廃棄物処理等科学研究費補助金　総合研究報告書概要版

・研究課題名・研究番号＝　使用済みニッケル水素２次電池をモデルケースとした環境に優しい資源循環プロセスの構築　（K1615、K1731、K1849）

・国庫補助金清算所要額（円）＝ 73,786,000

・研究機関（西暦）＝ 2004 – 2007

・研究代表者名＝　三宅　通博　（岡山大学）

・共同研究者名＝　松田　元秀　（岡山大学）

・研究目的＝　環境に調和した持続可能な循環型社会を構築するためには、廃棄物の再資源化技術開発は重要な課題、特に少資源国である我が国にとっては非常に重要な課題である。

携帯電話、デジタルカメラ、ハイブリッドカー等の急速な普及に伴い、電源として充放電可能な２次電池の需要が飛躍的に拡大している。しかしその一方で、使用済みの２次電池量は増加の一途を辿っている。そのため、２次電池の適正なリサイクル技術開発は危急の課題である。デジタル機器のパルス放電など幅広い用途に対応でき、利用率の高いニッケル水素２次電池には、ニッケルをはじめ種々の有用な遷移元素や特定の地域でしか産出されない希土類元素の金属が使われている。従って、使用済みニッケル水素２次電池から遷移元素等を金属として回収し、それらを再びニッケル水素２次電池用材料として供給することができる適正な資源循環プロセスを構築、特に環境に優しいプロセスを構築することは、必要かつ重要な課題である。

本研究は、使用済みニッケル水素２次電池をモデルケースとして、図１に示すように、有用かつ希少元素を循環できる環境調和型プロセスを構築し、その技術の実用化を図ることを目的とした。すなわち、平成 16 年度～18 年度の３年間計画で、以下の３段階からなる環境調和型プロセスの開発を検討した。（１）使用済み電池からの有用かつ希少元素含有化合物の化学的分離プロセスの開発、（２）分離化合物のメタンドライリフォーミング触媒への転換プロセスの開発、（３）触媒から分離されるニッケル水素２次電池用金属原料の回収プロセスの開発を検討した。特に、分離化合物のメタンドライリフォーミング触媒への利用は、温暖化ガスであるメタン（CH_4）と二酸化炭素（CO_2）の削減に貢献すると同時に、有機合成原料として有用な水素（H_2）と一酸化炭素（CO）の混合ガス、および燃料電池等の燃料として有用な H_2 を生成するので、環境に優しい再資源化プロセスと考えられる。

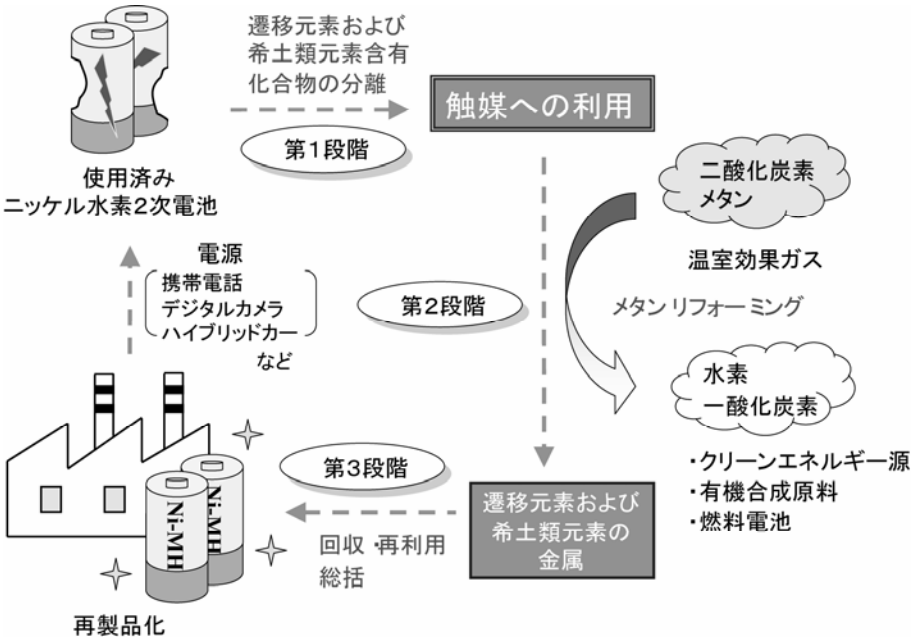

図１　本研究の概念による資源循環プロセスの構築

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO \qquad (1)$$

・研究方法＝　実験には、Ni（約 50 mol%）および La（約 17 mole%）を主構成元素とし、その他に Mn、Co、Ce、Nd 等を含有する使用済みニッケル水素２次電池負極材料およびニッケル水素２次電池負極材料製造工程で排出される廃棄物を用いた。

