

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-526953

(P2014-526953A)

(43) 公表日 平成26年10月9日 (2014. 10. 9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B09B 5/00 (2006.01)	B09B 5/00 Z A B A	4 D 0 0 4
B03D 1/02 (2006.01)	B03D 1/02 A	4 D 0 7 7
B01F 17/38 (2006.01)	B01F 17/38	4 G 0 4 8
H01M 10/54 (2006.01)	H01M 10/54	5 H 0 3 1
C01G 51/00 (2006.01)	C01G 51/00 A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)		

(21) 出願番号 特願2014-517083 (P2014-517083)
 (86) (22) 出願日 平成24年6月19日 (2012. 6. 19)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年2月13日 (2014. 2. 13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/043119
 (87) 国際公開番号 W02012/177620
 (87) 国際公開日 平成24年12月27日 (2012. 12. 27)
 (31) 優先権主張番号 61/499, 498
 (32) 優先日 平成23年6月21日 (2011. 6. 21)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 599006351
 アドバンスド テクノロジー マテリアルズ、インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国、コネチカット州 06810、ダンブリー、コマー ス ドライブ 7
 (74) 代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸
 (74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池からの酸化リチウムコバルトの回収方法

(57) 【要約】

【課題】酸化リチウムコバルトを直接回収することができる方法であって、現在公知のリチウムイオン電池をリサイクルする方法より環境に優しい方法の提供。

【解決手段】使用済みリチウムイオン電池から酸化リチウムコバルトを回収する方法であって、当業界で現在公知の方法より環境に優しい方法。本方法は、テルペンおよび形式的に水和されたテルペンなどの再生可能で生分解性のある溶媒を用いた泡浮遊工程を含む。本方法は、第2の寿命での用途のために、Li : Co比を約1 : 1に戻す再リチウム化工程も含むことができる。

【選択図】 図1

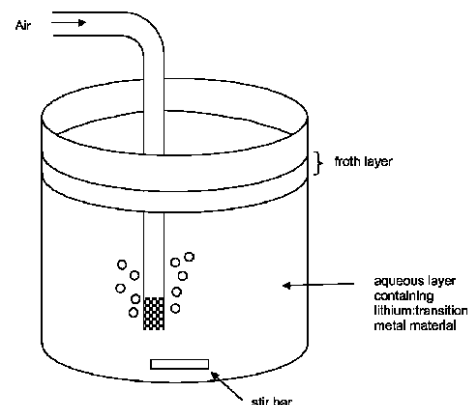


FIGURE 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料から炭素を分離する方法であって、
前記炭素および少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料を含む固体マスを、少なくとも 1 つの起泡剤および少なくとも 1 つの捕集剤を含む配合物と接触させて、混合物を生成させる工程と、
泡層を発生させるために前記混合物を通して気体を導入する工程と、
液層から前記泡層を分離する工程と、
を含み、
前記泡層が炭素を含み、
前記液層が少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料を含む、
方法。

10

【請求項 2】

前記少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料が $LiCoO_2$ を含む、
請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

バブリングさせる前に、前記混合物に水を加える工程をさらに含む、
請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの起泡剤が、テルピネオール、シトロネロール、メントール、リナロール、ボルネオール、イソボルネオール、フェンキルアルコール、ジヒドロミルセノール、ネロールおよびその組合せからなる群から選択される形式的に水和されたテルペンを含む、
請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つの起泡剤が少なくとも 1 種のテルピネオールを含む、
請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記配合物が、メチルイソブチルカルビノールを実質的に含まない、
請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つの捕集剤が、リモネン、フェランドレン、テルピネン、ピネン、カンフェン、カラ - 3 - エン、サビネン、ツジエン、アロオシメン、オシメン、ミルセン、ジヒドロミルセン、およびその組合せからなる群から選択される不飽和炭化水素テルペンを含む、
請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 つの捕集剤がリモネンを含む、
請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記配合物が、ケロシンを実質的に含まない、
請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 10】

前記分離する工程が、容器の縁からのオーバーフローをかき取り、すくい取る工程を含む、
請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

前記少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料を液層から分離する工程をさらに含む、
請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

50

少なくとも１つのリチウム：遷移金属材料、炭素およびポリマー結合剤を含む断片を、リチウムイオン電池の他の構成材から分離する工程であって、ポリマー結合剤を前記断片から分離して、少なくとも１つのリチウム：遷移金属材料および炭素を含む固体マスを得る工程をさらに含む、
請求項１～１１のいずれかに記載の方法。

【請求項１３】

前記リチウム：遷移金属材料を再リチウム化して約１：１のLi：M（Mは遷移金属である）原子比を得る工程をさらに含む、
請求項１～１２のいずれかに記載の方法。

【請求項１４】

前記泡層を、前記混合物を通して気体をバブリングさせることによって発生させる、
請求項１～１３のいずれかに記載の方法。

【請求項１５】

前記液層が水系である、
請求項１～１４のいずれかに記載の方法。

【請求項１６】

前記配合物が強酸を実質的に含まない、
請求項１～１５のいずれかに記載の方法。

【請求項１７】

強酸の使用を必要としない、
請求項１～１５のいずれかに記載の方法。

【請求項１８】

前記強酸が硫酸、硝酸、過塩素酸、塩酸、臭化水素酸およびヨウ化水素酸からなる群から選択される、
請求項１６または１７に記載の方法。

【請求項１９】

少なくとも１つのリチウム：遷移金属材料から炭素を分離する方法であって：
（a）前記炭素および少なくとも１つのリチウム：遷移金属材料を含む固体マスを、少なくとも１つの起泡剤および少なくとも１つの捕集剤を含む配合物と接触させて、混合物を生成させる工程と；
（b）泡層および液層を発生させる工程と；
（c）液層から前記泡層を分離する工程と；
を含み、

前記泡層が炭素を含み、
前記液層が少なくとも１つのリチウム：遷移金属材料を含む、
方法。

【請求項２０】

前記泡層を、前記混合物を通して気体をバブリングさせることによって発生させる、
請求項１９に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

[0001] 本発明は、一般にリチウムイオン電池からリチウム－遷移金属種を直接回収する方法に関する。特に、本発明は、リチウムイオン電池、好ましくは使用済みリチウムイオン電池から酸化リチウムコバルトを直接回収する方法に関する。回収された酸化リチウムコバルト材料は再リチウム化して二次使用に有用なLi：Co比を実現することができる。

【背景技術】

【０００２】

[0002] 現在、周知の蓄電池技術は、リチウムイオン（Liイオン）、ニッケルカドミウム

10

20

30

40

50

(NiCd) およびニッケル金属水素化物 (NiMH) を含む。各電池は、一般に電極とその間にあるイオン伝導性電解質を備える多数のセルを含む。例えば、ロッキングチェア型リチウムイオン電池として公知の充電式リチウムイオンセルは、通常基本的に2つの電極、陰極と陽極、ならびにその間にある非水性のリチウムイオン伝導性電解質を含む。陰極 (負極) は、リチウムイオンをインターカレートすることができる炭素質電極である。リチウム保持電極である陽極 (正極) も、リチウムイオンをインターカレートすることができる。炭素陰極はリチウム種を可逆的に貯蔵することができ、適切な有機結合剤 (例えば、ポリフッ化ビニリデン、PVdF) によって電気化学的に導電性の電流コレクター (例えば、銅箔) と結合する各種の炭素 (例えば、黒鉛、コークス、炭素繊維等) のいずれかを含む。陽極は、適切な有機結合剤によって電気化学的に導電性の電流コレクター (例えば、アルミニウム箔) と結合した遷移金属およびカルコゲニドなどの材料を含む。カルコゲニド化合物には、バナジウム、チタン、クロム、銅、モリブデン、ニオブ、鉄、ニッケル、コバルトおよびマンガンなどの金属の酸化物、硫化物、セレン化物およびテルル化物が含まれる。リチウム化された遷移金属酸化物は、今のところ、好ましい正極インターカレーション化合物である。適切な陽極材料の例には、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 および LiFePO_4 、他の金属酸化物およびドーパント元素、例えばチタン、マグネシウム、アルミニウム、ホウ素等とのその固溶体および/または組合せが含まれる。

