

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760537

研究課題名(和文)ポリアニオン型リチウムイオン電池正極材料におけるX線分光の高精度第一原理計算

研究課題名(英文)Accurate first principles calculations for x-ray spectroscopy from polyanion-type cathode materials for lithium ion battery

研究代表者

池野 豪一 (IKENO, Hidekazu)

大阪府立大学・21世紀科学研究機構・講師

研究者番号：30584833

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン二次電池正極材料の充放電過程における遷移金属の酸化・還元状態変化を調べる上で遷移金属L2,3端X線吸収分光(XANES)は有力な実験手法であるが、その解析には量子論に基づく理論計算が欠かせない。本研究では、多数の軌道に存在する電子間の相互作用をあらわに取り扱う新しいXANESスペクトルの多電子系第一原理計算法を開発した。本手法を利用して、ポリアニオン型正極材料における遷移金属L2,3端XANESの理論計算を系統的に行い、実験と比較可能な theoretical fingerprint 集を作成した。

研究成果の概要(英文)：X-ray absorption near-edge structure (XANES) at L2,3-edges of transition metal is powerful technique to experimentally observe the change of electronic structure of transition metal ions in cathode during charge/discharge cycle. However, a reliable theoretical tool based on the quantum mechanics is indispensable for the analysis of these spectra. In this work, new first-principle many-electron approaches for L2,3-edge XANES, that can explicitly deal with the electronic correlations between large active space, are developed. Then, the theoretical fingerprints for transition metal L2,3-edge XANES of polyanion-type cathode materials that can be utilized for the analysis of experimental results are obtained by using these methods.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：原子・電子構造 リチウムイオン二次電池 XANES 第一原理計算 量子化学 密度汎関数理論 多体効果

## 1. 研究開始当初の背景

結晶構造中に  $XO_4$  四面体を含むリチウム遷移金属化合物はポリアニオン系正極材料と呼ばれており、次世代リチウムイオン二次電池の正極材料として精力的に研究が行われている。これら正極材料の充放電特性を理解する上で、リチウムイオンの挿入・脱離に伴う遷移金属原子の電子状態変化を知ることが必要不可欠である。

軟 X 線を用いた X 線  $L_{2,3}$  吸収端近傍微細構造 ( $L_{2,3}$  端 XANES) および、透過型電子顕微鏡を用いた電子線エネルギー損失吸収近傍微細構造 (ELNES) は、遷移金属の内殻  $2p$  軌道から非占有  $3d$  軌道への遷移に対応するスペクトルであり、充放電時の酸化還元反応に直接関与する遷移金属  $3d$  電子の情報を直接観測できる強力な手法である。観測されるスペクトルは遷移金属の価数、スピン状態、遷移金属周辺の配位数、結合距離、対称性や化学結合性によっても影響を受ける。したがって、これらのスペクトルを解析することで、遷移金属の電子状態、周辺の局所構造に関する情報を得ることができる。リチウムイオン電池の正極材料についても、これまでに多くの実験スペクトルが報告されている。しかし多くの場合、単に参照物質の実験スペクトルと比較する、あるいはピークの化学シフトや  $L_3/L_2$  端の強度比 (branching ratio) から価数を推定する半定量的な解析に留まることが多い。XANES/ELNES の持つ情報を最大限利用するには、量子論に基づく電子状態計算が必要不可欠である。

$3d$  遷移金属  $L_{2,3}$  端 XANES の理論計算においては、内殻  $2p$  軌道における相対論効果、および空間的に局在した内殻  $2p$  空孔と  $3d$  電子間の強い相関を取り扱う必要があり、密度汎関数理論に基づく一電子計算ではスペクトルを再現できないことが知られている。一般に  $L_{2,3}$  端 XANES の解析には経験的パラメータを含むモデルハミルトニアンを用いた配置間相互作用 (CI) 計算が用いられている。しかし、この方法では、構造が未知の系についてスペクトルを理論予測することができない、また、扱える対称性に制限がある等の問題点がある。したがって、原子番号とその座標のみを入力とし、他の経験的パラメータを一切使用しない理論計算手法の確立が切望されている。

## 2. 研究の目的

これまでに研究代表者らは、相対論効果、電子間の強相関を精確に取り扱える手法として 4 成分の相対論分子軌道を用いた配置間相互作用 (CI) 法に基づくスペクトルの第一原理計算プログラムを開発し、様々な遷移金属酸化物の  $L_{2,3}$  端 XANES スペクトルを再現することに成功している。この方法では、多電

