

# 計算化学による高性能リチウムイオン 2 次電池の 負極炭素材料設計 特異な炭素骨格構造モデルの探索

松本 高利<sup>a\*</sup>, 長嶋 雲兵<sup>b\*</sup>, 田辺 和俊<sup>c</sup>, 小野 修一郎<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 東北大学多元物質科学研究所, 〒 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

<sup>b</sup> 産業技術総合研究所グリッド研究センター, 〒 305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1

<sup>c</sup> 千葉工業大学社会システム科学部, 〒 275-0016 千葉県習志野市津田沼 2-17-1

\*e-mail: matsu@tagen.tohoku.ac.jp; u.nagashima@aist.go.jp

(Received: May 16, 2002; Accepted for publication: June 17, 2003; Published on Web: July 8, 2003)

高性能リチウムイオン 2 次電池の開発には, 負極炭素材料への Li/Li(+) の吸蔵・放出機構とその構造の解明が必要である. 電子移動に伴うエネルギー損失を最小限にする炭素材料を見出すために, 非経験的分子軌道計算プログラム Q-Chem の RHF/3-21G を用いて, 48 種類の炭素骨格に関する電子状態を計算した. その結果, Li/Li(+) の HOMO-LUMO エネルギーの範囲内にある構造を持つためには, tetrabenzo[bc, ef, kl, no]coronene(TBC) を構築ユニットとして数回繰り返した構造が必要であり, 特に TBC6 が最小骨格であることが明らかになった.

キーワード: リチウムイオン電池, 分子軌道法, 炭素クラスター, 材料設計, 多環芳香族炭化水素

## 1 緒言

携帯電話に代表される移動体通信機器や電気自動車等のバッテリーの容量増加, 小型軽量化, 低価格化等の要求が強まっている. 特に, 次世代携帯電話や高性能 CPU を持つノートパソコンにおける消費電力, 自動車の環境負荷低減化の面から, リチウムイオン 2 次電池の用途が急速に拡大している. このリチウムイオン 2 次電池の負極材として, 様々な炭素材料が使用されている. リチウムイオン 2 次電池の高性能化を図るために, 炭素材料への Li/Li(+) の吸蔵・放出機構やその構造の解明が必要不可欠である. ところが, 負極材として使用されている炭素材料は不定形のため, 実験手段による詳細な解明は極めて困難である.

そこで我々は, 分子軌道法による計算化学的アプローチにより, 炭素材料への Li/Li(+) の吸蔵・放出機構やその構造の解明に取り組むことにした. 既に, 山邊等は同じ問題について半経験的分子軌道法 MNDO

を用いて研究を行っている [1]. 今回我々は, 山邊等よりも計算精度の高い非経験的分子軌道とより現実の不定形炭素材料にちかいモデルを用いて, 電子移動によるエネルギー損失が少ない新たな炭素骨格の探索を行った [2].

## 2 計算方法

リチウムイオン 2 次電池の負極材で起きている充電及び放電過程では, Figure 1 に示すように負極材を介して Li/Li(+) からなる軌道エネルギーの間で電子移動が行われる. この範囲から外れた軌道エネルギーを持つ負極材では, その差に相当するエネルギーを供給しなければならない. 電池から見れば, 電子移動する際に余分な仕事をしたことになる. その結果, 電池全体としては, 放電により取り出すことができるエネルギー量は減少し, 充電の際は外部から余分な仕事量

に相当するエネルギー量を投入しなければならない。このように負極材と Li/Li(+) の間で電子移動がスムーズに行なわれるためには、負極材の軌道エネルギーは Li/Li(+) の軌道エネルギーの範囲内になければならない。

そこで HOMO と LUMO の軌道エネルギーを指標とし [3]、不定形炭素材料の基本的骨格である数々の多環芳香族炭素骨格について電子状態の計算を行った。今回用いる炭素骨格では、C-C 距離を 1.415 Å、層間距離を 3.354 Å、全ての結合角を 120° [4] に固定した。

