

リチウムイオン電池用電解液の酸化電位と絶対ハードネスの関係

Oxidation Potential and Absolute Hardness Relationship in Lithium-ion Battery Electrolytes

森 田 善 幸¹
Yoshiyuki MORITA

前 山 裕 登¹
Hiroto MAEYAMA

古 川 敦 史¹
Atsushi FURUKAWA

要 旨

リチウムイオン二次電池の高電圧作動に対応するため、電解液の耐酸化性の向上を検討した。カーボネート溶媒の側鎖をフッ素化アルキル置換、主鎖の炭素を硫黄もしくは酸素に置換した分子モデルを作成し、DFT 計算による構造最適化をおこなった。構造最適化後のフロンティア軌道エネルギーから絶対ハードネスを算出し、線形掃引ボルタメトリーから求めた酸化電位との相関を検証した結果、比例関係が示唆された。絶対ハードネスを指標として、カーボネート溶媒以上の耐酸化性が予想されたスルホラン、フッ素化アルキルエーテルを混合して試作電解液を調製した。高電位作動正極として注目されている $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を用いて、充放電サイクル試験による放電容量維持率を測定した結果、放電容量維持率 80% に到達するサイクル数がカーボネート電解液使用時の 45 サイクルから 80 サイクルに向上した。

ABSTRACT

In this paper, we investigated the increase in oxidative stability of electrolytes in order to respond to the high-voltage operation of Li-ion rechargeable batteries. DFT geometry optimization calculations were performed for those molecular models of which side chain in the carbonate solvent substituted with a fluorinated alkyl group and the carbon in the main chain substituted with sulfur or oxygen. Linear correlation was found between the absolute hardness calculated from the frontier orbital energy following structural optimization and the oxidation potential determined by linear sweep voltammetry. Taking absolute hardness as an index, a mixed solvent of fluorinated alkyl ether and sulfolane, which was predicted to have better oxidative stability than carbonate solvent, was prepared as a prototype electrolyte. We then measured discharge capacity retention by a cyclic charge-discharge test using a battery with $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, which is a well-known cathode material for high-potential operation. The result showed that the number of cycles taken to reach a discharge capacity retention index of 80% increased from 45 cycles, which is the figure when using carbonate electrolyte, to 80 cycles, which is the prototype.

1. まえがき

2019 年のノーベル化学賞はリチウムイオン二次電池 (LiB) の発明と普及の功績により Whittingham, Goodenough, 吉野らに授与された⁽¹⁾。彼らの提唱したインターカレーション反応、 LiCoO_2 正極およびグラファイト負極に加えて、Harris が基本概念を提唱した非水系有機電解液⁽²⁾も LiB を構成する重要な部材である。非水系有機電解液 (以下、電解液) は、含水率を ppm レベルまで低減した有機溶媒に Li 塩を溶解した液体であり、充放電反応における正極、負極間の Li イオン伝導を担う。含水率の低減による水の電気分解抑制は 3 V 以上のセル電圧を実現し、

LiB の小型軽量化、高出力化に寄与した⁽³⁾。

電解液に要求される主な特性は広い電位窓と高いイオン伝導率であり、それらは電池の作動電圧、入出力特性に影響を及ぼすことが知られている⁽⁴⁾。有機溶媒には数多くの種類があり、それらの中から広い電位窓の有機溶媒を選定するために、1970 年代から電気化学測定結果の蓄積、溶媒の選別がなされた結果⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾、現在の電解液にはカーボネート溶媒が主成分として使用されている。

LiB の高エネルギー密度化に対する方策は、高電圧作動と高容量化に大別される。Fig. 1 に主な正極活物質の放電曲線を示す。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (以下 LNMO4) は放電プラトーが 4.7 V vs. Li/Li^+ 付近に存在するため、高エネルギー密度に

¹ 先進技術研究所

資する正極活物質として注目されている。しかしながら、現在実用化されている $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 正極よりも約 1.0 V 高い電位での充放電反応は、電解液を酸化分解し、サイクル特性を低下させるため⁽¹⁰⁾、カーボネート溶媒よりも高い酸化電位を有する有機溶媒の探索が強く望まれている。

