

研究成果報告書

研 究 題 目		グリニャール試薬を用いたマグネシウム二次電池 における負極材料の開発	実 施 年 度
			H 24～25 年度
代 表 研 究 者	所 属	山口大学大学院 理工学研究科 物質化学専攻	
	氏 名	隅本 倫徳	印
<p>1. 研究の目的・背景</p> <p>近年、ハイブリッド自動車や携帯電話などの普及、また地球温暖化問題の軽減に伴って大容量の次世代クリーンエネルギーの開発は大変重要である。現在、高性能な二次電池はリチウムイオン二次電池である。これは従来の二次電池と比べて、高電圧、高エネルギー密度であり大変有用な電池であると同時に、大きな発熱、破裂の危険性がある、及び原料のリチウムが自然発火しやすいなど安全面の欠点を伴う。さらに、原料のリチウムは価格、供給面で問題があり、環境保護や普及拡大の観点からも低コスト化を含む二次電池の改良、及び次世代クリーンエネルギーの開発は急務である。このような目的に合致する物質としてマグネシウムが考えられる。マグネシウムは体積当たりの電気容量 (Ah) が大きいため、現行のリチウムイオン二次電池を凌ぐエネルギー密度を実現できる可能性を秘めている。また、粉状でなければリチウムのように空気中で発火しにくく、安全面にも優れている。海水からも調達でき資源が豊富であるため、コスト及び供給面にも優れている。しかし、マグネシウム二次電池の実現には大きな課題もある。マグネシウムは有機溶媒中で不動態膜を形成するため、マグネシウムの析出が困難となり、結果として電気を通すことはできない。つまり、マグネシウム二次電池を構築するには、マグネシウムが可逆的に析出／溶解する系を確立する必要がある。この系の実現に向けて可能性を示したのがグリニャール試薬である。この系におけるマグネシウム析出機構は、単純な Mg 金属/Mg²⁺イオンの反応ではなく、解離した有機マグネシウム錯体の BrMg⁺あるいは RMg⁺が電極表面に吸着し、拡散することでマグネシウムが析出すると提唱されているが、どちらの機構で進むのかは明らかでない。また、グリニャール試薬のアルキル基 R を変化させることによりイオン伝導度に違いがみられるが、その要因が電解質の粘度なのか、有機マグネシウム錯体構造によるものか、また別の理由なのか、明白でない。そこで本研究では、グリニャール試薬 (Br-Mg-R) のイオン伝導度と置換基 R の関係を明らかにし、イオン伝導度に大きく影響を与える因子の探索を行った。</p>			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

グリニャール試薬の解離機構の解析

グリニャール試薬が溶媒中でどのように解離するかを調べるため、様々な側鎖（R）を持つ試薬の解離エネルギーを計算したところ、すべてにおいて Mg-Br 結合エネルギーが低く、この結合が先に切れると考えられる。

気相中の Partial Least Squares (PLS) 回帰分析の結果

グリニャール試薬（Br-Mg-R）のイオン伝導度と置換基 R の関係を明らかにするために実測値と計算値を用いた多変量解析を行った。計算化学を用いることで、 $R = C_nH_{2n+1}$ ($n = 1, 2, 3, \dots, 8$), $i-C_3H_7$, C_6H_5 の 7 種類のグリニャール試薬に関して、分子体積 (V)、分子半径 (r_{max})、HOMO の軌道エネルギー (ϵ_{HOMO})、Mg-Br の解離エネルギー (ΔE_{MgBr})、Mg-Br の結合距離 (d_{MgBr}) のデータをそれぞれ得た。計算値は、真空条件下で行った。また、これらのグリニャール試薬に関して、実験値からイオン伝導度 (σ) を得た。これらのデータを回帰分析に用いた。

