(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) **1-0039122**

(51)[2020.01] **C22B 1/00**; H01M 10/54; H01M 6/52; C22B 3/00

(13) **B**

(21) 1-2021-07109
(22) 17/04/2020
(86) PCT/EP2020/060806 17/04/2020
(87) WO2020/212546 22/10/2020
(30) 19170392.5 19/04/2019 EP
(45) 25/03/2024 432
(43) 25/01/2022 406
(73) UMICORE (BE)
Rue du Marais 31, 1000 Brussels, Belgium
(72) OOSTERHOF, Harald (NL); SCOYER, Jean (BE); SCHEUNIS, Lennart (BE); KLAASEN, Bart (BE); CALLEBAUT, Willem (BE).
(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT TIỀN CHẤT ĐỐI VỚI CATỐT PIN LITHI

(57) Sáng chế cũng đề cập đến việc sản xuất tiền chất cho catốt pin lithi.

Pin hoặc phế liệu của chúng được làm nóng chảy trong các điều kiện khử, nhờ đó tạo thành hợp kim thích hợp để tinh luyện luyện kim thủy lực, và xỉ. Hợp kim được ngâm chiết trong điều kiện axit, sản xuất dung dịch mang Ni và Co, được tinh luyện.

Các bước tinh luyện được đơn giản hóa rất nhiều vì hầu hết các nguyên tố dễ gây cản trở các bước tinh luyện cô đặc trong xỉ. Các kim loại như Co, Ni và Mn sau đó được kết tủa từ dung dịch, tạo thành sản phẩm ban đầu thích hợp để sản xuất tiền chất của pin mới.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến pin sạc ion-lithi. Một trong những hóa chất pin phổ biến liên quan đến bột catốt về cơ bản bao gồm oxit của các kim loại lithi, nickel, mangan, và cobalt (NMC). Một hóa chất được sử dụng nhiều khác là sử dụng bột catốt chủ yếu bao gồm lithi, nickel, cobalt và nhôm (NCA), cũng ở dạng oxit.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong vòng đời của pin lithi-ion, nhiều loại vật liệu phế thải được sản xuất cần được tái chế để tuân thủ các quy định và pháp luật về môi trường.

Trong quá trình sản xuất pin, phế liệu sản xuất được tạo ra do khó đáp ứng các tiêu chuẩn chất lượng. Do đó, các sản phẩm trung gian không đáp ứng tiêu chuẩn kỹ thuật phải được xử lý. Các vật liệu này khác nhau từ bột catốt, lá điện cực, lá phân tách, để hoàn thiện các tế bào hoặc môđun pin được tích điện và chứa chất điện phân.

Bên cạnh phế liệu sản xuất, pin hết tuổi thọ cũng cần được tái chế. Điều này dẫn đến các dòng phế liệu thậm chí còn phức tạp hơn, chủ yếu bao gồm pin lithi bao gồm tất cả các thành phần của chúng cùng với các thành phần điện hoặc kiểu điện, nhưng cũng có thể bao gồm lượng nhỏ pin không phải lithi như pin nickel-catmi, nickel-kim loại-hydrua và kẽm.

Dẫn xuất của các phế liệu sản xuất này và pin hết tuổi thọ cũng có sẵn để tái chế, ở dạng của phần bột hoặc khối đen, là kết quả của việc xử lý sơ bộ cơ học và/hoặc nhiệt.

Tính phức tạp hóa học của vật liệu bị loại bỏ tăng lên vào cuối quá trình sản xuất, vì ngày càng có nhiều thành phần được thêm vào sản phẩm. Do đó, các tế bào và môđun pin có thể chứa lượng lớn các yếu tố trong bảng tuần hoàn, ví dụ Ni, Co, Mn, Li, Fe, Al, V, P, F, C, Ti, và Mg trong catốt, Li, Ti, Si, C, Al, và Cu trong anot, Li, F, P, và các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi trong chất điện phân, và Al, Fe, Cu, Ni, Cr, và chất dẻo với Cl và Br trong vỏ bọc.

