

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-51699

(P2023-51699A)

(43)公開日 令和5年4月11日(2023.4.11)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード(参考)	
C 2 2 B	7/00 (2006.01)	C 2 2 B	7/00	C	4 K 0 0 1
C 0 1 D	15/02 (2006.01)	C 0 1 D	15/02		4 K 0 2 1
C 0 1 D	15/08 (2006.01)	C 0 1 D	15/08		5 H 0 3 1
C 2 2 B	3/06 (2006.01)	C 2 2 B	3/06		
C 2 2 B	3/22 (2006.01)	C 2 2 B	3/22		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-64724(P2022-64724)	(71)出願人	391023415 株式会社アサカ理研
(22)出願日	令和4年4月8日(2022.4.8)		福島県郡山市田村町金屋字マセロ47番地
(62)分割の表示	特願2021-198433(P2021-198433) )の分割	(74)代理人	110000800 弁理士法人創成国際特許事務所
原出願日	令和3年12月7日(2021.12.7)	(72)発明者	山田 慶太 福島県郡山市田村町金屋字マセロ47番地 株式会社アサカ理研内
(31)優先権主張番号	特願2021-161272(P2021-161272)	(72)発明者	佐久間 幸雄 福島県郡山市田村町金屋字マセロ47番地 株式会社アサカ理研内
(32)優先日	令和3年9月30日(2021.9.30)	(72)発明者	平岡 太郎 福島県郡山市田村町金屋字マセロ47番地 株式会社アサカ理研内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

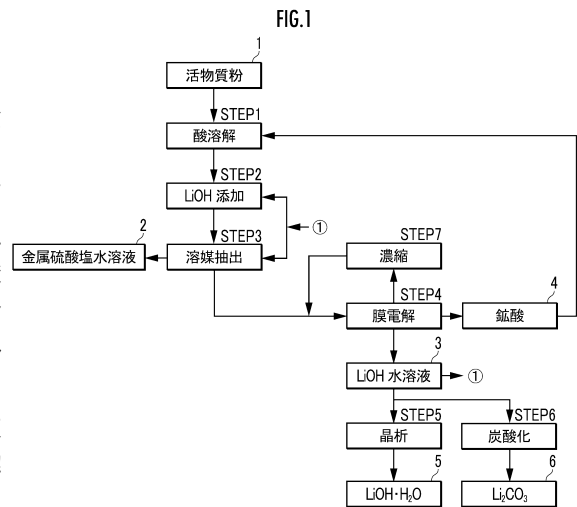
(54)【発明の名称】 廃リチウムイオン電池からリチウムを回収する方法

(57)【要約】

【課題】高い回収率でリチウムを回収することができ、資源循環が可能である廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法を提供する。

【解決手段】本発明の廃リチウムイオン電池からの有価金属の回収システムは、廃リチウムイオン電池を前処理して得られた活物質粉1を鉱酸にて溶解し、得られた酸溶解液に水酸化リチウムを添加した後、該活物質粉に含まれる金属のうち、リチウムを除くマンガン、ニッケル、コバルトの順番で溶媒抽出により分離し、該溶媒抽出の残液として第1のリチウム塩水溶液を得る。イオン交換膜を用いて第1のリチウム塩水溶液を電解する。電解により得られた水酸化リチウム水溶液を、酸溶解液、マンガン抽出工程、ニッケル抽出工程、及びコバルト抽出工程の少なくとも1つに添加する水酸化リチウムとして用いる。電解により得られた酸を鉱酸として用いる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

廃リチウムイオン電池からリチウムを回収する方法であって、

該廃リチウムイオン電池を前処理して得られた活物質粉を鉱酸中に溶解して溶解液を得る溶解工程と、

該溶解液を水酸化リチウムで中和して生成する不溶解物と溶液 A に固液分離する固液分離する中和及び固液分離工程と、

該溶液 A に有機リン化合物抽出溶媒を添加してマンガンを抽出分離すると共に溶液 B を得るマンガン抽出工程と、

該溶液 B にヒドロオキシム抽出溶媒を添加してニッケルを抽出分離すると共に溶液 C を得るニッケル抽出工程と、

該溶液 C に有機リン化合物抽出溶媒を添加してコバルトを抽出分離すると共に第 1 のリチウム塩水溶液を得るコバルト抽出工程と、

該第 1 のリチウム塩水溶液を、イオン交換膜を用いて電解して水酸化リチウム水溶液と、酸と、該第 1 のリチウム塩水溶液よりも希薄な第 2 のリチウム塩水溶液とを得る膜電解工程と、

