

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7609802号
(P7609802)

(45)発行日 令和7年1月7日(2025.1.7)

(24)登録日 令和6年12月23日(2024.12.23)

(51)国際特許分類	F I
C 2 2 B 23/02 (2006.01)	C 2 2 B 23/02
C 2 2 B 3/06 (2006.01)	C 2 2 B 3/06
C 2 2 B 5/02 (2006.01)	C 2 2 B 5/02
C 2 2 B 7/00 (2006.01)	C 2 2 B 7/00
C 2 2 B 23/00 (2006.01)	C 2 2 B 23/00 1 0 2

請求項の数 13 (全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-561981(P2021-561981)	(73)特許権者	501094270
(86)(22)出願日	令和2年4月17日(2020.4.17)		ユミコア
(65)公表番号	特表2022-529679(P2022-529679)		ベルギー国 ブリュッセル、リュ ドゥ
	A)		マレ、31
(43)公表日	令和4年6月23日(2022.6.23)	(74)代理人	100108453
(86)国際出願番号	PCT/EP2020/060890		弁理士 村山 靖彦
(87)国際公開番号	WO2020/212587	(74)代理人	100110364
(87)国際公開日	令和2年10月22日(2020.10.22)		弁理士 実広 信哉
審査請求日	令和5年3月17日(2023.3.17)	(74)代理人	100133400
(31)優先権主張番号	19170392.5		弁理士 阿部 達彦
(32)優先日	平成31年4月19日(2019.4.19)	(72)発明者	ピーテル・フェルヘース
(33)優先権主張国・地域又は機関	歐州特許庁(EP)		ベルギー・2250・オレン・ワーテル
			トーレンストラート・33・ユミコア
		(72)発明者	バルト・クラーセン
			ベルギー・2250・オレン・ワーテル

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 L i - 含有出発物質から金属を回収する方法

(57)【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

N i 及び C o を含む金属 M を L i - 含有出発物質から回収する方法であって、

工程 1 : リチウムイオン電池又はそれらの派生製品を含む前記出発物質を準備する工程と;

工程 2 :

— 少なくとも 1 つの水溶性 L i 化合物を含有する N i - C o - 保有残渣を生成させ、水溶液で洗浄することにより前記少なくとも 1 つの L i - 化合物を除去し、それにより酸浸出されやすい L i が低減された N i - C o - 保有残渣を得る、還元剤及び塩化カルシウムを使用した熱処理法;

を使用することにより、(1) 前記出発物質中に存在する L i の 30%、及び(2) その後の酸性浸出工程で 0.70 以下の L i : M 比を得るように決定される前記出発物質中に存在する L i のパーセンテージのうち、最大のものを超える量で L i を除去する工程と、

工程 3 : 相対的な量の、工程 2 で得られる L i が低減された N i - C o - 保有材料及び鉱酸を使用してその後の浸出を行い、それにより N i - 及び C o - 保有溶液を得る工程と;

工程 4 : N i - 及び C o - 保有溶液の温度を低下させることにより、及び / 又は N i - 及び C o - 保有溶液から水を除去することにより、及び / 又は溶媒置換結晶化により行われる、N i 、 C o 、及び場合により M n を結晶化させる工程と

を含み、

前記 L i : M 比は、N i + C o + M n の全モル濃度に対する L i のモル濃度であり、

工程 2 の前記少なくとも 1 つの水溶性 Li - 化合物が、 LiCl、 Li₂SO₄、及び LiF の 1 つ又は複数を含む、方法。

【請求項 2】

工程 2 の熱処理法が 250 を超える温度で行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

水溶液で洗浄することにより前記少なくとも 1 つの水溶性 Li - 化合物を除去する工程が、 2.5 以上の pH で行われる、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 2 の前記少なくとも 1 つの水溶性 Li - 化合物が、 LiCl を含む、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 5】

鉛酸が、 HNO₃、 H₂SO₄、及び HCl の 1 つ又は複数である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

工程 3 からの Ni - 及び Co - 保有溶液が Cu 及び / 又は Fe 及び / 又は Al も含有し、方法が、工程 3 と工程 4 との間に精製工程を含み、 Cu 及び / 又は Fe 及び / 又は Al が Ni - 及び Co - 保有溶液から除去される、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

工程 3 からの Ni - 及び Co - 保有溶液が Mn も含有し、方法が、工程 3 と工程 4 との間に Mn 除去工程を含み、 Mn が Ni - 及び Co - 保有溶液から除去される、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 8】

工程 4 の前に、 Ni 及び / 又は Co を溶解した形態で又は Ni - 及び Co - 保有溶液に可溶性である 1 つ若しくは複数の化合物として加えることにより、 Ni - 及び Co - 保有溶液中の Ni 対 Co の比を所望の値に調整する、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

工程 4 の前に、 Ni、 Co、 及び Mn の 1 つ又は複数を溶解した形態で又は Ni - 及び Co - 保有溶液中に可溶性である 1 つ若しくは複数の化合物として加えることにより、 Ni - 及び Co - 保有溶液中の Ni 対 Co 対 Mn の比を所望の値に調整する、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 10】

Ni - 及び Co - 保有溶液が g / l で表す場合に Co よりも多くの Ni を含有する、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

Ni - 及び Co - 保有溶液が g / l で表す場合に Co 及び Mn の合計よりも多くの Ni を含有する、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

工程 3 と工程 4 との間に精製工程を含み、 Co が Ni - 及び Co - 保有溶液から選択的に除去され、 Ni 結晶を得るのに適した Co が低減された Ni - 保有溶液が得られる、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 13】