10

【0003】

[0003] 使用済みリチウムイオン電池を再生利用するために、いくつかの工業的プロセスが開発されている。1つの商業的リサイクルプロセスは、窒素またはアルゴンなどの低温液体を用いて温度を低下させ、冷却された電池を粉砕することによって、前記電池の反応性を低下させる工程を含む。次いでその凍結された電池を、水酸化物塩と炭酸ナトリウムでできた大量の苛性水溶液に浸漬させる。リチウムなどの活性セル材料は反応して水素と熱を放出する。こうした苛酷な条件下で水素は発火し、すべての可燃性有機溶媒を燃焼させる。さらに、このプロセスは酸溶解工程を必要とする。このプロセスの最後で、酸化コバルトおよび炭酸リチウム、ならびに、より少ない程度の紙およびプラスチック、カーボンブラック、および金属のくずも二次的な副産物として回収される。他の方法は、使用済み Li イオン電池からの酸化コバルトの回収を含む。このプロセスは使用済みセルの焼成を含み、電解質の燃焼によってもたらされるコジェネレーションを利用する。酸化コバルトは、新しい Li イオン電池の製造において直接再使用するために回収される。他の方法は、リチウムおよびコバルトの酸溶解、およびそれに続く、独立にその塩または酸化物としての金属の沈澱に主として依存する。不利なことには、この酸溶解プロセスは苛酷な酸の使用を必要とし、塩素ガス、三酸化硫黄および亜酸化窒素 (NO_x) などの副生成物をもたらす。

20

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

[0004] 当業界において、酸化リチウムコバルトを直接回収することができる方法であって、現在公知のリチウムイオン電池をリサイクルする方法より環境に優しい方法のニーズがある。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

[0005] 本発明は一般に、リチウムイオン電池からリチウム - 遷移金属種を直接回収する方法に関する。特に、本発明は、リチウムイオン電池、好ましくはリチウムイオン電池から酸化リチウムコバルトを直接回収する方法に関する。回収された酸化リチウムコバルト材料を再リチウム化して二次使用に有用な $\text{Li}:\text{Co}$ 比を得ることができる。

【0006】

[0006] 一態様では、少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料から炭素を分離する方法であって、前記炭素および少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む固体マスを、少なくとも1つの起泡剤および少なくとも1つの捕集剤 (collecting agent) を含む配合

50

物と接触させて混合物を生成させる工程と、泡層 (froth layer) を発生させるためにその混合物を通して気体を導入する工程と、液層からその泡層を分離する工程とを含み、その泡層が炭素を含み、その液層が少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料を含む方法を説明する。

【0007】

[0007] 他の態様では、少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料から炭素を分離する方法であって：

(a) 前記炭素および少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料を含む固体マスを、少なくとも 1 つの起泡剤および少なくとも 1 つの捕集剤を含む配合物と接触させて混合物を生成させる工程と；

(b) 泡層および液層を発生させる工程と；

(c) 液層からその泡層を分離する工程とを含み、その泡層が炭素を含み、その液層が少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料を含む方法を説明する。

【0008】

[0008] 本発明の他の態様、特徴および利点は、後続する開示および添付の特許請求の範囲からより完全に明らかになるう。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】 [0009] 図 1 は、使用されたリチウムイオン電池からの酸化リチウムコバルトを精製するための、発生した泡の浮遊装置を例示する。

【発明を実施するための形態】

【0010】

[0010] 本発明は一般に、リチウムイオン電池、例えば使用済みリチウムイオン電池から、リチウム - 遷移金属材料、例えば酸化リチウムコバルトを直接回収する方法に関する。回収された酸化リチウムコバルト材料を再リチウム化して二次使用に有用な Li : Co 比を得ることができる。

【0011】

[0011] 本明細書で定義される「リチウム：遷移金属材料」は、これらに限定されないが、酸化リチウムコバルト (LiCoO_2)、リン酸鉄リチウム、酸化リチウム鉄、酸化リチウムマンガン (LiMnO_2)、酸化リチウムニッケルおよび酸化リチウムニッケルコバルトアルミニウムを含む、リチウムならびにコバルト、鉄、マンガンおよびニッケルなどの遷移金属を含む化合物に相当する。有利なことに、本明細書で説明する方法は、リチウムと対になっている遷移金属に関係なく、リチウム：遷移金属材料を回収することができる。特に好ましい実施形態では、遷移金属はコバルトを含む。最も好ましくは、リチウム：遷移金属材料は酸化リチウムコバルトを含む。

【0012】

[0012] 本明細書で定義される「実質的に含まない (substantially devoid)」は、その組成物の総重量に対して約 2 重量%未満、より好ましくは 1 重量%、最も好ましくは 0.1 重量%未満に相当する。

【0013】

[0013] 本明細書で定義される「再リチウム化」は、リチウムおよび遷移金属を含む材料を取り、リチウムと遷移金属の原子比を 1 : 1 未満から最大で約 1 : 1 まで増大させるプロセスである。

【0014】

[0014] 本明細書で定義される「炭素」には、結晶黒鉛、無定型黒鉛、グラフェン、熱分解黒鉛、酸化黒鉛、黒鉛繊維、カーボンナノチューブ、導電性炭素、黒鉛化炭素または α (六角形に配列された炭素原子) または β (菱面体的に配列された炭素原子) 型の黒鉛を含む任意の炭素質種が含まれる。

【0015】

[0015] 本明細書で定義される「強酸」には、硫酸、硝酸、過塩素酸、塩酸、臭化水素酸

10

20

30

40

50

およびヨウ化水素酸が含まれる。

【 0 0 1 6 】

[0016] 一般的に言えば、リチウムイオン電池、特にリチウム金属ゲルおよび固体高分子電解質型蓄電池は、少なくとも1つの負極活性材料、セパレーター、電解質、1つの正極活性材料、電流コレクターおよびセルケーシングを備える。前記電池をリサイクルするプロセスは、手作業かまたは機械的に電池を開ける工程と、さらに処理する前に電気化学セル（EC）を不活性雰囲気下で、より小さな部分に粉碎（例えば、細断）する工程を含む。より大きな断片（fraction）を微細な断片から分離することができる。粉碎された微細な断片は、炭素、リチウム：遷移金属材料、およびポリマー結合剤、例えばポリフッ化ビニリデンを含む。細断された物質を処理してポリマー結合剤を除去する。その後、本明細書で説明する新規な方法は、少なくとも1つの有機溶媒を用いて、リチウム：遷移金属材料から炭素を分離するための泡浮遊工程を含む。泡の浮遊が完了したら、その泡を液体から分離することができる。この液体はリチウム：遷移金属材料を含み、泡は炭素を含む。有利なことに、このプロセスは、強酸（すなわち、硫酸、硝酸、過塩素酸、塩酸、臭化水素酸またはヨウ素酸）の使用を全く必要としない。

10

【 0 0 1 7 】

[0017] 高いエネルギー効率のためにはアルゴン、二酸化炭素または窒素などの不活性雰囲気下での粉碎が好ましいが、低温細断は、粉碎されたリチウムイオン電池廃棄物を得るための可能性のある手法である。例えば、低温流体と回転式切断ミルの組合せは、柔らかいセル材料を固くしてそれに脆性を付与し、粉碎し易くすることになり、回転式切断ミル周りで不活性雰囲気を維持することによって、安全な運転条件が確保される。低温細断は通常、工具鋼または硬質の超硬合金でできた鋭いナイフを備えた切断ミルを用いて、好ましくは液体アルゴンの連続流のもとで運転しながら実施される。得られる切断物は通常1ミリメートルより小さい。過大なサイズの切断物は、アルゴン下でふるいにかけて除去され、切断ミルに再循環される。アルゴンは当業者に周知のように蒸発させて回収することができ、低温の細断された使用済みECのマスは、その容器の底部から排出される。

