

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2023-51657
(P2023-51657A)

(43)公開日 令和5年4月11日(2023.4.11)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 B 26/12 (2006.01)	C 2 2 B 26/12	4 K 0 0 1
C 2 2 B 7/00 (2006.01)	C 2 2 B 7/00	C 4 K 0 5 8
C 2 2 B 3/06 (2006.01)	C 2 2 B 3/06	5 H 0 3 1
C 2 2 B 3/20 (2006.01)	C 2 2 B 3/20	
C 2 2 B 3/26 (2006.01)	C 2 2 B 3/26	
審査請求 有 請求項の数 7 O L (全8頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願2021-198433(P2021-198433)	(71)出願人 391023415 株式会社アサカ理研 福島県郡山市田村町金屋字マセ口47番地
(22)出願日 令和3年12月7日(2021.12.7)	
(11)特許番号 特許第7060899号(P7060899)	
(45)特許公報発行日 令和4年4月27日(2022.4.27)	
(31)優先権主張番号 特願2021-161272(P2021-161272)	(74)代理人 110000800 弁理士法人創成国際特許事務所
(32)優先日 令和3年9月30日(2021.9.30)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72)発明者 山田 慶太 福島県郡山市田村町金屋字マセ口47番地 株式会社アサカ理研内
	(72)発明者 佐久間 幸雄 福島県郡山市田村町金屋字マセ口47番地 株式会社アサカ理研内
	(72)発明者 平岡 太郎 福島県郡山市田村町金屋字マセ口47番地 株式会社アサカ理研内
	最終頁に続く

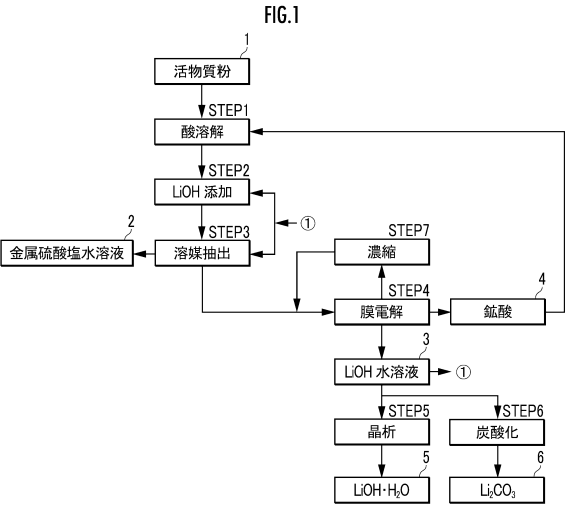
(54)【発明の名称】 廃リチウムイオン電池からのリチウム回収システム

(57)【要約】

【課題】高い回収率でリチウムを回収することができ、資源循環が可能である廃リチウムイオン電池からの有価金属の回収システムを提供する。

【解決手段】本発明の廃リチウムイオン電池からの有価金属の回収システムは、廃リチウムイオン電池を前処理して得られた活物質粉1を鉱酸にて溶解し、得られた酸溶解液に水酸化リチウムを添加した後、該活物質粉に含まれる金属のうち、リチウムを除く少なくとも1種の金属を溶媒抽出により分離し、該溶媒抽出の残液として第1のリチウム塩水溶液を得る。イオン交換膜を用いて第1のリチウム塩水溶液を電解する。電解により得られた水酸化リチウム水溶液を、酸溶解液に添加する水酸化リチウムとして用いるか、溶媒抽出に用いる。電解により得られた酸を鉱酸として用いる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

廃リチウムイオン電池を前処理して得られた活物質粉を鉱酸にて溶解して少なくともリチウムを含む該活物質の酸溶解液を得る工程と、

該酸溶解液に水酸化リチウムを添加する工程と、

水酸化リチウムを添加した該酸溶解液から、該活物質粉に含まれる金属のうち、リチウムを除く少なくとも 1 種の金属を溶媒抽出により分離し、該溶媒抽出の残液として第 1 のリチウム塩水溶液を得る工程とを備える廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システムであって、

イオン交換膜を用いて該第 1 のリチウム塩水溶液を電解し、水酸化リチウム水溶液と、
酸と、該第 1 のリチウム塩水溶液よりも希薄な第 2 のリチウム塩水溶液とを得る工程と、

該水酸化リチウム水溶液の一部を酸溶解液に添加する水酸化リチウムとして用いるか、
又は該溶媒抽出に用い、該酸を該鉱酸として用いる工程とを備えることを特徴とする廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システム。

