

(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
2016年4月7日(07.04.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/052568 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 7/00 (2006.01) C22B 23/00 (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01) C22B 26/12 (2006.01)
C22B 3/26 (2006.01) C22B 47/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/077620
- (22) 国際出願日: 2015年9月29日(29.09.2015)
- (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 2014-202053 2014年9月30日(30.09.2014) JP
- (71) 出願人: J X 金属株式会社(JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 横田 拓也(YOKOTA, Takuya); 〒3170056 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 日鉱日石金属株式会社技術開発センター内 Ibaraki (JP). 伊藤 順一(ITO, Junichi); 〒9140027 福井県敦賀市若泉町
- (74) 代理人: アクシス国際特許業務法人(Axis Patent International); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル 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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: LEACHING METHOD FOR LITHIUM ION BATTERY SCRAP AND METHOD FOR RECOVERING METAL FROM LITHIUM ION BATTERY SCRAP

(54) 発明の名称: リチウムイオン電池スクラップの浸出方法および、リチウムイオン電池スクラップからの金属の回収方法

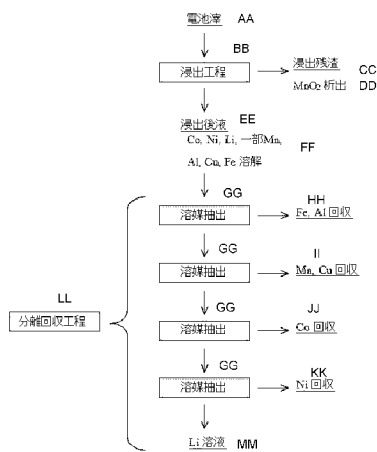
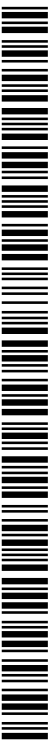


FIG. 1:
 AA Battery slag
 BB Leaching step
 CC Leaching residue
 DD MnO₂ precipitate
 EE Post-leaching liquid
 FF Co, Ni, Li, a part of Mn, Al, Cu, Fe solution
 GG Solvent extraction
 HH Recovery of Fe and Al
 II Recovery of Mn and Cu
 JJ Recovery of Co
 KK Recovery of Ni
 LL Separation and recovery step
 MM Li solution

(57) Abstract: Provided are a leaching method for lithium ion battery scrap that makes it possible to effectively reduce treatment costs and a method for recovering metal from lithium ion battery scrap. This leaching method for lithium ion battery scrap includes a metal leaching step in which when subjecting lithium ion battery scrap that contains nickel and/or cobalt to leaching in an acidic solution, the scrap is added together with at least one of elemental manganese and/or iron that is not included in the scrap, a compound of manganese and/or iron, and/or a solution containing manganese and/or iron metal ions to the acidic solution so that manganese and/or iron metal ions are present within the acidic solution, the nickel and/or cobalt included in the scrap are subsequently brought into contact with the manganese and/or iron metal ions within the acidic solution in which the manganese and/or iron metal ions are present, and the nickel and/or cobalt are leached as a result.

(57) 要約: 処理コストを有効に低減させることのできるリチウムイオン電池スクラップの浸出方法および、リチウムイオン電池スクラップからの金属の回収方法を提供する。この発明のリチウムイオン電池スクラップの浸出方法は、ニッケル及び／又はコバルトを含むリチウムイオン電池のスクラップを、酸性溶液にて浸出させるに当り、前記スクラップに含まれないマンガン及び／又は鉄の単体、マンガン及び／又は鉄の化合物、および、マンガン及び／又は鉄の金属イオンを含む溶液のうちの少なくとも一種を、前記スクラップとともに酸性溶液に添加して、前記酸性溶液中に、マンガン及び／又は鉄の金属イオンを存在させ、その後、前記マンガン及び／又は鉄の金属イオンが存在する当該酸性溶液中で、前記スクラップに含まれるニッケル及び／又はコバルトと、前記マンガン及び／又は鉄の金属イオンとを接触させることにより、ニッケル及び／又はコバルトを浸出させる金属浸出工程を含むものである。



WO 2016/052568 A1

ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン電池スクラップの浸出方法および、リチウムイオン電池スクラップからの金属の回収方法

技術分野

[0001] この発明は、ニッケル及び／又はコバルトを含むリチウムイオン電池スクラップを浸出させる方法、及び、そのリチウムイオン電池スクラップから所定の金属を回収する方法に関するものであり、特には、リチウムイオン電池スクラップの処理に要するコストの低減に寄与することのできる技術を提案するものである。

背景技術

[0002] 各種の電子デバイスをはじめとして多くの産業分野で使用されているリチウムイオン電池は、マンガン、ニッケルおよびコバルトを含有するリチウム金属塩を正極材として用いたものであり、近年は、その使用量の増加および使用範囲の拡大に伴い、電池の製品寿命や製造過程での不良により廃棄される量が増大している状況にある。

