

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5572222号

(P5572222)

(45) 発行日 平成26年8月13日(2014.8.13)

(24) 登録日 平成26年7月4日(2014.7.4)

(51) Int. Cl.		F I	
C 2 2 B	23/00 (2006.01)	C 2 2 B	23/00 1 O 2
C 2 2 B	47/00 (2006.01)	C 2 2 B	47/00 Z A B
C 2 2 B	7/00 (2006.01)	C 2 2 B	7/00 C
C 2 2 B	3/04 (2006.01)	C 2 2 B	3/00 A
C 2 2 B	3/26 (2006.01)	C 2 2 B	3/00 J

請求項の数 7 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-541932 (P2012-541932)	(73) 特許権者	505421227
(86) (22) 出願日	平成22年11月4日 (2010.11.4)		韓国地質資源研究院
(65) 公表番号	特表2013-512345 (P2013-512345A)		KOREA INSTITUTE OF
(43) 公表日	平成25年4月11日 (2013.4.11)		GEOSCIENCE AND MINE
(86) 国際出願番号	PCT/KR2010/007750		RAL RESOURCES (KIGAM
(87) 国際公開番号	W02011/065682		)
(87) 国際公開日	平成23年6月3日 (2011.6.3)		大韓民国 305-350 テジョン-シ
審査請求日	平成24年5月30日 (2012.5.30)		ユソク クアハク-ロ 124
(31) 優先権主張番号	10-2009-0116570		124, Gwahak-ro, Yuseo
(32) 優先日	平成21年11月30日 (2009.11.30)		ng-gu, Daejeon 305-3
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		50, Republic of Kore
			a
		(74) 代理人	100105924
			弁理士 森下 賢樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池及び三元系正極活物質からのCMB液相触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

廃電池物質に対して硫酸と還元剤を用いて浸出させるステップ(a)と、  
前記ステップ(a)で得られた浸出溶液を中和滴定して不純物を除去するステップ(b)と、  
前記ステップ(b)で得られた浸出溶液を、溶液と残渣に固液分離するステップ(c)と、  
前記ステップ(c)で固液分離された溶液に溶媒を加えて抽出するステップ(d)と、  
前記ステップ(d)で得られた抽出液を水洗するステップ(e)と、  
を含み、

前記ステップ(d)における溶媒抽出の際に用いられる溶媒は、アルカリ溶液により40～50%けん化された溶媒であって、ジ-2-エチルヘキシルリン酸を含む溶媒、2-エチルヘキシルホスホン酸を含む溶媒、モノ-2-エチルヘキシルエステルを含む溶媒、ジ-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィン酸を含む溶媒、ジ-2-エチルヘキシルホスフィン酸を含む溶媒、ジ-2,4,4-トリメチルペンチルジチオホスフィン酸を含む溶媒、ジ-2,4,4-トリメチルペンチルモノチオホスフィン酸を含む溶媒、及びこれらの混合物からなる群より選ばれることを特徴とする廃電池物質からのコバルト及びマンガンの回収方法。

【請求項2】

前記廃電池物質は、廃リチウムイオン電池粉末または三元系正極活物質の製造過程にお

いて発生するスクラップであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ステップ ( b ) における中和滴定は、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca(OH)}_2$  及び  $\text{CaCO}_3$  からなる群より選ばれるカルシウム化合物と、 $\text{NaOH}$  または  $\text{NH}_4\text{OH}$  であるアルカリ溶液と、これらの混合物とからなる群より選ばれる物質により  $\text{pH} 5.5 \sim 6.5$  に調整されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ステップ ( b ) における不純物は、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Al}$  及びこれらの混合物からなる群より選ばれることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

( f ) 請求項 1 から得た抽出液に  $\text{HBr}$  溶液を加え、逆抽出して  $\text{Co-Mn-Br}$  脱去溶液を得るステップと、

( g ) 前記  $\text{Co-Mn-Br}$  脱去溶液にコバルト塩及びマンガン塩を加えて適正濃度を合わせるステップと、

を含むことを特徴とする廃電池物質から回収したコバルト及びマンガンを用いた  $\text{Co-Mn-Br}$  液相触媒の製造方法。

【請求項 6】

前記廃電池物質は、廃リチウムイオン電池粉末または三元系正極活物質の製造過程において発生するスクラップであることを特徴とする請求項 5 に記載の  $\text{Co-Mn-Br}$  液相触媒の製造方法。

【請求項 7】

ステップ ( f ) における請求項 1 から得た抽出液は、請求項 1 に記載のステップ ( d ) またはステップ ( e ) で得られたものであることを特徴とする請求項 5 に記載の  $\text{Co-Mn-Br}$  液相触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、廃電池物質からのコバルト及びマンガンの回収方法、及びこれを用いた  $\text{Co-Mn-Br}$  液相触媒の製造方法に関し、より詳しくは、廃リチウムイオン電池粉末及び三元系正極活物質の製造過程で発生するスクラップに対して、硫酸還元浸出、中和滴定、固液分離、溶媒抽出、及び水洗工程を順次に行い、コバルト及びマンガンを回収することを特徴とするコバルト及びマンガンの回収方法、及び該方法で得られたコバルト及びマンガンを含む抽出物を用いて  $\text{Co-Mn-Br}$  液相触媒を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム電池のうち、最近になって、その使用量が急増しているリチウム二次電池は、正極 ( cathode )、陰極 ( anode )、有機電解質 ( organic electrolyte ) 及び有機分離膜 ( organic separator ) で構成されている。また、正極活物質 ( active materials ) としては、可逆性に優れ、低自己放電率、高容量、及び高エネルギー密度を有し、合成が容易なリチウムコバルト酸化物が商用化されている。

