

鉛蓄電池の正極活物質安定化メカニズム： 放射光によるアンチモンの原子スケール解明

Atomic-Scale Elucidation of Antimony in Lead-Acid Battery Positive Active Material: Insights into Stabilization Mechanism by Synchrotron Radiation

早川佳樹* 伴郁美* 山口義彰**
渡邊稔樹*** 松永利之*** 内本喜晴***

Yoshiki Hayakawa Ikumi Ban Yoshiaki Yamaguchi
Toshiki Watanabe Toshiyuki Matsunaga Yoshiharu Uchimoto

Abstract

The lifespan of lead–acid batteries is primarily limited by positive active material softening and shedding. Although the beneficial effect of antimony (Sb) addition on cycle life has been recognized for decades, its mechanistic origin remains elusive due to Sb's ultratrace concentration, which hinders conventional detection. This study combined quantitative synchrotron X–ray diffraction (XRD) and cryogenic extended X–ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy to directly probe the structural role of Sb ions during charge–discharge cycling.

Quantitative XRD revealed that during formation, Sb ions are substitutionally incorporated into Pb sites within the PbO_2 lattice. Cryogenic EXAFS further demonstrated that during discharge, as PbO_2 converts to PbSO_4 , a fraction of Sb ions detach from the PbO_2 lattice, likely migrating to PbSO_4 particle surfaces, thereby reinforcing inter–particle bonding. This reversible incorporation and subsequent relocation of Sb ions accounts for the observed stabilization of the active material and suppression of softening and shedding. These findings highlight how advanced synchrotron techniques provide direct atomic–scale mechanistic insight, offering critical guidance for the rational design of next–generation lead–acid batteries with enhanced performance and reduced environmental impact.

Key words : Lead–acid battery, Positive active material, Antimony, Synchrotron X–ray analysis

* 株式会社GSユアサ グローバル技術統括センター
技術開発本部

** 株式会社GSユアサ グローバル技術統括センター

*** 京都大学

1 はじめに

鉛蓄電池は、二次電池の中で100年以上にわたり最も広く普及してきた蓄電システムである。リチウム

イオン電池が台頭した現在においても、広い温度域での安定動作、高い安全性、および鉛の回収再資源化率が99%を超えるという資源循環上の優位性により独自の地位を維持している。自動車始動用電池や無停電電源装置をはじめ、再生可能エネルギーの大規模蓄電用途においても需要の拡大が続いており、世界市場は2030年までに約490億米ドル規模に達すると予測されている¹。

鉛蓄電池の寿命を制限する主要な劣化要因の一つが、充放電サイクルに伴う正極活物質の軟化・脱落である²⁻⁴。これはPbO₂粒子間の結合が弱まることで活物質の強度が低下し、最終的に集電体格子から脱落する現象であり、電極の活物質保持性と電気化学性能を直接損なうことから、その抑制が重要な技術課題となっている^{5,6}。この劣化はアンチモン(Sb)を含まない格子で特に顕著であり、活物質中にSbが存在することが軟化抑制に有効であることは経験的に認識されてきた。しかし、そのメカニズムについては長年にわたり議論が続いている。Burbank⁷はPb-Sb合金格子において α -PbO₂の生成比率が高まることで機械的強度が向上すると提唱した。一方、Pavlovら⁸⁻¹⁰は正極活物質が結晶型(Crystalline type)と凝集型(Agglomerate type)の二つの構造形態をもち、サイクルに伴う凝集型から結晶型への転移が粒子間結合力の低下をもたらすという観点からSbの役割を論じた。このように、Sbの作用機序については未だ統一的理解が得られていない。その根本的な原因は、実用的なSb添加量が微量であるため、従来の分析手法では定量的な構造解析が困難であった点にある。

本研究では、放射光を用いることでこの課題を克服し、当社が長年にわたり取り組んできた鉛蓄電池の寿命向上技術における重要因子であるSbの作用機序を実験的に検証した。具体的には、放射光高分解能X線回折(XRD)による多成分定量分析、およびSb K-edgeのX線吸収分光(XAS)による局所構造解析を適用した。これらの手法により充放電中の各状態における正極活物質中のSbの挙動を追跡し、原子スケールで正極反応におけるSbの作用機序の解明を目指した。

