

(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
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/046232 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/54 (2006.01) *B09B 5/00* (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01) *H01M 6/52* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075251
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 24 日(24.09.2014)
- (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 2013-204125 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) 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 1 5 - 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 1 5 - 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 1 5 - 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).

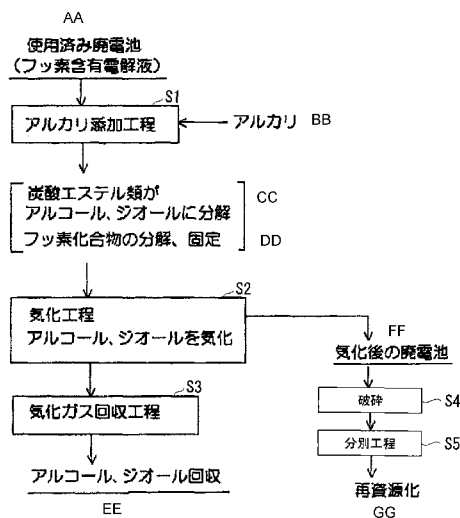
(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).

(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, 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.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR TREATING FLUORINE-CONTAINING LIQUID ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: フッ素含有電解液の処理方法



(57) Abstract: In this method for treating a fluorine-containing liquid electrolyte, an alkali is added to a fluorine-containing liquid electrolyte so as to hydrolyze carbonate esters in said fluorine-containing liquid electrolyte, fluorine and phosphorus in the fluorine-containing liquid electrolyte are fixated, the fluorine-containing liquid electrolyte is then heated so as to vaporize volatile components therein, and an organic solvent component is recovered from a gas resulting from the vaporization of said volatile components.

(57) 要約: 本発明のフッ素含有電解液の処理方法では、フッ素含有電解液にアルカリを添加して前記フッ素含有電解液に含まれる炭酸エステルを加水分解すると共に、前記フッ素含有電解液に含まれるフッ素およびリンを固定した後に、前記フッ素含有電解液を加熱して前記フッ素含有電解液に含まれる揮発成分を気化し、前記揮発成分が気化した気化ガスから有機溶媒成分を回収する。

- S1 Alkali addition step
S2 Vaporization step: vaporize alcohols and diols
S3 Vaporization-gas recovery step
S4 Crushing
S5 Fractionation step
AA Used battery (fluorine-containing liquid electrolyte)
BB Alkali
CC Carbonate esters break down into alcohols and diols
DD Breakdown and fixation of fluorine compounds
EE Recovery of alcohols and diols
FF Used battery after vaporization
GG Recycling

WO 2015/046232 A1



(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, ST, 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 (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フッ素含有電解液の安全な処理方法に関する。

本願は、2013年9月30日に、日本に出願された特願2013-204125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碎し、破碎体を有機溶媒中で電解液を分離し、抽出され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、その焙焼物を破碎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压水で開口し、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）使用済電池を破碎し、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）使用済電池を破碎し、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）。（F）リチウムイオン廃電池をアルカリ土類金属を含む水に浸漬して放電すると共に、電解液に含まれているフッ素やリンを固形化し、さらに予備焙焼して有機成分を燃焼除去した後に、廃電池を解体して粉碎し、粉碎物を焙焼して有価物を回収する方法（特許文献6）。

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

特許文献6：特開2012-229481号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記処理方法（A）は、リチウム電池を冷凍下で解体破碎するために冷凍設備を必要とするので実施し難い。上記処理方法（B）ではリチウム電池の焙焼工程においてフッ素が燃焼ガスとして処理されるので、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。上記処理方法（C）では、回収された電解液の処理が問題になる。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ので、安全な処理が求められる。上記処理方法（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。上記処理方法（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、生成さ

れる固形分はフッ化Caとリン酸Caの混合物であるので再利用が難しい。
上記処理方法（F）では、水浸漬したときに有機溶媒を含む廃水が大量に生じるので、その処理に負担がかかる。

[0007] 本発明は、従来の処理方法における上記問題を解決したものであり、フッ素化合物（LiPF₆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ことを目的とする。

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である。

〔1〕 フッ素含有電解液にアルカリを添加して前記フッ素含有電解液に含まれる炭酸エステルを加水分解すると共に、前記フッ素含有電解液に含まれるフッ素およびリンを固定した後に、前記フッ素含有電解液を加熱して前記フッ素含有電解液に含まれる揮発成分を気化し、前記揮発成分が気化した気化ガスから有機溶媒成分を回収するフッ素含有電解液の処理方法。

