

XAFS による鉛蓄電池正極添加剤の局所構造解析 (1) Local Structure Analysis of Cathode Additives for Lead Acid Batteries using XAFS (1)

内山 智貴^a, 早川 佳樹^{a,b}, 山本 健太郎^a, 渡邊 稔樹^a, 松永 利之^a, 内本 喜晴^a
Tomoki Uchiyama^a, Yoshiki Hayakawa^{a,b}, Kentaro Yamamoto^a, Toshiki Watanabe^a,
Toshiyuki Matsunaga^a, Yoshiharu Uchimoto^a

^a 京都大学, ^b 株式会社 GS ユアサ

^a Kyoto University, ^b GS Yuasa International Ltd.

本課題では、産業用鉛蓄電池に添加剤としてわずかに含まれる Sb の局所構造を明らかにするため、EXAFS 測定を行った。その結果、10 K に冷却することによって初めて Sb の第二近接ピークが出現し、局所構造の解析が可能になった。

キーワード： 鉛蓄電池

背景と研究目的：

本課題は、自動車および産電用鉛蓄電池事業を対象としている。産業用鉛蓄電池は産業活動のさまざまな場面で、電源装置と組み合わせて使用されている。日本各地で多発している地震や洪水などの大きな災害に伴い、ビルや公共施設などの電源のバックアップシステムの重要性が見直され、産業用鉛蓄電池に求められる品質と信頼性はますます重要なものとなっている。本申請で行う高度な先進技術を融合させ、計測に裏打ちされた知見に基づいて、鉛蓄電池の品質・信頼性をさらに向上させたいと考えている。

鉛蓄電池の正極におけるサイクル劣化モードの一つである軟化（活物質が軟らかくなり脱落すること）は、添加剤として Sb₂O₃ を添加することで抑制されることが知られている。一方で、正極に添加した Sb は、電池使用過程で一部負極へ移動し、水素過電圧の低下を引き起こすため、電解液が電気分解され、電解液の減少量(減液量)が増加する背反を抱えている。そのため、可能な限り少ない Sb 添加量で正極を構成することが重要である。これまで、鉛蓄電池の長年の経験に基づき、添加材や添加方法を工夫してきた。しかし、現段階においても、軟化および Sb によるその抑制機構がどのような構造に基づき発現しているかわかっていない。これを解明することができれば、背反の少ない軟化抑制添加剤や Sb を使わない添加剤の開発への貢献が期待できる。

Sb の添加効果について明らかにするためには、Sb の化学結合状態をまずは解明する必要がある。GS ユアサではこれまでの長年の経験から、Sb は充電過程で PbO₂ 活物質の表面に固溶し、活物質同士をつなぎ留めることで軟化を抑制し、放電により溶液への溶出を繰り返すとの仮説を有している。そこで申請者らは、充電後 (Sb が PbO₂ に固溶した状態) の Sb の化学状態・所在についてこれまで、放射光 XRD や TEM により解析を行ってきたが、Sb の添加量が 0.2% と低いこともあり XRD に変化は見られず、TEM でも見つけることが現状できていない。そこで 0.2% 程度でも計測が可能で元素選択的な手法である XAFS に着目した。

実験：

BL14B2 の Si 311 二結晶結晶を用いて Sb K-edge (約 30 keV) の XANES、EXAFS を測定した。クライオスタットを用いて 10 K に冷却し、19 素子-Ge-SSD による蛍光収量法でスペクトルを収集した。測定試料は、0.2 wt% Sb を添加した PbO₂ 粉末である。

結果および考察：

まず室温で Sb K-edge の XANES、EXAFS 測定を行った。その結果、XANES からは、活物質中の Sb が 5 価として存在していることがわかった。一方、EXAFS では、Sb-O の最近接結合のみが認められ、結果として上記仮説を示すことができなかつた (Fig.1(a))。この結果を受けて、熱的な

揺らぎをおさえるため、10 K に冷却して EXAFS を測定したところ、第二配位圏に室温では見えなかった結合ピークが出現した。このピークの帰属を解析したところ、Sb-Pb 結合であることが明らかになった。

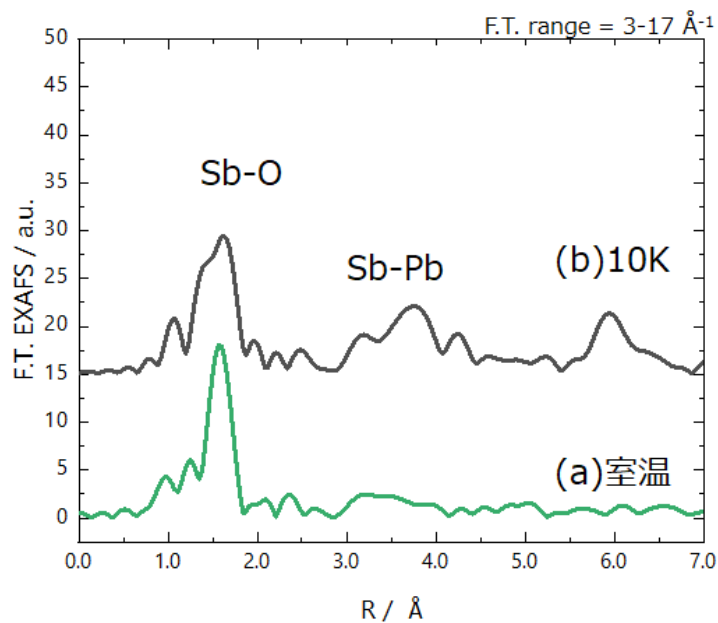


Fig. 1 EXAFS results for (a) Room temperature and (b) 10K

今後の課題：

劣化した正極について同様の計測を行う。

謝辞：

実験を遂行するにあたって、大淵様、本間様、渡辺様に大変お世話になりました。ここに改めて感謝申し上げます。