

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7621709号
(P7621709)

(45)発行日 令和7年1月27日(2025.1.27)

(24)登録日 令和7年1月17日(2025.1.17)

(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 3/12 (2006.01)	C 2 2 B 3/12
C 2 2 B 3/06 (2006.01)	C 2 2 B 3/06
C 2 2 B 7/00 (2006.01)	C 2 2 B 7/00 C

請求項の数 15 (全24頁)

(21)出願番号	特願2022-563077(P2022-563077)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和3年7月27日(2021.7.27)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2023-521497(P2023-521497		ミテッド
	A)		大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グ ヨ
(43)公表日	令和5年5月24日(2023.5.24)		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/009743	(74)代理人	100188558
(87)国際公開番号	WO2022/025600		弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開日	令和4年2月3日(2022.2.3)	(74)代理人	100110364
審査請求日	令和4年10月17日(2022.10.17)		弁理士 実広 信哉
(31)優先権主張番号	10-2020-0093232	(72)発明者	ジョンベ・イ
(32)優先日	令和2年7月27日(2020.7.27)		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー
		(72)発明者	・ケム・リサーチ・パーク
			ヨンジュ・チェ
			大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 廃電極からアルミニウムを選択的に除去する方法およびこれを用いて廃電極から金属成分を回収する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

廃集電体および電極活物質を含む廃電極であって、熱処理されていない廃電極を破粉碎する段階、

前記破粉碎された廃電極を分級して、電極活物質を回収する段階、および

前記電極活物質とアルカリ溶液とを混合して、前記電極活物質中のアルミニウム不純物を選択的に除去する段階を含む、

廃電極からアルミニウムを選択的に除去する方法であって、

前記電極活物質中のアルミニウム不純物を選択的に除去する段階よりも前に熱処理およびアルカリ処理は実施されない、廃電極からアルミニウムを選択的に除去する方法。

10

【請求項 2】

前記電極活物質は、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、およびマンガン(Mn)のうちの1以上の遷移金属と、リチウム(Li)とを含む正極活物質である、

請求項1に記載の廃電極からアルミニウムを選択的に除去する方法。

【請求項 3】

前記アルカリ溶液は、

水酸化ナトリウム(NaOH)、水酸化カリウム(KOH)、水酸化アンモニウム(NH₃OH)、またはこれらのうちの2以上の混合物を含む水溶液である、

請求項1又は2に記載の廃電極からアルミニウムを選択的に除去する方法。

【請求項 4】

20

前記アルカリ溶液は、

前記アルカリ溶液の総量（100重量%）中、2～15重量%の水酸化ナトリウム（NaOH）および残部の水を含む水酸化ナトリウム水溶液である、

請求項3に記載の廃電極からアルミニウムを選択的に除去する方法。

【請求項5】

前記電極活物質とアルカリ溶液との混合は、

15～80の温度範囲で行われる、

請求項1から4のいずれか一項に記載の廃電極からアルミニウムを選択的に除去する方法。

【請求項6】

前記アルカリ溶液は、

前記電極活物質100重量部を基準として、500～900重量部を混合する、

請求項1から5のいずれか一項に記載の廃電極からアルミニウムを選択的に除去する方法。

【請求項7】

前記電極活物質とアルカリ溶液との混合は、

5～100分間行われる、

請求項1から6のいずれか一項に記載の廃電極からアルミニウムを選択的に除去する方法。

【請求項8】

前記電極活物質とアルカリ溶液との混合時、

超音波を加える、

請求項1から7のいずれか一項に記載の廃電極からアルミニウムを選択的に除去する方法。

【請求項9】

前記廃電極を破粉碎する段階は、

破砕機（shredder）、高速ミリング機、および超高速ミリング機の順に用いて、前記廃電極を順次に破粉碎（comminution）する、

請求項1から8のいずれか一項に記載の廃電極からアルミニウムを選択的に除去する方法。

【請求項10】

前記破粉碎された廃電極を分級して、電極活物質を回収する段階は、

25～70メッシュ（mesh）の篩網が装着された粒度選別機を用いて、前記破粉碎された廃電極から電極活物質を回収するものである、

請求項1から9のいずれか一項に記載の廃電極からアルミニウムを選択的に除去する方法。

【請求項11】

廃集電体および電極活物質を含む廃電極であって、熱処理されていない廃電極を破粉碎する段階、

前記破粉碎された廃電極を分級して、電極活物質を回収する段階、

前記電極活物質とアルカリ溶液とを混合して、前記電極活物質中のアルミニウム不純物を選択的に除去する段階、および

前記アルミニウム不純物が除去された電極活物質に酸を加えて、金属イオンを浸出させる段階を含む、

廃電極から金属成分を回収する方法であって、前記電極活物質中のアルミニウム不純物を選択的に除去する段階よりも前に熱処理およびアルカリ処理は実施されない、廃電極から金属成分を回収する方法。

【請求項12】

前記アルミニウム不純物が除去された電極活物質に酸を加えて、金属イオンを浸出させる段階において、

10

20

30

40

50

硫酸、硝酸、塩酸、またはこれらのうちの 2 以上の混合物および水を含む酸水溶液を加える、

請求項 1 1 に記載の廃電極から金属成分を回収する方法。

【請求項 1 3】

前記酸水溶液中の酸は、

前記電極活物質に含まれる遷移金属に対する当量比で、1 ~ 5 当量を加える、

請求項 1 2 に記載の廃電極から金属成分を回収する方法。

【請求項 1 4】

前記アルミニウム不純物が除去された電極活物質に酸を加えて、金属イオンを浸出させる段階は、

30 ~ 100 の温度範囲で行われる、

請求項 1 1 から 1 3 のいずれか一項に記載の廃電極から金属成分を回収する方法。

【請求項 1 5】

前記アルミニウム不純物が除去された電極活物質に酸を加えて、金属イオンを浸出させる段階は、

30 ~ 300 分間行われる、

請求項 1 1 から 1 4 のいずれか一項に記載の廃電極から金属成分を回収する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願との相互参照

本出願は、2020年7月27日付の韓国特許出願第10-2020-0093232号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されたすべての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、廃電極からアルミニウムを選択的に除去する方法およびこれを用いて廃電極から金属成分を回収する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

電池は、正極と負極に電気化学反応が可能な物質を用いることによって電力を発生させる。このような電池の代表例には、正極および負極でリチウムイオンの挿入/脱離時の化学電位(chemical potential)の変化によって電気エネルギーを生成するリチウム二次電池がある。

【0004】

このようなリチウム二次電池は、リチウムイオンの可逆的な挿入/脱離が可能な物質を電極活物質として用い、前記正極と負極との間に電解質を充電して製造する。

【0005】

しかし、電極活物質を構成する金属は、高価であり、また、生産量が制限的な場合が多い。例えば、正極活物質としては、コバルト、マンガン、ニッケル、またはこれらの組み合わせである金属とリチウムとの複合酸化物が使用されるが、このうち、ニッケルおよびコバルトは比較的高価な金属であり、特にコバルトの生産量が限定的な金属に相当する。

【0006】

そこで、当業界では、廃電池から廃電極を分離し、その廃電極から電極活物質を回収して再利用する方法を研究している。具体的には、廃電極の集電体から電極活物質層をかき出して電極活物質粉末を得たり、破粉砕機および分級装置を活用して電極活物質粉末を回収したりすることができ(物理的分離)、熱処理を先に進行させて廃電極集電体から電極活物質を分離する方法がある(熱的分離)が、一般に、熱的分離時にも破粉砕および分級工程が伴う。どの方法でも、回収された電極活物質は酸浸出、溶媒抽出などの方式で金属成分を回収する方法が提案された。