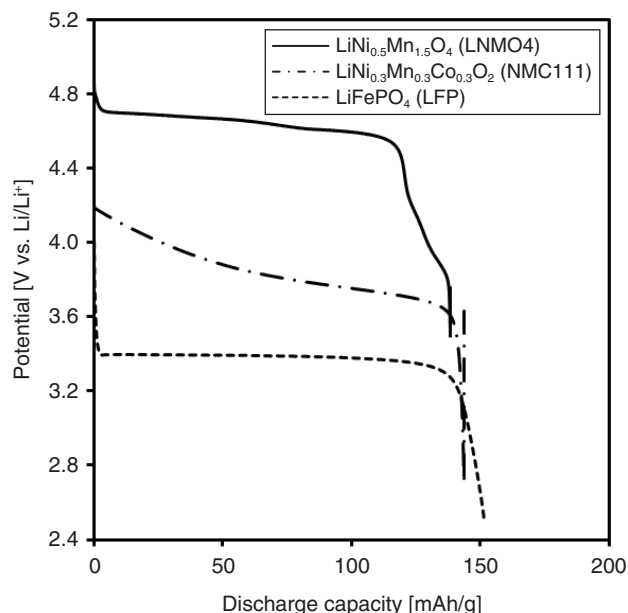


Fig. 1 Discharge curves for various cathodes

2. 計算科学による材料探索

近年の計算科学と連動した材料探索手法の精度および速度向上は目覚ましく⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾、着目する材料物性値と相関のある計算指標が指定できれば、目的とする材料群の自動スクリーニングが可能である。本論文の主題である有機溶媒の酸化電位は、酸化体の全エネルギーと還元体の全エネルギーの差を標準化学ポテンシャルの差に近似して酸化還元電位を求める手法が知られているが⁽¹⁴⁾、数多くの有機分子をスクリーニングするためには、より計算負荷の少ない手法が望まれる。そこで、著者らは有機溶媒分子のフロンティア軌道に着目し、Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) および Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) エネルギーから算出した絶対ハードネス (Absolute hardness: η) を材料探索の指標と定めた。

Pearson は、ある反応種が化学反応に抵抗する度合い、すなわちハードネスについてフロンティア軌道論をもとに定式化を検討し、式 (1) に示す絶対ハードネス (η) を提唱した^{(15), (16)}。

$$\begin{aligned} \eta &= (I - A) / 2 \\ &= (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) / 2 \end{aligned} \quad (1)$$

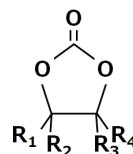
I と A はそれぞれ分子の第一イオン化エネルギーと電子親和力である。Koopmans の定理⁽¹⁷⁾によると、近似的に I は HOMO のエネルギー準位 (E_{HOMO})、 A は LUMO のエネルギー準位 (E_{LUMO}) と置き換えられるため、分子のフロンティア軌道のエネルギー差 (HOMO-LUMO Gap: ΔE) の中間が η となる。 η が大きいほど分子の熱力学的安定性が高いことが Parr らによって証明されており⁽¹⁸⁾、 η を化学反応の指標として用いた写真用カプラーの発色反応予測⁽¹⁹⁾、フェノール類の抗酸化能⁽²⁰⁾などが報告されている。本稿では、密度汎関数理論に基づく電子状態計算法 (以下、DFT 計算) から求めた有機溶媒の η と実測酸化電位の相関を検証し、耐酸化性が向上すると予想された有機溶媒のみで試作電解液を調合した。 η による耐酸化性推定の有効性は、LNMO4 の充放電サイクル特性により検証した。

3. 計算および実験方法

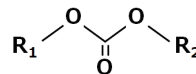
3.1. 有機溶媒の E_{HOMO} , E_{LUMO} エネルギー計算

検討対象の有機溶媒分子構造を Fig. 2 に示す。初期構造をエチレンカーボネート (Fig. 2(a), R_1 から R_4 は水素、以下 EC と記載)、およびジメチルカーボネート [Fig. 2(b), R_1 , R_2 はメチル基、以下 DMC と記載] とした。これら初期構造に対して、 R_1 から R_8 の側鎖延長 (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7)、フッ素化アルキル置換 ($\text{CH}_x\text{F}_{3-x}$, $\text{C}_2\text{H}_y\text{F}_{5-y}$, $\text{C}_3\text{H}_z\text{F}_{7-z}$, $x = 1$ から 3, $y = 1$ から 5, $z = 1$ から 7)、主鎖炭素の O, S 置換を実行した仮想分子モデル [Fig. 2(c-1) から (c-3)] を作成した。フッ素置換の狙いは、電子求引性の強いフッ素化アルキル置換基の導入によりカーボネートの電子密度を低下させ、正極に電子が奪われにくい、つまり酸化されにくい電子状態を構築することである。分子モデルの作製には Accelrys 社製 Pipeline Pilot を使用し、上記の置換基組み合わせによる仮想分子を自動作成し、続いて構造最適化および E_{HOMO} , E_{LUMO} , η の計算をおこなった。構造最適化

