

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7658664号
(P7658664)

(45)発行日 令和7年4月8日(2025.4.8)

(24)登録日 令和7年3月31日(2025.3.31)

(51)国際特許分類	F I		
H 0 1 M 10/54 (2006.01)	H 0 1 M	10/54	
C 2 2 B 1/00 (2006.01)	C 2 2 B	1/00	1 0 1
C 2 2 B 7/00 (2006.01)	C 2 2 B	7/00	C
C 2 2 B 23/00 (2006.01)	C 2 2 B	23/00	

請求項の数 7 (全14頁)

(21)出願番号	特願2021-90432(P2021-90432)	(73)特許権者	506347517 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
(22)出願日	令和3年5月28日(2021.5.28)	(74)代理人	100107766 弁理士 伊東 忠重
(65)公開番号	特開2022-182724(P2022-182724 A)	(74)代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
(43)公開日	令和4年12月8日(2022.12.8)	(74)代理人	100107515 弁理士 廣田 浩一
審査請求日	令和6年3月27日(2024.3.27)	(74)代理人	100107733 弁理士 流 良広
		(74)代理人	100115347 弁理士 松田 奈緒子
		(72)発明者	山下 正峻 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有価物の選別方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

有価物を含むリチウムイオン二次電池を熱処理する熱処理工程と、
前記熱処理工程で得られた熱処理物を破砕する破砕工程と、
前記破砕工程で得られた破砕物を0.6mm以上2.4mm以下の分級点で粗粒産物と中間産物とに分級する第一分級工程、及び前記中間産物を40μm以上300μm以下の分級点で中粒産物と細粒産物とに分級する第二分級工程を含む分級工程と、
を含み、
前記第二分級工程において、前記細粒産物にコバルト及びニッケルを回収することを特徴とする有価物の選別方法。

【請求項2】

前記第一分級工程において、前記破砕工程で得られた破砕物を1.2mmの分級点で前記粗粒産物と前記中間産物とに分級する請求項1に記載の有価物の選別方法。

【請求項3】

前記熱処理工程において、前記リチウムイオン二次電池を660以上1,085以下で熱処理する請求項1から2のいずれかに記載の有価物の選別方法。

【請求項4】

前記第二分級工程において、前記中間産物を湿式で分級する請求項1から3のいずれかに記載の有価物の選別方法。

【請求項5】

前記第二分級工程において、前記中間産物を40 μm以上75 μm以下の分級点で、湿式で分級する請求項1から4のいずれかに記載の有価物の選別方法。

【請求項6】

前記第二分級工程において、前記中粒産物に銅及び鉄の少なくとも一方を分離する請求項1から5のいずれかに記載の有価物の選別方法。

【請求項7】

前記リチウムイオン二次電池が、車載用、電力貯蔵システム用、及び無停電電源装置用から選択されるいずれかのリチウムイオン二次電池パックである請求項1から6のいずれかに記載の有価物の選別方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有価物の選別方法に関する。

【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、大容量、高起電力の二次電池であり、パソコン、電気自動車、携帯機器などに使用されている。

【0003】

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及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。リチウムイオン二次電池からコバルト、ニッケル、マンガン、アルミニウム、鉄、銅などの有価物を回収する際には、リチウムイオン二次電池に使用されている種々の金属や不純物を分離し選別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。

【0004】

リチウムイオン二次電池から有価物を回収する技術としては、リチウムイオン二次電池に対して、加熱、破碎、及び分級を行い、細粒産物に対して湿式磁力選別を行うことにより、コバルト、ニッケルなどを濃縮させて回収する技術が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

また、加熱及び粉碎を行い、得られた粉碎物に対して磁力選別を行うことで、磁着物であるコバルト、ニッケルなどと、非磁着物である銅とを分けて回収する技術が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

また、リチウムイオン二次電池に対して加熱、破碎、及び2段の分級を行い、分級で得られた中間粒度の産物を乾式磁選し、コバルト、ニッケルなどを濃縮させて回収する技術が提案されている（特許文献3参照）。

【0005】

しかしながら、上述したような従来の技術においては、例えば、コバルト、ニッケル、鉄などは磁性体であり、コバルト及びニッケルを磁力で回収する場合、鉄も合わせて回収され、混在してしまうことがある。そのため、得られるリチウムイオン二次電池からコバルト及びニッケルを濃縮させた有価物中に鉄の含有量が多いという問題があった。また、非磁着物である銅やアルミニウムも、その量が多いと磁選により磁着物とともに巻き込まれて回収されるという問題もあった。また、中間粒度へのコバルト及びニッケルの回収量が低くなる問題もあった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特許第6748274号

