

(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 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/155784 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/076083
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 26 日(26.09.2013)
- (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 2013-071367 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) 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 都市資源リサイクル研究部内 Fukushima (JP). 平田 浩一郎 (HIRATA Koichiro); 〒9718101 福島県いわき市小

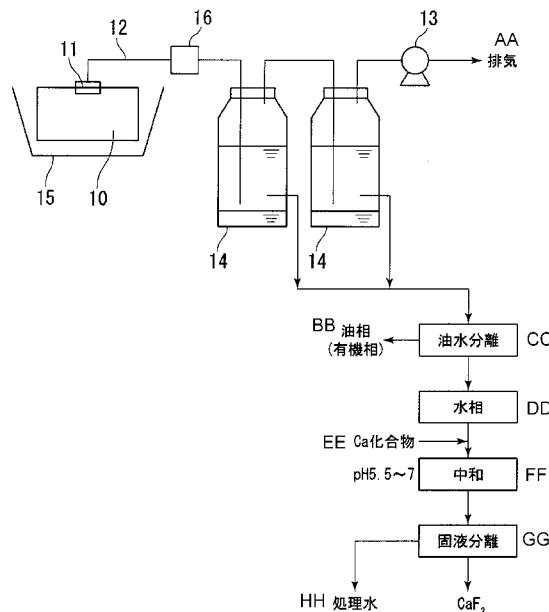
名浜吹松 1 5 - 2 三菱マテリアル株式会社 中央研究所 都市資源リサイクル研究部内 Fukushima (JP). 鶴巻 英範(TSURUMAKI Hidenori); 〒9718101 福島県いわき市小名浜吹松 1 5 - 2 三菱マテリアル株式会社 中央研究所 都市資源リサイクル研究部内 Fukushima (JP). 星名 久史(HOSHINA Hisashi); 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目 3 番 2 号 三菱マテリアル株式会社 資源・リサイクル事業本部 環境リサイクル事業部循環システム推進部内 Tokyo (JP).

- (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, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,

[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 Exhaust
BB Oil phase (organic phase)
CC Oil/water separation
DD Water phase
EE Ca compound
FF Neutralization
GG Solid/liquid separation
HH Processed water

(57) Abstract: A method for processing a fluorine-containing electrolyte solution, which is characterized by comprising: a vaporization step wherein the volatile component of an electrolyte solution that contains a fluorine compound is vaporized by heating the electrolyte solution at reduced pressure; a fluorine immobilization step wherein the fluorine component contained in the vaporized gas is reacted with calcium so as to be immobilized in the form of calcium fluoride; and an organic solvent component recovery step wherein the organic solvent component contained in the vaporized gas is recovered. Preferably, the volatile component of the electrolyte solution is vaporized by heating the electrolyte solution at reduced pressure after adding a small amount of water, an aqueous mineral acid solution or the like into the electrolyte solution.

(57) 要約: フッ素化合物を含む電解液の揮発成分を減圧下で加熱して気化させる気化工程、気化し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として固定するフッ素固定工程、気化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し、好ましくは、電解液に少量の水または鉱酸水溶液等を添加した後に減圧下で加熱して電解液の揮発成分を気化させるフッ素含有電解液の処理方法。



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

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非水系電解液の安全な処理方法に関する。

本願は、2013年3月29日に日本で出願された特願2013-071367号に基づき優先権を主張し、それら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。

1. 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、破碎体から有機溶媒中で電解液を分離し、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（例えば特許文献1参照）。
2. 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（例えば特許文献2参照）。
3. 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（例えば特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特許第3935594号公報

特許文献2：日本国特許第3079285号公報

特許文献3：日本国特許第2721467号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来の処理方法において、リチウム電池を冷凍下で解体破砕する処理方法は冷凍設備を必要とするので実施し難い。また、リチウム電池を焙焼処理する方法ではフッ素は燃焼ガスとして処理されるため純度の高いフッ素成分として回収できず再利用することができない。有機溶媒を用いて電解液を回収する処理方法では回収した電解液の処理が問題になる。先に指摘したように、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。

[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〕揮発性のフッ素化合物および有機溶媒を含む電解液を処理する方法であって、前記電解液を減圧下で加熱して揮発成分を気化させる気化工程と、気化し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として固定するフッ素固定工程と、気化ガスに含まれる前記有機溶媒成分を回収する有機溶媒成分回収工程と、を有する。

〔2〕上記〔1〕に記載するフッ素含有電解液の処理方法であって、前記気化工程において、電解液に水または鉱酸水溶液を添加した後に減圧下で加熱して電解液の揮発成分を気化させる上記〔1〕に記載するフッ素含有電解液の処

理方法。

〔３〕上記〔１〕または上記〔２〕に記載するフッ素含有電解液の処理方法であって、電解液の揮発成分が気化したガスを湿式処理工程に導き、該湿式処理工程において、ガスに含まれるフッ素成分と有機溶媒成分を水冷捕集し、捕集した液を油水分離し、有機溶媒成分を回収する一方、分離した水相にカルシウム化合物を添加して水相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生成させる。

