(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 31 日(31.12.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/208597 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/54 (2006.01) *C01F 11/22* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/066837

(22) 国際出願日: 2014 年 6 月 25 日(25.06.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-136495 2013 年 6 月 28 日(28.06.2013) JP

(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒 1008117 東京都千代田区大手町一丁目３番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 林 浩志(HAYASHI Hiroshi); 〒9718101 福島県いわき市小名浜吹松１５－２ 三菱マテリアル株式会社 中央研究所 小名浜支所内 Fukushima (JP). 平田 浩一郎(HIRATA Koichiro); 〒9718101 福島県いわき市小名浜吹松１５－２ 三菱マテリアル株式会社 中央研究所 小名浜支所内 Fukushima (JP). 鶴巻 英範(TSURUMAKI Hidenori); 〒9718101 福島県いわき市小名浜吹松１５－２ 三菱マテリアル株式会社 中央研究所 小名浜支所内 Fukushima (JP). 藤澤 龍太郎(FUJISAWA Ryutaro); 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目３番２号 三菱マテリアル株式会社 資源・リサイクル事業本部 環境リサイクル事業部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

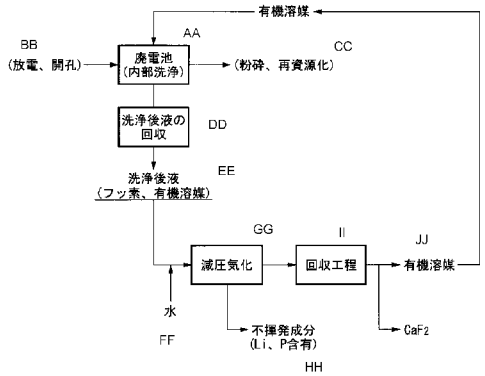
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PROCESSING FLUORINE-CONTAINING ELECTROLYTE SOLUTION

(54) 発明の名称 : フッ素含有電解液の処理方法



AA Discarded battery (internal cleaning)
BB (Discharge and open hole)
CC (Pulverize and recycle)
DD Recovery of post-cleaning liquid
EE Post-cleaning liquid (fluorine and organic solvent)
FF Water
GG Gasification at reduced pressure
HH Non-volatile component (Li and P are contained)
II Recovery step
JJ Organic solvent

(57) **Abstract**: This method for processing an electrolyte solution that contains a fluorine compound and an organic solvent comprises: a cleaning step wherein a used battery containing the electrolyte solution is cleaned with a cleaning solvent, thereby extracting the electrolyte solution; a post-cleaning liquid recovery step wherein a post-cleaning liquid obtained in the cleaning step is recovered; a gasification step wherein a volatile component contained in the recovered post-cleaning liquid is gasified at a reduced pressure; a calcium fluoride recovery step wherein a fluorine component contained in a gas that is obtained in the gasification step is recovered in the form of calcium fluoride by causing the fluorine component to react with calcium; and an organic solvent component recovery step wherein the organic solvent component contained in the gas that is obtained in the gasification step is recovered.

(57) 要約: このフッ素化合物および有機溶媒を含む電解液の処理方法は、 前記電解液を含む使用済み電池を洗浄溶媒で洗浄して前記電解液を抽出する洗浄工程、 前記洗浄工程で得た洗浄後液を回収する洗浄後液回収工程、 回収した前記洗浄後液に含まれる揮発成分を減圧下で気化する気化工程、前記気化工程で得たガスに含まれるフッ素成分をカルシウムと反応させてフッ化カルシウムにして回収するフッ化カルシウム回収工程、及び 前記気化工程で得たガスに含まれる有機溶媒成分を回収する有機溶媒成分回収工程を有する。

WO 2014/208597 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： フッ素含有電解液の処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池などに使用されている非水系電解液の安全な処理方法に関する。

本願は、２０１３年６月２８日に、日本に出願された特願２０１３－１３６４９５号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 電気自動車や電子機器には、高容量の電気を供給するために大型のリチウムイオン電池が多く使用されており、電気自動車や電子機器の普及によって大量に生じる使用済み大型電池の処理が問題になりつつある。

[0003] リチウムイオン電池などに使用されている電解液には、電解質となるフッ素化合物（ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$等）および揮発性の有機溶媒が含まれており、有機溶媒は主に炭酸エステル類であって引火性の物質である。また、ＬｉＰＦ$_6$は水と反応すると加水分解して有毒なフッ化水素を発生する。このため、安全な処理方法が求められている。