【文献】特許第6268130号

【文献】特許第6676124号

10

20

30

40

50

【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から、コバルト及びニッケルと、鉄及び銅とを容易に分離でき、コバルト及びニッケルの濃度を高めた高品位の有価物を高い回収率で得ることができる有価物の選別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 > 有価物を含むリチウムイオン二次電池を熱処理する熱処理工程と、

前記熱処理工程で得られた熱処理物を破碎する破碎工程と、

前記破碎工程で得られた破碎物を0.6mm以上2.4mm以下の分級点で粗粒産物と中間産物とに分級する第一分級工程、及び前記中間産物を40µm以上300µm以下の分級点で中粒産物と細粒産物とに分級する第二分級工程を含む分級工程と、を含むことを特徴とする有価物の選別方法である。

< 2 > 前記第一分級工程において、前記破碎工程で得られた破碎物を1.2mmの分級点で粗粒産物と中間産物とに分級する前記< 1 >に記載の有価物の選別方法である。

< 3 > 前記熱処理工程において、前記リチウムイオン二次電池を660℃以上1,085℃以下で熱処理する前記< 1 >から< 2 >のいずれかに記載の有価物の選別方法である。

< 4 > 前記第二分級工程において、前記中間産物を40µm以上75µm以下の分級点で、湿式で分級する前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載の有価物の選別方法である。

< 5 > 前記リチウムイオン二次電池が、車載用、電力貯蔵システム用、及び無停電電源装置用から選択されるいずれかのリチウムイオン二次電池パックである前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載の有価物の選別方法である。

【発明の効果】**【0009】**

本発明によると、従来における諸問題を解決することができ、リチウムイオン二次電池から、コバルト及びニッケルと、鉄及び銅とを容易に分離でき、コバルト及びニッケルの濃度を高めた高品位の有価物を高い回収率で得ることができる有価物の選別方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】**【0010】**

【図1】本発明の有価物の選別方法の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】**【0011】**

(有価物の選別方法)

本発明の有価物の選別方法は、熱処理工程と、破碎工程と、分級工程とを含み、更に必要に応じてその他の工程を含む。

【0012】

本発明の有価物の選別方法は、リチウムイオン二次電池(Lithium ion battery; LIB)から有価物を回収するための方法である。

ここで、前記有価物とは、廃棄せずに取り対象たりうるものを意味し、例えば、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)等の各種金属などが挙げられる。

【0013】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、従来技術では、リチウムイオン二次電池等の対象物から、コバルト及びニッケルの濃度を高めて(濃縮して)回収する際において、各有価物の品位や回収率が十分でない場合があることを知見した。

10

20

30

40

50

【0014】

より具体的には、例えば、近年普及が進んでいる車載用や電力貯蔵システム（ESS：Energy Storage System）/無停電電源装置（UPS：Uninterruptible Power Supply）用等の大型のLIBパックを処理する際には、特許文献1（特許第6748274号）で開示されている技術においては、LIBパック重量に占めるパックの外装部材（「パック筐体」と称することがある。主に鉄で構成される。）の占める割合が高く、これを破碎及び分級すると細粒産物にも破碎された鉄の細粒が一部回収される問題を発明者らは知見した。この鉄を含む細粒産物に対して湿式磁選を行うと、破碎物中の鉄が殆ど磁着物として回収され、このときに選別したいコバルト及びニッケルも磁性を有し、磁着物として回収されることから、コバルト及びニッケルと、鉄とを分離することができないという問題を、本発明者らは知見した。また、本発明者らは、湿式磁選の非磁着物には径の大きいシート状の銅が多く認められることも知見した。

10

【0015】

更に、特許文献2（特許第6268130号）で開示されている技術においては、磁選工程の前に、篩別工程を設け、1.0mmの篩で銅を分離することが提案されている。しかし、前述したコバルト及びニッケルとともに磁着してしまい、磁選工程で取り除くことのできない鉄を除去する方法については全く言及されていない。

