

第一原理計算による LiFePO₄ の物性

アドバンスソフト株式会社



第一原理計算ソフトウェア比較

プログラム名		特 徴 ・ 解 法			
	原子・電子相互作用	電子間相互作用	基底関数	対象	軌道
CASTEP	擬ポテンシャル	DFT	平面波	固体	価電子
VASP	擬ポテンシャル	DFT	平面波	固体	価電子
PHASE	擬ポテンシャル	DFT	平面波	固体	価電子
Gaussian	クーロン	HF	原子関数	クラスタ	全電子

DFT (Density Functional Theory)
HF (Hartree Fock)

・仕事関数	半導体, 研究機関
・SiC/SiO ₂	自動車
・触媒反応	自動車, 研究機関
・Li 2次電池	自動車, 化学
・水素貯蔵合金	研究機関
・Na/H ₂ O 反応	原子力
・表面構造	研究機関
・表面・界面反応	化学
・STM, AFM	分析機器
・合金の相図	分析機器, 半導体
・XPS, UPS	研究機関

3

1. 電子系誘電関数
2. ボルン有効電荷
3. 格子系誘電関数

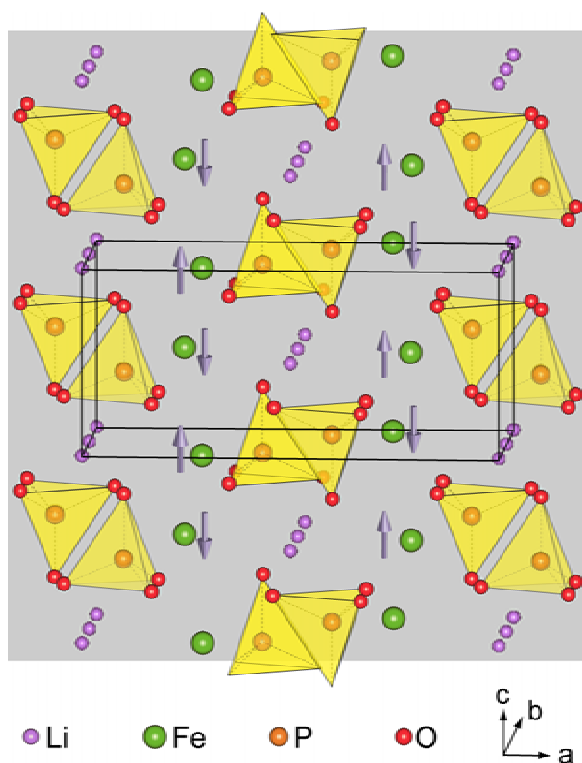
電池特性と直接関係
しない物理量

4. 起電力
5. 拡散定数
6. Li欠損と格子変形

電池特性を左右する
物理量
計算手順の紹介
他物質での検証計算

4

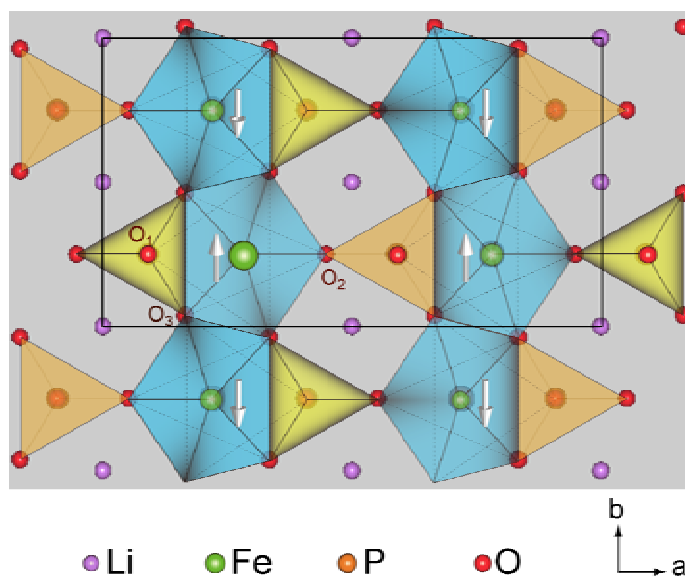
LiFePO₄ の結晶構造



四面体はPO₄ 構造に対応。実線で囲まれた領域は計算に用いたユニットセル。矢印は磁気モーメントの向きで、b軸方向に反強磁性秩序をもつ。

5

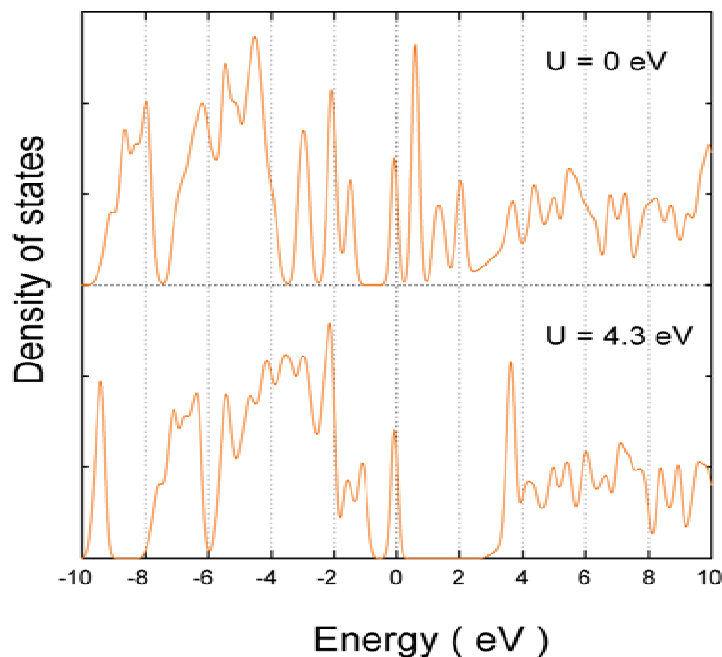
LiFePO₄ 結晶構造(c軸方向から眺めたもの)



