

(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
2012年8月2日(02.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/102384 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 7/00 (2006.01) C22B 3/44 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01) C22B 23/00 (2006.01)
C22B 3/04 (2006.01) H01M 10/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051832
- (22) 国際出願日: 2012年1月27日(27.01.2012)
- (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 2011-015404 2011年1月27日(27.01.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友金属鉱山株式会社(SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5丁目1番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 石田 人士 (ISHIDA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 川上 幸恵 (KAWAKAMI, Yukie) [JP/JP]; 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 工藤 敬司(KUDO, Keiji) [JP/JP]; 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 浅野 聡(ASANO, Satoshi) [JP/JP]; 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 小池 晃, 外(KOIKE, Akira et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町8番1号 聖路加タワー32階 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,

[続葉有]

(54) Title: VALUABLE METAL LEACHING METHOD, AND VALUABLE METAL COLLECTION METHOD EMPLOYING THE LEACHING METHOD

(54) 発明の名称: 有価金属の浸出方法及びこの浸出方法を用いた有価金属の回収方法

[図1]

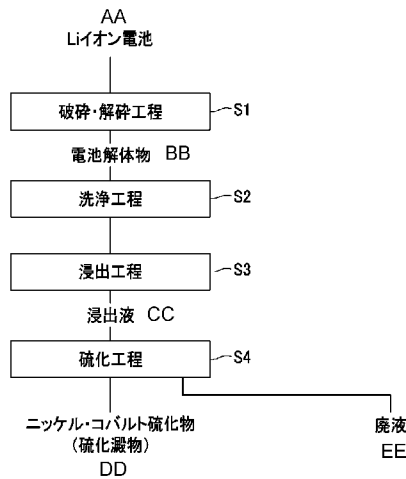


FIG.1

- AA Li ion battery
- S1 Crushing/disassembling step
- BB Disassembled product of battery
- S2 Washing step
- S3 Leaching step
- CC Leaching solution
- S4 Sulfurization step
- DD Nickel/cobalt sulfide (sulfide precipitates)
- EE Liquid waste

(57) Abstract: The present invention provides a valuable metal leaching method and a valuable metal collection method, in each of which the leaching of a valuable metal can be achieved with high efficiency, the amount of a reducing agent to be used can be reduced, and the cost can be reduced. The present invention is characterized in that a positive electrode material is immersed in an acidic solution together with a metal having a poorer reduction potential than that of hydrogen and a valuable metal is allowed to leach from a positive electrode active material.

(57) 要約: 本発明は、有価金属の浸出を効率良く行うことができ、還元剤の使用量を低減でき、コスト削減を図ることができる有価金属の浸出方法及び有価金属の回収方法を提供する。本発明は、酸性溶液中に、水素の還元電位よりも卑な還元電位を有する金属とともに正極材を浸漬させ、正極活物質から有価金属を浸出させることを特徴とする。

WO 2012/102384 A1



CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ

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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：

有価金属の浸出方法及びこの浸出方法を用いた有価金属の回収方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池の正極から有価金属を効率よく、また有価金属を高い浸出率で浸出させる有価金属の浸出方法及びこの浸出方法を用いた有価金属の回収方法に関する。

本出願は、日本国において平成23年1月27日に出願された日本特許出願番号特願2011-015404を基礎として優先権を主張するものであり、この出願は参照されることにより、本出願に援用される。

背景技術

[0002] 最近の地球温暖化傾向に対し、電力の有効利用が求められている。その一つの手段として電力貯蔵用2次電池が期待され、また大気汚染防止の立場から自動車用電源として、大型2次電池の早期実用化が期待されている。また、小型2次電池も、コンピュータ等のバックアップ用電源や小型家電機器の電源として、特にデジタルカメラや携帯電話等の電気機器の普及と性能アップに伴って、需要は年々増大の一途を辿る状況にある。

[0003] これら2次電池としては、使用する機器に対応した性能の2次電池が要求されるが、一般にリチウムイオン電池が主に使用されている。

[0004] このリチウムイオン電池は、アルミニウムや鉄等の金属製の外装缶内に、銅箔からなる負極基板に黒鉛等の負極活物質を固着した負極材、アルミニウム箔等からなる正極基板にニッケル酸リチウムやコバルト酸リチウム等の正極活物質が固着させた正極材、アルミニウムや銅からなる集電体、ポリプロピレンの多孔質フィルム等の樹脂フィルム製セパレータ、及び電解液や電解質等が封入されている。

[0005] ところで、リチウムイオン電池の拡大する需要に対して、使用済みのリチウムイオン電池による環境汚染対策の確立が強く要望され、有価金属を回収

して有効利用することが検討されている。

[0006] 上述した構造を備えたりチウムイオン電池から有価金属を回収する方法としては、例えば特許文献1及び2に記載されるような乾式処理又は焼却処理が利用されている。この場合、有価金属のニッケル、コバルト等は多くが磁石等に再利用されている。

[0007] しかしながら、乾式処理又は焼却処理の方法は、熱エネルギーの消費が大きい。例えば、リチウム(Li)やアルミニウム(Al)を回収できない等の欠点があった。回収金属の純度の問題もあり、リチウムイオン電池への再利用は困難である。また、電解質として六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)が含有されている場合には、炉材の消耗が著しい等の問題もあった。

[0008] このような乾式処理又は焼却処理の問題に対して、特許文献3及び4に記載されているように、湿式処理によって有価金属を回収する方法が提案されている。正極活物質を湿式処理により溶解し、精製することにより、正極活物質を金属Ni、Co、化合物、又は電池材料に再生することができる。この湿式処理による方法においては、酸性溶液等を用いて、リチウムイオン電池の解体物を全て溶解して有価金属を回収する全溶解法が提案されている。しかしながら、この全溶解法の場合、大過剰に存在するアルミニウム、銅(Cu)、鉄(Fe)等の元素に薬品が消費されてしまい、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、リチウム等の有価金属を効果的に回収するには経済的ではなかった。

[0009] リチウムイオン電池から正極材を選択的に剥離して、その正極材から有価金属を効率的に回収する選択剥離法による湿式処理が提案されている。この正極材の選択剥離法においては、先ず、有価金属が含まれる正極活物質を正極基板(正極箔)(Al等)から剥離するのが最初の化学処理とすることが一般的である。正極基板を剥離する処理は、酸性又はアルカリ性の溶液を使用して、正極基板から正極活物質を剥離する。剥離された正極活物質は、3価のNi、Coを含んでいる。正極活物質中のNi、Coの有価金属を浸出させるためには、酸性溶液中にて、正極活物質を固体の状態から液体の状態

、即ち金属イオン状態にすることで、有価金属を浸出させることができる。

[0010] しかしながら、ニッケルやコバルト等の3価の有価金属は酸に容易に溶解しないため、容易に金属イオン状態にすることができない。

[0011] そこで、有価金属を浸出させる方法としては、例えば特許文献5に記載されているように、酸性溶液に亜硫酸塩等の還元剤を添加し、還元剤の還元力を利用する方法がある。この方法は、正極活物質の LiCoO_2 や LiNiO_2 等の化合物を効果的かつ迅速に金属イオンに分解することができ、正極活物質中のニッケル、コバルト等の有価金属を浸出させることができる。

[0012] このような湿式処理による有価金属の浸出方法では、有価金属を浸出させる前に、正極活物質からアルミニウム等の正極基板を剥離する必要があり、この剥離は正極基板を溶解させるために多くのアルカリ溶液が必要となる。また、有価金属を浸出させる際の正極活物質の溶解に必要な還元剤は、Ni、Coと等モルの電子を必要とするため、添加量が多くなる。したがって、このような湿式処理による有価金属の浸出方法では、アルカリ溶液や還元剤の使用量が多くなり、有価金属を浸出させるための費用が嵩み、経済性が損なわれている。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特開平07-207349号公報
特許文献2：特開平10-330855号公報
特許文献3：特開平08-22846号公報
特許文献4：特開2003-157913号公報
特許文献5：特開平11-293357号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] そこで、本発明は、このような実情に鑑みて提案されたものであり、有価金属の浸出を効率良く、高い浸出率で行うことができる有価金属の浸出方法

及び有価金属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

[0015] 上述した目的を達成する本発明に係る有価金属の浸出方法は、リチウムイオン電池の正極材に含まれる有価金属を浸出させる有価金属の浸出方法であって、酸性溶液中に、水素の還元電位よりも卑な還元電位を有する金属とともに正極材を浸漬させ、正極活物質から有価金属を浸出させることを特徴とする。

[0016] また、上述した目的を達成する本発明に係る有価金属の回収方法は、リチウムイオン電池の正極材に含まれる有価金属を回収する有価金属の回収方法であって、酸性溶液中に、水素の還元電位よりも卑な還元電位を有する金属とともに正極材を浸漬させ、正極活物質から有価金属を浸出させる浸出工程を有することを特徴とする。

[0017] 本発明によれば、リチウムイオン電池を構成する正極材から有価金属を浸出するにあたり、有価金属の浸出を効率良く、高い浸出率で行うことができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、第1の実施の形態におけるリチウムイオン電池からの有価金属の回収方法の工程を示す図である。

[図2]図2は、第2の実施の形態におけるリチウムイオン電池からの有価金属の回収方法の工程を示す図である。

[図3]図3は、硫化反応時のpHを変化させたときの硫化剤添加量に対する反応溶液中のコバルト濃度の推移を示すグラフである。

[図4]図4は、硫化反応において添加する硫化剤(Na₂S)の添加量に対するニッケル及びコバルトの濃度の推移を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明に係る有価金属の浸出方法及びこの浸出方法を利用し、リチウムイオン電池から有価金属を回収する有価金属の回収方法について、図面を参照しながら詳細に説明する。

