

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4892236号
(P4892236)

(45) 発行日 平成24年3月7日 (2012.3.7)

(24) 登録日 平成23年12月22日 (2011.12.22)

(51) Int.Cl.
H01M 10/54 (2006.01)

F I
H01M 10/54

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2005-374391 (P2005-374391)	(73) 特許権者	399107063 プライムアースE Vエナジー株式会社 静岡県湖西市岡崎20番地
(22) 出願日	平成17年12月27日 (2005.12.27)		
(65) 公開番号	特開2007-179774 (P2007-179774A)	(73) 特許権者	501159270 株式会社 オメガ テクノ モデリング 神奈川県相模原市清新8-11-1
(43) 公開日	平成19年7月12日 (2007.7.12)		
審査請求日	平成20年12月25日 (2008.12.25)	(74) 代理人	100075258 弁理士 吉田 研二
		(74) 代理人	100096976 弁理士 石田 純
		(72) 発明者	加茂 尚 静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック・イーブイ・エナジー株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 蓄電池用極板の活物質分離方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板に活物質を塗着または充填した極板をセパレータを介して対向させてなる蓄電池用極板の前記基板から前記活物質を剥離する工程において、

前記蓄電池用極板を溶質として燐酸、エトキシアルコール、重フッ化アンモニウム、スルホン酸、及びキシレンスルホン酸ナトリウムが含まれる水溶液に浸漬することを特徴とする蓄電池用極板の活物質分離方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載の方法において、

前記水溶液中の各溶質の含有比率は、前記燐酸が 15 乃至 20 質量部、前記エトキシアルコールが 3 乃至 7 質量部、前記重フッ化アンモニウムが 2 乃至 6 質量部、前記スルホン酸が 4 乃至 8 質量部、前記キシレンスルホン酸ナトリウムが 1 乃至 3 質量部であることを特徴とする蓄電池用極板の活物質分離方法。

【請求項 3】

請求項 1 記載の方法において、

前記活物質を前記基板から剥離する工程で、前記水溶液を攪拌しながら前記蓄電池用極板を前記水溶液中に浸漬し、剥離面の溶液の状態を一定に保つことを特徴とする蓄電池用極板の活物質分離方法。

【請求項 4】

請求項 1 記載の方法において、

10

20

前記極板を前記水溶液に浸漬後、所定荷重で前記極板表面をブラッシングすることを特徴とする蓄電池用極板の活物質分離方法。

【請求項 5】

請求項 1 記載の方法において、

前記水溶液中の燐酸濃度は、1 . 5 質量 % 以上 2 0 質量 % 以下であることを特徴とする蓄電池用極板の活物質分離方法。

【請求項 6】

請求項 1 記載の方法において、

前記水溶液の温度は、3 0 であることを特徴とする蓄電池用極板の活物質分離方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は携帯電話、ハイブリッド車等に用いられる蓄電池、特にニッケル水素電池やリチウムイオン電池等の、活物質を基板に塗着または充填した極板をリサイクルする際に基板と活物質とを分別する方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、各種機器の電源として蓄電池が使用されており、その種類もニッケル水素電池に代表されるアルカリ二次電池系の蓄電池や、リチウムイオン電池に代表される有機電解質二次電池系の蓄電池等がある。これらの蓄電池は、高信頼性が期待でき、小型軽量化も可能等の理由で、小型電池は各種ポータブル機器用に、大型電池は産業用または自動車駆動用として広く使用されている。

20

【0 0 0 3】

ニッケル水素電池は、負極の活物質として合金の格子内に水素を貯蔵できる水素吸蔵合金を用いて、格子における水素イオンの出し入れを利用して充放電を行う蓄電池である。上記負極活物質として用いられる水素吸蔵合金は、一般的に樹脂である結着剤が水とともに混練され、このペーストを集電体に塗着または充填させることにより負極を形成している。一方、正極はニッケル等の耐アルカリ性の高い金属からなる三次元多孔体を集電体として用い、活物質である水酸化ニッケル粉末を水等を用いてペースト状としたものを集電体に充填することにより形成されることが一般的である。

