

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年8月2日(02.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/157553 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/54 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2023/037959

(22) 国際出願日:

2023年10月20日(20.10.2023)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-008046 2023年1月23日(23.01.2023) JP

(71) 出願人:株式会社豊田中央研究所(KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県長久手市横道4-1番地の1 Aichi (JP).

(72) 発明者:荻原 信宏 (OGIHARA Nobuhiro); 〒4801192 愛知県長久手市横道4-1番地の1株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP).

(74) 代理人:弁理士法人アイテック国際特許事務所 (ITEC INTERNATIONAL PATENT

FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦二丁目1-6番2-6号SC伏見ビル Aichi (JP).

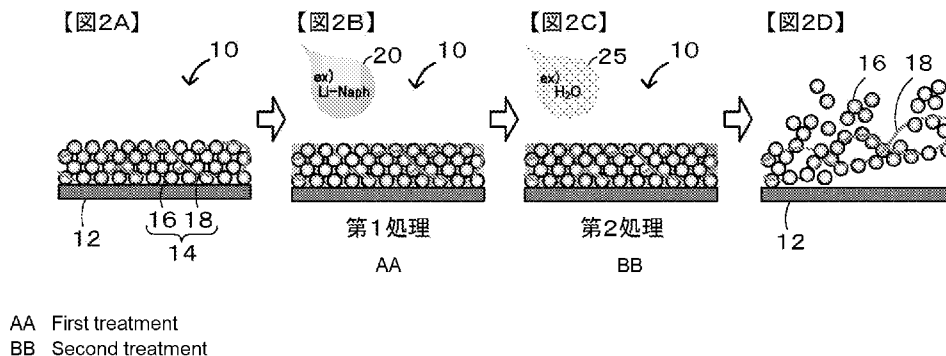
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,

(54) Title: RECOVERY METHOD, METHOD FOR PRODUCING ELECTRODE, AND RECOVERY SYSTEM

(54) 発明の名称: 回収方法、電極の製造方法及び回収システム

【図2】



AA First treatment
BB Second treatment

(57) Abstract: A recovery method according to the present disclosure is for recovering an electrode active material from an electrode to be treated which includes an electrode mix comprising the electrode active material and a binder, the recovery method including a separation step in which a first treatment liquid, which comprises a reduced-state aromatic hydrocarbon compound and metal ions, and a second treatment liquid, which comprises water, are brought into contact with the electrode to be treated to thereby separate the electrode active material from the electrode being treated.

(57) 要約: 本開示の回収方法は、電極活物質と結着材とを含む電極合材を備えた処理対象電極から電極活物質を回収する回収方法であって、還元状態の芳香族炭化水素化合物と金属イオンとを含む第1処理液と、水を含む第2処理液とを、処理対象電極に接触させ、処理対象電極から前記電極活物質を分離する分離工程を含む。

[続葉有]

IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 回収方法、電極の製造方法及び回収システム

技術分野

[0001] 本明細書では、回収方法、電極の製造方法及び回収システムを開示する。

背景技術

[0002] 従来、電極のリサイクル方法としては、電極から活物質粉末を回収し、短時間のアニールを伴う水熱処理または固体合成のいずれかの異なる再生処理を行い、再生された電極材料をスラリー化し、新しい電池の製造に使用する方法が提案されている（例えば、非特許文献1）。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：Green Chem. , 2018, 20, 851-862

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、電極からの活物質粉末の分離回収については十分に検討されておらず、電極から活物質をより容易に分離回収することが望まれていた。

[0005] 本開示は、このような課題に鑑みなされたものであり、電極から活物質をより容易に分離回収することができる新規な回収方法、電極の製造方法及び回収システムを提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上述した目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、所定の第1処理液と、水を含む第2処理液とを、電極に接触させると、活物質をより容易に分離回収できることを見だし、本開示を完成するに至った。

[0007] 即ち、本明細書で開示する回収方法は、

電極活物質と結着材とを含む電極合材を備えた処理対象電極から前記電極活物質を回収する回収方法であって、

還元状態の芳香族炭化水素化合物と金属イオンとを含む第1処理液と、水を含む第2処理液とを、前記処理対象電極に接触させ、前記処理対象電極から前記電極活物質を分離する分離工程を含む、

ものである。

[0008] 本開示の電極の製造方法は、

上述の回収方法で回収した前記電極活物質を用いて新たな電極を作製する電極作製工程を含む、

ものである。

[0009] 本開示の回収システムは、

電極活物質と結着材とを含む電極合材を備えた処理対象電極から前記電極活物質を回収する回収システムであって、

還元状態の芳香族炭化水素化合物と金属イオンとを含む第1処理液と、水を含む第2処理液とを、前記処理対象電極に接触させ、前記処理対象電極から前記電極活物質を分離する分離処理を実行する分離部を備えた、

ものである。

発明の効果

[0010] 本開示の回収方法、電極の製造方法及び回収システムでは、電極から活物質をより容易に分離回収することができる。このような効果が得られる理由は、以下のように推察される。例えば、還元状態の芳香族炭化水素化合物と金属イオンとを含む第1処理液は、フッ素含有高分子などの結着材に対して電子を供与することで、結着材の炭化を進めると同時に結着性を低下させる。さらに、水を含む第2処理液は、この結着性を低下させる反応を促進させる。これにより、処理対象電極から電極活物質を容易に分離回収できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]回収システム50及び分離処理の一例を示す説明図。

[図2]分離処理における処理対象電極10の様子の一例を示す説明図。

[図3]Li-Naphによる結着材等の還元に関する反応式。

[図4]Li-Naphの水との反応に関する反応式。

[図5]実験例 1 ～ 6 の分離工程で得られた粉末の X R D パターン。

[図6]実験例 7 ～ 1 0 の分離工程で得られた粉末の X R D パターン。

[図7]実験例 1 1 ～ 1 6 の分離工程で得られた粉末の X R D パターン。

[図8]実験例 1 7 ～ 2 2 の分離工程で得られた粉末の X R D パターン。

[図9]実験例 4 5 ～ 5 0 の分離工程で得られた粉末の X R D パターン。

[図10]実験例 5 1 の分離工程で得られた粉末の X R D パターン。

[図11]実験例 1 ～ 2 2 の分離工程で得られた粉末の X R D パターンにおける $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の 0 0 3 面のピーク。

[図12]実験例 4 5 ～ 5 0 の分離工程で得られた粉末の X R D パターンにおける LiFePO_4 の 1 1 1 面のピーク。

発明を実施するための形態

[0012] 本開示の回収方法、電極の製造方法及び回収システムは、蓄電デバイス用の電極に関する。蓄電デバイスは、例えば、ハイブリッドキャパシタ、疑似電気二重層キャパシタ、リチウムやナトリウムのアルカリ金属二次電池、アルカリ金属イオン電池、空気電池などが挙げられる。キャリアイオンとしての金属イオンは、例えば、 Li 、 Na 、 K などのアルカリ金属イオンや、 Mg 、 Ca 、 Sr などの第2族イオン（アルカリ土類金属イオン）などが挙げられ、このうちリチウムイオンが好ましい。このうち、蓄電デバイスとしては、リチウム二次電池、特にリチウムイオン二次電池が好ましい。ここでは、蓄電デバイスがリチウム二次電池であるものとして主として説明する。蓄電デバイスは、例えば、リチウムイオンを吸蔵放出する正極活物質を有する正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する負極活物質を有する負極と、正極及び負極の間に介在しリチウムイオンを伝導する電解液と、を備えるものとしてもよい。この蓄電デバイスは、正極と負極との間にセパレータを備えるものとしてもよい。

[0013] 正極は、正極活物質と結着材とを含む正極合材を備えるものとしてもよい。正極合材は、集電体の表面に形成されていてもよい。正極合材には、正極活物質及び結着材のほか、導電材などが含まれるものとしてもよい。正極は

、例えば正極活物質と結着材と必要に応じて導電材とを混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の正極合材としたものを、集電体の表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成してもよい。正極活物質としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む化合物が挙げられ、リチウムと遷移金属元素とを含む酸化物が好ましい。正極活物質は、例えば、基本組成式を $\text{Li}_{(1-x)}\text{MnO}_2$ ($0 < x < 1$ など、以下同じ) や $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ などとするリチウムマンガン複合酸化物、基本組成式を $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ などとするリチウムコバルト複合酸化物、基本組成式を $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ などとするリチウムニッケル複合酸化物、基本組成式を $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a + b + c = 1$) などとするリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物などを用いることができる。あるいは、正極活物質は、リン酸鉄リチウムとしてもよい。なお、「基本組成式」とは、他の元素を含んでもよい趣旨である。

[0014] 結着材は、活物質粒子及び導電材粒子を繋ぎ止める役割を果たすものであり、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、或いはポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、エチレンプロピレンジエンモノマー (EPDM) ゴム、スルホン化EPDMゴム、天然ブチルゴム (NBR) 等を単独で、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。また、水系バインダーであるセルロース系のカルボキシメチルセルロース (CMC) やスチレンブタジエン共重合体 (SBR)、ポリビニルアルコールなどの水分散体等を用いることもできる。

[0015] 導電材は、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば特に限定されず、例えば、天然黒鉛 (鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛) や人造黒鉛などの黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウィスカ、ニードルコークス、炭素繊維などの炭素材料、金属 (銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金など) などの1種又は2種以上を混合したものを、用いることができる。正極活物質、導電材、結着材を分散させる溶剤としては、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセ

トアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチレントリアミン、N，N－ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフランなどの有機溶剤を用いることができる。また、水に分散剤、増粘剤等を加え、SBRなどのラテックスで活物質をスラリー化してもよい。増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースなどの多糖類を単独で、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。塗布方法としては、例えば、アプリケーションロールなどのローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータなどが挙げられ、これらのいずれかを用いて任意の厚さ・形状とすることができる。集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、鉄、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラスなどのほか、接着性、導電性及び耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅などの表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀などで処理したものをを用いることができる。これらについては、表面を酸化処理することも可能である。集電体の形状については、箔状、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の形成体などが挙げられる。集電体の厚さは、例えば1～500 μm のものが用いられる。

[0016] 負極は、負極活物質と結着材とを含む負極合材を備えるものとしてもよい。負極合材は、集電体の表面に形成されていてもよい。負極合材には、負極活物質及び結着材のほか、導電材などが含まれるものとしてもよい。負極は、例えば負極活物質と結着材と必要に応じて導電材とを混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の負極合材としたものを、集電体の表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成してもよい。負極活物質としては、例えば、リチウム、リチウム合金、スズ化合物などの無機化合物、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料、複数の元素を含む複合酸化物、導電性ポリマーなどが挙げられる。炭素材料としては、例えば、コークス類、ガラス状炭素類、グラファイト類、難黒鉛化性炭素類、熱分解炭素類、炭

