

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7577642号

(P7577642)

(45)発行日 令和6年11月5日(2024.11.5)

(24)登録日 令和6年10月25日(2024.10.25)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	10/54	(2006.01)	H 0 1 M	10/54	
C 0 1 D	15/02	(2006.01)	C 0 1 D	15/02	
C 0 1 D	15/08	(2006.01)	C 0 1 D	15/08	
C 2 2 B	1/00	(2006.01)	C 2 2 B	1/00	6 0 1
C 2 2 B	1/02	(2006.01)	C 2 2 B	1/02	

請求項の数 14 (全24頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-500529(P2021-500529)
 (86)(22)出願日 令和1年7月9日(2019.7.9)
 (65)公表番号 特表2021-530838(P2021-530838 A)
 (43)公表日 令和3年11月11日(2021.11.11)
 (86)国際出願番号 PCT/EP2019/068357
 (87)国際公開番号 WO2020/011765
 (87)国際公開日 令和2年1月16日(2020.1.16)
 審査請求日 令和4年7月7日(2022.7.7)
 審判番号 不服2024-7506(P2024-7506/J1)
 審判請求日 令和6年5月7日(2024.5.7)
 (31)優先権主張番号 18182709.8
 (32)優先日 平成30年7月10日(2018.7.10)
 (33)優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁(EP)

(73)特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロ
 ピア
 B A S F S E
 ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウ
 イヒスハーフェン・アム・ライン カ
 ール-ボッシュ-ストラッセ 3 8
 Carl - Bosch - Strasse
 3 8 , 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a
 f e n a m R h e i n , G e r m a
 n y
 (74)代理人 110002572
 弁理士法人平木国際特許事務所
 (72)発明者 ローデ, ウォルフガング
 ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルートヴ
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 使用済みリチウムイオン電池のリサイクルプロセス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニッケルおよび任意選択でコバルトを含有する使用済みリチウムイオン電池からの遷移金属の回収のためのプロセスであって、前記プロセスは、

(a) リチウムイオン電池に由来し、不純物としてフッ素化合物および/またはリン化合物を含有する、リチウム含有遷移金属酸化物材料を、0.1~100体積%のH₂を含む還元雰囲気中で200~900の範囲の温度に加熱することと、

(b) 工程(a)で得られた生成物の水性媒体による処理と、

(c) 工程(b)の固体残留物からNiを除去するための固固分離と、

(d) 工程(b)で得られた溶液からの水酸化物または塩としてのLiの回収と、

(e) 工程(c)で得られた固体Ni濃縮物からのNiおよび前記使用済みリチウムイオン電池がCoを含有する場合はCoの抽出と、の工程を含み、

工程(a)で使用される前記リチウム含有遷移金属酸化物材料が、ケーシング、配線、または回路を機械的に取り外して放電した後、リチウムイオン電池から得られ、前記リチウム含有遷移金属酸化物材料が、本工程(a)に供される前に、酸化条件下で400以上の温度にさらされない、プロセス。

【請求項 2】

工程(a)で加熱される前記リチウム含有遷移金属酸化物材料が、前記リチウム含有遷移金属酸化物材料の重量に対して、2重量%~8重量%の範囲のフッ素、および/または0.2重量%~2重量%の範囲のリンを含有する、請求項1に記載のプロセス。

10

20

【請求項 3】

工程 (a) における加熱温度が、350 ~ 500 の範囲であり、好ましくは35体積%以上の水素が、工程 (a) に存在し、工程 (a) における加熱温度が、350 ~ 450 の範囲である、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

工程 (e) が、

- 工程 (c) で得られた固体 Ni 濃縮物の製錬；

- 工程 (c) で得られた固体 Ni 濃縮物の、硫酸、塩酸、硝酸、メタンスルホン酸、シュウ酸、およびクエン酸、または前述のものうちの少なくとも2つの組み合わせから選択される酸による処理；

- 工程 (c) で得られた Ni 濃縮物の (重) 炭酸アンモニウムによる処理；

のうちの1つ以上、好ましくは上記の工程のうちの1つを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 5】

工程 (e) が、工程 (c) で得られた Ni 濃縮物を、塩基 (例えば、アンモニア、アミンの水溶液、アンモニア、炭酸アンモニウム、またはアンモニアと二酸化炭素の混合物) で処理することを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 6】

Ni および前記使用済みリチウムイオン電池が Co を含有する場合は Co 塩を含有する溶液をアンモニアまたはアルカリ金属水酸化物で処理して、2.5 ~ 8 の範囲の pH 値を有する溶液を得る、請求項 4 または 5 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 7】

Ni および前記使用済みリチウムイオン電池が Co を含有する場合は Co 塩を含有する溶液が、金属ニッケル、金属コバルト、もしくは金属マンガン、または前述のものうちの少なくとも2つの任意の組み合わせで処理される、請求項 4 または 5 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 8】

工程 (b) の前に、炭素または有機ポリマーが乾式固固分離法によって除去される、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 9】

工程 (d) において、リチウムが水酸化リチウムとして回収されることを含む、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 10】

工程 (d) において、リチウムが炭酸塩として沈殿によって回収されることを含む、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 11】

追加の工程 (f) を含み、工程 (f) は、ニッケルならびに、前記使用済みリチウムイオン電池がコバルトおよび/またはマンガン含有する場合は、コバルトおよび/またはマンガンを、(混合) 水酸化物、オキシ水酸化物、または炭酸塩として、例えば、pH 値を8を超える値に上げることによって沈殿させることを含み、工程 (f) は、好ましくは、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、アンモニア、および水酸化カリウムからなる群から選択される少なくとも1つの薬剤の添加によって実施される、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 12】

工程 (a) が、蒸気の下で実施される、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 13】

工程 (a) が、石灰、石英、シリカ、またはケイ酸塩の存在下で実施される、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

工程 (a) の前に追加の工程を含み、前記追加の工程が、使用済みリチウムイオン電池からの前記リチウム含有遷移金属酸化物材料を水および/または有機溶媒と接触させ、続いて固液分離工程を含む、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

【0001】

本発明は、ニッケル含有使用済みリチウムイオン電池からの遷移金属の回収のためのプロセスを対象としており、該プロセスは、

(a) フッ素化合物 (例えば、無機フッ化物) および/またはリンの化合物などの典型的な不純物を含む、リチウム含有遷移金属酸化物材料を、 H_2 の存在下で 200 ~ 900 の範囲の温度に加熱することと、

(b) 工程 (a) で得られた生成物の水性媒体による処理と、

(c) 工程 (b) の固体残留物から Ni を除去するための固液分離と、

(d) 工程 (b) で得られた溶液からの水酸化物または塩としての Li の回収と、任意選択的にさらに

(e) 工程 (c) で得られた固体 Ni 濃縮物からの Ni および、該当する場合は、Co の抽出と、の工程を含む。

【0002】

電気エネルギーの貯蔵は、ますます関心が高まっている主題である。電気エネルギーを効率的に貯蔵することにより、有利なときに電気エネルギーを生成し、必要なときに必要な場所で使用することができる。二次電気化学セルは、再充電可能であるため、この目的に適している。二次リチウム電池は、リチウムの原子量が小さくイオン化エネルギーが大きいいためエネルギー密度が高く、携帯電話、ラップトップコンピュータ、ミニカメラなど多くの携帯用電子機器だけでなく、電気自動車の電源として広く使用されるようになってきているため、エネルギー貯蔵に特に注目されている。特にコバルトおよびニッケルなどの原材料に対する需要の高まりは、将来的に課題をもたらすであろう。

【0003】

リチウムイオン電池の寿命は、無制限ではない。したがって、使用済みリチウムイオン電池の数が増えることが予想される。それらは、限定するものではないがコバルトおよびニッケルなどの重要な遷移金属、さらにリチウムを含有しているため、使用済みリチウムイオン電池は、新世代のリチウムイオン電池の原材料の貴重な供給源となり得る。そのため、使用済みリチウムイオン電池から遷移金属 - および、任意選択的に、リチウム - をリサイクルすることを目的として行われる研究が増加している。

【0004】

仕様および要件を満たさないリチウムイオン電池またはリチウムイオン電池の部品、いわゆる規格外の材料および製造廃棄物も、原材料の供給源となり得る。

【0005】

2つの主要なプロセスが原材料の回収の対象となっている。1つの主要なプロセスは、対応する電池スクラップの製錬と、それに続く製錬プロセスから得られた金属合金 (マット) の湿式製錬処理に基づいている。他の主要なプロセスは、電池スクラップ材料の直接湿式製錬処理である。原理は、WO 2017/091562 および J. power Sources、2014、262、255 以降に開示されている。そのような湿式製錬プロセスは、遷移金属を水溶液として、または沈殿した形態で、例えば、水酸化物として、別々に、またはすでに新しいカソード活物質を作製するための所望の化学量論で提供する。後者の場合、金属塩溶液の組成は、単一の金属成分を添加することにより、所望の化学量論に調整することができる。

【0006】

WO 2017/091562 には、遷移金属の共沈が開示されている。WO 2014/180743 には、アンモニアまたはアミンが使用される共沈のプロセスが開示されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

LiCoO₂などのモデル物質を使用した変換実験から始めて、JP 2012-229481は、予備浸漬工程とそれに続く高温酸化、還元的焙焼、濾過による水処理、濾液からの炭酸リチウムおよび残留物からの遷移金属の回収を含む使用済みリチウムイオン電池から金属を回収するプロセスを開示している。