30

【0 0 0 4】

また、リチウムイオン電池は、黒鉛等のカーボン材を負極活物質に用い、このカーボン材の層間にリチウムイオンを出し入れし、一方、正極には遷移金属酸化物を活物質として用い、充放電反応ではこれら正負極間においてリチウムイオンを受け渡しするロッキングチェア型が一般的である。上記負極はカーボン材を樹脂の結着剤で集電体として用いられている箔に結着させて形成されている。一方、正極は活物質のリチウムイオンと遷移金属との酸化物の粉に非晶質カーボンの導電補助材を加え、樹脂の結着剤で集電体として用いられている箔上に塗布し、乾燥させることにより活物質を結着させて形成されている。

【0 0 0 5】

近年における携帯電話、ビデオムービー等の携帯機器の発展、普及及び H E V (ハイブリッド電気自動車) 等の発展、普及とともに多くの電池が使用され、地球環境保全の立場から、全ての廃棄された電池は回収され再利用 (リサイクル) されなければならないことが要求されている。

40

【0 0 0 6】

これらの回収された電池をリサイクルする場合、蓄電池を粉砕して各素材毎に分別する方法と、一つ一つ各部材を機械的に分解することにより、それぞれの構成部材毎に分ける方法とがある。後者の例として、例えば特許文献 1 がある。特許文献 1 では、各電極に分別された後は、熱衝撃により活物質を集電体から剥離させる方法が開示されている。一方、各極板に分別された後の処理方法としては、特許文献 2 等に、結着材を溶媒によって溶解するとともに超音波で振動を加えることにより、活物質を集電体から剥離させることが

50

開示されている。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開平 1 0 - 2 4 1 7 5 0 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 3 3 5 2 7 6 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

しかしながら、上記特許文献 2 に記載されている方法では、蓄電池を製造する段階において、既にリサイクル時の溶媒を指定した結着剤を使用する必要がある、短くても数年後、車載用であれば十年以上先でしか使用しないリサイクル時の溶媒を指定することは産業上の利用可能性からは程遠く、リサイクルのシステムを運用する場合には非常に困難を伴うものとなる。

10

【 0 0 0 9 】

また、現実的に運用するとすれば、リサイクル業者がそれぞれの蓄電池毎に結着剤の種類を調べて、その蓄電池毎に溶媒を換えて剥離作業をしなければならない。具体的には、特定の結着剤のみに適した溶媒を用いた場合、電池の仕様（結着剤の種類）によってリサイクルする時に溶媒を合わせなければならず、その溶媒の種類は、電池の種類（ニッケル水素蓄電池、リチウムイオン蓄電池等）と電池の仕様（用いた結着剤の種類：ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等）等を考慮した、莫大な種類の溶媒を用意しなければならない。

20

【 0 0 1 0 】

本発明は、上記従来課題に鑑みなされたものであり、汎用的に、電池の極板において、基板（集電板）と活物質層とを簡単に剥離することができる蓄電池用極板の活物質剥離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】

【 0 0 1 1 】

本発明は、基板に活物質を塗着または充填した極板をセパレータを介して対向させてなる蓄電池用極板の前記基板から前記活物質を剥離する工程において、前記蓄電池用極板を溶質として燐酸、エトキシアルコール、重フッ化アンモニウム、スルホン酸、及びキシレンスルホン酸ナトリウムが含まれる水溶液に浸漬することを特徴とする。

30

【 0 0 1 2 】

本発明の 1 つの実施形態では、これら各溶質の含有比率は、質量比で、燐酸が 1 5 乃至 2 0 質量部、前記エトキシアルコールが 3 乃至 7 質量部、前記重フッ化アンモニウムが 2 乃至 6 質量部、前記スルホン酸が 4 乃至 8 質量部、キシレンスルホン酸ナトリウムが 1 乃至 3 質量部であることが好適である。