[0004] リチウムイオン電池やその電解液の処理方法として、従来、以下のような処理方法が知られている。（ａ）リチウムイオン電池などを電解液の融点以下に冷凍して電池を解体破砕し、有機溶媒中で破砕体から電解液を分離し、抽出した電解液を蒸留して電解質と有機溶媒に分離する処理方法（特許文献１）、（ｂ）使用済みリチウム電池を焙焼し、その焙焼物を破砕して磁性物と非磁性物に分別し、アルミニウムや銅などの有用金属量の多いものを回収する処理方法（特許文献２）、（ｃ）リチウム電池を超高圧水で開口し、有機溶媒を用いて電解液を回収する処理方法（特許文献３）、（ｄ）使用済電池を破砕し、水洗浄後、正極を剥離してＡｌ，Ｃｕ，Ｎｉ，Ｃｏを回収し、残液からＬｉを溶媒抽出して回収する処理方法（特許文献４）、（ｅ）使用済電池を破砕し、水洗浄してＬｉＰＦ$_6$を溶出させ、正極を剥離してコバルト

酸リチウムを回収する一方、洗浄後液に高温の酸を添加してＬｉＰＦ$_6$をリン酸とフッ素に分解し、これに消石灰を加え、フッ化Ｃａとリン酸Ｃａの混合物を回収する処理方法（特許文献５）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第３９３５５９４号公報

特許文献2：特許第３０７９２８５号公報

特許文献3：特許第２７２１４６７号公報

特許文献4：特開２００７－１２２８８５号公報

特許文献5：特開２０００－１０６２２１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 前記処理方法（ａ）は、リチウム電池を冷凍下で解体破砕するため冷凍設備を必要とするので実施し難い。前記処理方法（ｂ）では、フッ素はリチウム電池の焙焼工程で燃焼ガスとして処理される。従って、純度の高いフッ素成分を回収できず、フッ素を再利用することができない。前記処理方法（ｃ）では回収した電解液の処理が問題になる。具体的には、電解液には引火性の有機溶媒が含まれており、また電解液中のフッ素化合物は水と反応して有毒なフッ化水素を発生させる。従って、電解液の安全な処理が求められる。前記処理方法（ｄ）では、有機溶媒が含まれる洗浄後液の処理が問題になる。前記処理方法（ｅ）では、洗浄後液に高温の酸を添加してＬｉＰＦ$_6$をリン酸とフッ素に分解し、これに消石灰を加えてフッ化Ｃａとリン酸Ｃａを生成させているが、生成する固形分はフッ化Ｃａとリン酸Ｃａの混合物であるので再利用が難しい。

[0007] 本発明は、従来の処理方法における前記問題を解決したものであり、揮発性のフッ素化合物（ＬｉＰＦ$_6$等）および有機溶媒を含む電解液を安全に処理する方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は以下の構成からなるフッ素含有電解液の処理方法を提供する。

〔１〕フッ素化合物および有機溶媒を含む電解液の処理方法であって、前記電解液を含む使用済み電池を洗浄溶媒で洗浄して前記電解液を抽出する洗浄工程、前記洗浄工程で得た洗浄後液を回収する洗浄後液回収工程、回収した前記洗浄後液に含まれる揮発成分を減圧下で気化する気化工程、前記気化工程で得たガスに含まれるフッ素成分をカルシウムと反応させてフッ化カルシウムにして回収するフッ化カルシウム回収工程、及び前記気化工程で得たガスに含まれる有機溶媒成分を回収する有機溶媒成分回収工程を有することを特徴とするフッ素含有電解液の処理方法。

〔２〕前記洗浄溶媒が炭酸エステル類であり、前記洗浄後液回収工程で回収した電解液中の炭酸エステル類を、精製後に洗浄溶媒として再利用する、前記〔１〕に記載のフッ素含有電解液の処理方法。

〔３〕前記気化工程において、前記洗浄後液に少量の水または希薄な鉱酸を添加した後に減圧下で加熱して、前記洗浄後液に含まれている$LiPF_6$の加水分解によってフッ素成分の気化を促進する、前記〔１〕または〔２〕に記載するフッ素含有電解液の処理方法。

〔４〕前記気化工程で得たガスを冷却して凝縮液にし、前記凝縮液から有機溶媒成分を分離して回収し、前記凝縮液に含まれるフッ素成分、あるいは前記気化工程で得たガス中のフッ素成分をカルシウムと反応させてフッ化カルシウムにして回収する、前記〔１〕～〔３〕の何れか１項に記載するフッ素含有電解液の処理方法。

発明の効果

[0009] 本発明の処理方法では、使用済み電池を洗浄溶媒によって洗浄して電池内部の電解液を抽出するので、電解質の$LiPF_6$および電解液の有機溶媒が電池内部に残留する量が少なくなり、フッ素および有機溶媒の大部分を回収することができる。また、使用済み電池を安全に処理することができる。

