

B-17 電気自動車の普及促進による二酸化炭素排出抑制交通システムへの転換に関する研究
(3) 電池等構成要素の供給、利用、リサイクルシステムの開発

研究代表者

大阪工業技術研究所

樋口 俊一

通商産業省 工業技術院 大阪工業技術研究所

エネルギー変換材料部 電池研究室

樋口俊一・高田怡行・若林昇・二又政之・

藤枝卓也・田村比夏里・荻野勲・小池伸二

平成3-5年度合計予算額 32,858 千円

(平成5年度予算額 11,145 千円)

〔要旨〕自動車などの移動体からの二酸化炭素排出量を抑制するためには、二酸化炭素を排出しない電気自動車の導入が有効である。そこで、電気自動車が大量に導入された場合に需要が激増する電気自動車用電池の安定供給見通しについて資源量の面から検討した。その結果、ニッケル-カドミウム電池とニッケル-鉄電池については問題ないが、鉛、ニッケル-亜鉛電池は20年程度で資源が枯渇すると予想された。しかし、電池性能の向上や、電池資源のリサイクルシステムを構築することにより、資源の節減をはかることが可能であることも分かった。鉛電池に関しては、その電池性能は飽和に近いので、さらなる性能向上は困難であるが、ニッケル系の電池は、現在使われている β -水酸化ニッケルを、 α 型もしくは α -水酸化ニッケルと他の金属水酸化物の混晶で置き換えることで1.6倍程度の容量向上が期待でき、ニッケル資源の有効活用が可能である。また、リサイクルシステムに関しては、資源の電池以外の使用量も多いので、これらも含めたリサイクルを行うことも必要である。回収した資源が再利用されるか否かはその資源の価格動向に負うところが大きいので、価格変動の影響を受けないようなシステム作りが肝要である。さらに、電気自動車用電池を他種類用意し、運用状況に適した電池を搭載して利用資源の分散化をはかることも資源の有効利用、電池の安定供給につながる。そこで、都市部に急速充電スタンドを設置する等の社会資本を整備して、低容量の電池も電気自動車用電源として利用することも有効な手段であることが分かった。

〔キーワード〕電気自動車用電池、リサイクルシステム、資源の節減、電極性能向上、再資源化

1. 序

地球上での二酸化炭素排出量増加に伴い地球温暖化など地球環境へ及ぼす影響について議論が行われ、様々な二酸化炭素排出抑制方法が検討されている。わが国では、回収の困難な二酸化炭素排出源である自動車からの排出シェアが全体の18.5%を占めており、今後ますます増加することが予想される。一定箇所ですべて排出される産業部門からの二酸化炭素の回収は容易であるが、移動することによりその使命を果たす自動車など運輸部門からの二酸化炭素の回収は困難

である。したがって二酸化炭素排出量を低減するためには、走行時に排出量がゼロである電気自動車の導入が不可欠であると考えられる。このような観点から、電気自動車普及のための電気自動車用電池など構成要素を安定に供給することのできるシステムを構築する必要がある。

2. 研究目的

電気自動車の電源である電池は従来のバッテリーに比較して規模が大きいため、本格的導入時には必要な資源量も大きくなる。電気自動車の普及・促進のためには電源である電池が安定に供給されることが不可欠で、そのためには電池資源の需給見通しを明らかにする必要がある。そこで資源の実状を把握したうえで、使用実態に即した条件で電池の性能を評価し、それから算出した必要資源量と比較して実現可能性について検討した。さらに電池の性能向上による資源の有効利用、リサイクルシステムの構築とその問題点について検討した。

3. 研究方法

(1) 電池材料の資源の実態の把握

調査対象の電気自動車用電池には、現時点で実用可能或いはそれに近い段階にある鉛電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-鉄電池、ニッケル-亜鉛電池の4種を選んだ。これら電池に用いられている鉛、ニッケル、カドミウム、鉄、亜鉛について最近の資源の動向を調べた^{1)、2)}。