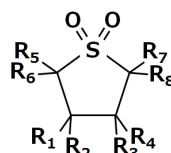
(a) Cyclic carbonate



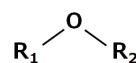
(b) Linear carbonate



(c-1) Cyclic sulfone



(c-2) Ether



(c-3) Linear sulfone

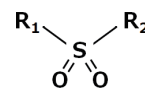


Fig. 2 Schematic illustration of organic solvent molecules

は, Accelrys 社製 DFT 計算パッケージ DMol^{3(21), (22)}を用いた. 交換・相関汎関数は一般化密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation: GGA), 基底関数は 2 重数値基底関数 (Double numerical basis set with polarization function: DNP) を用いた. 交換相互作用項は, エチレンカーボネートの E_{HOMO} について BOP⁽²³⁾, PW91⁽²⁴⁾, BLYP^{(25), (26)} による比較をおこなった結果, それらの差異は 0.2 eV 程度であったため, 多くの報告例がある BLYP を用いた. 計算収束条件は 10^{-6} Hartree とした.

3.2. 線形掃引ボルタンメトリーによる酸化電位の測定

3.1. 節において計算をおこなった溶媒分子の中で, 合成および入手可能な溶媒について線形掃引ボルタンメトリー (Linear sweep voltammetry: LSV) を実施した. 対象とする有機溶媒に六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 0.1 mol/L 溶解させ, Fig. 3 に示す電気化学セル中に 2.0 mL 滴下した. 鎖状カーボネート (ジメチルカーボネート: DMC, エチルメチルカーボネート: EMC, ジエチルカーボネート: DEC) およびフッ素化アルキルエーテル (fluorinated alkyl ether: FAE) は LiPF_6 を完全溶解しなかったため, プロピレンカーボネート (以下 PC) を 10 vol% 混合した溶媒を調製し, LiPF_6 を完全溶解させた. 作用極は白金板 (株式会社ニラコ製, 純度 99.98%, 直径 10 mm, 厚さ 0.1 mm) を研磨紙 (3M 社製, 3000 番) で研磨したものを使用した. 対極および参照極は金属リチウム (本城金属株式会社製, 純度 99.9%, 厚さ 0.1 mm) を用いた. セパレータはポリオレフィン製微多孔膜 (Celgard 社製, 2500 番) を用いた. 作成した電気化学セルを 25°C 恒温槽内に静置し, Solartron Analytical 社製ポテンショスタット / ガルバノスタット 1287/1255 を用いて走査速度 0.5 mV/sec., 開回路電位 (Open circuit potential: OCP) から 7.0 V vs. Li/Li^+ まで走査した. 酸化電位は LSV 走査時のベースラインに対して酸化電流の傾きを直線内挿した交点と定義した.

3.3. LNMO4 正極合剤シートの作製

LNMO4 は既報の作製条件により固相法で合成した⁽²⁷⁾. 正極合材層は LNMO4:導電材:バインダー = 91:4:5 の重量比で *n*-メチルピロリドン (NMP) 溶媒に分散したスラリー状態のインクをアルミ箔に塗工, シート化した. 導電

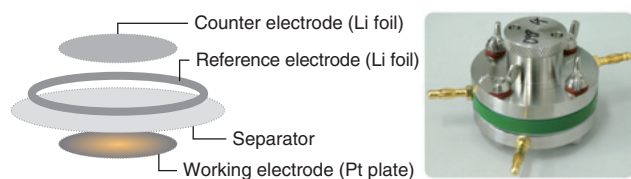


Fig. 3 Schematic illustration and cell appearance of three-electrode cell used for LSV

助材はデンカ株式会社製アセチレンブラック, バインダーは株式会社クレハ製 PVdF を NMP 溶液に溶解し使用した. 正極合剤シートは電極密度が 3.0 g/mL となるようにプレスをおこなったのち, 直径 14 mm に打ち抜いた.

3.4. LNMO4 を用いた電気化学試験

LNMO4 正極の充放電可逆性は, LSV 測定構成 (Fig. 3) の作用極を白金板から正極合剤シートに変更し, サイクリックボルタンメトリー (Cyclic voltammetry: CV) により確認した. 走査速度は 0.5 mV/sec., 電位範囲は 2.5 V から 5.4 V vs. Li/Li^+ の条件で実施した. 充放電サイクル特性は, 2032 型コインセル内に正極合剤シート, セパレータ, Li 金属対極, 電解液を封止し, 25°C 恒温槽中にて実施した. 上下限電位は 4.95 V から 2.6 V vs. Li/Li^+ , 充放電負荷は 0.1 C 定電流とした.

電解液は EC, EMC およびビニレンカーボネートを 30:69:1 の体積比で混合したカーボネート溶媒に LiPF_6 を 1.0 mol/L 溶解させた電解液 (以下, カーボネート電解液), および耐酸化性の向上が期待される有機溶媒から構成した試作電解液の 2 種類について試験を実施した.