【0003】

特に、リチウムイオン電池は、軽量性であるため、小型携帯装備の動力源として多く用いられ、最近、携帯端末利用の爆発的な増加により、その需要もこれに比例して増加している。また、リチウムイオン電池の需要が増加するほど、廃リチウムイオン電池の発生量も急増している趨勢である。

【0004】

このような廃リチウムイオン電池は、性状が簡単で、正極活物質として比較的高価のリチウムとコバルト等の有価金属が多量含有されており、経済的な価値のある廃資源として認識され、リサイクルが要求される。しかし、正極活物質としてリチウムコバルト酸化物を採用したリチウムイオン電池の場合は、コバルトやリチウムのような有価金属がリサイ

10

20

30

40

50

クルされなければならず、リチウムイオン電池の効率的なリサイクルのためには、有価金属の効率的な回収だけでなく、廃リチウム電池のリサイクル工程中で発生する有害廃棄物も適切に処理しなければならない。

【0005】

特に、廃リチウムイオン電池を機械的に処理する方法のうち、金属リチウムは、水分と激烈に反応して酸化するので、極めて危ないことがあり、廃リチウムイオン電池からコバルトを効率的に回収するためには、安定的な機械的処理及び有害成分を最小化することが重要である。

【0006】

現在、リチウムイオン電池の正極活物質の商用化トレンドは、 $\text{LiCoO}_2$  から三元系正極活物質に移っており、特に、リチウムイオン電池の用途が大型化、多様化することにより（ハイブリッド自動車、電気自動車、ロボット、エネルギー貯蔵用等）、三元系正極活物質を用いたリチウムイオン電池の需要が幾何級数的に増加するものと予測され、これに相応するリサイクル技術の開発が要求されている。

CMB液相触媒は、 $\text{Co-Mn-Br}$  からなる触媒であり、石油化学製品の一つであるパラキシレンを酸化反応させてTPA（テレフタル酸）を製造する工程の触媒として用いられている。また、TPAは、私たちの生活に密接な関わりを持ったポリエステル繊維、PET（ポリエチレンテレフタレート）ボトル、フィルム、塗料、タイヤコードの原料となり、韓国は、TPAの主要生産国であり、2006年、韓国内のTPA生産量は、550万トンであって、世界のTPA生産能力（2,600万トン）の21%を占めており、CMB触媒市場も極めて巨大である。したがって、上記した工程で廃棄されるCoとMnを含む廃棄物からCoとMnを回収し、CMB触媒を製造することにより、経済的にCMB触媒を製造することができる。

【0007】

ここに、本発明者等は、廃リチウムイオン電池及び三元系正極活物質の製造過程で発生するスクラップからの効率的なコバルト及びマンガンの回収方法を開発するために、鋭意努力した結果、前記試料を対象として、硫酸還元浸出、不純物除去（中和滴定及び固液分離）、溶媒抽出及び水洗工程を順次に行う場合、不純物が除去された高純度のコバルト及びマンガンを回収し、また、これを用いてCMB液相触媒を製造することができることを確認し、本発明を完成するに至った。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、廃リチウムイオン電池及び三元系正極活物質の製造過程で発生するスクラップからのコバルト及びマンガンの回収方法を提供し、該方法で得られたコバルト及びマンガンを含む抽出液を用いた $\text{Co-Mn-Br}$ 液相触媒の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するために、本発明は、（a）廃電池物質に対して硫酸と還元剤を用いて浸出させるステップと、（b）前記ステップ（a）で得られた浸出溶液を中和滴定して不純物を除去するステップと、（c）前記ステップ（b）で得られた浸出溶液を、溶液と残渣に固液分離するステップと、（d）前記ステップ（c）で固液分離された溶液に溶媒を加えて抽出するステップと、（e）前記ステップ（d）で得られた抽出液を水洗するステップと、を含むコバルト及びマンガンの回収方法を提供する。

【0010】

本発明は、さらに、（f）前記コバルト及びマンガンの回収方法で得られた抽出液にHBr溶液を加え、逆抽出して $\text{Co-Mn-Br}$ 脱去溶液を得るステップと、（g）前記 $\text{Co-Mn-Br}$ 脱去溶液にコバルト塩及びマンガン塩を加えて適正濃度を合わせるステップと、を含む廃電池物質から回収したコバルト及びマンガンを用いた $\text{Co-Mn-Br}$ 液相触媒

10

20

30

40

50

を製造する方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】Co-Mn-Br系液相触媒の製造のための工程図である。

【図2】0.7M Cyanex 272の40%石鹼化溶媒を用いた主要元素の回収シミュレーションテスト模式図である。

【図3】0.85M Cyanex 272の45%石鹼化溶媒を用いた主要元素の回収シミュレーションテスト模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明は、一観点において、(a)廃電池物質に対して硫酸と還元剤を用いて浸出させるステップと、(b)前記ステップ(a)で得られた浸出溶液を中和滴定して不純物を除去するステップと、(c)前記ステップ(b)で得られた浸出溶液を、溶液と残渣に固液分離するステップと、(d)前記ステップ(c)で固液分離された溶液に溶媒を加えて抽出するステップと、(e)前記ステップ(d)で得られた抽出液を水洗するステップと、を含むコバルト及びマンガンの回収方法に関する。

