

Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニッケル金属水素化物電池における使用のためのニッケル含有水素吸蔵合金を作製する方法であって、

- (i) 使用済み正極活物質と使用済み負極活物質とを含む混合活物質を提供する工程；
- (i i) 前記混合活物質を還元し、それにより還元された活物質を得る工程；
- (i i i) 還元された活物質に 1 種以上の金属を添加する工程；
- (i v) 工程 i i i で得られた混合物を溶融させる工程；および
- (v) 溶融物を冷却し、それによりニッケル含有水素吸蔵合金を得る工程；

を含む方法。

10

【請求項 2】

前記使用済み正極活物質はオキシ水酸化ニッケルを含み、前記使用済み負極活物質は A B₅ 合金を含み、A はミッシュメタル、L a、C e または T i であり、B は N i、C o、M n または A l である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ニッケル含有水素吸蔵合金は A B₅ であり、A はミッシュメタル、L a、C e または T i であり、B は N i、C o、M n または A l である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 i i i における 1 種以上の金属は、ミッシュメタル、L a、A l、一次 A B₅ 合金、またはそれらの混合物から選択される、請求項 1 乃至 3 いずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 5】

ミッシュメタルまたは L a は、A B₅ 合金の元素比を再形成するのに十分な量で添加される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

工程 i i における還元は、約 7 0 0 m B a r の水素雰囲気下で実施される、請求項 1 乃至 5 いずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

工程 i i における還元は、約 2 0 0 ～ 約 5 0 0 の温度で、好ましくは約 2 2 0 ～ 約 2 8 0 で、さらにより好ましくは約 2 4 0 ～ 約 2 6 0 (2 5 0 など) で、実施される、請求項 1 乃至 6 いずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 8】

工程 i i および / または工程 i i i の生成物は、さらなる使用の前に不活性雰囲気下で貯蔵される、請求項 1 乃至 7 いずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

工程 i の前に電極支持材料を除去して使用済みの正極と負極の材料を洗浄する工程を含む、請求項 1 乃至 8 いずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

工程 i v における溶融物からスラグが除去される、請求項 1 乃至 9 いずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 11】

工程 i v における溶融は、9 0 0 ～ 1 1 0 0 で、好ましくは約 1 0 0 0 で、実施される、請求項 1 乃至 1 0 いずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

工程 v において、前記溶融物は、少なくとも 1 0 時間にわたって、好ましくは少なくとも 2 0 時間にわたって、冷却される、請求項 1 乃至 1 1 いずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

請求項 1 乃至 1 2 いずれか 1 項記載の方法によって得られた、ニッケル金属水素化物電池における使用のためのニッケル含有水素吸蔵合金。

【請求項 14】

50

前記ニッケル含有水素吸蔵合金は、 AB_5 合金（ここで、Aはミッシュメタル、La、CeまたはTiであり、BはNi、Co、MnまたはAlである）、好ましくは $LaNi_5$ または $MmNi_5$ 、である、請求項13に記載のニッケル含有水素吸蔵合金。

【請求項15】

使用済み正極活物質から得られたニッケルを含むニッケル含有水素吸蔵合金。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ニッケル金属水素化物電池における使用のためのニッケル系水素吸蔵合金を作製する方法に関する。本開示はまた、そのような方法によって作製された水素吸蔵合金

10

【背景技術】

【0002】

ニッケル金属水素化物電池の初期の歴史

現在のニッケル金属水素化物電池（NiMH）は、1967年にBattelle - Geneva Research Centreによって最初に開発および研究された、現在は再充電可能なニッケル - カドミウム電池の技術の延長線上にある[1]。ニッケル金属水素化物電池は元々、より無毒な材料ベースとより安価なオプションの必要性のために導入された（特許NiMH）。ニッケル系電池におけるさらなる研究と開発を経て、1989年にOvonics Battery Co. [1]はニッケル金属水素化物電池を導入したが、これは、より安全で環境に優しい改良オプションとして（近い将来に）カドミウム系と置き換わると言われており、本質的に、カドミウム系の利点を維持するとともにこのオプションに伴うリスクと課題を減らすためのハイブリッドバッテリー技術として登場した。NiMH電池は、その名前の通り、様々な組成の希土類金属と、水素の可逆的な電気化学的貯蔵が可能である負極と、からなる[2]。それぞれ独自のユニークな特性と用途を有する多くの異なるタイプのニッケル系電池が存在し、これらの（NiMH）電池に関する今日の研究の大半は、水素の代替貯蔵オプションとしての水素の貯蔵のためのものである。NiMH電池は、現在、特定の製造業者（例えばトヨタおよびホンダ）によって産業界でハイブリッド電気自動車において使用されているが、最初は、いくつかのより小規模な用途（携帯用電子機器等）のために開始された（参考文献[5]および29を参照のこと）。

20

30

【0003】

NiMH電池は電池技術における発展中の分野であるため、より安定で環境に優しいニッケル電池に関するさらなる挑戦は依然として、大半の電池製造企業の関心事である。EU法と環境慣行（電池指令2006/66/ECおよびEU加盟国の国内法）[5]とともに、Nilarは、電池のライフサイクルの全段階における継続的な改善および環境への影響を最小限に抑えることからなるそれらの製品ラインに対するこれらの安全衛生上の関心事の全てまたは大半に対処する業界標準のニッケル金属水素化物電池を過去数年間に開発してきた[5]。使用済み電池のリサイクル率および新しい電池からの生産廃棄物が、これらの問題に対処するその研究開発部門の重要な部分として浮上している。本質的に、使用済み電池の約99%は、原材料として他の産業で再利用できるが、既に確立されている生産ラインにおいてこの回収率を達成することが課題である。

40

【0004】

基本的なセルNiMHの電気化学的メカニズム

正極と負極は、活物質の乾燥粉末を混合してから高圧下で圧縮して電極シートを作製することによって作製される[5]。次いで、これらのシートは、セル用の電極板を作製するために、それらの重量、寸法および組成に応じて、製造プロセスにおいて切断される。これらのNiMH電池ユニットのために使用される電解液は、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムの溶液である。ユニット内の電解液は、自由体積なしに電極間で完全に密封される。電解液の全てが、正極と負極およびセパレータによって吸収される[5]。ユニッ

50

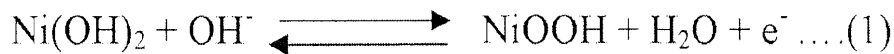
ト設計に組み込まれたバイプレート (biplate) も、ガスケットと共に各セルを密封するための重要な構成要素である。バイプレートはまた、セル間の電氣的接触を提供し、薄いニッケル箔でできている [5]。Ni l a r によって促進される特色の 1 つは、原理的には電池の独特な電気化学的エイジングプロセスに関連するとともにそれによって電池の寿命を延ばす、バイポーラ電池の設計である。そのため、この特色は、電池の設計と製造に組み込まれ、従って、電池固有の電気化学的特性の一部を形成する特殊な材料と構成要素を包含する [5]。

【 0 0 0 5 】

正極と負極

N i M H セルの正極は、以下のように表される充放電式 (charge and discharge equation) からなる。 10

【化 1 】

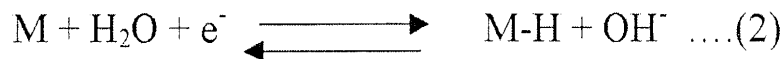


順方向が充電反応であり、逆方向は放電である [2]。

【 0 0 0 6 】

N i M H セルの負極は、以下のように表される充放電式からなる。

【化 2 】



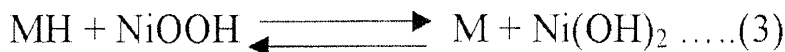
20

順方向が充電反応であり、逆方向は放電であり、M は金属水素化物材料として表されている [2]。

【 0 0 0 7 】

従って、全体的な反応は、これら 2 つの半反応の加算である。

【化 3 】



30

【 0 0 0 8 】

ニッケル水素化物電池の作製において使用される正極材料はニッケル粉末を含むが、一方で負極材料は A B₅ を含む。これら 2 つは、2 つの電極が互いに直接接触しないように、セパレータ布材料によって分離される。これらのリサイクル方法のためには、以下の乾式冶金プロセスによって材料を処理できるように材料からセパレータを除去しなければならない。

【 0 0 0 9 】

N i M H 電池のためのリサイクルプロセス

現在、業界において使用済み電池から材料を回収するために使用されているリサイクルプロセスがいくつか存在する。これらのプロセスは、電池のタイプと化学組成に特有のものである。例えば、ニッケルカドミウム電池と鉛系電池は、環境負荷が最も大きいと言われており、そのため、ニッケルカドミウム電池は、2 0 0 9 年に欧州政府によって禁止された [1]。鉛電池も禁止される過程にあるが、代替品が依然として必要である。ニッケル金属水素化物電池は準毒性であると考えられており、そのため、より環境に優しくするためにプロセスが依然として改良されている。 40

【 0 0 1 0 】

最も一般的には、リサイクルプロセスは、電池をそのタイプと化学組成によって選別し特徴づけることから始まる (参考文献 2 0 を参照のこと)。次いで、形状とサイズに応じた特定の分解技術によって電池の外殻のプラスチックと可燃性材料を除去することが重要である。一部のリサイクルプロセスは電池の不活性化または放電からなり、これは、特に 50

電気自動車のバッテリーシステムのために用いられ[20]、分解段階の前に行われる。Ni1arによるバイポーラNiMH電池は、分解段階の間に考慮する必要がある約12の構成要素からなる(参考文献[5]を参照のこと)。

【0011】

その後、電池は、さらなる処理またはさらなる選別段階のために正しいサイズ of の材料を得るのに重要である機械的/物理的プロセスを経る可能性がある。これらの機械的段階には、破碎、粉碎、製粉、ふるい分け、分離(磁気による手法および磁気によらない手法を包含し得る)が包含され得る。典型的には、その後続く段階は、湿式冶金と乾式冶金である。これらのプロセスはそれぞれ、回収工程においてどのような電池のタイプと原材料が用いられるかに応じて、その利点と欠点を有する。研究により、湿式冶金プロセスでは大半の電池のタイプで金属元素を最大90%回収できることが見出されており、そのため、湿式冶金プロセスは、より好ましい方法となっている。乾式冶金プロセスは、この点ではあまり好ましくないが、組成によっては依然として有用であり、そのため、一部のリサイクルプロセスでは排除されない。しかし、本明細書では、範囲に応じて回収するための好ましい方法として乾式冶金プロセスが研究される。

