

明 細 書

発明の名称：

再生正極材前駆体、再生正極材およびそれらの製造方法、並びに再生リチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、被処理対象であるリチウムイオン二次電池より回収された回収材から再生された、再生正極材前駆体、再生正極材およびそれらの製造方法、並びに当該再生正極材を用いた再生リチウムイオン二次電池に係る。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、エレクトロニクス分野から自動車分野まで急速に用途が広がっている。特に、自動車分野においては、プラグインハイブリッド車（PHEV）やバッテリー電気自動車（BEV）に代表されるハイブリッド自動車用途や電気自動車用途として、ユニットの高容量化による大型電池の需要が急増することが予想される。大型電池の需要が急増は、運輸業の分野においてCO₂排出量の削減要請が強いことにも起因する。このリチウムイオン二次電池の需要拡大に伴い、製品寿命を終えたリチウムイオン二次電池の量も増大する。以降、リチウムイオン二次電池のことを「LIB」ともいう。

[0003] 一方、LIBは、その正極材として高価な金属材料を使用していることから、製品寿命を終えたLIBから金属材料をリサイクルすることは、工業的に重要な課題である。

[0004] 例えば特許文献1では、Co、NiおよびMnから選択される少なくとも二種からなる金属群と不純物とを含有する廃電池、廃正極材またはこれらの混合物から不純物を除去し、金属群を、当該金属塩の混合物として回収している。そして、特許文献1では、回収された金属塩の混合物を用いて正極材を製造することを提案している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許5847742号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、製品寿命を終えた廃L I Bから金属材料をリサイクルするためには、リサイクルに伴う環境負荷が少ないことや、リサイクルのコストが低廉であることが求められる。ところが、例えば、特許文献1に記載の方法は、複雑な分離工程と高コストな抽出剤を多用するものであり、リサイクルに伴う環境負荷が大きいことや、コストが嵩むことが懸念される。

[0007] 一例を挙げると、PHEVやBEV等のような車載用のL I Bのセルは、強い機械的衝撃、あらゆる種類の液体の浸入、火災、高温に耐える堅牢なパッケージが必要とされる。L I Bのセル内にあるL I B積層体は、通常、内部部品（正極、負極、セパレータ）と外装カバーに分解される。特許文献1に記載の方法では上記セルを解体する必要がある。そのため、特許文献1に記載の方法では、感電や火災、化学物質への曝露に対する安全対策が必要である。また、L I B積層体の堅牢なパッケージは、上記セルから正極活物質を機械的に取り出すことを複雑化している。これは、先に述べた大型電池の需要が急増して廃L I Bの処理量が増えればより顕著な課題となる。

[0008] 本発明は上述の状況の下で為されたものであり、その解決しようとする課題は、処理対象であるL I Bを、少ない環境負荷と低廉なリサイクルコストで再生可能にすることである。

[0009] 上記課題とは別の課題であるが、再生品である再生L I Bは、再生前のL I Bの新品に比べると、電池性能という点でどうしてもイメージが良くない。

[0010] 本発明の別の課題は、新品と比べたとき、電池性能という面で付加価値（プレミアム）をもたらすことが可能な再生正極材前駆体、再生正極材および再生L I Bを提供することである。

[0011] なお、本発明において「再生正極材前駆体」とは、当該再生正極材前駆体

へ、所定量のリチウム化合物を加えて混合物とし、当該混合物を焼成することで再生正極材が得られる材料のことをいう。

課題を解決するための手段

- [0012] 上述の課題を解決する第1の発明は、
ニッケル、コバルトおよびマンガンのうち少なくとも1種からなる金属元素 α と、
鉄、銅およびアルミニウムのうち少なくとも1種からなる金属元素 β と、
を含む再生正極材前駆体であって、
前記再生正極材前駆体に対する前記金属元素 β の含有量は0.5～20質量%である、再生正極材前駆体である。
- [0013] 第2の発明は、
前記再生正極材前駆体に対する金属元素 α の含有量は30質量%以上である、第1の発明に記載の再生正極材前駆体である。
- [0014] 第3の発明は、
前記再生正極材前駆体において、金属元素 α の含有量／金属元素 β の含有量の値は6.0以上である、第1～第2の発明のいずれかに記載の再生正極材前駆体である。
- [0015] 第4の発明は、
前記金属元素 α は、前記金属元素 α の水酸化物を主成分として該再生正極材前駆体に含有される、第1～第3の発明のいずれかに記載の再生正極材前駆体である。
- [0016] 第5の発明は、
前記金属元素 β は、前記金属元素 β の水酸化物を主成分として該再生正極材前駆体に含有される、第1～第4の発明のいずれかに記載の再生正極材前駆体である。
- [0017] 第6の発明は、
前記再生正極材前駆体に対する、Caの含有量は0.03～0.08質量%であり、且つ、Mgの含有量は0.02～0.04質量%である、第1～

第5の発明のいずれかに記載の再生正極材前駆体である。

[0018] 第7の発明は、

リチウムと、

ニッケル、コバルトおよびマンガンのうち少なくとも1種からなる金属元素 α と、

酸化鉄、酸化銅および酸化アルミニウムのうち少なくとも1種からなる化合物 β と、を含む再生正極材であって、

前記再生正極材に対する前記化合物 β の含有量は0.5～20質量%である、再生正極材である。

[0019] 第8の発明は、

前記再生正極材に対する前記金属元素 α の含有量は40質量%以上である、第7の発明に記載の再生正極材である。

[0020] 第9の発明は、

前記化合物 β を構成する金属元素であって鉄、銅およびアルミニウムのうち少なくとも1種からなる金属元素を金属元素 β としたとき、

前記再生正極材において、金属元素 α の含有量／金属元素 β の含有量の値は6.0以上である、第7～第8の発明のいずれかに記載の再生正極材である。

[0021] 第10の発明は、

前記再生正極材に対する、Caの含有量は0.03～0.08質量%であり、且つ、Mgの含有量は0.02～0.04質量%である、第7～第9の発明のいずれかに記載の再生正極材である。

[0022] 第11の発明は、

正極と、負極と、セパレーターと、電解質とを備える再生リチウムイオン二次電池であって、

前記正極は、第7～第10の発明のいずれかに記載の再生正極材により構成される、再生リチウムイオン二次電池である。

[0023] 第12の発明は、

ニッケル、コバルトおよびマンガンのうち少なくとも1種からなる金属元素 α と、

鉄、銅およびアルミニウムのうち少なくとも1種からなる金属元素 β と、を含む再生正極材前駆体の製造方法であって、

被処理対象物であるリチウムイオン二次電池を加熱し、熱処理物を得る熱処理工程と、

前記熱処理物を破碎して破碎物を得る破碎工程と、

前記破碎物に対して物理的選別を行って物理的処理物を得る際、前記物理的処理物において前記金属元素 α を濃縮する物理的選別工程と、を有し、

前記再生正極材前駆体に対する前記金属元素 β の含有量を0.5～20質量%とする、再生正極材前駆体の製造方法である。

[0024] 第13の発明は、

前記熱処理工程を700℃以上で行い、

前記物理的処理物へ酸性溶液を加え、前記金属元素 α および前記金属元素 β が溶解した酸処理溶液を得る酸処理工程と、

前記酸処理溶液とアルカリ溶液とを混合し、溶解していた前記金属元素 α および前記金属元素 β を沈殿させ、再生正極材前駆体を得るアルカリ処理工程と、をさらに有する、第12の発明に記載の再生正極材前駆体の製造方法である。

[0025] 第14の発明は、

前記物理的選別工程において、前記破碎物に対する前記金属元素 β の含有量を20質量%以下とする、第12～第13の発明のいずれかに記載の再生正極材前駆体の製造方法である。

[0026] 第15の発明は、

前記物理的処理物において、前記金属元素 α の含有量は40質量%以上である、第12～第14の発明のいずれかに記載の再生正極材前駆体である。

[0027] 第16の発明は、

前記物理的処理物において、金属元素 α の含有量／金属元素 β の含有量の

値は 6.0 以上である、第 12～第 15 の発明のいずれかに記載の再生正極材前駆体である。

[0028] 第 17 の発明は、

前記物理的選別工程は、少なくとも磁気選別工程を含む、第 12～第 16 の発明のいずれかに記載の再生正極材前駆体の製造方法である。

[0029] 第 18 の発明は、

前記物理的選別工程は、少なくとも分級選別工程と磁気選別工程とを含む、第 12～第 17 の発明のいずれかに記載の再生正極材前駆体の製造方法である。

[0030] 第 19 の発明は、

前記物理的処理物における前記金属元素 α を構成する各元素の質量 1 と、前記再生正極材前駆体における前記金属元素 α を構成する各元素の質量 2 との差は、各元素において、質量 1 の 30% 以下である、第 12～第 18 の発明のいずれかに記載の再生正極材前駆体の製造方法である。

[0031] 第 20 の発明は、

前記物理的処理物における前記金属元素 α を構成する各元素間の含有量比率 1 と、前記再生正極材前駆体における前記金属元素 α を構成する各元素間の含有量比率 2 とを比べたときの変化幅は 30% 以下である、第 12～第 19 の発明のいずれかに記載の再生正極材前駆体の製造方法である。

[0032] 第 21 の発明は、

前記物理的処理物における前記金属元素 β の質量 3 と、前記再生正極材前駆体における前記金属元素 β の質量 4 との差は、各金属元素 β において、質量 3 の 30% 以下である、第 12～第 20 の発明のいずれかに記載の再生正極材前駆体の製造方法である。

[0033] 第 22 の発明は、

前記物理的処理物における前記金属元素 β を構成する各元素間の含有量比率 3 と、前記再生正極材前駆体における前記金属元素 β を構成する各元素間の含有量比率 4 とを比べたときの変化幅は 30% 以下である、第 12～第 2

1 の発明のいずれかに記載の再生正極材前駆体の製造方法である。

[0034] 第 2 3 の発明は、

前記物理的処理物における前記金属元素 α と前記金属元素 β との含有量比率 5 と、前記再生正極材前駆体における前記金属元素 α と前記金属元素 β との含有量比率 6 とを比べたときの変化幅は 30 % 以下である、第 1 2 ～第 2 2 の発明のいずれかに記載の再生正極材前駆体の製造方法である。

[0035] 第 2 4 の発明は、

前記物理的処理物において、Ca の含有量は 0.03 ～ 0.08 質量%であり、且つ、Mg の含有量は 0.02 ～ 0.04 質量%である、第 1 2 ～第 2 3 の発明のいずれかに記載の再生正極材前駆体の製造方法である。

[0036] 第 2 5 の発明は、

第 1 2 ～第 2 4 の発明のいずれかに記載の再生正極材前駆体の製造方法より得られた再生正極材前駆体と所定量のリチウム源とを混合して混合粉を得る工程と、前記混合粉を焼成して再生正極材を得る工程と、を有する、再生正極材の製造方法である。

発明の効果

[0037] 本発明によれば、処理対象である L I B が、少ない環境負荷と低廉なリサイクルコストで再生可能となる。

また、本発明によれば、新品と比べたとき、電池性能という面で付加価値（プレミアム）をもたらすことが可能な再生正極材前駆体、再生正極材および再生 L I B を提供できる。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]本発明に係る再生正極材前駆体および再生正極材の製造フロー図である。

[図2]実施例 1 に係るコインセルの構造を示す模式図である。

[図3]実施例 1 に係るハーフセルのレート試験結果を示すグラフである。

[図4]実施例 1 に係るハーフセルのサイクル試験結果を示すグラフである。

[図5]実施例 1 に係るフルセルのレート試験結果を示すグラフである。

[図6]実施例1に係るフルセルのサイクル試験結果を示すグラフである。

[図7]比較例1に係るハーフセルのレート試験結果を示すグラフである。

[図8]比較例1に係るハーフセルのサイクル試験結果を示すグラフである。

[図9]比較例1に係るフルセルのレート試験結果を示すグラフである。

[図10]比較例1に係るフルセルのサイクル試験結果を示すグラフである。

[図11]図11は、実施例1のRagoneプロットである。

[図12]図12は、比較例1のRagoneプロットである。

[図13]図13は、実施例1の15mA/gにおける各サイクルでの電位依存性容量プロファイルである。

[図14]図14は、比較例1の15mA/gにおける各サイクルでの電位依存性容量プロファイルである。

[図15]図15は、実施例1に係る図3の結果（放出：Extraction）と比較例1に係る図7の結果（放出：Extraction）とを一つのグラフにまとめた図である。