出発物質が Ni、 Co、 Li、 Al、 F、並びに Cu 及び Fe の 1 つ又は複数を含有し、 Ni - Co - 保有相が Ni、 Co、 Cu の大部分及び Fe の少なくとも一部を含む合金であり、合金は Li、 Al、 及び F が低減されている、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本開示は、Ni及びCoを含む出発物質から金属を回収し、続いてリチウムイオン充電式電池に使用される電池前駆体を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般的な電池化学物質の1つは、金属リチウム、ニッケル、マンガン、及びコバルト(NMC)を含有する正極粉末を含む。別の多用される化学物質は、リチウム、ニッケル、コバルト、及びアルミニウム(NCA)を含有する正極粉末を利用する。

【0003】

リチウムイオン電池のライフサイクルの間、環境規制及び環境の法律に従うようにリサイクルされる必要がある様々な廃材が生じる。既に電池の製造プロセスにおいて、品質規格を満たす難しさに起因して製造廃棄物が発生している。そのような材料は、正極粉末、電極箔、セパレーター箔から、完成した電池セル又はモジュールまで様々である。

10

【0004】

製造廃棄物に加えて、寿命に達した電池もリサイクルされる必要がある。これは、電気部品又は電子部品と共にあらゆる成分を含むリチウム電池を主に含むが、場合によりニッケル-カドミウム電池、ニッケル-金属-水素化物電池、及び亜鉛電池等の非リチウム電池も含む、更により複雑な廃棄物の流れをもたらす。これらの製造廃棄物及び寿命に達した電池の派生物も、機械的処理及び/又は熱による前処理の結果である粉末分又は黒い塊の形態でリサイクルに利用可能である。

【0005】

成分がますます製品に加えられるにつれて、スクラップ材の化学的な複雑さは製造プロセスの終わりに向かって増していく。そのため、電池セル及びモジュールは、膨大な数の異なる元素、例えば正極ではNi、Co、Mn、Li、Fe、Al、V、P、F、C、Ti、及びMg、負極ではLi、Ti、Si、C、Al、及びCu、電解質ではLi、F、P、及び揮発性有機化合物、ケーシングではAl、Fe、Cu、Ni、Cr、並びにCl及びBrを含むプラスチックを含有する場合がある。

20

【0006】

使用済み電池の量は、現在進んでいる自動車産業の電化に主に起因して、今後10年間で毎年100,000トンを超えると予測される。電池リサイクルビジネスはそれにしたがって成長することになる。

30

【0007】

1つの従来の方法は、Liを含有する精製済み浸出溶液からCo及びNiを抽出する、溶媒抽出を使用する。別のそのような方法では、Co及びNiを析出により浸出溶液から分離し、やはりNi及びCoが低減されたLi含有の流れが得られる。金属抽出又は析出後の溶液中のLiは、典型的にはLi₂CO₃塩又はLi₃PO₄塩として、例えリチウムとの化学量論量のNa₂CO₃又はNa₃PO₄により、溶液から除去される。

Meshramら[Hydrometallurgy, 150巻, 192~208頁, 2014年]は、Ni及びCoの湿式精錬の間にNi及びCoが浸出溶液から溶媒抽出により抽出される方法を記載している。中国特許第107666022A号は、LiがNi及びCoの湿式精錬の前に回収され、Ni、Co、及びMnが加水分解を行うことにより溶液から抽出される方法を記載している。中国特許第109244580号はまた、塩基を消費し、金属を水酸化物として析出させることを記載している。これらの方法はNaOH等の塩基をNi及びCoに対する化学量論量を超えて消費するという欠点がある。

40

【0008】

別の方法が中国特許第108439438号で知られており、ここでは焼成済みのリチウム含有電池廃棄物を酸浸出させ、Li、Co、Ni、Mn、Al、Fe及びCuを含有する溶液を得て、ここから最初にCu、Fe、及びAlを除去し、その後Liを抽出剤を使用した抽出により除去し、続いてNi、Co、Mn混合硫酸塩を結晶化させる。そのような方法は中国特許第107768763号でも知られており、ここでは電池廃棄物を酸中で浸出させ、その後得られる溶液からCu、Fe、及びAlを析出により除去し、その

50

後 Li を LiF として除去し、続いて Ni、Co、Mn 混合硫酸塩を結晶化させる。

【0009】

しかし、これらの既知の方法は、例えば溶解した Li の存在下で NiSO₄ の溶解性が大幅に低下するという欠点がある。このことは、リサイクル工場の反応器等の加工装置が所定の量において限られた量の Ni しか保持できず、装置の Ni 生産能力を制限することを意味する。

【0010】

そのような既知の方法において、含有される Li を溶解させるのに相当量の酸が消費される。これは典型的な電池廃棄物における酸の全消費量の 33% に容易に達することがある。次いで Li を除去するのにさらなる薬剤が使用される。したがって、Li の溶解及び除去はさらなる塩の排出をもたらす。

10

【0011】

また、抽出工程は費用が高く、なぜなら通常は高価な抽出剤、並びにさらなる工程、例えば除去しようとする金属（1つ又は複数）を抽出剤に担持させる工程及び抽出剤を取り除く工程等を必要とするからである。

【0012】

したがって経済的及び環境上の理由から、これらの既知の方法で可能である濃度よりも高い浸出溶液中の Ni 濃度を実現しながら、好ましくはまた溶解における酸の消費がより少なく、浸出溶液からの Li の除去における薬剤の消費がより少ないか又は消費がなく、したがって塩の排出がより少ないことが必要とされる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【文献】中国特許第 107666022A 号