【 0 0 1 3 】

燐酸含有水溶液の作用については、全てが解明されているわけではないが、燐酸含有水溶液が極板に浸透することにより、基板と活物質層の界面から活物質層が剥離されることが観察されており、これにより基板と活物質の分別が飛躍的に高効率で行えるものと考えられる。

40

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、燐酸含有水溶液を用いることで、極板となった基板と活物質層を容易に剥離することができる。また、特に結着剤や活物質等を選択する必要がないため、産業上の有用性は極めて高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 5 】

以下、図面に基づき本発明の実施形態について説明する。本実施形態では、ニッケル水素蓄電池やリチウムイオン電池等の蓄電池用極板の活物質を、燐酸が含まれる水溶液、よ

50

り具体的には燐酸、エトキシアルコール、重フッ化アンモニウム、スルホン酸、及びキシレンスルホン酸ナトリウムが溶質として含まれる水溶液に浸漬することで基板から剥離する。上記の水溶液をヒータ等で所定温度に維持し、蓄電池用極板を上記水溶液に浸漬する。水溶液中の質量比は、燐酸 15 ~ 乃至 20 質量部、エトキシアルコール 3 ~ 7 質量部、重フッ化アンモニウム 2 ~ 6 質量部、スルホン酸 4 ~ 8 質量部、キシレンスルホン酸ナトリウム 1 ~ 3 質量部である。上記水溶液を攪拌機で攪拌させることで水溶液に水流を形成する。これにより、極板から活物質を短時間で剥離することができる。以下、実施例により具体的に説明する。

【実施例 1】

【0016】

ニッケル水素蓄電池の負極を用いた実施例を示す。本実施例で用いる負極は、Mm (ミッシュメタル)、La、Ni、Co、Al、Mn を混合し、高周波溶解炉で溶解して、LaNi₅ 系合金、具体的には、組成が MmAl_{0.3}Mn_{0.4}Co_{0.75}Ni_{3.55} の水素吸蔵合金のインゴットを作製し、次にアルゴン雰囲気下、1060 で 10 時間加熱処理した。このインゴットを粗粒子に粉碎後、湿式ボールミルを用いて水の存在下で粉碎し、目開き 75 μm の篩に通して、平均粒径 20 μm の水素吸蔵合金からなる合金粉末を得た。

【0017】

次に、得られた合金粉末 100 質量部に対して、結着剤としてカルボキシメチルセルロース (CMC) とスチレンブタジエンゴム (SBR) の混合物を 5 質量% 混合して水素吸蔵合金ペーストを作製した。この水素吸蔵合金ペーストをパンチングメタルからなる基板の両面に塗布し、120 の乾燥炉で乾燥させた後、200 kgf/cm² の圧力をかけて圧延し、極板の寸法に切断して水素吸蔵合金負極を作製した。この負極板を用いて、蓄電池用電極における活物質の基板からの剥離試験に用いた。

【0018】

図 1 に、剥離試験に用いた浸漬装置の構成を示す。ステンレス製の湯煎槽 10 に湯 12 を入れ、ヒータ 14 で湯煎の温度を調整した。湯 12 の中にポリプロピレン製の攪拌槽 16 を入れ、攪拌槽 16 内に上記水溶液 18 を入れ、極板 20 を水溶液 18 に浸漬させた。水溶液 18 はスクリュウ 22 及びモータ 24 からなる攪拌機で攪拌させた。スクリュウ 22 は例えば 2 枚羽根スクリュウであり、モータ 24 により 560 rpm で回転駆動され水溶液 18 を攪拌した。水溶液 18 の温度を温度センサ 26 で検出し、温度センサ 26 で検出した水溶液 18 の温度を温度コントローラ 28 に供給して所望の温度となるようにヒータ 14 を制御した。