【 0 0 0 8 】

このような貴重な材料を回収するための既知の方法は、典型的には、使用済み電池、つまりこれらの材料のほとんどをその中に含有するセルが、電極および電解質などの構成成分を機械的に分離するために分解される必要があるか、またはフッ素および/もしくはリンの化合物などの高レベルの不純物を含有し、これは、新しいセル（電池グレードの材料）の生産に使用できる純度で所望の材料を回収するために除去する必要があるという問題に直面する。したがって、本発明の目的は、ニッケルおよび存在する場合は、コバルトおよびマンガンの容易な回収を可能にするプロセスを提供することであった。本発明の別の目的は、電池スクラップに含有されるさらに価値のある元素、すなわちリチウム、およびグラファイトとしての炭素を回収するための方法を提供することであった。本発明のさらなる目的は、費用のかかる工程および/またはエネルギーを消費する工程の数を低減する経済的なプロセスを提供することであった。本発明の特定の目的は、ニッケル、任意選択的に、コバルトおよびマンガン、ならびにリチウムの効率的な回収を可能にするプロセスを提供することであった。本発明のさらなる目的は、特に銅ならびにAg、Auおよび白金族金属のような貴金属の含量が少ない高純度の該遷移金属およびリチウムを回収するためのプロセスを提供することであった。

【 0 0 0 9 】

したがって、最初に定義された本プロセスが見出され、以下、発明のプロセスまたは発明のリサイクルプロセスとも呼ばれる。本発明のプロセスは、以下でより詳細に定義される工程を含み、以下、工程(a)、工程(b)、工程(c)などとも称される：

【 0 0 1 0 】

(a) リチウムイオン電池に由来し、不純物としてフッ素化合物および/またはリンの化合物を含有する、リチウム含有遷移金属酸化物材料を、H₂の存在下で200~900の範囲の温度に加熱することと、

(b) 工程(a)で得られた生成物の水性媒体による処理と、

(c) 工程(b)の固体残留物からNiおよび、該当する場合は、Coを除去するための固固分離と、

(d) 工程(b)で得られた溶液からの水酸化物または塩としてのLiの回収と、

(e) 工程(c)で得られた固体Ni濃縮物からのNiおよび、該当する場合は、Coの抽出。

【 0 0 1 1 】

したがって、本発明の典型的なプロセスは、工程

(a) H₂の存在下で、リチウム含有遷移金属酸化物材料を200~900の範囲の温度に加熱する、

(b) 工程(a)で得られた生成物の水性媒体による処理、

(c) 工程(b)の固体残留物からNiを除去するための固固分離、

(d) 工程(b)で得られた溶液からの水酸化物または塩としてのLiの回収、

(e) 工程(c)で得られた固体Ni濃縮物からのNiおよび、該当する場合は、Coの抽出；

を含み、工程(a)で加熱されたリチウム含有遷移金属酸化物材料は、リチウムイオン電池に由来し、リチウム含有遷移金属酸化物材料の重量に対して、0.5~8、典型的には1~8、特に2~8重量%の範囲のフッ素、および/または0.2重量%~2重量%の範囲のリンを含有する。

【 0 0 1 2 】

とはいえ、工程(a)~(c)を次の順序で実施することも可能である(工程(a)、

工程(c)、工程(b)の順。本発明の好ましい実施形態では、工程(a)~(c)は、上記のアルファベット順に実行され、その後工程(d)および(e)が続く。

【0013】

工程(a)は、リチウム含有遷移金属酸化物材料を200~900、好ましくは300~600、より好ましくは350~500の範囲の温度に加熱することを含む。特に酸化条件下で、しかしそれほどではないが還元性雰囲気下でも、強い加熱は不溶性種(LiMnO₂など)の形成を増加させる傾向があるため、一般にリチウム含有遷移金属酸化物材料を500以上の温度(例えば、450を超える温度)にさらさないことが好ましい。したがって、リチウム含有遷移金属酸化物材料の調製中、および工程(a)においても500未満またはさらには450未満に温度を維持することが好ましく、好ましくは、この工程の材料を350~450、特に380~440の範囲の温度に維持することが好ましい。

10

【0014】

還元を行うために使用される雰囲気は、0.1~100体積%の水素を含有する。一実施形態では、それは、3体積%~50体積%の水素を含有し、残りは、非酸化性ガス、好ましくは窒素、アルゴン、蒸気、一酸化炭素、二酸化炭素、またはこれらのガスのうちの少なくとも2つの混合物である。好ましい非酸化性ガスは、窒素と蒸気、および窒素と蒸気の混合物である。好ましい実施形態では、本プロセスの工程(a)は、主に水素下で、例えば、35~100体積%、好ましくは50~100体積%(標準状態)の水素、残りが、存在する場合は、非酸化性ガスを含有する雰囲気下で実施される。

20

【0015】

本発明の一実施形態では、工程(a)は、10分~30時間、好ましくは20分~8時間、より好ましくは30分~4時間の範囲の持続時間を有する。特に技術的に興味深いのは、工程(a)の持続時間が20~90分、特に30~60分続くことである。

【0016】

還元雰囲気中の水素濃度および反応時間は、相互に依存している。通常、低濃度の水素は、より長い還元時間を必要とし、逆もまた同様である。

【0017】

したがって、本発明の好ましいプロセスでは、工程(a)は、リチウム含有遷移金属酸化物材料を、35%を超える、特に50~100体積%のH₂の存在下で、20~90分の期間、350~450の範囲の温度に加熱することにより実行される。本発明の範囲内で、特に好ましいプロセスは、400~420の温度を最大2.5時間(特に約30~60分)および35体積%以上の水素を使用してLiを特に効率的な方法で回収する工程(a)を実行することであり、高すぎる温度を適用すると収量が低下する可能性があり、より長い持続時間は負の効果をもたらさないが、空時収量が低下する傾向にあり、一方、H₂濃度35体積%は、反応時間が2.5時間と短いため好まれ、純粋な水素を使用して、最適な空時収量を達成できる。

30

【0018】

本発明の一実施形態では、水素濃度および工程(a)の持続時間に関連する還元条件は、リチウム含有遷移金属酸化物材料の少なくとも一部が、磁場の印加によって分離することができる常磁性、強磁性またはフェリ磁性成分を含むように選択される。好ましいのは、リチウム含有遷移金属材料の少なくとも部分的な還元から生じる強磁性またはフェリ磁性成分の形成である。還元の範囲は、リチウム含有遷移金属材料に含有されるニッケルに対して1~100%の範囲で変化し得、好ましくは80~100%の範囲である。

40

【0019】

該リチウム含有遷移金属酸化物材料は、リチウムイオン電池またはリチウムイオン電池の一部に由来する材料である。典型的には、該リチウム含有遷移金属酸化物材料は、ケーシング、配線、または回路の機械的除去の後に得られ、したがって、典型的には、主にセル材料からなる。安全上の理由から、このようなリチウムイオン電池は、例えば、金属シュレッドなどの乾いた導電性浴に浸すことによって、または例えば、インバータを介して

50

電流を電力網に供給することを可能にする制御された方法で完全に放電される。そうしないと、火災および爆発の危険を引き起こすショートカットが発生する可能性がある。そのようなリチウムイオン電池は、例えば、ハンマーミルで分解、打ち抜き、粉碎、または例えば、工業用シュレッダーで細断され得る。

【0020】

工程(a)を開始する前に、電解質、特に有機溶媒または有機溶媒の混合物を含む電解質を、例えば、大気圧以下の下で、例えば、50~250の範囲の温度で乾燥させることによって少なくとも部分的に除去することが有利である。上記のように、リチウム含有遷移金属酸化物材料は、本工程(a)に供する前に、酸化条件下でより高い温度(特に400以上)にさらされないことが好ましい。

10

【0021】

本発明の一実施形態では、該リチウム含有遷移金属酸化物材料は、電池スクラップからのものである。本発明の好ましい実施形態では、該リチウム含有遷移金属酸化物材料は、機械的に処理された電池スクラップ、例えば、ハンマーミルまたは工業用シュレッダーで処理された電池スクラップからのものである。そのようなリチウム含有遷移金属酸化物材料は、1 μ m~1cmの範囲の平均粒子直径(D50)を有し得る。

【0022】

本発明の一実施形態では、工程(a)の前に、工程(a1)が実施され、該工程(a1)は、固固分離法による、例えば、炭素または有機ポリマーの除去を含む。そのような固固分離法の例は、電気選別、ふるい分け、磁気分離、または他の分類方法である。固固分離は、乾燥して、または適切な分散媒体、好ましくは水の存在下で実施され得る。

20

【0023】

本発明の一実施形態では、機械的に処理された電池スクラップは、工程(a)の前に粉碎される。このような粉碎は、好ましくは、ボールミルまたは攪拌ボールミルで行われる。粉碎は、湿潤または乾燥条件下で実施され得、好ましいのは乾燥条件下である。

【0024】

本発明の一実施形態では、機械的に処理された電池スクラップは、リチウム遷移金属酸化物を集電体膜に結合するために使用されるポリマー結合剤を溶解および分離するために溶媒処理にかけられる。適切な溶媒は、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、およびN-エチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチル尿素、リン酸トリメチル、およびリン酸トリエチルであり、それらの純粋な形態または混合物である。

30

【0025】

上記の溶媒処理は、1つ以上の溶媒を用いて連続工程で、または電解質成分および結合剤ポリマーを溶解することができる溶媒を使用する1工程で実施され得る。溶媒は、10~200の温度範囲で適用される。特にポリマーの溶解には、50~200の範囲、好ましくは100および150の高温が必要になる場合がある。1バールを超える圧力が適用されない限り、上限温度は、通常、溶媒の沸点によって制限される。

【0026】

一実施形態では、機械的に処理された電池スクラップの洗浄は、湿度のない状態で、例えば、乾燥空気、乾燥窒素などの乾燥ガス下で、非プロトン性溶媒を用いて行われる。

40

【0027】

本発明の一実施形態では、該リチウム含有遷移金属酸化物材料は、これらに限定されないが、他の部品またはリチウムイオン電池の部品からの材料などの不純物を過半量含有しない。そのようなリチウム含有遷移金属酸化物材料は、規格外の材料を含み得る。

【0028】

しかしながら、該リチウム含有遷移金属酸化物材料は、該当する場合は、好ましくは、ニッケル/コバルト成分またはニッケル/コバルト/マンガンまたはニッケル/コバルト/アルミニウム化合物などのニッケル化合物以外の化合物を0.1~80重量%の範囲で含有し、極端な場合、貴重な材料は少数成分である。そのような成分の例は、導電性形態