[図16]図16は、実施例1に係る図3の結果（挿入：Insertion）と比較例1に係る図7の結果（挿入：Insertion）とを一つのグラフにまとめた図である。

[図17]図17は、実施例1に係る図4の結果（放出：Extraction）と比較例1に係る図8の結果（放出：Extraction）とを一つのグラフにまとめた図である。

[図18]図18は、実施例1に係る図4の結果（効率：Efficiency）と比較例1に係る図8の結果（効率：Efficiency）とを一つのグラフにまとめた図である。

[図19]図19は、実施例1だと12.0mA/g、比較例1だと15.5mA/gにおける1サイクル目の電位依存性容量プロファイルである。

[図20]図20は、実施例1の12.0mA/gにおける2～5サイクル目の電位依存性容量プロファイルである。

[図21]図21は、比較例1の15.5mA/gにおける2～5サイクル目の

電位依存性容量プロファイルである。

[図22]図22は、実施例1に係る図5の結果（放出：E x t r a c t i o n）と比較例1に係る図9の結果（放出：E x t r a c t i o n）とを一つのグラフにまとめた図である。

[図23]図23は、実施例1に係る図5の結果（挿入：I n s e r t i o n）と比較例1に係る図9の結果（挿入：I n s e r t i o n）とを一つのグラフにまとめた図である。

[図24]図24は、実施例1において、黒鉛を負極に用いたフルセルに対して電流密度を2Cに保った場合の各サイクルでの電位依存性容量プロファイルである。

[図25]図25は、比較例1において、黒鉛を負極に用いたフルセルに対して電流密度を2Cに保った場合の各サイクルでの電位依存性容量プロファイルである。

[図26]図26は、実施例1に係る図5の結果（充電：C h a r g e、放電：D i s c h a r g e）と比較例1に係る図10の結果（充電：C h a r g e、放電：D i s c h a r g e）とを一つのグラフにまとめた図である。

[図27]図27は、実施例1に係る再生正極材を構成する粒子のSEM像および元素マッピング像を示し、各元素（図中右上に表示）における元素マッピング像を示す。

発明を実施するための形態

[0039] 以下、本発明を実施するための形態である再生正極材前駆体および再生正極材の製造方法について、製造フロー図である図1を参照しながら説明する。「～」は所定の数値以上且つ所定の数値以下を指す。なお、本実施形態は以下の順で説明する。

1. 本発明のうちの製造方法に係る発明についての知見
2. 被処理対象物であるL I B
3. 再生正極材前駆体の製造方法

3-1. 熱処理工程

- 3-2. 破碎工程
- 3-3. 分級工程
- 3-4. 磁選工程
- 3-5. 酸処理工程
- 3-6. アルカリ処理工程
- 3-7. 洗浄工程
- 4. 再生正極材の製造方法
 - 4-1. リチウム塩添加工程
 - 4-2. 粉碎混合工程
 - 4-3. 焼成工程
 - 4-4. 粉碎工程
- 5. 再生L I Bの製造方法
- 6. 本発明のうちの再生L I Bおよびその関連物に係る発明についての知見
- 7. 再生正極材前駆体
- 8. 再生正極材
- 9. 酸処理工程前（補充後）の物理的処理物
- 10. 本実施形態における各製造方法のシンプルさを反映した規定

[0040] [1. 本発明のうちの製造方法に係る発明についての知見]

本発明の課題を解決すべく、本発明者は鋭意検討を行った。その結果、以下の手法を想到した。

[0041] 廃L I Bのセルから正極活物質を時間効率よく、自動的かつ安全に取り出すための対策として、廃L I Bのセルごと熱処理を行う。この熱処理により、セル内のL I B積層体は電氣的にも化学的にも無害化され、災害リスクを著しく低減できる。

[0042] 熱処理されたL I B積層体から正極活物質を機械的・磁氣的に回収することで、熱分解残渣中の例えばNi、Co、Mnの含有量を増加させることが可能となる。Ni、Co、Mnが濃縮された熱分解残渣は、Ni、Co、M

nの水酸化物の混合物（例：正極活物質の前駆体）に変換可能である。

[0043] この手法を採用することにより、複雑な機械的分解を行わず、電氣的・化学的に無害な方法で、時間効率よく、安全に、L I B積層体から正極活物質を抽出できる。これらの利点は、廃L I Bの処理を自動化できるという恩恵をもたらす。以降、L I B積層体のことを単にL I Bと称することもある。

[0044] [2. 被処理対象物であるL I B]

被処理対象物であるL I Bとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、L I Bの製造過程で発生した不良品のL I B、使用機器の不良、使用機器の寿命などにより廃棄されるL I B、寿命により廃棄される使用済みのL I Bなどが挙げられる。

[0045] L I Bは、正極と負極の間をリチウムイオンが移動することで充電や放電を行う二次電池であり、例えば、正極と、負極と、セパレーターと、電解質（有機溶媒を含有する電解液または固体電解質）と、電池ケースである外装容器とを備えたものが挙げられる。

[0046] 被処理対象のL I Bの形状、構造、大きさ、材質などについては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。L I Bの形状として、例えば、ラミネート型、円筒型、ボタン型、コイン型、角型、平型などが挙げられる。

[0047] 正極としては、正極集電体上に正極材を有していれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。正極の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、平板状、シート状などが挙げられる。

[0048] 正極集電体としては、その形状、構造、大きさ、材質などについては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。正極集電体の形状としては、例えば、箔状などが挙げられる。正極集電体の材質としては、例えば、ステンレススチール、ニッケル、アルミニウム、銅、チタン、タンタルなどが挙げられる。これらの中でも、アルミニウムが多用されている。

- [0049] 正極材の構成部材は目的に応じて適宜選択することができ、例えば、希少有価物を含有する正極活物質を少なくとも含み、必要により導電剤と、結着樹脂とを含む正極材などが挙げられる。希少有価物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、コバルト、ニッケル、およびマンガンが多用されている。
- [0050] 正極活物質としては、リチウム遷移金属酸化物（L T M O）であればよい。L T M Oとしては、例えば、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）、マンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）、コバルトニッケル酸リチウム（ $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ ）、3元系材料（NCMを基にした $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ）（ $x+y+z=1$ であり且つ x 、 y 、 z は各々0を超え且つ1未満）（以降、Liを含有するものでもNCMとも称する。）、ニッケル系材料（NCAを基にした $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ）（ $x+y+z=1$ であり且つ x 、 y 、 z は各々0を超え且つ1未満）、またはそれぞれの任意の組み合わせの複合物などが挙げられる。
- [0051] その中でも、上記NCMであってNi、Co、Mnを等量（ $x=y=z=1/3$ ）含む $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ は、LIBの正極材として用いた場合に良好なLiイオン抽出／挿入特性を示し、自動車用途に適している。
- [0052] その一方、三元系L T M OにおけるNiは、低充放電電流密度のセルにおいて、ゆっくりとしたLiイオンの抽出／挿入で高い比容量を提供するために有用である。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ は、BEVやPHEV等のような自動車用LIB電池の正極活物質としても有望視されている。
- [0053] 導電剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、金属炭化物などが挙げられる。
- [0054] 結着樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フッ化ビニリデン、四フッ化エチレン、アクリロニトリル、エ

チレンオキシド等の単独重合体または共重合体、スチレンーブタジエンゴムなどが挙げられる。

[0055] 負極としては、負極集電体上に負極材を有していれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。負極の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、平板状、シート状などが挙げられる。

[0056] 負極集電体としては、その形状、構造、大きさ、材質などについては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。負極集電体の形状としては、例えば、箔状などが挙げられる。負極集電体の材質としては、例えば、ステンレススチール、ニッケル、アルミニウム、銅、チタン、タンタルなどが挙げられる。これらの中でも、銅が多用されている。

[0057] 負極材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、グラファイト、ハードカーボン等の炭素材、チタナイト、シリコン、およびそれぞれの複合物などが挙げられる。

[0058] なお、正極集電体と負極集電体とは積層体の構造を有しており、積層体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0059] [3. 再生正極材前駆体の製造方法] (3-1. 熱処理工程)

図1に示すように、先ず、処理対象であるL I Bに対して、熱処理工程が行われる。熱処理温度は、正極集電体および負極集電体のうち、低い融点の集電体の融点以上、かつ高い融点の集電体の融点未満の温度であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、670℃以上が好ましく、670℃以上1100℃以下がより好ましく、700℃以上がさらに好ましく、700℃以上900℃以下が特に好ましい。熱処理温度が、670℃以上であると、低い融点の集電体の脆化が十分に生じ、1100℃以下であると、低い融点の集電体、高い融点の集電体、および外装容器のいずれも脆化を抑制でき、破碎および分級による集電体および外装容器の分離効率を維持できる。また、前記L I Bの前記外装容器が前記熱処理中に溶融する場合、前記L I Bの下に前記溶融金属を回収する受け皿を配置する事で、

外装容器由来の金属と電極部を容易に分離できる。

- [0060] 所定の熱処理温度で熱処理を行うことにより、例えば、正極集電体がアルミニウムであり、負極集電体が銅である積層体において、アルミニウム箔からなる正極集電体が脆化し、後述する破碎工程において細粒化しやすくなる。この正極集電体の脆化は熔融もしくは酸化反応により生ずる。また、熔融して流れ落ちたアルミニウムは、受け皿に回収される。一方、銅からなる負極集電体は、銅の融点未満の温度で熱処理されるため、熔融することがなく、後述する乾式磁気選別工程において、高度に選別できるようになる。また、積層体およびL I Bのいずれかを酸素遮蔽容器に収容して熱処理したときは、アルミニウム箔からなる正極集電体が熔融して脆化し、後述する破碎工程において細粒化しやすくなり、一方、銅からなる負極集電体は、前記酸素遮蔽容器の酸素遮蔽効果および積層体やL I Bに含まれるカーボン等の負極活物質による還元効果により、酸素分圧が低い状態で熱処理されるため、酸化による脆化が生じない。このため、破碎工程における破碎により、正極集電体は細かく破碎され、負極集電体は、破碎後も粗粒として存在し、後述する分級選別工程において、より効果的かつ高度に選別できるようになる。
- [0061] 熱処理時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1分間以上であってもよく、5時間以下或いは2時間以下或いは1時間以下でもよい。熱処理時間は低い融点の前記集電体が所望の温度まで到達する熱処理時間であればよく、保持時間は短くてもよい。熱処理時間が、特に好ましい範囲内であると、熱処理にかかるコストの点で有利である。
- [0062] 熱処理の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、熱処理炉を用いて行うことが挙げられる。熱処理炉としては、例えば、ロータリーキルン、流動床炉、トンネル炉、マッフル等のバッチ式炉、キュボラ、ストーカー炉などが挙げられる。
- [0063] 熱処理に用いる雰囲気としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、空気中で行うことができる。但し、酸素濃度が低い雰囲気とすれば正極集電体由来の金属および負極集電体由来の金属を高品位かつ

高い回収率で回収できる点から好ましい。

[0064] 上記低酸素雰囲気の実現方法として、L I Bまたは積層体を酸素遮蔽容器に収容し熱処理してもよい。酸素遮蔽容器の材質としては、上述の熱処理温度で熔融しない材料であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、鉄、ステンレス鋼などが挙げられる。リチウムイオン電池または積層体中の電解液燃焼によるガス圧を放出するために、酸素遮蔽容器には開口部を設けることが好ましい。開口部の開口面積は、開口部が設けられている外装容器の表面積に対して12.5%以下となるように設けることが好ましい。開口部の開口面積は、開口部が設けられている外装容器の表面積に対して6.3%以下であることがより好ましい。開口部の開口面積が外装容器の表面積に対して12.5%を超えると、集電体の大部分が熱処理によって酸化しやすくなってしまう。開口部は、その形状、大きさ、形成箇所などについては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0065] 結局のところ、L I Bまたは積層体を高温（例えば800℃）且つ無酸素または低酸素状態で熱処理できればよい。そのため、上記酸素遮蔽容器を用いずとも、空気の送り込みを遮断または送り込み量を少量（例えば酸素濃度でいうと11%以下）としたうえで、熱処理炉内でL I Bを熱処理しても構わない。