廃棄物 10 g を 2 M の HCl で 24 時間撹拌溶解後、NaOH を加えて pH12 とし、水酸化物を沈殿させた。次に、この沈殿物に NH_3 水を加え、12 時間撹拌し、ニッケル成分を抽出した。固液分離後、ろ液を 60 ℃で加熱することで析出させた沈殿物を 1000 ℃、1 時間焼成し、酸化ニッケル系試料を得た。さらに固液分離後の残渣に酸処理、アルカリ処理および加熱処理を施し、酸化セリウム系試料およびランタンコバルト系複合酸化物試料を得た。

分離・合成した試料（1 g）のメタンドライリフォーミング触媒性能を常圧流通式固定床反応器を用いて、780 ℃で評価した。種々の濃度比の CH_4、CO_2、Ar ガスを供給し、出口ガス中の CH_4、CO_2、H_2、CO 濃度をガスクロマトグラフにより測定し、メタンドライリフォーミング率を求めた。

分離･合成試料およびメタンドライリフォーミング後の試料の同定をＸ線回折（XRD）により、それらの微構造を走査電子顕微鏡微（SEM）観察により評価した。分離・合成試料の組成を ICP 発光分析（ICP）により、メタンドライリフォーミングにより析出する炭素量を熱分析（TG）により検討した。

・結果および考察＝　廃棄物を種々の濃度の HCl、HNO_3、または H_2SO_4 で溶解し、

それに続く NaOH 処理（pH7.5～12）により得られた水酸化物の沈殿を加熱処理して、生成相を同定した。その結果、2 M の HCl で処理し、NaOH で pH12 に調整したときに酸化セリウム、ランタンコバルト複合酸化物、酸化ニッケル系の混合沈殿物が得られた。

$Ni(OH)_2$ が NH_3 水に溶解することに着目して、沈殿物を 1～15 M の NH_3 水で処理した。固液分離後のろ液および残渣を ICP、XRD で分析した結果、7.5 M 以上の NH_3 水処理が適していることが分かった。薄紫色のろ液を約 60 ℃で加熱して、Ni アンモニウム錯体を分解し、Ni 成分を水酸化物として沈殿させた。得られた水酸化物を 1000 ℃、1 時間焼成して、僅かにの Co と La を固溶した結晶性の良い酸化ニッケル系試料（$Ni_{0.97}Co_{0.02}La_{0.01}O$ ）を得た。さらに、ろ過残渣に 1000 ℃での加熱処理、2 M HCl 処理を施し、酸化セリウム系化合物を抽出した。HCl 処理後のろ液に NaOH を加え、沈殿物に 1000 ℃で加熱処理を施し、ランタンコバルト系複合酸化物を得た。組成分析の結果、酸化セリウム系化合物には少量の Mn、Nd が固溶されており、ランタンコバルト系複合酸化物には少量の Mn、Ni が固溶されていた。以上の結果、図 2 に示す分離・合成手法により、ニッケル水素 2 次電池負極材料廃棄物から 3 種類の単相化合物を抽出することができた。