- [0020] 本発明は、リチウムイオン電池から剥離回収した正極活物質を酸性溶液によって浸出させるに際して、正極活物質を構成する化合物を効果的に分解し、正極活物質からの有価金属を効率良く、高い浸出率で回収する方法である。
- [0021] リチウムイオン電池からの有価金属の回収方法において、有価金属が含まれる正極活物質を固体の状態から液体の状態、すなわち金属イオン状態に浸出させることが主要な化学処理のひとつとなる。従来、この浸出処理は、硫酸等の酸性溶液が用いられ、正極活物質である LiCoO_2 や LiNiO_2 等の化合物を分解することが必要であることから、酸素吸着体として負極粉等が添加されていた。しかしながら、その添加物である負極粉等は、放電された状態では還元力が弱く、効果的かつ迅速に正極活物質を構成する化合物を分解させることができず、その結果、正極活物質からの有価金属を効率良くできず、また浸出率を高めることができなかった。
- [0022] そこで、この本発明は、正極活物質を酸性溶液にて浸出するに際して、還元効果の高い金属、つまり水素の還元電位よりも卑な還元電位を有する金属を添加し、その金属の高い還元力により、正極活物質に含まれる LiCoO_2 や LiNiO_2 等の化合物を効果的かつ迅速に分解して、正極活物質からの有価金属の浸出を効率良く、高い浸出率で行うことができる。
- [0023] 本発明において、浸出処理にて添加する金属としては、ニッケル (Ni)、鉄 (Fe)、亜鉛 (Zn)、アルミニウム (Al) 等の金属を用いることができる。中でも、アルミニウムは正極板に用いられているため、正極板を添加する金属として用いることで、別途還元剤を添加することを不要にでき、又は別途還元剤を添加する場合従来よりも少量とすることができるため好ましい。アルミニウムを用いた場合について、第1の実施の形態で説明する。
- [0024] また、浸出処理にて添加する金属としては、ニッケル-水素 (Ni-MH) 電池から回収したニッケルメタル (多孔質ニッケル板、還元焙焼粉) を用いることが好ましい。ニッケル-水素電池から回収したニッケルメタルを用

いることにより、電池材料以外の新規な還元剤を別途準備することなく、同じリサイクル対象であるニッケル-水素電池のメタル部分を活用することにより、コンタミネーションを生じさせることなく、また経済性を損ねることなく、効果的に有価金属が含有された正極活物質を分解することができる。ニッケル-水素電池から回収したニッケルメタルを用いた場合について、第2の実施の形態で説明する。

[0025] <第1の実施の形態>

第1の実施の形態は、リチウムイオン電池を構成する正極材の正極活物質から有価金属を湿式処理により浸出させる際に、還元剤を添加せず又は少量の還元剤で有価金属を酸性溶液中に溶解させて、正極活物質から有価金属を浸出させる方法である。この有価金属の浸出方法は、薬品の使用量を低減でき、コストを削減でき、効率よく有価金属を回収することができるものである。

[0026] 第1の実施の形態では、湿式処理において、リチウム、ニッケル及びコバルトを含む正極活物質及びアルミニウム箔等により形成された正極基板を酸性溶液中で一緒に溶解させることによって、正極基板を還元剤として使用することができるため、正極基板の還元力により正極活物質を還元することができる。これにより、第1の実施の形態では、別途還元剤を添加することなく又は別途添加する還元剤の添加量を従来よりも非常に少なくしても、有価金属を金属イオンとすることができる。

[0027] 具体的に、有価金属の回収方法は、酸性溶液にリチウムイオン電池の正極材を浸漬させ、正極活物質及びこの正極活物質が固着した正極基板と一緒に溶解させ、正極活物質から有価金属を浸出させる浸出工程を有する。

[0028] ここで、正極活物質は、例えば、 LiCoO_2 や LiNiO_2 等であり、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)等の有価金属が含まれている。正極基板としては、アルミニウム箔等である。なお、有価金属の原料となる正極材としては、リチウムイオン電池の製造工程の中間品や、回収スクラップ品等を用いることが好ましい。また、篩選別等の前処理で、正極材をクリーンな原

料にすることが可能であればより好ましい。

[0029] この有価金属を回収する回収方法は、図1に示すように、破碎・解砕工程S1と、洗浄工程S2と、浸出工程S3と、硫化工程S4とを有する。なお、リチウムイオン電池からの有価金属の回収方法については、これらの工程に限られるものではなく、適宜変更することができる。

[0030] (1) 破碎・解砕工程

破碎・解砕工程S1では、使用済みのリチウムイオン電池から有価金属を回収するために、電池を破碎・解砕することによって解体する。このとき、電池が充電された状態では危険であるため、解体に先立って、電池を放電させることにより無害化することが好ましい。

[0031] この破碎・解砕工程S1では、無害化させた電池を、通常の破碎機や解砕機を用いて適度な大きさに解体する。また、外装缶を切断し、内部の正極材や負極材等を分離解体することもできるが、この場合は分離した各部分をさらに適度な大きさに切断することが好ましい。

[0032] (2) 洗浄工程

洗浄工程S2では、破碎・解砕工程S1を経て得られた電池解体物を、アルコール又は水で洗浄することにより、電解液及び電解質を除去する。リチウムイオン電池には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート等の有機溶剤や、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)のような電解質が含まれている。

[0033] 電池解体物の洗浄にはアルコール又は水を使用し、電池解体物を好ましくは10~300g/lの割合で投入して、振盪又は攪拌して有機成分及び電解質を除去する。アルコールとしては、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、及びこれらの混合液が好ましい。電池材料を構成するカーボネート類は一般的に水に不溶であるが、炭酸エチレンは水に任意に溶け、その他の有機成分も水に多少の溶解度を有しているため、水でも洗浄可能である。また、アルコール又は水に対する電池解体物の量については、10g/lより少ないと経済的ではなく、また300g/lよりも多くなると電池

解体物がかさばって洗浄が難しくなる。

[0034] 電池解体物の洗浄は、複数回繰り返して行うことが好ましい。また、例えば最初にアルコールのみを用いて洗浄した後に水を用いて再度洗浄する等、洗浄液の成分を変えて繰り返し行ってもよい。この洗浄工程S2により、有機成分及び電解質に由来するリンやフッ素等を後工程に影響を及ぼさない程度にまで除去することができる。

[0035] (3) 浸出工程

浸出工程S3では、正極基板に正極活物質が固着したまま、即ち正極材を酸性溶液に浸漬させ、酸性溶液を用いて正極基板の溶解と正極活物質からニッケル、コバルト等の金属イオンの浸出を同時に行い、スラリーとする。浸出工程S3では、酸性溶液に、還元効果が高い正極基板のアルミニウム等が含まれているため、正極活物質の LiCoO_2 や LiNiO_2 等の化合物を効果的かつ迅速に金属イオンに分解させることができ、正極活物質中のニッケル、コバルト等の有価金属の浸出率を向上させることができる。

[0036] 酸性溶液としては、硫酸、硝酸、塩酸等の鉱酸のほか、有機酸等を使用することができる。その中でも、コスト面、作業環境面、及び浸出液からニッケルやコバルト等を回収するという観点から、工業的には硫酸溶液を使用することが好ましい。

[0037] 浸出の条件としては、鉱酸や有機酸の濃度、温度、スラリー濃度、攪拌強度等に最適パラメータが存在し、処理に長時間必要となるような非合理的な状態を避けるパラメータを選定する必要がある。例えば、硫酸溶液の場合には、それぞれ、硫酸濃度が $0.5 \sim 10 \text{ mol/l}$ 、酸性溶液のpHが $0 \sim 1$ 、温度が 40°C 以上 100°C 未満、スラリー濃度が $10 \sim 300 \text{ g/l}$ 、攪拌強度は容器内活物質がすべて対流している程度となるようにする。

[0038] 硫酸濃度は、 $0.5 \sim 10 \text{ mol/l}$ であることが好ましく、濃度が高いほど正極活物質や正極基板の溶解反応が速くなり、 4 mol/l を超えると、硫酸ニッケル(NiSO_4)の結晶が生成されやすくなってしまふ。したがって、硫酸の濃度は 4 mol/l とすることが最も好ましい。

- [0039] 硫酸溶液のpHは、0～1とすることが好ましい。硫酸溶液のpHを0～1とすることによって、正極活物質及び正極基板の溶解反応が開始され、酸化還元電位（ORP）（参照電極：銀／塩化銀電極）が低下する。また、硫酸溶液は、正極活物質の溶解反応が進むにつれてpHが上昇するので、反応中にも硫酸を補加して、pHを0～1程度に保持することが好ましい。また、硫酸溶液のpHが1よりも大きい場合には、正極基板が不動態化し、ORPが上昇する。
- [0040] 硫酸溶液の温度は、高くなるほど溶解反応は速くなり、40℃以上、100℃未満とすることが好ましく、70℃～80℃とすることが更に好ましい。硫酸溶液の温度が40℃より低い場合には、溶解速度が遅くなってしまふ。
- [0041] スラリー濃度は、10～300g/lとすることが好ましい。スラリー濃度が10g/lよりも低い場合には、処理すべき液量が増加して処理が非効率的となり、300g/lよりも高い場合には、沈降などにより均一なスラリーを得ることが難しくなり、スラリーの均一性が問題となってしまう。したがって、スラリー濃度を10～300g/lとすることが好ましい。
- [0042] なお、浸出工程S3では、正極基板を全溶解させた後、有価金属を浸出するのに必要な還元力が足りない場合には別途還元剤を添加するようにしてもよい。別途還元剤を添加する場合でも、上述したように正極基板を還元剤として使用しているので、少量添加するだけで正極活物質から有価金属をほぼすべて浸出させることができる。別途添加する還元剤としては、正極基板と同じアルミニウム等が好ましく、従来から使用されている亜硫酸等であってもよい。
- [0043] このような浸出工程S3では、従来のようにアルカリ溶液を用いて正極基板を正極活物質から剥離する前処理を行う必要がなく、有価金属の浸出作業を合理化することができるため、作業効率を上げることができる。
- [0044] また、従来では、正極活物質から正極基板を剥離して、有価金属を浸出させる際に、使用する薬品として、苛性ソーダ、硫酸、亜硫酸ナトリウム（還