【0007】

10

20

30

40

50

ただし、物理的分離および熱的分離のいずれの方法を用いても、廃集電体成分が混入することはやむを得ず、以後、酸溶液に浸出する場合、電極活物質成分と共に集電体成分が溶解して溶液上に共存する。例えば、正極集電体のAl成分がイオンの形態でNi、Co、Mn、Liなどと共に共存する場合、浸出液のpHを調整してAl塩を形成させて沈殿/除去するが、工程中にAlと共に電極活物質の金属成分、例えば、Ni、Co、Mn、Liなどが共に共沈して消失する問題がある。したがって、回収される電極活物質パウダーにはAlの含有量が最小化されるほど、工程および経済性の面で有利である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明では、回収対象金属成分の損失を最小化するために、アルミニウム不純物を選択的に除去する方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明では、廃電極粉末から集電体成分（特に、アルミニウム）を選択的に除去した後、電極活物質の金属成分を浸出および回収する方法を提供する。

【0010】

具体的には、本発明の一実施形態では、廃電極を破砕および分級して電極活物質を回収した後、アルカリ処理して前記電極活物質中のアルミニウム不純物を選択的に除去する方法を提供する。

【0011】

本発明の他の実施形態では、前記一実施形態の方法を用いて廃電極からアルミニウムを選択的に除去した後、酸浸出により電極活物質の金属成分を回収する方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を正極活物質として含む廃正極を撮影したイメージである。

【図2】 参考例1において前記廃正極の集電体（Al箔）から正極活物質層をかき出して正極活物質粉末を得た後に撮影したイメージである。

【図3】 参考例2において前記廃正極を熱処理した後、熱処理された正極活物質層を軽く叩いて正極活物質粉末を得た後に撮影したイメージである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本明細書で使用される用語は単に例示的な実施例を説明するために使用されたものであり、本発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は、文脈上明らかに異なって意味しない限り、複数の表現を含む。本明細書において、「含む」、「備える」または「有する」などの用語は、実施された特徴、段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものが存在することを指定しようとするものであって、1つまたはそれ以上の他の特徴や段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものの存在または付加の可能性を予め排除しないことが理解されなければならない。

【0014】

図面において、様々な層および領域を明確に表現するために厚さを拡大して示した。明細書全体にわたって類似の部分については同一の図面符号を付した。層、膜、領域、板などの部分が他の部分の「上」にあるとする時、これは、他の部分の「直上」にある場合のみならず、その中間にさらに他の部分がある場合も含む。逆に、ある部分が他の部分の「直上」にあるとする時には、中間に他の部分がないことを意味する。

【0015】

以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。ただし、これは例として提示されるもので、これによって本発明が制限されず、本発明は後述する特許請求の範囲の範囲によってのみ定義される。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

本発明は多様な変更が加えられて様々な形態を有することができるが、特定の実施例を例示して下記に詳細に説明する。しかし、これは本発明を特定の開示形態に対して限定しようとするものではなく、本発明の思想および技術範囲に含まれるあらゆる変更、均等物乃至代替物を含むことが理解されなければならない。

【 0 0 1 7 】

以下、発明の具体的な実施形態による二次電池用電極およびその製造方法に関してより詳細に説明する。

【 0 0 1 8 】

廃電極からアルミニウムを選択的に除去する方法

本発明の一実施形態では、廃集電体および電極活物質を含む廃電極を破粉碎する段階；前記破粉碎された廃電極を分級して、電極活物質を回収する段階；および前記電極活物質とアルカリ溶液とを混合して、前記電極活物質中のアルミニウム不純物を選択的に除去する段階；を含む、廃電極からアルミニウムを選択的に除去する方法を提供する。

【 0 0 1 9 】

集電体と正極活物質の分離方法別の問題点

先に指摘したように、廃集電体から電極活物質層の分離時、物理的分離および熱的分離のいずれの方法を用いても集電体成分が混入することはやむを得ず、そのため、酸浸出後の除去工程でNi、Co、MnおよびLiのような電極活物質の金属成分と共に集電体成分が共沈しうる。これは後述する実験例からも確認された。

【 0 0 2 0 】

熱処理の問題点

特に、導電材とバインダーは、酸素の存在下、熱処理時に酸化されて分解されるので、前記熱的分離は、廃集電体から電極活物質層の分離を容易にすると同時に、導電材とバインダーを除去するためのものである。

【 0 0 2 1 】

しかし、熱処理前に廃電極内の電極活物質は疎水性を呈するが、熱処理により廃集電体の分離とともに導電材とバインダーが除去された後の電極活物質は相対的に親水性が増加する。

【 0 0 2 2 】

前記熱的分離時、廃集電体成分が電極活物質に一部移動(migration)するので、依然として酸浸出後にアルカリ溶液を加えて廃集電体成分を除去する必要があるが、相対的に親水性が増加した電極活物質もアルカリ溶液に溶解して廃集電体成分と共に除去されうる。

【 0 0 2 3 】

これは、物理的に分離された正極活物質を熱処理した後、アルカリ処理および酸浸出を順次に進行させる場合にも同様である。物理的に分離された正極活物質には導電材とバインダーが含まれているが、熱処理時に導電材とバインダーが除去されながら電極活物質の親水性が相対的に増加する。この状態でアルカリ処理すれば、廃集電体成分が選択的に除去されると同時に、相対的に親水性が増加した電極活物質もアルカリ溶液に溶解して廃集電体成分と共に除去されうる。

【 0 0 2 4 】

そこで、廃集電体から廃電極活物質の金属成分を回収する一連の工程で、熱処理は差し控える必要がある。

【 0 0 2 5 】

廃電池自体のアルカリ処理時の問題点

一方、廃電池を特定の水溶液に浸漬し、完全に放電させて、取り扱い時に短絡が発生しないようにした後、ケースとリードタブ(Lead Tab)端子を除去し、水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液などのアルカリ溶液を活用してアルミニウム(Al)集電体だけを選択的に溶かす方法を考慮することもできる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

ただし、廃電池内で正極、負極、および分離膜は積層 (s t a c k i n g) あるいは巻取られた (ワイディング) 形態であるので、アルカリ溶液の浸透および拡散が遅くなるしかない。したがって、アルミニウム (A l) 集電体を完全に溶かすことは容易ではない。

【 0 0 2 7 】

また、アルミニウム (A l) 集電体を選択的に完全に溶かしても、残留物 (固形物) を洗浄する工程が必須であり、洗浄工程は、ナトリウム (N a) 、アルミニウム (A l) などの成分を多量含有した廃液を発生させるはずである。

【 0 0 2 8 】

もし、洗浄工程でアルミニウム (A l) 成分を完全に除去できなければ、最終強酸浸出液にはアルミニウム (A l) 成分が含有されるはずである。そのため、追加的にアルミニウム (A l) 成分除去のための pH 変更工程が必要になり、ここで、電極活物質の金属成分 (特に、 N i 、 C o 、 M n 、 L i) の損失が誘発される。

10

【 0 0 2 9 】

廃電極の破粉碎および分級時の問題点

廃集電体から電極活物質層を分離せず、廃電極を破粉碎および分級して電極活物質を回収した後、化学的処理、特に酸浸出により電極活物質の金属成分を回収する方法が考えられる。

【 0 0 3 0 】

ここで、廃電極を破粉碎した後、分級 (s c r e e n i n g) 装置を用いて破粉碎された廃集電体物質と電極活物質を分離することができる。これは、破粉碎機の剪断力、そして廃集電体成分 (特に、アルミニウム) の延性と展性を利用したものである。

20

【 0 0 3 1 】

ただし、破粉碎過程で直径 1 m m 以下の破粉碎された廃集電体物質が混入し、この状態で酸浸出させると、電極活物質の金属成分と共に集電体成分と一緒に浸出する。酸浸出効率を高めるために過酸化水素を添加できるが、結局、廃集電体から電極活物質層を物理的分離した後に酸浸出させる場合と同様の問題が発生しうる。

【 0 0 3 2 】

廃電極の破粉碎および分級後のアルカリ処理時の利点

前記一実施形態では、先に指摘された方法の問題点を解決するために、廃電極を破粉碎および分級して電極活物質を回収した後、アルカリ処理して前記電極活物質中のアルミニウム不純物を選択的に除去する。

