

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-78024

(P2018-78024A)

(43) 公開日 平成30年5月17日(2018.5.17)

(51) Int.Cl.
H01M 10/54 (2006.01)F1
H01M 10/54テーマコード (参考)
5H031

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2016-219084 (P2016-219084)	(71) 出願人	506347517
(22) 出願日	平成28年11月9日 (2016.11.9)		DOWAエコシステム株式会社
			東京都千代田区外神田四丁目14番1号
		(74) 代理人	100107515
			弁理士 廣田 浩一
		(74) 代理人	100107733
			弁理士 流 良広
		(74) 代理人	100115347
			弁理士 松田 奈緒子
		(74) 代理人	100163038
			弁理士 山下 武志
		(72) 発明者	西川 千尋
			東京都千代田区外神田四丁目14番1号
			DOWAエコシステム株式会社内
		Fターム(参考)	5H031 HH06 RR02

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法

(57) 【要約】

【課題】リチウムイオン二次電池から正極集電体および負極集電体の少なくともいずれかの金属の高品位産物を、高い回収率で回収でき、かつ工程が簡単なリチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法の提供。

【解決手段】正極集電体と、負極集電体とを含むリチウムイオン二次電池を、前記正極集電体および前記負極集電体のうち、低い融点の集電体の融点以上、かつ高い融点の前記集電体の融点未満の温度であり、かつ酸素濃度が11vol%以下の雰囲気下で焙焼する焙焼工程を少なくとも含むリチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極集電体と、負極集電体とを含むリチウムイオン二次電池を、前記正極集電体および前記負極集電体のうち、低い融点の集電体の融点以上、かつ高い融点の前記集電体の融点未満の温度であり、かつ酸素濃度が 1 vol % 以下の雰囲気下で焙焼する焙焼工程を少なくとも含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法。

【請求項 2】

前記酸素濃度が 0 vol % 以上 5 vol % 以下の雰囲気下で焙焼を行う、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法。

【請求項 3】

前記酸素濃度が 0 vol % である不活性ガス雰囲気下で焙焼を行う、請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法。

【請求項 4】

前記リチウムイオン二次電池の前記正極集電体と、前記負極集電体とを含む外装容器の融点が、前記高い融点の前記集電体よりも低い、請求項 1 から 3 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法。

【請求項 5】

前記焙焼工程の後に、破碎工程、および分離工程を順次行う、請求項 1 から 4 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法。

【請求項 6】

前記外装容器の材質がアルミニウムである、請求項 4 に記載のリチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、製造過程で発生した不良品や使用機器および電池の寿命などに伴い廃棄されるリチウムイオン二次電池の正極集電体および負極集電体などから有価物を回収可能な、リチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、従来の鉛蓄電池、ニッカド二次電池などに比較して軽量、高容量、高起電力の二次電池であり、パソコン、電気自動車、携帯機器などの二次電池として使用されている。例えば、前記リチウムイオン二次電池の正極には、コバルトやニッケルなどの有価物が、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、三元系正極材 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)) などとして使用されている。

【0003】

前記リチウムイオン二次電池は、今後も使用の拡大が予想されていることから、製造過程で発生した不良品や使用機器および電池の寿命などに伴い廃棄される前記リチウムイオン二次電池から有価物を回収することが、資源リサイクルの観点から望まれている。前記リチウムイオン二次電池から前記有価物を回収する際には、使用されている種々の金属を分離して回収することが、回収物の価値を高める点から重要である。近年、前記リチウムイオン二次電池の製造コストの低減を主目的とし、特に車載用の前記リチウムイオン二次電池において低コバルトおよびニッケル品位の正極材を有する前記リチウムイオン二次電池が開発され、相対的に集電体および外装容器を構成する金属の金属価値が前記リチウムイオン二次電池全体の価値に占める比率は増加している。前記集電体および前記外装容器構成物の中では、特に銅を用いている前記集電体の価値が高く、効率的な分離および回収技術の確立が重要性を増している。

【0004】

リチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法として、例えば、前記リチウムイオン二次電池を焙焼し、得られた焙焼物を破碎した後、破碎物を篩別して、篩上側に主として

10

20

30

40

50

ケースの破砕物を、篩下側に主として正極の破砕物および負極の破砕物を回収し、篩下に含まれる正極および負極の前記破砕物に衝撃力を与えて正極を正極集電体および正極活物質に、負極を負極集電体および負極活物質にそれぞれ分離し、結果物を篩別して、篩上側に主として前記正極集電体および前記負極集電体を含む金属製部材、篩下側に主として前記正極活物質および前記負極活物質を回収する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

