蒸發。由於經由實驗記錄質量產生誤差，不可能對歸因於蒸發之質量損失進行估計。

【0302】 如圖9a中所見，與55°C 下之等效測試相比，增加反應溫度導致效能降低。在75°C 下，回收率、選擇性及動力學均不利地受反應溫度增加影響。本發明人咸信此很可能係由於SO₂溶解度降低，從而使得金屬之還原較慢。類似地，降低反應溫度亦對回收率及動力學具有不良影響。在35°C 下，需要120-150分鐘之間之反應時間以實現所有目標金屬之高於90%回收率。

沉澱

藉由離子交換(IX)移除雜質

【0303】 使具有下文闡述之組成的進料溶液與Lewatit® VP OC 1026大孔離子交換樹脂(基於含有磷酸二-2-乙基己酯(D2EHPA)之苯乙烯二乙烯基苯共聚物；樹脂可獲自Lanxess, Cologne)接觸。

	Al	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
濃度 (mg/L)	4.9	8.3	6,357	1.8	0	54.1	7,992	63.7	9,853	38.9

【0304】 與離子交換樹脂之接觸在40°C 下以兩個階段進行。pH控制在IX接觸之前使用0.1 M H₂SO₄及1 M NaOH進行，目標pH為3.8-3.9。樹脂用10% H₂SO₄酸洗滌，且隨後在使用之前調節至pH 3.5。以下段落中之添加物按樹脂體積原樣給出，考慮到洗滌期間之質量變化。

1. 將250 mL濾液添加至瓶子中且將所控制pH降至3.9。
2. 添加120 mL樹脂，密封瓶子，且在40°C 下置於轉瓶中24小時。

- 3. 濾出樹脂且將溶液添加至乾淨的瓶子中。
- 4. 將pH調節至至多3.8。
- 5. 添加120 mL樹脂，密封瓶子，且在40℃下置於轉瓶中4小時。
- 6. 濾出樹脂且回收溶液。

【0305】 基於先前離子交換(IX)測試，選擇在40℃下在最小pH控制下的兩次連續接觸以使Zn移除率最大且使Mn損失率最小。表10及表11展示在各接觸前後的溶液分析結果。稀釋校正分析考慮洗滌及調節中在樹脂中保持之溶液。相比於前述試驗，兩次接觸均展示極佳的Zn移除率(87%及91%)，同時Mn損失率未完全緩和(15%及16%)。亦移除一些Al及Ca(分別積聚29%及32%)，其中Fe進入IX中<1 mg/L。

表10：在離子交換處理期間各種金屬之濃度

	pH	Al	Ca	Co	Cu	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
	mg/L									
在第1次IX之前	3.89	6	11	7,088	2	67	8,937	71	11,450	43
在第1次IX之後 (稀釋校正)	1.67	5	9	7,163	2	68	7,640	72	11,198	6
在第2次IX之前	3.80	5	8	6,400	2	60	6,803	1,161	9,972	5
在第2次IX之後 (稀釋校正)	1.86	4	7	6,365	2	61	5,712	1,176	9,891	0.4
在第2次IX之後(實際)	1.86	4	6	5,850	2	56	5,250	1,081	9,090	0.4

表11：離子交換結果，樹脂上各種金屬之百分比

樹脂上之%	Al	Ca	Co	Cu	Mg	Mn	Na	Ni	S	Zn
第1次IX	18%	17%	0%	2%	0%	15%	0%	2%	0%	87%
第2次IX	12%	18%	1%	0%	0%	16%	0%	1%	1%	91%
積聚	29%	32%	1%	0%	0%	28%	0%	3%	1%	99%

【0306】 自進料溶液移除雜質

【0307】 此實驗概述自合成溶液移除雜質之研究。使用合成溶液來確保可重複性及足夠的樣品量。產生此溶液以模擬在浸出期間所產生之溶液之溶液濃度及pH。在此報導中研究之主要參數為pH及鹼類型。

【0308】 其表明藉由使pH增加至6.2，可自溶液移除100%鋁、銅、鉻、鐵及鋅雜質。已發現，藉由pH 5-5.5，移除所有鋁、鉻及鐵以及大部分銅。鋅未顯著沉澱直至pH 6為止，在該pH下95%鋅及全部剩餘銅損失。將pH提高至6.2移除剩餘鋅，從而產生不含雜質(除Ca及Mg之外)之溶液。為了達到所計算的溶液規格，需要pH 6.2。將pH提高至6.2會引起大致25% Ni、15% Co及10% Mn之損失。

【0309】 試驗三種不同鹼。氫氧化鈉及碳酸鈉產生幾乎一致的結果。所有雜質在相同pH下沉澱且對於此兩種鹼，目標金屬之損失為一致的。然而，對於所產生固體而言，使用碳酸鈉得到明顯較佳過濾特性。使用碳酸錳及鹼性碳酸鎳之組合產生與碳酸鈉類似之結果。然而，已發現，碳酸錳未完全溶解，由此導致錳浪費。出於此原因，建議碳酸鈉用作移除雜質之鹼。

【0310】 在兩個階段中有明顯機會進行雜質移除。首先，在pH 5.5下，可移除大部分溶液雜質。此固體材料可隨後與溶液分離且以廢料形式棄置。碳酸鹽固體之良好過濾特性使得固體之快速且容易分離為可行的。在此階段之後，部分純化溶液應僅含有作為雜質的痕量銅以及鋅。將pH提高至高於6(理想地，提高至6.2)將使得剩餘銅及鋅能夠自溶液排出。此亦將導致鎳、鈷及錳損失，從而使此固體流失高價值。此材料可經收集且返回至SAL浸出以回收銅且自系統移除鋅雜質。此概念藉由在實驗室規模上包括在兩種所需pH水準(5.5及6.2)之間的固體/液體分離來證實。已發現，藉由包括固液分離，鈷、鎳及錳之損失率可分別限於5%、10%及0%。

【0311】 本文中呈現之結果強調用於自該製程省去離子交換之潛

力。此實驗之結果展示高純度溶液可僅經由沉澱產生，從而省去對昂貴離子交換製程之需求。

介紹

【0312】 基於已知的對金屬氫氧化物之溶解度的pH依賴性，認為有可能自溶液選擇性地移除氫氧化物。所考慮之雜質為鐵、鋁、銅及鈣。然而，對黑色塊狀物樣品之分析已展示其可包括鎂及鋅。此工作中之測試參數為pH及鹼類型。

材料及方法

材料

【0313】 用於此工作中之試劑為除食品級SO₂之外的所有試劑級。儲備溶液中所用化學物質及目標濃度展示於表12中。

表12：儲備溶液濃度

所用化學物質	目標金屬濃度(g/l)
NiSO ₄ .6H ₂ O	15
CoSO ₄ .7H ₂ O	5
MnSO ₄ .H ₂ O	5
Li ₂ SO ₄	3
Al ₂ (SO ₄) ₃ .16H ₂ O	0.5
FeSO ₄ .7H ₂ O	0.5
CuSO ₄ .5H ₂ O	0.5
CaSO ₄	0.2
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0.2
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.2
CrCl ₃ .6H ₂ O	0.05
SO ₂	飽和
H ₂ SO ₄	調節pH
NaOH	調節pH

【0314】 溶液濃度經選擇以代表經由浸出黑色塊狀物所產生的溶液。投配雜質元素以模擬高於預期的雜質濃度。首先使pH降低至1之目標值。此被超越至大致pH 0.5。然而，此起始pH過低且在沉澱測試期間產生體積問題。為了解決此問題，使用NaOH將pH提高至2.6。接著將SO₂鼓

泡至反應器中直至溶液飽和以更好地模擬在浸出期間所產生之溶液。在此之後，再次將pH提高至2.6。

設備

【0315】 所有反應均在1.1 L具有檔板之玻璃反應器中完成。藉由具有熱電偶反饋控制之熱板維持溫度。攪動藉由設定成800 RPM且具有高剪切Teflon葉輪的頂置式攪拌器達成。使用連接至氣體流量計之玻璃鼓泡棒鼓泡氣體以控制氣體添加速率。小心進行確保鼓泡器浸沒至與葉輪之葉片一致的恆定水準，以確保在反應期間氣體分散度最大。使用連接至高溫pH探針之Methrohm自動滴定器控制pH，且PID程式經由連接之膝上型電腦運行。

方法

【0316】 首先將所需量之儲備合成溶液直接稱量至反應器中且將反應器加熱至反應溫度。一旦處於反應溫度，即獲取初始樣品且在密封注射器中冷卻至室溫。冷卻後，將樣品用注射器過濾且在硝酸中稀釋，使過量樣品返回至反應器中。隨後空氣鼓泡及將滴定器之軟管插入反應器中且開始試劑投配及定時。遵循相同樣品採用方法，在實驗預定之時間間隔處獲取樣品。

【0317】 在實驗完成後，將反應器稱量且針對氫氧化物樣品將漿液離心或針對碳酸鹽樣品真空過濾漿液。濕固體接著在105°C下乾燥隔夜且溶液儲存於玻璃瓶中。在反應之前及之後獲取密度讀數。

【0318】 為了確定實驗是否成功地達成所需溶液純度，計算一組溶液目標濃度。此等目標呈現於表13中且在假設100%轉移至最終沉澱NMC產物情況下計算此等目標。

表13：溶液濃度目標. *基於假設

	Al *	Cr*	Cu	Fe	Zn*
NMC規格	50	10	50	50	50
浸出中5%固體之情況下之溶液目標	3.2	0.6	3.2	3.2	3.2
浸出中10%固體之情況下之溶液目標	6.7	1.3	6.7	6.7	6.7
浸出中25%固體之情況下之溶液目標	20.1	4.0	20.1	20.1	20.1

結果

pH影響

測試條件及理由

【0319】 pH為用於測定雜質元素與目標金屬之分離效率的關鍵參數。為了研究pH之影響，使用自動滴定器將鹼(2.5 M NaOH)投配至儲備溶液中以使溶液維持在目標pH。一旦達至此目標pH且在此pH保持1小時之後，即獲取樣品。在第二樣品之後，將pH控制器調節至下一水準，且重複該製程。在整個各實驗中溫度保持在恆定75℃下。以此方式進行三個實驗，在此報導中顯示最具結論性的測試之結果，而對於特定點，參考其他結果。

結果及論述

【0320】 基於目測及鹼劑量及pH之趨向，第一沉澱在pH 3.6-4下開始出現。在將溶液保持在pH 4一小時之後，自溶液移除超過90% Fe及幾乎所有Al及Cr。進一步將pH提高至5使得Fe、Al及Cr完全移除，且移除65% Cu雜質。為了完全移除Cu，溶液必須提高至pH 6，此時亦移除94%之Zn。為了滿足表11中概述之鋅溶液規格，pH必須提高至6.2。然而，在pH 6.2下，存在11%鈷、21%鎳及7%錳之相關損失。將pH提高至超過此點引起鎳之大於90%、鈷之80%及錳之40%損失。可見主要pH緩衝出現在大致pH 6.4下。因此，此表示為了減少目標金屬之損耗而決不應超出之上

限。

【0321】 另外，其揭露至pH 5之快速鹼劑量在較低pH下引起增加之鎳損失。藉由快速鹼添加，15%之鎳與雜質元素共沉澱。因此，建議在2小時至pH 5.5之時間段內緩慢增加pH。此應保持1小時以使銅沉澱最大化。溶液接著應提高至pH 6.2且立即自溶液分離。此係基於觀測到此時符合鋅及銅規格且進一步保持在pH 6.2下僅增加鎳、鈷及錳之損失。

鹼類型之影響

測試條件及理由

【0322】 使用與先前部分中所描述之方法類似的方法，進行兩個額外測試以研究替代鹼。碳酸鈉係替換NaOH作為雜質移除中所用的鹼之理想候選物，因為其同樣可用但通常來源更便宜。另外，與氫氧化物相比，碳酸根陰離子具有可允許額外雜質移除之益處。

【0323】 所研究之第二替代鹼為碳酸鈉與固體碳酸錳及鹼性碳酸鎳(BNC)之組合。此等化學品較便宜且可能現場可用，代表了降低試劑成本之機會。對於此測試，添加一定量之碳酸錳及BNC作為固體以使得雜質移除之後的最終溶液將具有6:4:2 Ni:Mn:Co比例以反映NMC沉澱單元中之持續發展。此表示所應添加之此等化合物之理論最大量，因為不再需要投配昂貴的鈷鹽。在時間0時添加金屬鹽且給出1小時反應。在此時之後，添加碳酸鈉以根據其他實驗進一步調節pH。

結果及論述

【0324】 比較圖14及圖15中所示之結果與NaOH結果展示兩種鹼之間不存在顯著差異。表14展示對兩種鹼之間的主要考慮點之比較。此展示當使用Na₂CO₃時，相較於NaOH，在相同階段移除雜質元素。甚至沉澱後

目標金屬損失之量為一致的。因此可推斷，沉澱係由於pH提高而出現且碳酸根陰離子不改良沉澱。然而，值得注意的是，Na₂CO₃在材料處理中具有較強優勢。對在碳酸鹽沉澱期間形成之固體的沈降及過濾明顯比由氫氧化物沉澱產生之固體容易。

表14：NaOH及Na₂CO₃鹼之比較. 列出已滿足表11之所有規格的時間點處之pH值

	NaOH	Na ₂ CO ₃
Al pH	5-5.5	5-5.5
Cr pH	5	5
Cu pH	6	6
Fe pH	5	5
Zn pH	6.2	6.2
Co損失	11-17%	12-19%
Ni損失	21-31%	20-28%
Mn損失	7-11%	6-12%

【0325】 相比於僅Na₂CO₃測試，添加MnCO₃及BNC不產生益處(參見圖16及17)。在相同pH及相同水準下實現雜質排出。然而，應注意，MnCO₃未完全溶解，此指示其在此情況下充當鹼之能力受到限制。BNC溶解產生大於100%之鎳回收率，其指示BNC以四水合物形式存在之假設為錯誤的。可假定所有BNC溶解且理論上該等若莫耳比允許額外鎳在NMC沉澱之前添加至系統中，則BNC可用作鹼。

兩階段沉澱之影響

【0326】 基於Na₂CO₃及NaOH沉澱實驗之結果，似乎有機會在兩種pH水準下將該單元分成兩種操作。藉由首先在pH 5.5下沉澱，可移除所有Al、Cr及Fe以及分別大致90%及10%之Cu及Zn。此可在目標金屬之損失最小之情況下達成。在此之後，固體\液體分離可以用於移除非所需的低價值廢料。溶液可隨後提高至pH 6.2，在其中可移除殘留Cu及Zn。此伴隨著Ni損失大致30%、Co損失20%及Mn損失10%。此材料具有高價值

且可經收集且再循環至製程中之更早的位置。

【0327】 為測試此概念，進行實驗，其中歷經大致1.5小時之時程使用200 g/l Na₂CO₃溶液將pH緩慢提高至5.5。隨後將其保持在此pH下1小時，隨後真空過濾。接著再加熱清潔溶液且恢復鹼投配以達成6.2之pH。此保持1小時，隨後進行最終固體/液體分離。

