

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-92467

(P2015-92467A)

(43) 公開日 平成27年5月14日 (2015.5.14)

(51) Int.Cl.
H01M 10/54 (2006.01)F I
H01M 10/54テーマコード (参考)
5H031

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2014-197665 (P2014-197665)
 (22) 出願日 平成26年9月27日 (2014.9.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-204126 (P2013-204126)
 (32) 優先日 平成25年9月30日 (2013.9.30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
 (74) 代理人 100088719
 弁理士 千葉 博史
 (72) 発明者 林 浩志
 福島県いわき市小名浜字吹松15-2 三
 菱マテリアル株式会社中央研究所小名浜支
 所内
 (72) 発明者 平田 浩一郎
 福島県いわき市小名浜字吹松15-2 三
 菱マテリアル株式会社中央研究所小名浜支
 所内

最終頁に続く

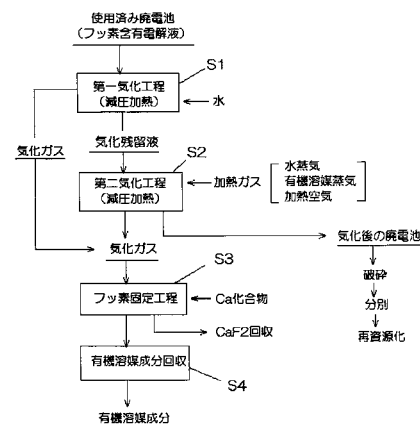
(54) 【発明の名称】 フッ素含有電解液の処理方法

(57) 【要約】

【課題】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する方法を提供する。

【解決手段】フッ素含有電解液に水を添加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を回収する第一気化工程と、前記第一気化工程の後に前記第一気化工程の残留液を加熱しながら加熱ガスを送り込んで前記残留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を回収する第二気化工程と、を行い、前記気化ガスまたは前記気化ガスを凝縮した気化ガス凝縮液に含まれるフッ素を、カルシウムと反応させてフッ化カルシウムとして固定し、さらに前記気化ガスに含まれる有機溶媒成分を回収するフッ素含有電解液の処理方法。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

フッ素含有電解液に水を添加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を回収する第一気化工程と、前記第一気化工程の後に前記第一気化工程の残留液を加熱しながら加熱ガスを送り込んで前記残留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を回収する第二気化工程と、を行い、前記気化ガスまたは前記気化ガスを凝縮した気化ガス凝縮液に含まれるフッ素を、カルシウムと反応させてフッ化カルシウムとして固定し、さらに前記気化ガスに含まれる有機溶媒成分を回収するフッ素含有電解液の処理方法。

10

【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 に記載した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、前記廃電池を加熱して前記第一気化工程を行う請求項 1 に記載したフッ素含有電解液の処理方法。

20

【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、前記廃電池を加熱して前記第一気化工程を行う請求項 1 に記載したフッ素含有電解液の処理方法。

【請求項 5】

前記第一気化工程において、前記フッ素含有電解液の温度が 130 以上になるまで加熱して気化処理を行う請求項 1 ～請求項 4 の何れかに記載したフッ素含有電解液の処理方法。

30

【請求項 6】

前記第二気化工程において、前記気化ガス中のフッ素濃度が 1000 mg/L 以下になるまで、繰り返し気化処理を行う請求項 1 ～請求項 5 の何れかに記載した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させる請求項 1 ～請求項 6 の何れかに記載したフッ素含有電解液の処理方法。

【請求項 8】

前記気化ガス凝縮液を油水分離して前記有機溶媒成分を回収した後に、前記気化凝縮液の水相にカルシウム化合物を添加してフッ化カルシウムを沈殿させて固液分離する請求項 1 ～請求項 7 の何れかに記載したフッ素含有電解液の処理方法。

40

【請求項 9】

前記気化ガス凝縮液にカルシウム化合物を添加してフッ化カルシウムを沈殿させて固液分離した後に、前記有機溶媒成分を回収する請求項 1 ～請求項 7 の何れかに記載したフッ素含有電解液の処理方法。

【請求項 10】

50

前記気化ガスをカルシウム充填層に通してフッ化カルシウムを生成させ、前記充填層を通過した前記気化ガスを凝縮して前記有機溶媒成分を回収する請求項１～請求項７の何れかに記載したフッ素含有電解液の処理方法。

—

【発明の詳細な説明】

【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。 10

【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。 20

【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）。 30

（Ｄ）使用済み電池を破碎し、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）使用済み電池を破碎し、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）。