2 実験方法

2.1 試料作製および電気化学評価

鉛粉の質量に対してSb₂O₃を0.1, 0.2, 0.3, 0.5%含むペースト式正極板を作製した。正極1枚、負極2枚、

ポリエチレン製セパレータおよび硫酸(1.280 g cm⁻³, 20°C)で構成した単板セルを作製し、評価に用いた。

電池性能の評価には、20時間率容量を測定したあと、30°Cにおいて1 CAで12分間の放電および12.6分間の充電を繰り返すサイクル試験をおこなった。

2.2 放射光を用いた正極活物質の構造解析

充放電に伴うPbO₂格子定数の変化およびSbの局所構造変化を追跡するため、放射光XRDおよびXAS測定を実施した。放射光XRD測定は、SPring-8のBL13XUビームラインに設置された高分解能回折装置を用いて実施した¹¹。試料は内径0.5 mmのガラスキャピラリーに封入し、入射X線の波長は $\lambda = 0.3542 \text{ \AA}$ とした。格子定数はJANA2006を用いたLe Bail解析により決定した¹²。

XAS測定は、SPring-8のBL14B2ビームラインにてSb K-edgeで実施した。クライオスタットを用いて試料を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。XAS測定で得られたスペクトルのうち、X線吸収端近傍構造(XANES)からSbの価数状態を、広域X線吸収微細構造(EXAFS)から局所構造をそれぞれ解析した。スペクトルの解析にはDemeterソフトウェアを使用し、データの処理・正規化にはATHENA、EXAFSフィッティングにはARTEMISをそれぞれ用いた¹³。

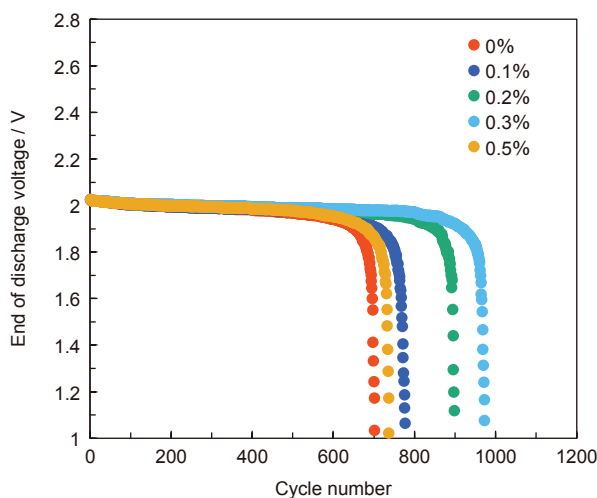


図1 サイクル試験における放電末電圧推移
Fig. 1 End of discharge voltage curves of the cathode with added Sb₂O₃.¹⁴

3 結果および考察

3.1 電気化学特性

Sb₂O₃ 添加量の異なる正極板のサイクル試験における放電末電圧の推移を Fig. 1 に示す。放電末電圧はサイクル進行とともに緩やかに低下した後、急激に低下する傾向を示した。Sb₂O₃ 添加量が 0.3% までは添加量の増加に伴いサイクル寿命が向上したが、0.5% では改善効果が減少した。この効果の低減は、過剰な Sb による水素過電圧低下に伴うガス発生の増加が影響した可能性が考えられる。なお、いずれの正極にお

いても故障モードは軟化・脱落であった。

3.2 正極活物質の形態観察と XRD 解析

600 サイクル後に解体したセルの正極活物質を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果を Fig. 2 に示す。Sb₂O₃ を添加しない活物質では粗大な細孔が形成されるのに対し、添加した活物質では細孔の形成が顕著に抑制されていた。これらの結果は、Sb₂O₃ の添加が長期サイクルにわたる活物質構造の安定性を向上させることを示唆している。