素繊維などが挙げられる。複合酸化物としては、例えば、リチウムチタン複合酸化物やリチウムバナジウム複合酸化物などが挙げられる。負極の結着材や導電材、溶剤、塗布方法、集電体としては、それぞれ、正極で例示したもののうち1以上などを用いることができる。

[0017] 電解液は、例えば、支持塩を溶解した電解液とすることができる。支持塩としては、例えば、 LiPF_6 や LiBF_4 、などのリチウム塩が挙げられる。電解液の溶媒は、例えば、カーボネート類、エステル類、エーテル類、ニトリル類、フラン類、スルホラン類及びジオキソラン類などが挙げられ、これらを単独又は混合して用いることができる。具体的には、カーボネート類としてエチレンカーボネート（EC）やプロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート（VC）、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネートなどの環状カーボネート類や、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート、エチルー n -ブチルカーボネート、メチルー t -ブチルカーボネート、ジ- i -プロピルカーボネート、 t -ブチルー- i -プロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート類等が挙げられる。また、電解液は、固体のイオン伝導性ポリマーや、無機固体電解質あるいは有機ポリマー電解質と無機固体電解質の混合材料、若しくは有機バインダーによって結着された無機固体粉末などを利用することができる。

[0018] [回収方法]

本開示の回収方法は、電極活物質と結着材とを含む電極合材を備えた処理対象電極から電極活物質を回収する方法である。この回収方法は、第1処理液と、第2処理液と、を処理対象電極に接触させ、処理対象電極から電極活物質を分離する分離工程を含む。この電極の処理方法は、分離工程の前後で電極活物質の結晶構造の破壊が抑制される条件で行ってもよい。

[0019] (処理対象電極)

処理対象電極は、上述した蓄電デバイスの正極でもよいし負極でもよいが、正極であることが好ましい。処理対象電極は、後述する第1処理液に含ま

れる金属イオンと同種の金属イオンを含む酸化物であることが好ましく、リチウム遷移金属複合酸化物であることが好ましく、リチウムとニッケルとマンガンとコバルトとを含む複合酸化物や、リチウムと鉄とを含む複合酸化物であることがより好ましい。また、処理対象電極に含まれる結着材は、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素含有高分子（含フッ素樹脂）を含むことが好ましい。処理対象電極は、電極の製造工程で余った端材などの新品でもよいし、使用済み品でもよい。この処理対象電極において、電極活物質はキャリアイオンを吸蔵放出可能な状態であることが好ましく、失活していないものであることが好ましい。

[0020] （処理液）

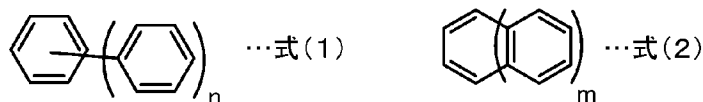
第1処理液は、還元状態の芳香族炭化水素化合物と金属イオンとを含む。この第1処理液は、次式（1）及び式（2）のうち1以上である芳香族炭化水素化合物を含むものとしてもよい。また、第1処理液は、次式（3）及び式（4）のうち1以上により得られたものとしてもよい。即ち、芳香族炭化水素化合物に金属を反応させ、還元状態の芳香族炭化水素化合物と金属イオンとを含むものとしてもよい。金属は、芳香族炭化水素化合物と反応するよう反応性が高いものが好ましく、アルカリ金属や第2族元素の金属などが好ましい。この第1処理液は、ナフタレン、ビフェニル、オルトターフェニル、アントラセン及びパラターフェニルのうち1以上である芳香族炭化水素化合物を含むものとしてもよい。芳香族炭化水素化合物としては、ナフタレンやビフェニルが好ましい。また、第1処理液は、リチウムイオン、ナトリウムイオン及びカリウムイオンのうち1以上である金属イオンを含むものとしてもよい。この金属イオンのうち、リチウムイオンがより好ましい。

[0021] この第1処理液は、エーテル系化合物である第1溶媒を含むものとしてもよい。この第1溶媒は、例えば、環状エーテル系化合物としてもよいし、鎖状エーテル系化合物としてもよい。この第1溶媒は、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキソラン（DOL）、ジオキサン（DOX）、ジエチルエーテル（DEE）、ジメトキシエタン（DME）、ジグリム（G2）、トリ

グライム（G3）、テトラグライム（G4）のうち1以上が挙げられ、このうちDMEやTHFがより好ましく、DMEが更に好ましい。第1処理液は、例えば、式（5）～（7）に示すように、第1溶媒をDMEとし、ナフタレン、ビフェニル、オルトターフェニルのいずれかにLi金属を反応させたものが好ましい。このような第1処理液を用いると、電極から電極活物質が分離しやすく、その際、電極活物質の結晶構造の破壊も抑制される。

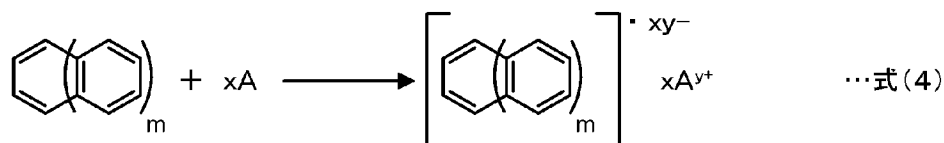
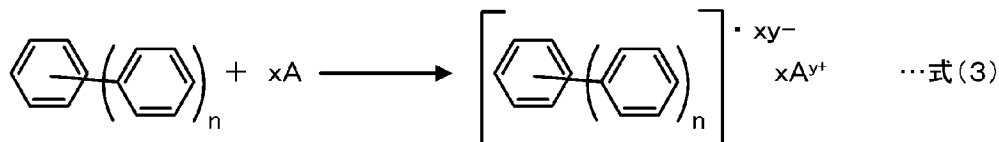
[0022] この第1処理液において、還元状態の芳香族炭化水素化合物の第1処理液全体に対する濃度は、処理対象電極から電極活物質をより確実に分離する観点から、0.05mol/L以上としてもよく、0.1mol/L以上としてもよく、0.15mol/L以上としてもよく、0.20mol/L以上としてもよい。また、この濃度は、還元状態の芳香族炭化水素化合物の使用量を低減する観点や、電極活物質の結晶構造の破壊を抑制する観点から、2mol/L以下としてもよく、1mol/L以下としてもよく、0.5mol/L以下としてもよい。

[0023] [化1]



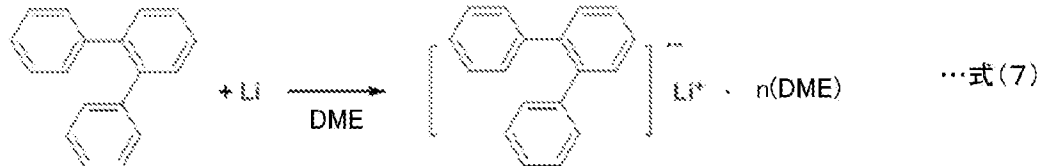
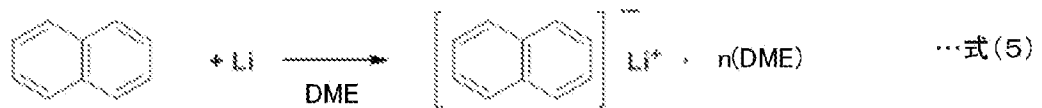
但し、nは1以上4以下の整数、mは1以上4以下の整数であり、これらの芳香環は、その構造中に置換基、ヘテロ原子を有してもよい。

[0024] [化2]



但し、nは1以上4以下の整数、mは1以上4以下の整数であり、これらの芳香環は、その構造中に置換基、ヘテロ原子を有してもよい。x、yは任意の数であり、Aは金属である。

[0025] [化3]



[0026] この第1処理液は、結着材に対して電子を供与することで、結着材の炭化を進めると同時に結着性を低下させる機能を有すると考えられる。この第1処理液は、電極活物質に対して電子とキャリアイオンとを供与することにより、容量劣化した処理対象電極の容量を回復させる機能を有するものとしてもよい。

[0027] この第1処理液は、蓄電デバイスの電解液に用いられる溶媒を第2溶媒として含むものとしてもよい。第2溶媒としては、上述蓄電デバイスで電解液の溶媒として例示したものが挙げられる。なお、第1処理液は、第2溶媒を含むか否かで、褐色液体か濃緑色液体化のいずれかを示し、還元力が変化するものと推察される。第2溶媒を含まないほど還元力が高く、第2溶媒を多く含むほど還元力が穏和になるため、所望の還元力に応じて、第2溶媒を添加するか否かやその添加量を適宜決定すればよい。

[0028] 第2処理液は、水を含むものであればよいが、水をより多く含む方が好ましい。第2処理液は、例えば、水を50質量%以上含むものとしてもよく、水を80質量%以上含むものとしてもよく、水を90質量%以上含むものとしてもよい。第2処理液は、水としてもよい。

[0029] (分離工程)

分離工程では、第1処理液と、第2処理液とを処理対象電極に接触させる分離処理を行う。分離工程では、例えば、第1処理液を処理対象電極に接触させる第1処理と、第2処理液を処理対象電極に接触させる第2処理と、を

行うものとしてもよい。分離工程では、第1処理液を処理対象電極に接触させた状態で、第2処理液を処理対象電極に接触させるものとしてもよい。以下では、分離工程において、第1処理によって第1処理液が処理対象電極に接触した状態としてから、第2処理によって第2処理液を処理対象電極に接触させる場合について主に説明する。

[0030] 第1処理では、処理対象電極を第1処理液に接触させる。こうした第1処理によって、処理対象電極の結着材の結着力が低下すると考えられる。処理対象電極に第1処理液を接触させる方法は、特に限定されず、例えば、処理対象電極を第1処理液に浸漬させる方法としてもよいし、処理対象電極に第1処理液を噴霧や滴下などにより塗布する方法としてもよい。第1処理では、処理対象電極を第1処理液に浸漬させて攪拌してもよい。第1処理を行う処理時間は、特に限定されるものではないが、処理対象電極の内部の結着材まで第1処理液を行き渡らせる観点から、例えば、10秒以上としてもよいし、1分以上としてもよいし、2分以上としてもよく、5分以上としてもよい。また、第1処理を行う処理時間は、処理時間を短縮する観点や、電極活物質の結晶構造の破壊を抑制する観点から、例えば、1時間以下としてもよく、30分以下としてもよく、20分以下としてもよく、15分以下としてもよい。なお、この処理時間は、第1処理が浸漬の場合には、浸漬時間としてもよい。また、この処理時間は、処理対象電極が第1処理液に接触してから、第2処理液に接触するまでの時間としてもよい。第1処理において、第1処理液の使用量は、特に限定されるものではないが、処理対象電極の内部の結着材まで第1処理液を行き渡らせる観点から、例えば、電極合材の質量の0.1倍以上としてもよいし、0.2倍以上としてもよいし、0.5倍以上としてもよい。また、第1処理液の使用量は、芳香族炭化水素化合物の使用量を低減する観点などから、例えば、電極合材の質量の10倍以下としてもよく、5倍以下としてもよく、3倍以下としてもよい。第1処理では、還元状態の芳香族炭化水素化合物の濃度が0.5 mol/L以下の第1処理液を用いることが好ましい。還元状態の芳香族炭化水素化合物の濃度が低いほ