(2) 必要資源量の算出

現時点で試作・実用化されている軽バン程度の大きさの電気自動車の仕様に基づき、電池の出力と、電池に要求される性能から以下の式を用いて必要資源量を算出した。

$$A_{ijk}(N) = (P / PD_j(N)) \cdot X_{ij} \quad \dots\dots (1)$$

$A_{ijk}(N)$: N年の電池性能に基づく、電池jを搭載した電気自動車k 1台に必要な元素iの量

j : 電池の種類(鉛電池、Ni-Cd電池、Ni-Fe電池、Ni-Zn電池)

k : 電気自動車の種類(大型車[ゴミ収集車程度]、中型車[軽バン程度]、小型車[普通乗用車程度])

N : 電気自動車大量導入後の年数

P : 必要な出力³⁾

$PD_j(N)$: N年の電池jの出力密度

X_{ij} : 電池j中の元素iの重量分率

(3) 電池性能向上について

今回対象とした鉛電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-鉄電池、ニッケル-亜鉛電池のうち、鉛電池については性能が飽和状態に近づいているため、ニッケル系電池のニッケル極の性能向上を目的として以下の実験的検討を行った。

①ニッケル極の反応機構の解析

放電状態の α -及び β -水酸化ニッケルが充電(酸化)状態でどのような組成・構造を有しているかについて知ることは、ニッケル極のより効率的な利用のために必須のことである。そこで、電気化学的酸化・還元状態でのニッケル極について、元素分析・熱分析・振動スペクトル測定

(重水素化物を含む)・X線回折測定・XPS測定を行った。

②充放電時の可逆性の向上

α -型の充放電時の可逆性をさらに向上させるために他の金属水酸化物との固溶体を合成し、1 M KOH水溶液中で電気化学的特性を検討した。

(4) 電池回収リサイクルシステムの概念設計

(2) 項において電池に要求される性能に着目し、必要資源量の算出を行ったが、電池回収リサイクルシステムの概略をモデル化し、自動車の普及台数と性能、電池の出力密度・寿命、リサイクル率などをパラメータとして、このモデルにおける資源量の動向についての試算を行った。システムの概略を図1に、用いた計算式を以下に示す。

$$W_{EV}(N)_i = \sum_{j,k} Q_{jk}(N) \cdot A_{ijk}(N) + \sum_{j,k} Q_{jk}(N-xT_j) \cdot A_{ijk}(N) \quad (N-xT_i > 0, x=1, 2, 3, \dots) \quad \dots\dots (2)$$

$W_{EV}(N)_i$: ある年Nにおける元素iの電気自動車用資源必要量

$Q_{jk}(N)$: N年に新しく導入する、電池jを搭載した電気自動車kの台数

T_j : 電池jの寿命

$$Z(N-1)_i = R_i(N-1) \cdot W_i(N-1) + R_{EV}(N-1)_j \cdot W_{EV}(N-xT_j-1)_i \quad (N-xT_i-1 > 0, x=1, 2, 3, \dots) \quad \dots\dots (3)$$

$Z(N-1)_i$: その前年に回収される元素iの量

$R_i(N)$: N年目の電気自動車用電池以外の元素iのリサイクル率

$W_i(N)$: N年目の電気自動車用電池以外の元素iの使用量

($R_i(N)$ と $W_i(N)$ は緩やかに変化すると考える)

$R_{EV}(N)_j$: N年目の電気自動車用電池jのリサイクル率

N年目に新規に生産する資源量: $Y(N)_i$

$$Y(N)_i = (W_{EV}(N)_i + W_i(N)) - Z(N-1)_i \quad \dots\dots (4)$$

(4)式に(2)、(3)式を代入して計算する。

また、リサイクルに関する検討会議にて再利用の阻害要因について検討を行った。

(5) 電気自動車用電池の利用状況の把握

電気自動車用電池に求められる性能や特性について調査するため検討委員会を開催し、現在運用されている電気自動車の走行実態や、モデル地区での急速充電システムの利用調査などのデータを元に、電気自動車用電池のメンテナンス状況、インフラ整備の必要性などについて電気自動車普及時の問題点を整理し、その解決法を検討した。