矩形領域はユニットセル。矢印は磁気モーメントの向きで、b軸方向に反強磁性秩序をもつ。黄色及びオレンジ色の三角錐はPO₄ 構造に対応し、c軸方向への向きが互い逆である。

6

LiFePO₄ の電子状態密度

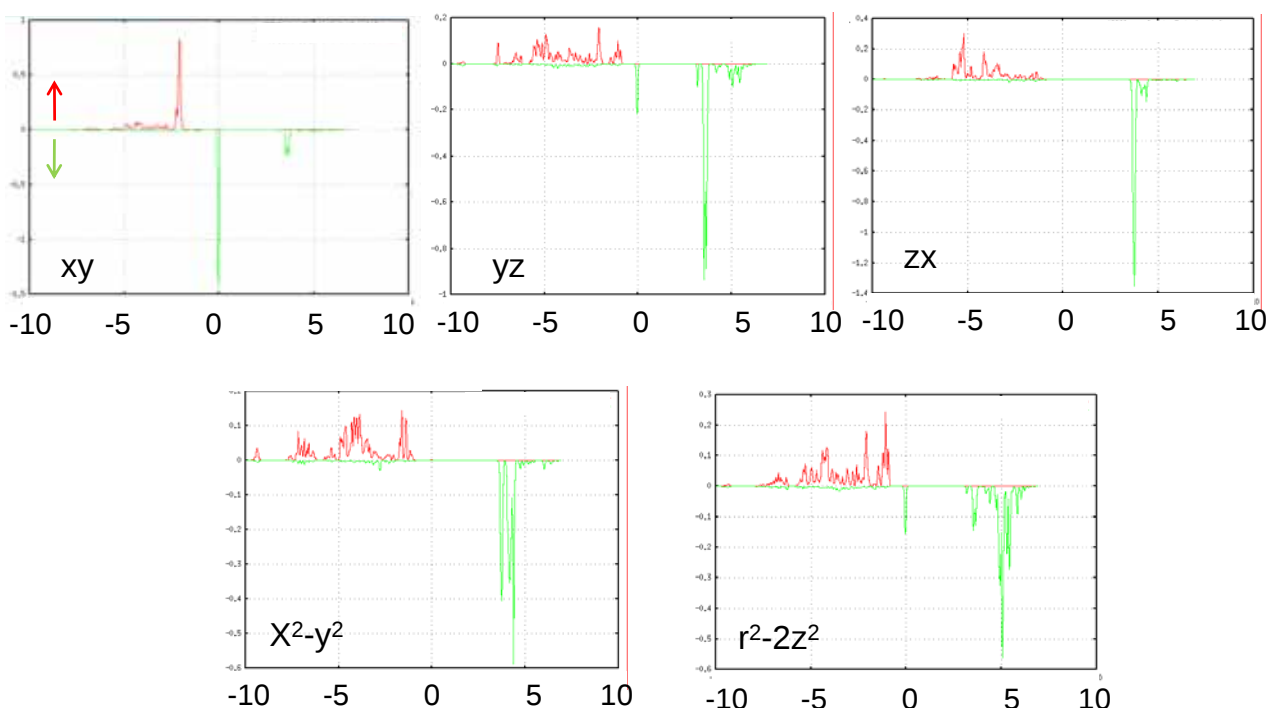


上図は $U = 0$ eV , 下図は $U = 4.3$ eV に対応する