[0010] また、本発明の処理方法によれば、例えば純度８０％以上のフッ化カルシ

ウムを回収することができるので、これをフッ酸製造の原料またはセメント原料として再資源化することができる。さらに、本発明の処理方法によって回収した有機溶媒成分はフッ素が分離されているので、燃料として使用したときにフッ化水素などの有害物質が発生せず、安全に使用することができる。また洗浄後の電池本体は、破砕、選別して再資源化することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の処理方法の概略工程図。

[図2]回収方法の態様を示す概略工程図。

発明を実施するための形態

[0012] 〔具体的な説明〕

以下、本発明の一実施形態を説明する。なお、％は質量％である。

本実施形態の処理方法は、フッ素化合物および有機溶媒を含む電解液の処理方法であって、前記電解液を含む使用済み電池を洗浄溶媒で洗浄して前記電解液を抽出する洗浄工程、前記洗浄工程で得た洗浄後液を回収する洗浄後液回収工程、回収した前記洗浄後液に含まれる揮発成分を減圧下で気化する気化工程、前記気化工程で得たガスに含まれるフッ素成分をカルシウムと反応させてフッ化カルシウムにして回収するフッ化カルシウム回収工程、前記気化工程で得たガスに含まれる有機溶媒成分を回収する有機溶媒成分回収工程を有することを特徴とするフッ素含有電解液の処理方法である。本実施形態の処理方法を図１に示す。

[0013] リチウムイオン電池などに使用されている電解液には、電解質のフッ素化合物と、有機溶媒が含まれている。フッ素化合物は主にヘキサフルオロリン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）であり、有機溶媒はジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ），エチレンカーボネート（ＥＣ）などの炭酸エステル類である。このうちＤＭＣは消防法第四類第一石油類、ＥＭＣ、ＤＥＣは消防法第四類第二石油類に分類される引火性物質である。

[0014] 〔洗浄工程〕

本実施形態の処理方法では、リチウムイオン電池などから安全に電解液を取り出すために、使用済みのリチウムイオン電池などを放電した後に、この使用済み電池を洗浄溶媒で洗浄して電池内部の電解液を抽出する。

洗浄溶媒は沸点１５０℃以下の有機溶媒が好ましい。洗浄溶媒として例えば、炭酸エステル類を挙げることができ、より好ましくは、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル，炭酸エチルメチル，エタノール，メタノール，メチルエチルケトン，アセトン，イソプロピルアルコール，酢酸エチル等を挙げることができる。

さらに、電解液に含まれる炭酸エステル類を、本実施形態の処理方法あるいは他の方法によって使用済み電池のから回収して洗浄溶媒に再利用することができる。電解液中の炭酸エステル類を洗浄溶剤に再利用すれば、コストを低減することができるので好ましい。

[0015] 洗浄工程は、電池に開孔したうえで電池セル内に洗浄溶媒を注入した後に液を抜き出す操作を繰り返し行う方法、あるいは電極材を取出した電池を洗浄溶剤に繰り返し浸漬する方法によって実施することができる。リチウムイオン電池などには過剰な内部圧を下げるために安全弁が設けられているので、電池の外装が硬い金属缶の場合には、この安全弁を開口して洗浄溶媒有機溶媒を注入すると良い。また、電池の外装が柔らかいラミネートフィルムの場合には、切断して電極材を取り出して洗浄溶媒に浸漬すると良い。

[0016] 電池セル内に洗浄溶媒を注入した後に液を抜き出す操作を繰り返し行う方法では、洗浄溶剤を注入した後に、電池セルを回転し、振動を与え、減圧して電池内部の気泡を除去し、超音波を照射し、あるいはこれらを組み合わせた処理によって電解液の抽出を促進するとよい。同様に、電極材を取出した電池を洗浄溶剤に繰り返し浸漬する方法では、浸漬後に撹拌し、振動を与え、超音波を照射し、あるいはこれらを組み合わせた処理によって電解液の抽出を促進するとよい。

[0017] 洗浄溶媒の使用量は、電解液重量に対して１倍から２０倍が良く、２倍～６倍がより好ましい。洗浄溶媒がこれより少ないと洗浄効果が小さく、また

これよりも洗浄溶媒が多いと洗浄後液の処理が煩雑になる。

[0018] 〔洗浄後液回収工程〕

洗浄後、洗浄後液を回収する。洗浄後液には電解液が抽出されており、従って電解質のフッ素化合物（ＬｉＰＦ$_6$）と、有機溶媒（ＤＭＣ、ＥＭＣ、ＤＥＣ、ＰＣ、ＥＣ等）が含まれている。