10

【0012】

水素吸蔵合金の開発のための金属水素化物

水素吸蔵合金の最初の開発は1970年代初めにTiNiとLaNi₅(チタンニッケル合金とLa)から始まったと考えられており[2]、その後の開発はこれらの材料の改変に突入した。より多くの研究の結果、これらの合金系は、これらの発見につながるいくつかの要因(例えば、ゆっくりとした放電、劣ったキネティクス等)のせいで、あまりにも不安定であるということが見出された。ミシガン州トロイのEnergy Conversion DevicesのStanford R. Ovskinskyと彼のチームは、これらの用途のための比較的純粋な金属化合物が、水素貯蔵部位の密度が比較的低いという要因の1つに起因する大きな欠点であるということを示した[2]。さらなる開発と研究が、希土類をベースとしたAB₂、AB₅およびA₂B₇の金属間合金である、金属水素化物用途においてより一般的に使用される材料につながっている。この材料は、その組成、構造、電気化学的性質および性能を調べることによって幅広く研究されている[7]。

20

【0013】

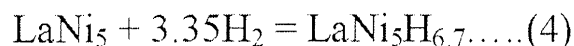
還元と水素化

水素貯蔵に関するAB₅合金の良好な特性[23]のために、これらの材料(および他の合金のグループ)に対する広範な研究が、エネルギー担体としての水素についてのさらなる特性の調査と改善のために行われてきた。NiMH電池の作製において使用されるAB₅合金の主な例の1つは、(構成要素の特定の比率を有する)LaNiCoMnAl化合物である。この化合物は、A(または場合によってはLa)と、通常はNi、Co、Mn、Al元素であるBと、を有する。この合金は、他のNiMH電池のものと比べて構造が僅かに異なるAB₅合金であると言われている。これは、AB₅合金を変化させる場合に標準となるべきである、その設計に関するNi1arのユニークなパフォーマンス基準に起因する。この合金での水素化反応の例は以下の通りである[23]。

30

40

【化4】



【0014】

最近になって、NiMH電池の充放電容量を検討した場合にLa_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.4-x}Co_{0.3}(MnAl)_x金属水素化物合金が、大きな水素貯蔵容量およびより良好な性能データの点でポジティブな結果を与えることが見出された[27]。MgとAlを一定の割合で加えると結晶構造が変化し[27]、これにより、充放電により試験を繰り返した場合に、5:19相(x=0.15)を含む合金では放電容量の減少

50

が非常に少なくなる、ということが見出された。これは、金属水素化物における水素の吸収と放出に起因する 5 : 19 相での膨張と収縮の度合いがかなり小さいためである [27]

【発明の概要】

【0015】

本発明の目的は、リサイクルされた材料を既存の電池生産の流れに組み込むことを可能にする電池材料の効果的なリサイクルのための方法を提供することである。

【0016】

この目的は、添付の特許請求の範囲によるニッケル金属水素化物電池における使用のためのニッケル含有水素吸蔵合金を作製する方法によって達成される。

10

【0017】

この方法は、

- (i) 使用済み正極活物質と使用済み負極活物質とを含む混合活物質を提供する工程；
- (i i) 混合活物質を還元し、それにより還元された活物質を得る工程；
- (i i i) 還元された活物質に 1 種以上の金属を添加する工程；
- (i v) 工程 i i i で得られた混合物を溶融させる工程；および
- (v) 溶融物を冷却し、それによりニッケル含有水素吸蔵合金を得る工程；

を含む。

【0018】

混合活物質は、少なくとも 10 重量% (少なくとも 20 重量% または少なくとも 30 重量% など) の使用済み正極活物質を含んでよい。混合活物質は、少なくとも 10 重量% (少なくとも 20 重量% または少なくとも 30 重量% など) の使用済み負極活物質を含んでよい。混合活物質は、合計で少なくとも 50 重量% (少なくとも 70 重量% または少なくとも 90 重量% など) の使用済み正極活物質と使用済み負極活物質を含んでよい。混合活物質は、使用済み正極活物質と使用済み負極活物質から本質的になるかそれらからなつてよい。

20

【0019】

使用済み正極活物質はオキシ水酸化ニッケルを含んでよく、使用済み負極活物質は AB_5 合金を含んでよく、ここで、A はミッシュメタル、La、Ce または Ti であり、B は Ni、Co、Mn または Al である。従って、ニッケル金属水素化物電池からの一般的な電極活物質がリサイクルされ得る。

30

【0020】

得られたニッケル含有水素吸蔵合金は AB_5 であつてよく、ここで、A はミッシュメタル、La、Ce または Ti であり、B は Ni、Co、Mn または Al である。従って、得られた合金は、既存の NiMH 電池生産の流れにおいて容易に再利用できる。

【0021】

工程 i i i で添加される 1 種以上の金属は、ミッシュメタル、La、Al、一次 AB_5 合金 (virgin AB_5 alloy)、またはそれらの混合物から選択されてよい。ミッシュメタル、La および / または Al は、 AB_5 合金の元素比を再形成するのに十分な量で添加されてよい。従って、一次 AB_5 合金と同じ組成の合金を得ることができる。

40

【0022】

工程 i i における還元は、約 700 mBar の水素雰囲気下で実施されてよい。還元は、約 200 ~ 約 500 の温度で、好ましくは約 220 ~ 約 280 で、さらにより好ましくは約 240 ~ 約 260 で、実施されてよい。これらの条件は、 La_2O_3 および / または酸化ニッケルの形成を防ぐ。

【0023】

工程 i i および / または工程 i i i の生成物は、さらなる使用の前に不活性雰囲気下で貯蔵されてよい。これは、還元された中間生成物中のニッケルの酸化を防ぎ、水素吸蔵合金の最終収量を増加させる。

【0024】

50

電極支持材料を除去して使用済みの正極と負極の材料を洗浄する工程が、工程 i の前に実施されてよい。これは、無関係な材料または金属が最終的な水素吸蔵合金に組み込まれるのを防ぐ。

【0025】

工程 i v における溶融物からスラグが除去されてよい。これは、より純粋な水素吸蔵合金をもたらす。

【0026】

工程 i v における溶融は、900 ~ 1100 で、好ましくは約 1000 で、実施されてよい。これは、適切な合金相をもたらす。

【0027】

工程 v において、溶融物は、少なくとも 10 時間にわたって、好ましくは少なくとも 20 時間にわたって、冷却されてよい。これは、高い収量で適切な相をもたらす。

【0028】

本発明のさらなる態様によれば、上述される方法によって得られた、ニッケル金属水素化物電池における使用のためのニッケル含有水素吸蔵合金が提供される。

【0029】

ニッケル含有水素吸蔵合金は、 AB_5 合金（ここで、A はミッシュメタル、La、Ce または Ti であり、B は Ni、Co、Mn または Al である）、好ましくは $LaNi_5$ または $MmNi_5$ 、であってよい。従って、NiMH 電池において一般的に利用される合金を得ることができる。

【0030】

別の態様によれば、使用済み正極活物質から得られたニッケルを含むニッケル含有水素吸蔵合金が提供される。

【0031】

さらなる態様、目的および利点を、添付の図面を参照しながら以下の詳細な説明で定義する。

【図面の簡単な説明】

【0032】

本発明ならびに本発明のさらなる目的および利点のより完全な理解のために、以下に示される詳細な説明は、添付の図面と併せて閲覧されるべきであり、添付の図面では、同じ参照符号は様々な図において類似の項目を示す。

【0033】

【図 1】図 1 は、提唱された NiMH 電極のためのリサイクルプロセスを示す流れ図である。

【図 2 a】図 2 a は、最初の負極材料の X 線ディフラクトグラムである。

【図 2 b】図 2 b は、最初の混合電極材料の X 線ディフラクトグラムである。

【図 2 c】図 2 c は、還元された負極材料の X 線ディフラクトグラムである。

【図 2 d】図 2 d は、還元された混合電極材料の X 線ディフラクトグラムである。

【図 3 a】図 3 a は、還元後の混合破碎サンプルについての XRD パターンである。

【図 3 b】図 3 b は、還元後の混合未破碎サンプルについての XRD パターンである。

【図 4 a】図 4 a は、還元 1 とアーク溶融の後の負極材料についての XRD パターンである。

【図 4 b】図 4 b は、還元 1 とアーク溶融の後の混合材料についての XRD パターンである。

【図 5 a】図 5 a は、混合材料についてのインサイチュでの還元によって得られた一連の XRD パターンを示す。

【図 5 b】図 5 b は、混合材料についてのインサイチュでの還元から得られたエンドスキャン XRD パターン (end scan XRD pattern) を示す。

【図 6 a】図 6 a は、橙色とピンク色のパターン (下) から青色のパターン (上、200) への還元を示す異なる温度での $Ni(OH)_2$ の還元についての一連の XRD パター

10

20

30

40

50

ンを示す。

【図 6 b】図 6 b は、図 6 a と同じ X R D パターンスキャンから得られた、2 0 0 から強度の増加を示すニッケルについての X R D パターンを示す。

【図 7 a】図 7 a は、還元前の純粋な混合材料についての X R D パターンを示す。

【図 7 b】図 7 b は、アルゴン環境下における 2 5 0 および 7 0 0 m b a r の圧力での還元後の純粋な混合材料についての X R D パターンを示す。

【図 8】図 8 は、アーク溶融プロセスを用いて作製された参照用 L a N i ₅ についての X R D パターンを示す。

【図 9 a】図 9 a は、赤色で L a ₂ N i ₃ 相を示す還元後の材料についての X R D パターンを示し、N i も存在する。

【図 9 b】図 9 b は、熱処理後の図 9 (a) の材料についての X R D パターンを示す。

【図 1 0 a】図 1 0 a は、中央の構造における微量の L a N i ₅ を示す、熱処理サンプルの S E M 画像を示す。

【図 1 0 b】図 1 0 b は、主な L a ₂ O ₃ 構造を示す熱処理サンプルの S E M 画像を示す。

【図 1 1 a】図 1 1 a は、L a N i ₅ とごく微量のニッケルだけを示す、洗練されたアーク溶融段階についての X R D パターンを示す。

【図 1 1 b】図 1 1 b は、微量の L a N i ₅ と共に L a ₂ O ₃ を主に示す、アーク溶融段階から生成されたスラグ材料についての X R D パターンを示す。

【図 1 2 a】図 1 2 a は、L a (O H) ₃ のピークがある 2 5 0 を示す、負極材料のインサイチュ還元についての X R D パターンエンドスキャンを示す。

【図 1 2 b】図 1 2 b は、L a (O H) ₃ の強度の低下が 2 5 0 ~ 2 7 5 にある図 1 2 a の拡大版を示す、負極材料についての X R D パターンを示す。

