

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2015

課題番号：24656454

研究課題名(和文)新規二次電池の開発にむけた過酸化物の研究

研究課題名(英文)Fundamental research on peroxides for next-generation secondary batteries

研究代表者

佐々木 秀顕 (Sasaki, Hideaki)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：10581746

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：二次電池の正極材として過酸化物が利用される可能性を想定し、アルカリ土類金属過酸化物の高温安定性について調査した。大気雰囲気中における過酸化バリウムを高温分解を重量変化および視覚映像の観察から調査し、分解温度を確認した。また、大気下において過酸化バリウムと他のアルカリ土類金属酸化物を混合・高温保持し、両者による化合物形成を調査した。さらに、アルカリ金属の硝酸塩もしくは単体を出発原料として用い、過酸化バリウムとのカチオン交換を試みた。

研究成果の概要(英文)：Considering a potential use of peroxides as cathodes for secondary batteries, the thermal stability of an alkaline-earth metal peroxide was investigated. Decomposition of barium peroxide at high temperatures was examined by gravimetric measurements and video observations in air. Compound formation of the peroxide with oxides containing other alkaline-earth elements were also examined under atmospheric condition at high temperatures. Cation exchange reaction between the peroxide and an alkali metal oxide was investigated as well using an elemental substance or nitrate as a starting material.

研究分野：金属生産工学

キーワード：過酸化物

## 1. 研究開始当初の背景

電気自動車や携帯用電子機器の普及を背景として、二次電池は生活に欠かせないものとなった。また、エネルギー問題への対応策として自然エネルギーの利用が注目されると同時に、電力を貯蔵するシステムもさらなる改良の重要性を増した。二次電池として一般的なりチウムイオン二次電池 (LIB) に用いられる正極材としては、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) が主流である。これに含まれる Co は比較的高価な金属であることを考えると、性能を低下させることのないまま資源的に豊富な材料に置き換え、低コスト化することが望まれる。LIB の化学反応に着目すると、充電時には  $\text{LiCoO}_2$  は電子と  $\text{Li}^+$  を放出して  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  となり、Co の一部が 3 価から 4 価に酸化される。このように、電池の正極材中には価数が増える元素が必要であるため、Co に代替する材料としてはマンガン (Mn) やニッケル (Ni)、鉄 (Fe) などの遷移金属を含む酸化物が候補となって電極材の開発が活発に行われていた。正極材として働くためには、酸化・還元が起こる電位のみが重要なのではなく、繰り返して充放電を行うためにイオンを可逆的に吸収・放出しやすい結晶構造および微細組織を有する必要がある。このような結晶学的な観点から新材料の探索や微細組織の制御が開発の方針となっていた。

また、 $\text{Li}^+$  ではなく  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  のイオンが電導を担う新しい電池の開発も進められていた。酸化還元電位に着目すれば、 $\text{Li}^+$  は高電圧が得られる点で優位性がある。一方、 $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  を用いた場合はイオンの価数に着目すれば高容量が期待できるという利点があり、かつ原料が安価であるため、将来的に実用化されれば広く普及する可能性が高いと考えられていた。

## 2. 研究の目的

本研究はリチウムイオン二次電池さらに

次世代二次電池に使用可能な新たな正極材として過酸化物が利用できる可能性に着目した。しかしながら、アルカリ土類金属の過酸化物は大気中で熱力学的に安定であると報告されているが、高温における状態・安定性の調査は少なく、十分に明らかにされていない。本研究ではアルカリ金属およびアルカリ土類金属の過酸化物や過酸化物イオンを含む化合物の高温安定性について調査するとともに、新規化合物の合成についても検証することを目的とした。

## 3. 研究の方法

はじめにアルカリ土類金属の中で過酸化物が得やすいとされるバリウムを調査対象とし、高温・酸素共存下における  $\text{BaO}$  から  $\text{BaO}_2$  への変化を観察した。出発原料としては高温で分解して  $\text{BaO}$  となる炭酸バリウム ( $\text{BaCO}_3$ ) もしくは市販の  $\text{BaO}_2$  を用いた。これらの試薬を空気中で所定の温度に保持し、TG-DTA やビデオ映像、XRD から高温での状態や安定性を確認した。また、これらの試験に先立ち、試料を保持する容器の素材について詳細に検討した。

空気中における  $\text{BaO}_2$  の安定温度域を確認したのち、複数のカチオンを含む複合過酸化物の作製方法を探索した。最初に、同じアルカリ土類金属である Sr に注目した。高温における  $\text{BaO}$  と  $\text{SrO}$  間の固溶については情報があるが、 $\text{BaO}_2$  が存在するより低温領域での情報がないため、本研究で  $\text{BaO}_2$  と  $\text{SrO}$  の反応を実験で検証することとした。

つづいて、 $\text{BaO}_2$  中の Ba をアルカリ金属に置換する反応を高温処理で実現可能かを調査した。 $\text{BaO}_2$  の一部が超酸化カリウム  $\text{KO}_2$  に置換した化合物については、アンモニアを溶媒とした低温合成が報告されている [1]。本研究では、このような化合物がある程度高温までは安定に存在するとの予想のもとで、空気中で化合物原料を適切な温度に保持して得られる可能性を検討した。ただし、