かかる状況の下では、大量に廃棄されるリチウムイオン電池スクラップから、上記のニッケルおよびコバルト等の高価な元素を、再利用するべく比較的 low コストで容易に回収することが望まれる。

[0003] 有価金属の回収のためにリチウムイオン電池スクラップを処理するには、はじめに、たとえば、所要に応じて焙焼、破碎および篩別等の各工程を経て得られた粉状ないし粒状のリチウムイオン電池スクラップを、過酸化水素水を用いて酸浸出し、そこに含まれ得るリチウム、ニッケル、コバルト、マンガン、鉄、銅、アルミニウム等を溶液中に溶解させて浸出後液を得る。

次いで、その浸出後液に対して溶媒抽出法を実施して、各金属元素を順次に分離させる。ここでは、まず鉄およびアルミニウムを回収し、続いてマンガンおよび銅、そしてコバルト、その後にニッケルを回収して、最後に水相

にリチウムを残すことで、各有価金属を回収することができる。

[0004] なお、リチウムイオン電池などの二次電池から有価金属を回収する方法として、特許文献1および2にはそれぞれ、「Co, Ni, Mn含有リチウム電池滓からの有価金属回収方法」および「廃二次電池からの金属の回収方法」が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-193778号公報

特許文献2：特開2005-149889号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、上述したリチウムイオン電池スクラップの処理方法では、リチウム、マンガン、ニッケルおよびコバルト等の回収対象の金属の回収率を向上させるため、リチウムイオン電池スクラップに含まれる対象金属を酸浸出するに当たって、還元剤として過酸化水素水を添加することが必要になる。特に、リチウムイオン電池スクラップに含まれることのある正極活物質は、リチウム等が酸化物の形態をなすので、これを十分に浸出させるには、還元剤としての過酸化水素水の量も多量となる。

しかるに、この過酸化水素水は比較的高価なものであることから、上記の処理方法は、多量の過酸化水素水の添加に起因して、処理コストが大きく嵩むという問題があった。

[0007] また、上記の処理方法で浸出後液に含まれるマンガン等の、高価な金属以外の金属等は、先述したように後工程で溶媒抽出法により回収することが可能であるが、この場合、当該金属を溶媒抽出するために工数が増大してコストが嵩む他、溶媒抽出後の回収される当該金属の形態によっては、それをそのまま再利用できず、更なる処理が必要になるという問題もある。

[0008] この発明は、従来技術が抱えるこのような問題を解決することを課題とす

るものであり、その目的とするところは、リチウムイオン電池スクラップの浸出に際して添加する高価な過酸化水素水の量を減らし、又は過酸化水素水の添加を不要とし、また高価な金属以外の金属等を容易に回収可能として、処理コストを有効に低減させることのできるリチウムイオン電池スクラップの浸出方法および、リチウムイオン電池スクラップからの金属の回収方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 発明者は、ニッケル及び／又はコバルトを含むリチウムイオン電池のスクラップを酸性溶液で浸出するに当って、リチウムイオン電池のスクラップには含まれないマンガン及び／又は鉄を、スクラップとともに酸性溶液に添加することで、酸性溶液中で溶解したマンガン及び／又は鉄の金属イオンとニッケル及び／又はコバルトとが接触することによって、ニッケル及び／又はコバルトの浸出を有効に促進させることができるとの知見を得た。

また、スクラップを酸性溶液で浸出する際に、酸性溶液中で溶解したマンガン及び／又は鉄の金属イオンは析出し、その浸出後液から固液分離等により回収可能であることを見出した。

[0010] そして、このことを利用することで、従来は多量に添加することが必要であった過酸化水素水を減少させ、又は削減することができて、処理コストを低減することができると考えた。

[0011] このような知見の下、この発明のリチウムイオン電池スクラップの浸出方法は、ニッケル及び／又はコバルトを含むリチウムイオン電池のスクラップを、酸性溶液にて浸出させるに当り、前記スクラップに含まれないマンガン及び／又は鉄の単体、マンガン及び／又は鉄の化合物、および、マンガン及び／又は鉄の金属イオンを含む溶液のうち少なくとも一種を、前記スクラップとともに酸性溶液に添加して、前記酸性溶液中に、マンガン及び／又は鉄の金属イオンを存在させ、その後、前記マンガン及び／又は鉄の金属イオンが存在する当該酸性溶液中で、前記スクラップに含まれるニッケル及び／又はコバルトと、前記マンガン及び／又は鉄の金属イオンとを接触させるこ

とにより、ニッケル及び／又はコバルトを浸出させる金属浸出工程を含むものである。

[0012] 前記金属浸出工程で、酸性溶液中に存在する前記マンガン及び／又は鉄の金属イオンを、酸化により酸化物として沈殿させることが好ましい。

[0013] また、前記金属浸出工程では、リチウムイオン電池正極活物質の原料を、スクラップとともに酸性溶液に添加し、当該リチウムイオン電池正極活物質の原料に、マンガン及び／又は鉄の化合物が含まれることが好ましい。