この安定化の要因を解明するため、結晶相および Sb の局所構造に着目し、放射光 XRD データを Le Bail

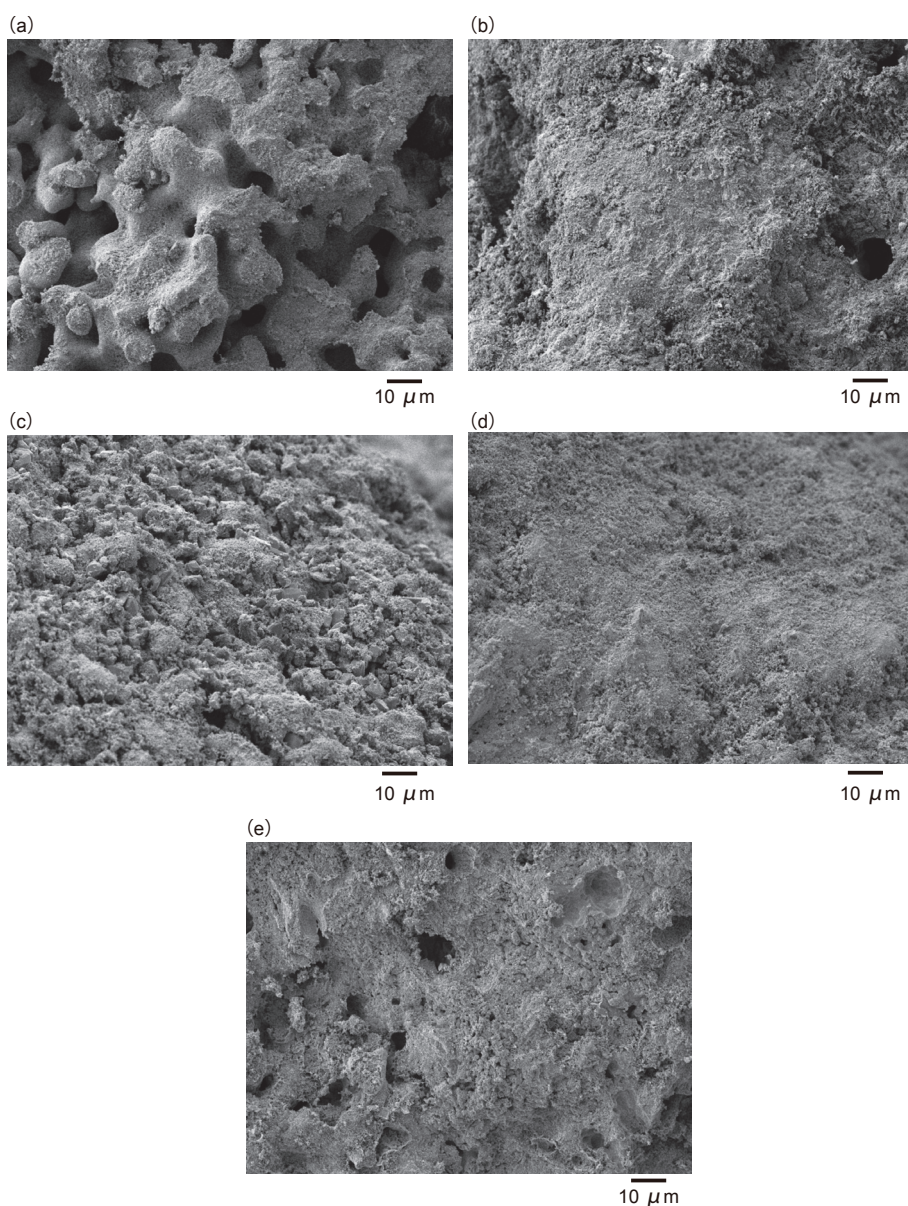


図2 サイクル試験 600 サイクル後の正極活物質の SEM 像 (a) Sb₂O₃ 無添加, および Sb₂O₃ 添加量 (b) 0.1%, (c) 0.2%, (d) 0.3%, (e) 0.5%

Fig. 2 SEM images of the positive active material after 600 cycles. (a) without Sb₂O₃ and with Sb₂O₃ content of (b) 0.1%, (c) 0.2%, (d) 0.3%, and (e) 0.5% .¹⁴

