

(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2011-108618

(P2011-108618A)

(43) 公開日 平成23年6月2日(2011.6.2)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 M 10/54 (2006.01)		H O 1 M 10/54		4 K O O 1
C 2 2 B 7/00 (2006.01)		C 2 2 B 7/00	C	5 H O 3 1
C 2 2 B 5/04 (2006.01)		C 2 2 B 5/04		
C 2 2 C 19/00 (2006.01)		C 2 2 B 7/00	F	
		C 2 2 C 19/00	F	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)				

(21) 出願番号	特願2010-103457 (P2010-103457)	(71) 出願人	000006183
(22) 出願日	平成22年4月28日 (2010.4.28)		三井金属鉱業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2009-244249 (P2009-244249)		東京都品川区大崎1丁目11番1号
(32) 優先日	平成21年10月23日 (2009.10.23)	(74) 代理人	110000707
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所
		(72) 発明者	蔭井 慎也
			広島県竹原市塩町1-5-1 三井金属鉱業株式会社内
		(72) 発明者	宮之原 啓祐
			広島県竹原市塩町1-5-1 三井金属鉱業株式会社内
		(72) 発明者	井上 秀利
			広島県竹原市塩町1-5-1 三井金属鉱業株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 廃ニッケル水素電池から回収された負極活物質或いは負極活物質主体組成物を、負極活物質構成元素の合金溶湯に投入して加熱溶解させる際に溶解効率を高めることができる方法を提案する。

【解決手段】 負極主体回収物と同時又は順次にアルミニウムを合金溶湯に加えることで、負極活物質或いは負極活物質主体組成物の溶解効率を飛躍的に高めることができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

廃ニッケル水素二次電池から得られた負極主体回収物を、水素吸蔵合金構成元素からなる溶湯に加えて加熱溶解させて水素吸蔵合金組成物を製造する方法において、負極主体回収物と同時又は順次にアルミニウムを溶湯に加えることを特徴とする水素吸蔵合金組成物の製造方法。

【請求項 2】

廃棄された水素ニッケル電池を解体し、その中から選別回収した負極主体回収物を、還元雰囲気中で加熱処理することにより当該回収物中の水酸化物を還元させた後、当該回収物を非酸化性雰囲気中で加熱して炭素を除去した後に得られる負極主体回収物と同時又は順次にアルミニウムを溶湯に加えることを特徴とする請求項 1 記載の水素吸蔵合金組成物の製造方法。

10

【請求項 3】

廃ニッケル水素電池から負極主体回収物を選別する負極回収工程と、該負極主体回収物中に含まれる正極活物質を還元する還元工程と、負極主体回収物から炭素を除去する脱炭素工程と、負極主体回収物と同時又は順次にアルミニウムを溶湯に加えて加熱溶解させる溶解工程と、溶解した本負極主体回収物等を鑄造する鑄造工程と、を備えた水素吸蔵合金組成物の製造方法。

【請求項 4】

廃ニッケル水素電池を失活化させた後、負極主体回収物を選別する負極回収工程と、極性溶液中に本負極主体回収物のアルカリ塩を低減する洗浄工程と、次に乾燥させる乾燥工程と、該負極主体回収物中に含まれる正極活物質を還元する還元工程と、負極主体回収物から炭素を除去する脱炭素工程と、負極主体回収物と同時又は順次にアルミニウムを溶湯に加えて加熱溶解させる溶解工程と、溶解した本負極主体回収物等を鑄造する鑄造工程と、を備えた水素吸蔵合金組成物の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、使用済の廃ニッケル水素二次電池から新たに水素吸蔵合金組成物を製造する方法に関する。

30

【背景技術】**【0002】**

廃ニッケル水素二次電池から有価金属であるニッケル、コバルト及び希土類金属等を回収する方法として、例えば、電池を破砕、解砕、篩分した後、粗粒部（プラスチック、鉄、ニッケル基板等）と細粒部（水酸化ニッケル、水素吸蔵合金）とに分離し、細粒部をアルカリ金属を含んだ硫酸で溶解し、コバルト含有ニッケル溶解液から不純物を除去した後、電解処理して金属ニッケル及びニッケル - コバルト合金を回収する方法が提案されている（特許文献 1）。

40

【0003】

このようにして廃ニッケル水素二次電池から有価金属を回収する際、回収した有価金属中の炭素含有量を少なくすることで回収有価金属の用途が広がるため、有価金属、特に水素吸蔵合金構成元素の回収に当たっては回収される有価金属中の炭素含有量を少なくすることが好ましいという知見が報告されている。例えば特許文献 2 には、不活性ガス雰囲気或いは水素ガス雰囲気中で回収した有価物を脱炭素すると、酸化され易い希土類元素（La、Ce、Pr、Nd、Sm等の希土類元素）などを比較的酸化することなく、該有価物中に含まれる炭素を除去することができるという知見が開示されている。