【0016】

更に、特許文献3（特許第6676124号）で開示されている技術においては、車載用やESS/UPS用等の大型のLIBパックを処理する際には、LIBパックの容積が大きく熱処理（LIBの失活や電解液の燃焼除去を目的とする）の際にパック表面とパック内部のセルに含まれる正極活物質（コバルト及びニッケルを含む）の温度に差が生じ（正極活物質がパック表面よりも低温で処理される）、セル単体を熱処理する場合と比べ正極活物質中のコバルト及びニッケル酸化物の金属粒子への還元及び粒成長が十分に進行せず、特許文献3に示されるコバルト及びニッケル粒子を0.3mm以上の中間産物に回収することが困難であることを本発明者は知見した（つまり、この微細なコバルト及びニッケル粒子を回収するためには、分級点を300µm以下とした細粒産物に回収する必要がある）。

20

【0017】

このように、従来技術においては、リチウムイオン二次電池等の対象物から、コバルト及びニッケルを濃縮して回収する際に、鉄や銅等の不純物を十分に取り除けていないという問題や、コバルト及びニッケルの回収率が低いという問題があることを、発明者らは知見した。

30

そこで、本発明者らは、複数種類の有価物を含むリチウムイオン二次電池から、コバルト及びニッケルと、鉄及び銅とを容易に分離でき、コバルト及びニッケルの濃度を高めた高品位の有価物を高い回収率で得ることができる有価物の選別方法について鋭意検討を重ね、本発明を見出した。

即ち、本発明者らは、有価物を含むリチウムイオン二次電池を熱処理する熱処理工程と、前記熱処理工程で得られた熱処理物を破碎する破碎工程と、前記破碎工程で得られた破碎物を0.6mm以上2.4mm以下の分級点で粗粒産物と中間産物とに分級する第一分級工程、及び前記中間産物を40µm以上300µm以下の分級点で中粒産物と細粒産物とに分級する第二分級工程を含む分級工程と、を含む有価物の選別方法が、複数種類の有価物を含むリチウムイオン二次電池から、鉄、銅などを簡易に分離し、コバルト及びニッケルを濃縮した有価物を高い回収率で得ることができることを見出した。

40

【0018】

<熱処理工程>

前記熱処理工程は、前記有価物を含むリチウムイオン二次電池を熱処理する工程である。

前記熱処理工程では、例えば、リチウムイオン二次電池のパック筐体由来、モジュールの構成部材（「モジュール筐体」と称することがある）由来、セルのケース（「セル筐体

50

」と称することがある)由来のアルミニウムは溶融物として分離され、電解質由来の有機分は分解される。

より具体的には、前記熱処理工程は、前記有価物を含むリチウムイオン二次電池を熱処理してアルミニウムを溶融させて溶融物を分離し、溶融物を分離した後に残った熱処理物(焙焼物)を得る工程である。ここで、前記熱処理物とは、リチウムイオン二次電池を熱処理して得られたものを意味する。

【0019】

前記熱処理工程において熱処理を行う方法としては、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、公知の焙焼炉によりリチウムイオン二次電池を加熱する方法などが挙げられる。

10

【0020】

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、固定床炉、キュポラ、ストーカー炉などが挙げられる。

【0021】

熱処理に用いる雰囲気としては、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、大気雰囲気、不活性雰囲気、還元性雰囲気、低酸素雰囲気などが挙げられる。大気雰囲気(空気雰囲気)とは、酸素が約21体積%、窒素が約78体積%の大気(空気)を用いた雰囲気を意味する。

不活性雰囲気とは、窒素又は及びアルゴンからなる雰囲気を例示できる。

20

還元性雰囲気とは、例えば、窒素又はアルゴン等の不活性雰囲気中にCO、H₂、H₂S、SO₂などを含む雰囲気を意味する。

低酸素雰囲気とは、酸素が11体積%以下である雰囲気を意味する。

【0022】

リチウムイオン二次電池を熱処理(加熱)する条件(熱処理条件)としては、リチウムイオン二次電池の各構成部品を分離し、後述する破碎工程において破碎可能な状態とすることができる条件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。

ここで、前記熱処理条件としては、例えば、熱処理温度、熱処理時間などが挙げられる。

【0023】

前記熱処理温度とは、熱処理時のリチウムイオン二次電池の温度のことを意味する。

30

前記熱処理温度としては、特に制限はなく、前記リチウムイオン二次電池の形態などに応じて、適宜選択することができるが、リチウムイオン二次電池の筐体の融点以上の温度、又はリチウムイオン二次電池の正極集電体の融点以上、負極集電体の融点以下の温度であることが好ましい。