該水酸化リチウム水溶液の一部を該溶解液、マンガン抽出工程、ニッケル抽出工程、及びコバルト抽出工程の少なくとも 1 つに添加する水酸化リチウムとして用いるか、又は該溶媒抽出に用い、該酸を該鉱酸として用いる工程を含む、廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載された廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法において、前記第 2 のリチウム塩水溶液を濃縮し、前記第 1 のリチウム塩水溶液に添加することを特徴とする廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載された廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法において、前記鉱酸は、塩酸、硫酸、及び硝酸からなる群から選択される少なくとも 1 種であること特徴とする廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法。

## 【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載された廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法において、前記鉱酸は塩酸であることを特徴とする廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法。

## 【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載された廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法において、イオン交換膜を用いて前記第 1 のリチウム塩水溶液を電解して得られた塩素と水素とを反応させて生成した塩酸を前記鉱酸として用いることを特徴とする廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 又は 2 に記載された廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法において、前記膜電解に用いる電力は、再生可能エネルギーによって得られた電力であること特徴とする廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法。

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載された廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法において、前記再生可能エネルギーによって得られた電力は、太陽光発電によって得られた電力又は風力発電によって得られた電力であること特徴とする廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、廃リチウムイオン電池を前処理して得られた活物質粉に含まれる金属を湿式

プロセスにて分離してリチウムを回収する廃リチウムイオン電池からのリチウムを回収する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン電池の普及に伴い、廃リチウムイオン電池からコバルト、ニッケル、マンガン、リチウム等の有価金属を回収し、前記リチウムイオン電池の材料として再利用する方法が検討されている。

従来、前記廃リチウムイオン電池から前記有価金属を回収する際には、該廃リチウムイオン電池を加熱処理（焙焼）、粉碎、分級する等して得られた前記有価金属を含む粉末（以下、活物質粉という）からコバルト、ニッケル、マンガン、リチウムを湿式プロセスにて分離精製することが行われている（例えば、特許文献1、2参照）。

尚、本願において、廃リチウムイオン電池とは、電池製品としての寿命が消尽した使用済みのリチウムイオン電池、製造工程で不良品等として廃棄されたリチウムイオン電池、製造工程において製品化に用いられた残余の正極・負極材料等を意味する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特許第6835820号公報

【特許文献2】特許第6869444号公報

【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、前記従来の湿式プロセスでは、アルカリ源として回収目的物であるリチウム化合物以外の化合物を使用しているため、リチウム以外の陽イオン濃度が高くなり、同時にリチウムイオン濃度が低下する。この結果、前記従来の湿式プロセスでは、目的物であるリチウムの回収率が著しく低下し、また、アルカリ源として用いたリチウム化合物以外の化合物は、塩として排出されてしまい、資源循環することができないという不都合がある。ここで、前記リチウム化合物以外の化合物としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等を挙げることができる。

本発明は、かかる不都合を解消して、高い回収率でリチウムを回収することができ、資源循環が可能である廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

かかる目的を達成するために、本発明の廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法は、廃リチウムイオン電池を前処理して得られた活物質粉を鉱酸にて溶解して少なくともリチウムを含む該活物質の酸溶解液を得る工程と、該酸溶解液を水酸化リチウムで中和して生成する不溶解物と溶液Aに固液分離する固液分離する中和及び固液分離工程と、該溶液Aに有機リン化合物抽出溶媒を添加してマンガン抽出分離すると共に溶液Bを得るマンガン抽出工程と、該溶液Bにヒドロキシム抽出溶媒を添加してニッケル抽出分離すると共に溶液Cを得るニッケル抽出工程と、該溶液Cに有機リン化合物抽出溶媒を添加してコバルト抽出分離すると共に第1のリチウム塩水溶液を得るコバルト抽出工程と、イオン交換膜を用いて該第1のリチウム塩水溶液を電解し、水酸化リチウム水溶液と、酸と、該第1のリチウム塩水溶液よりも希薄な第2のリチウム塩水溶液とを得る工程と、該水酸化リチウム水溶液の一部を酸溶解液、マンガン抽出工程、ニッケル抽出工程、及びコバルト抽出工程の少なくとも1つに添加する水酸化リチウムとして用い、該酸を該鉱酸として用いる工程とを備えることを特徴とする。

【0006】

本発明の廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法では、まず、前記廃リチウムイオン電池を前処理して得られた活物質粉を鉱酸にて溶解して少なくともリチウムを