4. 結果と考察

(1) 電池材料の資源の実態の把握

資源量と使用状況を調べた結果を表1にまとめた。現時点での埋蔵量ベースと消費量からみた耐用年数が20年以下であるのは鉛と亜鉛であり、長期的にみた場合電池として資源的に問題がないと期待されるのはニッケル-カドミウム電池、ニッケル-鉄電池ということになる。

(2) 必要資源量の算出

第1のケースとして鉛電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-鉄電池、ニッケル-亜鉛電池のエネルギー密度、出力密度が現状に近い性能であるとした場合(それぞれ 40, 50, 60, 70 Wh/kg, 40, 45, 40, 50 W/kgで使用できるとした場合)について(1)式を用いて算出した。1万台あたりについての必要量を表2に示す。

また、第2のケースとして、電池性能が大きく向上し、出力密度が90, 90, 90, 100 W/kgと高く使用しても第1のケースと同等のエネルギー密度を得られるとすると、1万台あたりに必要な資源量は表3のようになり、電池の性能向上により資源の節減が可能であることが分かった。

(3) 電池性能向上について

①解析の結果 α -型水酸化ニッケルは(a)ニッケル1個あたり約1.6個の電子を放出することができ(β -型は1個)、酸化還元電位は β -型よりも約 50 mV 高い。(b)振動スペクトルから酸化体の構造は、オキシ水酸化物ではなく酸化物の層間に水がインターカレートしているものと考えられる(表4)。(c)活物質厚さを10 nm - 10000 nmで変えたとき、還元状態での電導度は十分高く、酸化還元の可逆性がより高い。(d)充放電にともない層間が膨張・収縮を繰り返すが、比較的薄い電解質濃度(1M KOH)では、400サイクル以上にわたり β -型よりも高い可逆性を示す、ということが分かった。

②硝酸ニッケル、硝酸コバルト及び硝酸亜鉛の混合水溶液(モル濃度比 4:1:1 ~ 11:1:1)から電解析出させた化合物は、 α -水酸化ニッケル・水酸化コバルト・水酸化亜鉛の混晶であり次のような特徴を示した(表5)。(a)ニッケル-亜鉛系:活物質の利用率はそれほど高くないが、放電電気量がサイクル数を経ても変化しない。(b)ニッケル-コバルト系:広い組成範囲にわたり、完全な固溶体が形成される。放電電気量が多く、充放電の可逆性も著しく高い。酸素発生時の過電圧が低下するが、レドックス電位も低下する。(c)ニッケル-コバルト-亜鉛系:充放電の可逆性が高く、サイクル数を経るに従い利用率が増加する。(d)(a)~(c)の全ての系は純粋な α -水酸化ニッケルとは異なり、通常の条件では α -型から β -型に相転移しない。

以上のことから現在ニッケル系電池で使用されている β -水酸化ニッケルを α -型及び他の金属水酸化物との混晶で置き換えることで電池の容量は1.6倍に向上し、ニッケル資源のより有効な利用がはかれるものと考えられる。

(4) 電池回収リサイクルシステムの概念設計

まず年間10万台の中型車(軽バン程度)を導入する場合について試算した結果を図2に示す。ニッケルについては3種の電池の使用量を合計している。電気自動車用電池のリサイクル率、それ以外の資源のリサイクル率、電池・自動車の性能などのパラメータは現状の値に近いもの、またはそれから類推したものを用いた。表1から、資源の総合的な使用状況を考えると鉛と亜鉛については耐用年数が20年以下であり資源枯渇が危ぶまれたが、10年程度の時間単位ではカドミウム以外は電池以外使用量の方が多く(表6)、資源的な問題はないと考えられる。年間100万台となるとカドミウムは資源枯渇の恐れがあるが、その他の元素については特に逼迫した状況にはない