Lượng pin đã qua sử dụng dự kiến sẽ vượt quá 100.000 tấn mỗi năm trong 10 năm tới, chủ yếu là do quá trình điện khí hóa đang diễn ra của ngành công nghiệp ôtô. Ngành kinh doanh tái chế pin sẽ phát triển tương ứng.

Sáng chế đề cập đến việc sản xuất tiền chất đối với catốt pin lithi. Cách tiếp cận truyền thống để sản xuất catốt bao gồm sản xuất các tiền chất nickel, mangan, và cobalt riêng biệt tinh khiết, được trộn theo tỷ lệ chính xác, và sau đó được nung cùng với hợp chất lithi.

Một sơ đồ sản xuất cải biến đã được đề xuất bắt đầu từ pin đã qua sử dụng, thu lợi nhuận từ các yếu tố thiết yếu là nickel, mangan, và cobalt trong đó: các kim loại này được tinh chế cùng nhau thay vì tách rời và tinh chế riêng lẻ. Một hỗn hợp đã được tinh chế thích hợp thực sự có thể chứa 3 nguyên tố thiết yếu theo tỷ lệ thích hợp để tái sử dụng trong sản xuất catốt mới.

Sơ đồ này được minh họa trong US 9,834,827. Sơ đồ này được dựa trên phương pháp xử lý luyện kim bằng nước của vật liệu catốt được tái sinh từ tế bào pin đã qua sử dụng. Mặc dù hứa hẹn về mặt lý thuyết thì đưa ra những thách thức thực tế. Quy trình thực sự yêu cầu các bước tách sơ bộ để phân lập vật liệu catốt từ vỏ bọc và từ các thành phần pin khác. Điều này liên quan đến xử lý cơ học (bằng cách nghiền nát) và vật lý (bằng cách tách từ), loại bỏ PVDF (sử dụng dung môi), và loại bỏ Cu và Al (bằng cách tạo kết tủa và lọc) trước khi tinh chế hóa chất nickel, mangan và cobalt được thực hiện. Hạn chế là:

- pin bị nghiền nát và cắt nhỏ, là bước xử lý nguy hiểm có khả năng phát xạ các hợp chất dễ bay hơi độc hại và/hoặc các hạt mịn; trong quá trình nghiền nát và cắt nhỏ, cháy hoặc nổ có thể xảy ra, đặc biệt nếu pin không được phóng điện đúng cách;

- chất điện phân, thường dựa trên $LiPF_6$, cần dung môi polycacbonat nguy hiểm do áp suất hơi cao của chúng;

- N-metyl-2-pyrolidon (NMP) được sử dụng để hòa tan chất liên kết PVDF, liên quan đến rủi ro sức khỏe do bản chất gây ung thư của NMP; NMP sẽ chỉ được tái sinh sau khi xử lý hỗn hợp NMP-PVDF không được bộc lộ và khả năng phức tạp;

- tinh chế nickel, mangan, và cobalt đòi hỏi các bước phức tạp vì vận hành ngâm chiết không chọn lọc, dẫn đến sự hiện diện của nhiều tạp chất không mong muốn trong dịch cái.

Các bước tinh chế bên trên phải chịu, ví dụ, từ sự có mặt của F, có thể tạo ra HF trong môi trường axit, từ Cd trong nguồn cấp có thể chứa một vài pin Ni-Cd, từ Zn trong

nguồn cấp có thể chứa pin kiềm. Al và Si có thể sẽ có mặt và thường gây ra tốc độ lọc cực kỳ chậm.

Meshram et al. [Hydrometallurgy, V. 150, p. 192-208, 2014] mô tả quy trình nơi mà trong quá trình tinh luyện thủy luyện kim của Ni và Co, Ni và Co được chiết từ dung dịch ngâm chiết bằng dịch chiết dung môi.

