

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **043847**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2023.06.29**(21) Номер заявки  
**202192848**(22) Дата подачи заявки  
**2020.04.17**(51) Int. Cl. **C22B 1/00** (2006.01)  
**C22B 3/00** (2006.01)  
**H01M 6/52** (2006.01)  
**H01M 10/54** (2006.01)**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ КАТОДОВ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ**(31) **19170392.5**(32) **2019.04.19**(33) **EP**(43) **2022.03.10**(86) **PCT/EP2020/060806**(87) **WO 2020/212546 2020.10.22**(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ЮМИКОР (BE)**(72) Изобретатель:  
**Остерхоф Харальд, Скоир Жан,  
Шойнис Леннарт, Класен Барт,  
Кальбо Виллем (BE)**(74) Представитель:  
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,  
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев  
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,  
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)**

(56) PRATIMA MESHARAM ET AL.: "Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review", HYDROMETALLURGY, vol. 150, 1 December 2014 (2014-12-01), pages 192-208, XP055589240, NL, ISSN: 0304-386X, DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.10.012, Point 3.3.1.8; page 202

CN-A-107768763

CN-A-108439438

GEORGI-MASCHLER, T. ET AL.: "Development of a recycling process for Li-ion batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 207, 7 February 2012 (2012-02-07), pages 173-182, XP002793131, the whole document

HU JUNTAO ET AL.: "A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 351, 29 March 2017 (2017-03-29), pages 192-199, XP029972290, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2017.03.093, the whole document

WEIGUANG L.V. ET AL.: "A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries", SUSTAINABLE CHEMISTRY &amp; ENGINEERING, vol. 2018, no. 6, 13 December 2017 (2017-12-13), pages 1504-1521, XP002785413, the whole document

(57) Изобретение имеет отношение к получению исходных соединений для катодов литиевых аккумуляторных батарей. Аккумуляторные батареи или их лом плавятся в восстановительных условиях, образуя сплав, пригодный для дальнейшей гидрометаллургической очистки, и шлак. Сплав выщелачивают в кислых условиях, получая раствор, содержащий Ni и Co, который очищается. Этапы рафинирования значительно упрощаются, поскольку большинство элементов, которые могут мешать этапам рафинирования, концентрируются в шлаке. Затем из раствора осаждаются такие металлы, как Co, Ni и Mn, образуя подходящий исходный продукт для получения новых исходных соединений для аккумуляторных батарей.

**B1****043847****043847 B1**

Настоящее изобретение имеет отношение к литий-ионным перезаряжаемым аккумуляторным батареям. Один из преобладающих химических компонентов аккумуляторных батарей содержит катодные порошки, в основном состоящие из оксидов металлов лития, никеля, марганца и кобальта (NMC). В другом широко используемом химическом компоненте используются катодные порошки, в основном состоящие из лития, никеля, кобальта и алюминия (NCA), а также в форме оксидов.

В течение жизненного цикла литий-ионной аккумуляторной батареи образуется множество различных отходов, которые необходимо перерабатывать в соответствии с экологическими нормами и законодательством.

Уже в процессе производства аккумуляторных батарей образуются производственные отходы из-за жестких требований к соблюдению стандартов качества. Следовательно, необходимо иметь дело с некондиционными промежуточными продуктами. Такие материалы варьируются от катодных порошков, электродной фольги, разделительной фольги до готовых элементов или модулей аккумуляторной батареи, которые заряжены и содержат электролит.

Помимо производственных отходов, также необходимо утилизировать аккумуляторные батареи с истекшим сроком службы. Это приводит к потокам еще более сложных отходов, главным образом содержащим литиевые аккумуляторные батареи, включая все их ингредиенты вместе с электрическими или электронными компонентами, но, возможно, а также содержащим незначительное количество нелитиевых аккумуляторных батарей, таких как никель-кадмиевые, никель-металлгидридные и цинковые аккумуляторные батареи.

