

XAFS による鉛蓄電池正極添加剤の局所構造解析 (2) Local Structure Analysis of Cathode Additives for Lead Acid Batteries using XAFS (2)

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、充放電サイクル後において Sb の第二配位圏に初期で見られなかった新たなピークが出現し、局所構造の差異が認められた。

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き格子から脱落する現象）は、添加剤として Sb_2O_3 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_2O_3 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（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_2O_3 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。

Sb_2O_3 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 の化学結合状態をまずは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)。これらの結果から、Sb は充電過程で PbO_2 活物質の表面に固溶していることが初めて明らかとなった。表面に存在する Sb によって活物質同士をつなぎ留めることで、軟化抑制に寄与していることが示唆された。本申請では、この研究をさらに推し進め、Sb の初期構造の知見に基づいて、劣化によって Sb の局所構造がどのように変わるのか解明することを目指した。

実験：

測定試料：0.2 wt.% Sb_2O_3 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 PbO_2 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 は 5 価として存在しており、充放電における Sb の酸化状態の変化は観察されなかった。また、サイクル劣化試験時の XANES の結果より、サイクル初期から劣化過程において Sb の価数は変化しないことが明らかとなった。EXAFS では、これまでの知見の通り、サイクル劣化サンプルにおいても、Sb-O の最近接結合および Sb-Pb の第二近接結合が観測された。一方で、第二配位圏の結合ピークにおいて、初期構造では見られなかった新たなピークが出現した。詳細な解析は今後の課題であるが、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たことが示唆された。

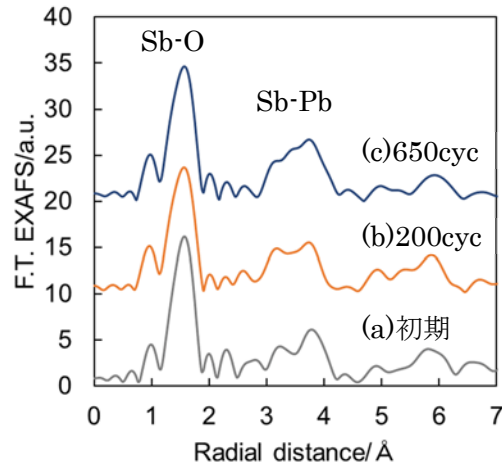


Fig.1 動径分布関数 (a) 初期 (b) 200 サイクル後 (c) 650 サイクル後.

今後の課題：

さらなる長寿命化を目指し、 Sb_2O_3 以外の添加剤について検討するとともに、Sb ドープ時の焼成条件等のプロセスを制御した場合の正極について 10 K に冷却して EXAFS を測定して劣化因子の解明を行う。これらの結果は鉛蓄電池の長寿命化につながるものであり、産業的インパクトが大きい。

謝辞：

実験を遂行するにあたって、大淵様、本間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。