洗浄後は前記開孔を下向きにして電池から洗浄後液を抜き出し、あるいは前記開孔から洗浄後液を吸引して抜き出す。電池を洗浄溶媒に浸漬して洗浄する方法では、電池を引き上げて洗浄後液を回収する。洗浄を繰り返すことによって電池内部に残留する電解液量を低減することができる。

[0019] 〔気化工程〕

電池から抜き出した洗浄後液を密閉容器に入れて加熱し、洗浄後液に含まれているフッ素化合物（ＬｉＰＦ$_6$）および有機溶媒成分を減圧下で気化させる。有機溶媒のうち炭酸エステル類については、常圧（１０１．３kPa）において、ＤＭＣの沸点は９０℃、ＥＭＣの沸点は１０９℃、ＤＥＣの沸点は１２７℃、ＰＣの沸点は２４０℃であり、ＥＣの沸点は２４４℃であるが、減圧下ではこれらの沸点以下で気化する。具体的には、例えば、５kPaの減圧下で８０℃～１５０℃に加熱すると、洗浄後液は１７０℃～２５１℃の状態になるので、洗浄後液に含まれるＤＭＣ、ＥＭＣ、ＤＥＣ、ＰＣ、ＥＣ、およびフッ化水素を気化させることができる。なお、５kPaより低く、例えば１kPa～０．１kPaに減圧して８０℃～１２０℃に加熱しても良い。

[0020] 洗浄後液に少量の水を添加して減圧下で加熱すると、次式に示すように、ＬｉＰＦ$_6$は水と逐次的に反応して、フッ化リチウムと、リン酸およびフッ化水素に加水分解する。

$LiPF_6 + H_2O \rightarrow LiF + 2HF(\uparrow) + POF_3$

$POF_3 + H_2O \rightarrow HPO_2F_2 + HF(\uparrow)$

$HPO_2F_2 + H_2O \rightarrow H_2PO_3F + HF(\uparrow)$

$H_2PO_3F + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + HF(\uparrow)$

[0021] このように水を添加して気化させれば、フッ素をＨＦとして大量に気化さ

せることができる。また、フッ素はＨＦとして気化するがリンはH_3PO_4となって溶液として残留するのでフッ素とリンの分別効果が良い。水の添加量は洗浄後液の０．５％～１０％が好ましく、１％～３％であることがより好ましい。添加する水は液体または気体（水蒸気）のどちらでもよい。水の添加方法は、あらかじめ添加する方法、あるいは反応途中で逐次的に添加する方法、あるいは連続的に供給する方法、あるいはこれらを組み合わせた方法などを利用することができる。

[0022] 電解液に少量の希薄な鉱酸を添加することによっても同様に$LiPF_6$の分解を促進できる。鉱酸には硫酸、塩酸、硝酸などを用いることができる。鉱酸の濃度は０．１Ｍ～５Ｍが適しており、添加量は洗浄後液の０．５％～１０％が好ましく、１％～５％であるとより好ましい。これよりも高い濃度だと減圧気化したときに硫酸や塩酸や硝酸も同時に揮発して回収されるため、フッ素をフッ化カルシウムとして回収するときにその純度を低下させるので好ましくない。

[0023] 気化装置は、洗浄後液を収容する密閉容器を加温する設備を有するものを用いるとよい。そして、前記密閉容器の開口を通じて洗浄後液および少量の水ないし希釈した鉱酸が供給され、前記開口に接続した管路を通じて気化したガスをフッ化カルシウム回収工程に導くようにすると良い。

[0024] 気化後の残液には$LiPF_6$の分解によって生じたＬｉＦおよびリン酸が含まれるので、これらを別の処理工程で回収することができる。

[0025] 〔回収工程〕

本実施形態の処理方法は、気化したガスに含まれるフッ素成分（主にフッ化水素）をカルシウムと反応させてフッ化カルシウムにして回収するフッ化カルシウム回収工程、および気化したガスに含まれる有機溶媒成分を回収する有機溶媒成分回収工程を有する。気化したガスは冷却して凝縮液にし、前記凝縮液から有機溶媒成分を分離して回収し、さらに前記凝縮液に含まれるフッ素成分をカルシウムと反応させてフッ化カルシウムにして回収することができる。または、気化ガスの状態でガス中のフッ素成分をカルシウムと反

応させてフッ化カルシウムを生成させ、これを回収することができる。また、回収した有機溶媒成分は精製して本実施形態の洗浄溶媒として利用することができる。回収工程の態様を図２に示す。