〔2〕 前記フッ素含有電解液が、廃電池中の電解液、廃電池を切断ないし破碎した状態の電解液、使用前の電解液、または廃電池から抜き出された電解液である上記〔1〕に記載のフッ素含有電解液の処理方法。

〔3〕 前記フッ素含有電解液が廃電池中の電解液であって、前記廃電池にアルカリを注入し、あるいは前記廃電池をアルカリ溶液に浸漬した後に、前記廃電池を常圧下あるいは減圧下で加熱して、前記電解液に含まれる揮発成分を気化する上記〔1〕に記載のフッ素含有電解液の処理方法。

〔4〕 前記フッ素含有電解液が廃電池中の電解液であって、前記廃電池を切断または破碎して粉末アルカリあるいはアルカリ溶液を加えた後に、常圧下あるいは減圧下で前記廃電池を加熱して前記電解液に含まれる揮発成分を気化する上記〔1〕に記載のフッ素含有電解液の処理方法。

〔5〕 前記アルカリとして、苛性ソーダ（NaOH）、Ca系中和剤〔Ca（OH）₂、CaCO₃、CaO〕、またはMg系中和剤〔（MgO、Mg（OH）₂〕の粉末、溶液、またはスラリーを用いる上記〔1〕～上記〔4〕の何れかに記載のフッ素含有電解液の処理方法。

〔６〕前記気化ガスを水冷トラップに導入し、前記気化ガスに含まれるアルコールやジオールを回収する上記〔１〕～上記〔５〕の何れかに記載のフッ素含有電解液の処理方法。

〔７〕前記フッ素含有電解液を減圧下で加熱して、前記揮発成分を気化する上記〔１〕に記載のフッ素含有電解液の処理方法。

〔８〕前記気化ガスを凝縮して有機溶媒成分を回収する上記〔１〕に記載の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、フッ素含有電解液にアルカリを添加し、フッ素含有電解液に含まれるフッ素化合物（ LiPF_6 ）を分解して、フッ素およびリンを固定するので、後工程における有害なフッ化水素の発生を回避することができる。その結果、安全に作業を進めることができる。さらに、本発明の処理方法ではフッ素含有電解液を気化させて有機溶媒成分を取り出すので、廃電池を冷凍ないし高温で燃焼する必要がない。

[0010] また、本発明の処理方法では、アルカリの添加によってフッ素含有電解液中の炭酸エステル類が分解されてアルコールやジオールになるので、炭酸エステル類の沸点よりも低い温度で有機溶媒成分（アルコールおよびジオール）を気化させることができる。この結果、これらの回収が容易になる。

[0011] さらに、本発明の処理方法では、フッ素含有電解液のフッ素はアルカリの添加によって有機溶媒成分の気化よりも先に分離されているので、回収されたアルコールやジオールにはフッ素が含まれていない。このため、有害なフッ化水素などが発生しないので安全である。

図面の簡単な説明

[0012] [図１]本発明の実施形態における処理方法の概略を示す工程図である。

[図２]電解液に NaOH 溶液を加えた液体に対し、 XRD 測定を行ったときに得られた XRD 図である。

発明を実施するための形態

[0013] [具体的な説明]

以下、本発明の一実施形態を具体的に説明する。なお、%は特に説明がない限り質量%を表し、ppmは質量ppmを表す。

本実施形態の処理方法では、フッ素含有電解液にアルカリを添加して、前記フッ素含有電解液に含まれる炭酸エステルを分解すると共に、前記フッ素含有電解液に含まれるフッ素分およびリン分を固定化した後に、前記フッ素含有電解液を加熱して揮発成分を気化し、前記揮発成分が気化した気化ガスから有機溶媒成分を回収する。

本実施形態の処理方法の工程図を図1に示す。

[0014] 本実施形態の処理方法は、リチウム電池などに使用されている電解液に適用できる。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である。DMC、EMC、DECは引火性物質である。本実施形態の処理方法は、このようなフッ素化合物と有機溶媒とを含む電解液が使用されているリチウムイオン電池などの処理方法として好適である。

[0015] また、本実施形態の処理方法は、このようなフッ素含有電解液であって、廃電池中の電解液、または廃電池を切断ないし破砕した状態の電解液（廃電池を切断ないし破砕して得た電解液）、または使用前の電解液、または廃電池から抜き出された電解液などを処理する方法である。切断ないし破砕された廃電池は、電池内部の電解液が電極材料と共に外部に露出された状態にあるので、電解液を処理することができる。廃電池の切断または破砕は、電解液に引火しないよう不活性ガス雰囲気で行うとよい。

[0016] [アルカリ添加工程]

