



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년11월24일

(11) 등록번호 10-2606562

(24) 등록일자 2023년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/54 (2006.01) **C22B 1/00** (2006.01)
C22B 3/00 (2006.01) **H01M 6/52** (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 10/54 (2023.01)
C22B 1/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-7037916

(22) 출원일자(국제) 2020년04월17일

심사청구일자 2023년04월04일

(85) 번역문제출일자 2021년11월19일

(65) 공개번호 10-2021-0152565

(43) 공개일자 2021년12월15일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2020/060806

(87) 국제공개번호 WO 2020/212546

국제공개일자 2020년10월22일

(30) 우선권주장

19170392.5 2019년04월19일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR200332411 Y1

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 리튬 배터리 캐소드용 전구체 화합물의 제조 방법

(57) 요약

본 개시내용은 리튬 배터리 캐소드용 전구체 화합물의 제조에 관한 것이다. 배터리 또는 이의 스크랩은 환원 조건에서 제련되고, 이에 의해 추가의 습식 야금 정련에 적합한 합금, 및 슬래그를 형성한다. 합금은 산성 조건에서 침출되어, Ni- 및 Co-함유 용액을 생성하고, 이는 정련된다. 정련 단계를 방해하기 쉬운 대부분의 원소가 슬래그에 농축되므로 정련 단계가 크게 단순화된다. 이후 금속, 예컨대 Co, Ni 및 Mn은 상기 용액으로부터 침전되어, 새로운 배터리 전구체 화합물의 합성에 적합한 출발 생성물을 형성한다.

(52) CPC특허분류

C22B 23/0453 (2013.01)

C22B 23/0461 (2013.01)

H01M 6/52 (2013.01)

Y02P 10/20 (2020.08)

Y02W 30/84 (2020.08)

(72) 발명자

세우니스 렌나르트

벨기에 2250 올렌 바테르토클렌스트라트 33 유미코아
클라슨 바트

벨기에 2250 올렌 바테르토클렌스트라트 33 유미코아
칼레바르트 빌름

벨기에 2660 호보켄 아돌프 그레이너스트라트 14
유미코아

(56) 선행기술조사문헌

JP2013126940 A*

JP2020183559 A*

KR1020200052735 A*

KR1020200114048 A*

JP2015103320 A*

KR1020110117024 A*

JP2013091826 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

재충전 가능한 리튬 배터리를 캐소드 물질의 합성을 위한 전구체 화합물의 제조 방법으로서,

- Ni, Co, Al, Li, F, Cu와 Fe 중 하나 또는 둘 모두, 및 플럭싱제(fluxing agent)를 함유하는 재충전 가능한 폐 리튬 배터리 또는 이의 스크랩을 포함하는 야금 충전물을 환원 정련하고, 이에 의해 대다수의 Ni, Co, 및 Cu, 적어도 일부의 Fe를 포함하고, Al, Li 및 F가 고갈된 합금을 제조하는 단계;

- 무기산에서 합금을 침출시키고, 이에 의해 Cu와 Fe 중 하나 또는 둘 모두를 또한 함유하는 Ni- 및 Co-함유 용액을 수득하는 단계;

- Ni- 및 Co-함유 용액을, 그 안에 포함된 Cu 및 Fe를 제거하여 정련하고, 이에 의해 정제된 Ni- 및 Co-함유 용액을 수득하는 단계;

- 열처리, 결정화, 또는 수산화물 또는 탄산염의 첨가에 의해, 수산화물 또는 염으로서, 정제된 Ni- 및 Co-함유 용액으로부터 Ni 및 Co를 동시 침전시키고, 이에 의해 재충전 가능한 리튬 배터리를 캐소드 물질의 합성을 위한 고형물을 수득하는 단계