[0066] ここで、所望により蛍光X線分析等を用いて、熱処理工程にて得られた熱処理物に含有される金属元素の定性定量分析を行うことも好ましい。これは、処理対象のL I Bによって熱処理物に含有されている金属成分に差異が生じる場合があることによる。

[0067] この定性定量分析結果より、同様の金属成分の組成を有する熱処理物をグループ化し、グループ毎に分けた熱処理物を後述する破碎工程へ送ることは、再生正極材の金属成分の組成を安定なものとする観点から好ましい構成である。

[0068] （3－2．破碎工程）

次に、熱処理工程で得られた熱処理物を破碎する破碎工程が行われる。破碎工程では、熱処理物を衝撃により破碎して破碎物を得ることが好ましい。

[0069] また破碎としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。衝撃により破碎を行う方法としては、回転する打撃板により投げつけ、衝突板に叩きつけて衝撃を与える方法や、回転する打撃子（ビーター）により熱処理物を叩く方法が挙げられ、例えば、ハンマークラッシャーやチェーンクラッシャーなどにより行うことができる。また、セラミックや鉄などのボールやロッドにより熱処理物を叩く方法が挙げられ、ボールミルやロッドミルなどにより行うことができる。また、圧縮による破碎を行う刃幅、刃渡りの短い二軸粉碎機で破碎することにより行うことができる。

[0070] 衝撃により、破碎物を得ることにより、活物質および低い融点の集電体の破碎を促進し、一方、形態が著しく変化していない高い融点の集電体が、箔状などの形態で存在する。そのため、破碎工程において、高い融点の集電体は、切断されるにとどまり、高い融点の集電体の細粒化は、低い融点の集電体と比較し進行しにくいため、後述する分級選別工程において低い融点の集電体と高い融点の集電体とが効率的に分離できる状態の破碎物を得ることができる。

[0071] 破碎時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、L I B 1 k gあたりの処理時間は1秒間以上30分間以下が好ましく、2秒間以上10分間以下がより好ましく、3秒間以上5分間以下が特に好ましい。破碎時間が、1秒未満であると、破碎されないことがあり、30分間を超えると、過剰に破碎されることがある。そして、破碎物の最大粒径を10mm以下とすることが好ましい。

[0072] （3－3．分級選別工程）

次に、物理的選別工程として、破碎工程で得られた破碎物を粗粒産物と細粒産物とに分級する分級選別工程を行うことができる。分級方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、振動篩、多段式振動篩、サイクロン、J I S Z 8 8 0 1の標準篩、湿式振動テーブル

ル、エアータブルなどを用いて行うことができる。

[0073] 分級選別工程で用いる分級点としては、0.45 mm以上であれば目的に応じて適宜選択することができる。例えば、0.6～2.4 mmの分級点を用いることが望ましい。分級点が2.4 mmを超えた場合、細粒産物中へ外装容器由来および融点の高いほうの金属の混入が増加し、活物質由来のコバルト・ニッケルとの分離成績が低下する場合がある。一方、分級点が0.6 mm未満の場合、低い融点の集電体由来の金属および活物質の粗粒産物中への混入が増加し、粗粒産物中の高い融点の集電体由来の金属の品位が低下し、かつ細粒産物への活物質由来のコバルト・ニッケルの回収率が60%未満となる場合がある。また、分級方法として篩を用いた時に、篩上に解砕促進物、例えば、ステンレス球やアルミナボールをのせて篩うことにより、大きな破砕物に付着している小さな破砕物を、大きな破砕物から分離させることで、大きな破砕物と小さな破砕物により効率的に分離することができる。これにより回収する金属の品位をさらに向上させることができる。なお、破砕工程と分級選別工程は、同時進行で行うこともできる。例えば、熱処理工程で得られた熱処理物を破砕しながら、破砕物を粗粒産物と細粒産物とに分級する工程（破砕・分級）として行っても良い。

[0074] 上述した分級により、粗粒産物として外装容器および融点の高い集電体由来の金属を回収することができ、細粒産物（ブラックマス（ブラックパウダーとも言う。））として活物質由来のコバルト・ニッケル・リチウムを回収することができる。なお、細粒産物を再度、分級してもよい。この再度の分級で細粒物から例えば150 μ m以下の細粒を除去することにより、湿式磁気選別（以降、磁気選別のことを省略して磁選ともいう。）の非磁着物に含まれる負極活物質分を低減することができる。

[0075] （3－4．磁選工程）

物理的選別工程として、破砕工程で得られた破砕物、または、分級選別工程で得られた粗粒産物に対して、乾式磁選工程を行うことができる。磁着物として鉄が回収され、非磁着物として銅などの負極集電体由来金属が回収さ

れる。

[0076] 物理的選別工程として、破碎工程で得られた破碎物、または、分級選別工程で得られた細粒産物（ブラックマス）に対して、好ましくは湿式磁選工程（湿式磁選）を行うことができる。磁着物としてコバルト、ニッケルが回収される。分級選別工程で得られた細粒産物を磁選するに際し、乾式で磁選した場合、粒子間の付着水分により粒子の凝集が生じ、負極集電体由来金属粒子および細粒産物に10%以上含まれる負極活物質微粒子とコバルト・ニッケル粒子とを十分に分離できない。本発明では、湿式磁選工程において負極活物質由来の物質と負極集電体由来金属を非磁着産物スラリーに分離し、コバルトおよびニッケルを磁着物に回収し、物理的処理物を得る。なお、マンガンは、室温では強磁性ではないが、LIBにおいてコバルトおよびニッケルとともに複合酸化物を構成する場合、コバルトおよびニッケルが磁選される際に付随する。そのため、マンガンも磁選にて相当量回収される。磁選の際の磁力は1500～8000Gが好ましい。

[0077] (3-5. 酸処理工程)

物理的処理物へ、HCl、HNO₃、H₂SO₄等の酸を添加し、金属元素を酸性溶液に溶解させる工程である。

[0078] 例えば、酸添加後の物理的処理物を、0.1～3時間、20～180℃に加熱し、物理的処理物中の金属元素を加熱分解して、酸溶液に溶解させる。加熱分解が終わったら酸溶液を放冷し、当該酸溶液をろ過して当該酸溶液中の不溶解残渣を取り除き、ろ液を回収すればよい。なお、酸としては、HCl、HNO₃又はH₂SO₄等が使用できる。さらに、物理的処理物へHClを加えて加熱し、その後にHNO₃を加えて加熱する構成でもよい。

[0079] ろ過の方法としては、メンブレンフィルター、ろ紙、遠心分離等、多様なものが使用可能である。また、クロスフローろ過を用いることも好ましい。

[0080] (3-6. アルカリ処理工程)

回収された前記ろ液（酸処理溶液）とアルカリ溶液とを混合してpH値を9～14に調整し、ろ液中の金属元素を水酸化物沈殿として生成させる工程

である。先の酸処理工程と本工程とを合わせて湿式冶金工程と呼んでも差し支えない。

[0081] 例えば、回収されたるろ液へ、アルカリ溶液として0.5～10モル/LのNaOH水溶液を添加し、ろ液のpH値を11～12に調整し、水酸化物沈殿を生成させる。アルカリ添加が終わったら、ろ液をろ過し、水酸化物沈殿を回収すればよい。

[0082] ろ過の方法としては、メンブレンフィルター、ろ紙等、多様なものが使用可能である。また、クロスフローろ過を用いることも好ましい。

[0083] (3-7. 洗浄工程)

回収された水酸化物沈殿を洗浄し、本発明に係る再生正極材前駆体を得る工程である。

[0084] 例えば、回収された水酸化物沈殿を、0.1～48時間、20～200℃に加熱して、強熱乾燥し乾燥物とする。乾燥物を粉碎し、粉碎物とする。当該粉碎物へ、同量～10倍量（重量）の水を添加し、スラリーを得る。スラリーをろ過し、水酸化物沈殿を回収する。

[0085] ろ過の方法としては、メンブレンフィルター、ろ紙、遠心分離等、多様なものが使用可能である。また、クロスフローろ過を用いることも好ましい。

[0086] 回収された水酸化物沈殿を、0.1～48時間、20～200℃に加熱して、乾燥し本発明に係る再生正極材前駆体を得てもよい。

[0087] ここで、所望によりICP分析や蛍光X線分析により、再生正極材前駆体に含有される金属元素の定性定量分析を行うことも好ましい。これは、処理対象のLIBによって再生正極材前駆体に含有されている金属成分に差異があること、および、ここまでの工程条件により、再生正極材前駆体に含有されている金属成分に差異が生じる場合があることによる。

[0088] この定性定量分析の結果、後述する、再生正極材において、狙いとする正極材として機能する金属元素の組成と、再生正極材前駆体に含有されている正極材として機能する金属元素の組成とに差異がある場合は、金属元素の組成の調整を実施することも好ましい構成である。当該金属元素の組成の調整

方法としては、不足している金属元素を添加することが考えられる。

[0089] [4. 再生正極材の製造方法]

以下、ここまでで製造された再生正極材前駆体を材料とした再生正極材の製造方法について説明する。

[0090] (4-1. リチウム塩添加工程)

得られた本発明に係る再生正極材前駆体へ、本発明に係る再生正極材前駆体に含まれる正極材として機能する金属元素の水酸化物の合計に対して0.5当量以上1.5当量以下に相当するリチウム源を添加してもよい。リチウム源としては、例えば、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、塩化リチウムが挙げられる。本工程は、再生正極材前駆体と所定量のリチウム源とを混合して再生正極材を作製する再生正極材作製工程と呼んでも差し支えない。

[0091] (4-2. 粉碎混合工程)

前記所定量の炭酸リチウムを添加した本発明に係る再生正極材前駆体を、一例としては、ディスクミルを用いて粉碎し、粉碎混合物（混合粉）を得てもよい。他には、ビーズミル、ロッキングミル、ミキサーミルなどが使用できる。

[0092] (4-3. 焼成工程)

得られた粉碎混合物を、一例としては、アルミナ製るつぼを用い、大気雰囲気下で、600℃、1時間、次に、800℃、4時間の条件で焼成し、焼成物を得てもよい。焼成における保持温度は、650℃～900℃が好ましい。また保持時間は、0.1～20時間であり、好ましくは0.5～8時間が好ましい。

[0093] (4-4. 粉碎工程)

得られた焼成物を、一例としては、ディスクミル等を用いて粉碎し、本発明に係る再生正極材前駆体と、リチウム化合物との混合物の焼成物である本発明に係る再生正極材を得てもよい。他には、ビーズミル、ロッキングミル、ミキサーミルなどが使用できる。

[0094] [5. 再生 L I B の製造方法]

本発明に係る再生正極材を用いて、公知の方法により、本発明に係る L I B を製造できる。

[0095] 本実施形態に係る再生 L I B は、正極と、負極と、セパレーターとを備える L I B であって、正極は、本実施形態に記載の再生正極材により構成される。

[0096] なお、再生正極材前駆体や再生正極材を製造する段階で、正極として機能する金属であって且つ不足している金属を見出した場合は、適宜、当該不足している金属を補充するのは好ましい構成である。

[0097] 以上、本発明における（製造）方法に焦点を当てて説明した。以下、本発明における再生 L I B およびその関連物（再生正極材前駆体、再生正極材等）に焦点を当てて説明する。

[0098] [6. 本発明のうちの再生 L I B およびその関連物に係る発明についての知見]

これまでに説明した（製造）方法だと、廃 L I B のセル内の L I B 積層体における正極集電体のアルミニウム（ A l ）、負極集電体やセル線導体からの銅（ C u ）、セルパッケージや備品からの鉄（ F e ）など、主にセル由来の金属が、再生正極材（前駆体）に混入する。その関係上、本発明書では、 A l 、 C u 、 F e を金属不純物と称することもある。

[0099] その一方、後掲の実施例が示すように、少なくとも L I B が N C M の場合、 N i 、 C o 、 M n の合計量に対して数 % の A l 、 C u 、 F e が含まれていても、三元系 L T M O 正極の電気化学的性能に影響を与えない。このような金属不純物の存在下での性能維持の事実から判断すると、金属不純物を再生正極材（前駆体）ひいては正極に取り込むという選択肢は、決して非現実的ではないことを本発明者は知見した。むしろ、本実施形態に係る再生 L I B の製法を採用することにより、複雑な機械的分解を行わず、電氣的・化学的に無害な方法で、時間効率よく、安全に、 L I B 積層体から正極活物質を抽出でき、さらには廃 L I B の処理を自動化でき、再生 L I B の持続的な製