本実施形態の処理方法では、フッ素含有電解液にアルカリを添加し（ステップS1）、その後に該電解液を加熱して揮発成分を気化する（ステップS

2)。廃電池の電解液にアルカリを添加する方法として、例えば、使用済みの電池を放電処理した後に、廃電池にアルカリを直接注入する方法が挙げられる。あるいは、使用済みの電池を放電処理した後に、廃電池をアルカリ溶液に浸漬してもよい。一般に、電池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、この安全弁を開いてアルカリ溶液を注入し、あるいは安全弁を開いてアルカリ溶液に浸漬するとよい。

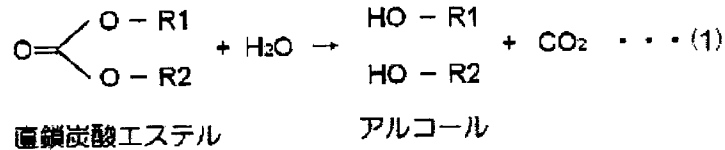
[0017] 切断または破砕された廃電池の電解液を処理する場合は、切断または破砕された廃電池に粉末アルカリあるいはアルカリ溶液を加えてもよい。また、使用前の電解液や廃電池から抜き出された電解液を処理する場合は、使用前の電解液または廃電池から抜き出された電解液に粉末アルカリあるいはアルカリ溶液を加えてもよい。

[0018] アルカリとして、Na系中和剤〔NaOH、 Na_2CO_3 〕、Ca系中和剤〔 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、CaO〕、またはMg系中和剤〔MgO、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 〕の粉末、溶液、またはスラリーを用いることができる。または、これらの混合物を用いてもよい。Ca系中和剤は安価なので使用しやすい。アルカリの溶液またはスラリーを使用する場合には、アルカリの濃度は溶液またはスラリーの全重量の0.1～20%が好ましい。ここで、アルカリを廃電池に注入する場合、廃電池に注入されるアルカリ量、すなわち純アルカリ分の重量は電解液量の10～80%であればよい。例えば、アルカリが固体の場合、アルカリ量(g)は固体の重量(g)であり、アルカリが液体の場合、アルカリ量(g)は「液体重量(g)×アルカリ重量濃度(%)」である。アルカリがスラリー(懸濁液)の場合、アルカリ量(g)は「スラリー量(g)×アルカリ重量濃度(%)」である。

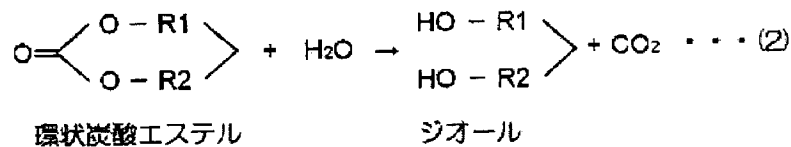
[0019] 電解液に含まれている炭酸エステルは、アルカリの添加によってアルコールやジオールに加水分解される。例えば、次式(1)に示すように、直鎖炭酸エステルはアルコールと二酸化炭素に加水分解される。また、次式(2)に示すように、環状炭酸エステルはジオールと二酸化炭素に加水分解される。生じた二酸化炭素はガスになり系外に流出し、アルコールやジオールは電解液

中に残る。

[0020] [化1]



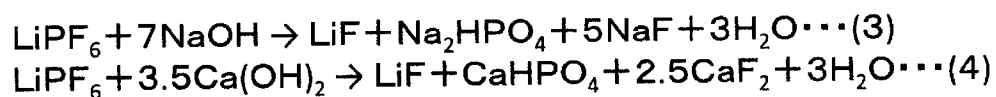
[0021] [化2]



[0022] 例えば、DMCは分解してメタノールを生じる。EMCは分解してメタノールとエタノールを生じる。DECは分解してエタノールを生じる。ECは分解してエチレングルコールを生じる。これらのアルコールやジオールは炭酸エステルよりも沸点が約30～60℃低いので、気化工程での気化温度を低くすることができる。これにより、アルコールやジオールなどの有機溶媒の回収が容易になる。

[0023] 電解液に含まれているLiPF₆は、アルカリのNa、Caと反応して分解し、次式(3)、次式(4)に示すように、フッ素化合物の沈殿(LiF、NaF、CaF₂)、およびリン酸化合物の沈殿(Na₂HPO₄、CaHPO₄)が生じて、フッ素およびリンが固定化される。さらに、これらのリン酸化合物はNaHF₂やNaF、CaFに分解される。

[0024] [化3]



[0025] 電解液にNaOH溶液を加えた液体に対し、XRD（X線回折）測定を行ったときに得られたXRD図（X線スペクトル図）を図2に示す。図示するように、NaF、NaHF₂、LiFのピークが見られ、フッ素が固定化されている。

