

明 細 書

発明の名称：

再生正極材前駆体および再生正極材の製造方法、ならびに、再生正極材の使用方法

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正極材前駆体および再生正極材を製造する方法、ならびに再生正極材の使用方法に係る。

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。大型電池の需要の急増は、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。

[0005] また例えば、本出願人らが出願した特許文献2には、所定量の鉄、銅、ア

ルミニウムのうち少なくとも1種を含む再生正極材について開示している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第5847742号公報

特許文献2：特許第7176707号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 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。

[0008] 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、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。

[0009] 安全対策が必要なL I Bのセル解体を必要とする特許文献1に記載の方法に対し、特許文献2に記載の方法では、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、リスクを著しく低減できる。

[0010] 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。

[0011] また、特許文献2に記載の再生正極材は、所定量のアルミニウム、銅、鉄のうち少なくとも1種を含むことにより、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、再生されたL I Bにおいて電池性能という面で十分な付加価値を有するものである。しかしながら、本発明者らが検討した結果、リサイクルして使用する廃L I Bの内容等によっては、アルミニウム、銅、鉄の含有量が少ない再生正極材とすることにより再生正極材を使用した電池の特性を向上できることがあることがわかった。

[0012] 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、被処理対象物であるL I Bから、少ない環境負荷と低廉なリサイクルコスト、高い安全性をもって、アルミニウム、銅、鉄の含有量も少ない再生正極材前駆体を製造する方法、当該再生正極材前駆体から再生正極材を製造する方法、ならびに、当該再生正極材を用いてL I Bを組立て、充放電を行う活性化工程を実施する再生正極材の使用 방법에係る。

課題を解決するための手段

[0013] 上述の課題を解決する第1の発明は、
被処理対象物であるリチウムイオン二次電池から再生正極材前駆体を製造する製造方法であって、
前記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、
前記破碎物へ分級選別を行って細粒産物を得る分級選別工程と、
前記細粒産物へ酸浸出を行って酸浸出液を得る酸浸出工程と、
前記酸浸出液へ酸化剤とアルカリとを添加して除鉄後液を得る除鉄工程と、
、
前記除鉄後液をキレート樹脂に接触させてイオン交換後液を得るイオン交

換工程と、

前記イオン交換後液へアルカリを添加して沈殿物を生成させるアルカリ処理工程と、

前記沈殿物を水で洗浄し、再生正極材前駆体を得る洗浄工程とを、有する再生正極材前駆体の製造方法である。

第2の発明は、

前記分級選別工程の後に、前記細粒産物へ磁選を行って磁着物を得る磁選工程を行う、第1の発明に記載の再生正極材前駆体の製造方法である。

第3の発明は、

前記酸浸出工程において、硫酸を用いて酸浸出工程を行う、第1の発明に記載の再生正極材前駆体の製造方法である。

第4の発明は、

前記除鉄工程において、酸化剤として過酸化水素水溶液を用い、前記酸浸出液の酸化還元電位を500～750mV (Ag/AgCl) として除鉄工程を行う、第1の発明に記載の再生正極材前駆体の製造方法である。

第5の発明は、

前記イオン交換工程において、キレート樹脂として、アミノメチルリン酸系のキレート樹脂を用いてイオン交換工程を行い、アルミニウムイオンを除去する、第1の発明に記載の再生正極材前駆体の製造方法である。

第6の発明は、

前記イオン交換後液に含有される金属元素を定量分析する分析工程を実施し、前記イオン交換後液に含有される金属元素の定量分析の結果と、狙いとする再生正極材前駆体の金属組成との間に差異がある場合、前記イオン交換後液を調合する調合工程を実施する、第1の発明に記載の再生正極材前駆体の製造方法である。

第7の発明は、

前記イオン交換後液に含有される金属元素を定量分析する分析工程を実施し、前記イオン交換後液に含有される金属元素の定量分析の結果と、狙いと

する再生正極材前駆体の金属組成との間に差異がある場合、狙いとする再生正極材前駆体の金属組成より不足している金属元素を添加する添加工程を実施する、第1の発明に記載の再生正極材前駆体の製造方法である。

第8の発明は、

第6の発明に記載の再生正極材前駆体の製造方法であって、前記調合されたイオン交換後液におけるアルミニウムの含有量が 100 mg/L 以下、銅の含有量が 1 mg/L 以下、鉄の含有量が 1 mg/L 以下である、再生正極材前駆体の製造方法である。

第9の発明は、

第7の発明に記載の再生正極材前駆体の製造方法であって、前記金属元素が添加されたイオン交換後液におけるアルミニウムの含有量が 100 mg/L 以下、銅の含有量が 1 mg/L 以下、鉄の含有量が 1 mg/L 以下である、再生正極材前駆体の製造方法である。

第10の発明は、

第1から第9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によって製造された再生正極材前駆体へ、所定の金属化合物を添加した後、焼成することにより再生正極材を得る、再生正極材の製造方法である。

第11の発明は、

前記金属化合物とは、リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、マンガン化合物から選択される1種以上である、第10の発明に記載の再生正極材の製造方法である。

第12の発明は、

第10の発明に記載の再生正極材を有するリチウムイオン二次電池を組み立てる組立工程と、

前記組立工程で組み立てたリチウムイオン二次電池へ充放電を行う活性化工程とを有する、再生正極材の使用方法である。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、処理対象であるLIBから、少ない環境負荷と低廉なり

サイクルコストで、高い安全性を持って再生正極材前駆体や再生正極材を製造可能となる。

図面の簡単な説明

[0015] [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]実施例で用いたコインセル型のリチウムイオン二次電池の一例の概略図である。

発明を実施するための形態

[0016] 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リチウムイオン二次電池]

[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. 分級選別工程)

(3-4. 磁選工程)

(3-5. 酸浸出工程)

(3-6. 除鉄工程)

(3-7. イオン交換工程)

(3-8. アルカリ処理工程)

(3-9. 洗浄工程)

[4. 再生正極材の製造方法]

(4-1. リチウム源等の添加工程)

(4-2. 粉碎混合工程)

(4-3. 焼成工程)

(4-4. 粉碎工程)

[5. 再生正極材の使用方法]

(5-1. 再生正極)

(5-2. 本発明に係る再生正極材を用いたリチウムイオン二次電池)

[6. 本発明の効果]

[0017] [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、以下の手法に想到した。

[0018] 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、リスクを著しく低減できる。

[0019] 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、Mn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。

[0020] 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しうる。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。

[0021] [2. 被処理対象物であるリチウムイオン二次電池]

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。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 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(本発明において「NCM」と記載する場合がある。また、コバルト、ニッケル、およびアルミニウムを「NCA」と記載する場合がある。)が多用されている。

[0027] 正極活物質としては、リチウム遷移金属酸化物(L TMO)であればよい。L TMO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。)、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。

[0028] 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。

[0029] その一方、三元系LTMO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の正極活物質としても有望視されている。

[0030] 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。

[0031] 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-ブタジエンゴムなどが挙げられる。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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、チタネイト、シリコン、およびそれぞれの複合物などが挙げられる。

[0035] 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。

[0036] [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、まず、処理対象であるL1B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L1Bの前記外装容器が前記熱処理中に溶融する場合、前記L1B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。

[0037] 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溶融もしくは酸化反応により生ずる。また、溶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、溶融することがなく、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L1B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溶融して脆化し、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。

[0038] 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。

[0039] 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るが、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、キューボラ、ストーカー炉などが挙げられる。

[0040] 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が、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。