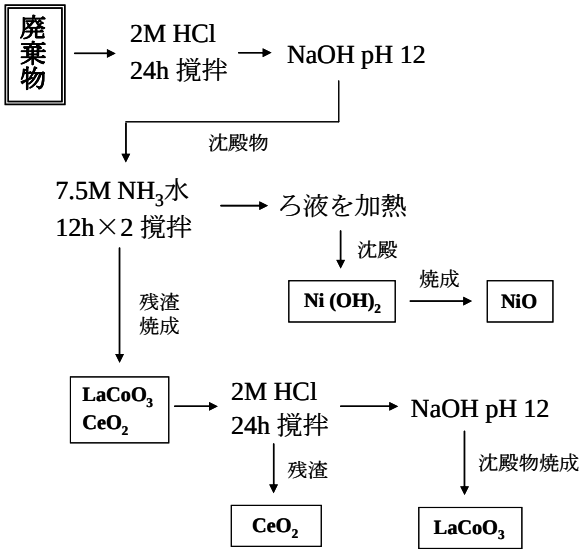

図 2　ニッケル水素 2 次電池系廃棄物からの NiO、CeO_2、$LaCoO_3$ 分離・合成プロセス

次に、廃負極材料を用いて、図 2 の分離・合成プロセスの簡素化を検討した。すなわち、図 2 では HCl 処理後、NaOH を添加して一旦水酸化

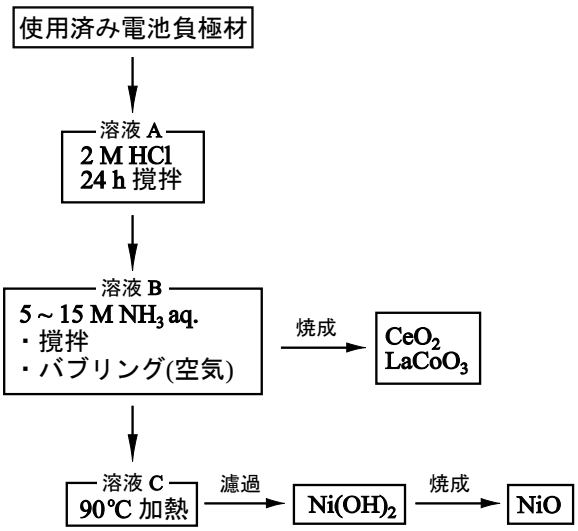

図 3　ニッケル水素 2 次電池系廃棄物からの簡素化した分離・合成プロセス

物を沈殿させたが、この操作を省いて、NH_3 水添加でニッケル成分の抽出と水酸化物の沈殿とが同時に行えないかを検討した。2 M HCl 処理後、15 M の NH_3 水を加え、12～24 時間攪拌した。固液分離後、赤紫色のろ液を約 90 ℃で加熱し、1000 ℃で 1 時間加熱処理を施した。得られた試料を XRD により検討したところ、マンガンとコバルトイオンを先に沈殿させるために、攪拌と同時に空気を吹き込むことが必要であると分かった。得られた試料中の Ni 含有量は、使用する NH_3 水の濃度の低下に伴い、増加し、コバルト含有量は低下した。従って、廃負極材料を溶解した塩酸酸性溶液から NH_3 水処理のみで酸化ニッケル系試料を分離・合成できる最適プロセスは、図 3 に示すように、塩酸酸性溶液に 5 M のアンモニア水 900 ml を加え、空気の吹き込みを伴った 12 時間攪拌であると決定した。組成分析および XRD 結果より、得られた試料は酸化コバルトを固溶した酸化ニッケル［$(Ni_{0.77}Co_{0.23})O$］で、微量の Mn と La を含有していることが分かった。以上より、塩酸酸性溶液の NaOH 溶液処理を省略することができた。また、赤紫色のろ液の加熱処理時に発生する NH_3 ガスを NH_3 水として回収して、再利用することができた。

図 2 に示す方法で分離・合成した酸化ニッケル系試料（以後 w-NiO1）、図 3 に示す方法で分離・合成した酸化ニッケル系試料（以後 w-NiO2）のメタンドライリフォーミング触媒性能評価は、試薬の NiO（以後 r-NiO）と比較検討することにより行われた。反応温度は、以下のような主反応および予測される副反応の自由エネルギー変化から見積もられる反応温度を考慮して、780 ℃と決定した。

$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$	640 ℃以上	(1)
$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$	613 ℃以上	(2)
$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	531 ℃以上	(3)
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	700 ℃以上	(4)
$CO_2 + H_2 \rightarrow H_2O + CO$	835 ℃以上	(5)
$CO + H_2 \rightarrow C + H_2O$	675 ℃以下	(6)