[0026] 本実施形態の処理方法では、電解液に含まれているフッ素およびリンが沈殿物として固定されるので、後工程における有害なフッ化水素の発生が回避され、高い安全性を確保することができる。具体的には、例えば、廃電池にアルカリを注入し、または廃電池をアルカリ溶液に浸漬することによって、LiPF₆を分解し、フッ素およびリンを固定する。これにより、該廃電池を加熱してもフッ化水素は殆ど発生せず、安全に廃電池の処理作業を進めることができる。

[0027] 〔気化工程〕

気化工程（ステップS2）では、上記アルカリ処理した廃電池を加熱して、電解液の揮発成分を気化させる。あるいは、アルカリ処理した廃電池を洗浄溶媒で洗浄して電解液を抽出し、抽出された電解液を加熱して揮発成分を気化させてもよい。この場合、洗浄溶媒は水あるいは沸点が150℃以下の有機溶媒が好ましい。

内部を不活性ガス雰囲気にした容器内で切断または破砕した廃電池に粉末アルカリあるいはアルカリ溶液を加えた場合は、該容器のまま加熱して揮発成分を気化させればよい。

[0028] アルカリ添加工程を経た電解液では、炭酸エステルが分解されてアルコールやジオールになっているので、炭酸エステルの沸点よりも低い温度でアルコールやジオールを気化させることができる。具体的には、DMC、EMC、DEC、ECの沸点はおおの常圧下で90℃、109℃、127℃、244℃である。一方、メタノールの沸点は65℃、エタノールの沸点は78℃、エチレングリコールの沸点は197℃である。このため、65℃～197℃以上になるように電解液を加熱すればよい。

[0029] 減圧下で加熱すれば、内部温度が高くなるので揮発成分が気化しやすくな

る。例えば、廃電池内部を 5 kPa に減圧して 20℃～90℃ に加熱すると、大気圧換算温度で 98℃～181℃ の状態になる。このため、メタノール、エタノール、およびエチレングリコールなどを容易に気化させることができる。若しくは、廃電池内部を 1 kPa～0.1 kPa に減圧して 10℃～40℃ に加熱しても良い。

[0030] 〔回収工程〕

気化ガス回収工程（ステップ S 3）では、気化工程において気化されたガス（気化ガス）を冷却して凝縮することにより、気化工程で気化された揮発成分を凝縮液として回収することができる。また、気化ガスに含まれるメタノールやエタノール、エチレングリコールは水に溶けるので、気化されたガスを水冷トラップに導入することにより、これらを水溶液として回収することができる。

[0031] 電解液に含まれる炭酸エステルの一部が分解されずに気化された場合、気化された炭酸エステルは水に溶けないので、水冷トラップにより得られた水溶液の水相表面に有機相として分離される。このような液体を油水分離することにより、炭酸エステルを回収することができる。

[0032] 〔分別工程〕

気化処理した後の廃電池は破碎され（ステップ S 4）、破碎物を使用材料に応じて分別し（ステップ S 5）、再資源化するとよい。もしくは、廃電池を切断または破碎した後に気化工程を行ってもよく、廃電池を切断または破碎することにより得られた破碎物を、気化処理後に使用材料に応じて分別し、再資源化するとよい。

実施例

[0033] 本発明の実施形態に係る実施例を以下に示す。フッ素濃度はフッ化物イオン電極法によって分析した。リン酸濃度は ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析装置）によって測定した。

[0034] 〔実施例 1〕

リチウムイオン廃電池（電解液含有量 100 mL、重量として 122.6 g 含有）を

放電した後に安全弁を外して、その開口から24wt%NaOH溶液を注入した。注入時に、電解液中の炭酸エステルの分解によって生じた二酸化炭素と思われるガスが発生するのを、目視により確認した。NaOH溶液を注入後、廃電池内部を20kPaに減圧して、120℃で2時間加熱し、気化ガスを冷却して凝縮し、凝縮液を回収した。使用されたNaOH溶液の濃度と注入量、回収された凝縮液量（有機溶媒量）、液中のフッ素濃度およびリン濃度を表1に示す。

表1に示すように、回収された凝縮液のフッ素濃度は31ppm、リン濃度は1ppm未満であった。このことから、電解液に含まれるフッ素化合物（LiPF₆）が分解され、ほぼ全量が気化残留物（電解液の気化処理後に気化されず残留した物）中に固定されていることが示唆される。回収された凝縮液をガスクロマトグラフィーによって分析し、メタノール、エタノール、およびエチレングリコールが含まれていることを確認した。このことから、電解液の炭酸エステル類がこれらに分解されたことが示唆される。