結果及論述

【0328】 與預期結果相比，觀測到當在兩個階段之間已完成固體\液體分離時，顯著較少材料在pH 6.2下沉澱。圖18及圖19中所呈現之結果支持此觀測結果。自此等結果顯而易見，包括固體/液體分離在不破壞雜質移除之情況下使得Ni、Co及Mn的保持顯著更好。此測試相對於單階段Na₂CO₃測試之結果展示於表15中。

表15：NaOH及Na₂CO₃鹼之比較. 列出已滿足表11之所有規格的時間點處之pH值

	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ 2階段
Al pH	5-5.5	5.5
Cr pH	5	5.5
Cu pH	6	6.2
Fe pH	5	5.5
Zn pH	6.2	6.2
Co損失	12-19%	5%
Ni損失	20-28%	9%
Mn損失	6-12%	0%

共沉澱物之形成

【0329】 此實驗之目的為探究隨pH測試而變之NMC沉澱-雜質沉澱。目標為鑑別適合pH範圍及溶液條件，其中NMC前驅體可沉澱以獲得適合的主要化學元素(Ni/Co/Mn)同時對雜質Ca及Mg具有選擇性。發現弱鹼性pH範圍pH 7.6-8.0)，大部分雜質離子(Ca²⁺及Mg²⁺)將不會與NMC前驅體共沉澱。結果表明，此方法藉由調節溶液中之初始NMC組成、鹼類

型及量，使產生NMC前驅體變得可行。

實驗

【0330】藉由以8 mL/min之速率將500 mL NMC初始溶液(0.2-0.24 M總NMC，特定樣品參見圖20)饋入至含有200 mL銨溶液(0.1 M)之1L反應器中。3分鐘後，以相同流動速率將480 mL鹼溶液(0.20-0.24 M)泵送至同一反應器中。在60分鐘結束時，所有殘留液體都抽吸至反應器中。加熱板用於在惰性氣體(N₂)氛圍下將此反應器加熱至80°C。在泵吸過渡金屬及鹼溶液(1小時)期間，使用800 rpm下之頂置式機械攪拌器在1L反應器中劇烈混合。隨後，攪拌速率保持在800 rpm下持續隨後4小時直至5:00 pm。出於安全原因，在數小時之後的攪拌速率設定在600 rpm下15-16小時。總沉澱時間在20-21小時範圍內。此後，將反應器自80°C冷卻至室溫。藉由真空過濾來過濾最終漿液，得到沉澱物。不同樣品之最終溶液pH列於圖20中。在兩個階段中洗滌所獲得之沉澱物。首次洗滌涉及在80°C下在60分鐘內使用磁性攪拌將沉澱物再漿成0.1 M NaOH溶液(約5%固體含量)，之後藉由真空過濾器進行固體/液體分離。第二次洗滌為在80°C下在60分鐘內使用磁性攪拌將來自首次洗滌之沉澱物再漿成2% NH₃H₂O溶液(約5%固體含量)，其後藉由真空過濾器進行固體/液體分離以獲得最終NMC前驅固體。隨後，在烘箱中在105°C下乾燥NMC前驅體8-10小時以分離游離水分。在乾燥之後，沉澱物經傳送用於鋰化之後的硬幣型電池電池組製備。前驅體中之最終NMC比例列於圖20中。

【0331】除藉由真正的浸出溶液製備之樣品8以外，藉由合成初始NMC溶液製備所有NMC 44-52樣品，將分析級之鎳、鈷及錳硫酸鹽溶解至DI水中。一些此等合成初始NMC溶液含有20 mg/L Ca及200 mg/L Mg。

【0332】 NMC初始溶液之化學組成含有0.2-0.24 M總Ni + Co +Mn (NMC)。在圖20之Y軸標籤中指定NMC初始溶液之莫耳NMC比例。舉例而言，圖20中之「*NMC 44 (初始6.1:1.8:2.1) pH 9.20*」指示此NMC初始溶液(NMC 44樣品)中之初始NMC比例為6.1:1.8:2.1。另外，當沉澱結束時，對於圖20中之「*NMC 44 (初始6.1:1.8:2.1) pH 9.20*」，最終溶液pH等於9.20。

結果及論述

【0333】 圖21展示在鹼性pH區(8.1-9.3)下 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 之沉澱程度(分別自50及200 mg/L之初始進料溶液濃度)快速增加至在pH 9.3下最大88.6%之Ca及71.4%之Mg，同時 Ca^{2+} 之沉澱百分比(5-18%)及 Mg^{2+} (1-3%) 在pH<8下保持較低。

【0334】 圖22展示當最終pH>8.6時， Ni^{2+} 、 Co^{2+} 及 Mn^{2+} 之沉澱百分比非常高(98-100%)。在弱鹼性pH區(8-8.2)中， Ni^{2+} 及 Co^{2+} 之沉澱百分比在90-100%範圍內仍非常類似，而 Mn^{2+} 之沉澱百分比相對低於 Ni^{2+} 及 Co^{2+} 之沉澱百分比，其使得沉澱恰當化學組成之NMC622變得複雜。特定言之，當初始 Mn^{2+} 濃度自 $C_{\text{Mn}}=0.02\text{M}$ (初始6:2:2)增加至 $C_{\text{Mn}}=0.04\text{M}$ (初始6:3:2)及 0.06M (初始6:4:2)時， Mn^{2+} 之沉澱百分比自約80%降低至約70%。在弱鹼性pH區(7.6-8.0)中， Ni^{2+} 及 Co^{2+} 之沉澱百分比在80-90%範圍內仍類似，而 Mn^{2+} 之沉澱百分比在初始 $C_{\text{Mn}}=0.06\text{M}$ (初始6:4:2)下為約70%。應注意，Mn之初始濃度在整個測試中變化以嘗試並達成沉澱物中之恰當的最終Mn濃度。

【0335】 存在圖22中所示之Mn沉澱百分比之一些離群值資料點。舉例而言，在pH=7.9 (NMC 52樣品)下， Mn^{2+} 之沉澱百分比達至94%，其

與 Ni^{2+} 及 Co^{2+} 之值類似。此離群值歸因於在NMC沉澱方法期間在無 N_2 氣體保護(N_2 氣缸之耗乏)下藉由空氣Mn自+2至+4之氧化。在NMC沉澱期間使用 N_2 氣體保護之另一重複測試(NMC 52-R樣品，參見表10中)在 $\text{pH}=7.87$ 下引起約70%之 Mn^{2+} 沉澱百分比。結果確認此假設。用於NMC 52及NMC 52-R之其他電池組效能測試可揭露，若NMC沉澱期間之 N_2 保護對於電池組效能為必要的，因為文獻表明NMC沉澱期間之 N_2 保護為必要的。在 $\text{pH}=7.7$ 下之其他離群值資料歸因於沉澱反應器中之洩漏。

【0336】 圖21及圖22中之結果提供關於如何在弱鹼性 pH 區(7.6-8.0)下製備具有較高 Mn^{2+} 濃度之初始NMC溶液以最後獲得具有商業產物之恰當組成的共沉澱NMC前驅體之引導，其中 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 沉澱百分比保持較低。

【0337】 圖20揭露初始溶液中之NMC比例與不同沉澱 pH 下之最終固體中之NMC比例之間的關係。初始溶液中之NMC比例在NMC 6:2:2至6:3:2及6:4:2間變化，因為 Mn^{2+} 之沉澱百分比在略微及弱鹼性 pH 區(pH 7.6-8.0)中低於 Ni^{2+} 及 Co^{2+} 之值，如圖22中所論述。對於實驗操作，難以最初藉由使用具有不同水合數目之分析型金屬硫酸鹽來保持精確NMC比例。因此，圖20中之Y軸展示對應於NMC 6:2:2、6:3:2及6:4:2、樣品名稱及對應最終沉澱 pH 之確切初始NMC比例，而圖20中之X軸展示固體NMC前驅體中之最終NMC比例。結果展示，產生若干NMC前驅體，匹配包括樣品8 (pH 9.32)、NMC 44 (pH 9.2)、NMC 47 (pH 8.63)、NMC 37-4 (pH 8.08)、NMC 49 (pH 7.7)之商業NMC 622組成。亦存在許多NMC前驅體，其最終NMC比例匹配包括NMC 37-2 (pH 8.06)、NMC 52 ($\text{pH}=7.9$)及NMC 50 (pH 7.77)的商業NMC 532。

電池組材料之製備

【0338】 來自浸出製程之經純化溶液已用於沉澱NMC 622前驅體。特定NMC共沉澱條件提供於以下實驗部分中。此後，鋰化及煅燒所獲得之前驅體以產生NMC 622陰極材料。此NMC 622陰極材料之電池組效能可匹配商業NMC 622陰極材料。

實驗-NMC沉澱程序

【0339】 特定言之，浸出製程之浸出溶液(樣品8-浸出)、經純化之溶液(樣品8-純化)及最終溶液(樣品8-最終)列於表16中。為了符合NMC 622前驅體之化學組成，將額外Ni及Mn硫酸鹽添加至經純化之溶液(樣品8-純化)中以產生直接用於NMC沉澱之樣品8-最終溶液。

表16：針對溶液之溶液分析(浸出、純化及最終溶液)

mg/L \	Al	Ca	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Zn
樣品8-浸出	47.5	3.8	5561	51.2	65.4	8.6	26.7	6958	30.8	10254	16204	137.1
樣品8-純化	3.7	6.1	5850	1.9	0	7.5	55.8	5250	1081.1	9090	15123	0.4
樣品8-最終	3.7	6.1	5850	1.9	0	7.5	55.8	5250	1081.1	9090	15123	0.4

【0340】 藉由蠕動泵以8 mL/min之速率將500 mL NMC初始溶液(0.2 M總NMC)饋入至含有200 mL銨溶液(0.1 M)之1 L反應器中。在3分鐘結束時，480 mL鹼溶液(0.208 M)開始以相同流動速率抽吸至同一反應器中。在60分鐘結束時，所有液體都抽吸至反應器中。使用800 rpm下之頂置式機械攪拌器在1 L反應器中混合。使用加熱板在惰性N₂氛圍下將此反應器加熱至80℃。沉澱滯留時間在8-10小時範圍內。

【0341】 此後，將反應器自80℃冷卻至室溫。藉由真空過濾來過濾最終漿液，得到沉澱物。最終溶液pH (或末端pH)為9.32。所獲得之沉澱物經歷雙階段洗滌。首次洗滌為在80℃下在60分鐘內使用磁性攪拌將沉澱物再漿成0.1 M NaOH溶液(約5%固體含量)，之後藉由真空過濾器進行

固體/液體分離。第二次洗滌為在80℃下在60分鐘內使用磁性攪拌將來自首次洗滌之沉澱物再漿成2% NH₃H₂O溶液(約5%固體含量)，其後藉由真空過濾器進行固體/液體分離以獲得最終NMC前驅固體。隨後，NMC前驅體在烘箱中在105℃下乾燥8-10小時，其可送至製備電池組。前驅體中之最終NMC比例為5.8:2.2:2.1，其在6:2:2範圍內。分析提供於表17中。

表17：洗滌前後NMC前驅體之NMC沉澱程度及固體分析(雜質含量以百萬分率(ppm)為單位量測；Ni、Co、Mn含量以重量百分比，重量%為單位量測)

	沉澱濃度	Al	Ca	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Zn
溶液分析	NMC沉澱程度，%	n/a	88.64%	100.0%	n/a	n/a	n/a	71.40%	99.93%	n/a	99.98%	4.72%	n/a
固體分析	未洗滌(樣品8-最終)	n/a	298.2	10.7%	0	0	0	934.3	12.0%	1172.9	31.5%	10735.5	0
	第1次洗滌(樣品8-最終)	n/a	337.3	12.5%	0	0	0	1071.4	14.0%	416.6	36.5%	2182.5	0
	第2次洗滌(樣品8-最終，最終產物)	n/a	317.4	12.4%	0	0	0	1051.5	13.8%	357.1	35.9%	1984.1	0
	固體中最終NMC比例5.8:2.2:2.1												

結果-電池組效能

【0342】 隨後鋰化藉由前述方法獲得之NMC前驅體以製備活性NMC。前驅體首先與5重量%過量化學計量比之作為鋰來源之Li₂CO₃混合。關於煅燒製程，首先在400-500℃之低溫下煅燒混合物1小時，再次研磨且接著在空氣氛圍下在850-900℃之高溫下煅燒10小時。陰極藉由將活性NMC(80重量%)、碳黑(10重量%)及聚偏二氟乙烯(10重量%)分散於N-甲基-2-吡咯啉酮中來製備。隨後將漿液在鋁箔上處理，隨後在100℃下乾

燥24小時。所用電解質為含LiPF₆ (1 M)之EC/DMC (質量比為1:1)。接著使用鋰金屬陽極將電池封裝在氬氣填充之手套工作箱中，且在3.0-4.4 V之電壓範圍內測試此等電池之電化學效能。

【0343】 在0.2 C下樣品8陰極之電池組效能展示，樣品之初始比容量為約163 mAh/g (基線：170 mAh/g)，且在表18中容量在6次循環之後保持大於163。電池組效能與商業NMC 622電池組相當，該等電池組之容量在相同充放電率下在165-170 mAh/g範圍內。樣品陰極亦展示具有六邊形排序及低Ni-Li混合之良好結晶結構。

表18：在0.2 C下使用樣品8陰極之三個個別電池組之電池組效能

樣品\循環	1	2	3	4	5	6
8-電池組1	161.8	163.5	161.1	163.2	162.3	162.1
8-電池組2	162.7	163.8	163.6	163.7	164.7	164.2
8-電池組3	164.8	166.1	163.6	164.4	163.2	162.6
平均	163.1	164.5	162.8	163.8	163.4	163.0

實例3：在雜質存在下之沉澱

【0344】 在大範圍雜質存在下，自多種溶液產生含有鎳、錳及鈷(NMC)之混合沉澱物。所利用之方法能夠避免部分或所有本發明雜質之沉澱，且儘管初始溶液中存在此等雜質，但產生具有電化學特性之共沉澱物。

【0345】 表19-32包括遵循一系列NMC沉澱試驗之共沉澱比例的水性進料溶液及上清液。在解釋此等值時，應注意，其為NMC:雜質之比例且因此，數值愈小，雜質相對於NMC含量愈高。因此，在沉澱之後比例減小證明選擇性。表中所示之結果因此展現對各別元素之選擇性。

表19

Al		
測試ID	初始比值	最終比值
測試3	13521	1861
測試4	12134	122
測試5	5190	60
測試6	354598	11630
測試7	51189	16121
測試9	218.775	182

表20

Ca		
測試ID	初始比值	最終比值
測試2	192	94
測試3	260	85
測試4	258	10
測試5	1269	9
測試6	87	4
測試7	138	59
測試8	292	111
測試9	141	9
測試10	132	5

表21

B		
測試ID	初始比值	最終比值
測試6	39400	1454
測試8	2651	955
測試9	3282	130

表22

Cr		
測試ID	初始比值	最終比值
測試6	39400	11630
測試7	25595	16121

表23

Cu		
測試ID	初始比值	最終比值
測試1	15412.4286	14572
測試2	898.6875	8396
測試3	1502.33333	232.625
測試4	6067	122