BaO<sub>2</sub> と KO<sub>2</sub> はもとの結晶構造も近い  
ため、両者の反応を XRD で評価することは  
困難であり、文献[1]ではラマン分光法による  
評価が報告されている。粉末で得られた生成  
物を SEM-EDS により組成分析し、簡易的  
に評価することも可能と考えた。化合物合成  
の試験では、アルカリ金属の硝酸塩もしくは  
アルカリ金属単体を出発原料として利用し  
た。水分および二酸化炭素を除去した空気中  
でアルカリ金属単体を加熱して酸化物とし  
たのち、得られた化合物をアルカリ土類金属  
の過酸化物と混合し、再度空気中で加熱する  
ことにより両者の反応を観察した。

#### 4. 研究成果

(1) 過酸化物の高温安定性を確認するための  
試験では、はじめに試料を保持する容器の選  
定から行った。酸化されにくい貴金属を容器  
として用いた場合でも、過酸化物を高温で保  
持すると酸化されて溶け合うことが確認さ  
れた。また、酸化物製の耐火ルツボを用いた  
場合も、高温で過酸化物が浸透して反応す  
ることが確認された。一方、ホウ化物系の容  
器を用いた場合は、過酸化物を加熱しても試  
料・容器間の反応が見られなかったため、以  
降ではこの容器を使用することとした。

(2) BaO<sub>2</sub> を空気中で高温に保持し、重量や外  
観の変化を観察した。一部の文献では BaO<sub>2</sub>  
の融点が報告されているが、本研究では液相  
とはならず、高温での分解のみ観察された。  
所定の温度に保持したのち急速で冷却し、  
XRD で結晶構造を調べることで分解温度を  
確認したところ、700 度と 750 度の間で過酸  
化物の分解が進行することを確認した。つづ  
いて SrO 共存下で同条件での加熱を行い、  
BaO<sub>2</sub> の分解反応が SrO の影響を強く受け  
るかを調査した。図 1 が結果の一例である。  
BaO<sub>2</sub> と SrO の反応性は低いことが示唆さ  
れ、BaO<sub>2</sub> 単独時と同様に 800 度では完全に  
BaO へ分解した。BaO と SrO は互いに溶  
解するため、両者の反応が XRD のピーク位

置のシフトとして図 1 に現れている。

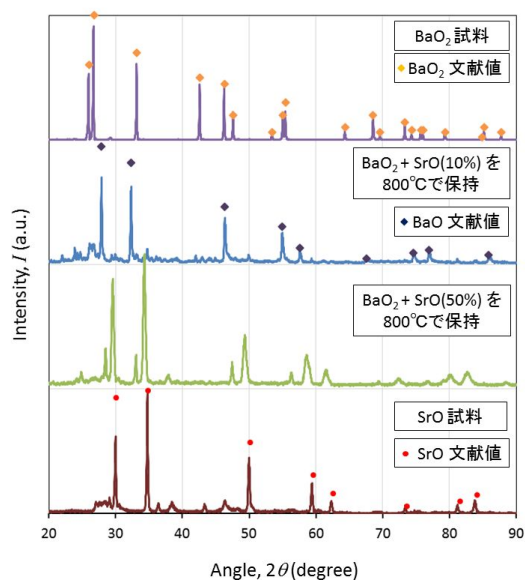


図 1 SrO 共存下における BaO<sub>2</sub> の高温分  
解。BaO と SrO の相互溶解も確認できる。

(3) アルカリ土類金属同士で過酸化物のカチ  
オンを交換するのは難しいことが実験から  
示唆された。次の検証として、BaO<sub>2</sub> 中のバ  
リウムをアルカリ金属のカチオンで置換す  
る反応を空気中の熱処理によって可能かを  
調査した。K<sub>2</sub>O は潮解性があるため、BaO<sub>2</sub>  
に接触するカリウムの供給源としてはまず  
硝酸カリウムを原料に選択した。硝酸カリウ  
ムは高温で分解して K<sub>2</sub>O となることが知ら  
れている。また、金属カリウムを出発原料と  
して、まず空気中での加熱により酸化カリウ  
ムを得たのち、過酸化バリウムと接触する試  
験も行った。一連の調査を通じ、過酸化物の  
高温反応について調査する手法を確立した。  
本研究で実施した条件では顕著な反応は見  
られなかったが、過酸化物の応用可能性は広  
く、より多様な条件での合成を試みること  
によって将来的に新たな知見が得られるこ  
とが期待できる。

#### <引用文献>

[1] Robert A. de Groot, Gilles A. de Wijs,  
Antonio Caretta, Paul H. M. van

Loosdrecht, Winfried Kockelmann, Thomas  
T. M. Palstra, and Graeme R. Blake,  
Shivakumara Giriyapura, Baomin Zhang,  
Anionogenic Mixed Valency in  $K_xBa_{1-x}O_{2-6}$ ,  
Inorg. Chem. 2014, 53, 496–502.

5 . 主な発表論文等

なし

6 . 研究組織

(1)研究代表者

佐々木 秀顕 (SASAKI, Hideaki)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：10581746

(2)研究分担者

前田 正史 (MAEDA, Masafumi)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：70143386