Производные этих производственных отходов и аккумуляторных батарей с истекшим сроком службы также доступны для повторной переработки в виде фракций порошка или черных масс, которые являются результатом предварительной механической и/или термической обработки.

Химическая сложность утилизируемых материалов возрастает к концу производственного процесса, поскольку в продукт добавляется все больше и больше ингредиентов. Следовательно, элементы и модули аккумуляторных батарей могут содержать огромное количество различных элементов Периодической таблицы, например Ni, Co, Mn, Li, Fe, Al, V, P, F, C, Ti и Mg в катоде, Li, Ti, Si, C, Al и Cu в аноде, Li, F, P и летучие органические соединения в электролите, а также Al, Fe, Cu, Ni, Cг и пластмассы с Cl и Br в корпусе.

Ожидается, что количество отработанных аккумуляторных батарей превысит 100000 т в год в течение ближайших 10 лет в основном из-за продолжающейся электрификации автомобильной промышленности. Соответственно будет расти и бизнес по повторной переработке аккумуляторных батарей.

Настоящее изобретение относится к получению исходных соединений для катодов литиевых аккумуляторных батарей. Традиционный подход к производству катодов заключается в получении чистых отдельных исходных соединений никеля, марганца и кобальта, которые смешиваются в точных соотношениях, а затем прокаливаются вместе с соединением лития.

Была предложена модифицированная схема производства, исходя из отработанных аккумуляторных батарей, получающего экономического эффекта от основных элементов, таких как никель, марганец и кобальт: эти металлы очищаются вместе, а не разделяются и очищаются по отдельности. Подходящим образом очищенная смесь действительно может содержать три основных элемента в соотношении, пригодном для повторного использования при изготовлении свежих катодов.

Такая схема проиллюстрирована в патенте США № 9834827. Эта схема основана на гидрометаллургической обработке катодного материала, извлеченного из отработанных элементов аккумуляторных батарей. Являясь теоретически многообещающей, указанная схема сопряжена с практическими трудностями. Этот способ действительно требует предварительных этапов разделения, чтобы отделить катодный материал от корпуса и других компонентов батареи. Это включает в себя механическую (дробление) и физическую (путем магнитной сепарации) обработки, удаление ПВХДФ (поливинилидендифторида) (с использованием растворителя) и удаление Cu и Al (осаждением и фильтрацией) перед осуществлением любой химической очистки никеля, марганца и кобальта.

Недостатки:

аккумуляторные батареи дробят и измельчают, что является опасным этапом процесса с потенциальными выбросами токсичных летучих соединений и/или мелких частиц; во время дробления и измельчения могут возникать пожары или происходить взрывы, в частности, если аккумуляторные батареи не были должным образом разряжены;

электролит, основу которого обычно составляет  $\text{LiPF}_6$ , требует поликарбонатных растворителей, которые опасны из-за их высокого давления пара;

N-метил-2-пирролидон (NMP) используется для растворения ПВХДФ связующего, что представляет опасность для здоровья из-за канцерогенной природы NMP; NMP может быть извлечен только после неназванной и, вероятно, комплексной обработки смеси NMP-ПВХДФ;

очистка никеля, марганца и кобальта влечет за собой сложные этапы, поскольку операция выщелачивания не является селективной, что приводит к присутствию многих нежелательных примесей в маточном растворе.

Вышеупомянутые этапы очистки страдают, например, из-за присутствия F, который может образо-

вывать HF в кислой среде, из-за Cd в сырье, который могут содержать некоторые Ni-Cd аккумуляторные батареи, из-за Zn в сырье, который могут содержать щелочные аккумуляторные батареи. Вероятно, будут присутствовать Al и Si, которые обычно ответственны за чрезвычайно низкую скорость фильтрации.

Meshram et al. [Hydrometallurgy, V. 150, p. 192-208, 2014] описывают процесс, в котором во время гидрометаллургического рафинирования Ni и Co, Ni и Co извлекаются из выщелачивающего раствора экстрагированием растворителем.