【0024】

前記熱処理温度を前記リチウムイオン二次電池の筐体の融点以上の温度にすると、リチウムイオン二次電池の筐体が金属で形成される場合、前記熱処理工程において、当該筐体を溶融させることができ、例えば、リチウムイオン二次電池の下に当該筐体の溶融金属を回収する受け皿を配置することで、筐体由来の金属とリチウムイオン二次電池の電極等を、容易に分離して回収することができる。

40

より具体的には、例えば、リチウムイオン二次電池の筐体がアルミニウムを含むときは、前記熱処理温度をアルミニウムの融点である660以上とすることが好ましい。こうすることにより、前記熱処理工程において、当該筐体に含まれるアルミニウムと、リチウムイオン二次電池における他の部分(例えば、電極など)とを、容易に選別(分離)して、筐体由来のアルミニウムを簡便に回収することができる。また、この温度では正極活物質中に酸化物として存在するコバルト及びニッケルを、負極活物質として含まれるカーボンの作用によりコバルト及びニッケルの金属粒子に還元できる。

【0025】

前記熱処理温度を前記正極集電体の融点以上、負極集電体の融点以下の温度にする場合、例えば、代表的な構成である、正極集電体がアルミニウム(融点:660)であり、

50

負極集電体が銅（融点：1,085）である場合を考慮して、660以上1,085以下であることが好ましく、660以上850以下であることがより好ましい。こうすることにより、アルミニウム箔で形成される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り、筐体由来のアルミニウムを分離して回収できるとともに、負極集電体に含まれる銅を溶融させずに箔に近い形状のままにすることができる。また、アルミニウム以外の金属の脆化を防ぎつつ、アルミニウムを溶融して分離することができる。

【0026】

前記熱処理温度を測定する方法としては、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、当該熱処理温度中のリチウムイオン二次電池に、サーミスタ等の温度計を差し込むことにより測定する方法などが挙げられる。

10

【0027】

前記熱処理時間とは、前記リチウムイオン二次電池に熱処理を行う時間のことを意味する。

前記熱処理時間としては、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。前記熱処理時間は、例えば、前記リチウムイオン二次電池が前記熱処理温度に到達するまでの時間であってもよく、保持時間は短くてもよい。前記熱処理時間が、1分間以上5時間以下であることにより、熱処理にかかるコストを抑制できるとともに、熱処理の効率を向上させることができる点で有利である。

20

【0028】

<<リチウムイオン二次電池>>

前記リチウムイオン二次電池としては、少なくとも熱処理後に破碎が可能になるものであれば、特に制限はなく、公知の物の中から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具体例としては、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、使用機器の不良や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。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0029】

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。

リチウムイオン二次電池セルの形状としては、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。

【0030】

また、リチウムイオン二次電池の形態としては、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、バッテリーセル、バッテリーモジュール、バッテリーパックなどが挙げられる。

前記バッテリーセルは、単位電池である。

40

前記バッテリーモジュールは、前記バッテリーセルを複数個接続して一つの筐体（モジュール筐体）にまとめたものを意味する。

前記バッテリーパックは、複数のバッテリーモジュールを一つの筐体（パック筐体）にまとめたものを意味する。また、前記バッテリーパックは、制御コントローラーや冷却装置を備えたものであってもよい。

【0031】

前記リチウムイオン二次電池の構造としては、例えば、正極と、負極と、セパレーターと、電解液と、外装容器と、を備えたものなどが挙げられるが、正極や負極などが脱落した状態であってもよい。

【0032】

50

- 正極 -

前記正極としては、コバルト及びニッケルのいずれか一方又は双方を含む正極活物質を有していれば、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。

【 0 0 3 3 】

- - 正極集電体 - -

正極集電体の形状、構造、大きさ、及び材質としては、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。

【 0 0 3 4 】

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、希少有価物を含む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。

前記正極活物質としては、例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、コバルトニッケル酸リチウム ($\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$)、NCM系正極材 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$))、NCA系正極材 (ニッケル、コバルト、アルミ系)、マンガン酸リチウムやこれらの正極材の混合材などが挙げられる。

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又は共重合体、スチレン-ブタジエンゴムなどが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

- 負極 -

前記負極としては、カーボンを含む負極活物質を有していれば、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。