〔４〕上記〔１〕または上記〔２〕に記載するフッ素含有電解液の処理方法であって、電解液の揮発成分が気化したガスを湿式処理工程に導き、該湿式処理工程において、ガスに含まれるフッ素成分と有機溶媒成分を凝縮して捕集し、捕集した液にカルシウム化合物を添加してフッ素とカルシウムを反応させてフッ化カルシウムを生成させる。

〔５〕上記〔１〕または上記〔２〕に記載するフッ素含有電解液の処理方法であって、電解液の揮発成分が気化したガスを湿式処理工程に導き、該湿式処理工程において、カルシウム化合物混合液と接触させてガス中のフッ素を該混合液に吸収させるとともにフッ素とカルシウムを反応させてフッ化カルシウムを生成させ、さらに該混合液を通過したガスを凝縮して有機溶媒成分を回収する。

〔６〕上記〔１〕または上記〔２〕に記載するフッ素含有電解液の処理方法であって、電解液の揮発成分が気化したガスを乾式処理工程に導き、該乾式処理工程において、気化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とカルシウムを反応させてフッ化カルシウムを生成させ、さらに該充填層を通過したガスを凝縮して有機溶媒成分を回収する。

〔７〕上記〔３〕～上記〔６〕の何れかに記載するフッ素含有電解液の処理方法であって、 5 kPa ～常圧の減圧下、 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ に電解液を加熱して揮発成分を気化させ、気化したガスを上記湿式処理工程または上記乾式処理工程に導く。

〔８〕上記〔１〕に記載するフッ素含有電解液の処理方法であって、 1 kPa

以下の減圧下、80～150℃に電解液を加熱して揮発成分を気化させ、気化したガスを上記乾式処理工程に導く。

〔9〕上記〔1〕～上記〔8〕の何れかに記載するフッ素含有電解液の処理方法であって、フッ化カルシウムを回収して再資源化し、また、回収した有機溶媒成分を燃料または代替燃料として利用する。

〔10〕上記〔1〕～上記〔9〕の何れかに記載するフッ素含有電解液の処理方法であって、フッ素化合物を含む電解液を含有する使用済み電池の開口部に管路を接続し、使用済み電池を減圧下で加熱して電解液の揮発成分を気化させ、気化したガスを、上記管路を通じてフッ素固定工程および有機溶媒回収工程に導いて処理する。

〔11〕上記〔10〕に記載するフッ素含有電解液の処理方法であって、使用済みリチウムイオン電池の安全弁を開口し、該開口に管路を接続し、減圧下で加熱して電解液の揮発成分を気化する。

〔12〕上記〔10〕に記載するフッ素含有電解液の処理方法であって、複数の使用済みリチウムイオン電池の安全弁を開口し、これらの電池を密閉容器に収納して該容器に管路を接続し、減圧下で加熱して電解液の揮発成分を気化する。

〔13〕電解液に添加する水または鉱酸水溶液が、電解液の重量に対して5%～20%である上記〔2〕に記載するフッ素含有電解液の処理方法。

[0009] 〔具体的な説明〕

以下、本発明を具体的に説明する。なお、下記の「%」は「質量%」を示している。

本発明のフッ素含有電解液の処理方法は、フッ素化合物を含む電解液の揮発成分を減圧下で加熱して気化させる気化工程、気化し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として固定するフッ素固定工程、気化ガスに含まれる有機溶媒成分を回収する有機溶媒回収工程を有することを特徴としている。

[0010] 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 は日本国消防法第四類第一石油類、EMC、DEC は日本国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。

[0011] この処理方法では、リチウムイオン電池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を放電した後に、包装シートを剥離し、安全弁を利用して電解液を減圧気化させる。リチウムイオン電池には電池の過剰な内部圧を下げるために安全弁が設けられている。この安全弁を開口し、図 1 に示すように、この開口 11 に管路 12 を接続し、電池を減圧下で加熱して電解液の揮発成分を気化し、発生したガスを管路 12 を通じて処理工程に導く。

[0012] [気化工程]

電解液に含まれる有機溶媒のうち、DMC の沸点は 90°C 、EMC の沸点は 109°C 、DEC の沸点は 127°C 、PC の沸点は 240°C 、EC の沸点は 244°C であり、電解液をこれらの沸点より高い温度状態にして上記揮発成分 (DMC、EMC、DEC、PC、EC 等) を気化させる。 LiPF_6 は、加熱あるいは加水分解されることによって分解し、フッ素成分が気化する。

[0013] 具体的には、大気圧 (101.3 kPa) で 0°C 、 10°C 、 20°C 、 80°C 、 150°C である電解液は、 15 kPa 、 10 kPa 、 5 kPa 、 1 kPa 、 0.1 kPa の減圧条件下ではおのこの表 1 に示す大気圧換算温度状態になる。従って、選択した減圧条件下で、電解液の大気圧換算温度が例えば、 244°C 以上になるように電解液を加熱することによって、DMC、EMC、DEC、PC、EC 等を揮発させることができる。