В CN 108439438 описан процесс, в котором кальцинированные литийсодержащие отходы аккумуляторных батарей подвергаются кислотному выщелачиванию с получением раствора, содержащего Li, Co, Ni, Mn, Al, Fe и Cu, из которого сначала удаляются Cu, Fe и Al, после чего Li удаляют экстракцией экстрагирующим агентом с последующей кристаллизацией смешанного сульфата Ni, Co, Mn. Такой способ также известен из CN 107768763, в котором отходы аккумуляторных батарей выщелачивают кислотой, после чего из полученного раствора удаляют Cu, Fe и Al путем осаждения, затем Li удаляют в виде LiF с последующей кристаллизацией смешанного сульфата Ni, Co, Mn. Одним из основных недостатков этих способов является то, что в выщелачивающем растворе присутствуют такие примеси, как Li, Al и другие, которые должны удаляться несколькими этапами перед кристаллизацией Co и Ni.

Способ, соответствующий настоящему изобретению, преодолевает эти ограничения. Он также предлагает гораздо более надежную альтернативу, так как можно бороться с различными примесями, при этом обеспечивая стабильное качество исходных материалов катода. В частности, настоящее изобретение относится к способу получения исходного соединения для синтеза катодного материала для перезаряжаемых литиевых аккумуляторных батарей, включающему такие этапы:

восстановительная плавка металлургической шихты, содержащей отработанные перезаряжаемые литиевые аккумуляторные батареи или их лом, содержащий Ni, Co, Al, Li, F, любой или оба из Cu и Fe, и флюсующие добавки, в результате чего получается сплав, содержащий основную часть Ni, Co и Cu, по меньшей мере часть Fe, и обедненный Al, Li и F;

выщелачивание упомянутого сплава в минеральной кислоте с получением раствора, содержащего Ni и Co, также содержащего любой или оба из Cu и Fe;

рафинирование раствора, содержащего никель и кобальт, путем удаления содержащихся в нем Cu и Fe с получением очищенного раствора, содержащего никель и кобальт;

одновременное осаждение Ni и Co из очищенного раствора, содержащего Ni и Co, в виде оксидов, гидроксидов или солей, путем термической обработки, кристаллизации или добавления гидроксида или карбоната, с получением твердого вещества, пригодного для получения катодного материала для перезаряжаемых литиевых аккумуляторных батарей.

Под отработанными перезаряжаемыми литиевыми аккумуляторными батареями или их ломом подразумеваются переработанные материалы из аккумуляторной промышленности, такие как черная масса, катодные порошки, электродная фольга, разделительная фольга, полные элементы аккумуляторных батарей или модули. Также могут присутствовать электронные компоненты, связанные с аккумуляторными батареями, а также аккумуляторные батареи с другим химическим составом, такие как NiCd, NiMH или Zn.

Сырье, сплав и, следовательно, раствор, содержащий никель и кобальт, в большинстве практических случаев будут содержать как Fe, так и Cu. Однако определенное сырье может содержать только один из этих элементов в заметных количествах. Очевидно, что в таких обстоятельствах на этапе рафинирования необходимо удалить либо Fe, либо Cu. Раствор, содержащий Ni и Co, к тому же может быть обеднен по Cu, если выщелачивание Co и Ni осуществляют при регулируемых pH и окислительно-восстановительном потенциале, что позволяет избежать растворения Cu.

Этап рафинирования конкретно определяет удаление примесей из раствора. Преимущество этой схемы состоит в том, что требуется лишь незначительное количество химикатов по сравнению с процессом рафинирования, в котором желаемые элементы Co и Ni извлекаются из раствора.

Под одновременным осаждением Ni и Co подразумевается, что оба элемента по существу полностью осаждаются на одном и том же этапе процесса, предпочтительно в форме однородной смеси. Факultативно, по меньшей мере часть Mn осаждается совместно с Ni и Co. Под осаждением подразумевается образование твердой фазы; это может быть получено физическими способами, такими как испарение воды и/или кристаллизация, или химическими способами, такими как добавление гидроксидов и/или карбонатов.