30

【 0 0 3 3 】

前記一実施形態は、浸出反応速度を利用したもので、廃電極を破粉碎および分級して、電極活物質は疎水性を呈してアルカリ溶液に対する溶解速度が遅く、集電体成分 (特に、アルミニウム) をアルカリ溶液に選択的に溶解させて除去することができる。

【 0 0 3 4 】

このように集電体成分 (特に、アルミニウム) が選択的に除去された状態で酸を加えると、追加的な不純物の除去工程なくとも高い回収率で電極活物質の金属成分を回収することができる。

40

【 0 0 3 5 】

以下、前記一実施形態をさらに詳細に説明する。

【 0 0 3 6 】

廃電池および廃電極

本発明において、廃電極は、二次電池の製造工程で不良が発生した電極または使用後に廃棄された二次電池から分離された電極などを含む。具体的には、前記廃電極は、例えば、電極活物質スラリーのコーティング時にコーティング不良が起こったものや、規格未達のもの、完成した電極のうち保管時に設定された有効期間を超えた電極などであってもよい。

【 0 0 3 7 】

50

前記廃電極は、正極または負極であってもよいが、経済性などを考慮する時、活物質の再利用による利益が大きい正極であってもよい。

【0038】

具体的には、前記廃電極は、集電体と、前記集電体上に形成された電極活物質層とを含むものであってもよい。前記集電体は、当該技術分野にて電極集電体として使用される一般に用いられる金属薄膜であってもよいし、例えば、廃電極が正極の場合には、アルミニウム薄膜であってもよく、廃電極が負極の場合には、銅箔膜であってもよい。

【0039】

具体的には、前記一実施形態の廃電極は、正極であり、前記廃集電体は、アルミニウム薄膜であってもよく、前記電極活物質は、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、およびマンガン(Mn)のうちの1以上の遷移金属；およびリチウム(Li)；を含む正極活物質であってもよい。

10

【0040】

これに関するより詳細な説明は後述する。

【0041】

アルカリ溶液

前記アルカリ溶液は、強酸浸出液に添加され、当該溶液が添加されることによってpHは4～5水準と高くなり、この時、アルミニウムイオンは、水酸化塩を形成し、溶液中で沈殿するので、追加のろ過工程により沈殿物を除去することができる。

【0042】

20

具体的には、前記アルカリ溶液は、水酸化ナトリウム(NaOH)、水酸化カリウム(KOH)、水酸化アンモニウム(NH₄OH)、またはこれらのうちの2以上の混合物を含む水溶液であってもよい。

【0043】

例えば、強塩基である水酸化ナトリウム(NaOH)を含む水溶液であってもよい。

【0044】

アルカリ溶液の濃度および混合量

前記アルカリ溶液の総量(100重量%)中、2～15重量%の水酸化ナトリウム(NaOH)および残部の水を含む水酸化ナトリウム水溶液であってもよい。

【0045】

30

アルカリ溶液の濃度が過度に高ければ、集電体成分だけでなく、電極活物質の金属成分が共に浸出して消失しうる。これとは異なり、アルカリ溶液の濃度が過度に低ければ、集電体成分すら除去されにくいことがある。

【0046】

ただし、前記範囲内であれば、同一の温度と時間で、アルカリ溶液の濃度が増加するほど、アルミニウム(Al)の浸出量が増加できる。

【0047】

例えば、前記アルカリ溶液は、2重量%以上、3重量%以上、4重量%以上、または5重量%以上かつ、15重量%以下、14重量%以下、13重量%以下、12重量%以下、11重量%以下、または10重量%以下で水酸化ナトリウム(NaOH)を含む水酸化ナトリウム水溶液であってもよい。

40

【0048】

前記アルカリ溶液は、2～15重量%の水酸化ナトリウム(NaOH)を含む水酸化ナトリウム水溶液を基準として、前記電極活物質100重量部対比500～900重量部を混合することができる。これより低濃度のアルカリ溶液を用いる場合、前記アルカリ溶液の重量は増加しうる。

【0049】

一方、同一の温度と時間で、前記アルカリ溶液中のアルカリ物質の絶対的な量が同一でも、過剰の水を含めてアルカリ溶液の量が多くなった場合、電極活物質の金属成分浸出量にはほとんど変化がなく、かつ、集電体成分であるアルミニウム(Al)の浸出量は減少

50

しうる。

【 0 0 5 0 】

このような傾向を考慮して、前記範囲内で、前記アルカリ溶液の混合量を決定することができる。

【 0 0 5 1 】

アルカリ溶液の混合温度および時間

前記電極活物質とアルカリ溶液との混合は、15～80の温度範囲で、5～100分間行われる。

【 0 0 5 2 】

過度に高い温度で長時間混合する場合、集電体成分だけでなく、電極活物質の金属成分が共に浸出する問題が発生しうる。

【 0 0 5 3 】

ただし、前記範囲内であれば、混合温度が高くなり、混合時間が長くなるほど、アルミニウム (A l) の浸出量が増加できる。

【 0 0 5 4 】

例えば、前記電極活物質とアルカリ溶液との混合は、15以上、17以上、19以上、または22以上かつ、80以下、75以下、70以下、または65以下の温度範囲で；5分以上、7分以上、または10分以上かつ、100分以下、90分以下、80分以下、70分以下、または65分以下で行われる。

【 0 0 5 5 】

アルカリ溶液の混合時の超音波処理

前記電極活物質とアルカリ溶液との混合時、超音波を加えることができる。

【 0 0 5 6 】

具体的には、20～40kHzの周波数に相当する超音波を30～90分間加えることができる、

【 0 0 5 7 】

ただし、超音波処理は選択的事項で、アルカリ濃度、温度、および処理時間が同一の場合、超音波処理の有無による差はほとんどない。

【 0 0 5 8 】

破粉碎および分級工程

前記廃電極を破粉碎する段階；は、破砕機 (s h r e d d e r)、高速ミリング機 (C u t t e r m i l l)、および超高速ミリング機 (P i n m i l l) の順に用いて、前記廃電極を順次に破粉碎 (c o m m i n u t i o n) するものであってもよい。

【 0 0 5 9 】

また、前記破粉碎された廃電極を分級して、電極活物質を回収する段階；は、25～70メッシュ (m e s h) の篩網が装着された粒度選別機を用いて、前記破粉碎された廃電極から電極活物質を回収するものであってもよい。

【 0 0 6 0 】

ここで、各機器の駆動条件は次のようにすることができるが、これは例示に過ぎず、当業界の常識により変更可能である：

【 0 0 6 1 】

破砕機：Shredder (時間あたり130～170kgの処理速度で正極スクラップ投入)、5～15Hz回転

【 0 0 6 2 】

高速ミリング機：Cutter mill (時間あたり30～70kgの処理速度で正極スクラップ投入容量)、700～900Hz回転

【 0 0 6 3 】

超高速ミリング機：Pin mill (= Fine impact mill)、(時間あたり25～35kg処理速度で正極スクラップ投入容量)、4000～6000Hz回転

【 0 0 6 4 】

10

20

30

40

50

粒度選別機：Twist Screen（時間あたり10～20kgの処理速度で正極スクラップ投入）、第1段25～35meshおよび第2段55～70meshの篩網装着【0065】

廃電極から金属成分を回収する方法

本発明の他の実施形態では、廃集電体および電極活物質を含む廃電極を破粉碎する段階；前記破粉碎された廃電極を分級して、電極活物質を回収する段階；前記電極活物質とアルカリ溶液とを混合して、前記電極活物質中のアルミニウム不純物を選択的に除去する段階；および前記アルミニウム不純物が除去された電極活物質に酸を加えて、金属イオンを浸出させる段階；を含む、廃電極から金属成分を回収する方法を提供する。