【 0 0 3 6 】

- - 負極集電体 - -

負極集電体の形状、構造、大きさ、及び材質としては、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。

【 0 0 3 7 】

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。

【 0 0 3 8 】

- 電解液 -

前記電解液としては、特に制限はなく、公知の電解液の中から適宜選択することができ、例えば、電解質、有機溶剤を含有し、必要に応じて更にその他の成分を含有する。

【 0 0 3 9 】

- セル筐体 -

前記セル筐体 (「筐体」と称することがある) 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、前記正極、前記負極、前記セパレーター、前記電解液などを収容し得るものであることが好ましく、例えば、電池ケースなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

前記セル筐体の材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルミニウム、樹脂（プラスチック）などが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

- モジュール筐体 -

前記モジュール筐体としては、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、複数の電池セルを収容したものが挙げられる。

前記セル筐体の材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルミニウム、樹脂（プラスチック）などが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

- パック筐体 -

前記パック筐体としては、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、複数の電池モジュールを収容したものが挙げられる。

前記セル筐体の材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、鉄、ステンレス、アルミニウム、樹脂（プラスチック）などが挙げられる。

【 0 0 4 2 】

< 破砕工程 >

前記破砕工程は、前記熱処理工程で得られた熱処理物を破砕する工程である。

前記破砕工程としては、前記熱処理物を破砕して、破砕物を得ることができれば、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。ここで、前記破砕物とは、前記熱処理物を破砕したものを意味する。

【 0 0 4 3 】

前記破砕工程において、前記熱処理物を破砕する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記熱処理物を衝撃により破砕して破砕物を得る方法が好ましい。例えば、リチウムイオン二次電池の筐体を前記熱処理工程において熔融させないときは、前記熱処理物に衝撃を与える前に、切断機により熱処理物を切断する予備破砕しておくことがより好ましい。

【 0 0 4 4 】

前記熱処理物を衝撃により破砕する方法としては、例えば、回転する打撃板により熱処理物を投げつけ、衝突板に叩きつけて衝撃を与える方法や、回転する打撃子（ピーター）により熱処理物を叩く方法などが挙げられ、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、前記熱処理物を衝撃により破砕する方法としては、例えば、セラミックなどのボールにより熱処理物を叩く方法でもよく、この方法は、ボールミルなどにより行うことができる。また、前記熱処理物の衝撃による破砕は、例えば、圧縮による破砕を行う刃幅、刃渡りの短い二軸破砕機等を用いて行うこともできる。

更に、前記熱処理物を衝撃により破砕する方法としては、例えば、回転させた2本のチェーンにより、熱処理物を叩いて衝撃を与える方法も挙げられ、例えば、チェーンミルなどにより行うことができる。

【 0 0 4 5 】

前記破砕工程における破砕時間としては、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、例えば、リチウムイオン二次電池1kgあたりの破砕時間は、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。

【 0 0 4 6 】

また、前記破砕工程における破砕条件としては、例えば、チェーミルやハンマーミル等の衝撃式・打撃式破砕機で破砕する場合、チェーンやハンマーの先端速度を10m/秒間以上300m/秒間以下とし、破砕機中のリチウムイオン二次電池の滞留時間を1秒間以上10分間以下とすることが好ましい。こうすることにより、前記有価物の選別方法では、前記正極材（例えば、銅やアルミニウムなど）、前記筐体に由来する鉄などの部材を過剰に粉碎させずに破砕することができる。

【 0 0 4 7 】

10

20

30

40

50

< 分級工程 >

前記分級工程は、前記破碎工程で得られた破碎物を 0.6 mm 以上 2.4 mm 以下の分級点で粗粒産物と中間産物とに分級する第一分級工程、及び前記中間産物を 40 μm 以上 300 μm 以下の分級点で中粒産物と細粒産物とに分級する第二分級工程を含む。

【0048】

前記分級工程は、前記第一分級工程及び前記第二分級工程以外に、第三分級工程などの更なる分級工程を含んでいてもよく、この場合、各産物（有価物の各元素）の不純物品位を更に低減できる場合がある。更なる分級工程を実施する態様としては、例えば、第二分級工程の後に、第二分級点未満の分級点で追加の分級を行う態様（第三分級工程）などが挙げられる。