[0014] また、この発明のリチウムイオン電池スクラップからの金属の回収方法は、上記いずれかのリチウムイオン電池スクラップの浸出方法の金属浸出工程と、前記金属浸出工程で得られた浸出後液から、該浸出後液に浸出したマンガン及び／又は鉄を、溶媒抽出によりニッケル及び／又はコバルトと分離させて回収する分離回収工程とを含むものである。

[0015] この回収方法では、前記金属浸出工程で、スクラップとともに酸性溶液に添加するマンガン及び／又は鉄の金属イオンを含む溶液、又は、マンガン及び／又は鉄の化合物が、前記分離回収工程におけるマンガン及び／又は鉄を含む溶媒から逆抽出した酸性液、又は、前記酸性液から生成したマンガン及び／又は鉄の化合物であることが好ましい。

発明の効果

[0016] この発明では、金属浸出工程で、マンガン及び／又は鉄の単体、マンガン及び／又は鉄の化合物、および、マンガン及び／又は鉄の金属イオンを含む溶液のうちの少なくとも一種を、前記スクラップとともに酸性溶液に添加し、前記酸性溶液中に、マンガン及び／又は鉄の金属イオンを存在させることにより、スクラップに含まれるニッケル及び／又はコバルトと、マンガン及び／又は鉄の金属イオンとが接触して、多量の過酸化水素水の添加なしに、ニッケル及び／又はコバルトの浸出を促進させることができる。

また、酸性溶液中で、添加されるマンガン及び／又は鉄の金属イオンとニッケル及び／又はコバルトとが接触することにより、マンガン及び／又は鉄が酸化物として析出・沈殿し、このマンガン及び／又は鉄を浸出後液から容

易に回収することができる。

その結果として、この発明によれば、従来の方法に比して、リチウムイオン電池スクラップの処理に要するコストを有効に低減させることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]この発明の一の実施形態に係るリチウムイオン電池スクラップからの金属の回収方法を概略的に示す工程図である。

[図2]他の実施形態に係るリチウムイオン電池スクラップからの金属の回収方法を概略的に示す工程図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下に、この発明の実施の形態について詳細に例示説明する。

この発明のリチウムイオン電池スクラップの浸出方法の一の実施形態は、ニッケル及び／又はコバルトを含むリチウムイオン電池のスクラップを、酸性溶液にて浸出させるための方法であり、これには、前記スクラップに含まれない金属であるマンガン及び／又は鉄の単体、マンガン及び／又は鉄の化合物、および、マンガン及び／又は鉄の金属イオンを含む溶液のうちの少なくとも一種を、前記スクラップとともに酸性溶液に添加して、前記酸性溶液中に、マンガン及び／又は鉄の金属イオンを存在させ、その後、前記マンガン及び／又は鉄の金属イオンが存在する当該酸性溶液中で、前記スクラップに含まれるニッケル及び／又はコバルトと、前記マンガン及び／又は鉄の金属イオンとを接触させることにより、ニッケル及び／又はコバルトを浸出させる金属浸出工程が含まれる。

[0019] (リチウムイオン電池スクラップ)

この発明で対象とするリチウムイオン電池スクラップは、電池製品の寿命や製造不良またはその他の理由によって廃棄された、いわゆる電池滓、アルミニウム箔付き正極材もしくは正極活物質、または、これらのうちの少なくとも一種、あるいは、たとえば、電池滓等を、必要に応じて、後述するように焙焼し、化学処理し、破碎し、および／もしくは篩別したもの等とすることができる。但し、リチウムイオン電池スクラップの種類等によっては、こ

のような焙焼や化学処理、破碎、篩分は必ずしも必要ではない。

[0020] なおここで、たとえば、リチウムイオン電池スクラップが電池滓である場合、このリチウムイオン電池スクラップには一般に、正極活物質を構成するリチウム、ニッケル、コバルト、マンガンのうちの、一種以上の元素からなる単独金属酸化物または、二種以上の元素からなる複合金属酸化物の他、アルミニウム、銅、鉄等が含まれることがある。

あるいは、正極活物質である場合、このリチウムイオン電池スクラップには一般に、上記の単独金属酸化物または複合金属酸化物が含まれ得る。また、アルミニウム箔付き正極材の場合は、当該単独金属酸化物または複合金属酸化物に加えて、さらにアルミニウムが含まれることがある。

[0021] (焙焼工程)

上記のリチウムイオン電池スクラップは、必要に応じて、既に公知の方法により焙焼することができる。これにより、リチウムイオン電池スクラップに含まれる不要な物質を分解、燃焼もしくは揮発させることができる。焙焼を行う加熱炉としては、固定床炉、電気炉、重油炉、キルン炉、ストーカー炉、流動床炉等を用いることができる。