【0004】

しかし、廃ニッケル水素電池から水素吸蔵合金構成元素を回収する場合に、負極活物質

50

を多く含む負極主体回収物を水素ガス雰囲気中で加熱処理すると、その中に僅かに含まれる正極活物質、特に水酸化ニッケルなどの水酸化物が希土類（L a、C e、P r、N d、S m等）を酸化するため、他の水素吸蔵合金構成元素に比べ希土類の回収率が低くなることが次第に分かってきた。

そこで特許文献3に係る発明は、希土類の回収率を高く維持することができる水素吸蔵合金構成元素の回収方法として、水素吸蔵合金構成元素を含有した負極主体回収物を還元雰囲気中で加熱処理することにより当該負極主体回収物中の水酸化物を還元させた後、当該負極主体回収物を非酸化性雰囲気中で加熱して炭素を除去する工程を包含する水素吸蔵合金構成元素の回収方法を提案している。

【0005】

10

また、特許文献4は、水素吸蔵合金を負極活物質とするアルカリ二次電池から有用金属を回収方法として、水素吸蔵合金を負極活物質とするアルカリ二次電池を、粉碎及び／又は解体し、得られた粉碎物及び／又は解体物を、還元剤の存在下、200以上の条件で、露点を0以下に制御しながら加熱分解及び還元し、得られた物質から亜鉛、リチウム、カリウム等の高揮発性金属及びその化合物を揮発除去する有用金属回収方法を提案している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

20

【特許文献1】特開平9-82371号公報

【特許文献2】特開2002-327215号公報

【特許文献3】特開2005-113226号公報

【特許文献4】特開2001-131647号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、廃ニッケル水素二次電池から新たに水素吸蔵合金組成物を製造（リサイクル）する場合、廃ニッケル水素二次電池から、負極を多く含む負極主体回収物を回収し、当該回収物を前述のように還元処理や脱炭素処理した後、これを負極活物質構成元素の溶湯（「合金溶湯」とも称する）に投入して加熱溶解させ、得られた溶湯を鑄造して新たな水素吸蔵合金組成物を製造することが考えられる。しかし、実際に合金溶湯に負極主体回収物を投入して加熱溶解させてみると、負極主体回収物の溶解が進まず、歩留りを高めることが難しいという課題が明らかになってきた。

30

【0008】

そこで本発明は、廃ニッケル水素電池から回収された負極主体回収物を、負極活物質構成元素の合金溶湯に投入して加熱溶解させる際の溶解効率を高めることができる新たな方法を提供せんとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

40

本発明は、廃ニッケル水素二次電池から得られた負極主体回収物を、水素吸蔵合金構成元素からなる溶湯に加えて加熱溶解させて水素吸蔵合金組成物を製造する方法において、負極主体回収物と同時又は順次にアルミニウムを溶湯に加えることを特徴とする水素吸蔵合金組成物の製造方法を提案する。

【0010】

廃ニッケル水素二次電池から得られた負極主体回収物を、水素吸蔵合金構成元素からなる溶湯に加える際、負極主体回収物と同時又は順次にアルミニウムを溶湯に加えることにより、負極主体回収物の溶解効率を飛躍的に高めることができることが分かった。

【発明を実施するための形態】

【0011】

50

次に、本発明の好適な実施形態の一例として、廃ニッケル水素電池から水素吸蔵合金構

成元素を回収して新たな水素吸蔵合金組成物を製造する方法について説明する。ただし、本発明の範囲が下記説明する実施形態に限定するものではない。

【0012】

本発明の好適な実施形態の一例（以下「本実施形態」という）としての水素吸蔵合金組成物の製造方法は、廃ニッケル水素電池を必要に応じて失活化させた後、水素吸蔵合金構成元素を含有する組成物、すなわち負極活物質を多く含む負極主体回収物（「本負極主体回収物」と称する）を選別し（負極回収工程）、次に必要に応じて、水等の極性溶液で本負極主体回収物を洗浄してアルカリ金属塩濃度を低減させ（洗浄工程）、次にさらに必要に応じて乾燥させた後（乾燥工程）、本負極主体回収物中に含まれる正極活物質を還元し（還元工程）、次いで本負極主体回収物から炭素を除去し（脱炭素工程）、得られた本負極主体回収物と共にアルミニウムを、水素吸蔵合金構成元素からなる溶湯（「合金溶湯」と称する）に加えて加熱溶解させ（溶解工程）、そして、必要に応じて溶解した本負極主体回収物等を鑄造することにより（鑄造工程）、新たな水素吸蔵合金組成物を製造するという方法である。

10

【0013】

ここで、本発明において「負極主体回収物」とは、負極活物質を多く含む回収物の意であり、具体的には負極構成物質を50質量%以上、好ましくは負極活物質を50質量%以上、特に好ましくは負極活物質を80質量%以上含む回収物であり、負極構成物質からなる回収物も包含する。

20

【0014】

（負極回収工程）

廃ニッケル水素電池から本負極主体回収物を選別回収するには、例えば廃ニッケル水素電池を失活化させた後に解体し、その中から水素吸蔵合金構成元素をより多く含有する本負極主体回収物を選別回収すればよい。