20

【 0 0 1 8 】

[0018] 細断の後、炭素、リチウム：遷移金属材料およびポリマー結合剤（例えば、ポリフッ化ビニリデン）を含む微細な粉末が存在する。好ましくは、ポリマー結合剤をその粉末から分離して、ポリマー結合剤を実質的に含まない固体マスを得る。ポリマー結合剤は、溶媒または溶媒／界面活性剤組成物にそれを溶解して粉末から分離することができる。例えば、ポリマー結合剤は、非催奇性溶媒にそれを溶解して粉末から分離することができるが、催奇性溶媒の使用が考えられる。催奇性溶媒を使用する場合、前記催奇性溶媒を回収し、再使用して廃棄物を最小限にすることができる。あるいは、粉末を焼却することによって、ポリマー結合剤を粉末から除去することができる。さらに他の代替法では、ポリマー結合剤を、当業界で周知の超臨界流体技術を用いて粉末から除去することができる。さらに他の代替法では、ポリマー結合剤を、連続処理のために流れの中で実施できる、二相抽出系技術を用いて粉末から除去することができる。ポリマー結合剤の除去に続いて、残留する固体マスは炭素およびリチウム：遷移金属材料を含み、さらに処理する前に、前記固体マスを乾燥することが好ましい。溶媒が高沸点溶媒である場合はすぐことも考えられ、高沸点溶媒をより揮発性の溶媒で置き換えると乾燥は容易になる。

30

40

【 0 0 1 9 】

[0019] 本開示のためには、ポリマー結合剤を溶解するための溶媒は、アルコール、エーテル、ピロリジノン、グリコール、カルボン酸、グリコールエーテル、アミン、ケトン、アルデヒド、アルカン、アルケン、アルキン、アミドおよびケトン、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールおよび高級アルコール（ジオール、トリオール等を含む）、トルエン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1 - ペンタノール、1 H, 1 H, 9 H - ペルフルオロ - 1 - ノナノール、ペルフルオロヘプタン酸、1 H, 1 H, 7 H - ドデカフルオロ - 1 - ヘプタノール、ペルフルオロペンタン酸、1 H, 1 H, 8 H, 8 H - ドデカフルオロ - 1, 8 - オクタンジオール、2, 2, 3, 3,

50

4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1, 6 - ヘキサンジオール、5 H - ペルフルオロペンタン酸、n - ブチルヘプタフルオロブチレート、テトラヒドロフラン (THF)、N - メチルピロリジノン (NMP)、シクロヘキシルピロリジノン、N - オクチルピロリジノン、N - フェニルピロリジノン、2 - ピロリドン、ギ酸メチル、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、テトラメチレンスルホン (スルホラン)、ジメチルスルホン、ジエチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフルフラールアルコール、フルフラール、フェノキシ - 2 - プロパノール (PPh)、プロピオフェノン、乳酸エチル、酢酸エチル、安息香酸エチル、アセトニトリル、アセトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジオキサン、 β - ブチリルラクトン、 γ - ブチリルラクトン、 γ - カプロラクトン、 ϵ - カプロラクトン、 δ - ヘキサラクトン、 α - アンゲリカラクトン、ウンデカン酸 γ - ラクトン、シクロヘキサノン、アセチルアセトン、3 - ペンタノン、アセトン、5 - ヒドロキシ - 2 - ペンタノン、2, 5 - ヘキサンジオン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、ブタノン、2 - メチル - 2 - ブタノン、4 - ヒドロキシ - 2 - ブタノン、シクロペンタノン、2 - ペンタノン、1 - フェニルエタノン、ベンゾフェノン、2 - ヘキサノン、3 - ヘキサノン、2 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、エチル n - ブチルケトン、エチル n - アミルケトン、メチルイソプロピルケトン、ジエチルケトン、ジシクロヘキシルケトン、2, 6 - ジメチルシクロヘキサノン、2 - アセチルシクロヘキサノン、2, 4 - ペンタンジオン、二塩基性エステル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、コハク酸ジメチル、フタル酸ジエチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、アジピン酸ジエチル、グルタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、酒石酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、炭酸ブチレン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸グリセリン、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジメチルアセトアミド、アセトフェノン、3, 4 - ジヒドロ - 2 H - ピラン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールメチルエーテル (DPGME)、トリプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコール n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコール n - プロピルエーテル (DPGPE)、トリプロピレングリコール n - プロピルエーテル、プロピレングリコール n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコール n - ブチルエーテル、トリプロピレングリコール n - ブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテルおよびその組合せからなる群から選択される種を含む。一実施形態では、溶媒は、NMP、二塩基性エステル、炭酸アルキレン、炭酸グリセリン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレンまたはその組合せを含む。

【0020】

[0020] 溶媒 / 界面活性剤組成物のための適切な界面活性剤は、フルオロ界面活性剤、エトキシ化フルオロ界面活性剤、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、アルキルフェノールエトキシレート、ヒマシ油エトキシレート、脂肪酸エトキシレート、アルキルエトキシレート、アルキルフェニルエトキシレート、ポリオキシエチレングリコールドデシルエーテル、フッ素化ポリエーテルならびに上記の少なくとも1つを含む組合せを含むことができる。例えば、界面活性剤は、エトキシ化フルオロ界面活性剤、例えば ZONYL (登録商標) FSO - 100 または FSN - 100 フルオロ界面活性剤 (DuPont Canada Inc., Mississauga, Ontario, Canada)、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、例えば PLURONIC (登録商標) 17R4 または 25R4 (BASF)、ポリオキシエチレングリコールドデシルエーテル、例えば BRIJ (登録商標) 35P、アルキルフェノールエトキシレート、例えば TRITON (登録

10

20

30

40

50

商標) X - 1 0 0、ヒマシ油エトキシレート、例えば S U R F O N I C (登録商標) C O (Huntsmen Chemical、Texas、USA)、脂肪酸エトキシレート、例えば S U R F O N I C (登録商標) E - 4 0 0 M O (Huntsmen Chemical、Texas、USA)、D Y N O L (登録商標) 6 0 4 (Air Products)、フッ素化ポリエーテル、例えば P O L Y F O X (商標) P F - 1 5 9 (Omnova Solutions, Inc.) およびその組合せであってよい。あるいは、またはそれに加えて、界面活性剤は、スクロースエステル(例えば、ステアリン酸スクロース、パルミチン酸スクロース、ヤシ脂肪酸スクロース、ラウリン酸スクロース、ジステアリン酸スクロース、ジパルミチン酸スクロース、ジ・ヤシ脂肪酸スクロース、ジラウリン酸スクロース、混合ジエステルおよびその混合物)、エトキシ化脂肪アルコール、ポリエトキシ化脂肪アルコール、グリセロールモノ・脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールの脂肪酸エステル、ポリエトキシ化ソルビタン脂肪酸エステル、アルキルグリコシド、アルキルポリオシド、中級分枝鎖(mid-chain branched)アルコール、ポリビニルアルコール、エーテル、ピロリドン、モノグリセリド、ソルビタンエステル(例えば、モノラウリン酸ソルビタン、モノパルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン)、ポリソルベート界面活性剤(例えば、ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート)、非ヒドロキシル末端ノニオン性界面活性剤およびその組合せを含むことができる。存在する場合、好ましくは界面活性剤は、Z O N Y L (登録商標) F S O - 1 0 0、F S N - 1 0 0、P L U R O N I C (登録商標) 1 7 R 4、P L U R O N I C (登録商標) 2 5 R 4、B R I J (登録商標) 3 5 P、S U R F O N I C (登録商標) C O - 4 2、S U R F O N I C (登録商標) E - 4 0 0 M O、P O L Y F O X (商標) P F - 1 5 9 およびその組合せを含む。