図 4 に $CH_4/CO_2/Ar$= 5 : 5 : 40 および 25 : 25 : 0 $ml \cdot min^{-1}$ の原料ガスを用いたときの w-NiO1 および r-NiO によるメタン転化率の経時変化を示す。原料ガス濃度の増加と共に、w-NiO1 および r-NiO によるメタン転化率は低下したが、いずれの場合も、w-NiO1 の方が r-NiO より高い転化率を示した。w-NiO1 においては、原料ガス 5 : 5 : 40 $ml \cdot min^{-1}$ では転化率は高く安定（約 97 %）していたが、原料ガスが 25:25:0 $ml \cdot min^{-1}$ になると転化率は特異な挙動、下に凸の放物線的挙動を示した。すなわち、転化率は反応開始後約 4 時間までは低下したが、その後増加に転じ、24 時間以後ほぼ一定（約 92 %）となった。一方 r-NiO においては、原料ガス 5 : 5 : 40 $ml \cdot min^{-1}$ では転化率が反応時間と共に徐々に低下する程度であったが、原料ガス 25 : 25 : 0 $ml \cdot min^{-1}$ では約 70 %と低く、反応時間と共に急激に低下した。原料ガス 25 : 25 : 0 $ml \cdot min^{-1}$ を用いたときの反応後の w-NiO1 は、XRD パターンより、反応後の試料は金属 Ni と炭素（グラファイト）

と同定された。NiO の Ni への還元は、反応開始 30 分後の XRD パターンが Ni のみと同定されることおよび転化率が急速に向上することより、反応開始 30 分以内に完結していると考えられた。反応後の w-NiO1 および r-NiO の SEM（走査電子顕微鏡）写真を図 5 に示す。SEM 写真より、r-NiO では Ni が焼結していたが、w-NiO1 では大きな粒子と小さな粒子とが混在していた。これらの粒子の組成を SEM に付置した EDS（エネルギー分散型の分析装置）で検討したところ、大きな粒子は炭素、小さな粒子は Ni であることが分かった。一方、r-NiO では、殆ど炭素の析出は見られなかった。w-NiO1 による特異な転化率挙動に及ぼす要因として、Ni の焼結と炭素の析出が考えられるので、SEM の２次電子像観察によりさらに検討した。その結果、24 時間反応後の Ni 粒子は 4 時間反応後のものより小さくなっていたが、炭素量が大幅に増加していることが分かった。以上の実験結果より、原料ガス 25：25：0 ml·min^{-1}

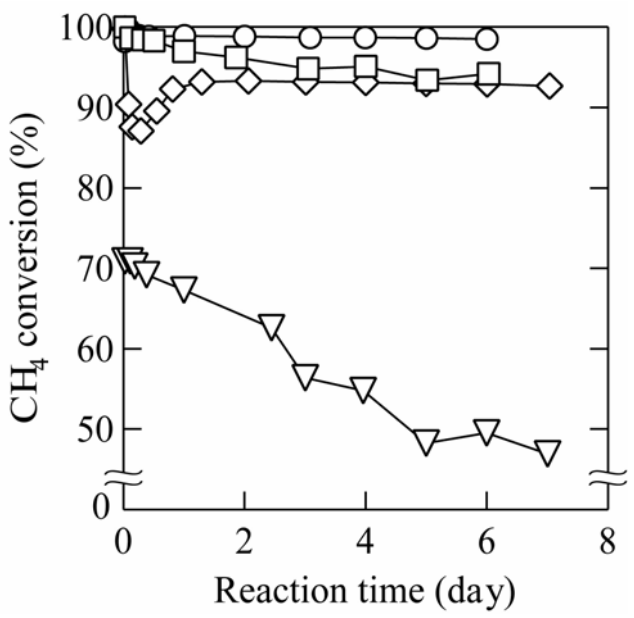

図 4　w-NiO1 および r-NiO による CH_4 転化率の経時変化に及ぼす原料ガス濃度の影響
○；w-NiO1（原料ガス 5：5：40 ml·min^{-1}）、□；r-NiO（原料ガス 5：5：40 ml·min^{-1}）、◇；w-NiO1（原料ガス 25：25：0 ml·min^{-1}）、□；r-NiO（原料ガス 25：25：0 ml·min^{-1}）