【0015】

ニッケル水素電池から本負極主体回収物を回収する方法としては、従来方法と同様に行えばよい。例えば、該電池を失活化させた後、剪断破砕機を用いて破砕し、解砕機を用いて湿式法で解砕を行い、次いで所定の篩（例えば24メッシュ）で分級すれば、分級物として負極主体回収物を選別することができる。一般的に分級後、細かい方に負極活物質が多く含まれ、粗い方に正極活物質が多く含まれる傾向がある。但し、本負極主体回収物の回収方法をかか方法に限定するものではない。

30

【0016】

なお、負極活物質は、ミッシュメタル（「Mm」ともいう）を含有する水素吸蔵合金であることが重要であり、ミッシュメタル及びニッケルを含有する水素吸蔵合金であるのが好ましい。より具体的には、Mmを含有するAB₅型水素吸蔵合金、Mmを含有するAB₂型水素吸蔵合金、中でも、Bサイトの金属として、例えばNi及びAlを含有し、その他にMn、Co、Fe、Ti、Mg、V、Zn及びZrのいずれか、或いはこれらの二種類以上の組合せを含有する合金を例示することができる。

ミッシュメタル（Mm）とは、希土類元素（レア・アース）が含まれた合金であり、AB₅型水素吸蔵合金においてはAサイトを構成する金属であり、本発明においては、La、Ce、Nd及びPrからなる群のうちの一種又は二種以上を含む合金を意図している。

40

【0017】

電池を失活化させるとは、電池として機能させなくすることを意味する。失活化させる方法としては、液体窒素や冷凍機などで電解液を凍らせて機能させなくする方法や、酸性溶液に入れて故意に短絡させる方法など、任意である。

【0018】

（洗浄工程）

殆どのニッケル水素電池では、電解液として水酸化カリウムを含むアルカリ性水溶液が用いられているため、本負極主体回収物にはアルカリ性水溶液が付着している可能性がある。アルカリ性水溶液が付着した本負極主体回収物を加熱処理すると、ミッシュメタル（

50

M m) が酸化してミッシュメタル (M m) の回収率が低下するばかりか、後の溶解工程で溶解性が低下したり、ドロスが生じたりするため、還元工程の前に予め本負極主体回収物からアルカリ金属塩を除去しておくのが好ましい。

【0019】

アルカリ金属塩を除去する方法としては、0 ~ 100 の水や弱酸性の水溶液等の極性溶液を用いて、本負極主体回収物を洗浄することにより、水酸化カリウム (KOH) などのアルカリ金属塩を除去するのが好ましい。この際、洗浄処理は必要に応じて繰り返し行うのが好ましい。

但し、水酸化カリウム (KOH) などのアルカリ金属塩を除去することができれば、他の方法を採用してもよい。

10

【0020】

本工程後、Kの含有量を0.02%未満、特に0.015%未満、中でも特に0.01%未満とするのが好ましい。K量が0.02%未満であれば、歩留りをさらに良くすることができるほか、潮解性により合金表面が酸化され難いため、後の水酸基除去工程において雰囲気露点を0以下に制御する必要がない。

【0021】

(乾燥工程)

上記のように水或いは他の極性溶液を用いて本負極主体回収物を洗浄する場合には、その後乾燥を行うのが好ましい。

なお、前記工程で付着した水或いは他の極性溶液は、次の還元工程でも除去することが可能であるから、本乾燥工程を省略することは可能であるが、次工程では低減させる目的物質が異なるため、効率を考えると本乾燥工程を介在させるのが好ましい。

20

【0022】

乾燥方法は任意であり、自然乾燥させてもよいし、乾燥装置内に保管乃至通過させて乾燥させるようにしてもよい。

【0023】

(還元工程)

次に、本負極主体回収物を還元雰囲気中で加熱処理して、当該回収物中に含まれる正極活物質、特に水酸化物、中でも特に水酸化ニッケル (例えばNi(OH)₂) や水酸化コバルトなどを還元するのが好ましい。

30

【0024】

還元方法としては、還元雰囲気中で加熱処理すればよいが、好ましくは水素雰囲気中で100 ~ 350、好ましくは160 ~ 240、更に好ましくは200 ± 20で加熱する。この際、加熱温度が100以上であれば、反応速度が著しく遅くなることがない。また、加熱温度が220以下であれば、希土類の酸化を約100%程度防ぐことができるが、X線回折によるCeO₂のピーク強度から推定すると、250では希土類の約1割程度が、400では約2割程度が酸化する可能性があるから、少なくとも2割程度の希土類の酸化損失を許容する場合は、350までの温度で加熱して反応促進を図るのが好ましい。

水素雰囲気は、水分や酸素等の酸化性不純物が少ない高純度の水素ガスからなる雰囲気が好ましいが、特に制限するものではない。

40

【0025】

反応装置としては、ガスを密閉する密閉式、ガスを流動させる流動式のいずれも使用可能であるが、密閉式の場合には水蒸気等によって還元ガスの分圧が徐々に低下することになるから工業的には流動式の方が好ましい。