実際のリチウムイオン 2 次電池では、過充電した際に、水素と Li/Li(+) との間でラジカル交換反応を起こし、水素ガスが生成し爆発する危があるため、物理的に過充電を防ぐ機構の使用と水素濃度を極力減少させ、水素と Li/Li(+) との間でラジカル交換反応が起きにくい材料が用いられている。この意味から、水素原子がない炭素材料が用いることができれば、電極材料としては理想である。また Li/Li(+) に比べて極めて大きな多環芳香族炭素骨格の上または層間にある場合、Li/Li(+) が炭素骨格末端近傍にある場合を除き、骨格末端にある水素と Li/Li(+) との間に働く相互作用はほぼ零に等しいと考えられる。これらのことから、リチウムイオン 2 次電池の負極炭素材料としての不定形炭素材料中の多環芳香族炭素骨格に近い環境を作り出し、また電極材料として理想的な多環芳香族炭素骨格の可能性を探索するために、今回用いるモデル多環芳香族炭素骨格の末端水素原子は全て除去した。

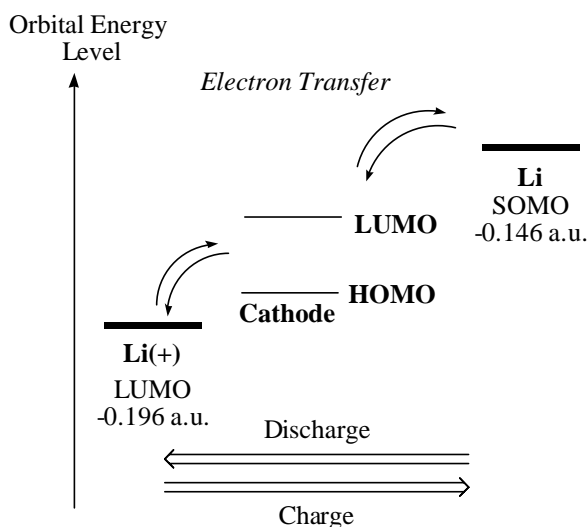


Figure 1. Electron transfer between Li, cathode and Li(+)

計算は、Q-Chem Ver.1.2[5] を用いて IBM RS/6000 SP2 上で全て行った。基底関数は、可能な限り大きな炭素骨格の計算を行うために 3-21G[6] を用いた。Li/Li(+) の軌道エネルギー範囲は、Li: -0.146 a.u. (SOMO)[7] と Li(+): -0.196 a.u. (LUMO) とした。Li(+) については、RHF/3-21G では、-0.194 a.u. であり、RHF/6-311G[8] では、-0.196 a.u. である。しかし今回は、軌道エネルギーの下限値として -0.196 a.u. を用いた。計算された電子状態はすべて一重項である。

### 3 結果と考察

今回計算を行った 48 種類の炭素骨格を Figure 2 に示し、各骨格での HOMO と LUMO の軌道エネルギーを Table 1 に示す。Figure 1 に示す -0.146 ~ -0.196 a.u. の Li/Li(+) の特定軌道エネルギー領域の範囲内に入る骨格を調べた結果、幾つかの候補が見出された。HOMO 側から特定軌道エネルギーの領域を満たす骨格は、pyrene のみである。もう一方の LUMO 側から特定軌道エネルギーの領域を満たす骨格は、pentacene, benzo[*pqr*]naphtho[8,1,2-*bcd*]perylene, tetrabenzo[*bc, ef, kl, no*]coronene, tri-coronene, tetracoronene, pentacoronene, circumcircum-coronene, circumcircumcircum-coronene の 8 種類である。これらを組合せれば、Li/Li(+) の特定軌道エネルギーの領域内に入れることが可能である。しかし、これらの骨格を組合せて作製することは現実的に不可能である。また特定軌道エネルギーの範囲内に HOMO と LUMO のエネルギーが同時に入る骨格は見い出せなかった。更にこれ以上大きな骨格では、骨格パターン数の急激な増加と計算機の物理的制限により、骨格探索の続行は極めて困難であった。

