

分子動力学法による 環境負荷の少ない次世代燃料電池の固体電解質の研究 －イオン間相互作用とダイナミカルな構造の解明－

長岡工業高等専門学校 一般教育科 松永茂樹

Research on Solid Electrolytes of Next-Generation Fuel Cells with Less Environmental
Load by Molecular Dynamics
-Elucidation of Ionic Interactions and Dynamic Structure-

Shigeki Matsunaga

Division of General Education, Nagaoka National College of Technology

次世代燃料の電解質として期待される超イオン導電体、及びその融体である熔融塩、さらに複雑な分子集合体が形成される溶液の構造や輸送現象などの物性について、分子動力学シミュレーションによる研究を継続して行ってきた。水素を燃料とする燃料電池の電解質として期待される無機固体酸の融体およびガラス中で、遮蔽されたBMH型のポテンシャルを用いて分子動力学シミュレーションによる研究を行い、ガラス転移に伴って構造や輸送係数だけでなく、水素原子の結合に寄与する電子状態も変化することを見出した。また、熔融硫酸塩混合系 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 系について、やはり遮蔽されたBMH型のポテンシャルを用いて分子動力学シミュレーションを行い、イオン伝導機構の研究を行った。構造やイオン相関角の詳細な解析から、LiとNaの拡散機構に顕著な違いがあることが認められた。さらに、超イオン導電体AgBr-CuBr系に関して分子動力学シミュレーションを行い、AgとCuイオンの分布の差異に関して、単位格子面上および単位格子内部について詳細に考察した。また、電解質に関する発展的研究として、生体燃料電池の電解質に用いられる乳酸-ピルビン酸水溶液における分子動力学シミュレーションによる研究を行い、希薄濃度側での誘電率が異常に増大し極大を持つこれまで知られていない現象を見出し、その原因について議論した。

We discuss the physical properties of superionic conductors, which are expected as electrolytes for next-generation fuels, molten salts that are their melts, and the structure and transport phenomena of solutions that form complex molecular aggregates. We have continued my research by molecular dynamics simulation. A molecular dynamics simulation study using the shielded BMH-type potential was conducted in a melt of an inorganic solid acid expected as an electrolyte for hydrogen-fueled fuel cells and in glass. We found that not only the transport coefficient but also the electronic state that contributes to the bonding of hydrogen atoms changes. In addition, for the molten sulfate mixed system $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ system, molecular dynamics simulation was performed using the shielded BMH type potential, and the ion conduction mechanism was studied. Detailed analysis of the structure

and ionic correlation angle revealed that there was a significant difference in the diffusion mechanism between Li and Na. Furthermore, a molecular dynamics simulation was performed on the superionic conductor AgBr-CuBr system, and the difference in the distribution of Ag and Cu ions was discussed in detail on the unit cell plane and inside the unit cell. In addition, as an advanced study on electrolytes, we conducted a study by molecular dynamics simulation of lactic acid-pyruvic acid aqueous solution used for electrolytes of biofuel cells, and found an unknown phenomenon that the dielectric constant increases abnormally on the dilute concentration side and has a maximum.

1. はじめに

近年の地球温暖化などの気候変動を背景に、化石燃料の燃焼による CO₂ ガスの排出をより抑制しようとする世論の動向など、国民の環境改善とエネルギー消費節約の意識は益々高まっている。我が国は産業立国のためエネルギー資源をほとんど海外からの輸入に依存しているにも拘わらず、産業や家庭で消費されるエネルギーは世界有数の消費量である。一方で国土は狭く、産業や家庭から排出される汚染は周囲に大きな影響を与える。このため、環境に影響を与えない新しいエネルギー源の開発、効率的にエネルギーを伝達・貯蔵する技術、さらに環境を改善する取り組みとそのための技術が求められている。

超イオン導電体または固体電解質と呼ばれ、固体でありながら可動陽イオンが液体と同程度の拡散係数を持つ物質がある^[1]。我々は、CO₂ を排出しない次世代水素燃料電池の電解質として用いられ、水素センサーとしても期待される超プロトン伝導体の混合系 CsHSO₄-CsH₂PO₄ について、融体とガラス状態において分子動力学法(MD)と第一原理計算を行い、ガラス転移に伴う電子状態の変化を認め、水素がガラス中でも結晶中と同様に SO₄ や PO₄ と相互作用しながら移動していくことを確認した^[6]。

超イオン導電体中では主に一種類の可動陽イオンが伝導に寄与するが、我々はより複雑な超イオン導電体の混合系に着目し、2種類の陽イオンによる伝導について考察した。混合系とすることで超イオン導電相への転移温度が下がり、実用化により近づくと考えられるからである。2種類の陽イオンによる伝導が起こる超イオン導電体については、2種類の陽イオンはほぼ同様に分布し拡散するというのが定説であった。我々は2種類のイオンの分布の差異、輸送係数の違い等について考察してきた。Li₂SO₄-Na₂SO₄系は高温で2種類の陽イオンが拡散する超イオン導電体で、高温で動作する二次電池、燃料電池、蓄熱器などへの応用が期待される。Li と Na では SO₄ イオンとの相互作用や拡散のメカニズムが異なることを議論した^[11]。