元剤)等の多くの薬品を使用し、またアルミ含有廃液処理のコストがかかっていた。一方、この浸出工程S3では、酸性溶液中で正極基板を還元剤として用いて有価金属の浸出を行っているため、正極基板を剥離する際に必要な薬品は不要となり、有価金属を浸出させるために必要な薬品としては主に酸性溶液と必要に応じて添加する還元剤であり、使用する薬品が少なく、コストを大幅に削減することができる。

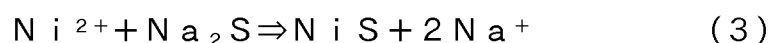
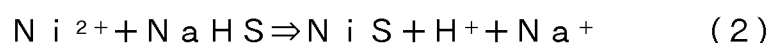
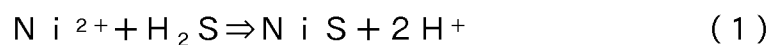
[0045] 特に、浸出工程S3では、正極基板を還元剤として用いることができるため、別途還元剤を添加することが不要であり、又は別途還元剤を添加する場合であっても従来よりも少量でアルミニウム等の安価の還元剤で有価金属を浸出させることができるため、最もコストインパクトの大きい還元剤を使用せず、又は使用量を大幅に削減できるとともに、作業の合理化やアルカリ溶液等の他の薬品の使用量を低減することもできる。

[0046] (4) 硫化工程

硫化工程S4では、浸出工程S3を経て得られた浸出液を反応容器に導入し、硫化剤を添加することによって硫化反応を生じさせ、ニッケル・コバルト混合硫化物を生成することによって、リチウムイオン電池から有価金属であるニッケル、コバルトを回収する。硫化剤としては、硫化水素ガス、硫化ナトリウムや水酸化ナトリウム等の硫化アルカリを用いることができる。

[0047] なお、硫化工程S4を行う際に、浸出液に含有されている不純物、例えば溶解せずに残存している正極基板等を篩選別等の前処理により除去するようにしてもよい。

[0048] 具体的に、この硫化工程S4では、溶液に含まれるニッケルイオン(又はコバルトイオン)が、下記(1)式、(2)式又は(3)式に従って、硫化アルカリによる硫化反応により、硫化物となる。



[0049] 硫化工程S4における硫化剤の添加量としては、例えば、溶液中のニッケ

ル及びコバルトの含有量に対して1.0当量以上とすることが好ましい。硫化剤の添加量を0.1当量以上とすることによって、溶液中のニッケル及びコバルトの濃度を0.001g/l以下とすることができる。

[0050] ただし、操業においては、浸出液中のニッケル及びコバルトの濃度を精確かつ迅速に分析することが困難な場合があることから、それ以上に硫化剤を添加しても反応溶液中のORPの変動がなくなる時点まで硫化剤を添加することがより好ましい。通常、反応は-200~400mV（参照電極：銀/塩化銀電極）の範囲で完結するため、そのORP値に基づいて添加することが好ましい。これにより、溶液中に浸出されたニッケルやコバルトを確実に硫化させることができ、これら有価金属を高い回収率で回収することができる。

[0051] 硫化工程S4における硫化反応に用いる溶液のpHとしては、pH2~4程度が好ましい。また、硫化工程S4における硫化反応の温度としては、特に限定されるものではないが、0~90℃とすることが好ましく、25℃程度とすることがより好ましい。温度が90℃より高い場合では、温度を上昇させるためのコストがかかる等の経済的な問題点が多い。

[0052] このような硫化工程S4では、硫化反応により、リチウムイオン電池の正極活物質に含まれていたニッケル、コバルトを、ニッケル・コバルト硫化物（硫化澱物）として回収することができる。この硫化工程S4では、ニッケル・コバルト硫化物が不純物とは分離して回収でき、不純物は廃液に含まれるようになる。

[0053] 以上のような有価金属の回収方法では、浸出工程S3と硫化工程S4との間に、浸出工程S3を経て得られた浸出液に含まれる正極に由来するアルミニウム、銅、鉄、クロム等の不純物を沈澱物として分離回収する中和工程を設けてもよい。

[0054] 中和剤としては、ソーダ灰や消石灰、水酸化ナトリウム等の一般的な薬剤を用いることができ、これらの薬剤は安価で取り扱いも容易である。

[0055] 溶液のpHとしては、上述した中和剤を添加することによって、pH3.

0～5.5に調整することが好ましい。pHが3.0より小さい場合はアルミニウム、銅を澱物として分離回収することができない。一方で、pHが5.5より大きい場合には、ニッケルやコバルトが同時に沈澱してしまい、アルミニウム及び銅の澱物中に含有されてロスとなるため好ましくない。なお、その他の元素として溶液中に鉄が含有されている場合でも、アルミニウム及び銅と同時に澱物中に分離することができる。

[0056] 中和工程では、上述した浸出工程S3において酸性溶液に正極材を浸漬させているため、正極活物質に含まれていたアルミニウム、銅、鉄、クロム等が浸出液に含まれているが、後の有価金属を回収する硫化工程S4を行う前に除去することができる。この中和工程を行うことによって、有価金属を回収する際に、回収物に不純物が混入することをより防止することができる。

[0057] 上述した有価金属の回収方法では、正極活物質から有価金属を浸出させる浸出工程S3において、正極活物質とともに正極基板も酸性溶液中に浸漬させて一緒に溶解させることによって、正極基板のアルミニウム等が還元剤となり、 LiCoO_2 や LiNiO_2 等の正極活物質から有価金属を浸出させることができる。このため、この有価金属の回収方法では、従来のように正極基板を正極活物質から剥離する前処理を行っておらず、有価金属の浸出作業を合理化することができるため、作業効率を上げることができ、有価金属を効率良く回収することができる。

[0058] また、この有価金属の回収工程では、正極基板を還元剤として用いることにより、別途還元剤を添加することが不要であり、又は別途還元剤を添加する場合には従来よりも少量の還元剤を添加するだけで有価金属を浸出させることができる。これにより、この有価金属の回収工程では、有価金属を浸出させるために必要な薬品としては主に酸性溶液と必要に応じて添加する還元剤であり、最もコストインパクトの大きい還元剤を使用せず、又は使用量を大幅に削減することができ、またアルカリ溶液等の他の薬品の使用量も低減することができるため、コストを削減することができる。

[0059] <第2の実施の形態>

第2の実施の形態は、リチウムイオン電池から剥離回収した正極活物質を酸性溶液によって浸出させるに際して、正極活物質を構成する化合物を効果的に分解し、正極活物質からの有価金属の浸出率を向上させて有価金属の回収率を向上させる方法である。

[0060] まず、第2の実施の形態におけるリチウムイオン電池からの有価金属の回収方法を、図2に示す工程図を参照して以下に説明する。図2に示すように、有価金属の回収方法は、破碎・解砕工程S11と、洗浄工程S12と、正極活物質剥離工程S13と、浸出工程S14と、希土類元素除去工程S15と、中和工程S16と、硫化工程S17とを有する。なお、リチウムイオン電池からの有価金属の回収方法については、これらの工程に限られるものではなく、適宜変更することができる。

[0061] 破碎・解砕工程S11及び洗浄工程S12は、上述した第1の実施の形態に破碎・解砕工程S1及び洗浄工程S2と同様であるため、詳細な説明を省略する。第2の実施の形態では、洗浄工程S12で電解液や電解質を予め除去することによって、後述する正極活物質剥離工程S13での浸出液中に有機成分やリン(P)やフッ素(F)等が不純物として混入することを防ぐことができる。

[0062] (3) 正極活物質剥離工程

正極活物質剥離工程S13では、洗浄工程S12を経て得られた電池解体物を、硫酸水溶液等の酸性溶液や界面活性剤溶液に浸漬させることにより、その正極基板から正極活物質を剥離して分離する。電池解体後も正極活物質は正極基板であるアルミニウム箔に固着しているが、この正極活物質剥離工程S13において電池解体物を硫酸水溶液等の酸性溶液や界面活性剤溶液に投入して攪拌することにより、正極活物質とアルミニウム箔を固体のまままで分離することができる。

[0063] 特に、電池解体物を界面活性剤溶液に浸漬させ機械的に攪拌することにより正極活物質を剥離することが好ましい。これにより、正極活物質に含まれる有価金属が溶液中に溶出することを抑制することができ、有価金属の回収

ロスをなくすことができる。

[0064] なお、この正極活物質剥離工程 S 1 3 では、電池解体物全てを硫酸水溶液や界面活性剤溶液に浸漬してもよいが、電池解体物から正極材部分だけを選び出して浸漬してもよい。

[0065] 酸性溶液として硫酸水溶液を使用する場合、その酸性溶液の pH は pH 0 ~ 3、好ましくは pH 1 ~ 2 の範囲に制御する。硫酸水溶液の pH が 0 未満になると、硫酸濃度が高すぎるためアルミニウム箔と正極活物質の両方が溶出し、両者の分離が困難になる。また、pH が 3 を超えると、硫酸濃度が低すぎるため固着部分の溶出が進まず、正極活物質の剥離が不完全になる。