【図 1 3】図 1 3 は、6 0 0 での真空加熱法を伴う、およびアーク溶融後の、3 0 0 での混合材料の還元から生じる X R D パターンを示す。

【図 1 4】図 1 4 は、3 0 0 での還元と 6 0 0 での真空の後の混合材料についての X R D パターンを示す。

【図 1 5 a】図 1 5 a は、還元前の混合材料の新しい還元についての X R D パターンを示す。

【図 1 5 b】図 1 5 b は、還元後の混合材料の新しい還元についての X R D パターンを示す。

【図 1 6 a】図 1 6 a は、最初の混合材料の X R D を示し、ここで、還元段階とアーク溶融は、アルゴン環境の格納下で行われる。

【図 1 6 b】図 1 6 b は、還元後の混合材料を示し、ここで、還元段階とアーク溶融は、アルゴン環境の格納下で行われる。

【発明を実施するための形態】

【0 0 3 4】

詳細な説明

【0 0 3 5】

N i M H 電池のための乾式冶金

N i M H 電池をリサイクルするための乾式冶金法を検討するためには、これらの元素成分の熱力学的挙動ならびに好適な金属 / スラグ回収系、環境処理、エネルギーバランスおよび意図される乾式冶金プロセスの実現可能性を調べなければならない。

【0 0 3 6】

熱力学的特性：

これまでの報告では、N i M H 電池の場合、温度の範囲は、耐熱材料および希土類のスラグと金属の比率の組成に応じて 1 4 0 0 ~ 1 7 0 0 であるべきであるということが示唆されている [2 0]。保持時間と反応条件もプロセスにおいて極めて重要であろう。金属水素化物系の熱力学的特性を得るために使用される主な技術の 1 つは、温度と水素化物の水素含有率の関数として水素についての平衡圧を用いることである [2 4]。この系

10

20

30

40

50

は、水素が金属合金中に溶解するにつれて、溶解度に達するまで平衡水素圧力が増加するように働く [2 4]。

【 0 0 3 7 】

より多くの水素が添加されると、水素で飽和した金属（金属相）は、その組成（ n 値）より上に達するまで金属水素化物に変換され、これにより系内の圧力が上昇する [2 4]。温度の上昇は、金属水素化物相の均質な範囲が広がるとともに金属中の水素の溶解度が増加するように、系に影響を及ぼす [2 4]。従って、この固体の熱力学的活量は、ファントホッフの式：

【化 5】

$$R \ln P_{H_2} = (\Delta H/T) - \Delta S \dots 5$$

10

によって表すことができる。

【 0 0 3 8 】

金属水素化物の吸収と脱着も、系中の水素含有率に重要である。より具体的には、 $LaNi_5$ 金属水素化物の場合、何回ものサイクルの後のその分解についての等温線は、どのような要因がその系で改善され得るかを決定するために使用できるものである（参考文献 [2 6] を参照のこと）。系に最初に存在する材料の相に基づいて、どの温度および組成で所望の相に達し得るかを理解するために $LaNi_5$ についての状態図を調べなければならない。これは、材料の正しい組成に達するために乾式冶金プロセスにおいて行われる正確な工程に関連し得るため、重要である（参考文献 [2 8] を参照のこと）。

20

【 0 0 3 9 】

エネルギーバランス：

例えば、HTMR（高温金属回収）プロセスを検討する場合、環境負荷とエネルギー消費を部分的に決定するために、系に対してエネルギーバランスをもたらしすることができる [9]。HTMR プロセスは、乾式冶金プロセスを用いて再充電可能電池をリサイクルするために使用される従来の技術に基づく。このプロセスは通常、機械的細断段階（粉碎工程またはサイズ低減工程である可能性もある）、還元工程、製錬およびキャスティングからなる。このプロセスはまた、環境的理由から重要でもある中間の湿式スクラバーと濾過の段階からなり [9]、そのプロセスが実現可能かどうかを確認するために、基本的なエネルギーバランスが含まれるであろう。系のエネルギーは、熱力学の第 1 法則に基づくことになる。

30

$$\text{有用なエネルギー}_{\text{出力}} = \text{エネルギー}_{\text{入力}} - \text{エネルギー}_{\text{ロス}} \dots (6) \quad [9]$$

【 0 0 4 0 】

製錬と還元の段階が大半のエネルギーに寄与するため、主にこれらの辺りで入力と出力のエネルギーをもたらしすることができる。系のエネルギーに影響を及ぼす要因は、炉のタイプと稼働条件、サイクルの時間、化学反応、スラグ系（必要な場合）および有用物であろう。

【 0 0 4 1 】

提唱される、リサイクルのためのプロセスの流れ

40

図 1 は、提唱された $NiMH$ 電極のためのリサイクルプロセスを示す、プロセスの流れ図であり、ここで、参照符号は以下のものを示す。

- 1 使用済み正極供給材料
- 2 使用済み負極供給材料
- 3 ラボ / 品質管理
- 4 均質混合 / ブレンディング
- 5 洗浄 / 乾燥段階
- 6 還元段階
- 7 ダスト回収系
- 8 混合 / ブレンディング段階

50

- 9 ランタン供給材料
- 10 水素供給
- 11 高温炉製錬
- 12 電気化学プロセスと性能試験
- 13 最終生産物 / 主原料供給材料への供給

【0042】

以下の表1は、図1のフェーズ番号について示し、提唱されたプロセスにおいて各フェーズ番号が何を表すかを説明する。

【0043】

【表1】

10

表1

フェーズ番号	説明	パラメータ
No 1	使用済みの正極と負極の材料を供給、ブレンディングと混合	均質混合、正しい比率、フィーダーの重量を計る
No 2	洗浄と乾燥の段階	水での洗浄は初期重量に依存する&フィルター乾燥
No 3	還元段階	水素ガスでのインサイチュ還元、温度30～600℃、1 BAR H ₂ , XRD
No 4	ダスト回収系	ロスを補うために、およびプロセスに材料を戻して再供給するために、重要である。また、安全上の理由からでもある。
No 5	ランタンの再供給、金属の再供給	品質または処理された材料に依存し、重量と品質によって供給される。
No 6	ブレンディング／混合段階	最終材料の正しい仕様を得るための材料の均質混合にとって重要、フィーダーの重量を計る
No 7	高温炉製錬	パラメータは、使用される装置／炉のタイプに依存する。温度1300～2000℃、アルゴン 400 mbar 圧力。スラグと不純物に応じて再供給系を含む可能性もある。
No 8	電気化学プロセス	高温パラメータ、AB ₅ の組成、材料の性能およびNi-larの仕様に依存する。

20

30

40

【0044】

実験方法

Ni-lar から収集したサンプルは、（混合された）正極と負極を（安全のために）水中と一緒に含む1つのモジュールからの電極であった。また水中の、1つのモジュールからの単一の負極も提供された。スクリムも混合サンプルに含まれた。スクリムから材料（両方のサンプル；混合サンプルと負極のサンプル）を取り外し、約500 mlの水で洗浄し、標準的なフィルターと濾紙を用いて乾燥させた。

【0045】

最初のサンプルの調製：

50

採取した第 1 のサンプルは、負極からのものであった。X R D で分析するために少量のサンプルを採取した。分析に用いるために約 7 g のサンプルを最初に洗浄した。

【 0 0 4 6 】

採取した第 2 のサンプルは、混合された電極からのものであった。そのために同じ手順が続けられた。

【 0 0 4 7 】

次いで、X R D を用いてサンプルを分析した。

【 0 0 4 8 】

X 線回折

X 線回折は、結晶性材料の相を特定するために使用される技術であり、単位格子の寸法に関する情報を提供し得る [2 5]。それは、陰極線管によって生成された単色 X 線を使用し、B r a g g の法則の条件が満たされる場合に建設的干渉を伴って結晶性サンプルに向けられる。入射線は、サンプル中の回折角と格子間隔に関連し、サンプルは、全ての可能な回折方向について 2θ の範囲を走査される [2 5]。次いで、回折された光線が (検出器によって) 検出され、処理され、計数される。次いで、パターンが、結晶性サンプルの所与の格子間隔に基づいて作成され、さらなる解析のためにプログラムで生成される。

【 0 0 4 9 】

パラメータ :

最初に、サンプルの迅速なスキャン (約 1 0 分) を実施して、サンプル中に期待され得るものを特定した。次いで、X R D パターンを、データに基づくプログラムを用いてサンプル中の予想される元素と比較する。その後、 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ の角度範囲と $0.008^{\circ} / 192s$ の角度工程で約 3 時間実行する (予めプログラムされた設定)、より長いサンプルスキャンを行うようにジョブを作成する。

【 0 0 5 0 】

サンプル調製 :

良好な結果の取得の重要な部分は、適切なサンプル調製 (粉末サンプル) を行うことである。少量のサンプルを採取し、粉碎用つぼに入れる。数滴のエタノールを加え、非常に細かくなって僅かに濡れた状態になるまでサンプルを手で粉碎する。次いで、光沢のある中心を有するシリカ系サンプルスクリーン上にサンプルを静かに置く (もちろん、サンプルホルダを使用前にエタノールで適切に洗浄して乾燥させるべきである)。次いで、中心の上にサンプルを非常に均等に広げ、余剰分を静かに除去する。次いで、余剰分のエタノールを除去するために光の下でサンプルを乾燥させたら、その後、すぐにサンプルを分析できる。

【 0 0 5 1 】

真空炉 (M P F)

使用される炉は真空炉である。その目的は、水素ガス雰囲気下において 600°C で 4 時間加熱することによって、正極と負極の材料 (混合材料) 中の水酸化ニッケルをニッケル金属に、および最初のサンプル中の任意の水酸化ランタンをランタン金属に (可能な場合)、還元することであった。チャンバ内の圧力は 600 mbar に設定され、系は独自のフラッシング技術でフラッシングされる。系が大気圧 (1000 mbar) にある場合、ガラス管 (サンプルホルダ) を安全に取り外すことができる。前もって確実につぼをきれいにして、サンプルを好適なるつぼに入れる ($5 \sim 10\text{ g}$)。次いで、ガラス管をチャンバにしっかりと固定し、しっかりとネジで締め、ガラス上に安全金網を配置する。真空ポンプを始動させてよく、バルブを非常にゆっくりと開いて 0 mbar まで圧力を下げ、その後、バルブを完全に開いて完全な真空を作り出す。次いで、アルゴンのバルブをゆっくりと開いてアルゴンガス ($\pm 400\text{ mbar}$) で系をフラッシングしてよい。次いで、バルブを閉じてから真空バルブを開いて系からガスを除去する。系を完全にフラッシングするために、これを 2 回行ってよい。その後、系を水素ガス (400 mbar) でフラッシングし、真空排気してよい。その後、この場合には 600 mbar まで、水素をチャンバに充填してよい。次いで、全てのバルブを閉め、炉を 600°C まで加熱する。温度が

600 になり、系が安全になったら、サンプルを炉の正に中心に配置し、4 時間にわたって放置する。その後、還元工程の後の微量の水酸化ニッケルを見出すために XRD によってサンプル（一度冷却されたもの）を分析できる。