また、貴金属ハロゲン化物には超イオン導電性を示すものがありこれまで多くの研究がなされてきた。我々は、より複雑な貴金属ハロゲン化物の混合系に着目し、超イオン導電相や融体の構造、輸送現象やダイナミクスについて考察してきた。2種類の可動陽イオン Ag と Cu を含む AgBr-CuBr 系の超イオン導電相の MD による研究を行い、単位格子内の Ag と Cu の分布の差異について詳細に検討した^[14,31]。

さらに電解質の発展的研究として有機物の電解質溶液を取り上げた。近年、人間の体内や体表面でも使用できる新しい安全なエネルギー源として、溶液中の有機分子を燃料とする燃料電池が注目されている。有機分子として人間の体内にも存在する乳酸やグリコール酸等の生体関連物質を使うため「バイオ電池」とも呼ばれている。バイオ燃料電池の電解質

としての有機物の水溶液の分子動力学シミュレーションを継続して行い、構造や輸送現象、さらに誘電率について一連の考察を行った^[2-5, 7-10, 12-14]。

2. 無機固体酸の融体およびガラス中の水素電導のシミュレーションによる研究

無機固体酸 CsH_2PO_4 や CsHSO_4 等は高い水素伝導度を持つ個体電解質であり、超プロトン伝導体とも呼ばれる。超プロトン伝導相では、水素の伝導度は液体電解質と同様の約 10^{-2} S/cm 程度である。従って、無機固体酸は 400K~500K の温度範囲で動作する燃料電池の有力な候補である。無機固体酸 CsH_2PO_4 と CsHSO_4 の混合系 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ でも転移温度 370K 以上で高い水素伝導が認められる。この系の特徴的な性質として、高温の融体からの急冷によって高温の構造が室温でも保持され、室温において超プロトン伝導ガラスが形成される^[16,17]。無機固体酸 CsH_2PO_4 と CsHSO_4 についてはこれまで MD による研究が行われてきたが、混合系 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ については我々の知る限りこれまで MD による研究はおこなわれていない。これらの状況を踏まえて $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 系の MD による研究を計画した。MD には遮蔽効果とイオンの分極を考慮した Born-Mayer-Huggins (BMH) type のポテンシャルを用いた^[6]。これらは次のように表される。

$$\Phi_{ij}(r) = \Phi_{ij}^0(r) - \{1 - f_{ij}(r)\}^2 \frac{P_{ij}}{r^4}, \quad (1)$$

$$\Phi_{ij}^0(r) = f^2 z_i z_j \frac{e^2}{r} + A_{ij} \exp(-B_{ij}r) - \{1 - f_{ij}(r)\}^2 \frac{C_{ij}}{r^6}, \quad (2)$$

$$P_{ij} = \frac{1}{2} (\alpha_i z_j^2 e^2 + \alpha_j z_i^2 e^2). \quad (3)$$

方程式(2)において f は隣接するイオンによる Coulomb 相互作用の減衰係数であり 0.4 と仮定する。 P_{ij} は電荷とイオンの分極 α_{ij} による双極子の相互作用、方程式(1)と(2)の $f_{ij}(r)$ はポテンシャルの発散を防ぐための減衰項であり、以下のように表される。

$$f_{ij}(r) = \frac{2}{\exp(+k_{ij}r) + \exp(-k_{ij}r)}, \quad (4)$$

ここで、 $r = 3.0 \text{ \AA}$ において $f_{\pm}(r)$ が誤 0.2 となるようにパラメータ $k_{ij} = 0.77$ とする。以上に加えて、O-S-O, S-O-S, O-P-O, P-O-P の三体相互作用(5)を導入する。

$$V_{ijk} = K_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2, \quad (5)$$

ここで θ_{ijk} は O-S-O, S-O-S, O-P-O, P-O-P の結合角である^[6]。MD のセルには 1875 個の原子、すなわち 125 個の $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ を含んでいる。Coulomb 力の計算には Ewald 法を用いる。水素のイオン質量が小さいため 0.001 fs おきに Gear アルゴリズムを用いて数値積分を行う。温度制御には Nose の方法を用いる。系は最初 2000K で粒子数、温度、体積 (NTV) 一定の条件で平衡に保たれ、次に 1K/s の割合で 1500K まで冷却される。更に 0.1K/s の割合でガラス転移温度以下の 1150-550K の任意の温度まで冷却される。急冷によって得られる以下の結果から系のガラス転移が再現されたことが推定される。(1) S-O, P-O 等に対する 2 体分布関数の第二近接のピークに特徴的なショルダーが現れた。(2)