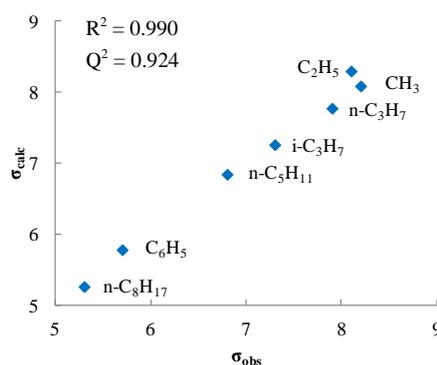


図 1. 気相中での Y-Y_{calc} プロット

GAPLS 法による変数選択の結果、 ΔE_{MgBr} 、 V 、 r_{max} の 3 変数が選ばれた。これらの説明変数に対し目的変数を実測値 σ_{obs} とし、PLS 回帰分析を行った。得られた σ_{obs} と σ の計算値 σ_{calc} の関係 (Y-Y_{calc} プロット) を図 1 に示した。その結果、相関式 $\sigma_{calc} = -2.705\Delta E_{MgBr} - 0.069V + 0.844r_{max} + 28.549$ が得られた。相関式の R^2 及び Q^2 値はいずれも 1 に極めて近く良好なモデルといえる。

相関式の ΔE_{MgBr} は係数が負であることから、結合解離エネルギーが大きい、即ち Mg-Br 間の結合が切れにくいほど σ が下がることを示している。 σ はグリニャール試薬の解離度に依存すると考えられることから、この結果は妥当であるといえる。相関式の V は係数が負であることから、 V が大きいほど σ は下がる。 V は本モデルに於いて RMg^+ の大きさに関係する変数である。分子の大きい RMg^+ は溶液中で動きが制限されると考えられる。アルキル基の長さに関係する量である r_{max} の係数が正であることから、炭素鎖が長いほど σ は低くなることを示している。炭素鎖の長さは溶液中の移動の抑制に関わることから σ と r_{max} の関係は σ と V の関係と同様の傾向を示すと考えられる。

THF 中の PLS 回帰分析の結果

GAPLS 法による変数選択の結果、 d_{MgBr} 、 V の 2 変数が選ばれた。これら説明変数に対し目的変数を σ_{obs} とし、PLS 回帰分析を行った。得られた σ_{obs} と σ の THF 中における計算値 σ_{calc} の Y-Y_{calc} プロットを図 2 に示した。その結果、相関式 $\sigma_{calc} = 128.667d_{MgBr} - 0.028V - 293.520$ が

得られた。相関式は $R^2 = 0.947$ であるが、 $Q^2 = 0.739$ であり、良好なモデルとはならなかった。

相関式の d_{MgBr} は係数が正である。 d_{MgBr} は値が大きいくほど Mg-Br 間の結合が切れ易いため解離が起こりやすく、 σ の値を大きくする。一方で Mg-Br 間の結合距離が大きくなることで、側差の大きさの違い程の影響はないものの分子の移動が抑制され、 σ の値を小さくすると考えられる。つまり、 d_{MgBr} の値と σ の値の関係は物理化学的には不明確であり、 d_{MgBr} の係数に対する評価は難しいといえる。

気相中、4 分子の THF を含むグリニャール試薬の PLS 回帰分析の結果

GAPLS 法による変数選択の結果、 ΔE_{MgBr} 、 d_{MgBr} 、 r_{max} の 3 変数が選ばれた。これら説明変数に対し目的変数を σ_{obs} とし、PLS 回帰分析を行った。得られた σ_{obs} と σ_{calc} の Y-Y_{calc} プロットを図 3 に示す。 σ_{calc} の相関式を $\sigma_{\text{calc}} = -11.598\Delta E_{\text{MgBr}} - 57.731d_{\text{MgBr}} - 0.495r_{\text{max}} + 220.102$ を得た。

相関式は $R^2 = 0.999$ 、 $Q^2 = 0.739$ であり、強い相関があるものの良好なモデルとは言えない。

相関式の ΔE_{MgBr} は係数が負であることから、結合解離エネルギーが大きいくほど σ が下がる。 d_{MgBr} は係数が負であり、THF 中モデルとは逆の符号となった。 r_{max} は係数が負であるため、提案した解離機構に従う場合、物理化学的な考察と合致する。このことから、気相中、4THF モデルについても相関式と物理化学的な考察に矛盾が生じている。