10

20

30

40

50

む該活物質の酸溶解液を得る。前記酸溶解液は、前記活物質粉に含まれていた有価金属を含んでおり、該有価金属としては、前記リチウムの他に、例えば、鉄、アルミニウム、マンガン、コバルト、ニッケル等の金属を挙げることができる。

【0007】

次に、本発明の廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法では、前記酸溶解液に水酸化リチウムを添加する。この結果、前記酸溶解液のpHを調整(中和)することができる。

【0008】

次に、本発明の廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法では、水酸化リチウムを添加した前記酸溶解液から、不溶解物と溶液Aに固液分離する。該溶液Aに有機リン化合物抽出溶媒を添加してマンガンを抽出分離すると共に溶液Bを得る。該溶液Bにヒドロキシム抽出溶媒を添加してニッケルを抽出分離すると共に溶液Cを得る。該溶液Cに有機リン化合物抽出溶媒を添加してコバルトを抽出分離すると共に第1のリチウム塩水溶液を得る。

10

【0009】

次に、本発明の廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法では、イオン交換膜を用いて前記第1のリチウム塩水溶液を電解する。このようにすると、水酸化リチウム水溶液と、酸と、前記第1のリチウム塩水溶液よりも希薄な第2のリチウム塩水溶液とを得ることができる。

【0010】

そこで、本発明の廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法では、前記水酸化リチウム水溶液の一部を酸溶解液、マンガン抽出工程、ニッケル抽出工程、及びコバルト抽出工程の少なくとも1つに添加する水酸化リチウムとして用いる。また、前記酸を前記鉍酸として用いる。

20

【0011】

上述のように、本発明の廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法によれば、アルカリ源としてリチウム化合物である水酸化リチウムを用いるので、リチウムの回収率を向上させることができ、リチウム化合物以外のアルカリ源となる化合物が排出されることがない。また、本発明の廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法によれば、前記酸溶解液の溶媒抽出の残液として得られた第1のリチウム塩水溶液を電解することにより得られた前記水酸化リチウムと前記鉍酸とを、前記電解より前の工程に戻すことにより、資源循環を行うことができる。

30

【0012】

また、本発明の廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法においては、前記第2のリチウム塩水溶液を濃縮し、前記第1のリチウム塩水溶液に添加することが好ましい。このようにすることにより、前記第2のリチウム塩水溶液が排出されずに回収されるので、さらにリチウムの回収率を向上させることができ、資源循環を行うことができる。

【0013】

また、本発明の廃リチウムイオン電池からリチウムを回収する方法においては、前記鉍酸は、例えば、塩酸、硫酸、硝酸からなる群から選択される少なくとも1種の酸を用いることができるが、塩酸を用いることが好ましい。本発明の廃リチウムイオン電池からリチウムを回収する方法において、前記鉍酸に塩酸を用いる場合、イオン交換膜を用いて前記第1のリチウム塩水溶液を電解すると、塩素ガスと水素ガスとを得ることができる。そこで、前記塩素ガスと前記水素ガスとを反応させて塩酸を生成させ、生成した塩酸を前記鉍酸として用いることが好ましい。

40

【0014】

また、本発明の廃リチウムイオン電池からリチウムを回収する方法において、前記電解に用いる電力は、再生可能エネルギーによって得られた電力であることが好ましく、前記再生可能エネルギーによって得られた電力としては、例えば、太陽光発電によって得られた電力又は風力発電によって得られた電力を挙げることができる。

50

## 【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の廃リチウムイオン電池からリチウムを回収する方法の構成を示す説明図。

【図2】本発明の廃リチウムイオン電池からリチウムを回収する方法に用いるイオン交換膜電解槽の構造を示す説明的断面図。

## 【発明を実施するための形態】

【0016】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態について更に詳しく説明する。

図1に示すように、本実施形態の廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法（以下、回収方法と略記する）は、活物質粉1を出発物質とする。 10

【0017】

本実施形態の回収方法では、次に、STEP1で活物質粉1を鉱酸に溶解して、少なくともリチウムを含む活物質粉1の酸溶解液を得る。前記鉱酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸からなる群から選択される少なくとも1種の酸を用いることができるが、塩酸であることが好ましい。活物質粉1は、前記リチウムの他に、鉄、アルミニウム、マンガン、コバルト、ニッケル等の有価金属を含んでいる。