[0022] なお、このような焙焼とともに所要の化学処理を施すことが可能であり、そして、一軸破碎機や二軸破碎機等を用いてリチウムイオン電池スクラップを破碎することで適当な大きさに調整した後、下記の篩別工程を実施することができる。

[0023] (篩別工程)

この篩別工程では、上述したように破碎した後のリチウムイオン電池スクラップを篩別することで、アルミニウム等の一部を取り除くことができる。効果的に篩別するには、事前にリチウムイオン電池スクラップに対して上述した熱処理や化学処理を施しておくことが望ましい。

このような篩別は必須ではないものの、篩別を行わない場合は、後述する浸出工程における酸浸出や中和での試薬の使用量が増加することがある。

[0024] (金属浸出工程)

金属浸出工程では、上記のようにして得られた粉状ないし粒状のリチウムイオン電池スクラップを、硫酸等の酸性溶液に添加して浸出させる。

ここにおいて、この実施形態では、酸性溶液にスクラップを添加すると同時に、又は該スクラップの添加から時間をおいて、酸性溶液に、マンガン及び／又は鉄の単体、マンガン及び／又は鉄の化合物、および、マンガン及び／又は鉄の金属イオンを含む溶液のうちの少なくとも一種を添加する。このマンガン及び鉄は、リチウムイオン電池スクラップに含まれない金属である。

[0025] そして、マンガン及び／又は鉄の単体やマンガン及び／又は鉄の化合物は、酸性溶液中で溶解して、またマンガン及び／又は鉄の金属イオンを含む溶液はそのままの状態、酸性溶液中にマンガン及び／又は鉄の金属イオンを存在させる。つまり、ここでは、マンガン及び／又は鉄の添加前の形態は問わず、添加後に酸性溶液中でマンガン及び／又は鉄の金属イオンが存在することになればよい。

[0026] それにより、酸性溶液中では、上記のマンガン及び／又は鉄の金属イオンとニッケル及び／又はコバルトとが接触し、ニッケル及び／又はコバルトとマンガン及び／又は鉄の金属イオンとの酸化還元反応に基き、ニッケル及び／又はコバルトの浸出が促進することになる。

その結果として、酸性溶液に、多量の過酸化水素水を添加する必要がなくなるので、浸出に要する高価な過酸化水素水の量を低減又は、削減することができて、処理コストを有効に低減させることが可能になる。

[0027] ここで、浸出の対象とする金属は、リチウムイオン電池に含まれ得るニッケル及びコバルトからなる群から選択される少なくとも一種の金属とする。

これらのニッケル及び／又はコバルトの、酸性溶液中での浸出を有効に促進させるため、酸性溶液に添加する金属は、マンガン及び鉄からなる群から選択される少なくとも一種の金属とする。この場合、マンガン及び／又は鉄の化合物としては、マンガン及び／又は鉄の塩化物、硫化物、水酸化物または炭酸塩とすることができる。

[0028] このような金属浸出工程で、スクラップとともに酸性溶液中に添加するマンガン及び／又は鉄は、ニッケル及び／又はコバルトにおける酸化還元反応の酸化還元平衡電位に比して、酸化還元反応の酸化還元平衡電位の低い金属である。これにより、マンガン及び／又は鉄の金属イオンとニッケル及び／又はコバルトとの酸化還元反応を効果的に促進させて、ニッケル及び／又はコバルトをより有効に浸出させることができる。

[0029] またここでは、マンガン及び／又は鉄は、異なる酸化数を取りうる金属であり、それにより、ニッケル及び／又はコバルトを還元して溶解させるとともに自らが酸化し酸化物として沈殿しやすくなる。

[0030] 上記の金属浸出工程を経ることで、後述する回収方法のように、金属浸出工程の後、ニッケル及び／又はコバルトを回収する際に、金属浸出工程で得られる浸出後液にマンガン及び／又は鉄が、少量だけ含まれるか、または全く含まれないようになるので、ニッケル及び／又はコバルトを回収する際のマンガン及び／又は鉄の分離に要する手間および費用をも削減することができる。

[0031] たとえば酸性溶液に添加する金属がマンガンである場合、この金属浸出工程では、酸性溶液中に二酸化マンガンが析出し、これを回収することができる。

[0032] ところで、リチウムイオン電池正極活物質の原料（いわゆる正極材前駆体等）には、たとえば、リチウム、コバルト、ニッケルおよび／またはマンガン等の化合物を含むものであり、ここにはマンガン及び／又は鉄の化合物、たとえば、塩化物、硫化物、水酸化物または炭酸塩が含まれることがある。

このように正極活物質の原料がマンガン及び／又は鉄の化合物を含むものである場合は、その正極活物質の原料を、金属浸出工程で、スクラップとともに酸性溶液に添加することで、上述したような酸化還元反応の下、ニッケル及び／又はコバルトの浸出を有効に促進させることができるので好適である。スクラップとともに酸性溶液に添加する正極活物質の原料は、マンガン化合物のなかでも、炭酸マンガン（ MnCO_3 ）を含むものであることが特に好ま