ど、第1処理液の還元力が穏和であり、電極活物質の結晶構造の破壊などをより抑制できる。第1処理を行うときの処理温度は、特に限定されるものではないが、例えば、10℃以上60℃以下の範囲としてもよいし、20℃以上40℃以下の範囲としてもよい。処理温度は、室温近傍（20℃～25℃）が望ましい。この第1処理では、使用済みの第1処理液をろ過することなどにより、第1処理後の処理対象電極や電極活物質を含む粉末から、不要な第1処理液を除去してもよい。

[0031] 第2処理では、第1処理によって第1処理液が接触した状態の処理対象電極に、第2処理液を接触させる。こうした第2処理によって、処理対象電極の結着材の結着力がより低下すると考えられる。処理対象電極に第2処理液を接触させる方法は、特に限定されず、例えば、処理対象電極を第2処理液に浸漬させる方法としてもよいし、処理対象電極に第2処理液を噴霧や滴下などにより塗布する方法としてもよい。第2処理では、処理対象電極を第2処理液に浸漬させて攪拌してもよい。第2処理を行う処理時間は、特に限定されるものではないが、処理対象電極の内部の結着材まで第2処理液を行き渡らせる観点から、例えば、10秒以上としてもよいし、1分以上としてもよいし、2分以上としてもよい。また、第2処理を行うときの処理時間は、処理時間を短縮する観点から、例えば、1時間以下としてもよく、30分以下としてもよく、15分以下としてもよく、5分以下としてもよい。なお、この処理時間は、第2処理が浸漬の場合には、浸漬時間としてもよい。また、この処理時間は、処理対象電極が第2処理液に接触してから、第2処理液の除去が開始されるまでの時間としてもよい。第2処理において、第2処理液の使用量は、特に限定されるものではないが、例えば、処理対象電極の内部の結着材まで第2処理液を行き渡らせる観点から、例えば、電極合材の質量の0.1倍以上としてもよいし、0.2倍以上としてもよいし、0.5倍以上としてもよい。また、第2処理液の使用量は、例えば、電極合材の質量の10倍以下としてもよく、5倍以下としてもよく、3倍以下としてもよい。第2処理を行うときの処理温度は、特に限定されるものではないが、例え

ば、 10°C 以上 60°C 以下の範囲としてもよいし、 20°C 以上 40°C 以下の範囲としてもよい。処理温度は、室温近傍（ $20^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ ）が望ましい。この第2処理では、使用済みの第2処理液をろ過することなどにより、第2処理後の処理対象電極や電極活物質を含む粉末から、不要な第2処理液を除去してもよい。

[0032] この分離工程では、第1処理及び第2処理の後に、芳香族炭化水素化合物を溶解可能な溶媒を含む洗浄液で、処理対象電極及び電極活物質を含む粉末のうちの1以上を洗浄する溶媒洗浄を行うものとしてもよい。こうした溶媒洗浄により、第1処理液に起因する芳香族炭化水素化合物などが除去される。芳香族炭化水素化合物を溶解可能な溶媒としては、例えば、上述したエーテル系化合物が挙げられる。洗浄液に用いる溶媒は、第1処理液に含まれるエーテル系化合物と同じでも異なってもよい。

[0033] この分離工程では、第1処理及び第2処理の後に、水を含む洗浄水で、処理対象電極及び電極活物質を含む粉末のうちの1以上を洗浄する水洗浄を行うものとしてもよい。こうした水洗浄により、第1処理液に起因する金属イオンなどを除去することができると考えられる。

[0034] この分離工程では、電極活物質と結着材とを含む電極合材を備えた処理対象電極に、還元状態の芳香族炭化水素化合物と、金属イオンとを含む第1処理液と、水を含む第2処理液とを接触させるだけで、処理対象電極から電極活物質を分離できる。例えば、図1，2に示すように、処理対象電極10を第1処理液20へ接触させる第1処理を行うと、図3Aに示すような反応が進行し、正極合材14に含まれる結着材の結着力が減少する。さらに、第1処理液20が接触した状態の処理対象電極10を、第2処理液25へ接触させる第2処理を行うと、図4に示すような反応が進行し、正極合材14に含まれる結着材の結着力の減少が促進される。それにより、処理対象電極10が、集電体12と、電極活物質16と、合材部材18とに分解する。合材部材18には、正極活物質以外の導電材や結着材の成分などが含まれる。こうして、この分離工程では、処理対象電極から電極活物質を分離できる。なお

、第1処理の条件によっては、第1処理だけで処理対象電極10が集電体12と電極活物質16と合材部材18とに分解することがあるが、第2処理を行うことで、第1処理をより穏和な条件で行っても、処理対象電極10を集電体12と電極活物質16と合材18とに分解することができる。それにより、芳香族炭化水素化合物の使用量や処理時間を低減でき、処理対象電極から効率よく電極活物質を分離できる。また、第1処理をより穏和な条件で行うことで、第1処理による電極活物質16の結晶構造の破壊もより抑制されるため、好ましい。

[0035] この分離工程では、容量劣化した処理対象電極の容量を回復させてもよい。例えば、容量劣化した処理対象電極10に対して上述の第1処理を行うと、図3Aに示す反応のほかに、図3Bに示すような反応が進行し、正極活物質の充放電活性が回復する。これを利用して、分離工程において、処理対象電極からの電極活物質の分離を行うと同時に、電極活物質の容量を回復させることができる。

[0036] この回収方法では、例えば、処理対象電極の劣化度を判定し、その結果に応じて、電極活物質を処理対象電極から分離して回収するか、分離せずに電極のままで回収するかを切り替えてもよい。例えば、電極の状態での再利用が不可能なほどに劣化している場合には、上述の分離工程により処理対象電極から分離された電極活物質を回収し、電極の状態での再利用が可能な程度の劣化度の場合には、上述の分離工程のうち、第1処理によって容量回復を行い、第2処理は省略し、容量回復した電極活物質を、処理対象電極から分離することなく回収してもよい。こうすれば、処理対象電極の劣化度に応じて、より適切な状態で電極活物質を回収できる。処理対象電極の劣化度は、例えば、処理対象電極を取り出す前の蓄電デバイスを用いて判定してもよく、例えば、初期容量に対する劣化後の容量の割合などで定義してもよいし、交流インピーダンスに基づいて推定してもよい。

[0037] この回収方法で回収した電極活物質は、X線回折(XRD)測定によって得られたXRDパターンにおいて、未使用の電極活物質を測定したときに比

ーク強度が最大強度 I_0 となる 2θ でのピーク強度 I が、最大強度 I_0 の 0.2 倍以上であることが好ましい。このピーク強度 I は、最大強度 I_0 の 0.5 倍以上が好ましく、0.7 倍以上がより好ましい。このピーク強度 I は、 I_0 以下と考えられるが、その値が大きいほど、活物質の結晶構造の破壊が抑制されていると考えられ、好ましい。なお、例えば、最大強度 I_0 となるピークは、電極活物質が $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の場合には 003 面のピーク ($2\theta = 18.7^\circ$) であり、電極活物質が LiFePO_4 の場合には 111 面のピーク ($2\theta = 25.6^\circ$) であるものとしてもよい。

[0038] [電極の製造方法]

本開示の電極の製造方法は、上述した電極の処理方法で前記処理対象電極から分離された電極活物質を用いて新たな電極を作製する電極作製工程を含む。電極作製工程では、電極活物質と、必要に応じて結着材や導電材とを混合して得られた電極合材を集電体に塗布して電極を作製してもよい。この電極の製造方法において、結着材や導電材、溶剤、塗布方法、集電体としては、それぞれ、正極で例示したもののうち 1 以上などを用いることができる。

[0039] [回収システム]

本開示の回収システムは、電極活物質と結着材とを含む電極合材を備えた処理対象電極から前記電極活物質を回収する回収システムである。この回収システムは、第 1 処理液と、第 2 処理液とを、処理対象電極に接触させ、処理対象電極から電極活物質を分離する分離処理を実行する分離部を備える。図 1 の回収システム 50 は、この回収システムの一例であり、分離部 30 を備えている。

[0040] 分離部 30 は、処理対象電極 10 から電極活物質 16 を分離する設備又は装置である。この分離部 30 では、第 1 処理液 20 と、第 2 処理液 25 とを、処理対象電極 10 に接触させて、処理対象電極 10 から電極活物質 16 を分離する。回収システム 50 では、分離部 30 は、第 1 処理によって第 1 処理液 20 が処理対象電極 10 に接触した状態としてから、第 2 処理によって第 2 処理液 25 を処理対象電極 10 に接触させて、処理対象電極 10 から電

極活物質 16 を分離するように構成されている。分離部 30 では、例えば、上述した分離工程で説明した処理を実行するものとしてもよい。

[0041] この回収システム 50 は、例えば、回収システム 50 全体を制御する図示しない制御部を備えていてもよい。また、この回収システムは、処理対象電極の劣化度を判定する図示しない判定部を備えていてもよい。この回収システム 50 において、制御部は、例えば、判定部を制御して処理対象電極 10 の劣化度を判定し、その結果に応じて分離部 30 を制御して、電極活物質 16 を処理対象電極 10 から分離して回収するか、分離せずに電極のままで回収するかを切り替えてもよい。判定部は、処理対象電極 10 を取り出す前の蓄電デバイスを用いて判定するように構成されていてもよく、例えば、容量に基づいて劣化度を判定するように構成されていてもよいし、交流インピーダンスに基づいて劣化度を推定するように構成されていてもよい。