10

【0013】

本発明において、前記廃電池物質は、廃リチウムイオン電池及び三元系正極活物質の製造過程で発生するスクラップであってもよい。

【0014】

本発明において、上記廃リチウムイオン電池は、粉末状態であってもよく、本発明の方法では、8メッシュ以下の粉末を用いることが好ましい。

20

【0015】

前記廃リチウムイオン電池粉末は、本発明者の先行特許である韓国登録特許第860972号の物理的な処理方法で得ることができる。

【0016】

本発明において、前記廃電池物質は、リチウムイオン電池正極物質を製造する過程で発生する正極物質不合格品または正極活物質粉末スクラップであってもよく、単純破砕及び熱処理を通じて粉末状に単体分離して三元系正極活物質粉末で回収したものであってもよい。

30

【0017】

前記廃電池物質には、コバルト、リチウム等の有価金属以外にも、多量の不純物が含有されている。したがって、前記ステップ(a)において、廃電池物質を硫酸及び還元剤を用いて浸出させた後、得られた溶液から不純物を除去するために中和滴定を行う。

前記還元剤は、 $H_2$ 、 $H_2S$ 、 $SO_2$ 、 $FeSO_4$ 、石炭(Coal)または黄鉄鉱(Pyrite)を用いてもよく、好ましくは、 $H_2O_2$ を用いてもよい。

【0018】

本発明において、前記ステップ(b)の中和滴定は、 $CaO$ 、 $Ca(OH)_2$ 及び $CaCO_3$ からなる群より選ばれるカルシウム化合物と、 $NaOH$ または $NH_4OH$ であるアルカリ溶液と、これらの混合物とからなる群より選ばれる物質によりpH5.5~6.5に調整されてもよく、好ましくは、 $CaCO_3$ を用いてもよい。

40

【0019】

中和滴定により浸出溶液から除去される不純物は、 $Fe$ 、 $Cu$ 、 $Al$ 及びこれらの混合物からなる群より選ばれることを特徴とするが、 $Co$ 、 $Mn$ 等のようにリサイクル可能な有価金属以外の不純物であれば、これに限られるものではない。

【0020】

本発明において、前記ステップ(c)の固液分離は、フィルタープレスまたはろ紙を用いて溶液と残余物に分離することができ、上記固液分離手段は、当業者によって容易に選択され得る。

【0021】

50

本発明において、前記ステップ(d)で用いられる溶媒は、ジ-2-エチルヘキシルリン酸系、2-エチルヘキシルホスホン酸系、モノ-2-エチルヘキシルエステル系、ジ-2,4,4-トリメチルペンチルホスホン酸系、ジ-2-エチルヘキシルホスフィン酸系、ジ-2,4,4-トリメチルペンチルジチオホスフィン酸系、及びジ-2,4,4-トリメチルペンチルモノチオホスフィン酸系からなる群より選ばれることを特徴とし、好ましくは、ジ-2-エチルヘキシルリン酸系溶媒を用いてもよい。

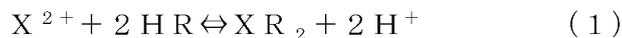
【0022】

前記溶媒は、アルカリ溶液により石鹼化したことが好ましく、この際、30~60%石鹼化した溶媒を用いてもよく、好ましくは、40~50%石鹼化した溶媒を用いることにより、コバルト及びマンガンの回収率を高め、不純物の発生は最小化することができる。また、前記溶媒抽出の際に用いられる溶媒を石鹼化すると、溶媒抽出の際にpH変化を防止し、溶媒抽出の効率を高めることができる。

【0023】

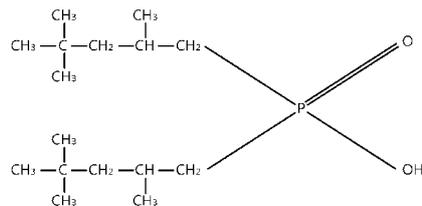
例えば、溶媒抽出の際にビス(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィン酸(Cyanex 272, Cytec Inc., USA)を溶媒として用い、コバルト及びマンガンの抽出反応式(1)は、以下の通りである。ここで、XはCoまたはMnであり、Rは $C_{16}H_{34}PO_2^-$ である。

【化1】



この際、前記Cyanex 272は、分子量290、粘度142cp(25)、比重0.92g/cc(24)及び純度85%であり、分子式は $C_{16}H_{34}PO_2H$ であり、化学式Iのような構造を有する。

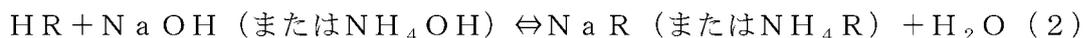
【化2】



CAS Number:83411-71-6 (I)

反応式(1)の反応が進行するにつれて、ステップ(c)の固液分離された溶液のpHが減少するが、pHの減少を抑制するために、溶媒抽出の際に用いる溶媒を、NaOH、NH<sub>4</sub>OH等のようなアルカリ溶液を用いて石鹼化した後(反応式(2))、溶媒抽出において用いた(反応式(3))。

【化3】



【化4】



反応式(2)は、溶媒の石鹼化過程を示した反応式であり、溶媒のH<sup>+</sup>イオンをNa<sup>+</sup>またはNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンで置換し、したがって、反応式(3)のように、溶媒によりコバルトまたはマンガンイオンが抽出されるとき、反応式(2)において置換されたNa<sup>+</sup>またはNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンが溶液上に排出されるので、溶液のpH変化を防止することができる。

【0024】

本発明のステップ(e)の水洗ステップは、溶媒抽出された抽出液に対してO/A(Organic/Aqueous)の割合が10:1乃至1:10の条件で、50乃至70の蒸溜水を用