しい。

[0033] なお、このような正極活物質の原料は、たとえば、正極活物質製造過程の工程スクラップとして得ることができる。

仮に、この正極活物質の原料だけを酸浸出する場合は、それに含まれ得るコバルト、ニッケル、マンガン、リチウム等は溶解し易く、一旦溶解したマンガンの析出反応が十分に行われず、後工程にて多量のマンガンイオンを処理する必要がある。

これに対し、上述したように、正極活物質の原料を、スクラップと混合させて酸浸出した場合は、正極活物質の原料に含まれ得る炭酸マンガ（ II ）等から一旦溶解したマンガンイオンが還元剤として働くことにより、スクラップ中のコバルト、ニッケルの浸出を促進し、一方では、一旦溶解したマンガンの、酸化マンガンとしての析出反応が進むため、スクラップのみ、または正極活物質の原料のみを単独で酸浸出する場合に比して、リチウム、コバルト、ニッケル等をより有効に浸出させることができるとともに、より多くの二酸化マンガンを沈殿させることができる。

[0034] 以上に述べた金属浸出工程で、マンガン及び／又は鉄を添加するに当っては、リチウムイオン電池スクラップの浸出開始より、0時間～12時間が経過した後に、マンガン及び／又は鉄を添加することが、金属浸出工程の処理時間の短縮化の観点から好ましい。

またここで、同様に処理時間を短縮化するため、金属浸出工程におけるリチウムイオン電池スクラップの浸出時間は、1時間～24時間とすることが好ましい。

そしてまた、金属浸出工程でのマンガン及び／又は鉄の添加量は、浸出させるリチウムイオン電池スクラップ中のニッケル及び／又はコバルトの含有量に対し、0.1倍～5倍とすることが好ましい。これにより、ニッケル及び／又はコバルトの溶解を有効に促進させるとともに、マンガン及び／又は鉄を十分に沈殿させることができる。

[0035] なおこの金属浸出工程で用いる酸としては、硫酸、塩酸等の鉱酸ならびに

、過酸化水素水等を挙げるができる。

また、マンガン及び／又は鉄を酸性溶液中に添加した後、20℃～80℃の温度の下、酸性溶液を、0rpm～750rpmの速度で攪拌することが好ましい。

[0036] (分離回収工程)

この発明のリチウムイオン電池スクラップからの金属の回収方法の一の実施形態では、上述した金属浸出工程の後、分離回収工程を実施する。より詳細には、この実施形態は、リチウムイオン電池スクラップに含まれる金属元素に応じて、たとえば、図1または2に例示する工程を含むことができる。

[0037] この分離回収工程では、金属浸出工程で得られた浸出後液に対し、たとえば、一般的な溶媒抽出法または電解法等を用いて、そこに溶解しているニッケル及び／又はコバルトを含む各元素を回収する他、その浸出後液にマンガン及び／又は鉄が溶解した状態で残った場合に、マンガン及び／又は鉄をニッケル及び／又はコバルトと分離させて回収する。

[0038] 図1に示すところでは、対象のリチウムイオン電池廃棄物に含まれて浸出後液中に溶解しているリチウム、ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、銅、鉄等のうち、はじめに、鉄およびアルミニウムを溶媒抽出する。

続いて、それにより得られる溶液から、マンガンおよび銅を回収する。但し、ここでは、先述したように浸出工程での二酸化マンガンの析出反応の促進により、溶液中に含まれるマンガンの量は少なくなる。また条件によっては、溶液中にマンガンが含まれないこともあり、この場合は、マンガンの回収が不要となる。その結果として、ここでのマンガンの回収に要するコストを有効に低減ないし削減することができる。

その後は、コバルトおよびニッケルのそれぞれを順次に回収し、最後に溶液中にリチウムを残して、各金属を回収することができる。

[0039] 一方、図2に示すところでは、リチウムイオン電池廃棄物に含まれる元素は、リチウム、ニッケル、コバルト、マンガンだけであるから、浸出後液からマンガン、コバルトおよびニッケルを順次に回収して、リチウムのみが残

留する溶液とすることで、図1に示す方法よりも簡易に行うことができる。

[0040] ここで、このような分離回収工程では、マンガン及び／又は鉄を含む溶媒から逆抽出した酸性液を得ることができ、マンガン及び／又は鉄を含むこの酸性液を、先述の金属浸出工程で、マンガン及び／又は鉄の金属イオンを含む溶液として酸性溶液に添加して用いることが好ましい。それにより、金属浸出工程で添加する過酸化水素水の量の低減または過酸化水素水の削減に伴う、処理コストの低減に寄与することができる。