[0014] 例えば、電池内部を 5 kPa に減圧して、 80°C ～ 150°C に加熱すると

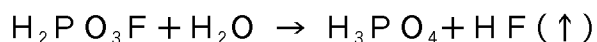
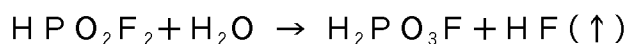
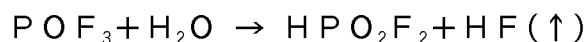
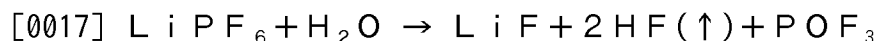
、電解液は大気圧換算温度で170℃～251℃の状態になるので、電解液に含まれるDMC、EMC、DEC、PC、EC、および熱分解したフッ素化合物を揮発させることができる。なお、5kPaより低く、例えば1kPa～0.1kPaに減圧して80℃～120℃に加熱しても良い。

[0015] [表1]

[大気圧換算温度]

圧力 実温度	大気圧 101.3kPa	15kPa	10kPa	5kPa	1kPa	0.1kPa
0℃	0℃	49℃	58℃	74℃	108℃	152℃
10℃	10℃	60℃	70℃	86℃	120℃	166℃
20℃	20℃	71℃	81℃	98℃	134℃	180℃
80℃	80℃	139℃	151℃	170℃	210℃	262℃
150℃	150℃	217℃	230℃	251℃	297℃	354℃

[0016] 電解液に少量の水を添加した後に減圧下で加熱して電解液の揮発成分を気化させることによって、次式に示すように、 LiPF_6 は水と逐次的に反応してリン酸とフッ化水素に加水分解するので、 LiPF_6 の分解による気化を促進することができる。



[0018] 水を添加して気化させる方法によれば、フッ素をHFとして大量に気化させることができる。また、上記式に示すように、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ため、フッ素とリンの分別効率が良い。水の添加量は電解液重量に対して5%～20%が望ましい。添加する水の形態は液体または気体（水蒸気）のどちらでもよい。水の添加方法は、あらかじめ電解液に添加する方法、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いずれでもよい。

[0019] 電解液に少量の希薄な鉱酸（無機酸）水溶液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。鉱酸としては硫酸、塩酸、硝酸、およびこれら2種以上の混合物などを用いることができる。鉱酸水溶液中の鉱酸の濃度は0.1 M～5 Mが適しており、鉱酸水溶液の添加量は電解液重量に対して5%～20%が望ましい。これよりも高い濃度の鉱酸水溶液であるか、添加量多いと、減圧蒸留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純度を低下させるなどの悪影響を及ぼす。

[0020] 気化した揮発成分のガスを湿式処理工程または乾式処理工程に導いて、フッ素をフッ化カルシウムとして固定し、有機溶媒（油相）を回収する。

[0021] 〔湿式処理の一例〕

湿式処理工程の一例（水冷捕集）を図1に示す。図示するように、電池10は、加温設備15に収納されており、電池10の開口11から延びる管路12は冷却器16および水冷トラップ14を経て真空ポンプ13に接続されている。図示する例では、二段の水冷トラップが設けられている。水冷トラップには水が入れられており、水温が0℃～10℃に保たれている。加温設備15によって電池10が加温され、さらに真空ポンプ13によって減圧された状態で電解液が気化する。この気化ガスは真空ポンプ13に吸引されて管路12を通じて冷却器16に導かれ、ここで冷却されて凝縮液になり、さらに水冷トラップ14に導かれる。このとき、管内の減圧条件は一定圧力で維持してもよく、または定速度で圧力を下げ、あるいは一定時間ごとに大気圧と減圧を交互に繰り返すなどの変化をさせてもよい。減圧度の調整は真空ポンプの稼働を制御することによって容易に行うことができる。水冷トラップ14でフッ素化合物（HF等）と有機溶媒成分（有機成分：DMC、EMC、DEC、PC、EC等）が水冷捕集される。

[0022] このように水冷トラップ14では有機溶媒とフッ化水素が捕集され、これらは水相と有機相に分離する。分離した水相を回収する。この水相には気化ガス中のフッ素成分が含まれている。水冷トラップ14は複数段を直列にあ

るいは並列にまたはその両方を組み合わせて設置してよい。

[0023] 水相（フッ素含有水）はpH 2以下の酸性水である。この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pH 5.5～7.0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。

[0024] 〔湿式処理の他の例〕

湿式処理工程の他の例（凝縮捕集）を図2に示す。図示するように、電池10は、加温設備15に収納されており、電池10の開口11から延びる管路12は冷却器16およびトラップ14を経て真空ポンプ13に接続されている。加温設備15によって電池10が加温され、さらに真空ポンプ13によって減圧された状態で電解液が気化する。この気化ガスは真空ポンプ13に吸引されて管路12を通じて冷却器16に導かれ、ここで冷却されて凝縮液になり、この凝縮液はトラップ14に導かれる。このトラップ14でフッ素化合物（HF等）と有機溶媒成分（有機成分：DMC、EMC、DEC、PC、EC等）が捕集される。

[0025] トラップ14で回収した液は有機溶媒成分が主体である。最初に水や鉍酸水溶液等を添加した場合には水分も含んでいるが、この有機溶媒成分は水の溶解性が高く、少量の水分は有機溶媒成分に溶解するため水相は分離せず有機相のみが得られる。トラップ14で回収した液はpH 2以下のフッ素含有液（水＋有機溶媒）である。このフッ素含有液にカルシウム化合物（消石灰、生石灰など）を添加してpH 5.5～7.0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おのおの回収する。