法により解析した。解析には、初回サイクル後の充電状態で解体した正極活物質を用いた。回折パターンを Fig. 3 に示す。回折パターンは、 β -PbO₂、 α -PbO₂、PbO、PbSO₄ に帰属された。両 PbO₂ 相の格子定数を Sb₂O₃ 添加量に対して決定した結果を Fig. 4 に示す。Sb₂O₃ 添加量の増加に伴い、 β -PbO₂ および α -PbO₂ の各格子軸はいずれも収縮し、両相の単位格子体積は減少した。なお、添加量 0.2% を境に収縮が飽和する傾向が認められた。

3.3 XAS による局所構造解析

Sb K-edge XANES による各活物質状態における Sb の価数状態を Fig. 5 (a) に示す。未化成活物質 (Unformed) では 30.487 keV に吸収端が観測され、Sb₂O₅ の参照スペクトルと対応することから、化成前において Sb は Sb⁵⁺ として存在することが確認された。化成後、放電状態および充電状態においても吸収端位置に変化は認められず、充放電を通じて Sb⁵⁺ を

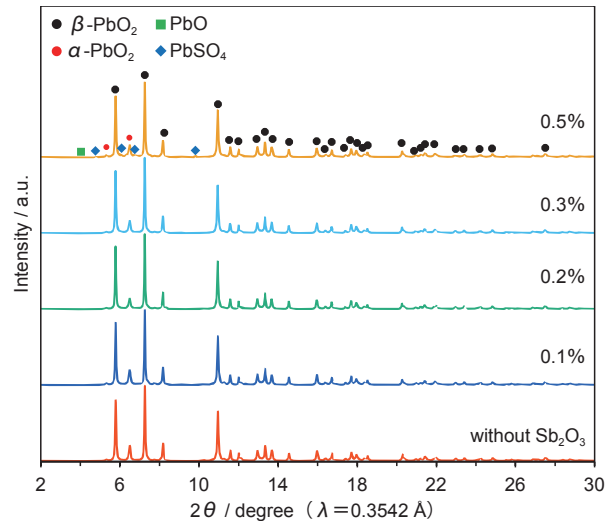


図3 各 Sb₂O₃ 添加量における満充電状態の正極活物質の放射光 XRD パターン

Fig. 3 Synchrotron XRD patterns of the positive active material for each Sb₂O₃ content at the fully charged state.¹⁴