[0026] 図２（Ａ）の回収工程では、気化したガスを冷却器に導入して凝縮して凝縮液を得て、この凝縮液を水冷トラップに導き、ガス中のフッ化水素を水相に吸収させる。一方、凝縮液に含まれる有機溶媒成分（油分）は水の表面に浮いた状態で捕集される。この分離した有機溶媒成分を抜き出して回収する。フッ化水素を吸収した水相はｐＨ２以下のフッ化水素水であるので、これにカルシウム化合物（炭酸カルシウム、消石灰、生石灰など）を添加してｐＨ５．５～７．０に中和し、液中のフッ素とカルシウムを反応させてフッ化カルシウムを沈澱させる。このフッ化カルシウムを固液分離して回収する。

[0027] 図２（Ｂ）の回収工程では、気化したガスを冷却器に導入して凝縮し、この凝縮液を容器に捕集する。この凝縮液にはフッ化水素が含まれているのでｐＨ２以下の強酸性である。この凝縮液にカルシウム化合物を添加してｐＨ５．５～７．０に中和し、液中のフッ素とカルシウムを反応させてフッ化カルシウムを沈澱させる。これを固液分離して液相の有機溶媒と固形分のフッ化カルシウムを回収する。

[0028] 図２（Ｃ）の回収工程では、気化したガスをカルシウム含有液に導入してガス中のフッ素成分を前記カルシウム含有液に吸収させ、生成したフッ化カルシウムを分離し、前記カルシウム含有液を通過したガスを冷却器に導入して凝縮し、前記凝縮液を捕集して有機溶媒成分を回収する。カルシウム含有液としては炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、硫酸カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウムなどの溶液を用いることができる。前記カルシウム含有液の溶媒としては、炭酸ジエチル，炭酸ジメチル，炭酸エチルメチルなどを用いることができ、カルシウム含有液の濃度は１％～４０％であることが好ましく、５％～２５％であることがより好ましい。生成したフッ化カルシウムは液分を揮発させ、あるいは固液分離して回収することができる。分離した液分には、新しいカルシウム化合物を補充して、再

びカルシウム含有液として使用することができる。

[0029] 図２（Ｄ）の回収工程では、気化したガスをカルシウム化合物の充填層に通じてガス中のフッ素をカルシウムと反応させてフッ化カルシウムを生成させる。このフッ化カルシウムは充填層から抜き出し、新しいカルシウム化合物を充填層に補充して使用する。一方、前記充填層を通過したガスを冷却して凝縮する。凝縮液は主に有機溶媒成分であるので、これを回収する。

実施例

[0030] 本発明の実施例を以下に示す。リン濃度はＩＣＰ－ＡＥＳによって測定した。フッ素濃度はフッ化物イオン電極法によって測定した。有機成分はガスクロマトグラフ質量分析計で測定した。

[0031] 〔実施例１：洗浄〕

洗浄液の有機溶媒として炭酸ジエチル（ＤＥＣ）を用い、これを重量１．６７kgの使用済みリチウムイオン電池に注入し、内部を２０ｋPaに減圧して脱泡処理し、続いて超音波照射を３分間行った。電池内部から洗浄後液を吸引して抜き出した。この有機溶媒注入から洗浄後液抜き出しの操作を繰り返し５回行った。洗浄回数、有機溶媒の注入液量、回収した洗浄後液の量、洗浄後液に含まれるリン濃度（リン重量）を表１に示す。電解液中のフッ素およびリンはPF_6^-錯体を形成しており、この形態ではフッ化物イオン電極によるフッ素の濃度測定ができないので、フッ素に代えてリンを指標にして洗浄効果を示す。

表１に示すように、５回の洗浄で、合計２．３２３ｇのリン（このリン量に相当する電解質）を電池から抜き出した。廃電池の重量は１２．９ｇ（＝３７６．５ｇ－３６３．６ｇ）減少した。

[0032]

[表1]

洗浄回数	洗浄前		洗浄後液		
	種類	注液量/g	回収液量/g	リン濃度/ppm	リン重量/mg
1回目	DEC	51.0	61.0	11761	717
2回目	DEC	70.6	73.3	5648	414
3回目	DEC	79.4	78.8	5324	420
4回目	DEC	83.5	81.3	5528	449
5回目	DEC	79.1	82.1	3935	323
合計		363.6	376.5		2323

[0033] 〔実施例２：気化及び回収〕

実施例１で抜き出した洗浄後液３７３ｇを密閉容器に入れ、水２０ｇを添加し、オイルバス温度１２０℃、圧力２０ｋPaで２時間減圧し、洗浄後液に含まれる有機溶媒およびフッ化水素を気化させた。