【文献】中国特許第 109244580 号

【文献】中国特許第 108439438 号

【文献】中国特許第 107768763 号

【非特許文献】

【0014】

【文献】Meshramら、Hydrometallurgy、150巻、192~208 頁、2014年

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

したがって本発明の目的は、浸出溶液中の M のより高い濃度を実現できるという点で有利であり薬剤の消費を削減する、Li イオン電池又はそれらの派生製品を含有する出発物質から金属 M を回収する方法を提供することである（M は Ni 及び Co、及び場合により Mn を表す）。

【課題を解決するための手段】

【0016】

この目的は、請求項 1 に記載の方法を提供することにより、特に少なくとも部分的に Li を出発物質から除去することにより、実現される。所定の体積においてより高い Ni の濃度等のより高い金属濃度に達し、それをその後の加工工程の間維持するためには、Ni 及び Co を浸出させる前に部分的又は完全に Li を除去することが必須である。それにより薬剤消費の削減だけでなく加工装置の向上した処理能力が実現される。

40

【0017】

したがって、本発明は、Ni 及び Co を含む金属 M を Li 含有出発物質から回収する方法であって、

工程 1：リチウムイオン電池又はそれらの派生製品を含む前記出発物質を準備する工程と；

50

工程 2 :

- Li - 保有スラグ相及びLi - フューム、及び酸浸出されやすいLi - 低減Ni - Co 保有相の1つ又は複数を生成させる、スラグ生成剤を使用した高温冶金精錬法；
- 少なくとも1つの水溶性Li - 化合物を含有するNi - Co - 保有残渣を生成させ、水溶液で洗浄することにより前記少なくとも1つのLi - 化合物を選択的に除去し、それにより酸浸出されやすいLi - 低減Ni - Co - 保有残渣を得る、還元剤を使用した熱処理法；

- Li を前記出発物質から選択的に浸出させ、Ni 及びCo は少なくとも部分的に不溶性である、水溶液又は酸性溶液を使用した湿式精錬浸出法、及び酸浸出されやすいLi - 低減Ni - Co - 保有残渣を得る、固液分離；

の1つ又は複数を使用することにより、(1) 前記出発物質中に存在するLi の30%、及び(2) その後の酸性浸出工程で0.70以下のLi : M 比を得るように決定される前記出発物質中に存在するLi のパーセンテージのうち、最大のものを超える量でLi を除去する工程と。

工程3：相対的な量の、工程2で得られるLi - 低減Ni - Co - 保有材料及び鉱酸を使用してその後の浸出を行い、それによりNi - 及びCo - 保有溶液を得る工程と；

工程4：Ni - 及びCo - 保有溶液の温度を低下させることにより、及び/又はNi - 及びCo - 保有溶液から水を除去することにより、及び/又は溶媒置換結晶化により行われる、Ni、Co、及び場合によりMn を結晶化させる工程と
を含む、方法に関する。

【0018】

工業的な装置において、プロセスの出発物質は「供給物」又は「冶金装入物」とも呼ばれることがあり、特に後者は精錬又は金属精製等の冶金プロセスについて語る場合に呼ばれる。

【0019】

派生製品としては、電池製品、黒い塊、電極箔、寿命に達した電池、又はモジュールの様々な段階からのあらゆる種類の製品スクラップを挙げることができる。リチウムイオン電池は、Li をその電荷キャリアとして使用する電池を意味し、例えば現在市販されている様々な電池のタイプだけではなく、限定はされないが固体電池等のこれからの新しい電池技術も挙げられる。

【0020】

Li : M 比はLi のモル濃度対金属M の全モル濃度であり、M はNi + Co + Mn の全モル濃度である。

【0021】

図1は、3種の異なる電池スクラップ：A1 及びCu を含まない電池スクラップ（丸）；A1 及びCu 含量が低い電池スクラップ（四角）；A1 及びCu 含量が高い電池スクラップ（三角形）について、工程3で得られるLi : M 比が工程2で得られる様々なLi 除去率の関数としてどのように変化するかを示す。

【0022】

Li : M 比を低下させると例えばNi の溶解性が増加する。Ni 等の金属の溶解性はLi の存在下よりも溶解したLi の非存在下ではるかに高い。これはLi が存在する場合に硫酸イオン等の対応するアニオンの濃度が増加することに起因する。図2は、Li₂SO₄ 及びNiSO₄ を含有する溶液の場合において、Li : M 比の関数としてのNi の溶解性を示す。これはNiSO₄ 及びLi₂SO₄ のみを含有する溶液の場合においてLi : M 比が増加するとNi の溶解性が減少することを裏付ける。

【0023】

金属硫酸塩と同様に、同じ考察が硝酸塩、塩化物、及びそれらの混合物等の他の無機金属塩に適用可能であり、それらの金属はNi、Co、Mn、Fe、Cu、Al、及びその他であってもよい。

【0024】

10

20

30

40

50

この方法の工程 2 は除去する Li の量に適用される 2 つの基準 (1) 及び (2) を規定し、次いでその 2 つの高い方が選択されることに注意する。基準 (1) は原理上はすべての出発物質に有効であるが、基準 (2) 、すなわちその後の酸性浸出工程で 0.70 以下の Li : M 比を得るための Li の除去は、元の出発物質中で 0.70 を超える Li : M 比を有する出発物質について好ましい場合がある。

【0025】

0.70 以下の Li : M 比は、装置の製造能力を大幅に向上させるので（同じ体積を使用する従来の方法と比較して）、経済的理由で工業的な装置において適切と考えられる。0.70 以下の Li : M 比は、本発明のその後の浸出工程 3 において 120 g / L 以上（硫酸塩マトリックス中）の金属濃度（Li を除く）に相当する。特に結晶化工程 4 において、高い金属濃度が有益である。10