[0041] 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るが、例えば、鉄、ステンレス鋼などが挙げられる。L I B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1 2. 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1 2. 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] （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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] (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、エアーテーブルなどを用いて行うことができる。

[0050] 分級選別工程で用いる分級点としては、0.45mm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、0.6~2.4mmの分級点を用いることが望ましい。分級点が2.4mm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・マンガンとの分離成績が低下する場合がある。一方、分級点が0.6mm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・マンガンの回収率が60%未満となる場合がある。

[0051] また、分級方法として篩を用いた時に、篩上に解碎促進物、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、大きな破碎物に付着し

ている小さな破碎物を、大きな破碎物から分離させることで、大きな破碎物と小さな破碎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、破碎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碎しながら、破碎物を粗粒産物と細粒産物とに分級する工程（破碎・分級）として行っても良い。

[0052] 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・マンガン・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 $150\text{ }\mu\text{m}$ 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。

[0053] （３－４．磁選工程）

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。

[0054] 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（ブラックマス）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含む磁着物（ブラックマス磁着物）を回収できる。なお、マンガンは、室温では強磁性ではないが、 LiB に

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。

[0055] (3-5. 酸浸出工程)

分級選別工程で得られた細粒産物（ブラックマス）又は磁選工程で得られた磁着物（ブラックマス磁着物）へ、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 等の酸を添加し、コバルト・ニッケル・マンガン・リチウムといった金属元素を酸性溶液に溶解させ、他方、銅、カーボンを不溶解残渣として除去する工程である。

[0056] 酸浸出工程の具体的な内容にはコバルト、ニッケル、マンガンを浸出できる範囲では特に限定は無い。例えば、酸添加後の細粒産物又は磁着物を後掲の実施例の項目に記載の時間、温度に加熱し且つ後掲の実施例の項目に記載のpH値を保ちながら、細粒産物中又は磁着物中の金属元素を加熱分解して、酸溶液に溶解させる。pH値の変化が後掲の実施例の項目に記載の数値以下となったら、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（酸浸出液）を回収すればよい。なお、酸としては、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 等が使用できるが、当該工程において、銅を除去する観点からは、 H_2SO_4 の使用が好ましい。

[0057] 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。

[0058] (3-6. 除鉄工程)

回収された前記ろ液（酸浸出液）へ酸化剤を添加し、ろ液の酸化還元電位を調整した後、アルカリ溶液を添加することで、水酸化鉄の沈殿物を生成させて鉄を除去する工程である。

[0059] ろ液（酸浸出液）へ添加する酸化剤としては公知のものを採用しても構わない。例えば酸素、オゾン、金属酸化物、酸素酸又はその塩（例：過マンガン酸カリウム）、ハロゲン等が挙げられる。但し、使い勝手及びコストの観点から過酸化水素水溶液が好ましい。そして、ろ液の酸化還元電位としては

、上限を750 mV (Ag/AgCl、本明細書では酸化還元電位については同様であるため以降は記載を省略。)、700 mV、或いは650 mVとし、且つ、下限を500 mV、550 mV、或いは600 mVとするのが好ましい。

次に、添加するアルカリ溶液としては公知のものを採用しても構わない。例えばアルカリ金属の水酸化物水溶液(水酸化ナトリウム水溶液及び/又は水酸化カリウム水溶液)であってもよい。本明細書では水酸化ナトリウム水溶液を例示する。アルカリ溶液の濃度は0.5~10 mol/Lであってもよい。そして、ろ液のpH値を3~5.5に調整して水酸化鉄の沈殿物を生成させた後、例えば、後掲の実施例の項目に記載の液温で、所定時間保持して水酸化鉄を熟成させる。その後、ろ液と水酸化鉄沈殿物をろ過し、ろ液(除鉄後液)を回収する。

[0060] 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。

[0061] (3-7. イオン交換工程)

回収された前記ろ液(除鉄後液)を、所定のキレート樹脂に接触させイオン交換することにより、アルミニウムイオン、銅イオンを選択的に吸着・除去し、ろ液(イオン交換後液)を得る工程である。

[0062] イオン交換能を有するキレート樹脂には非常に多種多様なものがある。本発明者らは研究の結果、前記ろ液(除鉄後液)からアルミニウムイオン、銅イオンを選択的に吸着・除去するには、例えば、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体を基体とし、アミノメチルリン酸基を有するアミノメチルリン酸系のキレート樹脂が適していることに想到した。市販品としては、「デュポン・オルガノ製のIRC747UPS」を好ましく挙げることが出来る。

当該アミノメチルリン酸系のキレート樹脂には、Na型とH型とがあるが、Na型を使用する場合は、イオン交換後にろ液のpH値が上昇し、金属水酸化物が意図せず沈殿してしまうことが懸念される。そこで、Na型を使用する場合は、予め、ろ液のpH値を3以下としておくことが好ましい。

[0063] イオン交換後液（又は後掲の再生正極材前駆体）における各金属元素の含有量の一例は以下の通りである。

アルミニウムに関しては、上限が 100 mg/L 、 50 mg/L 、或いは 10 mg/L とすることができる。

銅に関しては、上限が 1 mg/L 、 0.1 mg/L 、或いは 0.02 mg/L とすることができる。

鉄に関しては、上限が 1 mg/L 、 0.5 mg/L 、或いは 0.2 mg/L とすることができる。

[0064] （３－８．アルカリ処理工程）

得られた前記ろ液（イオン交換後液）とアルカリ溶液とを混合して pH 値を $9\sim 14$ に調整し、ろ液中のコバルト・ニッケル・マンガン・リチウムといった金属元素を水酸化物の沈殿物として生成させる工程である。先の酸浸出工程から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。

[0065] 例えば、回収されたるろ液へ、アルカリ溶液として $0.5\sim 10$ モル/Lの NaOH 水溶液を添加し、ろ液の pH 値を $11\sim 12$ に調整し、水酸化物の沈殿物を生成させる。アルカリ添加が終わったら、ろ液をろ過し、水酸化物の沈殿物を回収すればよい。

[0066] （３－９．洗浄工程）

回収された水酸化物沈殿を洗浄し、再生正極材前駆体を得る工程である。

例えば、回収された水酸化物沈殿を、 0.1 時間～ 48 時間、 $20^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 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。当該粉碎物に同量～ 10 倍量（重量）の水を添加し、スラリーを得る。得られたスラリーを濾過し、水酸化物沈殿を回収する。

濾過の方法としては、例えば、メンブレンフィルター、濾紙等の多様なものが使用可能である。また、クロスフロー濾過を用いることも好ましい。

[0067] 回収された水酸化物沈殿を、 $20^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ で 0.1 時間～ 48 時間加熱して、乾燥し、本発明に係る再生正極材前駆体を得ることができる。

得られた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。

なお、水酸化物沈殿に残留した塩は、後述する「４．再生正極材の製造方法」における「（４－３）焼成工程」の後に、洗浄して除去しても良い。

[0068] 得られた本発明に係る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。

[0069] 例えば、上述したイオン交換後液に含有される金属元素について、ＩＣＰ分析や蛍光Ｘ線分析を行うことができる。上述したイオン交換後液に含有される金属元素の組成と狙いとする再生正極材の金属組成とが異なるときは、上述したイオン交換後液に対して、調合工程や添加工程を行うことができる。