この気化ガスを、図２（Ｂ）に示す回収工程に従い、冷却器に導入して２℃に冷却凝縮し、凝縮液３２５mLを回収した。凝縮液のフッ素濃度は１４４００mg/L、ｐＨ１．０であった。これに炭酸カルシウム１３．０ｇを加えて沈澱を生成させた。固液分離した沈澱は粉末Ｘ線回折によってフッ化カルシウムであることを確認した。フッ化カルシウムの回収量１０．３ｇ（フッ素の回収量４．５９ｇ）、純度９１．２％であり、フッ酸製造原料として利用できるものであった。固液分離後の液相のフッ素濃度は３０mg/Lであった。また、この液相は濃度９３％の炭酸ジエチル（ＤＥＣ）、電解液由来の炭酸ジメチル（ＤＭＣ）を３％、炭酸エチルメチル（ＥＭＣ）を1.５％、残留した水分を２％、その他０．５％を含む液体であった。この混合溶媒３１５ｇを回収した。

[0034] 〔実施例３：ＤＥＣの再利用〕

実施例２で回収した炭酸ジエチル（ＤＥＣ）を主成分とする混合溶媒を精製して洗浄液の有機溶媒として用いた以外は実施例１と同様にして使用済みリチウムイオン電池の内部を回収した有機溶媒で洗浄し、洗浄後液を電池から抜き出した。洗浄回収５回、各注入液量５０ｇ～８０ｇ、合計注入液量３５５．２ｇ、合計回収液量（洗浄後液の液量）３６７．３ｇ、洗浄後液に含まれるリン合計量２．３ｇであった。

抜き出した洗浄後液に水２０ｇを添加し、実施例２と同様にしてフッ化カルシウムと有機溶媒を回収した。フッ化カルシウムの回収量１０．２ｇ（フッ素の回収量４．５４ｇ）、純度９０．８％であった。

[0035] 〔比較例１：未洗浄電池の減圧乾燥〕

使用済みリチウムイオン電池にそのまま水２０ｇを注入し、減圧乾燥して電解液を除去した。オイルバス温度１２０℃、圧力２０kPaで２時間減圧し、洗浄後液に含まれる有機溶媒およびフッ化水素を気化させた。その結果、凝縮液１６１．６ｇを回収した。この凝縮液のフッ素濃度は１５５００mg/Lであった。実施例１と同様にして、フッ化カルシウムと有機溶媒を回収した。フッ化カルシウムの回収量５．５ｇ（フッ素の回収量２．４５ｇ）、純度９０．６％であった。

[0036] 以上、本発明の好ましい実施例を説明したが、本発明はこれら実施例に限定されることはない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。本発明は前述した説明によって限定されることはなく、添付のクレームの範囲によってのみ限定される。

