

リチウム電池起電力計算フローチャート

必要となる準備

- ・WinMOPACのインストール

注：現在はMOPAC2012が利用可能。

- ・考慮するリチウム電池の結晶構造

CIFファイルを用意すること。

空間群、格子定数、既約原子座標の情報が必須。

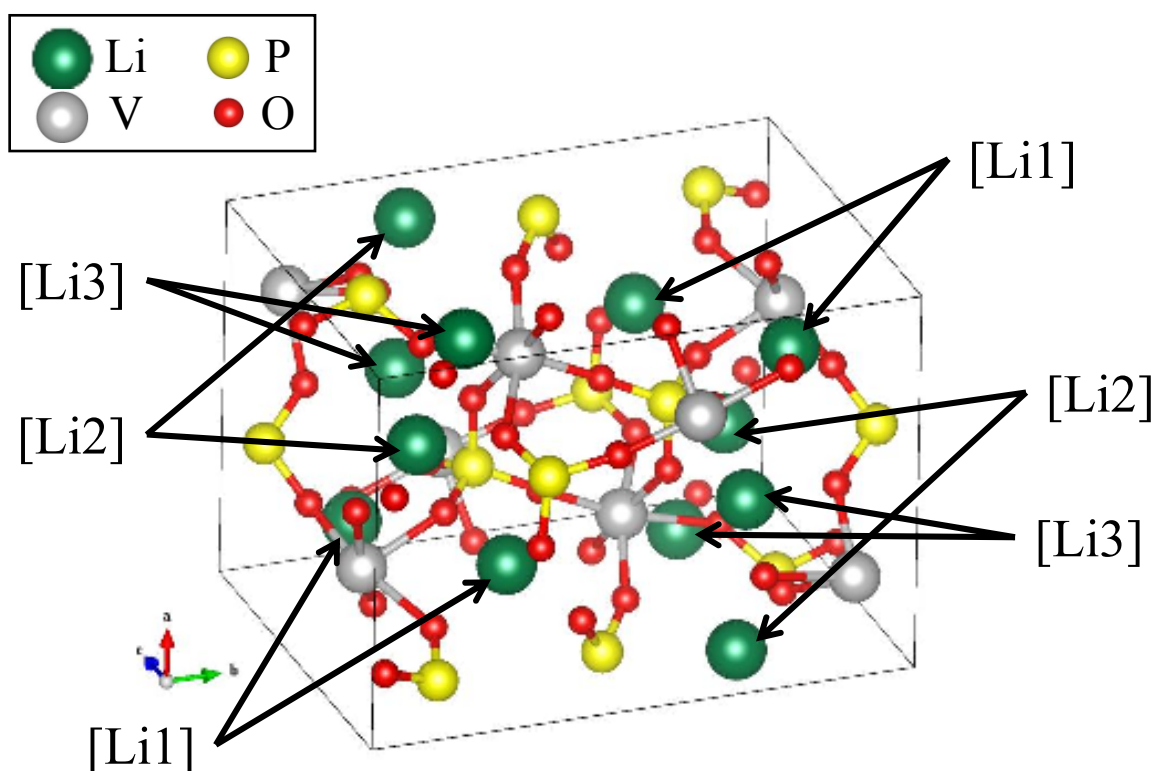
サンプル結晶構造の情報

計算サンプルとして $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ のユニットセルを下に示す。