子系ハミルトニアンを完全対角化し、遷移の始状態・終状態の波動関数を用いて遷移確率を計算するものである。しかし、本研究で対象とするポリアニオン型正極材料においては、遷移金属の配位子が複数原子から構成されており、考慮すべき電子配置の数が劇的に増加するため、完全対角化による計算を現実的な時間で行うのは困難である。したがって、より大規模なモデルを取り扱うことができる新しい XANES スペクトルの多電子計算手法の開発が必要である。

そこで本研究では、直接配置間相互作用 (直接 CI) 法および密度行列繰り込み群 (DMRG) 法に基づく XANES スペクトルの理論計算手法の開発を行う。これらの方法は前述の完全対角化による CI 計算では取り扱うことが困難である大規模な問題へ適用可能である。そして、ポリアニオン型正極材料およびその関連化合物において遷移金属  $L_{2,3}$  端 XANES の "theoretical fingerprint" 集を作成し、スペクトル形状と遷移金属原子の電子状態、局所構造の関連を明らかにする。

## 3. 研究の方法

まず、大規模モデルを取り扱い可能な多電子系電子状態計算手法の開発を行った。本研究では、直接 CI 法および、DMRG 法の 2 種類の方法についてプログラムを実装し、その性能の評価を行った。

直接 CI 法は多電子系波動関数を Slater 行列式の線形結合で記述し、多電子系ハミルトニアンを固有値、固有ベクトルを計算する。その際、Davidson 法を用いて、遷移の始状態に対応する基底状態近傍のエネルギー・波動関数のみを計算した。Davidson 法は、ハミルトニアン行列は行列・ベクトル積の計算のみ使用される。そこで直接 CI 法では、行列要素をメモリ上に記憶するのではなく、必要に応じてその場で再計算することで、 $10^7 \sim 10^9$  程度の大規模行列の固有値問題を取り扱うことが可能である。一方の DMRG 法では Slater 行列式の結合係数を各軌道に対応させた行列の積 (行列積状態; Matrix product state) として多電子系波動関数を記述する。これにより、変分パラメータの数は高々軌道数の多項式倍となり、CI 法に比べて劇的に低減することができる。

これら 2 種類の方法では、遷移の始状態にあたる準位のみが得られ、励起状態の波動関数は得られない。しかし、スペクトル関数は以下の様なグリーン関数の虚部として始状態の波動関数のみから計算できる。

$$G_A(\mathbf{w} + i\hbar) = -\frac{1}{\mathbf{p}} \left\langle \mathbf{y}_0 \left| A^\dagger \frac{1}{E_0 + \mathbf{w} + i\hbar - H} A \right| \mathbf{y}_0 \right\rangle$$

ここで、 $H$  は多電子系ハミルトニアン、 $A$  は

電気双極子演算子である。上記のグリーン関数の計算には、Lanczos 法による連分数展開を用いた Lanczos 法も Davidson 法と同様に、ハミルトニアンは行列-ベクトル積のみに利用されるため、行列要素を必要に応じて再計算をすることで記憶容量の削減を行った。

新たに開発した手法を利用して、olivine 型構造を持つ  $\text{LiMPO}_4$  ( $M=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) およびそこから Li イオンが脱離した  $\text{MPO}_4$  について  $M-L_{2,3}$  端 XANES の系統的な計算を行った。まず、入力となる原子配列を決定するために、平面波基底 PAW 法 (VASP code) によるバンド計算を用いて格子定数・内部座標の最適化を行った。得られた構造を元に一つの遷移金属イオンとそれに配位している 5 つの  $\text{PO}_4$  からなるクラスターモデルを作成し、直接 CI 法および DMRG 法によるスペクトルの計算を行った。

#### 4. 研究成果

本研究で開発した直接 CI 法および DMRG 法による遷移金属  $L_{2,3}$  端 XANES の計算手法について、その精度を確認するために、小規模モデルを用いてハミルトニアン行列を完全対角化した結果と比較を行った。図 1 には NiO における Ni- $L_{2,3}$  端 XANES における完全対角化法 (下: 実線) と直接 CI 法 (下: 点) による理論スペクトルを実験スペクトルと共に示す。これら 2 種類の手法におけるスペクトル関数は数学的に等価であり、一致すべきものである。図 1 より 2 つの理論スペクトルを比較すると、ピークの位置、強度比、および形状が一致しており、妥当な計算結果であることを示している。