表24

Fe		
測試ID	初始比值	最終比值
測試3	6760.5	930.5
測試4	12134	122
測試7	51189	16121

表25

K		
測試ID	初始比值	最終比值
測試1	35962.3	1821.5
測試2	845.8	839.6
測試5	1427.1	5.8
測試8	171.4	61.9
測試9	3.3	0.1
測試10	1712.7	6.6

表26

Li		
測試ID	初始比值	最終比值
測試8	8615	3341
測試10	7.96	0.30

表27

Mg		
測試ID	初始比值	最終比值
測試1	53944	14572
測試2	65	19
測試3	60	19
測試4	56	1
測試5	601	9
測試6	35	1
測試7	51	20
測試8	0.2	0.1
測試9	53	2
測試10	133	5

表28

Na		
測試ID	初始比值	最終比值
測試2	138.3	2.1
測試3	139.4	0.8
測試4	181.1	0.0
測試5	2.9	0.0

測試6	555.8	0.1
測試7	1137.5	0.9
測試9	354.8	0.1
測試10	5.3	0.0

表29

P		
測試ID	初始比值	最終比值
測試7	12797.3	2303.0
測試9	1381.7	20.6

表30

Pb		
測試ID	初始比值	最終比值
測試2	14379	8396
測試10	2570	90

表31

Si		
測試ID	初始比值	最終比值
測試6	4488.6	505.7
測試7	2132.9	1074.7
測試9	1640.8	56.8

表32

S		
測試ID	初始比值	最終比值
測試1	1.69	0.52
測試2	1.71	0.51
測試3	1.76	0.58
測試4	1.70	0.04
測試5	1.19	0.00
測試9	1.45	0.06
測試10	0.76	0.03

【0346】 表33展示具有廣泛範圍元素之水性進料溶液(亦即在共沉澱之前)之濃度(呈NMC:元素之比例)。此表亦包括電池組測試，證明此等溶液能夠藉由電化學效能產生可接受之共沉澱物。

表33

樣品 名稱	測試									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ag						74035			13127	
Al	8299	7190	13521	12134	2854	444210	51189		219	
As						148070			3282	
Ba										
B						49357	3413	2651	3282	
Bi						222105	51189			
Ca		192	260	258	1269	108	138	292	141	132
Cd									74	
Cr				12134	16310	49357	25595		215	
Cu	15412	899	1502	6067	114170				31	
Fe		1598	6761	12134			51189	34460	60	
K	35962	846	15023		1427			171	3	1712
Li		14379	135210					8615		8
Mg	53944	65	60	56	601	43	51	0	53	133
Mo						444210				
Na		138	139	181	3	696	1138		355	5
P	107887		13521		11417		12797	11487	1382	2570

Pb	107887	14379		12134		12692	10238	17230	2387	
Sb						148070			26253	
Se						11105	10238	34460	6563	
Si						5623	2133	204	1641	
Sn						14807	10238	34460	13127	
S	2	2	2	2	1	2	2	0.1	1	1
Ti		14379								
V						444210			205	
W						444210				
Zn		7190			11417	111053		3829		2569
Zr									142	
初始電池組容量 (mAh/g)	177	164	131	138	161	163	141	75	95	128

實例4：商業規模

【0347】 在商業規模下展現共沉澱製程。表34詳述起始溶液濃度(水性進料溶液濃度)及關於鎳與元素中之每一者的相關比值。

表34

	濃度(mg/l)	Ni : 元素
Al	0.4	16522.7
Ca	50.7	133.7
Cd	0.1	112905.0
Co	2006.1	3.4
Cr	0.9	7527.0
Cu	2.1	3256.9
Fe	1.0	6983.8
K	16.9	401.3
Li	52.2	129.7
Mg	348.0	19.5
Mn	5813.7	1.2
Na	16742.6	0.4
Ni	6774.3	1.0
P	10.5	646.4
Pb	4.3	1575.4
S	21155.8	0.3
Zn	12.9	527.2

【0348】 此溶液使用亞化學計量體積之碳酸鈉作為沉澱劑進行共沉澱。使用亞化學計量鹼用於防止大部分Ca及Mg在此製程期間沉澱。此方法使Ni、Mn及Co沉澱程度分別為95%、80%及95%。因此，在起始溶液

中必須包括額外量之Mn以生產符合規格之材料。

【0349】 使來自此製程之共沉澱物經歷一系列水及鹼洗步驟以移除Na及S。最終所得母液及經洗滌之固體分析展示於表35中。

表35

	最終溶液(母液)濃度(mg/l)	最終固體濃度(ppm)
水分%		64.9
Al	0.4	0.9
As		
Ca	20.1	65.8
Cd	0.1	1.7
Co	197.4	34747.8
Cr	0.5	1.8
Cu	1.1	13.1
Fe	1.3	9.4
K	129.9	0.0
Li	6.5	0.0
Mg	123.9	131.6
Mn	638.8	36097.2
Na	13606.5	86.7
Ni	453.3	112718.0
P	13.1	13.7
Pb	2.6	1.8
S	11698.2	307.9
Sc		
Zn		3.9

【0350】 基於此等最終溶液及固體組合物，可在NMC與雜質元素(諸如Ca、Mg、Al、Cu、Cr、Fe、K、Na、P及S)之間看到明顯分離。在工業規模下展現之此結果強調專利中所詳述之一種用於在雜質存在下沉澱NMC之方法，該沉澱對NMC相對於部分或所有雜質元素具有選擇性。使此材料鋰化、煅燒且形成電池組。此電池組顯示電化學效能且達成163 mAh/g作為初始容量。

實例5：商業規模

【0351】 在NMC沉澱期間，重複如實例4中所描述之製程，包括老化過程。表36詳述起始濃度及關於鎳之相關比值。

表36

	濃度(mg/l)	Ni : 元素
Al	0.3	95851.5
As	0.7	44550.7
Ca	498.1	63.5
Cd	0.2	131795.8
Co	10065.6	3.1
Cr	0.5	67300.0
Cu	2.8	11378.1
Fe	0.1	316310.0
K	4.5	7029.1
Li	0.1	316310.0
Mg	1305.8	24.2
Mn	10930.1	2.9
Na	20541.9	1.5
Ni	31631.0	1.0
P	2.4	13403.0
Pb	0.1	316310.0
S		
Sc	0.1	316310.0
Zn	0.5	67300.0

【0352】 此溶液與化學計算量鹼及不過量Mn共沉澱。在共沉澱結束時，使溶液在槽中老化48小時。此具有再溶解一些沉澱之Mg之益處，從而增加Mg及Ni之分離效率。另外，此類方法亦實現對通常作為摻雜劑添加至NMC產品中以改良循環穩定性之Mg的沉澱程度的更大程度之控制。由此方法產生之產物之組成展示於表37中。使此材料鋰化、煅燒且形成電池組用於電化學測試。電池組測試產生170 mAh/g之初始容量。

表37

	最終固體濃度(ppm)
Al	0
Ca	794
Co	121825
Mg	496
Mn	111508
Na	60
Ni	349603
S	1587
Zn	198

實例6：加工紅土Ni礦以直接製成NMC

浸出：

【0353】 使用硫酸浸出紅土鎳礦樣品以產生適用於直接產生NMC前驅體材料之溶液。所使用之材料的分析展示於表38中。所用浸出條件為1:1 Mg:H₂SO₄ (以莫耳計)，10%乾固體負載，在80℃下6小時。在浸出之後，將90%鎳、80%鎂及可變量雜質元素回收至溶液中。所有主要元素之回收率呈現於圖23中且浸出溶液之組成顯示於表39中。

表38 - 鎳紅土元素組成

元素(重量%)	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe
平均	0.320	0.083	0.04	0.810	0.004	6.910
元素(重量%%)	Mg	Mn	Ni	Si	Zn	
平均	19.200	0.108	1.278	19.651	0.011	

表39 - 紅土礦浸出溶液組成

元素(Mg/L)	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Si	Zn
浸出溶液	101	12	40	46	4	4120	16910	95	1272	293	8

雜質移除：

【0354】 隨後利用溶液之pH移除雜質，直至使用選擇性共沉澱所需之水準。此係藉由加熱獲自先前浸出步驟之濾液且使用碳酸鈉溶液提高pH來達成。將空氣鼓泡至反應器中以使鐵氧化以促使呈三價鐵形式沉澱。對於此情況，單一態係不足夠的，因此用30% H₂O₂作為氧化劑進行第二個步驟。在此之後，固體與經純化溶液分離。所用實驗條件為：75℃，pH 5.5，保持1小時，200 g/L Na₂CO₃作為鹼，在階段2中添加空氣及30% H₂O₂作為氧化劑。最終純化溶液之組成說明於表40中。

表40 - 純化之後的溶液組成

元素(Mg/L)	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
經純化溶液	0.3	12.4	28.5	0	0.1	2.4	15380	75.5	677.9	1.7

NMC 共沉澱：

【0355】 在NMC沉澱之前，將Ni濃度提高至2 g/L且調節鈷及錳以使得溶液具有6:4:2 Ni:Mn:Co莫耳比。使用硫酸鹽進行此比例調節。根據以下程序完成NMC沉澱：投配15% Na₂CO₃ 6小時，接著保持隔夜。重複第二次；75℃；最終pH 7.39。主要元素在此方法前後的溶液濃度展示於表41中。

表41 - NMC沉澱前後的溶液濃度

元素(Mg/L)	Ca	Co	Mg	Mn	Ni
在沉澱之前的經調節溶液	11.8	542	15150	744	2160
共沉澱後之最終溶液	12	357	16710	59.2	920

【0356】 使用三步洗滌法洗滌共沉澱物，包括排水洗滌、水再漿洗滌、氫氧化鈉再漿洗滌及弱氨洗滌。在完成過程之後每一主要元素之總體回收率展示於圖24中。所產生之最終固體之組成展示於表42中。此等結果清楚證實，甚至在Mg濃度顯著大於NMC金屬之情況下，對於Ca/Mg之NMC具有較高選擇性。此將使得NMC金屬之低級來源(諸如紅土)能夠直接用於製成NMC。

表42 - NMC共沉澱前後的溶液濃度

元素(重量%)	Ca	Co	Mg	Mn	Ni
最終經洗滌固體	0.03%	11.90%	0.05%	11.85%	42.81%

電池組測試結果：

【0357】 自NMC共沉澱物樣品製備三個陰極。所得初始容量為75 mAh/g，在20次循環84%之後保持容量。

實例7：加工混合硫化礦產物以直接製成NMC

浸出：

【0358】 使用硫酸及空氣浸出硫化精礦樣品以產生適用於直接生產

NMC前驅體材料之溶液。所使用之材料之分析展示於表43中。所用實驗條件為：80℃，4天，10%乾固體負載，投配H₂SO₄以維持pH 2，空氣流動速率為0.5 L/min。在浸出之後，回收30%鎳及可變量雜質元素。所有主要元素之回收率呈現於圖25中且浸出溶液之組成顯示於表44中。

表43 - 硫化精礦樣品之元素組成

元素(重量%)	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe
硫化精礦	0.14%	0.18%	0.39%	0.01%	0.46%	39.90%
元素(重量%)	Mg	Mn	Ni	Si	S	
硫化精礦	0.22%	0.06%	12.42%	0.18%	20.09%	

表44 - 在硫化精礦之硫酸浸出之後的浸出溶液組成

元素(mg/L)	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe
浸出溶液	72.6	158.9	131.8	0.9	299	6020
元素(mg/L)	Mg	Mn	Ni	Si	S	
浸出溶液	205.2	5.1	4656	154.1	7730	

雜質移除：

【0359】 隨後利用溶液之pH移除雜質，直至使用選擇性共沉澱所需之水準。此係藉由加熱獲自先前浸出步驟之濾液且使用碳酸鈉溶液提高pH來達成。將空氣鼓泡至反應器中以使鐵氧化以促使呈三價鐵形式沉澱。所用實驗條件為：75℃，pH依序自3至4至5.3至6提高，200 g/L Na₂CO₃作為鹼，空氣鼓泡作為氧化劑。

NMC沉澱：

【0360】 在NMC沉澱之前，增加Ni之濃度且調節鈷及錳之濃度以使得溶液具有6:3:2 Ni:Mn:Co莫耳比。使用高純度硫酸鹽進行此比例調節。根據以下程序完成NMC沉澱：投配5% Na₂CO₃ 6小時，且接著保持隔夜，75℃，最終pH 7.85。此製程前後的溶液濃度展示於表45中。

表45 - NMC沉澱前後的溶液濃度

元素(Mg/L)	Ca	Co	Mg	Mn	Ni	S
在共沉澱之前的經調節溶液	104	852	116	1213	2799	44490
共沉澱後之最終溶液	99	130	114	795	497.4	44050

【0361】 在此之後，使用三步洗滌法洗滌共沉澱物，包括排水洗滌、水再漿洗滌、氫氧化鈉再漿洗滌及弱氨洗滌。在完成過程之後每一主要元素之總體回收率展示於圖26中。所產生之最終固體之組成展示於表46中。

表46 - 最終經洗滌NMC固體之固體組成

元素(重量%)	Ca	Co	Mg	Mn	Ni
最終經洗滌固體	0.04%	13.45%	0.0%	13.04%	39.9%

實例8：鈷精礦與黑色塊狀物之間的混合物之浸出實例

【0362】 使用SO₂浸出鈷精礦與黑色塊狀物之50%摻合物以產生適用於直接產生NMC之溶液。所使用之材料之分析展示於表47中。所用實驗條件為：55℃，2小時40分鐘，5%乾固體負載，SO₂鼓泡，在2小時內得到200%化學計量。在浸出之後，回收30%鎳及可變量雜質元素。所有主要元素之回收率呈現於圖27中且浸出溶液之組成顯示於表48中。

表47 - 50%鈷精礦50%黑色塊狀物摻合之樣品之元素組成

元素(重量%)	Al	Ca	Co	Cr	Cu
摻和	0.2%	0.0%	11.6%	0.0%	0.2%

元素(重量%)	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
摻和	0.3%	0.0%	12.8%	28.2%	0.2%

表48 - 在經摻合鈷精礦/黑色塊狀物之硫酸浸出之後的浸出溶液組成

元素(mg/L)	Al	Ca	Co	Cr	Cu
浸出溶液	27.7	7.1	4104	0	30.9

元素(mg/L)	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
浸出溶液	48.2	4.8	4611	10923	43.5

【0363】 在此之後，溶液之pH在鼓泡空氣時將提高至5.5。此條件應保持至少一小時以允許Fe有充足時間沉澱。此製程應用於移除足夠量雜質，諸如Al、Fe、Cu、Cr及Zn，使得可使用選擇性沉澱。此溶液應隨後具有調節至6:2:2之Ni、Mn及Co之莫耳比，此時其將適用於生產NMC。