Перед этапом выщелачивания сплав предпочтительно гранулируют, распыляют или измельчают. Это позволяет ускорить кинетику выщелачивания. Минеральная кислота, используемая на этапе выщелачивания, преимущественно представляет собой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, поскольку она является кислотой, наиболее часто используемой при получении исходного соединения для получения катодного материала для перезаряжаемых литиевых батарей. Тем не менее, подойдут также HCl, HNO<sub>3</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Выход выщелачивания можно оптимизировать в случае его осуществления в окислительных условиях, таких как в результате использования O<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в качестве окислителя.

Операция по удалению меди может быть преимущественно осуществлена с использованием самого сплава в качестве цементирующего вещества. Могут быть использованы другие металлы, такие как Ni,

которые окисляются легче, чем Cu. Другие подходящие методы удаления меди: сульфидное осаждение, обмен растворителями и электрохимическое извлечение.

Выщелачивание Co и Ni может быть осуществлено при регулируемых pH и окислительно-восстановительном потенциале, что позволяет избежать растворения Cu. Этот вариант эквивалентен выполнению этапов выщелачивания и удаления Cu в одном реакторе, например, путем выполнения цементации сразу же после этапа выщелачивания.

Удаление Fe может быть выполнено путем наложения окислительных условий на раствор, чтобы осадить соединение  $Fe^{3+}$ , предпочтительно с использованием  $O_2$  или  $H_2O_2$  в качестве окислителя.

Чтобы облегчить непосредственное повторное использование осадка Ni и Co для получения катодных материалов, целесообразно регулировать концентрацию Ni, Co и, возможно, Mn, в растворе, содержащем Ni и Co, таким образом, чтобы получить осадок, имеющий подходящие соотношения Ni:Co или Ni:Co:Mn. Эта цель может быть легко достигнута добавлением любого одного или нескольких из этих элементов в виде растворимого соединения, или в водном растворе, или без него.

В отличие от процесса, при котором материалы аккумуляторной батареи сразу выщелачиваются, предварительная обработка плавлением, согласно настоящему изобретению, эффективно отделяет Ni, Co и Mn от основной массы других элементов, которые могут присутствовать в сырье. Такие элементы, как Al, Li, F, Ti, Pb, Zn, Cd, Cl, Br, Mg, Ca, V, C, Si, S и P, будут регистрироваться в фазе окисленного шлака и/или в колошниковой пыли. Эта предварительная очистка значительно упрощает последующие этапы гидрометаллургической очистки, предотвращением таких проблем, как:

- проблемы с фильтрацией, вызванные гелеобразованием растворенных Al и Si;
- выбросы токсичных, вредных, кислых газов, образованных F, Cl, Br и S в кислой среде этапа выщелачивания;
- соосаждение Li на этапе осаждения Ni и Co;
- загрязнение Ni и Co примесями, такими как Pb, Zn, Cd, влияющими на электрохимические характеристики конечного материала катода.

В отличие от известного процесса, в котором материалы аккумуляторных батарей сразу выщелачиваются, предварительная обработка плавлением в соответствии с настоящим способом позволяет избежать необходимости разряда аккумуляторных батарей, а также их дробления или измельчения перед выщелачиванием. Такие процессы генерируют вредные газы и мелкие твердые частицы. Благодаря предварительной очистке этапы рафинирования могут быть осуществлены путем удаления примесей вместо необходимости экстракции растворителем с использованием токсичных растворителей. Li может быть извлечен из шлака известными способами.

Приведенный далее пример иллюстрирует настоящее изобретение.