【請求項 2】

請求項 1 記載の廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システムにおいて、前記第 2 のリチウム塩水溶液を濃縮し、前記第 1 のリチウム塩水溶液に添加することを特徴とする廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システム。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 記載の廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システムにおいて、前記鉱酸は、塩酸、硫酸、硝酸からなる群から選択される 1 種の酸であること特徴とする廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システム。

【請求項 4】

請求項 3 記載の廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システムにおいて、前記鉱酸は塩酸であることを特徴とする廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システム。

【請求項 5】

請求項 3 記載の廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システムにおいて、イオン交換膜を用いて前記第 1 のリチウム塩水溶液を電解して得られた塩素と水素とを反応させて生成した塩酸を前記鉱酸として用いることを特徴とする廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システム。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 請求項 5 のいずれか 1 項記載の廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システムにおいて、前記電解に用いる電力は、再生可能エネルギーによって得られた電力であること特徴とする廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システム。

【請求項 7】

請求項 6 記載の廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システムにおいて、前記再生可能エネルギーによって得られた電力は、太陽光発電によって得られた電力又は風力発電によって得られた電力であること特徴とする廃リチウムイオン電池からの有価金属の回収システム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、廃リチウムイオン電池を前処理して得られた活物質粉に含まれる金属を湿式プロセスにて分離してリチウムを回収する廃リチウムイオン電池からのリチウム回収システムに関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、リチウムイオン電池の普及に伴い、廃リチウムイオン電池からコバルト、ニッケル、マンガン、リチウム等の有価金属を回収し、前記リチウムイオン電池の材料として再利用する方法が検討されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

従来、前記廃リチウムイオン電池から前記有価金属を回収する際には、該廃リチウムイオン電池を加熱処理（焙焼）、粉砕、分級する等して得られた前記有価金属を含む粉末（以下、活物質粉という）からコバルト、ニッケル、マンガン、リチウムを湿式プロセスにて分離精製することが行われている（例えば、特許文献 1、2 参照）。

【 0 0 0 4 】

尚、本願において、廃リチウムイオン電池とは、電池製品としての寿命が消尽した使用済みのリチウムイオン電池、製造工程で不良品等として廃棄されたりチウムイオン電池、製造工程において製品化に用いられた残余の正極・負極材料等を意味する。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特許第 6 8 3 5 8 2 0 号公報

【 特許文献 2 】 特許第 6 8 6 9 4 4 4 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、前記従来の湿式プロセスでは、アルカリ源として回収目的物であるリチウム化合物以外の化合物を使用しているため、リチウム以外の陽イオン濃度が高くなり、同時にリチウムイオン濃度が低下する。この結果、前記従来の湿式プロセスでは、目的物であるリチウムの回収率が著しく低下し、また、アルカリ源として用いたリチウム化合物以外の化合物は、塩として排出されてしまい、資源循環することができないという不都合がある。ここで、前記リチウム化合物としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等を挙げることができる。

【 0 0 0 7 】

本発明は、かかる不都合を解消して、高い回収率でリチウムを回収することができ、資源循環が可能である廃リチウムイオン電池からの有価金属の回収システム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 】

【 0 0 0 8 】

かかる目的を達成するために、本発明の廃リチウムイオン電池からの有価金属の回収システムは、廃リチウムイオン電池を前処理して得られた活物質粉を鉱酸にて溶解して少なくともリチウムを含む該活物質の酸溶解液を得る工程と、該酸溶解液に水酸化リチウムを添加する工程と、水酸化リチウムを添加した該酸溶解液から、該活物質粉に含まれる金属のうち、リチウムを除く少なくとも 1 種の金属を溶媒抽出により分離し、該溶媒抽出の残液として第 1 のリチウム塩水溶液を得る工程とを備える廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システムであって、イオン交換膜を用いて該第 1 のリチウム塩水溶液を電解し、水酸化リチウム水溶液と、酸と、該第 1 のリチウム塩水溶液よりも希薄な第 2 のリチウム塩水溶液とを得る工程と、該水酸化リチウム水溶液の一部を酸溶解液に添加する水酸化リチウムとして用いるか、又は該溶媒抽出に用い、該酸を該鉱酸として用いる工程とを備えることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

本発明の廃リチウムイオン電池からの有価金属の回収システムでは、まず、前記廃リチウムイオン電池を前処理して得られた活物質粉を鉱酸にて溶解して少なくともリチウムを含む該活物質の酸溶解液を得る。前記酸溶解液は、前記活物質粉に含まれていた有価金属を含んでおり、該有価金属としては、前記リチウムの他に、例えば、鉄、アルミニウム、マンガン、コバルト、ニッケル等の金属を挙げることができる。