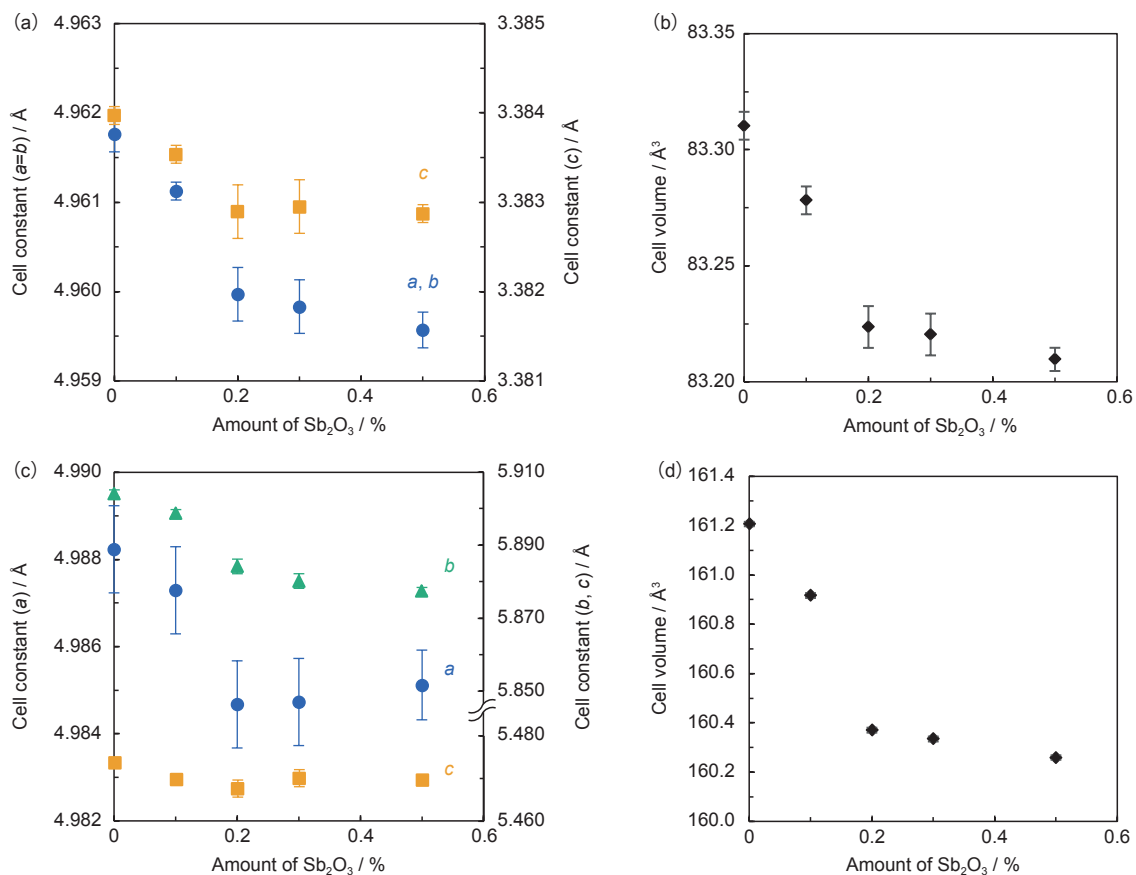


図4 Sb₂O₃ 添加量と β -PbO₂ および α -PbO₂ の格子定数ならびに格子体積との関係 (a) β -PbO₂ の格子定数, (b) β -PbO₂ の格子体積, (c) α -PbO₂ の格子定数, (d) α -PbO₂ の格子体積

Fig. 4 (a) Unit cell constants and (b) volumes of tetragonal PbO₂ (β -PbO₂) estimated from synchrotron XRD patterns of the cathode without Sb₂O₃ and with Sb₂O₃. Similarly, (c) Unit cell constants and (d) volumes of orthorhombic PbO₂ (α -PbO₂).¹⁴