CN108439438 mô tả quy trình, trong đó phế liệu pin chứa lithi được nung được ngâm chiết bằng axit, sản xuất dung dịch chứa Li, Co, Ni, Mn, Al, Fe và Cu, từ đó Cu, Fe, Al được loại bỏ đầu tiên, sau đó Li được loại bỏ bằng cách chiết dung môi với chất chiết, sau đó bằng cách kết tinh Ni, Co, Mn sulfat được trộn. Quy trình này cũng được biết đến trong CN107768763, trong đó phế liệu pin được ngâm chiết trong axit, sau khi Cu, Fe và Al được loại bỏ từ dung dịch được thu bằng cách kết tủa, sau đó Li được loại bỏ như LiF, sau đó kết tinh Ni, Co, Mn sulfat được trộn. Một nhược điểm lớn của các quy trình này là các tạp chất như Li, Al và các tạp chất khác có trong dung dịch ngâm chiết và cần phải được loại bỏ trong một số bước trước khi kết tinh Co và Ni.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Quy trình theo sáng chế khắc phục những hạn chế này. Cũng cung cấp giải pháp thay thế mạnh mẽ hơn nhiều trong đó có thể xử lý nhiều loại tạp chất trong khi vẫn đảm bảo chất lượng ổn định của tiền chất catốt. Sáng chế đề xuất cụ thể hơn đến quy trình sản xuất tiền chất để tổng hợp vật liệu catốt đối với pin lithi sạc, bao gồm các bước:

- làm giảm sự nóng chảy của tích điện luyện kim bao gồm pin lithi sạc đã qua sử dụng hoặc phế liệu của chúng chứa Ni, Co, Al, Li, F, một hoặc cả Cu và Fe, và chất giúp chảy, nhờ đó sản xuất hợp kim bao gồm phần chính của Ni, Co, và Cu, ít nhất một phần của Fe, và thiếu hụt trong Al, Li và F;

- ngâm chiết hợp kim trong axit khoáng, nhờ đó thu được dung dịch mang Ni và Co cũng chứa một hoặc cả Cu và Fe;

- tinh luyện dung dịch mang nickel và cobalt, bằng cách loại bỏ Cu và Fe chứa trong đó, nhờ đó thu được dung dịch mang Ni và Co được tinh chế;

- kết tủa đồng thời Ni và Co từ dung dịch mang Ni và Co được tinh chế dưới dạng oxit, hydroxit hoặc muối, bằng cách xử lý nhiệt, kết tinh, hoặc bổ sung hydroxit hoặc

cacbonat, cacbonat, nhờ đó thu được chất rắn thích hợp để phản ứng vật liệu catốt đối với pin lithi sạc.

Pin lithi có thể sạc lại đã qua sử dụng hoặc phế liệu của chúng có nghĩa là các vật liệu tái chế từ ngành công nghiệp pin như: khối đen, bột catốt, lá điện cực, lá phân tách, tế bào hoặc môđun pin hoàn chỉnh. Các thiết bị điện tử liên quan đến pin cũng có thể có, cũng như pin theo các ngành hóa học khác như NiCd, NiMH, hoặc Zn.

Nguồn cấp, hợp kim, và do đó cũng là dung dịch mang Ni và Co, trong hầu hết các trường hợp thực tế chứa cả Fe và Cu. Tuy nhiên, nguồn cấp cụ thể chỉ có thể chứa một trong những yếu tố với số lượng đáng kể. Rõ ràng là trong những trường hợp này, chỉ cần loại bỏ một trong số Fe và Cu trong bước tinh luyện. Dung dịch mang Ni và Co cũng có thể bị thiếu hụt Cu nếu thực hiện ngâm chiết Co và Ni trong điều kiện pH và thế oxy hóa khử được kiểm soát, do đó tránh được việc hòa tan Cu.

Bước tinh luyện xác định cụ thể rằng các tạp chất được loại bỏ khỏi dung dịch. Ưu điểm của sơ đồ này là chỉ cần một lượng nhỏ hóa chất so với quy trình tinh luyện trong đó các nguyên tố mong muốn Co và Ni sẽ được chiết khỏi dung dịch.