4. 結果と考察

4.1. η と酸化電位の関係

有機溶媒の E_{HOMO} および E_{LUMO} 計算結果を Fig. 4 に示す. η は E_{HOMO} および E_{LUMO} と式 (1) から計算されるため, Fig. 4 の斜線上が同じ値となる. カーボネート溶媒の基本

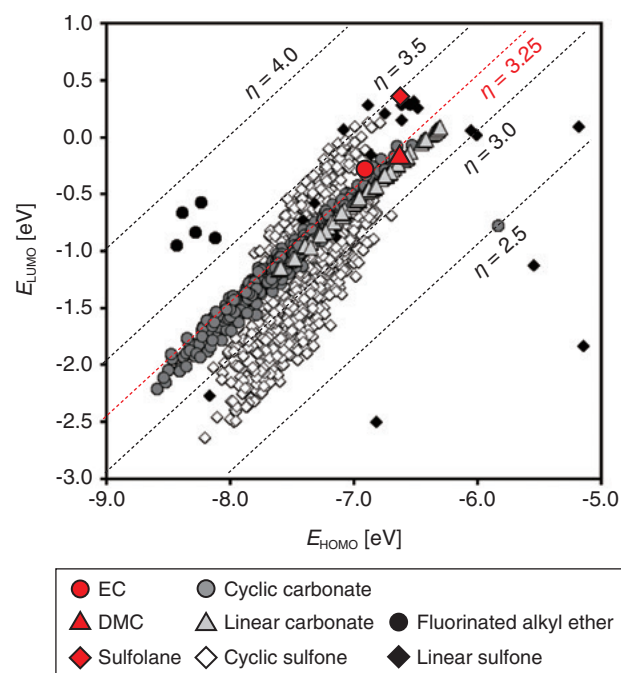


Fig. 4 HOMO and LUMO energy levels of various organic solvents

骨格である EC および DMC は、側鎖 R_1 から R_4 のフッ素化アルキル置換が E_{HOMO} を増加させ、 E_{LUMO} を減少させる傾向を示したが、 $\eta = 3.25$ から大きな増減は認められなかった。この傾向は、極性溶媒の ΔE が溶媒種によらずほぼ等しいという山木の結果⁽²⁸⁾と一致した。カーボネート溶媒およびそのフッ素化アルキル置換構造に対して、 η の増加が確認された骨格構造はフッ素化アルキルエーテルと一部の環状スルホン、鎖状スルホンのみであった。環状スルホンの基本構造であるスルホランに対して、側鎖 R_1 から R_8 のフッ素化アルキル置換をおこなった分子構造では有意な η の増加は認められず、ほぼすべての置換構造で η が低下した。

次に、DFT 計算を実施した溶媒構造のうち、入手可能な溶媒について LSV による酸化電位測定をおこなった。Fig. 5 に LSV 測定結果を示す。カーボネート有機溶媒系 [Fig. 5(a)] は、その分子構造によらず 4.8 V から酸化電流が確認された。フッ素置換溶媒系はフッ素化アルキルエーテル (FAE1 から FAE3) の酸化電流が 5.5 V 付近から確認され、カーボネート系溶媒よりも 0.7 V の耐酸化性向上が示唆された。主鎖に硫黄を含む溶媒系 [Fig. 5(c)] では、スルホランの酸化電流が 6 V 付近から確認され、カーボネート系溶媒よりも 1.2 V の耐酸化性向上が示唆された。以上

の LSV 測定結果から見積もられた有機溶媒の酸化電位と η の関係を Fig. 6 および Table 1 に示す。 η と酸化電位は、おおそ比例関係であることが示唆された。電解液の耐酸

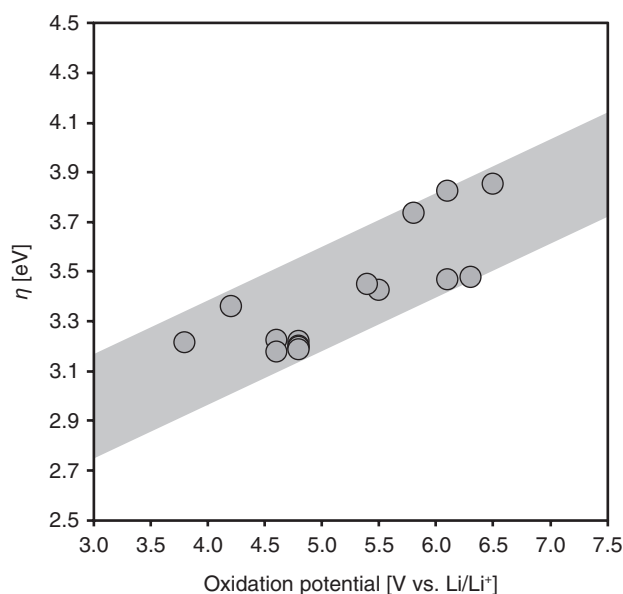


Fig. 6 Correlation between oxidation potential and η for several organic solvents