Аккумуляторные батареи с истекшим сроком службы с составом, указанным в табл. 1, перерабатывали в 60-литровом тигле из глинозема. Исходный шлак нагревали до температуры  $1450^{\circ}C$  в индукционной печи. По достижении этой температуры в жидкий шлак постепенно добавляли смесь аккумуляторных батарей с истекшим сроком службы и флюсующих добавок в течение 2 ч. В течение этого времени добавляли 50 кг аккумуляторных батарей, 10 кг известняка и 5 кг песка для получения шлака подходящего состава.  $O_2$  продували со скоростью 220 л/ч над ванной во время загрузки сырья для сжигания любого металлического Al и углерода в аккумуляторных батареях. После окончания добавления продували CO через ванну со скоростью 300 л/ч в течение 1 ч для достижения желаемой степени восстановления. Образцы отбирали из шлака и сплава, и фазы разделяли после охлаждения. Состав образовавшихся фаз приведен в табл. 2

Таблица 1  
Состав аккумуляторных батарей с истекшим сроком службы в % (мас.)

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

Таблица 2  
Подробный материальный баланс процесса плавки с составами в % (мас.)

Подаваемое количество	Масса (кг)	Al	Si	Ca	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li	C
Исходный шлак	20	20	13	19	-	3	0,2		0,1	4	
Аккумуляторные батареи	50	10	-	-	2	4	4	9	13	2,5	25
Известняк	10	-	2,2	38,0	-	-	-	-	-	-	11,7
Песок	5	-	46,7	-	-	-	-	-	-	-	-
Выход	Масса (кг)	Al	Si	Ca	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li	
Сплав	15	0,0	0,0	0,0	6,6	5,8	13,6	30,0	43,5	0,0	
Шлак	43	19,8	11,8	17,6	0,1	4,0	0,2	0,0	0,1	3,0	

Выход	Al	Si	Ca	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li
Сплав	0,0	0,0	0,0	92,0	33,3	95,9	99,1	99,1	0,0
Шлак	100,0	100,0	100,0	8,0	66,7	4,1	0,9	0,9	100,0

Часть фазы в сплаве, полученном в процессе плавки, повторно плавили в инертной атмосфере и распыляли в струе воды. Это дало фракцию порошка, достаточно мелкую для выщелачивания и последующей гидрометаллургической обработки.

600 г распыленного порошка добавляли в стеклянный химический стакан, наполненный 5 л воды. Мешалку использовали для суспендирования порошка и распределения газообразного кислорода, который вдували на дно химического стакана. Кислород действовал как окислитель во время выщелачивания. Указанную смесь нагревали, и выдерживали при температуре 80°C. Для растворения порошка медленно подавали концентрированную серную кислоту. Поток кислоты регулировали для поддержания pH выше 1. После добавления почти стехиометрического количества кислоты pH 1 может поддерживаться без подачи дополнительной кислоты. Это конечная точка этапа выщелачивания, на которой по существу весь металл растворяется. Химический стакан охлаждали, а содержимое фильтровали. Состав раствора представлен в табл. 3.

Таблица 3

Состав раствора после  
выщелачивания в г/л

Fe	Mn	Co	Cu	Ni
8	7	17	37	54

Затем Cu избирательно удаляли из этого раствора цементацией порошком Ni. Это осуществляли путем медленного перекачивания выщелачивающего раствора в другой нагретый химический стакан с перемешиваемым содержимым, все время одновременно добавляя в тот же самый химический стакан стехиометрически избыточное количество порошкового Ni. Во время этого процесса Ni обменивается с Cu в растворе. После фильтрации получают смешанный медно-никелевый осадок и раствор без меди.

На следующем этапе Fe удаляли гидролизом. Это осуществляли повторным нагреванием раствора без меди до температуры 80°C. Газообразный кислород вдували в химический стакан с перемешиваемым содержимым, и медленно добавляли раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до достижения pH 4. В этих условиях железо осаждалось. После фильтрации получали железосодержащий осадок и фильтрат. Состав фильтрата представлен в табл. 4.

Таблица 4

Состав раствора после  
рафинирования в г/л

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

Затем концентрации Co, Mn и Ni корректировали для достижения желаемого соотношения Ni:Co:Mn перед окончательным осаждением гидроксида NMC. В этом примере авторы стремились к молярному соотношению Ni:Co:Mn 6:2:2. Это достигалось повторным прогреванием раствора в химическом стакане с перемешиваемым содержимым при температуре 80°C с добавлением подходящего количества кристаллов сульфата кобальта и сульфата марганца. Также на этом этапе добавляли некоторое количество воды для получения концентраций, показанных в табл. 5.