[0035] [表1]

アルカリ	注入量	回収液量	回収液のF濃度	回収液のP濃度
24wt%NaOH	30.51 g	90.55 g	31ppm	1ppm未満

[0036] [実施例2]

リチウムイオン廃電池（電解液含有量100mL、重量として122.6g含有）を放電した後に安全弁を外して、その開口から20wt%Na₂CO₃溶液を注入した。注入時に、電解液中の炭酸エステルの分解によって生じた二酸化炭素と思われるガスが発生するのを、目視により確認した。Na₂CO₃溶液を注入後、実施例1と同様の条件で気化処理し、気化ガスを冷却して凝縮し、凝縮液を回収した。使用されたNa₂CO₃溶液の濃度と注入量、回収された凝集液量（有機溶媒量）、液中のフッ素濃度およびリン濃度を表2に示す。

表2に示すように、回収された凝集液のフッ素濃度は46ppm、リン濃度は

1 ppm未満であった。このことから、電解液に含まれるフッ素化合物（ LiPF_6 ）が分解され、ほぼ全量が気化残留物中に固定されていることが示唆される。回収された凝縮液をガスクロマトグラフィーによって分析し、メタノール、エタノール、およびエチレングリコールが含まれていることを確認した。このことから、電解液の炭酸エステルが加水分解されたことが示唆される。

[0037] [表2]

アルカリ	注入量	回収液量	回収液のF濃度	回収液のP濃度
20wt% Na_2CO_3	29.25 g	91.48 g	46ppm	1ppm未満

[0038] [実施例3]

リチウムイオン廃電池（電解液含有量100mL、重量として122.6 g 含有）を放電した後に安全弁を外して、その開口から20wt% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸濁液を注入した。注入時に、電解液中の炭酸エステルの分解によって生じた二酸化炭素と思われるガスが発生するのを、目視により確認した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸濁液注入後、実施例1と同様の条件で気化处理し、気化ガスを冷却して凝縮し、凝縮液を回収した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸濁液の濃度と注入量、回収された凝縮液量（有機溶媒量）、液中のフッ素濃度およびリン濃度を表3に示す。

表3に示すように、回収された凝縮液のフッ素濃度は29 ppm、リン濃度は1 ppm未満であった。このことから、電解液に含まれるフッ素化合物（ LiPF_6 ）が分解され、ほぼ全量が気化残留物中に固定されていることが示唆される。回収された凝縮液をガスクロマトグラフィーによって分析し、メタノール、エタノール、およびエチレングリコールが含まれていることを確認した。このことから、電解液の炭酸エステルが加水分解されたことが示唆される。

[0039]

[表3]

アルカリ	注入量	回収液量	回収液のF濃度	回収液のP濃度
20wt%Ca(OH) ₂	29.45 g	89.73 g	29ppm	1ppm未満

[0040] [実施例4]

リチウムイオン廃電池（電解液含有量100mL、重量として122.6 g 含有）を放電した後に安全弁を外して、その開口から20wt%MgO懸濁液を注入した。注入時に、電解液中の炭酸エステルの分解によって生じた二酸化炭素と思われるガスが発生するのを、目視により確認した。MgO懸濁液注入後、実施例1と同様の条件で気化处理し、気化ガスを冷却して凝縮し、凝縮液を回収した。使用されたMgO懸濁液の濃度と注入量、回収された凝集液量（有機溶媒量）、液中のフッ素濃度およびリン濃度を表4に示す。

表4に示すように、回収された凝集液のフッ素濃度は39ppm、リン濃度は1ppmであった。このことから、電解液に含まれるフッ素化合物（LiPF₆）が分解され、ほぼ全量が気化残留物中に固定されていることが示唆される。回収された凝縮液をガスクロマトグラフィーによって分析し、メタノール、エタノール、およびエチレングリコールが含まれていることを確認した。このことから、電解液の炭酸エステルが加水分解されたことが示唆される。

[0041] [表4]

アルカリ	注入量	回収液量	回収液のF濃度	回収液のP濃度
20wt%MgO	30.81 g	93.64 g	39ppm	1ppm

[0042] [比較例1]

リチウムイオン廃電池（電解液含有量100mL、重量として122.6 g 含有）について、アルカリに代えて硫酸を注入した以外は実施例1と同様にして気化处理し、気化ガスを冷却して凝縮し、凝縮液を回収した。硫酸の濃度と注入

量、回収された凝縮液量（有機溶媒量）、液中のフッ素濃度およびリン濃度を表5に示す。

表5に示すように、回収された凝縮液のフッ素濃度は20500ppm、リン濃度は1ppmであった。このように、電解液に含まれるフッ素化合物（ LiPF_6 ）のフッ素とリンは、気化残留物に固定されず有機溶媒に含まれていた。また、実施例1において目視された二酸化炭素と思われる気体の発生は確認されなかった。