また、リチウムイオン二次電池を300℃以上の温度で加熱し、次に破砕した後、得られた破砕物に対して8,000ガウス以上の高磁力選別を行い、常磁性体であるアルミニウムを磁着物として、反磁性体である銅を非磁着物として回収する方法が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

さらに、本願出願人は、前記リチウムイオン二次電池を焙焼した後、焙焼物を打撃により破砕し、破砕物を篩分けして篩下に有価物を回収する方法を提案している（例えば、特許文献3参照）。

【0005】

しかしながら、前記特許文献1の方法では、前記正極集電体の融点および前記負極集電体の融点のいずれよりも低い温度で焙焼するため、篩分け工程によっては前記正極集電体と前記負極集電体を分離できない可能性があった。また、前記特許文献2の方法では、リチウムイオン二次電池からの銅の回収方法が提案されているが、外装容器の破砕・選別、銅-アルミ箔の分離に関わる工程数が多くなる上に、高磁力磁選機等の高価選別設備が必要である。また、回収銅濃縮物の品位も70%以上程度であり、回収物の品質は低い。また、前記特許文献3の方法では、篩分けにより前記負極集電体の金属と前記正極集電体の金属とをある程度分離することはできているが、前記負極集電体の前記金属および前記正極集電体の前記金属のいずれかの回収率および品位がともに十分ではなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2014-199774号公報

【特許文献2】特開2015-219948号公報

【特許文献3】特開2012-79630号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、リチウムイオン二次電池の正極集電体および負極集電体の少なくともいずれかから高品位の有価物を、高い回収率で回収でき、かつ工程が簡単なリチウムイオン二次電池からの有価物の回収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】

【0008】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 正極集電体と、負極集電体とを含むリチウムイオン二次電池を、前記正極集電体および前記負極集電体のうち、低い融点の集電体の融点以上、かつ高い融点の前記集電体の融点未満の温度であり、かつ酸素濃度が1vol%以下の雰囲気下で焙焼する焙焼工程を少なくとも含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法である。

<2> 前記酸素濃度が0vol%以上5vol%以下の雰囲気下で焙焼を行う、前記<1>に記載のリチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法である。

<3> 前記酸素濃度が0vol%である不活性ガス雰囲気下で焙焼を行う、前記<1>または<2>に記載のリチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法である。

<4> 前記リチウムイオン二次電池の前記正極集電体と、前記負極集電体とを含む外装容器の融点が、前記高い融点の前記集電体よりも低い、前記<1>から<3>のいずれ

10

20

30

40

50

かに記載のリチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法である。

<5> 前記焙焼工程の後に、破碎工程、および分離工程を順次行う、前記<1>から<4>のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法である。

<6> 前記外装容器の材質がアルミニウムである、前記<4>に記載のリチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法である。

【発明の効果】

【0009】

本発明によると、従来における前記諸問題を解決することができ、リチウムイオン二次電池の正極集電体および負極集電体の少なくともいずれかから高品位の有価物を、高い回収率で回収でき、かつ工程が簡単なリチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法を提供することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0010】

(リチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法)

本発明のリチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法は、焙焼工程を少なくとも含み、焙焼時に溶融分離した金属の回収工程、破碎工程、および分離工程を含むことが好ましく、さらに必要に応じてその他の工程を含む。

【0011】

<焙焼工程>

前記焙焼工程は、正極集電体と、負極集電体とを含むリチウムイオン二次電池を、前記正極集電体および前記負極集電体のうち、低い融点の集電体の融点以上、かつ高い融点の前記集電体の融点未満の温度であり、かつ酸素濃度が11vol%以下の雰囲気下で焙焼する工程である。

20

前記集電体の融点は、前記集電体が合金や複合材料の場合には、熱重量測定－示差熱分析(TG-DTA)により融点を測定することができる。

【0012】

ーリチウムイオン二次電池ー

前記リチウムイオン二次電池としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、リチウムイオン二次電池の製造過程で発生した不良品のリチウムイオン二次電池、使用機器の不良、使用機器の寿命などにより廃棄されるリチウムイオン二次電池、寿命により廃棄される使用済みのリチウムイオン二次電池などが挙げられる。