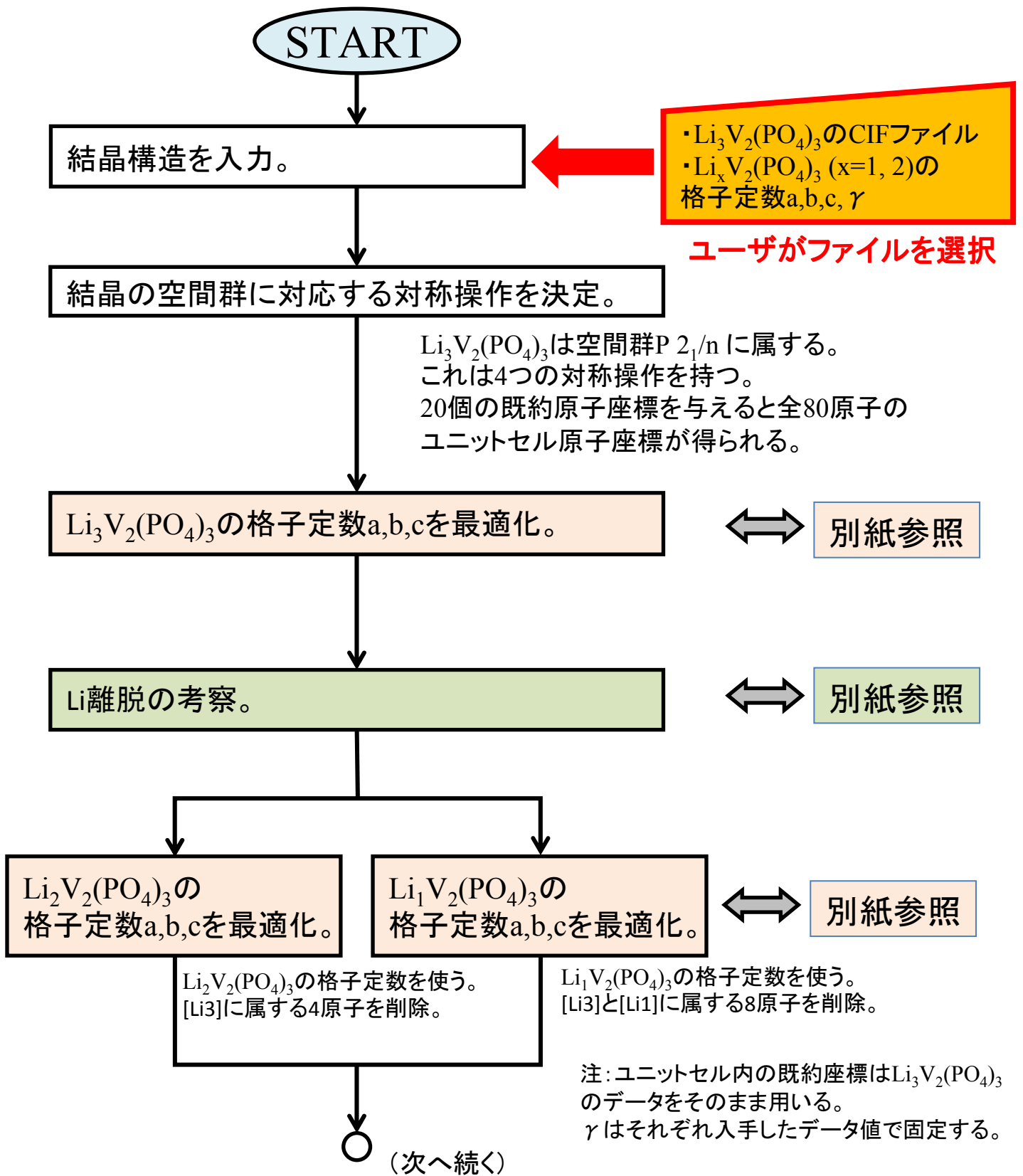
全80原子のうちLiは12原子含まれる。

ここには異なる3種類のLi原子サイトがある。

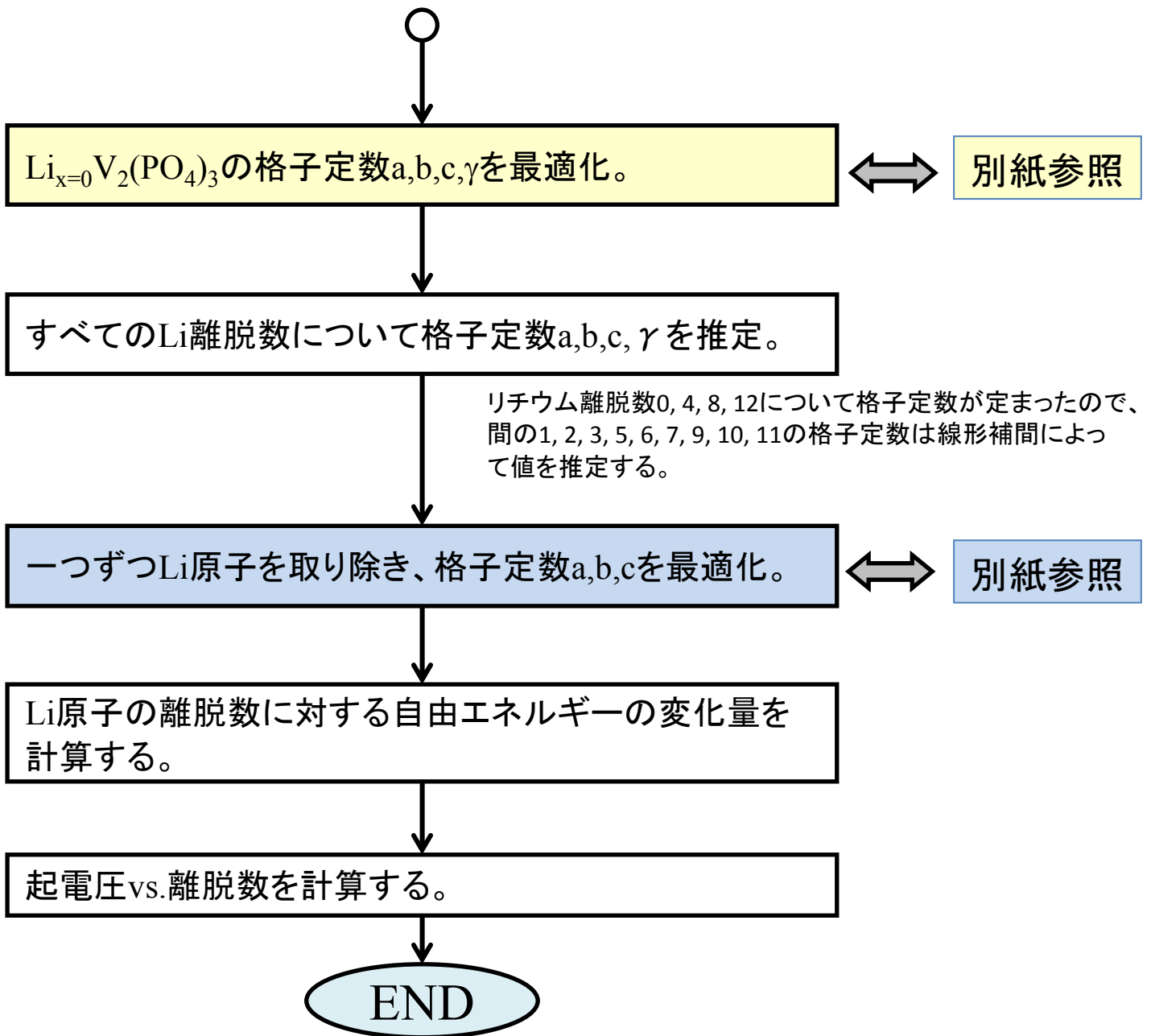
CIFファイルではそれらを[Li1], [Li2], [Li3]と区別する。