【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】

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 50

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。

【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、揮発性を有するフッ素化合物(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水を添加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を回収する第一気化工程と、前記第一気化工程の後に前記第一気化工程の残留液を加熱しながら加熱ガスを送り込んで前記残留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を回収する第二気化工程と、を行い、前記気化ガスまたは前記気化ガスを凝縮した気化ガス凝縮液に含まれるフッ素を、カルシウムと反応させてフッ化カルシウムとして固定し、さらに前記気化ガスに含まれる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、廃電池から抜き出された電解液である上記〔1〕に記載した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、前記廃電池を加熱して前記第一気化工程を行う上記〔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、前記廃電池を加熱して前記第一気化工程を行う上記〔1〕に記載したフッ素含有電解液の処理方法。

〔5〕前記第一気化工程において、前記フッ素含有電解液の温度が130℃以上になるまで加熱して気化処理を行う上記〔1〕～上記〔4〕の何れかに記載したフッ素含有電解液の処理方法。

〔6〕前記第二気化工程において、前記気化ガス中のフッ素濃度が1000mg/L以下になるまで、繰り返し気化処理を行う上記〔1〕～上記〔5〕の何れかに記載した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させる上記〔1〕～上記〔6〕の何れかに記載したフッ素含有電解液の処理方法。

〔8〕前記気化ガス凝縮液を油水分離して前記有機溶媒成分を回収した後に、前記気化凝縮液の水相にカルシウム化合物を添加してフッ化カルシウムを沈殿させて固液分離する上記〔1〕～上記〔7〕の何れかに記載したフッ素含有電解液の処理方法。

〔9〕前記気化ガス凝縮液にカルシウム化合物を添加してフッ化カルシウムを沈殿させて固液分離した後に、前記有機溶媒成分を回収する上記〔1〕～上記〔7〕の何れかに記載したフッ素含有電解液の処理方法。

〔10〕前記気化ガスをカルシウム充填層に通してフッ化カルシウムを生成させ、前記充填層を通過した前記気化ガスを凝縮して前記有機溶媒成分を回収する上記〔1〕～上記〔7〕の何れかに記載したフッ素含有電解液の処理方法。

【0009】

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

10

20

30

40

50

が含まれている。この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、有機溶媒は主にDMC、EMC、DECなどの炭酸エステル類である。

【0010】

本発明の処理方法は、第一気化工程として、フッ素化合物および有機溶媒を含有する電解液に水を添加して該電解液を加熱する。水は液体でもよく、水蒸気でもよい。電解液に水を添加して加熱することによって該電解液に含まれている LiPF_6 は水と反応してリン酸とフッ化水素に分解するので、 LiPF_6 の分解による気化を促進することができる。また、DMC、EMC、DECなどの炭酸エステル類はその沸点以上に加熱することによって気化する。気化ガスは回収工程に導かれる。

【0011】

本発明の処理方法は、第一気化工程の気化残留液を加熱しつつ加熱ガスを送り込んで前記残留液の揮発成分をさらに気化させる第二気化工程を行う。加熱ガスとして水蒸気、有機溶媒の蒸気、または加熱空気などを用いることができる。加熱ガスは第一気化工程の気化残留液内にバブリングしながら送り込むのが好ましい。この第二気化工程において、第一気化工程の気化残留液に加熱ガスを送り込んで加熱することによって、前記気化残留液に含まれるフッ素成分の気化をさらに促進させることができる。

【0012】

第一気化工程および第二気化工程で発生した気化ガスを回収工程に導き、該回収工程において、気化ガスまたは気化ガス凝縮液にカルシウム化合物を添加し、気化ガスまたは気化ガス凝縮液に含まれるフッ素をカルシウムと反応させてフッ化カルシウムとして固定する。さらに気化ガスまたは気化ガス凝縮液に含まれる有機溶媒成分を回収する。第一気化工程の気化ガスと第二気化工程の気化ガスを合わせて回収工程に導いて処理してもよい。

【発明の効果】

【0013】

本発明の処理方法では、フッ素含有電解液に水分を加えて行われる第一気化工程の後に、加熱ガスを送り込む第二気化工程を行う。この二段階の気化処理によってフッ素の回収率を高めることができる。具体的には、通常の第一気化工程ではフッ素の回収率は70%前後であるが、二段階の気化処理によってフッ素の回収率を約75%～85%に高めることができる。