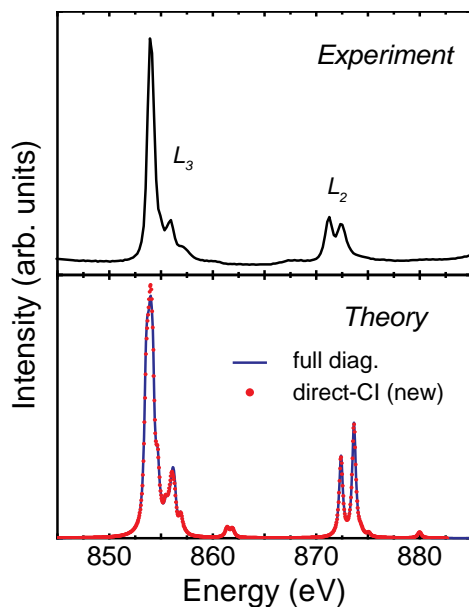


図 1. NiO における Ni- $L_{2,3}$  端 XANES (上: 実験スペクトル, 下: 理論スペクトル)

DMRG 法においても同様の結果が得られ、その妥当性が確認できた。ただし、DMRG 法においては、軌道に順序を付けて次元に並べる必要があるのだが、その順序によっては準安定状態に陥ってしまうことがあり、その場合はスペクトル形状が大きく異なってしまう。そのため現段階では順序をランダムに入れ替えた計算複数回行う等の工夫が必要である。

これら新しく開発した手法を用いて olivine 型  $\text{LiMPO}_4$  および  $\text{MPO}_4$  における  $M-L_{2,3}$  端 XANES の理論計算を系統的に行った。一例として、 $\text{LiFePO}_4$  および  $\text{FePO}_4$  における結果を図 2 に示す。Fe の価数はそれぞれ +2 価, +3 価であり、赤線は高スピン状態、青線は低スピン状態におけるスペクトルを表している。これらのスペクトルと実験スペクトルを直接比較することで、遷移金属の価数やスピン状態を識別することができる。 $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{FePO}_4$  についてはスペクトルの実験報告が既に成されているが [Augustsson *et al.*, *J. Chem. Phys.* **123**, 184717 (2005)], それぞれ高スピンを始状態とする計算結果 (図 2: 赤線) と良い一致が見られた。このことは、本手法がポリアニオン型正極材料において、そのスペクトルを定量的に予測する能力を有していることが示している。

その他の化合物についてもスペクトル形状と遷移金属の価数、スピン状態、Jahn-Teller 効果の影響について系統的に計算し、評価を行うとともに、theoretical fingerprint 集を作成した。今回の計算で得られた理論スペクトルは実験結果と直接比較できるものであり、この theoretical fingerprint 集を利用することで、遷移金属原子の電子状態を迅速に解析することが可能である。

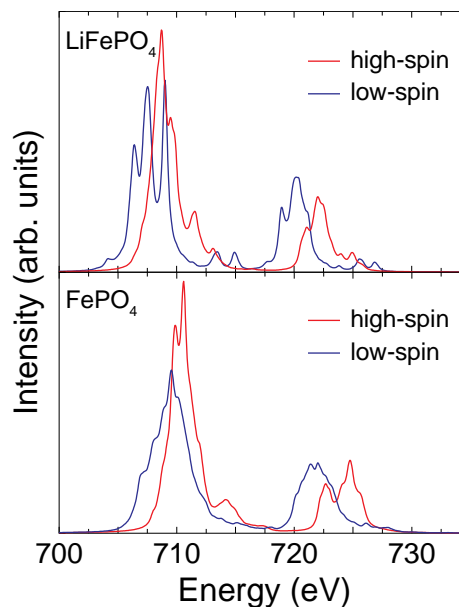


図 2.  $\text{LiFePO}_4$  および  $\text{FePO}_4$  における Fe- $L_{2,3}$  端 XANES の理論スペクトル