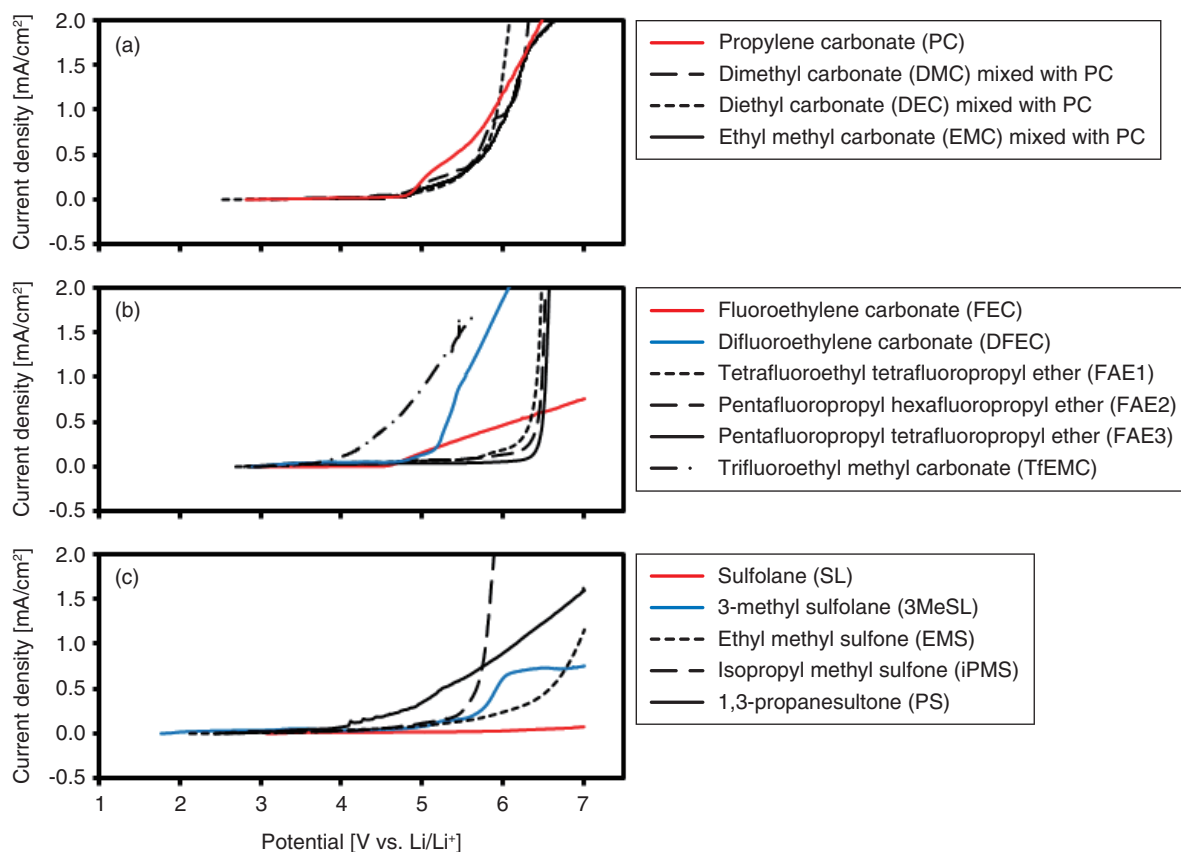


Fig. 5 LSV curves of (a) carbonate solvents, (b) fluorinate solvents, and (c) sulfonate solvents

Table 1 E_{HOMO} , E_{LUMO} , η , and oxidation potential of solvents

Solvent	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	η	Oxidation potential [V vs. Li/Li ⁺]
Propylene carbonate (PC)	-6.722	-0.279	3.222	4.8
Dimethyl carbonate (DMC)	-6.546	-0.143	3.201	4.8
Diethyl carbonate (DEC)	-6.367	0.010	3.189	4.8
Ethyl methyl carbonate (EMC)	-6.454	-0.063	3.196	4.8
Fluoroethylene carbonate (FEC)	-7.340	-0.885	3.228	4.6
Difluoroethylene carbonate (DFEC)	-7.747	-1.390	3.179	4.6
Tetrafluoroethyl tetrafluoropropyl ether (FAE1)	-8.233	-0.577	3.828	6.1
Pentafluoropropyl hexafluoropropyl ether (FAE2)	-8.426	-0.955	3.736	5.8
Pentafluoropropyl tetrafluoropropyl ether (FAE3)	-8.381	-0.672	3.855	6.5
Trifluoroethyl methyl carbonate (TFEMC)	-7.091	-0.655	3.218	3.8
Sulfolane (SL)	-6.603	0.333	3.468	6.1
3-methyl sulfolane (3MeSL)	-6.503	0.292	3.428	5.5
Ethyl methyl sulfone (EMS)	-6.750	0.210	3.480	6.3
Isopropyl methyl sulfone (iPMS)	-6.619	0.285	3.452	5.4
1,3-propanesultone (PS)	-6.867	-0.147	3.360	4.2