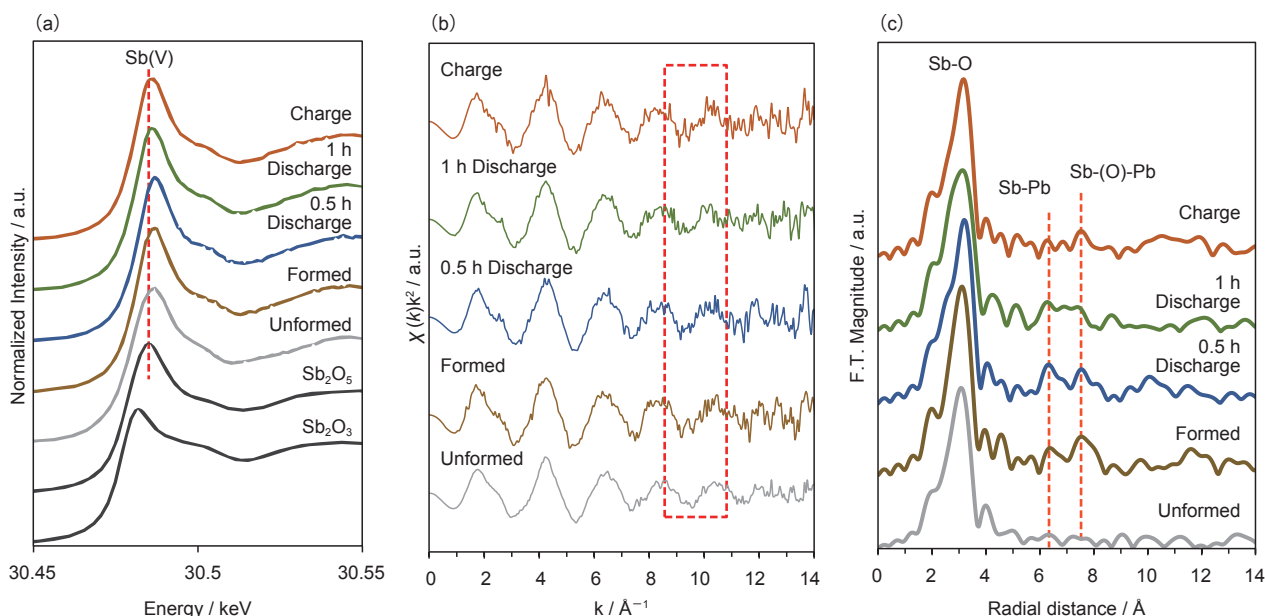


図5 10 Kにて測定した0.2% Sb_2O_3 添加正極活物質の各状態におけるXAS結果 (a) Sb K-edge XANES, (b) EXAFS, (c) 動径分布関数

Fig. 5 XAS patterns of cathode with added 0.2% Sb_2O_3 at various states, measured at 10 K. (a) Sb K-edge XANES. Sb_2O_3 and Sb_2O_5 are provided as references, (b) k^2 -weighted EXAFS spectra. The region attributed to Sb-Pb vibration is highlighted by a dashed red box, (c) k^2 -weighted Fourier transformation magnitudes of Sb K-edge EXAFS.¹⁴

維持することが示された。

Sb K-edge EXAFSによる局所構造の解析結果を Fig. 5 (b, c) に示す。未化成状態では1.6 Å付近にのみピークが観測された。化成後には3.2 Åおよび3.8 Åに新たなピークが出現した。これらのピークはDebye-Waller因子の影響により室温条件の測定では不明瞭であったため、本測定では10 K条件を採用した。FEFFによるフィッティング解析により、それぞれSb-PbおよびSb-O-Pb散乱に帰属された。Sb-Pbへの帰属は以下の2つの根拠によって支持される：(1) Sb濃度が微量であり、Sb-Sb相互作用の寄与は小さいこと、(2) XRDにおいてSb添加量の増加に伴う系統的な格子収縮が観測され、 Pb^{4+} よりイオン半径の小さい Sb^{5+} の格子への取り込みと一致すること。これらはSbが PbO_2 格子中のPbサイトに置換固溶していることを強く示唆する。

放電状態では3.8 Åピークの強度が低下した。これはSbの配位数減少を反映しており、放電反応に伴いSbイオンが PbO_2 格子中のPbサイトから部分的に脱離したことを示している。脱離したSbイオンは PbSO_4 粒子表面に局在すると推定され、粒子間結合を強化することで活物質の軟化および脱落を抑制すると考えられる。Fig. 6 (a) に示すように、充電後には3.8

Åピークの強度が再び増加し、Sbイオンが PbO_2 格子に再固溶することが示された。Fig. 6 (b) はこの解釈をさらに支持しており、放電時に乱れた局所構造が充電によってほぼ可逆的に回復することを示している。一方、3.2 Å付近のピークは同等の回復を示さなかった。この差異の一因として、Sb-Pb配位の散乱振幅が本質的に小さく、低温EXAFS測定においても寄与の分解が困難であることが挙げられる。充放電の繰り返しによってSb周囲の局所構造が等しく回復しない可能性も示唆されるが、現状のデータではその定量的評価には至らない。

以上の結果から、Sbは PbO_2 格子への置換固溶と放電時における PbSO_4 表面への移行を可逆的に繰り返すことが示唆される。そのメカニズムの概略をFig. 7に示す。Sbの動的挙動が粒子間結合を強化することで活物質の軟化・脱落を抑制し、電極の構造安定性の向上およびサイクル寿命の延長に寄与すると考えられる。