【0019】

ここで用いる水溶液 18 は、本発明に係る溶質を含むものであり、具体的には燐酸 16 質量%、エトキシアルコール 7 質量%、重フッ化アンモニウム 6 質量%、スルホン酸 8 質量%、キシレンスルホン酸ナトリウム 3 質量%、残部が水である原液をそれぞれ、5、10、15、20、30、40、50、75、100 質量% 含有する水溶液であり、水溶液 18 の温度を 30、40、50 にそれぞれ設定した。極板 20 を水溶液 18 に浸漬させ、変化の状態を観察した。合金膜の変化の始まりと完全剥離までの時間を計測した。なお、1 枚あたりのテスト時間は最長 90 分とし、90 分で完全剥離しない場合は残留率を算出した。残留率は、

残留率 (質量%) = (作業後重量 - 0.86 g) / (作業前重量 - 0.86 g) × 100
ここに、0.86 g は基板の平均重量である。水溶液 18 の総量は 1200 ミリリットルとし、各条件毎に新液を使用した。各液毎にテスト回数 n = 3 まで使用した。但し、液中に残った合金は n = 1 終了時に濾過して除去した。

【0020】

図 2 に、テスト結果を示す。図において、横軸は水溶液中の原液の質量% (以降、液濃度 (%) と称す) であり、縦軸は浸漬時間 (min) である。図中三角印は水溶液 18 の温度が 30、40、50 における合金膜の変化の始まり時間を示し、丸印は 30、40、50 における合金膜の完全剥離時間を示す。例えば、濃度 5% では 30 に

10

20

30

40

50

において28分で変化が開始したが90分経過しても完全剥離しなかった。40において15分で変化が開始したが90分経過しても完全剥離しなかった。50において17分で変化が開始したが90分経過しても完全剥離しなかった。濃度30%では30において25分で変化が開始し47分で完全剥離した。40において15分で変化が開始し70分で完全剥離した。50において10分で変化が開始し73分で完全剥離した。濃度100%では30において30分で変化が開始し39分で完全剥離した。40において18分で変化が開始し38分で完全剥離した。50において10分で変化が開始し37分で完全剥離した。

【0021】

図2より、表面変化は温度が高いほど早く現れることがわかり、濃度による差はあまりないことがわかる。また、完全剥離までの時間は、100%、75%では温度による差はほとんどなく、濃度が低いほど40、50の条件は時間がかかるようになり、その差が大きくなる。特に、30と40、50との条件に大きな差が生じている。濃度30%の50、濃度20%の40、濃度10%の30の条件以下では90分間の完全剥離は不可能であった。また、30では表面変化から完全剥離に至るまでの時間が短いに対し、40、50では表面変化から剥離に至るまでの時間が長い。40、50では浸漬中に合金膜表面からの発泡が観察された。

【0022】

90分で完全剥離しない場合の残留率(質量%)は以下のとおりであった。

5% - 30 : 58.1

5% - 40 : 75.0

5% - 50 : 73.1

10% - 40 : 63.6

10% - 50 : 40.0

15% - 40 : 29.8

15% - 50 : 32.2

20% - 50 : 8.5

【0023】

なお、剥離後の合金の状態は、30以下の温度条件では膜状に剥離したのに対し、40以上の条件では粉状に剥離しているのが観察された。

【0024】

以上より、総合的に30程度の条件が短時間の剥離に有効であり、30%以上の濃度が有効であることが確認された。

【実施例2】

【0025】

上記の実施例1において、水溶液に極板を5分間浸漬した後、さらに極板の両面にそれぞれ2分間ずつブラッシングを実施した。これを1サイクルとし、合金膜が完全に剥離するまで繰り返した。1サイクル終了毎に水分を除去し重量を測定した。なお、ブラッシングは575gのウェイトでブラシに荷重を印加しながら実施した。