30

【0013】

前記リチウムイオン二次電池の形状、構造、大きさ、材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記リチウムイオン二次電池の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ラミネート型、円筒型、ボタン型、コイン型、角型、平型などが挙げられる。

前記リチウムイオン二次電池としては、例えば、正極と、負極と、セパレーターと、電解質および有機溶剤を含有する電解液と、前記正極、前記負極、前記セパレーターおよび前記電解液を収容する電池ケースである外装容器とを備えたものなどが挙げられる。なお、リチウムイオン二次電池は、正極や負極などが脱落した状態であっても本回収方法が可能であることは言うまでもない。

40

前記外装容器の材質としては、アルミニウムが好ましい。

【0014】

ー正極ー

前記正極としては、正極集電体を有していれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記正極の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、平板状、シート状などが挙げられる。

【0015】

50

——正極集電体——

前記正極集電体としては、その形状、構造、大きさ、材質などに、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記正極集電体の形状としては、例えば、箔状などが挙げられる。

前記正極集電体の材質としては、例えば、ステンレススチール、ニッケル、アルミニウム、銅、チタン、タンタルなどが挙げられる。これらの中でも、アルミニウムが好ましい。

【0016】

前記正極集電体上に正極材を有することが好ましい。

前記正極材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、希少有価物を含有する正極活物質を少なくとも含み、必要により導電剤と、結着樹脂とを含む正極材などが挙げられる。

前記希少有価物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、マンガン、コバルト、およびニッケルの少なくともいずれかであることが好ましい。

前記正極活物質としては、例えば、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、コバルトニッケル酸リチウム ($\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ などが挙げられる。

前記導電剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、金属炭化物などが挙げられる。

前記結着樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フッ化ビニリデン、四フッ化エチレン、アクリロニトリル、エチレンオキシド等の単独重合体または共重合体、スチレンーブタジエンゴムなどが挙げられる。

【0017】

——負極——

前記負極としては、負極集電体を有していれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記負極の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、平板状、シート状などが挙げられる。

【0018】

——負極集電体——

前記負極集電体としては、その形状、構造、大きさ、材質などに、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記負極集電体の形状としては、例えば、箔状などが挙げられる。

前記負極集電体の材質としては、例えば、ステンレススチール、ニッケル、アルミニウム、銅、チタン、タンタルなどが挙げられる。これらの中でも、銅が好ましい。

【0019】

前記負極集電体上に負極材を有することが好ましい。

前記負極材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、グラファイト、ハードカーボン等の炭素材料、チタネイトなどが挙げられる。

【0020】

—焙焼—

前記焙焼は、前記正極集電体および前記負極集電体のうち、前記低い融点の前記集電体の融点以上、かつ前記高い融点の前記集電体の融点未満の温度であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 670°C 以上が好ましく、 670°C 以上 $1,080^\circ\text{C}$ 以下がより好ましく、 700°C 以上 900°C 以下が特に好ましい。前記焙焼温度が、 670°C 未満であると、前記低い融点の前記集電体の脆性化が十分に生じないことがあり、 $1,100^\circ\text{C}$ を超えると、前記低い融点の前記集電体および前記高い融点の前記集電体のいずれもが脆性化し、破碎および分級による前記集電体の分離効率が低下する。

また、前記リチウムイオン二次電池の前記外装容器の融点は、前記高い融点の前記集電

10

20

30

40

50

体よりも低いことが好ましい。この場合、前記リチウムイオン二次電池の前記外装容器が前記焙焼中に溶融するが、前記リチウムイオン二次電池の下に前記外装容器の溶融金属を回収する受け皿を配置することで、前記外装容器由来の金属と電極部を容易に分離することができる。

【0021】

前記焙焼温度で前記焙焼を行うことにより、例えば、前記正極集電体がアルミニウムであり、前記負極集電体が銅である前記積層体において、アルミニウム箔からなる前記正極集電体が溶融して脆性化し、後述する破碎工程において細粒化しやすくなる。一方、前記銅からなる前記負極集電体は、前記銅の融点未満の温度で焙焼されるため、溶融することがない。このため、前記破碎工程における破碎により、前記正極集電体は細かく破碎され、前記負極集電体は、破碎後も粗粒として存在し、後述する分離工程において、より効果的かつ高度に選別できるようになる。