Kết tủa đồng thời Ni và Co có nghĩa là cả hai nguyên tố về cơ bản được kết tủa hoàn toàn trong cùng bước xử lý, tốt hơn là ở dạng của hỗn hợp ban đầu. Tùy ý, ít nhất một phần của Mn được đồng kết tủa bằng Ni và Co. Kết tủa có nghĩa là pha rắn được hình thành; điều này có thể được thu bằng các phương pháp vật lý như bay hơi nước và/hoặc kết tinh, hoặc bằng phương pháp hóa học như bằng cách bổ sung hydroxit và/hoặc cacbonat.

Hợp kim tốt hơn là được tạo hạt, được tán nhỏ hoặc nghiền nhỏ trước khi ngâm chiết. Điều này cho phép ngâm chiết động học nhanh hơn. Axit khoáng được sử dụng trong bước ngâm chiết là H_2SO_4 thuận lợi vì đây là axit được sử dụng phổ biến nhất trong việc điều chế tiền chất để tổng hợp vật liệu catốt đối với pin lithi có thể sạc lại. HCl, HNO_3, và H_3PO_4 tuy nhiên cũng sẽ thích hợp.

Hiệu suất ngâm chiết có thể được tối ưu hóa khi thực hiện trong các điều kiện oxy hóa, như bằng cách sử dụng O_2 hoặc H_2O_2 làm tác nhân oxy hóa.

Hoạt động khử đồng có thể được thực hiện một cách thuận lợi bằng cách sử dụng chính hợp kim làm tác nhân gắn kết. Có thể dùng các kim loại khác dễ bị oxy hóa hơn

Cu, như Ni. Các phương pháp khử đồng thích hợp khác là: kết tủa sulfit, trao đổi dung môi, và điện ly.

Quá trình ngâm chiết Co và Ni có thể được thực hiện trong điều kiện pH và thế oxy hóa khử được kiểm soát, do đó tránh được sự hòa tan của Cu. Tùy chọn này tương đương với việc thực hiện các bước ngâm chiết và loại bỏ Cu trong cùng một lò phản ứng, ví dụ, bằng cách thực hiện gắn kết ngay lập tức sau bước ngâm chiết.

Việc loại bỏ Fe có thể được xử lý bằng cách áp đặt các điều kiện oxy hóa cho dung dịch, để kết tủa hợp chất Fe^{3+}, tốt hơn là sử dụng O_2 hoặc H_2O_2 làm chất oxy hóa.

Để tạo điều kiện cho việc tái sử dụng trực tiếp kết tủa Ni và Co để kết tủa vật liệu catốt, điều thuận lợi là điều chỉnh Ni, Co, và tùy ý nồng độ Mn, trong dung dịch mang Ni và Co để thu được kết tủa có các tỷ lệ Ni với Co, hoặc Ni với Co với Mn thích hợp. Mục tiêu này có thể dễ dàng đạt được bằng cách bổ sung bất kỳ một hoặc nhiều nguyên tố làm hợp chất hòa tan, có hoặc không có dung dịch nước.

Trái ngược với quy trình trong đó các vật liệu pin được ngâm chiết trực tiếp, quá trình xử lý sơ bộ nóng chảy theo sáng chế phân lập hiệu quả Ni, Co, và Mn khỏi phần lớn các nguyên tố khác có thể có trong nguồn cấp. Các nguyên tố như Al, Li, F, Ti, Pb, Zn, Cd, Cl, Br, Mg, Ca, V, C, Si, S và P sẽ xuất hiện trong pha xỉ bị oxy hóa và/hoặc bụi cổ lò. Bước tinh chế trước này giúp đơn giản hóa đáng kể các bước tinh chế luyện kim thủy lực tiếp theo, bằng cách tránh các vấn đề như:

- Các vấn đề lọc gây ra bởi sự hình thành gel của Al và Si hòa tan;

- Phát thải các khí độc, có hại, khí có tính axit hình thành bởi F, Cl, Br và S trong môi trường axit của bước ngâm chiết;

- Đồng kết tủa Li trong bước kết tủa Ni và Co;

- Làm ô nhiễm Ni và Co bởi các tạp chất như Pb, Zn, Cd, ảnh hưởng đến hiệu suất điện hóa của vật liệu catốt cuối cùng.