造に向けて大きく前進する。

[0100] この知見を基に、再生正極材（前駆体）ひいては正極に残存する微量の金属元素 β という新たな知見が本発明者により得られた。

[0101] その一方、本発明の別の課題としても述べたが、再生品である再生L I Bは、再生前のL I Bの新品に比べると、電池性能という点でどうしてもイメージが良くない。再生L I Bを製造するにしても、新品と比べたときに、再生L I Bに電池性能という面で付加価値（プレミアム）をもたせれば、再生L I Bが市場に広がりひいては上記再生L I Bの持続的な製造を普及しやすくなる。これは、本実施形態に係る技術が、例えば先に述べた運輸の技術分野におけるCO₂削減効果と相乗し、大きな意義を有する環境関連技術になり得ることを意味する。

[0102] 後掲の実施例1にて示すように、本実施形態に係る再生正極材前駆体ひいては再生正極材を用いたL I Bは、充放電サイクルを行ってもエネルギー密度および出力密度が高く維持される。これは、電池性能という面で十分な付加価値（プレミアム）となる。

[0103] [7. 再生正極材前駆体]

本実施形態の再生正極材前駆体は固形物（固体）である。以降の工程では、再生正極材前駆体を固形物のまま扱ってもよいし、スラリー化してもよい。スラリー化する場合であってもスラリー内に含有される再生正極材前駆体が固形物であることに変わりはない。

[0104] 得られた再生正極材前駆体は、ニッケル、コバルトおよびマンガンのうち少なくとも1種からなる金属元素 α と、鉄、銅およびアルミニウムのうち少なくとも1種からなる金属元素 β と、を含む再生正極材前駆体である。

[0105] 「金属元素 α 」とは、正極材として使用可能な金属元素であって、ニッケル、コバルトおよびマンガンのうち少なくとも1種からなる金属元素である。別の表現をすると、本実施形態における金属元素 α はニッケル、コバルトおよびマンガンから選択された1種又は任意の組合せである。本実施形態では、ニッケル、コバルトおよびマンガンの3種全ての元素が金属元素 α とし

て再生正極材前駆体（ひいては該前駆体の前段階の物理的処理物、該前駆体から作製される再生正極材）に含まれる場合を例示する。その場合、リチウムと金属元素 α とをまとめて「正極材金属元素」と呼称してもよい。この「正極材金属元素」には他の元素（例えばNCAで採用されるアルミニウム）が含まれてもよい。

[0106] 「金属元素 α 」は、ニッケル、コバルトおよびマンガン各々の金属元素単体も含むし、各金属元素の酸化物または水酸化物（すなわち他元素と結合した化合物）に含有される各金属元素も含む。この「酸化物」は、各々の金属酸化物および／または各金属元素を含有する複合酸化物を含む。

[0107] 「金属元素 α の質量」は、金属元素単体と化合物に含有される金属元素との総質量を指す。「金属元素 α の含有量」は、例えば物理的処理物の総質量に対する、金属元素単体と化合物に含有される金属元素との総質量の割合（相対値、質量%）を指す。

[0108] 「金属元素 β 」は、鉄、銅およびアルミニウムのうち少なくとも1種からなる金属元素である。別の表現をすると、本実施形態における金属元素 β は鉄、銅およびアルミニウムから選択された1種又は任意の組合せである。本実施形態では、鉄、銅およびアルミニウムの3種全ての元素が金属元素 β として再生正極材前駆体（ひいては該前駆体の前段階の物理的処理物、該前駆体から作製される再生正極材）に含まれる場合を例示する。代表的なLIBの正極材の再生処理では、銅、鉄、アルミの3成分すべてが含まれることが多い。

[0109] 「金属元素 β 」は、鉄、銅およびアルミニウム各々の金属元素単体も含むし、各金属元素の酸化物または水酸化物（つまり、他元素と結合した化合物）に含有される各金属元素も含む。

[0110] 「金属元素 β の質量」は、金属元素単体と化合物に含有される金属元素との総質量を指す。「金属元素 β の含有量」は、例えば物理的処理物の総質量に対する、金属元素単体と化合物に含有される金属元素との総質量の割合（相対値、質量%）を指す。

- [0111] 再生正極材前駆体を焼成した後の再生正極材では金属元素 β は酸化物化している。具体的に言うと、再生正極材前駆体では多くが水酸化物であった金属元素 β は酸化物になっている。そのため、再生正極材においては、酸化鉄、酸化銅および酸化アルミニウムのうち少なくとも1種からなる化合物 β' という表現を、金属元素 β の代わりに用いている。
- [0112] 前記再生正極材前駆体に対する前記金属元素 β の含有量は0.5～20質量%である。下限は、1質量%、3質量%であってもよい。上限は、15質量%、10質量%であってもよい。上限および下限は、酸処理工程前の物理的処理物においても同様としてよい。好適には、前記再生正極材前駆体に対する前記金属元素 α の含有量は30質量%以上、前記金属元素 β の含有量は6%以下である。
- [0113] 再生正極材前駆体に含有される金属元素において含有量が多い順から最上位（少なくとも1位。ニッケル、コバルトおよびマンガンを含む場合は1～3位。）は各金属元素 α が独占してもよい。これは、酸処理工程前の物理的処理物においても同様としてよい。
- [0114] 再生正極材前駆体において、金属元素 α を含有する物質（単体、化合物含む）のうち主成分は、金属元素 α の水酸化物であってもよい。
- [0115] 本明細書における「主成分」とは、金属元素 α を構成する各元素を最も多い存在割合で含有する物質のことである。例えば再生正極材前駆体において鉄を含有する物質が、コバルト単体、コバルト水酸化物、コバルト酸化物であったとき、コバルト水酸化物が最も多くのコバルトを含んでいる場合、コバルト水酸化物が、コバルトを含有する物質のうちの主成分となる。ニッケル、マンガンについても同様である。
- [0116] 本明細書における「主成分」は、好適には金属元素 α を構成する各元素の存在割合50%を超えて該各元素を含有する物質である。本実施形態の場合では、金属元素 α を構成する各元素の含有物の主成分は各々の元素の水酸化物である。つまり、本実施形態の場合では、再生正極材前駆体において、金属元素 α は、金属元素 α の水酸化物を主成分として該再生正極材前駆体

有される。以上の主成分の規定は金属元素 β にも適用可能である。

[0117] 再生正極材前駆体において、金属元素 β を含有する物質（単体、化合物含む）のうち主成分は、金属元素 β の水酸化物であってもよい。銅、アルミニウムについても同様である。

[0118] なお、各金属元素 α は大半が酸化物化する。該酸化物は、各金属元素 α の酸化物および／または各金属元素 α とリチウムとの複合酸化物であり、まとめて化合物 α' と呼称してもよい。該（複合）酸化物が、各金属元素 α を含有する物質のうちの主成分となる。

[0119] 再生正極材前駆体において、金属元素 α の含有量／金属元素 β の含有量の値は、下限としては、1.5を超え（或いは5.5以上、6.0以上、6.5以上、7.0以上、7.5以上、8.0以上、8.5以上）であってもよい。上限としては、200以下（或いは100以下、50以下、30以下、15以下）であってもよい。

[0120] 本実施形態では、物理的処理物に対する酸処理工程に続いてアルカリ処理工程を行ったが、本発明はそれに限定されない。再生正極材前駆体に対する金属元素 β の含有量が0.5～20質量%となる再生正極材前駆体が得られる処理を行えばよい。

[0121] 本実施形態に係る再生正極材前駆体を100質量%としたときの各組成の数値範囲の一例は以下の通りである。括弧内の数値範囲は好適例である。なお、以下の数値範囲は、金属元素 β の含有量が0.5～20質量%という規定を満たしたうえでの規定である。金属元素 α の含有量が30質量%以上であるという規定を満たしたうえだとより好ましい。

Mn：0を超え且つ25質量%以下（10～25質量%）

Co：0を超え且つ25質量%以下（10～25質量%）

Ni：0を超え且つ25質量%以下（10～25質量%）

Cu：1質量%以上且つ5質量%以下（1.5～2.5質量%）

Fe：1質量%以上且つ3質量%以下（1.0～1.5質量%）

Al：1質量%以上且つ3質量%以下（1.0～2.2質量%）

Na : 0 超え且つ 0.3 質量%以下 (0.010 ~ 0.3 質量%)

Ca : 0 超え且つ 0.08 質量%以下 (0.03 ~ 0.08 質量%)

Mg : 0 超え且つ 0.04 質量%以下 (0.02 ~ 0.04 質量%)

O、C、F の合計 : 0 超え且つ 50 質量%以下 (30 ~ 45 質量%)

Mn、Co、Ni の含有量は、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ にて設定される x 、 y 、 z の値に応じて可変であり、上記範囲に本発明は限定されない。

なお、上記数値範囲は、本実施形態に係る再生正極材前駆体のみならず、後掲の再生正極材および物理的処理物にも適用可能である。

[0122] [8. 再生正極材]

本実施形態に係る再生正極材は、リチウムと、ニッケル、コバルトおよびマンガンのうち少なくとも 1 種からなる金属元素 α (具体的には化合物 α') と、酸化鉄、酸化銅および酸化アルミニウムのうち少なくとも 1 種からなる化合物 β' と、を含む再生正極材であって、前記再生正極材に対する前記化合物 β' の含有量は 0.5 ~ 20 質量%であり、好ましくは 1 ~ 15 質量%、より好ましくは 3 ~ 11 質量%であることがよい。

[0123] 本実施形態の再生正極材においては、再生正極材に対する金属元素 α の含有量が 40 ~ 70 質量%であることがよい。

[0124] 再生正極材に含有される金属元素において含有量が多い順から最上位 (少なくとも 1 位、2 位) は各金属元素 α が独占してもよい。

[0125] 再生正極材において、金属元素 α の含有量 / 金属元素 β の含有量の値は、下限としては、1.5 を超え (或いは 5.5 以上、6.0 以上、6.5 以上、7.0 以上、7.5 以上、8.0 以上、8.5 以上) であってもよい。上限としては、200 以下 (或いは 100 以下、50 以下、30 以下、15 以下) であってもよい。なお、再生正極材において、上記金属元素 α の含有量 / 金属元素 β の含有量の値の代わりに、金属元素 α の含有量 / 化合物 β' の含有量を用いてもよいし、化合物 α' の含有量 / 化合物 β' の含有量を用いてもよい。数値範囲は、上記上限および下限を適宜選択可能である。

[0126] 本実施形態に係る再生正極材を 100 質量%としたときの各組成の数値範

図の一例も〔 7. 再生正極材前駆体〕で記載した通りである。なお、再生正極材においては、Li が 6 ～ 10 質量％であるのが好ましい。

[0127] 〔 9. 酸処理工程前（補充後）の物理的処理物〕

本実施形態の磁選工程後且つ酸処理工程前に得られる物理的処理物は固形物（固体）である。前記破砕物に対して物理的選別を行って物理的処理物を得る際、前記物理的処理物において金属元素 α が濃縮される。この物理的処理物においても、先に述べた再生正極材前駆体に係る各数値範囲を採用可能である。

[0128] なお、物理的処理物の段階で足りない金属元素がある場合は、金属塩等を該金属元素源として補充し、物理的処理物としてもよい。この補充後の物理的処理物を、酸処理工程前の物理的処理物ともいう。

[0129] 〔 10. 本実施形態における各製造方法のシンプルさを反映した規定〕

酸処理工程前の物理的処理物（酸処理工程の直前、酸処理工程にかける物理的処理物のこと。以降同様。）における前記金属元素 α を構成する各元素の質量 1 と、前記再生正極材前駆体における前記金属元素 α を構成する各元素の質量 2 との差は、各元素において、質量 1 の 30% 以下（或いは 25% 以下、20% 以下）であるのが好ましい。

[0130] 上段落に記載の規定を満たすということは、例えば、本実施形態の酸処理工程以降、金属元素 α の 1 つまたは 2 つの元素のみを抽出するという作業を行っていないことを意味する。これは、処理対象である LIB から、少ない環境負荷と低廉なリサイクルコストで、再生正極材前駆体（ひいては再生正極材およびそれを用いた LIB）を製造できることを意味する。

[0131] 例えば、物理的処理物および再生正極材前駆体にニッケル、コバルト、マンガンが含有されている場合、ニッケルにおける $\{100 \times (\text{質量} 1 - \text{質量} 2) / \text{質量} 1\}$ の値が 30 以下（或いは 25 以下、20 以下）であるのが好ましい。コバルト、マンガンについても同様であるのが好ましい。