化性向上のためには、 η が大きな溶媒分子のみを用いて電解液を作製することが望ましいと考えられる。

4.2. 試作電解液の調合および電位窓の確認

耐酸化性の向上が期待される有機溶媒としてスルホラン (SL) とフッ素化アルキルエーテルの一種であるペンタフルオロプロピルテトラフルオロプロピルエーテル (FAE3)、およびビニレンカーボネート (VC) を 30:69:1 の体積比で混合した。この混合溶媒に LiPF₆ を溶解させたところ、0.7 mol/L 以上の濃度で不溶成分が確認されたため、LiPF₆ を 0.6 mol/L となるように室温でかくはん溶解させたものを試作電解液とした。SL および FAE3 は、Li 金属負極上での還元被膜形成の有無について報告例が無い^{(29), (30)}ため、一般的な添加剤として VC^{(29), (30)}を用いた。

Fig. 7 に試作電解液の LSV 測定結果および LNMO4 正極のサイクリックボルタモグラムを併せて示す。酸化側掃引の結果より、試作電解液の酸化電流は 6.0 V vs. Li/Li⁺ から確認され、Fig. 5(a) で示したカーボネート系溶媒に対して約 1.2 V vs. Li/Li⁺ の耐酸化性向上を達成した。一方、還元側掃引においては、1.0 V vs. Li/Li⁺ 付近に VC の還元被膜形成によると思われる還元電流が、0 V vs. Li/Li⁺ に Li 金属析出と思われる還元電流が認められた。以上より、試作電解液の電位窓は 0 V から 6.0 V vs. Li/Li⁺ であることを確認した。次に LNMO4 の酸化還元反応が試作電解液の電位窓内で可逆的に進行するかを確認する

ために CV 測定をおこなった。Fig. 7 より、酸化ピークが 4.9 V vs. Li/Li⁺ に確認され、対応する還元ピークが 4.5 V vs. Li/Li⁺ に確認された。これらの酸化還元ピークは、試作電解液の電位窓で十分にカバーできる反応であることを確認した。

4.3. 充放電サイクル試験による耐酸化性向上効果の確認

Fig. 8 に LNMO4 正極を用いた充放電サイクル試験結果を示す。初回放電容量は、カーボネート電解液を用いたセル (以下、Cell_{conv}) では 137 mAh/g、試作電解液を用いたセル (以下、Cell_{proto}) では 134 mAh/g が得られた。LNMO4 の理論容量 (147 mAh/g) に対してそれぞれ 93%、91% の利用率であった。初回放電容量に対して 80% まで容量が低下するサイクル数を比較すると、Cell_{conv} は 45 サイクルであったのに対して、Cell_{proto} は 80 サイクルまで耐久性を増加させることができた。クーロン効率については、Cell_{proto} は 99% 前後であり、電解液の分解反応は起こっていないと考えられるが、Cell_{conv} は 32 サイクル経過後からクーロン効率の低下が確認された。54 サイクル経過後には Fig. 8 挿入写真に示すようにコインセル封止部分が開放され、充放電不可能となった。Fig. 5(a) に示した LSV 測定結果では、4.8 V vs. Li/Li⁺ 以上でカーボネート電解液の酸化が示唆されたことから、Cell_{conv} はカーボネート電解液の酸化によるガスが蓄積され、セル内圧上昇による封止部の解放を引き起こしたと推察される。

以上より、 η と酸化電位の関係をもとに溶媒選定をおこなった試作電解液は耐酸化性の向上が認められ、LNMO4 のサイクル寿命を約 1.7 倍長くすることに成功した。

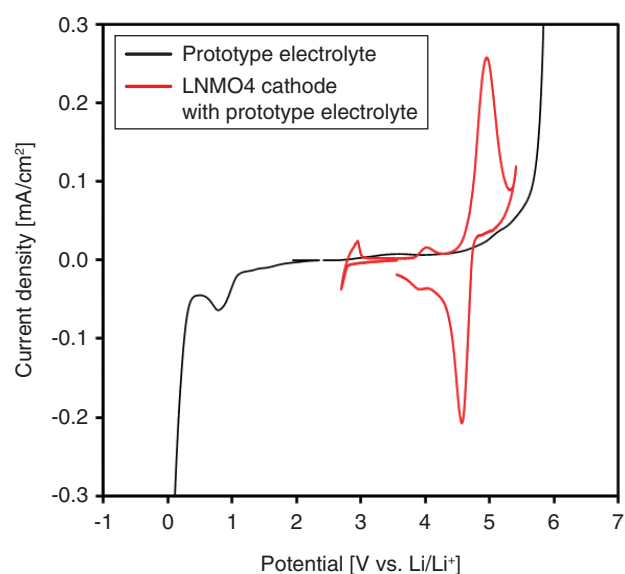


Fig. 7 LSV curve of prototype electrolyte and CV curve of LNMO4 cathode with prototype electrolyte