Таблица 5

Состав раствора после корректировки  
соотношения Ni:Co:Mn в г/л

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

Наконец, металлы NMC осаждали путем медленного добавления концентрированного раствора NaOH до достижения pH 10. После охлаждения гидроксид NMC отделяли фильтрованием и промывали. В табл. 6 показан состав конечного продукта в пересчете на сухое вещество, который пригоден для получения новых исходных соединений для аккумуляторных батарей.

Таблица 6

Состав твердых веществ после  
осаждения в % (мас.)  
(в пересчете на сухое вещество)

Fe	Mn	Co	Cu	Ni
0	12	13	0	38

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения исходного твердого материала для изготовления катодов перезаряжаемых литиевых аккумуляторных батарей, включающий такие этапы:

восстановительная плавка металлургической шихты, содержащей отработанные перезаряжаемые литиевые аккумуляторные батареи или их лом, содержащие Ni, Co, Al, Li, F, а также Cu и/или Fe, и флюсующие добавки, в результате чего получают сплав, содержащий основную часть Ni, Co и Cu, а также по меньшей мере часть Fe, обедненный по Al, Li и F;

выщелачивание упомянутого сплава в минеральной кислоте с получением раствора, содержащего Ni и Co, также содержащего Cu и/или Fe;

очистление упомянутого раствора, содержащего Ni и Co, путем удаления содержащихся в нем Cu и Fe с получением очищенного раствора, содержащего Ni и Co;

одновременное осаждение Ni и Co из очищенного раствора, содержащего Ni и Co, в виде гидроксидов или солей путем термической обработки, кристаллизации или добавления гидроксида или карбоната, с получением исходного твердого материала для изготовления катодов перезаряжаемых литиевых аккумуляторных батарей.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что он не включает этап экстракции растворителем или ионного обмена, на котором Ni и/или Co экстрагируют из раствора, содержащего Ni и Co.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что упомянутый сплав гранулируют, распыляют или измельчают перед этапом выщелачивания.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что упомянутая минеральная кислота представляет собой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что этап выщелачивания осуществляют в окислительных условиях.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что этап выщелачивания осуществляют в окислительных условиях с использованием O<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в качестве окислителя.

7. Способ по п.5 или 6, отличающийся тем, что удаление Cu на этапе очищения осуществляют осаждением.

8. Способ по п.5 или 6, отличающийся тем, что удаление Cu на этапе очищения осуществляют осаждением с использованием цементации со сплавом.

9. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что на этапе выщелачивания Co выщелачивают избирательно относительно Cu путем регулирования pH и окислительно-восстановительного потенциала во время выщелачивания.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что удаление Fe на этапе очищения осуществляют в окислительных условиях, приводящих к осаждению соединения Fe<sup>3+</sup>.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что удаление Fe на этапе очищения осуществляют в окислительных условиях, приводящих к осаждению соединения Fe<sup>3+</sup> с использованием O<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в качестве окислителя.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что между этапами выщелачивания и осаждения соотношение элементов Ni:Co:Mn в очищенном растворе, содержащем Ni и Co, доводят до заданного значения путем добавления любого из этих элементов в виде растворимого соединения.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что получают исходный твердый материал для изготовления катодов перезаряжаемых литиевых аккумуляторных батарей, содержащий, помимо Ni и Co, также и Mn, причем во время одновременного осаждения Ni и Co из очищенного раствора, содержащего Ni и Co, осаждают также оксид Mn, и/или гидроксид Mn, и/или соль Mn посредством тепловой обработки, кристаллизации или добавления источника гидроксид-ионов или карбонат-ионов, в результате получая упомянутый содержащий Ni и Co материал, также содержащий и Mn.