【0066】

これは、前述した一実施形態の方法により集電体成分（特に、アルミニウム）が選択的に除去された状態で酸を加えて、追加的な不純物除去工程なくとも高い回収率で電極活物質の金属成分を回収する方法に該当する。

【0067】

以下、前述した内容と重複する説明は省略し、前記一実施形態の金属成分の回収方法を詳しく説明する。

【0068】

酸浸出工程

前記アルミニウム不純物が除去された電極活物質に酸を加えて、金属イオンを浸出させる段階；において、硫酸、硝酸、塩酸、またはこれらのうちの2以上の混合物を含む酸水溶液を加えるものであってもよい。

【0069】

前記酸性水溶液は、pHが0～4、具体的には0.5～2であってよい。酸性水溶液のpHが前記範囲を満足する時、金属成分の浸出効率に優れることができる。これを重量%単位の濃度に換算すれば、酸水溶液の総量（100重量%）中、硫酸、硝酸、塩酸、またはこれらのうちの2以上の混合物を3～20重量%含み、残部の水を含むものであってもよい。

【0070】

前記酸水溶液中の酸は、前記電極活物質に含まれる遷移金属に対する当量比で、1～5当量、具体的には1.5～3当量含まれる。

【0071】

前記アルミニウム不純物が除去された電極活物質に酸を加えて、金属イオンを浸出させる段階；は、30～100、具体的には50～90の温度で行われる。

【0072】

前記アルミニウム不純物が除去された電極活物質に酸を加えて、金属イオンを浸出させる段階；は、30～300分、具体的には60分～180分間行われる。

【0073】

浸出時間が過度に短かったり、浸出温度が低ければ、金属成分が十分に浸出せず、浸出時間が過度に長かったり、浸出温度が高ければ、経済性が低下しうる。

【0074】

金属成分別の分離

前記酸浸出工程により電極活物質に含まれた金属成分が含まれている浸出液を得ることができる。

【0075】

前記浸出液を得た後、金属成分が浸出した浸出液から金属成分を抽出および脱去し、脱去溶液を精製して金属塩形態に結晶化する段階を追加的に行うことができる。

【0076】

例えば、前記酸浸出工程で硫酸を用いた場合、金属成分の陽イオンおよび硫酸陰イオン（ SO_4^{2-} ）が結合した塩（salt）の形態で得られる。

【0077】

10

20

30

40

50

まず、前記浸出液を、微細気孔を含むフィルタに通過させて浸出液中の浮遊物および不純物をろ過する。前記ろ過は、真空ポンプが連結されたる過器などを用いて浸出液を減圧ろ過させる方法で行われる。

【0078】

前記ろ過工程は1回以上行われ、例えば、2回～6回程度繰り返して行われる。

【0079】

以後、ろ過工程により得られたる液に、例えば、有機溶媒抽出剤を添加し、pHを調節して遷移金属成分を分離/抽出して回収し、前記遷移金属成分が抽出された後に残ったる液に Na_2CO_3 または NaOH などを添加してLi金属成分を回収する。

【0080】

具体的には、前記遷移金属成分の分離/抽出は、ろ過工程により得られたる液に有機溶媒抽出剤を添加し、 NaOH などのようなアルカリ溶液を添加してpHを段階的に上昇させることによって行われる。

【0081】

この時、前記有機溶媒抽出剤としては、当該技術分野にて一般に使用される有機溶媒抽出剤、例えば、リン酸塩系有機溶媒抽出剤が使用できるが、これに限定されるものではない。

【0082】

一方、溶液のpHに応じてMn、Co、Niイオンの抽出効率が異なるため、前記のようにpHを段階的に上昇させることによって、各遷移金属成分を分離して回収することができる。

【0083】

例えば、前記酸性水溶液が硫酸水溶液であり、リン酸塩系有機溶媒抽出剤を用いる場合、pH3～5の条件で Mn^{2+} イオンを抽出することができ、pH2～5.5の条件では Co^{+2} イオンを、pH6～7.5の条件で Ni^{+2} イオンを抽出することができる。

【0084】

また、前記酸性水溶液が塩酸水溶液であり、リン酸塩系有機溶媒抽出剤を用いる場合、pH2.5～5の条件では Co^{+2} イオンを抽出することができ、pH4～7の条件で Ni^{+2} イオンを抽出することができる。

【0085】

以後、遷移金属成分を含む有機溶液（以下、遷移金属抽出液という）を相分離により酸性水溶液と分離させ、前記遷移金属抽出液から遷移金属成分を脱去させて、脱去溶液を得る。この時、前記遷移金属脱去工程は当該技術分野にてよく知られた方法で行われ、その方法は特に限定されない。例えば、前記脱去工程は、遷移金属抽出液に硫酸水溶液のような酸性水溶液を添加してイオン交換させる方法により行われる。

【0086】

前記のように得られた脱去溶液を減圧乾燥などの方法で濃縮し、精製して、当該遷移金属成分が硫化物、塩化物、窒化物などのような金属塩形態に結晶化されたパウダーを得ることができる。

【0087】

前記濃縮は、脱去溶液が沸騰する直前の温度と圧力で行われることが好ましく、例えば、70～80、100～300mbarの圧力で行われるが、これに限定されるものではない。

【0088】

前記過程により遷移金属が抽出された後に残ったる液には、Li成分とアルカリ溶液に由来するNaなどの金属成分とが混在した状態で存在する。前記ろ液に Na_2CO_3 または NaOH などを投入してリチウム成分を分離することができる。

【0089】

具体的には、前記遷移金属が抽出された後に残ったる液に Na_2CO_3 を投入して、Li成分を Li_2CO_3 形態に沈殿させて結晶化した後、ろ過して炭酸リチウムを得るか、

10

20

30

40

50

前記ろ液にNaOHを投入して生成されたNa₂SO₄を冷却結晶化して除去した後、水酸化リチウム形態のリチウム塩を得ることができる。

【0090】

このような工程を行うと、電極活物質の原料物質の金属塩、例えば、リチウム塩、ニッケル塩、マンガン塩、コバルト塩などを得ることができ、このように得られたものは電極活物質の原料物質として再利用できる。

【0091】

正極活物質

先に言及したように、前記電極活物質は、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、およびマンガン(Mn)のうちの1以上の遷移金属と、リチウム(Li)とを含む正極活物質であってよい。

【0092】

その具体例としては、下記の化学式のいずれか1つで表現される化合物を使用することができる。 $Li_aA_{1-b}R_bD_2$ (上記式中、 $0.90 < a < 1.8$ および $0 < b < 0.5$ である)； $Li_aE_{1-b}R_bO_2 \cdot cD_c$ (上記式中、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、および $0 < c < 0.05$ である)； $LiE_{2-b}R_bO_4 \cdot cD_c$ (上記式中、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ である)； $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cD$ (上記式中、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ および $0 < 2$ である)； $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_2 \cdot Z$ (上記式中、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ および $0 < Z < 2$ である)； $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_2 \cdot Z_2$ (上記式中、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ および $0 < Z < 2$ である)； $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cD$ (上記式中、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ および $0 < 2$ である)； $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_2 \cdot Z$ (上記式中、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ および $0 < Z < 2$ である)； $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_2 \cdot Z_2$ (上記式中、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.05$ および $0 < Z < 2$ である)； $Li_aNi_bE_cG_dO_2$ (上記式中、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ および $0.001 < d < 0.1$ である。)； $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$ (上記式中、 $0.90 < a < 1.8$ 、 $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$ および $0.001 < e < 0.1$ である。)； $Li_aNiG_bO_2$ (上記式中、 $0.90 < a < 1.8$ および $0.001 < b < 0.1$ である。)； $Li_aCoG_bO_2$ (上記式中、 $0.90 < a < 1.8$ および $0.001 < b < 0.1$ である。)； $Li_aMnG_bO_2$ (上記式中、 $0.90 < a < 1.8$ および $0.001 < b < 0.1$ である。)； $Li_aMn_2G_bO_4$ (上記式中、 $0.90 < a < 1.8$ および $0.001 < b < 0.1$ である。)； QO_2 ； QS_2 ； $LiQS_2$ ； V_2O_5 ； LiV_2O_5 ； $LiTO_2$ ； $LiNiVO_4$ ； $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 < f < 2$)； $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 < f < 2$)；および $LiFePO_4$ 。