10

20

30

40

50

いて1分以内で洗浄し、好ましくは、2：1のO/A（Organic/Aqueous）条件で、60の蒸溜水を用いて洗浄することができる。

【0025】

本発明は、他の観点において、（f）前記コバルト及びマンガンの回収方法で得られた抽出液にHBr溶液を加え、逆抽出してCo-Mn-Br脱去溶液を得るステップと、（g）前記Co-Mn-Br脱去溶液にコバルト塩及びマンガン塩を加えて適正濃度を合わせるステップと、を含む廃電池物質から回収したコバルト及びマンガンを用いたCo-Mn-Br液相触媒の製造方法に関する。

【0026】

本発明において、前記「抽出液」は、「Cyanex 272により抽出された抽出溶媒」または「抽出溶媒」と混用されてもよく、前記Co-Mn-Br液相触媒の製造方法に用いられる前記抽出溶媒は、コバルトとマンガンの回収方法のステップ（d）またはステップ（e）において得られた抽出液を開始溶媒として用いてもよい。

10

【0027】

本発明において、前記廃電池物質は、廃リチウムイオン電池及び三元系正極活物質の製造過程で発生するスクラップであってもよい。

【0028】

本発明において、前記廃リチウムイオン電池は、粉末状態であってもよく、本発明の方法では、8メッシュ以下の粉末を用いることが好ましい。

【0029】

本発明の逆抽出（脱去）ステップで得られたCo-Mn-Br脱去溶液は、Co-Mn-Br液相触媒として用いるのには、各構成成分の含量が適正量に及ばないこともあり得るので、HBr溶液で脱去溶液を得た後、コバルト塩とマンガン塩の適当な濃度を前記脱去溶液に追加混合し、Co-Mn-Br液相触媒の成分比が適正含量をなすようにすることができる。

20

【0030】

前記ステップ（g）において、コバルト塩とマンガン塩は、 $CoBr_2$ （臭化コバルト）、 $MnBr_2$ （臭化マンガン）、及び $Mn(OAc)_2$ （酢酸マンガン）であってもよく、Co-Mn-Br液相触媒を製造するために脱去溶液に加えられる量は、CMB液相触媒成分であるCo、Mn及びBrが、それぞれ0.51M、1.09M、1.91Mとなるように、最初に得られたCo-Mn-Br脱去溶液中のコバルト、マンガン及び臭素の含量により決定され得る。

30

【0031】

以下、実施例を通じて本発明をさらに詳しく説明する。これらの実施例は、単に本発明をより具体的に説明するためのものであって、本発明の要旨により、本発明の範囲がこれらの実施例によって制限されないことは、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者にとって明白であろう。

【0032】

実施例1：溶媒抽出フィード溶液の製造

廃リチウムイオン電池粉末及び三元系正極活物質の製造過程で発生するスクラップに対して、浸出液として2Mの $H_2SO_4$ 溶液と還元剤である5～6vol% $H_2O_2$ の混合溶液を浸出液として用いて、反応温度60、攪拌速度200～250rpm、固液比1：10、及び反応時間1hrとして、8メッシュの廃リチウムイオン電池粉末及び三元系正極活物質の製造過程で発生するスクラップを硫酸還元浸出した。

40

【0033】

この際、前記廃リチウムイオン電池粉末は、韓国登録特許第860972号に開示された物理的処理により得られ、前記三元系正極活物質の製造過程で発生するスクラップは、単純破砕及び熱処理を通じて粉末状に単体分離して粉末状態で使用した。

【0034】

前記硫酸浸出液を溶媒抽出フィード溶液として製造するために、浸出液500mLに対

50

して50% CaCO<sub>3</sub> 溶液150 mL及び4 M NaOH溶液25 mLを加え、常温で400 rpmで攪拌しながら中和滴定した後、pHを5.5～6とした後、フィルタープレスで固液分離し、不純物が含まれた残余物を除去し、溶媒抽出フィード溶液を製造し、最終的に浸出液のpH調節により得られた溶媒抽出フィード溶液の成分分析をした結果、不純物であるCu、Fe、Alが完全に除去されたことを確認することができた(表1)。

【表1】

浸出液のpH調節により不純物が制御された溶液の成分組成 (mg/L)

原料	Co	Ni	Li	Mn	Cu	Fe	Al	pH
廃リチウムイオン電池	19850	45.75	6120	212	3.532	0.768	0.248	7.01
廃三元系正極活物質	8890	12620	6060	12950	-	-	-	6.08

10

【0035】

実施例2：廃リチウムイオン電池からCoとMnの溶媒抽出

実施例1の廃リチウムイオン電池粉末の浸出液から得られた溶媒抽出フィード溶液に対して、Cyanex 272溶媒を用いて、石鹼化度及び洗浄回数を含む最適のCoとMnの選択的抽出条件を選別するために、以下の実験を行った。

2-1.0.7 M Cyanex 272の40%及び50%石鹼化した溶媒を用いたCo及びMnの抽出

実施例1で得られた廃リチウムイオン電池由来溶媒抽出フィード溶液に対して、NaOHを用いて、40%及び50%で石鹼化した0.7 M ビス(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィン酸(Cyanex 272, Cytec Inc., USA)を有機相(organic phase)に対して、O/A(Organic/Aqueous) = 2 : 1(40 ml : 20 ml)の含量で混合し、5分間25 で攪拌しながら1回抽出を行った。

20

【表2】

溶媒抽出フィード溶液の成分組成 (mg/L)

原料	Co	Ni	Li	Mn	Cu	Fe	Al	pH
廃リチウムイオン電池	19850	45.75	6120	212	3.532	0.768	0.248	7.01

【0036】

その結果、表2の初期溶媒抽出フィード溶液の成分に対して、相違した石鹼化度により、表3に示すように、ラフィネート(Raffinate)でCo、Ni、Li、Mn、Cu成分が抽出され、結果として0.7 M Cyanex 272の石鹼化度によるCoとMnの抽出率は、40%石鹼化条件では、それぞれ68.7%、93.2%であり、50%石鹼化条件では、80.7%、94.5%であるものと示された(表4)。以外に不純物であるCuとAlの場合、極めて高い抽出率を示したが、溶液中の含量が1~2 ppm程度であるので、大きな意味はない。