そこで別の観点から炭素骨格の探索を試みた。SONY の研究者等がリチウムイオン電池の高性能化研究において、竹を炭化させて作成した炭素電極が優れた特性を示すことを示した [9]。竹の植物繊維又は植物細胞に由来して、ある幅を持ちつつ一定方向に伸びた構造が保持されている点である。この点に着目し、2 次元展開方向として特定方向に伸長させた炭素骨格を計算した。そこで、前述した LUMO 側で特定軌道エネルギー領域に入る 8 種類の炭素骨格について検討を行な

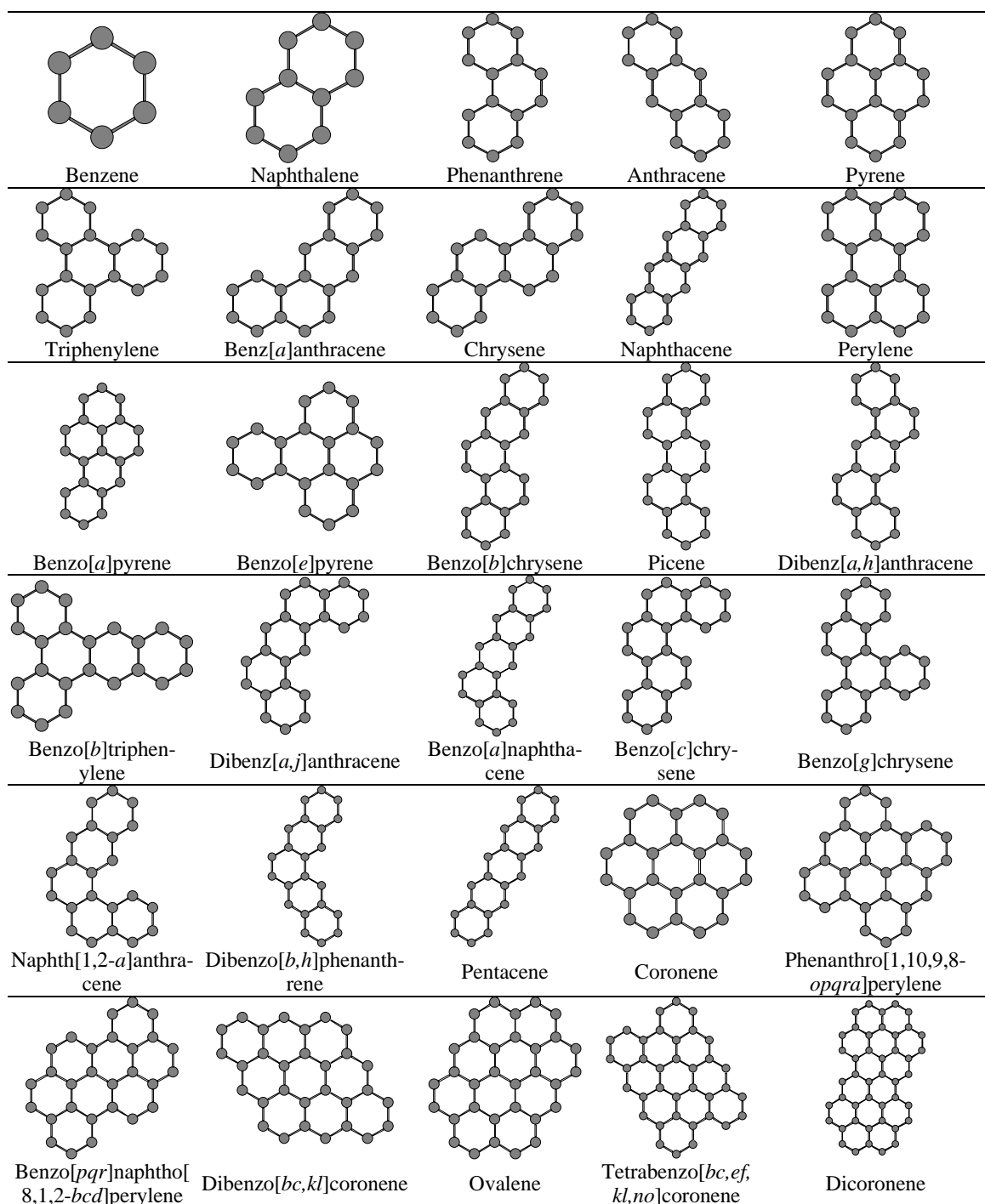


Figure 2. The calculated carbon skeletons in a search of specific structures

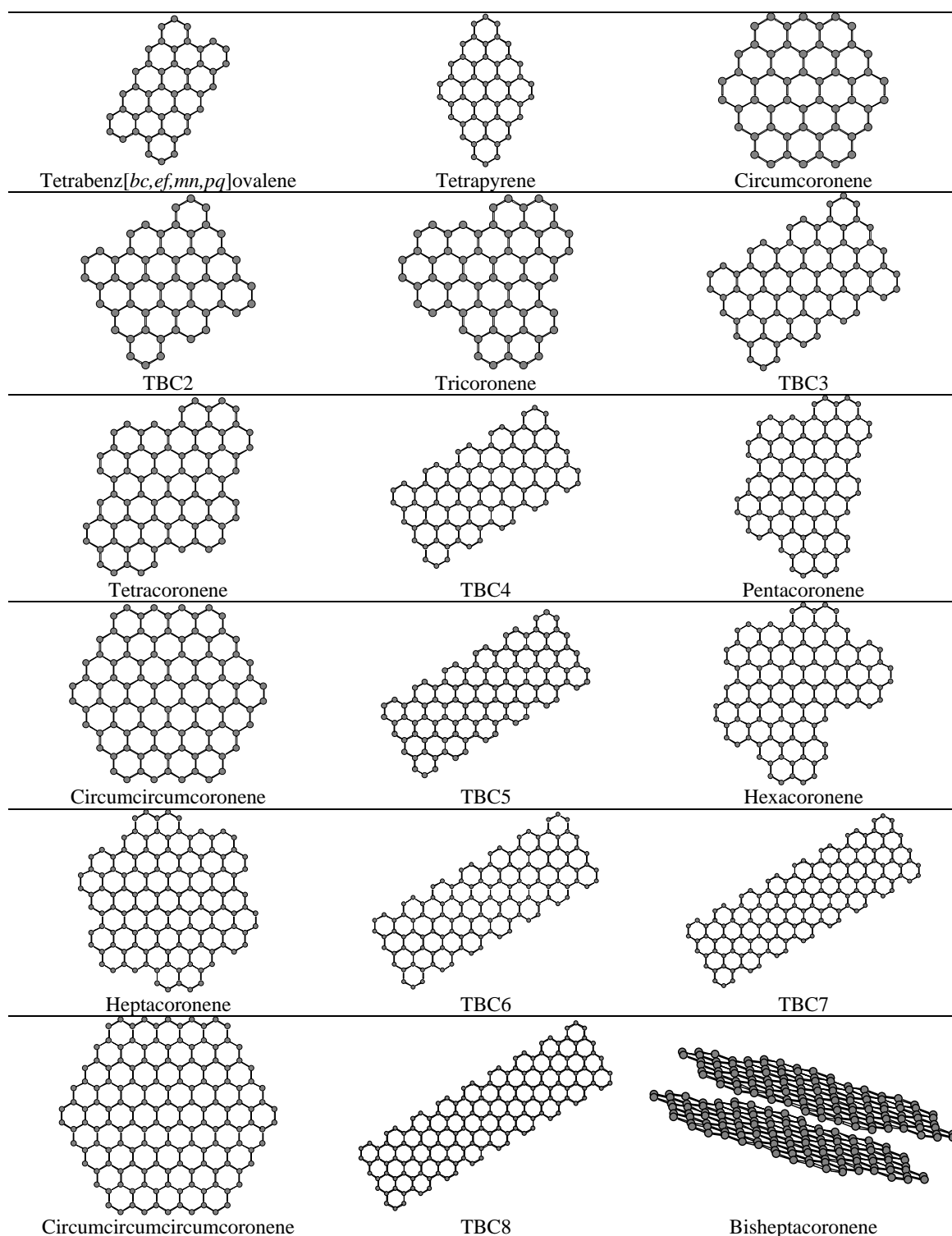


Figure 2(Continued). The calculated carbon skeletons in a search of specific structures