【0093】

前記化学式において、Aは、Ni、Co、Mn、またはこれらの組み合わせであり；Rは、Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素、またはこれらの組み合わせであり；Dは、O、F、S、P、またはこれらの組み合わせであり；Eは、Co、Mn、またはこれらの組み合わせであり；Zは、F、S、P、またはこれらの組み合わせであり；Gは、Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V、またはこれらの組み合わせであり；Qは、Ti、Mo、Mn、またはこれらの組み合わせであり；Tは、Cr、V、Fe、Sc、Y、またはこれらの組み合わせであり；Jは、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、またはこれらの組み合わせである。

【0094】

もちろん、この化合物の表面にコーティング層を有するものも使用することができ、または前記化合物とコーティング層を有する化合物とを混合して使用することもできる。前記コーティング層は、コーティング元素化合物として、コーティング元素のオキシド、ヒ

ドロキシド、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネートまたはコーティング元素のヒドロキシカーボネートを含むことができる。これらのコーティング層をなす化合物は、非晶質または結晶質であってもよい。前記コーティング層に含まれるコーティング元素としては、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr、またはこれらの混合物を使用することができる。コーティング層の形成工程は、前記化合物にこれらの元素を用いて正極活物質の物性に悪影響を与えない方法（例えば、スプレーコーティング、浸漬法などでコーティングできればいかなるコーティング方法を用いてもよいし、これについては当該分野にて従事する者によく理解できる内容であるので、詳しい説明は省略する。

【0095】

以下、本発明の実施例を参照して説明するが、これは本発明のさらに容易な理解のためのものであって、本発明の範疇がそれによって限定されるものではない。

【0096】

< Alの選択的除去試験 >

実験例1（集電体と正極活物質の分離方法別の問題点）

参考例1および2

まず、参考例1では、 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ を正極活物質として含む廃正極（図1）を用意し、前記廃正極の集電体（Al）箔から正極活物質層をかき出して正極活物質粉末を得た。この時、図2のように集電体（Al箔）の破れ現象が起こり、30分作業時、ようやく10g程度の正極活物質粉末が回収できた。

【0097】

これと独立して、参考例2では、参考例1と同様の廃正極を2 / minの昇温速度で550 まで昇温した後、3時間熱処理した後、熱処理された正極活物質層を軽く叩いて正極活物質粉末を得た。この時、前記参考例1より容易に正極活物質スクラップを得ることができた。図3は、前記正極活物質粉末分離後の集電体（Al箔）を示したものである。

【0098】

前記回収された粉末に対するICP-OES分析の結果、アルミニウム（Al）が1050 ppm程度検出された。これは、アルミニウム粒子が熱によって前記正極活物質粉末に移動（thermal migration）した結果と推論される。

【0099】

参考例3

参考例3では、参考例1と同様の廃正極を2 / minの昇温速度で550 まで昇温した後、3時間熱処理した後、熱処理された正極スクラップを800 rpmで回転するカッターミルに投入後、回収した後、再び3000 rpmで回転するピンミルに投入して破砕した後、30および60 meshの篩網が多段装着された粒度選別機で分級して、60 meshの下端に位置したパウダーを回収した。

【0100】

前記回収された粉末に対するICP-OES分析の結果、アルミニウム（Al）が4,800 ppm程度検出された。これは、アルミニウム粒子が熱によって前記正極活物質粉末に移動（thermal migration）すると同時に、粉砕工程で追加的に混入した結果と推論される。

【0101】

このような結果から、物理的分離および熱的分離のいずれの方法を用いても、集電体から分離された正極活物質には集電体（Al箔）成分が不可避に含まれることが分かる。

【0102】

特に、参考例3のように熱処理により正極活物質を分離した後、破砕する場合、アルミニウムの混入量が増加して、これを除去するためのアルカリ物質の使用量が大きく増加しうる。また、アルカリ物質の使用量が増加するほど、アルミニウムだけでなく、正極活物質の金属成分（つまり、Li、Ni、Co、およびMn）も共に消失する恐れがある。

【0103】

10

20

30

40

50

実験例 2 (熱処理された正極スクラップの酸浸出後のアルカリ処理時の問題点)

参考例 4

参考例 4 では、参考例 2 と同様の方法 (つまり、熱処理) で得られた正極スクラップ 100g と蒸留水 800g とを混合し、98 重量% の硫酸を含む硫酸 (H₂SO₄) 水溶液 184.3g を投入した。

【0104】

追加的に蒸留水 100g を投入し、過酸化水素 (H₂O₂) 50g を徐々に投入した後、80 で 2 時間攪拌して浸出液を得た。

【0105】

前記浸出液 250cc に 2M の濃度の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液を徐々に滴加し、下記表 2 の pH に到達した後、直径が 0.25 μm の気孔 (pore) を含むろ過紙を活用してろ過した。

10

【0106】

以後、ろ過液を ICP-OES で分析した結果を下記表 1 に示した。

【0107】

【表 1】

到達pH	分析結果 (ppm)						
	Al	Co	Fe	Li	Mn	Na	Ni
初期原液	130	9400	10	5700	8700	60	26500
pH2	95	7180	6	4180	6700	9590	21750
pH2.55	95	7020	7	4095	6590	10550	21500
pH3.79	40	6890	5	4110	6450	11100	21270
pH5.3	2	6770	2	4005	6350	10830	20310
pH6.05	<2	6840	<2	3960	6290	10790	20650

20

【0108】

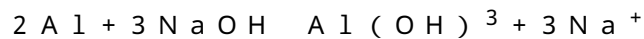
前記表 1 によれば、電極活物質を酸で浸出させた後、アルカリ処理する場合、ほぼ大部分のアルミニウム (Al) が除去されると同時に、相当量の金属成分が消失することが分かる。

30

【0109】

ここで、金属アルミニウム (Al) は、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液中で次のような反応経路を有することができる。

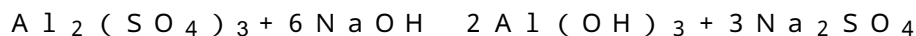
【0110】



【0111】

特に、硫酸浸出した後、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液で処理された場合、次のような反応が可能である。

【0112】



40

【0113】

浸出液に金属アルミニウム (Al) が多量含有されるほど、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液の必要量が増加する。しかし、水酸化ナトリウム (NaOH) は水酸化イオン (OH⁻) を提供してアルミニウム (Al) の沈殿を誘導するが、対イオンのナトリウムイオン (Na⁺) は浸出液に残存する問題が発生する。そのため、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液の投入量に比例してナトリウム (Na) 成分が大きく増加したことが分かる。

【0114】

特に、それぞれの金属に対して、初期原液の含有量を 100% 基準とし、pH 6.05 到達後にろ過液の含有量を比較する時、コバルト (Co) は 28%、リチウム (Li) の

50

31%、ニッケルは22%が消失した。

【0115】

これは、酸浸出後のろ過液に水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液を加える過程で、アルミニウムと共に正極活物質の金属成分(つまり、Li、Ni、Co、およびMn)も共沈したことを意味する。

【0116】

このような結果から、酸浸出前にアルミニウムを選択的に除去することが好ましいことが分かる。

【0117】

実験例3(物理的に分離された正極活物質のアルカリ処理前熱処理時の問題点)

10

物理的に分離された正極活物質を熱処理する場合、導電材およびPVDFバインダーの燃焼が行われるが、一般に450~550の区間で行われる。熱処理によりこれらの有機物は酸化/除去可能であるが、熱処理後にもアルミニウム粒子(Al particle)はそのまま残存する。したがって、後続工程の強酸浸出工程でアルミニウム粒子(Al particle)は溶解(浸出)するしかなく、浸出液のアルカリ処理が必要である。