[0043] [表5]

酸	注入量	回収液量	回収液の F 濃度	回収液の P 濃度
0.5mol/L H_2SO_4	29.67 g	88.19 g	20500ppm	1ppm

[0044] [比較例2]

リチウムイオン廃電池（電解液含有量100mL、重量として122.6g含有）について、アルカリまたは硫酸を注入しないこと以外は実施例1と同様にして気化处理し、気化ガスを冷却して凝縮し、凝縮液を回収した。回収された凝縮液量（有機溶媒量）、液中のフッ素濃度およびリン濃度を表6に示す。

表6に示すように、回収された凝縮液のフッ素濃度は3800ppm、リン濃度は5000ppmであった。このように、電解液に含まれるフッ素化合物（ LiPF_6 ）のフッ素とリンは、気化残留物に固定されず有機溶媒に含まれていた。また、実施例1において目視された二酸化炭素と思われる気体の発生は確認されなかった。

[0045] [表6]

回収液量	回収液の F 濃度	回収液の P 濃度
139.2 g	3800ppm	5000ppm

[0046] [実施例5]

市販の電解液100mLをフラスコ中に入れ、そこに24wt%NaOH溶液を注入した。注入時に、電解液中の炭酸エステルの分解によって生じた二酸化炭素と思われるガスが発生するのを、目視により確認した。NaOH溶液を注入後、フラスコ内部を20kPaに減圧して、120℃で2時間加熱し、気化ガスを冷却して凝縮し、凝縮液を回収した。使用されたNaOH溶液の濃度と注入量、回収された凝縮液量（有機溶媒量）、液中のフッ素濃度およびリン濃度を表7に示す。

表7に示すように、回収された凝縮液のフッ素濃度は20ppm、リン濃度は1ppmであった。このことから、電解液に含まれるフッ素化合物（ LiPF_6 ）が分解され、ほぼ全量が気化残留物中に固定されていることが示唆される。回収された凝縮液をガスクロマトグラフィーによって分析し、メタノール、エタノール、およびエチレングリコールが含まれていることを確認した。このことから、電解液の炭酸エステル類がこれらに分解されたことが示唆される。さらに、気化残留物のXRD測定によって、 Na_2CO_3 由来のピークが確認された。このことから、電解液中の炭酸エステルが加水分解されて、メタノール等と共に CO_2 が発生し、この CO_2 がアルカリ溶液のNaと反応したことが示唆される。

[0047] [表7]

アルカリ	注入量	回収液量	回収液のF濃度	回収液のP濃度
24wt%NaOH	20.39 g	78.2 g	20ppm	1ppm

[0048] 以上、本発明の好ましい実施例を説明したが、本発明はこの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、添付の請求の範囲によってのみ限定される。