[0066] 硫酸水溶液に対する電池解体物の投入量としては、10 ~ 100 g / l とすることが適当である。また、リチウムイオン電池を破砕等により解体した際には、その正極材及び負極材は一般的に薄片となっているため、そのまま硫酸水溶液に投入してもよいが、予め 1 辺の長さを 30 mm 角以下に切断しておくことが好ましい。これにより、効率的な分離を行うことができる。

[0067] また、界面活性剤を用いる場合、その使用する界面活性剤の種類としては、特に限定されず、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤等を用いることができ、それらを 1 種単独又は 2 種以上を併せて用いることができる。具体的に、ノニオン性界面活性剤として、例えば、ポリオキシエチレンオクタフルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等が挙げられる。また、アニオン性界面活性剤として、アルキルジフェニルエーテルジスルフォネート及びその塩、ビスナフタレンスルフォネートおよびその塩、ポリオキシアルキルスルホコハク酸エステル及びその塩、ポリオキシエチレンフェニルエーテルの硫酸エステル及びその塩、等が挙げられる。その中でも特に、ポリオキシアルキレンエーテル基を有するノニオン界面活性剤を好適に用いることができる。

[0068] また、界面活性剤の添加量としては、1.5 重量% ~ 10 重量% とすることが好ましい。添加量を 1.5 重量% 以上とすることにより、正極活物質を

高い回収率となるように剥離回収することができる。また、添加量を10重量%以下とすることにより、経済的なロスなく効率的に正極活物質を剥離することができる。また、界面活性剤の溶液のpHとしては、中性とする。

[0069] なお、正極活物質剥離工程S13における正極活物質の分離時間は、硫酸水溶液や界面活性剤溶液の濃度、正極材を含む電池解体物の投入量及び大きさ等によって異なるため、予め試験的に定めておくことが好ましい。

[0070] 正極活物質剥離工程を終了した電池解体物は、篩い分けして、正極基板から分離したニッケル酸リチウムやコバルト酸リチウム等の正極活物質、及びこれに付随するものを回収する。電池解体物全てを処理した場合には、負極活物質である黒鉛等の負極粉、及びこれに付随するものも回収する。一方、正極基板や負極基板の部分、アルミニウムや鉄等からなる外装缶部分、ポリプロピレンの多孔質フィルム等の樹脂フィルムからなるセパレータ部分、及びアルミニウムや銅(Cu)からなる集電体部分等は、分離して各処理工程に供給する。

[0071] (4) 浸出工程

浸出工程S14では、剥離回収された正極活物質から、酸性溶液を用いてニッケル、コバルト等の金属イオンを浸出してスラリーとする。この有価金属の回収方法においては、この浸出工程S14において、還元効果の高い金属、つまり水素より電位が卑な金属を添加する。

[0072] このようにして還元効果の高い金属を添加して正極活物質を浸出することによって、その金属の高い還元力により、正極活物質に含まれる LiCO_2 や LiNiO_2 等の化合物を効果的かつ迅速に金属イオンに分解させることができ、正極活物質中のニッケル、コバルト等の有価金属の浸出率を向上させることができる。

[0073] 還元効果の高い金属としては、ニッケル-水素電池から回収したニッケルメタル(多孔質ニッケル板、還元焙焼粉)を用いる。このように、ニッケル-水素電池から回収したニッケルメタルを用いることにより、電池材料以外の新規な還元剤を別途準備することなく、正極活物質分解のための試薬が節

約できる。また、同じリサイクル対象の電池であるニッケル-水素電池のメタル部分を活用することにより、コンタミネーションを生じさせることなく、また経済性が損なわれることなく、効率的に有価金属含有化合物を分解することができる。

[0074] ニッケル-水素電池から回収したニッケルメタルの添加量としては、溶解させる正極活物質のモル数に対して0.5～2.0倍モルとすることが好ましい。また、酸化還元電位（ORP）（参照電極：銀/塩化銀電極）が、-100～550mVの範囲となるように、ニッケルメタルを添加したり空気又は酸素を吹き込んで調整することが好ましい。このORP値の範囲に調整しながらニッケルメタルを添加することにより、ニッケルメタルを効果的に溶解させることができる。

[0075] この浸出工程S14において、正極活物質の溶解に用いる酸性溶液としては、硫酸、硝酸、塩酸等の鉱酸のほか、有機酸等を使用することができる。その中でも、コスト面、作業環境面、及び浸出液からニッケルやコバルト等を回収するという観点から、工業的には硫酸溶液を使用することが好ましい。

[0076] また、使用する酸性溶液のpHは、高くても2以下とすることが好ましく、反応性を考慮すると0.5～1.5程度に制御することがより好ましい。正極活物質の溶解反応が進むにつれてpHが上昇するので、反応中にも硫酸等の酸を補加して、pHを0.5～1.5程度に保持することが好ましい。

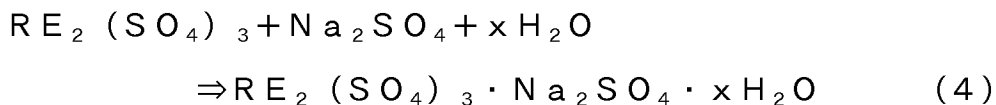
[0077] （5）希土類元素除去工程

希土類元素除去工程S15では、浸出工程S14で得られた浸出液から、希土類元素（RE）を沈殿除去する。

[0078] 浸出工程S14において添加した、ニッケル-水素電池から回収したニッケルメタルは、ランタン（La）、セリウム（Ce）、ネオジウム（Nd）等の希土類元素が含有されており、浸出工程S14において添加することによって、浸出液中にこれら希土類元素が含まれることとなる。希土類元素は、有価金属であるニッケルやコバルト等を後述する硫化工程S17にて硫化

物として回収するにあたり、ニッケルやコバルトと共に沈殿を形成して、ニッケル・コバルト硫化物の品質を損なわせる可能性がある。そこで、この希土類元素除去工程 S 1 5 にて、浸出液中から希土類元素を沈殿除去する処理を行う。これにより、浸出液から希土類元素を効果的に除去し、純度の高い有価金属を効率的に回収することができる。

[0079] 具体的に、希土類元素除去工程 S 1 5 では、浸出液に脱希土類剤としての硫酸ナトリウム等の硫酸アルカリを添加することによって、希土類元素を難溶性の硫酸複塩とする。下記の (4) 式に、希土類元素の難溶性複塩の生成反応を示す。なお、式中の R E は希土類元素を表す。



[0080] 添加する脱希土類剤としての硫酸アルカリは、結晶又は水溶液の形態で添加し、浸出液に混合させる。また、その添加量としては、浸出液に含有される脱希土類元素の 1 0 倍モル以上とすることが好ましい。

[0081] また、この希土類元素の難溶性複塩の生成反応における pH としては、0 ~ 4 とすることが好ましい。希土類元素の難溶性複塩の生成反応は、液中に硫酸アルカリが飽和していればよく、pH が低い場合には影響なく反応が起こる。一方で、pH が高すぎる場合には、ニッケルやコバルト等の有価金属が水酸化物として沈殿を形成してしまい、有価金属の回収ロスとなる。

[0082] また、反応温度としては、6 0 ~ 8 0 °C とすることが好ましい。反応温度が 6 0 °C より低い場合には、所定量の硫酸アルカリに対して希土類元素の難溶性複塩を効果的に生成させることができない可能性がある。一方で、反応温度が高すぎる場合には、温度を上昇させるためのコストがかかり効率的ではない。

[0083] このようにして、希土類元素除去工程 S 1 5 では、回収すべき有価金属であるニッケル、コバルト、リチウム等を沈殿させることなく、希土類元素の硫酸複塩沈殿 (脱 R E 澱物) を形成し、それを濾過することによって希土類元素を分離回収する。この希土類元素除去工程 S 1 5 を経て得られた溶液 (

脱RE終液)は、次に中和工程S16に送られる。

[0084] (6) 中和工程

中和工程S16では、希土類元素除去工程S15を経て希土類元素が除去されたろ液(脱RE終液)を中和剤で中和し、正極及び負極の基板に由来する微量のアルミニウム、銅等を沈殿物として分離回収する。

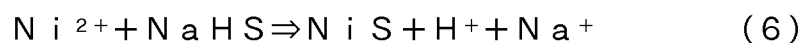
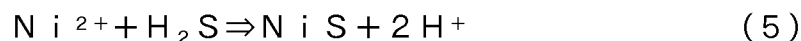
[0085] 中和剤としては、ソーダ灰や消石灰、水酸化ナトリウム等の一般的な薬剤を用いることができ、これらの薬剤は安価で取り扱いも容易である。

[0086] 溶液のpHとしては、上述した中和剤を添加することによって、pH3.0~5.5に調整することが好ましい。pHが3.0未満ではアルミニウム、銅を澱物として分離回収することができない。一方で、pHが5.5より高い場合には、ニッケルやコバルトが同時に沈殿してしまい、アルミニウム及び銅の澱物中に含有されてロスとなるため好ましくない。なお、その他の元素として溶液中に鉄が含有されている場合でも、アルミニウム及び銅と同時に澱物中に分離することができる。

[0087] (7) 硫化工程

硫化工程S17では、中和工程S16を経て得られた溶液を反応容器に導入し、硫化剤を添加することによって硫化反応を生じさせ、ニッケル・コバルト混合硫化物を生成することによって、リチウムイオン電池から有価金属であるニッケル、コバルトを回収する。硫化剤としては、硫化水素ガス、硫化ナトリウムや水酸化ナトリウム等の硫化アルカリを用いることができる。

[0088] 具体的に、この硫化工程S17では、溶液中に含まれるニッケルイオン(又はコバルトイオン)が、下記(5)式、(6)式又は(7)式に従って、硫化アルカリによる硫化反応により、硫化物となる。