[0070] 具体的には、上述したイオン交換後液の定量分析の結果と、狙いとする再生正極材前駆体の金属組成との間に生じた差異に対して、当該イオン交換後液に含まれる金属元素の組成の調整する調合工程（例えば、異なったＬＩＢに由来する異なった金属組成を有するイオン交換後液を適宜に調合して、狙いの金属組成を有するイオン交換後液を得る工程、等。）、又は、当該イオン交換後液へ不足している金属元素を添加する添加工程を実施できる。これらの工程は併用することも勿論可能である。

[0071] 「４．再生正極材の製造方法」

（４－１）リチウム源等の添加工程

リチウム源等の添加工程は、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、得られた本発明に係る再生正極材の金属元素の組成とに差異がある場合に、再生正極材前駆体へ所定量のリチウム源、ニッケル源、コバルト源、マンガン源、等を添加する工程である。但し、再生正

極材前駆体において、マンガンが不足する場合は少ない。

[0072] 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、塩化リチウム等のリチウム化合物が挙げられる。

ニッケル源としては、例えば、炭酸ニッケル、水酸化ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、硫酸ニッケル等のニッケル化合物が挙げられる。

コバルト源としては、例えば、炭酸コバルト、水酸化コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、硫酸コバルト等のコバルト化合物が挙げられる。

マンガン源としては、例えば、炭酸マンガン、水酸化マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガン、硫酸マンガン等のマンガン化合物が挙げられる。

[0073] リチウム源等の添加量は、得られる再生正極材を電池としたときに所望の電池特性が得られるような再生正極材の組成とするために必要な量を添加すればよい。リチウムの添加量は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合計量（モル）に対して、0.2倍以上2.0倍以下の量（モル）であることが好ましい。

[0074] (4-2) 粉碎混合工程

所定量のリチウム源等を添加した混合物は、均一化のために粉碎することがよい。

所定量のリチウム源等を添加した混合物を、粉碎し、粉碎混合物を得る。前記粉碎は、例えば、ディスクミル、ミキサーミル、ビーズミル、振動ミル、ボールミル、遊星ボールミル、アトライターなどを用いて行うことができる。

[0075] (4-3) 焼成工程

得られた前記混合物を、焼成することで本発明に係る再生正極材が得られる。焼成の保持温度は650℃～900℃が好ましい。焼成の保持時間は0.1時間～20時間が好ましく、0.5時間～8時間がより好ましい。例えば、アルミナ製のつぼを用い、600℃で1時間、次に、900℃で4時間の保持条件で焼成することができる。再生正極材前駆体を焼成した後に得られる再生正極材では鉄、銅およびアルミニウムは酸化物化している。具体的

に言う、再生正極材前駆体では多くが水酸化物であった鉄、銅およびアルミニウムは、再生正極材においては酸化物となっている。

[0076] (4-4) 粉碎工程

得られた再生正極材を、ディスクミル等を用いて粉碎することにより、再生正極材を細粒化することがよい。

なお、細粒化後の再生正極材に対して洗浄処理を行うこともでき、このときは洗浄処理後に再度焼成工程を行うことができる。

[0077] 得られた本発明に係る再生正極材は、リチウム、ニッケル、コバルト、およびマンガンと、アルミニウムを0.01質量%以上1.5質量%以下と、銅および鉄の少なくともいずれかを1質量%未満とを含有しており、通常の正極材を用いたL1Bと同レベルの比容量を発現できると共に、通常の正極材を用いたL1Bとほぼ遜色ないサイクル特性を実現できる。

[0078] [5. 再生正極材の使用方法]

(5-1) 再生正極

本発明に係る再生正極は、本発明に係る再生正極材を正極活物質として含み、さらに必要に応じて、その他の成分として導電剤、結着樹脂などを含む。

[0079] (5-2) 本発明に係る再生正極材を用いたリチウムイオン二次電池

本発明に係るL1Bは、正極と、負極と、セパレータとを備えるL1Bであって、正極は本発明に係る再生正極材を含む。

本発明に係る再生正極材を用いて、公知のL1B製造方法により、本発明に係るL1Bを製造することができる。

[0080] [6. 本発明の効果]

以上、説明したように、本発明によれば、処理対象であるL1Bへ、熱処理、粉碎処理、分級処理という、環境負荷の低減が容易でコストが低廉な処理を実施して、細粒産物（ブラックマス）を回収する。そして当該細粒産物（ブラックマス）へ、磁選処理、酸浸出処理、除鉄処理、イオン交換処理、アルカリ処理、洗浄処理という、やはり、環境負荷の低減が容易でコストが

低廉な処理を実施して、鉄、銅、アルミニウムのいずれの含有量も少ない高品質な再生正極材前駆体の製造を可能としたものである。

上記効果は、多様なＬＩＢをまとめて処理可能であることを意味する。つまり、多様なＬＩＢをまとめて熱処理工程にかけ、その後で上記各工程を実施すれば、再生正極材前駆体や再生正極材を製造できることを意味する。しかもこの製造の際には、少ない環境負荷と低廉なリサイクルコストを実現でき、高い安全性を確保できる。

近年におけるＬＩＢの急速な普及に伴い、そのリサイクルが課題となる現状において、本発明のメリットは高いものと考えられる。

実施例

[0081] 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。

また、本実施例１、２において、本発明に係る製造方法により製造した再生正極材として、再生正極材前駆体に対して成分調整を行わずに焼成を行った「再生正極材（組成調整なし）」、および、再生正極材前駆体に対して成分調整を行った後に焼成を行った「再生正極材（組成調整あり）」という、２種類の再生正極材を製造した。

また、比較例１～３において、従来の製造方法による「再生正極材（従来型）」、市販の正極材から調製（但し、９００℃、４時間、空气中で焼き直しを実施した。）した「市販正極材」、市販の正極材を酸（硫酸）に溶解した溶液から、本発明に係る製造方法により製造した「市販正極材のトレース品」の３種類の比較例材を用意した。

[0082] （実施例１）再生正極材（組成調整なし）

<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。

[0083] <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。

[0084] <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（細粒産物）とに選別処理した。そして、篩下物である細粒産物（ブラックマス）として、実施例1に係る細粒産物（ブラックマス）を得た。細粒産物（ブラックマス）の組成表を表1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トフィック社製のiCAP6300 Duoを用いて実施した（ICP分析については、以降同様）。

[0085] <磁選工程>

実施例1に係る細粒産物（ブラックマス）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に係る磁着物（ブラックマス磁着物）を回収した。磁着物（ブラックマス磁着物）の組成表を表1に示す。表1において、細粒産物（ブラックマス）と磁着物（ブラックマス磁着物）の組成を比較してみると、磁着物においては細粒産物に較べて、ニッケル、コバルトおよびマンガンの含有量（質量%）が増加していた。

[0086] [表1]

	Ni	Co	Mn	Li	Al	Cu	Fe	不溶解残渣
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)
細粒産物（ブラックマス）	10.9	10.2	14.1	3.2	6.0	1.6	0.7	36.3
物理的処理物（ブラックマス磁着物）	21.9	19.4	21.6	1.1	2.1	2.7	1.5	15.3

[0087] <酸浸出工程>

回収された実施例1に係る磁着物（ブラックマス磁着物）250gを5000mL直立ビーカーへ入れ、イオン交換水を750mL添加し、ヒーター付きマグネットスターラーを用いて、液温45℃に調整しながら攪拌した。そこへ50重量%硫酸溶液を、pH1に保たれるように添加し、酸浸出を行った。そして、1時間あたりのpH値の変化が0.02未満となった時点を終点とした。酸浸出液を放冷した後、No.5Cろ紙を用いて、酸浸出液中の不溶解残渣を取り除き、ろ液（酸浸出液）を回収した。ろ液（酸浸出液）の組成表を表2に示す。