前記焙焼温度とは、焙焼時の前記リチウムイオン二次電池の温度のことをいう。前記焙焼温度は、焙焼中の前記リチウムイオン二次電池に、カップル、サーミスタなどの温度計を差し込むことにより、測定することができる。

【0022】

前記焙焼時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1分間以上5時間以下が好ましく、1分間以上2時間以下がより好ましく、1分間以上1時間以下が特に好ましい。前記焙焼時間は前記低い融点の前記集電体が所望の温度まで到達する焙焼時間であればよく、保持時間は短くてもよい。前記焙焼時間が、前記特に好ましい範囲内であると、焙焼にかかるコストの点で有利である。

【0023】

前記焙焼の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、焙焼炉を用いる方法などが挙げられる。

前記焙焼炉としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ロータリーキルン、流動床炉、トンネル炉、マッフル等のバッチ式炉、キューボラ、ストーカー炉などが挙げられる。

【0024】

前記焙焼に用いる雰囲気としては、酸素濃度を11vol%以下に調整した雰囲気を用いる。

前記酸素濃度は、0vol%以上11vol%以下が好ましく、0vol%以上5vol%以下がより好ましい。前記酸素濃度を11vol%以下に調整した雰囲気下で前記リチウムイオン二次電池を焙焼することにより、リチウムイオン二次電池中の有価金属の酸化を抑制できる。

前記酸素濃度の調整方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ガスバーナーや灯油バーナーを低空気比で燃焼させる方法や、窒素またはアルゴン等の不活性ガスと空気とを混合して用いる方法などが挙げられる。

また、窒素またはアルゴン等の不活性ガス雰囲気（酸素濃度0vol%）下で焙焼を行うことが、リチウムイオン二次電池中の有価金属の酸化を抑制する点から、より好ましい。

【0025】

<切断工程>

前記リチウムイオン二次電池の前記外装容器が前記焙焼中に溶融しない場合、前記焙焼工程の後には、正極集電体や負極集電体から高品位の有価物を、高効率で分離回収する観点から、切断工程を行うことが好ましい。

前記切断工程とは、前記外装容器内の集電体が露出するよう焙焼物を切断することを行う。言い換えれば、前記外装容器の筐体が切断されて、前記集電体が剥き出しになるような状態であればよく、前記集電体まで切断されても構わない。これより、その後の回収工程での有価物の回収効率が高まる。

前記切断としては、例えば、回転する刃や砥石を用いる方法、二軸破碎機（刃渡りの長

10

20

30

40

50

い)等のせん断力を用いた破碎機による切断、刃や砥石が切断部を往復することによる切断、シャーリング等の刃を切断対象物に押し付けて切断する方法、酸素、アルゴン、水素、窒素、エア等を用いる切断、高速の液体を切断部に噴霧することによるジェット切断、プラズマを用いる切断などが挙げられる。

【0026】

<破碎工程>

前記破碎工程としては、前記焙焼物を破碎して、破碎物を得る工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記焙焼物を衝撃により破碎して前記破碎物を得ることが好ましい。前記リチウムイオン二次電池の前記外装容器が前記焙焼中に溶融しない場合、前記焙焼物に前記衝撃を与える前に、切断機により前記焙焼物を切断する予備破碎しておくことがより好ましい。

10

【0027】

—破碎—

前記破碎としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記衝撃により破碎を行う方法としては、回転する打撃板により投げつけ、衝突板に叩きつけて前記衝撃を与える方法や、回転する打撃子（ビーター）により前記焙焼物を叩く方法が挙げられ、例えば、ハンマークラッシャーなどにより行うことができる。また、セラミックなどのボールにより前記焙焼物を叩く方法が挙げられ、ボールミルなどにより行うことができる。また、圧縮による破碎を行う刃幅、刃渡りの短い二軸破碎機で破碎することにより行うことができる。

20

前記衝撃により、前記破碎物を得ることにより、前記低い融点の前記集電体の破碎を促進し、一方、形態が著しく変化していない前記高い融点の前記集電体が、箔状などの形態で存在する。そのため、前記破碎工程において、前記高い融点の前記集電体は、切断されるにとどまり、前記高い融点の前記集電体の細粒化は、前記低い融点の前記集電体と比較し進行しにくいいため、後述する分離工程において前記低い融点の前記集電体と前記高い融点の前記集電体とが効率的に分離できる状態の前記破碎物を得ることができる。前記外装容器が前記焙焼により溶融しない場合、前記切断機により予め前記外装容器に亀裂を生じさせた後に前記衝撃による破碎をすることで、前記亀裂付近での優先的な破碎を促進し、結果として、前記外装容器の内部の負極活物質が前記外装容器から分離しやすくなる。