った。しかし, tricononene, tetracoronene, pentacoronene, circumcircumcoronene, circumcircumcircumcoronene の 5 種類は, 特定方向のみに伸長させることができない。これより, 候補骨格としては不適当である。次に pentacene を特定方向に伸長させた場合については, 既に計算した 48 種類の骨格の中に類似の実例が含まれている。その実例とは, anthracene を伸長させた場合の dibenzo[bc, kl]coronene と, naphthacene を伸長させた場合の tetrapyrene の 2 例である。いずれも, 骨格末端部分の外周構造が一般的なエッジ構造のみを取る [10]。この場合は, Li/Li(+) を捕らえて保持できる構造としてベイ構造を持たないことから, 候補構造としては不適当である。ここで, エッジ構造とは Figure 3 に示すようにジグザグ部分の構造を意味し, ベイ構造とは凸凹部分の構造を意味する。残る 2 つの骨格である benzo[pqr]naphtho[8,1,2-bcd]perylene と tetrabenzo[bc, ef, kl, no]coronene は, いずれも Li/Li(+) を捕らえて保持できる構造のベイ構造を持つ。更に Figure 4 に示すように単位構造当たり C6Li を満たすサ

イト数は, それぞれ 4 と 5 である [1]。C6Li を満たすサイト数が多いことは, 電池全体の充電容量増加に直接結びつく。しかも前述の竹電極では一定の幅を持つことから, 骨格構造の内部にも Li/Li(+) を保持することが可能である。benzo[pqr]naphtho[8,1,2-bcd]perylene では, 骨格内部まで Li/Li(+) を保持できないことから, 候補構造として不適当である。以上の 8 種類の炭素骨格の検討結果から, 繰り返し単位の構造として tetrabenzo[bc, ef, kl, no]coronene (TBC) を用いて, 特定方向に伸長させた TBC<sub>n</sub> の検討を行なった。

TBC を特定方向に伸長させた場合, 構造を一義的に特定する命名が複雑になることが予想される。そこで, Figure 5(a) に示す表記方法を用いる。この表記方法では, 4 連続の 6 員環部分 (表記: 4) と 3 連続の 6 員環部分 (表記: 3) を数値で表し, 3 連続部分を数えることで構造を一義的に規定する。例えば, 3 連続部分が 2 であれば, Figure 5(b) に示すように TBC2 となる。これ以降は, この表記方法を用いる。

Table 1. HOMO-LUMO energy of various kinds of carbon skeleton models (unit : a.u.)