[0088] <除鉄工程>

前記ろ液（酸浸出液）に酸化剤（過酸化水素水溶液）を添加し、酸化還元電位を634mV（Ag/AgCl）に調整した。その後、酸化還元電位を調整したろ液にアルカリ溶液を添加し、pH値を4.42に調整し、水酸化鉄の沈殿を生成した。そして、ろ液を液温40℃で12時間保持し、水酸化鉄を熟成した後、ろ液（酸浸出液）と水酸化鉄沈殿とを濾別し、ろ液（除鉄後液）を回収した。ろ液（除鉄後液）の組成表を表2に示す。

[0089] <イオン交換工程>

内径40mmの塩ビ製カラムに、キレート樹脂としてデュポン・オルガノ製のAmberSepIRC747UPSを150mL充填し、イオン交換カラムとした。そこへ、50重量%硫酸溶液を添加してpH2.90に調整した前記ろ液（除鉄後液）を、流速25.0mL/分（SV=10）で通液して、アルミニウムイオンを除去し、ろ液（イオン交換後液）を得た。ろ液（イオン交換後液）の組成表を表2に示す。

[0090] [表2]

	Ni	Co	Mn	Li	Al	Cu	Fe
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
酸浸出液	4450	4100	6530	813	1590	<0.02	1160
除鉄後液	6850	6270	9890	623	759	<0.02	0.519
イオン交換後液	7500	6850	9100	626	30.1	<0.02	0.139

[0091] <アルカリ処理工程>

得られたろ液（イオン交換後液）と、濃度約7.5質量の%NaOH水溶液を混合してpH値を11.3に調整し、水酸化物を沈殿させた。そして、No.5Cろ紙を用いて、当該水酸化物を回収した。

[0092] <洗浄工程>

ろ紙に回収された水酸化物へ、十分な量のイオン交換水を投入し、水溶性の塩類を水洗除去した。その後、85℃の真空恒温槽で乾燥させて、再生正極材前駆体試料を得た。

[0093] <粉碎工程>

得られた再生正極材前駆体試料を、ディスクミルを用いて粉碎し粉碎物を得た。

[0094] <リチウム添加工程>

粉碎された前駆体に含まれる正極材として機能する金属元素の合計量（モル）に対して、1.0倍のモル量に相当するリチウムを炭酸リチウムとして添加し、乳鉢を用いて混合した。

<焼成工程>

前述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再生正極材試料を得た。

[0095] <粉碎工程>

得られた再生正極材試料を、乳鉢を用いて粉碎した。

得られた再生正極材試料について、HClとHNO₃の混酸で酸分解した後、ICP-AES（SPECTRO GREEN、株式会社日立ハイテクサイエンス製）を用いて組成分析した。

再生正極材試料の構成元素を質量%により表記した組成表を表3に示す。

100g当たりのモル数により表記した組成表を表4に示す。

100g当たりのモル数より求めた、所定の元素同士のモル数比を表5に示す。なお、MCNはMn、Co、Niの合計モル数、MCNCuFeAlは、Mn、Co、Niの合計モル数に、Cu、Fe、Alの各モル数を加え

たものである。

なお、以降に記載の再生正極材（組成調整あり）、再生正極材（従来型）、市販正極材、市販正極材のトレース品についても上記各表に記載する。

[0096] （実施例 2）再生正極材（組成調整あり）

<添加工程>

上述した実施例 1 において、イオン交換工程で得られたろ液（イオン交換後液）に対して組成分析を行った。その結果、比較例 2 で用いている市販正極材に含有されているマンガン、コバルト、ニッケルに比較して、不足しているコバルト、ニッケルを調整するように水酸化コバルト、水酸化ニッケルそれぞれの硫酸溶液を加えて、組成調整を行った。

<アルカリ処理工程>

得られた組成調整液と、濃度約 7.5 質量の %NaOH 水溶液を混合して pH 値を 11.3 に調整し、水酸化物を沈殿させた。そして、No. 5 ろ紙を用いて、当該水酸化物を回収した。

[0097] <洗浄工程>

ろ紙に回収された水酸化物へ、十分な量のイオン交換水を投入し、水溶性の塩類を水洗除去した。その後、85℃の真空恒温槽で乾燥させて、再生正極材前駆体試料を得た。

[0098] <粉碎工程>

得られた再生正極材前駆体試料を、ディスクミルを用いて粉碎し粉碎物を得た。

<リチウム添加工程>

粉碎された前駆体に含まれる正極材として機能する金属元素の合計量（モル）に対して、1.1 倍のモル量に相当するリチウムを炭酸リチウムとして添加し、乳鉢を用いて混合した。

これ以外は実施例 1 と同様の工程を行い、本例の再生正極材を得た。得られた試料について、実施例 1 と同様に組成分析した。

[0099] （比較例 1）再生正極材（従来型）

＜除鉄工程＞および＜イオン交換工程＞を実施しなかった以外は、上述した実施例 1 の再生正極材と同様の工程を行い、本例の再生正極材（従来型）を得た。得られた試料について、実施例 1 と同様に組成分析した。

[0100] （比較例 2）市販正極材

市販されている通常のコバルト－ニッケル－マンガン系正極材（ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、PLB-H1、Gelion LIB Group Ltd. 製）を準備した。

当該コバルト－ニッケル－マンガン系正極材を 900°C にて 4 時間、空气中で再度焼成し、市販正極材を得た。得られた試料について、実施例 1 と同様に組成分析した。

[0101] （比較例 3）市販正極材のトレース品

市販されている通常のコバルト－ニッケル－マンガン系正極材を酸に溶解し、得られた溶液に対して、実施例と同様に＜アルカリ処理工程＞、＜洗浄工程＞、＜粉碎工程＞、＜焼成工程＞、＜粉碎工程＞を行うことで市販正極材のトレース品を得た。得られた試料について、実施例 1 と同様に組成分析した。

[0102]

[表3]

	試料	Mn (質量%)	Co (質量%)	Ni (質量%)	Li (質量%)	Cu (質量%)	Fe (質量%)	Al (質量%)	Na (質量%)	Ca (質量%)	Mg (質量%)	O (diff.) (質量%)	Total Cu _{FeAl} (質量%)
実施例 1	再生正極材 (組成調整なし)	24.54	17.60	19.21	6.91	0.00032	0.00053	0.07	0.36990	0.05102	0.04898	31.19	0.07
実施例 2	再生正極材 (組成調整あり)	18.42	21.46	18.83	7.19	0.00002	0.00106	0.23	0.00154	0.06881	0.03253	33.76	0.23
比較例 1	再生正極材 (従来型)	18.54	16.21	17.77	7.44	0.00274	0.01835	1.74	0.02874	0.02272	0.03330	38.20	1.76
比較例 2	市販正極材	18.71	20.08	20.15	7.67	0.00002	0.00063	0.00	0.00161	0.01257	0.01016	33.35	0.00
比較例 3	市販正極材のトレース品	18.62	20.09	20.30	7.28	0.00007	0.00119	0.00	0.03283	0.01417	0.01173	33.65	0.00

[0103] [表4]