【0052】

アーク炉

アーク炉は、金属の構造を変化させるために、あるいはそれが硬質材料にどのような影響を及ぼすかを確認するために、高温下で金属を液化および凝固させるのに使用される非常に特殊化されたハイビーム溶融炉（high beam melting furnace）である。この炉はアルゴンガスを使用してチャンバを浄化するが、これは通常、確実にチャンバ環境をきれいにするために約 3 回行われる。チャンバ（銅および金属のサンプルチャンバ）の内部も使用前に適切に洗浄される。アーク炉は、ガスを排気するために、および系において所望の圧力を維持するために、真空ポンプを使用する。アーク炉はまた、ビームのための主電源となる高出力発電機も有する。チャンバがきれいになり、全ての安全性チェックが行われたら、ゲッターサンプルをサンプルチャンバ内に配置する。このゲッターは、アーク炉試験のために事前に調製された純粋なチタン溶融ペレットからなる。チタンゲッターは、サンプルが溶融され得る前に、酸素消費体（酸素ゲッター）として働いてチャンバから全ての酸素を除去するため、この系にとって重要である。これは、サンプルを溶融させる際に無酸素ゾーンが望まれるため、重要である。チタンは、酸素と非常に迅速に反応し、これを、溶融した後のチタン金属の色によって試験することができるため、この目的には良好である。青色と黄色は通常、酸素のサインを示し、全ての酸素が除去されていれば、チタン金属は銀色のままである。この試験は、全ての酸素がチャンバから除去されることを確実にするために、所望のサンプルを試験する前に行われる。これを行ったら、チタンゲッターを溶融するのと同じ手順を用いてサンプルを溶融してよい。しかし、アーク炉は粉末サンプルを受け入れないため、油圧プレスを用いてサンプルをペレットにすることが非常に重要である。完全に均一な代表サンプルを得るために、プレスされたペレットサンプルを各面で約 5 回溶融させる。これを一度だけ行ったら、サンプルを完全に溶融させ、その後、分析できるか、さらに処理できる。

【0053】

インサイチュ XRD 流動水素ガス還元

インサイチュセッアップのために、材料は、X 線回折実験の場合と同じように調製されるが、セッアップの配置とサンプルホルダに違いがある。サンプルは、小さなプラスチックスタンド上に配置され、サンプルを取り囲む小さな炉の中に垂直に配置され、所定の位置に固定される必要がある。従って、X 線検出器と X 線ビームは、サンプルを視認するためのガラススクリーンを備えた炉の反対側にある。必要なガス管（この場合は水素）は、ホルダ内のサンプルと接触するように流入端で接続され、ガスの圧力と流量は、ステップアッププログラムを開始する前に補正されてセッアップされる。

【0054】

実験は通常、温度範囲および行われる段階的変更に応じて数時間実行される。従って、プログラムは、最後に分析される、実行中の全ての XRD パターンと必要なデータを取得することになる。

【0055】

熱処理

熱処理実験については、その目的は、還元段階中に形成されるランタンニッケル化合物の相を変化させることであつた。状態図による比率は僅かに左にシフトし（AB₅においてランタンの比率はニッケルより僅かに高かった）、従って、相を変化させるには、温度を 1000 まで上昇させ、制御された環境下でゆっくりと冷却すること（冷却工程）が必要であつた。これは、LaNi₅ について状態図を調べて、それに従って実験を設計する必要があるということの意味した。

【0056】

最初にサンプルを、実験に使用するシリコンチューブを洗浄することによって調製し、

サンプルをサンプルの内部に配置した（+ - 1 g）。プロートーチを用いてチューブのネックを焼いてから、専用の真空ポンプとパイプ系を用いて真空シールしてチューブ内の全ての空気を完全に除去した。真空を完全に得るためには、このプロセスは約30分かかる。次いで、プロートーチを用いてチューブを再び密封して、より小さなチューブを得た後、これの重量を計り、ピット炉に入れる。次いで、この炉を、適宜プログラムする。熱処理プログラムのために使用されるプログラムは、1000 までのランプアップ時間が12時間、1000 の温度に5日間維持、続いて周囲温度までのランプダウン時間が24時間、であった。

【0057】

還元実験の概要

使用された方法は主に、材料の内容を最初に分析するための、ならびに主要プロセス条件の変更の最中およびその後に材料を分析するための、X線回折であった。使用されたXRD装置は、粉末回折（XRPD）用のBruker D8 Advance回折計ならびに粉末回折用のD8 twin twinであった。乾式冶金プロセス設備には、MPF炉、アーク炉およびピット炉が含まれた。他の実験設備には、グローブボックス、ヒュームフード、ペレットプレス等が含まれた。以下は、還元プロセスのための実験方法の概要である。

【0058】

【表2】

表2：全ての材料について行われた還元実験

サンプル／方法名	温度（℃）	圧力（mbar）	他の条件
最初の還元1 （特別な要件なし）	600	600	4時間
還元2 （粒子サイズ）	250	800	一晩
インサイチュ還元	30-300-30	1 bar	流動H ₂ ガス—段階的変更 30-300-30
還元3	250-500	800	500 で真空
真空なしでの還元	250	700	真空なしで4時間 特別な取扱い

【0059】

結果と考察

このプロジェクトの最初の部分の結果は、電極からの最初の材料、混合材料および負極材料のXRDパターンによって提示される。これは、どのような化学元素が存在するのかを確立するため、およびその組成がどのようなものであるかを知るためである。

【0060】

最初の測定

最初の測定は、材料を分析し、最初に従うことができるプロセス経路を確立して、材料についてより多くを理解するためであった。

【0061】

図2a～2dは、（a）最初の負極材料、（b）最初の混合材料、（c）還元された負極材料、（d）還元された混合材料、についてのX線ディフラクトグラムを示す。

【0062】

最初の混合材料の還元の後、還元された混合材料（図2d）ではニッケルしか存在しないのに対し、還元された負極材料（図2c）では、ニッケル、AB₅および微量のNi（OH）₂が存在するということが、これらの結果から明らかである。これは、最初の還元

条件が材料にとって理想的ではないということを証明し、従って、条件が調整された。

【0063】

破碎された材料と未破碎材料の還元（還元2）

図3（a）は、還元後の混合破碎サンプルについてのXRDパターンを示し、図3（b）は、還元後の混合未破碎サンプルを示す。

【0064】

これら2つのサンプルの比較は、水素および同条件での還元後の未破碎サンプルには大きな差はないが、但し、微量のLaNi₅が僅かに多いため、未破碎サンプルが好ましい、ということを示す。

【0065】

最初のアーク溶融プロセス

図4（a）は、還元1とアーク溶融の後の負極材料についてのXRDを示すのに対し、図4（b）は、還元1とアーク溶融の後の混合材料についてのXRDを示す。

【0066】

混合材料は微量のニッケルしか示さず、従って、プロセスを改善する必要があるということを示す。しかし、これはまた、AB₅からのランタンが消費されており、従って、この還元プロセスが有効でない、ということも示す。また、負極材料は、最初に予想されるより多くのLaNi₅を含むものの、プロセス全体にわたってそれを維持する。従って、これはまた、混合材料の初期比率（負極材料と正極材料）に応じて、プロセスの終了時に存在するLaNi₅の量が影響を受けることになる、ということを示す可能性がある。

【0067】

水素ガスフローでのインサイチュ還元

条件：1 barの水素ガス圧力、50 の増分で温度の段階的変更30 - 300 - 30 。各スキャンにはショートスキャンとロングスキャンが含まれた（ショートスキャン30分、ロングスキャン3時間）。

【0068】

図5（a）は、混合材料のインサイチュ還元からの一連のXRDパターンを示す。図5（b）は、混合材料のインサイチュ還元についてのエンドスキャンXRDパターンを示す。

【0069】

図6（a）は、橙色とピンク色のパターン（下）から青色のパターン（上、200 ）への還元を示す異なる温度でのNi(OH)₂の還元についてのXRDパターンを示す。図6（b）は、図6（a）と同じXRDパターンスキャンから得られた、200 からの強度の増加を示すニッケルについてのXRDパターンを示す。

【0070】

従って、これは、流動水素下でのインサイチュ還元実験が、Ni(OH)₂を還元することができ、同時に、ニッケルの強度を増加させる、ということを示す。また、LaNi₅の強度は、MPFでの還元と比較して僅かに高い。従って、これは、このインサイチュ還元実験が、このタイプの系により適しており、以下の反応速度論による、ということの理由になる。

【化6】



【0071】

従って、順方向の反応が好ましいことに基づけば、それは、水蒸気が形成されると同時に系から除去されることになるということを示す。従って、上記の反応の反応速度定数は以下の通りである。

$$[\text{Ni}] [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Ni}(\text{OH})_2] [\text{H}_2] = K$$

10

20

30

40

50

【0072】

そして、この式中の固体が1に等しいのであれば、それは、この反応が気体（水蒸気と水素ガス）の分圧に依存することになるということを意味し（ $[1][pH_2O]/[1][pH_2]$ ）、水蒸気は系から除去されているために水蒸気圧も1になる傾向があり、従って、この式は常に >0 であることになる。

【0073】

インサイチュでの還元段階の成功に基づけば、 $LaNi_5$ (AB_5) の正しい比率に従って追加のランタンを添加し、ニッケルをこのランタンと反応させることで、所望の $LaNi_5$ を再び作製することができ、従って、使用済み混合材料のリサイクル率を達成することができる、ということは理にかなっている。しかし、これを達成するということはまた、還元段階をより好適なプロセスに洗練するということを意味し、従って、改善のための異なる手法が調査された。

10

【0074】

アルゴン環境下における250 および700 mbar の圧力での還元

図7(a)は、還元前の純粋な混合材料についてのXRDパターンを示す。図7(b)は、還元後の純粋な混合材料についてのXRDパターンを示す。サンプルは両方とも、 La_2O_3 の形成を避けるためにアルゴン環境下で最初に貯蔵された。

【0075】

これらの結果は、ニッケルの強度が低下するということを示し、従って、ごく微量の $LaNi_5$ があるため、系に添加されたランタンが、ある程度はニッケルと反応したということを示唆する可能性があるが、但し、これはまだ、望ましい状態ではない。そこで、純粋な $LaNi_5$ の参照用サンプルを作製して所望の材料に対する比較物として使用することができるということが決定された。図8は、アーク溶融プロセスを用いて作製された、この参照用 $LaNi_5$ についてのXRDパターンを示す。また、そのパターンは、より少ない La_2O_3 を示し、従って、これは、材料を無酸素環境中で貯蔵することが重要であるということを示唆する。