實例9：共沉澱之洗滌

【0364】 緊接在共沉澱之後，所形成之固體經歷連續洗滌程序，其可包括水、鹼(碳酸鹽、氫氧化物或氨)或酸洗滌。所選確切洗滌方案視存在之雜質而定。在此實例中，在商業規模下生產大致1公噸之濕NMC批料。此隨後以質量計以60:1 水:乾固體之比例經歷水洗滌，隨後使用10%氫氧化鈉溶液以7%固體進行苛性鈉再漿洗滌，隨後以質量計以40:1水:乾固體之比例進行最終水洗滌。此依序程序之分析展示於表49中。洗滌步驟成功移除一些雜質元素且改良雜質元素(諸如Ca、Cu、K、Mg、Na、S及Zn)之NMC:雜質比例。

表49

	水分 (%)	Ca	Co	Cu	K	Li
未洗滌	71.7	122	11170	5	36	1
水洗滌	76.4	13	10723	4	0	1
苛性鹼洗滌	79.6	43	11653	4	10	8
水洗滌	77.7	55	11391	5	0	2
	Mg	Mn	Na	Ni	S	Zn
未洗滌	508	12206	15027	101992	22919	6
水洗滌	45	12400	90	98753	9574	5
苛性鹼洗滌	60	13426	999	104828	406	4
水洗滌	64	13279	105	103858	258	4

【0365】 除非另外定義，否則本文中所使用之所有技術及科學術語具有與一般熟習本發明所屬領域之技術者通常所瞭解相同之含義。

【0366】 在本說明書及申請專利範圍(若存在)中，『包含』一詞及包

括“含有”及『包括』之其派生詞包括所述整體中之每一者，而不排除包括一或多個其他整體。

【0367】 在本說明書通篇中，提及『一個實施例』或『一實施例』意謂結合實施例所描述之特定特徵、結構或特性包括於本發明之至少一個實施例中。因此，片語『在一個實施例中』或『在一實施例中』貫穿本說明書在各處之出現未必皆提及同一實施例。此外，可在一或多個組合中以任何適合方式組合特定特徵、結構或特性。

【0368】 按照法規，已用或多或少特定針對結構或方法特徵之語言描述本發明。應理解，本發明不限於所示或所述之特定特性，因為本文所述之方式包含實行本發明之較佳形式。因此，本發明係以所屬技術領域中具有通常知識者適當地解釋的隨附申請專利範圍(若存在)之適當範圍內的其形式或變體中之任一者進行主張。

【符號說明】

【0369】

10: 方法

15: 步驟

20: 步驟

25: 步驟

35: 步驟

40: 步驟

45: 步驟

50: 步驟

55: 步驟

105: 還原劑
108: 浸出劑
110: 方法
115: 步驟
120a: 步驟
120b: 步驟
125a: 步驟
125b: 步驟
130: 步驟
135: 步驟
140: 步驟
150: 步驟
155: 步驟
201: 氧化Ni/Co/Mn材料
203: 酸
205: 水
207: 氧化劑/還原劑
210: 浸出容器
215: 過濾器
218: 雜質固體
220: 處理容器
222: 氧化劑
224: 鹼

- 230: 過濾器
- 232: 雜質固體
- 234: Ni/Co/Mn溶液
- 251: 還原Ni/Co/Mn材料
- 253: 酸
- 255: 水
- 257: 氧化劑/氧化劑
- 260: 浸出容器
- 265: 過濾器
- 268: 雜質固體
- 270: 處理容器
- 272: 還原劑
- 274: 鹼
- 280: 過濾器
- 282: 雜質固體
- 284: Ni/Co/Mn溶液

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種產生共沉澱物之方法，其中該共沉澱物包含至少兩種選自鎳、鈷及錳之金屬，該方法包含：

(i) 提供包含該等至少兩種金屬及至少一種雜質之水性進料溶液，其中該至少一種雜質係選自由以下組成之群：砷、鋁、鋇、鎘、碳、鈣、鎂、鉻、銅、鉛、矽、鈉、鎳、鎳系元素、鋼、鋼系元素、鈦、鈦、鐵、鋅、鋅、銀、鎢、鉬、鉑、銻、錫、銻、硒、鉍、硼、鉍及鉍，或其組合；及

(ii) 將該進料溶液之pH調節至約6.2與小於10之間，以便提供：(a)包含該等至少兩種金屬之共沉澱物；及(b)包含該至少一種雜質之上清液。

【請求項2】

如請求項1之方法，其中該水性進料溶液中該等至少兩種金屬與該等總雜質之莫耳比小於200,000:1。

【請求項3】

如請求項1之方法，其中該水性進料溶液中該等至少兩種金屬與該等總雜質之莫耳比小於200:1。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之方法，其中該水性進料溶液中該等至少兩種金屬與鹼土金屬雜質之莫耳比小於200:1。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之方法，其中該等至少兩種金屬與金屬及類金屬雜質之莫耳比小於500,000:1。

【請求項6】

如請求項1至5中任一項之方法，其中在步驟(ii)中，將該進料溶液之pH調節至約6.2與9.2之間。

【請求項7】

如請求項1至6中任一項之方法，其中在步驟(i)之前，該方法包含：

提供包含至少一種選自鎳、鈷及錳之金屬之進料混合物，該進料混合物為氧化進料、還原進料或未氧化進料中之一者，其中：

氧化進料具有氧化態大於2多於氧化態小於2的該至少一種金屬；

還原進料具有氧化態小於2多於氧化態大於2的該至少一種金屬，或具有實質上全部呈氧化態為2的該至少一種金屬及至少一些呈硫化物形式的該至少一種金屬；及

未氧化進料具有實質上全部呈氧化態為2的該至少一種金屬，且實質上沒有呈其硫化物形式之該至少一種金屬；

用水溶液處理該進料混合物以形成包含該至少一種金屬之浸出液，其中該水溶液之pH使得該浸出液之pH在約-1與約6之間，且其中：

若該進料混合物為氧化進料，則該處理另外包含添加包含還原劑之試劑；及

若該進料混合物為還原進料，則該處理另外包含添加包含氧化劑之試劑；

其中該浸出液包含氧化態為2之該等至少兩種金屬，

其中該浸出液用於提供該水性進料溶液。

【請求項8】

如請求項1至7中任一項之方法，其中該進料溶液包含Co(II)、Mn(II)及Ni(II)。

【請求項9】

如請求項1至8中任一項之方法，其中步驟(i)之該進料溶液之pH為2.0至4.0。

【請求項10】

如請求項1至9中任一項之方法，其中步驟(i)包含使用至少一種選自由以下組成之群的分離技術自該進料溶液分離固體雜質：傾析、離心、過濾、膠結及沈降，或其組合。

【請求項11】

如請求項1至10中任一項之方法，其中步驟(i)包含使用至少一種選自由以下組成之群的分離技術自該進料溶液移除溶解之雜質：離子交換、沉澱、吸附及吸收，或其組合。

【請求項12】

如請求項1至11中任一項之方法，其中該方法進一步包含將鈷、錳及鎳中之一或多者添加至該進料溶液中以調節鎳、鈷及錳之比例，以在該共沉澱物中提供所需莫耳比。

【請求項13】

如請求項12之方法，其中該所需比例為約1:1:1 鎳:鈷:錳。

【請求項14】

如請求項12之方法，其中該所需比例為約6:2:2 鎳:鈷:錳。

【請求項15】

如請求項1至14中任一項之方法，其另外包含傾析及/或過濾以便分

離該共沉澱物。

【請求項16】

如請求項15之方法，其包含至少一個洗滌該共沉澱物之步驟。

【請求項17】

如請求項16之方法，其中該至少一個洗滌之步驟係用鹼、水、酸或氨洗滌。

【請求項18】

如請求項1至17中任一項之方法，其另外包含添加鋰至該共沉澱物中。

【請求項19】

如請求項1至18中任一項之方法，其包含乾燥該共沉澱物。

【請求項20】

如請求項19之方法，其中該乾燥係在約80℃與約150℃之間的溫度下進行及/或該乾燥係進行至少5小時。

【請求項21】

一種至少兩種選自鎳、鈷及錳之金屬之共沉澱物，其藉由如請求項1至20中任一項之方法產生。

【請求項22】

一種產生共沉澱物之方法，其中該共沉澱物包含至少兩種選自鎳、鈷及錳之金屬，該方法包含：

- (i) 提供包含該等至少兩種金屬及至少一種雜質之水性進料溶液；及
- (ii) 將該進料溶液之pH調節至約6.2與約11之間，以便提供：(a)包含該等至少兩種金屬之共沉澱物；及(b)包含該至少一種雜質之上清液。

【請求項23】

一種產生包含至少兩種選自鎳、鈷及錳之金屬的浸出液之方法，該方法包含：

A. 提供包含該等至少兩種金屬之進料混合物，該進料混合物為氧化進料、還原進料或未氧化進料中之一者，其中：

氧化進料具有氧化態大於2多於氧化態小於2的該等至少兩種金屬；

還原進料具有氧化態小於2多於氧化態大於2的該等至少兩種金屬，或具有實質上全部呈氧化態為2的該等至少兩種金屬及至少一些呈硫化物形式的該等至少兩種金屬；及

未氧化進料具有實質上全部呈氧化態為2的該等至少兩種金屬，且實質上沒有呈其硫化物形式之該等至少兩種金屬；

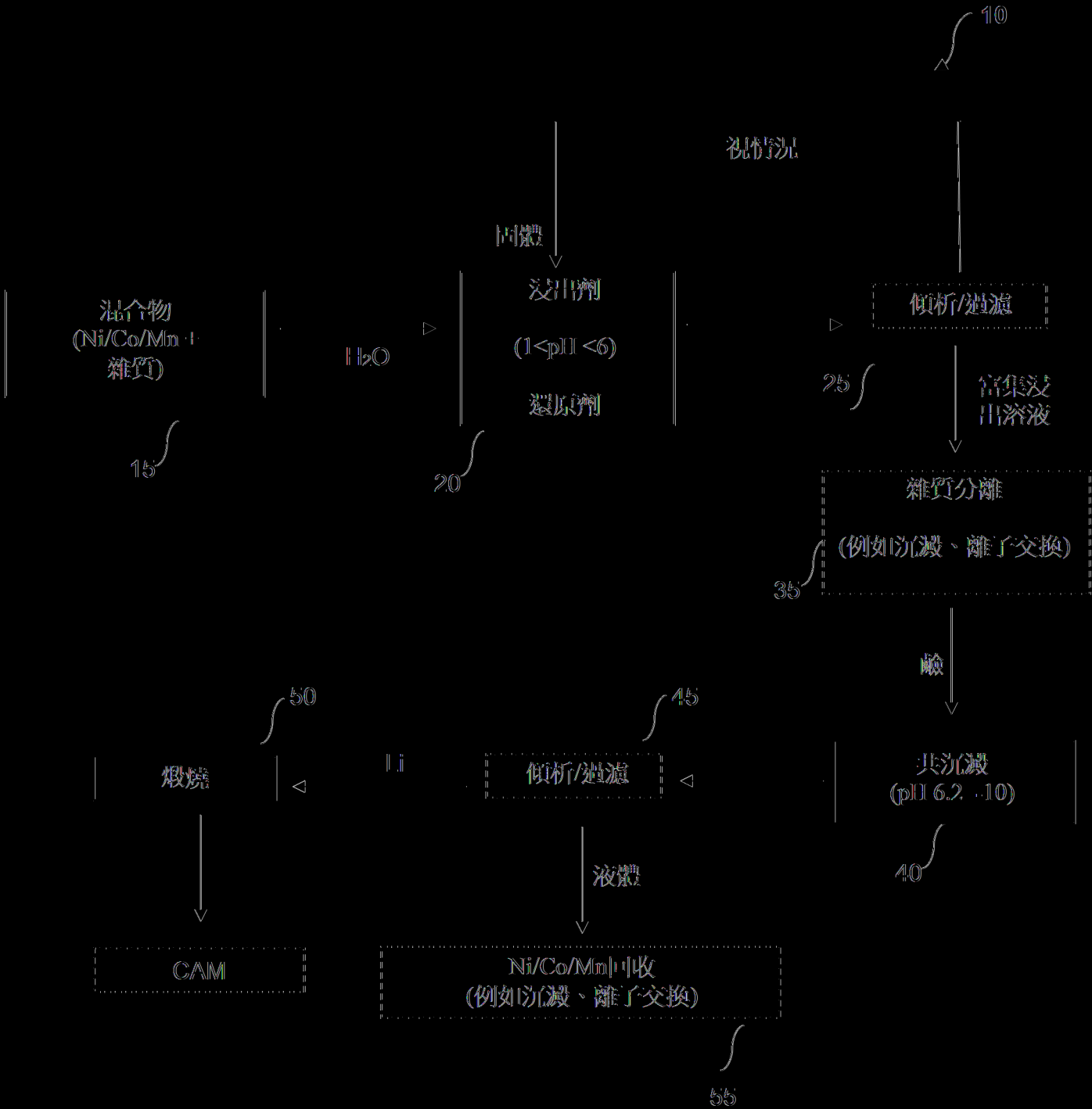
B. 用水溶液處理該進料混合物以形成包含該等至少兩種金屬之浸出液，其中該水溶液之pH使得該浸出液之pH在約1與約7之間，且其中：