50

の炭素であり、以下、導電性炭素とも称され、例えば、グラファイト、すす、およびグラフェンである。不純物のさらなる例は、銅およびその化合物、アルミニウムおよびアルミニウムの化合物、例えば、アルミナ、鉄および鉄化合物、亜鉛および亜鉛化合物、ケイ素およびケイ素化合物、例えば、シリカおよび $0 < y \leq 2$ を有する酸化ケイ素 SiO_y 、スズ、シリコン-スズ合金、ならびにポリエチレン、ポリプロピレン、およびフッ素化ポリマーなどの有機ポリマー、例えば、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンポリマーなどである。さらなる不純物は、例えば、広く用いられている $LiPF_6$ および $LiPF_6$ の加水分解から生じる生成物における、液体電解質から生じ得るフッ素化合物、例えば、無機フッ化物、およびリンの化合物を含む。本発明のプロセスの出発材料として役立つ電池スクラップは、複数の供給源に由来する場合があります。したがって、ほとんどの実施形態における該リチウム含有遷移金属酸化物材料は、ニッケル/コバルト化合物またはニッケル/コバルト/マンガンまたはニッケル/コバルト/アルミニウム成分以外の化合物を含有し、該当する場合は、そのような成分の1つは、2~65重量%の範囲の導電性形態の炭素であり、リチウム含有遷移金属酸化物材料全体を指す。

10

【0029】

本発明の好ましい実施形態において、該リチウム含有遷移金属酸化物材料は、金属として、またはその化合物の1つ以上の形態で、20ppm~3重量%の範囲の銅を含有する。

【0030】

本発明の好ましい実施形態では、該リチウム含有遷移金属酸化物材料は、金属またはその化合物の1つ以上の形態として、100ppm~15重量%の範囲のアルミニウムを含有する。

20

【0031】

本発明の好ましい実施形態では、該リチウム含有遷移金属酸化物材料は、金属または合金またはその化合物の1つ以上の形態として、100ppm~5重量%の範囲の鉄を含有する。

【0032】

本発明の好ましい実施形態では、該リチウム含有遷移金属酸化物材料は、金属または合金またはその化合物の1つ以上の形態として、20ppm~2重量%の範囲の亜鉛を含有する。

【0033】

本発明の好ましい実施形態では、該リチウム含有遷移金属酸化物材料は、金属または合金またはその化合物の1つ以上の形態として、20ppm~2重量%の範囲のジルコニウムを含有する。

30

【0034】

本発明の好ましい実施形態では、該リチウム含有遷移金属酸化物材料は、例えば、ポリマーに結合した有機フッ化物および1つ以上の無機フッ化物中の無機フッ化物の合計として計算して、0.5~8の範囲、典型的には1~8、特に2重量%~8重量%のフッ素を含有する。

【0035】

本発明の好ましい実施形態では、該リチウム含有遷移金属酸化物材料は、0.2重量%~2重量%の範囲のリンを含有する。リンは、1つ以上の無機化合物で発生し得る。

40

【0036】

上記の各パーセンテージは、乾燥材料(すなわち、リチウム含有遷移金属酸化物材料)の重量によるものである。

【0037】

該リチウム含有遷移金属酸化物材料は、ニッケルおよびコバルトを含有する。リチウム含有遷移金属酸化物材料の例は、リチウム化ニッケルコバルトマンガン酸化物(「NCM」)またはリチウム化ニッケルコバルトアルミニウム酸化物(「NCA」)またはそれらの混合物に基づくことができる。

【0038】

50

層状ニッケル - コバルト - マンガン酸化物の例は、一般式 $Li_{1+x}(Ni_aCo_bMn_cM^1_d)_{1-x}O_2$ の化合物であり、 M^1 は、Mg、Ca、Ba、Al、Ti、Zr、Zn、Mo、V、およびFeから選択され、その他の変数は、次のように定義される：

$$0 < x < 0.2$$

$$0 < a < 0.8、$$

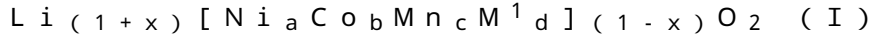
$$0 < b < 0.99；典型的には $0 < b < 0.5$ 、好ましくは $0.05 < b < 0.5$ 、$$

$$0 < c < 0.6、$$

$$0 < d < 0.1、および $a + b + c + d = 1$ 。$$

【0039】

好ましい実施形態では、一般式 (I) による化合物において



【0040】

M^1 は、Ca、Mg、Zr、Al、およびBaから選択され、その他の変数は、上記のように定義される。

【0041】

リチウム化ニッケルコバルトアルミニウム酸化物の例は、一般式 $Li[Ni_hCo_iAl_j]O_{2+r}$ の化合物である。 r 、 h 、 i 、および j の典型的な値は、

h は、 $0.8 \sim 0.90$ の範囲であり、

i は、 $0.15 \sim 0.19$ の範囲であり、

j は、 $0.01 \sim 0.05$ の範囲であり、および

r は、 $0 \sim 0.4$ の範囲である。

【0042】

特に好ましいのは、 $Li_{(1+x)}[Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}]_{(1-x)}O_2$ 、 $Li_{(1+x)}[Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}]_{(1-x)}O_2$ 、 $Li_{(1+x)}[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]_{(1-x)}O_2$ 、 $Li_{(1+x)}[Ni_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1}]_{(1-x)}O_2$ 、 $Li_{(1+x)}[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]_{(1-x)}O_2$ 、それぞれが上記で定義された x で、 $Li[Ni_{0.85}Co_{0.13}Al_{0.02}]O_2$ である。

【0043】

該リチウム含有遷移金属酸化物材料は、規則的な形状を有し得るが、通常、それは不規則な形状を有する。しかしながら、例えば、強制的なガス流において、有機プラスチックおよびアルミホイルまたは銅ホイルからハウジング部品などの軽質留分を可能な限り除去することが好ましい。

【0044】

一実施形態では、雰囲気組成は、工程 (a) の間に変更され、これは、例えば、揮発性有機化合物が供給物中に存在し、雰囲気を水素含有雰囲気に切り替える前に不活性雰囲気で除去される場合に行うことができる。

【0045】

一実施形態では、水素含有雰囲気で還元する前に、工程 (a) で、 $20 \sim 350$ の温度範囲の酸化性雰囲気が用いられる。この実施形態によって、いくつかの不純物成分、すなわち有機成分は、燃え尽きる場合があるか、または材料が乾燥する (特に、上でさらに述べたように、最大 250 の温度を用いる。好ましい酸化性ガスは、酸素または酸素含有ガス、例えば、空気である。リチウム、遷移金属酸化物、さらにフッ素および/またはリン化合物を含有する、使用済みリチウムイオン電池セルに由来する材料は、本プロセスの工程を実行する際に、 350 を超える酸化を受けないことが好ましい。

【0046】

一実施形態では、水素含有雰囲気で還元する前に、 $20 \sim 900$ 、特に $20 \sim 450$ の温度範囲の非酸化性および非還元性雰囲気が工程 (a) で用いられる。これにより、揮発性化合物は、取り除かれ得る。好ましいガスは、窒素およびアルゴンまたは二酸化炭素のような不活性ガスである。

【0047】

10

20

30

40

50

本発明の一実施形態では、工程（a）は、工程（a）について上で指定された温度範囲など、100～900の温度範囲の蒸気の存在下で実行される。蒸気は、水素含有雰囲気下で還元する前に揮発性有機化合物を除去する場合にも添加され得る。

【0048】

本発明の一実施形態では、工程（a）は、好ましくは、石灰、石英、またはケイ酸塩（複数可）もしくはシリカ、または石灰とシリカの混合物の存在下で実施される。石灰は、消石灰および生石灰または焼石灰から選択され得る。本発明の好ましい実施形態では、工程（a）は、リチウム含有遷移金属酸化物材料を参照して、2～40重量%の石灰または石英またはケイ酸塩もしくはシリカの存在下で実施される。そのような化合物を用いる場合、上記のような水素含有雰囲気での還元の前に熱処理が有利であり得る。このような熱処理は、上記の任意の雰囲気下で実施することができ、好ましくは、蒸気も含有し得る不活性ガスである。

10

【0049】

工程（a）は、水素または異なるガスの導入を可能にする任意の種類オープンで実施され得る。これらのオープンは、バッチ式または連続的に操作され得る。好ましいオープンは、回転キルンおよび流動床反応器である。これらの反応器は、連続的に運転され得る。異なるガス組成が、連続するオープンもしくはキルン、またはキルンの連続するセクションに適用され得る。後者の場合、ガスは、反応性ガスの混合が起こり得ない方法で導入される。

【0050】

工程（a）を実施した後、熱処理された該リチウム含有遷移金属酸化物材料は、例えば、室温まで、または室温より幾分高い温度、例えば、25～90まで冷却される。

20

【0051】

本発明の一実施形態では、工程（b）の前に、工程（b1）が実施され、該工程（b1）は、乾式固固分離法による、例えば、炭素または有機ポリマーの除去を含む。そのような乾式固固分離法の例は、電気選別、ふるい分け、磁気分離、または他の分類方法である。ここでは、追加の工程として工程（b1）を導入する。上記のように、乾燥固固分離は、工程（a）で得られた固体残留物からNi含有固体材料を分離するのに十分であり得る。この場合、工程（b）および（c）の順序を反転させ、水処理後に得られたNi含有固体残留物を直接浸出させて、Niおよび該当する場合は他の遷移金属を抽出する。

30

【0052】

本発明のプロセスの工程（b）は、該熱処理されたリチウム含有遷移金属酸化物材料 - 工程（a）で得られた材料または工程（b1）の対応する画分 - を、熱処理された材料に含有される遷移金属を溶解せずに工程（a）で形成されたLi成分を選択的に溶解することができる水性媒体で処理することを含む。この処理は、周囲温度またはそれ以上の温度、例えば、20～150の範囲で実施され得る。水の沸点を超える温度を用いる場合、処理は、高圧で行われる。