ここで、前記負極活物質とは、グラファイトなどの炭素材料のことをいう。

30

【0028】

前記破碎時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、リチウムイオン二次電池1kgあたりの処理時間は1秒間以上30分間以下が好ましく、2秒間以上10分間以下がより好ましく、3秒間以上5分間以下が特に好ましい。前記破碎時間が、1秒間未満であると、破碎されないことがあり、30分間を超えると、過剰に破碎されてしまうことがある。

【0029】

<分離工程>

前記分離工程としては、前記破碎物を篩分けして篩上と篩下を選別して、それぞれにおいて回収物を得る工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。さらに、それぞれに篩分けられた分離物に対して、磁力選別をする工程を含むものがより好ましい。ここで、篩の篩上に分離されるもの、もしくは前記篩上物に磁選を実施する場合は磁選後の非磁着物を粗粒産物、篩下に分離されるものを微粒産物という。

40

【0030】

—篩分け—

前記篩分けとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、振動篩、多段式振動篩、サイクロン、JIS Z 8801の標準篩などを用いて行うことができる。

前記篩の篩目の目開きとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、篩目開きは、0.025mm以上10mm以下が好ましい。

50

前記篩目開きが10mmを超えた場合、前記高い融点の前記集電体由来の金属の前記微粒産物中への混入が増加し、前記低い融点の前記集電体および活物質との分離成績が低下する。一方、前記2段目の篩目開きが0.025mm未満の場合、前記低い融点の前記集電体由来の金属および活物質の前記中間産物中への混入が増加し、前記中間産物中の前記高い融点の前記集電体由来の金属の品位が低下する場合がある。

【0031】

前記篩分けにより、前記粗粒産物として不純物の少ない前記融点の高いほうの前記集電体の前記金属を回収することができる。

【0032】

なお、前記粗粒産物、および前記微粒産物を再度、前記篩分けしてもよい。この再度の前記篩分けにより、各産物の不純物品位をさらに低減することができる。

また、前記篩分け時に、篩上に解砕促進物、例えば、ステンレス球やアルミナボールをのせて篩うことにより、篩上に残留した少量の前記低い融点の前記集電体を解砕し微粒化させることで、前記粗粒産物中における前記高い融点の前記集電体の金属の品位をさらに向上させることができる。

【0033】

<その他の工程>

前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有価物の回収工程などが挙げられる。

【実施例】

【0034】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0035】

(実施例1)

リチウムイオン二次電池として材質がアルミニウム製(融点660℃)の前記外装容器を備えた使用済みのリチウムイオン二次電池を用いた。前記リチウムイオン二次電池は、前記正極集電体がアルミニウム(融点660℃)であり、前記負極集電体が銅(融点1,085℃)である。

【0036】

ー焙焼工程ー

マッフル炉(FJ-41、ヤマト科学株式会社製)に前記リチウムイオン二次電池を入れ、焙焼温度を750℃とし、昇温速度12.1℃/分、ガス通気量40L/minで750℃まで昇温した。温度が750℃に到達後、750℃で1.5時間焙焼し、焙焼物を得た。また、炉内雰囲気は窒素と空気を1:1で混合したガスを供給し、酸素濃度を10.5vol%とした。

リチウムイオン二次電池はステンレス製の網を敷いた溶融金属回収容器上に載せながら前記焙焼を行った。

【0037】

ー焙焼時に溶融分離した金属の回収工程ー

焙焼時に溶融分離し、前記溶融金属回収容器上に回収された前記外装容器由来の金属(アルミニウム)は、前記ステンレス網上に残存する焙焼物より手選別により分離回収した。

【0038】

ー破碎・分離工程ー

前記焙焼工程により得られた前記焙焼物を前記外装容器由来のアルミニウムを手選別で回収後、ハンマークラッシャー(マキノ式スイングハンマークラッシャーHC-20-3.7、槇野産業株式会社製)を用い、50Hz(ハンマー周速38m/s)、出口部分の目開き5mmの条件で1回追加破碎した。次に、前記ハンマークラッシャーを用いた追加破碎工程により得られた前記破碎物に対し、目開き1.18mmの篩による篩分けを行っ