請求の範囲

[請求項1] フッ素化合物および有機溶媒を含む電解液の処理方法であって、

前記電解液を含む使用済み電池を洗浄溶媒で洗浄して前記電解液を抽出する洗浄工程、

前記洗浄工程で得た洗浄後液を回収する洗浄後液回収工程、

回収した前記洗浄後液に含まれる揮発成分を減圧下で気化する気化工程、

前記気化工程で得たガスに含まれるフッ素成分をカルシウムと反応させてフッ化カルシウムにして回収するフッ化カルシウム回収工程、及び

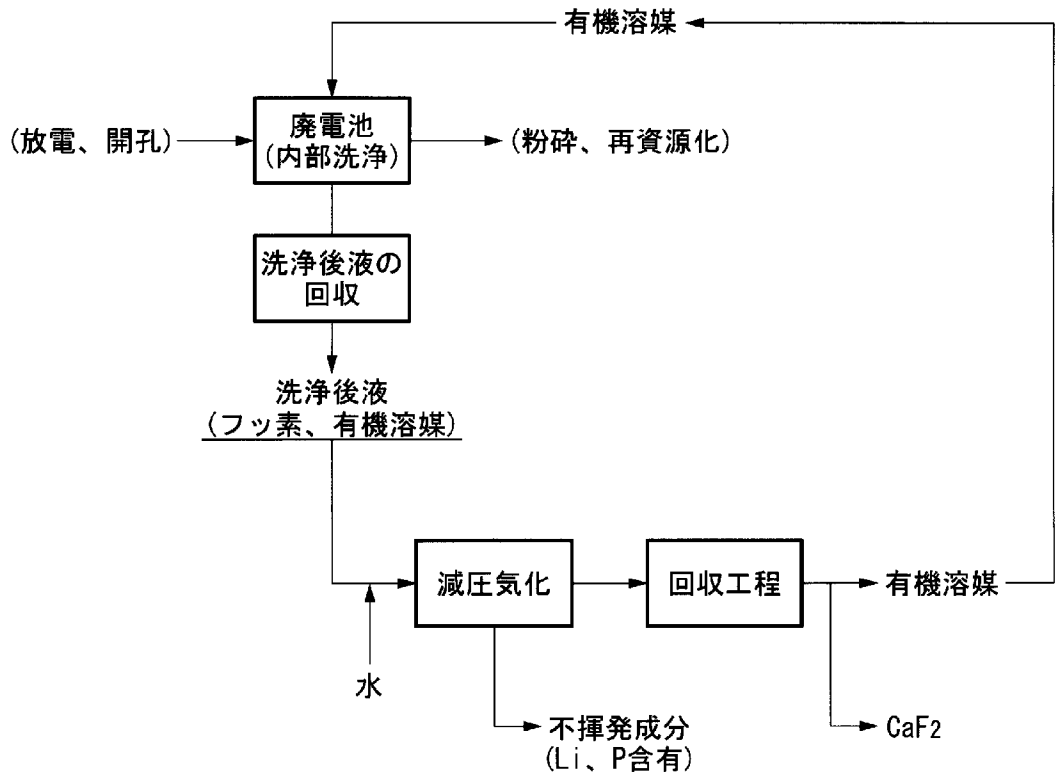
前記気化工程で得たガスに含まれる有機溶媒成分を回収する有機溶媒成分回収工程を有することを特徴とするフッ素含有電解液の処理方法。

[請求項2] 前記洗浄溶媒が炭酸エステル類であり、前記洗浄後液回収工程で回収した電解液中の炭酸エステル類を、精製後に洗浄溶媒として再利用する、請求項１に記載のフッ素含有電解液の処理方法。

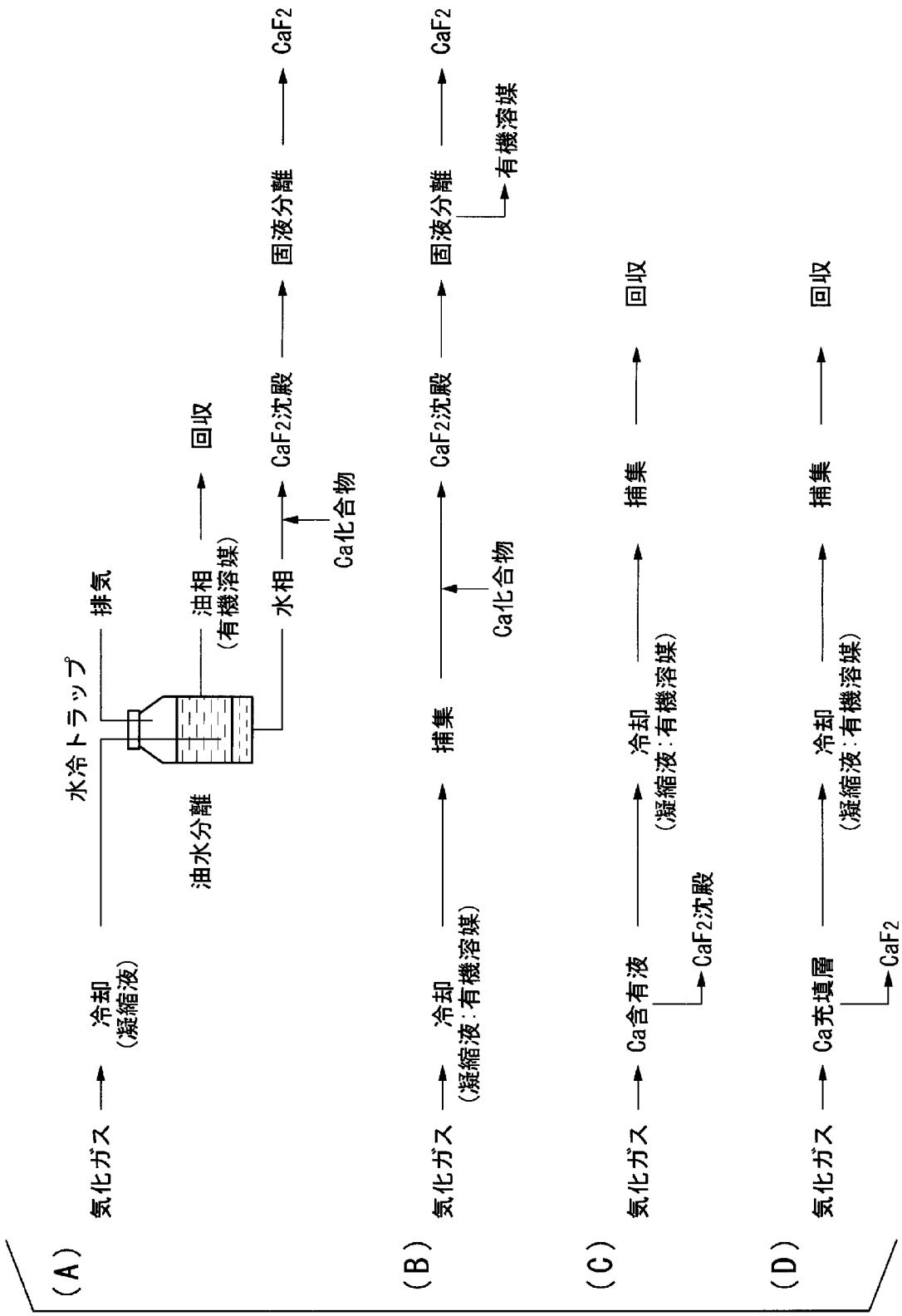
[請求項3] 前記気化工程において、前記洗浄後液に少量の水または希薄な鉱酸を添加した後に減圧下で加熱して、前記洗浄後液に含まれているＬｉＰＦ$_6$の加水分解によってフッ素成分の気化を促進する、請求項１または請求項２に記載のフッ素含有電解液の処理方法。