【0053】

本発明の一実施形態では、用いられる水性媒体は、大気圧またはより高い圧力で二酸化炭素を水に溶解することによって得られる弱酸、例えば、炭酸、ギ酸または酢酸または亜硫酸を含有する。これらの酸は、水中で0.1～10重量%の濃度で、好ましくは1～10重量%の濃度で用いられる。炭酸を用いる場合、10～150バールの二酸化炭素の圧力下で用いることが好ましい。特に技術的に興味深い実施形態では、工程（b）の水性媒体は、弱酸も、二酸化炭素または炭酸も、含有しない。

40

【0054】

本発明の一実施形態では、工程（b）で用いられる水性媒体は、水、例えば、脱イオン水である。本発明の一実施形態では、工程（b）で用いられる水性媒体は、水性ギ酸である。

【0055】

本発明の一実施形態では、工程（a）からの固体残留物または工程（b1）で得られた

50

リチウム含有遷移金属材料画分は、最初に水で処理され、次に固液分離、例えば、水処理後の濾過の後に上記のように希釈弱酸で処理される。両方の抽出物は、溶解した異なるLi種を分離するために別々に維持され得る。

【0056】

本発明の一実施形態では、工程(b)は、20分~10時間、好ましくは1~3時間の範囲の持続時間を有する。

【0057】

一実施形態では、工程(b)は、水酸化リチウムまたはリチウム塩の最適な回収に到達するために少なくとも2回実施される。各処理の間に固液分離が実施される。得られたリチウム塩溶液は、固化するか、または別々に処理して、固体リチウム塩を回収することができる。後者は、異なる溶解度の異なるリチウム塩の場合に有利であり得る。この場合、最初の抽出物は、主に溶解性の高いリチウム塩を含有する一方、続く抽出物は、溶解性の低い塩を低濃度で含有する。

10

【0058】

本発明の一実施形態では、工程(a)または(b1)で得られた材料に対する水性媒体の比は、重量で1:1~99:1、好ましくは2:1~9:1の範囲である。

【0059】

本発明の一実施形態では、工程(a)または(b1)から得られた材料は、これらが何らかの形で、例えば、残留結合剤ポリマーにより凝集している場合に、異なる固体粒子を互いに解凝集するために、工程(b)の前に粉碎される。このような粉碎は、好ましくは、ボールミルまたは攪拌ボールミルで行われる。粉碎は、乾燥または湿潤条件下で行われ得る。好ましくは、粉碎は、連続工程(b)でも用いられる水性媒体中で行われる。

20

【0060】

工程(b)の終わりに、圧力は、必要に応じて解放され得る。LiOH、LiHCO₃および/もしくはLi₂CO₃、または工程(b)で用いられる酸のLi塩を含有する水溶液が得られる。

【0061】

固体残留物は、懸濁液を形成する水溶液に含有されている。Li化合物(複数可)の抽出が上記のように2つ以上の工程で行われる場合、固体残留物は、それぞれ、第2または最後の工程のスラリーに含有されるであろう。

30

【0062】

本発明の好ましい実施形態では、Li塩溶液に分散された工程(b)から得られた固体残留物は、固液分離工程によって回収される。これは、濾過もしくは遠心分離、または一種の沈降およびデカンテーションであり得る。例えば、平均直径が50μm以下のそのような固体材料の微粒子を回収するために、凝集剤、例えば、ポリアクリレートが添加され得る。固液分離で得られた固形残留物は、水中に分散される。

【0063】

次に、水性媒体、例えば、上記のようにLi塩溶液または水中に分散された固体残留物は、工程(c)に従って処理される。工程(c)を実施することにより、ニッケル、および該当する場合はCoが、ニッケル(および該当する場合はCo)を含有する固体として回収される。

40

【0064】

本発明の工程(c)は、固固分離工程を含む。好ましい実施形態では、それは湿式固固分離工程である。この固固分離工程は、炭素およびポリマーなどの不溶性成分、または不溶性無機成分、例えば、金属粒子や金属酸化物粒子を、リチウム含有遷移金属酸化物材料の金属または金属酸化物成分から分離するのに役立つ。工程(c)の固固分離後、濃縮形態で大部分のNi、および該当する場合はCoを含有する固体濃縮画分が得られる。このような固固分離工程は、機械的、カラムもしくは空気圧、またはハイブリッド浮遊法によって実施され得る。多くの実施形態において、コレクタ化合物は、標的成分を疎水性にするスラリーに添加される。炭素およびポリマー粒子の典型的なコレクタ化合物は、炭化水

50

素または脂肪アルコールであり、工程（ a ）からの熱処理されたりリチウム含有遷移金属酸化物材料の 1 g ~ 5 0 k g / t の量で導入される。逆の意味で浮遊法を行うことも可能であり、すなわち、特別なコレクタ物質、例えば、脂肪アルコール硫酸塩またはエステルクアットによって、元々親水性の成分を強い疎水性の成分に変換する。好ましいのは、炭化水素コレクタ、例えば、鉱油、灯油、またはディーゼルを用いる直接浮遊法である。炭素およびポリマー粒子に対する浮遊法の選択性を改善するために、泡相中の同伴金属および金属酸化物成分の量を低減する抑制剤が添加され得る。使用することができる薬剤は、3 ~ 9 の範囲で pH 値を制御するための酸または塩基であり得る。それはまた、金属または金属酸化物表面に吸着するイオン性成分、例えば、ケイ酸ナトリウム、または例えば、アミノ酸のような双極成分であり得る。浮遊の効率を増加させるために、疎水性の標的粒子、例えば、ポリマー粒子、炭素質粒子、例えば、グラファイトまたは石炭と凝集体を形成する担体粒子を添加することが有利であり得る。磁性担体粒子を使用することにより、磁気的に分離することができる磁性凝集体が形成され得る。標的成分が常磁性、フェリまたは強磁性である場合、高強度磁気分離器（「 W H I M S 」）、中強度磁気分離器（「 M I M S 」）、または低強度磁気分離器（「 L I M S 」）を用いる磁気分離によってこれらの成分を分離することも可能である。他の固固分離技術は、固体構成成分の密度差、例えば、グラファイトと金属または金属酸化物との密度差を利用する。これらの技術は、分離される固体成分の密度に対して中間の密度の流体を用いるフロート - シンク法を含む。この種の別の技術は、重液分離である。密度差に基づくさらなる分離技術は、スパイラルおよび液体サイクロンである。

10

20

【 0 0 6 5 】

また、前述の固固分離技術のうちの少なくとも 2 つの組み合わせが、用いられ得る。

【 0 0 6 6 】

1 つの好ましい実施形態では、工程（ c ）における固固分離は、磁気分離である。

【 0 0 6 7 】

本発明の一実施形態では、工程（ b ）から得られた材料は、工程（ c ）の前に粉碎され、例えば、残留結合剤ポリマーによって何らかの形で凝集した場合に、異なる固体粒子を互いに遊離させる。このような粉碎は、好ましくは、ボールミルまたは攪拌ボールミルで実施される。

【 0 0 6 8 】

本発明の一実施形態では、工程（ c ）は、水性媒体、好ましくは水を流体として用いる湿式固固分離である。工程（ b ）で得られた流体媒体対固体材料の比は、重量で 1 : 1 ~ 9 9 : 1、好ましくは 2 : 1 ~ 9 : 1 の範囲である。

30

【 0 0 6 9 】

工程（ c ）の湿式固固分離から、2 つのスラリーが得られ、一方は、固体材料を含有する標的遷移金属を含有し、他方は、炭素質材料およびポリマーなどの他の成分を含有し、該当する場合はいくつかの無機化合物も含有する。適切な選択と、必要に応じて固固分離工程の組み合わせにより、少なくとも 6 0 % の N i が得られ、1 つの画分に濃縮される。好ましくは、N i の少なくとも 8 0 ~ 9 9 % が分離される。

【 0 0 7 0 】

本発明の一実施形態では、工程（ c ）に供給されるスラリーの液相は、溶解したリチウムを含有する。この場合、工程（ c ）の固固分離から得られた一方または他方または両方のスラリーは、リチウム溶液を回収するために固液分離にかけられる。次に、リチウム溶液は、工程（ d ）でさらに処理される。

40

【 0 0 7 1 】

工程（ d ）において、リチウムを含有する、前述の工程のいずれかから得られた溶液は、リチウムを固体材料の形態の水酸化物または塩として回収するために処理される。

【 0 0 7 2 】

本発明の一実施形態では、L i 塩または L i O H は、溶液に含有される水の蒸発によって回収される。化学量論量の L i O H または L i ₂ C O ₃ を添加することによって、また

50

はアンモニアの添加によって、残留酸を中和することが有利である。

【0073】

本発明の一実施形態では、Liは、炭酸ナトリウムまたは炭酸アンモニウムの添加による炭酸Liとしての沈殿によって、または二酸化炭素の溶解によって、好ましくは圧力下で形成される炭酸によって、Li塩溶液から回収される。

【0074】

本発明の好ましい実施形態では、Liは、LiOHとして回収される。

【0075】

得られた固体のLi塩および/またはLiOHは、当技術分野で知られているように、溶解および再結晶化によってさらに精製され得る。

10

【0076】

工程(c)から得られた固体のNi濃縮物は、工程(e)に供され、Niおよび、該当する場合はCo、および-該当する場合は-Ni濃縮物に含有されるリチウムなどの他の貴重な金属の抽出を可能にする。抽出には、製錬所または酸または炭酸アンモニウムが適用され得る。

【0077】

本発明の一実施形態では、そのような工程(e)は、工程(c)で得られた固体Ni濃縮物をそれ自体で製錬することによって、または鉱業生産からのNi濃縮物専用の製錬所内での同時供給として乾式製錬することができる。