遷移金属  $L_{2,3}$  端 XANES/ELNES の第一原理計算については、時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT), あるいは Bethe-Salpeter 方程式に基づいて内殻空孔と励起電子間の相互作用を取り扱う方法が提唱されているが、現在のところ、これらの方法では、 $3d$  電子間の動的相関の取り扱いが不十分であり、不完全  $d$  殻を持つ強相関系のスペクトルを定量的に再現するには至っていない。特にポリアニオン系正極材料の様に複数の原子からなる配位子を持つ系では、単純な酸化物と比較して、対称性が低いケースがほとんどであり、モデルハミルトニアンを用いた半経験的手法で信頼できる解析結果を得ることは困難である。本研究で開発した手法は、このような系でも  $3d$  電子間の電子相関、あらわに取り扱うことが可能であり、遷移金属周辺の歪み、結合距離変化、結晶構造の異方性といった効果を取り入れた計算を行うことができるユニークな手法である。

また、本研究で開発した直接 CI 法および DMRG 法では多数の軌道からなる活性空間を取り扱うことができるので、複数の遷移金属原子を含むモデルについて、それらの  $3d$  電子間の相互作用を精確に計算することが可能となる。これにより、長距離相互作用(固体効果、磁気秩序、電荷・軌道秩序)がスペクトルに及ぼす影響を定量的に評価することができる。また、本手法は XANES のみならず、X 線発光スペクトルや非弾性散乱などの内殻 X 線分光の計算へも応用が可能である。

内殻 X 線分光は原子構造・電子状態という基礎的な情報を観測するツールとして、物性物理、材料科学、表面科学、触媒科学等、幅広い分野において利用されている。本研究の成果は、今後これら多岐に渡る分野において応用することができる普遍的な解析手法となることが期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

Shiyou Ootsuki, Hidekazu Ikeno, Yuji Umeda, Yu Yonezawa, Hiroki Moriwake, Akihide Kuwabara, Osamu Kido, Satoko Ueda, Isao Tanaka, Yoshinori Fujikawa, and Teruyasu Mizoguchi, "Impact of local strain on Ti- $L_{2,3}$  electron energy-loss near-edge structures of  $BaTiO_3$ : a first-principles multiplet study", *Microscopy*, available online, (2014). (査読有)  
DOI: 10.1093/jmicro/dfu011

H. Hojo, K. Fujita, H. Ikeno, T. Matoba, T. Mizoguchi, I. Tanaka, T. Nakamura, Y. Taketda, T. Okane and K. Tanaka, "Magnetic structures of

$FeTiO_3$ - $Fe_2O_3$  solid solution thin films studied by soft X-ray magnetic circular dichroism and *ab initio* multiplet calculations", *Appl. Phys. Lett.* **104**, 112408 (2014). (査読有)  
DOI: 10.1063/1.4868638

Kei Kubobuchi, Masato Mogi, Hidekazu Ikeno, Isao Tanaka, Hideto Imai and Teruyasu Mizoguchi, "Mn  $L_{2,3}$ -edge X-ray absorption spectroscopic studies on charge-discharge mechanism of  $Li_2MnO_3$ ", *Appl. Phys. Lett.* **104**, 053906 (2014). (査読有)  
DOI: 10.1063/1.4864167

Christian Patzig, Thomas Höche, Yongfeng Hu, Hidekazu Ikeno, Michael Krause, Marc Dittner, Antje Gawronski, Christian Rüssel, Isao Tanaka, and Grant S. Henderson, "Zr coordination change during crystallization of  $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $ZrO_2$  glass ceramics", *J. Non-Cryst. Solids* **384**, pp. 47-54 (2014). (査読有)

DOI:

10.1016/j.jnoncrysol.2013.04.014

Shuji Nishida, Shunsuke Kobayashi, Akihito Kumamoto, Hidekazu Ikeno, Teruyasu Mizoguchi, Isao Tanaka, Yuichi Ikuhara, and Takahisa Yamamoto, "Effect of local coordination of Mn on Mn- $L_{2,3}$  edge electron energy loss spectrum", *J. Appl. Phys.* **114**, 054906 (2013). (査読有)

DOI: 10.1063/1.4817425

Thomas Höche, and Hidekazu Ikeno, Marisa Mäder, Grant S. Henderson, and Robert I.R. Blyth, Brian C. Sales, and Isao Tanaka, "Vanadium  $L_{2,3}$  XANES experiments and first-principles multielectron calculations: Impact of second-nearest neighboring cations on vanadium-bearing fresnoites", *Am. Mineral.* **98**, pp. 665-670 (2013). (査読有)

