

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7616087号  
(P7616087)

(45)発行日 令和7年1月17日(2025.1.17)

(24)登録日 令和7年1月8日(2025.1.8)

(51)国際特許分類 F I  
H 0 1 M 10/54 (2006.01) H 0 1 M 10/54

請求項の数 2 (全8頁)

(21)出願番号	特願2022-552(P2022-552)	(73)特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22)出願日	令和4年1月5日(2022.1.5)	(74)代理人	100129838 弁理士 山本 典輝
(65)公開番号	特開2023-100113(P2023-100113 A)	(74)代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
(43)公開日	令和5年7月18日(2023.7.18)	(74)代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
審査請求日	令和5年6月23日(2023.6.23)	(72)発明者	横山 友宏 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		審査官	鈴木 大輔

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 正極活物質の回収方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極電極箔に正極活物質を含む正極合材が積層された正極板を有する電池から前記正極活物質を回収する方法であって、

前記正極板から正極合材を分離回収し、  
前記正極合材を含むスラリーにオゾン及び過酸化水素の少なくとも一方を供給して前記正極合材を酸化し、前記正極活物質のスラリーを得る工程、を含み、  
前記工程では前記正極合材を含むスラリーをpHが9より大きくなるように制御する、  
正極活物質の回収方法。

【請求項2】

前記オゾンの供給はバブリングにより行われる、請求項1に記載の正極活物質の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、電池から正極活物質粒子を回収する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1には集電箔上の正極活物質層を粘着テープに転写した後、溶媒により正極活物質粒子を回収する方法が開示されている。

特許文献2にはLiFePO<sub>4</sub>含有部分からリチウムを回収する方法が開示されている。より具体的にはLiFePO<sub>4</sub>含有部分を酸化剤の存在下で酸溶液を用いて処理し、溶解したリチウムイオンを分離し、且つ、リチウム含有溶液から塩として析出させる方法である。ここには湿式冶金法による後処理に希硫酸を用い、酸素、オゾンを導入して、または過酸化水素を添加して、温度範囲80～120で行うことが説明されている。

特許文献3には電極を酸液に浸漬して集電体と活物質とを分離し、有価金属を回収する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2014-203567号公報

【文献】WO2012/072619

【文献】特開平11-097076号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1等の従来技術によれば、回収した正極活物質の表面に分散材や結着材(バインダ)等の炭素成分が多く付着しており、新品の正極活物質と同等の結晶性を有する正極活物質が回収できない。より具体的にはリチウムイオン二次電池が充放電をする際には正極活物質上には電解液の塩や添加物由来のリン(P)やフッ素(F)化合物が被膜を形成しており、回収した正極活物質上に残存している。

【0005】

また、結着材(バインダ)の除去には、有機溶剤を大量に使用したり、特殊な高圧環境に晒したりする技術もあるが、工業的な量産処理には不向き(高コスト)であり、これらは近年のライフサイクルアセスメント(LCA)の試算でCO<sub>2</sub>を多く排出する工法であることがわかっている。

【0006】

そこで本開示は、回収される正極活物質の品質が良好で、生産性が高い正極活物質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】

【0007】

本願は、正極電極箔に正極活物質を含む正極合材が積層された正極板を有する電池から正極活物質を回収する方法であって、正極板から正極合材を分離回収し、正極合材を含むスラリーにオゾン及び過酸化水素の少なくとも一方を供給して正極合材を酸化する工程を含む、正極活物質の回収方法を開示する。

【0008】

上記の酸化する工程ではスラリーをpHが9より大きくなるように制御することができる。

【0009】

オゾンの供給はバブリングにより行われてもよい。

【発明の効果】

【0010】

本開示によれば、回収される正極活物質の品質が良好で、生産性が高い正極活物質の回収方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は正極活物質の回収方法S10の流れを説明する図である。

【図2】図2は酸化分解工程の有無による得られた正極活物質の違いを説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

10

20

30

40

50

## 1. 電池

本開示の正極活物質の回収方法の対象は電池（二次電池）であり、例えば、ハイブリッド自動車や電気自動車等の車両などに搭載される密閉型の非水電解質二次電池や全固体電池が挙げられ、具体的にはリチウムイオン二次電池である。電池の形態は特に限定されることはなく、公知の通りであるが、ここでは密閉型の非水電解質二次電池を挙げ、例えば次のような構成を備えている。

