

The Application of Neutron Beam Diffraction to the Positive Active Material of Lead-Acid Batteries

The Furukawa Battery Co.,Ltd. ○Akihiro Watanabe, Keizo Yamada

1. Introduction

鉛蓄電池は1世紀以上の歴史があり、現代においても幅広く使われている蓄電池であるが、リチウムイオン電池と比べてメカニズムを中心とした解析技術は遅れている。リチウムイオン電池では、充放電メカニズムの解明を目的とした様々な研究が盛んに行われており、新規な解析技術が次々と生み出されている^{†1}。このような解析技術を鉛蓄電池に応用することは、鉛蓄電池の技術開発のブレークスルーに直結ものと考えられる。

鉛蓄電池の正極活物質は PbO_2 であり、斜方晶系の α 型と正方晶系の β 型の2つの結晶構造が存在する。充放電の繰り返しによって鉛蓄電池が劣化すると、最終的に $\alpha\text{-PbO}_2$ は $\beta\text{-PbO}_2$ へと相転移するが、鉛蓄電池の劣化に伴う PbO_2 結晶構造変化の詳細については、明らかにされていない。

そのため、本研究では劣化状態の異なる鉛蓄電池用正極活物質に対して中性子回折測定を行い、鉛蓄電池の劣化と正極活物質の結晶構造との関係を調査した。

†1 : S.Taminato, M.Yonemura, S.Shiotani, *et al.*, *Scientific Reports*, **6**, 28843(2016).

2. Experiment

正極ペーストと負極ペーストを充填した基板を熟成乾燥させた後、得られた正負極板を用いて2Vセルを作製した。作製した2Vセルを化成し、JIS規定の重負荷サイクル試験を行った。サイクル経過後の2Vセルから正極を回収した後、正極を水洗乾燥することで、目的とするサンプルを得た。今回測定したサンプルは以下の通り。

1)化成後(初期状態), 2)初期充放電後, 3)サイクル試験15%経過後, 4)サイクル試験30%経過後, 5)サイクル試験50%経過後, 6)サイクル試験80%経過後, 7)サイクル試験終了後(寿命品)

各サンプルを $\phi 6\text{mm}$ のバナジウム管に封入し、BL20(iMATERIA)にて中性子回折測定を行った。

3. Results

図 1(a)-(c)に各試料の中性子回折図形を示す。

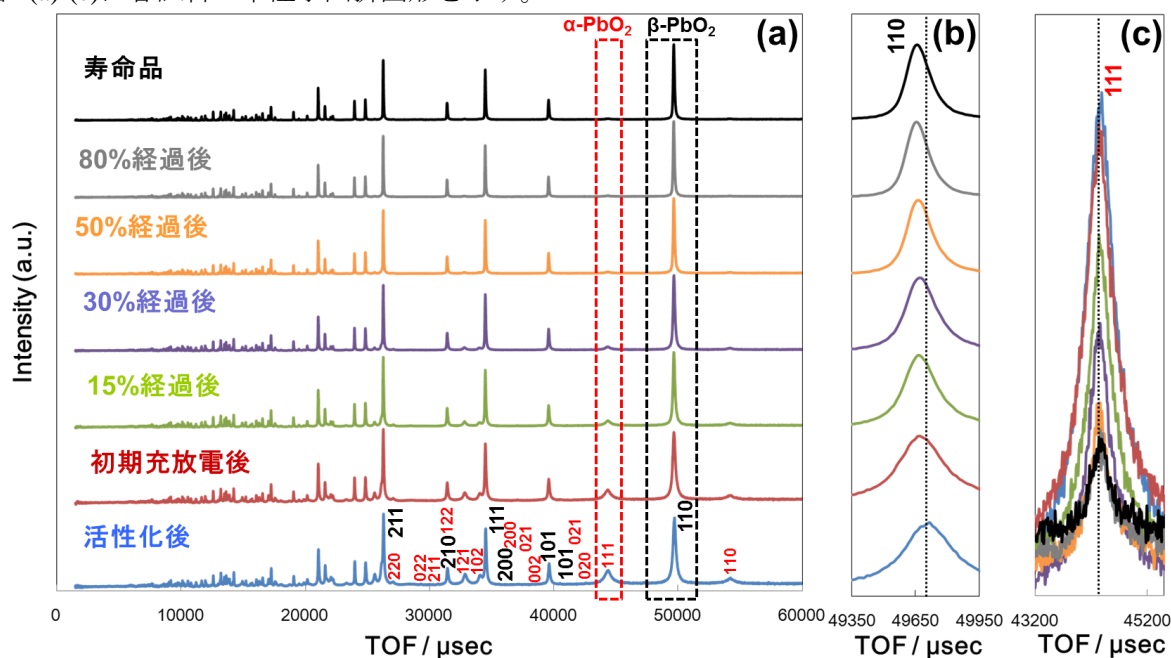


図 1.劣化状態の異なる PbO₂ の中性子回折図形

図 1(a)より、全ての試料において不純物等のピークは見られず、 α -PbO₂と β -PbO₂のピークのみが観測された。また、正極活物質の劣化が進むほど β -PbO₂由来のピークは徐々にシャープになり、強度が強くなる傾向が見られた。鉛蓄電池における PbO₂は、放電によって PbSO₄に変化し、充電することで再び PbO₂に戻る。放電時に生成する PbSO₄は凝集して粗大な結晶を形成することが知られており^{†2}、充電後の PbO₂も PbSO₄粒子の粗大化に伴って大きくなる。上述のピーク形状の連続的な変化は、活物質の粗大化がひとつの原因であると考えられる。また、図 1(b)より β -PbO₂の 110 ピークは、活物質の劣化に伴って連続的にシフトしており、格子の収縮が示唆された。格子定数変化の詳細については今後、リートベルト解析を通じて明らかにしていきたい。

図 1(c)に α -PbO₂の 111 ピークの拡大図を示す。活性化後と初期充放電後のピーク強度はほぼ同等であるのに対し、サイクル試験投入後はピーク強度が徐々に小さくなる傾向を示した。副生成物のピークが観測されず、さらに β -PbO₂由来のピーク強度が活物質の劣化に伴って徐々に強くなっていることから、 α -PbO₂はサイクル経過に伴って徐々に β -PbO₂に変化していると考えられる。

†2 : Jae-eun Jin, Dana Jin, Jinyong Shim, Wooyoung Shim., *Journal of The Electrochemical Society*, **164**(7) A1628-A1634(2017).

4. Conclusion

各サンプルのピーク強度と位置は充放電サイクルの進行に伴って連続的に変化しており、得られた回折データを用いてリートベルト解析をすることで、活物質の劣化度合いと結晶構造の相関が明確になると思われる。現在、解析を進めているが、 α -PbO₂はピーク強度が弱く、特に寿命末期のサンプルでは解析が困難であるため、重負荷サイクル試験 80%経過後のサンプルと寿命品のサンプルについては β -PbO₂単相で解析している。今後は各サンプルの結晶構造解析を進めることで、より詳細な構造に関する情報を明らかにしていきたい。