	試料	O (diff.) (mol/100g)	Mn (mol/100g)	Co (mol/100g)	Ni (mol/100g)	Li (mol/100g)	Cu (mol/100g)	Fe (mol/100g)	Al (mol/100g)	Na (mol/100g)	Ca (mol/100g)	Mg (mol/100g)
実施例 1	再生正極材（組成調整なし）	1.9497	0.4467	0.2987	0.3273	0.9960	0.0000	0.0000	0.0026	0.0161	0.0013	0.0020
実施例 2	再生正極材（組成調整あり）	2.1102	0.3354	0.3641	0.3208	1.0365	0.0000	0.0000	0.0085	0.0001	0.0017	0.0013
比較例 1	再生正極材（従来型）	2.3873	0.3375	0.2751	0.3027	1.0714	0.0000	0.0003	0.0644	0.0013	0.0006	0.0014
比較例 2	市販正極材	2.0846	0.3406	0.3408	0.3433	1.1057	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0003	0.0004
比較例 3	市販正極材のトレース品	2.1036	0.3389	0.3408	0.3459	1.0486	0.0000	0.0000	0.0000	0.0014	0.0004	0.0005

[0104] [表5]

	試料	Li/O	Li/MCN	Li/MCNCuFeAl	Co/Mn	Ni/Mn
実施例 1	再生正極材（組成調整なし）	0.5109	0.9285	0.9262	0.6686	0.7327
実施例 2	再生正極材（組成調整あり）	0.4912	1.0159	1.0075	1.0857	0.9567
比較例 1	再生正極材（従来型）	0.4488	1.1705	1.0931	0.8151	0.8968
比較例 2	市販正極材	0.5304	1.0790	1.0790	1.0005	1.0079
比較例 3	市販正極材のトレース品	0.4985	1.0224	1.0224	1.0057	1.0207

[0105] 2. リチウムイオン二次電池の製造

<正極の製造>

正極活物質として、上述した実施例 1、2 及び比較例 1～3 で得られた各正極材を準備し、導電助剤としてアセチレンブラック（デンカブラック、デンカ株式会社製）と、ハインダとしてポリフッ化ビニリデン（KF ポリマー F # 9 1 3 0、株式会社クレハ製）、溶媒として N-メチルピロリドンを準備した。

[0106] そして、各正極材のそれぞれと、アセチレンブラックとポリフッ化ビニリデンとを、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、ベーカー式アプリケーション用いてスラリーを、正極材の集電体としてのアルミニウム箔（ $t = 20 \mu m$ ）上に塗工した。そして、アルミニウム箔と一緒に 100℃ の乾燥機中で乾燥した。乾燥されたアルミニウム箔とその上に塗工された正極材を 4 t でプレスし、その後、直径 $\phi 15 mm$ に打ち抜いたものを正極とした。

[0107] <負極の製造>

負極活物質として黒鉛（CGB-10、日本黒鉛工業株式会社製）と、導電助剤としてアセチレンブラック（デンカブラック、デンカ株式会社製）と、バインダとしてカルボキシメチルセルロース（セロゲン 7A、第一工業製薬株式会社製）とスチレン-ブタジエンゴム（TRD2001、JSR 株式

会社製)、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、負極材である黒鉛の集電体としての銅箔（ $t=20\mu\text{m}$ ）に塗工した。そして、銅箔と一緒に100℃の乾燥機中で乾燥した。乾燥された銅箔とその上に塗工された負極材を4tでプレスし、その後、直径 $\phi 15\text{mm}$ に打ち抜いたものを負極とした。

[0108] <リチウムイオン二次電池の組み立て>

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、正極集電体（ステンレス製）1、正極（アルミニウム箔集電体に正極材を塗工したもの）2、セパレーター3、ガasket4、負極（銅箔集電体に負極材を塗工したもの）5、スペーサー6、ワッシャー7、および負極集電体（ステンレス製）8の順に積層した。

そして、実施例1、2及び比較例1～3で得られた各正極材のそれぞれを用いたリチウムイオン二次電池のフルセルを、ステンレス製の正極集電体と負極集電体をかしめることで組み立てた。

[0109] なお、セパレーターには直径 $\phi 19\text{mm}$ の多孔質ポリプロピレン（#2500、Celgard LLC製）、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。

フルセルの場合、通常の正極材および再生正極材の想定比容量は、充放電時のセル電圧の変化範囲によって、 140mAh/g または 150mAh/g とした。また、負極材である黒鉛の想定比容量は 340mAh/g とした。正極容量に対する負極容量の比（NP比）は1.2とした。なお、フルセ

ルに使用された正極材の想定比容量はその都度明記する。

[0110] 次に、上述したリチウムイオン二次電池のフルセルと同様に操作して、実施例 1、2 及び比較例 1～3 で得られた各正極材のそれぞれを用いたリチウムイオン二次電池のハーフセルを組み立てた。ハーフセルの構成は、黒鉛負極を $\phi 15\text{ mm}$ 、 $t 0.2\text{ mm}$ のリチウム箔へ代替した以外、フルセルのものと同一である。ハーフセルの場合についても、通常の正極材および再生正極材の想定比容量は、正極の電位の変化範囲によって、 140 mAh/g または 150 mAh/g とした。なお、ハーフセルに使用された正極材の想定比容量についても、その都度明記する。

[0111] 3. リチウムイオン二次電池の充放電試験

製造したリチウムイオン二次電池のハーフセルおよびフルセルに対し、以下のようにして、サイクル試験による充放電試験を実施し、実施例 1、2 及び比較例 1～3 で得られた各正極材の充放電比容量、クーロン効率（充放電効率、以降単に効率と記す）を測定した。ハーフセルおよびフルセルにおいて、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。

[0112] <正極ハーフセルでの充放電試験>

（正極ハーフセルのレート試験）

下記条件で、正極に対する充電と放電、すなわちリチウムイオンの脱離と挿入を実施し、その際の比容量およびクーロン効率を測定した。

（1）再生正極材（組成調整なし）、（2）再生正極材（組成調整あり）、（3）再生正極材（従来型）、（4）市販正極材、（5）市販正極材のトレース品、に係る正極材の想定比容量： 140 mAh/g （正極材質量を基準）

試験温度： 25°C

正極電位範囲： $3.0\text{ V}\sim 4.2\text{ V vs Li/Li}^{+}$

電流密度： 0.1 C 、 0.2 C 、 0.5 C 、 1 C 、 2 C 、 5 C 、 10 C 、 0.1 C （ただし、 $1\text{ C}=140\text{ mA/g}$ （正極材質量を基準））

サイクル数：各電流密度で5

[0113] 測定項目を以下に記載する。

(I) 0.1 C、1 サイクル目、充電（リチウムイオン脱離）の際の比容量。

この値は最初に正極材からリチウムイオンが引き出される過程での、リチウムイオンの脱離量を示す。

(II) 0.1 C、1 サイクル目、放電（リチウムイオン挿入）の際の比容量。

この値は最初に正極材からリチウムイオンが引き出され、そのリチウムイオンが正極材に再び戻る過程での、リチウムイオンの挿入量を示す。

(III) 0.1 C、1 サイクル目、充電と放電の際のクーロン効率。

この値は、最初の正極材におけるリチウムイオンの脱離と挿入において、脱離したリチウムイオンが、どの程度の正極材に戻ってくるかを示す。

(IV) 0.1 C、3 サイクル目、放電（リチウムイオン挿入）の際の比容量。

この値は、電流密度が最も低く、正極材におけるリチウムイオンの脱離と挿入の繰り返しが、ゆっくりと、かつ、一定程度に安定化したときの、正極材におけるリチウムイオンの可逆的な扱い量を示す。