20

【0076】

熱処理

MPFで300、800 mbar の H_2 に条件を変更した還元実験のうちの1つに基づけば、その結果は、これらの条件では珍しい La_2Ni_3 相を示し、 $LaNi_5$ の状態図に基づいて材料の相を $LaNi_5$ に変化させるために熱処理実験が導入された。

30

【0077】

図9(a)は、赤色で La_2Ni_3 相を示す還元後の材料についてのXRDパターンを示し、Niも存在する。図9(b)は、熱処理後の図9(a)の材料についてのXRDパターンを示す。

【0078】

これらの結果は、プログラムされたピット炉実験に基づいて、相が La_2Ni_3 から $LaNi_5$ に変化したということを示すが、しかし、望ましくない高強度の La_2O_3 (図9b中の赤色のパターン)を示す。この図から、この方法を用いて $LaNi_5$ 相を達成できるということは明らかであるが、プロセス中に La_2O_3 (酸化物の強いピーク) が依然として存在し、これをさらに調査する必要がある、ということも依然として明らかである。このスキャンはまた、ニッケル金属が全く無いかほとんど無いことを示し、これは、ニッケルがランタンと反応して AB_5 が首尾よく形成されているということを示唆する。

40

【0079】

走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像

これらのプロセス中に形成された La_2O_3 構造と微量の $LaNi_5$ がどのように見えるかを確認するために、還元番号3と熱処理の実験で使用されたサンプルからSEM画像を取得した。図10aは、中央の構造における微量の $LaNi_5$ を示す、熱処理サンプルのSEM画像を示す。図10bは、主な La_2O_3 構造を示す熱処理サンプルのSEM画像を示す。図10aから、それは、その構造の内部に微量の $LaNi_5$ を有するニッケル

50

の塊として見え、図 10 b では、観察されるのは La_2O_3 構造だけである。

【0080】

洗練されたアーク溶融プロセス

先の結果の全てに基づけば、 LaNi_5 が形成され得るが、より洗練されたアーク溶融段階により、およびやはりアルゴン格納環境下で洗練された還元方法を用いて、形成され得る、ということは明らかである。次いで、洗練されたアーク溶融段階の結果が、やはりより洗練された方法によって作製された参照用 LaNi_5 と比較されることになる。

【0081】

図 11 a は、 LaNi_5 とごく微量のニッケルだけを示す、洗練されたアーク溶融段階についての XRD パターンを示す。図 11 b は、微量の LaNi_5 と共に La_2O_3 を主に示す、アーク溶融段階から生成されたスラグ材料についての XRD パターンを示す。

10

【0082】

示される図に基づけば、洗練されたアーク溶融法が LaNi_5 相の増加を示すことが判明したということは明らかである。従って、これは、プロセスの洗練が、より高品質の材料を生み出し得るということを意味する。しかし、材料から生成されたスラグも分析したところ、計算結果に基づけば、スラグに起因する 25.24% のロスが示された。

【0083】

スラグは、アーク溶融プロセスの間に、大抵の場合、最初の溶融の後に形成され、通常、外層に移動する。従って、これは、プロセスの後の段階で分離することがより簡単かもしれないということを意味する可能性がある。

20

【0084】

工程と観察

- ・平均サンプル量 (約 2 ~ 3 g) を試す
- ・各溶融の後にスラグを取り除き、再溶融する
- ・溶融の総数を最小限に保つ
- ・サンプルの空気への曝露をできるだけ短くするようにする
- ・サンプルを調査し、スラグが形成されている箇所と金属が形成されている箇所を注意深く調べる
- ・追加 La に最初の 10% の追加の La を添加する
- ・ La とペレットを互いに密着させて配置する
- ・各溶融の後に全てのサンプルとスラグの重量を計る
- ・スラグの大部分が除去される 2 回目の溶融の後に、追加の追加 La を添加する
- ・全ての材料を分析する

30

【0085】

結論と展望

結論としては、混合材料が LaNi_5 化合物を生成できることが明らかであるか明らかでないプロセス経路を、従って、特に還元フェーズに関する、試行錯誤実験を、確立することは、最初は容易ではなかった。しかし、行われたプロセス条件の変更により、真空ポンピング無しで 250、水素雰囲気下で 700 mbar の圧力で 4 時間という還元プロセスまで、どの条件が材料により適しているかがより明らかになる。このプロセスをさらに調査することもできるが、これらの目的のためには、このプロセスは成功のようである。また、アーク溶融プロセスは、特に空気への曝露が無いが制限された状態でサンプルを調製するために、いくつかの作業および異なる技術を要した。従って、使用されたこの材料とプロセス設備に基づいて記載された工程と観察。全体的な結果は、材料をリサイクルして良質な LaNi_5 化合物を作製できるということであり、これは、ニッケル金属水素化物材料のための提唱されたプロセスの流れの最適化バージョンとしてプロセスの運用に組み込むことができる。

40

【0086】

参考文献

- [1] Academic Database 2000-2014, Nickel-metal hydride battery, website: www.en.

50

academic.ru/dic.nsf/enwiki/11817092 (visited 05/02/2016)

[2] Ovshinsky et al. Chemically and compositionally modified solid solution disordered multiphase Nickel hydroxide positive electrode for alkaline rechargeable electrochemical cells, Ovonic Battery Company Inc., Troy, Mich, (1994) United States Patent

[3] Robert C. Stempal et al, Ovonic Battery Co. Nickel-metal hydride: Ready to serve, November (1998), 29-34

[4] Nilar Doc No: 73-F006-R01. Nilar, Product information, Nilar 12V Energy Module, website: www.nilar.com (visited 28/01/2016)

[5] Nilar Doc No: 73-F001-R02. Nilar Technical Manual, Nilar Energy Battery, website: www.nilar.com (visited 28/01/2016) 10

[6] Energizer, Nickel Metal Hydride (NiMH) Handbook and Application manual, version: NiMH02.01, Energizer Battery Manufacturing Inc. (2010), 800-383-7323 (USA-CAN), website: www.energizer.com (visited 29/01/2016)

[7] Kwo-hsiung Young, Jean Nei, The Current Status of Hydrogen Storage Alloy Development for Electrochemical Applications, Materials, (2013), 6, 4574-4608;doi: 10.3390/ma6104574

[8] John J.C. Kopera, Inside the Nickel Metal Hydride Battery, Cobasys, (2004), website: www.cobasys.com/pdf/tutorial/inside_nimh_battery_technology.pdf (visited 04/02/2016) 20

[9] Sun Olapiriyakul, Reggie J. Caudill, Thermodynamic Analysis to Assess the Environmental Impact of End-of-life Recovery Processing for Nanotechnology Products, Environmental Science Technology, (2009), 43, 8140-8146

[10] Jirang Cui, Lifeng Zhang, Metallurgical recovery of metals from the electronic waste: A review, Journal of Hazardous Material 158 (2008) 228-256

[11] Hazuki Otsuka, Masanobu Chiku, Eiji Higuchi, and Hiroshi Inoue, Characterization of Pretreated Co(OH)₂-Coated Ni(OH)₂ Positive Electrode for Ni-MH Batteries, ECS Transactions, 41 (21) 7-12 (2012) 10.1149/1.3695096, The Electrochemical Society 30

[12] Q. S. Song, C. H. Chiu, S. L. I. Chan, Ball-milling processing of nanocrystalline nickel hydroxide and its effects in pasted nickel electrodes for rechargeable nickel batteries, Journal of Solid State Electrochemistry (2008), 12:133-141, DOI 10.1007/s10008-007-0370-9

[13] Tobias Muller, Bernd Friedrich, Development of a recycling process for the nickel-metal hydride batteries, Journal of Power sources 158 (2006), 1498-1509

[14] A.M. Bernandes, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenorio, Recycling of batteries: a review of current processes and technologies, Journal of Power sources 130 (2004), 291-298 40

[15] F. Feng, D.O. Northwood, Effect of surface modification on the performance of negative electrodes in Ni/MH batteries, International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 955-960

[16] Chao Deng, Pengfei Shi, Sen Zhang, Effect of surface modification on the electrochemical performances of LaNi₅hydrogen storage alloy in Ni/MH batteries, Materials Chemistry and Physics 98 (2006) 514-518 50

[17] Carla Lupi, Daniela Pilone, Ni-MH spent batteries: A raw material to produce Ni-Co alloys, *Waste Management* 22 (2002) 871-874

[18] Junmin Nan, Dongmei Han, Minjie Yang, Ming Cui, Xianlu Hou, Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydrides batteries, *Hydrometallurgy* 84 (2006) 75-80

[19] L. Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana, M. R. Montereali, Rare earths recovery from NiMH spent batteries, *Hydrometallurgy* 66 (2002) 135-139

10

[20] H. Heegn, B. Friedrich, T. Muller, R. Weghe, Closed-loop Recycling of Nickel, Cobalt, and Rare earth metals from spent Nickel-Metal Hydride-Batteries, *XXII IMPC-Cape Town* (2003) Paper 36, OP39B

[21] Erik Svensson Grape, Prof. Dag Noreus, Regeneration of anodic material from prepared and used Nickel-metal hydride batteries, *Stockholm University* (2015)

[22] Richard Lemmons Blog, Global Climate Notes, Rechargeable Batteries Optimized Recycling processes for Advanced Batteries Nickel Metal Hydride NiMH, updated 2014, <http://www.globalclimatenotes.us/rechargeable-batteries/optimized-recycling-processes-for-advanced-batteries-nickelmetal-hydride-nimh.html> (visited 03/02/2016)

20

[23] Caiyun Wang, Cathodic materials for nickel-metal hydride batteries, PhD Thesis, Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong (2003) <http://ro.uow.edu.au/theses/192> (visited 31/01/2016)

[24] G. G. Libowitz, Metallic Hydrides; Fundamental Properties and Applications, *Journal of Physical Chemistry Solids* Vol 55, No 12 (1994) 1461-1470

30

[25] Barbara L. Dutrow, Christine M. Clark, Geochemical Instrumentation and Analysis X Ray Powder Diffraction (XRD), updated 2015, http://www.serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html (visited 11/02/2016)

[26] Dhanesh Chandra, Wen-Ming Chien, Anjali Talekar, Metal Hydrides for NiMH Battery Applications, *Material Matters*, Volume 6, Article 2, (2016), www.sigmadrich.com/technical-documents/articles/material-matters/metal-hydrides-nimh-batteries.html (visited 12/02/2016)

[27] G. S. Yuasa Corporation, Improvement of Capacity of Nickel-Metal Hydride Battery: Clarification of the optimal composition of the electrode Spring 8 (2009), T. O. Zaki et al, *Journal of Alloys and Compounds*, 446-447, 620-624 (2007), www.spring8.or.jp/pdf/en/indu_appli/p26-27.pdf (visited 03/02/2016)