【0014】

また、本発明の処理方法によれば、気化ガスからフッ素を純度の高いフッ化カルシウムとして回収することができる。例えば、純度80%以上のフッ化カルシウムを得ることができる。このフッ化カルシウムは、フッ酸製造の原料またはセメント原料として再利用することができる。

また、回収された有機溶媒成分は、燃料または代替燃料として利用することができる。本発明の処理方法によって回収された有機溶媒成分は、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。

さらに、本発明の処理方法では、電解液を気化させて取り出すので、電池を冷凍ないし高温で燃焼することなく安全に処理することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【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。

【発明を実施するための形態】

【0016】

〔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（以下、単に「電解液」ともいう。）に水を添加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

10

20

30

40

50

成分を気化し、前記揮発成分が気化した気化ガスを回収する第一気化工程と、前記第一気化工程の後に前記第一気化工程の残留液を加熱しながら加熱ガスを送り込んで前記残留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を回収する第二気化工程と、を行い、前記気化ガスまたは前記気化ガスを凝縮した気化ガス凝縮液に含まれるフッ素を、カルシウムと反応させてフッ化カルシウムとして固定し、さらに前記気化ガスに含まれる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。

【 0 0 1 7 】

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とが含まれている。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。DMC、EMC、DEC は引火性物質である。

【 0 0 1 8 】

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、廃電池を切断ないし破碎して得られる電解液、使用前の電解液、または廃電池から抜き出された電解液などを処理する方法である。

【 0 0 1 9 】

〔 第一気化工程 〕

第一気化工程 (ステップ S 1) では、フッ素含有電解液に水を添加した後に、フッ素含有電解液を加熱して電解液に含まれる揮発成分を気化させる気化処理を行う。ここで水は液体または気体 (水蒸気) のどちらでもよい。電解液量の 1 ~ 30 質量 % の水を電解液に添加し、電解液温度が 130 以上になるまで加熱して、気化処理を行うとよい。

DMC、EMC、DEC の沸点はおおの 90、109、127 であるので、電解液の温度が 130 以上になるように加熱することによって DMC、EMC、DEC が気化する。また、EC の沸点は 244 であるので、EC を気化させる場合には 250 程度になるように加熱するとよい。なお、加熱温度は 280 以下であることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

電解液温度が 130 を過ぎた段階、あるいは 250 を過ぎた段階で第一気化工程を終える。揮発成分が気化したガス (気化ガス) を回収工程 (ステップ S 3、S 4) に導き、気化ガスまたは気化ガスを凝縮した気化ガス凝縮液に含まれるフッ素を、カルシウムと反応させてフッ化カルシウムとして固定する (ステップ S 3)。さらに気化ガスに含まれる有機溶媒成分を回収する (ステップ S 4)。

【 0 0 2 1 】

〔 第二気化工程 〕

第二気化工程 (ステップ S 2) では、第一気化工程 (ステップ S 1) の後に、第一気化工程を経たフッ素含有電解液である気化残留液 (以下、「第一気化工程の残留液」という) を加熱しつつ加熱ガスを送り込んで、残留液の揮発成分をさらに気化させる気化処理を行う。加熱ガスとして、約 80 ~ 約 110 の水蒸気、有機溶媒の蒸気、または加熱空気が用いられる。有機溶媒の蒸気として、例えば DMC、EMC の蒸気を用いることができる。この有機溶媒には、本実施形態の処理方法によって回収したものを再利用することができる。加熱ガスは第一気化工程の残留液内にバブリングしながら送り込むのが好ましい。

加熱ガス量は第一気化工程の残留液の 50 ~ 500 質量 % であればよい。好ましくは、100 ~ 300 質量 % がよい。

第二気化工程によって得られた気化ガス (揮発成分が気化したガス) は、第一気化工程と同様に、回収工程 (ステップ S 3、S 4) に導かれる。

【 0 0 2 2 】

第二気化工程の加熱は、第一気化工程と同様の加熱温度で行えばよい。第二気化工程は第一気化工程の後に行われるので、二段の気化設備を設けて第一および第二気化工程を実施することができる。または、一つの気化設備を使い、第一気化工程の後に引き続き第二気化工程を行うことができる。

【 0 0 2 3 】

第一気化工程の残留液に、水蒸気、有機溶媒蒸気、加熱空気などの加熱ガスを送り込むことによって、第一気化工程の残留液に含まれるフッ素の気化が促進される。気化ガス中のフッ素濃度が 1 0 0 0 mg/L 以下になるまで繰り返し気化処理を行うとよい。若しくは、気化ガス中のフッ素濃度が 1 0 0 0 mg/L 以下になるまで気化処理を継続して行ってもよい。