Compound	Total C	LUMO	HOMO	Compound	Total C	LUMO	HOMO
Li		-0.146	-0.196	Li		-0.146	-0.196
Benzene	6	-0.139	-0.290	Phenanthro[1,10,9,8-opqra]perylene	28	-0.095	-0.290
Naphthalene	10	-0.049	-0.317	Benzo[pqr]naphtho[8,1,2-bcd]perylene	28	<b>-0.154</b>	-0.224
Phenanthrene	14	-0.043	-0.318	Dibenzo[bc, kl]coronene	30	-0.107	-0.248
Anthracene	14	-0.066	-0.336	Ovalene	32	-0.092	-0.322
Pyrene	16	-0.082	<b>-0.188</b>	Tetrabenzo[bc, ef, kl, no]coronene	36	<b>-0.171</b>	-0.233
Triphenylene	18	-0.052	-0.317	Dicoronene	44	-0.106	-0.292
Benz[a]anthracene	18	-0.075	-0.327	Tetrabenz[bc, ef, mn, pq]ovalene	44	-0.111	-0.254
Chrysene	18	-0.056	-0.303	Tetrapyrene	48	-0.199	-0.273
Naphthacene	18	-0.104	-0.323	Circumcoronene	54	<b>-0.110</b>	-0.318
Perylene	20	-0.087	-0.273	TBC2	54	<b>-0.147</b>	-0.202
Benzo[a]pyrene	20	-0.109	-0.224	Tricononene	61	<b>-0.157</b>	-0.268
Benzo[e]pyrene	20	-0.145	-0.225	TBC3	72	<b>-0.160</b>	-0.230
Benzo[b]chrysene	22	-0.073	-0.323	Tetracoronene	78	<b>-0.188</b>	-0.233
Picene	22	-0.058	-0.303	TBC4	90	<b>-0.177</b>	-0.210
Dibenz[a, h]anthracene	22	-0.083	-0.322	Pentacoronene	95	<b>-0.160</b>	-0.267
Benzo[b]triphenylene	22	-0.080	-0.317	Circumcircumcoronene	96	<b>-0.195</b>	-0.256
Dibenz[a, j]anthracene	22	-0.084	-0.315	TBC5	108	<b>-0.178</b>	-0.201
Benzo[a]naphthacene	22	-0.102	-0.321	Hexacoronene	112	-0.111	-0.273
Benzo[c]chrysene	22	-0.084	-0.302	Heptacoronene	126	-0.114	-0.278
Benzo[g]chrysene	22	-0.082	-0.299	TBC6	126	<b>-0.177</b>	<b>-0.195</b>
Naphth[1,2-a]anthracene	22	-0.113	-0.274	TBC7	144	<b>-0.154</b>	<b>-0.172</b>
Dibenzo[b, h]phenanthrene	22	-0.139	-0.284	Circumcircumcircumcoronene	150	<b>-0.169</b>	-0.212
Pentacene	22	<b>-0.149</b>	-0.276	TBC8	162	<b>-0.173</b>	<b>-0.185</b>
Coronene	24	-0.038	-0.303	Bisheptacoronene	252	-0.126	-0.271

TBC<sub>n</sub> の計算結果を横軸を伸長方向の長さにして、Figure 6 に示す。TBC6 から骨格の HOMO 及び LUMO の両軌道エネルギーが、Li/Li(+) の特定軌道エネルギー領域の範囲内に入る。TBC6 以降の TBC7 及び TBC8 の骨格においても、全て特定軌道エネルギー領域内にある。この結果は、伸長方向の長さのみに依存し、TBC6 が最小構造であることを示している。これより伸長させた骨格モデルを考えた際には、長軸方向に 28.30 Å の長さを持つ TBC6 が最小の炭素骨格モデルとなる。