4 おわりに

本報告では、放射光XRDおよびSb K-edge XASを用いて鉛蓄電池正極活物質中のSbの挙動を解析した。

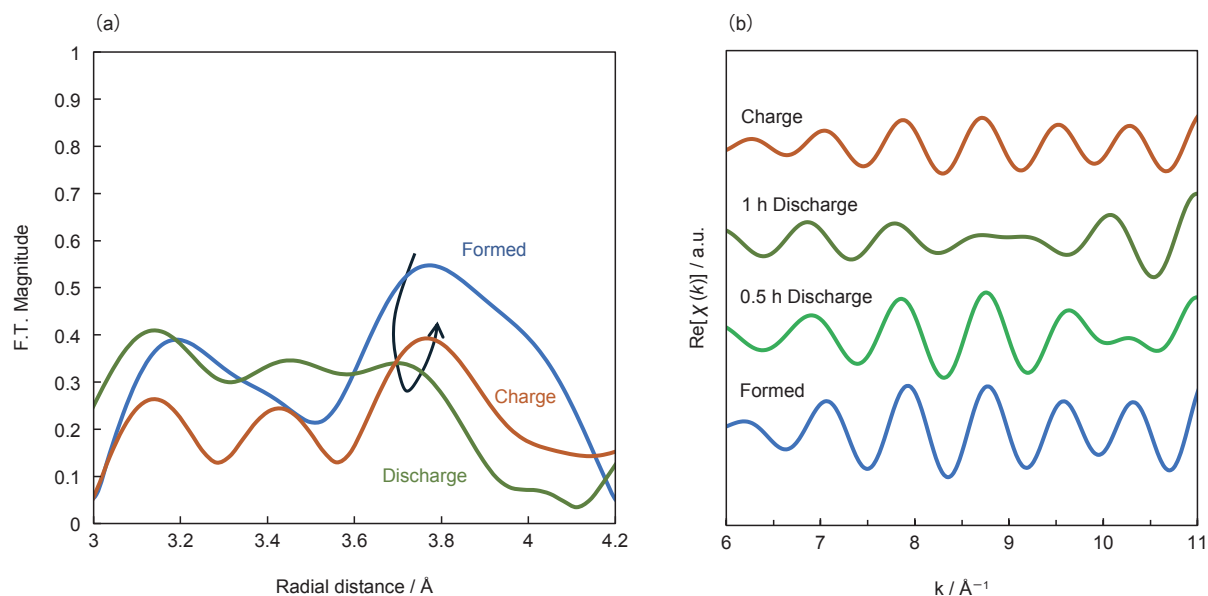


図6 10 Kにて測定した0.2% Sb_2O_3 添加正極活物質の各状態におけるXAS結果 (a) 動径分布関数, (b) R 空間3.0–4.2 Åからの逆フーリエ変換によって得られたEXAFS

Fig. 6 XAS patterns of the cathode with added 0.2% Sb_2O_3 at various states, measured at 10 K. (a) k^2 -weighted Fourier transform magnitudes of Sb K-edge EXAFS spectra for samples at different electrochemical states. (b) Sb K-edge EXAFS spectra in k -space ($\text{Re}[\chi(k)]$) obtained by inverse Fourier transform in the R range of 3.0–4.2 Å for samples at different electrochemical states.¹⁴

