

第一原理計算を用いたチオリン酸リチウム固体電解質のラマンスペクトル解析

(大阪公立大学) ○加藤 楽・鳥居 真人・本橋 宏大・作田 敦・林 晃敏

Raman spectral analysis of lithium thio-phosphate solid electrolytes using first-principles calculations (*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*) ○Raku Kato, Masato Torii, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda, Akitoshi Hayashi

Sulfide electrolytes have been used for all-solid-state batteries because of their high ionic conductivity and excellent formability. Although Raman spectroscopy is useful to analyze their local structure, the Raman active vibrational modes for experimental Raman band remain unclear. In this study, Raman spectra and vibrational modes in lithium thiophosphate electrolytes were analyzed theoretically using first-principles calculations.

The measured and calculated Raman spectra of the β - Li_3PS_4 were compared. The calculated wavenumber of the main peak (420 cm^{-1}) corresponded to the experimental value (423 cm^{-1}), and the symmetric stretching mode of the PS_4^{3-} unit, which was reported in the previous study, was observed. Similarly, the calculated wavenumbers and vibrational modes of other lithium thiophosphate electrolytes were also consistent with the experimental results.

Keywords : Raman Spectrum; First-principles Calculation; Raman Active Mode; Sulfide Electrolyte; Lithium Ion Conductor

硫化物電解質は高いイオン伝導度および優れた成形性を示すため、全固体電池に用いられてきた。その局所構造を解析するためにラマン分光法が用いられるが、実験で得られる各ラマンバンドの振動モードの詳細は明らかになっていない。本研究では、第一原理計算を用いてチオリン酸リチウム電解質のラマンスペクトルと、その振動モードを解析した。

Fig. 1 に、実験によって得られた Li_3PS_4 ガラスセラミックスおよび第一原理計算によって得られた β - Li_3PS_4 結晶のラマンスペクトルを示す。計算結果のメインピークは 420 cm^{-1} 付近に出現し、実験値 423 cm^{-1} とよく一致した。この波数における振動モードを解析した結果、 PS_4^{3-} ユニットの対称伸縮振動であることが判明し、過去の報告結果と一致していた¹⁾。同様に γ - Li_3PS_4 結晶、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 結晶のラマンスペクトルを解析し、それぞれ PS_4^{3-} ユニット、 $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ ユニット、 $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ ユニットに関連する振動モードの同定を行った。

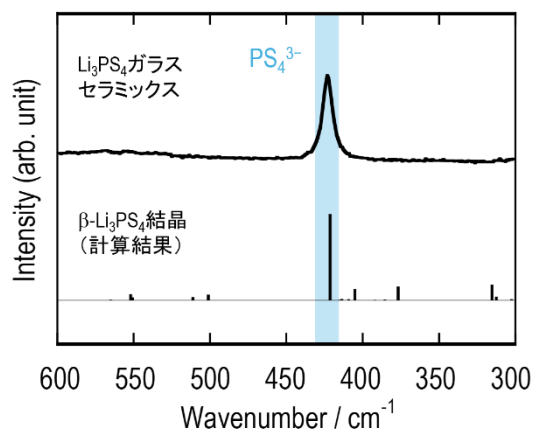


Fig. 1 Measured Raman spectrum of Li_3PS_4 glass-ceramic and calculated Raman spectrum of β - Li_3PS_4 crystal.

1) M. Tachez *et al.*, *Solid State Ionics*, **14** (1984) 181-185.