電池は直方体状の外装ケースと、この外装ケース内に收容された扁平状捲回型の電極体と、外装ケースに支持された正極端子部材及び負極端子部材等から構成されている。外装ケース内には、非水系の電解液が保持されている。

### 【0013】

電極体は、帯状の正極板と帯状の負極板とを、帯状で多孔質樹脂からなる一対のセパレータを介して互いに積層し、軸線周りに捲回して、扁平状に圧縮したものである。

正極板は、芯材としてアルミニウムからなる帯状の正極電極箔を有する。この正極電極箔の表裏面の一部に多孔質の正極活物質層が形成されている。この正極活物質層は、正極活物質粒子と導電材粒子と結着材から形成された正極合材により構成されている。本形態では、正極活物質粒子としてリチウム・コバルト・ニッケル・マンガン複合酸化物粒子を、導電材としてアセチレンブラック（AB）粒子を、結着材としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を用いることができる。

負極板は、芯材として、銅からなる帯状の負極電極箔を有する。この負極電極箔の表裏面には、多孔質の負極活物質層が形成されている。この負極活物質層は、負極活物質粒子と結着剤と増粘剤から形成された負極合材により構成されている。本形態では、負極活物質粒子として天然黒鉛粒子を、結着剤としてスチレンブタジエンゴム（SBR）を、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）を用いることができる。

### 【0014】

#### 2. 正極活物質の回収方法

本開示の正極活物質の回収方法はこのような電池から正極活物質を回収するものである。図1に1つの形態にかかる正極活物質の回収方法S10の流れを示した。図1からわかるように本形態の正極活物質の回収方法S10では、工程S11～工程S20を含んでいる。以下、各工程について説明する。

### 【0015】

#### 2.1. 解体工程S11（工程S11）

解体工程S11は放電させた電池を解体する工程である。具体的には電池を粉砕機（シュレッダー）に入れ、微細化する。微細化の程度は特に限定されることはなく、次工程で行われる分離の方法により最適粒径は異なるが、 $500\text{mm}^2$ 以下、好ましくは $100\text{mm}^2$ 程度の箔片にまで微細化できると分離しやすい。大きすぎると複合物として回収されるため回収率が低下し、小さすぎると気流分離の場合に、微細化した比重が大きい成分が混入するため回収物品質が低下する可能性がある。

### 【0016】

#### 2.2. 分離工程S12（工程S12）

分離工程S12は、解体工程S11で微細化した電池から、重い部材（外装ケース、正極端子部材及び負極端子部材）、及び、軽い部材（セパレータ、絶縁フィルム）を除去し、正負の電極板を分離取得する工程である。

分離の方法は特に限定されることはないが乾式であれば気流分離、湿式では液体を用いる比重分離を挙げることができる。

### 【0017】

#### 2.3. 溶解工程S13（工程S13）

溶解工程S13は、分離工程S12で分離取得した正極板、負極板をpH10以上のNaOH水溶液に浸漬する工程である。これにより、アルミニウム箔（正極電極箔）を溶解させて正極板から正極合材を分離してスラリー化される。従って、溶解工程S13によれば、微細化された負極板とスラリー化した正極合材が含まれた混合物となる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 8 】

なお、ここではNaOH水溶液を用いたが、これに代えてLiOHを用いることもできる。ただし、LiOHを用いる場合には後述する工程S15（洗浄工程S15）以降で廃液中のAlイオンを別途除去する必要がある。

## 【 0 0 1 9 】

## 2.4. 正極合材スラリー回収工程S14（工程S14）

正極合材スラリー回収工程S14は、溶解工程S13で得た混合物から正極合材を含むスラリーを分離回収する。具体的には100 $\mu$ m～1000 $\mu$ mの目開きのフィルタによる粗い濾過、又は、比重分離により、負極板やその他の未溶解凝集物をスラリーから分離除外して、正極合材スラリーを回収する。

10

## 【 0 0 2 0 】

## 2.5. 洗浄工程S15（工程S15）

洗浄工程S15は、孔径1 $\mu$ m（No.5C）の濾紙を用いて正極合材スラリー回収工程S14で得られた正極合材スラリーを濾過し、固形分である正極合材を回収する工程である。

その後、この得られた正極合材を水洗いして正極合材に付着したNaイオンやAlイオンを洗い流す。ただし、この水洗いではLiイオンも正極合材から流されてしまうため過剰な水洗いとならないようにすることが好ましい。このときNV（nonvolatile）値は50質量%程度で水洗いをするのが好ましい。「NV値」は、分散媒以外の成分の質量比率を示す。