10

【 0 0 2 4 】

このような第二気化工程によって、フッ素の回収量を高めることができる。電解液に含まれるフッ素は、第一気化工程によって約 7 0 % 程度が回収され、第二気化工程によってさらに 5 ~ 1 5 % 程度が回収され、最終的に約 7 5 ~ 8 5 % 程度のフッ素を回収することができる。

【 0 0 2 5 】

なお、第一および第二気化工程において、廃電池中の電解液を処理する場合、使用済みの廃電池を放電した後に加熱して、電解液に含まれる揮発成分を第一および第二気化工程によって気化させる。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、この安全弁を開口して管路を接続し、該廃電池を加熱して電解液に含まれる揮発成分を気化させるとよい。

20

または、廃電池を切断ないし破碎して得られた電解液を処理してもよい。この場合、切断ないし破碎された廃電池は、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なるので、電解液を処理することができる。廃電池の切断または破碎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。

【 0 0 2 6 】

安全弁を開口して管路を接続する場合、電池内部を減圧して加熱すれば、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、電池内部を 5 kPa に減圧して 8 0 ~ 1 5 0 に加熱すると、大気圧換算温度は 1 7 0 ~ 2 5 1 の状態になる。1 kPa ~ 0 . 1 kPa に減圧して 8 0 ~ 1 2 0 に加熱しても良い。

30

廃電池を不活性ガス雰囲気の容器内で切断または破碎した場合は、該容器のまま加熱して揮発成分を気化させればよい。

なお、第一および第二気化工程を経た廃電池は、切断または破碎される。その結果得られた破碎物は、その原料に応じて分別されて再資源化される。また、切断または破碎された廃電池に対し第一および第二気化工程を行って、得られた破碎物を分別し、再資源化しても良い。

【 0 0 2 7 】

〔 回収工程 〕

第一気化工程（ステップ S 1 ）および第二気化工程（ステップ S 2 ）で発生した気化ガスを回収工程（ステップ S 3 、 S 4 ）に導き、気化ガスまたは気化ガスを凝縮した気化ガス凝縮液にカルシウム化合物を添加する。これにより、気化ガス凝縮液に含まれるフッ素をカルシウムと反応させて、フッ化カルシウムとして固定する（ステップ S 3 ）。さらに、気化ガスに含まれる有機溶媒成分を回収する（ステップ S 4 ）。第一気化工程で得られた気化ガスと第二気化工程で得られた気化ガスを合わせて回収工程に導いて処理してもよく、第一気化工程で得られた気化ガスと第二気化工程で得られた気化ガスを別々に回収工程に導いてもよい。

40

【 0 0 2 8 】

気化ガスに含まれるフッ素と有機溶媒は、例えば以下の工程（A）～（C）の何れかによって回収することができる。

50

(A) 気化ガスを冷却した気化ガス凝縮液を油水分離して有機溶媒成分を回収した後に、気化ガス凝縮液の水相にカルシウム化合物を添加して、フッ化カルシウムを沈殿させて固液分離する。

(B) 気化ガス凝縮液にカルシウム化合物を添加してフッ化カルシウムを沈殿させて固液分離した後に、分離された液体から有機溶媒成分を回収する。

(C) 気化ガスをカルシウム充填層に通してフッ化カルシウムを生成させ、該充填層を通過したガスを凝縮して得られた凝縮液から有機溶媒成分を回収する。

【0029】

具体的には、例えば上記(A)の場合、気化したガスを水冷トラップに導入して、気化ガス中の有機溶媒とフッ化水素とを凝縮して捕集する。これらは水相と有機相の2層に分離する。水相には気化ガス中のフッ素成分が含まれており、概ねpH2以下の酸性である。この水相(フッ素含有水)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殿させる。このフッ化カルシウムを固液分離して回収する。

【0030】

気化した有機溶媒に比べて水(フッ素含有水)が微量のときには、有機溶媒と水とが相互溶解して有機相のみとなる。この場合、上記(B)のように、この有機相にカルシウム化合物を添加してもよく、生じたフッ化カルシウムを固液分離することで、フッ素を除去した有機相を回収できる。また、上記(C)のように、気化ガスをカルシウム充填層に導入してフッ化カルシウムを生成させ、該充填層を通過したガスを冷却し凝縮液にして有機溶媒を回収してもよい。