[0089] 硫化工程S17における硫化剤の添加量としては、例えば、溶液中ニッケル及びコバルトの含有量に対して1.0当量以上とすることが好ましい。硫

化剤の添加量を1.0当量以上とすることによって、溶液中のニッケル及びコバルトの濃度を0.001g/l以下とすることができる。

[0090] ただし、操業においては、浸出液中のニッケル及びコバルトの濃度を精確かつ迅速に分析することが困難な場合があることから、それ以上に硫化剤を添加しても反応溶液中のORPの変動がなくなる時点まで硫化剤を添加することがより好ましい。例えば、硫化ナトリウムを硫化剤として添加した場合、その硫化ナトリウム飽和液のORP値は-200~400mV程度であることから、そのORP値に基づいて添加することが好ましい。これにより、溶液中に浸出されたニッケルやコバルトを確実に硫化させることができ、これら有価金属を高い回収率で回収することができる。

[0091] また、硫化工程S17における硫化反応の温度としては、特に限定されるものではないが、0~90℃とすることが好ましく、25℃程度とすることがより好ましい。温度が90℃より高い場合では、温度を上昇させるためのコストがかかる等の経済的な問題点が多い。

[0092] ここで、本実施の形態においては、上述したように浸出工程S14においてニッケル-水素電池から回収したニッケルメタルを添加している。そのため、浸出液中には、ニッケルメタル中に含有される希土類元素が含有されることとなる。希土類元素のうち、ランタン、セリウム、ネオジウム等は、上述したように希土類元素除去工程S15における硫酸複塩沈殿反応によって硫酸複塩を形成させて沈殿回収することができる。しかしながら、ニッケルメタルに含有される希土類元素のうち、イットリウム(Y)は硫酸アルカリと複塩を形成しないため、希土類元素除去工程S15において沈殿回収することができない。希土類元素のイットリウムは、この硫化工程S17における硫化剤とは反応しないものの、水酸化物の形態で沈殿を形成し、その沈殿物がニッケル・コバルト硫化物に混入してしまう可能性があり、硫化物の品質を損なわせる。

[0093] そこで、本実施の形態においては、この硫化工程S17における硫化反応に用いる酸性溶液のpHを、pH2~5の範囲に調整する。pHが2より低

い場合には、硫化反応によってニッケル・コバルト硫化物の生成が不完全となり、十分な硫化物を得ることができない。一方で、pHが5より高い場合には、イットリウムが水酸化物の形態で沈殿を形成し、硫化物に混入する可能性がある。溶液のpHの調整にあたっては、硫化反応中に、水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム等を添加して、pH 2～5の範囲に調整する。

[0094] このように、本実施の形態においては、この硫化工程S 17においてpHを調整しながら硫化反応を生じさせることによって、高い浸出率でニッケル及びコバルトを浸出させて得られた浸出液から十分な量のニッケル・コバルト硫化物（硫化澱物）を得ることができるとともに、反応終液（硫化終液）にイットリウムを残存させることができ、品質の良いニッケル・コバルト硫化物を得ることができる。

[0095] <他の実施形態>

本発明は、上述した実施の形態に限られるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において適宜変更することができる。

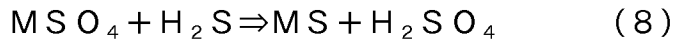
[0096] （浸出工程において添加する還元効果のある添加剤について）

例えば、上述したように、リチウムイオン電池から回収した正極活物質を浸出処理するに際して添加する金属としては、ニッケル-水素電池から回収したニッケルメタルやアルミニウムに限られるものではなく、ニッケル、鉄、亜鉛等の金属を用いることもできる。また、これらのように、水素よりも電位が卑な金属を用いることに限られるものではなく、還元効果の高い亜硫酸塩等の水溶性還元剤を用いることもできる。

[0097] （硫化工程について他の実施形態）

また、上述した硫化工程S 4及び硫化工程S 17では、硫化アルカリによる硫化反応を行う例について説明したが、硫化剤として硫化水素を用いて硫化反応を生じさせるようにしてもよい。すなわち、硫化水素を用いた硫化反応は、浸出工程S 4や浸出工程S 14を経て得られた母液を耐圧性を有する加圧容器からなる反応容器に導入し、その反応容器の気相中に硫化水素を含む硫化用ガスを吹き込んで、液相で硫化水素による硫化反応を生じさせる。

[0098] この硫化水素を用いた硫化反応は、気相の硫化水素濃度に依存する所定の酸化還元電位のもとで、下記（８）式に従って行われる。



（なお、式中のMは、Ni、Coを表す。）

[0099] 前記（８）式の硫化反応の反応容器内の圧力としては、特に限定されるものではないが、100～300kPaであることが好ましい。また、反応の温度は、特に限定されるものではないが、65～90℃であることが好ましい。

[0100] この前記（８）式に基づく硫化反応を行う場合においても、反応溶液のpHを2～5の範囲に調整しながら行うことを要し、これにより反応終液にYを残存させることができ、品質の良い硫化物を得ることができる。

[0101] なお、本実施の形態に係るリチウムイオン電池からの有価金属の回収方法は、上述した各工程からなるものに限られるものではなく、本発明の要旨を変更しない限りにおいて、適宜変更することができる。

実施例

[0102] 以下、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。まず、上述の第1の実施の形態で説明した有価金属の浸出方法についての実施例を説明する。

[0103] （実施例1）

実施例1では、リチウムイオン電池から有価金属のニッケル、コバルトを回収した。まず、原料としてニッケル、コバルトを含む正極活物質が付着したアルミニウム箔からなる正極基板のみ、即ち正極材を二軸破碎機により、1cm角程度の大きさに切断した。

[0104] この正極材を4mol/l、80℃の硫酸溶液に浸漬し、攪拌によって正極基板（Al）の溶解と正極活物質の浸出を同時に行った。正極基板のAlは、正極材全体に対して10wt%程度であり、この切断した正極材30gを80℃で溶解し、最終的に350mlとした。

[0105] 硫酸は、反応を見ながら約1時間かけて徐々に供給し、所定量供給後、攪

拌、反応の進行を維持し、トータル約2時間40分でAlの全溶解を確認した。このスラリー溶液の濃度は、100g/lである。Alが残っている間は、溶液のORPが0mV近傍を動くのであるが、Al量の減少とともに徐々に上がり始め、全量溶解の段階で1000mVを超える程度に達した。

[0106] そして、浸出液中のNi、Coと浸出せずに固体として残渣中に残ったNi、Co量を分析したところ、正極活物質中のNi浸出率は85.8%、Coの浸出率は87.8%、Alは99.7%であった。還元剤を供給しなければほとんど浸出することのない正極活物質（有価金属）が、正極基板（Al）を還元剤として浸出することにより、85%の還元剤を削減することが可能になることが実施例1よりわかる。Niが約85%浸出、つまり約85%還元されていることから、少なくともその分の還元剤の添加は不要となるため、約85%還元剤を削減できているといえる。浸出率は、{浸出液中のNi、Co量} ÷ {(浸出液中のNi、Co量) + (残渣中に残ったNi、Co量)} より求めた。

[0107] なお、上記処理により浸出させることができなかったニッケル及びコバルトは、少量の亜硫酸を添加することによって、すべて浸出させることができた。

[0108] 以上、実施例1から、アルミニウム箔の正極基板のみによって正極活物質中の約85%以上のニッケルやコバルトを浸出させることができ、残りのニッケルやコバルトを少量の亜硫酸で浸出させることによって、ニッケル及びコバルトの浸出率をほぼ100%とすることができる。

[0109] （比較例1）

比較例1では、硫酸溶液の濃度を0.1mol/lに設定したこと以外は、実施例1と同じ条件で正極活物質（有価金属）の浸出を行った。2時間経過後でもほとんどのAlが残っており溶解しておらず、正極活物質（有価金属）の浸出も起こらなかった。

[0110] 以上より、有価金属を浸出する際に、実施例1における条件とすることによって、正極基板のAlが還元剤として働き、約85%以上の有価金属を浸

出すことができることがわかる。

[0111] (実施例2)

次に、上述の第2の実施の形態で説明した有価金属の浸出方法についての実施例を説明する。

[0112] [浸出工程]

リチウムイオン電池を破碎・解砕した後に水で洗浄して得られた電池解体物 (Co : 56%、Li : 7%、F : 1.2%) 100gを、純水500mlを混合し、温度が80℃になるまで加温した。

[0113] そして、この溶液中に、pHが1.0~1.5となるよう硫酸水溶液を添加し、その後pHを一定に保ちながら、ニッケル-水素 (Ni-MH) 電池 (Ni : 65%、Co : 6%、Mn : 3%、Al : 1.93%、La : 11%、Ce : 5%、Nd : 2%、Y : 1%、Pr : 0.4%) から回収した回収物 (基板からの剥離物) を、ORP (参照電極 : 銀/塩化銀電極) 500~550mVになるまで添加し、4時間反応させてスラリーとした。

[0114] 反応終了後のスラリーを、目開き1μmの5C濾紙を用いて濾過し、その濾液と残渣中の各成分をICP発光分光分析装置 (SPS3000 シリナテクノロジー株式会社製) で分析し、浸出率を求めた。表1に浸出液中に含有されている各元素の浸出率を示す。

[0115] [表1]

	Ni(%)	Co(%)	Al(%)	La(%)	Ce(%)	Nd(%)	Y(%)	Mn(%)	Li(%)
浸出率	96.9	94.0	96.0	98.5	98.6	98.6	100.0	99.5	97