[0026] 湿式処理工程の他の例（カルシウム吸収捕集）を図3に示す。図示するように、電池10は、加温設備15に収納されており、電池10の開口11から延びる管路12はCa混合液の容器17および冷却器16およびトラップ14を経て真空ポンプ13に接続されている。加温設備15によって電池10が加温され、さらに真空ポンプ13によって減圧された状態で電解液が気

化する。この気化ガスは真空ポンプ 13 に吸引されて管路 12 を通じて C a 混合液の容器 17 に導かれ、ここでフッ素成分が C a 混合液に吸収され、カルシウム化合物と反応してフッ化カルシウムとして固定化される。容器 17 を通過した気化ガスは冷却器 16 に導かれ、冷却されて凝縮液になり、トラップ 14 に導かれる。このトラップ 14 で有機溶媒成分（有機成分：DMC、EMC、DEC、PC、EC等）が捕集される。

[0027] このように C a 混合液の容器 17 ではフッ素成分がカルシウム化合物と反応してフッ化カルシウムを生成する。C a 混合液のカルシウム化合物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、硝酸カルシウムを使用することができるが、回収するフッ化カルシウムの造粒が安価にできる炭酸カルシウムが望ましい。C a 混合液の液体としては、水あるいは有機溶媒が使用できる。液体が有機溶媒のときには電解液成分（DMC、EMC、DEC、PC、EC等）を使用してもよい。電解液の有機溶媒を使用するときには、気化したガスの一部を冷却して凝縮させて C a 混合液の容器 17 に捕集すればよい。この場合、コスト上のメリットがある。

[0028] C a 混合液の液温が低下すると、気化した有機溶媒が大量に凝縮して液量が増大してしまう。C a 混合液の液量を安定させるために、液を保温あるいは加温して気化させて液量を調整することが望ましい。なお、C a 混合液の容器 17 は複数段を直列または並列に設置し、あるいは直列と並列を組み合わせ設置してもよい。

[0029] C a 混合液の容器 17 において生成したフッ化カルシウムは、液分を揮発させて固形物を乾燥し、あるいは懸濁物を固液分離することで回収することができる。フッ素を除去した液分は、新しいカルシウム化合物を補充して、再び C a 混合液として使用することができる。

[0030] トラップ 14 では有機溶媒が捕集される。トラップ 14 で回収した液は有機溶媒成分が主体である。最初に水や希硫酸等を添加した場合には水分も含まれているが、この有機溶媒成分は水の溶解性が高く、少量の水分は溶解する

ことができるため水相は分離せず有機相のみである。

[0031] 〔乾式処理〕

乾式処理工程を図4に示す。図示するように、気化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、該充填層を通過したガスを凝縮トラップに導いて有機溶媒成分を回収する。カルシウム化合物の充填層は複数段を直列にあるいは並列にまたはその両方を組み合わせて設置してよい。

[0032] 乾式処理の凝集トラップでは、水は不要であり、捕集されたガスは凝縮して有機溶媒相のみとなるため、燃焼設備の燃料や助燃剤に利用できる。また、乾式処理は操作が簡単であり、排水処理を必要としない。

[0033] 気化工程において、水の蒸気圧よりも高い圧力で気化したときには、気化ガスを湿式処理工程または乾式処理工程に導いて処理することができる。一方、水の蒸気圧よりも低い圧力で気化したときには、水冷捕集は適さないもので、気化ガスを乾式処理工程に導いて処理する。

[0034] 冷却器16で冷却されるのは5 kPa程度の減圧までであり、気化ガスがこれより強い減圧状態、例えば、1 kPa、0.1 kPaの減圧状態で電解液を加熱して生成された場合、冷却器16で10℃に冷却しても水の蒸気圧よりも低いので、水冷トラップは適さない。この場合には気化ガスを乾式処理工程に導いて処理する。

[0035] 一方、5 kPa～常圧の減圧状態で電解液を加熱して揮発成分を気化させた場合、冷却器16で10℃以下に冷却すれば、水の蒸気圧よりも高いので、気化ガスを湿式処理工程に導いて処理することができる。なお、乾式工程に導入しても良い。

発明の効果

[0036] 本発明の処理方法によれば、電解液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ので、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。本発明の処理方法によれば、純度80%以上のフッ化カルシウムを得ることができる。

[0037] さらに、本発明の処理方法によれば電解液の有機溶媒を回収して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。

[0038] また、本発明の処理方法によれば、電池から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無害化することができるため、後段の材料リサイクルを安全かつ効率よく行うことができる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1]本発明の一実施形態における湿式処理（水冷捕集）を示す概念図である。

[図2]他の実施形態における湿式処理（凝縮捕集）を示す概念図である。

[図3]他の実施形態における湿式処理（カルシウム吸収捕集）を示す概念図である。

[図4]他の実施形態における乾式処理を示す概念図である。

発明を実施するための形態

[0040] 本発明の実施例を以下に示す。なお、有機相液の成分はガスクロマトグラフ質量分析計によって分析した。液のpHはガラス電極法によって分析した。フッ素濃度はフッ化物イオン電極法によって分析した。実施例2～5の電解液は（1mol/LのLiPF₆溶液〔溶媒：EC/DMC/EMC/DEC=30/30/30/10=（v/v/v/v）〕）である。