また、加熱手段としては、電熱加熱、ガス燃焼加熱、その他の加熱手段のいずれでもよい。

なお、還元ガスとしては、水素ガスのほかにも、アンモニア分解ガス、その他のガスを使用することができるが、一酸化炭素は450以下ではNi及びCoを還元することができない。水素ガスは、次の工程の脱炭素工程にも使用できるため共通の反応炉 (一炉)

50

で処理することができる点からも特に好ましい。

【0026】

(脱炭素工程)

次に、前記の如く還元処理された本負極主体回収物を、非酸化性雰囲気中で加熱処理し、負極主体回収物中に含まれる炭素を、少なくともその一部を炭化水素ガス化させて除去するのが好ましい。

【0027】

非酸化性雰囲気とは、加熱により、実質的に金属や合金を酸化することなく炭素を還元等により除去できる雰囲気を意味し、不活性ガス雰囲気、水素ガス雰囲気、水蒸気雰囲気、不活性ガス - 水蒸気雰囲気及び不活性ガス - 水蒸気 - 水素ガス雰囲気の中から適宜選択することができる。不活性ガスには、アルゴン、窒素及びヘリウム等が含まれ、非酸化性雰囲気としては還元雰囲気である水素ガス雰囲気が特に好ましい。

10

【0028】

脱炭素工程における加熱条件は、好ましくは350～1050 で5分～10時間である。この際、750 以上で加熱することにより、反応速度を速めることができる。

【0029】

不活性ガス雰囲気下での加熱処理により、本負極主体回収物に含まれる酸素、水素及び水蒸気が還元的又は酸化的に作用し、少なくとも一部の炭素を炭化水素や二酸化炭素などのガスとして除去することができる。なお、水素ガス雰囲気では、本負極主体回収物の少なくとも一部の炭素が水素により還元されて低級炭化水素等に転化され回収物から除去されることになる。

20

【0030】

このように脱炭素工程を行うことにより、炭素濃度を1000ppm(0.1質量%)以下、条件によっては100ppm(0.01質量%)以下に低減することができる。

【0031】

(溶解工程)

次に、本負極主体回収物と共に、すなわち本負極主体回収物と同時又は順次にアルミニウムを、水素吸蔵合金構成元素からなる合金溶湯に加えて加熱溶解させることが重要であり、必要に応じて当該工程において所望の組成となるように調合(「組成調合」という)するのが好ましい。

30

【0032】

この際、本負極主体回収物と同時又は順次にアルミニウムを合金溶湯に加える手段としては、例えば、本負極主体回収物にアルミニウム(A1)を混合し、混合状態のまま合金溶湯に加えてもよいし、或いは、アルミニウムを先に合金溶湯に加え、その直後に本負極主体回収物を合金溶湯に順次加えてもよいし、或いは、本負極主体回収物を先に合金溶湯に加え、その直後にアルミニウムを溶湯に順次加えるようにしてもよい。いずれにしても、合金溶湯中において、アルミニウムが溶湯中で溶融した付近に本負極主体回収物を存在させることが重要である。

【0033】

なお、アルミニウムを先に溶湯に添加し、“その直後に”本負極主体回収物を溶湯に順次加える、或いは、本負極主体回収物を先に溶湯に添加し、“その直後に”アルミニウムを溶湯に順次加える場合の“直後”とは、いずれを先に添加しても一定時間溶湯上に浮いた状態となるため、それらが浮いている間に、好ましくは浮いている範囲内に加えるという意味である。

40

【0034】

加熱溶解を行う装置(炉を含む)は任意である。例えば、高周波溶解炉、低周波溶解炉を用いて加熱溶解することができる。

また、本負極主体回収物を加える合金溶湯は、水素吸蔵合金構成元素からなる溶湯であればよく、その組成は適宜調整可能である。負極活物質を溶融してなる溶湯であっても、負極活物質を作製するための母合金からなる溶湯であってもよい。

50

【 0 0 3 5 】

このように本負極主体回収物と同時又は順次にアルミニウムを合金溶湯に加えて加熱溶解させることで、本負極主体回収物の溶解効率、特に溶解率を顕著に高めることができる。なぜ溶解効率が高まるのかの原因を究明できていないが、次のように推察することができる。すなわち、本負極主体回収物が合金溶湯に加えられて溶解するのは、単に熱溶解されているのではなく、表面の酸化物などが還元されて溶湯に溶解されるものと考えられる。アルミニウムは水素吸蔵合金構成元素の中では比較的融点が高い。また、溶解時には高い反応熱により金属酸化物を還元する性質がある。よって、高温の溶湯中で溶解したアルミニウムによって溶湯の粘性が低下すると共に、溶解時の反応熱により混合状態の本負極主体回収物が還元されて負極主体回収物の溶解効率が飛躍的に高まるものと推察することができる。

10

【 0 0 3 6 】

本負極主体回収物と共に合金溶湯に加えるアルミニウムは、金属アルミニウム或いはアルミニウム合金であればよい。効果の観点から、金属アルミニウムであるのがより好ましい。