를 포함하는 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, Ni 및/또는 Co가 Ni- 및 Co-함유 용액으로부터 추출되는 용매 추출 또는 이온 교환 단계가 없는, 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 합금이 침출 단계 전에 과립화, 미립화 또는 세분화되는 것인, 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 무기산이 H_2SO_4 인, 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 침출 단계가 산화 조건 하에 수행되는 것인, 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 침출 단계가 산화제로서 O_2 또는 H_2O_2 를 사용하는 산화 조건 하에 수행되는 것인, 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 정련 단계에서의 Cu의 제거가 침전에 의해 수행되는 것인, 제조 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 정련 단계에서의 Cu의 제거가 합금과의 시멘트화를 사용한 침전에 의해 수행되는 것인, 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 침출 단계에서 침출 동안 pH 및 산화환원 전위의 제어에 의해 Co가 Cu에 비해 선택적으로 침출되는 것인, 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 정련 단계에서의 Fe의 제거는 Fe^{3+} 화합물의 침전을 유도하는 산화 조건 하에 수행되는 것인, 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 정련 단계에서의 Fe의 제거는 산화제로서 O_2 또는 H_2O_2 를 사용하여 Fe^{3+} 화합물의 침전을 유도하는 산화 조건 하에 수행되는 것인, 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 침출 및 침전 단계 사이에, 정제된 Ni- 및 Co-함유 용액 중의 원소 Ni 대 Co 대 Mn의 비가 용해성 화합물로서의 이러한 원소 중 임의의 하나의 첨가에 의해 미리 설정된 값으로 조정되는 것인, 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전구체 화합물은 고품 Ni- 및 Co- 함유 생성물이고, 재충전 가능한 리튬 배터리용 캐소드 물질의 합성을 위한 상기 고형물이 동일한 고품 Ni- 및 Co-함유 생성물인, 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, Ni- 및 Co-함유 생성물은 또한 Mn을 함유하고, 여기서 정제된 Ni- 및 Co-함유 용액으로부터 Ni 및 Co의 동시 침전 동안, 또한 Mn-산화물 및/또는 Mn-수산화물 및/또는 Mn-염은 열처리, 결정화, 또는 수산화물 이온 또는 탄산염 이온의 공급원의 첨가에 의해 침전되고, 이에 의해 Mn을 또한 함유하는 상기 Ni- 및 Co-함유 생성물을 수득하는 것인, 제조 방법.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시내용은 리튬 이온 재충전 가능한 배터리에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 주요한 배터리 화학 물질 중 하나는 금속 리튬, 니켈, 망간 및 코발트(NMC)의 산화물로 본질적으로 이루어진 캐소드 분말을 포함한다. 많이 사용되는 또 다른 화학 물질은 또한 산화물 형태의 리튬, 니켈, 코발트 및 알루미늄(NCA)으로 본질적으로 구성된 캐소드 분말을 사용한다.
- [0003] 리튬 이온 배터리의 수명 주기 동안, 환경 규제 및 법규를 준수하기 위해 재활용될 필요가 있는 다양한 폐기물이 생산된다.
- [0004] 이미 배터리 제작 공정에서, 품질 기준을 충족시키기 어렵기 때문에 생산 폐기물이 발생하고 있다. 따라서, 규격을 벗어난(off-spec) 중간체를 처리해야만 한다. 이러한 물질은 캐소드 분말, 전극 호일, 분리막 호일로부터, 충전되고 전해질을 포함하는 완전한 배터리 셀 또는 모듈에 이르기까지 다양하다.
- [0005] 생산 폐기물 외에도, 수명이 다한 배터리도 또한 재활용될 필요가 있다. 이는 전기 또는 전자 부품과 함께 리튬 배터리의 모든 성분을 포함하는 리튬 배터리를 주로 포함하지만, 가능하게는 또한 소량의 비-리튬 배터리, 예컨대 니켈-카드뮴, 니켈-금속-수소화물 및 아연 배터리를 포함하는, 훨씬 더 복잡한 폐기물 스트림을 초래한다.
- [0006] 이러한 생산 폐기물 및 수명이 다한 배터리의 파생물은 또한 기계적 및/또는 열적 전처리의 결과인, 분말 분획 또는 검은색 덩어리 형태로, 재활용이 가능하다.
- [0007] 폐기된 물질의 화학적 복잡성은 제품에 점점 더 많은 성분이 추가됨에 따라, 제작 공정의 종점으로 향할 수록 증가한다. 따라서, 배터리 셀 및 모듈은 주기율표에 있는 대부분의 원소들, 예를 들어, 캐소드에는 Ni, Co, Mn,