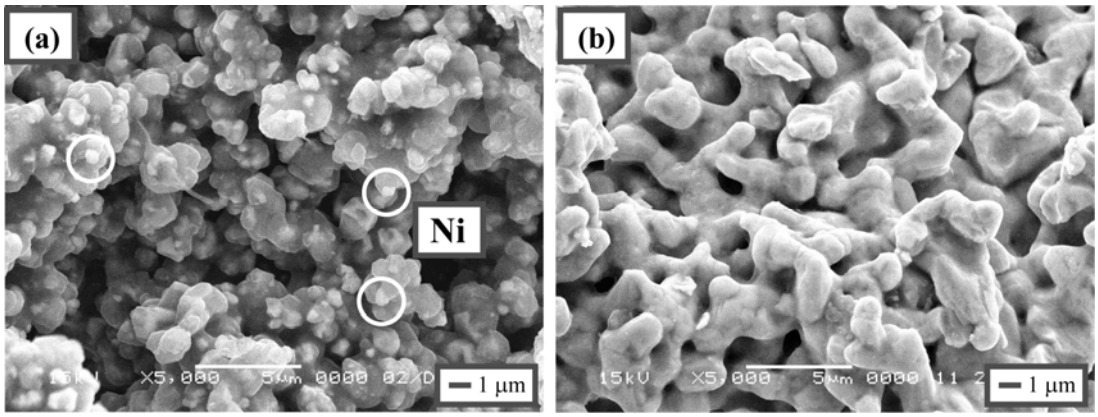

図 5　原料ガス 25：25：0 ml·min^{-1} を用いたメタンドライリフォーミング反応後の (a)w-NiO1 と(b)r-NiO の SEM 写真

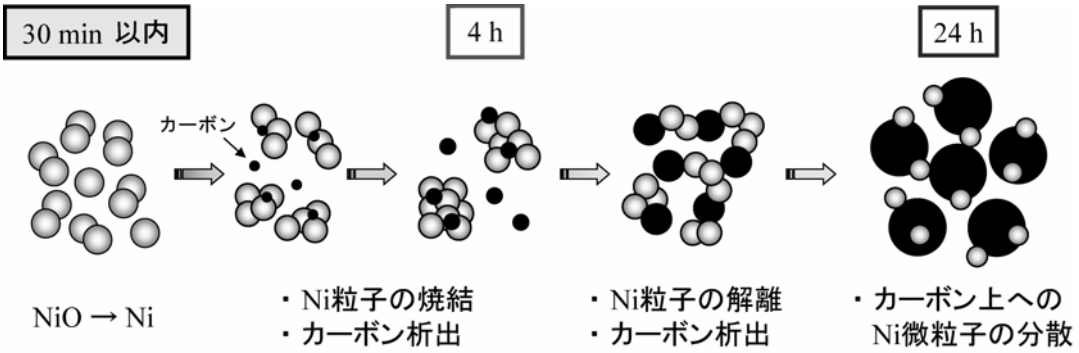

図 6　w-NiO1 における金属 Ni の焼結・解離と炭素の析出機構

に対して、w-NiO1 が図 6 に示すように変化するため、メタン転換率が特異な挙動を示すと考えられた。すなわち、w-NiO1 は以下のように変化する。

1．反応開始後 30 分以内に、NiO が還元されて、金属 Ni になる。
2．反応開始約 30 分から約 4 時間までの間に、ニッケル粒子の焼結が進行し、それと同時にカーボンの析出が始まる。この現象により、メタン転換率は低下する。
3．反応開始約 4 時間から約 24 時間までの間に、焼結したニッケル粒子の粒界にカーボンが析出し成長することにより、焼結したニッケル粒子が小さな粒子に解離する。この現象により、メタン転化率が向上に転じる。
4．反応開始 24 時間以降では、カーボンの析出がさらに進行し、ニッケル微粒子間の接触を阻害する。その結果、カーボン表面にニッケル微粒子が分散した状態となる。この現象により、メタン転化率はほぼ一定の高い値を維持する。

一般にメタンドライリフォーミング反応において、炭素の析出は触媒性能を劣化するといわれているが、w-NiO1 を使用した場合には、析出する炭素が還元された Ni 粒子を微粒化し、さらに Ni 微粒子の支持体としての役割を担い、高い触媒活性の持続に貢献していることが判明した。