【0049】

<< 第一分級工程 >>

前記第一分級工程は、前記破碎工程で得られた破碎物を 0.6 mm 以上 2.4 mm 以下の分級点で粗粒産物と中間産物とに分級する工程である。

前記第一工程を含むことにより、前記破碎物から銅及び鉄の少なくともいずれかの長尺物が予め除去された破碎物（中間産物）が前記第二分級工程で処理されるため、コバルト及びニッケルがより濃縮された細粒産物（有価物）を得ることができる。

前記第一分級工程は、当該第一分級工程の分級点の範囲内で、分級を複数回繰り返してもよい。こうすることで、各産物（有価物の各元素）の不純物品位を更に低減することができる。

【0050】

前記第一分級工程における分級点は、0.6 mm 以上 2.4 mm 以下であるが、銅の選別精度をより向上させる観点から、1.2 mm がより好ましい。

【0051】

<< 第二分級工程 >>

前記第二分級工程は、前記第一分級工程で得られた中間産物を 40 μm 以上 300 μm 以下の分級点で中粒産物と細粒産物とに分級する工程である。

ここで、中粒産物は、前記第二分級工程で中間産物を分級した際の粗粒物であり、前記細粒産物は、前記第二分級工程で分級した際の細粒物である。

前記第二分級工程は、当該第二分級工程の分級点の範囲内で、分級を複数回繰り返してもよい。こうすることで、各産物（有価物の各元素）の不純物品位を更に低減することができる。

また、前記第二分級工程は、湿式の分級を 1 回以上含むことがより好ましい。湿式の分級により乾式の分級と比べ粒子の凝集を抑制しながら分級ができ、各産物の不純物品位を更に低減することができる。

【0052】

前記分級工程としては、前記破碎物を前記分級点の範囲内で分級可能な処理方法であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、多段式振動篩、サイクロン、サイクロサイザー、JIS Z 8801 の標準篩などを用いることができる。

【0053】

ここで、「分級点」とは、篩分けであれば篩の目開きを意味し、流分級であれば 50% 分離径を意味する。本明細書において、「50% 分離径」とは、ある分級粒度に対するサイクロンアンダーフローへの分配率が 50% となる粒径を意味する。例えば、分級点 10 μm のサイクロンとは、10 μm の粒子の 50% をアンダーフローに回収できるサイクロン及びその運転条件を指す。

【0054】

< その他の工程 >

前記有価物の選別方法は、前記熱処理工程、前記破碎工程、及び前記分級工程以外にその他の工程を含んでいてもよい。

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る。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

< 実施形態の一例 >

ここで、図面を参照して、本発明のリチウムイオン二次電池の選別方法における実施形態の一例について説明する。図 1 は、本発明の有価物の選別方法の一実施形態における処理の流れの一例を示す図である。

【 0 0 5 6 】

図 1 に示すように、本実施形態では、まず、リチウムイオン二次電池を熱処理して、リチウムイオン二次電池の熱処理物を得る。また、このとき、リチウムイオン二次電池に対してアルミニウムの融点以上銅の融点未満（660 以上 1,085 以下）で熱処理を行い、リチウムイオン二次電池に含まれるアルミニウムを溶融させて選別し回収する（溶融アルミニウムを得る）。

10

次に、リチウムイオン二次電池の熱処理物を破碎して破碎物を得た後、破碎物を目開きが 0.6 mm 以上 2.4 mm 以下の篩で粗粒産物（篩上物。大部分の銅及び鉄が除去される）と中間産物（篩下物。コバルトとニッケルが回収される）とに分級（第一分級工程）する。

次に、中間産物を 40 μm 以上 300 μm 以下の分級点で分級し、中粒産物（粗粒物）と細粒産物（細粒物）とに分級する（第二分級工程）。ここで、第一分級工程で中間産物に回収された一部の銅（Cu）鉄（Fe）を中粒産物に分離でき、銅品位及び鉄品位が低く、コバルト及びニッケル品位が高い細粒産物が回収できる。

このようにして、本実施形態においては、リチウムイオン二次電池に含まれるコバルト、ニッケル、及びマンガンと、鉄及び銅とを、高い精度で効率よく選別することができ、コバルト及びニッケルの濃度を高めた高品位の有価物を高い回収率で得ることができる。

20

【 実施例 】

【 0 0 5 7 】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、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。