Trái ngược với quy trình đã biết trong đó vật liệu pin được ngâm chiết trực tiếp, quá trình xử lý sơ bộ khi làm nóng chảy theo quy trình này tránh được nhu cầu tháo pin, và để nghiền hoặc làm vỡ chúng trước khi ngâm chiết. Quy trình này tạo ra khí độc hại và vật chất hạt dạng mịn. Nhờ tinh chế trước, bước tinh luyện có thể được thực hiện

bằng cách loại bỏ tạp chất ngoại trừ yêu cầu chiết dung môi sử dụng dung môi độc hại. Li có thể được loại bỏ từ xỉ sử dụng các phương pháp đã biết.

Ví dụ minh họa sáng chế

Pin hết tuổi thọ với thành phần được đưa ra trong bảng 1 được tái chế trong nồi nung nhôm oxit 60 lít. Xỉ ban đầu được làm nóng chảy đến nhiệt độ là 1450°C sử dụng lò cảm ứng. Khi đạt đến nhiệt độ này, hỗn hợp của pin hết tuổi thọ và chất nóng chảy được bổ sung dần dần vào xỉ lỏng trong khoảng 2 giờ. Trong thời gian này, 50 kg pin được bổ sung vào cùng với 10 kg đá vôi và 5 kg cát để đảm bảo chế phẩm xỉ có thành phần phù hợp. O_2 được thổi ở tốc độ 220 L/giờ phía trên bể trong quá trình tải nạp nguồn cấp để đốt cháy bất kỳ Al kim loại và cacbon trong pin. Sau khi bổ sung lần cuối, CO được thổi qua bể với tốc độ 300 L/giờ trong 1 giờ để thu được mức độ giảm mong muốn. Mẫu được lấy từ xỉ và hợp kim và các pha được tách sau khi làm lạnh. Chế phẩm của pha thu được được hiển thị trong bảng 2.

Bảng 1: Thành phần tính bằng % khối lượng của pin hết tuổi thọ

Al	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li	C
10	2	4	4	9	13	2,5	25

Bảng 2: Cân bằng vật liệu chi tiết của hoạt động nóng chảy với các thành phần tính bằng % khối lượng

Lượng vào	Khối lượng (kg)	Al	Si	Ca	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li	C
Xỉ ban đầu	20	20	13	19	-	3	0,2		0,1	4	
Pin	50	10	-	-	2	4	4	9	13	2,5	25
Đá vôi	10	-	2,2	38,0	-	-	-	-	-	-	11,7
Cát	5	-	46,7	-	-	-	-	-	-	-	-

Bảng 2 (tiếp)

Lượng ra	Khối lượng (kg)	Al	Si	Ca	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li
Hợp kim	15	0,0	0,0	0,0	6,6	5,8	13,6	30,0	43,5	0,0
Xỉ	43	19,8	11,8	17,6	0,1	4,0	0,2	0,0	0,1	3,0

Hiệu suất	Al	Si	Ca	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li
Hợp kim	0,0	0,0	0,0	92,0	33,3	95,9	99,1	99,1	0,0
Xỉ	100,0	100,0	100,0	8,0	66,7	4,1	0,9	0,9	100,0

Một phần của pha hợp kim từ hoạt động nóng chảy được làm nóng chảy lại trong điều kiện khí trơ và được tán nhỏ trong tia nước. Điều này tạo ra một phần bột đủ mịn để ngâm chiết và sau đó xử lý luyện kim thủy lực.