20

## 【 0 0 2 1 】

## 2.6. スラリー化工程S16（工程S16）

スラリー化工程S16は、洗浄工程S15で得た正極合材（固形）を再びスラリー化する工程である。具体的には正極合材を、0.1mol以上の塩基を添加した水に加える。塩基としてはLiOH等を挙げることができる。このときスラリーのNV（nonvolatile）値は50質量%程度であることが好ましい。「NV値」は、分散媒以外の成分の質量比率を示す。

## 【 0 0 2 2 】

## 2.7. 酸化分解工程S17（工程S17）

酸化分解工程S17は、スラリー化工程S16で得られたスラリーに対して酸化手段を適用する工程である。具体的には、オゾン供給による酸化、及び、過酸化水素の供給による酸化の少なくとも一方を挙げることができる。

30

オゾン（O<sub>3</sub>）の供給はスラリーを攪拌しながらオゾン発生装置からオゾンを供給する。一方、過酸化水素はスラリー中に過酸化水素を添加することで行われる。なお、オゾンの供給ではオゾンと水とにより過酸化水素が発生するためオゾンの供給と過酸化水素とは並行するものとなる。

## 【 0 0 2 3 】

充放電を経たりチウムイオン二次電池では上記したように正極活物質には、電解液の塩や添加物由来のリン（P）、フッ素（F）の化合物や結着材等の炭素（C）の化合物が被膜を形成しており残存している。これを例えば900以上の酸化雰囲気としても（焼いても）揮発することなく残存してしまう。これに対して、本形態のように、スラリー化した正極合材を湿式条件下（水中）で酸化環境とすることで、被膜成分が直接酸化されて劣化（酸化分解）し、一部がイオン化することで、水中に溶解して正極活物質上から分離することができる。

40

## 【 0 0 2 4 】

なお、この工程を進めるに当たり、酸化が進むとスラリーの酸化が進むためこれによる正極活物質自体の劣化、溶解を回避する観点から、pHを9より大きい範囲に収めることが好ましい。より好ましいpHは10以下である。そのための具体的方法は特に限定されることはないが、オゾンの供給量、過酸化水素の供給量を調整することにより行うことができる。

50

特にオゾンを供給する場合、オゾン通気中に水溶液中ではオゾンと水が反応し、一部過酸化水素が発生してスラリーのpHは下がり続け、酸性の液となり、正極活物質を劣化させてしまう虞があるため、pHが9以下とならないように制御することで、正極活物質の劣化(溶解)を抑制することができる。そのため、オゾンは、オゾン発生装置より連続的にスラリー内にバブリングで供給され、pH制御のために供給量を調整することが好ましい。

これによれば、正極活物質が劣化、溶解することを抑制しつつ、被膜成分、炭素成分を除去することが可能である。

#### 【0025】

##### 2.8. 正極活物質回収工程S18 (工程S18)

正極活物質回収工程S18は、酸化分解工程S17を経た正極活物質をスラリーから分離回収する工程である。分離は例えば濾過により行い、その際には孔径 $1\mu\text{m}$  (No. 5C)の濾紙を用いることができる。

なお、この工程で得た正極活物質は水洗い不要とすることができる。

#### 【0026】

##### 2.9. 乾燥工程S19 (工程S19)

乾燥工程S19は、正極活物質回収工程S18で得た正極活物質から水分を除去して乾燥させる工程である。乾燥手段は特に限定されることはなく気流による乾燥や真空乾燥等を挙げることができる。

#### 【0027】

##### 2.10. Li補給工程S20 (工程S20)

Li補給工程S20では、上記した正極活物質の回収により得た正極活物質にLiが不足していた場合にLiを補給する工程である。

そのため、この工程では乾燥工程S19で得た正極活物質の組成をICP分析で定量化し、Liが不足していた場合にはこれを補給する。補給する手段としては、例えば、得られた正極活物質に炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 又は水酸化リチウム ( $\text{LiOH}$ ) を混合して電気炉にて600 ~ 1000 の所定の温度で数時間に亘って焼成することにより行うことができる。そして焼成後に得られた正極活物質をICP分析で組成を再度確認するとともに、XRDにて結晶構造を確認して再使用可能な正極活物質とする。