以上、3 つの条件に対し PLS 解析を行った。相関式について物理化学的な矛盾があることや良好なモデルが得られていないことから、置換基 R の種類によるデータの分類やデータ数を増加する必要があると考えられる。

上記の結果より、全体構想の 60% を達成できたと考えられる。

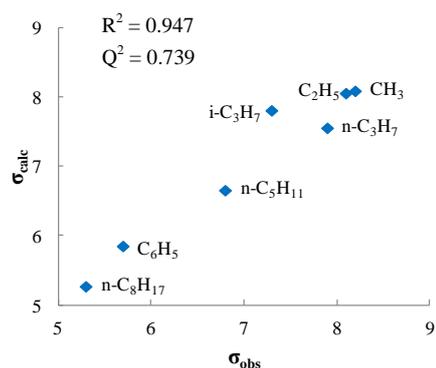


図 2. THF 中での Y-Y_{calc} プロット

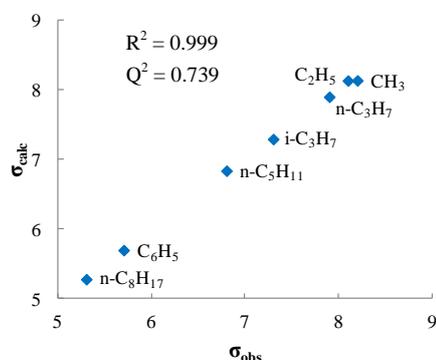


図 3. 気相中、4 分子の THF を含むモデルでの Y-Y_{calc} プロット

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

設備備品費（申請時：800,000 円）

- ・並列計算機（UNI-XW56M カスタマイズ）2 台，799,600 円

○小計：799,600 円

消耗品費（申請時：500,000 円）

- ・試薬類，316,971 円
- ・計算機消耗品，141,446 円
- ・文具類，5,743 円

○小計：464,160 円

旅費（申請時：200,000 円）

- ・有機電子移動化学討論会での情報収集，東京 2 泊 3 日，69,060 円
- ・電池討論会での情報収集，福岡 2 泊 3 日，41,840 円
- ・PHOENICS シンポジウムでの情報収集，熊本 2 泊 3 日，51,220 円
- ・基礎有機化学討論会での情報収集，東京 2 泊 3 日，45,180 円
- ・日本化学会中四国大会での情報収集，広島 1 泊 2 日，28,940 円

○小計：236,240 円

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

今回得られた研究結果を以下に示す。

- (1) グリニャール試薬を含む溶液中におけるマグネシウムの析出機構が、RMg-Br 部位の解離により起こると計算化学により初めて明らかとなった。
- (2) イオン伝導度はグリニャール試薬の置換基 R を含めた分子でみると、Mg-Br の解離エネルギー、Mg-Br 結合距離、分子体積が大きく影響していると予想される。
- (3) 3 種類の条件で PLS 回帰分析を行ったところ、いずれも物理化学的矛盾や予測的説明分散 Q^2 値（予測性を示す値）が悪いという結果となった。
- (4) データ数を多くしプロットした点を取捨選択することで、よりよい相関を得ることが必要である。

以上の結果から、グリニャール試薬を用いたマグネシウム二次電池開発に対する本手法の有用性はある程度示されると同時に、課題も明らかになった。PLS 回帰分析で用いるデータ数を増やし、物理化学的矛盾のないよりよい相関式を得ることで、適切な置換基 R が設定可能となり、グリニャール試薬を用いたマグネシウム二次電池の実用化を視野に入れた研究が進行していくと考えられる。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

(1) 小北要平、隅本倫徳、吉本信子、堀憲次

"THF 溶媒中の異なる置換基を有するグリニャール試薬の電離に関する理論的研究"
第 36 回情報化学討論会（筑波大学春日エリア 2013 年 11 月 7～8 日）O14

(2) M. Sumimoto, Y. Kokita, N. Yoshimoto, M. Morita, K. Hori

"Theoretical study on the electrolytic dissociation of a Grignard reagent in a THF solvent"
論文投稿準備中