[0042] 以上説明した本実施形態の回収方法、電極の製造方法及び回収システムでは、電極から活物質をより容易に分離回収することができる。このような効果が得られる理由は、以下のように推察される。例えば、還元状態の芳香族炭化水素化合物と金属イオンとを含む第 1 処理液は、フッ素含有高分子などの結着材に対して電子を供与することで、結着材の炭化を進めると同時に結着性を低下させる。さらに、水を含む第 2 処理液は、この結着性を低下させる反応を促進させる。これにより、処理対象電極から電極活物質を容易に分離回収できる。なお、第 1 処理の条件によっては、第 1 処理だけで処理対象電極から電極活物質が分離することがあるが、第 2 処理を行うことで、第 1 処理をより穏和な条件で行っても、処理対象電極から電極活物質が分離する。それにより、芳香族炭化水素化合物の使用量や処理時間を低減でき、処理対象電極から効率よく電極活物質を分離回収できる。また、第 1 処理をより穏和な条件で行うことで、第 1 処理による活物質の結晶構造の破壊もより抑制されるため、好ましい。

[0043] なお、本開示は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本開示の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。例

例えば、上述した実施形態において、処理対象電極として使用済み品を用いた場合などには、分離工程の前、分離工程の後、電極作製工程の後などに、キャリアイオンとなる金属イオンを電極活物質に導入する導入工程を行ってもよい。

[0044] 本開示は、以下の〔1〕～〔10〕のいずれかに示すものとしてもよい。

〔1〕 電極活物質と結着材とを含む電極合材を備えた処理対象電極から前記電極活物質を回収する回収方法であって、

還元状態の芳香族炭化水素化合物と金属イオンとを含む第1処理液と、水を含む第2処理液とを、前記処理対象電極に接触させ、前記処理対象電極から前記電極活物質を分離する分離工程を含む、

回収方法。

〔2〕 前記分離工程では、前記第1処理液が前記処理対象電極に接触した状態で、前記第2処理液を前記処理対象電極に接触させる、〔1〕に記載の回収方法。

〔3〕 前記分離工程では、前記還元状態の芳香族炭化水素化合物の濃度が 0.1 mol/L 以上 0.5 mol/L 以下の前記第1処理液を用いる、〔1〕又は〔2〕に記載の回収方法。

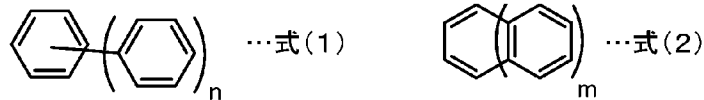
〔4〕 前記分離工程では、前記処理対象電極を前記第1処理液に接触させる接触時間を1分以上20分以下とする、〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載の回収方法。

〔5〕 前記結着材は、フッ素含有高分子を含む、〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の回収方法。

〔6〕 前記電極活物質は、前記金属イオンを含む酸化物である、〔1〕～〔5〕のいずれか1つに記載の回収方法。

〔7〕 前記芳香族炭化水素化合物は、式(1)～(2)の化合物のうちの1以上である、〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の回収方法。

[化1]



但し、 n は1以上4以下の整数、 m は1以上4以下の整数であり、これらの芳香環は、その構造中に置換基、ヘテロ原子を有してもよい。

[8] 前記第1処理液は、ジメトキシエタン（DME）、テトラヒドロフラン（THF）、ジエチルエーテル（DEE）、ジグライム（G2）、トリグライム（G3）、テトラグライム（G4）のうち1以上を含む、[1] ～ [7] のいずれか1つに記載の回収方法。

[9] [1] ～ [8] のいずれか1つに記載の回収方法で回収した前記電極活物質を用いて新たな電極を作製する電極作製工程を含む、電極の製造方法。

[1 0] 電極活物質と結着材とを含む電極合材を備えた処理対象電極から前記電極活物質を回収する回収システムであって、

還元状態の芳香族炭化水素化合物と金属イオンとを含む第1処理液と、水を含む第2処理液とを、前記処理対象電極に接触させ、前記処理対象電極から前記電極活物質を分離する分離処理を実行する分離部を備えた、

回収システム。

実施例

[0045] 以下には、本開示の電極の処理方法を具体的に検討した例を実験例として説明する。なお、実験例1～22、45～53が本開示の実施例に相当し、実験例23～44が参考例に相当する。

[0046] [実験例1～6]

(処理対象電極)

正極活物質としての $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （NCM、戸田工業製）を92質量%、導電材としてのアセチレンブラック（デンカ株式会社製）を5質量%、結着材としてのポリフッ化ビニリデン（クレハ製）を3質量%の割合で含む正極合材を、目付量 7 mg/cm^2 となるようにアルミ集電箔の片面に

形成して、電極を作製し、これを処理対象電極とした。

[0047] (処理液)

不活性雰囲気下において、1, 2-ジメトキシエタン (DME) 溶媒に対して1.00mol/Lになるようにナフタレンを溶解させ、その後、ナフタレンの濃度と同濃度となるようにリチウム金属を加えて攪拌し、上記式(5)に示すような反応により、リチウムナフタレニド (Li-Naph) の濃度が1.00mol/Lの濃緑色のアニオンラジカル液体組成物を調製した。調製したアニオンラジカル液体組成物を、第1処理液とした。また、水を、第2処理液とした。

[0048] (分離工程)

調製した第1処理液10mL (約10g) に対して、処理対象電極を20cm²加えて浸漬させ、実験例1では5分、実験例2では10分、実験例3では15分、実験例4では30分、実験例5では45分、実験例6では60分、攪拌した(第1処理)。その後、容器から、第1処理液と処理対象電極から剥離した電極合材とを漏斗に移し、真空ポンプを使って吸引ろ過を行なった。次に、処理対象電極の残った容器に水を入れて攪拌することにより処理対象電極の水洗を行った(第2処理)。その後、容器から、水と処理対象電極から剥離した電極合材とを先ほどの漏斗に移して吸引ろ過を行った。そして、先ほどと同様の水洗と、水の代わりにTHFを用いた溶媒洗浄とを交互に繰り返した。なお、第2処理の後の水洗は、残存するリチウムイオンを除去する目的で行い、溶媒洗浄は、残存するナフタレンを除去する目的で行った。こうして、電極合材が剥離された処理対象電極(集電箔)と、処理対象電極から分離された粉末(電極活物質)を得た。

[0049] (剥離状態の評価)

電極合材が剥離された処理対象電極を、目視で確認し、電極合材が剥離された部分の割合を大まかに評価した。その結果を表1に示した。評価は、電極合材がほぼ完全剥離した場合を「A」、電極合材が約5割剥離した場合を「B」、約2割剥離した場合を「C」とした。

[0050] (結晶状態の評価)

得られた粉末を、120℃で真空乾燥したのち、X線回折測定装置 (Ultima IV、リガク製) を用いてX線回折 (XRD) 測定を行い、結晶構造を確認した。XRD測定では、CuK α (波長1.54051 Å) を用いて、印加電圧40 kV、電流30 mA、サンプリング幅0.020°/min、スキャン速度5°/minで15°から50° (2 θ) の角度範囲にて測定した。そして、得られたXRDパターンに基づいて、結晶状態を評価した。その結果を表1に示した。評価は、LiNi $_{1/3}$ Co $_{1/3}$ Mn $_{1/3}$ O $_2$ の003面のピーク (2 θ = 18.7°) がある場合を、結晶構造の破壊が抑制されたと判断して「A」とし、LiNi $_{1/3}$ Co $_{1/3}$ Mn $_{1/3}$ O $_2$ の003面のピークがない場合を、結晶構造が破壊されたと判断して「B」とした。その際、未使用のLiNi $_{1/3}$ Co $_{1/3}$ Mn $_{1/3}$ O $_2$ の003面のピークの強度を1.00として規格化し、各実験例の粉末の対応するピークの強度が0.2以上となる場合にピークあり、0.2未満となる場合にピークなしと判断した。

[0051] [実験例7～22]

第1処理液のLi-Naphの濃度を1.00 mol/Lから0.50 mol/Lに変更した以外は、実験例1, 2, 5, 6と同様に実験例7～10を行った。また、第1処理液のLi-Naphの濃度を0.25 mol/Lとした以外は、実験例1～6と同様に実験例11～16を行った。また、第1処理液のLi-Naphの濃度を0.10 mol/Lとした以外は、実験例1～6と同様に実験例17～22を行った。

[0052] [実験例23～44]

分離工程において、第1処理の後、第2処理及び水洗を省略して、THFを用いた溶媒洗浄を行った以外は、実験例1～22と同様に実験例23～44を行った。

[0053] [実験例45～50]

処理対象電極の正極活物質をLiNi $_{1/3}$ Co $_{1/3}$ Mn $_{1/3}$ O $_2$ からLiFePO $_4$ に変更した以外は、実験例1～6と同様に実験例45～50を行った。なお

、結晶状態の評価は、 LiFePO_4 の111面のピーク ($2\theta = 25.6^\circ$) がある場合を、結晶構造の破壊が抑制されたと判断して「A」とし、 LiFePO_4 の111面のピークがない場合を、結晶構造が破壊されたと判断して「B」とした。その際、未使用の LiFePO_4 の111面のピークの強度を1.00として規格化し、各実験例の粉末の対応するピークの強度が0.2以上となる場合にピークあり、0.2未満となる場合にピークなしと判断した。

[0054] [実験例51～53]

第1処理液の溶媒をDMEからテトラヒドロフラン (THF) に変更した。また、第1処理において、処理対象電極を第1処理液に浸漬させるのに代えて、処理対象電極に第1処理液160mgを噴霧した。その後、噴霧処理後の処理対象電極を、全てが浸るように水に1分間浸漬させる第2処理を行った。それら以外は実験例1と同様に実験例51を行った。また、第1処理液の噴霧量を160mgから110mgに変更した以外は、実験例51と同様に実験例52を行った。また、第1処理液の噴霧量を160mgから46mgに変更した以外は実験例51と同様に実験例53を行った。なお、処理対象電極20cm²に含まれる正極活物質の質量は70mgであり、正極合材の質量は76.1mgであった。正極合材の質量に対する第1処理液の噴霧量の比は、実験例51では2.1、実験例52では1.4、実験例53では0.6であった。

[0055] [結果と考察]

表1～4に、実験例1～22, 23～44, 45～50, 51～53について、活物質、第1処理、第2処理、剥離状態及び結晶状態をまとめた。表5に、実験例1～44について、剥離状態に対する、第2処理の有無、第1処理液の Li-Naph 濃度及び第1処理の処理時間の影響をまとめた。表6に、実験例1～22について、結晶状態に対する、第1処理液の Li-Naph 濃度及び第1処理の処理時間の影響をまとめた。表7に、実験例45～50について、結晶状態に対する、第1処理液の Li-Naph 濃度及び

第1処理の処理時間の影響をまとめた。図5～10に、実験例1～6, 7～10, 11～16, 17～22, 45～50, 51について、分離工程で得られた粉末のXRDパターンを示した。図11に、実験例1～22の分離工程で得られた粉末のXRDパターンにおける $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の003面のピークを示した。図12に、実験例45～50の分離工程で得られた粉末のXRDパターンにおける LiFePO_4 の111面のピークを示した。

