

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5059918号

(P5059918)

(45) 発行日 平成24年10月31日(2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月10日(2012.8.10)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 M 10/54 (2006.01) H O 1 M 10/54 Z A B
B O 9 B 3/00 (2006.01) B O 9 B 3/00 3 O 4 Z

請求項の数 6 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2010-177458 (P2010-177458)	(73) 特許権者	304039548
(22) 出願日	平成22年8月6日(2010.8.6)		コリア・インスティテュート・オブ・サイ
(65) 公開番号	特開2011-222471 (P2011-222471A)		エンス・アンド・テクノロジー
(43) 公開日	平成23年11月4日(2011.11.4)		大韓民国, ソウル 136-791, ソン
審査請求日	平成22年8月6日(2010.8.6)		ブックーク, ファランノ 14-ギル 5
(31) 優先権主張番号	10-2010-0034472	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成22年4月14日(2010.4.14)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用正極活物質からのコバルトの電解還元抽出方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

亜硫酸ガスが飽和した硫酸溶液を電気分解して亜ジチオン酸イオンを生成し、該亜ジチオン酸イオンによりリチウム電池用正極活物質中のコバルトを還元させることを含む、リチウム電池正極活物質からのコバルト回収方法。

【請求項 2】

(a) 正極室と負極室が分離されて備えられた電解槽の該正極室と該負極室のそれぞれに硫酸溶液を入れる段階と、

(b) 該負極室の硫酸溶液を亜硫酸ガスで飽和させる段階と、

(c) 該負極室に前記リチウム電池用正極活物質の粉末を供給する段階と、

(d) 定電流電源を用いて前記リチウム電池用正極活物質を電解還元する段階と、
を含む、請求項 1 に記載の回収方法。

【請求項 3】

前記負極室の硫酸溶液濃度が 0.3 ~ 1.5 M である、請求項 2 に記載の回収方法。

【請求項 4】

前記リチウム電池用正極活物質が、負極室の硫酸溶液 1 リットル当たり 10 ~ 50 g で供給される、請求項 2 に記載の回収方法。

【請求項 5】

前記定電流電源の電流密度が 10 ~ 100 mA / cm² である、請求項 2 に記載の回収方法。

10

20

【請求項 6】

前記 (d) 段階以降に負極液の残留物を濾過してコバルト水溶液を回収する、請求項 2 に記載の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム電池用正極活物質からのコバルトの電解還元抽出方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム電池は、エネルギー密度が高くて質量が軽いという利点があって、二次電池のうち、最も注目を集めており、特に、携帯電話及びノートパソコンなどの携帯用電気製品に多く利用されている。国内外の持続的な IT 産業の発達により、今後のリチウム電池需要は急速に増加すると予想され、このため、韓国内の電子メーカーも毎年生産量が増加している。

10

【0003】

リチウム電池は、リチウムイオン電池とリチウムポリマー電池とに大別され、どちらも、 LiCoO_2 を主成分とする正極活物質 (cathodic active material) が使用される。最近では、電池性能の向上のために、主成分である LiCoO_2 に Ni 、 Mn などの金属元素を添加することもある。

【0004】

20

リチウム電池の正極活物質である LiCoO_2 に含まれているコバルト (Co) は非常に高価な金属であり、韓国内では生産されないため、全量を海外から輸入して使用している。従って、韓国のように天然資源がない国は、リチウム電池の製造工程で発生する正極活物質の廃スクラップ又は使用後に廃棄されるリチウム電池正極活物質からコバルトを回収して再使用する必要がある。

【0005】

リチウム電池正極活物質からコバルトを抽出する方法としては、廃リチウム電池から取り出した正極活物質を塩酸 (HCl) で抽出し、水酸化コバルト ($\text{Co}(\text{OH})_3$) で沈殿させて回収する工程と、過酸化水素 (H_2O_2) 存在下で硫酸 (H_2SO_4) 又は硝酸 (HNO_3) で正極活物質からコバルト及びリチウムを抽出した後、中和沈殿法でコバルトを分離回収する工程とが一般に使用される。最近では、溶媒抽出法で正極活物質溶出液からコバルトを分離することもある。リチウム電池正極活物質からコバルトを回収する方法に関連して現在までに発表されている文献としては、以下の特許文献 1 ~ 特許文献 6 がある。

30

リチウム電池の正極活物質に含まれているコバルトは、 Co^{3+} の形態でリチウムと複合酸化物を形成している。

【0006】

正極活物質からコバルトを抽出する公知の方法のうち、塩酸を使用する方法は、抽出工程時に強酸を使用しなければならないため、大気中に蒸発する酸の臭いにより深刻な環境汚染をもたらす可能性があり、特に、酸による設備腐食などの問題が非常に深刻である。

