

Mg 二次電池正極材料 $Mg_{1+x}V_{2-x-y}Mn_yO_4$ ($x=0.25, 0.33$ $y=0.2$) の第一原理計算を用いた充電後と放電後の安定な局所構造および電子構造の解明

Investigation of stable structure and the effects of substituted atoms in $Mg_{1+x}V_{2-x-y}Mn_yO_4$ after charge/discharge as cathode materials for Mg secondary battery using first-principles calculation

東理大創域理工, °伊美 龍志, 石橋 千晶, 北村 尚斗, 井手本 康

Tokyo Univ. of Sci., Ryushi Imi, Chiaki Ishibashi, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto

E-mail: 7223510@ed.tus.ac.jp

1. 緒言 Mg 二次電池は Mg が二価であるため高い体積エネルギー密度が期待されており、次世代型二次電池として研究が行われ、スピネル型 MgM_2O_4 について $M = Co, Mn, V$ の電気化学的特性に関する研究が報告されている¹⁾。多種類の遷移金属が含まれている複雑な系であるため局所構造が未解明であり、電池特性向上の原因は不明であった。そこで本研究では、第一原理計算を用いてスピネル型 $Mg_{1+x}V_{2-x-y}Mn_yO_4$ ($x=0.25, 0.33$ $y=0.2$) の充放電過程での構造緩和計算を行い Mn や Mg の影響を予測することを目的とする。

2. 計算方法 計算プログラムは VASP、図形描画ソフトは VESTA を用いた²⁾。汎関数には GGA-PBE を用いた。カットオフエネルギーが 500eV、 k -point メッシュは $1 \times 2 \times 2$ を適用して第一原理計算を行った。

3. 結果および考察 Fig.1 に $Mg_{1+x}V_{2-x-y}Mn_yO_4$ の放電(Mg 挿入量 0.5)モデルから Mg を同量脱離した充電時 a)

$x=0.33$ $y=0.2$ b) 0.25 , $y=0.2$ の構造緩和計算後の安定構造をそれぞれ示す。充放電前の空孔 16c サイトに Mg を入れて計算することで放電時の構造変化を調べ、その後、

様々なサイトから Mg を脱離したモデルを作成し、充電時の構造変化を調べた。Fig.1 a)および b)ともに 16c サイトからの Mg 脱離が特に安定な傾向を示し、残存した

16c サイトの Mg が 8a サイトへ移動する、スピネル型構造への変化が生じていることが明らかになった。特に b)では放電時での岩塩型構造への変化が小さかった

ため、充電後はより 8a サイトの空孔が少ない構造に変化していることが明らかになった。

謝辞 本研究の一部は JST 革新的 GX 技術創出事業 (GteX)、JPMJGX23S1 の支援を受けたものであり、関係各位に深く感謝します。

参考文献 1) Y. Idemoto, M. Takamatsu, C. Ishibashi, N. Ishida, T. Mandai and N. Kitamura, *J. Electroanal. Chem.*, **928**, 117064 (2023). 2) K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Cryst.*, **44**, 1272 (2011).

図 1 $Mg_{1+x}V_{2-x-y}Mn_yO_4$ の放電 (Mg 挿入量 0.5) モデルから Mg を同量脱離した充電時 a) $x=0.33$, $y=0.2$ b) 0.25 , $y=0.2$ の構造緩和計算後の安定構造を示す。図には Mg (オレンジ), V (青), Mn (紫), O (赤) の原子位置と、脱離した Mg (白点) の位置が示されている。また、移動原子 (白点) と移動先 (黒点) の位置も示されている。

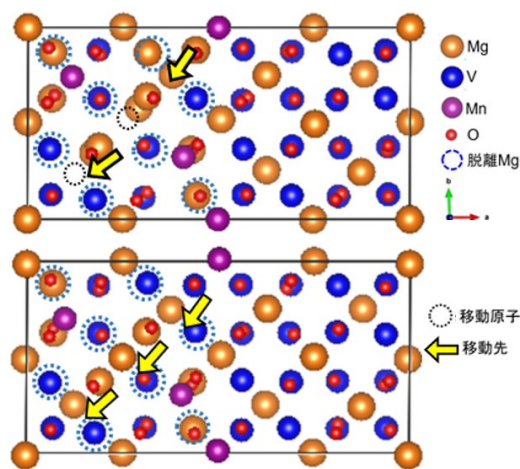


Fig.1 $Mg_{1+x}V_{2-x-y}Mn_yO_4$ after charge model a) $x=0.33, y=0.2$ and b) $x=0.25, y=0.2$ after structural relaxation calculation.