若該進料混合物為氧化進料，則該處理另外包含添加包含還原劑之試劑；及

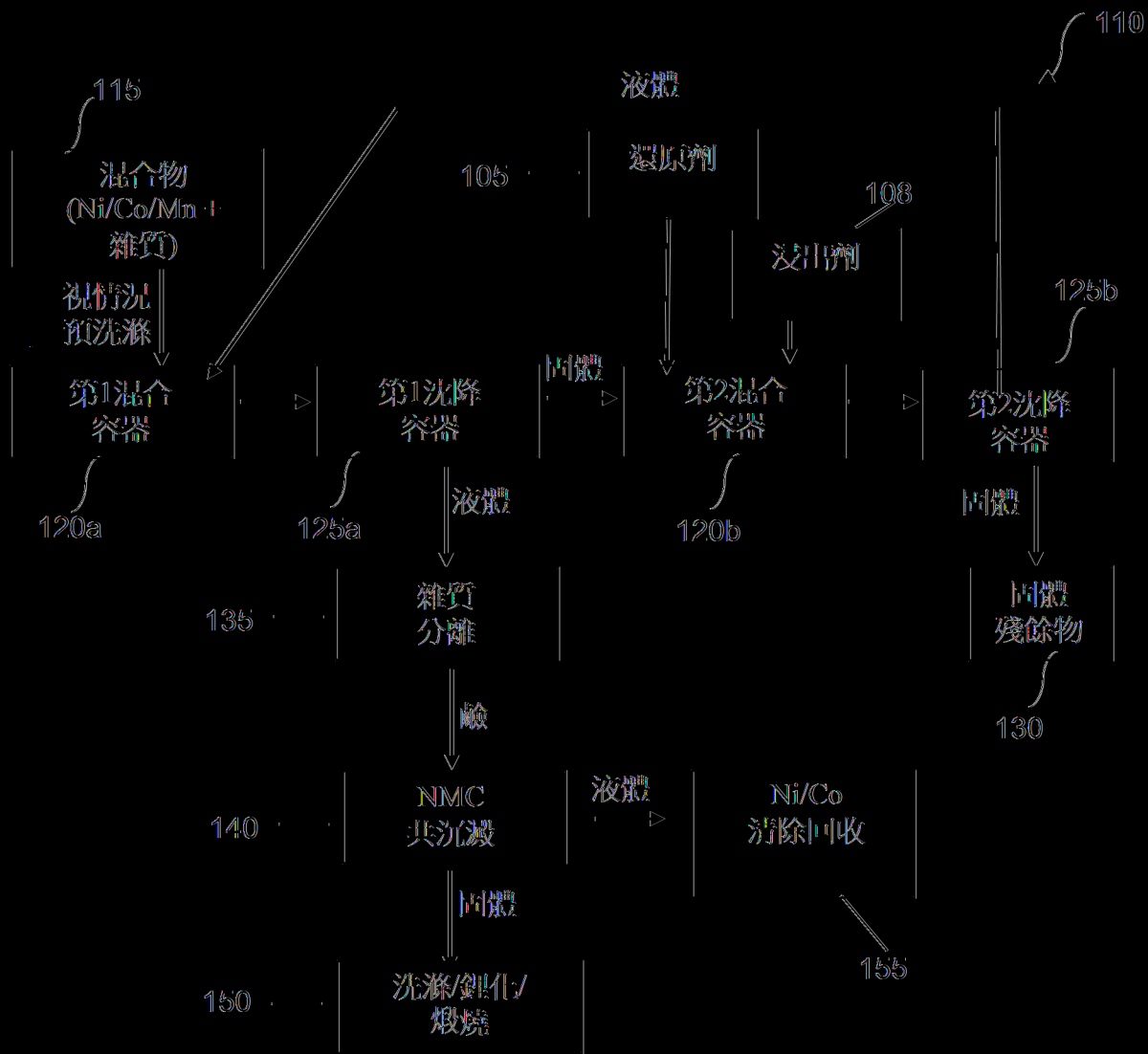
若該進料混合物為還原進料，則該處理另外包含添加包含氧化劑之試劑；

其中該浸出液包含氧化態為2之該等至少兩種金屬。

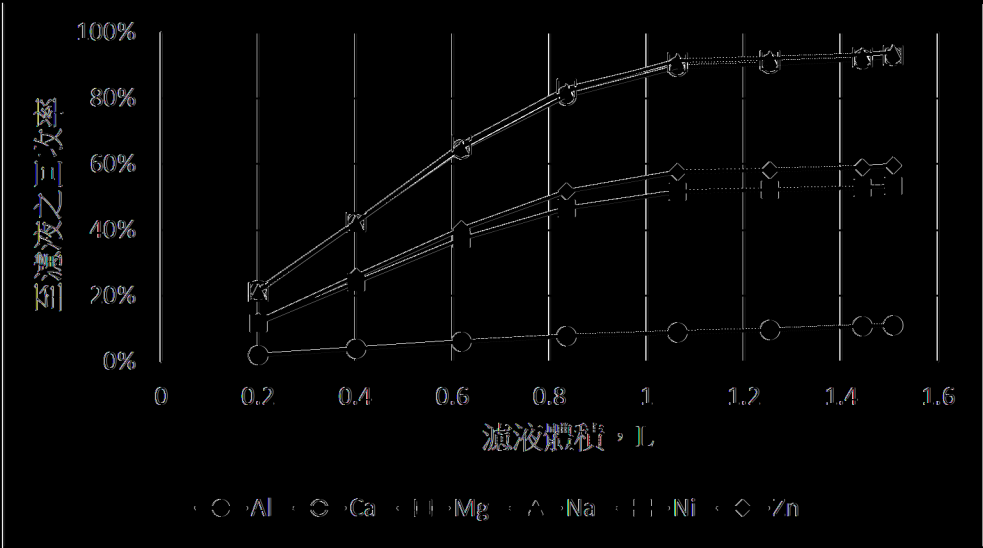
|(發明圖式)|



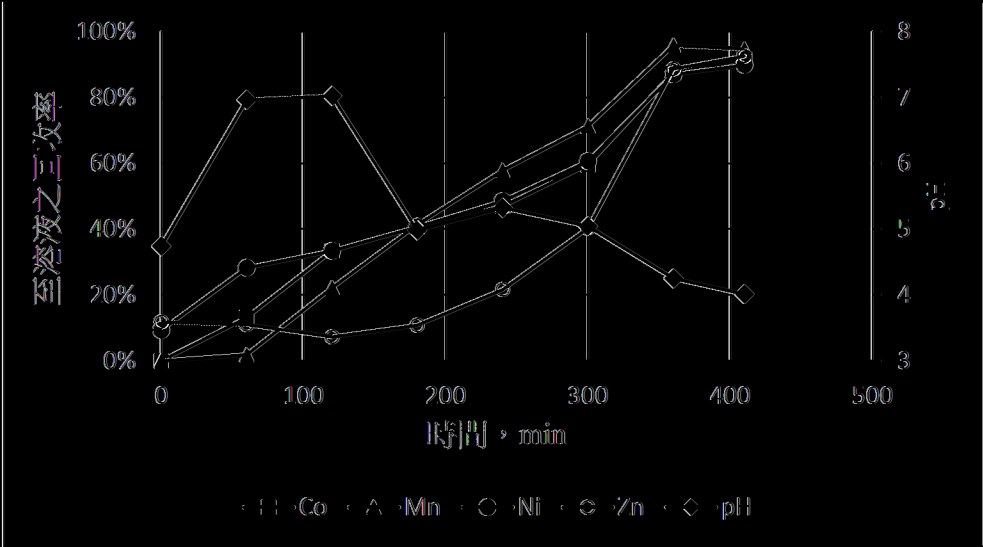
|(圖1)|



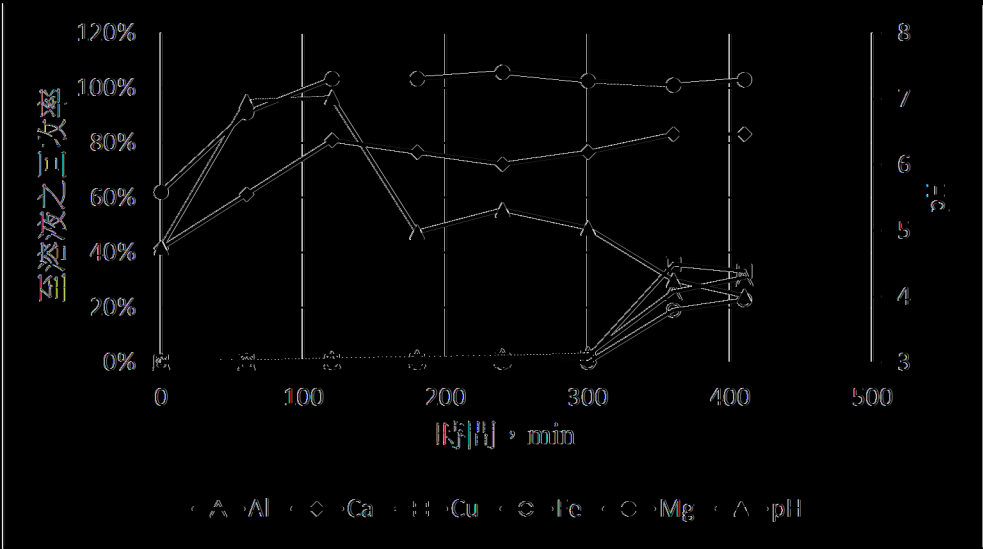
〔圖2〕



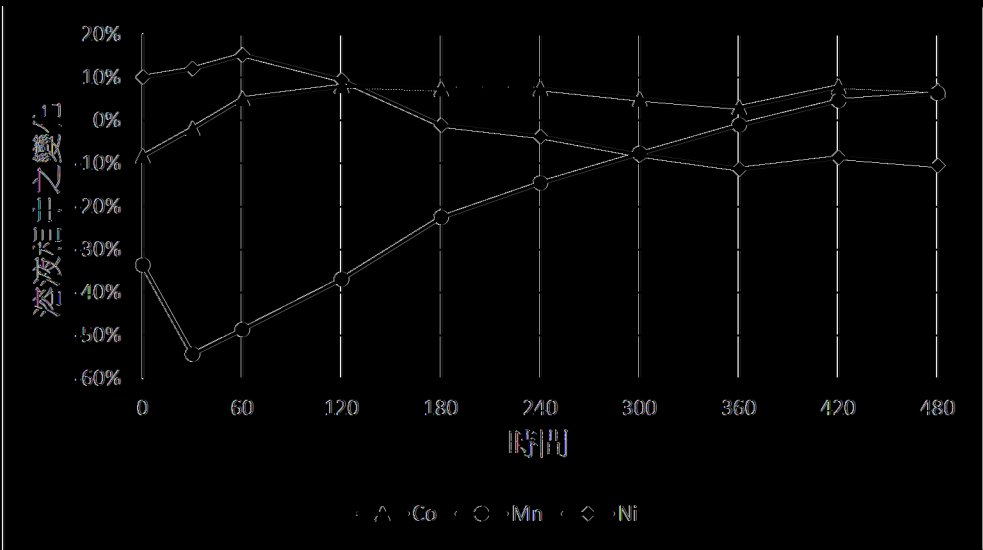
[(圖3)]



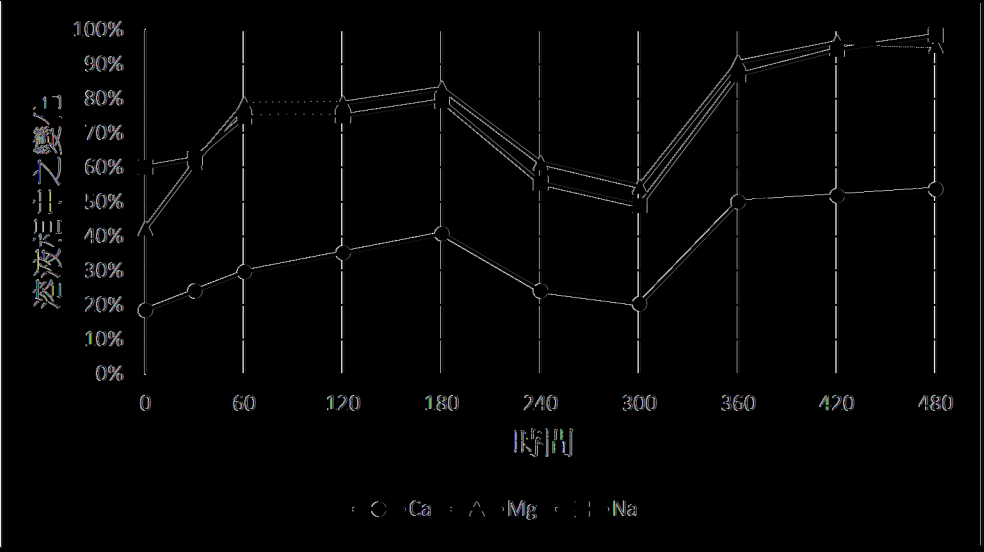
[(圖4a)]