Li, Fe, Al, V, P, F, C, Ti 및 Mg, 애노드에는 Li, Ti, Si, C, Al, 및 Cu, 전해질에는 Li, F, P, 및 휘발성 유기 화합물, 및 케이싱에는 Al, Fe, Cu, Ni, Cr, 그리고 Cl 및 Br이 있는 플라스틱을 포함한다.

[0008] 앞으로 10년 동안, 폐 배터리의 양은 주로 자동차 산업의 지속적인 전동화(electrification)로 인해 연간 100,000 톤을 초과할 것으로 예상된다. 이에 따라 배터리 재활용 사업도 성장할 것이다.

[0009] 본 개시내용은 리튬 배터리 캐소드용 전구체 화합물의 제조에 관한 것이다. 캐소드 제작에 대한 종래의 접근 방식은 정확한 비율에 따라 혼합된 순수한 분리된 니켈, 망간 및 코발트 전구체 화합물을 생산하는 단계, 및 이후 리튬 화합물과 함께 소성시키는 단계로 이루어진다.

[0010] 폐 배터리에서 출발하여, 그 안의 니켈, 망간 및 코발트와 같은 필수 원소로부터 이익을 얻는 수정된 생산 방식이 제안되었고, 이러한 금속은 개별적으로 분리 및 정제되는 대신, 함께 정련(refining)된다. 적절하게 정련된 혼합물은 실제로 3가지 필수 원소를 새로운 캐소드의 제조에서 재사용하기에 적합한 비로 함유할 수 있다.

[0011] 그러한 방식은 US 9,834,827에 예시되어 있다. 이러한 방식은 폐 배터리 셀에서 회수된 캐소드 물질의 습식 야금(hydrometallurgy) 처리를 기반으로 한다. 이론상으로는 유망하지만, 이는 실제적인 도전과제에 직면한다. 이 공정은 실제로 캐소드 물질을 케이싱 및 기타 배터리 부품으로부터 분리하기 위한 예비 분리 단계를 필요로 한다. 이는 (분쇄에 의한) 기계적 및 (자기 분리에 의한) 물리적 처리, (용매를 사용한) PVDF의 제거, 및 니켈, 망간 및 코발트의 임의의 화학적 정제가 수행되기 전에 (침전 및 여과에 의한) Cu 및 Al의 제거가 포함된다. 단점은 다음과 같다:

[0012] - 배터리가 분쇄되고 파쇄되고, 이는 독성 휘발성 화합물 및/또는 미세 입자가 잠재적으로 방출되는 위험한 공정 단계이고; 분쇄 및 파쇄 동안, 특히 배터리가 적절히 방전되지 않은 경우, 화재 또는 폭발이 발생할 수 있고;

[0013] - 일반적으로 LiPF_6 을 기반으로 하는 전해질은 높은 증기압으로 인해 위험한 폴리카보네이트 용매를 필요로 하며;

[0014] - N-메틸-2-피롤리돈(NMP)이 PVDF 결합제를 용해하는 데 사용되며, 이는 NMP의 발암성으로 인해 건강 상의 위험을 수반하고; NMP는 NMP-PVDF 혼합물의 공개되지 않고, 아마도 복잡한 처리 후에만 회수될 것이고;

[0015] - 니켈, 망간 및 코발트의 정제는 침출 작업이 선택적이지 않기 때문에 복잡한 단계를 수반하여, 모액에서 많은 원하지 않는 불순물의 존재를 초래한다.