【0118】

参考例5

参考例5では、参考例1と同様の方法(つまり、物理的方法で分離後、Alを1150ppm含有した)で得られた正極活物質スクラップ5gに、8重量%の水酸化ナトリウム(NaOH)を含む水酸化ナトリウム水溶液50gを投入し、常温で10分間攪拌した。攪拌後、10分間静置させた後、上澄液を取って0.45μmのシリンジフィルタでフィルタリングを進行させた。

20

【0119】

前記フィルタリング後、ろ過液をICP-OESで分析し、その分析結果は浸出率として下記表2に示した。

【0120】

参考例6

参考例6では、参考例1と同様の方法(つまり、物理的方法で分離後、Alを1150ppm含有した)で得られた正極活物質スクラップ5gを、550で180分間熱処理した。

30

【0121】

その他の工程は参考例4と同様にして、参考例5のろ過液を得た後、ICP-OESで分析した結果を下記表2に示した。

【0122】

【表2】

	アルカリ処理 前の熱処理	Al	Co	Li	Mn	Ni
参考例5	X	18.2重量%	< 5 ppm	0.79重量%	< 5 ppm	< 5 ppm
参考例6	0	18.4重量%	0.72重量%	14.4重量%	< 5 ppm	2.7重量%

40

【0123】

前記表2によれば、参考例5および6のアルミニウム(Al)浸出率は大同小異であるが、正極活物質の金属成分(つまり、Li、Ni、Co、およびMn)の浸出率において顕著な差があることが分かる。

50

【0124】

導電材（例えば、カーボンブラック）およびバインダー（例えば、P V D F）は、酸素の存在下、熱処理時に酸化されて分解されるので、熱処理により正極活物質スクラップにはバインダーが含まれていない。それに対し、物理的方法で分離された正極活物質スクラップにはバインダーが含まれている。

【0125】

しかし、参考例6では、物理的方法で分離された正極活物質スクラップを熱処理し、この過程でバインダーが分解されて除去されたはずである。

【0126】

P V D Fなどのバインダーは一般に疎水性を有するので、参考例5で熱処理によりバインダーが除去された後、正極活物質の金属成分（つまり、L i、N i、C o、およびM n）は相対的に増加した親水性を有し、アルカリ処理時にアルミニウム（A l）と共に浸出したはずである。

10

【0127】

このような結果から、アルカリ処理前の熱処理を差し控える必要があることが分かる。

【0128】

実験例4（破粉碎後に分級された正極活物質の蒸留水処理時の問題点）

比較例1（R e f . .）

$L i N i _ { 0 . 6 } C o _ { 0 . 2 } M n _ { 0 . 2 } O _ 2$ を正極活物質として含む廃正極を用意し、破砕機（shredder）、高速ミリング機、および超高速ミリング機の順に前記廃正極を破粉碎した後、60 mesh（243 μ m）の篩網が装着された粒度選別機で分級後、正極活物質を分離選別（screening）した。

20

【0129】

ここで、各機器の駆動条件は次の通りである：

【0130】

破砕機：Shredder（韓国機械エンジニアリング、時間あたり150 kgの速度で正極スクラップ投入）、モータ周波数10 Hz

【0131】

高速ミリング機：Cutter mill（韓国機械エンジニアリング、時間あたり50 kgの速度で正極スクラップ投入）：モータ周波数800 Hz

30

【0132】

超高速ミリング機：Pin mill（= Fine impact mill）、（韓国機械エンジニアリング、時間あたり30 kgの速度で投入）、モータ周波数5000 Hz

【0133】

粒度選別機：Twist Screen（韓国機械エンジニアリング、時間あたり15 kgの速度で投入）、第1段30 meshおよび第2段60 meshの篩網装着

【0134】

I C P - O E Sによる分析の結果、前記分離選別された正極活物質粉末（100重量%）中、A lの含有量は0.0405重量%であり、L iの含有量は6.8重量%となった。

【0135】

前記分離選別された正極活物質粉末5 gに蒸留水50 gを投入し、常温（25）で10分間攪拌した。攪拌後、10分間静置させた後、上澄液を取って0.45 μ mのシリンジフィルタでフィルタリングを進行させた。

40

【0136】

前記フィルタリング後のろ過液をI C P - O E Sで分析し、その分析結果は浸出率として下記表3に示した。

【0137】

50

【表 3】

	Al (重量%)	Li (重量%)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)
比較例1 (Ref.)	1.23	0.61	<5	<5	<5

10

【0138】

前記分離選別された正極活物質粉末中のアルミニウムの含有量と、蒸留水処理および酸浸出後のろ過液のアルミニウムの含有量とを比較すれば、蒸留水処理だけではアルミニウムを除去するのに力不足であり、他の処理方法が必要であることが分かる。

【0139】

実験例 5 (破粉碎後に分級された正極活物質の酸処理時の問題点)

比較例 2 および 3

比較例 2 および 3 では、比較例 1 の蒸留水の代わりに、塩酸濃度が 10 重量 % の塩酸水溶液およびシュウ酸濃度が 10 重量 % のシュウ酸水溶液を用い、攪拌時間を 60 分とし、攪拌温度は 60 に変更した。

20

【0140】

その他の工程は比較例 1 と同様にして、実施例 8 および 9 のろ過液をそれぞれ得た後、ICP-OES で分析した結果を下記表 4 に示した。

【0141】

【表 4】

	処理条件		分析結果 (浸出率)				
	処理溶液	処理温度 および時間	Al (重量%)	Li (重量%)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)
比較例2	10wt%塩酸水 溶液	60分, 60℃	34.57	9.76	7.26	7.56	6.17
比較例3	10wt%シュウ 酸水溶液	60分, 60℃	38.27	6.21	0.59	0.24	0.11

30

【0142】

前記表 4 によれば、蒸留水処理の代わりに、酸処理を用いた場合、集電体成分であるアルミニウム (Al) の浸出量が増加するだけでなく、正極活物質の金属成分 (つまり、Li、Ni、Co、および Mn) の浸出量も顕著に増加することが分かる。

40

【0143】

比較例 4

比較例 4 では、比較例 2 のように塩酸濃度が 10 重量 % の塩酸水溶液を投入し、ひきつき 0.05 g の過酸化水素を投入した後、60 で 60 分間攪拌した。

【0144】

その他の工程は比較例 2 と同様にして、比較例 4 のろ過液を得た後、ICP-OES で分析した結果を下記表 5 に示した。

【0145】

参照として、比較例 2 の結果も下記表 5 に示した。

【0146】

50

【表 5】

	処理条件		分析結果 (浸出率)				
	処理溶液	処理温度 および時間	Al (重量%)	Li (重量%)	Ni (重量%)	Co (重量%)	Mn (重量%)
比較例3	10wt%塩酸水 溶液	60分, 60℃	34.57	9.76	7.26	7.56	6.17
比較例4	10wt%塩酸水 溶液 および 過酸化水素	60分, 60℃	41.13	9.71	7.04	7.57	6.14

10

【0147】

前記表 5 によれば、酸処理後に還元剤で処理する場合、酸処理のみ進行させた場合に比べて、集電体成分であるアルミニウム (Al) の浸出量が増加したことが分かる。

【0148】

実験例 6 (破粉碎後に分級された正極活物質のアルカリ処理)

20

実施例 1 ~ 4 (アルカリ処理濃度試験)

実施例 1 ~ 4 では、比較例 1 の蒸留水の代わりに、水酸化ナトリウムの濃度が 1 重量 %、3 重量 %、5 重量 %、および 10 重量 % の水酸化ナトリウム水溶液をそれぞれ用いた。