本負極主体回収物と共に合金溶湯に加えるアルミニウムは、粒状又は粉状であるのが好ましく、中でも粒度が2 mm ~ 10 mm、すなわち網目の大きさが2 mm ~ 10 mmの篩を使って分級されるアルミニウム粒であるのが好ましい。

この際、加えるアルミニウム量は、本負極主体回収物の溶解率を高める観点から、本負極主体回収物の10質量%以上、特に20質量%以上、中でも特に30質量%以上とするのが好ましい。

20

【 0 0 3 7 】

本負極主体回収物とアルミニウムとを混合し、混合状態のまま合金溶湯に加える場合、混合状態のまま直接、合金溶湯に投入してもよいが、そのまま溶湯に投入すると溶湯上に当該混合物が浮いてしまって溶解が進まない可能性があるため、アルミニウムやニッケル、マグネシウムなどの水素吸蔵合金構成元素の一種又は二種以上からなる部材で、当該混合物を束ねて溶湯に投入するのがより一層好ましい。

この際、本負極主体回収物を束ねる部材の形状は、特に限定するものではなく、例えば袋状、筒状、紐状、バンド状、リボン状、その他の形状であればよく、網や箔で包むようにしてもよい。具体的には、アルミニウム箔で当該混合物を包んで溶湯中に投入すればよい。

30

【 0 0 3 8 】

本負極主体回収物を溶解する温度、言い換えれば合金溶湯の溶湯温度は1200 ~ 1600 であるのが好ましく、特に1300 ~ 1550 、中でも特に1400 ~ 1500 であるのが好ましい。

また、溶解工程は、有価金属、すなわち水素吸蔵合金構成元素の酸化を抑制するために、アルゴン中等の不活性ガス雰囲気で行うのが好ましい。

【 0 0 3 9 】

また、本溶解工程において組成調合する場合には、予め本負極主体回収物の元素量を分析しておき、この本負極主体回収物の元素量と、本負極主体回収物と共に加えるAl量と、合金溶湯の元素量との合計値が目的とする製造物の組成となるように、合金溶湯の組成及び量と、本負極主体回収物と共に加えるAl量と、本負極主体回収物の投入量とを調整するようにするのが好ましい。

40

また、水素吸蔵合金元素の一種又は二種以上からなる部材で束ねて溶湯に投入する場合には、束ねる部材の元素量を分析しておき、これを加えた合計元素量を調整するのが好ましい。

この際、本負極主体回収物と共にAlを加えて短時間で加熱溶解させた後、さらにNiやCo等の水素吸蔵合金構成元素を添加して、目的とする組成となるように調整してもよい。

【 0 0 4 0 】

50

(鑄造工程)

前記溶解工程において本負極主体回収物を加熱溶解して得られた溶湯は、必要に応じて鑄型に注入し、所望の形状に鑄造することができる。

但し、鑄造工程を省略することもできる。

また、例えば本実施形態の製造目的が母合金、すなわち、そのまま負極活物質として使用可能な水素吸蔵合金を製造するのではなく、後で適宜成分を加えて組成調整して水素吸蔵合金を製造するための中間材料としての合金(「母合金」と称する)を製造することにある場合は、上述のように鑄造することもできるし、また、母合金の溶湯を一旦製造した後、この母合金に適宜成分を加えて水素吸蔵合金の組成に調製した後、上述のように鑄造することもできる。

10

【0041】

鑄造工程においても、有価金属、すなわち水素吸蔵合金構成元素の酸化を抑制するために、アルゴン中等の不活性ガス雰囲気で行うのが好ましい。

【0042】

(製品としての水素吸蔵合金組成物)

本実施形態で製造する水素吸蔵合金組成物は、前述の組成調合によって、ニッケル水素電池の負極活物質として利用することができる水素吸蔵合金組成物とすることもできるし、また、母合金、すなわち負極活物質用母合金として利用することができる水素吸蔵合金組成物とすることもできる。

ニッケル水素電池の負極活物質として利用することができる水素吸蔵合金組成物を製造する場合には、適宜成分、すなわち例えばLa、Ce、Nd、Pr、Ni、Al、Mn、Co、Fe、Ti、V、Zn、Mg、Cu、Y、Rb、Gd、Tm、Lu及びZrなどのいずれか、或いはこれらの二種類以上の組合せを加えて溶解して合金を製造し、ニッケル水素電池の負極活物質として利用することができる水素吸蔵合金組成物を製造すればよい。

20

【0043】

(その他)

本実施形態では、廃ニッケル水素電池から取り出した原料回収物を出発原料としているが、水素吸蔵合金元素の一種又は二種以上からなる基板と水素吸蔵合金層とからなる部材を選択的に取り出すことができれば廃ニッケル水素電池から取り出した原料に限定するものではない。例えば、ヒートポンプ、太陽・風力などの自然エネルギーの貯蔵装置、水素貯蔵装置、アクチュエータ、燃料電池などにおいて、水素吸蔵合金元素の一種又は二種以上からなる基板と水素吸蔵合金層とからなる部材を選択的に取り出すことができれば、これを出発原料とすることも可能である。