[0041] [実施例1：水冷捕集]

自動車用の大型電池セル（リチウムイオン電池、1.66kg）を放電して包装シートを剥離し、安全弁を開いて水を18g添加した。そして、安全弁の開口に管路を接続し、真空ポンプによって5kPaに減圧してオイルヒーターに浸漬して大型電池セルを150℃で2時間加熱した。発生したガスを冷却管（4℃）、水冷トラップ（液量300mL）の順に導いて捕集した。これ

を室温に静置して水相と有機相に分離した。分離した水相 340 mL と、有機相 120 mL とを回収した。この水相のフッ素濃度は 10 g/L、pH2 であった。これに消石灰 6.0 g を加えて沈澱を生成させた。回収した沈澱を粉末 X 線回折によって分析し、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は 6.3 g であり、純度 80% であった。一方、分離した有機相を回収し、成分を分析したところ、溶液の成分は DMC、EMC、DEC、EC であった。

[0042] [実施例 2：水冷捕集]

100 mL の電解液に 1.5 mol/L の硫酸水溶液を 21.5 g 添加し、管路を接続し、真空ポンプにより 5 kPa に減圧してオイルヒーターに浸漬して大型電池セルを 120℃ で 2 時間加熱した。発生したガスを冷却管（4℃）、水冷トラップ（液量 200 mL）の順に導いて捕集した。これを室温に静置して水相と有機相に分離し、水相 230 mL と、有機相 35 mL とを回収した。この水相のフッ素濃度は 43 g/L、pH2 であった。水相を回収し、消石灰 18 g を加えて沈澱を生成させた。回収した沈澱を粉末 X 線回折によって分析し、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は 20 g、純度 92% であり、フッ酸製造原料として活用できることがわかった。一方、分離した有機相を回収し、成分を分析したところ、溶液の成分は DMC、EMC、DEC、EC であった。

[0043] [実施例 3：凝集捕集]

100 mL の電解液に水を 21.5 g 添加し、管路を接続し、真空ポンプにより 5 kPa に減圧してオイルヒーターに浸漬して大型電池セルを 120℃ で 2 時間加熱した。発生したガスを冷却管（4℃）で凝縮させ、捕集瓶に捕集した。回収液は 95 mL であり、有機相のみ回収された。回収液のフッ素濃度は 87 g/L、pH2 であった。これに消石灰 15 g を加えて沈澱を生成させた。回収した沈澱を粉末 X 線回折によって分析し、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は 14 g であり、純度 93% であり、フッ酸製造原料として利用できるものであった。有機相を分析

したところ、溶液の成分はDMC、EMC、DEC、ECであった。

[0044] [実施例4：凝集捕集]

100 mLの電解液に水を21.5 g添加し、管路を接続し、120℃のオイルヒーターに浸漬した。真空ポンプにより20 kPaに減圧して10分保持し、その後、真空ポンプを停止して管内を大気圧に戻した後に、再度、真空ポンプを作動して20 kPaに減圧し、10分経過後に真空ポンプを停止して大気圧に戻す操作を2時間繰り返した。発生したガスを冷却管（4℃）で凝縮させ、捕集瓶に捕集した。回収液は101 mLであり、有機相のみ回収された。この回収液のフッ素濃度は93 g/L、pH 1.9であった。これに消石灰17 gを加えて沈澱を生成させた。回収した沈澱を粉末X線回折によって分析し、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は19 g、純度88%であり、フッ酸製造原料として利用できるものであった。有機相を分析したところ、溶液の成分はDMC、EMC、DEC、ECであった。

[0045] [実施例5：Ca吸収捕集]

100 mLの電解液に水を21.5 g添加し、管路を接続し、真空ポンプにより15 kPaに減圧してオイルヒーターに浸漬して大型電池セルを120℃で2時間加熱した。発生したガスをカルシウム懸濁液（炭酸カルシウム30 g、水100 mL、30℃～60℃で調整）に通し、気化したフッ素を吸収し、フッ化カルシウムとして固定化した。有機溶媒等は、その後の冷却器（4℃）で凝縮させ、捕集瓶に捕集した。カルシウム懸濁液で回収した沈殿は、粉末X線回折によって分析し、フッ化カルシウムと炭酸カルシウムの混合物であることを確認した。冷却器により凝縮された回収液は80 mLであり、有機相のみであった。回収液のフッ素濃度は5 mg/L、pH 6.2であり、ほとんどフッ素を含まないものであった。有機相を分析したところ、溶液の成分はDMC、EMC、DEC、ECであった。

[0046] [実施例6：乾式処理]

自動車用の大型電池セル（リチウムイオン電池、1.66 kg）を放電して包

装シートを剥離し、安全弁を開いて水を18g添加し、管路を接続し、真空ポンプにより5kPaに減圧してオイルヒーターに浸漬して大型電池セルを150℃で2時間加熱した。発生したガスを炭酸カルシウムの充填層に導入した。

ガス通過後、炭酸カルシウムの充填層を取り出して成分を粉末X線回折によって分析したところ、未反応の炭酸カルシウムとフッ化カルシウムであった。一方、充填層を通過したガスを凝縮トラップ(0℃)に導いて貯留した。凝縮液の成分を分析したところ、回収液の成分はDMC、EMC、DEC、ECであり、フッ素濃度は30mg/Lであった。