【0018】

前記酸溶解液は、次に、STEP2で水酸化リチウム(LiOH)が添加されることにより前記鉱酸が中和される。前記中和後の前記酸溶解液は、次に、STEP3で溶媒抽出に供せられる。前記溶媒抽出では、前記有価金属のうち、リチウムを除く、マンガン、ニッケル、コバルトの順番で各別に溶媒抽出され、それぞれの金属硫酸塩水溶液2として除去され、第1のリチウム塩水溶液を得ることができる。前記第1のリチウム塩水溶液に含まれるリチウム塩は、STEP1の酸溶解で塩酸を用いた場合には塩化リチウムとなる。 20

【0019】

前記酸溶解液が水酸化リチウムで中和され、生成する不溶解物と溶液Aに固液分離される。前記溶液Aに有機リン化合物抽出溶媒を添加してマンガンを抽出分離すると共に溶液Bを得る（マンガン抽出工程）。前記溶液Bにヒドロオキシム抽出溶媒を添加してニッケルを抽出分離すると共に溶液Cを得る（ニッケル抽出工程）。前記溶液Cに有機リン化合物抽出溶媒を添加してコバルトを抽出分離すると共に第1のリチウム塩水溶液を得る（コバルト抽出工程）。 30

【0020】

マンガン抽出工程及びコバルト抽出工程において使用される溶媒はリン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸、酸化ホスフィン等の有機リン化合物である。これらの有機リン化合物は市販されており、例えば酸性リン酸エステルとしてD2EHPA（リン酸ジ（2-エチルヘキシル））が、ホスホン酸エステルとして第八化学工業株式会社製PC-88Aが、ホスフィン酸としてSolvay社製CYANEX272が、中性リン酸エステルとしてTBP（リン酸トリブチル）が、酸化ホスフィンとしてトリー n - オクチルホスフィン（TOPPO）が挙げられる。ニッケル抽出工程において使用される溶媒はヒドロオキシムである。ヒドロオキシムとして7-ヒドロキシ-5,8-ジエチル-6-ドデカノンオキシム（LIX-63）、5-ドデシル-2-ヒドロキシベンズアルデヒドオキシム（LIX 860）、2-ヒドロキシ-5-ノニルベンゾフェノンオキシム（LIX 65N）、2-ヒドロキシ-5-ノニルアセトフェノンオキシム（SME 529）、2-ヒドロキシ-5-ノニルフェニルベンジルケトンオキシム（Acorga P-17）等が挙げられる。 40

【0021】

例えばマンガン抽出工程においてD2EHPAが、ニッケル抽出工程においてLIX 860が、コバルト抽出工程においてCYANEX272が抽出溶媒として使用される。

【0022】

本実施形態の回収方法では、次に、ステップ4でイオン交換膜を用いて、前記第1のリチウム塩水溶液を電解する。本実施形態では前記イオン交換膜を用いる電解を膜電解とい 50

う。前記ステップ4の膜電解は、例えば、図2に示す電解槽11を用いて行うことができる。

【0023】

電解槽11は、一方の内側面に陽極板12を備え、陽極板12と対向する内側面に陰極板13を備え、陽極板12は電源の陽極14に接続され、陰極板13は電源の陰極15に接続されている。また、電解槽11は、イオン交換膜16により、陽極板12を備える陽極室17と、陰極板13を備える陰極室18とに区画されている。

【0024】

電解槽11では、陽極室17に前記第1のリチウム塩水溶液として例えば塩化リチウムを供給して電解を行うと、塩化物イオンが陽極板12上で塩素ガス( $Cl_2$ )を生成する一方、リチウムイオンはイオン交換膜16を介して陰極室18に移動する。

10

【0025】

陰極室18では水( $H_2O$ )が水酸化物イオン( $OH^-$ )と水素イオン( $H^+$ )とに電離し、水素イオンが陰極板13上で水素ガス( $H_2$ )を生成する一方、水酸化物イオンがリチウムと化合して水酸化リチウム水溶液3を生成する。

【0026】

前記膜電解に要する電力には、例えば、太陽光発電により得られた電力又は、風力発電により得られた電力等の再生可能エネルギーによって得られた電力を用いることができる。

【0027】

本実施形態では、前記膜電解で生成した水素ガス( $H_2$ )と塩素ガス( $Cl_2$ )とを反応させることにより、鉱酸4としての塩酸を得ることができ、鉱酸4はSTEP1で活物質粉1の溶解に用いることができる。

20

【0028】

前記膜電解により得られた水酸化リチウム水溶液3は、STEP5で晶析により水酸化リチウム一水和物( $LiOH \cdot H_2O$ )として回収することもでき、STEP6で炭酸化することにより、炭酸リチウム( $Li_2CO_3$ )として回収することもできる。前記炭酸化は、水酸化リチウム水溶液3を、炭酸ガス( $CO_2$ )と反応させることにより行うことができる。