また、硫酸を抽出剤として使用してコバルトを抽出する方法は、強酸性溶液において Co^{3+} が Co^{2+} より不安定であるため、単に硫酸のみを使用すると、コバルト抽出率が非常に低くなり、これを解決するためには高価な過酸化水素 (H_2O_2) のような還元剤を 10 % 以上投入して Co^{3+} を Co^{2+} に還元させるとともに、2 M 以上の濃硫酸を使用して反応温度を 70 °C 以上に維持しなければならないという問題がある。この場合、薬品コスト及びエネルギーコストの過大な支出により経済性が大きく低下する。

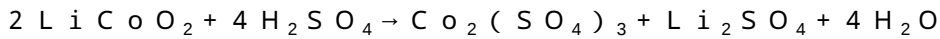
40

【0007】

過酸化水素がない状態でコバルトの抽出率が低いのは、以下の反応式 1 に従って LiCoO_2 が硫酸と反応して生成された $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ の強い硫酸に対する溶解度が低いため、その $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ が不溶性沈殿物として沈殿するためである。

(反応式 1)

50



【0008】

しかしながら、過酸化水素を添加して還元雰囲気中で LiCoO_2 を硫酸と反応させると、以下の反応式2に従って強い硫酸に対する溶解度の高い CoSO_4 が生成されるので、コバルトの抽出率が高くなる。

(反応式2)



【0009】

さらに他の抽出法として、アンモニア水(NH_4OH)を使用するコバルト抽出法があるが、正極活物質中のコバルトは酸化物として存在するため、単にアンモニア水では抽出されず、150 以上の高圧反応器(autoclave)で長時間抽出するか、又は、800 以上の高温で予め還元過程を経た後にアンモニア水で抽出するような手間がかかる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国特許第6,524,367号明細書

【特許文献2】米国特許第6,383,460号明細書

【特許文献3】米国特許第6,171,564号明細書

【特許文献4】特開2004-300490号公報

【特許文献5】特開2004-182533号公報

【特許文献6】特開平11-006020号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、従来の無機酸による抽出法やアンモニア水による高圧抽出法に比べて工程が単純、かつ、低コストであって、リチウム電池用正極活物質からコバルトを抽出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】

【0012】

このような目的を達成するために、本発明は、硫酸水溶液に亜硫酸ガス(SO_2)を注入した電解質を電気分解して強力な還元剤である亜ジチオン酸($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$)(dithionite)イオンを生成し、その亜ジチオン酸($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$)イオンを利用してリチウム電池用正極活物質中のコバルトを還元抽出する。

【0013】

すなわち、上述の目的は以下の第(1)項～第(6)項によって達成される。

(1) 亜硫酸ガスが飽和した硫酸溶液を電気分解して亜ジチオン酸イオンを生成し、該亜ジチオン酸イオンによりリチウム電池用正極活物質中のコバルトを還元させることを含む、リチウム電池正極活物質からのコバルト回収方法。

(2) (a) 正極室と負極室が分離されて備えられた電解槽の該正極室と該負極室のそれぞれに硫酸溶液を入れる段階と、

(b) 該負極室の硫酸溶液を亜硫酸ガスで飽和させる段階と、

(c) 該負極室に前記リチウム電池用正極活物質の粉末を供給する段階と、

(d) 定電流電源を用いて前記リチウム電池用正極活物質を電解還元する段階と

、

を含む、第(1)項に記載の回収方法。

(3) 前記負極室の硫酸溶液濃度が0.3～1.5Mである、第(2)項に記載の回収方法。

(4) 前記リチウム電池用正極活物質が、負極室の硫酸溶液1リットル当たり10～50gで供給される、第(2)項に記載の回収方法。

(5) 前記定電流電源の電流密度が10～100mA/cm²である、第(2)項に記

10

20

30

40

50

載の回収方法。

(6) 前記(d)段階以降に負極液の残留物を濾過してコバルト水溶液を回収する、第(2)項に記載の回収方法。

【発明の効果】

【0014】

本発明の方法でリチウム電池用正極活物質からコバルトを抽出する場合、塩酸又は硫酸に高価な過酸化水素(H_2O_2)を添加して抽出することや、アンモニア水を使用して高圧で抽出する従来の方法に比べて、コスト面で非常に有利であり、大部分の従来の方法が70～90以上の高温で行われるのに対して、本発明においては常温でコバルトを抽出することができるため、エネルギーを画期的に節減することができるという利点がある。また、従来の方法においては、コバルト抽出率が約85%と比較的低いのに対して、本発明においては、95%以上の抽出率を達成することができるという利点がある。コバルトは、非常に高価な金属であるため、抽出工程の選択において、何よりも高い抽出率が重要なので、本発明の方法は、従来の方法に比べて経済性の面で非常に優れている。