[0116] 表1に示されるように、浸出工程において、ニッケル-水素電池から回収した、ニッケル金属をはじめとする回収物を添加することにより、リチウムイオン電池に含まれる有価金属であるNiを96.7%、Coを94%、Liを97%と、それぞれ高い浸出率で浸出することができた。これは、添加したニッケル金属の強い還元効果により、リチウムイオン電池に含まれる正極活物質を効果的に分解させることができ、金属イオンとして浸出する

ことができたためであると考えられる。

[0117] [希土類元素除去工程]

次に、上述した浸出工程で得られた浸出液 262 ml を、回転数 300 rpm で攪拌しながら 65～70℃ になるよう昇温した。その後、脱 RE（希土類）剤として硫酸ナトリウム 10 水塩（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）を、液中希土類元素合計モル数の 1 当量分と、さらに反応終液中の Na 濃度が 6 g/l になるように添加し、15 分間攪拌して、浸出液中に含まれる希土類元素を沈殿除去させた。反応終了後、サンプルを濾過して濾液に Na_2SO_4 を添加し、そのスラリーを、目開き 1 μm の 5C 濾紙を用いて濾過した。その濾液と残渣中の各成分を ICP 発光分光分析装置（SPS3000 シイナテクノロジー株式会社製）で分析し、沈澱率を求めた。

[0118] 表 2 に、希土類元素除去反応前の浸出液に含まれる各元素量を示し、表 3 に、上述した希土類元素除去反応後の浸出液（脱 RE 終液）に含まれる各元素量を示し、表 4 に、希土類元素除去（脱 RE）反応による脱 RE 澱物の沈澱率を示す。

[0119] [表2]

	Ni(g/l)	Co(g/l)	Al(g/l)	La(g/l)	Ce(g/l)	Nd(g/l)	Y(g/l)	Mn(g/l)	Li(g/l)
浸出液	47.0	77.0	1.40	11.0	5.70	1.50	0.87	3.50	7.8

[0120] [表3]

	Ni(g/l)	Co(g/l)	Al(g/l)	La(g/l)	Ce(g/l)	Nd(g/l)	Y(g/l)	Mn(g/l)	Li(g/l)
脱RE終液	50.0	82.0	1.70	0.017	0.007	0.004	0.49	3.50	8.2

[0121] [表4]

	Ni(%)	Co(%)	Al(%)	La(%)	Ce(%)	Nd(%)	Y(%)	Mn(%)	Li(%)
脱RE澱物	0.07	0.08	0.26	95.7	95.8	95.5	42.1	0.50	0.38

[0122] 表2～4に示されるように、希土類元素除去反応を実施することにより、浸出液中に含まれる有価金属であるニッケル、コバルト、リチウムを沈澱させることなく、イットリウムを除く希土類元素（La, Ce, Nd）を、95%以上沈澱除去することができた。これは、硫化ナトリウム等の硫化アルカリを添加することによって、浸出液中に含まれる希土類元素のみを硫酸複塩として効率的に沈澱除去することができたものと考えられる。

[0123] [中和工程・硫化工程]

次に、希土類元素除去工程で得られた反応終液（前記表3）を中和した上で、ニッケル、コバルトの回収を行った。

[0124] まず、希土類元素除去工程を経て得られた反応終液227mlを、室温で、回転数300rpmで攪拌しながら、中和剤として8mol/lのNaOH水溶液を添加してpH4に中和した（中和工程）。

[0125] 次に、硫化剤として硫化ナトリウム（Na₂S）を反応終液中に含まれるニッケル、コバルトの含有量に対して1.1当量添加した。硫化剤添加中は、64重量%の硫酸（H₂SO₄）水溶液でpHを4に調整した。硫化剤添加終了後、pHを4に維持しながら30分間攪拌を継続して硫化反応を生じさせた。

[0126] 表5に、硫化反応終了時の反応終液（硫化終液）に含まれる各元素量を示し、表6に、硫化反応によって形成された有価金属の硫化沈澱率を示す。また、表7に、硫化反応によって形成された硫化澱物の分析値を示す。

[0127] [表5]

	Ni(g/l)	Co(g/l)	Al(g/l)	La(g/l)	Ce(g/l)	Nd(g/l)	Y(g/l)	Mn(g/l)	Li(g/l)
硫化終液	<0.001	0.001	0.50	0.004	0.002	<0.001	1.20	0.20	3.3

[0128] [表6]

	Ni(%)	Co(%)	Al(%)	La(%)	Ce(%)	Nd(%)	Y(%)	Mn(%)	Li(%)
硫化沈澱率	100.0	99.2	2.5	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.2	0.10

[0129] [表7]

	Ni(%)	Co(%)	Al(%)	La(%)	Ce(%)	Nd(%)	Y(%)	Mn(%)	Li(%)
硫化澱物	20	32	0.12	<0.01	<0.01	<0.01	0.13	<0.01	0.03

[0130] 表5及び表6に示されるように、pHを4に維持し、ニッケル、コバルトの含有量に対して硫化剤を1.1当量添加することにより、リチウムイオン電池に含まれる有価金属であるニッケル、コバルトを、略完全に硫化澱物として沈殿回収することができた。

[0131] また、表7からもわかるように、イットリウムを含めた希土類元素を、硫化澱物に混入させることなく、終液中に残存させることができ、品質のよい硫化物を形成させることができた。このことは、硫化反応時において、反応溶液のpHを適切に管理することができたためであると考えられる。

[0132] [硫化工程におけるpH及び硫化剤添加量について]

ここで、硫化工程における硫化反応時のpH及び硫化剤添加量について以下のようにして調べた。

[0133] まず、上述した硫化反応において、硫化反応時のpHを2.0、3.0、4.0にそれぞれ調整して、溶液中のコバルト濃度を調べた。図3に結果を示す。

[0134] 図3の結果から分かるように、硫化反応溶液のpHを2.0、3.0、4.0のいずれに調整した場合でも、 Na_2S の添加量を多くすることによって、コバルトの硫化物の生成量を高めることができ、溶液中のコバルト濃度を低減させることができた。そして、その中でも、溶液のpHを4.0とした場合には、 Na_2S を約1.1当量添加することによって、溶液中のコバルト濃度を0.01g/l以下にすることができ、他のpH条件よりも少ない硫化剤の添加量で、溶液中の略全てのコバルトを硫化させることができた。

[0135] 次に、より詳細に、硫化剤である Na_2S の添加量と溶液中のニッケル及びコバルトの濃度との関係について調べた。具体的には、溶液のpHを4.0とし、 Na_2S の添加量を変化させたときのニッケル及びコバルトの濃度推移

を調べた。図4に結果を示す。

[0136] 図4の結果から分かるように、硫化剤である Na_2S の添加量を多くすることによって、溶液中のニッケル及びコバルトの濃度を減少させることができた。また、 Na_2S の添加量を1.1当量とすることによって、溶液中に存在する略全てのニッケル及びコバルトの硫化物を生成させることができ、溶液中のニッケル、コバルトの濃度をそれぞれ 0.001 g/l 以下程度まで減少させることができた。

請求の範囲

- [請求項1] リチウムイオン電池の正極材に含まれる有価金属を浸出させる有価金属の浸出方法であって、
酸性溶液中に、水素の還元電位よりも卑な還元電位を有する金属とともに上記正極材を浸漬させ、正極活物質から上記有価金属を浸出させることを特徴とする有価金属の浸出方法。
- [請求項2] 上記酸性溶液に上記正極材を浸漬させ、上記正極活物質及びこの正極活物質が固着した正極基板を溶解させて、上記正極活物質から上記有価金属を浸出させる請求項1記載の有価金属の浸出方法。
- [請求項3] 上記正極基板は、アルミニウム箔であることを特徴とする請求項2記載の有価金属の浸出方法。
- [請求項4] 上記水素の還元電位よりも卑な還元電位を有する金属は、ニッケル-水素電池から得られるニッケルメタルであることを特徴とする請求項1記載の有価金属の浸出方法。
- [請求項5] 上記有価金属は、ニッケル及びコバルトであることを特徴とする請求項1記載の有価金属の浸出方法。
- [請求項6] リチウムイオン電池の正極材に含まれる有価金属を回収する有価金属の回収方法であって、
酸性溶液中に、水素の還元電位よりも卑な還元電位を有する金属とともに上記正極材を浸漬させ、正極活物質から上記有価金属を浸出させる浸出工程を有することを特徴とする有価金属の回収方法。
- [請求項7] 上記酸性溶液に上記正極材を浸漬させ、上記正極活物質及びこの正極活物質が固着した正極基板を溶解させて、上記正極活物質から上記有価金属を浸出させる請求項6記載の有価金属の回収方法。
- [請求項8] 上記正極基板は、アルミニウム箔であることを特徴とする請求項7記載の有価金属の回収方法。
- [請求項9] 更に、上記浸出工程で得られた浸出液に硫化剤を添加して、上記有価金属の混合硫化物を形成する硫化工程を有することを特徴とする請

求項6記載の有価金属の回収方法。

[請求項10] 更に、上記硫化工程の前に、上記浸出工程で得られた浸出液を中和剤で中和し、上記浸出液に含まれている不純物の金属を沈澱物として分離回収する中和工程を有することを特徴とする請求項9記載の有価金属の回収方法。

[請求項11] 上記水素の還元電位よりも卑な還元電位を有する金属は、ニッケル-水素電池から得られるニッケルメタルであることを特徴とする請求項6記載の有価金属の回収方法。

[請求項12] 更に、上記浸出工程で得られた浸出液に硫酸アルカリを添加し、該浸出液中に含まれる希土類元素を硫酸複塩として除去する希土類元素除去工程を有することを特徴とする請求項11記載の有価金属の回収方法。