[0056] 表1, 2, 5に示すように、実験例1～44において、第2処理を行わなかった実験例23～44では、 Li-Naph 濃度が 1.00mol/L の第1処理液を用いた場合には電極合材が完全剥離したが、 Li-Naph 濃度が 0.50mol/L の第1処理液を用いた場合には5割程度、 Li-Naph 濃度が 0.25mol/L 以下の第1処理液を用いた場合には2割程度しか電極合材が剥離しなかった。一方、第2処理を行った実験例1～22では、いずれも、電極合材が完全に剥離し、処理対象電極から電極活物質をより容易に分離できることがわかった。このことから、第2処理を行うことで、より容易に電極活物質を分離できることがわかった。ただし、 Li-Naph 濃度が 0.1mol/L の実験例17～22では、電極合材が粉末ではなく薄片として剥離したことから、電極活物質を合材部材とも分離して回収する必要がある場合には、 Li-Naph 濃度は 0.1mol/L 超過が好ましいと推察された。

[0057] 表3に示すように、第2処理を行った実験例45～50では、正極活物質を LiFePO_4 としたが、いずれも電極合材が完全に剥離した。このことから、正極活物質の種類は特に限定されないことがわかった。また、表4に示すように、第2処理を行った実験例51～53では、第1処理を浸漬でなく噴霧で行ったが、いずれも電極合材が完全に剥離した。このことから、処理対象電極を第1処理液と接触させる方法は特に限定されないことがわかった。同様に、処理対象電極を第2処理液と接触させる方法も特に限定されないと推察された。

[0058] 表1, 2, 6, 7に示すように、第1処理液の Li-Naph 濃度が低い

ほど、また、第1処理の処理時間が短いほど、結晶構造が破壊しにくく、リサイクルに適しており、好ましいことがわかった。こうした観点から、Li-Naphの濃度は、例えば0.5 mol/L以下が好ましいことがわかった。また、第1処理の処理時間は20分以下が好ましいことがわかった。

[0059] [表1]

実験例	電極	第1処理				第2処理	1) 剝離 状態	2) 結晶 状態
		処理液	Li-Naph 濃度	処理 方法	処理 時間			
	—	—	mol/L	—	分	—	—	—
1	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	1.00	浸漬	5	水洗浄	A	A
2	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	1.00	浸漬	10	水洗浄	A	A
3	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	1.00	浸漬	15	水洗浄	A	A
4	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	1.00	浸漬	30	水洗浄	A	B
5	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	1.00	浸漬	45	水洗浄	A	B
6	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	1.00	浸漬	60	水洗浄	A	B
7	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.50	浸漬	5	水洗浄	A	A
8	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.50	浸漬	10	水洗浄	A	A
9	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.50	浸漬	45	水洗浄	A	A
10	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.50	浸漬	60	水洗浄	A	B
11	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.25	浸漬	5	水洗浄	A	A
12	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.25	浸漬	10	水洗浄	A	A
13	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.25	浸漬	15	水洗浄	A	A
14	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.25	浸漬	30	水洗浄	A	A
15	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.25	浸漬	45	水洗浄	A	A
16	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.25	浸漬	60	水洗浄	A	A
17	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.10	浸漬	5	水洗浄	A	A
18	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.10	浸漬	10	水洗浄	A	A
19	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.10	浸漬	15	水洗浄	A	A
20	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.10	浸漬	30	水洗浄	A	A
21	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.10	浸漬	45	水洗浄	A	A
22	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.10	浸漬	60	水洗浄	A	A

1) A: 完全剥離 B: 5割剥離 C: 2割剥離

2) A: XRDパターンにLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂の003面のピークあり
B: XRDパターンにLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂の003面のピークなし

[表2]

実験例	活物質	第1処理				第2処理	剥離 状態 ¹⁾	結晶 状態 ²⁾
		処理液	Li-Naph 濃度	処理 方法	処理 時間			
	—	—	mol/L	—	分	—	—	—
23	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	1.00	浸漬	5	なし	A	A
24	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	1.00	浸漬	10	なし	A	A
25	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	1.00	浸漬	15	なし	A	A
26	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	1.00	浸漬	30	なし	A	B
27	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	1.00	浸漬	45	なし	A	B
28	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	1.00	浸漬	60	なし	A	B
29	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.50	浸漬	5	なし	B	未測定
30	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.50	浸漬	10	なし	B	未測定
31	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.50	浸漬	45	なし	B	未測定
32	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.50	浸漬	60	なし	B	未測定
33	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.25	浸漬	5	なし	C	未測定
34	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.25	浸漬	10	なし	C	未測定
35	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.25	浸漬	15	なし	C	未測定
36	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.25	浸漬	30	なし	C	未測定
37	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.25	浸漬	45	なし	C	未測定
38	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.25	浸漬	60	なし	C	未測定
39	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.10	浸漬	5	なし	C	未測定
40	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.10	浸漬	10	なし	C	未測定
41	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.10	浸漬	15	なし	C	未測定
42	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.10	浸漬	30	なし	C	未測定
43	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.10	浸漬	45	なし	C	未測定
44	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/DME	0.10	浸漬	60	なし	C	未測定

1) A:完全剥離 B:5割剥離 C:2割剥離

2) A:XRDパターンに $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の003面のピークあり
B:XRDパターンに $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の003面のピークなし

[0061]

[表3]

実験例	活物質	第1処理				第2処理	1) 剝離 状態	2) 結晶 状態
		処理液	Li-Naph 濃度	処理 方法	処理 時間			
	—	—	mol/L	—	分	—	—	—
45	LiFePO ₄	Li-Naph/DME	1.00	浸漬	5	水洗浄	A	A
46	LiFePO ₄	Li-Naph/DME	1.00	浸漬	10	水洗浄	A	A
47	LiFePO ₄	Li-Naph/DME	1.00	浸漬	15	水洗浄	A	A
48	LiFePO ₄	Li-Naph/DME	1.00	浸漬	30	水洗浄	A	B
49	LiFePO ₄	Li-Naph/DME	1.00	浸漬	45	水洗浄	A	B
50	LiFePO ₄	Li-Naph/DME	1.00	浸漬	60	水洗浄	A	B

1) A:完全剥離 B:5割剥離 C:2割剥離

2) A:XRDパターンにLiFePO₄の111面のピークあり
B:XRDパターンにLiFePO₄の111面のピークなし

[0062] [表4]

実験例	活物質	第1処理					第2 処理	1) 剝離 状態	2) 結晶 状態
		処理液	Li-Naph 濃度	処理 方法	噴霧 量	噴霧量/ 合材質量			
	—	—	mol/L	—	mg	—	—	—	—
51	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/THF	1.00	噴霧	160	2.1	水浸漬	A	未
52	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/THF	1.00	噴霧	110	1.4	水浸漬	A	未
53	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li-Naph/THF	1.00	噴霧	46	0.6	水浸漬	A	A

1) A:完全剥離 B:5割剥離 C:2割剥離

2) A:XRDパターンにLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂の003面のピークあり
B:XRDパターンにLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂の003面のピークなし
未:未測定

[0063] [表5]

剥離状態		第1処理+第2処理 (実験例1~22)						第1処理のみ (実験例23~44)					
		第1処理の処理時間 [min.]						第1処理の処理時間 [min.]					
		5	10	15	30	45	60	5	10	15	30	45	60
Li-Naph濃度 [M]	0.10	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C
	0.25	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C
	0.50	A	未	未	A	A	A	B	未	未	B	B	B
	1.00	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

A:完全剥離 B:5割剥離 C:2割剥離 未:未測定

[0064] [表6]

結晶状態		第1処理+第2処理 (実験例1~22)					
		第1処理の処理時間 [min.]					
		5	10	15	30	45	60
Li-Naph濃度 [M]	0.10	A	A	A	A	A	A
	0.25	A	A	A	A	A	A
	0.50	A	未	未	A	A	B
	1.00	A	A	A	B	B	B

A: XRDパターンに $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の003面のピークありB: XRDパターンに $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の003面のピークなし

[0065] [表7]

結晶状態		第1処理+第2処理 (実験例45~50)					
		第1処理の処理時間 [min.]					
		5	10	15	30	45	60
Li-Naph濃度 [M]	1.00	A	A	A	B	B	B

A: XRDパターンに LiFePO_4 の111面のピークありB: XRDパターンに LiFePO_4 の111面のピークなし

[0066] なお、本開示は上述した実施例に何ら限定されることはなく、本開示の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

[0067] 本出願は、2023年1月23日に出願された日本国特許出願第2023-008046号を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容の全てが本明細書に含まれる。

産業上の利用可能性

[0068] 本開示は、蓄電デバイスの技術分野に利用可能である。

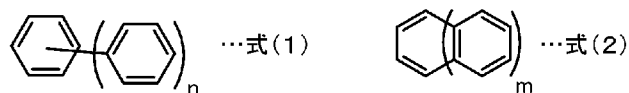
符号の説明

[0069] 10 処理対象電極、12 集電体、14 正極合材、16 電極活物質、18 合材部材、20 第1処理液、25 第2処理液、30 分離部、50 回収システム。

請求の範囲

- [請求項1] 電極活物質と結着材とを含む電極合材を備えた処理対象電極から前記電極活物質を回収する回収方法であって、
- 還元状態の芳香族炭化水素化合物と金属イオンとを含む第1処理液と、水を含む第2処理液とを、前記処理対象電極に接触させ、前記処理対象電極から前記電極活物質を分離する分離工程を含む、
- 回収方法。
- [請求項2] 前記分離工程では、前記第1処理液が前記処理対象電極に接触した状態で、前記第2処理液を前記処理対象電極に接触させる、請求項1に記載の回収方法。
- [請求項3] 前記分離工程では、前記還元状態の芳香族炭化水素化合物の濃度が 0.1 mol/L 以上 0.5 mol/L 以下の前記第1処理液を用いる、請求項1又は2に記載の回収方法。
- [請求項4] 前記分離工程では、前記処理対象電極を前記第1処理液に接触させる接触時間を1分以上20分以下とする、請求項1又は2に記載の回収方法。
- [請求項5] 前記結着材は、フッ素含有高分子を含む、請求項1又は2に記載の回収方法。
- [請求項6] 前記電極活物質は、前記金属イオンを含む酸化物である、請求項1又は2に記載の回収方法。
- [請求項7] 前記芳香族炭化水素化合物は、式(1)～(2)の化合物のうちの1以上である、請求項1又は2に記載の回収方法。

[化1]