フェルミレベルをエネルギーの原点にとっている。

7

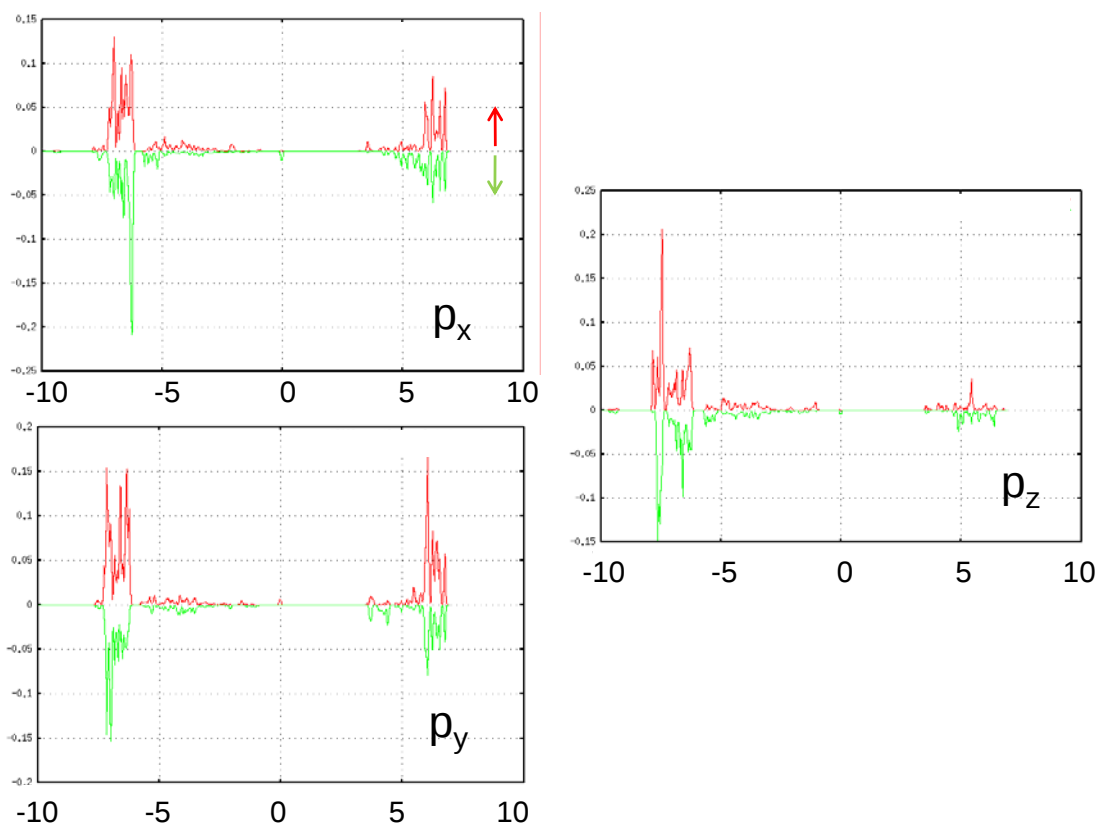
Fe原子のd軌道 への射影状態密度

$U = 4.2$ eV



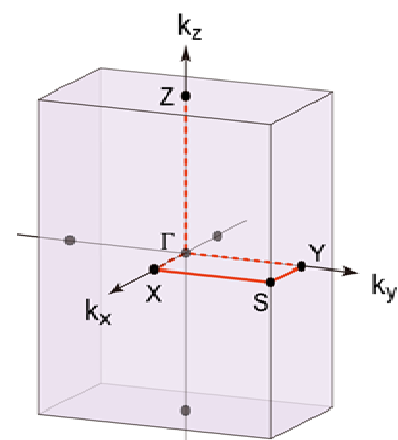
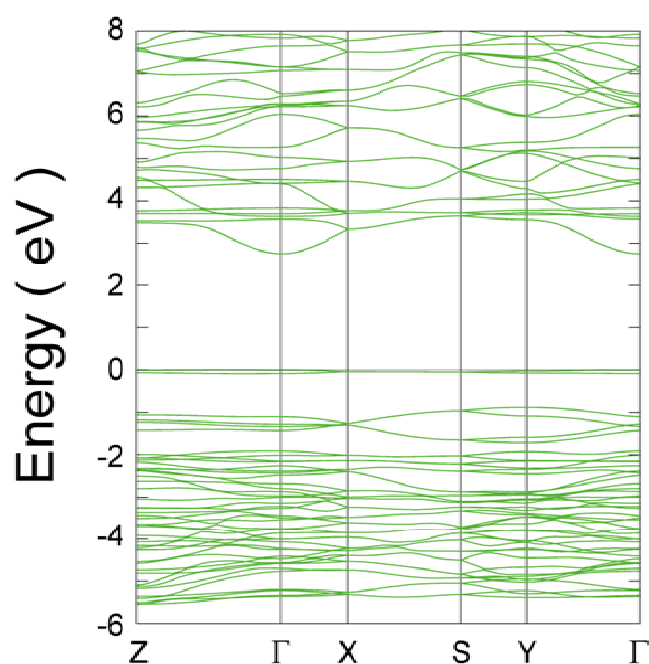
8