【0078】

工程(e)の過程で、遷移金属材料は、浸出剤、好ましくは、硫酸、塩酸、硝酸、メタンスルホン酸、シュウ酸およびクエン酸から選択される酸、または前述のものうちの少なくとも2つの組み合わせ、例えば、硝酸および塩酸の組み合わせで処理される。別の好ましい形態では、浸出剤は、

- 硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸、
- メタンスルホン酸、シュウ酸、クエン酸、アスパラギン酸、リンゴ酸、アスコルビン酸、またはグリシンなどの有機酸、
- アンモニア、アミンの水溶液、アンモニア、炭酸アンモニウムまたはアンモニアおよび二酸化炭素の混合物などの塩基、または
- EDTAまたはジメチルグリオキシムなどのキレート剤である。

20

30

【0079】

一形態では、浸出剤は、無機または有機水性酸などの水性酸を含む。別の形態では、浸出剤は、塩基、好ましくはアンモニアまたはアミンを含む。別の形態では、浸出剤は、複合体形成剤、好ましくはキレート剤を含む。別の形態では、浸出剤は、無機酸、有機酸、塩基またはキレート剤を含む。

【0080】

浸出剤の濃度は、広範囲、例えば、0.1~98重量%、好ましくは10および80%の間の範囲で変更され得る。水性酸の好ましい例は、例えば10~98重量%の範囲の濃度を有する水性硫酸である。好ましくは、水性酸は、-1~2の範囲のpH値を有する。酸の量は、遷移金属を参照して過剰の酸を維持するように調整される。好ましくは、工程(e)の終わりに得られる溶液のpH値は、-0.5~2.5の範囲にある。浸出剤としての塩基の好ましい例は、好ましくは炭酸塩または硫酸イオンの存在下でも、1:1~6:1、好ましくは2:1~4:1のモルNH₃対金属(Ni、Co)比を有するアンモニア水である。EDTAまたはジメチルグリオキシムなどの適切なキレート剤は、1:1~3:1のモル比で適用されることがしばしばある。

40

【0081】

浸出は、酸化剤の存在下で実行され得る。好ましい酸化剤は、純粋なガスとして、または不活性ガス、例えば窒素を有する混合物中の、または空気としての酸素である。他の酸化剤は、酸化性酸、例えば、硝酸である。

【0082】

50

本発明の一実施形態では、そのような工程(e)は、工程(c)で得られた固体Ni濃縮物を、硫酸、塩酸、硝酸、メタンスルホン酸、シュウ酸およびクエン酸から選択される酸に溶解することによって実施され得る。

【0083】

本発明の一実施形態では、そのような工程(e)は、工程(c)で得られた固体Ni濃縮物を炭酸アンモニウムまたは重炭酸アンモニウムの水溶液で処理することによって実施され得る。このような水溶液は、追加のアンモニアを含有し得る。

【0084】

本発明の一実施形態では、工程(c)から得られたNi濃縮物は、工程(e)において、硫酸、塩酸、硝酸、メタンスルホン酸、シュウ酸およびクエン酸、または前述もののうちの少なくとも2つの組み合わせ、例えば、硝酸および塩酸の組み合わせで処理される。水性酸の場合、酸の濃度は、広い範囲、例えば、0.1~99重量%、好ましくは10~96%の範囲で変化し得る。酸の量は、過剰な酸を維持するように調整される。好ましくは、工程(e)の終わりに、得られる溶液のpH値は、-0.5~2の範囲にある。

10

【0085】

水性酸の好ましい例は、例えば10~98重量%の範囲の濃度を有する水性硫酸である。

【0086】

工程(e)による処理は、20~200の範囲、特に20~130の温度で実施され得る。100を超える温度が望まれる場合、工程(e)は、1パールを超える圧力で実行される。それ以外の場合は、常圧が優先される。本発明の文脈において、常圧は、1気圧または1013ミリバールを意味する。「標準状態」とは、常圧および20を意味する。

20

【0087】

本発明の一実施形態では、工程(e)は、強酸から保護された容器、例えば、モリブデンおよび銅に富む鋼合金、ニッケルベースの合金、二相ステンレス鋼またはガラスライニングまたはエナメルまたはチタン被覆鋼内で実行される。さらなる例は、耐酸性ポリマー、例えば、HDPEおよびUHMPPEなどのポリエチレン、フッ素化ポリエチレン、パーフルオロアルコキシアルカン(「PFA」)、ポリテトラフルオロエチレン(「PTFE」)、PVdFおよびFEPからのポリマーライナーおよびポリマー容器である。FEPは、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンの共重合体であるフッ素化エチレンプロピレンポリマーの略である。

30

【0088】

工程(e)で得られたスラリーは、例えばボールミルまたは攪拌ボールミルにおいて、攪拌(stirred)、攪拌(agitated)、または粉碎処理を行うことができる。そのような粉碎処理は、しばしば、粒子状遷移金属材料への水または酸のより良いアクセスにつながる。

【0089】

本発明の一実施形態では、工程(e)は、10分~10時間、好ましくは1~3時間の範囲の持続時間を有する。例えば、工程(e)の反応混合物は、良好な混合を達成し、不溶性成分の沈降を回避するために、少なくとも0.1W/Lの出力で、またはポンピングによって循環される。パッフルを用いることにより、せん断をさらに改善することができる。これらのせん断装置は全て、十分な耐食性を適用する必要があり、容器自体について説明したのと同様の材料およびコーティングから生成され得る。

40

【0090】

工程(e)は、空気雰囲気下またはN₂で希釈された空気下で実施され得る。しかしながら、不活性雰囲気、例えば窒素またはArなどの希ガス下で工程(e)を実施することが好ましい。

【0091】

工程(e)による処理は、カソード活物質に由来する金属化合物、例えば、炭素および有機ポリマー以外の不純物を含む該NCMまたはNCAの溶解をもたらす。ほとんどの実

50

施形態では、工程（e）を実行した後に、スラリーが得られる。残留リチウムおよび、これらに限定されないが、ニッケル、コバルト、銅および、該当する場合は、マンガンなどの遷移金属は、しばしば、浸出液中に溶解した形態、例えば、それらの塩の形態である。

【0092】

本発明の一実施形態では、工程（e）は、還元剤の存在下で実施される。還元剤の例は、メタノール、エタノール、糖、アスコルビン酸、尿素、デンプンまたはセルロースを含有するバイオベースの材料などの有機還元剤、およびヒドラジンおよび硫酸塩などのその塩、および過酸化水素などの無機還元剤である。工程（e）に好ましい還元剤は、ニッケル、コバルト、またはマンガン以外の金属に基づく不純物を残さないものである。工程（e）における還元剤の好ましい例は、メタノールおよび過酸化水素である。還元剤の助けを借りて、例えば、 Co^{3+} を Co^{2+} または $\text{Mn}(\text{IV})$ または Mn^{3+} を Mn^{2+} に還元することが可能である。

10

【0093】

本発明の好ましい実施形態では、該当する場合は、CoおよびMnの量を参照して、過剰の還元剤が用いられる。Mnが存在する場合、そのような過剰は有利である。

【0094】

本発明の好ましい実施形態では、 Co^{3+} の量を参照して、過剰の還元剤が用いられる。

【0095】

本発明の一実施形態では、工程（c）で得られたNi濃縮物に対する抽出媒体、例えば、酸性溶液および還元剤、該当する場合は、の比率は、重量で1：1～99：1、好ましくは2：1～9：1の範囲である。

20

【0096】

いわゆる酸化性酸が工程（e）で使用された実施形態では、未使用の酸化剤を除去するために還元剤を添加することが好ましい。酸化性酸の例は、硝酸および硝酸と塩酸の組み合わせである。本発明の文脈において、塩酸、硫酸およびメタンスルホン酸は、非酸化性酸の好ましい例である。

【0097】

使用される酸の濃度に応じて、工程（e）で得られる浸出物は、1～20重量%、好ましくは3～15重量%の範囲の遷移金属濃度を有し得る。

【0098】

一実施形態では、工程（e）は、窒素またはアルゴンのような不活性ガス下で実施される。

30

【0099】

本発明の一実施形態では、工程（c）から得られたNi濃縮物は、これらが、例えば、残留結合剤ポリマーによって何らかの形で凝集した場合に、異なる固体粒子を互いに遊離させるために、工程（e）の前に粉碎される。このような粉碎は、好ましくは、ボールミルまたは攪拌ボールミルで行われる。

【0100】

工程（e）で使用される水性酸の濃度および量に応じて、工程（e）で得られる液相は、1～25重量%、好ましくは6～15重量%の範囲の遷移金属濃度を有し得る。遷移金属濃度は、用いられる酸の対応する塩の溶解度に依存する。好ましくは、工程（e）は、溶液中の高い金属濃度を確実にするために、Niおよび、任意選択的に、CoおよびMnなどの主要金属の遷移金属濃度が最も溶解度の低い塩の溶解限度をわずかに下回るように実施される。

40

【0101】

工程（e）の後に実行され得る任意の工程は、非溶解固形物、例えば、炭素質材料および電池のハウジングから生じるポリマーの除去である。該工程は、濾過遠心分離または凝集剤の添加の有無にかかわらず沈降およびデカンテーションによって実行され得る。得られた固体残留物を水で洗浄することができ、例えば、上記の固固分離法によって炭素質およびポリマー成分を分離するためにさらに処理することができる。

50

【0102】

本発明の一実施形態では、工程(e)および非溶解固形物の除去は、連続操作モードで連続して実施される。

【0103】

連続工程(e1)で、工程(e)のNi濃縮物を溶解した後、上記のスラリーまたは溶液のpH値は、2.5~8、好ましくは5.5~7.5、さらにより好ましくは6~7に調整され得る。pH値は、従来手段によって、例えば、電位差滴定によって決定することができ、20での連続液相のpH値を指す。pH値の調整は、水で希釈するか、塩基を添加するか、またはそれらの組み合わせによって行われる。適切な塩基の例は、例えば、ペレットとして、または好ましくは水溶液として、固体形態のアンモニアおよびアルカリ金属水酸化物、例えば、LiOH、NaOH、またはKOHである。前述のものうちの少なくとも2つの組み合わせ、例えば、アンモニアと水性苛性ソーダの組み合わせも実行可能である。