産業上の利用可能性

[0047] 本発明の処理方法によれば、電解液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ので、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れば電解液の有機溶媒を回収して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、本発明の処理方法によれば、電池から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無害化することができるため、材料リサイクルを安全かつ効率よく行うことができる。従って、産業上の利用可能性を有する。

符号の説明

[0048] 10－電池、11－開口、12－管路、13－真空ポンプ、14－水冷トラップ、15－加温設備、16－冷却器、17－Ca混合液の容器

請求の範囲

- [請求項1] 揮発性のフッ素化合物および有機溶媒を含む電解液を処理する方法であって、
- 前記電解液を減圧下で加熱して揮発成分を気化させる気化工程と、
- 気化し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として固定するフッ素固定工程と、
- 気化ガスに含まれる前記有機溶媒成分を回収する有機溶媒成分回収工程と、を有する
- フッ素含有電解液の処理方法。
- [請求項2] 前記気化工程において、電解液に水または鉱酸水溶液を添加した後に減圧下で加熱して電解液の揮発成分を気化させる請求項1に記載するフッ素含有電解液の処理方法。
- [請求項3] 電解液の揮発成分が気化したガスを湿式処理工程に導き、該湿式処理工程において、ガスに含まれるフッ素成分と有機溶媒成分を水冷捕集し、捕集した液を油水分離し、有機溶媒成分を回収する一方、分離した水相にカルシウム化合物を添加して水相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生成させる請求項1または請求項2に記載するフッ素含有電解液の処理方法。
- [請求項4] 電解液の揮発成分が気化したガスを湿式処理工程に導き、該湿式処理工程において、ガスに含まれるフッ素成分と有機溶媒成分を凝縮して捕集し、捕集した液にカルシウム化合物を添加してフッ素とカルシウムを反応させてフッ化カルシウムを生成させる請求項1または請求項2に記載するフッ素含有電解液の処理方法。
- [請求項5] 電解液の揮発成分が気化したガスを湿式処理工程に導き、該湿式処理工程において、カルシウム化合物混合液と接触させてガス中のフッ素を該混合液に吸収させるとともにフッ素とカルシウムを反応させてフッ化カルシウムを生成させ、さらに該混合液を通過したガスを凝縮して有機溶媒成分を回収する請求項1または請求項2に記載するフッ

素含有電解液の処理方法。

[請求項6] 電解液の揮発成分が気化したガスを乾式処理工程に導き、該乾式処理工程において、気化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とカルシウムを反応させてフッ化カルシウムを生成させ、さらに該充填層を通過したガスを凝縮して有機溶媒成分を回収する請求項1または請求項2に記載するフッ素含有電解液の処理方法。

[請求項7] 5 k P a～常圧の減圧下、80～150℃に電解液を加熱して揮発成分を気化させ、気化したガスを上記湿式処理工程または上記乾式処理工程に導く請求項3～請求項6の何れかに記載するフッ素含有電解液の処理方法。

[請求項8] 1 k P a以下の減圧下、80～150℃に電解液を加熱して揮発成分を気化させ、気化したガスを上記乾式処理工程に導く請求項6に記載するフッ素含有電解液の処理方法。

[請求項9] フッ化カルシウムを回収して再資源化し、また、回収した有機溶媒成分を燃料または代替燃料として利用する請求項1～請求項8の何れかに記載するフッ素含有電解液の処理方法。