【0026】

図3に、ブラッシング装置の構成を示す。ステージ30上に極板20を固定し、ステージ30を駆動部34で左右に往復駆動する。ブラシ32を極板20に当接させ、加重印加部36から所定の荷重(575g)を印加してブラッシングする。なお、ブラシ32はビニール製洗浄ブラシであり、ステージ30は100mm間の往復運動(60往復/min)とした。上記の水溶液に極板を浸漬させず、単にブラッシングするだけでは合金膜に変化は見られないことは予め確認した。また、超音波による剥離も試みたが、超音波による剥離の促進効果は得られなかった。

【0027】

図4乃至図9に、テスト結果を示す。各図において、横軸は浸漬時間(min)であり(1サイクル5分間の浸漬であるからサイクル数を示すともいえる)、縦軸は残留率(質

10

20

30

40

50

量%)である。図4は液濃度20%の場合、図5は30%の場合、図6は40%の場合、図7は50%の場合、図8は75%の場合、図9は100%の場合である。図5において、15では25分で残留率が0になり、30、40及び50では15分で残留率が0となる。また、図9において、30、40、50とも10分で残留率が0となる。

【0028】

これらの図より、100%～40%までは温度による差がほとんど見られないことがわかる。また、30%～15%では完全剥離までの時間に大きな差はないが、途中の減少率にバラツキが見られる。また、10%、5%では完全剥離までの時間に差が生じている。さらに、剥離後の合金の状態は実施例1に示すブラッシングなしの場合と同様であり、40、50では粉状に剥離し、30では膜状に剥離しているのが観察された。

【0029】

以上より、ブラッシングを併用することで完全剥離までの時間を短縮することができることが確認された。また、温度としては30程度が自然剥離として安定しており、濃度としては30%以上の濃度の剥離能力に大きな差がないため30%程度あればよいことが確認された。

【実施例3】

【0030】

リチウムイオン電池の極板を用いた実施例を示す。正極として、正極活物質(コバルト酸リチウム(LiCoO_2))導電剤(カーボンブラック(CB))及び結着剤(ポリフッ化ビニリデン(PVDF))を水と混合して正極活物質ペーストを調製した。このペーストは、 LiCoO_2 :CB:PVDF=ほぼ85:10:5の質量比で含有する。厚さ約15 μm のアルミニウム箔(正極集電体)の両面に上記で得られた正極活物質ペーストを塗布し、次に全体の厚さが約37 μm となるようにプレスした。このようにして正極シートを作製した。

【0031】

また、負極として、負極活物質(カーボンブラック(CB))及び結着剤(ポリフッ化ビニリデン(PVDF))を水と混合して負極活物質ペーストを調製した。このペーストは、CB:PVDFをほぼ90:10の質量比で含有する。厚さ約15 μm の銅箔(負極集電体)の両面に上記で得られた負極活物質ペーストを塗布し、次に全体の厚さが約37 μm となるようにプレスした。このようにして負極シートを作製した。

【0032】

正極シート及び負極シートを、実施例1と同様の溶質比率を有し、液濃度が0、5、10、20、50%の溶液中に浸漬して30分さらしたところ、表1の結果を得た。表1において、分母は試験に供した試料数、分子は剥離した試料数を表す。リチウムイオン蓄電池の場合、基板が金属箔であるため活物質が層状に剥離しやすく、剥離が起こったものについては基板上に活物質が残ることはほとんどなかった。

【0033】

【表1】

		液濃度				
		0% (水)	5%	10%	20%	50%
液温度	30℃	0/50	45/50	49/50	50/50	50/50
	40℃	0/50	46/50	50/50	50/50	50/50
	50℃	0/50	48/50	50/50	50/50	50/50