ことが分かった（図3、表7）。リサイクル率については電気自動車用電池は比較的回収が容易であると考えて全て90%とした。電気自動車用以外の用途については鉛電池は40%、その他は0%とした。また（2）における第2のケースの場合やニッケル極の性能向上により電池の容量が1.6倍となった場合、電気自動車用電池への使用量は $1/2 \sim 5/8$ となるが、カドミウム以外にはあまり影響を及ぼさないことが分かる。それよりも電気自動車以外の資源使用量についてのリサイクルが、資源全体として重要であることが分かった。従って、電池回収リサイクルシステムの構築に当たっては、(a)比較的回収が容易な電池以外の使用済み資源のリサイクルも含めること、(b)再生資源の用途が原料形態に依存しないことが必要であると考えられる。ただ、鉛資源の場合、そのかなりの部分は自動車用バッテリー向けに消費され、回収率はすでに90%程度まで高まっており、再生資源も電池に使用可能であるという現状から考えると、資源の総合的なリサイクルを行っても資源を大きく節減することは不可能であるといえる。現時点で最も信頼性が高いとして鉛電池を電気自動車用電池に用いることが多いが、性能が飽和状態に近づいていることや、資源の耐用年数から考えて、大量導入時には他の電池を使用するか、用途に応じて使い分ける必要性がある。

またリサイクルに関する検討会議にて再利用の阻害要因を検討したところ、回収された資源が再資源化されるか否かは現状では金属の価格の動向に依存しているということが分かった。今後はコストも考慮し、また価格の変動に左右されないシステムを構築する為の検討を加える必要がある。

（5）電気自動車用電池の利用状況の把握

現在運用されている電気自動車用電池に対する要望で最も多いのが一充電走行距離の延長であり、充電時間の短縮や加速性能、登坂能力の向上などがこれに続くことが明らかになった。これらは高性能な電池を開発、使用すれば解決する問題であるが、特定の電池の集中的な利用は資源の枯渇を早める結果となるため、利用資源の分散化、有効利用のためには、多種類の電池を利用する必要がある。そのため、低容量の電池を搭載した電気自動車に急速充電を行い、その走行距離の延長をはかった場合の問題点を実際のデータを元に検討した。現在モデル地域で鉛電池を搭載した電気自動車について、急速充電スタンドの運用が行われているが、電池性能に関係する充放電サイクルに伴う補水量は、充電率、温度の影響は受けるが、充電時間の影響はないことがわかった（図4、5）。つまり、過充電を小さくし、充電時の温度上昇を防ぐ工夫をすることで急速充電においても補水の頻度を低減することができる。このように、都市部では急速充電スタンドを設置して、比較的低容量な電池を用い、急速充電スタンドの設置が難しい所では容量の大きい電池を、また、坂の多い所では高出力な電池を使用するなどして、電気自動車の運用状況に適した電池を選択、搭載することで資源の有効活用がはかれることが分かった。

5. まとめ

電気自動車用電池として鉛、ニッケル-カドミウム、ニッケル-鉄、ニッケル-亜鉛の各電池を選び、資源量から見た電池の安定供給の可能性を検討した。その結果、電池性能の向上や、電池以外に利用される資源も含めたリサイクルシステムを構築することで安定供給できると推測された。また、急速充電スタンド等の社会資本を充実させ、他種類の電池を搭載することで利用資源の分散化をはかることも安定供給の有効な手段であることが分かった。

6. 引用文献

- 1) 西山孝, "鉱物資源の現状 21 世紀の資源供給を考える", アルム出版(1989).
- 2) 田原種臣, 資源と素材, 107, 64(1991).
- 3) (財)エネルギー総合工学研究所, "昭和63年度電気自動車用電池調査報告書", pp58(1989).

