

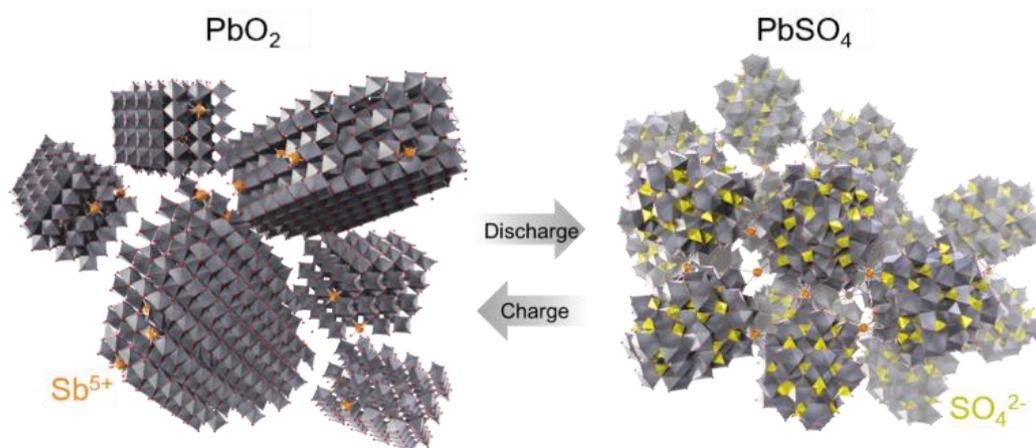
百年以上前から経験的に用いられてきた 鉛蓄電池添加剤の効果を実験計測で説明

～ 微量アンチモンが正極構造を安定化する原子レベルの仕組みを可視化 ～

京都大学大学院人間・環境学研究科 早川佳樹（博士課程3年生、GSユアサ所属）、渡邊稔樹 特定助教、内本喜晴 教授らの研究グループと株式会社GSユアサ（GSユアサ）は、共同研究で、鉛蓄電池^{*1}の正極に微量添加されるアンチモンが、電池の寿命を延ばす仕組みを、放射光X線^{*2}を用いた先端計測により原子レベルで解明しました。

鉛蓄電池は1859年の発明以来、160年以上にわたり社会インフラを支えてきた最も歴史ある二次電池です。その一方で、正極活物質が繰り返しの充放電により軟化^{*3}・脱落することが寿命低下の主要因であることが古くから知られていました。この劣化を抑制するため、アンチモンを微量添加すると耐久性が向上することは、20世紀初頭から経験的に知られていましたが、その作用機構はこれまで明らかにされていませんでした。

本研究成果は、2026年1月14日に、アメリカ化学会のオープンアクセスジャーナル「ACS Omega」誌にオンライン掲載されました。



【本研究の概要図】

鉛蓄電池正極において、充放電に伴いアンチモンが二酸化鉛格子へ可逆的に取り込まれ、放電時には粒子表面で構造安定化に寄与する様子を、放射光X線を用いたマルチスケール解析で捉えている。

1. 研究の背景

鉛蓄電池は高い安全性とほぼ 100% に達するリサイクル率を有し、現在でも自動車用電池や非常用電源など、幅広い用途で使用されています。しかし、長期使用に伴って正極活物質が泥状化し、粒子が脱落する「軟化」と呼ばれる劣化現象が避けられず、これが電池寿命を制限する要因となってきました。

この問題に対して、アンチモンを微量添加すると軟化が抑制されることは、100 年以上前から実用的に利用されてきました。しかし、添加量が極めて少ないため、アンチモンが正極内部でどのような状態にあり、どのように劣化を抑制しているのかを直接観測することは困難でした。そのため、鉛蓄電池は成熟した技術である一方、添加剤効果の本質的理解が未解決のまま残されていました。

2. 研究手法・成果

本研究では、鉛蓄電池正極に添加される酸化アンチモン (Sb_2O_3) に着目し、アンチモンの挙動を原子レベルで解明することを目的としました。大型放射光施設 SPring-8 を用い、シンクロトン放射光 X 線回折による多成分定量解析と、極低温 (10 K) 条件下での X 線吸収微細構造解析 (EXAFS) ^{※4} を組み合わせることで、従来の手法では捉えられなかった微量アンチモンの局所構造を高精度に解析しました。

その結果、充電状態ではアンチモンが正極活物質である二酸化鉛 (PbO_2) の結晶格子中に入り込み、鉛原子の位置を部分的に置き換える形で固溶していることが明らかになりました。さらに、放電が進むと PbO_2 が硫酸鉛 (PbSO_4) へと変化する過程で、アンチモンの一部が結晶格子から溶出し、生成した PbSO_4 粒子の表面に移動することが示されました。このアンチモンは粒子間の結合を強化し、正極構造の崩壊や活物質の脱落を抑制していると考えられます。