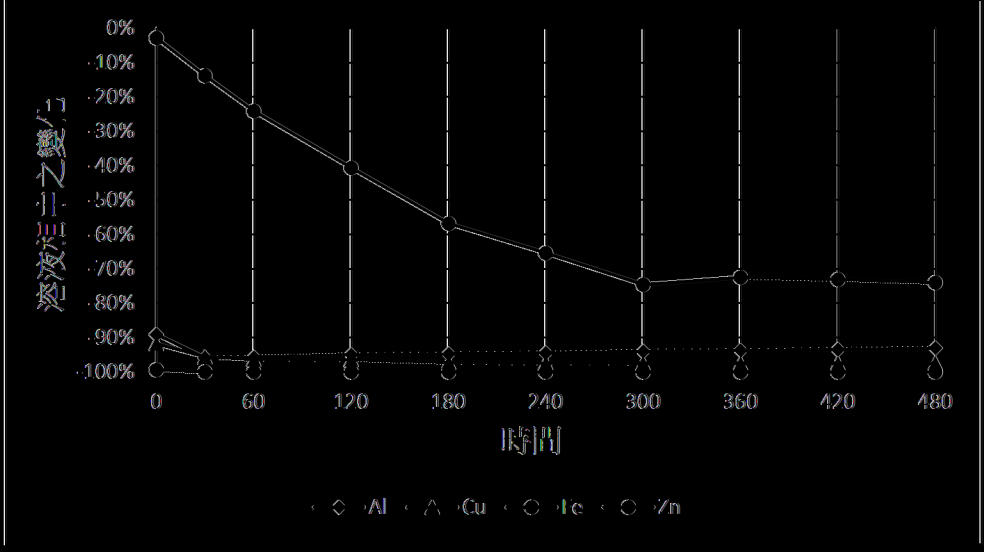
|(圖4b)|



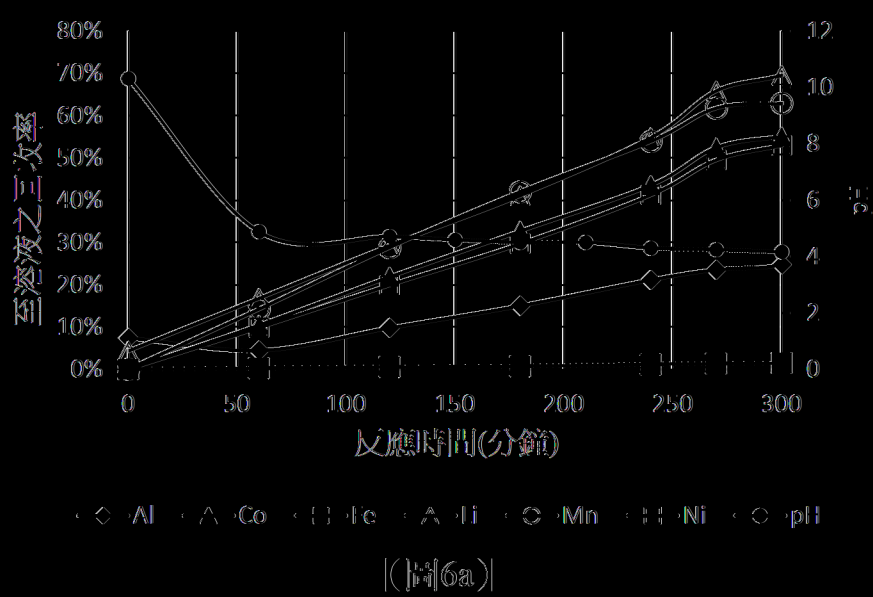
|(圖5a)|



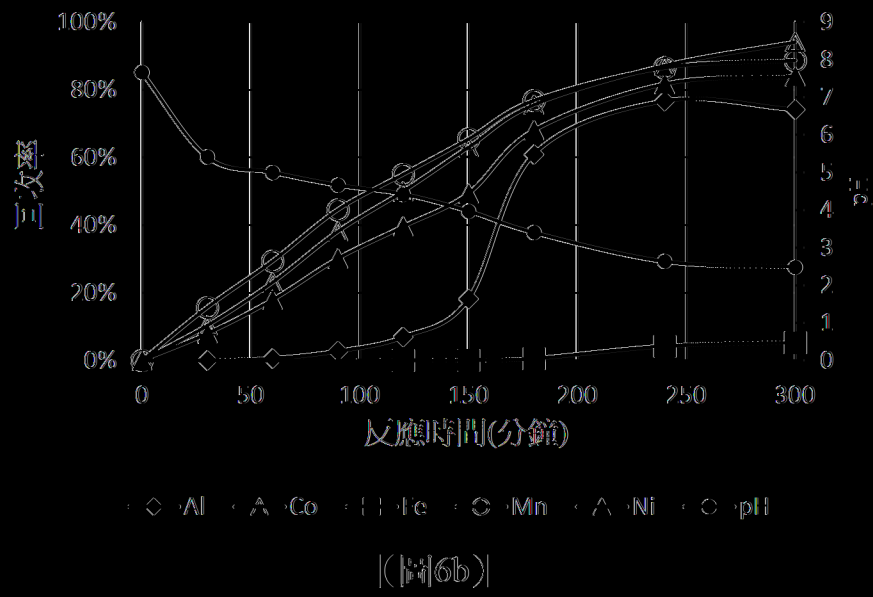
|(圖|5b)|



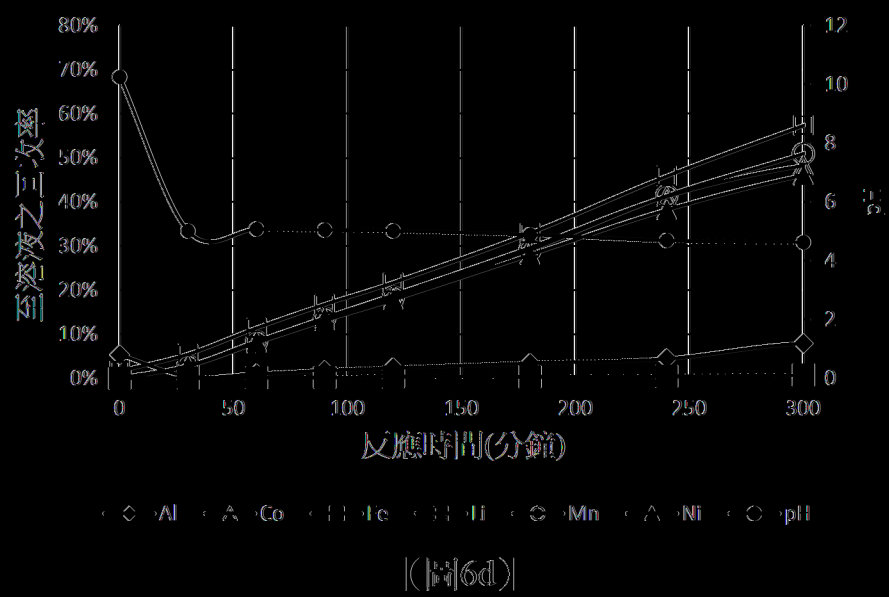
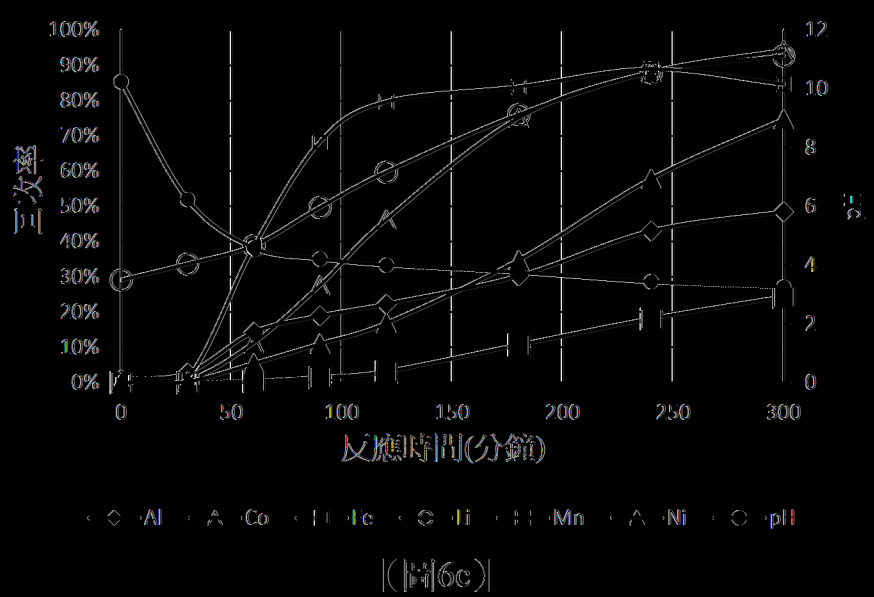
|(圖|5c)|

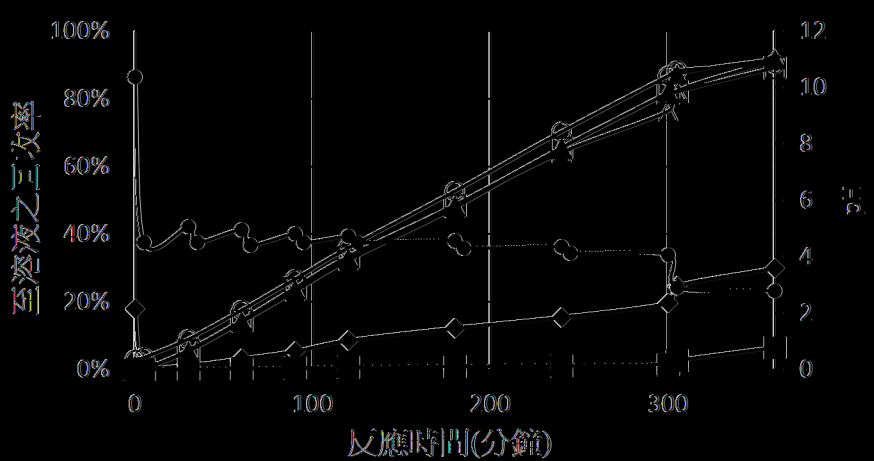


|(圖6a)|

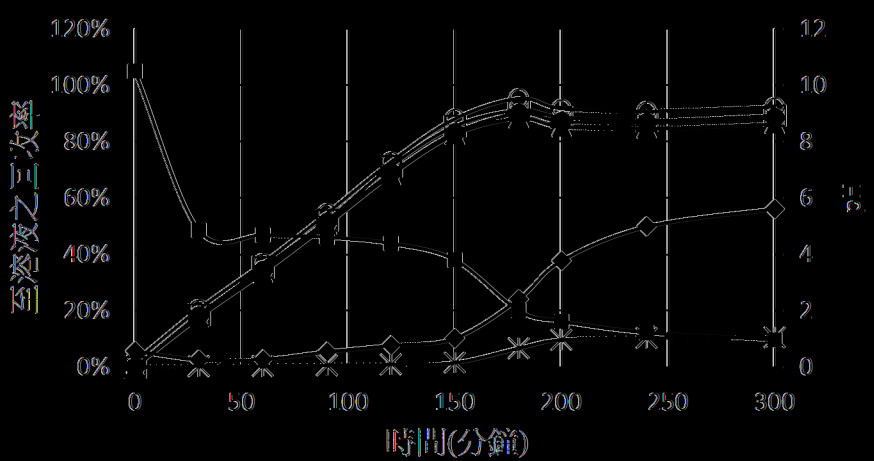


|(圖6b)|

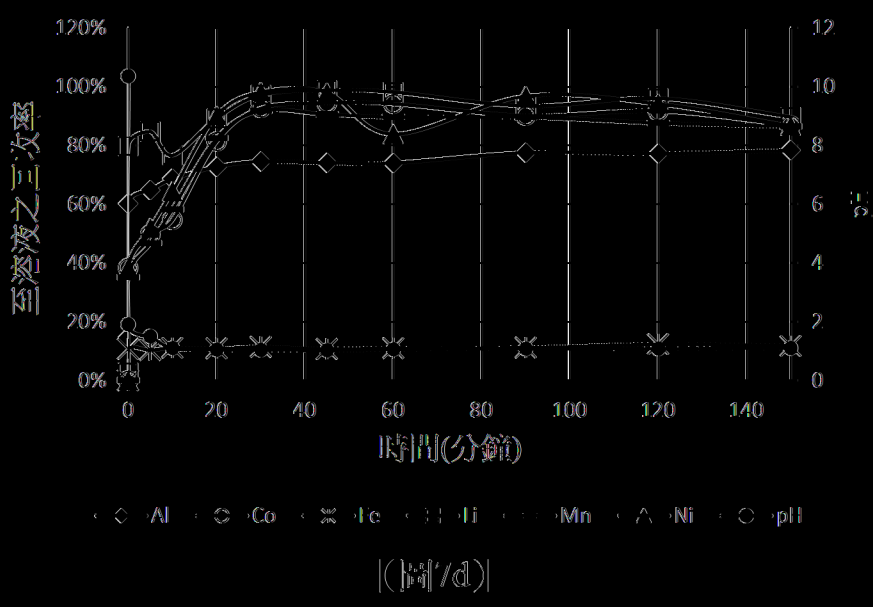
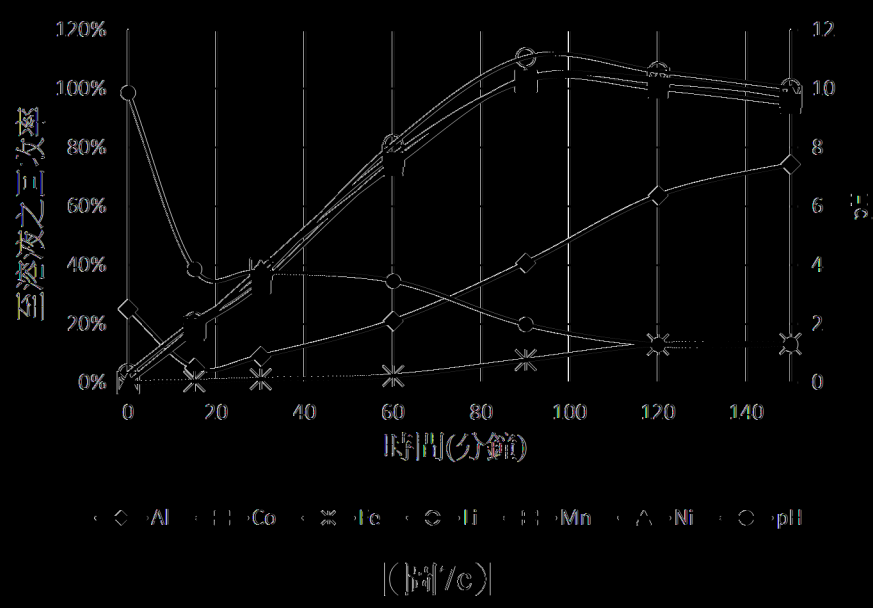


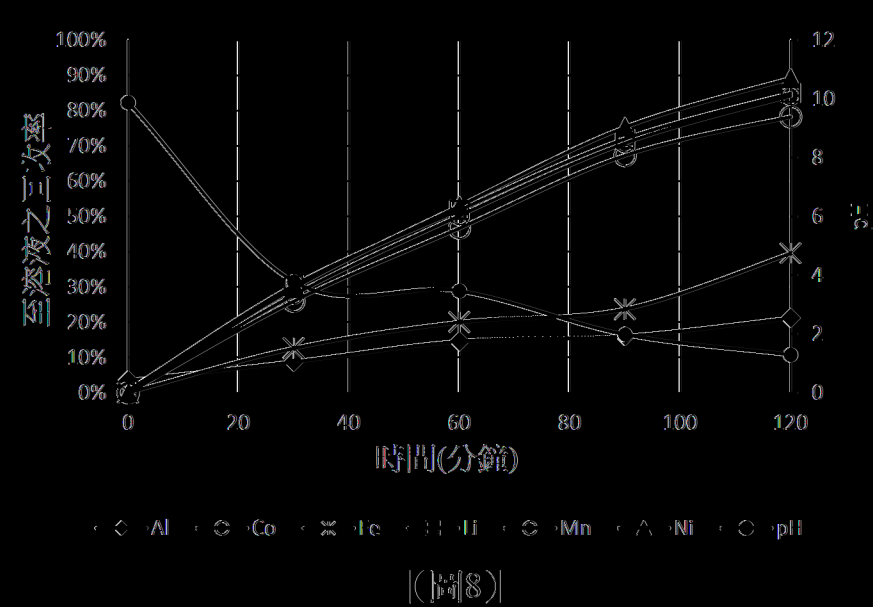
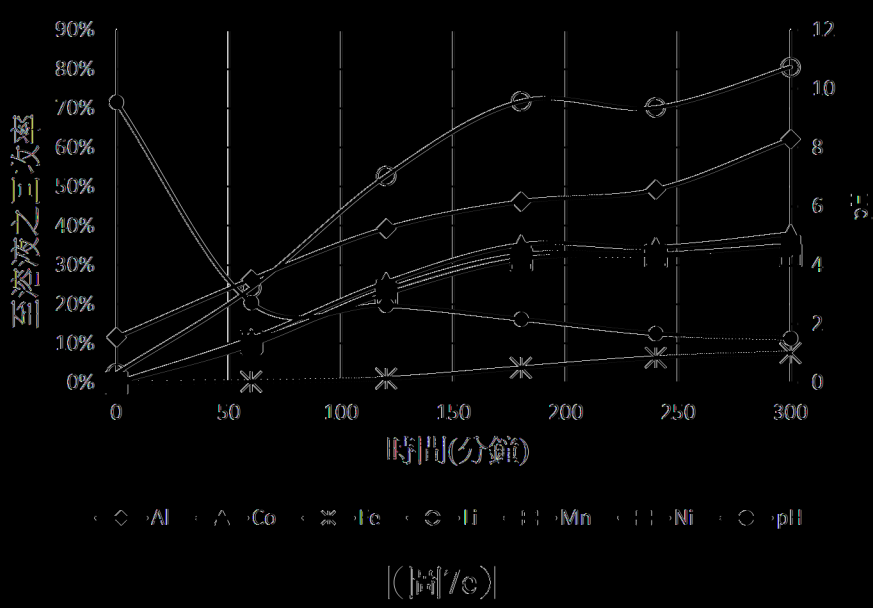


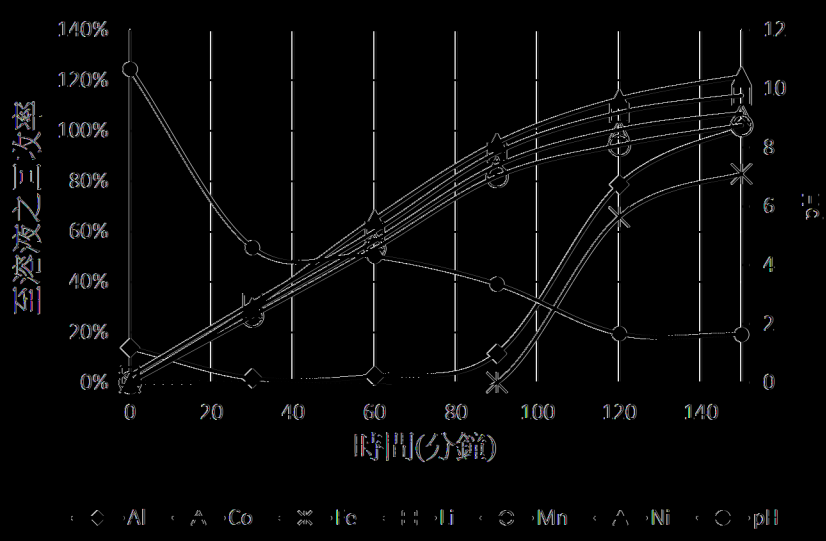
◇ Al ○ Co × Fe ● Li ■ Mn ▲ Ni ○ pH
|(圖/a)|



