

## 分子動力学法を用いたCa<sub>2</sub>FeAlO<sub>5</sub>中の酸化物イオン伝導の解析

○原田 裕介<sup>1</sup>、川井 トオル<sup>1</sup>、澤口 直哉<sup>2</sup>、佐々木 眞<sup>2</sup>

<sup>1</sup>室工大院、<sup>2</sup>室工大

**【概要】** ブラウンミラライト型酸化物は八面体(MO<sub>6</sub>, M=Fe, Al)と四面体(MO<sub>4</sub>)からなる層状構造をしている。この酸化物は比較的高い酸化物イオン伝導度を示すと言われており、固体電解質への応用が研究されている。特に、イオン伝導性が発現する温度が 1200 Kと高温であるため、発現する温度をより低くすることが求められている。この問題の打開には酸化物イオンの高温での挙動を調べるのが重要であるが、原子レベルの挙動である酸化物イオン伝導は観察が困難で、報告が少ない。そこで、本研究では典型的なブラウンミラライト型構造をとるCa<sub>2</sub>FeAlO<sub>5</sub>について分子動力学(MD)シミュレーションを行い酸化物イオン伝導の解析を試みた。

**【実験方法】** MDシミュレーションはソフトウェアMXDORTO<sup>1)</sup>を用い、原子間相互作用には(1)式を適用した。アンサンブルをNPTとして粒子数 1800、圧力 0.1MPa、温度 300 ~ 1600 Kの条件でシミュレーションを行った。シミュレーションは完全結晶モデルの他に、酸化物イオン欠損モデル、酸化物イオン挿入モデル、フレンケル欠陥モデルについて行った。

$$U_{ij(r_{ij})} = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0 (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

**【結果と考察】** 酸化物イオンの軌跡を描画 (Fig. 1) し、結晶中の酸化物イオンの移動を調査した。完全結晶モデルでは酸化物イオンのサイト間の移動は確認されなかった。欠損モデルでは欠損の位置に因らずに隣接する八面体間での酸化物イオンの移動が確認された。挿入モデルでは挿入したイオンが四面体層内を移動する挙動が確認された。フレンケル欠陥モデルでは欠損位置と挿入位置が離れている場合は、それぞれ先に述べた挙動が独立に生じ、近い場合には挿入された酸化物イオンが欠損に吸収されてしまい完全結晶になってしまうという挙動が確認された。また、酸化物イオンの平均二乗変位から自己拡散係数を求めた結果、欠損モデルが挿入モデルよりも大きい値を示し、フレンケル欠陥モデルについては欠損モデルとほぼ同じ値を示した。このことから、ブラウンミラライト型酸化物Ca<sub>2</sub>FeAlO<sub>5</sub>の酸化物イオン伝導には酸化物イオン欠損により誘発される八面体層での伝導が関与していることが示唆された。

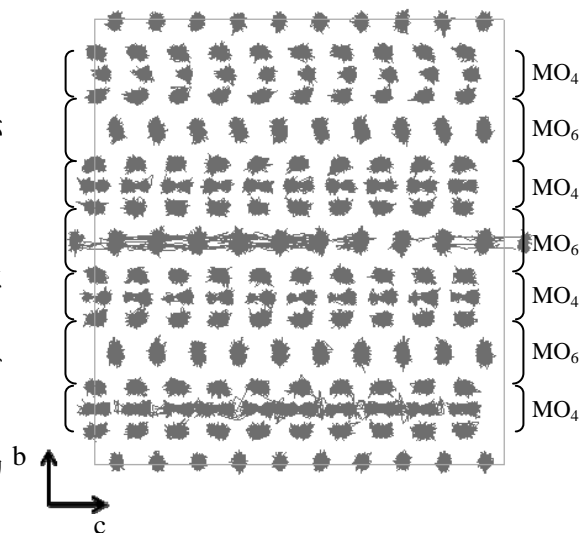


Fig. 1. Oxide ion trajectories in Ca<sub>2</sub>FeAlO<sub>5</sub> of Frenkel model at 1500 K.

### 【参考文献】

1) K. Kawamura, MXDORTO, *Japan Chemistry Program Exchange*, #29.