[請求項13] 上記希土類除去工程を経て得られた母液に硫化剤を添加し、該母液のpHを2～5に調整の下、前記ニッケル及びコバルトの混合硫化物を形成する硫化工程を有することを特徴とする請求項12記載の有価金属の回収方法。

[請求項14] 上記有価金属は、ニッケル及びコバルトであることを特徴とする請求項6記載の有価金属の回収方法。

補正された請求の範囲
[2012年5月25日(25.05.2012)国際事務局受理]

- [請求項 1] (補正後) リチウムイオン電池の正極材に含まれるニッケル、コバルト及びリチウムの有価金属を浸出させる有価金属の浸出方法であって、
酸性溶液中に、水素の還元電位よりも卑な還元電位を有する金属とともに上記正極材を浸漬させ、正極活物質から上記有価金属を浸出させることを特徴とする有価金属の浸出方法。
- [請求項 2] 上記酸性溶液に上記正極材を浸漬させ、上記正極活物質及びこの正極活物質が固着した正極基板を溶解させて、上記正極活物質から上記有価金属を浸出させる請求項 1 記載の有価金属の浸出方法。
- [請求項 3] 上記正極基板は、アルミニウム箔であることを特徴とする請求項 2 記載の有価金属の浸出方法。
- [請求項 4] 上記水素の還元電位よりも卑な還元電位を有する金属は、ニッケル-水素電池から得られるニッケルメタルであることを特徴とする請求項 1 記載の有価金属の浸出方法。
- [請求項 5] (削除)
- [請求項 6] (補正後) リチウムイオン電池の正極材に含まれるニッケル、コバルト及びリチウムの有価金属を回収する有価金属の回収方法であって、
酸性溶液中に、水素の還元電位よりも卑な還元電位を有する金属とともに上記正極材を浸漬させ、正極活物質から上記有価金属を浸出させる浸出工程を有することを特徴とする有価金属の回収方法。
- [請求項 7] 上記酸性溶液に上記正極材を浸漬させ、上記正極活物質及びこの正極活物質が固着した正極基板を溶解させて、上記正極活物質から上記有価金属を浸出させる請求項 6 記載の有価金属の回収方法。
- [請求項 8] 上記正極基板は、アルミニウム箔であることを特徴とする請求項 7 記載の有価金属の回収方法。
- [請求項 9] 更に、上記浸出工程で得られた浸出液に硫化剤を添加して、上記有価金属の混合硫化物を形成する硫化工程を有することを特徴とする請求項 6 記載の有価金属の回収方法。

- [請求項 1 0] 更に、上記硫化工程の前に、上記浸出工程で得られた浸出液を中和剤で中和し、上記浸出液に含まれている不純物の金属を沈澱物として分離回収する中和工程を有することを特徴とする請求項 9 記載の有価金属の回収方法。
- [請求項 1 1] 上記水素の還元電位よりも卑な還元電位を有する金属は、ニッケル-水素電池から得られるニッケルメタルであることを特徴とする請求項 6 記載の有価金属の回収方法。
- [請求項 1 2] 更に、上記浸出工程で得られた浸出液に硫酸アルカリを添加し、該浸出液に含まれる希土類元素を硫酸複塩として除去する希土類元素除去工程を有することを特徴とする請求項 1 1 記載の有価金属の回収方法。
- [請求項 1 3] (補正後) 上記希土類除去工程を経て得られた母液に硫化剤を添加し、該母液の pH を 2 ~ 5 に調整の下、ニッケル及びコバルトの混合硫化物を形成する硫化工程を有することを特徴とする請求項 1 2 記載の有価金属の回収方法。
- [請求項 1 4] (削除)

[図1]

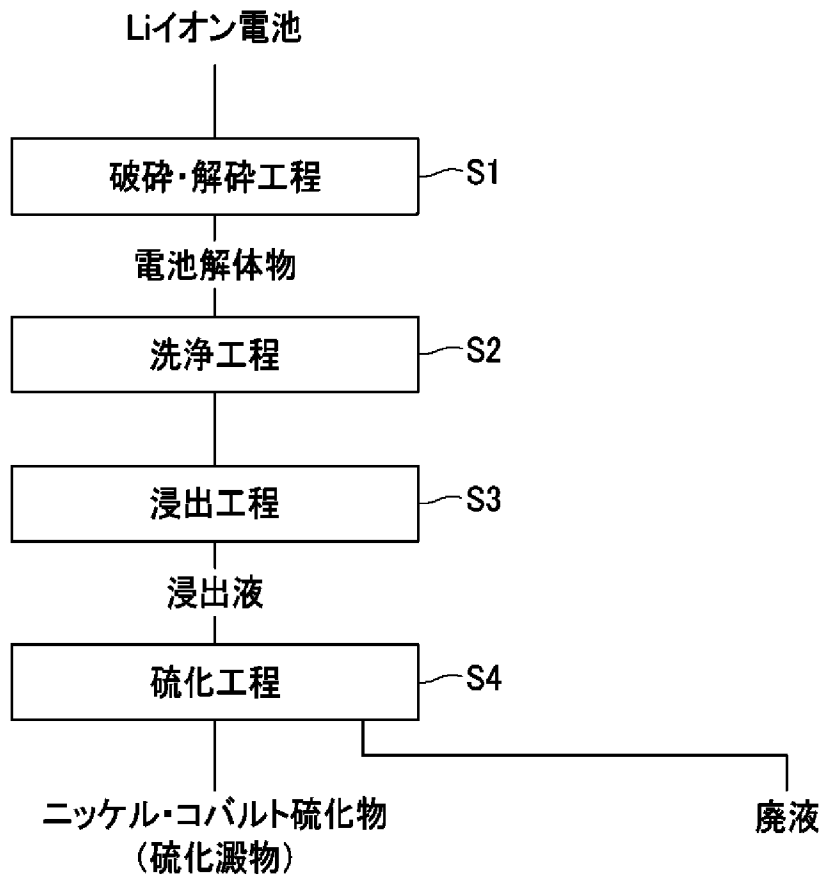


FIG.1

[図2]

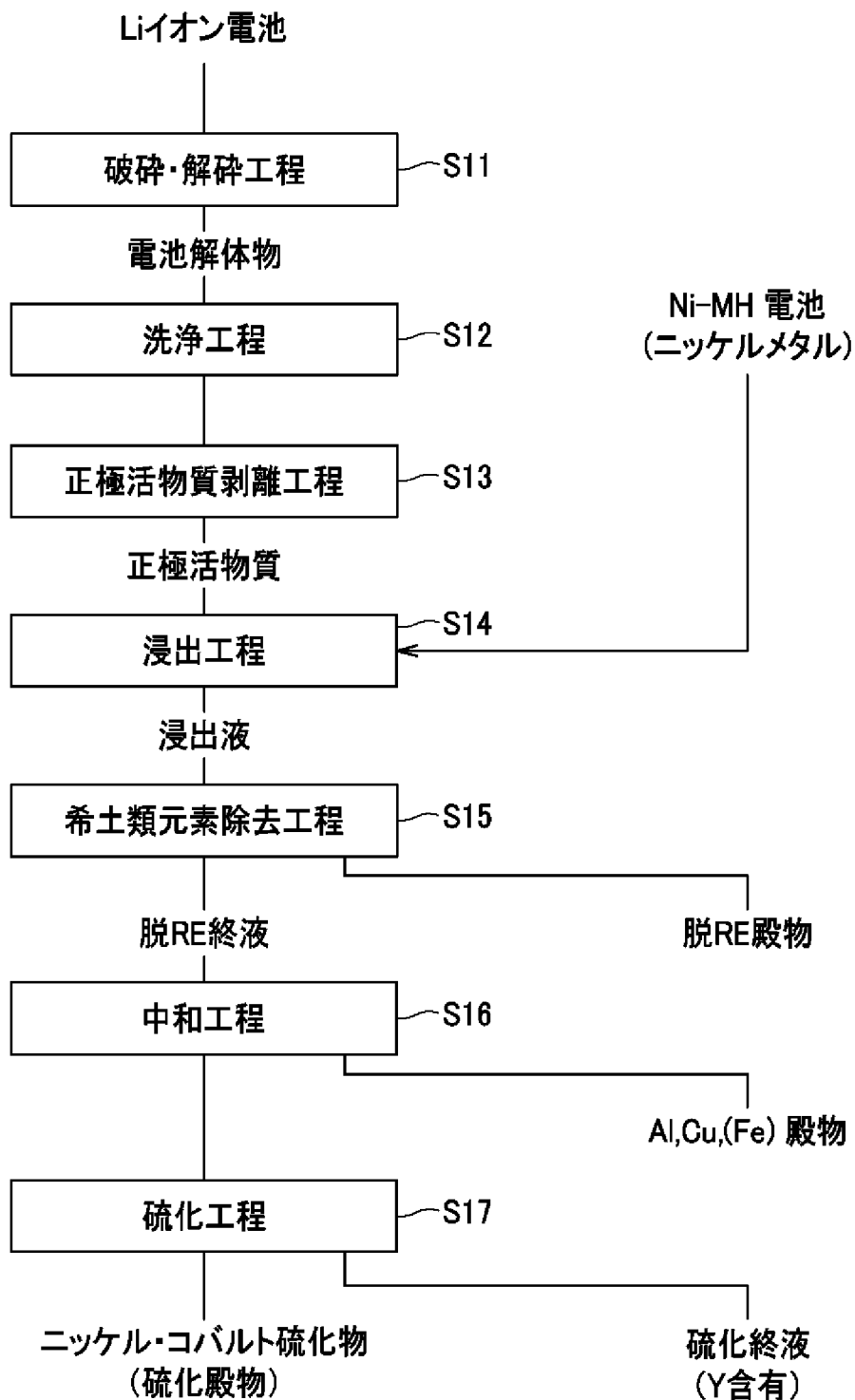


FIG.2

[図3]