10

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明は、正極液として硫酸溶液が充填されている正極室と、負極液として亜硫酸ガスが飽和した硫酸溶液が充填されている負極室とが分離されている電解槽において、定電流電気分解法でリチウム電池用正極活物質を電解還元してコバルトを抽出する、リチウム電池用正極活物質からコバルトを回収する方法に関する。

20

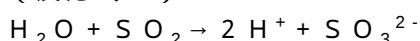
【0016】

本発明においては、リチウム電池用正極活物質からコバルトを抽出する際に、硫酸水溶液に亜硫酸ガス(SO_2)を注入した電解質を電気分解して強力な還元剤である亜ジチオン酸($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$)イオンを生成し、亜ジチオン酸($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$)イオンを利用してコバルトを抽出することを特徴とする。

【0017】

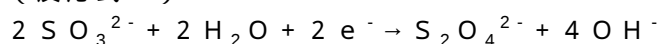
以下の反応式3～5は、本発明によるコバルト回収法に用いられる電気分解による亜ジチオン酸イオンの生成及びコバルトの抽出反応の反応式である。

(反応式3)



30

(反応式4)



(反応式5)



【0018】

反応式3に示すように、亜硫酸ガスが水に溶解すると、 SO_3^{2-} イオンが生成され、これを電気分解すると、反応式4に示す還元反応により亜ジチオン酸($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$)イオンが生成される。酸性水溶液において亜ジチオン酸イオンはリチウム電池用正極活物質である LiCoO_2 と反応式5のように反応して Co^{2+} イオンに解離するので、水溶液側に抽出することができる。電気分解では反応式3～5に示した以外にも様々な化学反応が起きるが、前記3つの反応が主反応としてコバルト抽出に寄与する。

40

【0019】

前記反応式から分かるように、リチウム電池用正極活物質である LiCoO_2 を効果的に水溶液側に抽出するためには、亜ジチオン酸イオンが十分に生成できるように亜硫酸ガスを供給してこれを電気分解することと、水溶液が酸性に維持されるように適当な濃度の硫酸を添加して反応式5の反応が十分に起きるようにすることが重要である。

【0020】

本発明による方法は、塩酸又は硫酸に高価な過酸化水素(H_2O_2)を添加して抽出することや、アンモニア水を使用して高圧で抽出する従来の工程に比べてコスト面で有利であり、大部分の従来の方法では70～90以上の高温で抽出が行われるのに対して、本発

50

明においては常温でコバルトを抽出することができるため、エネルギーを画期的に節減することができるという利点がある。特に、従来の方法ではコバルト抽出率が約 85 % と比較的低いのに対して、本発明においてはコバルト抽出率が 95 % 以上であるという利点もある。

【0021】

本発明において使用する電解槽は、正極室と負極室が分離膜で分離されており、正極室には正極液として硫酸溶液が充填され、負極室には負極液として 0.3 ~ 1.5 M 濃度の硫酸溶液に亜硫酸ガスが飽和していることが好ましい。負極液は、負極室に硫酸溶液を充填した後、攪拌しながら亜硫酸ガス (SO_2) を飽和するまで注入して製造する。

【0022】

前記負極液の濃度が 0.3 M より低い場合、実用上問題ないが、コバルト抽出率が低下するという欠点があり、1.5 M より高い場合、実用上問題ないが、不要に多量の硫酸が添加されて好ましくない。亜硫酸ガスの硫酸溶液に対する溶解度は約 1 M であることが知られているが、本発明においては、負極液中の亜硫酸ガス注入量又は濃度を特定の範囲に制限する必要がなく、コバルト抽出前に硫酸溶液に飽和するように注入するだけで十分である。

【0023】

また、本発明の主要機能は負極室で行われるため、正極液の硫酸溶液濃度は特定の範囲に制限する必要がない。

【0024】

亜硫酸ガス注入が完了すると、正極板及び負極板をそれぞれ装着して定電流電源を各電極に接続する。本発明の実施例においては、正極板としては黒鉛板を、負極板としてはステンレス板を使用しているが、電極板の材質は本発明に影響を及ぼさないので、安価で入手容易な材質からなるいずれの電極板を使用してもよい。

