

リチウムイオン電池起電力シミュレータ

**emfsim**

計算原理説明書

はじめに

この文書は、リチウムイオン電池起電力シミュレータ **emfsim** の計算原理説明書です。本シミュレータが実行する計算内容を順を追って示しています。

## 内容

1	概要 .....	3
2	計算手順 .....	3
2.1	“Li12”の最適化 .....	3
2.2	Li 離脱順序の考察 .....	4
2.3	"Li8"の最適化 .....	4
2.4	"Li4"の最適化 .....	4
2.5	"Li0"の最適化 .....	4
2.6	“Lix”の cif 作成 .....	5
2.7	Li 離脱順序を再考しつつ “Lix”の最適化 .....	5
2.8	Li 保有数に対する起電力の計算 .....	5
3	最適化手順 .....	7

改定履歴

平成 24 年 11 月 30 日 第一版

## 1 概要

本シミュレータは、電子状態計算ソフトの一つである **mopac** を利用してリチウムイオン電池の起電力を計算する。リチウムイオン電池の充放電に伴い、電極となるリチウム含有結晶からリチウム原子が放出あるいは蓄積していく。本シミュレータは、このときの結晶格子定数の最適化を自動で行いつつ、リチウム原子の離脱する順序を自動で判定する。電池反応に伴って変化する結晶のエネルギーを **mopac** により計算し、電気化学量論に基づいて起電力を算出する。

本書ではリチウムイオン電池の正極材料として  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  を例にとって計算手順を紹介する。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  から  $\text{Li}$  が放出される反応方向は充電で、このとき自由エネルギーは増加する。一方、 $\text{Li}$  が蓄えられる反応方向が放電で、このとき自由エネルギーは減少する。この自由エネルギーの変化量を計算することが目的である。

## 2 計算手順

以下ではリチウムイオン電池の正極材料である  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  について計算手順を紹介する。この結晶は結晶群  $\text{P}2_1/n$  に属し、格子定数  $a, b, c$  がすべて異なる、 $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma\neq 90^\circ$  といった特徴を持つ。またユニットセル中に分子式が 4 単位含まれるので、リチウム原子は全部で 12 個含まれる。事前に  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  について結晶格子情報の cif ファイルが用意されているものとする。計算の流れは次の通りである。

- (1) "Li12"の最適化。
- (2) Li 離脱順序の考察。
- (3) "Li8"の最適化。
- (4) "Li4"の最適化。
- (5) "Li0"の最適化。
- (6) "Lix"の cif 作成。
- (7) Li 離脱順序を再考しつつ "Lix"の最適化。
- (8) Li 保有数に対する起電力の計算。

ここで例えば“Li12”とはユニットセル中にリチウム原子が 12 個含まれていることを意味する。以下、それぞれの手順について説明する。

### 2.1 “Li12”の最適化

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  について結晶格子情報の cif ファイルが与えられている。このとき、格子定数  $a, b, c$  を拡大または縮小して、**mopac** 計算により最もエネルギーが低くなる拡大率およびエネルギー値を見出す。この一連の作業を以下本書で最適化と呼ぶことにする<sup>1</sup>。**mopac** 計算に必要な入力ファイルの作成方法については以下を参照のこと。

---

<sup>1</sup> 詳しくは「3 最適化手順」を参照。

## mopac 入力ファイルの作成方法

cif ファイル中の格子定数、結晶群番号、既約原子座標を基にして、ユニットセル中に含まれるすべての原子を 3 次元座標として計算する。その結果を mopac 入力用の “dat” ファイルの書式に合わせて出力する。

## 2.2 Li 離脱順序の考察

ユニットセル中に含まれる 12 個のリチウム原子がどの順番に離脱しやすいかを推定する。

手順 2.1 で最適化した “Li12” のユニットセルから、任意の一つのリチウム原子を離脱させる (“dat” ファイルから一行削除する)。このリチウム原子を一つ取り除いたユニットセルについて、格子定数  $a, b, c$  の最適化を行う。これを 12 個すべてのリチウム原子について行う。それらのうち、エネルギーが低いほうから順にリチウム原子が抜けやすいと推定することができる。