30

【0044】

(用語の説明)

本発明において、「水素吸蔵合金」とは、 $LaNi_5$ に代表される AB_5 型合金、 $ZrV_{0.4}Ni_{1.5}$ に代表される AB_2 型合金、そのほかAB型合金や A_2B 型(A_2B_7 含む)合金など様々な合金を包含する。

「水素吸蔵合金構成元素」とは、水素吸蔵合金を構成する元素のうちの一つ又は二種以上の組み合わせからなる元素を意味する。中でも、 $CaCu_5$ 型の結晶構造を有する AB_5 型水素吸蔵合金、詳しくはAサイトに希土類系の混合物であるMm(ミッシュメタル)を用い、BサイトにNi、Al、Mn、Co等の金属元素を用いた水素吸蔵合金及びその構成元素が本発明の対象として好ましい。

40

「水素吸蔵合金組成物」とは、水素吸蔵合金構成元素からなる組成物であり、その形状は塊状、成形体状、粉体状の何れであってもよい。

【0045】

また、本発明において、「X~Y」(X, Yは任意の数字)と記載した場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意であり、「好ましくはXより大きく、Yより小さい」の意を包含するものである。

50

さらにまた、「X以上」(Xは任意の数字)或いは「Y以下」(Yは任意の数字)と記載した場合、「Xより大きいことが好ましい」或いは「Y未満であるのが好ましい」旨の意図も包含する。

【実施例】

【0046】

以下、実施例に基づいて本発明について説明するが、本発明が実施例に限定されるものではない。

【0047】

< 定量元素分析 >

250ml ビーカーに測定サンプル(水素吸蔵合金組成物)を0.2gを入れ、これに硝酸10mlを加えて加熱溶解させた後、さらに塩酸を10ml加えて完全溶解させ、その後100mlのメスフラスコに移し、水を加えて100mlの水溶液を得た。その水溶液を50倍に希釈して、ICP発光分析装置(SIIナノテク社製型式SPS-3100)を用いて、各元素の定量を行った。

【0048】

< 炭素濃度測定 >

測定サンプル(水素吸蔵合金組成物)の炭素濃度の測定は、0.5gに秤量したサンプルについて行った。但し、負極主体回収物の測定時は、サンプル燃焼時の急激な発熱反応により試料ボードが破損するため、0.2gに秤量したサンプルについて行った。また、分析装置及び測定条件は次に示すとおりである。

【0049】

- ・分析装置：固体中炭素分析装置(堀場製作所製、EMIA-110)
- ・キャリアーガス：酸素(純度99.95%以上)、ガス圧 $0.75 \pm 0.05 \text{ kgf/cm}^2$
- ・測定条件：EMIA-110取扱説明書に記載の標準的な設定条件(燃焼設定時間は60秒に変更)

【0050】

< 酸素濃度測定 >

測定サンプルの酸素濃度の測定は、0.02gに秤量したサンプルについて下記分析装置を使用し、下記条件下で行った。

【0051】

- ・分析装置：固体中酸素窒素分析装置(堀場製作所製、EMGA-620W)
- ・キャリアーガス：He(純度99.995%以上)、ガス圧 $0.35 \pm 0.02 \text{ Mpa}$
- ・るつぼ：黒鉛るつぼ
- ・測定条件：EMGA-620W取扱説明書に記載の標準設定条件(1モード分析条件(1)5.00、500kw;75secの条件に変更)
- ・測定モード：BLOCKモードのSTANDARD BLOCK動作モード

【0052】

(実施例1)

使用済の廃ニッケル水素電池を液体窒素で冷凍失活させた後、2軸剪断破碎機を用いて乾式破碎を行い、次いで、解砕機を用いて湿式法で解砕を行った後、水洗によりプラスチックや紙などを除去し、その後篩(28メッシュ)で分級し、篩上の非分級物を2000~3000ガウスで磁力選別して負極Fe基板を除去した。篩下の分級物は、負極の水素吸蔵合金が濃縮した負極活物質主体の回収物(負極主体回収物)であった。

【0053】

この負極主体回収物(「リサイクル原料」とも称する)は、負極活物質の比率が88質量%で、残りは正極活物質などが混在しており、Co濃度は9.6質量%であった。

また、この負極主体回収物(リサイクル原料)の各元素濃度を化学分析(ICP法及び炭素分析装置)した結果、各元素量の質量%は;Mm:30.6%、Ni:52.7%、Mn:4.4%、Al:1.5%、Co:9.6%、C:1.2%であった。また酸素濃度は5.0%であった。なお、Mmは、La、Ce、Nd及びPrなどの希土類混合物であ