【0026】

別の実施形態において、基準 (2) である工程 2 の Li : M 比は 0.50 以下である。この方法では 128 g / L 以上（硫酸塩マトリックス中）の金属濃度を有することが有利であり、これは 0.50 以下の Li : M 比に相当する。プロセスの工程 2 において Li を除去することにより、そのようなより低い Li : M 比が浸出溶液において得られる。

【0027】

別の実施形態において、上記の方法の工程 1 及び工程 2 は以下の通りである：

リチウムイオン電池又はそれらの派生製品を含む Li - 含有出発物質から Ni 及び Co を含む金属 M を回収する方法であって、20

工程 1 : 0.50 を超える Li : M 比を有する前記出発物質を準備する工程と；

工程 2 :

- Li - 保有スラグ相及び Li - フューム、及び酸浸出されやすい Li - 低減 Ni - Co - 保有相の 1 つ又は複数を生成させる、スラグ生成剤を使用した高温冶金精錬法；

- 少なくとも 1 つの水溶性 Li - 化合物を含有する Ni - Co - 保有残渣を生成させ、水溶液で洗浄することにより前記少なくとも 1 つの Li - 化合物を選択的に除去し、それにより酸浸出されやすい Li - 低減 Ni - Co - 保有残渣を得る、還元剤を使用した熱処理法；

- Li を前記出発物質から選択的に浸出させ、Ni 及び Co は少なくとも部分的に不溶性である、水溶液又は酸性溶液を使用した湿式精錬浸出法、及び酸浸出されやすい Li - 低減 Ni - Co - 保有残渣を得る、固液分離；30

の 1 つ又は複数を使用することにより、その後の酸性浸出工程で 0.50 以下の Li : M 比を得るように決定される前記出発物質中に存在する Li のパーセンテージを除去する工程と、

を含む方法。

【0028】

しかし、この方法の工程 2 において更により多くの Li を除去することがより好ましく、なぜならこれはその後の浸出工程 3 において Li : M 比を更にいっそう低下させ有利な効果を増大させることになるためである。したがって、別の実施形態において、金属濃度は 135 g / L 以上（硫酸塩マトリックス中）であり、これは 0.30 以下の Li : M 比に相当し、より好ましくは 139 g / L 以上（硫酸塩マトリックス中）であり、これは 0.20 以下の Li : M 比に相当する。硫酸塩マトリックスについて記載されるような同様の有益な効果は、塩化物又は硝酸塩マトリックスにおいて見られる。40

【0029】

Li : M 比を 0.50 以下まで、好ましくは 0.30 以下、より好ましくは 0.20 以下まで低下させることは本発明の結晶化工程 4 において有利であり、なぜなら純粋な結晶、すなわち Li で汚染されていない結晶を生成させることができるからである。より純粋な Ni - 及び / 又は Co - 結晶を得ることは、場合によりさらなるプロセス又は精製工程を回避しながら、例えば正極活性物質を製造するのに有利である。

【0030】

10

20

30

40

50

更に、浸出工程の前にLiを除去する場合、薬剤の消費が大幅に少なくなる。例えば、この方法の工程3における酸の消費は、出発物質中のLiのおよそ30%が工程2で除去される場合、既に5%少なくなる。

【0031】

別の実施形態において、工程2の熱処理法は250℃を超える温度で行われる。様々な還元剤を熱処理法において使用することができ、例えば限定はされないが、金属粉末、負極材料、硫黄、炭素、CO、CO₂、CH₄、H₂S、SO₂、NaHSO₄、又はH₂を使用できる。負極材料は還元剤として機能し得る。

【0032】

別の実施形態において、水溶液で洗浄することにより少なくとも1つの水溶性Li-化合物を選択的に除去する工程は、2.5以上のpHで行われる。選択的な除去とは、Ni及びCoに対して選択的であることを意味する。

10

【0033】

この方法の別の実施形態において、工程2の水溶性Li-化合物は、Li₂O、Li₂CO₃、LiHCO₃、LiCl、Li₂SO₄、LiF、LiOHの1つ又は複数を含む。Liに対するそれぞれの対イオンは、リサイクルプロセスで使用される、考えられる様々な種類の出発物質、又は添加される還元剤に由来する場合がある。

【0034】

この方法の別の実施形態において、工程2の高温冶金精錬法のNi-Co-保有相は、10mm以下、好ましくは1mm以下、より好ましくは0.5mm以下の平均径を有する粒径分布まで粉碎される。これは工程3の効率的で迅速な浸出において有利である。そのような平均粒径分布までの粉碎は、造粒、噴霧、又はミリング等の当業者に既知の標準的な方法により行われる。

20

【0035】

別の実施形態において、工程2は、特定のpH、温度、及び酸化還元電位の厳密な制御下で操作することによりリチウムを選択的に浸出させる、湿式精錬法を使用して行うことができる。選択的な溶解は、水によって行うことができ、これは選択的洗浄と呼ばれ、又は特定の浸出剤、例えば限定はされないがリン酸若しくはシュウ酸を添加して、又は限定はされないが過硫酸塩、オゾン、塩素等の酸化剤の存在下で行うことができる。他の水熱法は、通常の浸出条件を超える高温、例えば>80℃に電池スクラップをさらす、又は限定はされないが湿式粉碎法等の機械的エネルギーを使用してリチウムを遊離させて可溶性Li塩とする。

30

【0036】

好ましい実施形態において、鉛酸はHNO₃、H₂SO₄、及びHClの1つ又は複数である。

【0037】

経済的理由により、この方法の工程3の後の、Liが低減されNi及びCoを保有する溶液は、出発物質中に存在していたNi及びCoの好ましくは少なくとも35%、より好ましくは少なくとも50%、より好ましくは少なくとも75%、最も好ましくは少なくとも90%以上を含有する。次いでNi及びCoの残り部分を含有する1つ又は複数の副生成物も得られ、これにさらなるリサイクルプロセスを施すことができる。