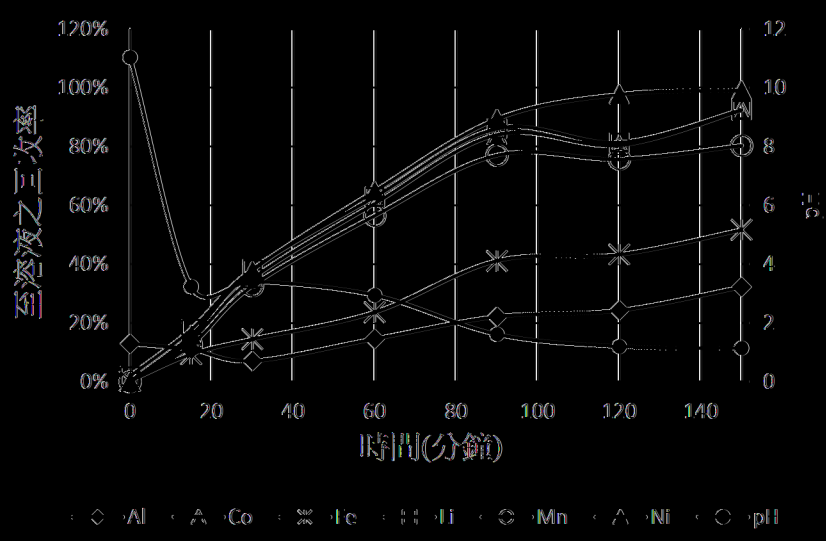
◇ Al ○ Co × Fe ● Li ■ Mn ▲ Ni ○ pH
|(圖/b)|