10

20

30

40

50

るミッシュメタルであり、Mm中の各成分量（回収物中の質量％）は、La：10.3％、Ce：14.3％、Nd：4.5％、Pr：1.5％であった。

【0054】

このように得た負極主体回収物（リサイクル原料）を、流動式回転炉（1rpm）を用いて高純度水素雰囲気（ H_2 99.99999％、 $O_2 < 0.02$ ppm、 H_2O （露点）-80、 $CO_2 < 0.01$ ppm）中で、200、3時間加熱処理し、負極主体回収物中に混入している正極活物質を還元した後、引続き該水素雰囲気中で900、1時間加熱処理して炭素除去を行い、処理済負極主体回収物を得た。

得られた処理済負極主体回収物の炭素濃度は0.03％、酸素濃度は4.0％であった。

10

【0055】

上記の処理済負極主体回収物200gと、網目2mmの篩及び網目10mmの篩で分級された粒径2mm～10mmの粒状アルミニウム162.8gとを混合し、混合状態の混合物362.8gを2等分してそれぞれアルミニウム箔（3.7g）で包んだ。このようにアルミニウム箔で包んだ2つの包みを、高周波誘導炉チャンバー内の原料投入容器にセットした。

【0056】

他方、高周波誘導炉チャンバーを用いて次のように合金溶湯を調製した。

すなわち、各元素の質量比率で、水素吸蔵合金構成元素の原料であるMm（MmはLa、Ce、Nd及びPrなどの希土類混合物であるミッシュメタルであり、Mm中の各成分量（回収物中の質量％）は、La：11.0％、Ce：15.4％、Nd：5.0％、Pr：1.6％）：33.12％と、Ni：59.7％と、Mn：5.2％（残りが添加したAl）となるように、各元素金属を秤量及び混合した。得られた混合物をルツボに入れて高周波誘導炉に固定し、その後、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torrまで減圧にした後、アルゴンガスを導入し、アルゴンガス雰囲気中1400で加熱溶解させて合金溶湯を調製した。

20

【0057】

このように調製した合金溶湯の湯面に、前述の原料投入容器からアルミニウム箔で包んだ前記混合物を投入し、アルゴンガス雰囲気中で加熱溶解させた。得られた溶湯約9kgを、総質量200kgの水冷式銅鑄型に4kg/秒で注入し、室温まで冷却した（鑄造）。得られた合金塊をジョークラッシャーで粗砕後、ディスクミルで粉碎、分級を行って製品（水素吸蔵合金組成物）を製造した。

30

【0058】

得られた製品（水素吸蔵合金組成物）を定量元素分析したところ、Co：0.15質量％、La：10.49質量％、Ce：15.47質量％、Nd：4.95質量％、Pr：1.61質量％、Ni：60.2質量％、Al：1.87質量％、Mn：5.26質量％であった。

【0059】

（比較例1）

実施例1において、処理済負極主体回収物に粒状アルミニウムを混合しなかった（アルミ箔も当然使用していない）以外は、実施例1と同様に製品（水素吸蔵合金組成物）を得た。

40

【0060】

得られた製品（水素吸蔵合金組成物）をICP分析したところ、Co：0.05質量％、La：10.93質量％、Ce：15.46質量％、Nd：4.80質量％、Pr：1.54質量％、Ni：60.1質量％、Al：1.85質量％、Mn：5.27質量％であった。

【0061】

（実施例2 - 6・比較例2）

粒状アルミニウムの添加量、これを包むアルミ箔の質量、並びにこれらを添加する合金溶湯の組成を表2に示すように変化させた以外は、実施例1と同様に製品（水素吸蔵合金

50

組成物)を得た。

得られた製品(水素吸蔵合金組成物)をICP分析したところ、次の表1のような結果であった。表1の各数値は質量%である。

【0062】

【表1】

	La	Ce	Nd	Pr	Ni	Al	Mn	Co	合計	C(ppm)
実施例2	32.47	0.17	0.04	0.02	59.99	1.89	5.27	0.15	100.00	20
実施例3	32.10	0.53	0.16	0.05	61.93	4.57	0.23	0.43	100.00	100
実施例4	0.33	32.34	0.07	0.06	62.20	4.35	0.22	0.43	100.00	120
実施例5	32.64	0.37	0.10	0.03	64.23	2.10	0.18	0.35	100.00	40
実施例6	31.75	0.24	0.06	0.02	66.47	1.03	0.15	0.28	100.00	110
比較例2	0.15	33.14	<0.01	0.04	61.94	4.26	0.17	0.30	100.00	80