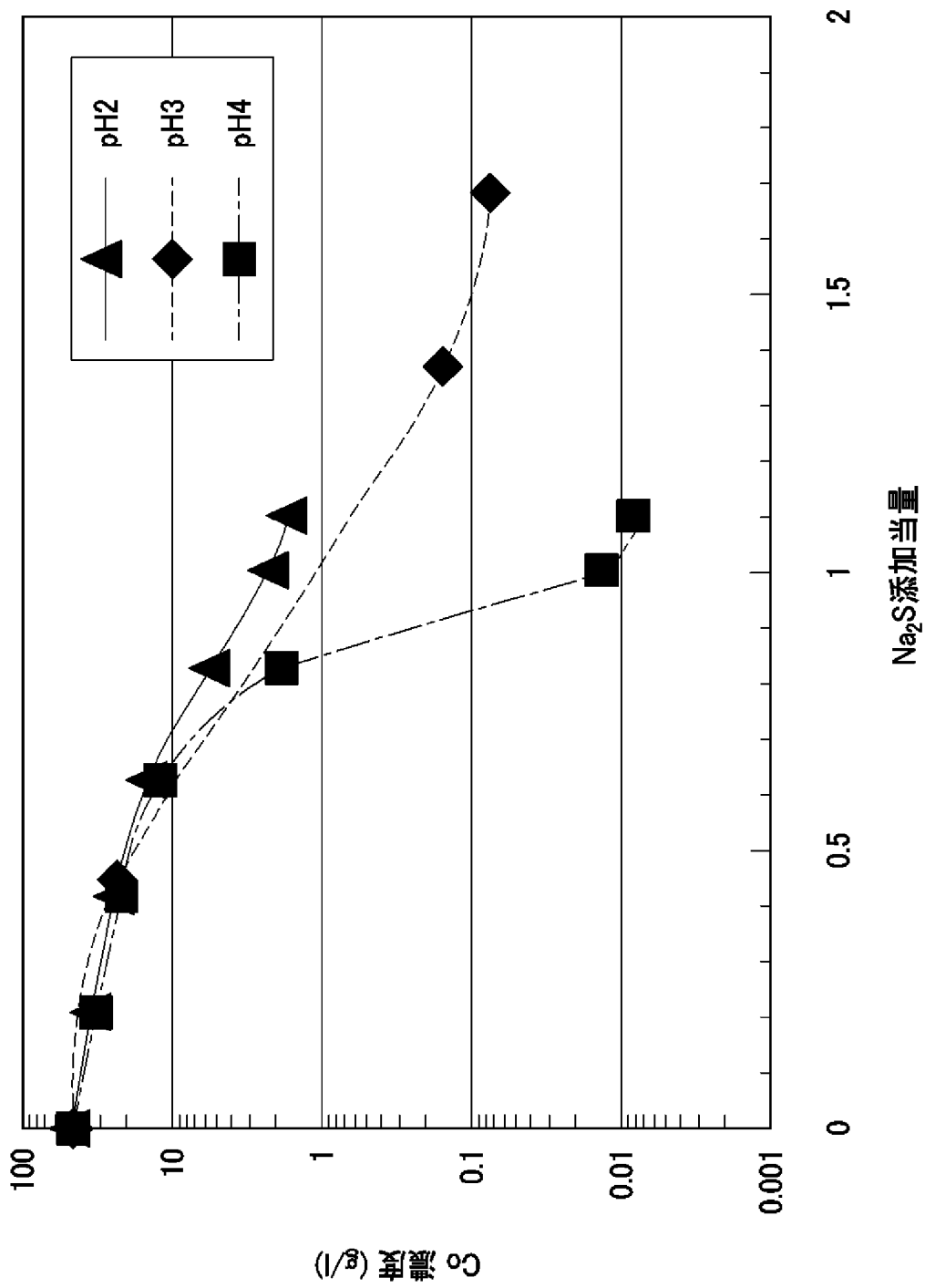


FIG.3

[図4]

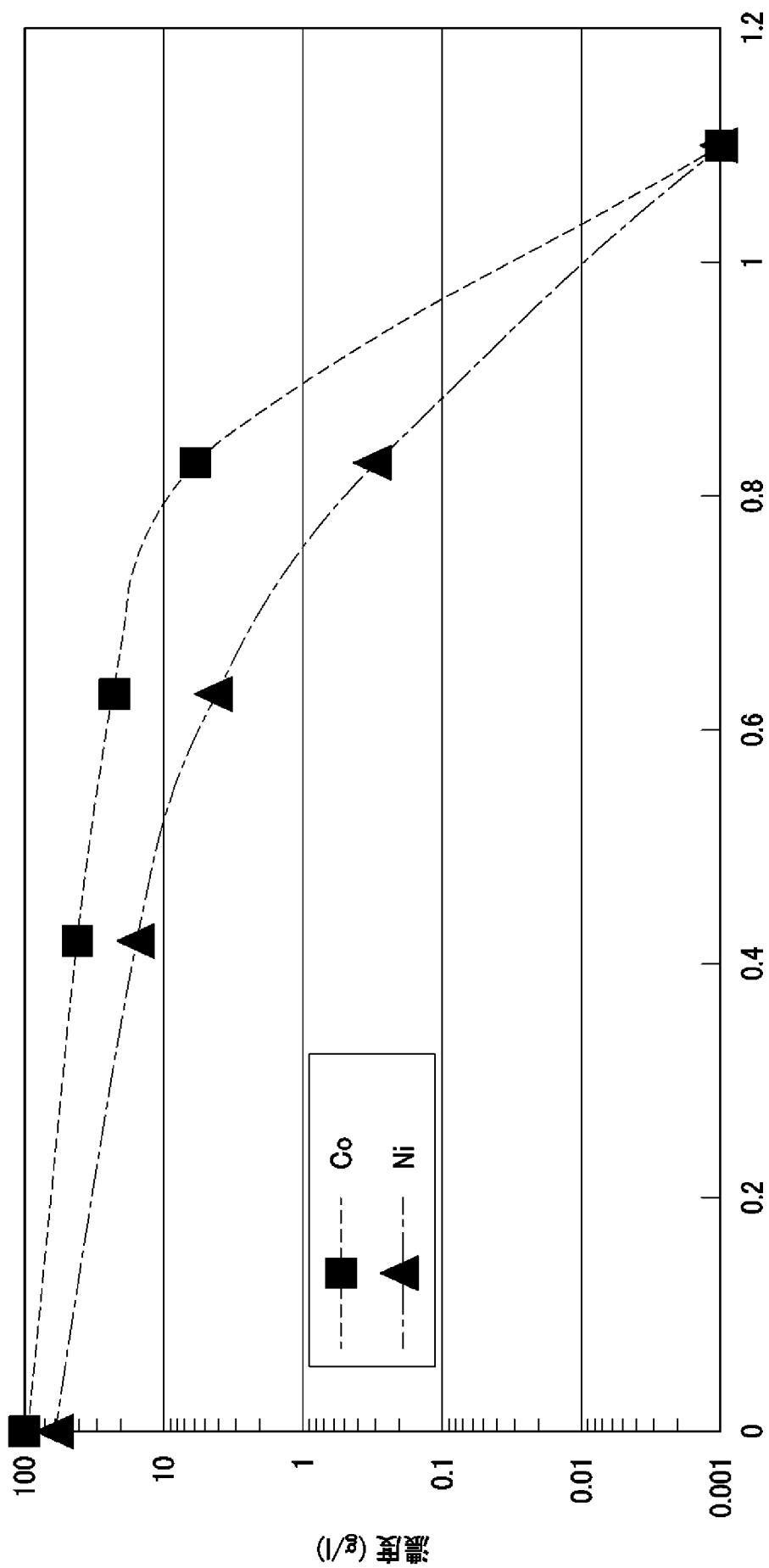
Na₂S添加当量

FIG.4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B7/00(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i, C22B3/04(2006.01)i, C22B3/44(2006.01)i, C22B23/00(2006.01)i, H01M10/54(2006.01)i

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)

C22B1/00-61/00, B09B3/00, H01M10/54

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
E, X	JP 2012-36419 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims; paragraphs [0037], [0038], [0052] (Family: none)	1, 4-6, 9, 11, 14 2, 3, 7, 8, 10, 12, 13
A	JP 7-207349 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 08 August 1995 (08.08.1995), (Family: none)	1-14
A	JP 6-346160 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 20 December 1994 (20.12.1994), (Family: none)	1-14

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
06 March, 2012 (06.03.12)

Date of mailing of the international search report
19 March, 2012 (19.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22B7/00(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i, C22B3/04(2006.01)i, C22B3/44(2006.01)i, C22B23/00(2006.01)i, H01M10/54(2006.01)i

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))

Int.Cl. C22B1/00-61/00, B09B3/00, 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

日本国实用新案公報	1922-1996年
日本国公開实用新案公報	1971-2012年
日本国实用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録实用新案公報	1994-2012年

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)

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
E, X E, A	JP 2012-36419 A (住友金属鉱山株式会社) 2012. 02. 23, 特許請求の範囲、【0037】、【0038】、【0052】 (ファミリーなし)	1, 4-6, 9, 11, 14 2, 3, 7, 8, 10, 12, 13
A	JP 7-207349 A (住友金属鉱山株式会社) 1995. 08. 08, (ファミリーなし)	1-14
A	JP 6-346160 A (住友金属鉱山株式会社) 1994. 12. 20, (ファミリーなし)	1-14

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。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「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矛盾するものではなく、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

06. 03. 2012

国際調査報告の発送日

19. 03. 2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河野 一夫

4 K 9833

電話番号 03-3581-1101 内線 3435