【0021】

[0021] ポリマー性結合剤の除去の後、残留固体マスは炭素および少なくとも1つのリチウム：遷移金属化合物を含む。したがって、一態様では、リチウム：遷移金属材料から炭素を分離する、泡浮遊をもとにした方法を説明する。泡浮遊には、水系カラムの頂部に安定した泡状の層(「泡」)を発生させる起泡剤、およびその泡層中の所望化合物または望ましくない不純物を濃縮するように働く捕集器を使用する。一実施形態では、少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料から炭素を分離する方法であって、前記炭素および少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む固体マスを、少なくとも1つの起泡剤および少なくとも1つの捕集剤を含む配合物と接触させて混合物を生成させる工程と；泡層および液層を発生させる工程と；液層からその泡層を分離する工程とを含み、その泡層が炭素を含み、その液層が少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む方法を説明する。他の実施形態では、L i C o O₂を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料から炭素を分離する方法であって、前記炭素およびL i C o O₂を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む固体マスを、少なくとも1つの起泡剤および少なくとも1つの捕集剤を含む配合物と接触させて混合物を生成させる工程と；泡層および液層を発生させる工程と；液層からその泡層を分離する工程とを含み、その泡層が炭素を含み、その液層がL i C o O₂を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む方法を説明する。さらに他の実施形態では、リチウム：遷移金属材料から炭素を分離する方法であって、前記炭素および少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む固体マスを、少なくとも1つの起泡剤および少なくとも1つの捕集剤を含む配合物と接触させて混合物を生成させる工程と、泡層を発生させるためにその混合物を通して気体を導入する工程と、液層からその泡層を分離する工程とを含み、その泡層が炭素を含み、その液層が少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む方法を説明する。一実施形態では、L i C o O₂を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料から炭素を分離する方法であって、前記炭素およびL i C o O₂を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む固体マスを、少なくとも1

つの起泡剤および少なくとも1つの捕集剤を含む配合物と接触させて混合物を生成させる工程と、泡層を発生させるためにその混合物を通して気体を導入する工程と、液層からその泡層を分離する工程とを含み、その泡層が炭素を含み、その液層が LiCO_2 を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む方法。有利なことに、このプロセスは強酸の使用を全く必要としない。好ましくは、液層は水系である。泡浮遊装置の概略図を図1に例示する。

【0022】

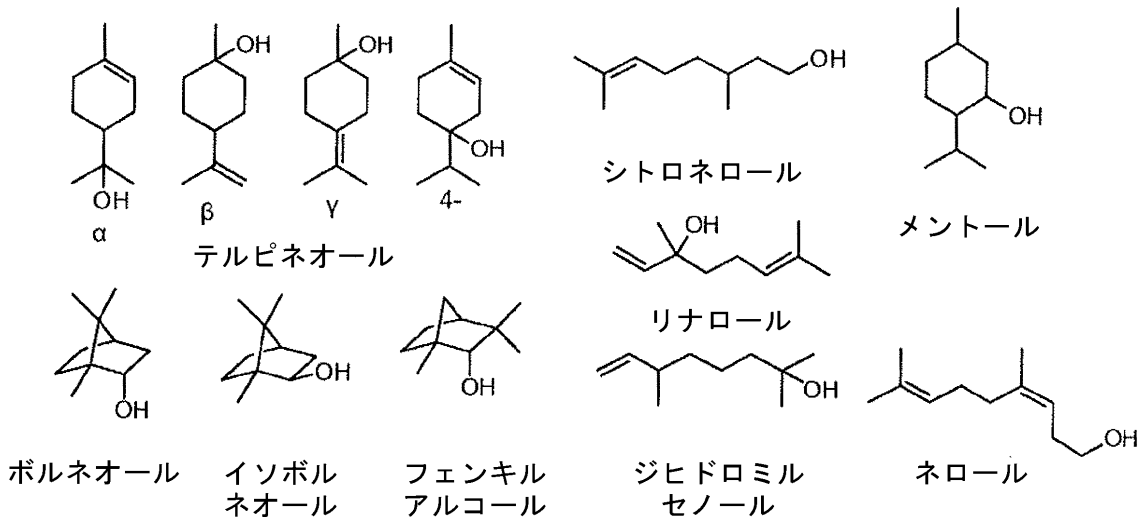
[0022] 理論に拘泥するわけではないが、起泡剤は、水の表面張力を低下させて、親水性材料、例えば炭素がその上に集まる泡 (foam) の層の中へ上昇して入る気泡を安定化させると考えられる。少なくとも1つの起泡剤は環境に優しいものが好ましく、それらには、これらに限定されないが、以下に例示するようなテルピネオール、シトロネロール、メントール、リナロール、ボルネオール、イソボルネオール、フェンキルアルコール、ジヒドロミルセノール、ネロールおよびその組合せを含む形式的に (formally) 水和されたテルペンが含まれる。当業界で公知の他の起泡剤には、メチルイソブチルカルビノール (MIBC) が含まれるが、本明細書で説明する起泡剤は、好ましくは、メチルイソブチルカルビノールおよび再生不可能な資源から誘導される他の起泡剤を実質的に含まないものである。好ましくは、起泡剤はテルピネオールを含む。

10

【0023】

【化1】

20



30

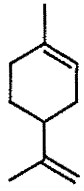
【0024】

[0023] 理論に拘泥するわけではないが、捕集剤は、混合物中の成分の1つ、例えば炭素に優先的に吸着してそれをより疎水性の状態にし、それによって上昇する気泡とそれが合体すると考えられる。少なくとも1つの捕集剤は、環境に優しいことが好ましく、これらに限定されないが、以下に例示するようなりモネン、フェランドレン、テルピネン、ピネン、カンフェン、カラ-3-エン、サビネン、ツジェン、アロオシメン、オシメン、ミルセン、ジヒドロミルセンおよびその組合せを含む不飽和炭化水素テルペンを含む。捕集剤は、好ましくは、ケロシンおよび再生不可能な資源から誘導される他の捕集剤を実質的に含まないものである。好ましくは、捕集剤はリモネンを含む。

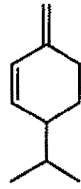
40

【0025】

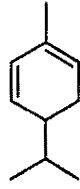
【化 2】



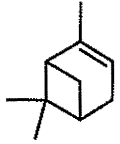
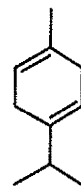
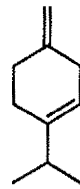
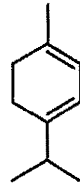
リモネン



フェランドレン



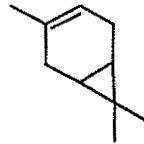
テルピネン



ピネン



カンフェン



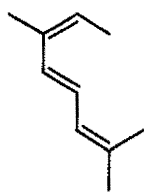
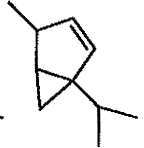
カラ-3-エン



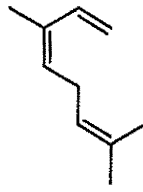
サビネン



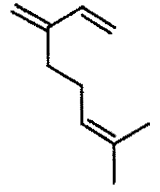
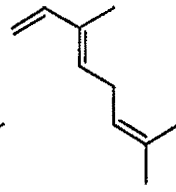
ツジエン



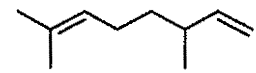
アロオシメン



オシメン



ミルセン



ジヒドロミルセン

【 0 0 2 6 】

[0024] 好ましくは、捕集剤はリモネンを含み、起泡剤はテルピネオール、すなわち α -、 β -、 γ -、4 - テルピネオールまたはその任意の組合せを含む。有利なことに、リモネンはかんきつ油から誘導され、再生可能で生分解性があり、テルピネオールの引火点はメチルイソブチルカルピノールのそれより高い。したがって、他の実施形態では、リチウム：遷移金属材料から炭素を分離する方法であって、前記炭素および少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む固体マスを、少なくとも1つの起泡剤およびリモネンを含む配合物と接触させて混合物を生成させる工程と、泡層を発生させるためにその混合物を通して気体を導入する工程と、液層からその泡層を分離する工程とを含み、その泡層が炭素を含み、その液層が少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む方法を説明する。さらに他の実施形態では、少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料から炭素を分離する方法であって、前記炭素および少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む固体マスを、テルピネオールおよび少なくとも1つの捕集剤を含む配合物と接触させて混合物を生成させる工程と、泡層を発生させるためにその混合物を通して気体を導入する工程と、液層からその泡層を分離する工程とを含み、その泡層が炭素を含み、その液層が少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む方法を説明する。さらに他の実施形態では、少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料から炭素を分離する方法であって、前記炭素および少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む固体マスを、少なくとも1つの起泡剤およびリモネンを含む配合物と接触させて混合物を生成させる工程と、泡層を発生させるためにその混合物を通して気体を導入する工程と、液層からその泡層を分離する工程とを含み、その泡層が炭素を含み、その液層が LiCO_2 を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料