また、再び充電されるとアンチモンは PbO_2 格子へと戻る可逆的な挙動を示すことが分かりました。このように、アンチモンは充放電に応じて「結晶格子への固溶」と「粒子表面での結合強化」を繰り返すことで、正極構造を安定化し、鉛蓄電池の寿命延長に寄与していることが、本研究によって初めて原子レベルで実証されました。

3. 波及効果・今後の予定

本研究成果は、百年以上にわたり経験則として用いられてきた鉛蓄電池用添加剤の効果に対し、明確な科学的根拠を与えるものです。成熟した技術と見なされがちな鉛蓄電池においても、先端計測技術を適用することで新たな知見が得られることを示しました。

電池寿命の延長は、資源消費の抑制や環境負荷の低減にも直結する重要な課題です。本研究で得られた知見は、鉛蓄電池の高耐久化に向けた材料設計指針として活用されることが期待されます。今後は、他の電池材料やエネルギー貯蔵材料への応用も視野に入れ、微量添加元素が材料特性に及ぼす影響の一般化を進めていく予定です。

<用語解説>

(※1) 鉛蓄電池

鉛と二酸化鉛を電極に用い、硫酸水溶液を電解液とする二次電池です。1859年に発明され、現在でも自動車用電池や非常用電源などに広く使用されています。

(※2) 放射光 X 線

ほぼ光速で運動する電子が磁場によって進行方向を曲げられた際に発生する高輝度の電磁波です。物質の構造解析などに利用されます。

(※3) 軟化

鉛蓄電池の正極活物質が繰り返しの充放電により機械的に弱くなり、粒子が崩壊・脱落する劣化現象です。

(※4) X 線吸収微細構造解析 (EXAFS)

特定元素の周囲に存在する原子の種類や距離を原子レベルで解析できる分光手法です。微量元素の局所構造解析に有効です。

<論文タイトルと著者>

タイトル: Quantitative Synchrotron XRD and Cryogenic EXAFS Reveal the Structural Role of Antimony Ions in Lead-Acid Batteries

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

掲載誌: *ACS Omega* DOI: 10.1021/acsomega.5c11008

<参考図表>

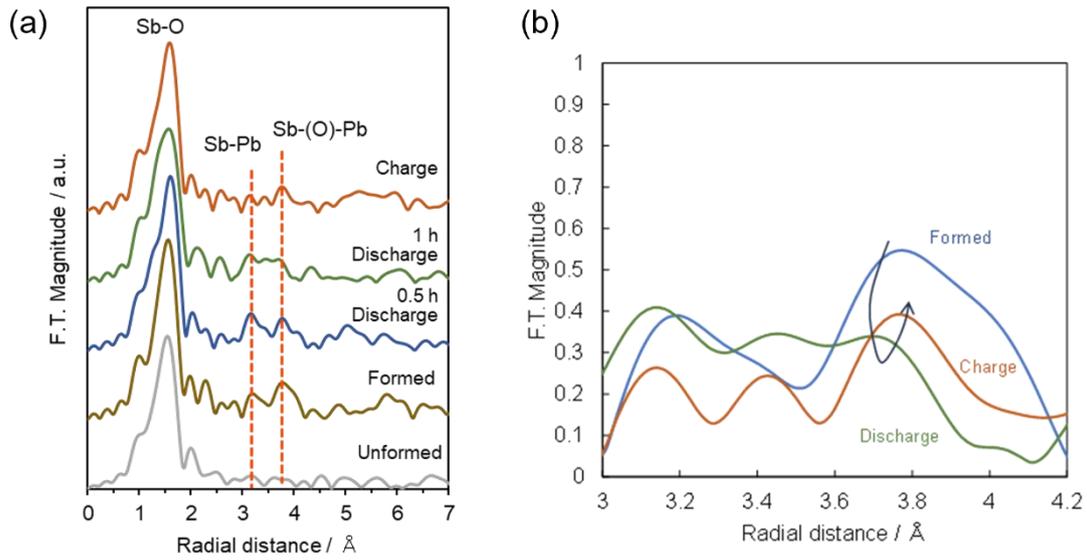


図1 正極活物質中のSbイオンの局所構造解析結果。放電時に、 3.8\AA ピーク強度が低下し、Sbの配位数が減少する。これは PbO_2 が PbSO_4 へ転化する過程でSbイオンが格子から部分的に脱離したことを示唆する。これらの脱離したSbイオンが PbSO_4 粒子表面に局在し、そこで粒子間の結合を強化し、正極活物質の軟化や剥離を抑制している。その後の充電により、 3.8\AA ピークの強度が再び増加し、Sbイオンが可逆的に PbO_2 格子へ再固溶することを示している。