P原子のp軌道 への射影状態密度



9

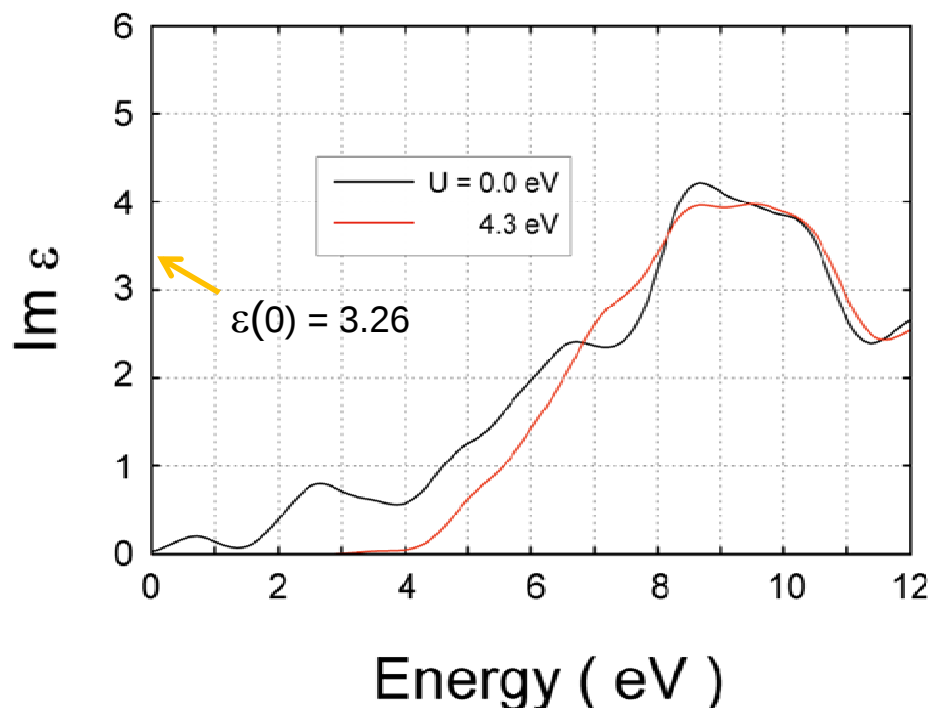
$U_{\text{eff}} = 4.3 \text{ eV}$ におけるバンド構造



Brillouin zoneと対称点

10

電子誘電率の虚部 (吸収部分)



11

有効電荷 (価数)

$$Z^*(\text{Li}) = \begin{pmatrix} 0.94 & 0.24 & 0.05 \\ 0.14 & 1.05 & 0.09 \\ -0.02 & 0.01 & 1.30 \end{pmatrix},$$

$$Z^*(\text{O}_1) = \begin{pmatrix} -1.34 & 0.02 & -0.18 \\ 0.02 & -1.19 & 0.00 \\ -0.25 & -0.01 & -2.25 \end{pmatrix}$$

$$Z^*(\text{Fe}) = \begin{pmatrix} 2.45 & 0.00 & -0.09 \\ -0.01 & 2.46 & -0.02 \\ -0.02 & 0.00 & 2.00 \end{pmatrix}$$

$$Z^*(\text{O}_2) = \begin{pmatrix} -2.30 & 0.01 & 0.19 \\ 0.00 & -1.27 & -0.01 \\ 0.02 & 0.00 & -1.38 \end{pmatrix}$$

$$Z^*(\text{P}) = \begin{pmatrix} 3.30 & -0.01 & 0.11 \\ -0.02 & 3.42 & 0.00 \\ -0.16 & 0.00 & 3.32 \end{pmatrix}$$

$$Z^*(\text{O}_3) = \begin{pmatrix} -1.53 & 0.34 & 0.26 \\ 0.50 & -2.29 & -0.07 \\ 0.27 & 0.04 & -1.49 \end{pmatrix}$$

* もう一つの O は O₃ と同じ

12

誘電テンソル

格子系

$$\varepsilon_{lat} = \begin{pmatrix} 5.5041 & 0.0041 & -0.0014 \\ 0.0041 & 4.9844 & -0.0020 \\ -0.0014 & -0.0020 & 4.6493 \end{pmatrix}$$

電子系

$$\varepsilon_{el} = \begin{pmatrix} 3.2600 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 3.2193 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 3.3682 \end{pmatrix}$$

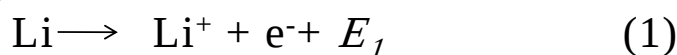
電子 + 格子

$$\varepsilon_{lat + el} \sim 8.5$$

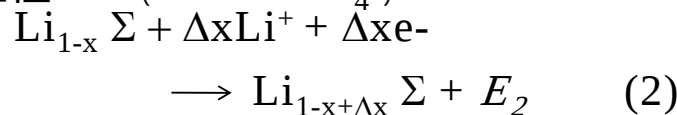
13

起電力

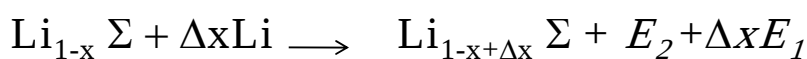
負極:



正極: ($\Sigma = \text{FePO}_4$)



(2) + x(1):

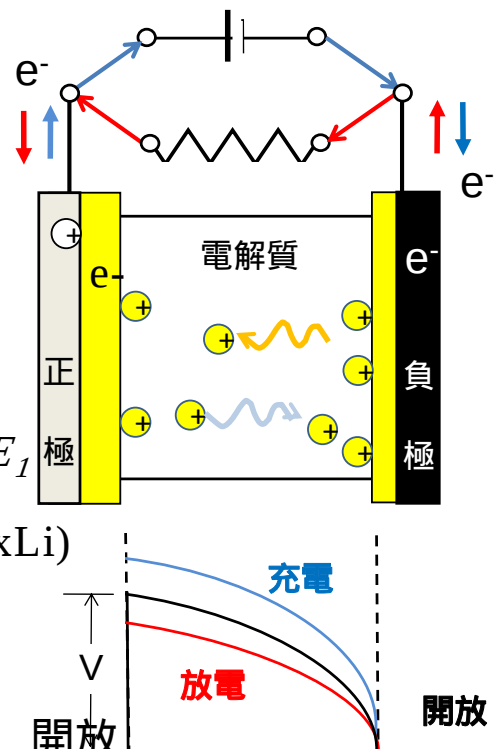


$$E_2 + \Delta xE_1 \equiv E_B(x) \equiv E_T(\text{Li}_{1-x}\Sigma) + E_T(\Delta x\text{Li}) - E_T(\text{Li}_{1-x+\Delta x}\Sigma)$$