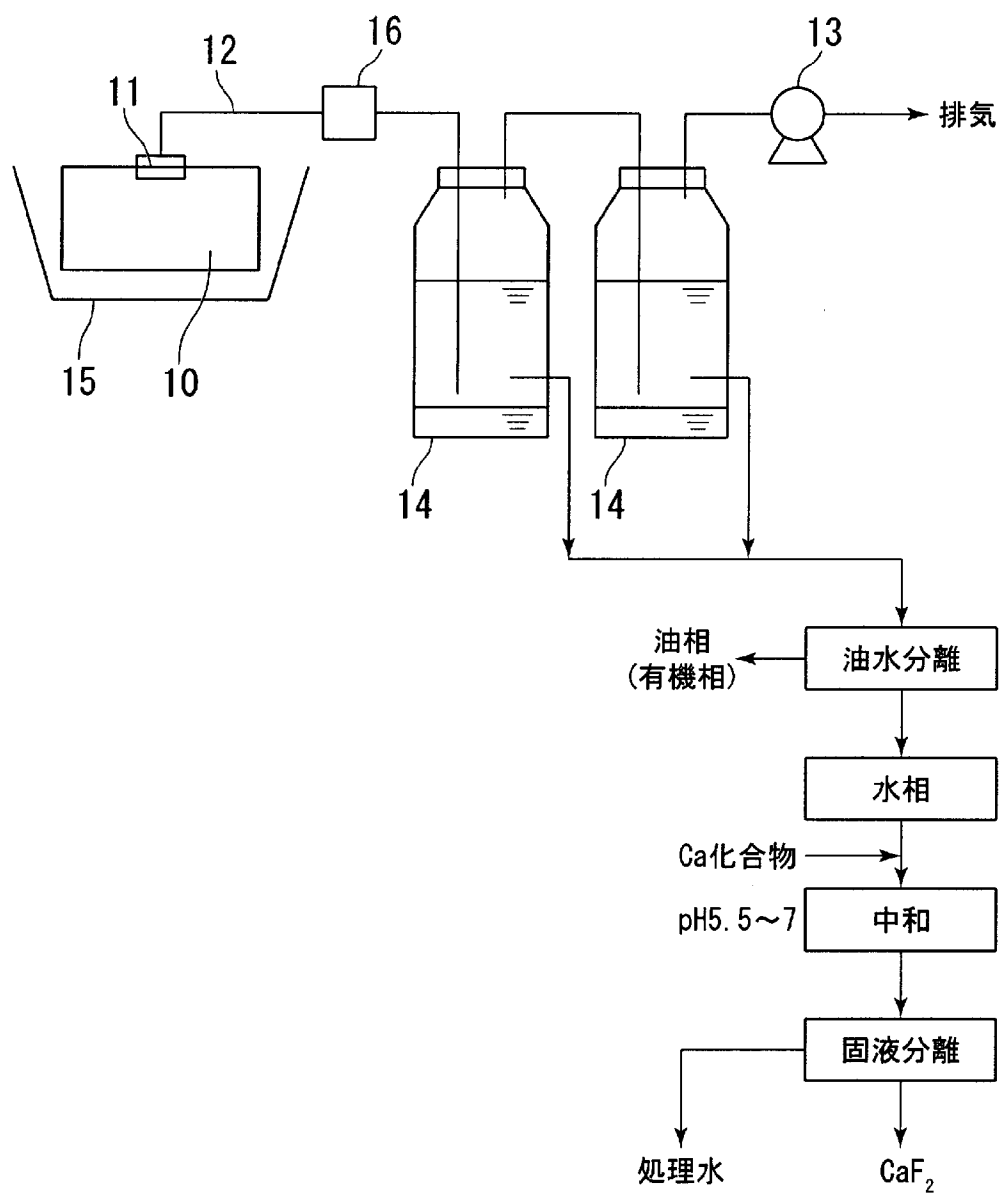
[請求項10] フッ素化合物を含む電解液を含有する使用済み電池の開口部に管路を接続し、使用済み電池を減圧下で加熱して電解液の揮発成分を気化させ、気化したガスを、上記管路を通じてフッ素固定工程および有機溶媒回収工程に導いて処理する請求項1～請求項9の何れかに記載するフッ素含有電解液の処理方法。

[請求項11] 使用済みリチウムイオン電池の安全弁を開口し、該開口に管路を接続し、減圧下で加熱して電解液の揮発成分を気化する請求項10に記載するフッ素含有電解液の処理方法。

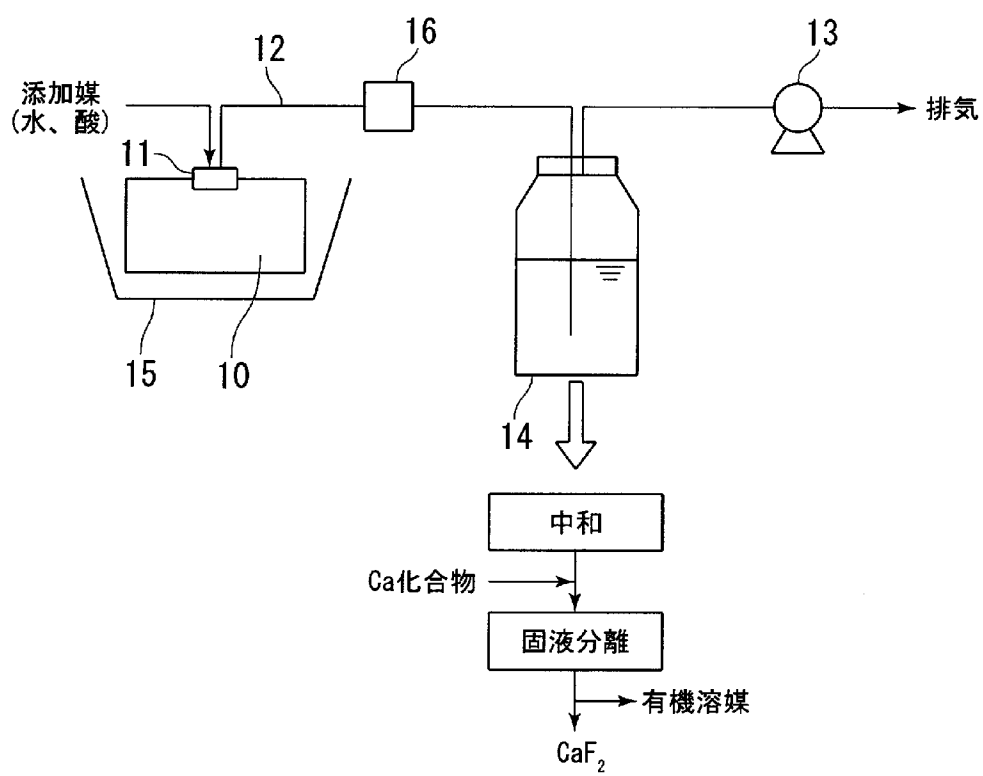
[請求項12] 複数個の使用済みリチウムイオン電池の安全弁を開口し、これらの電池を密閉容器に収納して該容器に管路を接続し、減圧下で加熱して電解液の揮発成分を気化する請求項10に記載するフッ素含有電解液の処理方法。