【0029】

また、本実施形態では、前記膜電解により得られた水酸化リチウム水溶液3の一部を、STEP2で酸溶解液に、STEP3でマンガン抽出工程、ニッケル抽出工程、及びコバルト抽出工程の少なくとも1つに添加する水酸化リチウムとして用いる。

30

【0030】

また、前記膜電解では、前記第1のリチウム塩水溶液が電解される結果、該第1のリチウム塩水溶液より希薄な第2のリチウム塩水溶液が生成する。そこで、本実施形態では、前記第2のリチウム塩水溶液をSTEP7で濃縮し、前記第1のリチウム塩水溶液に添加する。STEP7で濃縮は、例えば逆浸透膜(RO膜)を用いて行うことができる。

【0031】

本実施形態の回収方法によれば、リチウム以外のアルカリ源が供給されないので高濃度のリチウム塩水溶液を得ることができる。また、前記高濃度のリチウム塩水溶液を電解することにより水酸化リチウムを得ることができるためリチウムの回収率を向上させることができる。さらに、本実施形態の回収方法によれば、リチウム以外の不要なアルカリ源が存在しないので電解により得られた水酸化リチウムをそのまま工程に戻すことができ資源循環を可能とすることができる。

40

【符号の説明】

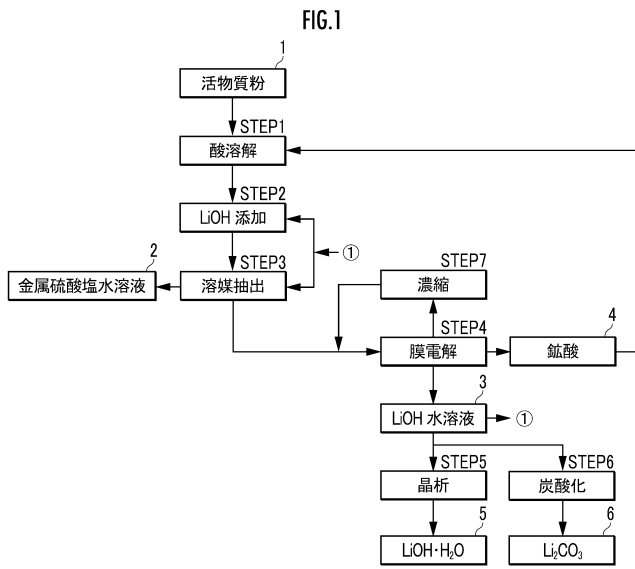
【0032】

1 ... 活物質粉、 2 ... 金属硫酸塩水溶液、 3 ... 水酸化リチウム水溶液、 4 ... 鉱酸、  
11 ... 電解槽、 16 ... イオン交換膜。

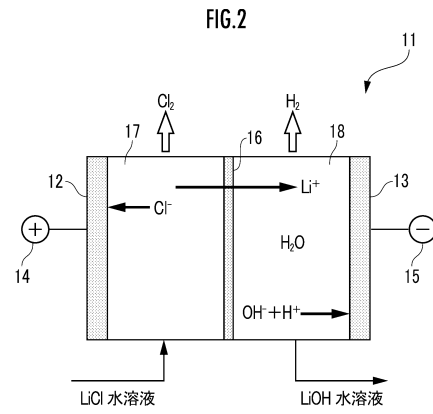
50

【 図 面 】

【 図 1 】



【 図 2 】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
<i>C 2 2 B</i> 3/30 (2006.01)	C 2 2 B 3/30	
<i>C 2 2 B</i> 3/38 (2006.01)	C 2 2 B 3/38	
<i>C 2 2 B</i> 26/12 (2006.01)	C 2 2 B 26/12	
<i>C 2 5 B</i> 1/02 (2006.01)	C 2 5 B 1/02	
<i>C 2 5 B</i> 1/26 (2006.01)	C 2 5 B 1/26	A
<i>C 2 5 B</i> 1/46 (2006.01)	C 2 5 B 1/46	
<i>H 0 1 M</i> 10/54 (2006.01)	H 0 1 M 10/54	

Fターム (参考) 4K001 AA07 AA16 AA19 AA34 BA22 DB03 DB04 DB05 DB16 DB21  
DB23 DB28 DB31  
4K021 AA01 AA03 AB01 DB31  
5H031 EE01 EE04 RR02