[0016] 상기 정제 단계는 예를 들어, 산성 매질에서 HF를 생성할 수 있는 F의 존재, 일부 Ni-Cd 배터리를 함유할 수 있는 공급물 중의 Cd, 알카라인 배터리를 함유할 수 있는 공급물 중의 Zn의 문제에 직면해 있다. Al 및 Si가 존재할 가능성이 있으며 일반적으로 매우 느린 여과 속도의 원인이 된다.

메쉬람(Meshram)등의 [Hydrometallurgy, V. 150, p. 192-208, 2014]은 Ni 및 Co의 습식 야금 정련 동안, Ni 및 Co가 용매 추출에 의해 침출 용액으로부터 추출되는 공정을 기재한다.

CN108439438은 하소된 리튬 함유 배터리 폐기물이 산 침출되어, Li, Co, Ni, Mn, Al, Fe 및 Cu 함유 용액을 생성하고, 이로부터 먼저 Cu, Fe 및 Al를 제거하고, 이후 Li를 추출제를 사용하여 용매 추출에 의해 제거하고, 이어서 혼합된 Ni, Co, Mn 황산염을 결정화하는, 공정을 설명한다. 이러한 공정은 CN107768763으로부터 공지되어 있는데, 여기서 배터리 폐기물을 산에서 침출시키고, 이후 Cu, Fe 및 Al을 침전에 의해 수득된 용액으로부터 제거하고, 이후 Li를 LiF 로 제거하고, 이어서 혼합된 Ni, Co, Mn 황산염을 결정화한다. 이러한 공정들의 한 가지 주요한 단점은 불순물, 예컨대 Li, Al 등이 침출 용액에 존재하고 Co 및 Ni를 결정화하기 전에 여러 단계에서 제거될 필요가 있다는 점이다.

발명의 내용

[0017] 본 발명에 따른 방법은 이러한 한계를 극복한다. 이는 또한 캐소드 전구체의 일관된 품질을 보장하면서 다양한 불순물을 처리할 수 있다는 점에서 훨씬 더 강력한 대안을 제공한다. 본 발명은 보다 구체적으로, 재충전 가능한 리튬 배터리용 캐소드 물질의 합성을 위한 전구체 화합물의 제조 방법으로서,

[0018] - Ni, Co, Al, Li, F, Cu와 Fe 중 하나 또는 둘 모두, 및 플럭싱제(fluxing agent)를 함유하는 재충전 가능한 리튬 폐 배터리 또는 이의 스크랩을 포함하는 야금 충전물을 환원 제련하고, 이에 의해 대다수의 Ni, Co, 및 Cu, 적어도 일부의 Fe를 포함하고, Al, Li 및 F가 고갈된 합금을 제조하는 단계;