【 0 0 5 8 】

（実施例 1）

< 熱処理工程 >

パック筐体に鉄部材を含み、セル筐体にアルミニウムを含むリチウムイオン二次電池のバッテリーパック（約 75 kg）を、熱処理装置としてエコシステム秋田株式会社のバッチ式バーナー炉を用いて、熱処理温度 800（1 時間かけて昇温した後、2 時間保持）で、熱処理を行うことにより熱処理物を得た。熱処理を行う際には、リチウムイオン二次電池を容器の上に載置して熱処理装置に入れ、アルミニウムを溶融させて分離し、前記容器の下部に回収した（アルミニウムの溶融回収を行った）。

30

【 0 0 5 9 】

< 破碎工程 >

次いで、破碎装置として、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、50 Hz（ハンマー周速 38 m / 秒間）、出口部分のスクリーンはロストル型開口穴 30 mm × 200 mm の条件で、前記熱処理工程で得られた熱処理物（熱処理を行ったリチウムイオン二次電池）を破碎し、リチウムイオン二次電池の破碎物を得た。

40

【 0 0 6 0 】

< 第一分級工程 >

続いて、篩目の目開きが 1.2 mm の篩（直径 200 mm、東京スクリーン株式会社製）を用いて、リチウムイオン二次電池の破碎物を篩分け（第一分級工程）して、篩上物（粗粒産物）と篩下物（中間産物）とに選別処理し、篩下産物（中間産物）1 kg を次工程に用いる破碎物とした。

【 0 0 6 1 】

- 品位分析 -

50

第一分級工程で得られた篩下産物（中間産物）の一部を採取し、これを王水で溶解し、ICP発光分析装置（ICP-AES、iCAP6300、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製）を用いて分析することで、篩下産物（中間産物）に含まれる各元素の品位（質量%）を求め、表1に示した。

【0062】

【表1】

元素	Li	Co	Ni	Al	Mn	Fe	Cu	C	その他
品位 (質量%)	3.1	5.5	5.8	8.6	13.9	4.2	11.2	21.6	26.1

10

【0063】

<第二分級工程>

前記<第一分級工程>で得られた篩下産物（中間産物）を第二分級工程の対象物として処理した。

300 μ mの電磁篩を用い、篩上産物（中粒産物）と篩下産物（細粒産物）とに分級した。電磁篩は、電磁式ふるい振とう機（AS200コントロール、レッチェ社製）を用い、振幅1.45mmで20分間運転した。

【0064】

-品位分析-

前記第一分級工程における中間産物の品位分析と同様の方法で、第二分級工程で得られた篩下産物（細粒産物）の各元素の含有量を求め、第一分級工程で得られた前記中間産物中の各元素の量を100%としたときの、第二分級工程で得られた篩下産物（細粒産物）中の各元素の回収率（%）を求め、表2に示した。

【0065】

（実施例2）

実施例1において、第二分級工程の分級点を150 μ mに変更した以外は、実施例1と同様にして、<熱処理工程>、<破碎工程>、<第一分級工程>、及び<第二分級工程>を行い、細粒産物を回収した。また、実施例1と同様にしてこの細粒産物中の各元素の回収率を求め、表2に示した。

【0066】

（実施例3）

実施例1において、第二分級工程の分級点を75 μ mに変更した以外は、実施例1と同様にして、<熱処理工程>、<破碎工程>、<第一分級工程>、及び<第二分級工程>を行い、細粒産物を回収した。また、実施例1と同様にしてこの細粒産物中の各元素の回収率を求め、表2に示した。

【0067】

（実施例4）

実施例1において、第二分級工程の分級点を40 μ mに変更した以外は、実施例1と同様にして、<熱処理工程>、<破碎工程>、<第一分級工程>、及び<第二分級工程>を行い、細粒産物を回収した。また、実施例1と同様にしてこの細粒産物中の各元素の回収率を求め、表2に示した。

【0068】

（実施例5）

実施例1において、<第二分級工程>を以下のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、<熱処理工程>、<破碎工程>、及び<第一分級工程>を行い、細粒産物を回収した。また、実施例1と同様にしてこの細粒産物中の各元素の回収率を求め、表2に示した。