DOI: 10.2138/am.2013.4335

Hidekazu Ikeno, Michael Krause, Thomas Höche, Christian Patzig, Yongfeng Hu, Antje Gawronski, Isao Tanaka and Christian Rüssel, "Variation of Zr- $L_{2,3}$  XANES in tetravalent zirconium oxides", *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 165505 (2013). (査読有)

DOI: 10.1088/0953-8984/25/16/165505

[学会発表](計13件)

Hidekazu Ikeno, "A New Computational Scheme for Large Scale Simulations of Core-Level Spectroscopy in Strongly

Correlated Systems”, The 7th NanoSquare Workshop, The First Osaka Prefecture University TT-net Workshop, (Osaka, Nov. 27, 2013)\_  
Hidekazu Ikeno, “First-Principles Calculations of X-ray Absorption Spectroscopy: Density Functional and Quantum Chemical Approaches”, The First OPU-TKU International Symposium: on Frontier Chemistry and Materials for 21st Century (Sakai, Osaka, Japan, Nov. 18-19, 2013)  
Hidekazu Ikeno and Teruyasu Mizoguchi, “Ab-Initio Multiplet Method for Transition Metal  $L_{2,3}$ -edge ELNES”, Electron Microscopy & Multiscale Modeling (EMMM2013), (Kyoto, Japan, Nov. 10-11, 2013)  
池野豪一,「反復法を用いた遷移金属  $L_{2,3}$  吸収端の多電子計算」, 日本金属学会秋期講演大会 (金沢, 2013年9月17-19日)  
Hidekazu Ikeno, “First-principles Approach for XAS and RIXS from 3d Transition Metal Compounds”, 8<sup>th</sup> International Conference on Inelastic X-ray Scattering (IXS2013), (Menlo Park, CA, USA, Aug. 11-16, 2013)  
Hidekazu Ikeno and Isao Tanaka, “Characterization of Transition Metal Ions in Oxides using XANES/ELNES and First-Principles Calculations”, 2013 Joint Symposium on Advanced Materials and their Applications (ECUST-OPU-KIST), (Shanghai, China, 2013.8.2-3)  
Hidekazu Ikeno, “Systematic *ab initio* multiplet calculations for  $L_{2,3}$  XAS of 3d transition metal compounds”, Workshop on Fundamental Aspects of X-ray Spectroscopy: the role of 2p core hole in XAS and RIXS (Utrecht, the Netherlands, Feb 21-22, 2013)  
池野豪一,「3d 遷移金属化合物における  $L_{2,3}$  吸収スペクトルの第一原理計算」, 第3回 CMSI 研究会, (岡崎, 2012年12月3-5日)  
Hidekazu Ikeno, and Teruyasu Mizoguchi, “Theory of XANES/ELNES: from quasi-particle to many-particle”, 19th WIEN2k WORKSHOP, (Tokyo, Japan, Sep. 3-7, 2012)  
Hidekazu Ikeno, Teruyasu Mizoguchi and Isao Tanaka, “Systematic Calculations of  $L_{2,3}$  x-ray absorption spectra for 3d Transition Metal Oxides by *Ab Initio* Charge Transfer

Multiplet Method”, The 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS15), (Beijing, China, Jul. 22-28, 2012)  
Hidekazu Ikeno, Teruyasu Mizoguchi, Isao Tanaka, “Relativistic Configuration Interaction Calculations under the External Magnetic Field: Application to XMCD”, XAFS theory workshop: XAFS theory and nano particles (XAFS 15 satellite), (Chiba, Japan, Jul. 18-20, 2012)  
池野豪一,「遷移金属  $L_{2,3}$  white line の第一原理計算」, 第68回日本顕微鏡学会学術講演大会, (つくば, 2012年5月14-16日)  
Hidekazu Ikeno, Teruyasu Mizoguchi, Yukinori Koyama, Zenpachi Ogumi, Yoshiharu Uchimoto and Isao Tanaka, “Theoretical Fingerprints of  $M$ - $L_{2,3}$  XANES and ELNES for  $LiMO_2$  ( $M=Mn, Fe, Co, Ni$ ) by *ab initio* Multiplet Calculations”, The 3rd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC3), (May 9-11, 2012, Gifu, Japan)

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.nanosq.21c.osakafu-u.ac.jp/ttsl/h\\_ikeno.html](http://www.nanosq.21c.osakafu-u.ac.jp/ttsl/h_ikeno.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

池野 豪一 (IKENO Hidekazu)

大阪府立大学・21世紀科学研究機構・講師

研究者番号：30584833