600 g bột được tán nhỏ được bổ sung vào cốc mỏ thủy tinh chứa đầy 5 L nước. Máy khuấy được sử dụng để tạo huyền phù bột và để phân phối khí oxy được bơm vào đáy cốc mỏ. Oxy như một tác nhân oxy hóa trong quá trình ngâm chiết. Hỗn hợp được gia nhiệt và được duy trì ở nhiệt độ 80°C. Axit sulfuric cô đặc được cung cấp từ từ để hòa tan bột. Dòng axit được kiểm soát để duy trì độ pH trên 1. Sau khi bổ sung một lượng gần hợp thức của axit, độ pH 1 có thể được duy trì không cần cung cấp thêm axit. Đây là điểm cuối của bước ngâm chiết, ở giai đoạn này, về cơ bản tất cả kim loại đều bị hòa tan. Cốc mỏ được làm lạnh, và hàm lượng được lọc. Chế phẩm của dung dịch được hiển thị trong bảng 3.

Bảng 3: Chế phẩm tính bằng g/L của dung dịch sau khi ngâm chiết

Fe	Mn	Co	Cu	Ni
8	7	17	37	54

Tiếp theo, Cu được loại bỏ một cách chọn lọc khỏi dung dịch này bằng cách gắn kết với bột Ni. Điều này được thực hiện bằng cách bơm từ từ dung dịch ngâm chiết vào cốc mỏ được gia nhiệt và khuấy khác đồng thời bổ sung một lượng bột Ni dư thừa vào cùng cốc mỏ. Trong quá trình này, Ni trao đổi với Cu trong dung dịch. Sau khi lọc, thu được chất gắn kết Cu-Ni được trộn, và dung dịch khử đồng.

Trong bước tiếp theo, Fe được loại bỏ bằng quá trình thủy phân. Điều này được thực hiện bằng cách gia nhiệt lại dung dịch khử đồng đến 80°C. Khí oxy được bơm vào cốc mỏ khuấy và dung dịch Na_2CO_3 được bổ sung từ từ cho đến khi đạt được độ pH bằng 4. Trong các điều kiện này, sắt được kết tủa. Sau khi lọc, thu được bánh sắt và phần lọc. Thành phần của phần lọc được hiển thị trong bảng 4.

Bảng 4: Thành phần tính bằng g/L theo sáng chế sau khi tinh luyện

Fe	Mn	Co	Cu	Ni
< 0,01	5	12	< 0,01	65

Nồng độ Co, Mn và Ni sau đó được hiệu chỉnh để đạt được tỷ lệ Ni với Co với Mn mong muốn trước khi kết tủa cuối cùng sản phẩm NMC hydroxit. Trong ví dụ này, tác giả sáng chế đặt mục tiêu tỷ lệ mol của Ni:Co:Mn là 6:2:2. Điều này đạt được bằng

cách gia nhiệt lại dung dịch trong cốc mỏ đã khuấy ở 80°C, bổ sung một lượng thích hợp các tinh thể cobalt sulfat và mangan sulfat. Ngoài ra, một số nước được thêm vào trong bước này để thu được nồng độ hiển thị trong bảng 5.

Bảng 5: Thành phần tính bằng g/L của dung dịch sau khi điều chỉnh tỷ lệ Ni:Co:Mn

Fe	Mn	Co	Cu	Ni
< 0,01	17	18	< 0,01	55

Cuối cùng, kim loại NMC được kết tủa bằng cách bổ sung từ từ dung dịch NaOH cô đặc cho đến khi đạt được độ pH bằng 10. Sau khi làm lạnh, sản phẩm NMC hydroxit được tách ra bằng cách lọc và rửa. Bảng 6 cho thấy thành phần của sản phẩm cuối cùng trên cơ sở khô, phù hợp cho quá trình tổng hợp tiền chất của pin mới.