30

【表3】

溶媒抽出後に発生したRaffinateの成分組成 (mg/L)

石鹼化度	Co	Ni	Li	Mn	Cu	Fe	Al	pH
40%	6220	49.87	6180	14.43	0.72	1.041	0	4.28
50%	3835	49.79	5970	11.56	0.591	1.022	0.142	4.48

40

【表4】

石鹼化度による有価金属の抽出率 (%)

石鹼化度	Co	Ni	Li	Mn	Cu	Fe	Al
40%	68.7	-9.0	-1.0	93.2	79.6	-35.5	100.0
50%	80.7	-8.8	2.5	94.5	83.3	-33.1	42.7

上記した過程で抽出された溶媒に対して、さらに洗浄過程を経ることにより、抽出率がどのくらい向上するかを観察した。前記抽出された溶媒の洗浄条件は、O/A = 2 : 1(40 ml : 20 ml)の条件で、60 の蒸溜水を用いて1分間攪拌し、これを3回繰り返

50

して実施した。

【0037】

その結果、40%及び50%石鹼化した溶媒を用いた抽出溶媒の全てに対して、3回洗浄を通じて残余のNi、Liが完全に除去されることを確認した(表5及び表6)。

【表5】

40%石鹼化した溶媒抽出後の洗浄回収による残留有価金属の濃度 (mg/L)

40%石鹼化	Co	Ni	Li	Mn	Cu	Fe	Al	pH
1回洗浄液	220	1	356	1	0	0	0	4.78
2回洗浄液	90	0	5	0	0	0	0	4.9
3回洗浄液	70	0	0	0	0	0	0	4.97

10

【表6】

50%石鹼化した溶媒抽出後の洗浄回収による残留有価金属の濃度 (mg/L)

50%石鹼化	Co	Ni	Li	Mn	Cu	Fe	Al	pH
1回洗浄液	487	2	190	1	0	0	0	4.97
2回洗浄液	105	0	9	0	0	0	0	4.88
3回洗浄液	56	0	1	0	0	0	0	5.12

【0038】

2-2. HBr溶液を用いた脱去溶液の製造

実施例2-1において石鹼化した0.7M Cyane x 272により抽出された抽出溶媒に対して、2M HBr溶液をO/A = 4 : 1の混合比を有するようにした後、5分間撪拌しながら1回脱去した。その結果、40%石鹼化条件で得られた抽出溶媒からのCoとMnの脱去効率は、それぞれ79.3%及び85.3%であり、50%石鹼化条件で得られた抽出溶媒のCoとMnの脱去効率は、85.2%及び79.4%であるものと確認された(表7及び表8)。

20

【表7】

抽出溶媒から2M HBr溶液を用いた脱去液の成分組成 (mg/L)

石鹼化度	Co	Ni	Li	Mn	Cu	Fe	Al	Na	Ca	不純物合計
40%	21630	0.126	0	337.2	1.387	0.556	0.554	8.42	3.29	14.333
50%	27290	0.046	0.107	318.3	1.246	0.544	0.432	2.15	2.621	7.146

30

【表8】

抽出溶媒から2M HBr溶液を用いた脱去率 (%)

石鹼化度	Co	Ni	Li	Mn	Cu	Fe	Al
40%	79.3	-1.5	0.0	85.3	24.7	-101.8	111.7
50%	85.2	-0.6	0.0	79.4	21.2	-107.1	203.8

【0039】

実施例3 : 廃三元系正極活物質浸出液からのCoとMnの溶媒抽出

実施例1の廃三元系正極活物質浸出液から得られた溶媒抽出フィード溶液に対して、Cyane x 272溶媒を用いて、石鹼化度及び洗浄回数を含む最適のCoとMn選択的抽出条件を選別するために、以下の実験を行った。

40

【0040】

3-1. 0.85M Cyane x 272の40%、45%及び50%石鹼化した溶媒を用いたCo及びMnの抽出

実施例1で得られた廃三元系正極活物質浸出液由来溶媒抽出フィード溶液に対して、NaOHを用いて40%、45%及び50%で石鹼化した0.85Mピス(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィン酸(Cyane x 272, Cytec Inc., USA)を有機相(organic phase)に対してO/A(Organic/Aqueous) = 2 : 1(40ml : 20ml)の割合で混合し、5分間25で撪拌しながら1回抽出を行った。

50

## 【表 9】

フィード溶液の成分組成 (mg/L)

由来	C o	N i	L i	M n	p H
廃三元系正極活物質	8890	12620	6060	12950	6.08

## 【0041】

その結果、表9の初期溶媒抽出フィード溶液の成分に対して、相違した石鹼化度により、表10に示すように、RaffinateとしてCo、Ni、Li、Mn、Cu成分が抽出され、結果として0.85M Cyanex 272の石鹼化度によるCoとMnの抽出率は、40%石鹼化条件では、56.7%、78.8%、45%石鹼化条件では、62.1%、84.6%、及び50%石鹼化条件では、77.4%、94.6%であるものと示され、CoとMnの抽出率は、石鹼化度が増加するにつれて、抽出率も一緒に増加するものと確認された。しかし、不純物であるLiの場合は、40%石鹼化条件で4%、45%石鹼化条件では3.5%、また、50%石鹼化条件で11.7%と一緒に抽出されるものと示された(表11)。

10

## 【表 10】

溶媒抽出後発生した Raffinate の成分組成 (mg/L)