10

【0104】

好ましくは、任意の工程(e2)は、Al、Cu、Fe、Zr、Zn、Znの炭酸塩、酸化物、リン酸塩、水酸化物、またはオキシ水酸化物の沈殿物、または任意の工程(e1)で形成された前述のものうちの少なくとも2つの組み合わせの除去を含む。該沈殿物は、pH値の調整中に形成され得る。リン酸塩は、化学量論的または塩基性のリン酸塩であり得る。如何なる理論にも拘束されることを望まないが、リン酸塩は、工程(a)中に形成されたヘキサフルオロリン酸塩またはその分解生成物の加水分解によるリン酸塩形成の際に生成され得る。濾過によって、または遠心分離機の助けを借りて、または沈降によって、該沈殿物を除去することが可能である。好ましいフィルタは、ベルトフィルタ、フィルタプレス、吸引フィルタ、およびクロスフローフィルタである。固液分離を改善するために、濾過助剤および/または凝集剤が添加され得る。

20

【0105】

本発明の好ましい実施形態では、工程(e2)は、任意の工程(e3)を含む。工程(e3)は、工程(e1)または工程(e2)の後に得られた溶液を、金属ニッケル、金属コバルト、もしくは金属マンガン、または前述のものうちの少なくとも2つの任意の組み合わせで処理することを含む。

【0106】

任意の工程(e3)では、工程(e2)の後に得られた溶液は、例えば、カラム内で、金属ニッケル、コバルト、もしくはマンガン、または前述のものうちの少なくとも2つの組み合わせと接触される。そのような実施形態では、金属ニッケル、金属コバルト、もしくは金属マンガン、または前述のものうちの少なくとも2つの組み合わせを、例えば、固定床として、塊または顆粒の形態で充填したカラムを提供し、溶液の流れをそのようなカラムに流すことを可能にすることは有利である。

30

【0107】

本発明の一実施形態では、工程(e3)は、常圧で実施される。

【0108】

本発明の一実施形態では、工程(e3)は、30分~5時間の範囲の持続時間を有する。工程(e1)がカラムで実施される場合、持続時間は、平均滞留時間に対応する。

40

【0109】

本発明の一実施形態では、工程(e3)は、1~6の範囲のpH値、好ましくはpH2~5で実施される。工程(e1)のpH値が低いほど、水素生成下で溶解するNi、Co、およびMnから選択される金属の量が多くなる。

【0110】

工程(e3)は、銅の痕跡を除去するのに特に役立つ。工程(e3)を実施することにより、追加の精製工程を必要とする新しい不純物が遷移金属の溶液に導入されることはない。該金属ニッケル、コバルト、またはマンガンが微量の銅を含有している場合でさえも、それらは溶解しない。

50

【0111】

任意の工程（f）は、混合水酸化物または混合炭酸塩として、好ましくは混合水酸化物として遷移金属の沈殿を含む。

【0112】

本発明の好ましい実施形態では、工程（f）は、アンモニアまたはジメチルアミンもしくはジエチルアミンなどの有機アミン、好ましくはアンモニア、および水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、もしくは重炭酸カリウムなどの少なくとも1つの無機塩基、または前述のものうちの少なくとも2つの組み合わせを添加することによって実施される。好ましいのは、アンモニアおよび水酸化ナトリウムの添加である。

10

【0113】

本発明の一実施形態では、工程（f）は、10～85、好ましくは20～50の範囲の温度で実施される。本発明の一実施形態では、有機アミン - またはアンモニア - の濃度は、0.05～1モル/l、好ましくは0.1～0.7モル/lの範囲である。この文脈における「アンモニア濃度」という用語は、アンモニアおよびアンモニウムの濃度を含む。母液中の Ni^{2+} および Co^{2+} の溶解度がそれぞれ1000ppm以下、より好ましくはそれぞれ500ppm以下であるアンモニアの量が特に優先される。

【0114】

本発明の一実施形態では、混合には、本発明のプロセスの工程（f）の間に、例えば、攪拌機、回転子固定子ミキサ、またはボールミルを用いる。反応混合物に少なくとも1W/l、好ましくは少なくとも3W/l、より好ましくは少なくとも5W/lの攪拌機出力を導入することが優先される。本発明の一実施形態では、25W/l以下の攪拌機出力が反応混合物に導入され得る。

20

【0115】

本発明のプロセスの任意の工程（f）は、1つ以上の還元剤の存在下または非存在下で実施され得る。適切な還元剤の例は、ヒドラジン、これらに限定されないが、メタノールまたはエタノールなどの第一級アルコール、さらにアスコルビン酸、グルコース、およびアルカリ金属亜硫酸塩である。工程（f）では還元剤を使用しないことが好ましい。遷移金属酸化物材料中に過半量、例えば、それぞれのカソード活物質の遷移金属部分を参照して、少なくとも3モル%のマンガンが存在する場合、還元剤、または不活性雰囲気、またはその両方を組み合わせて使用することが好ましい。

30

【0116】

本発明のプロセスの工程（f）は、例えば、窒素またはアルゴンまたは二酸化炭素のような不活性ガスの雰囲気下で実施され得る。

【0117】

本発明の一実施形態では、工程（f）は、水酸化物の場合は9～13.5の範囲のpH値、好ましくは11～12.5のpH値、炭酸塩の場合は7.5～8.5の範囲のpH値で実施される。pH値とは、23で測定した母液のpH値を指す。

【0118】

工程（f）は、バッチ反応器で、または - 好ましくは - 連続的に、例えば、連続攪拌槽型反応器で、もしくは2つ以上のカスケード、例えば、2つもしくは3つの連続攪拌槽型反応器で実行され得る。

40

【0119】

本発明のプロセスの工程（f）は、空気下、不活性ガス雰囲気下、例えば、希ガスもしくは窒素雰囲気下、または還元雰囲気下で実施され得る。還元性ガスの例は、例えば、 SO_2 である。不活性ガス雰囲気下、特に窒素ガス下での作業が優先される。

【0120】

さらなる精製の目的で、工程（f）で回収された固体は、酸、例えば、塩酸またはより好ましくは硫酸に溶解され得る。

【0121】

50

本発明のプロセスを実施することにより、遷移金属であるニッケルおよびコバルトおよび、該当する場合は、マンガンも含有するカソード材料から、それらを非常に簡単にカソード活物質に変換することができる形態で回収することが可能である。特に、本発明のプロセスは、ニッケルおよびコバルトおよび、任意選択的に、マンガンなどの遷移金属の回収を可能にし、それらは、銅、鉄、および亜鉛などの許容可能な微量の不純物のみを含有し、例えば、銅が10 ppm未満、好ましくはさらに少ない、例えば、1~5 ppmである。

【0122】

本発明の一実施形態では、工程(c)で得られた固体Ni濃縮物は、0.2~30重量%、好ましくは1~20重量%の濃度の水溶液中の(重)炭酸水素アンモニウムで処理される。スラリーは、30~150の温度に加熱され得る。混合物の沸点を超える温度では、加熱は、圧力下で行われる。沸点以下では、系内に十分なアンモニアおよび二酸化炭素を維持するために圧力をかけることが有利である。

10

【0123】

(重)炭酸アンモニウムによる処理は、不活性雰囲気下で、または酸素の存在下、例えば、空気下で実施され得る。浸出または溶液はまた、追加のアンモニアおよび/または過酸化水素を含有し得る。

【0124】

(重)炭酸アンモニウム処理により、Niおよび、該当する場合は、CoおよびCuがアンモニウム錯体として溶解する。浸出液中の金属アンモニウム錯体の濃度は、金属で0.2~30重量%、好ましくは1~15重量%の範囲であり得る。この処理によって得られた溶液は固液分離にかけられ、主にNiおよび該当する場合はCoおよびCuアンモニウム錯体を含有する溶液と、該当する場合は他の遷移金属、すなわちMnおよびFeを主に含有する分離された固体残留物とが得られる。

20

【0125】

得られた溶液を加熱することができ、二酸化炭素でパーズすることによってアンモニアを取り除くことができる。この最初の炭酸Niによって、そしてより上昇した温度で有利により長く処理されると、炭酸Coも沈殿物として得られる。これにより、両方の金属を分離できる。本発明の一実施形態では、炭酸Niおよび炭酸Coは互いに分離されていない。沈殿した混合Ni/Co炭酸塩は母液から分離され、硫酸または他の酸で溶解して、対応するNiおよび該当する場合はCo塩の溶液を得ることができる。この溶液はまた、上記のように金属のNi、Co、またはMnでの処理によって除去され得る少量のCu塩を含有し得る。低濃度で含有され得るFeまたはAlなどの他の不純物は、上記のように2.5~8のpH値で水酸化物または炭酸塩の沈殿によって除去することもできる。

30

【0126】

精製されたNiおよび該当する場合はCo塩溶液から、NiおよびCo水酸化物が共沈する場合がある。

【0127】

本発明の一実施形態では、溶液をさらに処理して、例えば、溶媒抽出法によって、NiおよびCo塩を別々に抽出する。分離されたNiおよびCo塩から、当技術分野で知られている電気化学的方法を介して純金属が回収され得る。

40

【0128】

本発明は、実施例によってさらに例示される。

【0129】

金属不純物およびリンは、ICP-OES(誘導結合プラズマ-発光分光分析)またはICP-MS(誘導結合プラズマ-質量分析)を使用した元素分析によって測定された。全炭素は、燃焼後に熱伝導度検出器(CMD)で測定された。フッ素は、全フッ素の場合は燃焼後、またはイオン性フッ化物の場合はH₃PO₄蒸留後に、イオン感受性電極(ISE)で検出された。固体の相組成は、粉末X線回折法(PXRD)で測定された。