(V) 1.0 C、3 サイクル目、放電（リチウムイオン挿入）の際の比容量。

この値は最も高い電流密度における正極材のリチウムイオンの可逆的な扱い量を示すもので、高速な充放電への対応度を示す。

(VI) 1.0 Cでの試験後における第2ステージの0.1 Cで3 サイクル目の放電（リチウムイオン挿入）の際の比容量。

この値は、0.1 Cから1.0 Cまでの電流密度を変化させての35 サイクルの充放電がなされた後、正極材において十分にリチウムイオンの脱離と挿入の繰り返しが、ゆっくりと、かつ、安定化した場合における、正極材のリチウムイオンの可逆的な扱い量を示す。

正極ハーフセルのレート試験結果を表6に記載する。

[0114] 表6の結果より、アルミニウム含有量の多い従来型の再生正極材（比較例1）は、比容量およびクーロン効率とも低いことが判明した。これに対し、アルミニウム含有量の削減を図った再生正極材（実施例1、2）は、比容量およびクーロン効率とも市販正極材のトレース品（比較例3）に近い値が得られることが判明した。さらに、リチウム、ニッケル、コバルトの組成調整を実施した再生正極材（実施例2）は、比容量およびクーロン効率とも、ほぼ市販正極材（比較例2）および市販正極材のトレース品（比較例3）に匹敵、項目によってはそれ以上の値が得られることも判明した。

[0115]

[表6]

	試料	Rate 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)
実施例 1	再生正極材 (組成調整なし)	137.0	119.5	87.2	121.0	28.6	121.7
実施例 2	再生正極材 (組成調整あり)	155.0	139.4	90.0	141.8	56.7	139.7
比較例 1	再生正極材 (従来型)	137.1	98.9	72.1	99.1	14.1	98.9
比較例 2	市販正極材	160.1	135.3	84.5	141.9	67.7	143.5
比較例 3	市販正極材のトレース品	160.0	143.9	89.9	133.5	56.5	144.4

[0116] <フルセルの充放電試験>

(A) (フルセルのレート試験)

下記条件で、電流密度一定で充放電を実施した。

(1) 再生正極材 (組成調整なし)、(2) 再生正極材 (組成調整あり)、
(3) 再生正極材 (従来型)、(4) 市販正極材、(5) 市販正極材のトレース品、に係る正極材の想定比容量: 140 mAh/g (正極材質量を基準)

試験温度: 25°C

セル電圧範囲: $2.5 \text{ V} \sim 4.2 \text{ V}$ (初回充電: $0 \text{ V} \sim 4.2 \text{ V}$)

電流密度: 0.1 C 、 0.2 C 、 0.5 C 、 1 C 、 2 C 、 5 C 、 10 C 、 0.1 C (ただし、 $1 \text{ C} = 140 \text{ mAh/g}$ (正極材質量を基準))

サイクル数: 各電流密度で5

[0117] 測定項目を以下に記載する。

(I) 0.1 C 、1サイクル目、充電の際の比容量この値は最初にフルセルが充電する過程での、正極材のリチウムイオンの脱離量を示す。

(II) 0.1 C 、1サイクル目、放電の際の比容量この値はフルセルが最初に充電され、その後、放電される過程での、正極材のリチウムイオンの挿入量を示す。

(III) 0.1 C 、1サイクル目、充電と放電の際のクーロン効率この値は、最初のフルセルの充放電過程において、充電で脱離したリチウムイオンが、どの程度の放電において正極材に戻ってくるかを示す。

(IV) 0.1 C 、3サイクル目、放電の際の比容量この値は、電流密度が最も低く、フルセルの充放電の繰り返し、ゆっくりと、かつ、一定程度に安定化したときの、正極材におけるリチウムイオンの可逆的な扱い量を示す。

(V) 10 C 、3サイクル目、放電の際の比容量この値は最も高い電流密度における充放電における、正極材のリチウムイオンの可逆的な扱い量を示すもので、高速な充放電への対応度を示す。

(VI) 10℃での充放電試験後における第2ステージの0.1℃での放電の際に比容量この値は、0.1℃から10℃までの電流密度を変化させての35サイクルの充放電がなされた後、フルセルでの充放電の繰り返し、ゆっくりと、かつ、安定化した場合における、正極材のリチウムイオンの可逆的な扱い量を示す。

フルセルのレート試験結果を表7に記載する。

[0118] 表7の結果より、アルミニウム含有量の多い従来型の再生正極材（比較例1）は、比容量およびクーロン効率とも低いことが判明した。これに対し、アルミニウム含有量の削減を図った再生正極材（実施例1, 2）は、比容量およびクーロン効率とも市販正極材（比較例2）および市販正極材のトレース品（比較例3）に近い値を示すことが分かった。特に、ニッケル、コバルトの組成調整を実施した再生正極材（実施例2）は、比容量およびクーロン効率とも、比較例2, 3のバージン材を用いた正極材に匹敵する性能を有することが判明した。

[0119]

[表7]

	試料	Rate test (2.5–4.2 V)					
		0.1 C, 1st cycle, Li-ion extraction	0.1 C, 1st cycle, Li-ion insertion	0.1 C, 1st cycle, Coulombic efficiency	0.1 C, 3rd cycle, Li-ion insertion	10 C, 3rd cycle, Li-ion insertion	2nd-stage 0.1 C, 3rd cycle, Li-ion insertion
		(mAh/g)	(mAh/g)	(%)	(mAh/g)	(mAh/g)	(mAh/g)
実施例 1	再生正極材 (組成調整なし)	147.6	122.4	82.9	121.7	28.7	115.1
実施例 2	再生正極材 (組成調整あり)	152.9	123.4	80.7	133.0	60.1	130.5
比較例 1	再生正極材 (従来型)	139.7	105.5	75.5	105.8	32.9	109.2
比較例 2	市販正極材	160.9	129.4	80.5	137.9	67.1	137.6
比較例 3	市販正極材のトレース品	166.8	145.6	87.3	147.1	64.7	144.2

[0120] (B) (フルセルのサイクル試験)

フルセルのレート試験後に、下記条件で、電流密度一定で充放電を所定サイクル数実施した。

試験温度：25℃

セル電圧範囲：2.5V～4.2V

電流密度：2C (280mA/g (正極材質量を基準))

サイクル数：500

[0121] 測定項目を以下に記載する。

(I) 1サイクル目、放電時の比容量

この値は、30分でフルセルの充電もしくは放電を完遂させることができる電流密度2Cという、現実的に要求される充放電の繰り返し（サイクル）過程での、最初にフルセルが放電する際の正極材のリチウムイオンの脱離量を示す。

(II) 200サイクル目、放電時の比容量

この値は、電流密度2Cでの充放電をフルセルが200回繰り返した後の、正極材のリチウムイオンの脱離量を示す。リチウムイオン二次電池においては、製品として安定した序盤から中盤のライフステージにある性能を想定している。

(III) 200サイクル目、1サイクル目を基準とした放電比容量の維持率

この値は、200回の充放電を繰り返した後、すなわち、序盤から中盤のライフステージに至るまでフルセルのサイクル耐久性を示す。

(IV) 500サイクル目、放電時の比容量

この値は、電流密度2Cでの充放電をフルセルが500回繰り返した後の、正極材のリチウムイオンの脱離量を示す。製品として終盤のライフステージにある性能を想定している。