40

【0038】

工程3における浸出率は還元剤又は酸化剤を加えることにより最適化できる。工程3で使用できる還元剤は、限定はされないが、硫化物成分、硫黄、二酸化硫黄、亜硫酸塩成分、過酸化水素、金属化合物、水素である。工程3で使用できる酸化剤は、限定はされないが、過硫酸塩、酸素、過酸化水素、塩素、オゾンである。

【0039】

場合により、工程3は特定の条件、制御されたpH及び酸化還元電位のものと/or又は特定の試薬を使用して行うことができ、それによりMn、Fe、Cu、Al等の不純物の溶解を最小限にする。これは浸出後のNi-及びCo-保有溶液中のNi及びCo

50

の濃度を増加させてるので、この工程の明らかな利点である。

【0040】

Cu の溶解を避けるためのそのような方法は、酸性溶液の Ag / AgCl に対する酸化還元電位を 200 mV 未満に制御し酸性溶液の pH を 4 未満に維持することにより得られる。別のそのような方法において、Co 及び Ni は硫黄を含有する薬剤の存在下で Cu から選択的に浸出し、これにより Co - 及び Ni - 保有溶液並びに Cu を含有する浸出残渣が得られる。

【0041】

別の実施形態において、この方法は工程 3 と工程 4 との間に精製工程を含み、工程 3 からの Ni - 及び Co - 保有溶液は Cu 及び / 又は Fe 及び / 又は Al も含有し、精製工程では Cu 及び / 又は Fe 及び / 又は Al が Ni - 及び Co - 保有溶液から除去される。不純物の 1 つ又は複数の除去は工程 3 の固液分離の前に行うことができる。

10

【0042】

Fe の除去は、好ましくは O₂ 又は H₂O₂ を酸化剤として使用して Fe³⁺ 化合物を析出させるように、溶液に酸化条件を与えることにより対処できる。

【0043】

Cu 除去は、セメンテーション又はイオン交換等の当業者に既知の標準的な方法により行うことができる。

【0044】

Al も溶媒抽出又は加水分解等の当業者に既知の標準的な方法により除去できる。

20

【0045】

別の実施形態において、工程 3 からの Ni - 及び Co - 保有溶液は Mn も含有し、この方法は工程 3 と工程 4 との間に Mn 除去工程を含み、Mn は Ni - 及び Co - 保有溶液から除去される。Mn は例えば溶媒抽出又は Mn⁴⁺ 化合物としての酸化析出によりそのような Ni - 及び Co - 保有溶液から除去できる。

【0046】

工程 4 における結晶化は、Ni - 化合物及び Co - 化合物の同時の共結晶化、Ni - 化合物及び Co - 化合物及び Mn - 化合物それぞれの同時の共結晶化を含むことに注意する。

【0047】

好ましくは、この方法は Ni 及び / 又は Co を Ni - 及び Co - 保有溶液から抽出する溶媒抽出又はイオン交換工程を含まない。これは、十分に純粋な Co - 塩及び / 又は Ni - 塩を得るために前記方法を具体的に適用することにより Ni 及び / 又は Co を Ni - 及び Co - 保有溶液から抽出する、従来使用される方法と対照的である。したがって、この方法の利点は、所望の元素である Ni 及び Co 、及び場合により Mn を溶液から抽出する、金属の大部分を抽出する方法と比較して、イオン交換固体又は溶媒抽出用の溶媒等の高価な化学物質、並びにそれらのストリッピング剤を必要としないことである。一方で、特定の金属を Ni - 及び Co - 保有溶液から除去するために最終結晶化工程の前に精製工程を加えることは依然として常に可能である。例えば、純粋なニッケル結晶を製造することが目的である場合、結晶化の前にコバルトを除去することができる。

30

【0048】

さらなる利点として、結晶化工程である工程 4 は、工程 3 及び可能性のある精製工程の後の溶液中にまだ存在する微量の不純物のための精製工程を提供する。更に、結晶化は残留 Li に向けた精製工程も提供する。低い Li : M 比では、Li は好ましくは Ni 及び / 又は Co の結晶化の間に液体溶液へ向かう。残留 Li は工程 2 の間に除去されない Li であり、したがって工程 3 で得られる Ni - 及び Co - 保有溶液中に存在する可能性がある。

40

【0049】

別の実施形態において、この方法の工程 4 の前に、Ni 及び / 又は Co を溶解した形態で又は Ni - 及び Co - 保有溶液に可溶性である 1 つ若しくは複数の化合物として加えることにより、Ni - 及び Co - 保有溶液中の Ni 対 Co の比を所望の値に調整する。このようにして、選択された特定の正極活性物質のための所望の Ni 対 Co の比を既に有する

50

結晶化生成物を作成でき、それらの材料の製造においてさらなるプロセス又は精製工程を避けられる可能性がある。

【0050】

別の実施形態において、この方法の工程4の前に、Ni、Co、及びMnの1つ又は複数を溶解した形態で又はNi-及びCo-保有溶液中に可溶性である1つ若しくは複数の化合物として加えることにより、Ni-及びCo-保有溶液中のNi対Co対Mnの比を所望の値に調整する。このようにして、選択された特定の正極活性物質のための所望のNi対Co対Mnの比を既に有する結晶化生成物を作成でき、それらの材料の製造においてさらなるプロセス又は精製工程を避けられる可能性がある。

【0051】

出発物質中のMnの存在は任意選択である。適切なMn-含有化学物質が低成本であり入手しやすいことを考慮すると、Mnを含まないNi-及びCo-保有溶液であっても、Mn源を後で加えて、Ni-Co-Mn含有電池用の活性物質の前駆体を調製するのに使用することができる。