【0034】

<比較例1>

上記の各実施例で用いた水溶液 18 の効果を確認すべく、水（精製水）を用いて剥離試験を行った。水に極板を 90 分間浸漬させ経過を観察した。温度は 15 及び 100 とした。その結果、浸漬前後の重量にほとんど変化がなく、ほとんど剥離していないことが確認された。

【0035】

< 比較例 2 >

水に極板を 5 分間浸漬させ、極板の両面をそれぞれ 2 分間ブラッシングした。ブラッシングは 575 g のウェイトで荷重を印加させながら行った。これを 1 サイクルとし、繰り返し実行した。1 サイクル終了後水分を除去し、重量を測定した。温度は 15 及び 100 とした。3 回の試験結果を残留率（質量％）として以下に示す。

15 : 97.1、96.7、98.1

100 : 99.3、99.7、99.0

このように、いずれもほとんど変化がなく、剥離してないことが確認された。なお、若干の重量減少は端部の欠けによるものであった。

【0036】

以上の比較例より、水（精製水）では合金膜の剥離は極めて困難であり、たとえ荷重を印加してブラッシングを行っても同様に困難であることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図 1】実施形態のテスト装置の構成図である。

【図 2】実施例のテスト結果（ブラシ無し）を示すグラフ図である。

【図 3】実施例のブラッシング装置の構成図である。

【図 4】実施例のテスト結果（ブラシ有り：濃度 20％）を示すグラフ図である

【図 5】実施例のテスト結果（ブラシ有り：濃度 30％）を示すグラフ図である。

【図 6】実施例のテスト結果（ブラシ有り：濃度 40％）を示すグラフ図である。

【図 7】実施例のテスト結果（ブラシ有り：濃度 50％）を示すグラフ図である。

【図 8】実施例のテスト結果（ブラシ有り：濃度 75％）を示すグラフ図である。

【図 9】実施例のテスト結果（ブラシ有り：濃度 100％）を示すグラフ図である。

【符号の説明】

【0038】

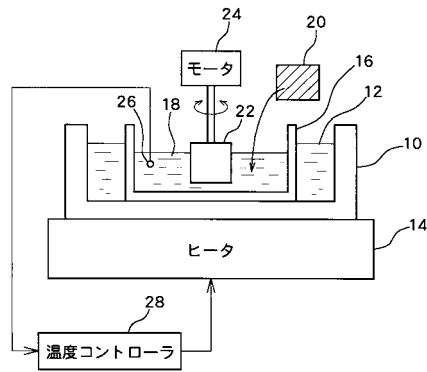
10 湯煎槽、14 ヒータ、16 攪拌槽、18 水溶液、20 極板、22 スクリュー、24 モータ、26 温度センサ、28 温度コントローラ、30 ステージ、32 ブラシ、34 駆動部、36 荷重印加部。