10

20

30

40

50

を含む方法。さらに他の実施形態では、 LiCoO_2 を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料から炭素を分離する方法であって、前記炭素および LiCoO_2 を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む固体マスを、テルピネオールおよび少なくとも1つの捕集剤を含む配合物と接触させて混合物を生成させる工程と、泡層を発生させるためにその混合物を通して気体を導入する工程と、液層からその泡層を分離する工程とを含み、その泡層が炭素を含み、その液層が LiCoO_2 を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む方法。さらに他の実施形態では、 LiCoO_2 を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料から炭素を分離する方法であって、前記炭素および LiCoO_2 を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む固体マスを、テルピネオールおよびリモネンを含む配合物と接触させて混合物を生成させる工程と、泡層を発生させるためにその混合物を通して気体を導入する工程と、液層からその泡層を分離する工程とを含み、その泡層が炭素を含み、その液層が LiCoO_2 を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む方法。有利なことに、このプロセスは強酸の使用を全く必要としない。好ましくは、液層は水系である。

10

20

30

【0027】

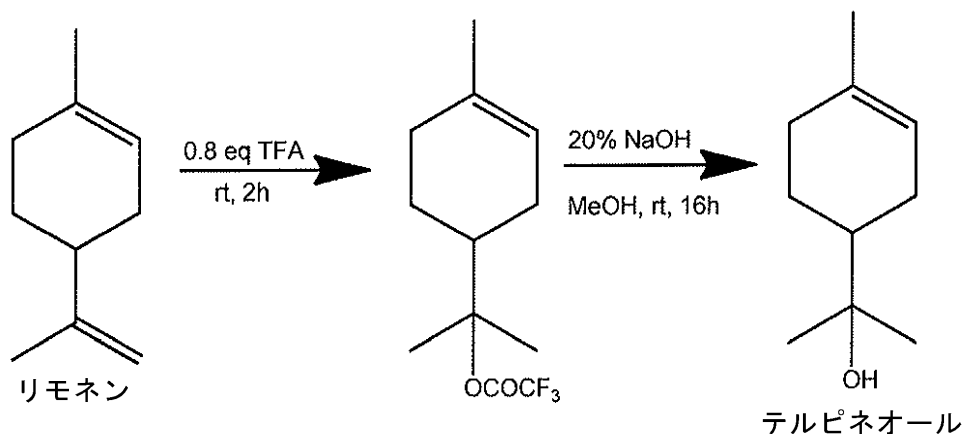
[0025] 炭素およびリチウム：遷移金属材料を含む固体マスは乾燥するかまたは水のスラリーとして存在することができる。炭素、リチウム：遷移金属材料、少なくとも1つの起泡剤および少なくとも1つの捕集剤を含む混合物を、好ましくは、当業者に容易に理解されるようにしてかき混ぜる、例えば攪拌する。浮遊は、矩形状もしくは円筒状の機械的にかき混ぜられているセルもしくはタンク、浮遊カラム、ジェームソンセル (Jameson cell) または脱インキ浮遊装置中で、室温で実施することができる。泡を発生させるために導入される気体は、慣用的な空気、窒素、酸素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素、亜酸化窒素、水素およびその任意の組合せを含むことができることを理解されるはずである。その気体は慣用的な空気を含み、泡はバブリングによって発生させることが好ましい。当業者は、泡の発生を達成するように、バブリング速度を容易に決定することができることを理解されるはずである。気体は、焼結管 (fritted tube) を用いてセル、タンクまたはカラム中に導入することができる。泡層は、当業者が容易に理解されるように、液層の泡を「すくい取る (skimming)」かあるいはかき取ることによって液層から容易に分離することができる。さらに、泡層は、すくい取るまたはかき取ることなく、そのセルまたは容器の縁からオーバーフローさせることができる。液層からの泡層の分離に続いて、泡層を処理してその中に含まれる濃縮された炭素質材料を回収し、液層を処理して液層の底部に含まれる少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を回収することができる。好ましくは、液層は水系である。

【0028】

[0026] 有利なことに、リモネンを、次の反応：

【0029】

【化3】



40

にしたがって、トリフルオロ酢酸 (TFA) で処理してテルピネオールに転換させることが

50

できる。反応が約 50 % の転換率に達した後、リモネンとテルピネオールを、少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料から炭素を分離する方法で使うことができる。したがって、他の実施形態では、少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料から炭素を分離する方法であって、前記炭素および少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料を含む固体マスを、少なくとも 1 つの捕集剤（この捕集剤は前記固体マスとのその接触の前に捕集剤と起泡剤の混合物に転換されている）および少なくとも 1 つの起泡剤と接触させる工程と、泡層を発生させるためにその混合物を通して気体を導入する工程と、液層からその泡層を分離する工程とを含み、その泡層が炭素を含み、その液層が少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料を含む方法を説明する。一実施形態では、 LiCO_2 を含む少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料から炭素を分離する方法であって、前記炭素および LiCO_2 を含む少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料を含む固体マスを、少なくとも 1 つの捕集剤（この捕集剤は前記固体マスとのその接触の前に捕集剤と起泡剤の混合物に転換されている）および少なくとも 1 つの起泡剤と接触させる工程と、泡層を発生させるためにその混合物を通して気体を導入する工程と、液層からその泡層を分離する工程とを含み、その泡層が炭素を含み、その液層が LiCO_2 を含む少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料を含む方法。好ましくは、液層は水系である。有利なことに、このプロセスは強酸の使用を全く必要としない。一実施形態では、その捕集剤は、インサイチュで固体マスの存在下で、捕集剤と起泡剤の混合物に転換される。

【0030】

[0027] 他の実施形態では、少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料から炭素を分離する方法であって、前記炭素および少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料を含む固体マスを、少なくとも 1 つの起泡剤および少なくとも 1 つの捕集剤を含む配合物と接触させて混合物を生成させる工程と、泡層を発生させるためにその混合物を通して気体を導入する工程と、混合物に水を加える工程と、水層から泡層を分離する工程とを含み、その泡層が炭素を含み、その液層が少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料を含む方法を説明する。一実施形態では、 LiCO_2 を含む少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料から炭素を分離する方法であって、前記炭素および LiCO_2 を含む少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料を含む固体マスを、少なくとも 1 つの起泡剤および少なくとも 1 つの捕集剤を含む配合物と接触させて混合物を生成させる工程と、混合物に水を加える工程と、泡層を発生させるためにその混合物を通して気体を導入する工程と、水層から泡層を分離する工程とを含み、その泡層が炭素を含み、その水層が LiCO_2 を含む少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料を含む方法。配合物は、その捕集剤がインサイチュで捕集剤と起泡剤の混合物に転換されている、まさに少なくとも 1 つの捕集剤を含むことができることを理解すべきである。好ましくは、捕集剤はリモネンを含む。好ましくは、起泡剤はテルピネオールを含む。有利なことに、このプロセスは強酸の使用を全く必要としない。

【0031】

[0028] したがって、他の態様では、リチウムイオン電池をリサイクルしてリチウム：遷移金属材料を得る方法であって：

- (a) リチウムイオン電池の他の構成材から断片を分離する工程であって、その断片が少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料、炭素およびポリマー結合剤を含む工程と、
- (b) ポリマー結合剤を断片から分離して少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料および炭素を含む固体マスを得る工程と、
- (c) その固体マスを、少なくとも 1 つの起泡剤および少なくとも 1 つの捕集剤を含む配合物と接触させて混合物を生成させる工程と、
- (d) 泡層を発生させるためにその混合物を通して気体を導入する工程と、
- (e) 任意選択により水を混合物に加える工程と；
- (f) 液層からその泡層を分離する工程であって、その泡層が炭素を含み、その液層が少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料を含む工程と、
- (g) 少なくとも 1 つのリチウム：遷移金属材料を液層から分離する工程とを含む方法を説明する。好ましくは、捕集剤はリモネンを含む。好ましくは、起泡剤はテ