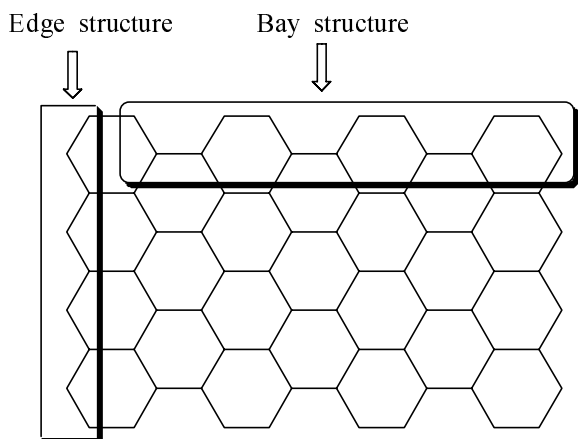


Figure 3. Notation of edge and bay structures

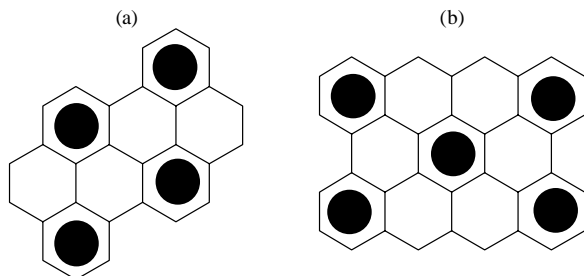


Figure 4. Sites of C<sub>6</sub>Li on each carbon skeleton

## 4 結論

リチウムイオン 2 次電池の炭素負極材と Li/Li(+) の間で電子移動に伴うエネルギー損失を最小にする理想的で特異な炭素骨格について、HOMO と LUMO の軌道エネルギーを指標として探索を行なった。その際、Li/Li(+) に由来する特定軌道エネルギーである -0.146 a.u. ~ -0.196 a.u. を探索範囲とした。その結果、理想的で特異な炭素骨格として tetrabenzo[bc, ef, kl, no]coronene(TBC) を繰り返し単位とする構造として用いて、特定方向に伸長させた TBC6 が最小構造であることが明らかになった。また見出された TBC6 の構造上の特徴として、同一の構造中にエッジ構造とベイ構造が同時に共存するという特異な構造を有していた。

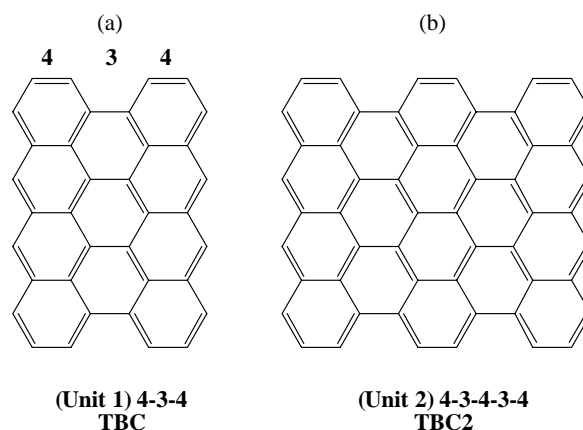


Figure 5. Notation of TBC series

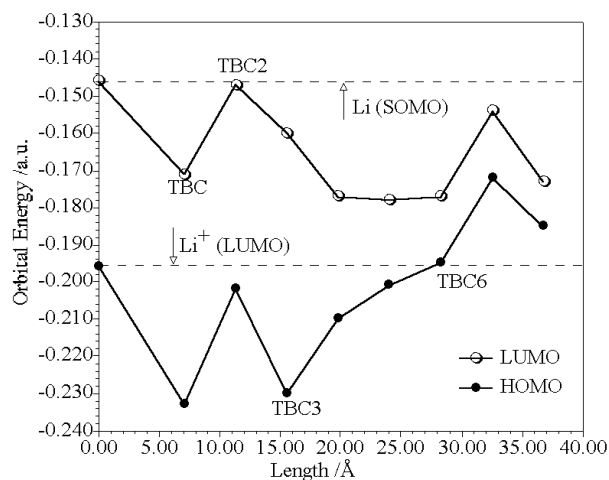


Figure 6. The relation between length and HOMO-LUMO energy for TBC<sub>n</sub> series

1 層の理想的な炭素骨格を制御することにより, Li/Li(+) 由来の特定軌道エネルギーの範囲内に入るように分子設計を行うことができた. 更に 1 層の最適な炭素骨格を積層できれば, 現状のリチウムイオン電池を越える高性能リチウムイオン電池を作り出すことができると考えられる. 今回見い出された TBC 骨格の Li(+) に対する電子特性と構造との関係や水素原子がある TBC 骨格の Li(+) に対する電子特性に関しては, 現在詳細に検討中である.