石鹼化度	C o	N i	L i	M n	p H
40%	3845	13260	5820	2741	4.18
45%	3371	12630	5850	1995	4.19
50%	2010	16970	5350	705	4.77

20

## 【表 11】

石鹼化度による有価金属の抽出率 (%)

石鹼化度	C o	N i	L i	M n
40%	56.7	-5.1	4.0	78.8
45%	62.1	-0.1	3.5	84.6
50%	77.4	-34.5	11.7	94.6

## 【0042】

上記した過程で抽出された溶媒に対して、さらに洗浄過程を経ることにより、抽出率がどのくらい向上するかを観察した。前記抽出された溶媒の洗浄条件は、O/A = 2 : 1 (40ml : 20ml) の条件で、60 の蒸溜水を用いて1分間攪拌し、これを3回繰り返して実施した。

30

## 【0043】

その結果、40%石鹼化した溶媒を用いた抽出溶媒に対して、3回洗浄を通じて残余のNi、Liが比較的完全に除去されることを確認し、45%及び50%石鹼化した溶媒を用いた抽出溶媒でも、3回洗浄を通じて不純物が除去されることを確認した(表12、表13及び表14)。

## 【表 12】

40%石鹼化した溶媒抽出後の洗浄回収による残留有価金属の濃度 (mg/L)

40%石鹼化	C o	N i	L i	M n	p H
1回洗浄液	255	341	183	131	4.56
2回洗浄液	91	22	11	43	4.61
3回洗浄液	64	1	0	32	4.63

40

## 【表 1 3】

4 5 % 石鹼化した溶媒抽出後の洗浄回収による残留有価金属の濃度 (m g / L)

4 5 % 石鹼化	C o	N i	L i	M n	p H
1 回洗浄液	279	410	39	102	4.51
2 回洗浄液	98	32	3	38	4.85
3 回洗浄液	70	2	0	26	4.86

## 【表 1 4】

5 0 % 石鹼化した溶媒抽出後の洗浄回収による残留有価金属の濃度 (m g / L)

5 0 % 石鹼化	C o	N i	L i	M n	p H
1 回洗浄液	140	355	175	57	4.99
2 回洗浄液	75	24	11	24	4.97
3 回洗浄液	56	3	1	18	4.96

10

## 【 0 0 4 4】

## 3 - 2 . H B r 溶液を用いた脱去溶液の製造

実施例 3 - 1 で石鹼化した 0 . 8 5 M C y a n e x 2 7 2 により抽出された抽出溶媒に対して、2 M H B r 溶液を O / A = 4 : 1 の混合比を有するようにした後、5 分間攪拌しながら 1 回脱去した。その結果、4 0 % 石鹼化条件で C o と M n の脱去効率は、それぞれ 9 7 % 及び 8 4 . 4 % であるものと示され、4 5 % 石鹼化条件では、8 6 . 9 % 及び 1 0 0 . 7 %、また、5 0 % 石鹼化条件での脱去反応では、1 段脱去では、完全な脱去が行われず、2 段脱去を進行して脱去液を得、2 段脱去の C o と M n の脱去効率は、1 0 0 % 及び 9 2 . 2 % であるものと確認された (表 1 5 及び表 1 6 )。

20

## 【表 1 5】

抽出溶媒からの 2 M H B r 溶液を用いた脱去液成分 (m g / L)

石鹼化度	C o	N i	L i	M n	N a	p H	不純物合計
4 0 %	9789	0.089	0.047	17230	1.79	-0.51	1.926
4 5 %	9587	1.908	0.138	22070	2.42	-0.03	4.466
5 0 %	13834.2	4.003	0.153	22578	8.07	-0.17	12.226

## 【表 1 6】

抽出溶媒からの 2 M H B r 溶液を用いた脱去率 (%)

石鹼化度	C o	N i	L i	M n
4 0 %	97.0	0.0	0.0	84.4
4 5 %	86.9	0.0	0.0	100.7
5 0 %	100.5	0.0	0.0	92.2

30

## 【 0 0 4 5】

## 実施例 3 . 脱去溶液からの C M B 液相触媒の製造

実施例 2 - 2 及び 3 - 2 で製造された脱去溶液 (C o - M n - B r 脱去溶液) から C M B 液相触媒を製造するために、C M B 液相触媒の成分 (C M B s p e c .) 及び製造された脱去溶液の成分を、イオンクロマトグラフィー及び I C P を用いて測定した (表 1 7 )。

40

## 【表 1 7】

製造された脱去溶液の成分分析結果 (m g / L)

	Co	Mn	Br	Li	Ni
CMB spec.	30g/L	60g/L	153g/L	<10mg/L	<10mg/L
0.7M 40%	21630	337.2	66400	0	0.126
0.7M 50%	27290	318.3	68300	0.107	0.046
0.85M 40%	9789	17230	66500	0.047	0.089
0.85M 45%	9587	22070	60100	0.138	1.908

## 【 0 0 4 6】

50

その結果、CMB液相触媒を構成するには、脱去溶液に含有されたそれぞれの成分が足りないので、CMB液相触媒の中間産物である脱去溶液からCMB液相触媒を製造するために、臭化コバルト、臭化マンガン、及び酢酸マンガンを加えて製造した。CMB液相触媒を製造するのに必要な添加量は、抽出条件により異なり、成分分析によりCo-Mn-Brの濃度をCMB spec.と同一であるように、表18の濃度で加えてCMB液相触媒を製造した。

【表18】

CMB触媒の製造に用いられたコバルト塩及びマンガン塩の使用量 (mol)