【0149】

その他の工程は比較例 1 と同様にして、実施例 1 ~ 4 のろ過液をそれぞれ得た後、ICP-OES で分析した結果を下記表 6 に示した。

【0150】

【表 6】

	処理条件		分析結果 (浸出率)				
	処理溶液		Al (重量%)	Li (重量%)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)
実施例1	1wt% NaOH 水溶液		3.70	0.76	<5	<5	<5
実施例2	3wt% NaOH 水溶液		8.64	0.81	<5	<5	<5
実施例3	5wt% NaOH 水溶液		14.81	0.79	<5	<5	<5
実施例4	10wt% NaOH 水溶液		20.99	0.82	<5	<5	<5

30

40

【0151】

前記表 6 によれば、実施例 1 ~ 4 は、蒸留水処理 (比較例 1) 時に比べて、正極活物質の金属成分 (つまり、Li、Ni、Co、および Mn) の浸出量にはほとんど変化がなく、かつ、集電体成分であるアルミニウム (Al) の浸出量は増加したことが分かる。

【0152】

また、実施例 1 ~ 4 は、酸処理 (比較例 2 ~ 4) 時に比べて、正極活物質の金属成分 (つまり、Li、Ni、Co、および Mn) の浸出量が顕著に減少したことが分かる。

【0153】

50

このような結果から、破粉碎後に分級された正極活物質をアルカリ処理することによって集電体成分であるアルミニウム（Al）を選択的に除去し、その後、酸を加えて正極活物質の金属成分（つまり、Li、Ni、Co、およびMn）を浸出させて、熱処理など追加的なアルミニウム（Al）の除去工程なくとも正極活物質の金属成分を再利用できることが分かる。

【0154】

一方、前記表2にて、アルカリ濃度が増加するほど、アルミニウム（Al）の浸出量が増加することが分かる。このような結果を参照して、アルカリの濃度を変化させて正極活物質の金属成分の浸出量を制御することができる。

【0155】

実施例5（攪拌時間試験）

実施例5では、比較例1の蒸留水の代わりに、水酸化ナトリウムの濃度が5重量%の水酸化ナトリウム水溶液を用い、攪拌時間を60分に変更した。

【0156】

その他の工程は比較例1と同様にして、実施例5のろ過液を得た後、ICP-OESで分析した結果を下記表7に示した。

【0157】

参照として、酸化ナトリウムの濃度が5重量%の水酸化ナトリウム水溶液を用い、かつ、攪拌時間を10分とした、実施例3の結果も下記表7に示した。

【0158】

【表7】

	処理条件		分析結果				
	処理溶液	処理時間	Al (重量%)	Li (重量%)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)
実施例3	5wt% NaOH 水溶液	10分	14.81	0.79	<5	<5	<5
実施例5	5wt% NaOH 水溶液	60分	23.46	0.85	<5	<5	<5

【0159】

前記表7によれば、アルカリ濃度が同一の場合、アルカリ溶液の処理（攪拌）時間を増やすほど、正極活物質の金属成分（つまり、Li、Ni、Co、およびMn）の浸出量にはほとんど変化がなく、かつ、集電体成分であるアルミニウム（Al）の浸出量は増加することが分かる。

【0160】

実施例6（攪拌温度試験）

実施例6では、比較例1の蒸留水の代わりに、水酸化ナトリウムの濃度が5重量%の水酸化ナトリウム水溶液を用い、攪拌時間を60分とし、攪拌温度は60℃に変更した。

【0161】

その他の工程は比較例1と同様にして、実施例6のろ過液を得た後、ICP-OESで分析した結果を下記表8に示した。

【0162】

参照として、水酸化ナトリウムの濃度が5重量%の水酸化ナトリウム水溶液を用い、攪拌時間を60分とし、攪拌温度は常温とした、実施例5の結果も下記表8に示した。

【 0 1 6 3 】

【 表 8 】

	処理条件		分析結果				
	処理溶液	処理時間 および温度	Al (重量%)	Li (重量%)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)
実施例5	5wt% NaOH 水溶液	60分, 常温	23.46	0.85	<5	<5	<5
実施例6	5wt% NaOH 水溶液	60分, 60℃	29.63	1.06	<5	<5	<5

10

【 0 1 6 4 】

前記表 8 によれば、アルカリ濃度と処理時間が同一の場合、アルカリ溶液の処理（攪拌）温度が高いほど、正極活物質の金属成分（つまり、Li、Ni、Co、およびMn）の浸出量にはほとんど変化がなく、かつ、集電体成分であるアルミニウム（Al）の浸出量は増加することが分かる。

20

【 0 1 6 5 】

実施例 7（超音波試験）

実施例 7 では、比較例 1 の蒸留水の代わりに、水酸化ナトリウムの濃度が 5 重量 % の水酸化ナトリウム水溶液を用い、攪拌時に超音波洗浄機を用いて 20 ~ 40 kHz の周波数を 60 分間加えた。

【 0 1 6 6 】

その他の工程は比較例 1 と同様にして、実施例 7 のろ過液を得た後、ICP-OES で分析した結果を下記表 9 に示した。

【 0 1 6 7 】

参照として、水酸化ナトリウムの濃度が 5 重量 % の水酸化ナトリウム水溶液を用い、攪拌時間を 60 分とし、攪拌温度は常温とした、実施例 5 の結果も下記表 9 に示した。

30

【 0 1 6 8 】

【 表 9 】

	処理条件		分析結果				
	処理溶液	処理時間 および温度	Al (重量%)	Li (重量%)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)
実施例5	5wt% NaOH 水溶液	60分, 常温	23.46	0.85	<5	<5	<5
実施例7	5wt% NaOH 水溶液	60分, 常温, 超音波処理	23.46	0.86	<5	<5	<5

40

【 0 1 6 9 】

前記表 9 によれば、アルカリ濃度、温度、および処理時間が同一の場合、超音波処理の

50

有無による差はほとんどないことが分かる。

【 0 1 7 0 】

実施例 8 および 9 (アルカリ溶液の量試験)

実施例 8 および 9 では、比較例 1 の蒸留水 5 0 g の代わりに、水酸化ナトリウムの濃度が 1 0 重量 % の水酸化ナトリウム水溶液 5 0 g および水酸化ナトリウムの濃度が 5 重量 % の水酸化ナトリウム水溶液 1 0 0 g をそれぞれ用いた。

【 0 1 7 1 】

その他の工程は比較例 1 と同様にして、実施例 1 1 および 1 2 のろ過液をそれぞれ得た後、I C P - O E S で分析した結果を下記表 1 0 に示した。

【 0 1 7 2 】

【表 1 0 】

	処理条件		分析結果				
	処理溶液	処理温度 および時間	Al (重量%)	Li (重量%)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)
実施例8	10wt% NaOH 水溶液 50 g	60分, 60℃	32.10	1.04	<5	<5	<5
実施例9	5wt% NaOH 水溶液 100 g	60分, 60℃	29.63	1.09	<5	<5	<5

【 0 1 7 3 】

前記表 1 0 によれば、同一の処理 (攪拌) 温度と時間で、アルカリ溶液中のアルカリ物質の絶対的な量が同一でも、過剰の水を含めてアルカリ溶液の量が多くなった場合、正極活物質の金属成分 (つまり、L i 、N i 、C o 、およびM n) の浸出量にはほとんど変化がなく、かつ、集電体成分であるアルミニウム (A l) の浸出量は減少することが分かる。

【 0 1 7 4 】

< 金属成分の回収試験 >

実施例 1 0

比較例 1 と同様の工程で、廃正極を破粉碎した後、正極活物質を分離選別 (s c r e e n i n g) した。

【 0 1 7 5 】

前記正極活物質粉末 1 0 0 g に、1 0 重量 % の水酸化ナトリウムを含む水酸化ナトリウム水溶液 1 0 0 0 g を投入し、8 0 で 2 時間攪拌した。攪拌後、1 0 分間静置させた後、上澄液を取って 0 . 4 5 μ m のシリンジフィルタでフィルタリングを進行させた。