ルピネオールを含む。好ましくは、液層は水系である。有利には、このプロセスは強酸の使用を全く必要としない。

【0032】

[0029] 一実施形態では、リチウムイオン電池をリサイクルして LiCoO_2 を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を得る方法であって：

(a) リチウムイオン電池の他の構成材から断片を分離する工程であって、その断片が LiCoO_2 を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料、炭素およびポリマー結合剤を含む工程と、

(b) ポリマー結合剤を断片から分離して LiCoO_2 を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料および炭素を含む固体マスを得る工程と、

(c) その固体マスを、少なくとも1つの起泡剤および少なくとも1つの捕集剤を含む配合物と接触させて混合物を生成させる工程と、

(d) 泡層を発生させるためにその混合物を通して気体を導入する工程と、

(e) 任意選択により水を混合物に加える工程と；

(f) 液層からその泡層を分離する工程であって、その泡層が炭素を含み、その液層が LiCoO_2 を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む工程と、

(g) LiCoO_2 を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を液層から分離する工程と

を含む方法を説明する。好ましくは、捕集剤はリモネンを含む。好ましくは、起泡剤はテルピネオールを含む。好ましくは、液層は水系である。有利なことに、このプロセスは強酸の使用を全く必要としない。

【0033】

[0030] 少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料（例えば、 LiCoO_2 ）から炭素を分離する工程に続いて、液層中にある少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を、ろ過し、収集することができる。リチウムイオン電池のライフサイクルの間に、リチウム：遷移金属材料は脱リチウム化されて $\text{Li}_{(1-x)}\text{MY}$ （Mは遷移金属であり、Yは対抗アニオンである）となる。したがって、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MY}$ を再リチウム化して $\text{Li}:\text{M}$ 比を約1:1に戻すことができる。例えば、リチウム：遷移金属材料が LiCoO_2 であると想定すると、電池の寿命時間の間に脱リチウム化されて $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ となり、これは、 Li_2CO_3 と混合して $\text{Li}:\text{Co}$ 比を1:1に戻すことによって、再リチウム化して LiCoO_2 にすることができる。したがって、他の態様では、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MY}$ を再リチウム化して $\text{Li}:\text{M}$ 比を約1:1に戻す方法であって、リチウム化合物を $\text{Li}_{(1-x)}\text{MY}$ と一緒に粉砕して再リチウム化混合物を生成する工程と、任意選択により前記再リチウム化混合物を焼成して LiMY （Mは遷移金属であり、Yは対抗アニオンである）を得る工程とを含む方法を説明する。当業者は理解されるように、焼成は、リチウム：遷移金属材料の融点より低い、リチウム：遷移金属材料が約1の $\text{Li}:\text{M}$ 比に确实になるのに十分高い温度で実施される。好ましい実施形態では、再リチウム化混合物を、約500~800、好ましくは約550~約650の範囲の温度で、約1時間~約48時間、好ましくは約8時間~約16時間の範囲の時間焼成する。リチウム化合物は好ましくは Li_2CO_3 を含む。

【0034】

[0031] したがって、他の態様では、リチウムイオン電池をリサイクルして約1:1の $\text{Li}:\text{M}$ 原子比を有するリチウム：遷移金属材料を得る方法であって：

(a) リチウムイオン電池の他の構成材から断片を分離する工程であって、その断片が少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料、炭素およびポリマー結合剤を含む工程と、

(b) ポリマー結合剤を断片から分離して少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料および炭素を含む固体マスを得る工程と、

(c) 固体マスを、少なくとも1つの起泡剤および少なくとも1つの捕集剤を含む配合物と接触させて混合物を生成させる工程と、

(d) 泡層を発生させるためにその混合物を通して気体を導入する工程と、

(e) 任意選択により水を混合物に加える工程と；
(f) 液層からその泡層を分離する工程であって、その泡層が炭素を含み、その液層が少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を含む工程と、
(g) 少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を液層から分離する工程と、
(h) リチウム：遷移金属材料を再リチウム化して約1：1のLi：M（Mは遷移金属である）原子比を得る工程とを含む方法を説明する。再リチウム化は、リチウム：遷移金属材料をリチウム化合物、例えば Li_2CO_3 と混合し、任意選択により焼成することによって、本明細書で説明するようにして容易に実施される。好ましくは、捕集剤はリモネンを含む。好ましくは、起泡剤はテルピネオールを含む。好ましくは、液層は水系である。有利なことに、このプロセスは強酸の使用を全く必要としない。

10

【0035】

[0032] 一実施形態では、リチウムイオン電池をリサイクルして約1のLi：Co比を有する LiCoO_2 を含む少なくとも1つのリチウム：遷移金属材料を得る方法であって：
(a) リチウムイオン電池の他の構成材から断片を分離する工程であって、その断片が少なくとも $\text{Li}_{(1-x)}\text{MY}$ 、炭素およびポリマー結合剤を含む工程と、
(b) ポリマー結合剤を断片から分離して少なくとも $\text{Li}_{(1-x)}\text{MY}$ および炭素を含む固体マスを得る工程と、
(c) 固体マスを、少なくとも1つの起泡剤および少なくとも1つの捕集剤を含む配合物と接触させて混合物を生成させる工程と、
(d) 泡層を発生させるためにその混合物を通して気体を導入する工程と、
(e) 任意選択により水を混合物に加える工程と；
(f) 液層からその泡層を分離する工程であって、その泡層が炭素を含み、その液層が $\text{Li}_{(1-x)}\text{MY}$ を含む工程と、
(g) $\text{Li}_{(1-x)}\text{MY}$ を液層から分離する工程と、
(h) $\text{Li}_{(1-x)}\text{MY}$ を再リチウム化して LiCoO_2 を得る工程とを含む方法を説明する。ここで、Mは遷移金属であり、Yは対抗アニオンである。再リチウム化は、リチウム：遷移金属材料をリチウム化合物、例えば Li_2CO_3 と混合し、任意選択により焼成することによって、本明細書で説明するようにして容易に実施される。好ましくは、捕集剤はリモネンを含む。好ましくは、起泡剤はテルピネオールを含む。好ましくは、液層は水系である。有利なことに、このプロセスは強酸の使用を全く必要としない。

20

30

【0036】

[0033] 有利なことに、本明細書で説明する方法は、リチウムをコバルトから分離する従来技術の方法と異なって、リチウムイオン電池からのリチウム：遷移金属化合物の分離を可能にする。したがって、2つの断片を変換してリチウム：遷移金属材料に戻すための追加的な再混合（recombination）工程を必要としない。さらに、泡浮遊工程において再生可能で生分解性のある材料が使用され、苛性と強酸の使用を必要としない。分離された炭素は回収し、他の産業で、例えば燃料として、舗装等での充てん材として使用することができる。

40

【0037】

[0034] 本発明の特徴および利点を、以下で論じる例示的な実施例によってより完全に示す。

【実施例1】

【0038】

[0035] 使用済みのラップトップ型電池を、外側のプラスチックケーシングをハンマーで破壊して開き、手作業で分解して個々のセルを取り出した。各セルを液体窒素中で低温冷却し、バイスクランプで固定し、末端を弓のこで切り落とした。この鋼鉄ケーシングを取り出し、陽極を、電池構成材の残りの部分から切り離した。

【0039】

[0036] 陽極箔を0.5"×0.5"の正方形にカットし、Speedmixer（商標

50

）バイアルに入れた。N - メチルピロリドン、陽極箔を覆うように加え、その構成材を、Speed mixer（商標）上に5分間置いてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を溶解させ、陽極材料をアルミニウム箔から取り出した。得られたスラリーを遠心分離により濃縮し、ろ取した。