- [0019] - 무기산에서 합금을 침출시키고, 이에 의해 Cu와 Fe 중 하나 또는 둘 모두를 또한 함유하는 Ni- 및 Co-함유 용액을 수득하는 단계;
- [0020] - 니켈- 및 코발트-함유 용액을, 그 안에 함유된 Cu 및 Fe를 제거하여 정련하고, 이에 의해 정제된 Ni- 및 Co-함유 용액을 수득하는 단계;
- [0021] - 열처리, 결정화, 또는 수산화물 또는 탄산염, 탄산염의 첨가에 의해, 산화물, 수산화물 또는 염 형태로서, 정제된 Ni- 및 Co-함유 용액으로부터 Ni 및 Co를 동시 침전시키고, 이에 의해 재충전 가능한 리튬 배터리용 캐소드 물질의 합성에 적합한 고형물을 수득하는 단계
- [0022] 를 포함하는 제조 방법에 관한 것이다.
- [0023] 재충전 가능한 폐 리튬 배터리 또는 이의 스크랩은 배터리 산업에서 재활용된 물질, 예컨대 검은색 덩어리, 캐소드 분말, 전극 호일, 분리막 호일, 완전한 배터리 셀 또는 모듈을 의미한다. 다른 화학 물질, 예컨대 NiCd, NiMH 또는 Zn에 따른 배터리뿐만 아니라, 배터리와 관련된 전자 장치도 또한 존재할 수 있다.
- [0024] 공급물, 합금 및 또한 결과적으로 Ni- 및 Co-함유 용액은, 대부분의 실제 경우에 Fe와 Cu를 모두 함유할 것이다. 그러나, 특정 공급물은 이러한 원소 중 하나만 상당한 양으로 보유할 수 있다. 이러한 상황에서, 정련 단계에서 Fe와 Cu 중 하나만 제거하면 되는 것은 자명하다. Ni- 및 Co-함유 용액은 Co 및 Ni의 침출이 제어된 pH 및 산화환원 전위에서 수행되고, 이에 의해 Cu를 용해시키는 것을 방지하는 경우, Cu가 고갈될 수 있다.
- [0025] 정련 단계는 구체적으로 불순물이 용액에서 제거되는 것을 정의한다. 이러한 방식의 장점은 원하는 원소인 Co 및 Ni가 용액에서 추출되는 정련 공정에 비해 소량의 화학물질만이 필요하다는 것이다.
- [0026] Ni 및 Co의 동시 침전은 두 원소 모두가 동일한 공정 단계에서, 바람직하게는 밀접한 혼합물의 형태로 본질적으로 완전히 침전됨을 의미한다. 선택적으로, Mn의 적어도 일부는 Ni 및 Co와 함께 공침전된다. 침전은 고체상이 형성됨을 의미하며; 이는 물리적 수단, 예컨대 물 증발 및/또는 결정화에 의해, 또는 화학적 수단, 예컨대 수산화물 및/또는 탄산염을 첨가함으로써 수득될 수 있다.
- [0027] 합금은 바람직하게는 침출 단계 전에 과립화, 미립화 또는 세분화된다. 이는 더 빠른 침출 역학을 가능하게 한다. 침출 단계에서 사용되는 무기산은 유리하게는 H_2SO_4 이며, 이는 재충전 가능한 리튬 배터리용 캐소드 물질의 합성을 위한 전구체 화합물의 제조에 가장 일반적으로 사용되는 산이기 때문이다. 그러나 HCl , HNO_3 , 및 H_3PO_4 도 또한 적절하다.
- [0028] 침출 수율은 산화제로서 O_2 또는 H_2O_2 를 사용하는 것과 같은 산화 조건 하에 수행될 때 최적화될 수 있다.
- [0029] 구리 제거 작업은 유리하게는 합금 자체를 시멘트화제로 사용하여 수행될 수 있다. Cu보다 더 쉽게 산화되는 다른 금속, 예컨대 Ni를 사용할 수 있다. 다른 적절한 구리 제거 방법은 황화물 침전, 용매 교환, 및 전해 채취이다.
- [0030] Co 및 Ni의 침출은 제어된 pH 및 산화환원 전위 하에서 수행될 수 있고, 이에 의해 Cu를 용해시키는 것을 방지할 수 있다. 이러한 옵션은 동일한 반응기에서, 예를 들어 침출 단계 직후 시멘트화를 수행함으로써, Cu의 침출 및 제거 단계를 수행하는 것과 동일하다.
- [0031] Fe의 제거는 용액에 산화 조건을 부여하여, 바람직하게는 O_2 또는 H_2O_2 를 산화제로 사용하여, Fe^{3+} 화합물을 침전시키도록 처리할 수 있다.
- [0032] 캐소드 물질의 제조를 위한 Ni- 및 Co-침전물의 직접적인 재사용을 용이하게 하기 위해, Ni- 및 Co-함유 용액에서, 적절한 Ni 대 Co, 또는 Ni 대 Co 대 Mn 비를 갖는 침전물을 수득하도록, Ni, Co 및 선택적으로 Mn 농도를 조정하는 것이 유리하다. 이러한 목표는 수용액에서든 아니든, 용해성 화합물로서의 이러한 원소들 중 하나 이상을 첨가함으로써 용이하게 달성될 수 있다.
- [0033] 배터리 물질이 직접 침출되는 공정과 대조적으로, 본 발명에 따른 제련 전처리는 공급물 중 예상될 수 있는 대량의 다른 원소로부터 Ni, Co 및 Mn을 효율적으로 분리한다. Al, Li, F, Ti, Pb, Zn, Cd, Cl, Br, Mg, Ca, V, C, Si, S 및 P와 같은 원소가 산화된 슬래그 상 및/또는 연진에 대해 보고될 것이다. 이러한 선행 정제 단계는 다음과 같은 문제를 회피함으로써 후속 습식 야금 정제 단계를 상당히 단순화한다:
- [0034] - 용해된 Al 및 Si의 겔 형성으로 인한 여과 문제;

