

## Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub> 中の Li イオン伝導に対する格子歪みの効果： 分子動力学シミュレーション

Strain effect on Li<sup>+</sup> ionic conduction in Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub>:  
molecular dynamics simulation

東大院理<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup> °川原 阜紀<sup>1</sup>, 神坂 英幸<sup>1,2</sup>, 長谷川 哲也<sup>1,2</sup>

Univ. of Tokyo.<sup>1</sup> JST-CREST<sup>2</sup> °Koki Kawahara<sup>1</sup>,

Hideyuki Kamisaka<sup>1,2</sup>, Tetsuya Hasegawa<sup>1,2</sup>

E-mail: kawahara@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【序】有機溶媒を用いない全固体型の Li イオン電池の実現へ向けた研究が活発に繰り広げられている。Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub>(LLTO)は優れた伝導特性を示し、固体電解質の有力な候補の一つである[1]。同物質のエピタキシャル薄膜で、格子歪みによるイオン導電性の変化が実験的に報告されている[2]。しかし、伝導パスやボトルネック構造がどのように変化したかといった微視的な機構は解っていない。本研究では、格子歪みが Li イオン伝導に及ぼす影響について、分子動力学 (MD) シミュレーションにより微視的な解析を行うことを目的とした。

【計算手法】LLTO はペロブスカイト類似構造をもち、A サイトに Li<sup>+</sup>、La<sup>3+</sup>、空孔のいずれかが収まる。本研究では、約 1 万個の原子からなる周期モデルを作成し、A サイトの配置を遺伝アルゴリズム(GA)で決定した[3]。GA は構造最適化後の全エネルギーを基準とし、格子歪みの異なるいくつかの条件を対象とした。得られた構造に対し、古典 MD シミュレーションを行って Li イオンの移動度を評価した。

【結果】*x*、*y* 軸方向の格子定数をそれぞれ±3%変化させ、GA による A サイト配置の決定と MD シミュレーションを行ったところ、格子定数の値が大きいほど移動度も大きくなるという、実験と定性的に一致する結果が得られた(Fig. 1)。また、*x* 軸方向に-3%、*y* 軸方向に+3%の歪みを加えた状態で A サイト配置の決定及び MD シミュレーションを行った場合には、実際の系でも観測されているような La-rich と La-poor からなる層状構造が、*y* 軸と垂直方向に形成した(Fig. 2)。このとき、in-layer migration である *x* 軸方向の伝導が out-of-layer migration である *y* 軸方向よりも大きくなった。以上より、格子定数の変化による Li イオン伝導度の変化は、Li 伝導パスのボトルネックの大きさだけでなく、La 原子による層構造の形成も影響していることが示唆された。

【参考文献】[1] Y. Inaguma *et al.*, *Solid State Ionics*, **79**, 91 (1995). [2] J. Wei *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **15**, 2187 (2015). [3] E. Jay *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 178 (2015).

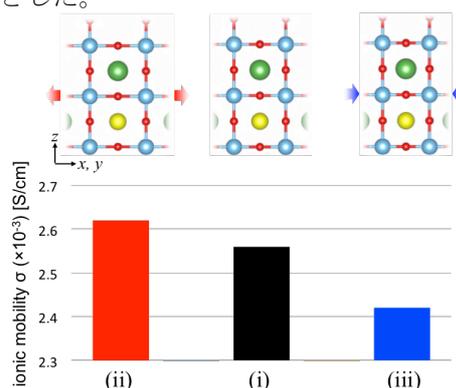


Fig. 1 Li ionic conductivity in LLTO in different conditions; (i) unstrained, (ii) tensile-strained in *x* and *y* directions, (iii) compressive-strained in *x* and *y* directions.

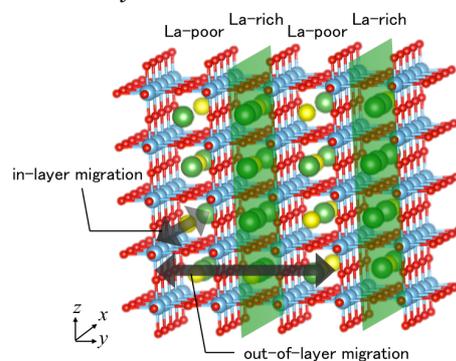


Fig. 2 Layered structure and anisotropic migration in LLTO.