【0069】

20

30

40

50

< 第二分級工程 >

前記< 第一分級工程 > で得られた中間産物 0.1 kg を 1 L ガラスビーカー内の水 0.5 L に加えた後、マグネチックスタラーで 300 rpm にて 1 時間攪拌し、中間産物のスラリーを作製した。このスラリーを 40 μm の電磁篩（電磁式ふるい振とう機、AS200 コントロール、レッチェ社製）を用い、振幅 1.45 mm で 20 分間運転し、篩上産物（中粒産物）と篩下産物（細粒産物を含むスラリー）とに分級し、細粒物を含むスラリーを回収した。得られた細粒産物を含むスラリーは、5 C ろ紙で固液分離後、ケーキを 105 で 2 時間乾燥し、細粒産物を得た。

【0070】

（比較例 1）

実施例 1 において、第二分級工程の分級点を 600 μm に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、< 熱処理工程 >、< 破碎工程 >、< 第一分級工程 >、及び< 第二分級工程 > を行い、細粒産物を回収した。また、実施例 1 と同様にしてこの細粒産物中の各元素の回収率を求め、表 2 に示した。

【0071】

【表 2】

	第二分級工程		細粒産物中の各元素の回収率							
	分級点 (μm)	方式	Li (%)	Co (%)	Ni (%)	Al (%)	Mn (%)	Fe (%)	Cu (%)	C (%)
実施例5	40	湿式	58	91	79	34	83	12	7	80
実施例4	40	乾式	50	75	70	28	72	9	6	79
実施例3	75	乾式	60	92	81	34	84	15	8	80
実施例2	150	乾式	78	96	81	52	89	16	17	81
実施例1	300	乾式	91	99	86	68	91	30	50	91
比較例1	600	乾式	97	100	90	83	97	60	83	96

【0072】

表 2 の結果から、実施例 1 ~ 5 では、細粒産物として、コバルト及びニッケルの濃縮を達成できた。つまり、細粒産物へのコバルト及びニッケルを 70 % 以上の回収率で得られ、かつ中間産物に含まれていた鉄の 70 % 以上、銅の 50 % 以上を細粒産物から除去できた。

比較例 1 では、鉄の 60 % 以上及び銅の 80 % 以上が細粒産物に回収され、コバルト及びニッケルから十分に分離できなかった。

10

20

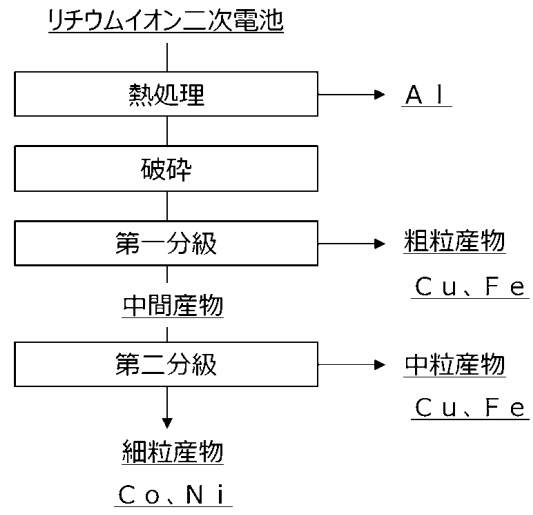
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

DOWAエコシステム株式会社内

- (72)発明者 本間 善弘
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
- (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
- (72)発明者 劉 佳浩
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
- (72)発明者 田畑 奨太
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
- (72)発明者 劉 暢之
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

審査官 杉田 恵一

- (56)参考文献 特開平10-189063(JP,A)
特開2012-248323(JP,A)
特開2014-199774(JP,A)
特開2015-195129(JP,A)
特開2017-004920(JP,A)
特開2020-061297(JP,A)
特開2020-064855(JP,A)
特開2021-141060(JP,A)
中国特許出願公開第107262263(CN,A)
中国特許出願公開第110317954(CN,A)
国際公開第2021/090571(WO,A1)
D.Marinos, B.Nishra, An Approach to Rrocessing of Lithium-ion Batteries for the Zero-Waste Recovery of Materials, J.Sustain. Metall., The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 2015年07月28日, 1:2015, pages.263-274, DOI 10.1007/s40831-015-0024-6
松岡光昭,堀内健吾,所千晴,大和田秀二,薄井正治郎,使用済みリチウムイオン電池からの分級によるコバルト回収に適した加熱プロセスおよび粉碎プロセスの検討,スマートプロセス学会誌,日本,2016年11月,第5巻第6号,pages.358-363
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C22B 1/00
C22B 7/00
C22B 23/00
H01M 6/52
H01M 10/54