Mol	溶液中金属のモル数			必要なコバルト塩及びマンガン塩のモル数		
	Co	Mn	Br	CoBr <sub>2</sub>	MnBr <sub>2</sub>	Mn(OAc) <sub>2</sub>
CMB spec.	0.51	1.09	1.91	-	-	-
0.7M 40%	0.37	0.006	0.83	0.14	0.69	0.40
0.7M 50%	0.46	0.006	0.85	0.05	0.60	0.48
0.85M 40%	0.17	0.31	0.83	0.34	0.58	0.19
0.85M 45%	0.16	0.40	0.75	0.35	0.46	0.23

10

## 【0047】

実験例1：溶媒の石鹼化度によるCo及びMnの抽出効率シミュレーションテスト

## 1-1．廃リチウムイオン電池からのCo及びMn抽出効率シミュレーション

実施例1の廃リチウムイオン電池粉末の浸出液から得られた溶媒抽出フィード溶液に対して、0.7M Cyanex 272 (Cytec Inc., USA) 溶媒の石鹼化度によるCoとMn抽出効率シミュレーションテストを行った。全ての溶媒抽出及び脱去過程は、O/A = 2 : 1 (40ml : 20ml)、25 で、攪拌時間5分の条件で行った。

20

## 【0048】

0.7M cyanex 272の40%石鹼化した溶媒を用いて、2 step count-current extraction simulation抽出した結果、Coの抽出率は99.6%、Mnは93.3%が抽出されたものと確認された。また、1段抽出の場合、Coは6.9%、Mnは79.9%であり、LiとNiの場合は、全て(-)抽出率を示すことから、全く抽出されていないことが確認された。最終的にraffinateとして抜け出すCoとMnの量は、それぞれ89.3mg/L、0.542mg/Lであるものと示された(表19及び表20、図2)。

30

【表19】

40%石鹼化した溶媒を用いた2 step count-current simulation extraction抽出結果 (mg/L)

ローディング	Co	Ni	Li	Mn	Cu	Fe	Al	pH
1段ラフィネート	18480	55.12	6180	42.55	0.991	0.881	0.456	3.93
2段ラフィネート	89.3	108	6580	0.542	0.235	1.03	0.088	5.43

【表20】

40%石鹼化した溶媒を用いた2 step count-current simulation extraction抽出率 (%)

ローディング	Co	Ni	Li	Mn	Cu	Fe	Al
1段抽出率	6.9	-20.5	-1.0	79.9	71.9	-14.7	-83.9
2段抽出率	99.6	-136.1	-7.5	99.7	93.3	-34.1	64.5

40

## 【0049】

## 1-2．廃三元系正極活物質浸出液からのCo及びMn抽出効率シミュレーション

実施例1の廃三元系正極活物質浸出液から得られた溶媒抽出フィード溶液に対して、0.85M Cyanex 272 (Cytec Inc., USA) 溶媒の石鹼化度によるCoとMn抽出効率シミュレーションテストを行った。全ての溶媒抽出及び脱去過程は、O/A = 2 : 1 (40 : 20ml)、25 で、攪拌時間5分の条件で行った。

## 【0050】

50

0.85 M cyanex 272の45%石鹼化した溶媒を用いて2 step count-current extraction simulation抽出した結果、Coの抽出率は99.8%であり、Mnは100%抽出された。1段抽出の場合、Coは-14.1%、Mnは55.2%であり、不純物であるNiの場合は、(-)抽出率を示すことから、全く抽出されていないことが確認されたが、Liの場合、0.3%抽出されることが確認された。最終的にRaffinateとして抜け出すCoとMnの量は、それぞれ17.48 mg/L、1.179 mg/Lであり、抽出されるLiの総量は、18 mg/Lであるものと確認された(表21及び表22、図3)。

【表21】

45%石鹼化した溶媒を用いた2 step count-current simulation extraction実験結果 (mg/L)

ローディング	Co	Ni	Li	Mn	pH
1段ラフィネート	10146	16958	6157	5795	3.89
2段ラフィネート	17.48	15783	6042	1.179	5.8

10

【表22】

45%石鹼化した溶媒を用いた2 step count-current simulation extraction抽出率 (%)

ローディング	Co	Ni	Li	Mn
1段抽出率	-14.1	-34.4	-1.6	55.2
2段抽出率	99.8	-25.1	0.3	100.0

20

【0051】

結論として、廃リチウムイオン電池浸出液のpH調節液の場合は、0.7 M cyanex 272の40%石鹼化した条件でCoとMnの選択的な抽出が可能であり、抽出率も、Coは99.6%、Mnは93.3%と極めて高いことが確認された。また、廃三元系正極活物質浸出液の0.85 M cyanex 272の45%石鹼化した条件でCoとMnを抽出しなければならず、この際、抽出率はそれぞれ99.8%、100%であった。

【0052】

以上、本発明の内容の特定部分について詳述したが、当業界の通常の知識を有する者にとって、このような具体的技術は、単に好ましい実施態様であるだけで、これにより本発明の範囲が制限されるものでないことは明らかであろう。したがって、本発明の実質的な範囲は、添付された請求項とそれらの等価物により定められると言える。