フローチャート1/2

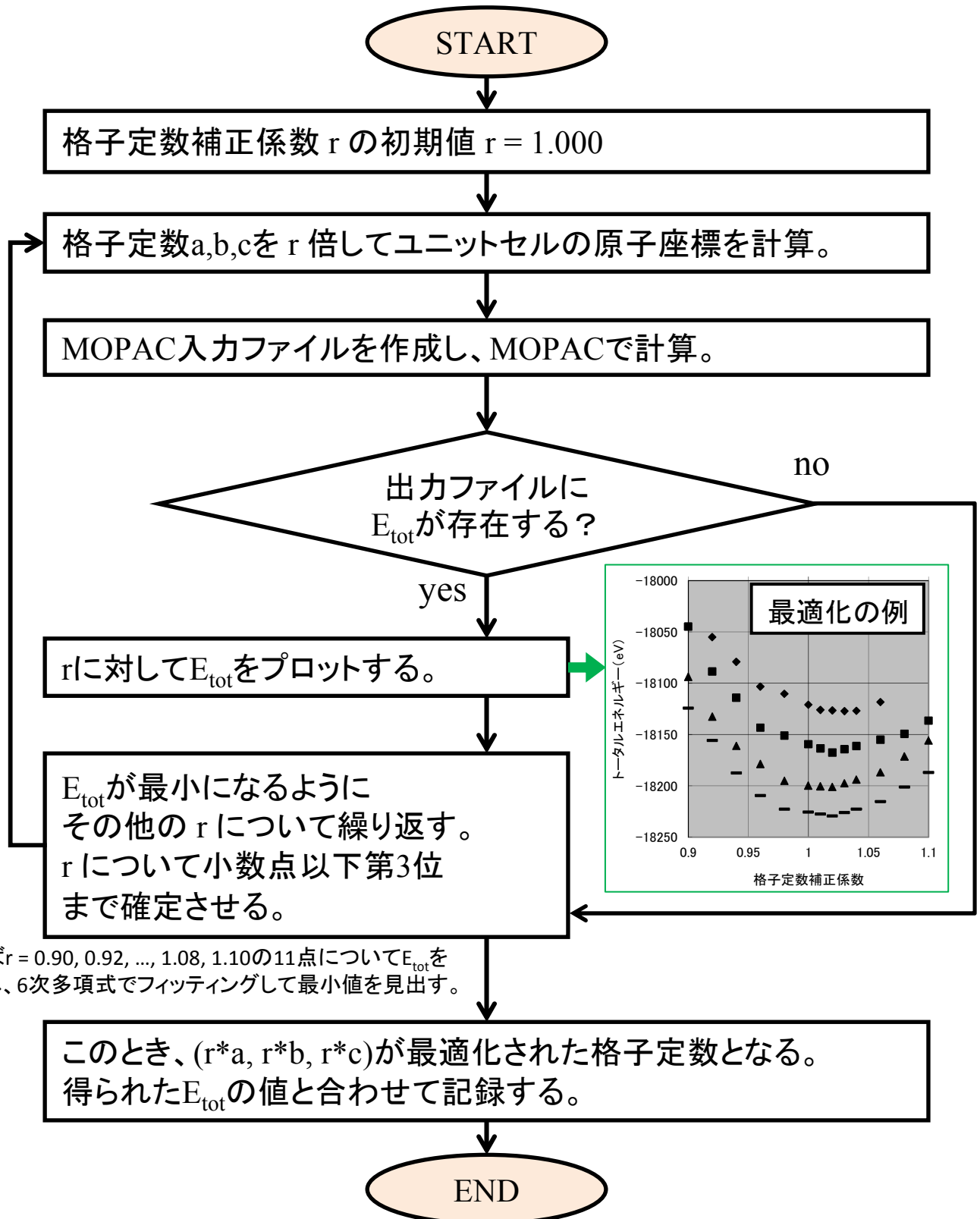


フローチャート2/2



格子定数の最適化

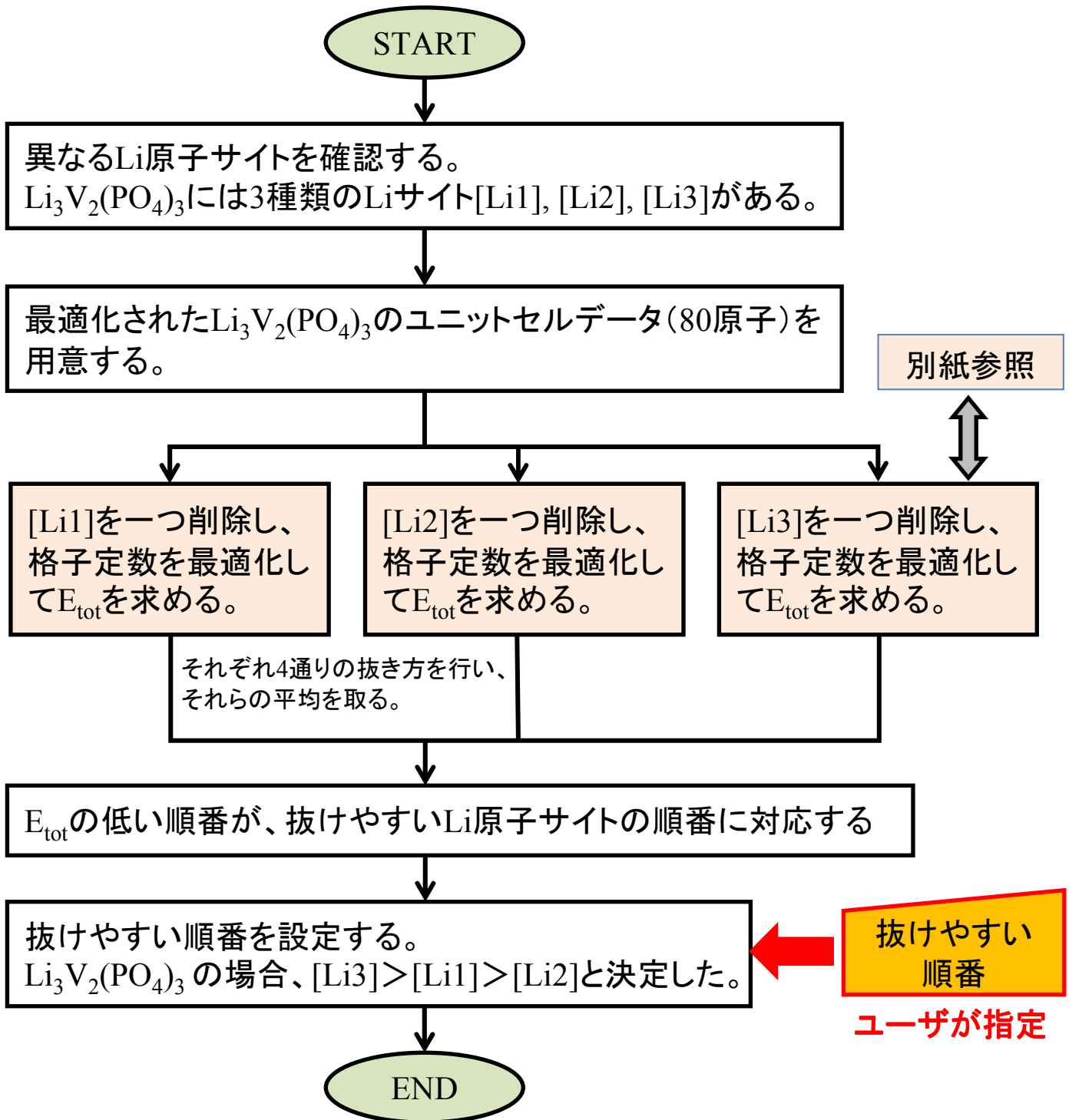
目的： 与えられたユニットセルの原子配置について、そのトータルエネルギー E_{tot} が最小になるような格子定数を決定する。



例えば $r = 0.90, 0.92, \dots, 1.08, 1.10$ の11点について E_{tot} を計算し、6次多項式でフィッティングして最小値を見出す。