【 0 0 1 0 】

次に、本発明の廃リチウムイオン電池からの有価金属の回収システムでは、前記酸溶解液に水酸化リチウムを添加する。この結果、前記酸溶解液の pH を調整（中和）すること

10

20

30

40

50

ができる。

【 0 0 1 1 】

次に、本発明の廃リチウムイオン電池からの有価金属の回収システムでは、水酸化リチウムを添加した前記酸溶解液から、該活物質粉に含まれる金属のうち、リチウムを除く少なくとも１種の金属を溶媒抽出により分離する。この結果、前記溶媒抽出の残液として第１のリチウム塩水溶液を得ることができる。

【 0 0 1 2 】

次に、本発明の廃リチウムイオン電池からの有価金属の回収システムでは、イオン交換膜を用いて前記第１のリチウム塩水溶液を電解する。このようにすると、水酸化リチウム水溶液と、酸と、前記第１のリチウム塩水溶液よりも希薄な第２のリチウム塩水溶液とを得ることができる。

10

【 0 0 1 3 】

そこで、本発明の廃リチウムイオン電池からの有価金属の回収システムでは、前記水酸化リチウム水溶液の一部を酸溶解液に添加する水酸化リチウムとして用いるか、又は該溶媒抽出に用いる。また、前記酸を前記鉍酸として用いる。

【 0 0 1 4 】

上述のように、本発明の廃リチウムイオン電池からの有価金属の回収システムによれば、アルカリ源としてリチウム化合物である水酸化リチウムを用いるので、リチウムの回収率を向上させることができ、リチウム化合物以外のアルカリ源となる化合物が排出されることがない。また、本発明の廃リチウムイオン電池からの有価金属の回収システムによれば、前記酸溶解液の溶媒抽出の残液として得られた第１のリチウム塩水溶液を電解することにより得られた前記水酸化リチウムと前記鉍酸とを、前記電解より前の工程に戻すことにより、資源循環を行うことができる。

20

【 0 0 1 5 】

また、本発明の廃リチウムイオン電池からの有価金属の回収システムにおいては、前記第２のリチウム塩水溶液を濃縮し、前記第１のリチウム塩水溶液に添加することが好ましい。このようにすることにより、前記第２のリチウム塩水溶液が排出されずに回収されるので、さらにリチウムの回収率を向上させることができ、資源循環を行うことができる。

【 0 0 1 6 】

また、本発明の廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システムにおいては、前記鉍酸は、例えば、塩酸、硫酸、硝酸からなる群から選択される１種の酸を用いることができるが、塩酸を用いることが好ましい。本発明の廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システムにおいて、前記鉍酸に塩酸を用いる場合、イオン交換膜を用いて前記第１のリチウム塩水溶液を電解すると、塩素ガスと水素ガスとを得ることができる。そこで、前記塩素ガスと前記水素ガスとを反応させて塩酸を生成させ、生成した塩酸を前記鉍酸として用いることが好ましい。

30

【 0 0 1 7 】

また、本発明の廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システムにおいて、前記電解に用いる電力は、再生可能エネルギーによって得られた電力であることが好ましく、前記再生可能エネルギーによって得られた電力としては、例えば、太陽光発電によって得られた電力又は風力発電によって得られた電力を挙げることができる。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 8 】

【 図 １ 】 本発明の廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システムの構成を示す説明図。

【 図 ２ 】 本発明の廃リチウムイオン電池からのリチウムの回収システムに用いるイオン交換膜電解槽の構造を示す説明的断面図。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 9 】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

50

【 0 0 2 0 】

図 1 に示すように、本実施形態の廃リチウムイオン電池からの有価金属の回収システム（以下、回収システムと略記する）は、活物質粉 1 を出発物質とする。

【 0 0 2 1 】

活物質粉 1 は、前記廃リチウムイオン電池が電池製品としての寿命が消尽した使用済みのリチウムイオン電池、又は、製造工程で不良品等として廃棄されたリチウムイオン電池である場合には、まず、塩水中で放電処理を行い、残留している電荷を全て放電させ、次いで、該廃リチウムイオン電池の筐体に開口部を形成した後、例えば、100～800 の範囲の温度で加熱処理（焙焼）した後、ハンマミル、ジョークラッシャー等の粉砕機で粉砕し、該廃リチウムイオン電池を構成する筐体、集電体等を篩分けにより除去（分級）することにより得ることができる。あるいは、前記放電処理後の前記廃リチウムイオン電池を前記粉砕機で粉砕し、前記筐体、集電体等を篩分けにより除去した後、前記範囲の温度で加熱処理することにより、活物質粉 1 を得るようにしてもよい。