Bảng 6: Thành phần tính bằng % khối lượng (khô) của chất rắn sau khi kết tủa

Fe	Mn	Co	Cu	Ni
0	12	13	0	38

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế tiền chất để tổng hợp vật liệu catốt đối với pin lithi có thể sạc lại, bao gồm các bước:

- làm giảm nóng chảy của chất tải luyện kim bao gồm pin lithi có thể sạc lại đã qua sử dụng hoặc phế liệu của chúng chứa Ni, Co, Al, Li, F, một hoặc cả Cu và Fe, và chất giúp chảy, nhờ đó sản xuất hợp kim bao gồm phần chính của Ni, Co, và Cu, ít nhất một phần của Fe, và thiếu hụt trong Al, Li và F;

- ngâm chiết hợp kim trong axit khoáng, nhờ đó thu được dung dịch mang Ni và Co cũng chứa một hoặc cả Cu và Fe;

- tinh luyện dung dịch mang Ni và Co, bằng cách loại bỏ Cu và Fe chứa trong đó, nhờ đó thu được dung dịch mang Ni và Co được tinh chế;

- kết tủa đồng thời Ni và Co từ dung dịch mang Ni và Co đã tinh chế làm hydroxit hoặc muối, bằng cách xử lý nhiệt, kết tinh, hoặc bổ sung hydroxit hoặc cacbonat, nhờ đó thu được chất rắn thích hợp để tổng hợp vật liệu catốt đối với pin lithi có thể sạc lại.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình không có bước chiết dung môi hoặc trao đổi ion trong đó Ni và/hoặc Co được chiết từ dung dịch mang Ni và Co.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó hợp kim được tạo hạt, được tán nhỏ hoặc được nghiền nhỏ trước bước ngâm chiết.

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó axit khoáng là H_2SO_4.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bước ngâm chiết được thực hiện trong điều kiện oxy hóa.

6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bước ngâm chiết được thực hiện trong điều kiện oxy hóa sử dụng O_2 hoặc H_2O_2 làm chất oxy hóa.

7. Quy trình theo điểm 5 hoặc 6, trong đó việc loại bỏ Cu trong bước tinh luyện được thực hiện bằng cách kết tủa.

8. Quy trình theo điểm 5 hoặc 6, trong đó việc loại bỏ Cu trong bước tinh luyện được thực hiện bằng cách kết tủa sử dụng quá trình gắn kết với hợp kim.

9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó, ở bước ngâm chiết, Co được ngâm chiết một cách chọn lọc so với Cu bằng cách kiểm soát độ pH và thế oxy hóa khử trong quá trình ngâm chiết.

10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó việc loại bỏ Fe trong bước tinh luyện được thực hiện trong điều kiện oxy hóa dẫn đến kết tủa hợp chất Fe^{3+}.

11. Quy trình theo điểm 10, trong đó việc loại bỏ Fe trong bước tinh luyện được thực hiện trong các điều kiện oxy hóa dẫn đến kết tủa hợp chất Fe^{3+} sử dụng O_2 hoặc H_2O_2 làm chất oxy hóa.

12. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó, giữa các bước ngâm chiết và kết tủa, tỷ lệ của các nguyên tố Ni với Co với Mn trong dung dịch mang Ni và Co đã tinh chế được điều chỉnh thành giá trị đặt trước bằng cách bổ sung bất kỳ một trong số các nguyên tố làm hợp chất hòa tan.

13. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tiền chất là sản phẩm chứa Ni và Co rắn và chất rắn thích hợp để tổng hợp vật liệu catốt đối với pin lithi có thể sạc lại là sản phẩm chứa Ni và Co rắn tương tự.

14. Quy trình theo điểm 13, trong đó sản phẩm chứa Ni và Co cũng chứa Mn, trong đó, trong quá trình kết tủa đồng thời Ni và Co từ dung dịch mang Ni và Co đã tinh chế, cũng là Mn-oxit và/hoặc Mn-hydroxit và/hoặc muối Mn được kết tủa, bằng cách xử lý nhiệt, kết tinh, hoặc bổ sung nguồn của ion hydroxit hoặc ion cacbonat, nhờ đó thu được sản phẩm chứa Ni và Co cũng chứa Mn.