10

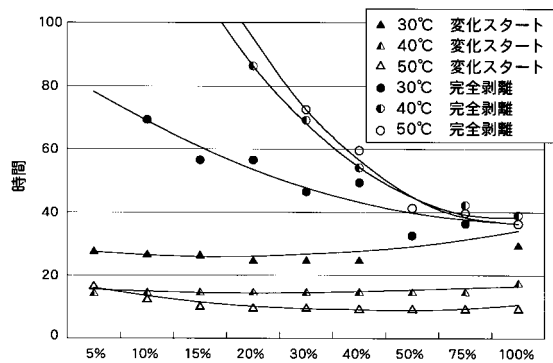
20

30

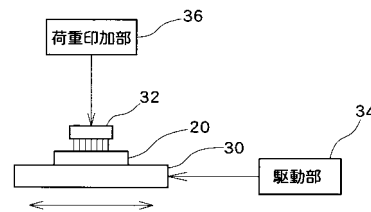
【図 1】



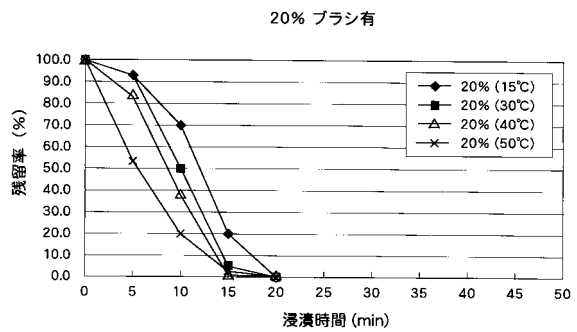
【図 2】



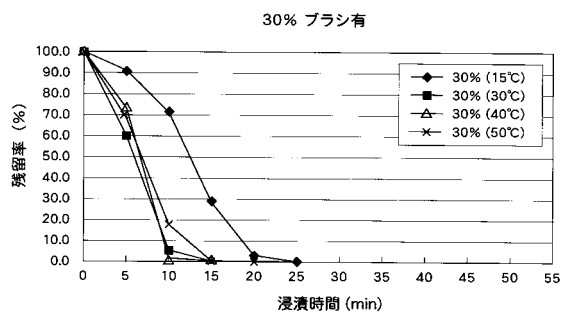
【図 3】



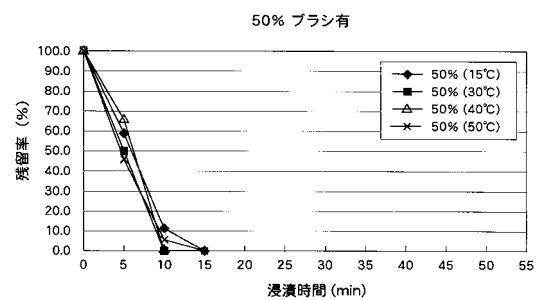
【図 4】



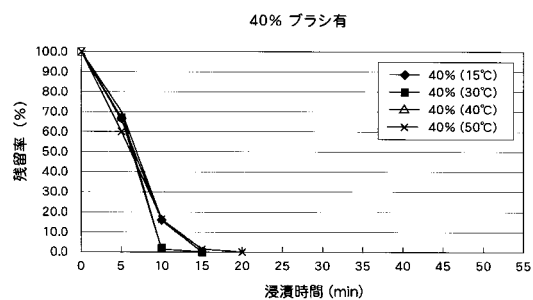
【図 5】



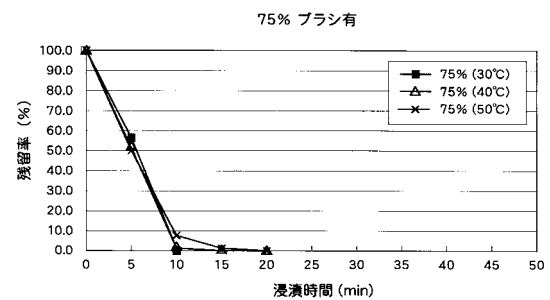
【図 7】



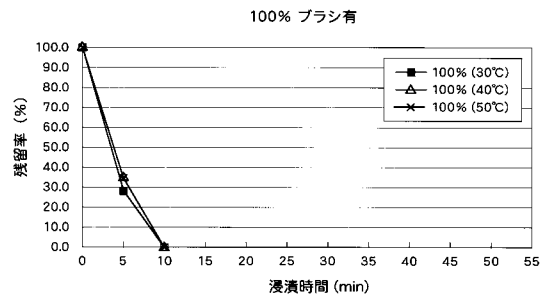
【図 6】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

- (72)発明者 宿利 恭一
神奈川県相模原市清新 8 - 1 1 - 1 株式会社オメガテクノモデリング内
- (72)発明者 倉本 俊司
神奈川県相模原市清新 8 - 1 1 - 1 株式会社オメガテクノモデリング内

審査官 長谷山 健

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 2 5 5 8 6 2 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 9 7 0 7 6 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 9 7 1 4 9 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 1 0 / 5 4