

Li 電池起電圧計算

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶を用いた電池の起電力を量子力学計算より求めた。

量子力学計算によるエネルギー計算
絶対0度近似

結晶格子

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ は結晶群 14-9 (P21/n) に属す。主な特徴は

- ・ V は VO_6 の 8 面体、P は PO_4 の 4 面体を形成する。
- ・ これらの 4 面体と 8 面体は頂点の酸素を共有したフレームワークを形成する。
- ・ Li は O の 4 配位の位置 (18 系 Li) と 5 配位の位置 (19 系 Li 及び 20 系 Li) の 3 種類がある。
- ・ 3 種類の位置の Li は周囲の元素配置が異なる。このため結晶に於けるポテンシャルは異なると思われる。
- ・ 同様に V も 2 種類の位置では周囲の元素配置が異なり離脱反応過程での荷電子状態などの挙動は異なると思われる。

最適格子定数

結晶格子データをベースに エネルギー的考察から 最適格子定数を求めた。

設定フロー;

トータルエネルギーを格子定数補正係数 (0.9 ~ 1.1) の関数として量子力学計算により算出

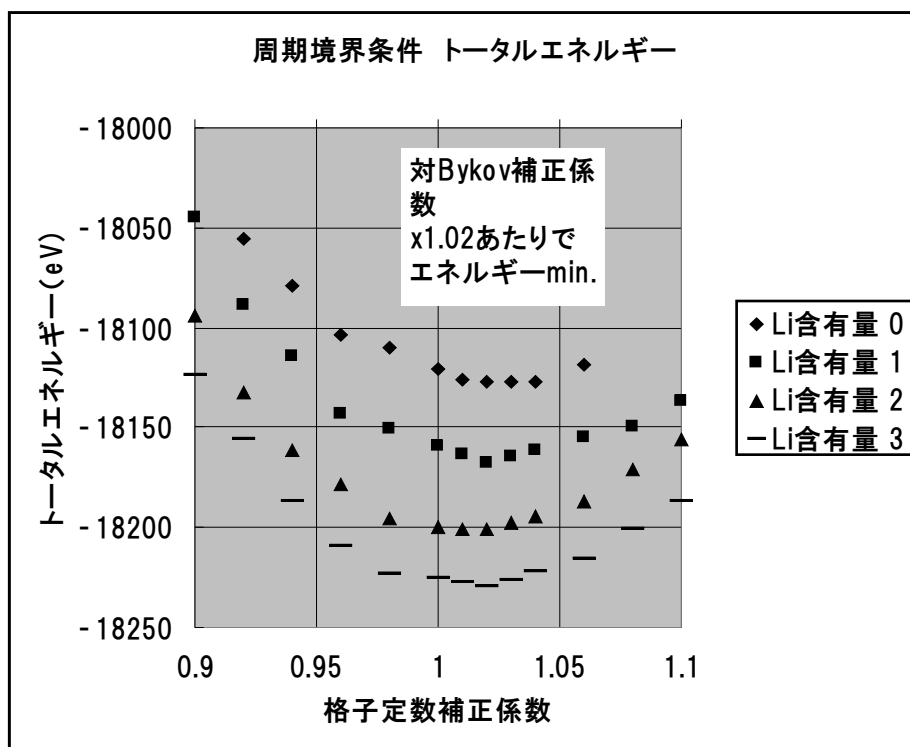
トータルエネルギー = 原子間反発エネルギー + 電子結合エネルギー
格子定数補正係数は a、b、c について設定 γ は文献値を用いた。

↓

トータルエネルギーが最小となる格子定数補正係数を算出

周期境界条件でのエネルギー最小

格子定数補正係数 × 1.02 近傍でエネルギー最小となる。



ベースとした格子定数

Li 含有量	格子定数 (Å、度)				参照データ
	a	b	c	γ	
at x=0	8.23289	11.53885	8.51182	89.00644	推定値
at x=1	8.30060	11.65260	8.51760	89.60500	Shih-Chieh Yin
at x=2	8.45670	11.89580	8.62080	90.23600	Shih-Chieh Yin
at x=3	8.56220	12.00530	8.61220	90.51200	Bykov

§) x=1, 2, 3のデータからの外挿値(平均)

Superionic Conductors $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ Synthesis Structure and Electrophysical Properties