[0132] この技術的思想と同じ観点に基づき、酸処理工程前（酸処理工程の直前）の物理的処理物における前記金属元素 α を構成する各元素間の含有量比率 1

と、前記再生正極材前駆体における前記金属元素 α を構成する各元素間の含有量比率2とを比べたときの変化幅は30%以下（或いは25%以下、20%以下）であると規定してもよい。

[0133] 例えば、物理的処理物および再生正極材前駆体にニッケル、コバルト、マンガンが含有されている場合、物理的処理物において質量比にてニッケル：コバルト：マンガン＝ $a_1 : b_1 : c_1$ 、再生正極材前駆体において質量比にてニッケル：コバルト：マンガン＝ $a_2 : b_2 : c_2$ としたとき、 $\{100 \times |(b_1/a_1) - (b_2/a_2)| / (b_1/a_1)\}$ および $\{100 \times |(c_1/a_1) - (c_2/a_2)| / (c_1/a_1)\}$ の値が30以下（或いは25以下、20以下）であるのが好ましい。この例でニッケルが含有されない（すなわち $a_1 = a_2 = 0$ ）の場合は、コバルトまたはマンガン分母に設定し、分母に設定した元素以外の元素を分子に設定すればよい。この規定は、金属元素 α を構成する各元素を分子・分母のどの組み合わせにしても満たされるのが好ましい。

[0134] 金属元素 α と同様に、酸処理工程前の物理的処理物における前記金属元素 β の質量3と、前記再生正極材前駆体における前記金属元素 β の質量4との差は、各金属元素 β において、質量3の30%以下（或いは25%以下、20%以下）であるのが好ましい。

[0135] 本実施形態の酸処理工程以降では、金属元素 α と同様、金属元素 β においても、金属元素 β の1つまたは2つの元素のみを抽出するという作業を行っていない。上段落に記載の規定は、このような抽出作業は行っていないことを意味する。これは、処理対象であるLIBから、少ない環境負荷と低廉なリサイクルコストで、再生正極材前駆体（ひいては再生正極材およびそれを用いたLIB）を製造できることを意味する。

[0136] この技術的思想と同じ観点に基づき、酸処理工程前（酸処理工程の直前）の物理的処理物における前記金属元素 β を構成する各元素間の含有量比率3と、前記再生正極材前駆体における前記金属元素 β を構成する各元素間の含有量比率4とを比べたときの変化幅は30%以下（或いは25%以下、20%

%以下)であると規定してもよい。

[0137] 例えば、物理的処理物および再生正極材前駆体に鉄、銅、アルミニウムが含有されている場合、物理的処理物において質量比にて鉄：銅：アルミニウム＝ $d_1 : e_1 : f_1$ 、再生正極材前駆体において質量比にて鉄：銅：アルミニウム＝ $d_2 : e_2 : f_2$ としたとき、 $\{100 \times |(e_1/d_1) - (e_2/d_2)| / (e_1/d_1)\}$ および $\{100 \times |(f_1/d_1) - (f_2/d_2)| / (f_1/d_1)\}$ の値が30以下(或いは25以下、20以下)であるのが好ましい。この規定は、金属元素 β を構成する各元素を分子・分母のどの組み合わせにしても満たされるのが好ましい。この例で鉄が含有されない(すなわち $d_1 = d_2 = 0$)の場合は、銅またはアルミニウムを分母に設定し、分母に設定した元素以外の元素を分子に設定すればよい。

[0138] 上記技術的思想と同じ観点を、一つの物質中での金属元素 α と前記金属元素 β との含有量比率で規定したのが以下の内容である。

「前記酸処理工程前の物理的処理物における前記金属元素 α と前記金属元素 β との含有量比率5と、前記再生正極材前駆体における前記金属元素 α と前記金属元素 β との含有量比率6とを比べたときの変化幅は30%以下(或いは25%以下、20%以下、15%以下、10%以下、5%以下)である。」

[0139] 例えば、物理的処理物および再生正極材前駆体にニッケル、コバルト、マンガンが含有され、且つ、物理的処理物および再生正極材前駆体に鉄、銅、アルミニウムが含有されている場合を想定して説明する。物理的処理物において質量比にて金属元素 α の含有量：金属元素 β の含有量(すなわち両含有量の質量比)＝ $X_1 : Y_1$ 、再生正極材前駆体において質量比にて金属元素 α の含有量：金属元素 β の含有量＝ $X_2 : Y_2$ としたとき、 $\{100 \times |(X_1/Y_1) - (X_2/Y_2)| / (X_1/Y_1)\}$ の値が30以下(或いは25以下、20以下、15以下、10以下、5以下)であるのが好ましい。

[0140] 一方、リチウムは原料のスラリー化および湿式磁選の間に液中に溶解し、

非磁着産物スラリーに分離される。この非磁着物スラリーを固液分離することで、負極集電体由来金属および負極活物質を残渣に分離できる。また、固液分離によって分離された液中には炭酸ガスの吹込みが行われ、炭酸リチウムとして沈殿し、リチウムが回収される。なお、前記炭酸ガスの吹込み前には、不純物の除去工程やリチウム濃度の上昇を目的とした液の濃縮工程などの前処理工程を有していてもよい。一方、残った液中には例えばフッ素などが回収される。このため、物理的処理物中のフッ素品位は1%未満となり得る。リチウムを回収およびフッ素をコバルト・ニッケルから分離するには浸出処理が必要であるが、本発明では、湿式磁選工程において、リチウムの水浸出およびフッ素の浸出除去と負極集電体由来金属—コバルト・ニッケルの分離を同時に行える点で、工程数を減らすことができる。

[0141] ここで、再生正極材前駆体や再生正極材において狙いとする正極材として機能する金属元素の組成と、物理的処理物に含有されている正極材として機能する金属元素の組成とに差異がある場合は、金属元素の組成の調整を実施することも好ましい構成である。当該金属元素の組成の調整方法としては、異なる金属元素の組成を有する物理的処理物を適宜調合する、不足している金属元素を添加する、等が考えられる。具体的な添加量は、ICP分析や蛍光X線分析による、物理的処理物に含有される金属元素の定性定量分析結果に基づいて行ってもよい。

実施例

[0142] 以下、実施例を参照しながら本発明をより具体的に説明する。但し、本発明は当該実施例に限定されるものではない。以降、実施例に係る再生正極材を「W-NCM」と称し、比較例に係る市販正極材を「NCM」と称する。

[0143] (実施例1) 1. 再生正極材前駆体および再生正極材の製造<熱処理工程>
被処理対象であるLIBのバッテリーパック(約75kg)に対して熱処理温度800℃(1時間かけて昇温した後、2時間保持)で、熱処理を行うことにより熱処理物を得た。熱処理装置としては、エコシステム秋田株式会社のバッチ式バーナー炉を用いた。その熱処理の際、熱処理開始時は炉内を

大気雰囲気としたものの、空気の供給は遮断した状態で熱処理を行った。

[0144] <破碎工程>

次いで、破碎装置として、ハンマークラッシャー（マキノ式スイングハンマークラッシャーHC-20-3.7、榎野産業株式会社製）を用い、50 Hz（ハンマー周速38 m/秒間）、出口部分のスクリーンはロストル型開口穴30 mm×200 mmの条件で、前記熱処理工程で得られた熱処理物（熱処理を行ったLIB）を破碎し、LIBの破碎物を得た。

[0145] <分級選別工程>

続いて、篩目の目開きが1.2 mmの篩（直径200 mm、東京スクリーン株式会社製）を用いて、LIBの破碎物を篩分けして、篩上物（粗粒産物）と篩下物（中粒産物）とに選別処理した。篩下産物（中粒産物）として、実施例1に係る破碎物を得た。破碎物の組成表を以下に示す。以降、組成表は、ICP分析により得られた表である。ICP分析は、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製のiCAP 6300 Duoを用いて実施した（ICP分析については、以降同様）。

[表1]

元素	Mn	Co	Ni	Li	Cu	Fe	Al	C	不溶解残渣
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)
分析値	10.2	10.9	14.1	3.2	1.6	0.7	6.0	35.1	36.3

[0146] <磁選工程>

実施例1に係る破碎物を、ドラム型磁選機を用いて、磁力：1500 G、ドラム回転数45 rpm、固液比10%、スラリー供給速度100 ml/minで湿式磁選を行い、実施例1に係る物理的処理物を回収した。物理的処理物（磁選後の破碎物）の組成表を以下に示す。表1に比べて表2だと、ニッケル、コバルトおよびマンガン（すなわち金属元素α）の含有量（質量%）が増加している。つまり、本工程により、金属元素αが濃縮されている。

[表2]

元素	Mn	Co	Ni	Li	Cu	Fe	Al	C	不溶解残渣
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)
分析値	21.1	23.3	22.3	1.1	2.8	1.4	2.3	15.1	12.0

[0147] <酸処理工程>

得られた実施例 1 に係る物理的処理物 5 g を 500 mL コニカルビーカーへ入れ、塩酸（12 N）を 100 mL 添加し、70～100℃のホットプレートを用いて 1 時間、加熱分解した。反応がおさまったところで、イオン交換水 100 mL を加え、その後、HNO₃（14 N）を 100 mL 添加して酸溶液とした。そして、160℃のホットプレートを用いて 1 時間、反応がおさまるまで加熱分解した。酸溶液を放冷した後、No. 5 C ろ紙を用いて、酸溶液中の不溶解残渣を取り除き、ろ液を回収した。ろ液の組成表を以下に示す。

[表3]

元素	Mn	Co	Ni	Li	Cu	Fe	Al
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
分析値	3370	3040	3380	96.7	398	151	301

[0148] <アルカリ処理工程>

回収されろ液へ、濃度約 7.5 質量の %NaOH 水溶液を添加して pH 値を 11～12 に調整し、水酸化物を沈殿させた。そして、No. 5 C ろ紙を用いて、当該水酸化物を回収した。回収した水酸化物を 105℃の恒温槽で乾燥し、乳鉢で粉碎した後、十分な量のイオン交換水に投入し、水溶性の塩類を水洗除去した。水洗された水酸化物を No. 5 C ろ紙を用いて回収し、105℃の恒温槽で乾燥させて、実施例 1 に係る再生正極材前駆体を得た。再生正極材前駆体の組成表を以下に示す。

[表4]

元素	Mn	Co	Ni	Cu	Fe	Al
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)
分析値	17.4	15.5	16.6	2.0	1.2	1.8

[0149] なお、本実施例においては、物理的処理物および再生正極材前駆体にはニッケル、コバルト、マンガンがいずれも含有されている。また、物理的処理物および再生正極材前駆体には鉄、銅、アルミニウムがいずれも含有されている。

[0150] 実施例 1 に係る再生正極材前駆体に、含有されているコバルト、ニッケル、マンガンの水酸化物の合計に対して 0.9～1.1 当量に相当する炭酸リチウムを加え、ディスクミルを用いて粉碎混合し粉碎混合物を得た。当該粉碎混合物をアルミナ製るつぼへ入れ、大気雰囲気中で 600℃、1 時間、次に 800℃、4 時間の条件で焼成し、焼成品を得た。ディスクミルを用いて当該焼成品を粉碎し、実施例 1 に係る再生正極材を得た。再生正極材の組成表を以下に示す。

 また、実施例 1 に係る再生正極材を XRF (R i g a k u 社製、Z S X P r i m u s Ⅱ) にて分析したところ、正極材として機能する金属元素 (本例では金属元素 α) であるコバルト、ニッケル、マンガンが、酸化物として、合計で 86 質量%含有されていることが判明した。一方、金属元素 β である銅、鉄、アルミニウムが、CuO として 3.7 質量%、Fe₂O₃ として 2.5 質量%、Al₂O₃ として 3.6 質量%含有されていることも判明した。

 なお、実施例 1 では、[10. 本実施形態における各製造方法のシンプルさを反映した規定] を全て満たす。

[0151]

[表5]

元素	Mn	Co	Ni	Li	Cu	Fe	Al
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)
分析値	13.4	12.3	13.4	9.3	1.7	1.0	1.3

[0152] 2. 電池の製造

(1) 正極の製造

活物質として実施例1に係る再生正極材と、導電助剤としてアセチレンブラックと、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン、溶媒としてN-メチルピロリドンを準備した。