30

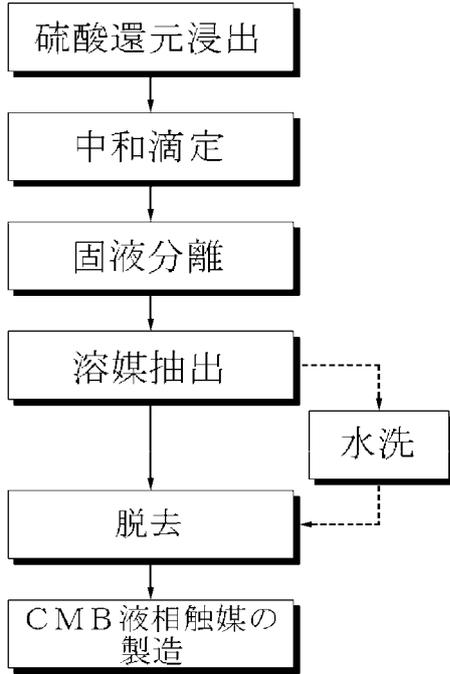
【産業上の利用可能性】

【0053】

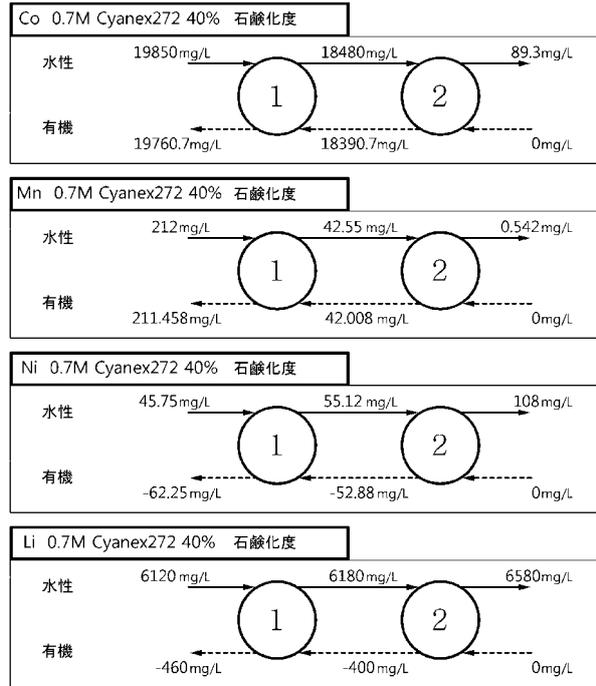
本発明によると、廃リチウムイオン電池及び三元系正極活物質の製造過程において発生するスクラップからコバルト及びマンガンを回収するが、不純物の除去率及び回収率を高めることにより、高純度のコバルト及びマンガンを回収することができ、上記回収液はCMB液相触媒製造の原料として用いるのに有用である。

40

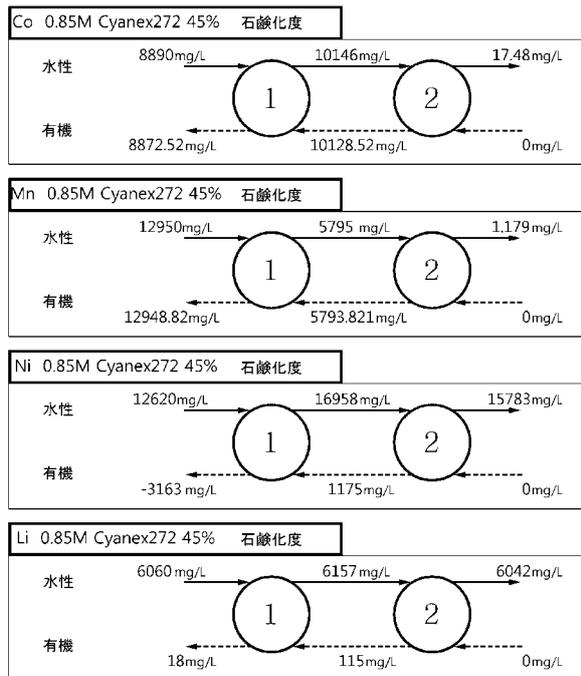
【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 H 0 1 M 10/54 (2006.01) H 0 1 M 10/54  
 B 0 9 B 3/00 (2006.01) B 0 9 B 3/00 3 0 4 Z

- (72)発明者 シン、シュン ミュン  
 大韓民国 3 0 5 - 8 0 5 テジョン、ユソン - ク、シンソン - ドン 2 1 4 - 2
- (72)発明者 カン、ジン グ  
 大韓民国 3 0 5 - 7 2 0 テジョン、ユソン - ク、シンソン - ドン、ダリム デュレ アパート  
 メント 1 0 8 - 7 0 3
- (72)発明者 ジュ、スン ホ  
 大韓民国 6 6 0 - 7 6 4 キョンサンナム - ド、チンジュ - シ、サンデ 2 - ドン、ハンボ ア  
 パートメント 1 0 3 - 3 1 0
- (72)発明者 チャン、ハン クウォン  
 大韓民国 3 0 2 - 7 4 0 テジョン、ソ - グ、マンニョン - ドン、チョオン アパートメント  
 1 0 1 - 1 0 1 3
- (72)発明者 ソーン、ジョン スー  
 大韓民国 3 0 5 - 7 5 5 テジョン、ユソン - グ、オウン - ドン、ハンビト アパートメント  
 1 3 5 - 1 0 2

審査官 深草 祐一

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 2 8 7 8 6 4 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 8 - 2 3 1 5 2 2 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 5 - 1 4 9 8 8 9 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 9 - 1 9 3 7 7 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 3 - 2 0 3 6 8 0 ( J P , A )  
 特表平 1 0 - 5 1 0 8 7 8 ( J P , A )  
 米国特許第 0 6 0 0 1 7 6 3 ( U S , A )  
 特開平 0 4 - 0 4 8 0 3 8 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
 C 2 2 B 3 / 0 0 , 3 / 0 4 , 2 3 / 0 0  
 B 0 1 J 2 0 / 3 4 , 2 3 / 3 2 , 3 8 / 6 8  
 B 0 1 D 1 1 / 0 4  
 H 0 1 M 1 0 / 5 4