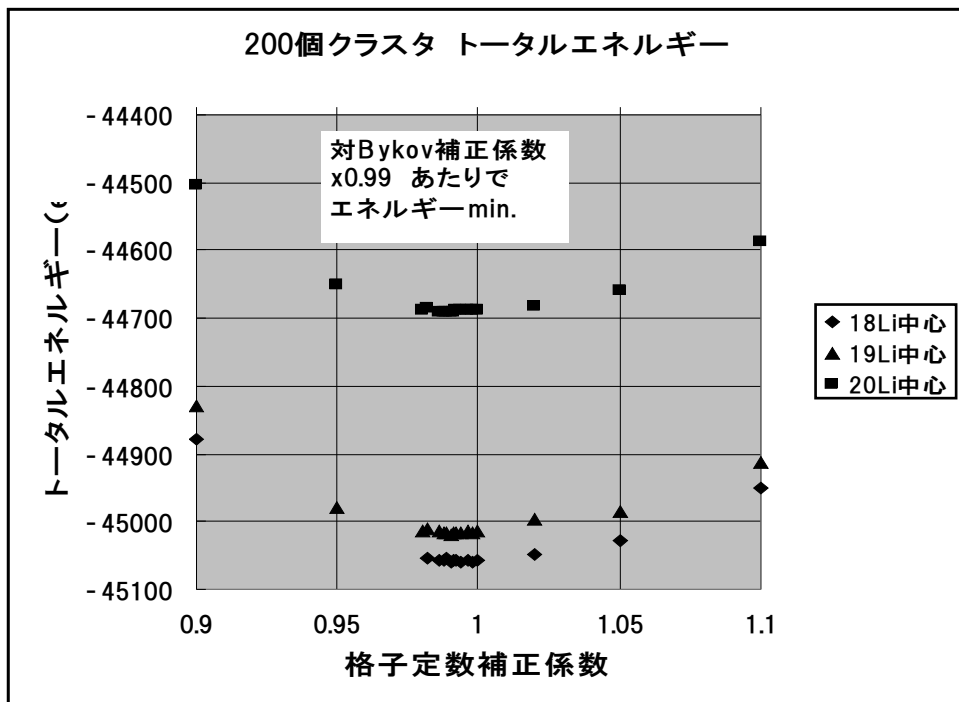
A.B.Bykov 他 Solid State Ionics 38 (1990) p31-52

Charge Ordering in Lithium Vanadium Phosphates: Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries

Shih-Chieh Yin 他 Journal of American Chemical Society 125 (2003) p326-32

200個クラスター条件でのエネルギー最小

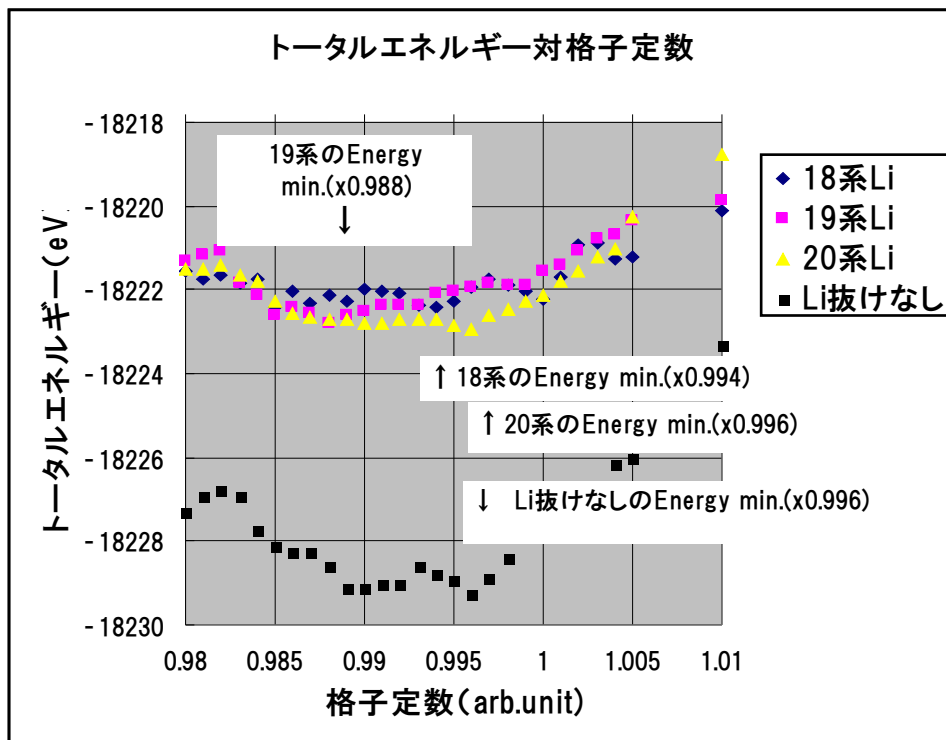
格子定数補正係数 × 0.99近傍でエネルギー最小となる。



Li 離脱モデル

Bykovらの結晶データをベースにLi 抜け有り無しでのエネルギー計算を行った。

Li 抜けなしと18~20系Li が一個抜けた後のトータルエネルギーを計算 エネルギー差や格子の歪について検討。



この図より 3種類の位置のLiの動き易さについて 下記の傾向が見出される。

エネルギーレベルから・・・ 高(動きにくい)・・・ 18系>19系>20系 ...低(動きやすい)
格子歪から・・・ 大(動きにくい)・・・ 19系>18系>20系 ...小(動きやすい)

起電圧算出

M.K.Aydinol et al の論文に従い Li のケミカルポテンシャルより起電圧 (Open Circuit Voltage) を算出する。

OKでの起電圧は 自由エネルギーのエントロピーと体積項は0となり 内部エネルギーのみを考慮すればよい。

本系での反応式 及び 起電圧は 下記により与えられる。



$$\text{起電圧 ; } E = -\Delta G / (x_2 - x_1) \cdot z \cdot F$$

ここで

ΔG ; 自由エネルギーの変動量。

x_1, x_2 ; 反応式中の反応種の量 (含有量)。

z ; Li 荷電。

F ; ファラデー定数。

First-Principles Prediction of Insertion Potentials in Li-Mn Oxides for Secondary Li Batteries

M.K.Aydinol et al Journal of Electrochemical Society 144 1 1997

ここではトータルエネルギー差から評価した3種類の位置のLiの動き易い20系Liから離脱しはじめ 18系、19系の順に離脱するモデルで計算。