- [0035] - 침출 단계의 산성 환경에서 F, Cl, Br 및 S에 의해 형성된 독성의, 유해한, 산성 가스의 배출;
- [0036] - Ni 및 Co의 침전 단계에서 Li의 공침전;
- [0037] - 최종 캐소드 물질의 전기화학적 성능에 영향을 미치는, 불순물, 예컨대 Pb, Zn, Cd에 의한 Ni 및 Co의 오염.
- [0038] 배터리 물질이 직접 침출되는 공지된 공정과 대조적으로, 본 방법에 따른 제련 전처리 는 배터리를 방전시키고, 침출 전에 배터리를 분쇄 또는 파쇄할 필요가 없다. 이러한 방법은 유해한 가스 및 미세 입자 물질을 생성한다. 선행 정제로 인해, 독성 용매를 사용하여 용매 추출을 할 필요 없이 불순물의 제거에 의해 정련 단계를 수행할 수 있다. Li는 공지된 수단을 사용하여 슬래그로부터 회수할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 하기 실시예는 본 발명을 예시한다.
- [0040] 표 1에 주어진 조성을 갖는 수명이 다한 배터리는 60 리터 알루미늄 도가니에서 재활용된다. 출발 슬래그는 유도로(induction furnace)를 사용하여 1450℃의 온도로 용융된다. 이 온도에 도달하면, 수명이 다한 배터리와 플럭스의 혼합물이 2시간에 걸쳐 액체 슬래그에 점차적으로 첨가된다. 이 시간에 걸쳐, 50 kg의 배터리가 10 kg의 석회석 및 5 kg의 모래와 함께 첨가되어 적합한 조성을 갖는 슬래그 조성을 보장한다. 배터리에 있는 임의의 금속 Al과 탄소를 연소시키기 위해 공급물을 로딩하는 동안 배쓰 위로 220 L/h의 속도로 O₂를 취입시킨다. 최종 첨가가 이루어지면, 원하는 환원 정도를 얻기 위해 1시간 동안 300 L/h의 속도로 CO를 배쓰에 취입시킨다. 슬래그 및 합금으로부터 샘플을 채취하고 냉각 후 상을 분리한다. 생성된 상의 조성을 표 2에 나타낸다.

표 1

수명이 다한 배터리의 중량%의 조성

Al	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li	C
10	2	4	4	9	13	2.5	25

[0041]

표 2

중량%의 조성으로의 제련 작업의 상세한 물질 수지(balance)

유입물	질량 (kg)	Al	Si	Ca	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li	C
출발 슬래그	20	20	13	19	-	3	0.2		0.1	4	
배터리	50	10	-	-	2	4	4	9	13	2.5	25
석회석	10	-	2.2	38.0	-	-	-	-	-	-	11.7
모래	5	-	46.7	-	-	-	-	-	-	-	-

[0042]

표 2(계속)

유출물	질량 (kg)	Al	Si	Ca	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li
합금	15	0.0	0.0	0.0	6.6	5.8	13.6	30.0	43.5	0.0
슬래그	43	19.8	11.8	17.6	0.1	4.0	0.2	0.0	0.1	3.0

수율	Al	Si	Ca	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li
합금	0.0	0.0	0.0	92.0	33.3	95.9	99.1	99.1	0.0
슬래그	100.0	100.0	100.0	8.0	66.7	4.1	0.9	0.9	100.0

[0043]

[0044]

제련 작업으로부터 나온 합금상의 일부는 불활성 대기 하에서 재용융되고 워터 제트(water jet)에서 미립화된다. 이는 침출 및 후속 습식 야금 처리를 위해 충분히 미세한 분말 분획을 생성한다.