そして、再生正極材：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデン＝80：10：10（質量%）の割合で混合して混合物とした。当該混合物に対してN-メチルピロリドンを加えてスラリーを得た。当該混合物に対して加えたN-メチルピロリドンの量は、質量比にて当該混合物：N-メチルピロリドン＝1：1.25とした。

得られたスラリーを攪拌機で10分間攪拌した後、ベーカー式アプリーケーターを用いてスラリーを塗工して、塗工物とし100℃の乾燥機中で乾燥した。そして、乾燥した塗工物を4tプレスした後に、φ15mmで打ち抜き正極を製造した。

[0153] (2) 負極の製造

活物質として黒鉛と、導電助剤としてアセチレンブラックと、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース／スチレンブタジエンゴム、溶媒として純水を準備した。

そして、黒鉛：アセチレンブラック：カルボキシメチルセルロース／スチレンブタジエンゴム＝90：5：2.5：2.5（質量%）の割合で混合して混合物とした。当該混合物に対して蒸留水を加えてスラリーを得た。当該混合物に対して加えた蒸留水の量は、質量比にて当該混合物：蒸留水＝1：1.6とした。

得られたスラリーへ、上述した正極の製造と同様に、攪拌、塗工、乾燥、

プレス、打ち抜きを実施し、負極を製造した。

[0154] (3) 電池の組み立て

純アルゴンガスで満たされたグローブボックス内でCR2032型コインセルを用いて、図2に示すように、正極、セパレーター、ガスケット、負極（フルセル）またはリチウム金属箔（ハーフセル）、スペーサ、ワッシャーの順に積層し、実施例1に係るハーフセルとフルセルとを組み立てた。但し、ハーフセルの場合はリチウム金属箔を用い、フルセルの場合は黒鉛を活物質とした上記の負極を用いた。黒鉛の想定比容量は 340mAh/g とした。「 g 」は「 g^{-1} 」と表記することがある。

なお、セパレーターには $\phi 19\text{mm}$ の多孔質ポリプロピレン、電解液には溶質として濃度 1mol/L の LiPF_6 、溶媒としてエチレンカーボネート＋ジエチルカーボネート（容積比1：1）を用いた。

ハーフセルの場合、再生正極材の想定比容量は 150mAh/g とした。

フルセルの場合、再生正極材の想定比容量を 120mAh/g とした。フルセル組み立て時の正極容量に対する負極容量の比（NP比）は1.2とした。

[0155] 3. 電池の充放電試験

製造した実施例1に係るハーフセルとフルセルとに対し、レート試験およびサイクル試験による充放電試験を実施し、実施例1に係る再生正極材の充放電比容量、クーロン効率（充放電効率）を測定した。フルセルの場合、セルの充電時および放電時に計測された容量を、セル内の再生正極材の質量で除した、正極基準比容量でセルの性能を評価した。

[0156] (1) ハーフセルの充放電試験

(1) ハーフセルのレート試験

下記条件で、電流密度を変化させて充放電を実施した。

試験温度： 25°C

電位範囲： $3.0 - 4.2\text{V vs. Li}^+/\text{Li}$

電流密度の段階： $0.1\text{C} \rightarrow 0.2\text{C} \rightarrow 0.5\text{C} \rightarrow 1\text{C} \rightarrow 2\text{C} \rightarrow 5\text{C} \rightarrow$

1.0 C → 0.1 C

サイクル数：電流密度毎に5サイクル、計40サイクル

但し、1 C = 150 mA / g - 再生正極材

結果を図3に示す。但し、図3において下横軸はサイクル数、上横軸は電流密度の段階、左側縦軸は比容量、右側縦軸は効率である。そして、放出を□、挿入を◇、効率を○でプロットした。

[0157] (11) ハーフセルのサイクル試験

下記条件で、電流密度一定で充放電を実施した。

試験温度：25℃

電位範囲：3.0 - 4.2 V vs. Li⁺ / Li

電流密度：2 C

サイクル数：500サイクル

但し、1 C = 150 mA / g - 再生正極材

結果を図4に示す。但し、図4において下横軸はサイクル数、左側縦軸は比容量、右側縦軸は効率である。そして、放出を□、挿入を◇、効率を○でプロットしたところ、放出：□と、挿入：◇とのプロットは重複した。

[0158] (2) フルセルの充放電試験

(1) フルセルのレート試験

下記条件で、電流密度を変化させて充放電を実施した。

試験温度：25℃

セル電圧電位範囲：2.5 - 4.2 V

電流密度の段階：0.1 C → 0.2 C → 0.5 C → 1 C → 2 C → 5 C →

1.0 C → 0.1 C

サイクル数：電流密度毎に5サイクル、計40サイクル

但し、1 C = 120 mA / g - 再生正極材

結果を図5および表6に示す。表6内の数値は図5における比容量を指す。後掲の比較例1（図9）の結果も併せて以下の表に記載している。但し、図5において下横軸はサイクル数、上横軸は電流密度の段階、左側縦軸は比

容量、右側縦軸は効率である。そして、充電を□、放電を◇、効率を○でプロットした。

[表6]

レート	0.1C	0.2C	0.5C	1C	2C	5C	10C	0.1C
実施例1（再生正極材）	88.7	85.3	78.5	70.4	57.1	32.4	7.8	84.8
比較例1（市販正極材）	130.1	132.2	125.2	115	100.7	72.5	41.4	122.9

[0159] （ⅠⅠ）フルセルのサイクル試験

下記条件で、電流密度一定で充放電を実施した。

試験温度：25℃

セル電圧電位範囲：2.5－4.2V

電流密度：2C

サイクル数：1000サイクル

但し、1C＝120mA/g－再生正極材

結果を図6および表7に示す。表7内の数値は図6における比容量を指す。後掲の比較例1（図10）の結果も併せて以下の表に記載している。但し、図6において下横軸はサイクル数、左側縦軸は比容量、右側縦軸は効率である。そして、充電を□、放電を◇、効率を○でプロットしたところ、充電：□と、放電：◇とのプロットは重複した。

[表7]

サイクル数	10	200	400	600	800	1000
実施例1（再生正極材）	56.6	52	52	52.3	52.4	51.9
比較例1（市販正極材）	98.5	48.2	38.1	35.8	34.4	33.5

[0160] また、サイクル試験前後のレート性能から、比エネルギーと比電力の関係（いわゆるRagoneプロット）を作成し、フルセルの特性評価を行った。正極活物質と負極活物質の総質量から、フルセルの比エネルギーと比電力を以下の式で算出した。

[数1]

$$E_{FC} = \frac{W_D}{AM_{total}} [Wh \text{ kg}_{FC}^{-1}] \quad \dots (1)$$

[数2]

$$P_{FC} = \frac{V_{D_{ave}} \times I_D}{AM_{total}} [W \text{ kg}_{FC}^{-1}] \quad \dots (2)$$

ここで、 E_{FC} は比エネルギー、 W_D は放電時に放出されるエネルギー、 AM_{total} は正極活物質と負極活物質の合計質量、 P_{FC} は比電力、 $V_{D_{ave}}$ は放電時の平均電圧、 I_D は放電電流を表す。Ragoneプロットの作成には、レート試験中の各Cレートにおける第3サイクルのデータが選択された。電気化学的測定はすべて25℃で行った。結果を図11に示す。縦軸は比エネルギーを示し、横軸は比電力を示し、Beforeは試験前の状態を示し、Afterは1000サイクルの試験後の状態を示す。図中の数値はCレートを示す。

[0161] (比較例1) 1. コバルト－ニッケル－マンガン系正極材の準備

市販のコバルト－ニッケル－マンガン系正極材(Beijing Easpring Material Technology Co., Ltd. 製)を準備した。

2. 電池の製造

活物質として実施例1に係る再生正極材に代えて、市販のコバルト－ニッケル－マンガン系正極材を使用した以外は、実施例1と同様にして、CR2032型コインセルを用い、比較例1に係るハーフセルとフルセルを製造した。

ハーフセルの場合、市販正極材の想定比容量は150mAh/gとした。

フルセルの場合、市販正極材の想定比容量を155mAh/gとした。フルセル組み立て時の正極容量に対する負極容量の比(NP比)は、再生正極

材を用いたフルセルの場合と同じ 1, 2 とした。

3. 電池の充放電試験

製造した比較例 1 に係るハーフセルとフルセルとに対し、「(2) フルセルの充放電試験」において、155 mA/gー市販正極材とした以外は、実施例 1 と同様の条件で(1) ハーフセルの充放電試験、(2) フルセルの充放電試験、を実施した。

「(1) ハーフセルの充放電試験」における「(1) ハーフセルのレート試験」結果を図 7 に示す。但し、図 7 の説明は図 3 と同様である。

「(1) ハーフセルの充放電試験」における「(1) ハーフセルのサイクル試験」結果を図 8 に示す。但し、図 8 の説明は図 4 と同様である。

「(2) フルセルの充放電試験」における「(1) フルセルのレート試験」結果を図 9 に示す。但し、図 9 の説明は図 5 と同様である。

「(2) フルセルの充放電試験」における「(1) フルセルのサイクル試験」結果を図 10 に示す。但し、図 10 の説明は図 6 と同様である。

「Ragone プロット」を図 12 に示す。但し、図 12 の説明は図 11 と同様である。

[0162] (実施例 1 および比較例 1 に係る試験結果の考察)

＜ハーフセルに係る試験結果について＞

図 13 は、実施例 1 の 15 mA/g における各サイクルでの電位依存性容量プロファイルである。

図 14 は、比較例 1 の 15 mA/g における各サイクルでの電位依存性容量プロファイルである。

図 15 は、実施例 1 に係る図 3 の結果（放出：Extraction）と比較例 1 に係る図 7 の結果（放出：Extraction）とを一つのグラフにまとめた図である。なお、NCM は×で、W-NCM は○でプロットした。

図 16 は、実施例 1 に係る図 3 の結果（挿入：Insertion）と比較例 1 に係る図 7 の結果（挿入：Insertion）とを一つのグラフに

まとめた図である。なお、NCMは×で、W-NCMは○でプロットした。

図17は、実施例1に係る図4の結果（放出：Extraction）と比較例1に係る図8の結果（放出：Extraction）とを一つのグラフにまとめた図である。

図18は、実施例1に係る図4の結果（効率：Efficiency）と比較例1に係る図8の結果（効率：Efficiency）とを一つのグラフにまとめた図である。

- [0163] ハーフセルにおいて、最低電流密度 15 mA/g で初期5サイクルの電位依存容量プロファイルから、最初のリチウムイオン引き出し・挿入工程での実施例1での比容量はそれぞれ 146 mAh/g と 121 mAh/g であり、そのクーロン効率（CE）は 82.9% であった。

比較例1でのNCMの比容量はそれぞれ 174 mAh/g と 153 mAh/g であり、CEは 87.7% であった。

実施例1と比較例1とでは、基本的に類似した電位依存性容量プロファイルを示した。

- [0164] 正極活物質のCEは、前サイクルのヒステリシスの影響を受ける各電流密度での最初のサイクルを除いて、どちらもほぼ 100% であった。電流密度を 15 mA/g に下げた最後の5サイクルでは、実施例1と比較例1のLiイオン挿入比容量がそれぞれ 120 mAh/g と 155 mAh/g にまで収束した。この値を想定比容量として採用した。

- [0165] 300 mA/g で行ったサイクル試験において、試験開始時の実施例1のLiイオン挿入比容量は比較例1のそれよりも低い値であった。しかし、実施例1では500回のサイクル後も比容量を十分に維持でき、優れた容量保持率（ 80.7% 、5回目と500回目の結果より）を示したが、比較例1では大きな容量減少（ 33.6% ）が認められた。

- [0166] <フルセルに係る試験結果について>

図19は、実施例1だと 12.0 mA/g 、比較例1だと 15.5 mA/g における1サイクル目の電位依存性容量プロファイルである。

図20は、実施例1の12.0 mA/gにおける2～5サイクル目の電位依存性容量プロファイルである。

図21は、比較例1の15.5 mA/gにおける2～5サイクル目の電位依存性容量プロファイルである。

図22は、実施例1に係る図5の結果（放出：Extraction）と比較例1に係る図9の結果（放出：Extraction）とを一つのグラフにまとめた図である。なお、NCMは×で、W-NCMは○でプロットした。