#### 【0028】

図2には本工程によりLiを補給した後の正極活物質のXRDの測定結果(104面)を示したものである。実線で示したNo. 1、No. 2が上記した本開示の回収方法S10による例(酸化分解工程S17ではオゾン供給)である。比較のため新品の正極活物質を破線で「Ref」として表し、酸化分解工程S17を行わなかった例として一点鎖線で「C1」、「C2」を示した。横軸が回折角度 $2\theta$ 、縦軸がX線回折強度である。

#### 【0029】

図2からわかるように、本開示の回収方法で回収した正極活物質(No. 1、No. 2)は新品の正極活物質(Ref.)と同等まで結晶性を回復している(X線回折強度が同等)。これに対して酸化分解工程S17を行わなかった例では結晶性を回復することができていない。

#### 【0030】

##### 3. 効果等

本開示によれば、リサイクルにかかる正極活物質を、そのまま電池に用いることができる良好な品質(結晶構造が新品と同様)で得ることができる。

また、そのための工程が例えばオートクレーブのような特殊環境下での反応層が不要であるため、設備が簡便であり、低コスト化でき、生産性も高い。

#### 【0031】

さらに、本開示では溶剤のように安全管理、廃棄管理に手間がかかる溶媒を用いる必要がなく、また、正極活物質を被覆した物質を焼くことによる除去を要しないため $\text{CO}_2$ の発生も大幅に低減することができ、環境の観点からも有利である。

#### 【0032】

10

20

30

40

50

加えて、正極活物質をリサイクルすることを考えた時、回収した電池から(1)金属地金を得るリサイクル、(2)金属硫酸塩等の正極活物質の原料となる化合物を得るリサイクル、及び(3)正極活物質を直接得るリサイクルがある。(1)、(2)は、リサイクルにより得られた材料をさらに処理して正極活物質を作製するためその過程でさらなるCO<sub>2</sub>が発生する。これに対して本開示では(3)のように正極活物質を直接得ることができるためかかる観点からもCO<sub>2</sub>の排出を抑制することができる。

【符号の説明】

【0033】

S 1 0	正極活物質の回収方法	
S 1 1	解体工程	10
S 1 2	分離工程	
S 1 3	溶解工程	
S 1 4	合材スラリー回収工程	
S 1 5	洗浄工程	
S 1 6	スラリー化工程	
S 1 7	酸化分解工程	
S 1 8	正極活物質回収工程	
S 1 9	乾燥工程	
S 2 0	Li補給工程	20

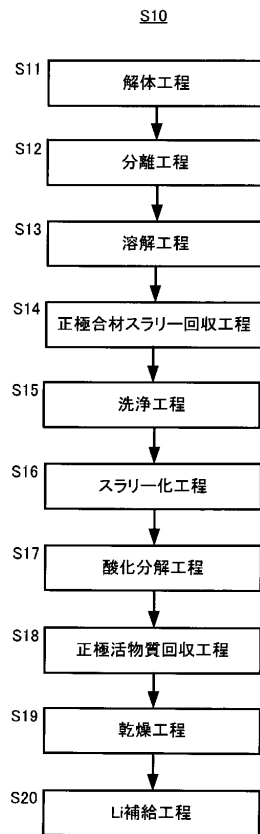
30

40

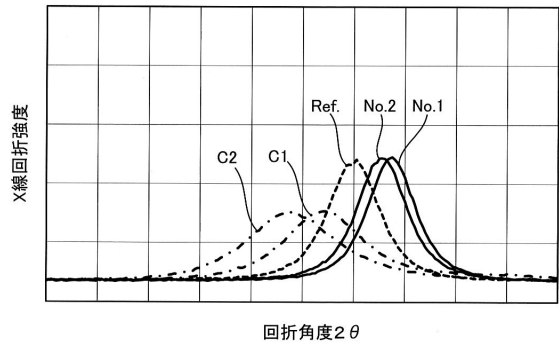
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2016-033876(JP,A)  
特開2012-126988(JP,A)  
韓国公開特許第10-2015-0075253(KR,A)  
特表2019-517108(JP,A)  
中国特許出願公開第113415813(CN,A)  
特開2018-095968(JP,A)  
特開2013-194315(JP,A)  
特開2012-072488(JP,A)

## (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 10/54  
B09B 1/00-5/00  
B09C 1/00-1/10  
C22B 1/00-61/00