$$E_B(x) - \Delta x e^+ V > 0 \quad \text{反応進行、放電}$$

$$= 0 \quad \text{反応停止、開放}$$

$$< 0 \quad \text{逆反応進行、充電}$$

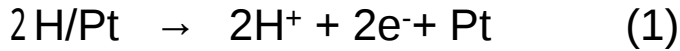


14

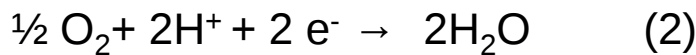
燃料電池の起電力

$$V = \{ E_T(\text{H}_2) + \frac{1}{2} E_T(\text{O}_2) - E_T(\text{H}_2\text{O}) \} / 2e = 1.23 \text{ V (A)}$$

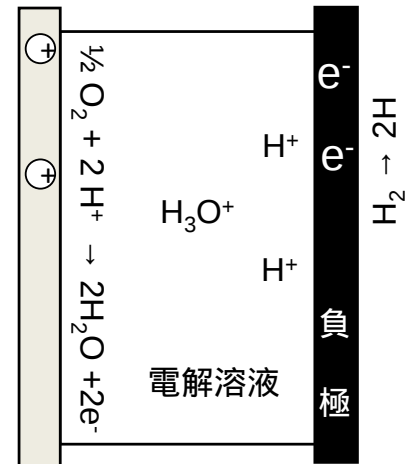
負極:



正極:



$$V = \{ E_T(2\text{H}/\text{Pt}) + \frac{1}{2} E_T(\text{O}_2) - E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{Pt}) \} / 2e = 0.75 \text{ V (B)}$$



起電力は H_2 分子の解離吸着エネルギー/ $2e$ だけ上限値より小さい。

15

拡散定数

$$D = l^2 / \tau$$

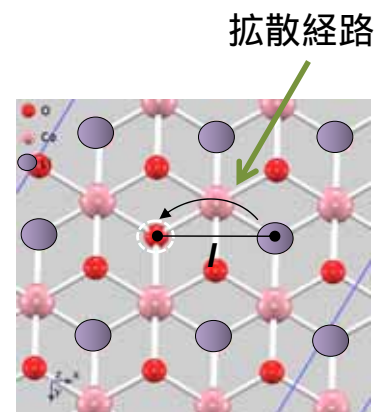
$$1 / \tau \sim \nu e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