但し、 n は1以上4以下の整数、 m は1以上4以下の整数であり、これらの芳香環は、その構造中に置換基、ヘテロ原子を有してもよい。

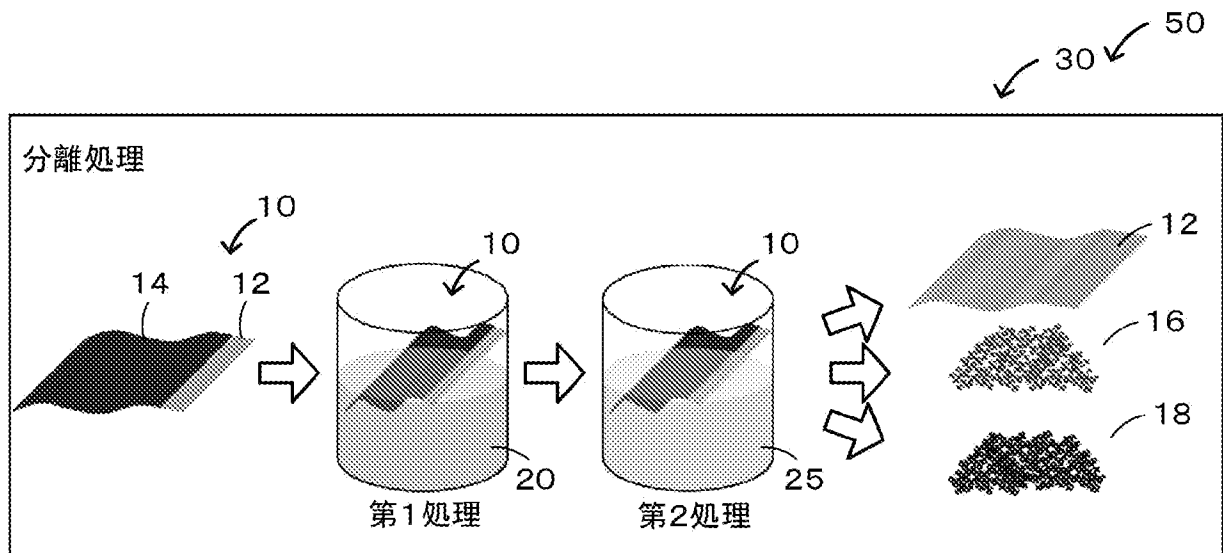
- [請求項8] 前記第1処理液は、ジメトキシエタン（DME）、テトラヒドロフ

ラン（THF）、ジエチルエーテル（DEE）、ジグライム（G2）、トリグライム（G3）、テトラグライム（G4）のうち1以上を含む、請求項1又は2に記載の回収方法。

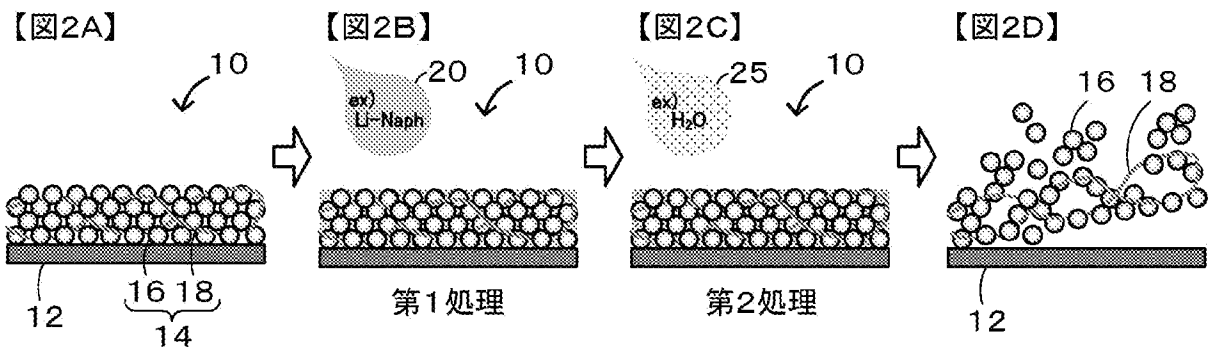
[請求項9] 請求項1又は2に記載の回収方法で回収した前記電極活物質を用いて新たな電極を作製する電極作製工程を含む、
電極の製造方法。

[請求項10] 電極活物質と結着材とを含む電極合材を備えた処理対象電極から前記電極活物質を回収する回収システムであって、
還元状態の芳香族炭化水素化合物と金属イオンとを含む第1処理液と、水を含む第2処理液とを、前記処理対象電極に接触させ、前記処理対象電極から前記電極活物質を分離する分離処理を実行する分離部を備えた、
回収システム。

[図1]

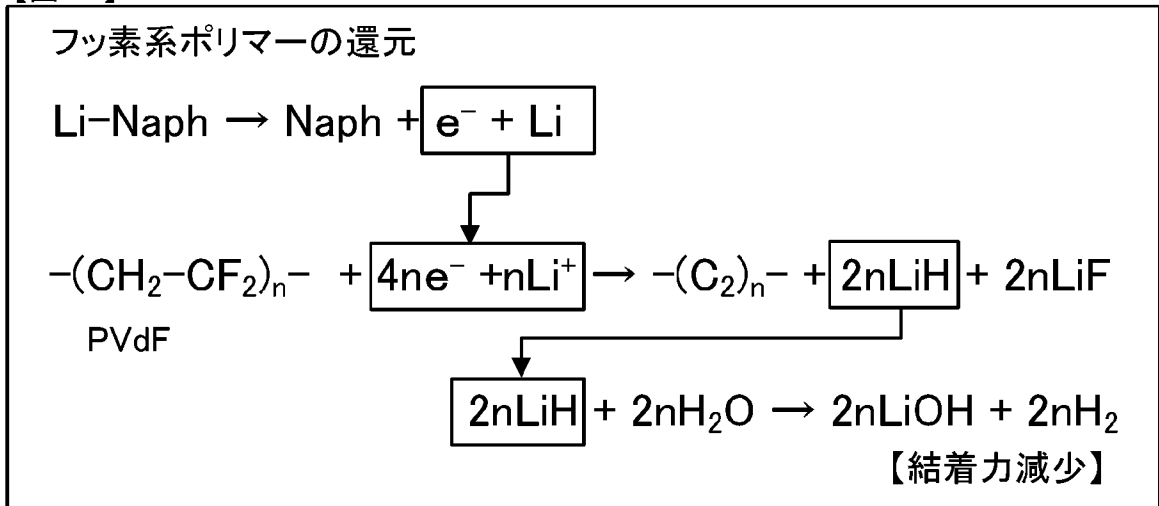


[図2]

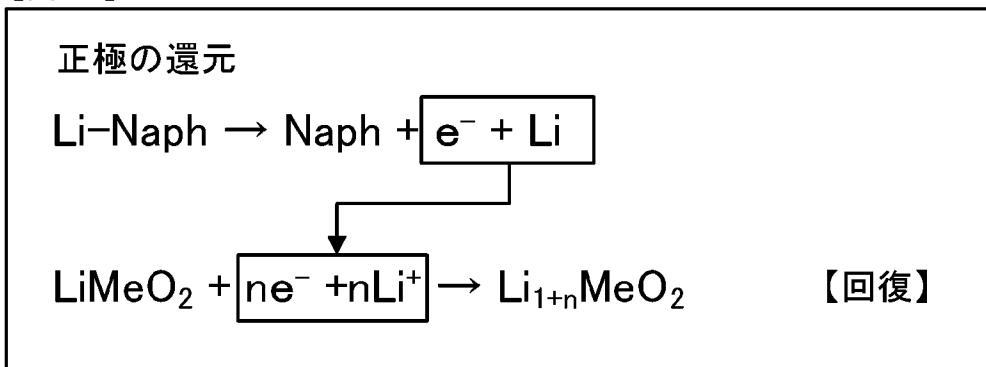


[図3]