実際には一つ原子が抜けるたびに残りの原子間の相互作用が変化するため、真に抜けやすい順番とは異なるだろう。より正確な離脱順については手順 2.7 で再考することになる。

## 2.3 "Li8"の最適化

手順 2.2 で推定した離脱順に従って 4 個のリチウム原子を取り除いたとする。このときの結晶格子定数の参考値として  $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  の cif を利用する。すなわち、角度  $\gamma$  は cif ファイルの値を利用し、格子定数  $a, b, c$  について最適化を行う。

## 2.4 "Li4"の最適化

同様に、推定した離脱順に従って 8 個のリチウム原子を取り除く。このときの結晶格子定数の参考値として  $\text{Li}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  の cif を利用する。やはり角度  $\gamma$  は cif ファイルの値を利用し、格子定数  $a, b, c$  について最適化を行う。

## 2.5 "Li0"の最適化

12 個すべてのリチウム原子を取り除いて格子定数の最適化を行う。もしこのときの結晶情報が得られていれば、手順 2.3、2.4 と同様に最適化すればよいのだが、今回のサンプルについてはこれが得られなかった。そこで、以下に示す別の方法で “Li0” の最適化を行う。

これまでの手順により、“Li12”, “Li8”, “Li4” について最適化された格子定数のセット  $\{a, b, c, \gamma\}$  が得られている。 $\{a, b, c, \gamma\}$  それぞれについて、線形回帰を行って “Li0” における格子定数  $\{a, b, c, \gamma\}$  を推定する。長さ、角度ともに最適とは限らないため、両方について最適化を行う必要がある。まず長さ  $\{a, b, c\}$  について最適化を行い、次いで角度  $\gamma$  について最適化を行う。

## 2.6 “Li<sub>x</sub>”の cif 作成

ここまでの手順により、“Li12”、“Li8”、“Li4”、“Li0”について最適化された格子定数{a, b, c, γ}が揃った。その他の“Li11”、“Li10”、“Li9”、“Li7”、“Li6”、“Li5”、“Li3”、“Li2”、“Li1”について、最適化用の基準となる格子定数を求めることができる。格子定数{a, b, c, γ}それぞれについて、線形補間により任意の“Li<sub>x</sub>”の格子定数を計算すればよい。

## 2.7 Li 離脱順序を再考しつつ “Li<sub>x</sub>”の最適化

この手順は計算量が最も多くなる。これまでの手順により、任意の“Li<sub>x</sub>”の格子定数が推定された。ただし最適化はなされていない。ここでは改めてリチウム原子の離脱順を考察し、かつ最適化を行う。

まず“Li12”については手順 2.1 で最適化を行っており、格子定数の変化もないため再計算の必要はない。

“Li11”について、手順 2.2 では“Li12”の格子定数を基準として最適化計算を行っていたため、正しい計算ではない。改めて、手順 2.6 で推定された格子定数を基準として{a, b, c}の最適化を行う。手順 2.2 と同様にして、任意の一つのリチウム原子を離脱させたユニットセルについての最適化を、12 個すべてのリチウム原子について行う。それらのうち最もエネルギーが低くなるリチウム原子が第一番目に離脱する。

次に“Li10”について、やはり手順 2.6 で推定された格子定数を利用する。さきほどの残りの 11 個のリチウム原子のうち、任意の一つのリチウム原子を離脱させたユニットセルについての最適化を、11 個すべてのリチウム原子について行う。それらのうち最もエネルギーが低くなるリチウム原子が第二番目に離脱する。

以下“Li9”から“Li1”まで同様に繰り返し、逐次離脱しやすいリチウム原子を特定、かつ格子定数およびエネルギーの最適化を行う。

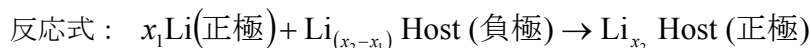
最後に“Li0”については手順 2.5 で済んでおり、格子定数の変化もないため再計算の必要はない。