D : 拡散定数

l : τ 時間内に原子がホップする距離

ν : リチウム原子の格子振動数

ΔE : 拡散経路の活性エネルギー

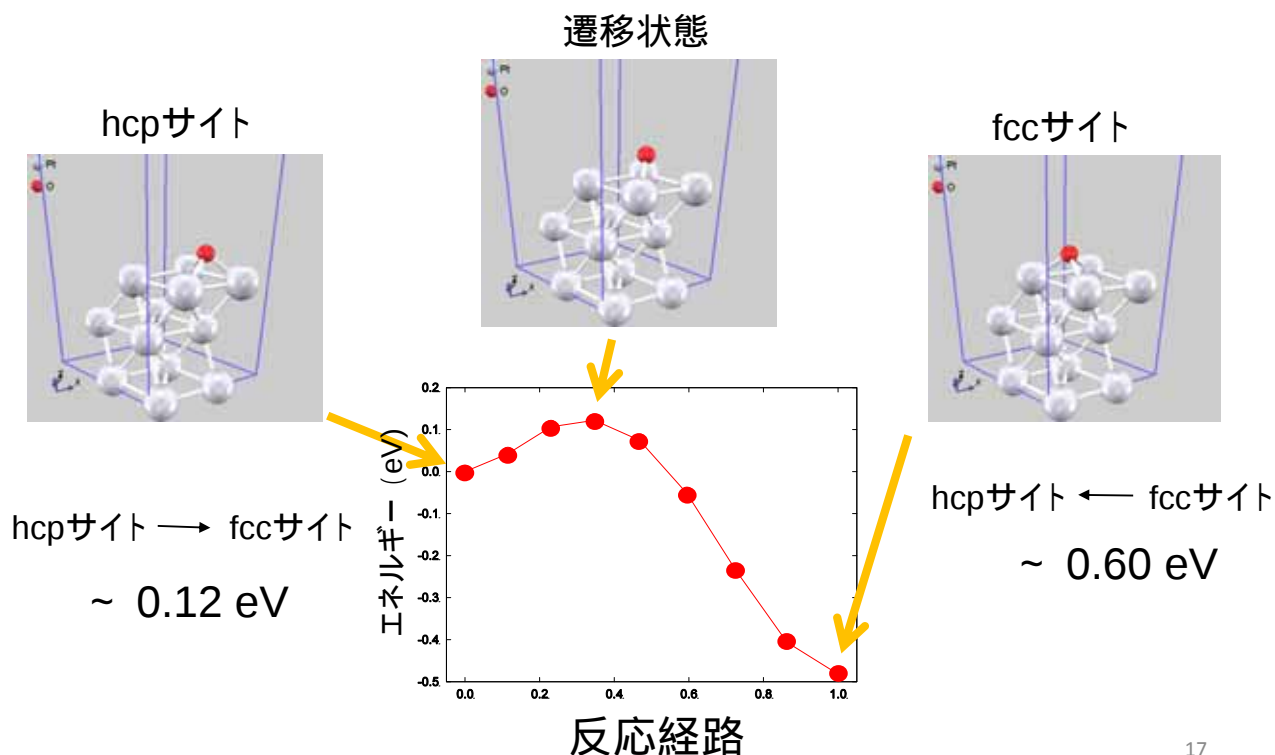


拡散経路と活性エネルギーはNEB (Nudged Elastic Band) 法で求められる。

16

Pt(111)表面におけるO原子の拡散

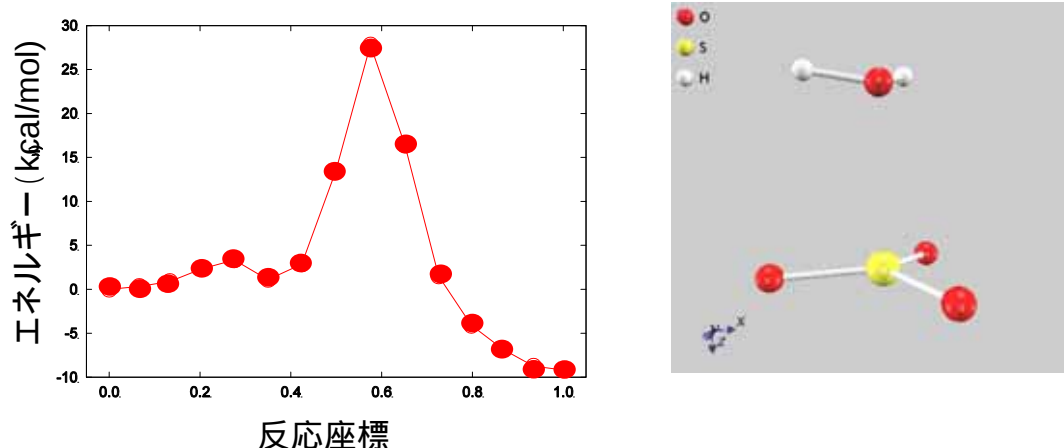
Pt(111)面のhcpサイトからfccサイトへ拡散する過程



17

H₂O+SO₃ → H₂SO₄反応

水分子と三酸化硫黄分子から硫酸ができる過程の解析



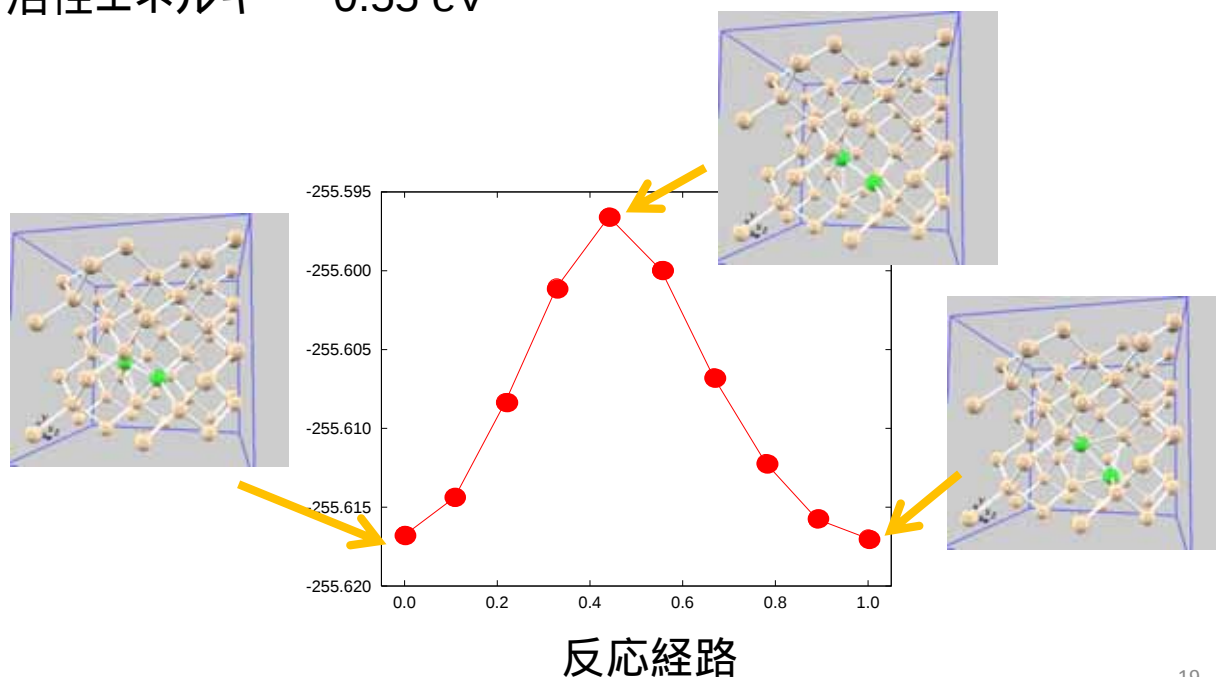
	PHASE	CPMD	RMP4	MP4	実験
(H ₂ O)(SO ₃)	0	0	0	0	0
TS	27.8	23.7	27.0	32.3	
H ₂ SO ₄	-9.2	-5.0	-12.7	-5.5	-9.3