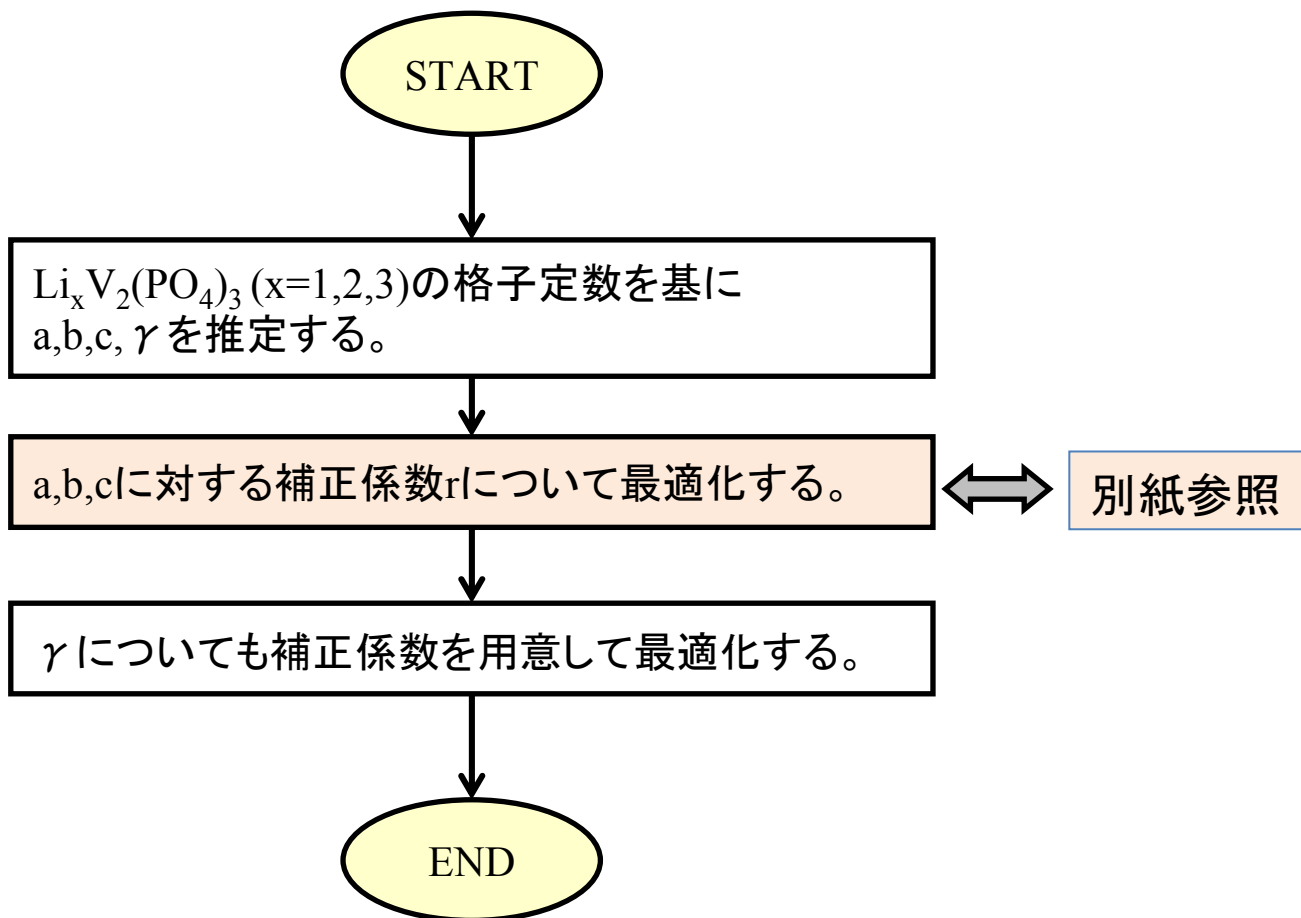
Li離脱の考察

目的: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ のユニットセルから一つのLi原子を抜くときに、どの順に抜けやすいかを決定する。



$\text{Li}_{x=0}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の格子定数最適化

目的: $\text{Li}_{x=0}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ については格子定数が入手できなかったため、 $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x=1,2,3$)とは異なる方法で格子定数の最適化を行う。



一つずつLi原子を取り除き、 格子定数a,b,cを最適化する手順

離脱数ごとの格子定数が先の手順で推定されている。

それらを初期値として **格子定数の最適化** を行う。

離脱数0, 4, 8, 12はすでに最適化済み。その他について、以下のように最適化を行う。

離脱数	手順
1	[Li3] - 1を削除して最適化。 [Li3] - 2を削除して最適化。 [Li3] - 3を削除して最適化。 [Li3] - 4を削除して最適化。 以上4通りについて得られたTOTAL ENERGYの平均値を取る。
2	[Li3] - (1, 2)を削除して最適化。 [Li3] - (1, 3)を削除して最適化。 [Li3] - (1, 4)を削除して最適化。 [Li3] - (2, 3)を削除して最適化。 [Li3] - (2, 4)を削除して最適化。 [Li3] - (3, 4)を削除して最適化。 以上6通りについて得られたTOTAL ENERGYの平均値を取る。
3	[Li3] - (1, 2, 3)を削除して最適化。 [Li3] - (1, 2, 4)を削除して最適化。 [Li3] - (1, 3, 4)を削除して最適化。 [Li3] - (2, 3, 4)を削除して最適化。 以上4通りについて得られたTOTAL ENERGYの平均値を取る。
5~7	[Li3]に属するLi原子はすべて削除されている。 ここからは[Li1]に属するLi原子が順に削除される。 手順1,2,3と同様に[Li1]について削除する組み合わせを選ぶ。 それぞれTOTAL ENERGYの平均値を取る。
9~11	[Li3]と[Li1]に属するLi原子はすべて削除されている。 ここからは[Li2]に属するLi原子が順に削除される。 手順1,2,3と同様に[Li2]について削除する組み合わせを選ぶ。 それぞれTOTAL ENERGYの平均値を取る。