【0040】

[0037] その前に結合剤の除去を施しておいた破碎リチウムイオン電池から集めた材料を、新規な起泡剤／捕集剤系を用いて泡浮遊にかけて残留炭素を除去した。以下のような泡浮遊実験を実施した。熱重量分析（TGA）を用いて（空気雰囲気下、20 / minで200 ~ 850 へ、続いて850 で30 min保持した）、酸化リチウムコバルト材料の純度を評価した。走査電子顕微鏡（SEM）／エネルギー分散型分光法（EDS）を用いて炭素層の純度を評価した。

A．乾燥陽極／陰極混合物（70 %陽極）4.98 gを攪拌されている水（275 rpm）60 mLに加えた。リモネン（400 μ L）およびメチルイソブチルカルビノール（MIBC、50 μ L）を逐次加えた。混合物を5分間攪拌し、その時点で、泡層を発生させるために、この混合物を通して空気（210 mL / min）をバブリングさせた。水（40 mL）を加え、炭素に富む泡層を機械的にすくい取って除去した。分離された炭素に富む泡層および酸化リチウムコバルトに富む水層をろ過した。92.5 %純度の酸化リチウムコバルト3.46 gおよび98 %純度の炭素1.05 gを回収した。

B．乾燥陽極／陰極混合物（70 %陽極）5.00 gを攪拌されている水（275 rpm）60 mLに加えた。ケロシン（200 μ L）およびテルピネオール（200 mg）を溶液として加えた。混合物を5分間攪拌し、その時点で、泡層を発生させるために、この混合物を通して空気（210 mL / min）をバブリングさせた。水（40 mL）を加え、炭素に富む泡層を機械的にすくい取って除去した。分離された炭素に富む泡層および酸化リチウムコバルトに富む水層をろ過した。97 %純度の酸化リチウムコバルト2.65 gおよび97.5 %純度の炭素1.61 gを回収した。

C．乾燥陽極／陰極混合物（70 %陽極）5.15 gを攪拌されている水（275 rpm）60 mLに加えた。リモネン（200 μ L）およびテルピネオール（200 mg）を溶液として加えた。混合物を5分間攪拌し、その時点で、泡層を発生させるために、この混合物を通して空気（210 mL / min）をバブリングさせた。水（40 mL）を加え、炭素に富む泡層を機械的にすくい取って除去した。分離された炭素に富む泡層および酸化リチウムコバルトに富む水層をろ過した。95 %純度の酸化リチウムコバルト3.40 gおよび98 %純度の炭素1.51 gを回収した。

D．1 : 1リモネン／テルピネオール溶液を、トリフルオロ酢酸7.50 mLをリモネン20 mLに滴下添加して調製した。中間体トリフルオロ酢酸塩（ δ 1.50で二重項）の生成を監視しながら、核磁気共鳴で反応を追跡した。リモネンが約50 %消費されたら（リモネンと中間体トリフルオロ酢酸塩が1 : 1の比）、メタノール20 mL、続いて水酸化ナトリウム4.00 gを加え、反応物を終夜攪拌した。水酸化ナトリウムで残留する酸をクエンチし、中間体エステルを加水分解して所望の比のリモネン：テルピネオールを得た。

E．Cの部に記した手順にしたがって、乾燥陽極／陰極混合物（70 %陽極）5.00 gを用いてDの部に記した溶液400 μ Lを利用して、99 %純度の酸化リチウムコバルト2.48 gおよび96 %純度の炭素2.08 gを得た。

【実施例2】

【0041】

[0038] 最良の結果を比較するために、実験を起泡剤と捕集剤の異なる組合せで実施した。本発明の方法をテストする前に、固体はLiCoO₂、プラスチック結合剤および炭素を含んだ。結果を以下の表1に一覧して示す。

【0042】

【表 1】

表1:異なる起泡剤および捕集剤を用いた回収率および純度の結果

捕集剤 (kg/トン固体)	起泡剤 (kg/トン固体)	LiCoO ₂ 回収率 (平均収率%)	LiCoO ₂ 純度 (平均%)
ケロシン(58)	MIBC (7)	96%	91%
ケロシン(29)	テルピネオール(36)	68%	96%
リモネン(61)	MIBC (7)	96%	91%
リモネン(30)	テルピネオール(36)	87%	97%
リモネン(61)		98%	劣る
-	テルピネオール(72)	94%	劣る
インサイチュで製造されたリモネン(32)とテルピネオール(35)の粗製混合物		73%	99%

10

【実施例 3】

20

【0043】

[0039] リチウムイオン電池中の酸化リチウムコバルトは電池の寿命時間にわたって脱リチウム化されているので、新しい電池で再使用するためには、Li : Co比を1 : 1に回復させることが好ましい。回収された酸化リチウムコバルトおよび適切な量の炭酸リチウムをアマルガム機 (amalgamator) のバイアル中に入れ、アマルガム機中で3時間処理した。再リチウム化された材料を焼成しようとする場合には、Li : Coの比を1.05 : 1に調節した。次いで材料を850 で12時間焼成した。酸化リチウムコバルト粉末のLi : Co比を原子吸光分析法で分析した。有利なことに、Li : Co比をリアルタイムで監視すると正確な量のLi₂CO₃が確実に使用されるようになる。

【0044】

30

[0040] 再リチウム化実施例 A : そのLi : Co比が0.962444 : 1と判定された酸化リチウムコバルト1.0gのサンプルをLi₂CO₃ 14.2mgと混合した。混合物をアマルガム機中で3時間粉碎した。

【0045】

[0041] 再リチウム化実施例 B : そのLi : Co比が0.962444 : 1と判定された酸化リチウムコバルト1.0gのサンプルをLi₂CO₃ 33.1mgと混合した。混合物をアマルガム機中で30分間粉碎し、次いで850 で12時間焼成した。

【0046】

[0042] 回収され再リチウム化された酸化リチウムコバルト、導電性の炭素 (< 53 μm)、ポリフッ化ビニリデンおよびNMPを用いて、固体が85重量%酸化リチウムコバルト、10重量%導電性炭素および5重量%PVdFを含むようにコーティングスラリーを調製した。次いでスラリーを、コーティング厚さ約435 μmでアルミニウム箔上にコーティングした。コーティングした箔を周囲圧力下、80 で2時間乾燥し、次いで真空中、80 で乾燥した。乾燥したら、その箔をテストセルで使用するのに適当なサイズにカットし、カーブプレス (Carver press) 上で4000 psiで圧縮した。

40

【0047】

[0043] 電池テストを、陽極としてのLiCoO₂コーティングAl箔、ポリプロピレンセパレーターならびに陰極としてのリチウム箔および基準電極を含むネジ込み (Swagelok) 型セルを用いて実施した。電池を、1200秒間の電圧フィニッシュ (voltage finish) で速度0.8Cで周期的充放電実験を用いてテストした。電池に50回のサイクルを施

50

し (cycled)、性能を 50 回のサイクル後での放電能力の保持率をもとにして評価した。結果を以下の表 2 に一覧して示す：

【 0 0 4 8 】

【 表 2 】

**表2:使用済みリチウムイオン電池からリサイクルされた
再リチウム化酸化リチウムコバルトを用いた電池テスト**

テストした電池	初期放電時間(秒)	放電能力保持率(%)
市販のコーティングされたもの	3860	73.3
市販のもの(社内でコーティング)	3910	79.3
再リチウム化され、焼成されたもの	4467 3910	85.1 94.6
再リチウム化されたもの(粉碎のみ)	2345	3.8
再リチウム化されていないもの	46 41	35.4 28.2

10

【 実施例 4 】

20

【 0 0 4 9 】

[0044] 再リチウム化実施例 C：その Li：Co 比が 0.962444：1 と判定された酸化リチウムコバルトのサンプル 1.0 g を、 Li_2CO_3 33.1 mg と混合した。混合物をアマルガム機中で 30 分間粉碎し、次いで 600 で 12 時間焼成した。