図表

表1 各元素の資源の動向

	埋蔵量ベース(万t) ¹⁾	1988年生産量実績(千t) ²⁾	耐用年数 ¹⁾⁺²⁾
鉛	14,000	5,722.4	19
ニッケル	10,000	847.3	48
カドミウム	97	21.8	27
鉄	8,900,000	918,000 * ¹⁾	126
亜鉛	30,000	7,254.6	19

*1: 鉄鉱石として

*2: 2000年を基準として

表2 軽バン程度の電気自動車1万台当りに必要な資源量の試算例
(t) (第1のケース)

鉛電池	Pb	4500	Ni-Fe電池	Ni	2200
Ni-Cd電池	Ni	2000		Fe* ¹⁾	2100
	Cd	2000	Ni-Zn電池	Ni	1900
				Zn	1600

*1: 鉄鉱石として

表3 軽バン程度の電気自動車1万台当りに必要な資源量の試算例
(t) (第2のケース)

鉛電池	Pb	2000	Ni-Fe電池	Ni	1100
Ni-Cd電池	Ni	1000		Fe* ¹⁾	700
	Cd	1000	Ni-Zn電池	Ni	950
				Zn	700

*1: 鉄鉱石として

表4 ν (Ni-O-H) 振動数の重水素化による変化

	α -Ni(OH) ₂		β -Ni(OH) ₂		γ -NiOOH		β -NiOOH	
	H	D*	H	D*	H	D*	H	D*
IR	647	636	550	534	578	578	571	559
Raman	475	425	450	439	475	474	479	464

D*: 重水素化物

γ -NiOOHのみが重水素化による振動数変化がないことからNi-O-HでなくNi=Oと考えられる。

表5 金属水酸化物の酸化・還元電気量と充放電クーロン効率

組成	サイクル数	酸化	還元	効率 (%)
		e ⁻ / Ni*	e ⁻ / Ni*	
α -Ni(OH) ₂	1	1.6	1.1	74
	375	0.70	0.50	70
α -Ni _{0.5} Co _{0.5} (OH) ₂	1	1.8	1.6	90
	350	1.1	0.98	91
α -Ni _{0.5} Zn _{0.5} (OH) ₂	1	0.40	0.40	100
	340	0.44	0.40	91
α -Ni _{0.3} Co _{0.2} Zn _{0.5} (OH) ₂	1	0.61	0.52	85
	400	0.62	0.62	100

e⁻ / Ni* : 電子数 / Ni 原子表6 1年目使用量／万 t
(年間10万台導入の場合)

	Pb	Ni	Cd	Fe	Zn
W _{EV}	4.5	6.1	2.0	2.1	1.6
W _N	577	87	2.2	91800	725

表7 1年目使用量／万 t
(年間100万台導入の場合)