10

【0052】

別の実施形態において、Ni-及びCo-保有溶液はg/lで表す場合にCoよりも多くのNiを含有する。

【0053】

別の実施形態において、Ni-及びCo-保有溶液はg/lで表す場合にCo及びMnの合計よりも多くのNiを含有する。

20

【0054】

別の実施形態において、この方法は工程3と工程4との間に精製工程を含み、CoはNi-及びCo-保有溶液から選択的に除去され、Ni結晶を得るのに適したCo-低減Ni-保有溶液が得られる。

【0055】

この方法の別の実施形態において、出発物質はNi、Co、Li、Al、F、並びにCu及びFeの1つ又は複数を含有し、工程2の高温冶金精錬法は融剤を使用した出発物質の還元精錬であり、Ni-Co保有相はNi、Co、Cuの大部分及びFeの少なくとも一部を含む合金であり、合金はLi、Al、及びFが低減されている。

【0056】

大部分とは、出発物質中に存在していたNi、Co、及びCuの総量の少なくとも50%、好ましくは75%、より好ましくは90%以上を意味する。

30

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】工程3で得られるLi:M比が工程2で得られる様々なLi除去率の関数としてどのように変化するかを示す図である。

【図2】Li:M比の関数としてのNiの溶解性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0058】

図面及び以下の詳細な説明において、本発明の実施を可能にするように好ましい実施形態を詳細に説明する。これらの特定の好ましい実施形態を参照して本発明を説明するが、本発明はこれらの好ましい実施形態に限定されないことを理解することになる。しかしそれとは反対に、以下の詳細な説明の考察から明らかとなるように、本発明は多くの代替物、修正物、及び等価物を含む。

40

本発明を以下の実施例において更に例証する。

【実施例1】

【0059】

寿命に達した電池を60リットルのアルミナるつぼ中でリサイクルする。寿命に達した電池は10wt%のAl、2wt%のFe、4wt%のMn、4wt%のCo、9wt%のCu、13wt%のNi、2.5wt%のLi、25wt%のCを含有する。残りは例

50

えば水素、酸素、及びフッ素等の元素を含む。

【0060】

誘導炉を使用して出発スラグを 1450 の温度まで加熱する。この温度に達したら、寿命に達した電池及び融剤の混合物を 2 時間にわたって液体スラグへ徐々に加える。この時間の間、10 kg の石灰石及び 5 kg の砂と共に 50 kg の電池を加える。記載のような寿命に達した電池、出発スラグ、及び融剤を含む出発物質について、Li : M 比は 1.53 である。供給物を装入する間に O₂ を 220 L / h の速度で浴の上方へ吹きつけて電池中の金属 Al 及び炭素をいずれも燃焼させる。最後の添加を行ったら、浴を通して CO を 300 L / h の速度で 1 時間吹きつけて所望の還元度を得る。それにより、スラグ相及び合金相が形成される。試料をスラグから取り出し、冷却後に合金及び複数の相を分離させる。得られる相の組成は Table 1.1 (表1) に示され、質量の残り部分はフュームである。この高温冶金精錬工程の間、Li の除去率は 100 % である。

【0061】

【表1】

Table 1.1: 組成(wt.%)による精錬操作の詳細な物質収支

投入量	質量(kg)	Al	Si	Ca	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li	C
出発スラグ	20	20	13	19	-	3	0.2		0.1	4	
石灰石	10	-	2.2	38.0	-	-	-	-	-	-	11.7
砂	5	-	46.7	-	-	-	-	-	-	-	-

生産量	質量(kg)	Al	Si	Ca	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li
合金	15	< 0.1	< 0.1	< 0.1	6.6	5.8	13.6	30.0	43.5	< 0.1
スラグ	43	19.8	11.8	17.6	0.1	4.0	0.2	< 0.1	0.1	3.0

分布(%)	Al	Si	Ca	Fe	Mn	Co	Cu	Ni	Li
合金	< 0.1	< 0.1	< 0.1	92.0	33.3	95.9	99.1	99.1	< 0.1
スラグ	100.0	100.0	100.0	8.0	66.7	4.1	0.9	0.9	100.0

【0062】

精錬操作から生じる合金相の部分は不活性雰囲気下で再溶融されウォータージェット中で噴霧される。これにより 0.2 mm の平均粒径を有する粉末分が得られる。

【0063】

噴霧した粉末の 600 g を、3.2 L の水が入ったガラスピーカーへ加える。粉末を懸濁させるため及びビーカーの底に注入される酸素ガスの散布のために搅拌機を使用する。酸素は浸出の間に酸化剤として作用する。混合物を加熱し 80 で維持する。1.05 L の 998 g / L 硫酸を供給して粉末を 8 時間かけて溶解させる。9 時間後、浸出工程を完了させ、この段階で基本的にすべての金属が溶解する。ビーカーを冷却し、内容物をろ過する。得られる浸出液の体積は 4.05 L であり、ろ液は 60 g / L の Ni、19 g / L の Co、8.0 g / L の Mn、38 g / L の Cu、9.1 g / L の Fe、< 0.1 g / L の Al を含み、Li : M 比が 0 である。

【0064】

10

20

30

40

50

次に、Ni粉末を用いたセメンテーションによりCuをこの溶液から選択的に除去する。これは、浸出溶液を別の加熱及び攪拌されたビーカーへゆっくりとポンプで注入しながら同時に184gの金属Ni粉末と同じビーカーへ加えることにより行われる。このプロセスの間、溶液中でNiがCuと交換される。ろ過後、Cu-Ni混合セメント、及び銅が除去された溶液が得られる。