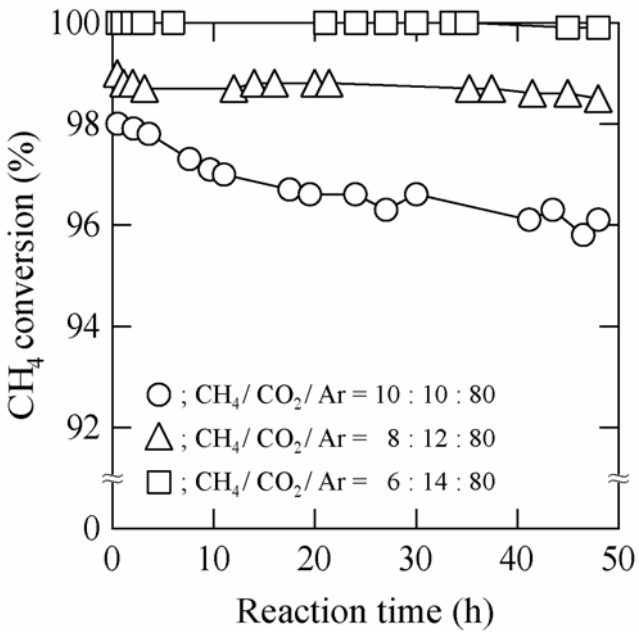

図 7　原料ガス濃度の相違による w-NiO2 のメタン転化率の経時変化

原料ガス 25 : 25 : 0 ml·min^{-1} を用いた w-NiO1 による H_2 と

CO の選択率は、メタン転化率とは異なり、反応時間と共に低下するのみであった。この結果は、主反応(1)に代わり、反応(3)、(5)、(6)等が優先され、主反応の一部が(7)のような反応に移行していることを示唆する。

$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2O + 2C$ (7)

触媒性能評価装置の水トラップ中に僅かではあるが、反応による H_2O が凝縮することからも、主反応の一部が(7)のような反応に移行していると考えられた。

原料ガス 5:5:40 ml·min^{-1} では、反応後殆ど炭素の析出が見られなかったので、原料ガス流量を倍の $CH_4/CO_2/Ar$= 10：10：80 ml·min^{-1} にして、w-NiO2 のメタンドライリフォーミング触媒性能を評価した。図 7 に w-NiO2 によるメタン転化率の経時変化を示す。w-NiO2 も w-NiO1 と同様に、優れたメタンドライリフォーミング性能を示した。しかし、転化率が 50 時間の反応の間に約 98 %から徐々に低下して約 96 %になった。図 8(a)にメタンドライリフォーミング後の試料の XRD パターンを示す。w-NiO2 もメタンドライリフォーミング反応により、金属 Ni に還元された。しかし、副反応により炭素の析出が見られ、熱分析より、析出炭素量は約 60 mass%と見積もられた。回収した金属 Ni を再度ニッケル水素２次電池の負極材料として使用するためには、炭素の析出をできるだけ抑える

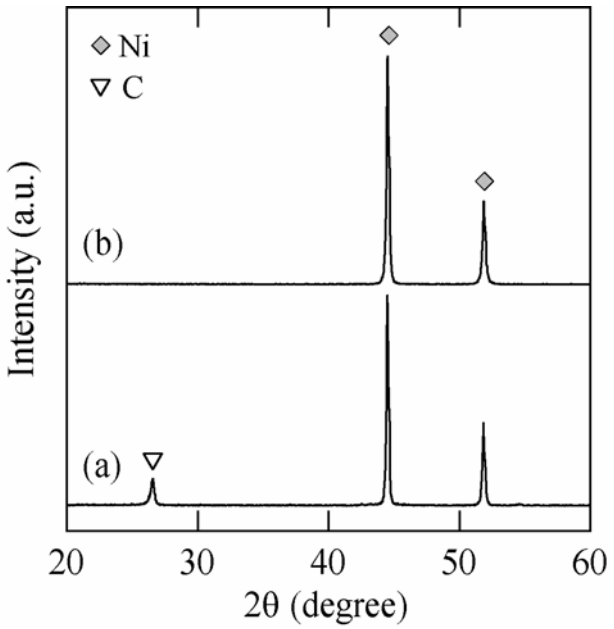

図 8　原料ガス(a) 10：10：80、(b)6：14：80 ml·min^{-1} でのメタンドライリフォーミング反応後の w-NiO2 の XRD パターン