10

【 0 0 2 2 】

また、前記廃リチウムイオン電池が、製造工程において製品化に用いられた残余の正極材料等である場合には、前記放電処理及び開口部の形成を行うことなく、前記範囲の温度で加熱処理した後に前記粉砕機で粉砕し、集電体等を篩分けにより除去して活物質粉 1 を得るようにしてもよく、前記粉砕機で粉砕し、集電体等を篩分けにより除去した後に前記範囲の温度で加熱処理して活物質粉 1 を得るようにしてもよい。

【 0 0 2 3 】

本実施形態の回収システムでは、次に、STEP 1 で活物質粉 1 を鉱酸に溶解して、少なくともリチウムを含む活物質粉 1 の酸溶解液を得る。前記鉱酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸からなる群から選択される 1 種の酸を用いることができるが、塩酸であることが好ましい。活物質粉 1 は、前記リチウムの他に、鉄、アルミニウム、マンガン、コバルト、ニッケル等の有価金属を含んでいる。

20

【 0 0 2 4 】

前記酸溶解液は、次に、STEP 2 で水酸化リチウム（ LiOH ）が添加されることにより前記鉱酸が中和される。前記中和後の前記酸溶解液は、次に、STEP 3 で溶媒抽出に供せられる。前記溶媒抽出では、前記有価金属のうち、リチウムを除く、マンガン、コバルト、ニッケルが各別に溶媒抽出され、あるいは鉄、アルミニウムが分離されそれぞれの金属硫酸塩水溶液 2 として除去され、第 1 のリチウム塩水溶液を得ることができる。前記第 1 のリチウム塩水溶液に含まれるリチウム塩は、STEP 1 の酸溶解で塩酸を用いた場合には塩化リチウムとなる。

30

【 0 0 2 5 】

本実施形態の回収システムでは、次に、ステップ 4 でイオン交換膜を用いて、前記第 1 のリチウム塩水溶液を電解する。本実施形態では前記イオン交換膜を用いる電解を膜電解という。前記ステップ 4 の膜電解は、例えば、図 2 に示す電解槽 11 を用いて行うことができる。

【 0 0 2 6 】

電解槽 11 は、一方の内側面に陽極板 12 を備え、陽極板 12 と対向する内側面に陰極板 13 を備え、陽極板 12 は電源の陽極 14 に接続され、陰極板 13 は電源の陰極 15 に接続されている。また、電解槽 11 は、イオン交換膜 16 により、陽極板 12 を備える陽極室 17 と、陰極板 13 を備える陰極室 18 とに区画されている。

40

【 0 0 2 7 】

電解槽 11 では、陽極室 17 に前記第 1 のリチウム塩水溶液として例えば塩化リチウムを供給して電解を行うと、塩化物イオンが陽極板 12 上で塩素ガス（ Cl_2 ）を生成する一方、リチウムイオンはイオン交換膜 16 を介して陰極室 18 に移動する。

【 0 0 2 8 】

陰極室 18 では水（ H_2O ）が水酸化物イオン（ OH^- ）と水素イオン（ H^+ ）とに電離し、水素イオンが陰極板 13 上で水素ガス（ H_2 ）を生成する一方、水酸化物イオンが

50

リチウムと化合して水酸化リチウム水溶液 3 を生成する。

【 0 0 2 9 】

前記膜電解に要する電力には、例えば、太陽光発電により得られた電力又は、風力発電により得られた電力等の再生可能エネルギーによって得られた電力を用いることができる。

【 0 0 3 0 】

本実施形態では、前記膜電解で生成した水素ガス (H_2) と塩素ガス (Cl_2) とを反応させることにより、鉱酸 4 としての塩酸を得ることができ、鉱酸 4 は S T E P 1 で活物質粉 1 の溶解に用いることができる。

【 0 0 3 1 】

前記膜電解により得られた水酸化リチウム水溶液 3 は、S T E P 5 で晶析により水酸化リチウム一水和物 ($LiOH \cdot H_2O$) として回収することもでき、S T E P 6 で炭酸化することにより、炭酸リチウム (Li_2CO_3) として回収することもできる。前記炭酸化は、水酸化リチウム水溶液 3 を、炭酸ガス (CO_2) と反応させることにより行うことができる。