【0025】

電解槽が用意されると、負極液を攪拌しながら粉碎したリチウム電池正極活物質を負極液 1 リットル当たり 10 ~ 50 g の範囲で負極室に供給することが好ましく、電流密度 10 ~ 100 mA / cm^2 の範囲で電気分解を行うことが好ましい。

【0026】

リチウム電池正極活物質の添加量が負極液 1 リットル当たり 10 g より少ない場合、実用上問題ないが、コバルト抽出量の割に電気エネルギーがかかり過ぎ、1 リットル当たり 50 g を超えた場合、実用上問題ないが、コバルト抽出率が低下するので、好ましくない。

【0027】

また、電気分解時の電流密度が 10 mA / cm^2 より小さい場合、実用上問題ないが、還元反応が十分に起こらなくてコバルト抽出率が低くなり、100 mA / cm^2 を超えた場合、実用上問題ないが、過大な電流量により電流効率が低くなるので、好ましくない。

【0028】

本発明において、コバルトの抽出反応は常温で行われ、抽出時間は 1 時間で十分である。本発明において、前記「常温」は、別途の手段を使用して加熱又は冷却する必要がないことを意味し、一般に、15 ~ 30 の範囲を示す。

【0029】

前述したような本発明の方法でコバルトの電気分解抽出が完了すると、負極液中の残留物を濾過してコバルト水溶液を回収することが好ましい。

【0030】

前記本発明のコバルト原料は、リチウムイオン電池の製造工程で発生する廃正極活物質又は使用後に廃棄される廃リチウム電池から分離したコバルト含有正極活物質であり、これらの原料がどのような方法でリチウム電池から採取されたか、又は、どのような方法で粉碎されたかは関係ない。

【実施例】

10

20

30

40

50

【 0 0 3 1 】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。しかし、実施例は、本発明の単なる例示に過ぎず、本発明は、これら実施例の範囲に限定されるものではない。

(実施例 1)

コバルト含有量が 6 0 . 2 質量 % であり、リチウム含有量が 7 . 0 9 質量 % である廃リチウム電池正極活物質粉末原料 5 g を 0 . 3 M 硫酸溶液 5 0 0 m l と共に正極室と負極室が分離された電解槽の負極室に入れた。 0 . 5 M 硫酸溶液 5 0 0 m l を正極室に充填した。

【 0 0 3 2 】

この状態で、負極液を攪拌しながら亜硫酸ガス (SO_2) を飽和するまで注入した。亜硫酸ガス注入を完了した後、正極として黒鉛版を、負極としてステンレス板をそれぞれ装着し、定電流電源を使用して電流密度を $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に固定し、常温で 1 時間電気分解した。

10

【 0 0 3 3 】

その後、残留物を濾過し、コバルトを含有する水溶液を回収した。コバルト回収率は、原料のコバルト含有量を基準にして 9 6 . 3 % に達した。

【 0 0 3 4 】

コバルト回収率は、前記正極活物質粉末原料が全量溶解したとき、水溶液中のコバルト濃度に対する回収された水溶液中のコバルト濃度の比である。水溶液中のコバルト濃度は、無機元素分析 (I C P) 又は原子吸光分析 (A A) を用いた化学分析法で測定した。

20

【 0 0 3 5 】

(実施例 2)

実施例 1 で使用したのと同じ廃リチウム電池正極活物質粉末原料 2 5 g を 1 . 5 M 硫酸溶液 5 0 0 m l と共に実施例 1 で使用したのと同じ電解槽の負極室に入れて、 0 . 5 M 硫酸溶液 5 0 0 m l を正極室に充填した。負極液を攪拌しながら亜硫酸ガス (SO_2) を飽和するまで注入した。

【 0 0 3 6 】

その後、実施例 1 と同様に正極として黒鉛版を、負極としてステンレス板をそれぞれ装着し、定電流電源を使用して電流密度を $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に固定し、常温で 1 時間電気分解した。

30

【 0 0 3 7 】

次に、残留物を濾過し、コバルトを含有する水溶液を回収した。コバルト回収率は、原料のコバルト含有量を基準にして 9 5 . 2 % に達した。

フロントページの続き

(74)代理人 100147142

弁理士 石森 昭慶

(72)発明者 リ ファ ヨン

大韓民国, ソウル, ソンブク - ク, サンウォルゴク - ドン, 101, ドンガ エコービル アパートメント 110 - 701

(72)発明者 チョ ビュン ウォン

大韓民国, ソウル, ウンピョン - ク, ウンアム - ドン, 714, ギョンナム アpartment 101 - 1402

審査官 佐藤 智康

(56)参考文献 特開2004 - 300490 (JP, A)

特開2004 - 182533 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/54

B09B 3/00