[0045]

600g의 미립화된 분말을 5 L의 물이 채워진 유리 비커에 첨가한다. 교반기는 분말을 현탁시키고 비커 바닥에 주입되는 산소 가스의 분배를 위해 사용된다. 산소는 침출 동안 산화제로 작용한다. 혼합물을 가열하고 80℃에서 유지한다. 농축된 황산을 천천히 공급하여 분말을 용해시킨다. 산 흐름은 pH를 1 초과로 유지하도록 제어된다. 거의 화학량론적 양의 산을 첨가한 후, 추가 산을 공급하지 않고도 pH 1을 유지할 수 있다. 이는 침출 단계의 종점이고, 이 단계에서 본질적으로 모든 금속이 용해된다. 비커를 냉각시키고, 내용물을 여과시킨다. 용액의 조성은 표 3에 나타낸다.

표 3

침출 후 용액의 g/L의 조성

Fe	Mn	Co	Cu	Ni
8	7	17	37	54

[0046]

[0047]

다음으로, Cu는 Ni 분말과의 시멘트화에 의해 이 용액에서 선택적으로 제거된다. 이는 침출 용액을 또 다른 가열되고 교반된 비커에 천천히 펌핑하면서 동시에 동일한 비커에 화학량론적 초과량의 Ni 분말을 첨가함으로써 수행된다. 이러한 공정 동안, Ni는 용액에서 Cu와 교환된다. 여과 후, 혼합된 Cu-Ni 시멘트, 및 구리가 제거된 용액이 수득된다.

[0048]

다음 단계에서, Fe는 가수분해에 의해 제거된다. 이는 구리가 제거된 용액을 80℃로 재가열함으로써 수행된다. 교반된 비커에 산소 가스를 주입하고 pH 4에 도달할 때까지 Na₂CO₃ 용액을 천천히 첨가한다. 이러한 조건에서, 철이 침전된다. 여과 후, 철 케이크 및 여액을 수득한다. 여액의 조성을 표 4에 나타낸다.

표 4

정련 후 용액의 g/L의 조성

Fe	Mn	Co	Cu	Ni
< 0.01	5	12	< 0.01	65

[0049]

[0050]

Co, Mn 및 Ni 농도는 NMC 수산화물 생성물의 최종 침전 전에 원하는 Ni 대 Co 대 Mn 비를 달성하도록 보정된다. 이러한 실시예에서 본 발명자들은 6:2:2의 Ni:Co:Mn의 몰비를 목표로 한다. 이는 교반된 비커에서 용액을 80℃로 재가열하고, 적절한 양의 황산코발트 및 황산망간 결정을 첨가함으로써 달성된다. 또한 이 단계에서 약간의 물을 첨가하여 표 5에 나타낸 농도를 얻는다.

표 5

Ni:Co:Mn 비를 조정한 후 용액의 g/L의 조성

Fe	Mn	Co	Cu	Ni
< 0.01	17	18	< 0.01	55

[0051]

[0052] 마지막으로, NMC 금속은 pH 10에 도달할 때까지 농축된 NaOH 용액을 천천히 첨가함으로써 침전된다. 냉각 후, NMC 수산화물 생성물은 여과에 의해 분리되고 세척된다. 표 6은 새로운 배터리 전구체 화합물의 합성에 적합한, 건조 기준 최종 제품의 조성을 나타낸다.

표 6

침전 후 고형물의 (건조 시) 중량%의 조성

Fe	Mn	Co	Cu	Ni
0	12	13	0	38

[0053]