以上で、すべての“Li<sub>x</sub>”について最適化された格子定数およびエネルギーを得ることができる。

## 2.8 Li 保有数に対する起電力の計算

本件では Aydinol らの論文に従い Li のケミカルポテンシャルより起電力(Open Circuit Voltage)を算出する。0 K では自由エネルギーのエントロピーと体積項は 0 となり、起電力は内部エネルギーのみを考慮すればよい。

本系での放電時 (Li が蓄えられるとき) の反応式及び起電力は下記により与えられる。



$$\text{起電力: } E = \frac{-\Delta G}{(x_2 - x_1)zF}$$

ここで

$\Delta G$  : 自由エネルギーの変化量。

$x_1, x_2$  : 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。

M. K. Aydinol *et al.*, Journal of Electrochemical Society **144**, 1 (1997). First-Principles Prediction of Insertion Potentials in Li-Mn Oxides for Secondary Li Batteries

本系では“Li0”の状態からリチウム原子を蓄えるごとにエネルギーを放出しながら“Li12”の状態に向かう。計算上の注意として、手順 2.7 で得られたエネルギーは離脱したリチウム原子のエネルギーは含んでいない。結晶が保有しているリチウム原子の数を  $y$  とし、このときのエネルギーを  $\overline{E_{\text{tot}}^y}$  とする。自由エネルギーの変化を考慮する際は、反応前後の原子数は揃っていなければならない。そこで、離脱しているリチウム原子のエネルギーも含めたトータルエネルギーを  $E_{\text{tot}}^y = \overline{E_{\text{tot}}^y} + (12 - y) \times E^{Li}$  とする。ここで  $E^{Li}$  は孤立リチウム原子について *mopac* 計算をして得られるエネルギーである。

結晶が保有しているリチウム原子の数  $y$  に対して、発生するポテンシャル  $V$  は次式で計算される。

$$E_{\text{tot}}^y = E_{\text{tot}}^0 - V \times y.$$

$V$  について変形して次式を得る。

$$\begin{aligned} V &= \frac{E_{\text{tot}}^0 - E_{\text{tot}}^y}{y} = -\frac{\Delta G}{y}, \\ \Delta G &= E_{\text{tot}}^y - E_{\text{tot}}^0 \\ &= \overline{E_{\text{tot}}^y} + (12 - y) \times E^{Li} - \left( \overline{E_{\text{tot}}^0} + 12 \times E^{Li} \right) \\ &= \overline{E_{\text{tot}}^y} - \left( \overline{E_{\text{tot}}^0} + y \times E^{Li} \right) \end{aligned}$$

$y$  が増えるとき電池は放電し、このときエネルギーが減少するため  $\Delta G < 0$ 、 $E > 0$  となる。

### 3 最適化手順

計算手順中、あらゆるところで必要となる最適化手順について紹介する。原子配置の固定されたユニットセルについて、その格子定数  $\{a, b, c\}$  を一様に拡大縮小すると系の持つエネルギーが増減する。縮小しすぎても拡大しすぎても系のエネルギーは高くなる。すなわち最もエネルギーが低く、安定となる格子定数の大きさが存在する。その大きさを見出すための手順である。

最適化を行う際にはあらかじめ格子定数の基準値として  $\{a, b, c\}$  を持つ cif ファイルが与えられている。格子定数の拡大率を  $r$  として、格子定数を  $\{ra, rb, rc\}$  と変化させた cif ファイルを作成する。その cif ファイルから、mopac 入力用の“dat”ファイルを作成し、さらに必要に応じていくつかのリチウム原子を削除する。そして mopac 計算を行い、その系のトータルエネルギーを求める。いろいろな  $r$  の値についてトータルエネルギーを計算すると、最小値を持つようなデータ群が得られる。データ群のうち、トータルエネルギーが最も低くなるエネルギーが最適化されたエネルギー、そのときの  $r$  を用いた  $\{ra, rb, rc\}$  が最適化された格子定数である。