【0065】

次の工程において、Feは水酸化物として析出させることにより除去される。これは、銅が除去された溶液を80まで再加熱することにより行われる。酸素ガスを攪拌されたビーカーへ注入し135gのNiCO₃を3時間の間に加える。これらの条件下で、Fe(OH)₃を析出させる。ろ過後、鉄リッチなケーキ及び3.9Lのろ液が得られる。ろ液は108g/LのNi、18g/LのCo、7.7g/LのMn、<0.01g/LのCu、<0.01g/LのFe、<0.1g/LのAlを含む。

10

【0066】

次いで、Ni-Co-Mn混合硫酸塩の最終的な結晶化の前に所望のNi対Co対Mnの比を得るように、Co、Mn、及びNiの濃度を補正する。この実施例では発明者らは6:2:2のNi:Co:Mnのモル比を目標とする。これは、攪拌されたビーカー中の溶液を80で再加熱し、323gの硫酸コバルト七水和物及び336gの硫酸マンガン一水和物結晶を加えることにより、実現される。また1.3Lの水をこの工程で加えて、80g/LのNi、27g/LのCo、26g/LのMn、<0.01g/LのCu、<0.01g/LのFe、<0.1g/LのAlを含むろ液を得る。

20

【0067】

45 及び真空下で蒸発結晶化を行う。結晶化工程の最後に、ニッケル、コバルト、及びマンガンの混合硫酸塩結晶が得られる。結晶は16.1%のNi、4.6%のCo、3.5%のMn、<0.002%のCu、<0.002%のFe、<0.002%のAlを含む。残りは硫酸塩及び水和水から成る。

【実施例2】

【0068】

浸出の前にLiを除去するために、黒い塊と呼ばれる、機械的に前処理した正極箔製造廃棄物をまず還元剤Cの存在下で熱により前処理する。黒い塊は33%のNi、11%のCo、10%のMn、<0.1%のCu、<0.1%のFe、0.4%のAl、6.1%のLiを含有する。残りは例えば酸素、炭素、及びフッ素等の元素を含む。出発物質のLi:M比は0.94である。

30

【0069】

上記の組成を有する機械的に前処理した正極箔製造廃棄物である、300gの黒い塊を、15.6gの炭素及び244.8gのCaCl₂·2H₂Oと混合する。この混合物をトレーに入れ、炉をN₂流で常にバージしながら、電気炉で700の温度まで加熱する。700の温度を6時間維持する。この時間にわたって、Ni、Mn、及びCoの酸化物が(部分的に)還元され、水溶性Li塩、すなわちLi₂CO₃及び/又はLiClが形成される。6時間後、混合物の入った炉を室温までN₂雰囲気下で冷却する。

40

【0070】

生成した混合物の350gを、1Lの水が入ったガラスピーカーへ加える。粉末を懸濁るために攪拌機を使用する。混合物を加熱し80で維持する。32mLの硫酸(970g/L)を3時間かけてゆっくりと供給してLiの溶解を最適化する。5時間後、ビーカーを冷却し、内容物をろ過する。熱分解及び洗浄の終了時に、Ni、Co、及びMnを含有する261gの濃縮物及び1.3LのLiろ液が得られる。この前処理操作の物質収支をTable 2.1(表2)に示す。Liの88%がこの工程の間に除去される。

【0071】

50

【表 2】

Table 2.1: 热分解及び洗净操作の詳細な物質収支。Ni-Co-Mn濃縮物の組成は乾燥後の残渣を基準としている。

投入量	Ni	Co	Mn	Cu	Fe	Al	Li
Liろ液(g/L)	0.1	0.05	0.2	< 0.05	< 0.05	< 0.05	10.5
Ni-Co-Mn濃縮物(wt%)	30	10	9	< 0.1	< 0.1	0.4	0.7

10

【0072】

その後、261 g の Ni、Mn、Co 濃縮物を 0.8 L の水が入ったガラスビーカーへ加える。粉末を懸濁させるために攪拌機を使用する。混合物を加熱し 80 °C に維持する。241 mL の硫酸 (99.8 g / L) を 3 時間かけてゆっくりと供給して粉末を溶解させる。浸出の終了時、56 mL の 35% 過酸化水素を還元剤として加える。全体として 4 時間後に、浸出工程を完了させ、この段階で基本的にすべての金属が溶解する。ビーカーを冷却し、内容物をろ過する。1.02 L の浸出ろ液が得られ、溶液は 76 g / L の Ni、25 g / L の Co、23 g / L の Mn、< 0.01 g / L の Cu、< 0.01 g / L の Fe、0.7 g / L の Al、1.5 g / L の Li を含有し、Li : M 比が 0.10 である。

20

【0073】

次に、Al をこの溶液から選択的に除去するために、ろ液の pH を上昇させる。まず、浸出ろ液を加熱したガラスビーカーに入れ、80 °C に維持する。均質な溶液を確保するために攪拌機を使用する。8.5 g の CoCO₃ を浸出溶液へ加える。3 時間後、Al を非常に低いレベルまで溶液から除去し、内容物をろ過する。精製した溶液は 76 g / L の Ni、27 g / L の Co、23 g / L の Mn、< 0.05 g / L の Cu、< 0.05 g / L の Fe、< 0.05 g / L の Al、1.5 g / L の Li を含有する。

【0074】

60 °C で蒸発結晶化を行う。その結果として、ニッケル、コバルト、及びマンガンの混合硫酸塩結晶が形成される。結晶は 15.7% の Ni、5.2% の Co、2.3% の Mn、< 0.002% の Cu、< 0.002% の Fe、< 0.002% の Al、< 0.01% の Li を含有する。残りは硫酸塩及び水和水から成る。