【実施例】

【0031】

本発明の実施形態に係る実施例と比較例を以下に示す。各例において、フッ素濃度はフッ化物イオン電極法によって分析した。具体的には、測定対象液100mLにイオン強度調整剤(関東化学社製TISAB(A total ionic strength adjustment buffer))を5mL添加し、液温20℃でフッ素濃度を測定した。フッ化物イオン電極としてHoriba製のフッ化物イオン電極6561-10Cを使用した。

【0032】

【実施例1】

リチウムイオン廃電池について二段階の気化処理を実施した。

リチウムイオン廃電池(電解液を100mL含有)を放電した後にリチウム電池の安全弁を外して、安全弁に管路を接続し、該管路を通じて添加剤(水、水蒸気、有機溶媒蒸気、加熱空気)を電池内部に導入した。また該管路を通じて気化ガスを外部に導いた。

第一気化工程として、廃電池に水20gを添加し、20kPaの減圧下で120℃に加熱し、2時間、気化処理を行った。この気化ガスを20℃に冷却して凝縮した液(回収液)から2.51gのフッ素を回収した。次に、第二気化工程として、第一気化工程後の廃電池を20℃に冷却し、その後にエチルメチルカーボネート(EMC)の蒸気を5分間送り込んだ。これにより、EMCを電池内部に行き渡らせた。この時、EMCの一部は液体となり、液体となったEMCの少なくとも一部は電極等に付着した。その後、85kPaの減圧下で廃電池を120℃まで加熱して、10分間保持した。これにより、気化したEMCを回収すると同時に、気化したフッ素を回収した。そして、廃電池を冷却した。この一連の操作を5回繰り返した。この第二気化工程の気化ガスの冷却液(回収液)から0.87gのフッ素を回収し、合計3.86gのフッ素を回収した(回収率80%)。結果を表1に示す。なお、表1の処理前重量と処理後重量はそれぞれ処理前及び処理後の電池重量である。

【0033】

実施例1の第二気化工程において、処理回数に応じた回収液のフッ素濃度を表2に示す。回収液を、処理開始から10分毎に5回に分けてサンプリングした。5回目のサンプリング液のフッ素濃度が1000ppmを下回ったので、第二気化工程を終了した。

【 0 0 3 4 】

【 表 1 】

	添加媒	添加媒量	処理前重量	処理後重量	回収フッ素量
第一気化工程	水(液体)	20.0 g	1645.3 g	1483.7 g	2.51 g
第二気化工程	EMC(気体)	106.6 g	1483.7 g	1475.9 g	0.87 g (合計3.86 g)

10

【 0 0 3 5 】

【 表 2 】

処理回数	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目	5 回目
フッ素濃度 (ppm)	16300	9860	7120	5470	820

【 0 0 3 6 】

〔 実施例 2 〕

20

市販の電解液（100 mL、重量として120.1 g）について二段階の気化処理を実施した。第一気化工程として、電解液に水20.0 gを添加し、20 kPaの減圧下で120 に加熱し、2時間、気化処理を行った。この気化ガスを2 に冷却して凝縮した液（回収液）から70.1 %のフッ素を回収した。第一気化工程の残留液は41.2 gであり、そのフッ素濃度は、8200 ppmであった。

第二気化工程として、第一気化工程の残留液に、EMCの蒸気を連続的に送り込みながら120 で加熱した。1時間経過後に冷却液（回収液）のフッ素濃度が950 ppmになったことを確認し、第二気化工程を終了した。この第二気化工程の回収液から電解液の10.7 %のフッ素を回収した。第二気化工程の残留液は35.9 gであり、そのフッ素濃度は4900 ppmであった。フッ素回収率の合計は80.8 %であった。この二段階処理によって、残留液重量は5.3 g 減少した。結果を表3に示す。なお、表3において、第一気化工程の仕込量は電解液量であり、第二気化工程の仕込量は第一気化工程における残留液重量である。また、フッ素回収率は電解液中のフッ素量に対する割合である。

30

【 0 0 3 7 】

【 表 3 】

	添加媒	添加媒量	仕込量	残留液重量	フッ素回収率
第一気化工程	水(液体)	20.0 g	120.1 g	41.2 g	70.1%
第二気化工程	EMC(気体)	120.0 g	41.2 g	35.9 g	10.7% (合計80.8%)