* 参考文献: J. Phys. Chem. A **102** 2893 (1998)

18

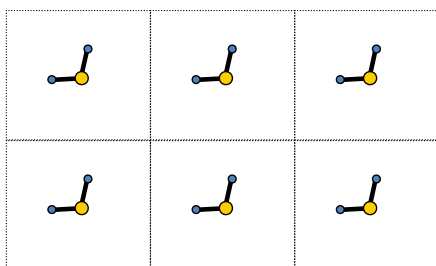
Si 結晶中の自己拡散

6配位のinterstitial 原子が結晶位置にある原子を追い出し, 別のサイトに同じ6配位のinterstitial 原子を生成する過程
 活性エネルギー 0.55 eV



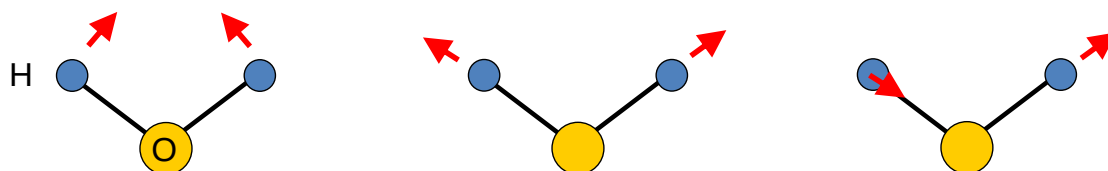
19

H₂O 分子の振動数



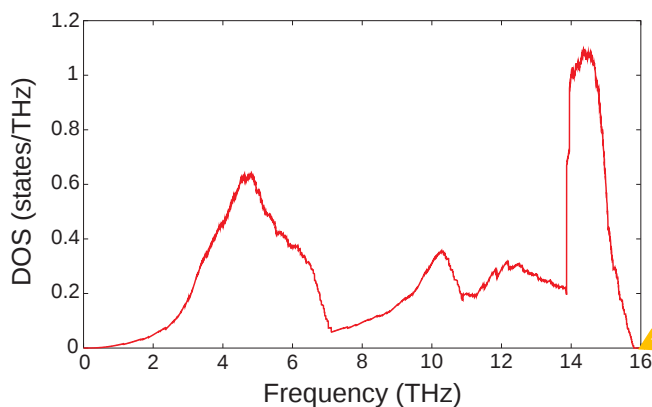
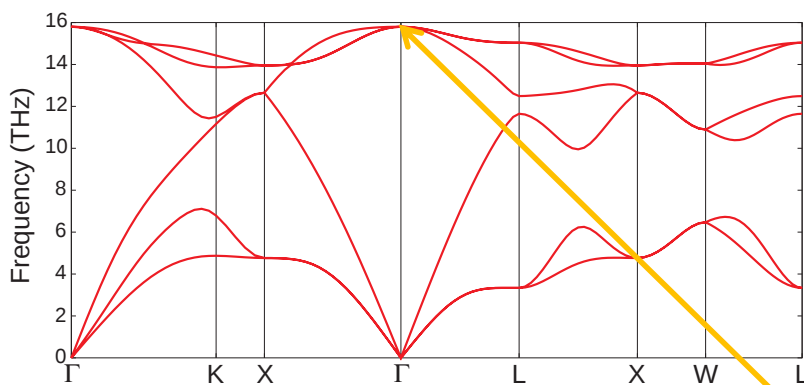
真空領域を設けることで分子の計算も可能です。

	OH 距離(A)	振動数1(cm ⁻¹)	振動数2	振動数3
PHASE	0.964	1580	3589	3703
実験*	0.957	1595	3657	3756