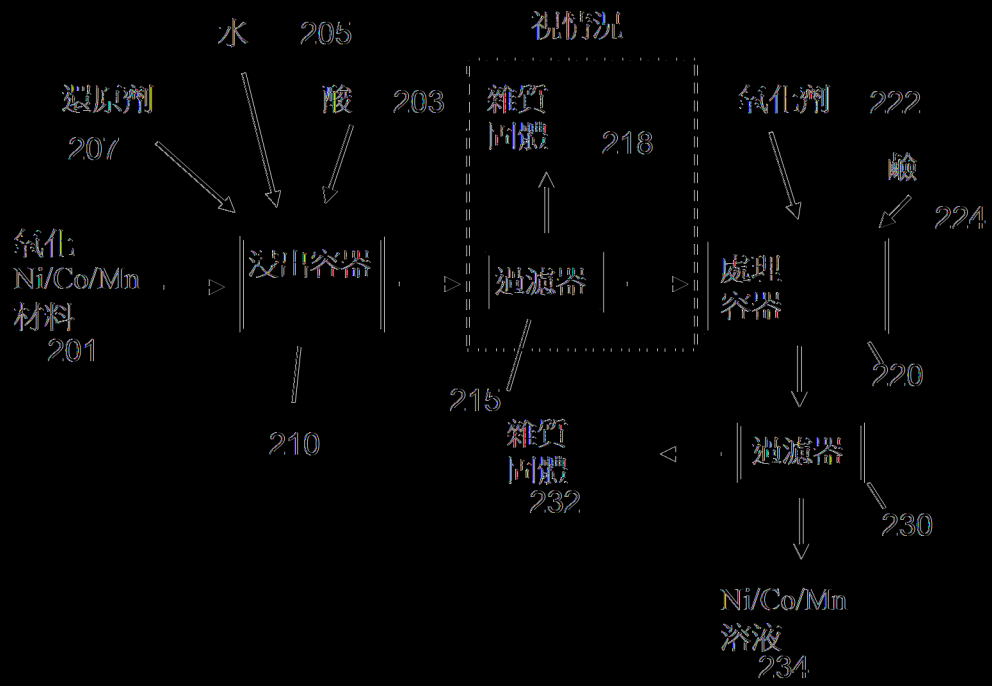




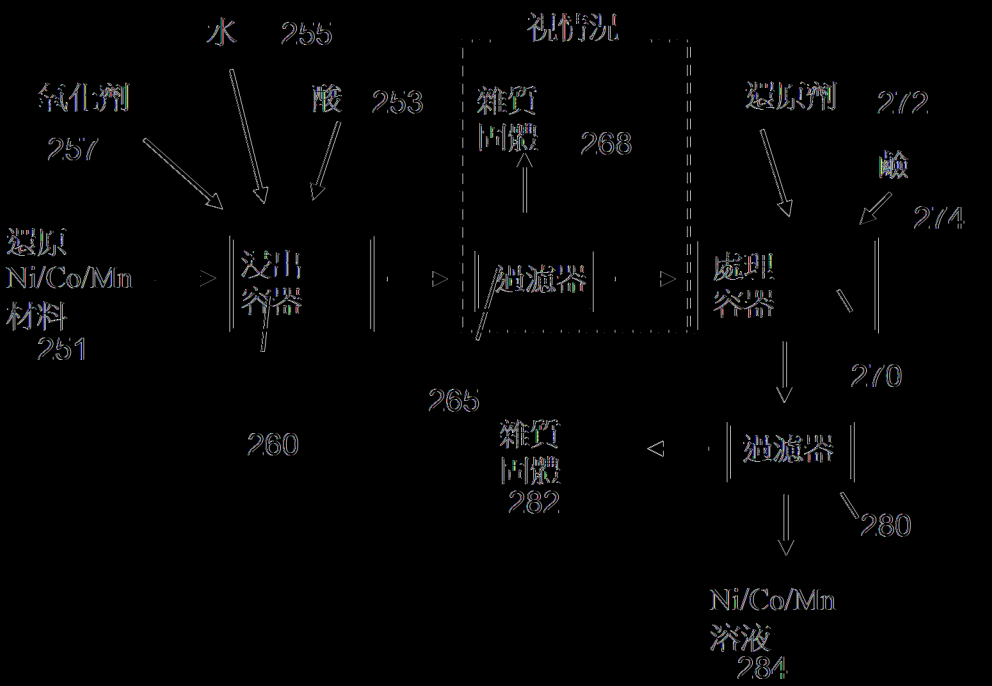
|(Fig. 9a)|



|(Fig. 9b)|



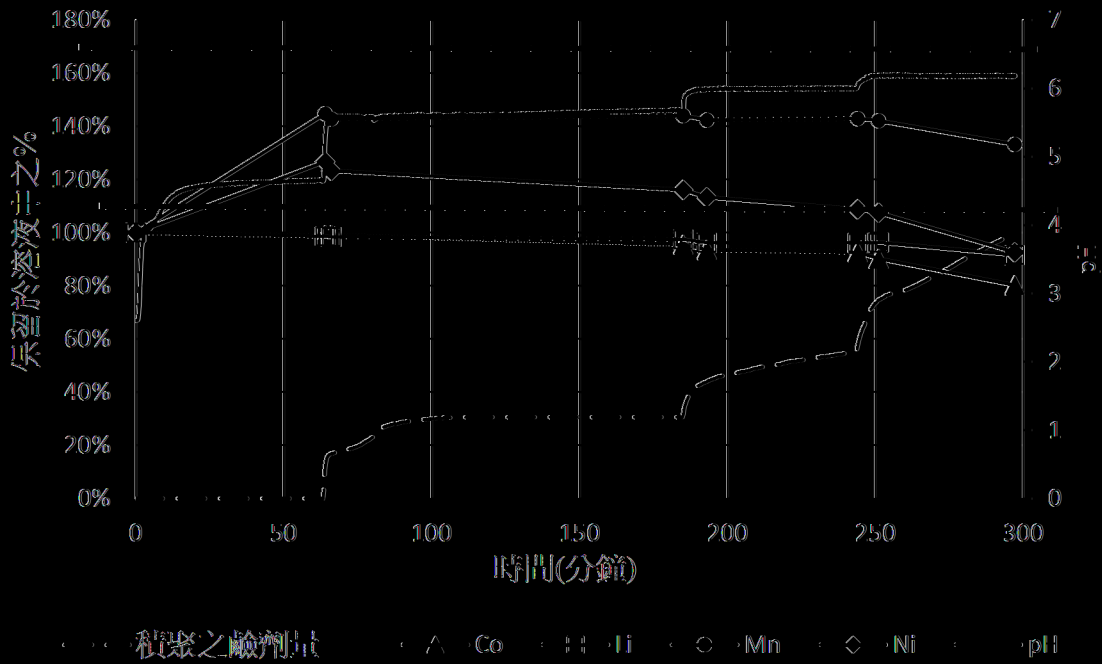
|(圖10)|



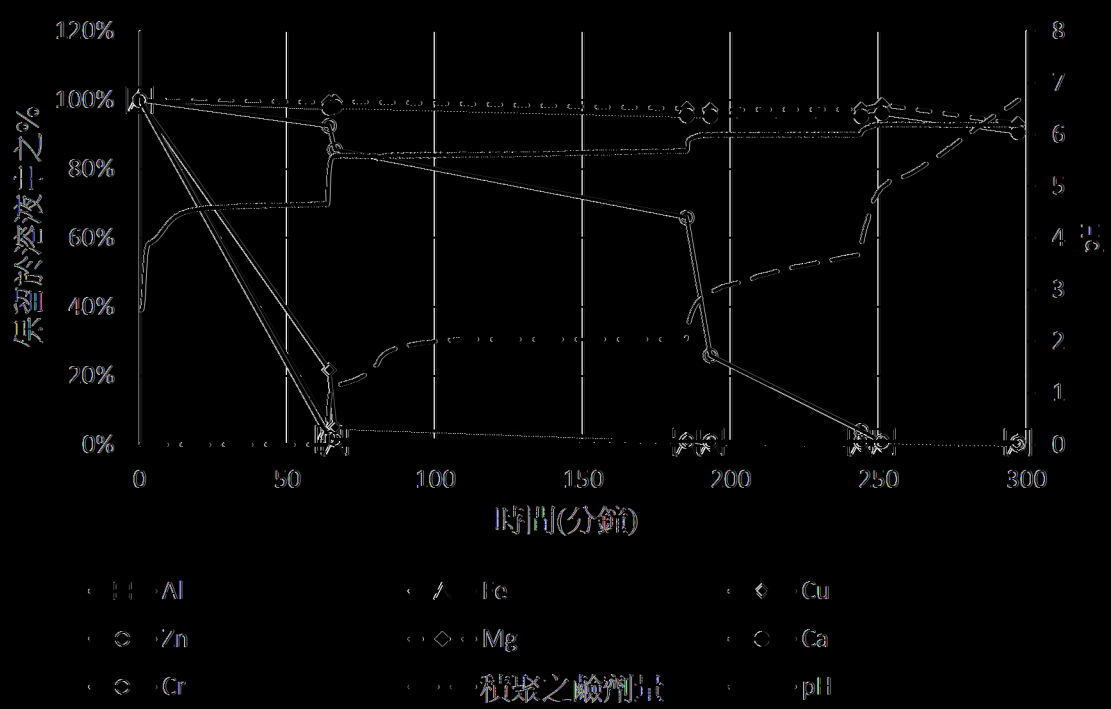
|(圖11)|

100% Mn，包括
所添加固體

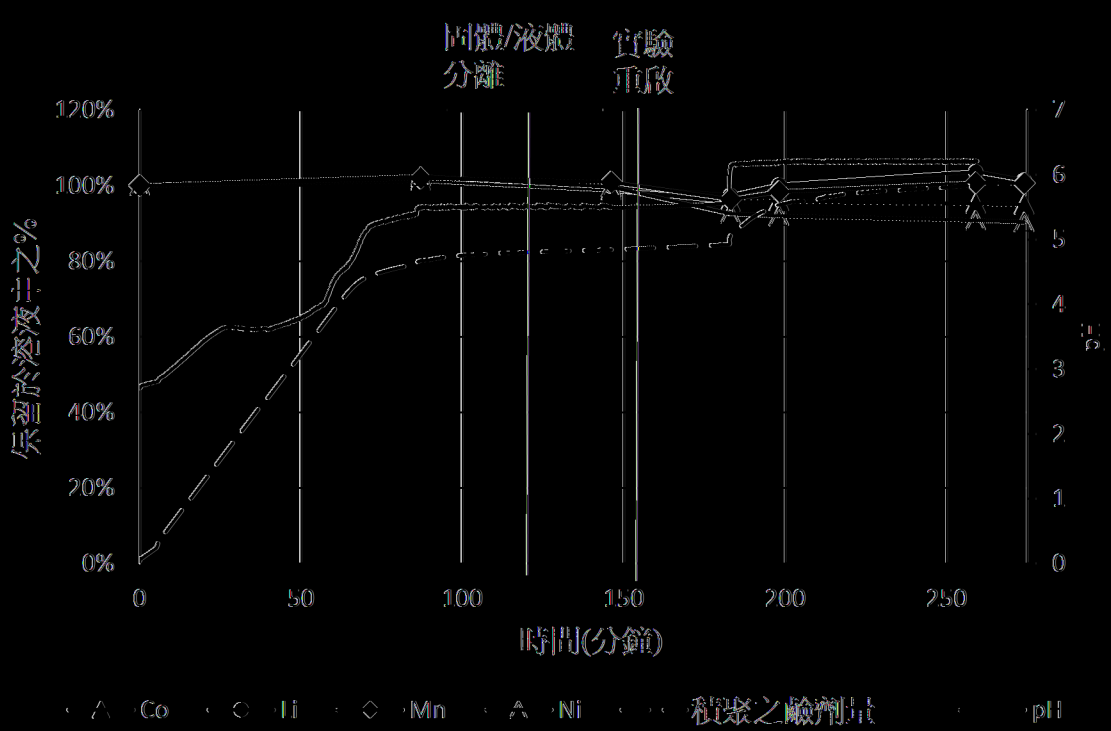
100% Ni，包括
所添加固體



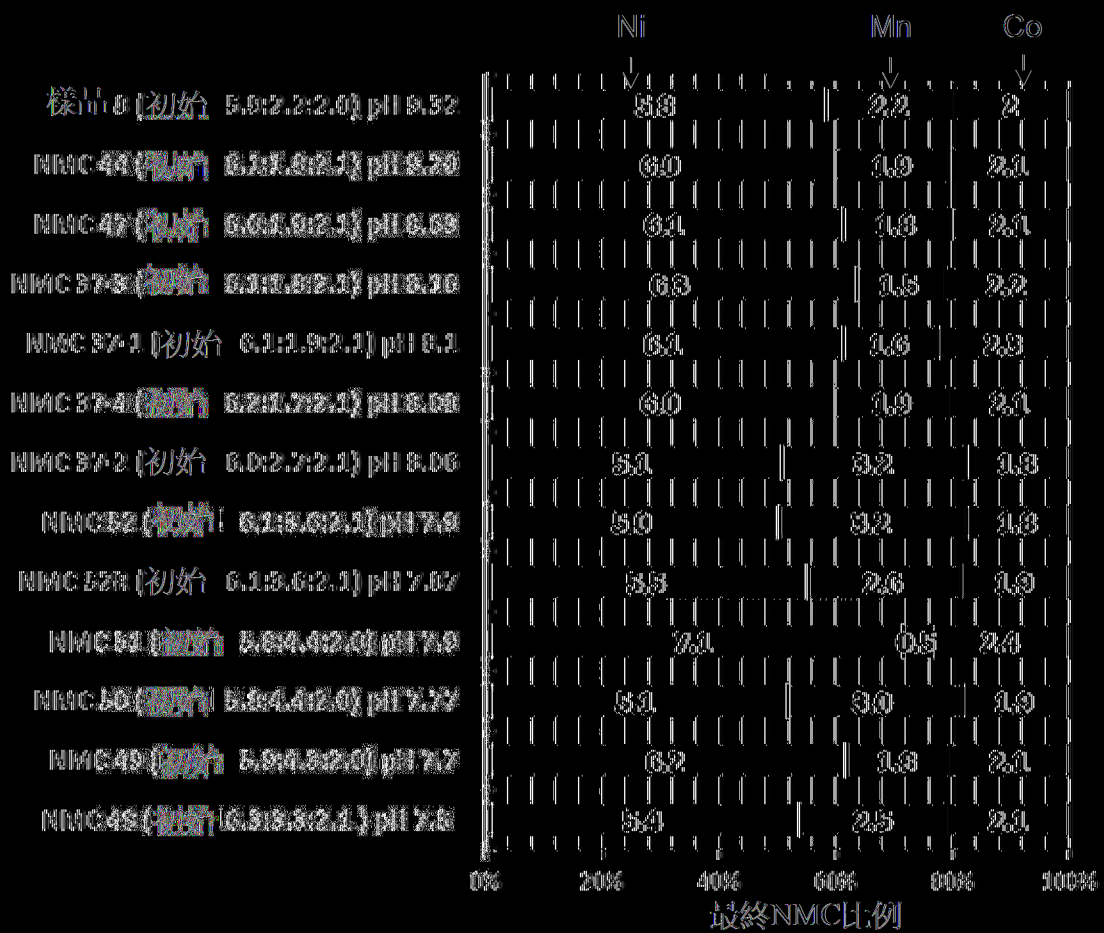
[(圖16)]



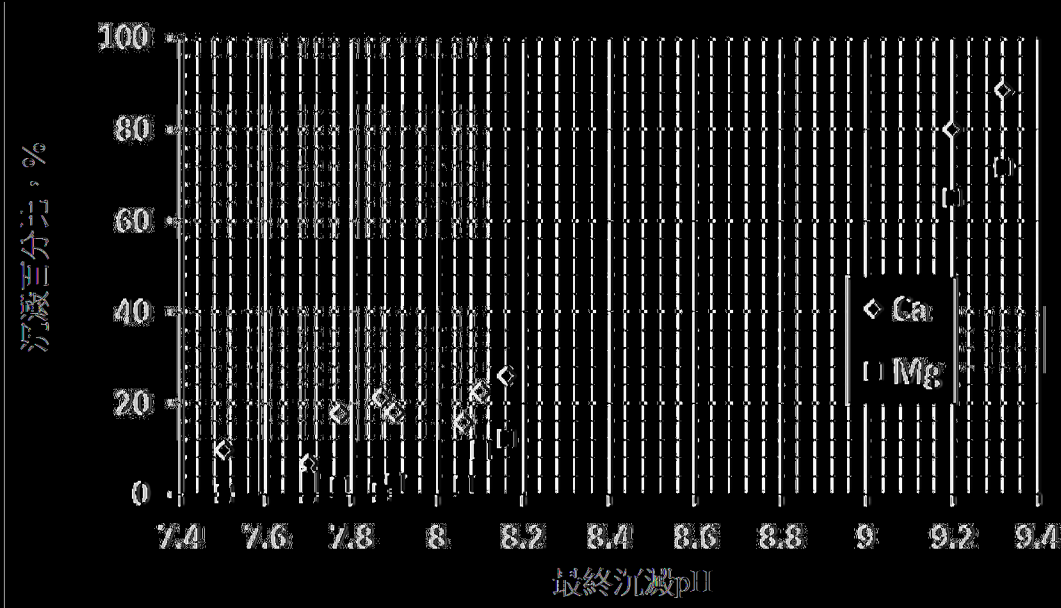
[(圖17)]



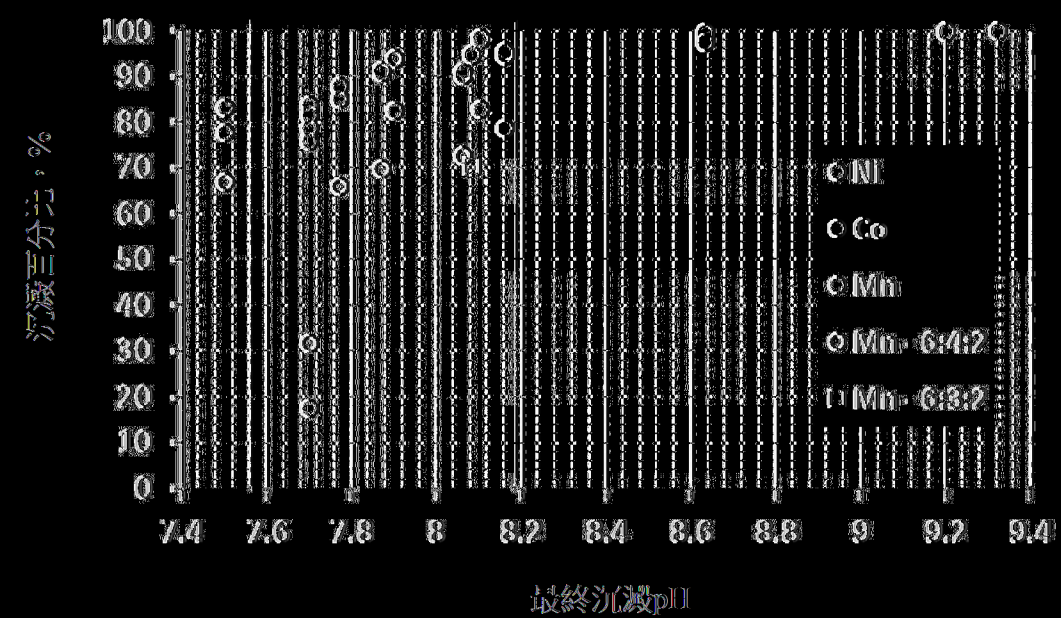
[(圖18)]



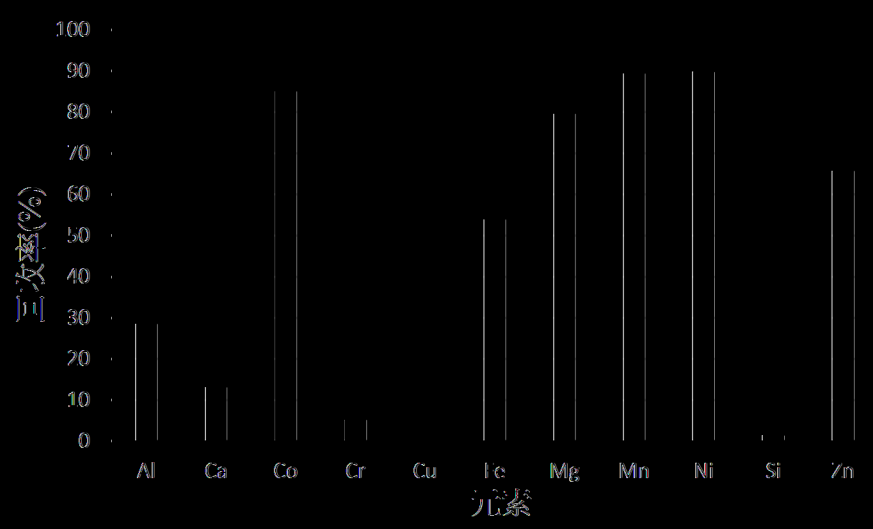
|(图20)|



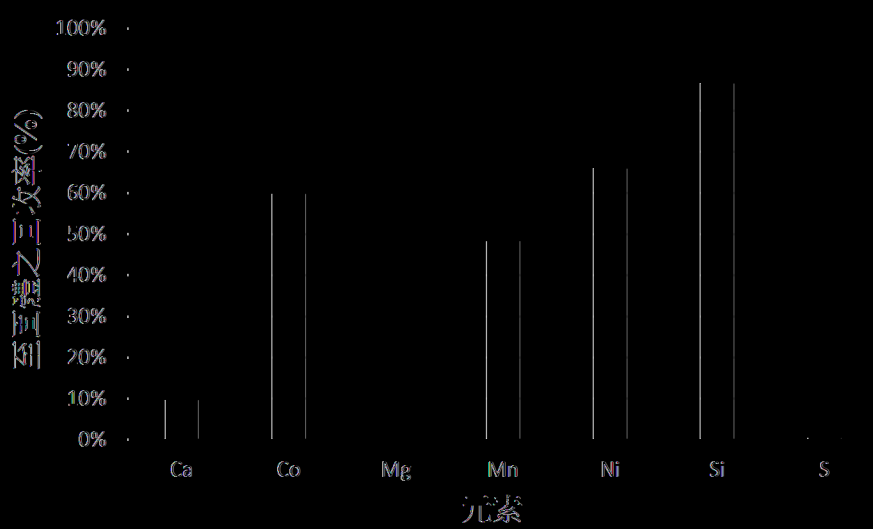
[(圖21)]



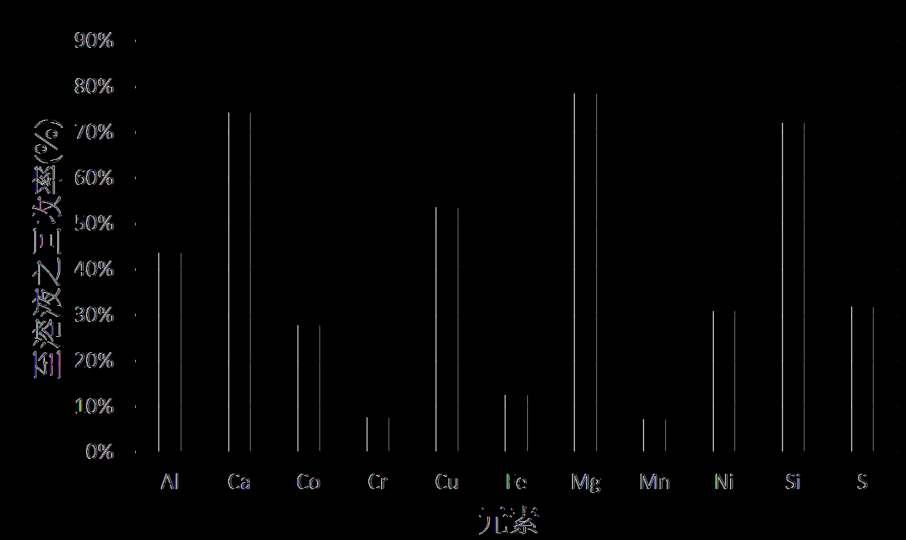
[(圖22)]



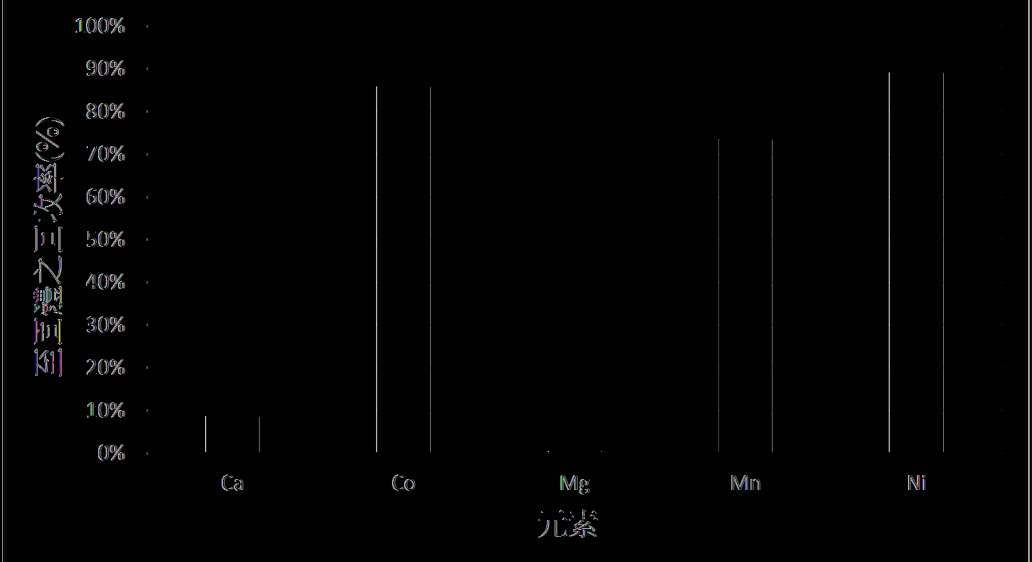
|(圖23)|



|(圖24)|



|(圖25)|



|(圖26)|

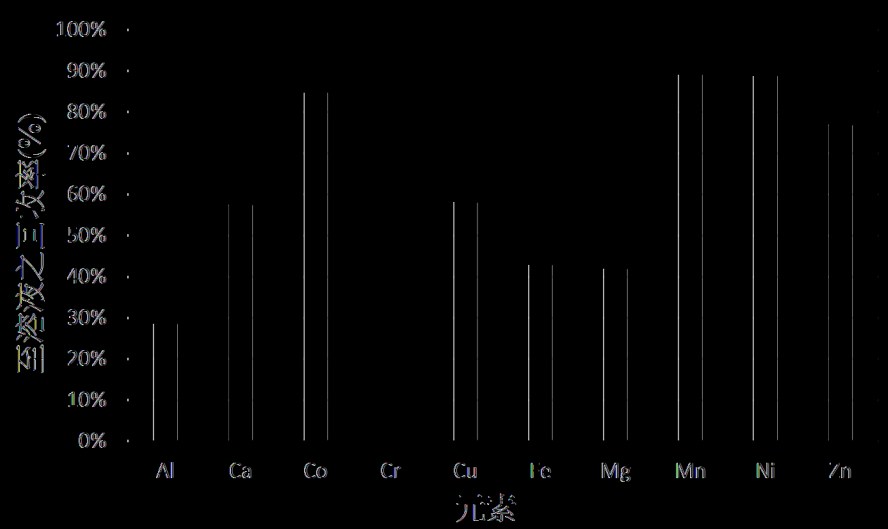


圖27