産業上の利用可能性

[0049] 本発明のフッ素含有電解液の処理方法によれば、フッ素化合物および有機

溶媒を含む電解液を安全に処理できる。これにより、フッ素含有電解液を含むリチウム電池を安全に処理できる。

符号の説明

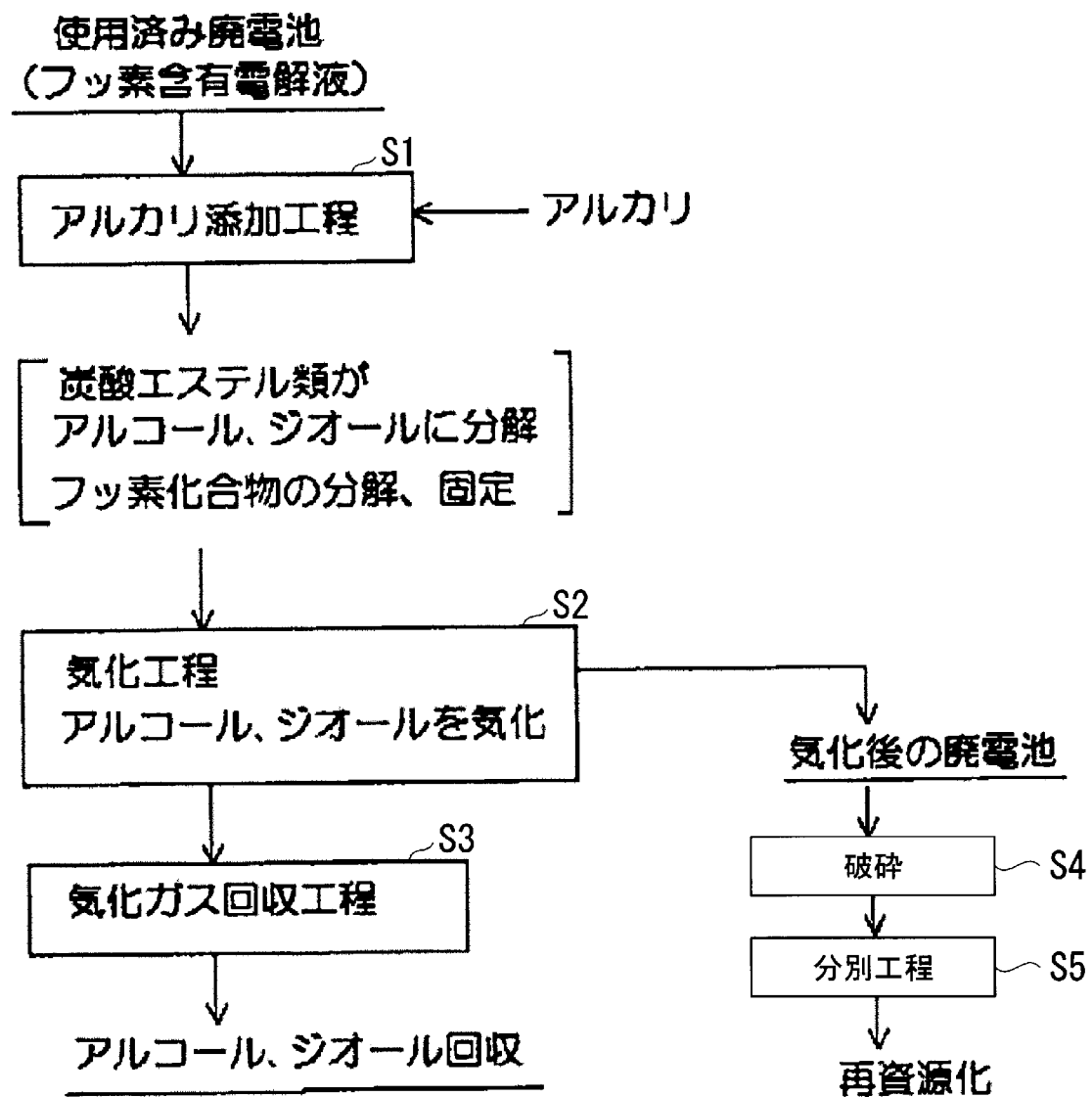
- [0050] S 1 アルカリ添加工程
 S 2 気化工程
 S 3 気化ガス回収工程
 S 4 破碎
 S 5 分別工程

