

XAFS による鉛蓄電池正極添加剤の局所構造解析 (3) Local Structure Analysis of Cathode Additives for Lead Acid Batteries using XAFS (3)

早川 佳樹^{a,b}, 渡邊 稔樹^a, 内本 喜晴^a
Yoshiki Hayakawa^{a,b}, Toshiki Watanabe^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、鉛蓄電池の添加剤として含まれる Sb の局所構造と充放電劣化との関係を明らかにするため、10 K 冷却下のもと EXAFS 測定を実施した。その結果、Sb₂O₅ を添加剤として使用した場合、Sb の第二配位圏において、Sb₂O₃ 添加の場合に観測された Sb-Pb の結合を持たないことが明らかとなった。

キーワード： 鉛蓄電池

背景と研究目的：

本課題は、自動車用および産業用鉛蓄電池事業を対象としている。自動車用鉛蓄電池では、燃費向上につながるアイドリングストップ(ISS)車用電池や車両装備の電動化に伴う電力負荷の増加に対し、より高い耐久性能が求められている。また、産業用鉛蓄電池においては、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、バックアップシステムの重要性が見直され、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、鉛蓄電池の性能・品質・信頼性をさらに向上させることが本課題の目的である。

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・脱落（活物質が泥状化している格子から脱落する現象）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 Sb₂O₃ は、電池使用過程で一部溶出し負極へ析出することで、水素過電圧の低下を引き起こすため、電解液の減少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 Sb₂O₃ 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、添加剤や添加方法を工夫してきた。しかし、Sb の存在状態に関する知見はほとんど無く、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のか明らかとなっていない。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。

Sb₂O₃ の添加効果について明らかにするためには、正極活物質中の Sb の化学結合状態を解明する必要がある。申請者らは、10 K に冷却して EXAFS を測定することで第二配位圏に室温では見えなかった結合ピークを観測でき、Sb-Pb 結合に帰属されるものであることを明らかにした(2022B0541)。また、劣化した活物質の測定から、サイクル劣化によって Sb-Pb 結合の乱れが生じて軟化抑制効果が小さくなっていることが推察された(2023A1906)。これらの結果から、Sb は PbO₂ 活物質の表面に固溶することによって活物質同士をつなぎ留め、軟化抑制に寄与していることが示唆された。本申請では、添加剤として Sb₂O₅ を使用した場合、軟化抑制効果が発現しない要因を Sb の局所構造の知見に基づき解明することを目指した。

実験：

測定試料：0.22 wt.%Sb₂O₅ を添加した PbO を主成分とする粉末を水、希硫酸で練合して、ペーストを得る。ペーストを格子に充填し、熟成乾燥させ、未化成正極板を作製し、硫酸水溶液中で電気化学的に酸化させ PbO₂ としたサンプルを用いた。

実験条件：測定は BL14B2 にて行い、Si311 の二結晶分光器で分光した X 線を試料に入射し、Sb K-edge 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 素子半導

体検出器による蛍光収量法でスペクトルを収集した。

結果および考察：

XANES による Sb の電子構造の考察から、 Sb_2O_5 を添加した場合についても Sb_2O_3 添加時と同様に Sb は 5 価で存在していることが分かった。また、サイクル劣化試験時の初期の脱落物についても Sb の価数は 5 価であり、劣化後においても Sb の価数は変化しないことが明らかとなった。Fig. 1 に EXAFS スペクトルをフーリエ変換することで得られる動径分布関数を示す。 Sb_2O_3 添加の場合に観測された Sb-Pb の第二近接結合が観測されず、標準物質と同様のピークを示した。 Sb_2O_5 を添加剤として使用した場合、Sb は PbO_2 活物質の表面に固溶することなく、活物質中に存在していることが明らかとなった。

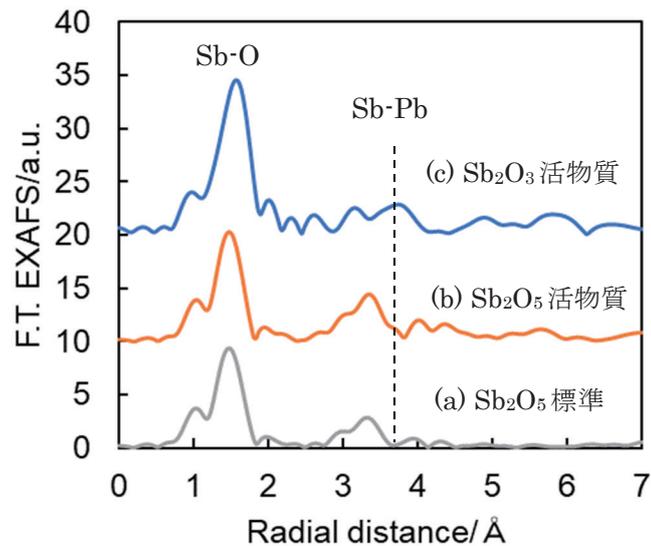


Fig.1 動径分布関数 (a) Sb_2O_5 標準物質 (b) Sb_2O_5 添加活物質 (c) Sb_2O_3 添加活物質

今後の課題：

PbO_2 粒子への Sb の固溶条件を明らかにするとともに、さらなる長寿命化を目指し代替材料の探索を検討する。

謝辞：

実験を遂行するにあたって、大淵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。