(V) 500サイクル目、1サイクル目を基準とした放電比容量の維持率

この値は、500回の充放電を繰り返した後の、すなわち、終盤のライフステージに至るまでのフルセルのサイクル耐久性を示す。

フルセルのサイクル試験結果を表8に記載する。

[0122] 表8の結果より、アルミニウム含有量の多い従来型の再生正極材（比較例1）は、比容量維持率は他の正極材と遜色ないものの、比容量自体が小さかった。これに対し、アルミニウム含有量の削減を図った再生正極材（実施例1，2）は、従来型の再生正極材より比容量が増加し、比容量維持率も高かった。特に、ニッケル、コバルトの組成調整を実施した再生正極材（実施例2）は、市販正極材（比較例2）および市販正極材のトレース品（比較例3）と同等の比容量とその維持率を示し、バージン材を使用した正極材に匹敵するサイクル耐久性を有することが判明した。

[0123] [表8]

	試料	Cycle test (2.5–4.2 V)				
		2 C, 1st cycle, Li-ion insertion	2 C, 200th cycle, Li-ion insertion	2 C, 200th cycle, Retention	2 C, 500th cycle, Li-ion insertion	2 C, 500th cycle, Retention
		(mAh/g)	(mAh/g)	(%)	(mAh/g)	(%)
実施例 1	再生正極材（組成調整なし）	78.9	76.5	96.9	77.0	97.6
実施例 2	再生正極材（組成調整あり）	114.8	106.9	93.2	101.4	88.3
比較例 1	再生正極材（従来型）	62.8	60.7	96.7	57.7	91.9
比較例 2	市販正極材	116.9	110.8	94.8	94.5	80.8
比較例 3	市販正極材のトレース品	120.4	114.0	94.7	107.7	89.5

[0124] <高電位での正極ハーフセルでの充放電試験>

（高電位での正極ハーフセルのレート試験）

正極材が高電位においてリチウムイオンの脱離・挿入を行うと、正極材の比容量が増加し、フルセルの蓄電量（エネルギー密度）が増加する。一方、正極材が高電位、すなわち高酸化雰囲気さらされると、正極材の安定した動作が難しくなってくる。本試験で、正極材の高電位での充放電時の比容量およびその動作安定性を評価する。

下記条件で、正極に対する充電と放電、すなわちリチウムイオンの脱離と挿入を実施し、その際の比容量およびクーロン効率を測定した。

（1）再生正極材（組成調整なし）、（2）再生正極材（組成調整あり）、（3）再生正極材（従来型）、（4）市販正極材、（5）市販正極材のトレース品、に係る正極材の想定比容量：150mAh/g（正極材質量を基準）

試験温度：25℃

正極電位範囲：3.0V～4.5V vs Li/Li⁺

電流密度：0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、5C、10C
、0.1C（ただし、1C=150mA/g（正極材質量を基準））

サイクル数：各電流密度で5

[0125] 測定項目を以下に記載する。

(I) 0.1C、1サイクル目、充電（リチウムイオン脱離）の際の比容量

(II) 0.1C、1サイクル目、放電（リチウムイオン挿入）の際の比
量

(III) 0.1C、1サイクル目、充電と放電の際のクーロン効率

(IV) 0.1C、3サイクル目、放電（リチウムイオン挿入）の際の比
量

(V) 10C、3サイクル目、放電（リチウムイオン挿入）の際の比容量

(VI) 10Cでの試験後における第2ステージの0.1Cで3サイクル目
の放電（リチウムイオン挿入）の際の比容量

高電位での正極ハーフセルのレート試験結果を表9に記載する。

[0126] 表9の結果より、アルミニウム含有量の多い従来型の再生正極材（比較例1）は、4.5V vs Li/Li⁺の高電位に達するまで、リチウムイオンが脱離された場合でも、比容量およびクーロン効率とも低いことが分かった。アルミニウム含有量の削減を図った再生正極材（実施例1, 2）の比容量およびクーロン効率は、市販正極材（比較例2）および市販正極材のトレース品（比較例3）のそれらと近い値であった。特に、ニッケル、コバルトの組成調整を実施した再生正極材（実施例2）は、比較例2, 3のバージン材を用いた正極材と遜色ない性能を示していた。すなわち、アルミニウム含有量の削減を図ることで、再生正極材は高い電位においても、高い比容量で、かつ、安定したリチウムイオンの脱離と挿入が可能となることが判明した。

[0127]

[表9]

	試料	Rate test (3.0 – 4.5 V vs. Li/Li ⁺)					
		0.1 C, 1st cycle, Li-ion extraction	0.1 C, 1st cycle, Li-ion insertion	0.1 C, 1st cycle, Coulombic efficiency	0.1 C, 3rd cycle, Li-ion insertion	10 C, 3rd cycle, Li-ion insertion	2nd-stage 0.1 C, 3rd cycle, Li-ion insertion
		(mAh/g)	(mAh/g)	(%)	(mAh/g)	(mAh/g)	(mAh/g)
実施例 1	再生正極材 (組成調整なし)	182.3	159.3	87.3	158.3	56.1	155.1
実施例 2	再生正極材 (組成調整あり)	197.7	177.8	89.9	177.1	59.0	171.1
比較例 1	再生正極材 (従来型)	172.8	131.4	76.0	130.7	15.2	130.2
比較例 2	市販正極材	206.7	178.5	86.3	178.9	85.7	176.8
比較例 3	市販正極材のトレース品	199.2	177.0	88.9	176.4	0.0	177.5

[0128] <高セル電圧におけるフルセルの充放電試験>

(A) (高セル電圧におけるフルセルのレート試験)

フルセルが高電圧で充放電を行うと、フルセルの蓄電量（エネルギー密度）が増加する。一方、正極材では、より多くのリチウムイオンが脱離するため、高電位、すなわち高酸化雰囲気にさらされるため、フルセルとして安定した動作が難しくなってくる。そこで、フルセルの高電圧での充放電時の比容量およびその動作安定性を評価する。

下記条件で、電流密度一定で充放電を実施した。

(1) 再生正極材（組成調整なし）、(2) 再生正極材（組成調整あり）、
(3) 再生正極材（従来型）、(4) 市販正極材、(5) 市販正極材のトレース品、に係る正極材の想定比容量：150 mA h / g（正極材質量を基準）

試験温度：25℃

セル電圧範囲：2.5 V ~ 4.4 V（初回充電：0 V ~ 4.4 V）

電流密度：0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C、2 C、5 C、10 C、
0.1 C（ただし、1 C = 150 mA / g（正極材質量を基準））

サイクル数：各電流密度で5

[0129] 測定項目を以下に記載する。

(I) 0.1 C、1 サイクル目、充電の際の比容量

(II) 0.1 C、1 サイクル目、放電の際の比容量

(III) 0.1 C、1 サイクル目、充電と放電の際のクーロン効率

(IV) 0.1 C、3 サイクル目、放電の際の比容量

(V) 10 C、3 サイクル目、放電の際の比容量

(VI) 10 Cでの充放電試験後における第2ステージの0.1 Cでの放電の際に比容量

高セル電圧におけるフルセルのレート試験結果を表10に記載する。

[0130] 表10の結果より、アルミニウム含有量の多い従来型の再生正極材（比較例1）は、高セル電圧においても、比容量およびクーロン効率とも低かった

。アルミニウム含有量の削減を図った再生正極材（実施例 1， 2）は、高いセル電圧での充放電を行っても、比容量および初回クーロン効率とも市販正極材とそのトレース品に近い値が得られることが確認された。

[0131]

[表10]