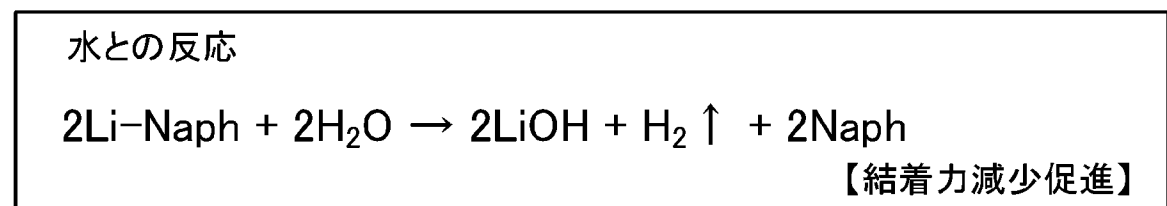
【図3A】



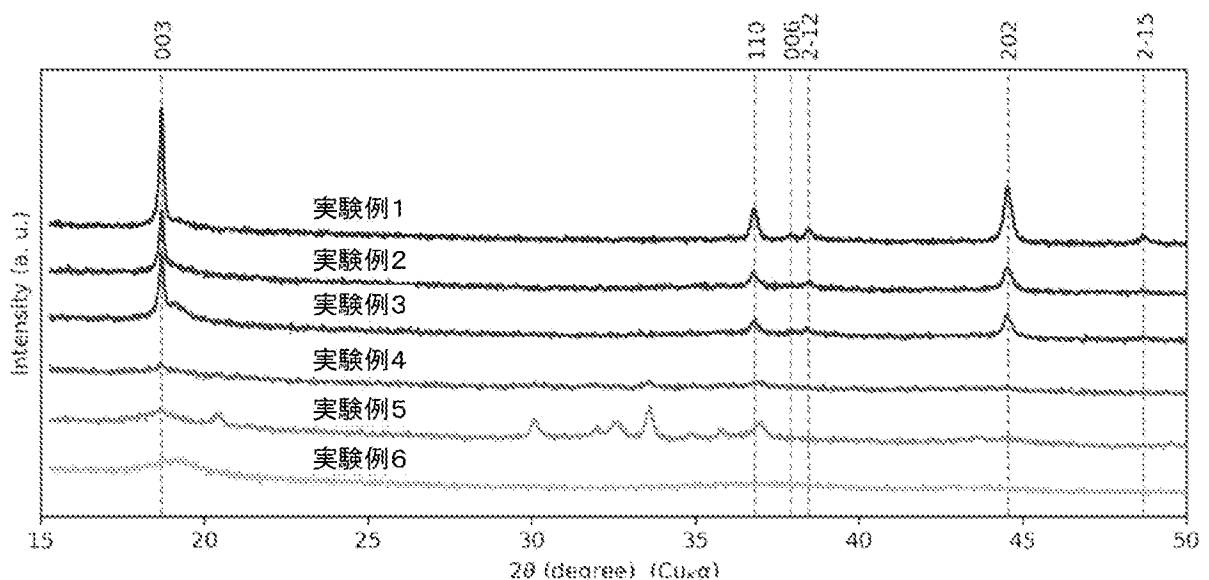
【図3B】



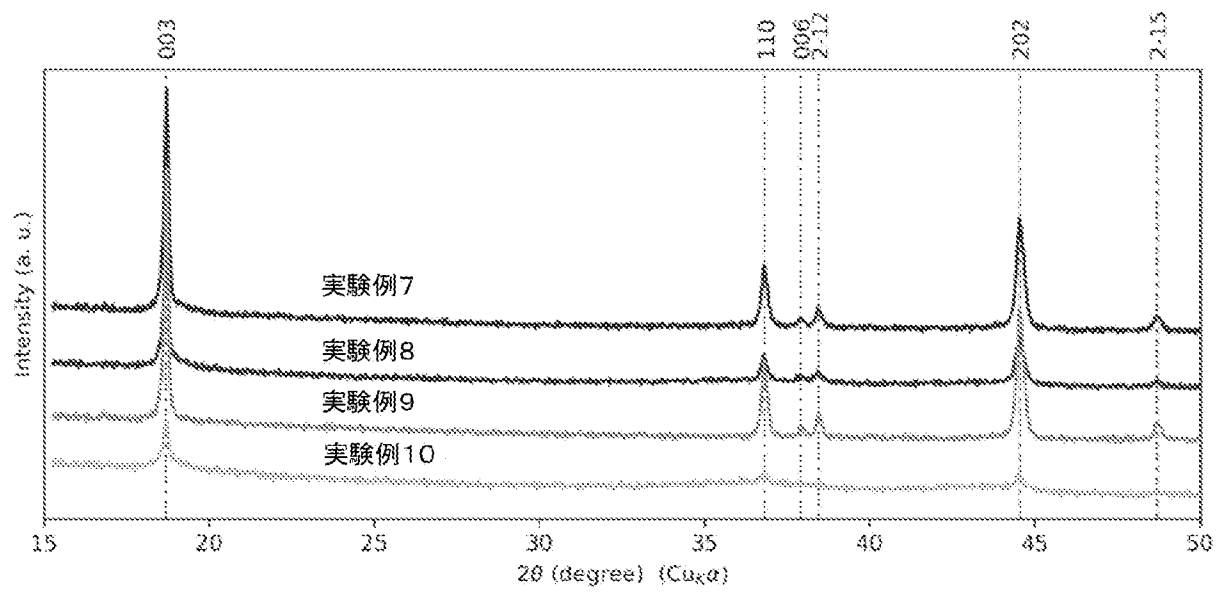
[図4]



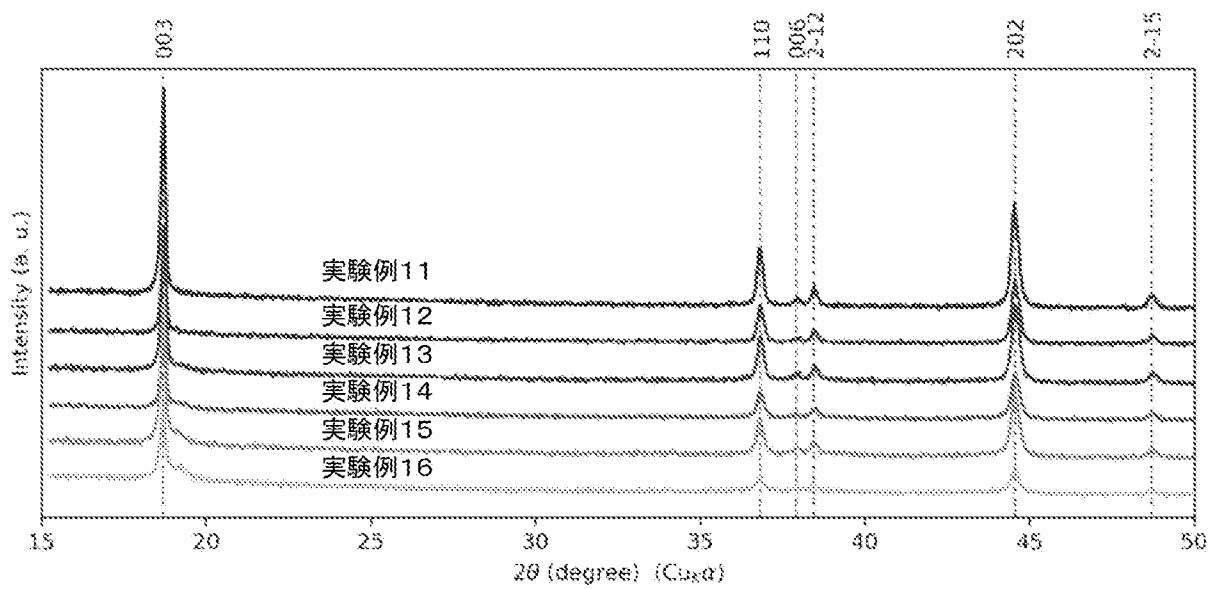
[図5]



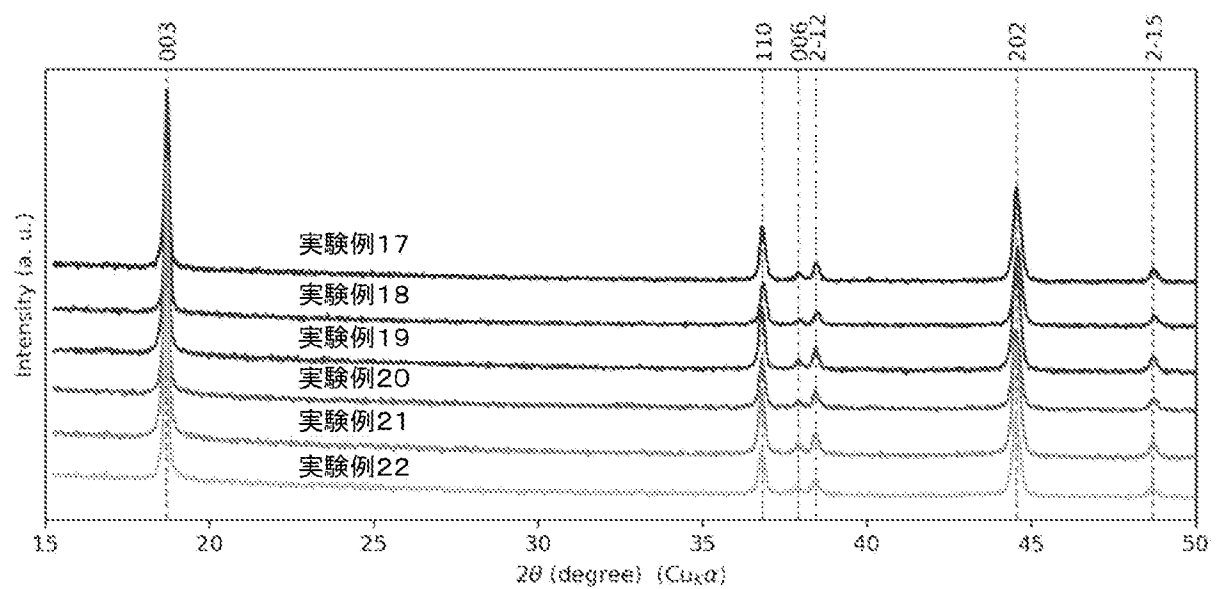
[図6]



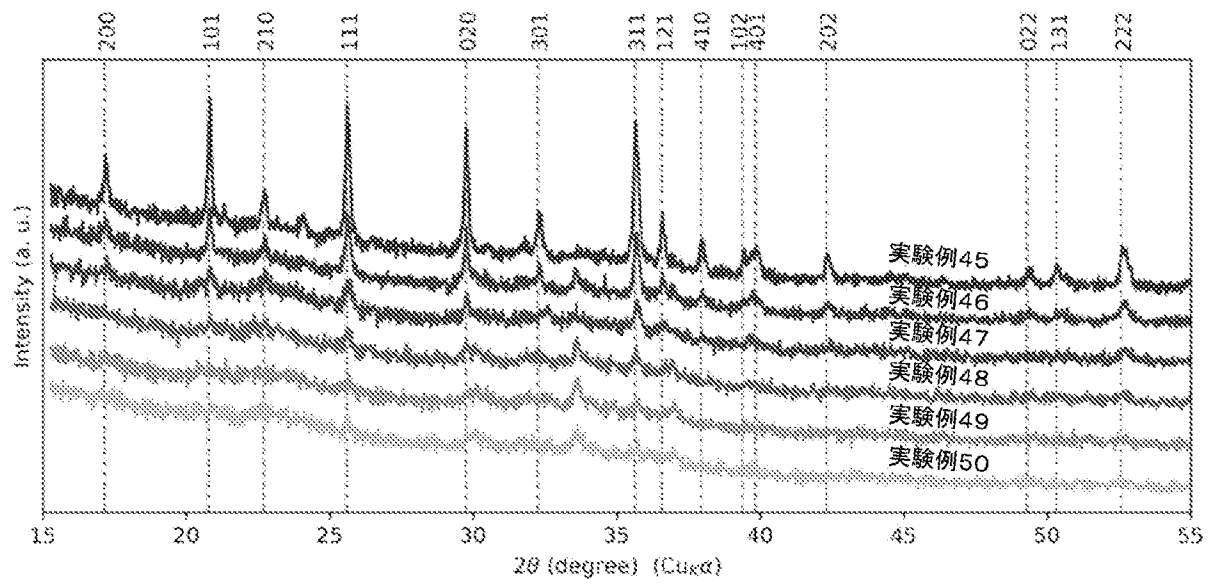
[図7]