30

【実施例 3】

【0075】

200 g のニッケル - コバルト - アルミニウム (NCA) 正極の製造スクラップを処理する。製造スクラップは 48% の Ni、9% の Co、< 0.1% の Mn、2% の Al、7% の Li を含有する。残りは例えば酸素等の元素を含む。出発物質の Li : M 比は 1.04 である。

【0076】

200 g の正極の製造スクラップを 1 L の水が入った 2 L の反応器へ加える。この混合物を攪拌し加熱板上で 80 °C の温度まで加熱する。98.7 g / L の濃度を有する 220 mL の硫酸を 6 時間で加える。そのような条件では、Li が溶解するが、一方で三価の Co 及び Ni は溶解しない。6 時間後、固液混合物をブナーフィルタ上でろ過する。およそ 1.1 L のろ液を回収する。この操作により、リチウムの大部分は浸出されろ液中に存在する。Ni 及び Co がリッチである 107 g の Li - 低減残渣が得られる。ろ液及び乾燥後の残渣の組成は Table 3.1 (表3) で見ることができる。選択的 Li 浸出工程において Li の除去率は 99% を超える。

40

【0077】

50

【表 3】

Table 3.1: 湿式精錬の前処理操作の詳細な物質収支。

	Ni	Co	Mn	Al	Li
ろ液(g/L)	35	5.3	< 0.05	1.6	13
Ni-Co濃縮物(wt%)	54	10	< 0.1	2	0.1

10

【0078】

Ni - Co 濃縮物を 0.4 L の水が入ったガラスビーカーへ加える。粉末を懸濁させるために攪拌機を使用する。混合物を加熱し 80 度で維持する。130 mL の濃硫酸 (99.8 g / L) をゆっくりと供給して粉末を溶解させる。浸出の間に 77 mL の 35% 過酸化水素を還元剤として加える。8 時間後、浸出工程を完了させる。ビーカーを冷却し、内容物をろ過する。浸出溶液 (550 mL) は 102 g / L の Ni、19 g / L の Co、< 0.05 g / L の Mn、3.8 g / L の Al、0.2 g / L の Li を含有し、Li : M 比が 0.01 である。

【0079】

次いで浸出溶液をガラスビーカー中に 80 度まで加熱する。温度に達したら、16.4 g の NiCO₃ 及び 2.7 g の CoCO₃ を加える。均質な溶液を確保するために攪拌機を使用する。それにより Ni 及び Co が溶解し、一方で Al は溶液から選択的に析出し除去される。精製したろ液は 112 g / L の Ni、21 g / L の Co、< 0.05 g / L の Mn、< 0.05 g / L の Al、0.2 g / L の Li を含有する。

20

【0080】

次いで、Ni - Co 混合硫酸塩結晶の最終的な結晶化の前に所望の N 对 Co 比を得るように、Ni - 濃度及び Co - 濃度を補正する。この場合発明者らは 6 : 2 の Ni : Co のモル比を目標とする。これは、攪拌されたビーカー中の溶液を 80 度で再加熱し、45 g の硫酸コバルト七水和物結晶を加えることにより、実現される。また 100 mL の水をこの工程で加えて 96 g / L の Ni、32 g / L の Co、< 0.05 g / L の Mn、< 0.05 g / L の Al、0.2 g / L の Li を含有するろ液を得る。

30

【0081】

20 度蒸発結晶化を行う。その結果として、ニッケル及びコバルトの混合硫酸塩結晶が形成される。結晶は 17.6% の Ni、5.8% の Co、< 0.001% の Mn、< 0.001% の Al、0.001% の Li を含有する。NiSO₄ · 6H₂O 及び CoSO₄ · 7H₂O の混合物が形成され、残りが硫酸塩及び水和水を含むと仮定される。Ni 对 Co の重量比は 3.03 であり、所望のモル比が裏付けられる。

40

50

【図面】

【図 1】

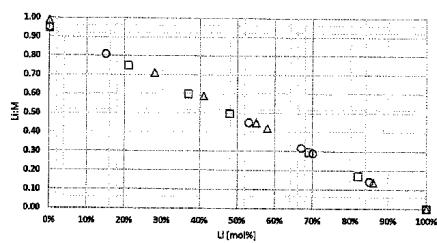


FIGURE 1

【図 2】

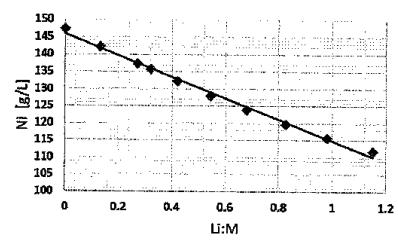


FIGURE 2

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 22B	47/00	(2006.01)	F I
H 01M	10/54	(2006.01)	C 22B
			47/00
			H 01M
			10/54

トーレンストラート・33・ユミコア

(72)発明者 ヴィレム・カレボー

ベルギー・2660・ホーボーケン・アドルフ・グライナーストラート・14・ユミコア

審査官 中西 哲也

(56)参考文献

中国特許出願公開第107666022(CN, A)

国際公開第2018/076993(WO, A1)

特開2012-224877(JP, A)

特表2013-506048(JP, A)

特開2012-229481(JP, A)

国際公開第2018/089595(WO, A1)

特開2002-339023(JP, A)

特開2018-197385(JP, A)

米国特許第08840702(US, B2)

韓国公開特許第10-2012-0083430(KR, A)

Pratima Meshram et al., Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review , Hydrometallurgy , NL , ELSEVIER , 2014年10月23日 , Vol.150 , pp.192-208

(58)調査した分野

(Int.Cl. , D B名)

C 22B 1/00 - 99/00

Science Direct