[請求項4] 前記気化工程で得たガスを冷却して凝縮液にし、前記凝縮液から有機溶媒成分を分離して回収し、前記凝縮液に含まれるフッ素成分、あるいは前記気化工程で得たガス中のフッ素成分をカルシウムと反応させてフッ化カルシウムにして回収する、請求項１～請求項３の何れか一項に記載のフッ素含有電解液の処理方法。

[図1]


有機溶媒
(放電、開孔)
廃電池
(内部洗浄)
(粉砕、再資源化)
洗浄後液の
回収
洗浄後液
(フッ素、有機溶媒)
減圧気化
回収工程
有機溶媒
水
不揮発成分
(Li、P含有)
CaF2

[図2]


(A)
気化ガス
冷却
(凝縮液)
水冷トラップ
排気
油水分離
油相
(有機溶媒)
回収
水相
Ca化合物
CaF2沈殿
固液分離
CaF2
(B)
気化ガス
冷却
(凝縮液:有機溶媒)
捕集
Ca化合物
CaF2沈殿
固液分離
CaF2
有機溶媒
(C)
気化ガス
Ca含有液
CaF2沈殿
冷却
(凝縮液:有機溶媒)
捕集
回収
(D)
気化ガス
Ca充填層
CaF2
冷却
(凝縮液:有機溶媒)
捕集
回収

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/066837

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/54(2006.01)i, *C01F11/22*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M10/54, C01F11/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-204000 A (Toyota Motor Corp.), 22 October 2012 (22.10.2012), paragraphs [0037], [0038], [0046] & US 2014/0017621 A1 & WO 2012/127291 A1 & AU 2012232832 A & CN 103443996 A	1-4
A	JP 10-241748 A (Canon Inc.), 11 September 1998 (11.09.1998), paragraphs [0078] to [0082] & JP 2000-235873 A & US 2001/0008723 A1 & EP 794587 A2 & EP 1408575 A2 & DE 69736370 D & DE 69736370 T & AU 701597 B & BR 9701202 A & AU 1509597 A & CA 2199096 A & ZA 9701890 A & RU 2201018 C & ID 16133 A & CN 1170968 A & ES 2270446 T & MY 127655 A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 July, 2014 (23.07.14)	05 August, 2014 (05.08.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６６８３７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/54(2006.01)i, C01F11/22(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/54, C01F11/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2012-204000 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.10.22, 段落【0037】【0038】【0046】 & US 2014/0017621 A1 & WO 2012/127291 A1 & AU 2012232832 A & CN 103443996 A	１－４
A	JP 10-241748 A (キヤノン株式会社) 1998.09.11, 段落【0078】-【0082】 & JP 2000-235873 A & US 2001/0008723 A1 & EP 794587 A2 & EP 1408575 A2 & DE 69736370 D & DE 69736370 T & AU 701597 B & BR 9701202 A & AU 1509597 A & CA 2199096 A & ZA 9701890 A & RU 2201018 C & ID 16133 A & CN 1170968 A & ES 2270446 T & MY 127655 A	１－４

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２３．０７．２０１４	０５．０８．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｔ　５０９１
坂東　博司
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５６８