【0130】

50

N l : ノルマルリットル、標準状態 (1 気圧、 2 0) でのリットル。

特に明記されていない限り、パーセンテージは重量%を指す。重量% (% b y w e i g h t) および重量% (w t %) という表現は、互換的に使用され得る。言及されている場合は常に、「室温」および「周囲温度」という用語は、約 1 8 ~ 2 5 の温度を意味する。

【 0 1 3 1 】

実施例 1 :

工程 (a . 1) H ₂ の存在下での熱処理

同様のモル量のニッケル、コバルト、およびマンガンを含む 3 2 . 8 g の使用済みカソード活物質と、

グラファイトおよび煤および残留電解質の形態での 1 7 . 5 g の有機炭素と、
A l (0 . 6 g)、C u (0 . 5 g)、F (合計 : 2 . 2 g)、F e (0 . 5 5 g)、P (0 . 3 g)、Z n (0 . 0 4 g)、Z r (0 . 1 5 g)、M g (2 m g)、C a (6 m g) を含む 9 . 7 g のさらなる不純物と、を含む、機械的に処理された 6 0 g の量の電池スクラップを管炉内の黒鉛るつぼに入れ、アルゴン流 (2 0 N l / h) 下で 4 5 分間の間に 4 0 0 に加熱した。温度は、水素の流れが停止し、炉がアルゴンの流れの下で周囲温度に冷却されるまで、アルゴン中の 1 0 重量%の水素流 (2 2 N l / h) 下で 7 . 5 時間一定に維持された。るつぼから 5 0 . 1 g の熱処理材料が回収され、N i / C o 合金、グラファイト、および L i O H の X R D 信号が示された。

10

【 0 1 3 2 】

工程 (b . 1) 工程 (a . 1) で得られた生成物の水処理

【 0 1 3 3 】

工程 (a . 1) で得られた 5 . 5 g の材料を 5 3 m L の脱イオン水でスラリー化し、周囲温度で 3 0 分間攪拌し、次に濾過した。透明な濾液は、1 3 3 m g の L i ⁺、2 1 2 m g の水酸化物陰イオン、9 3 m g の炭酸イオン、1 3 m g のフッ化物イオンを含有していることがわかった。これは、リチウムの 6 5 % が L i O H として存在する状態で、4 6 % のリチウム浸出効率に相当する。

20

【 0 1 3 4 】

工程 (c . 1) 工程 (b . 1) の固体残留物から N i を除去するための固固分離

【 0 1 3 5 】

工程 (a . 1) から得られた 1 2 g の量の水素処理材料を 1 0 0 m l の脱イオン水中でスラリー化し、ソノトロードの助けを借りて 8 0 0 r p m でブレードスターを用いて 1 0 分間分散させた。スラリーは、E r i e z M a g n e t i c s E u r o p e L t d のラボスケールの高強度湿式磁石セパレーターシリーズ L モデル 4 に導入された。スチールウールは、キャニスターのセパレーターの極の間に配置された。マトリックスを 1 テスラで磁化させたまま、供給スラリーを 5 分以内にマトリックスにポンプで送った。非磁性画分を完全に回収するために、出口から透明で無色の溶液が得られるまで、付着した固体を脱イオン水ですすいだ。電場を除去した後、再び脱イオン水ですすぐことにより、磁性画分をキャニスターから除去した。回収された両方のスラリーを濾過し、オープンで乾燥させて、9 . 0 g の磁性画分および 1 . 2 5 g の非磁性画分を得た。非磁性画分には、8 6 重量%の炭素、ならびに 0 . 2 重量%未満の無機および有機フッ素が含有されていた。磁性画分の N i、C o、および M n 金属含有量は、5 2 重量%であった。

30

40

【 0 1 3 6 】

工程 (d . 1) : 工程 (b . 1) で得られた溶液からの L i 塩の回収

【 0 1 3 7 】

総量 7 9 m g のリチウムイオンを含む、工程 (b) で得られた 3 1 . 5 g の透明な濾液を、減圧下で濃縮乾固させた。フラスコに乾燥窒素を再充填し、アルゴンを充填したグローブボックスに移した。2 1 5 m g の固体材料が回収され、主に L i O H および微量の L i ₂ C O ₃ の X 線回折信号を示した。

【 0 1 3 8 】

工程 (e . 1) : 工程 (c . 1) で得られた固体 N i 濃縮物からの N i および C o の酸

50

性抽出

【0139】

攪拌した250 mLバッチ反応器において、工程(c.1)から磁性画分として得られた3.0 gの材料を50 gの脱イオン水に懸濁し、40 に加熱した。20.0 g脱イオン水中の33.4 g H_2SO_4 (96% H_2SO_4)の混合物をゆっくりと添加し、続いて3.47 g脱イオン水中の3.62 g H_2SO_4 (96% H_2SO_4)、1.2 gの過酸化水素水溶液(30% H_2O_2)の混合物を添加した。遅いガス発生が観察され、泡の形成はわずかであった。得られたスラリーを60 で3時間攪拌し、次に周囲温度に冷却した。得られた混合物をガラスフリットで濾過し、固体残留物を62.2 gの脱イオン水で洗浄した。各Ni、Co、およびMnの95%を超える浸出効率に対応する535 mg Ni、535 mg Co、423 mg Mnを含有する、111.4 gの赤色の透明な濾液が回収された。

10

【0140】

代替工程(e.1)：工程(c.1)で得られた固体Ni濃縮物からのNiおよびCoのアンモニア抽出

【0141】

攪拌された250 mLバッチ反応器において、工程(c.1)で磁性画分として得られた3.0 gの材料は、117 gの25%アンモニア水溶液、20 gの炭酸アンモニウム、および9 gの脱イオン水の混合物に懸濁され、攪拌しながら60 に加熱される。40.1 gの過酸化水素水溶液(30% H_2O_2)は、5時間にわたって攪拌しながら添加される。反応は、ガスの発生とともに発熱する。得られたスラリーを60 で3時間攪拌し、次に周囲温度に冷却する。得られた混合物をガラスフリットで濾過し、固形残留物を60.3 gの脱イオン水で洗浄する。204.7 gの暗色の透明な合わせ濾液が回収され、これは534 mg Ni、520 mg Co、2 mg Mnを含有し、NiおよびCoのそれぞれ95%および94%の浸出効率に対応するが、Mnの浸出効率は、わずか0.5%である。このようなアンモニア浸出プロセスは、Mnが後続の分離工程を妨害し得る場合に有利であり得る。

20

【0142】

実施例2：工程(a.1) H_2 の存在下での熱処理

同様のモル量のニッケル、コバルト、およびマンガンを含む55重量%の使用済みカソード活物質、グラファイトおよび煤および残留電解質の形態の29重量%の有機炭素、ならびにAl(1重量%)、Cu(0.8重量%)、F(合計：3.7重量%)、Fe(0.9重量%)、P(0.5重量%)、Zn(0.07重量%)、Zr(0.3重量%) Mg(<0.01重量%)、Ca(0.01重量%)を含有する、16重量%のさらなる不純物を含有する、機械的に処理された20 gの量の電池スクラップを回転オープンに入れ、アルゴン流(20 Nl/h)下で45分間、それぞれ400、410、420、430、450、470、500 に加熱する。それぞれの温度で、水素流(100%、20 Nl/h)下でさらに45分間温度を一定に維持する。その後、水素流を止め、アルゴン流下で炉を周囲温度まで放冷する。熱処理された材料は、オープンから回収され、Ni/Co合金、グラファイト、およびLiOHのXRD信号を示す。加熱された材料内のLiの量は、各加熱実験の後に測定される。

30

40

【0143】

工程(b.1) 工程(a.1)で得られた生成物の水処理

工程(a.1)で得られた5 gの材料を50 mLの脱イオン水でスラリー化し、周囲温度で30分間攪拌した後、濾過する。透明な濾液は、以下に列挙される濃度のリチウム、水酸化物、炭酸塩、およびフッ化物を含有していることがわかる(表1)。

【表 1】

表 1：H₂ 下での熱処理中の実験条件と浸出された濾液の分析。

温度[°C]	リチウム含量[mg]	炭酸塩含量[mg]	フッ化物含量[mg]	水酸化物含量[mg]	Li 浸出効率 [%]
400	145	105	14	216	55
410	157	70	16	278	58
420	142	75	15	253	52
430	147	80	15	241	55
450	145	100	16	214	52
470	134	120	17	190	51
500	140	115	17	212	48

10

【0144】

工程(c1)、(d1)および(e1)は、実施例1と同様に実行される。

【0145】

実施例3：工程(a.1) H₂ の存在下での熱処理

同様のモル量のニッケル、コバルト、およびマンガンを含む55重量%の使用済みカソード活物質、グラファイトおよび煤および残留電解質の形態の29重量%の有機炭素、ならびにAl(1重量%)、Cu(0.8重量%)、F(合計：3.7重量%)、Fe(0.9重量%)、P(0.5重量%)、Zn(0.07重量%)、Zr(0.3重量%)、Mg(<0.01重量%)、Ca(0.01重量%)を含有する16重量%のさらなる不純物を含有する、機械的に処理された20gの量の電池スクラップを回転オープンに入れ、アルゴン流(20Nl/h)下で45分間400に加熱する。温度は、表2に記載されているように、水素流(100%、20Nl/h)下で、15、30、45、60、150、または450分間一定に維持される。その後、水素流を止め、アルゴン流下で炉を周囲温度まで放冷する。熱処理された材料は、オープンから回収され、Ni/Co合金、グラファイト、およびLiOHのXRD信号を示す。加熱された材料内のLiの量は、各加熱実験の後に測定される。

20

【0146】

工程(b.1) 工程(a.1)で得られた生成物の水処理

工程(a.1)で得られた5gの材料を50mLの脱イオン水でスラリー化し、周囲温度で30分間攪拌した後、濾過する。透明な濾液は、以下に列挙された濃度のリチウム、水酸化物、炭酸塩、およびフッ化物を含有していることがわかる(表2)。