40

[28] Thomas Holm, Synthesis and characterization of the nanostructured magnesium-lanthanum-nickel alloys for Ni-metal hydride battery applications, NTNU-Trondheim Norwegian University of Science and Technology, 2012, pg 10 <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:565958/FULLTEXT01.pdf> (visited 09/05/2016)

[29] Wikipedia, Fuel cell cars, Configuration of components in a fuel cell car https://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell (visited 25/05/2016)

50

【 0 0 8 7 】

付録 A : 系へのランタン添加のための計算

【 0 0 8 8 】

A / B 比を 7 . 8 として使用 (N i l a r から送られた最初の材料から)

【 0 0 8 9 】

【 表 3 】

表 3 : 最初の混合材料についての、および A B₅ の所望の相についての、
原子の重量百分率

(LaNi _{7.8}) 比	7.8	(LaNi ₅) 比	5
Ni	76.683	Ni	67.875
La	23.316	La	32.128
合計	100	合計	100

10

【 0 0 9 0 】

従って、目的は、プロセス中に追加のランタンを添加することによってニッケルとランタンの 7 . 8 の比の相から 5 の比の相に移行することである。

【 0 0 9 1 】

サンプル重量とランタンの添加についての計算は以下の通りである。

20

まず、アーク溶融のためにサンプル重量の正しい量を確認する : 2 g

2 g のサンプルに基づくランタン : $2 \times 23.31676 / 100 = 0.46633 \text{ g}$ ニッケル : $2 \times 76.68324 / 100 = 1.53366 \text{ g}$

従って、合計サンプル量を計算する :

1.5366 $\times$ 100 / 67.87 = 2.259702 g (合計)従って、新しい L a : $2.259702 \times 32.128 / 100 = 0.725997 \text{ g}$

正確な量 = $0.725997 - 0.46633 = 0.259667 \text{ g}$ に 10 % を加えると 0.2856 g (四捨五入して 0.3 g) になる

【 0 0 9 2 】

系から得られたスラグのパーセンテージを計算

30

アーク溶融のための正確なサンプル重量 = $2.0678 \text{ (ペレット)} + 0.3148 \text{ g (La)} = 2.3826 \text{ g}$

【 0 0 9 3 】

【 表 4 】

表 4 : アーク溶融プロセスの間の溶融の総数およびサンプルとスラグの関連重量

溶融数	溶融後の合計サンプル重量 (g)	溶融後の合計スラグ重量 (g)
1 回目	2.2856	0.2826
2 回目	1.9265	0.4712
3 回目	2.1235	$2.1235 - 2.0966 = 0.0269$

40

【 0 0 9 4 】

この段階で、L a₂ O₃ の形成によるロスを補うために追加の L a を添加した。

2 回の溶融の後の新しいサンプルの合計 : 1.4392 g (全てのニッケルを想定)

サンプル合計 = $1.4392 \times 100 / 67.87 = 2.1205 \text{ g}$ L a = $2.1205 \times 32.128 / 100 = 0.68127 \text{ g}$

従って、3 回目の溶融のサンプル = $1.4392 \text{ g (全てのNiのサンプル)} + 0.6843 \text{ g (追加のLa)} = 2.1235 \text{ g}$

3 回目の溶融の後の重量 = $2.0966 \text{ g (ロス)} = 2.1235 - 2.0966 = 0.0269 \text{ g}$

50

従って、ロスのパーセンテージ = スラグ合計 / サンプル合計 $\times 100$:

サンプルの合計量 = 2.3826 (最初のサンプル) + 0.6843 (添加された追加の La) = 3.0669 g

スラグ合計 = $0.2826 + 0.4712 + 0.0269 = 0.7807 \text{ g}$

%ロス = $0.7807 / 3.0669 \times 100 = 25.45\%$ (しかし、これは依然として、さらにリサイクルおよび精錬できる！)

【0095】

添加されたランタンの%についての計算

ペレットの最初の La (0.3148 g) + 追加の La (0.6843 g) = 0.9991 g

サンプル合計 = 3.0669 g

% $\text{La} = 0.9991 \text{ g} / 3.0669 \times 100 = 32.57\%$

【0096】

付録B: 実施された他の貢献実験からの広範な結果

【0097】

負極材料のインサイチュ還元:

インサイチュ還元の結果に基づけば、正極材料と同じ条件下で負極材料も還元されたが、それは既に LaNi_5 を含むため、還元がより容易であると考えられ、従って、負極材料についての課題は、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ よりも僅かに困難である $\text{La}(\text{OH})_3$ を還元することである。図12aは、 $\text{La}(\text{OH})_3$ のピークがある250を示す、負極材料のインサイチュ還元についてのXRDパターンエンドスキャンを示す。このパターンは依然として、ニッケルと LaNi_5 を示す。図12bは、 $\text{La}(\text{OH})_3$ の強度の低下が250~275にある図12aの拡大版を示す、負極材料についてのXRDパターンを示す。これらの結果は、負極材料において、ある程度は $\text{La}(\text{OH})_3$ が還元されるが、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と比較すると少ない、ということを示す。

【0098】

300 および800 mbarの圧力の水素の圧力での混合材料の還元

インサイチュ実験で同様の結果を達成するためにいくつかの異なる方法が試みられたが、完全には成功しなかった。以下は、材料を一晩処理し、追加のランタンを添加し、最後にアーク溶融させた後に600での真空加熱工程を含む300 および800 mbarの圧力の水素雰囲気にて試みられた還元である。図13は、600での真空加熱法を伴う、およびアーク溶融後の、300での還元から生じるXRDパターンを示す。

【0099】

これに基づいて、 La_2Ni_3 の相(ピンクのピーク)が存在するということが示され、従って、 LaNi_5 の状態図を調べて、材料を熱処理して LaNi_5 相に到達させることができると決定された(熱処理の結果のセクションを参照のこと)。しかし、同じプロセスについての還元後の材料は、このタイプの材料で以前には見られなかった、材料の奇妙な相を示した。図14から分かるように、この相は、ランタンニッケル酸化物(おそらく LaNiO_3)であった。図14は、300での還元と600での真空の後の混合材料についてのXRDパターンを示す。ニッケル(青色)は、ランタンニッケル酸化物相(赤色)とともに存在する。

【0100】

250に変更された還元段階および真空と真空無しとの差

【0101】

インサイチュ還元実験に基づいて、還元のための最適温度は約250であることが分かり、従って、この温度で材料を還元し、エネルギーを節約するためにこれよりも上昇させないことは、および流動水素よりも(業界では)安価であると見られているためにMFP真空炉の使用を継続することは、より理に適っているであろう。しかし、インサイチュ実験は、望み通りに $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料を還元し、さらなる処理に使用できるニッケル金属を得ることが可能である、ということを示した。しかし、その後の実験は、真空MFP

炉を使用して所望の還元条件を達成することも可能である、ということを示したが、材料が敏感であるため、反応のパラメータを適宜調整する必要があるということを意味した。

【0102】

図15aは、還元前の混合材料の新しい還元についてのXRDパターンを示すのに対し、図15bは、還元後の混合材料の新しい還元についてのXRDパターンを示す。

【0103】

所望の還元段階がMFP炉で達成されたら、AB₅の所望のリサイクル率を達成するための制限要因は、材料（すなわちランタンとニッケル）が完全には反応しないように見えるアーク溶融段階にあった。このために、所望の比を達成できるかどうかを確認するために、アーク炉内で純粋なニッケルとランタンで参照用サンプルを作製し、従って、その目的は、参照用サンプルと同じであるか類似するXRDパターンを達成することであった。望ましくなく依然として処理する必要のあるLa₂O₃材料がかなりの量存在するということも観察され、従って、系内のランタンが空気中の酸素と（ある程度まで）反応するという結論が導き出された。これは、ある程度の時間にわたって固定され空気に曝された、およびXRDを用いて再び分析された、材料で証明された。試験は、ランタンが酸素と反応しているかどうかを判定するためであり、従って、最初のセクションの図を見ると、それは、この点に当てはまる。そのため、ランタンが反応し、従ってロスを生じる、この機会を減らすために、各段階の後にグローブボックスのアルゴン環境内に全ての材料を貯蔵することが決定された。

【0104】

アルゴン環境の格納下で行われた還元段階とアーク溶融

使用された方法とAB₅の形成の成功に基づいて、このプロセスは、より高い度合いのリサイクルされた材料を達成するが還元段階とアーク溶融段階を洗練するために、さらに洗練され得ると決定された。従って、AB₅を得ることができるということが分かり、従って、その目的は、プロセスを洗練することである。この方法の欠点は、ランタンと酸素の反応が有利であるため、酸素への曝露により、材料が酸化ランタンを形成し、従って、LaNi₅が減る、ということである。従って、このアプローチは、最も安価で簡単な方法を使用し、可能であればプロセスの段階を減らす、依然として所望の材料を生成するためである。以下のXRDパターンは、依然として還元とアーク溶融段階を行うがより洗練されたアプローチによる、（酸素に曝露させないことによる）より純粋な形態の材料に基づく。

【0105】

図16aは、最初の混合材料のXRDを示し、図16bは、還元後の混合材料を示す。

【0106】

最初のサンプルの還元前と還元後の差は、ニッケルのピークの強度が増加し、LaNi₅が少ないということである。また、還元後に微量の酸化ニッケルが存在し、これは、この場合には奇妙であり、さらに調査すると有益であるかもしれない。

【0107】

アーク溶融の後の金属サンプルを調べたところ、この材料は主にニッケルであるということ、およびランタンは予想通りに反応しなかったということが観察された。スラグと考えられる外層は、主にLa₂O₃とニッケル、および微量のLaNi₅を含む。しかし、これは、ランタンの一部が反応したものの少なく、ランタンの大部分は酸化物を形成した、ということの意味する。しかし、実験が繰り返され、今回は、存在する全ての化合物（LaNi₅、La₂O₃およびニッケル）において強度がより低いということを結果は示したが、最も重要な観察は、材料が、アーク溶融後の最初の金属サンプルと比較して、「より軟らかい」という事実であった。繰り返しのサンプルへの変更は、大きく異なるものではないが、サンプルの取扱いをより慎重に行い、アーク溶融段階でランタンを小片として添加した。また、溶融の総数を最大3まで減らし、2回目の溶融の後にサンプルを取り出して分析し、「より軟らかい」ことを見出した。従って、これは、溶融を減らすとともに（ペレット作製段階の間ではなく）後でランタンを調製することがLaNi₅の生成に