この酸性液としては、硫酸塩溶液、塩酸塩溶液または硝酸塩溶液とすることが好ましく、なかでも硫酸マンガン(II)溶液とすることが特に好ましい。

[0041] なお、特に硫酸マンガン(II)は一般に、別途再利用する場合、そのままの状態では用いることができず、更なる処理が必要となって費用および工数が増大することから、この金属浸出工程で用いることが有効である。

金属浸出工程で酸性溶液に添加された硫酸マンガン(II)は還元剤として働いて、ニッケル及び／又はコバルトの浸出を効果的に促進させることができる。

[0042] 上記の酸性液を、金属浸出工程で、マンガン及び／又は鉄の金属イオンを含む溶液として添加する場合、ニッケル及び／又はコバルトの溶解とマンガン及び／又は鉄の析出を有効に促進させるため、酸性液中のマンガン及び／又は鉄の濃度は、1g/L～50g/Lとすることが好ましい。

[0043] あるいは、上記の酸性液に、炭酸化、水酸化、晶析等の処理を施すことによって生成したマンガン及び／又は鉄の化合物を、金属浸出工程で酸性溶液に添加して用いることも有効である。

このようにして生成されるマンガン及び／又は鉄の化合物としては、たとえば、マンガン及び／又は鉄の炭酸塩、水酸化物または硫酸塩等を挙げることができ、なかでも、炭酸マンガン(II)が、金属浸出工程での添加剤として用いることに最も好適である。

実施例

[0044] 次に、この発明のリチウムイオン電池スクラップの浸出方法を試験的に実施し、その効果を確認したので以下に説明する。但し、ここでの説明は、単なる例示を目的としたものであり、これに限定されることを意図するものではない。

[0045] (実施例1)

希硫酸(硫酸濃度150g/L)100mlに、硫酸マンガン溶液(マンガン濃度60g/L)50mlを添加した後、LiCoO₂系正極活物質10gを入れて、60℃で6時間にわたって攪拌した。その結果、LiCoO₂系正極活物質中のCoを全て溶かすことができた。

[0046] (実施例2)

希硫酸(硫酸濃度200g/L)100mlに、炭酸マンガン6gを添加した後、LiCoO₂系正極活物質10gを入れて、60℃で6時間にわたって攪拌した。その結果、LiCoO₂系正極活物質中のCoを全て溶かすことができた。

[0047] (比較例)

希硫酸(硫酸濃度150g/L)100mlに、LiCoO₂系正極活物質10gを入れ、60℃で6時間にわたって攪拌した。その結果、LiCoO₂系正極活物質中のCoを全て溶かすことはできなかった。

[0048] (参考例)

希硫酸(硫酸濃度150g/L)100mlに、過酸化水素水(35%)15mlを添加した後、LiCoO₂系正極活物質10gを入れ、60℃で6時間にわたって攪拌したところ、LiCoO₂系正極活物質中のCoを全て溶かすことができた。