	試料	Rate test (2.5 – 4.4 V)					
		0.1 C, 1st cycle, Li-ion extraction	0.1 C, 1st cycle, Li-ion insertion	0.1 C, 1st cycle, Coulombic efficiency	0.1 C, 3rd cycle, Li-ion insertion	10 C, 3rd cycle, Li-ion insertion	2nd-stage 0.1 C, 3rd cycle, Li-ion insertion
		(mAh/g)	(mAh/g)	(%)	(mAh/g)	(mAh/g)	(mAh/g)
実施例 1	再生正極材 (組成調整なし)	166.1	140.3	84.5	144.8	53.5	144.9
実施例 2	再生正極材 (組成調整あり)	182.0	145.9	80.2	144.4	24.7	140.6
比較例 1	再生正極材 (従来型)	169.7	129.7	76.4	129.8	22.8	127.3
比較例 2	市販正極材	185.3	148.6	80.2	155.8	72.0	154.7
比較例 3	市販正極材のトレース品	191.9	165.9	86.4	167.6	76.2	158.3

[0132] (B) (高セル電圧におけるフルセルのサイクル試験)

フルセルの高電圧 (2.5 V ~ 4.4 V) でのレート試験後に、下記条件で、電流密度一定で高セル電圧での充放電を所定サイクル数実施した。

試験温度 : 25 °C

セル電圧範囲 : 2.5 V ~ 4.4 V

電流密度 : 2 C (300 mA / g (正極材質量を基準))

サイクル数 : 500

[0133] 測定項目を以下に記載する。

(I) 1 サイクル目、放電時の比容量

(II) 200 サイクル目、放電時の比容量

(III) 200 サイクル目、1 サイクル目を基準とした放電比容量の維持率

(IV) 500 サイクル目、放電時の比容量

(V) 500 サイクル目、1 サイクル目を基準とした放電比容量の維持率

この値は、500回の充放電を繰り返した後の、すなわち、終盤のライフステータフルセルの高電圧でのサイクル試験結果を表11に記載する。

[0134] 表11の結果より、アルミニウム含有量の多い従来型の再生正極材 (比較例1) は、比容量の大きさおよびその維持率とも、他の正極材より低かった。アルミニウム含有量の削減を図った再生正極材 (実施例1, 2) は、従来型の再生正極材より比容量が増加し、比容量維持率も高かった。特に、ニッケル、コバルトの組成調整を実施した再生正極材 (実施例2) は、初期の比容量は低かったが、充放電を繰り返すことで、徐々にその比容量が増加し、極めて高いサイクル安定性が見られた。市販正極材 (比較例2) においても、200サイクルまでは、その比容量が増加する傾向があり、2.5 V ~ 4.4 Vの高電圧でのサイクル試験の場合、2.5 V ~ 4.2 Vの通常電圧での試験と異なる様相が見られた。500サイクル後のアルミニウム含有量の削減を図った再生正極材の比容量は、市販正極材の値よりは低かったものの、市販正極材のトレース品 (比較例3) の値より高く、500サイクル後の比容量維持率も低いものではなかった。すなわち、高電圧での充放電がなさ

れても、アルミニウム含有量の削減を図った再生正極材は、バージン材を使用した正極材に匹敵するサイクル耐久性を示すことが分かった。

[0135] [表11]

	試料	Cycle test (2.5 ~ 4.4 V)				
		2 C, 1st cycle, Li-ion insertion	2 C, 200th cycle, Li-ion insertion	2 C, 200th cycle, Retention	2 C, 500th cycle, Li-ion insertion	2 C, 500th cycle, Retention
		(mAh/g)	(mAh/g)	(%)	(mAh/g)	(%)
実施例 1	再生正極材 (組成調整なし)	111.4	102.6	92.1	94.2	84.6
実施例 2	再生正極材 (組成調整あり)	89.0	97.6	109.7	105.9	119.0
比較例 1	再生正極材 (従来型)	62.2	48.6	78.0	44.7	71.8
比較例 2	市販正極材	128.6	135.2	105.1	126.9	98.6
比較例 3	市販正極材のトレース品	134.9	115.3	85.5	90.3	67.0

符号の説明

- [0136]
- 1 : 正極集電体

2 : 正極

3 : セパレーター

4 : ガスケット

5 : 負極

6 : スペース

7 : ワッシャー

8 : 負極集電体

10 : リチウムイオン二次電池

請求の範囲

- [請求項1] 被処理対象物であるリチウムイオン二次電池から再生正極材前駆体を製造する製造方法であって、
前記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、
前記破碎物へ分級選別を行って細粒産物を得る分級選別工程と、
前記細粒産物へ酸浸出を行って酸浸出液を得る酸浸出工程と、
前記酸浸出液へ酸化剤とアルカリとを添加して除鉄後液を得る除鉄工程と、
前記除鉄後液をキレート樹脂に接触させてイオン交換後液を得るイオン交換工程と、
前記イオン交換後液へアルカリを添加して沈殿物を生成させるアルカリ処理工程と、
前記沈殿物を水で洗浄し、再生正極材前駆体を得る洗浄工程とを、
有する再生正極材前駆体の製造方法。
- [請求項2] 前記分級選別工程の後に、前記細粒産物へ磁選を行って磁着物を得る磁選工程を行う、請求項1に記載の再生正極材前駆体の製造方法。
- [請求項3] 前記酸浸出工程において、硫酸を用いて酸浸出工程を行う、請求項1に記載の再生正極材前駆体の製造方法。
- [請求項4] 前記除鉄工程において、酸化剤として過酸化水素水溶液を用い、前記酸浸出液の酸化還元電位を500～750mV（Ag／AgCl）として除鉄工程を行う、請求項1に記載の再生正極材前駆体の製造方法。
- [請求項5] 前記イオン交換工程において、キレート樹脂として、アミノメチルリン酸系のキレート樹脂を用いてイオン交換工程を行い、アルミニウムイオンを除去する、請求項1に記載の再生正極材前駆体の製造方法。

- [請求項6] 前記イオン交換後液に含有される金属元素を定量分析する分析工程を実施し、前記イオン交換後液に含有される金属元素の定量分析の結果と、狙いとする再生正極材前駆体の金属組成との間に差異がある場合、前記イオン交換後液を調合する調合工程を実施する、請求項1に記載の再生正極材前駆体の製造方法。
- [請求項7] 前記イオン交換後液に含有される金属元素を定量分析する分析工程を実施し、前記イオン交換後液に含有される金属元素の定量分析の結果と、狙いとする再生正極材前駆体の金属組成との間に差異がある場合、狙いとする再生正極材前駆体の金属組成より不足している金属元素を添加する添加工程を実施する、請求項1に記載の再生正極材前駆体の製造方法。
- [請求項8] 請求項6に記載の再生正極材前駆体の製造方法であって、前記調合されたイオン交換後液におけるアルミニウムの含有量が100mg/L以下、銅の含有量が1mg/L以下、鉄の含有量が1mg/L以下である、再生正極材前駆体の製造方法。
- [請求項9] 請求項7に記載の再生正極材前駆体の製造方法であって、前記金属元素が添加されたイオン交換後液におけるアルミニウムの含有量が100mg/L以下、銅の含有量が1mg/L以下、鉄の含有量が1mg/L以下である、再生正極材前駆体の製造方法。
- [請求項10] 請求項1から9のいずれかに記載の再生正極材前駆体の製造方法によって製造された再生正極材前駆体へ、所定の金属化合物を添加した後、焼成することにより再生正極材を得る再生正極材の製造方法。
- [請求項11] 前記金属化合物とは、リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、マンガン化合物から選択される1種以上である、請求項10に記載の再生正極材の製造方法。
- [請求項12] 請求項10に記載の再生正極材を有するリチウムイオン二次電池を組み立てる組立工程と、
前記組立工程で組み立てたリチウムイオン二次電池へ充放電を行う

活性化工程とを有する再生正極材の使用方法。