[請求項13] 前記電解液に添加する水または鉍酸水溶液が、前記電解液の重量に対して5%～20%である請求項2に記載するフッ素含有電解液の処理方法。

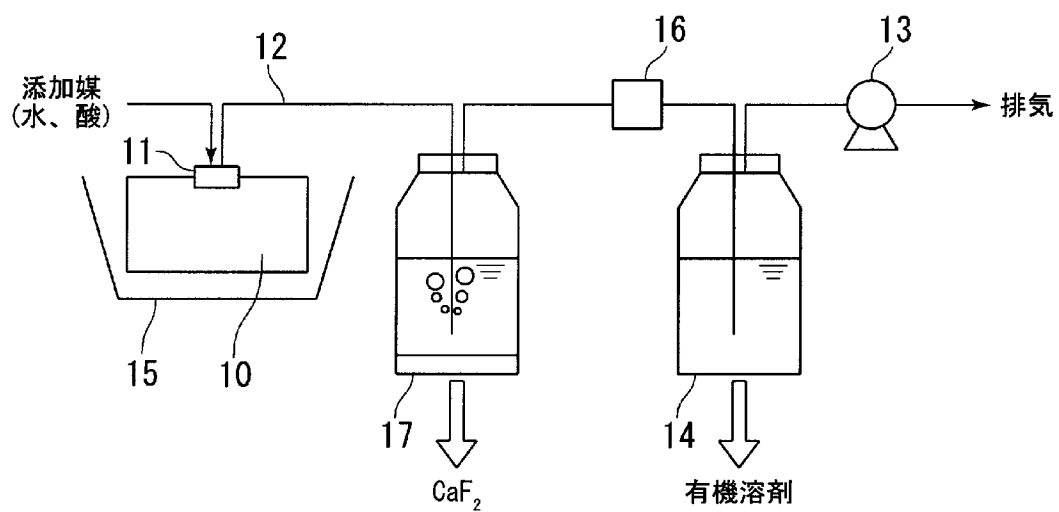
[図1]



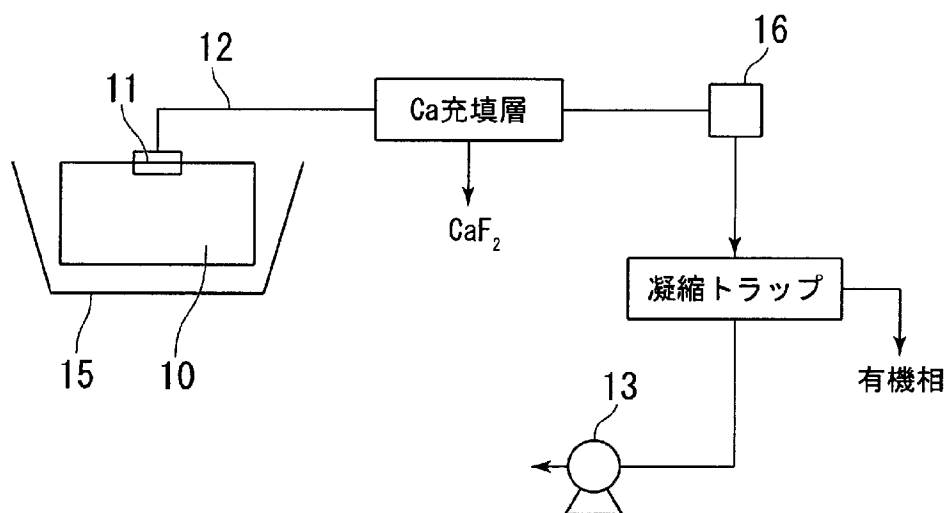
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/076083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/54(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

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
X	JP 2006-4884 A (Toyota Motor Corp.), 05 January 2006 (05.01.2006), paragraphs [0019] to [0021], [0035], [0040] to [0046], [0049], [0050]; fig. 1 to 3, 5, 6 (Family: none)	1-13
X	JP 2005-26089 A (Toyota Motor Corp.), 27 January 2005 (27.01.2005), paragraphs [0024], [0027], [0031] to [0036], [0052]; fig. 1, 2, 4, 5 (Family: none)	1-13

☐ 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
25 November, 2013 (25.11.13)

Date of mailing of the international search report
03 December, 2013 (03.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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

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

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
X	JP 2006-4884 A（トヨタ自動車株式会社）2006.01.05, 段落【0019】－【0021】、【0035】、【0040】－ 【0046】、【0049】、【0050】、第1－3、5、6図 （ファミリーなし）	1－13
X	JP 2005-26089 A（トヨタ自動車株式会社）2005.01.27, 段落【0024】、【0027】、【0031】－【0036】、 【0052】、第1、2、4、5図（ファミリーなし）	1－13

☐ 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

2 5 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 3 . 1 2 . 2 0 1 3

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）

早川 卓哉

5 T

9 2 9 5

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