【 0 1 7 6 】

前記フィルタリングされた後、ろ過後に残った固体を回収して別途のビーカーに入れて、硫酸の濃度が 9 8 重量 % の硫酸水溶液 1 8 4 . 3 g を投入した後、蒸留水 1 0 0 g を追加投入し、8 0 で 2 時間攪拌した。

【 0 1 7 7 】

攪拌後、1 0 分間静置させた後、上澄液を取って 2 . 5 μ m のシリンジフィルタでフィルタリングを進行させた。ろ過後に残った固体を乾燥した結果、4 5 g の乾燥重量が確認された。

【 0 1 7 8 】

これとは別途に、ろ過液を I C P - O E S で分析した結果を下記表 1 1 に示した。

【 0 1 7 9 】

比較例 2

廃電池から L i N i 0 . 6 C o 0 . 2 M n 0 . 2 O 2 を正極活物質として含む廃正極を分離した後、前記廃正極を 2 / m i n の昇温速度で 5 5 0 まで昇温した後、3 時間熱処

10

20

30

40

50

理した後、集電体から正極活物質層をかき出して正極活物質スクラップを得た。

【0180】

前記正極活物質粉末100gに蒸留水800gを投入し、硫酸の濃度が98重量%の硫酸水溶液184.3gを投入した後、蒸留水100gを追加投入し、80で2時間撹拌した。

【0181】

撹拌後、10分間静置させた後、上澄液を取って2.5μmのシリンジフィルタでフィルタリングを進行させた。シリンジフィルタ後に残った固体を乾燥した結果、44gの乾燥重量が確認された。

【0182】

これとは別途に、ろ過液をICP-OESで分析した結果を下記表11に示した。

【0183】

比較例3

比較例1と同様の工程で、廃正極の集電体から正極活物質層をかき出して正極活物質粉末を得た。

【0184】

前記正極活物質粉末100gに蒸留水800gを投入し、硫酸の濃度が98重量%の硫酸水溶液184.3gを投入した後、蒸留水100gを追加投入し、80で2時間撹拌した。

【0185】

撹拌後、10分間静置させた後、上澄液を取って2.5μmのシリンジフィルタでフィルタリングを進行させた。シリンジフィルタに残った固体を乾燥した結果、62gの乾燥重量が確認された。

【0186】

これとは別途に、ろ過液をICP-OESで分析した結果を下記表11に示した。

【0187】

【表11】

	比較例2	比較例3	実施例10
Li (ppm)	5980	5740	5990
Ni (ppm)	23750	16370	22990
Mn (ppm)	5	35	10
Co (ppm)	5990	5320	5940
ろ過残渣 (g)	44	62	45

【0188】

前記表11をみると、比較例2および3に比べて、実施例10で正極活物質の金属成分を効果的に回収できることが分かる。

【0189】

具体的には、比較例2の廃正極を熱処理することは、残存するバインダーおよび導電材成分を酸化させて除去するのに主な目的があるが、熱処理によるエネルギー費用と時間が追加的に発生するという点がデメリットである。

【0190】

比較例3は、比較例2で熱処理工程を省略することによって、比較例2に比べて正極活物質の金属成分(つまり、Li、Ni、Co、およびMn)の浸出量が顕著に減少し、特に比較例2に比べて69%程度のNiのみ回収されたことが確認される。

【0191】

それに対し、実施例 10 では、比較例 2 の熱処理工程をアルカリ処理工程に代替したが、主要成分の浸出量は比較例 3 より優れ、比較例 2 とは類似していることを確認できる。

【0192】

これは、一般に知られた熱処理工程をアルカリ処理工程に代替することによって、疎水性のバインダー成分を分解し、同時に集電体成分であるアルミニウム (Al) を溶解させて除去できることを意味する。

【0193】

また、アルカリ処理後には、追加的な熱処理なくとも、酸浸出により導電材などのカーボン類の有機成分を除去し、正極活物質の金属成分 (つまり、Li、Ni、Co、および Mn) を選択的に浸出させることができる。

10

【0194】

さらに、実施例 1 ~ 10 のように、アルカリ濃度、攪拌時間および温度、超音波処理の有無、アルカリ溶液の総量などを調節することによって、アルミニウム (Al) をより効果的に除去し、正極活物質の金属成分 (つまり、Li、Ni、Co、および Mn) の回収率を高めることも可能であろう。

【産業上の利用可能性】

【0195】

上記の一実施形態は、浸出反応速度を利用したもので、廃電極を破砕および分級して得られた電極活物質は、高分子バインダー成分によって粉末 (パウダー) の表面が疎水性を呈してアルカリ溶液に対する溶解速度が遅く、集電体成分 (特に、アルミニウム) をアルカリ溶液に選択的に除去することができる。

20

【0196】

このように集電体成分 (特に、アルミニウム) が選択的に除去された状態で酸を加えると、追加的な不純物 (特に、アルミニウム) の除去工程なくとも高い回収率で電極活物質の金属成分 (特に、Ni、Co、Mn、Li) を回収することができる。

30

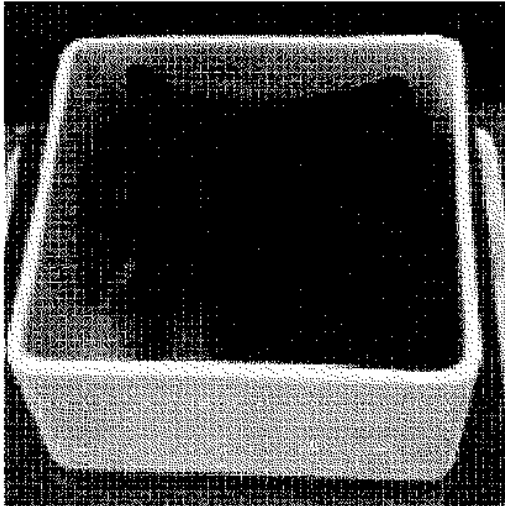
40

50

【図面】

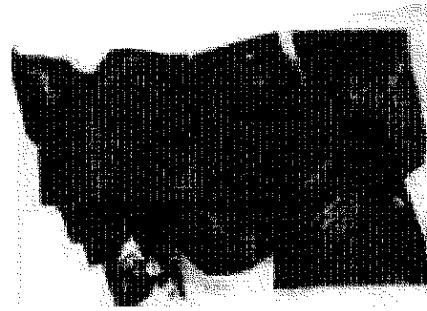
【図 1】

[図1]



【図 2】

[図2]

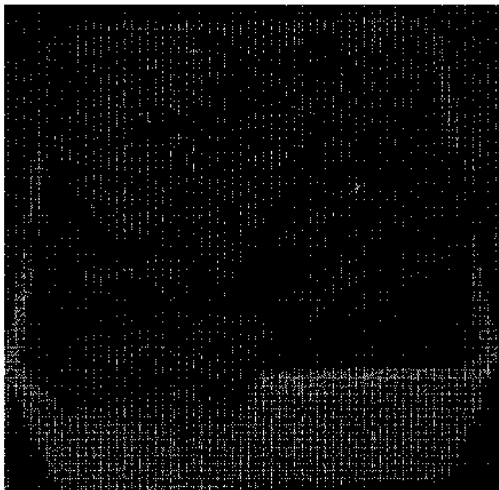


10

20

【図 3】

[図3]



30

40

50

フロントページの続き

ン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ジョン・キュ・キム

大韓民国・テジョン・ 3 4 1 2 2 ・ユソン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

審査官 辻丸 詔

(56)参考文献 中国特許出願公開第 1 0 1 4 5 0 8 1 5 (C N , A)

特開 2 0 1 9 - 1 6 9 3 0 8 (J P , A)

中国特許出願公開第 1 0 2 1 6 2 0 3 4 (C N , A)

特開 2 0 1 1 - 1 5 4 8 3 3 (J P , A)

特開 2 0 1 6 - 0 0 9 6 1 3 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 5 4

C 2 2 B 3 / 1 2

C 2 2 B 3 / 0 6

C 2 2 B 7 / 0 0