【 0 0 5 0 】

[0045] 再リチウム化実施例 D：その Li：Co 比が 0.962444：1 と判定された酸化リチウムコバルト 3.0 g のサンプルを、 Li_2CO_3 99.3 mg と混合した。混合物をアマルガム機中で 30 分間粉碎し、次いで 600 で 12 時間焼成した。

【 0 0 5 1 】

[0046] 再リチウム化実施例 E：Li：Co 比が 0.962444：1 と判定された酸化リチウムコバルト 6.0 g のサンプルを、 Li_2CO_3 198.6 mg と混合した。混合物をアマルガム機中で 30 分間粉碎し、次いで 600 で 12 時間焼成した。

30

【 0 0 5 2 】

[0047] コーティングスラリーを上述したようにして調製した。次いでスラリーを、コーティング厚さ約 489 μm でアルミニウム箔上にコーティングした。コーティングした箔を乾燥し、カットし、上述したようにして圧縮した。

【 0 0 5 3 】

[0048] 電池テストを、1200 秒間の電圧フィニッシュで速度 0.8 C で周期的充放電実験を用いて上述したようにして実施した。典型的な充放電サイクルを約 $0.8 \times 3600 \text{ s} = 2800 \text{ s}$ で完了した。電池に 40 ~ 50 回のサイクルを施し、性能を 50 回のサイクル（注記しているところは 40 回のサイクル）後での放電能力の保持率をもとにして評価した。結果を以下の表 3 に一覧して示す。

40

【 0 0 5 4 】

【表 3】

**表3: 600℃で再リチウム化されたリサイクルリチウムイオン
電池からの酸化リチウムコバルトを用いた電池テスト**

テストした電池	初期放電時間(秒)	放電能力保持率(%)
市販のもの(社内でコーティング)	3021	59.6
再リチウム化され、焼成されたもの (1gスケール)	2556 2012	97.8* 94.4
再リチウム化され、焼成されたもの (3gスケール)	2551	58.8*
再リチウム化され、焼成されたもの (6gスケール)	2956	64.3
再リチウム化されていないもの	233	3.4
*40回のサイクル後		

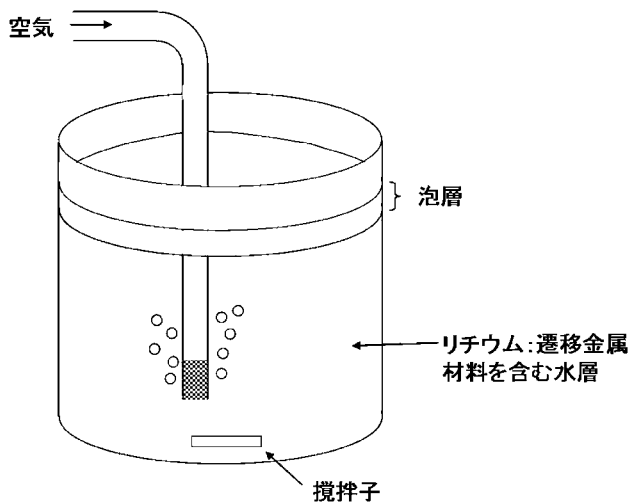
10

【 0 0 5 5 】

[0049] 本発明を、例示的な実施形態および特徴を参照して本明細書で様々に開示してきたが、上述した実施形態および特徴は本発明を限定するものではなく、本明細書での開示にもとづいて、他の変更形態、改変形態および他の実施形態がそれら自体で当業者に提起されることになることを理解されよう。したがって、本発明は、以下に示す特許請求の範囲の趣旨および範囲内で、そうしたすべての変更形態、改変形態および代替形態を包含するものと広く解釈されるべきである。

20

【 図 1 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/043119
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/54(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, B09B 3/00(2006.01)i</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) H01M 10/54; C25B 1/00; C25C 3/02; C25C 7/00; C01D 7/22; C12P 1/00; C12P 7/54; C25B 15/08; C10C 1/20		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: lithium, carbon, separating, recovery, froth, battery.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2011-0100832 A1 (LUBOMIRSKY, IGOR et al.) 05 May 2011 See the whole document.	1-3, 18(1)-19
A	US 2001-0028871 A1 (HARRISON, STEPHEN et al.) 11 October 2001 See the whole document.	1-3, 18(1)-19
A	US 04988417 A (DEYOUNG, DAVID H.) 29 January 1991 See the whole document.	1-3, 18(1)-19
A	US 05944980 A (YOSHIMURA, TAKAHUMI et al.) 31 August 1999 See the whole document.	1-3, 18(1)-19
A	US 2010-0120104 A1 (REED, JOHN STUART) 13 May 2010 See the whole document.	1-3, 18(1)-19
* Note: For the claim 18(1), the claim was renumbered by this authority because the claim 18 was found twice.		
☐ 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 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 14 DECEMBER 2012 (14.12.2012)		Date of mailing of the international search report 17 DECEMBER 2012 (17.12.2012)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Cho Ki Yun Telephone No. 82-42-481-8398 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2012/043119**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: 4-18
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2012/043119

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011-0100832 A1	05.05.2011	AU 2009-312351 A1 CA 2742755 A1 CN 102264948 A EP 2364381 A2 WO 2010-052714 A2 WO 2010-052714 A3	14.05.2010 14.05.2010 30.11.2011 14.09.2011 14.05.2010 01.07.2010
US 2001-0028871 A1	11.10.2001	AU 1999-15527 A1 AU 1999-15527 B2 CA 2313524 A1 CA 2313524 C EP 1037854 A1 EP 1037854 B1 JP 03-671148 B2 JP 2001-525313 A US 06048507 A WO 99-29624 A1	28.06.1999 16.05.2002 17.06.1999 11.11.2003 27.09.2000 27.04.2005 13.07.2005 11.12.2001 11.04.2000 17.06.1999
US 04988417 A	29.01.1991	None	
US 05944980 A	31.08.1999	EP 0838515 A2 EP 0838515 A3 EP 0838515 B1 JP 03-613304 B2 JP 03-687712 B2 JP 03-695007 B2 JP 10-081735 A JP 10-088431 A JP 10-308221 A US 6228343 B1	29.04.1998 20.01.1999 23.03.2005 26.01.2005 24.08.2005 14.09.2005 31.03.1998 07.04.1998 17.11.1998 08.05.2001
US 2010-0120104 A1	13.05.2010	WO 2011-056183 A1 WO 2011-139804 A2 WO 2011-139804 A3	12.05.2011 10.11.2011 10.11.2011

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, 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, JP, 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

(72)発明者 ポー, サラ, エル.

アメリカ合衆国, マサチューセッツ州 01887, ウィルミントン, リサーチ ドライブ 100, ワーナー バブコック インスティテュート フォー グリーン ケミストリー

(72)発明者 パラダイス, クリストファー, エル.

アメリカ合衆国, マサチューセッツ州 01887, ウィルミントン, リサーチ ドライブ 100, ワーナー バブコック インスティテュート フォー グリーン ケミストリー

(72)発明者 ムオッロ, ローラ, アール.

アメリカ合衆国, マサチューセッツ州 01887, ウィルミントン, リサーチ ドライブ 100, ワーナー バブコック インスティテュート フォー グリーン ケミストリー

(72)発明者 パル, レシュマ

アメリカ合衆国, マサチューセッツ州 01887, ウィルミントン, リサーチ ドライブ 100, ワーナー バブコック インスティテュート フォー グリーン ケミストリー

(72)発明者 ワーナー, ジョン, シー.

アメリカ合衆国, マサチューセッツ州 01887, ウィルミントン, リサーチ ドライブ 100, ワーナー バブコック インスティテュート フォー グリーン ケミストリー

(72)発明者 コルゼンスキー, マイケル, ビー.

アメリカ合衆国, コネチカット州 06801, ベセル, ギャロッピング ヒル ロード 3

F ターム(参考) 4D004 AA23 AB05 BA05 CA04 CA10 CA13 CA40 CA50 CB03 CC03

CC04 CC05 CC15

4D077 AA01 AB01 AC07 DC14X

4G048 AA04 AB08 AC06 AD03 AD06 AE02

5H031 BB01 BB02 EE04 RR02