図23は、実施例1に係る図5の結果（挿入：Insertion）と比較例1に係る図9の結果（挿入：Insertion）とを一つのグラフにまとめた図である。なお、NCMは×で、W-NCMは○でプロットした。

図24は、実施例1において、黒鉛を負極に用いたフルセルに対して電流密度を2 Cに保った場合の各サイクルでの電位依存性容量プロファイルである。

図25は、比較例1において、黒鉛を負極に用いたフルセルに対して電流密度を2 Cに保った場合の各サイクルでの電位依存性容量プロファイルである。

図26は、実施例1に係る図5の結果（充電：Charge、放電：Discharge）と比較例1に係る図10の結果（充電：Charge、放電：Discharge）とを一つのグラフにまとめた図である。

[0167] 図24を見ると、実施例1（W-NCM）のセル電圧別容量プロファイルは、1000回の充放電サイクルの間、わずかな変化しか認めなかった。その一方、図25を見ると、比較例1（NCM）はサイクル数の増加に伴い、低い比容量のまま急峻なセル電圧の上昇と下降を示した。

[0168] 両正極活物質とも内部抵抗の増加は、充放電の初期にわずかに観察された。内部抵抗の増加は、正極および負極での固体電解質界面被膜の成長、電解質の分解、活物質の構造劣化から説明できる。したがって、充放電サイクルによる比較例1（NCM）の劣化は、正極または負極におけるLiイオンの

不活性化に起因するものである。

[0169] 実施例 1 (W-NCM) と比較例 1 (NCM) の放電比容量を測定したところ、実施例 1 (W-NCM) ではほぼその比容量を維持できたが、比較例 1 (NCM) では 400 サイクル程度でかなり低下した。

実施例 1 (W-NCM) の放電比容積は 160 サイクル目で比較例 1 (NCM) の放電比容積を上回り、実施例 1 (W-NCM) の放電比容積は 100 サイクル目で比較例 1 (NCM) の放電比容積を上回った。

図 26 に示すように、サイクル試験終了時の容量保持率は、実施例 1 (W-NCM) が 91.2%、比較例 1 (NCM) が 33.7% であり、これは 5 サイクル目および 1000 サイクル目の放電比容量から算出した値である。フルセル内の実施例 1 (W-NCM) は、2C での充放電を繰り返してもほとんど劣化しないことが示された。

[0170] 図 5、図 9 に示すように、「フルセルのレート試験」において、実施例 1 に係る再生正極材 (W-NCM) と比較例 1 に係る市販正極材 (NCM) との比容量を比較すると、再生正極材は、市販正極材の約 70% の比容量を示した。

[0171] ここで、再生正極材において正極材として機能する金属元素の含有量が 86 質量%であることを考えると、当該正極材として機能する金属元素の 16 質量%程が、不純物の影響によって機能していないと考えられた。

[0172] ところが、図 6、図 10 に示すように、上記「フルセルのサイクル試験」の結果において、サイクル試験初期は市販正極材が高い比容量を示すが、サイクル試験終期には再生正極材の方が高い比容量を示した。これは上述したように、再生正極材は、市販正極材に比較して不純物の影響によって比容量が少ないため、セルへの負担が少なくなり、サイクルの進行に伴う劣化の進行が遅くなったためであると考えられた。

[0173] 即ち、再生正極材において、フルセルのレート試験における比容量は市販正極材の 70% 程度であるが、不純物の悪影響は限定的であると考えられる。一方、高レートにおいては、再生正極材の比容量が低下することが判明し

た。

- [0174] 一方、再生正極材は、フルセルの高レートにおいてクーロン効率が保てており、サイクル試験においてもクーロン効率が高い状態を保てていたため、リチウムイオンの挿入脱離は損失なく行われていることが判明した。
- [0175] さらに、フルセルのサイクル試験において、試験初期は、市販正極材の方が高い比容量を示したものの、試験終期においては再生正極材の方が高い比容量を発揮したことから、不純物による電池寿命への影響は少ないことが判明した。
- [0176] また、実施例1 (W-NCM) と比較例1 (NCM) のフルセルのサイクル試験前後のレート性能の結果を用いて、フルセルの重量エネルギーと出力密度の関係を評価した (図11と図12参照)。
- [0177] サイクル試験前の実施例1 (W-NCM) と比較例1 (NCM) のフルセルの最高比エネルギーは、それぞれ229および308 Wh/kg-FCであった。サイクル試験前の実施例1に係るW-NCMの電池は、比電力が150 W/kg-FC未満で200 Wh/kg-FCの比エネルギーを維持したが、比較例1に係るNCMの電池は1000 W/kg-FC未満において、200 Wh/kg-FCの比エネルギーを維持した。
- [0178] 2Cの電流密度で1000回の充放電を行った後、実施例1のW-NCMの電池は500 W/kg-FC未満で比エネルギーがわずかに減少した。高比電力 (>1000 W/kg-FC) での比エネルギーはむしろ増加し、2500 W/kg-FC以上の高比電力でも32 W/kg-FCの比エネルギーに達し、実施例1のW-NCMの電池のフルセルのレート性能は充放電サイクル後においても引き続きほぼ維持されることが示された。
- [0179] その一方、2Cの電流密度で1000回の充放電を行った比較例1のNCMの電池の最高比エネルギーは111 Wh/kg-FCに低下し、比電力の全領域で比エネルギーが低下することがわかった。
- [0180] これらの結果から、W-NCMを正極活物質として用いたLIBは、充放電サイクルを行ってもエネルギー密度および出力密度が高く維持されること

が示唆された。これは、電池性能という面で十分な付加価値（プレミア）となる。そしてその付加価値（プレミア）は、実施例１に係る再生ＬＩＢ、ひいては再生正極材、さらにひいては再生正極材前駆体によりもたらされる。

[0181] （実施例１に係る再生正極材を構成する粒子のＳＥＭ像と元素マッピング像）

実施例１に係る再生正極材を構成する粒子を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ，ＶＥ－８８００，Ｋｅｙｅｎｃｅ社製）を用いて観察した（図中Ｏｖｅｒｖｉｅｗとある写真と図中ＳＥＭとある写真）。また、上記ＳＥＭに付属するＥＤＸ装置（ＩＮＣＡ Ｅｎｅｒｇｙ ２５０，Ｏｘｆｏｒｄ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ製）を用い、図中ＳＥＭとある写真が示す粒子に対してエネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＸ）を行い、炭素（Ｃ）、酸素（Ｏ）、フッ素（Ｆ）である非金属元素を含む粒子の元素マッピングと組成を測定した。

[0182] 図２７は、実施例１に係る再生正極材を構成する粒子のＳＥＭ像および元素マッピング像を示し、各元素（図中右上に表示）における元素マッピング像を示す。

[0183] 図２７を見ると、該粒子の径は１０～５０μｍであり、一般的に用いられているミクロンサイズのＬＴＭＯ正極活物質に比べて大きかった。

[0184] 図２７に示すように、特定の粒子の元素マッピングから、すべての金属元素が粒子表面に均一に分布していることが示唆された。なお、該粒子は導電性カーボンテープに固定されている。Ｃのマッピング画像内の粒子の外側に検出される白いシグナルはカーボンテープによるものである。

[0185] 該粒子表面におけるＥＤＸ組成を以下の表に示す。

[表８]

元素	Mn	Co	Ni	Cu	Fe	Al	C	F	O
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)
分析値	18.5	16.5	18.2	2.1	1.7	1.7	4.7	3.4	33.2

[0186] ＥＤＸの結果、元素マッピング像を見ると、実施例１（Ｗ－ＮＣＭ）の粒子表面には、炭素Ｃ（４．７質量％）とフッ素Ｆ（３．４質量％）が多く検

出された。

- [0187] これは、過剰な Li_2CO_3 、新型 LiB 電池の正極に使用されているポリフッ化ビニルのバインダーや電解液由来の LiPF_6 塩に起因するフッ化物物質が残存していることを示している。該粒子を大気中で 800°C 、4時間焼成したことから、該粒子内で熱的に安定な金属フッ化物や LiF が生成している可能性がある。
- [0188] さらに、実施例1 (W-NCM) のバルクには化学量論的に4質量%の Li が過剰に担持されていることがわかった。
- [0189] 廃 LiB の熱分解過程では、廃 LiB は最初は大気雰囲気下とする一方で空気の供給を遮断した状態で 800°C にて廃 LiB を加熱した。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粒子を Al 箔集電体で接着するために使用される PVD F バインダーの分解は 350°C 以上で活発になり、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を還元して LiF を形成しうる HF を生成する。セルの熱分解プロセスでは、電解液に残留する LiPF_6 が直接 HF を生成する。密閉されたセル本体内では、生成した HF の反応や PVD F や LiPF_6 と正極や負極との直接反応により、様々な金属フッ化物や金属酸化物フッ化物が生成される。それらの形態の残留 F は湿式製錬工程で濾過できず、 W-NCM に残留している。
- [0190] 実施例1に係る W-NCM の製造では、最終的に大気中 800°C で焼結するため、残留する F は、金属フッ化物、金属酸化物フッ化物、 LiF の相で存在する可能性がある。これらの生成物は基本的に Li イオンの輸送に対して抵抗性があり、正極での Li イオンの取り込みと放出のサイクルにはほとんど寄与しない。しかし、三元系 LTM の表面に形成される AlF_3 などの金属フッ化物の保護作用がサイクル性能を向上させると推測される。
- [0191] 上記の点を考慮すると、本明細書に記載の EDX により得られる粒子の表面の組成では、フッ素 F が0.5～5.0質量%の範囲にあるのが好ましく、炭素 C が3.0～5.0質量%の範囲にあってもよい。
- [0192] (実施例2～5)

以下の手順にて実施例 2～5 を行った。

- [0193] 実施例 1 における〔1. 再生正極材前駆体および再生正極材の製造〕での<酸処理工程>までは実施例 1 と同様とした。
- [0194] その後の<アルカリ処理工程>においては、回収されたる液へ、濃度約 7.5 質量の %NaOH 水溶液を添加して pH 値を 11～13 に調整し、水酸化物を沈殿させた。そして、遠心分離機を用いて、当該水酸化物を回収した。なお、遠心分離時、遠心分離後の上澄み液をイオン交換水と入れ替え、混合し、遠心分離する、という作業を 5 回程度繰り返した。
- [0195] 回収した水酸化物を 85℃の真空恒温槽で乾燥し、実施例 2～5 の各々に係る再生正極材前駆体を得た。なお、実施例 2～5 では、物理的処理物 5g に対して上記<アルカリ処理工程>を行いつつ、同様の手法で得た別の物理的処理物 5g に対して上記<アルカリ処理工程>を行うといったことを、再生正極材前駆体の総量が 60g になるまで繰り返した。
- [0196] なお、本実施例においては、物理的処理物および再生正極材前駆体にはニッケル、コバルト、マンガンがいずれも含有されている。また、物理的処理物および再生正極材前駆体には鉄、銅、アルミニウムがいずれも含有されている。
- [0197] 実施例 2～5 に係る再生正極材前駆体に、含有されているコバルト、ニッケル、マンガンの水酸化物の合計に対して 0.9～1.1 当量に相当する炭酸リチウムを加え、ミキサーミルを用いて粉碎混合し粉碎混合物を得た。当該粉碎混合物をアルミナ製のつぼへ入れ、大気雰囲気中で 600℃、1 時間、次に 900℃、4 時間の条件で焼成し、焼成品を得た。乳鉢を用いて当該焼成品を粉碎し、実施例 2～5 に係る再生正極材を得た。再生正極材の組成表を以下に示す。後掲の比較例 2 の市販の新品の正極材の組成表も併せて示す。

[表9]

元素	Mn	Co	Ni	Li	Cu	Fe	Al	Na	Ca	Mg	Other (O or C or F)
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)
比較例 2	18.57	19.87	20.17	7.19	0.00	0.00	0.00	0.00729	0.00934	0.00834	34.17
実施例 2	17.57	16.07	18.20	6.65	2.31	1.24	1.92	0.01214	0.05583	0.02728	35.95
実施例 3	17.30	16.12	20.40	7.33	2.18	1.24	1.71	0.03837	0.04660	0.03224	33.59
実施例 4	15.68	16.01	17.23	7.94	2.18	1.22	1.61	0.07405	0.03865	0.02845	37.99
実施例 5	15.92	15.14	16.20	8.49	2.09	1.15	1.51	0.23451	0.03775	0.02662	39.20