	Pb	Ni	Cd	Fe	Zn
W _{EV}	45	61	20	21	16
W _N	577	87	2.2	91800	725

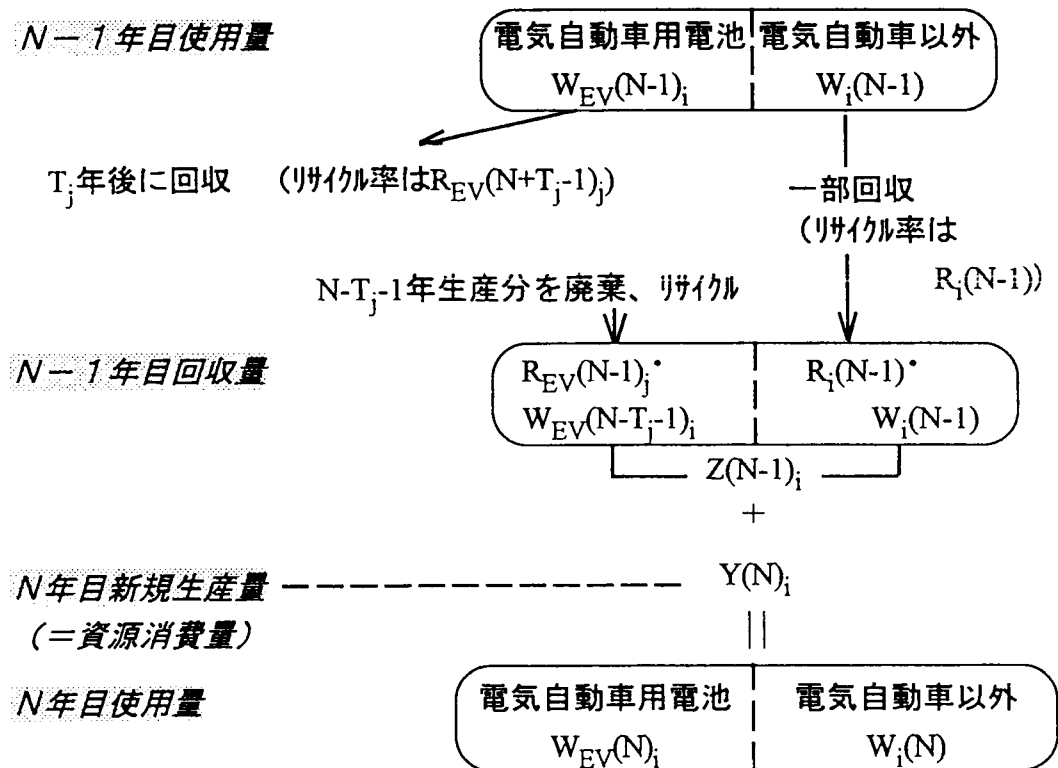
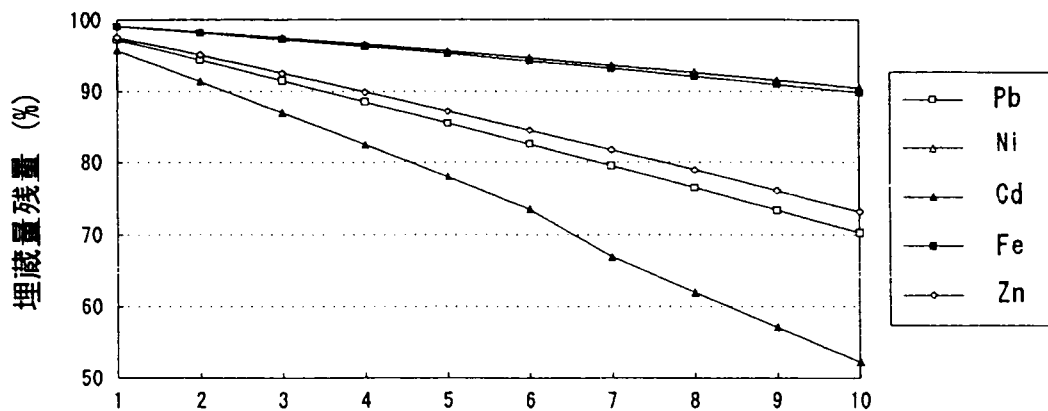
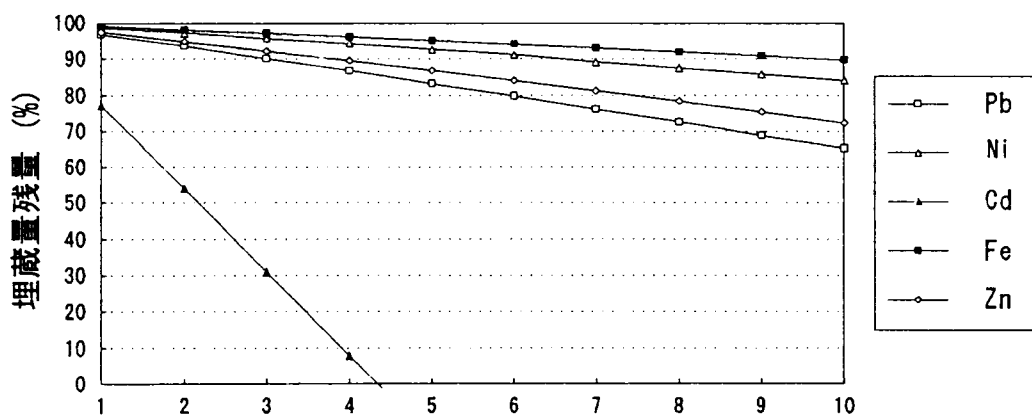