40

【 0 0 3 8 】

〔 実施例 3 〕

市販の電解液（100 mL、重量として120.6 g）について二段階の気化処理を実施した。第二気化工程において、第一気化工程の残留液にジメチルカーボネート（DMC）の蒸気を送り込む以外は実施例2と同様に処理した。第一気化工程によってフッ素の69.8 %を回収し、第二気化工程によってフッ素の10.2 %を回収した（回収率の合計80 %）。第二気化工程の終了時における回収液のフッ素濃度は720 ppmであった。この

50

二段階処理によって、残留液重量は 5.3 g 減少した。結果を表 4 に示す。なお、表 4 において、第一気化工程の仕込量は電解液量であり、第二気化工程の仕込量は第一気化工程における残留液重量である。また、フッ素回収率は電解液中のフッ素量に対する割合である。

【 0 0 3 9 】

【表 4】

	添加媒	添加媒量	仕込量	残留液重量	フッ素回収率
第一気化工程	水（液体）	20.0 g	120.6 g	41.0 g	69.8%
第二気化工程	DMC(気体)	116.4 g	41.0 g	35.7 g	10.2% (合計78.0%)

10

【 0 0 4 0 】

〔実施例 4〕

市販の電解液（100 mL、重量として 120.4 g）について二段階の気化処理を実施した。第二気化工程において、第一気化工程の残留液に水蒸気を送り込む以外は実施例 2 と同様に処理した。第一気化工程によってフッ素の 69.1 % を回収し、第二気化工程によってフッ素の 15.1 % を回収した（回収率の合計 84.2 %）。第二気化工程の終了時における回収液のフッ素濃度は 880 ppm であった。この二段階処理によって、残留液重量は 10.1 g 減少した。結果を表 5 に示す。なお、表 5 において、第一気化工程の仕込量は電解液量であり、第二気化工程の仕込量は第一気化工程における残留液重量である。また、フッ素回収率は電解液中のフッ素量に対する割合である。

20

【 0 0 4 1 】

【表 5】

	添加媒	添加媒量	仕込量	残留液重量	フッ素回収率
第一気化工程	水(液体)	20.0 g	120.4 g	41.0 g	69.1 %
第二気化工程	水蒸気	103.2 g	40.0 g	30.9 g	15.1 % (合計84.2%)

30

【 0 0 4 2 】

〔実施例 5〕

市販の電解液（100 mL、重量として 120.4 g）について二段階の気化処理を実施した。第二気化工程において、第一気化工程の残留液に加熱した空気（80 ）を送り込む以外は実施例 2 と同様に処理した。第一気化工程によってフッ素の 70.5 % を回収し、第二気化工程によってフッ素の 4.5 % を回収した（回収率の合計 75 %）。この二段階処理によって、残留液重量は 4.6 g 減少した。結果を表 6 に示す。なお、表 6 において、第一気化工程の仕込量は電解液量であり、第二気化工程の仕込量は第一気化工程における残留液重量である。また、フッ素回収率は電解液中のフッ素量に対する割合である。

40

【 0 0 4 3 】

【表 6】

	添加媒	添加媒量	仕込量	残留液重量	フッ素回収率
第一気化工程	水（液体）	20.0 g	120.4 g	43.5 g	70.5%
第二気化工程	加熱空気	—	42.5 g	38.9 g	4.5% (合計 75.0%)

【0044】

10

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】

【0045】

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。

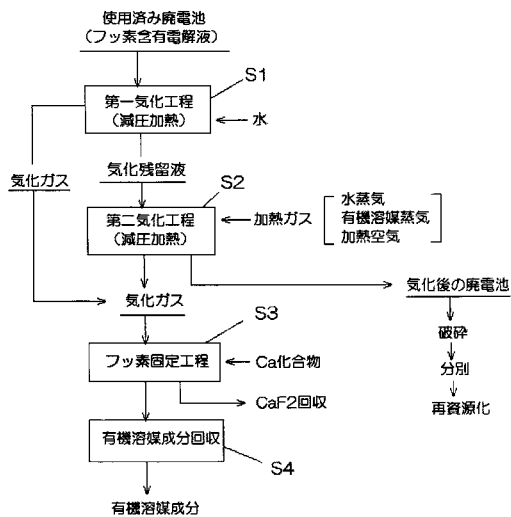
20

【符号の説明】

【0046】

- S 1：第一気化工程
 S 2：第二気化工程
 S 3：フッ素固定工程
 S 4：有機溶媒成分回収

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 鶴巻 英範

福島県いわき市小名浜字吹松 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

(72)発明者 藤澤 龍太郎

東京都千代田区大手町 1 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

Fターム(参考) 5H031 AA00 BB00 BB02 BB03 HH06 RR02