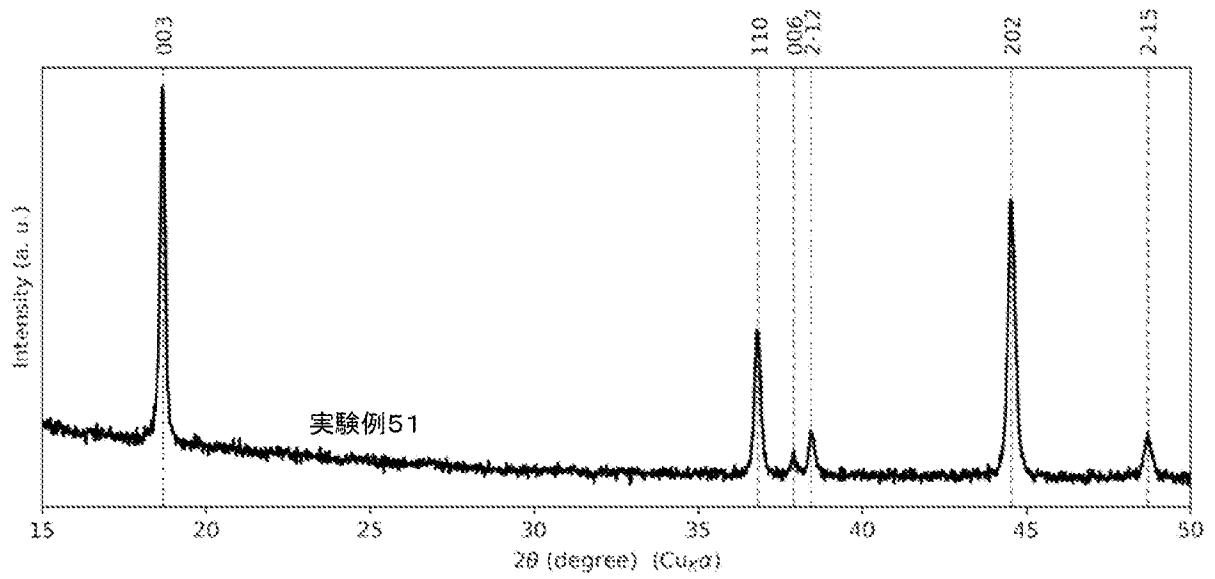
[図8]



[図9]

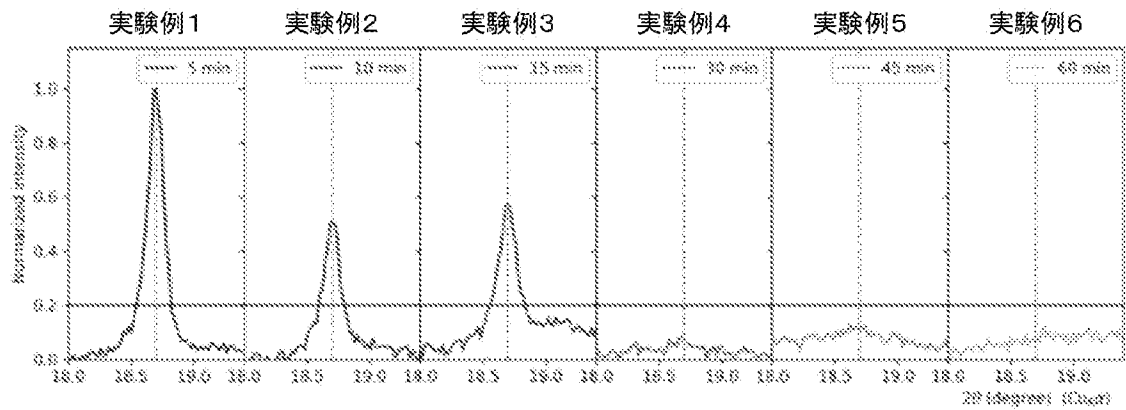


[図10]

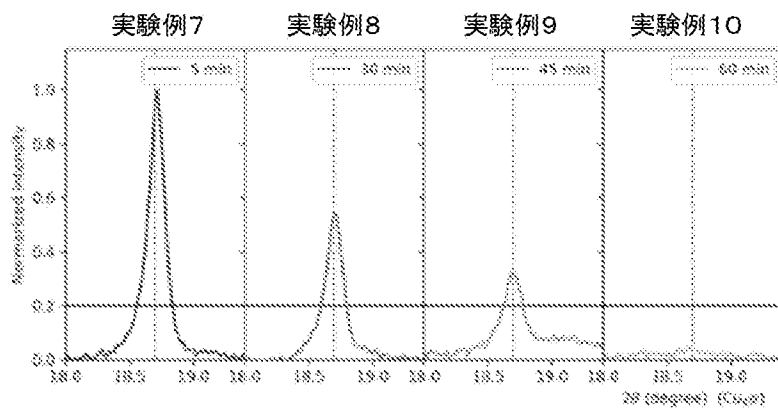


[図11]

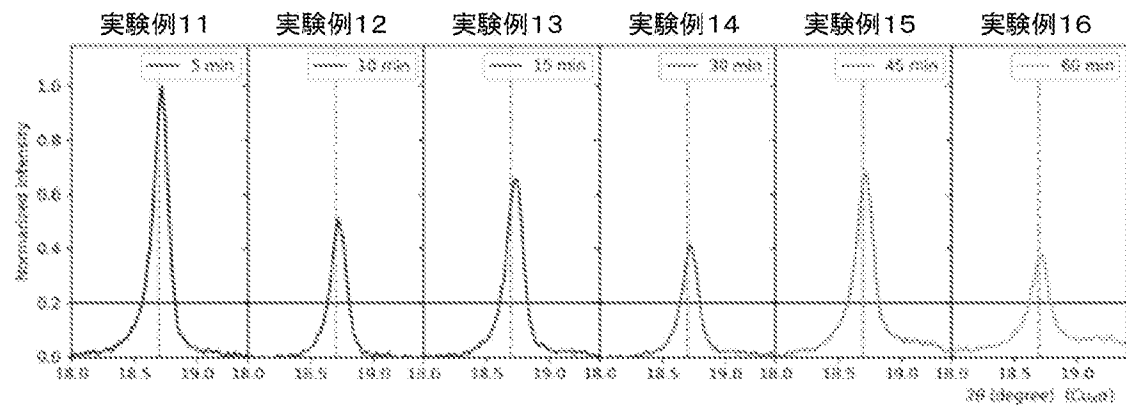
【図11A】



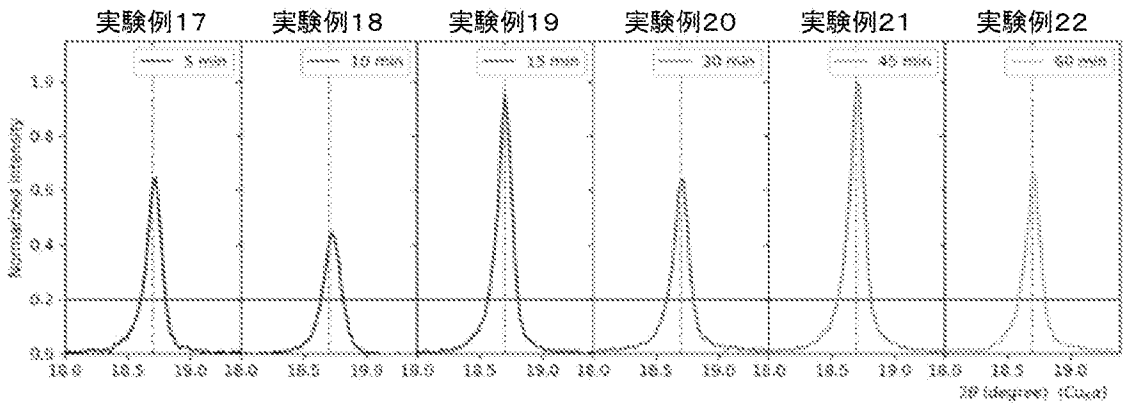
【図11B】



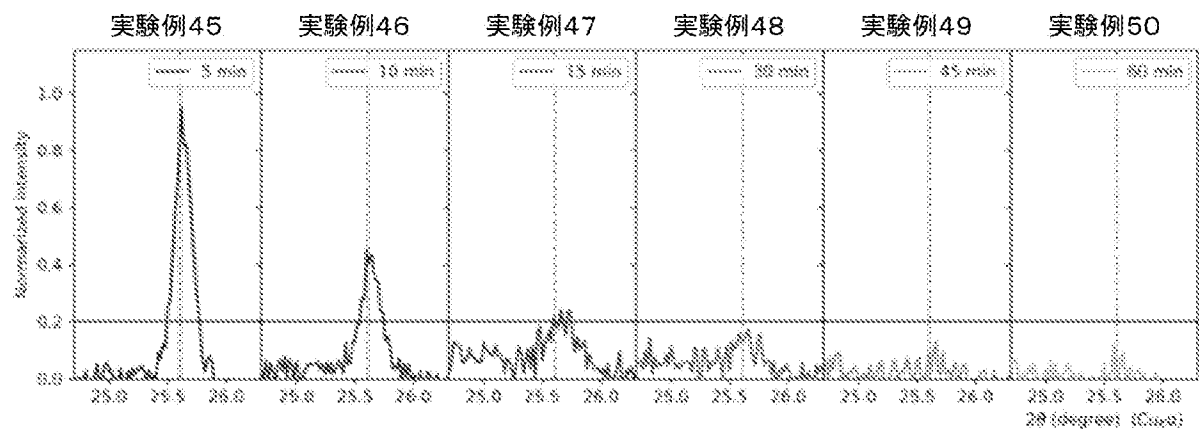
【図11C】



【図11D】



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/037959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 10/54**(2006.01)i

FI: H01M10/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-186150 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 27 September 2012 (2012-09-27) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2008-204755 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 04 September 2008 (2008-09-04) entire text, all drawings	1-10
A	WO 2013/114621 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 08 August 2013 (2013-08-08) entire text, all drawings	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 December 2023

Date of mailing of the international search report

12 December 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/037959

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
JP	2012-186150	A	27 September 2012	US	2013/0323142	A1
					entire text, all drawings	
				WO	2012/111630	A1
				CN	103370829	A

JP	2008-204755	A	04 September 2008	US	2010/0012149	A1
					entire text, all drawings	
				WO	2008/102240	A1
				CA	2678545	A1
				CN	101617435	A
				KR	10-2010-0002250	A

WO	2013/114621	A1	08 August 2013	US	2014/0377154	A1
					entire text, all drawings	
				EP	2811040	A1
				CN	104080932	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/54(2006.01)i FI: H01M10/54										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M10/54 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	JP 2012-186150 A（住友化学株式会社）27.09.2012（2012 - 09 - 27） 全文全文	1-10								
A	JP 2008-204755 A（トヨタ自動車株式会社）04.09.2008（2008 - 09 - 04） 全文全文	1-10								
A	WO 2013/114621 A1（住友金属鉱山株式会社）08.08.2013（2013 - 08 - 08） 全文全文	1-10								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 04.12.2023		国際調査報告の発送日 12.12.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 田中 慎太郎 5T 3244 電話番号 03-3581-1101 内線 3568								

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/037959

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2012-186150	A	27.09.2012	US	2013/0323142	A1	
				全文全図			
				WO	2012/111630	A1	
				CN	103370829	A	

JP	2008-204755	A	04.09.2008	US	2010/0012149	A1	
				全文全図			
				WO	2008/102240	A1	
				CA	2678545	A1	
				CN	101617435	A	
				KR	10-2010-0002250	A	

WO	2013/114621	A1	08.08.2013	US	2014/0377154	A1	
				全文全図			
				EP	2811040	A1	
				CN	104080932	A	