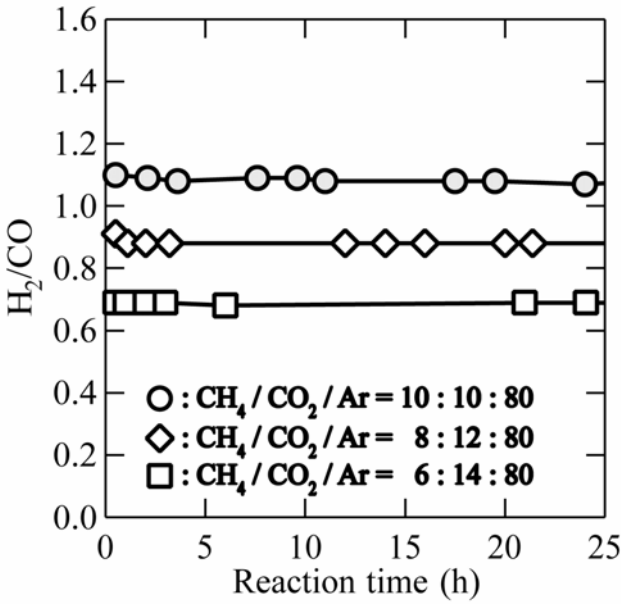

図 9　メタンドライリフォーミングにより生成される水素と一酸化炭素の選択率の比への原料ガス濃度の影響

ことが必要であった。

そこで、炭素の析出機構を考慮して、メタンドライリフォーミング条件、特に原料ガス濃度を検討した。すなわち、反応（3）を抑制し、反応（4）を促進させるため、原料ガス中の CH_4 濃度を下げ、CO_2 濃度を上げた。図 9 に、原料ガス濃度を $CH_4/CO_2/Ar$= 8：12：80、6：14：80 ml·min^{-1} に変更したときの転化率の経時変化を示す。CH_4 濃度を下げ、CO_2 濃度を上げることにより、転化率は向上した。また、メタンドライリフォーミング後、図 8(b)の XRD パターンには炭素の析出を示す回折ピークは見られず、w-NiO2 が還元された金属 Ni のみであった。金属 Ni 中に含まれる炭素量を熱分析法により検討したところ、CH_4 濃度の低下および CO_2 濃度の上昇に伴い、含有炭素量が減少し、原料ガスが 6：14：80 ml·min^{-1} のときに、1.5 mass%と見積もられた。すなわち、原料ガス濃度を変更することにより、主反応（1）を促進させ、反応（7）を抑制し、析出炭素量を約 1/40 にできることが分かった。しかし、図 10 に示すように生成される H_2 と CO の選択率の比が、CH_4 濃度の低下および CO_2 濃度の上昇と共に低下し、$H_2/CO \leq 1$ となった。これは反応（5）により CO が生成したためと考えられた。H_2 と CO との混合ガスをメタノール等の合成原料に利用するには、H_2/CO= 1