請求の範囲

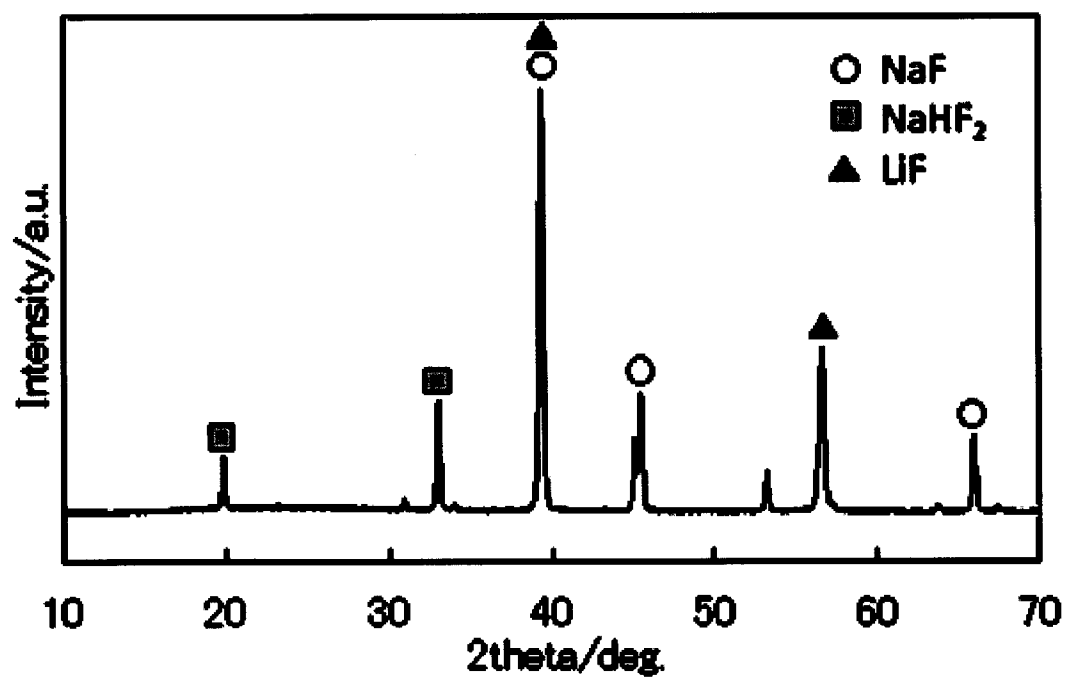
- [請求項1] フッ素含有電解液にアルカリを添加して前記フッ素含有電解液に含まれる炭酸エステルを加水分解すると共に、前記フッ素含有電解液に含まれるフッ素およびリンを固定した後に、
- 前記フッ素含有電解液を加熱して前記フッ素含有電解液に含まれる揮発成分を気化し、
- 前記揮発成分が気化した気化ガスから有機溶媒成分を回収するフッ素含有電解液の処理方法。
- [請求項2] 前記フッ素含有電解液が、廃電池中の電解液、廃電池を切断ないし破碎した状態の電解液、使用前の電解液、または廃電池から抜き出された電解液である請求項1に記載のフッ素含有電解液の処理方法。
- [請求項3] 前記フッ素含有電解液が廃電池中の電解液であって、
- 前記廃電池にアルカリを注入し、あるいは前記廃電池をアルカリ溶液に浸漬した後に、前記廃電池を常圧下あるいは減圧下で加熱して、前記電解液に含まれる揮発成分を気化する請求項1に記載のフッ素含有電解液の処理方法。
- [請求項4] 前記フッ素含有電解液が廃電池中の電解液であって、
- 前記廃電池を切断または破碎して粉末アルカリあるいはアルカリ溶液を加えた後に、常圧下あるいは減圧下で前記廃電池を加熱して前記電解液に含まれる揮発成分を気化する請求項1に記載のフッ素含有電解液の処理方法。
- [請求項5] 前記アルカリとして、苛性ソーダ（ NaOH ）、 Ca 系中和剤〔 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 CaO 〕、または Mg 系中和剤〔 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 〕の粉末、溶液、またはスラリーを用いる請求項1～請求項4の何れかに記載のフッ素含有電解液の処理方法。
- [請求項6] 前記気化ガスを水冷トラップに導入し、前記気化ガスに含まれるアルコールやジオールを回収する請求項1～請求項5の何れかに記載のフッ素含有電解液の処理方法。

- [請求項7] 前記フッ素含有電解液を減圧下で加熱して、前記揮発成分を気化する請求項 1 に記載のフッ素含有電解液の処理方法。
- [請求項8] 前記気化ガスを凝縮して有機溶媒成分を回収する請求項 1 に記載のフッ素含有電解液の処理方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/54(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i, B09B5/00(2006.01)i, H01M6/52(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, B09B3/00, B09B5/00, H01M6/52

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 2000-30741 A (Morita Chemical Industries Co., Ltd.), 28 January 2000 (28.01.2000), paragraph [0002] (Family: none)	1-8
A	JP 2012-186150 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 September 2012 (27.09.2012), paragraph [0014] & US 2013/0323142 A1 & WO 2012/111630 A1 & CN 103370829 A	1-8

☒ 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
14 October, 2014 (14.10.14)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2014 (28.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075251

C (Continuation). 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 [0028] to [0065] & US 2014/0017621 A1 & WO 2012/127291 A1 & AU 2012232832 A & CN 103443996 A & KR 10-2013-0130840 A	1-8
A	JP 2005-26089 A (Toyota Motor Corp.), 27 January 2005 (27.01.2005), paragraphs [0034] to [0037] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/54(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i, B09B5/00(2006.01)i, H01M6/52(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（I P C））

Int.Cl. H01M10/54, B09B3/00, B09B5/00, H01M6/52

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2000-30741 A（森田化学工業株式会社）2000.01.28, 段落 0002（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2012-186150 A（住友化学株式会社）2012.09.27, 段落 0014 & US 2013/0323142 A1 & WO 2012/111630 A1 & CN 103370829 A	1-8
A	JP 2012-204000 A（トヨタ自動車株式会社）2012.10.22, 段落 0028-0065 & US 2014/0017621 A1 & WO 2012/127291 A1 & AU 2012232832 A & CN 103443996 A & KR 10-2013-0130840 A	1-8

☒ 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

1 4 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

田中 慎太郎

5 T

3 2 4 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 6 8

C (続き) . 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 2005-26089 A (トヨタ自動車株式会社) 2005. 01. 27, 段落 0034-0037 (ファミリーなし)	1-8