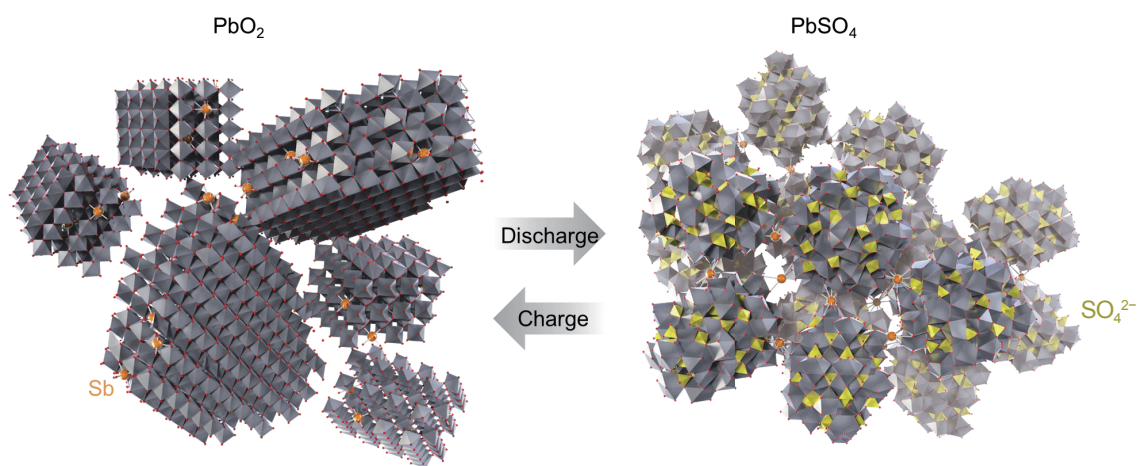


図7 $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ を安定化するSbイオンの可逆的導入および表面移動機構の模式図

Fig. 7 Schematic representation of the mechanism of reversible incorporation and surface migration of Sb ions that stabilizes $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$.¹⁴

XRDによる PbO_2 格子定数の系統的変化とEXAFSフィッティング解析により、Sbが PbO_2 格子のPbサイトに置換固溶することを明らかにした。XANESにより、充放電を通じてSbが+5価を維持することも確認された。充放電に伴うEXAFSスペクトルの変化から、Sbが PbO_2 格子への置換固溶と放電時におけ

る PbSO_4 表面への移行を可逆的に繰り返すことを示した。これらの知見は、Sbの可逆的挙動が活物質の軟化・脱落を抑制する機構を原子スケールで明らかにしたものであり、長年議論されてきたSbの作用機序に構造化学的根拠を与える結果と考えられる。

謝辞

本研究における放射光実験は、SPring-8のビームラインBL13XUおよびBL14B2において実施されました。公益財団法人高輝度光科学研究センター(JASRI)による承認(課題番号:2023A1906, 2023B2017, 2024A1671)に感謝いたします。

参考文献

1. C. Pillot, EU battery demand and supply (2019–2030) in a global context, Avicenne Energy (March 2021).
2. A. Simon, S. Caulder and J. Stemmler, *J. Electrochem. Soc.*, **122** (4), 461 (1975).
3. B. K. Mahato, G. H. Brilmyer and K. R. Bullock, *J. Power Sources*, **16** (2), 107 (1985).
4. Y. Li, N. Lyu and Y. Jin, *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, **20** (4), 041002 (2022).
5. A. Banerjee, B. Ziv, Y. Shilina, E. Levi, S. Luski and D. Aurbach, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (4), 3634 (2017).
6. H. Hao, K. Chen, H. Liu, H. Wang, J. Liu, K. Yang and H. Yan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13** (3), 2329 (2018).
7. J. Burbank, *J. Electrochem. Soc.*, **111** (10), 1112 (1964).
8. D. Pavlov, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (11), 3075 (1992).
9. D. Pavlov, *J. Power Sources*, **40** (1), 169 (1992).
10. D. Pavlov, A. Dakhouche and T. Rogachev, *J. Power Sources*, **42** (1–2), 71 (1993).
11. S. Kawaguchi, S. Kobayashi, M. Takemoto, Y. Imai, H. Yamada, T. Hatsui, H. Ashitani, K. Sugimoto, O. Sakata, *J. Synchrotron Radiat.*, **31** (4), 955 (2024).
12. V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, Z. Kristallogr.—Cryst. Mater., **229** (5), 345 (2014).
13. B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **12** (4), 537 (2005).
14. Y. Hayakawa, I. Ban, Y. Yamaguchi, T. Watanabe, T. Matsunaga and Y. Uchimoto, *ACS Omega*, **11** (3), 4635 (2026).*

* 本報告書中の Fig. 1 から Fig. 7 は、以下の論文より転載しました。

Y. Hayakawa, I. Ban, Y. Yamaguchi, T. Watanabe, T. Matsunaga and Y. Uchimoto. Quantitative Synchrotron XRD and Cryogenic EXAFS Reveal the Structural Role of Antimony Ions in Lead–Acid Batteries. *ACS Omega*, **11** (3), 4635 (2026). DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c11008>.

これは American Chemical Society からの許諾に基づきます。