【 0 0 3 2 】

また、本実施形態では、前記膜電解により得られた水酸化リチウム水溶液 3 の一部を、S T E P 2 で酸溶解液に添加する水酸化リチウムとして用いるか、又は S T E P 3 で溶媒抽出に用いる。

【 0 0 3 3 】

水酸化リチウム水溶液 3 を S T E P 3 で溶媒抽出に用いる場合、水酸化リチウム水溶液 3 は抽出溶媒に添加される。S T E P 3 で溶媒抽出に用いられる抽出溶媒は陽イオン交換抽出剤であるので、継続して使用すると液性が酸性側に偏り抽出率が低下するが、水酸化リチウム水溶液 3 を添加することにより、抽出率の低下を抑制することができる。

【 0 0 3 4 】

また、水酸化リチウム水溶液 3 を S T E P 3 で溶媒抽出に用いる場合、水酸化リチウム水溶液 3 は、各別に行われるマンガン、コバルト、ニッケルの溶媒抽出の少なくとも 1 つの溶媒抽出に用いることができる。

【 0 0 3 5 】

また、前記膜電解では、前記第 1 のリチウム塩水溶液が電解される結果、該第 1 のリチウム塩水溶液より希薄な第 2 のリチウム塩水溶液が生成する。そこで、本実施形態では、前記第 2 のリチウム塩水溶液を S T E P 7 で濃縮し、前記第 1 のリチウム塩水溶液に添加する。S T E P 7 で濃縮は、例えば逆浸透膜 (R O 膜) を用いて行うことができる。

【 0 0 3 6 】

本実施形態の回収システムによれば、リチウム以外のアルカリ源が供給されないので高濃度のリチウム塩水溶液を得ることができる。また、前記高濃度のリチウム塩水溶液を電解することにより水酸化リチウムを得ることができるためリチウムの回収率を向上させることができる。さらに、本実施形態の回収システムによれば、リチウム以外の不要なアルカリ源が存在しないので電解により得られた水酸化リチウムをそのまま工程に戻すことができ資源循環を可能とすることができる。

【 符号の説明 】

【 0 0 3 7 】

1 ... 活物質粉、 2 ... 金属硫酸塩水溶液、 3 ... 水酸化リチウム水溶液、 4 ... 鉱酸、
1 1 ... 電解槽、 1 6 ... イオン交換膜。

10

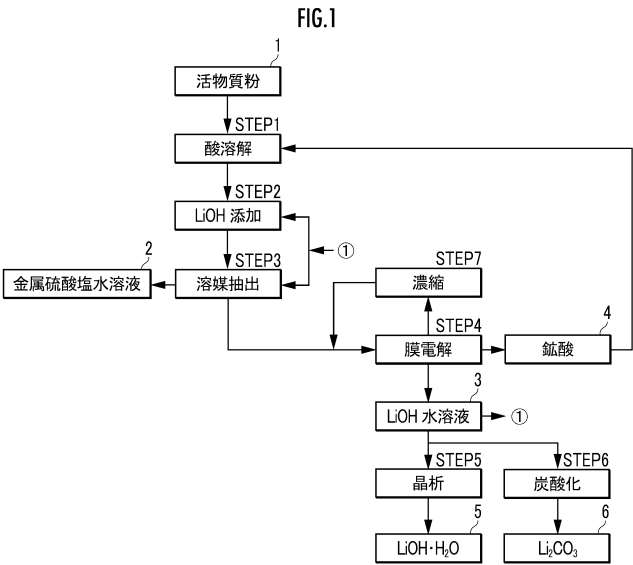
20

30

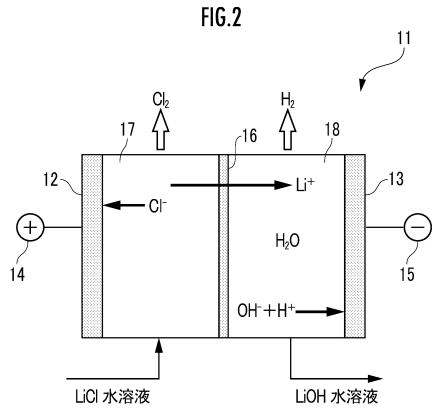
40

50

【 図 面 】
【 図 1 】



【 図 2 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
<i>C 2 5 C</i> <i>3/02 (2006.01)</i>	<i>C 2 5 C</i> 3/02 A	
<i>H 0 1 M</i> <i>10/54 (2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i> 10/54	

F ターム (参考)	4K001	AA34 BA22 CA01 CA02 CA11 DB03 DB04 DB05 DB26
	4K058	AA23 BA02 BB04 CA05
	5H031	RR02