図1 電気自動車用電池資源のリサイクルシステムのモデル図



大量導入初年度からの年数

図2 軽バン程度の電気自動車を年間10万台導入した場合の埋蔵量の残量（ニッケルは3種類の電池に使用した分の合計）：電気自動車用電池のリサイクル率はどの電池も90%：電気自動車用電池以外の資源リサイクル率は鉛は40%、その他は0%：電池の寿命は鉛電池、ニッケル亜鉛電池は2年、ニッケルカドミウム電池、ニッケル鉄電池は5年。



大量導入初年度からの年数

図3 軽バン程度の電気自動車を年間100万台導入した場合の埋蔵量の残量（ニッケルは3種類の電池に使用した分の合計）：電気自動車用電池のリサイクル率はどの電池も90%：電気自動車用電池以外の資源リサイクル率は鉛は40%、その他は0%：電池の寿命は鉛電池、ニッケル亜鉛電池は2年、ニッケルカドミウム電池、ニッケル鉄電池は5年。

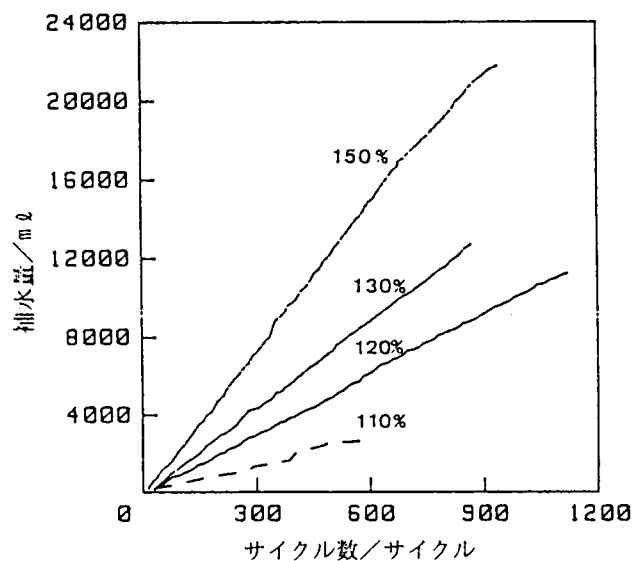


図4 補水量とサイクル数との関係に及ぼす
充電率の影響
電池：CS-60-6 (60Ah, 6V), 電池温度：25℃
充電時間：8時間

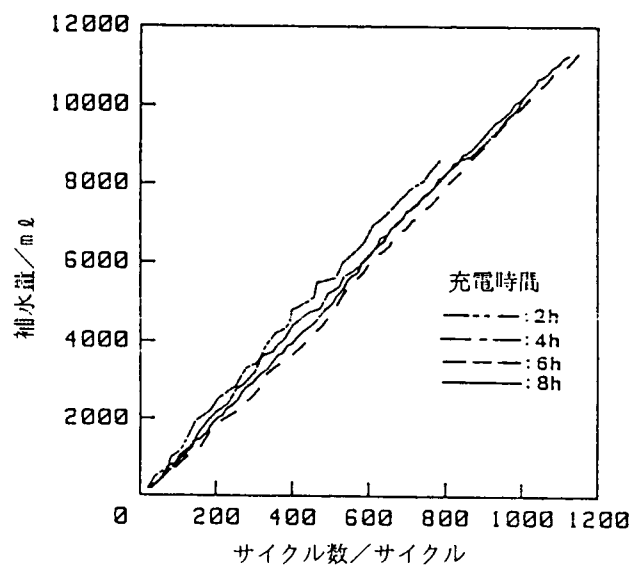


図5 補水量とサイクル数との関係に及ぼす
充電時間の影響
電池：CS-60-6 (60Ah, 6V), 電池温度：25℃
充電率：120Ah%

国際共同研究等の状況 なし

研究発表の状況 栄部比夏里，樋口俊一，高田怡行，若林昇，二又政之，藤枝卓也，
"電気自動車用電池の電極材料供給システム - I. 自動車の性能から見た必要資源量の試算 -"،
エネルギー・資源学会第12回研究発表会，1993.4 (東京)