30

【表 2】

表 2：H₂ 雰囲気での加熱時間および浸出濾液の分析。

加熱時間[分]	リチウム含量[mg]	炭酸塩含量[mg]	フッ化物含量[mg]	水酸化物含量[mg]	Li 浸出効率 [%]
0	18	25	35	50	7
15	134	90	10	208	48
30	146	70	15	246	51
45	145	105	14	216	55
60	149	105	14	212	55
150	147	90	17	251	53
450	146	75	16	252	53

40

【0147】

工程(c1)、(d1)、および(e1)は、実施例1と同様に実行される。

【0148】

実施例4

工程(a.3) 熱処理前の溶媒処理

50

同様のモル量のニッケル、コバルト、およびマンガンを含む55重量%の使用済みカソード活物質、グラファイトおよび煤および残留電解質の形態の29重量%の有機炭素、ならびにAl(1重量%)、Cu(0.8重量%)、F(合計:3.7重量%)、Fe(0.9重量%)、P(0.5重量%)、Zn(0.07重量%)、Zr(0.3重量%)、Mg(<0.01重量%)、Ca(0.01重量%)を含有する16重量%のさらなる不純物を含有する、機械的に処理された750gの量の電池スクラップを2.5Lの水と混合し、周囲温度で60分間攪拌し、次に濾過した。

【0149】

工程(a.1)H₂の存在下での熱処理

【0150】

工程(a.3)で得られた20gの材料を回転オープンに入れ、アルゴン流(20Nl/h)下で45分間400に加熱する。温度は、水素/アルゴン混物流(20Nl/h)下で数時間一定に維持される;以下の表3に記載されているように、水素濃度はそれぞれ3、5、7、10、14、25、35、または100体積%である。その後、水素流を止め、アルゴン流下で炉を周囲温度まで放冷する。熱処理された材料は、オープンから回収され、Ni/Co合金、グラファイト、およびLiOHのXRD信号を示す。加熱された材料内のLiの量は、各加熱実験の後に測定される。

【0151】

工程(b.1)工程(a.1)で得られた生成物の水処理

工程(a.1)で得られた5gの材料を50mLの脱イオン水でスラリー化し、周囲温度で30分間攪拌した後、濾過する。透明な濾液は、以下に列挙された濃度のリチウム、水酸化物、炭酸塩、およびフッ化物を含有していることがわかる(表3)。

【表3】

表3:加熱中のH₂濃度と浸出濾液の分析

ガス混合物中のH ₂ 濃度[体積%]	加熱時間[h]	リチウム含量[mg]	炭酸塩含量[mg]	フッ化物含量[mg]	水酸化物含量[mg]	Li浸出効率[%]
3	8	97	75	14	147	36
5	8	148	65	13	290	53
7	8	160	60	12	320	57
10	8	141	105	13	260	56
14	4	153	100	14	265	60
25	3	144	100	17	267	57
35	2.5	146	105	16	271	58
100	0.75	166	105	14	289	65

【0152】

工程(c1)、(d1)、および(e1)は、実施例1と同様に実行される。

本開示の態様として、以下のものを挙げることができる。

[1]

ニッケルを含有する使用済みリチウムイオン電池からの遷移金属の回収のためのプロセスであって、前記プロセスは、

(a)リチウムイオン電池に由来し、不純物としてフッ素化合物および/またはリン化合物を含有する、リチウム含有遷移金属酸化物材料を、H₂の存在下で200~900の範囲の温度に加熱することと、

(b)工程(a)で得られた生成物の水性媒体による処理と、

(c)工程(b)の固体残留物からNiを除去するための固固分離と、

(d)工程(b)で得られた溶液からの水酸化物または塩としてのLiの回収と、

(e)工程(c)で得られた固体Ni濃縮物からのNiおよび該当する場合はCoの抽出と、の工程を含む、プロセス。

[2]

ニッケルを含有する使用済みリチウムイオン電池からの遷移金属の回収のためのプロセ

10

20

30

40

50

スであって、前記プロセスは、

(a) リチウム含有遷移金属酸化物材料を H 2 の存在下で 2 0 0 ~ 9 0 0 の範囲の温度に加熱することと、

(b) 工程 (a) で得られた生成物の水性媒体による処理と、

(c) 工程 (b) の固体残留物から Ni を除去するための固固分離と、

(d) 工程 (b) で得られた溶液からの水酸化物または塩としての Li の回収と、

(e) 工程 (c) で得られた固体 Ni 濃縮物からの Ni および該当する場合は Co の抽出と、の工程を含み、

工程 (a) で加熱された前記リチウム含有遷移金属酸化物材料は、リチウムイオン電池に由来し、前記リチウム含有遷移金属酸化物材料の重量と比較して、2 重量% ~ 8 重量% の範囲のフッ素、および / または 0 . 2 重量% ~ 2 重量% の範囲のリンを含有する、プロセス。

10

[3]

工程 (a) における加熱温度が、3 5 0 ~ 5 0 0 の範囲であり、好ましくは 3 5 体積% 以上の水素が、工程 (a) に存在し、工程 (a) における加熱温度が、3 5 0 ~ 4 5 0 の範囲である、態様 1 または 2 に記載のプロセス。

[4]

工程 (a) で使用される前記リチウム含有遷移金属酸化物材料が、ケーシング、配線、または回路を機械的に取り外して放電した後、リチウムイオン電池から得られ、前記材料が、本工程 (a) に供される前に、酸化条件下で 4 0 0 以上の温度にさらされない、態様 1 または 2 または 3 に記載のプロセス。

20

[5]

工程 (e) が、

- 工程 (c) で得られた固体 Ni 濃縮物の製錬；

- 工程 (c) で得られた固体 Ni 濃縮物の、硫酸、塩酸、硝酸、メタンスルホン酸、シユウ酸、およびクエン酸、または前述のものうちの少なくとも 2 つの組み合わせから選択される酸による処理；

- 工程 (c) で得られた Ni 濃縮物の (重) 炭酸アンモニウムによる処理；

のうちの 1 つ以上、好ましくは上記の工程のうちの 1 つを含む、態様 1 ~ 4 のいずれかに記載のプロセス。

30

[6]

工程 (e) が、工程 (c) で得られた Ni 濃縮物を、アンモニア、アミンの水溶液、アンモニア、炭酸アンモニウム、またはアンモニアと二酸化炭素の混合物などの塩基で処理することを含む、態様 1 ~ 4 のいずれかに記載のプロセス。

[7]

Ni および該当する場合は Co 塩を含有する溶液をアンモニアまたはアルカリ金属水酸化物で処理して、2 . 5 ~ 8 の範囲の pH 値を有する溶液を得る、態様 5 および 6 のいずれかに記載のプロセス。

[8]

Ni および該当する場合は Co 塩を含有する溶液が、金属ニッケル、金属コバルト、もしくは金属マンガン、または前述のものうちの少なくとも 2 つの任意の組み合わせで処理される、態様 5 および 6 のいずれかに記載のプロセス。

40

[9]

工程 (b) の前に、炭素または有機ポリマーが乾式固固分離法によって除去される、態様 1 ~ 8 のいずれかに記載のプロセス。

[1 0]

工程 (d) において、リチウムが水酸化リチウムとして回収されることを含む、態様 1 ~ 9 のいずれかに記載のプロセス。

[1 1]

工程 (d) において、リチウムが炭酸塩として沈殿によって回収されることを含む、態

50

様 1 ~ 1 0 のいずれかに記載のプロセス。

[1 2]

追加の工程 (f) を含み、工程 (f) は、ニッケルならびに、該当する場合は、コバルトおよび / またはマンガンを、(混合) 水酸化物、オキシ水酸化物、または炭酸塩として、例えば、p H 値を 8 を超える値に上げることによって沈殿させることを含み、工程 (f) は、好ましくは、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、アンモニア、および水酸化カリウムからなる群から選択される少なくとも 1 つの薬剤の添加によって実施される、態様 1 ~ 1 1 のいずれかに記載のプロセス。

[1 3]

工程 (a) が、蒸気の下で実施される、態様 1 ~ 1 2 のいずれかに記載のプロセス。

10

[1 4]

工程 (a) が、石灰、石英、シリカ、またはケイ酸塩の下で実施される、態様 1 ~ 1 3 のいずれかに記載のプロセス。

[1 5]

工程 (a) の前に追加の工程を含み、前記追加の工程が、使用済みリチウムイオン電池からの材料を水および / または有機溶媒と接触させ、続いて固液分離工程を含む、態様 1 ~ 1 4 のいずれかに記載のプロセス。

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 2 2 B	3/04 (2006.01)	C 2 2 B	3/04	
C 2 2 B	3/14 (2006.01)	C 2 2 B	3/14	
C 2 2 B	3/22 (2006.01)	C 2 2 B	3/22	
C 2 2 B	3/44 (2006.01)	C 2 2 B	3/44	1 0 1 A
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	1 0 2
C 2 2 B	26/12 (2006.01)	C 2 2 B	26/12	

イヒスハーフェン, カール - ボッシュ - シュトラーセ 3 8

(72)発明者

アデルマン, トルベン

ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルートヴィヒスハーフェン, カール - ボッシュ - シュトラーセ 3 8

(72)発明者

シェール - アルント, ケルスティン

ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルートヴィヒスハーフェン, カール - ボッシュ - シュトラーセ 3 8

(72)発明者

ゲルク, ビルギット

ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルートヴィヒスハーフェン, カール - ボッシュ - シュトラーセ 3 8

合議体

審判長 土居 仁士

審判官 丸山 高政

審判官 衣鳩 文彦

(56)参考文献

特開 2 0 1 2 - 2 2 9 4 8 1 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 2 6 0 8 8 (J P , A)

特開 2 0 1 2 - 2 0 4 0 0 0 (J P , A)

(58)調査した分野

(Int.Cl., D B 名)

H01M

C01D

C22B