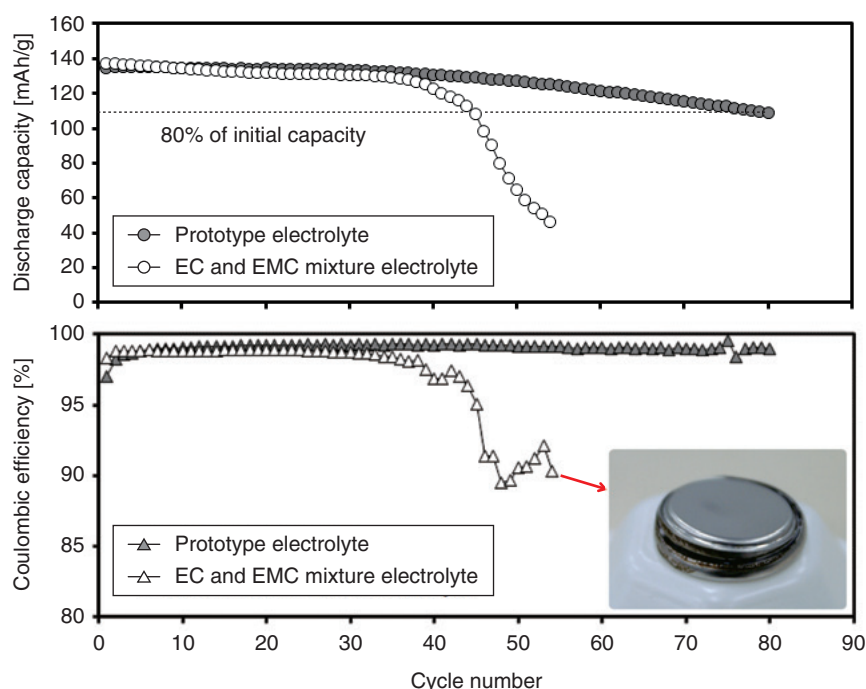


Fig. 8 Discharge capacity and coulombic efficiency vs. cycle number for LNMO4 - Li cell compared with different electrolyte composition

5. まとめ

リチウムイオン二次電池の高電圧作動化に対応するため、電解液の耐酸化性向上を検討した。検討手法として有機溶媒の酸化電位を推定する計算指標 η の適用を試みた。その結果、以下の結論を得た。

- (1) 有機溶媒の実測酸化電位と η に比例関係が示唆された。
- (2) 耐酸化性の向上が示唆されたスルホランとフッ素化アルキルエーテルを用いた試作電解液は 6.0 V vs. Li/Li⁺ までの耐酸化性を示した。
- (3) 上記の試作電解液を用いたことにより、LNMO4 の充放電サイクル寿命を約 1.7 倍長くすることができた。

参考文献

- (1) <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/>
- (2) Harris, W. S.: Electrochemical Studies in Cyclic Esters, Doctoral thesis, UNIVERSITY OF CALIFORNIA, Radiation Laboratory, Contract No. W-7405-eng-48, (1958)
- (3) 吉野彰: リチウムイオン電池総論, ぶんせき, 10 号, p. 580-584, (2013)
- (4) 小久見善八 編著: リチウム二次電池, オーム社, 224p., (2008)
- (5) Koch, V. R.: Reactions of Tetrahydrofuran and Lithium Hexafluoroarsenate with Lithium, J. Electrochem. Soc., Vol. 126, No. 2, p. 181-187, (1979)
- (6) Salomon, M.: Electrolyte solvation in aprotic solvents, J. Power Sources, Vol. 26, Issues 1-2, p. 9-21, (1989)
- (7) Tobishima, S., Arakawa, M., Hirai, T., Yamaki, J.: Ethylene carbonate-based electrolytes for rechargeable lithium batteries, J. Power Sources, Vol. 26, Issues 3-4, p. 449-454, (1989)
- (8) Yoshio, M., Nakamura, H., Dimov, N.: Chapter 7 Development of Lithium-Ion Batteries: From the Viewpoint of Importance of the Electrolytes, Lithium Ion Rechargeable Batteries - Materials, Technology, and New Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 163-178, (2009)
- (9) 吉田浩明, 水谷実: 4V 級リチウム二次電池用電解液, DENKI KAGAKU 62, No. 11, p. 1023-1029, (1994)
- (10) Michalak, B., Berkes, B. B., Sommer, H., Bergfeldt, T., Brezesinski, T., Janek, J.: Gas Evolution in LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Graphite Cells Studied In Operando by a Combination of Differential Electrochemical Mass Spectrometry, Neutron Imaging, and Pressure Measurements, Analytical Chemistry, Vol. 88, Issue 5, p. 2877-2883, (2016)
- (11) Tsubaki, M., Mizoguchi, T.: Fast and Accurate Molecular Property Prediction: Learning Atomic Interactions and Potentials with Neural Networks,