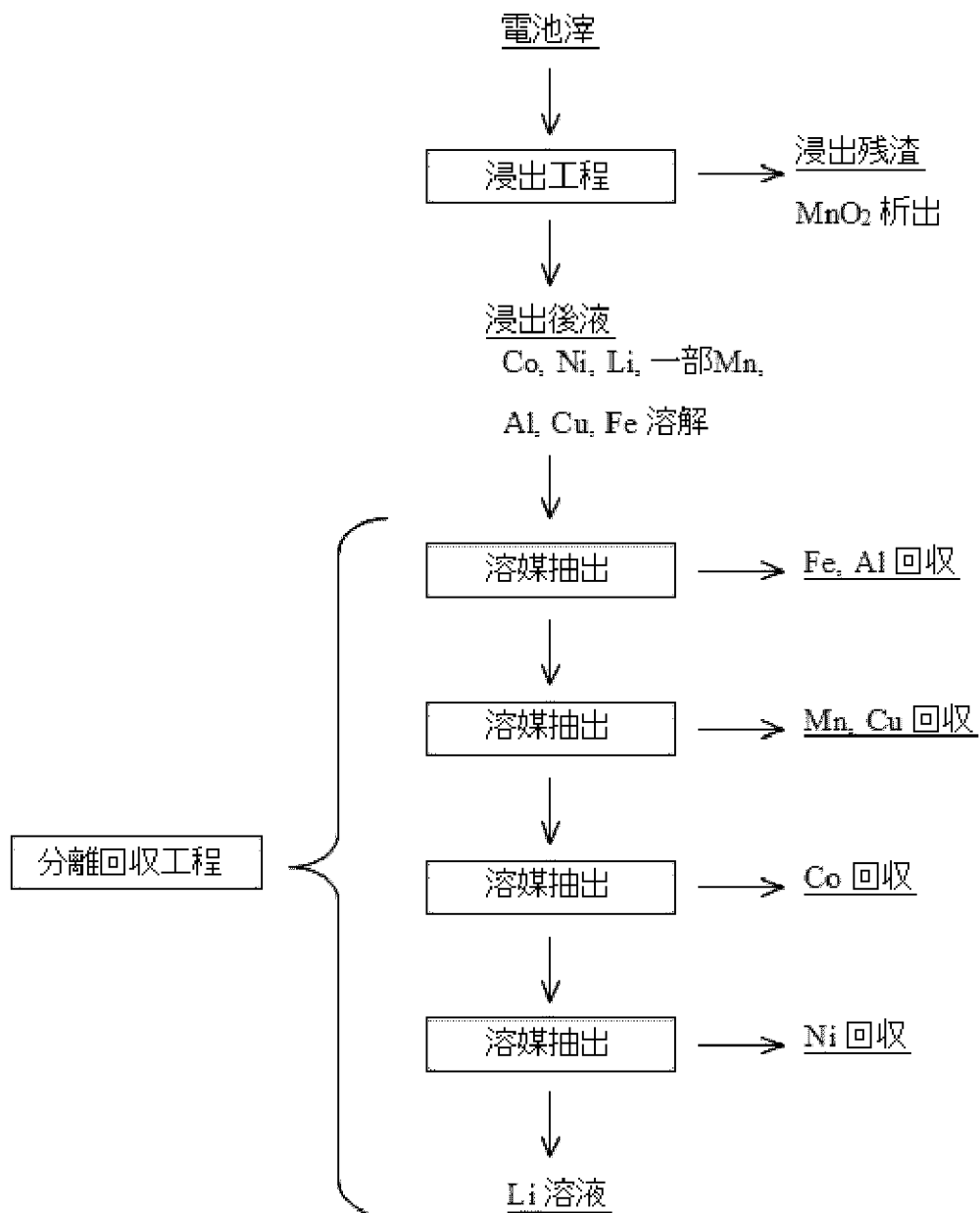
[0049] 上述した実施例1及び2並びに比較例の結果より、酸性溶液に正極活物質のみを添加しても、正極活物質中のコバルトを十分に溶かすことができないが、この正極活物質に含まれないマンガンを添加することにより、過酸化水素水の添加なしで、正極活物質中のコバルトを有効に溶かすことができることが解かる。

請求の範囲

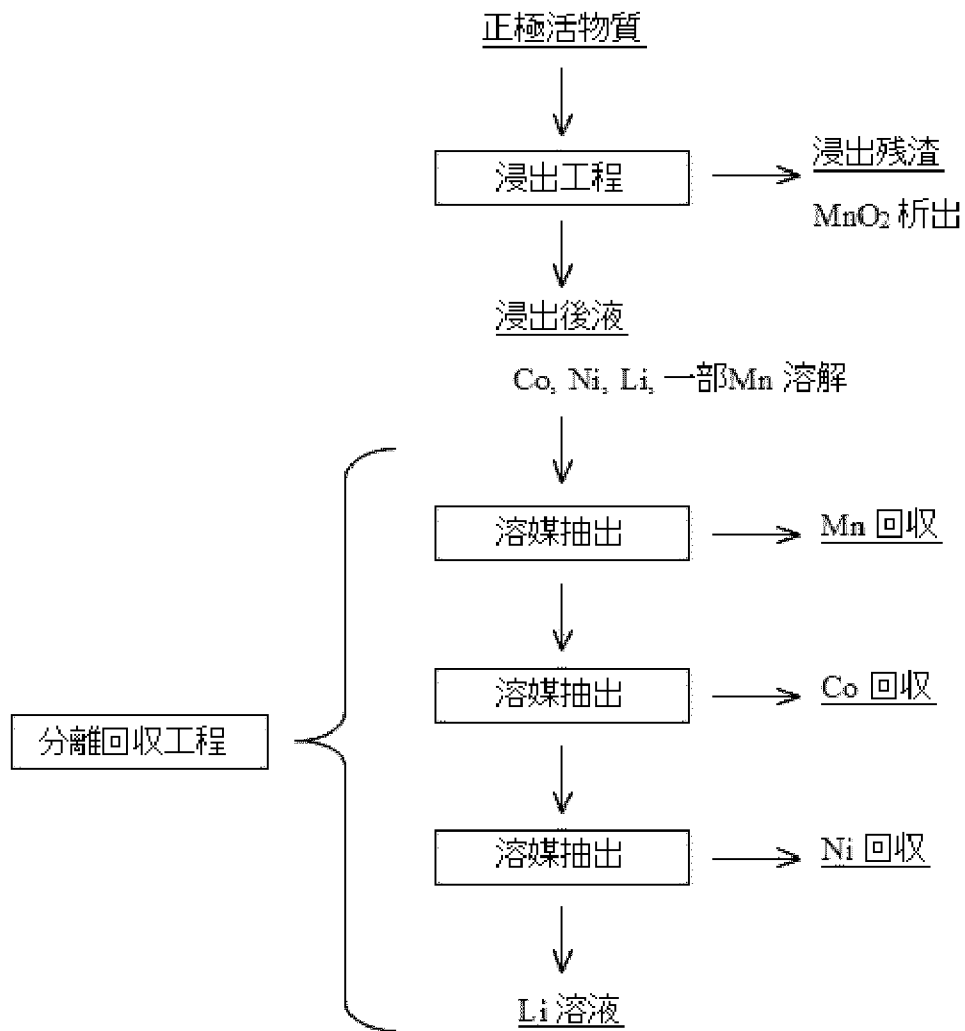
- [請求項1] ニッケル及び／又はコバルトを含むリチウムイオン電池のスクラップを、酸性溶液にて浸出させるに当り、
- 前記スクラップに含まれないマンガン及び／又は鉄の単体、マンガン及び／又は鉄の化合物、および、マンガン及び／又は鉄の金属イオンを含む溶液のうちの少なくとも一種を、前記スクラップとともに酸性溶液に添加して、前記酸性溶液中に、マンガン及び／又は鉄の金属イオンを存在させ、その後、前記マンガン及び／又は鉄の金属イオンが存在する当該酸性溶液中で、前記スクラップに含まれるニッケル及び／又はコバルトと、前記マンガン及び／又は鉄の金属イオンとを接触させることにより、ニッケル及び／又はコバルトを浸出させる金属浸出工程を含む、リチウムイオン電池スクラップの浸出方法。
- [請求項2] 前記金属浸出工程で、酸性溶液中に存在する前記マンガン及び／又は鉄の金属イオンを、酸化により酸化物として沈殿させる、請求項1に記載のリチウムイオン電池スクラップの浸出方法。
- [請求項3] 前記金属浸出工程で、リチウムイオン電池正極活物質の原料を、スクラップとともに酸性溶液に添加し、当該リチウムイオン電池正極活物質の原料に、マンガン及び／又は鉄の化合物が含まれる、請求項1又は2に記載のリチウムイオン電池スクラップの浸出方法。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池スクラップの浸出方法の金属浸出工程と、前記金属浸出工程で得られた浸出後液から、該浸出後液に浸出したマンガン及び／又は鉄を、溶媒抽出によりニッケル及び／又はコバルトと分離させて回収する分離回収工程とを含む、リチウムイオン電池スクラップからの金属の回収方法。
- [請求項5] 前記金属浸出工程で、スクラップとともに酸性溶液に添加するマンガン及び／又は鉄の金属イオンを含む溶液、あるいは、マンガン及び／又は鉄の化合物が、前記分離回収工程におけるマンガン及び／又は鉄を含む溶媒から逆抽出した酸性液、又は、前記酸性液から生成した