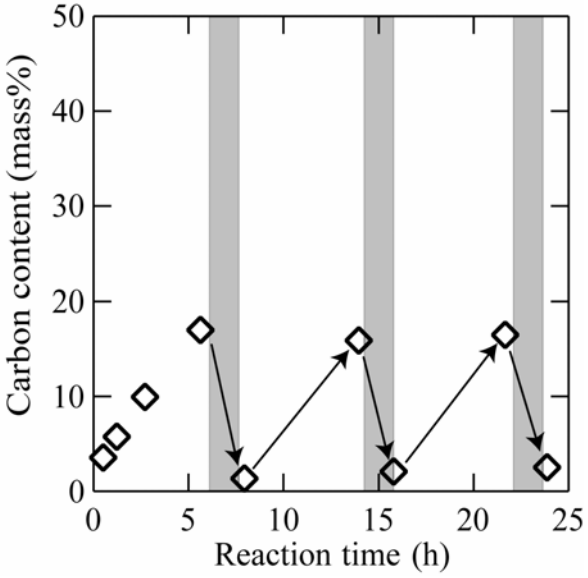

図 10　6 時間間隔で 2 時間メタン供給を停止する反応サイクルにおける炭素析出量の経時変化

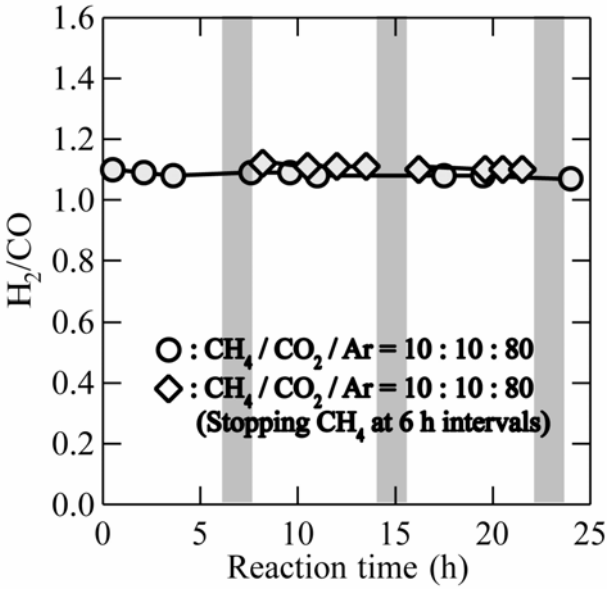

図 11　6 時間間隔で 2 時間メタン供給を停止する反応サイクルにおける H_2 と CO の選択率の比の経時変化

～2 が必要であることより、本手法により析出炭素量を抑えた場合、生成される混合ガスは合成原料として適さないと考えられた。

生成ガスの選択率比が $H_2/CO \geq 1$ で、炭素析出を抑えたメタンドライリフォーミング条件として、次に一定間隔で析出した炭素を反応（4）で除去する方法、すなわち一定間隔で CH_4 流量を零とし、CO_2 と Ar のみを反応系内に導入して炭素を CO として除去する方法を検討した。図 11 に 6 時間 $CH_4/CO_2/Ar$= 10：10：80 $ml \cdot min^{-1}$ 導入、その後 2 時間 $CH_4/CO_2/Ar$= 0：10：80 $ml \cdot min^{-1}$ 導入を繰り返した場合における炭素析出量の経時変化を示す。CH_4 供給を停止することにより析出した炭素はほぼ零になった。さらに、6 時間間隔で CH_4 供給を停止することにより $H_2/CO \geq 1$ を維持させることができた。

以上より、ニッケル水素 2 次電池廃棄物から分離・合成した酸化ニッケル系化合物をメタンドライリフォーミング触媒として利用し、反応後得られる金属 Ni を再び電池材料として再利用するためには、反応系から金属 Ni を回収する直前に CH_4 供給を停止し、析出した炭素を除去することが必要であることがわかった。

・結論＝　平成 16 年度～18 年度の 3 年間実施した「使用済みニッケル水素 2 次電池をモデルケースとした環境に優しい資源循環プロセスの構築」に関する本研究により、以下のことを見いだした。

- ・ニッケル水素 2 次電池系廃棄物に酸およびアルカリ処理を施すことにより、酸化ニッケル系化合物、酸化セリウム系化合物、ランタンコバルト系複合酸化物を単相で分離・合成できるプロセスを開発した。
- ・得られた 3 種類の化合物はメタンドライリフォーミング触媒として、利用可能であった。特に、酸化ニッケル系化合物は金属ニッケルに還元され、優れたメタンドライリフォーミング触媒性能を示した。
- ・酸化ニッケル系化合物は、試薬の酸化ニッケルより高いメタン転化率を示したが、副反応により炭素の析出を伴った。
- ・メタンと二酸化炭素の流量比を一定間隔で変更する（メタン供給を零にする）ことにより、炭素析出を抑制でき、生成ガスの選択率比水素／一酸化炭素を 1 以上に保持できた。

以上の結果から、メタンドライリフォーミングを利用することで、ニッケル水素 2 次電池系廃棄物から分離・合成した酸化ニッケル系化合物を金属ニッケルに還元し、再びニッケル水素 2 次電池用金属材料に再資源化、すなわちニッケル資源を循環できるプロセスの構築に成功した。

英語概要

・研究科題名＝ 「Development of eco-friendly resource recovery process of rare metal from nickel hydride secondary battery waste」

・研究代表者名及び所属＝ Michihiro Miyake (Okayama University)

・共同研究者名及び所属＝ Motohide Matsuda (Okayama University)

・要旨＝ The resource recovery of valuable elements such as nickel from nickel metal hydride secondary battery waste was investigated by chemical process and application to CH_4 dry reforming catalysts. From the results, three types of compound, identified as NiO, CeO_2 and $LaCoO_3$ by XRD, were successfully prepared from the waste by a series of chemical processes using HCl, NaOH and NH_3 aq. solutions followed by calcinations. The prepared NiO, CeO_2 and $LaCoO_3$ showed catalytic activities for CH_4 dry reforming at 780 °C. In particular, the resulting NiO reduced to Ni metal at an initial stage exhibited excellent catalytic activity in terms of CH_4 conversion and stability, compared with regent NiO. Although the XRD pattern revealed the deposition of carbon after the CH_4 dry reforming, the deposition of carbon could be suppressed by changing the injection gas ratio at regular intervals. It was, therefore, concluded that the recovery of Ni metal reusable as a raw material was possible through the CH_4 dry reforming over NiO prepared from nickel metal hydride secondary battery waste.

・キーワード＝ resource recovery, nickel metal hydride secondary battery, nickel metal, CH_4 dry reforming, nickel-based catalyst