[0198] なお、実施例 2～5 に係る再生正極材では、[10. 本実施形態における各製造方法のシンプルさを反映した規定]を全て満たす。また、本実施形態で記載した金属元素 α 、 β に係る各数値範囲を満たす。本実施形態で記載したそれ以外の数値範囲（好適例）（例：Mn、Co、Ni、Cu、Fe、Al、Na、Ca、Mg、Liの含有量）も満たす。更に、実施例 2～5 に係る再生正極材を得る（即ちLi添加前）前の再生正極材前駆体においても、[10. 本実施形態における各製造方法のシンプルさを反映した規定]、金属元素 α 、 β に係る各数値範囲、それとLiの含有量以外の数値範囲（好適例）を満たす。各含有量は、上記表 9 においてLiの含有量を抜いた値を100質量%として換算することにより算出可能である。この換算後の各含有量が、上記各数値範囲（好適例）を満たす

[0199] 活物質として実施例 1 に係る再生正極材に代えて実施例 2～5 の各々に係る再生正極材を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、CR2032 型コインセルを用い、実施例 2～5 の各々に係るハーフセルとフルセルを製造した。

製造した実施例 2～5 に係るハーフセルとフルセルの各々に対し、実施例 1 と同様の条件で（1）ハーフセルの充放電試験、（2）フルセルの充放電試験、を実施した。

（実施例 2～5）の項目に記載の無い内容は実施例 1 と同様とする。

[0200] （比較例 2）

コバルト－ニッケル－マンガン系正極材を採用した市販の新品のLIB（

深セン市天驕科技開発有限公司製）を準備した。

活物質として実施例 1 に係る再生正極材に代えて、市販の新品の上記コバルト－ニッケル－マンガン系正極材を使用した以外は、実施例 1 と同様にし、CR2032 型コインセルを用い、比較例 2 に係るハーフセルとフルセルを製造した。

製造した比較例 2 に係るハーフセルとフルセルの各々に対し、実施例 1 と同様の条件で（１）ハーフセルの充放電試験、（２）フルセルの充放電試験、を実施した。

[0201] （実施例 2 ～ 5 および比較例 2 に係る試験結果の考察）

試験結果を以下の表 10、表 11 に示す。表 10 では、ハーフセルのレート試験およびハーフセルのサイクル試験の結果を示す。表 11 では、フルセルのレート試験およびフルセルのサイクル試験の結果を示す。

[表10]

	Rate test (3.0-4.2 V vs. Li/Li ⁺)					Cycle test (3.0-4.2 V vs. Li/Li ⁺)					
	0.1 C, 1st cycle, Li-ion extraction (mAh/g)	0.1 C, 1st cycle, Li-ion insertion (mAh/g)	0.1 C, 1st cycle, Coulombic efficiency (%)	0.1 C, 3rd cycle, Li-ion insertion (mAh/g)	10 C, 3rd cycle, Li-ion insertion (mAh/g)	2nd-stage 0.1 C, 3rd cycle, Li-ion insertion (mAh/g)	2 C, 1st cycle, Li-ion insertion (mAh/g)	2 C, 200th cycle, Li-ion insertion (mAh/g)	2 C, 200th cycle, Retention (%)	2 C, 500th cycle, Li-ion insertion (mAh/g)	2 C, 500th cycle, Retention (%)
比較例2	162.7	141.3	86.9	140.7	57.7	143.3	109.3	18.2	16.6	6.3	5.8
実施例2	138.2	101.0	73.1	86.8	0.2	81.3	46.7	21.7	46.4	17.3	36.9
実施例3	150.6	117.6	78.1	113.2	0.6	107.0	67.9	50.7	74.7	25.4	37.5
実施例4	137.0	101.9	74.4	103.2	5.8	105.5	78.1	36.8	47.0	12.7	16.3
実施例5	127.8	93.1	72.8	91.5	0.3	89.4	49.6	42.2	85.0	21.3	42.8

[表11]

	Rate test (2.5-4.2 V)				Cycle test (2.5-4.2 V)						
	0.1 C, 1st cycle, Li- ion extraction (mAh/g)	0.1 C, 1st cycle, Li- ion insertion (mAh/g)	0.1 C, 1st cycle, Coulombic efficiency (%)	0.1 C, 3rd cycle, Li- ion insertion (mAh/g)	10 C, 3rd cycle, Li- ion insertion (mAh/g)	2nd-stage 0.1 C, 3rd cycle, Li- ion insertion (mAh/g)	2 C, 1st cycle, Li- ion insertion (mAh/g)	2 C, 200th cycle, Li- ion insertion (mAh/g)	2 C, 500th cycle, Li- ion insertion (mAh/g)	2 C, 500th cycle, Retention (%)	
比較例 2	175.4	150.4	85.8	149.2	68.9	137.5	118.0	56.3	47.7	10.1	8.5
実施例 2	150.6	109.6	72.8	107.2	16.0	98.3	74.4	52.1	70.0	39.2	52.7
実施例 3	151.7	121.3	80.0	122.2	35.5	115.6	80.1	50.2	62.6	32.2	40.1
実施例 4	150.2	103.0	68.6	107.9	33.2	108.6	81.1	50.2	61.8	20.2	24.9
実施例 5	142.7	100.1	70.2	101.5	16.6	95.8	54.1	28.7	53.0	19.5	36.0

[0202] 表 10、11 が示すように、サイクル試験において、200 回にしても 500 回にしても、実施例 2～5 では比較例 2 よりも高い維持率 (Retention) が発揮された。

[0203] これらの結果から、W-NCM を正極活物質として用いた LIB は、充放

電サイクルを行ってもエネルギー密度および出力密度が高く維持されることが示唆された。これは、電池性能という面で十分な付加価値（プレミアム）となる。そしてその付加価値（プレミアム）は、実施例 2～5 に係る再生 L I B、ひいては再生正極材、さらにひいては再生正極材前駆体によりもたらされる。

請求の範囲

- [請求項1] ニッケル、コバルトおよびマンガンのうち少なくとも1種からなる金属元素 α と、
鉄、銅およびアルミニウムのうち少なくとも1種からなる金属元素 β と、を含む再生正極材前駆体であって、
前記再生正極材前駆体に対する前記金属元素 β の含有量は0.5～20質量%である、再生正極材前駆体。
- [請求項2] 前記再生正極材前駆体に対する金属元素 α の含有量は30質量%以上である、請求項1に記載の再生正極材前駆体。
- [請求項3] 前記再生正極材前駆体において、金属元素 α の含有量／金属元素 β の含有量の値は6.0以上である、請求項1に記載の再生正極材前駆体。
- [請求項4] 前記金属元素 α は、前記金属元素 α の水酸化物を主成分として該再生正極材前駆体に含有される、請求項1に記載の再生正極材前駆体。
- [請求項5] 前記金属元素 β は、前記金属元素 β の水酸化物を主成分として該再生正極材前駆体に含有される、請求項1に記載の再生正極材前駆体。
- [請求項6] 前記再生正極材前駆体に対する、Caの含有量は0.03～0.08質量%であり、且つ、Mgの含有量は0.02～0.04質量%である、請求項1に記載の再生正極材前駆体。
- [請求項7] リチウムと、
ニッケル、コバルトおよびマンガンのうち少なくとも1種からなる金属元素 α と、
酸化鉄、酸化銅および酸化アルミニウムのうち少なくとも1種からなる化合物 β' と、を含む再生正極材であって、
前記再生正極材に対する前記化合物 β' の含有量は0.5～20質量%である、再生正極材。
- [請求項8] 前記再生正極材に対する前記金属元素 α の含有量は40～70質量%である、請求項7に記載の再生正極材。

- [請求項9] 前記化合物 β' を構成する金属元素であって鉄、銅およびアルミニウムのうち少なくとも1種からなる金属元素を金属元素 β としたとき、
- 前記再生正極材において、金属元素 α の含有量／金属元素 β の含有量の値は6.0以上である、請求項7に記載の再生正極材。
- [請求項10] 前記再生正極材に対する、Caの含有量は0.03～0.08質量％であり、且つ、Mgの含有量は0.02～0.04質量％である、請求項7に記載の再生正極材。
- [請求項11] 正極と、負極と、セパレーターと、電解質とを備える再生リチウムイオン二次電池であって、
- 前記正極は、請求項7～10のいずれかに記載の再生正極材により構成される、再生リチウムイオン二次電池。
- [請求項12] ニッケル、コバルトおよびマンガンのうち少なくとも1種からなる金属元素 α と、
- 鉄、銅およびアルミニウムのうち少なくとも1種からなる金属元素 β と、を含む再生正極材前駆体の製造方法であって、
- 被処理対象物であるリチウムイオン二次電池を加熱し、熱処理物を得る熱処理工程と、
- 前記熱処理物を破碎して破碎物を得る破碎工程と、
- 前記破碎物に対して物理的選別を行って物理的処理物を得る際、前記物理的処理物において前記金属元素 α を濃縮する物理的選別工程と、
- を有し、
- 前記再生正極材前駆体に対する前記金属元素 β の含有量を0.5～2.0質量％とする、再生正極材前駆体の製造方法。
- [請求項13] 前記熱処理工程を700℃以上で行い、
- 前記物理的処理物へ酸性溶液を加え、前記金属元素 α および前記金属元素 β が溶解した酸処理溶液を得る酸処理工程と、
- 前記酸処理溶液とアルカリ溶液とを混合し、溶解していた前記金属

元素 α および前記金属元素 β を沈殿させ、再生正極材前駆体を得るアルカリ処理工程と、をさらに有する、請求項12に記載の再生正極材前駆体の製造方法。

[請求項14] 前記物理的選別工程において、前記破砕物に対する前記金属元素 β の含有量を20質量%以下とする、請求項12に記載の再生正極材前駆体の製造方法。

[請求項15] 前記物理的処理物において、前記金属元素 α の含有量は40～70質量%である、請求項12に記載の再生正極材前駆体の製造方法。

[請求項16] 前記物理的処理物において、金属元素 α の含有量／金属元素 β の含有量の値は6.0以上である、請求項12に記載の再生正極材前駆体の製造方法。

[請求項17] 前記物理的選別工程は、少なくとも磁気選別工程を含む、請求項12に記載の再生正極材前駆体の製造方法。

[請求項18] 前記物理的選別工程は、少なくとも分級選別工程と磁気選別工程とを含む、請求項12に記載の再生正極材前駆体の製造方法。

[請求項19] 前記物理的処理物における前記金属元素 α を構成する各元素の質量1と、前記再生正極材前駆体における前記金属元素 α を構成する各元素の質量2との差は、各元素において、質量1の30%以下である、請求項12に記載の再生正極材前駆体の製造方法。

[請求項20] 前記物理的処理物における前記金属元素 α を構成する各元素間の含有量比率1と、前記再生正極材前駆体における前記金属元素 α を構成する各元素間の含有量比率2とを比べたときの変化幅は30%以下である、請求項12に記載の再生正極材前駆体の製造方法。

[請求項21] 前記物理的処理物における前記金属元素 β の質量3と、前記再生正極材前駆体における前記金属元素 β の質量4との差は、各金属元素 β において、質量3の30%以下である、請求項12に記載の再生正極材前駆体の製造方法。

[請求項22] 前記物理的処理物における前記金属元素 β を構成する各元素間の含

有量比率 3 と、前記再生正極材前駆体における前記金属元素 β を構成する各元素間の含有量比率 4 とを比べたときの変化幅は 30% 以下である、請求項 12 に記載の再生正極材前駆体の製造方法。

[請求項23] 前記物理的処理物における前記金属元素 α と前記金属元素 β との含有量比率 5 と、前記再生正極材前駆体における前記金属元素 α と前記金属元素 β との含有量比率 6 とを比べたときの変化幅は 30% 以下である、請求項 12 に記載の再生正極材前駆体の製造方法。

[請求項24] 前記物理的処理物において、Ca の含有量は 0.03 ～ 0.08 質量% であり、且つ、Mg の含有量は 0.02 ～ 0.04 質量% である、請求項 12 に記載の再生正極材前駆体の製造方法。

[請求項25] 請求項 12 ～ 24 のいずれかに記載の再生正極材前駆体の製造方法より得られた再生正極材前駆体と所定量のリチウム源とを混合して混合粉を得る工程と、前記混合粉を焼成して再生正極材を得る工程と、を有する、再生正極材の製造方法。