10

【 図 2 a 】

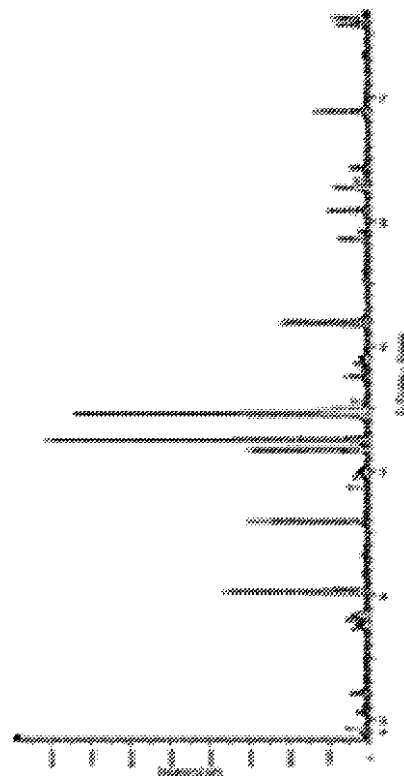
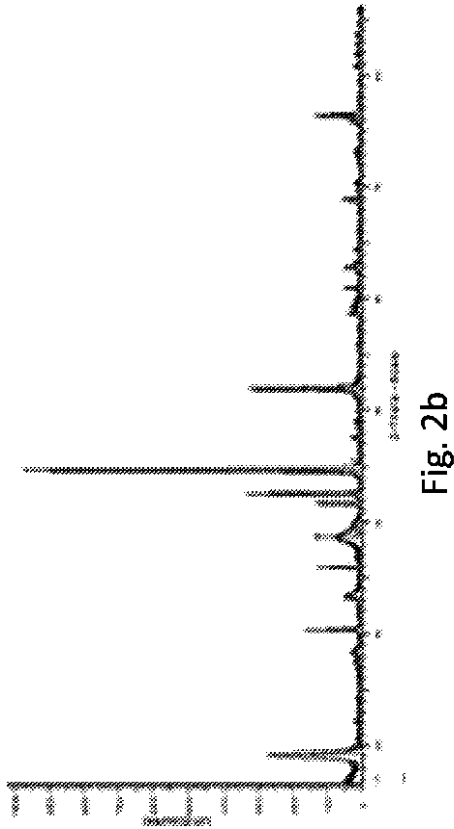
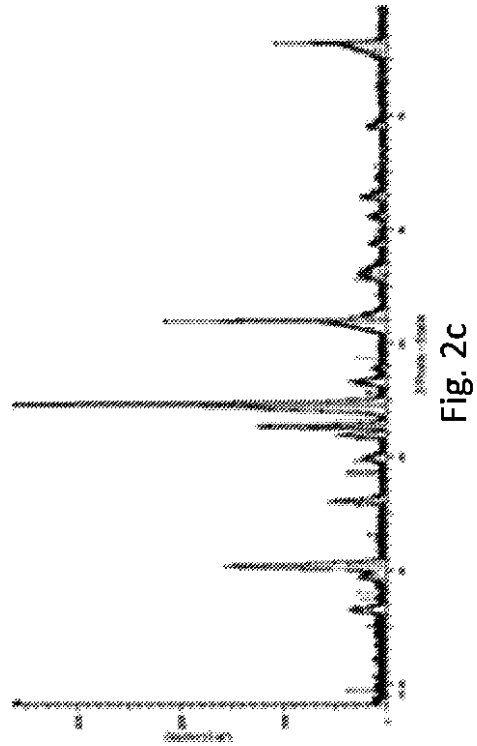


Fig. 2a

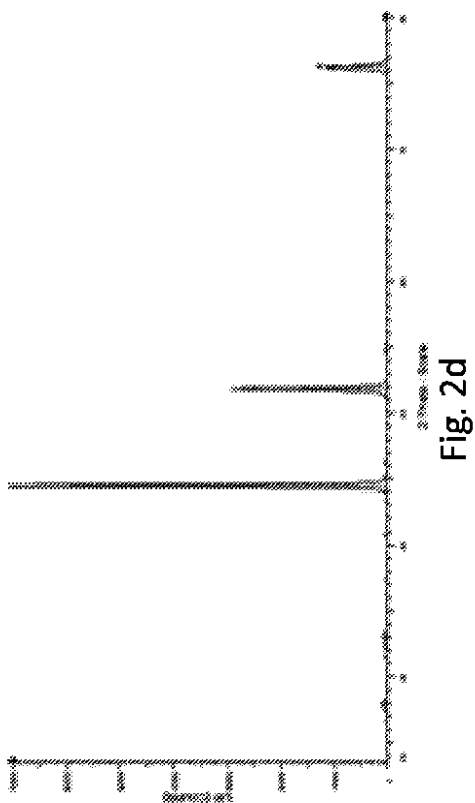
【図 2 b】



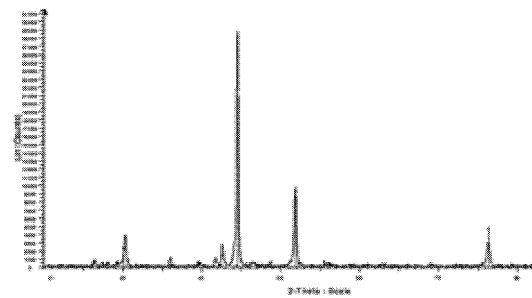
【図 2 c】



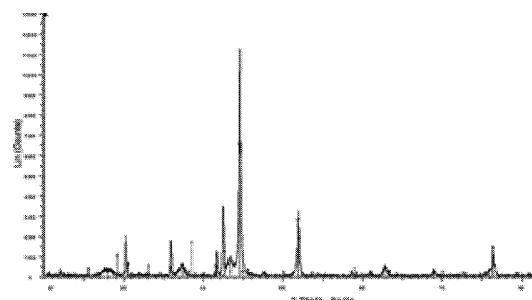
【図 2 d】



【図 3 a】



【図 3 b】



【 図 4 a 】

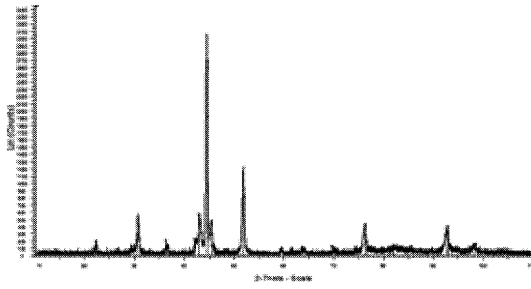


Fig. 4a

【 図 4 b 】

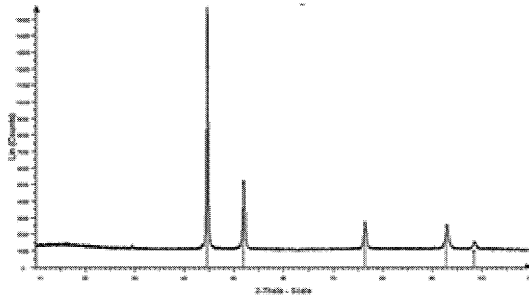


Fig. 4b

【 図 5 a 】

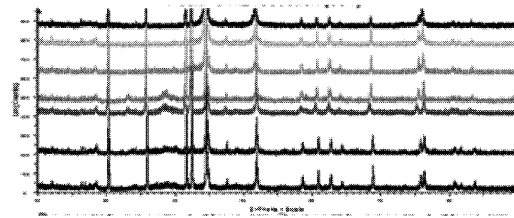


Fig. 5a

【 図 5 b 】

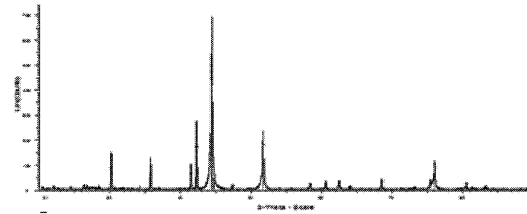


Fig. 5b

【 図 6 a 】

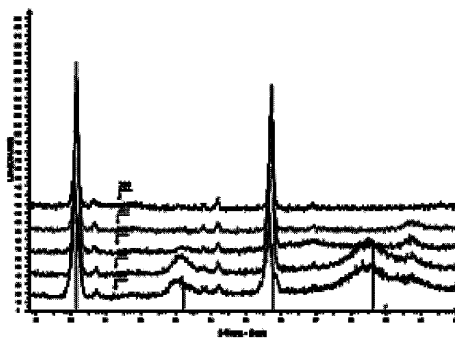


Fig. 6a

【 図 6 b 】

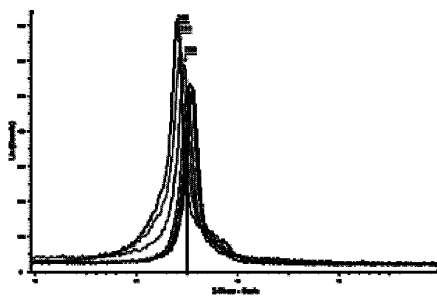


Fig. 6b

【 図 7 a 】

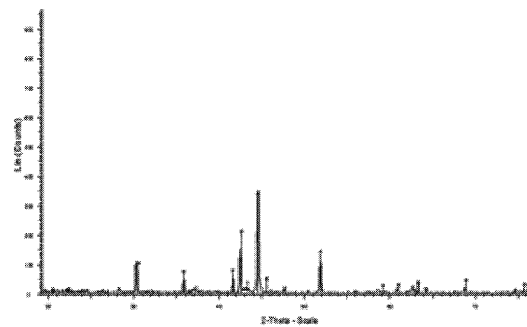


Fig. 7a

【 図 7 b 】

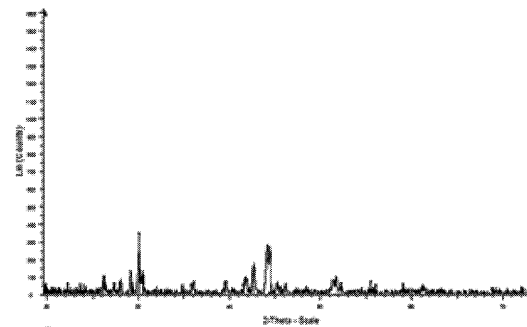
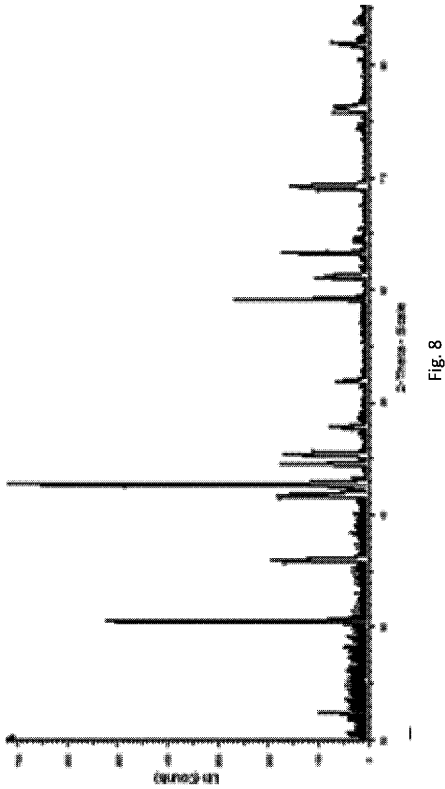
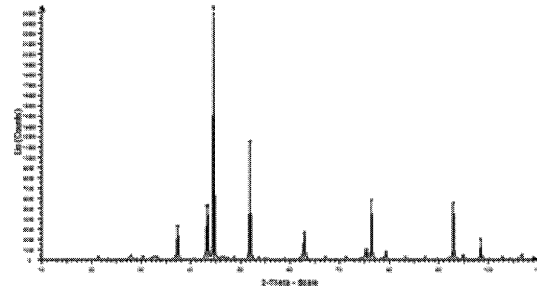