## 参考文献

- [1] H. Ago, K. Nagata, K. Yoshizawa, L. Tanaka, T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 1717 (1997), and references therein.
- [2] T. Matsumoto, U. Nagashima, K. Tanabe, *JCPE Journal*, **11**, 171 (1999).  
松本高利, 長嶋雲兵, 田辺和俊, シミュレーション, **19(1)**, 3 (1999).
- [3] Y.-D.Gao, H. Kumazaki, J. Terai, K. Chida, H. Hosoya, *J. Math. Chem.*, **12**, 279 (1993).
- [4] M. Grayson, Kirk-Othmer, *Concise Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc. (1985), pp. 823-833.
- [5] C. A. White, J. Kong, D. R. Maurice, T. R. Adams, J. Baker, M. Challacombe, E. Schwegler, J. P. Dombroski, C. Ochsenfeld, M. Oumi, T. R. Furlani, J. Florian, R. D. Adamson, N. Nair, A. M. Lee, N. Ishikawa, R. L. Graham, A. Warshel, B. G. Johnson, P. M. W. Gill and M. Head-Gordon, , Q-Chem, Inc., Pittsburgh, PA (1998).
- [6] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 939 (1980).  
M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2797 (1982).
- W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. De-frees, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5039 (1982).
- K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *J. Comp. Chem.*, **7**, 359 (1986).
- K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *J. Comp. Chem.*, **8**, 861 (1987).
- K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *J. Comp. Chem.*, **8**, 880 (1987).
- [7] 藤永 茂, 分子軌道法, 岩波書店 (1980).  
藤永 茂, 入門分子軌道法 分子計算を手掛ける前に, 講談社サイエンティフィク (1990).
- [8] R. C. Binning Jr, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.*, **11**, 1206 (1990).  
A. D. MaLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **72**, 5639 (1980).  
R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **72**, 650 (1980).  
A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.*, **52**, 1033 (1970).  
P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4377 (1977).  
K. Raghavachari, G.W. Trucks, *J. Chem. Phys.*, **91**, 1062 (1989).  
L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning Jr, L. Radom, *J. Chem. Phys.*, **103**, 6104 (1995).  
M. P. McGrath, L. Radom, *J. Chem. Phys.*, **94**, 511 (1991).
- [9] 化学工業日報, 1999.11.09.
- [10] M. Fujita, M. Igami, K. Nakada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 1864 (1997).  
K. Kusakabe, K. Wakabayashi, M. Igami, K. Nakada, M. Fujita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **305**, 445 (1997).  
K. Wakabayashi, M. Fujita, K. Kusakabe, H. Ajiki, *J. Magn. Magn. Mat.*, **177-181**, 1484 (1998).  
T. Matsumoto, U. Nagashima, K. Tanabe, *Trans. Material Research Soc. Jpn.*, **25(4)**, 1015 (2000).

# Materials Design of Lithium Ion Rechargeable Battery by Quantum Chemical Calculation - Search of Specific Carbon Structure Models -

Takatoshi MATSUMOTO<sup>a\*</sup>, Umpei NAGASHIMA<sup>b\*</sup>, Kazutoshi TANABE<sup>c</sup> and Shuichiro ONO<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials

2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

<sup>b</sup>Grid Technology Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

<sup>c</sup>Chiba Institute of Technology

2-17-1 Tsudanuma, Narashino, Chiba 275-0016, Japan

\*e-mail: [matsu@tagen.tohoku.ac.jp](mailto:matsu@tagen.tohoku.ac.jp); [u.nagashima@aist.go.jp](mailto:u.nagashima@aist.go.jp)

To develop a higher performance Li-ion rechargeable battery it is necessary to make clear the structures and mechanism of the occlusion / release process of Li/Li-ion to carbon materials as cathode materials. In order to determine the carbon materials that minimize energy loss by electronic movement, HOMO and LUMO energies were calculated for 48 kinds of carbon skeleton using the RHF/3-21G of the *ab initio* molecular orbital calculation program Q-Chem. It was found that the repeated structures of tetrabenzo[*bc, ef, kl, no*]coronene(TBC) satisfy the demand for orbital energies of Li/Li(+), and that TBC6 is the smallest skeleton for this purpose.

**Keywords:** Lithium-ion battery, Molecular orbital, Carbon cluster, Material design, Polycyclic aromatic hydrocarbon