マンガン及び／又は鉄の化合物である、請求項 4 に記載のリチウムイオン電池スクラップからの金属の回収方法。

[圖1]



[圖2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/077620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22B7/00(2006.01)i, C22B3/08(2006.01)i, C22B3/26(2006.01)i, C22B23/00(2006.01)i, C22B26/12(2006.01)i, C22B47/00(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-C22B61/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X <u>Y</u>	JP 2012-1750 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 05 January 2012 (05.01.2012), paragraphs [0017], [0032] to [0035] (Family: none)	1-2 <u>4</u>
Y	JP 2014-162982 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 08 September 2014 (08.09.2014), paragraphs [0001], [0020] to [0072]; fig. 1 (Family: none)	4
Y	JP 2013-112859 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 10 June 2013 (10.06.2013), paragraphs [0020] to [0026] (Family: none)	4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 December 2015 (07.12.15)	Date of mailing of the international search report 15 December 2015 (15.12.15)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/077620

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-512345 A (Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM)), 11 April 2013 (11.04.2013), paragraphs [0012] to [0053]; fig. 1 to 3 & WO 2011/065682 A2 & KR 10-2011-0060089 A & CN 102665912 A	1-5

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, C22B3/08(2006.01)i, C22B3/26(2006.01)i, C22B23/00(2006.01)i, C22B26/12(2006.01)i, C22B47/00(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-C22B61/00		
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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
X	JP 2012-1750 A (三井金属鉱業) 2012.01.05, [0017], [0032]-[0035]	1-2
<u>Y</u>	(ファミリーなし)	<u>4</u>
Y	JP 2014-162982 A (J X 日鉱日石金属株式会社) 2014.09.08, [0001], [0020]-[0072], 図1 (ファミリーなし)	4
Y	JP 2013-112859 A (J X 日鉱日石金属株式会社) 2013.06.10, [0020]-[0026] (ファミリーなし)	4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 07.12.2015	国際調査報告の発送日 15.12.2015	
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) 酒井 英夫 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E 9631

C (続き) . 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
A	JP 2013-512345 A (韓国地質資源研究院) 2013. 04. 11, [0012]-[0053], 図 1-3 & WO 2011/065682 A2 & KR 10-2011-0060089 A & CN 102665912 A	1-5