10

【0063】

下記表2の処理済負極主体回収物の溶解率(質量%)は、次の式で算出された値である。

。

Coの溶解率(%) = (鑄造後の水素吸蔵合金組成物中のCo含有量 / リサイクル原料中のCo含有量) × 100

【0064】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
合金溶湯(g) (アルミニウム箔質量含む)	8715.2	8595.0	8142.0	8523.0	8615.0	8565.0	8878.0
粒状アルミニウム(g)	162.8	160.0	381.0	381.0	171.0	80.0	0
処理済負極主体回収物(g)	200	200	460	460	453	453	200
合計(g)	9078	8955	8983	9364	9239	9098	9078
粒状アルミニウム/処理済負極主体回収物(質量%)	81.4	80.0	82.8	82.8	37.7	17.7	0
アルミニウム箔の質量(g)	3.7	8.2	10.4	10.0	10.5	11.5	0
合金溶湯の組成(質量%)	Mn:33.12	La:33.12	La:33.12	Ce:33.12	La:33.12	La:33.12	Mn:33.12
	Ni:59.70	Ni:59.70	Ni:62.29	Ni:62.29	Ni:64.77	Ni:65.81	Ni:59.70
	Mn:5.2	Mn:5.2	-	-	-	-	Mn:5.2
	Al:1.98	Al:1.98	Al:4.59	Al:4.59	Al:2.11	Al:1.07	Al:1.98
鑄造後の水素吸蔵合金組成物質量(g)	8807	8562	8359	8285	8409	8306	8763
鑄造後の水素吸蔵合金組成物の炭素濃度(ppm)	80	-	-	-	-	-	40
鑄造後の水素吸蔵合金組成物のCo濃度(質量%)	0.15	0.15	0.43	0.43	0.35	0.28	0.05
処理済負極主体回収物Coの溶解率(質量%)	68.8	66.9	81.4	80.7	67.7	53.5	22.8

30

40

【0065】

(考察)

これより、負極主体回収物を、水素吸蔵合金構成元素からなる合金溶湯に投入する際、負極主体回収物と共にアルミニウムを合金溶湯に投入することにより、負極主体回収物の溶解効率を飛躍的に高めることができることが分かった。

投入した負極主体回収物が溶解する様子を観察した結果、投入したアルミニウムが溶融

50

して溶湯上に浮き上がってアルミニウムの膜を作り、このアルミニウムの膜と負極主体回収物とが反応して負極主体回収物の溶解が促進されることが分かった。

また、投入するアルミニウムの量は、負極活物質主体の回収物に対して10質量%以上、特に20質量%以上、中でも特に30質量%以上とするのが好ましいことが分かった。

なお、上記実施例では、液体窒素で失活化を行ったが、-150の冷凍機で冷凍して失活化を行った場合も同様な効果が得られることを確認している。

【0066】

さらに、実施例2-6及び比較例2について、Mmの溶解率を検討した結果を表3に示す。

表3において、Ce及びLaの溶解率(%)は次のように算出した。

Ceの溶解率(%) = (鋳造後の水素吸蔵合金組成物中のCe含有量 / リサイクル原料中のCe含有量) × 100

Laの溶解率(%) = (鋳造後の水素吸蔵合金組成物中のLa含有量 / リサイクル原料中のLa含有量) × 100

【0067】

【表3】

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例2
合金溶湯(g) (アルミニウム箔質量含む)	8595.0	8142.0	8523.0	8615.0	8565.0	8229.0
粒状アルミニウム(g)	160.0	381.0	381.0	171.0	80.0	0
処理済負極主体回収物(g)	200	460	460	453	453	433
合計(g)	8955	8983	9364	9239	9098	8662
粒状アルミニウム/処理済負極主体回収物(質量%)	80.0	82.8	82.8	37.7	17.7	0
アルミニウム箔の質量(g)	8.2	10.4	10.0	10.5	11.5	0
合金溶湯の組成(質量%)	La:33.12	La:33.12	Ce:33.12	La:33.12	La:33.12	Ce:33.12
	Ni:59.70	Ni:62.29	Ni:62.29	Ni:64.77	Ni:65.81	Ni:62.29
	Mn:5.2	-	-	-	-	-
	Al:1.98	Al:4.59	Al:4.59	Al:2.11	Al:1.07	Al:4.59
鋳造後の水素吸蔵合金組成物質量(g)	8562	8359	8285	8409	8306	8120
鋳造後の水素吸蔵合金組成物のCe濃度 (質量%)	0.17	0.53	-	0.37	0.24	-
鋳造後の水素吸蔵合金組成物のLa濃度 (質量%)	-	-	0.33	-	-	0.15
処理済負極主体回収物のCe溶解率 (質量%)	50.9	67.3	-	48.0	30.8	
処理済負極主体回収物のLa溶解率 (質量%)	-	-	57.7	-	-	27.3

【0068】

(考察)

これより、負極主体回収物を、水素吸蔵合金構成元素からなる合金溶湯に投入する際、負極主体回収物と共にアルミニウムを合金溶湯に投入することにより、負極主体回収物におけるミッシュメタル(Mm)の溶解をも促進することができ、ミッシュメタル(Mm)の回収率を飛躍的に高めることができることが分かった。

上記実施例では、La及びCeについて試験したが、Nd及びPrについてもほぼ同様の効果を確認することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 菊川 真吾

広島県竹原市塩町 1 - 5 - 1 三井金属鉱業株式会社内

(72)発明者 畑 祥巳

広島県竹原市塩町 1 - 5 - 1 三井金属鉱業株式会社内

F ターム(参考) 4K001 AA19 BA22 CA07 CA09 CA16 DA01 GA17 HA03

5H031 AA02 BB00 BB01 RR02