10

20

30

40

50

た。この篩分けの篩上物については磁選を行い、鉄等の磁着物を除いて粗粒産物を得た。前記篩分けの篩下として微粒産物を得た。

【0039】

<評価>

粗粒産物および微粒産物をそれぞれ採取し、質量を測定した後、王水に加熱溶解させ、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（iCAP6300、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製）により分析を行い、以下のようにして各種金属の粗粒産物中のCu品位（篩上）および回収率を求めた。なお、溶融分離した前記外装容器由来のアルミニウムは、前記回収率には含まない。

・粗粒産物中のCu品位（％）＝粗粒産物溶解液中Cu濃度×粗粒産物溶解液量÷粗粒産物溶解試料量×100 10

・Cu回収率（％）＝（粗粒産物中のCu品位×粗粒産物回収量）÷（（粗粒産物中のCu品位×粗粒産物回収量）＋（微粒産物中のCu品位×微粒産物回収量））

・Al回収率（％）＝（粗粒産物中のAl品位×粗粒産物回収量）÷（（粗粒産物中のAl品位×粗粒産物回収量）＋（微粒産物中のAl品位×微粒産物回収量））

【0040】

粗粒産物中のCu品位、Cu回収率およびAl回収率を表1に示した。

【0041】

（実施例2）

実施例1において、炉内に窒素ガスを供給し、酸素濃度を5vol％とした以外は、実施例1と同様にして、焙焼工程、破碎・分離工程を行い、選別後に質量の測定を行い、回収された各種金属の含有割合を求めた。粗粒産物中のCu品位、Cu回収率およびAl回収率を表1に示した。 20

【0042】

（実施例3）

実施例1において、炉内に窒素ガスを供給し、酸素濃度を0vol％とした以外は、実施例1と同様にして、焙焼工程、破碎・分離工程を行い、選別後に質量の測定を行い、回収された各種金属の含有割合を求めた。粗粒産物中のCu品位、Cu回収率およびAl回収率を表1に示した。

【0043】

（比較例1）

実施例1において、炉内に空気を供給し、酸素濃度を21vol％とした以外は、実施例1と同様にして、焙焼工程、および破碎・分離工程を行い、選別後に質量の測定を行い、回収された各種金属の含有割合を求めた。粗粒産物中のCu品位、Cu回収率およびAl回収率を表1に示した。 30

【0044】

（比較例2）

実施例1において、炉内に空気を供給し、酸素濃度を16vol％とした以外は、実施例1と同様にして、焙焼工程、および破碎・分離工程を行い、選別後に質量の測定を行い、回収された各種金属の含有割合を求めた。粗粒産物中のCu品位、Cu回収率およびAl回収率を表1に示した。 40

【0045】

（比較例3）

実施例1において、炉内に窒素を供給し、酸素濃度を0vol％とし、焙焼温度を500℃とし、焙焼後に未溶融の筐体（アルミニウム製）を、レバーシャー（P-3, TRUSCO株式会社製）を用いて切断し、手選別により分離回収した以外は、実施例1と同様にして、焙焼工程、および破碎・分離工程を行った。

【0046】

【表 1】

	酸素濃度 (vol%)	焙焼温度 (°C)	粗粒産物中の Cu品位(%)	回収率(%)	
				Cu	Al
実施例1	10.5	750	90.1	67.2	27.7
実施例2	5	750	93.0	76.9	34.0
実施例3	0(窒素雰囲気)	750	93.0	82.6	26.9
比較例1	21	750	79.0	30.3	35.1
比較例2	16	750	84.6	47.7	31.5
比較例3	0(窒素雰囲気)	500	51.2	97.1	97.5

表 1 の結果から、実施例 1 ～ 3 においては、優れた銅回収率および銅品位が得られた。これに対して、比較例 1 ～ 2 では、銅およびアルミニウムの大部分が前記微粒産物となっており、銅とアルミニウムを分離することができなかった。

また、比較例 3 では、アルミニウム正極集電体が溶融・脆性化せず、破碎・篩分けによって細粒産物側に分離できなかった。

【産業上の利用可能性】

【0047】

本発明のリチウムイオン二次電池からの有価物の回収方法は、リチウムイオン二次電池から前記集電体や前記外装容器等の有価物を高い回収率で回収でき、かつ工程が簡単であることから、リチウムイオン二次電池からの有価物の回収に好適に用いることができる。