Fig. 7b

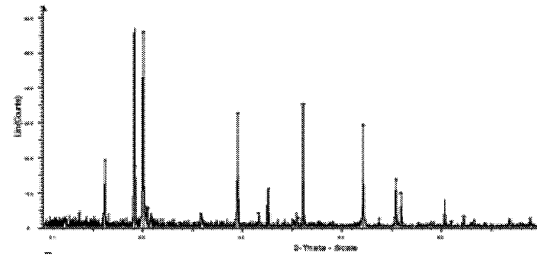
【図 8】



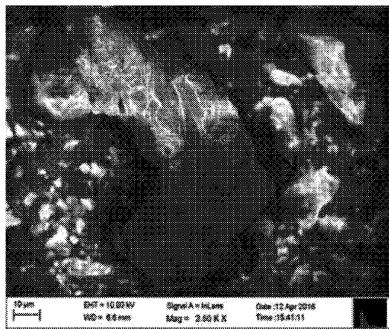
【図 9 a】



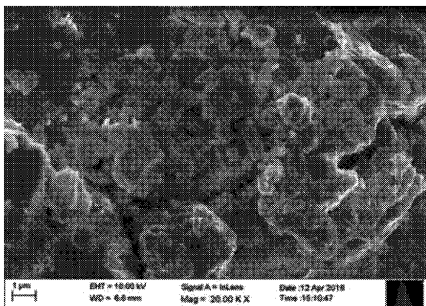
【図 9 b】



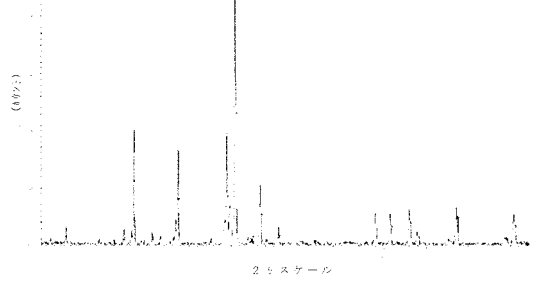
【図 10 a】



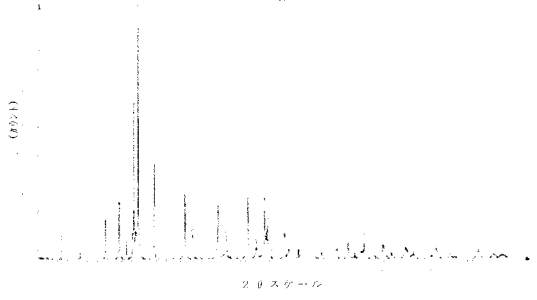
【図 10 b】



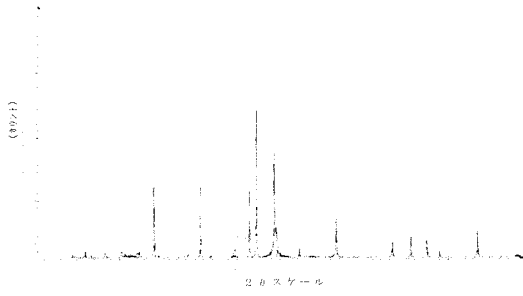
【図 11 a】



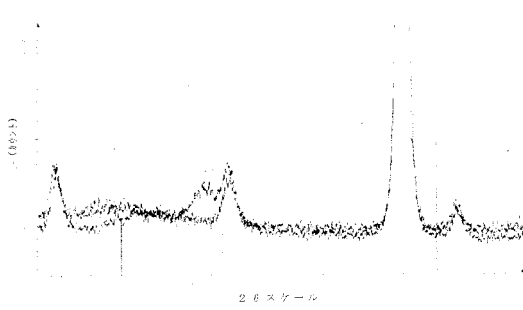
【図 11 b】



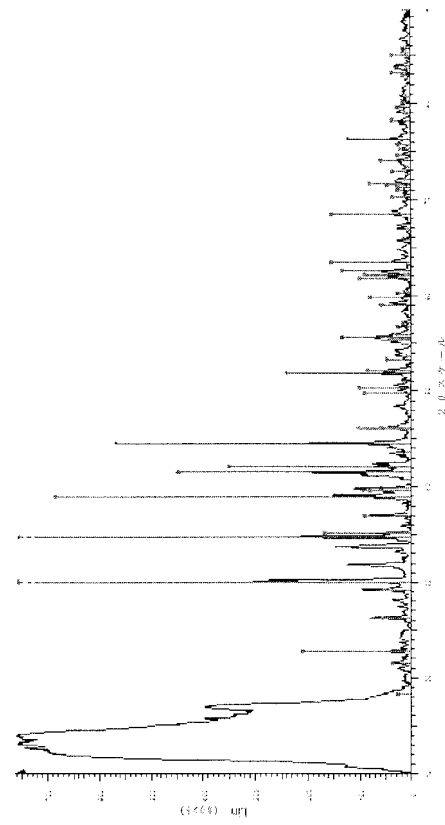
【図 12 a】



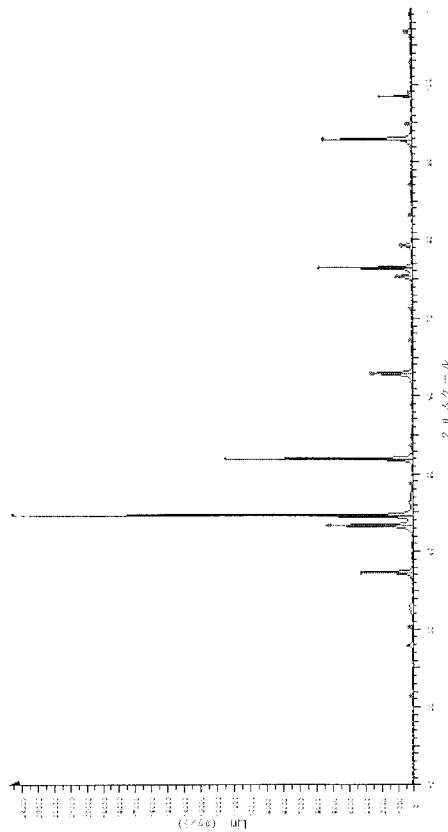
【図 12 b】



【図 13】



【図 14】



【図 15 a】

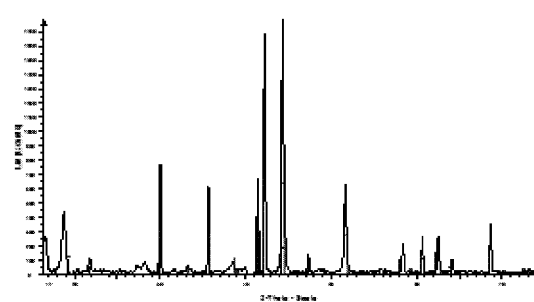


Fig. 15a

【図 15 b】

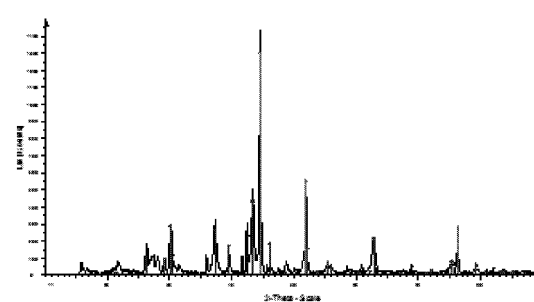


Fig.15b

【図 16 a】

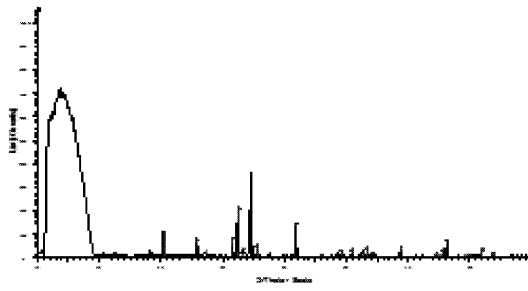


Fig. 16a

【図 16 b】

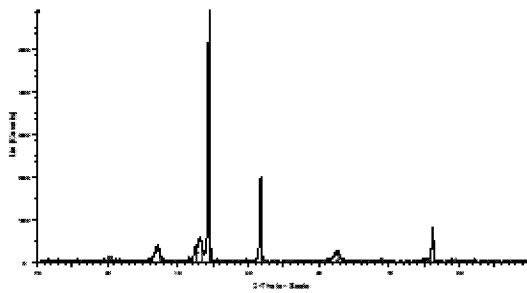


Fig.16b

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/SE2017/050548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C22C1/02 H01M4/38
ADD. H01M4/02

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)

C22C H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/049160 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO [JP]; KAGEI SHINYA [JP]; MIYANOHARA KEISUK) 28 April 2011 (2011-04-28) pages 1, 4-6, 8-12, 14-15 -----	1-15
A	SAKAI T ET AL: "Rare-earth-based alloy electrodes for a nickel-metal hydride battery", JOURNAL OF THE LESS-COMMON METALS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 172-174, 1991, pages 1175-1184, XP025861467, ISSN: 0022-5088, DOI: 10.1016/S0022-5088(06)80025-1 [retrieved on 1991-01-01] chapter 3.3 -----	11,12

☐ 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

6 July 2017

Date of mailing of the international search report

19/07/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmidtbauer, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/SE2017/050548

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011049160 A1	28-04-2011	CN 102576919 A	11-07-2012
		JP 4850297 B2	11-01-2012
		JP 201108618 A	02-06-2011
		WO 2011049160 A1	28-04-2011

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
C 2 2 C	21/00	(2006.01)	C 2 2 C	19/00	F	
C 2 2 B	5/12	(2006.01)	C 2 2 C	22/00		
C 2 2 B	7/00	(2006.01)	C 2 2 C	21/00	N	
			C 2 2 B	5/12		
			C 2 2 B	7/00	C	

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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

F ターム(参考) 5H050 AA19 BA14 CB17 GA10 GA15 GA27 HA02