- J. Phys. Chem. Lett., Vol. 9, Issue 19, p. 5733-5741, (2018)
- (12) Cheng, L., Assary, R. S., Qu, X., Jain, A., Ong, S. P., Rajput, N. N., Persson, K., Curtiss, L. A.: Accelerating Electrolyte Discovery for Energy Storage with High-Throughput Screening, J. Phys. Chem. Lett., Vol. 6, Issue 2, p. 283-291, (2015)
- (13) Okamoto, Y., Kubo, Y.: Ab Initio Calculations of the Redox Potentials of Additives for Lithium-Ion Batteries and Their Prediction through Machine Learning, ACS Omega, Vol. 3, Issue 7, p. 7868-7874, (2018)
- (14) Hausbrand, R.: Electronic energy levels at Li-ion cathode-liquid electrolyte interfaces: Concepts, experimental insights, and perspectives, J. Chem. Phys., Vol. 152, Issue 18, 180902 (2020)
- (15) Pearson, R. G.: Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 83, p. 8440-8441, (1986)
- (16) Pearson, R. G.: The Principle of Maximum Hardness, Acc. Chem. Res., Vol. 26, Issue 5, p. 250-255, (1993)
- (17) Koopmans, T.: Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, Physica, Vol. 1, Issues 1-6, p. 104-113, (1934)
- (18) Parr, R. G., Pearson, R. G.: Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, J. Am. Chem. Soc., Vol. 105, Issue 26, p. 7512-7516, (1983)
- (19) 台場信一, 飯塚宏之, 押山智寛, 石井文雄: カプラーの反応性を予測する分子軌道パラメータの検討, 日本写真学会誌, 58 巻, 5 号, p. 466-470, (1995)
- (20) 登成健之介: フェノール及びポリフェノール類の抗酸化能について, 職業能力開発報文誌, Vol. 15, No. 2, (30), p. 65-68, (2003)
- (21) Delley, B.: An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, J. Chem. Phys., Vol. 92, Issue 1, p. 508-517, (1990)
- (22) Delley, B.: From molecules to solids with the DMol³ approach, J. Chem. Phys., Vol. 113, No. 18, p. 7756-7764, (2000)
- (23) Tsuneda, T., Suzumura, T., Hirao, K.: A new one-parameter progressive Colle-Salvetti-type correlation functional, J. Chem. Phys., Vol. 110, No. 22, p. 10664-10678, (1999)
- (24) Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., Fiolhais, C.: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Phys. Rev. B, Vol. 46, No. 11, p. 6671-6687, (1992)
- (25) Becke, A. D.: Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Phys. Rev. A, Vol. 38, Issue 6, p. 3098-3100, (1988)
- (26) Lee, C., Yang, W., Parr, R. G.: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Phys. Rev. B, Vol. 37, Issue 2, p. 785-789, (1988)
- (27) Kim, J.-H., Myung, S.-T., Yoon, C. S., Kang, S. G., Sun, Y.-K.: Comparative Study of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-δ} and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathodes Having Two Crystallographic Structures: Fd3-m and P4₃32, Chem. Mater., Vol. 16, Issue 5, p. 906-914, (2004)
- (28) Tobishima, S., Arakawa, M., Yamaki, J.: LITHIUM CYCLING EFFICIENCY IN MIXED SOLVENTS ELECTROLYTES, Proc. Symp. Primary and Secondary Ambient Temperature Lithium Batteries, Vol. 88-6, p. 627-634, (1988)
- (29) 小久見善八, 安部武志, 稲葉稔, 鄭淳基: リチウムイオン二次電池用黒鉛負極とその表面被膜生成反応, 炭素, No. 203, p. 136-140, (2002)
- (30) Ota, H., Shima, K., Ue, M., Yamaki, J.: Effect of vinylene carbonate as additive to electrolyte for lithium metal anode, Electrochimica Acta, Vol. 49, Issue 4, p. 565-572, (2004)

■ 著 者 ■



森田 善幸



前山 裕登



古川 敦史