*) 理科年表 平成21年 p. 481 20

Si の格子振動



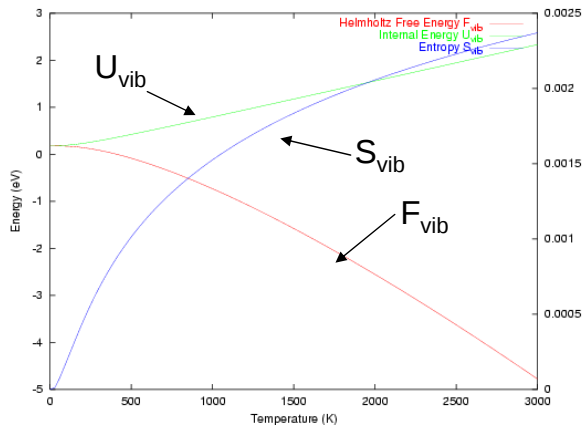
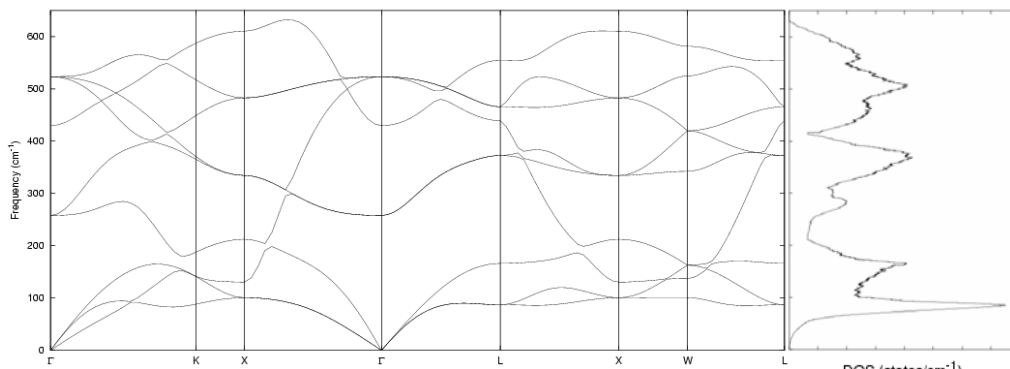
15.7 THz

実測値: 15.6 THz

「光物性基礎」工藤恵栄著, オーム社

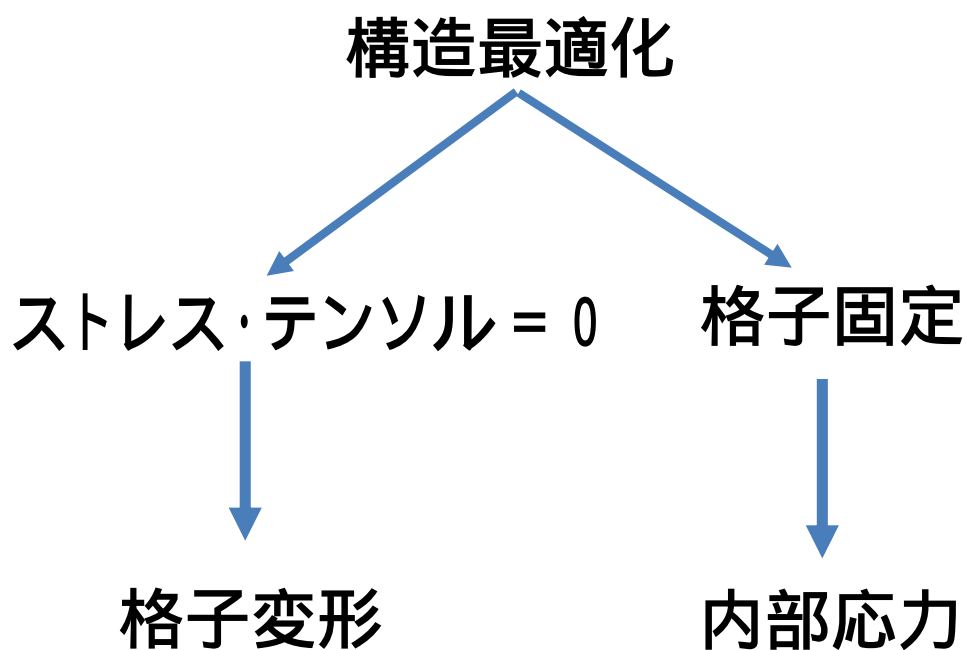
21

PuO₂のフォノン分散と自由エネルギー



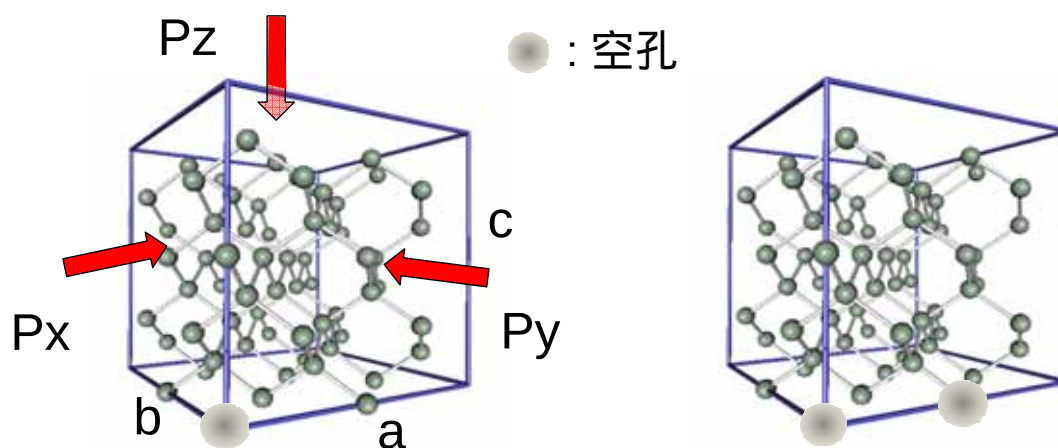
22

Li欠損と格子変形



23

Si欠損と応力



	1V	2V
$P_x(\text{GPa})$	-0.0655	-0.1359
$P_y(\text{GPa})$	-0.0655	-0.1299
$P_z(\text{GPa})$	-0.0655	-0.1299

24