

## 多環式芳香族炭化水素とリチウムとの相互作用 に関する量子化学的研究

(東海大理・長崎総科大新創研) 森久保 圭佑・石川 滋・山邊 時雄

【序】リチウム二次電池の負極材に用いられるアモルファスカーボンがグラファイトに比べ高容量のリチウムを蓄えることができる。本研究ではリチウムの貯蔵機構を調べるため、コロネン、コラヌレン、ペンタセン等の多環式芳香族炭化水素 (PAH) とリチウムとの相互作用について非経験的分子軌道法を用いて検討した。

【方法】RHF/3-21G および B3LYP/6-31G\*\*を用いて構造最適化ならびに基準振動解析を行い、安定構造を求めた。原子の電荷は NPA 法によって求めた。

【結果】コロネン、コラヌレン、ペンタセンに Li 原子 2 個を付加させた場合の最安定構造を図 1 に示す。いずれも炭素骨格の上下に Li 原子が付加している。Li 原子 1 個あたりの束縛エネルギーと Li 原子の電荷の平均を表 1 に示す。いずれの Li 原子もイオンのである。ペンタセンに束縛された Li 原子は他の二つより正に荷電している。ペンタセンの Li 束縛エネルギーは他の二つに較べてかなり大きい。

そこで、ペンタセンに Li 原子をさらに付加させ束縛エネルギーの変化を観察した。Li 原子を 4、6、10 個と付加させ、最安定構造をもとめたところ、いずれの構造でも Li 原子がペンタセンの分子面の一方に位置していた。図 2 に得られた最安定構造を示す。ここで構造 2(a)は 1(c)に次いで安定な構造であり、これが一方の分子面に 2 個の Li 原子をもつので、他の構造との比較のために挙げた。1(c)とのエネルギー差は 36 kJ/mol である。2(a)は分子面上で Li<sub>2</sub>分子を形成している。Li-Li 距離は 2.537 Å であった。これは孤立した Li<sub>2</sub>分子の結合長 2.672 Å より短い。Li 原子の電荷は 0.78 で 1(c)よりイオン性が少ない。Li 原子が 4 個付加した 2(b)では Li 原子は菱形のクラスターを形成した。Li 原子の電荷は平均で

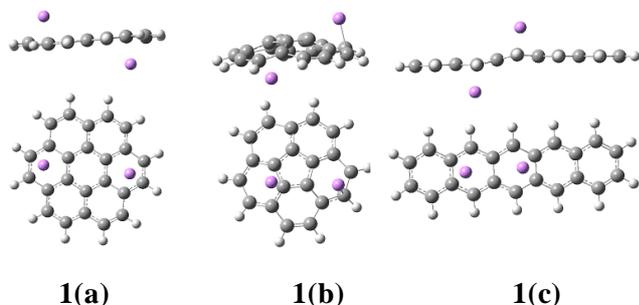


図 1 PAHLi<sub>2</sub> の最安定構造

表 1 Li 原子の束縛エネルギーならびに Li 電荷の均 ( B3LYP/6-31G\*\* )

PAHLi <sub>2</sub>	E / kJmol <sup>-1</sup>	Li charge
<b>1(a)</b>	-43.32	-0.88
<b>1(b)</b>	-86.34	-0.89
<b>1(c)</b>	-139.74	-0.90

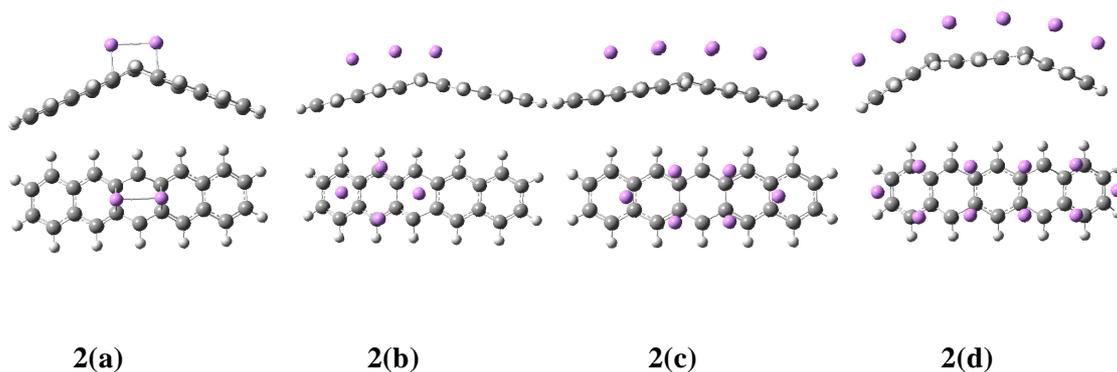


図2 PAH $\text{Li}_{2n}$ ( $n=1,2,3,5$ )の最安定化構造

0.46 であり、Li 原子の増加につれイオン性は少なくなることがわかる。Li-Li 結合距離の平均は 2.864 であった。Li 原子 6 個と 10 個の場合はそれぞれ 2(c)と 2(d)に示すように Li 原子は梯子状のクラスターを形成した。Li-Li 結合距離の平均はそれぞれ 2.797 および 2.782 であった。Li 原子の金属結合半径は 1.52 なので、各クラスターの Li-Li 結合距離は金属リチウム中より短い。また 2(d)の C/Li 原子比は 2.2 であり、アモルファスカーボンの Li 容量に相当する。

図 3 に Li 原子付加にともなう束縛エネルギーならびに HOMO レベルの変化を示す。Li 原子の数が増加するにつれ、束縛エネルギーは単調に減少し、Li 原子 1 個あたりの束縛エネルギーの大きさは小さくなる。HOMO レベルは概ね Li 原子の増加とともに高くなる傾向がある。Li 原子が少数のとき、1 原子あたりの束縛エネルギーが大きくかつ低い HOMO レベルをもつことは電池の不可逆容量や履歴現象に関係すると考えられる。

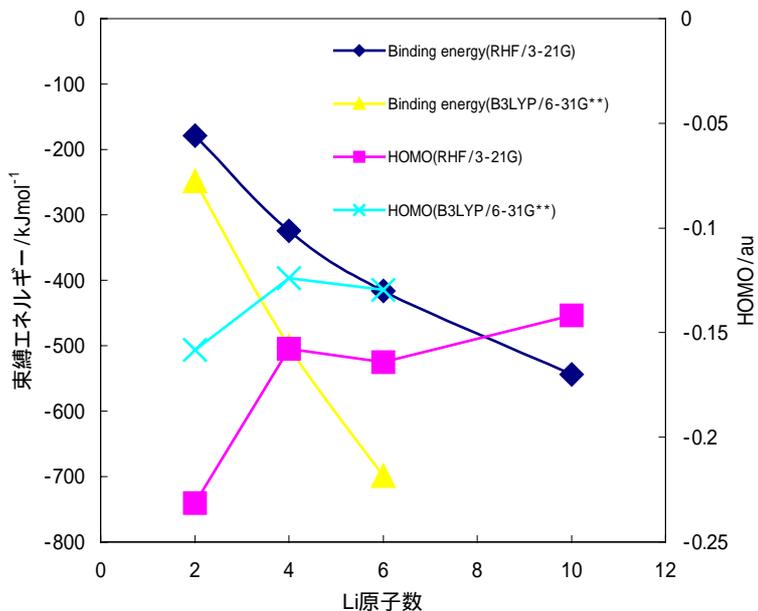


図3 束縛エネルギーならびに HOMO レベルの変化