単位温度以下ではイオンの拡散係数が急激に減少した。(3) Voronoi 多面体解析から、多面体の最多の頂点の数は融体およびガラスともに5であるが、ガラス転移によって頂点の数の分布が若干大きい側にシフトする。また、面の数の分布も大きい側にシフトし、最多の面の数が融体の12からガラスの13に増加する。これらを図1(a)、(b)に示す。

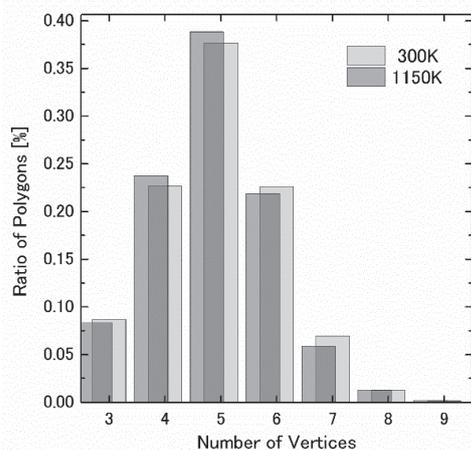


図1(a)

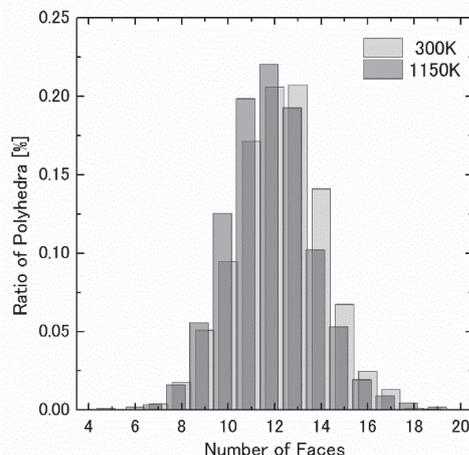


図1(b)

次に、融体からガラス転移することに伴う電子状態の変化について考察する。これまで一般に物質のガラス転移についての考察は主に熱力学に基づくものが主であり、電子状態の変化についての考察は我々の知る限り、我々の銀ハロゲン化物のガラス転移の研究以前にこれまで見られない^[18]。このような状況のもとで、 $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 系の融体からガラス状態への転移における電子状態の変化について考察した。第一原理計算はこれ目での我々の研究^[18]と同様に密度汎関数法の局所密度近似(local density approximation, LDA)^[19,20]によって行われ、Troullier and Martinsによるnorm非保存方のpseudopotential^[21]を用いた。周期的境界条件を用いた直方体中の平面波展開のCut off energyは400eVである。Brillouin zone中の積分は $2 \times 2 \times 2$ Monkhorst and Pack gridを用いた^[22]。これらの計算はABINIT^[23]を用いて行った。ガラス構造の300Kにおける等電子密度面を0.01a.u.について図2に示す。図2において、H-O、S-O、P-Oのような陽イオンと陰イオンのペアが同一の面内に存在することが見て取れる。更に、電子の状態密度を、1150Kにおける融体と300Kでのガラス状態について図3(a)、(b)に示す。これらの図でS 3s、P 3s、O 2s状態はほとんど重なっているが、これらの電子状態が共有結合的であることを示している。融体の電子状態の図3(a)ではH 1s状態はこれらの状態と一部が重なっているが、ガラス状態の図3(b)ではH 1s状態は主にO 2p状態と重なる。この結果はガラス状態においても水素イオンが SO_4 および PO_4 イオンと相互作用しながら拡散する“パドルホイールメカニズム”が成り立つことを示している。

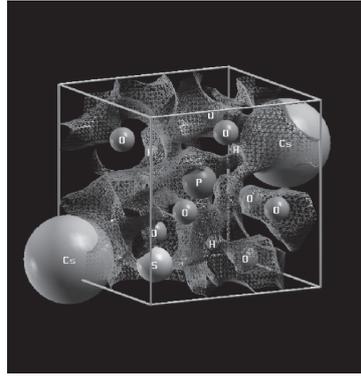


図 2

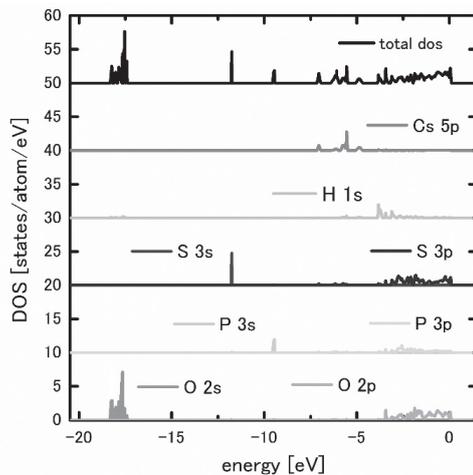


図 3(a)

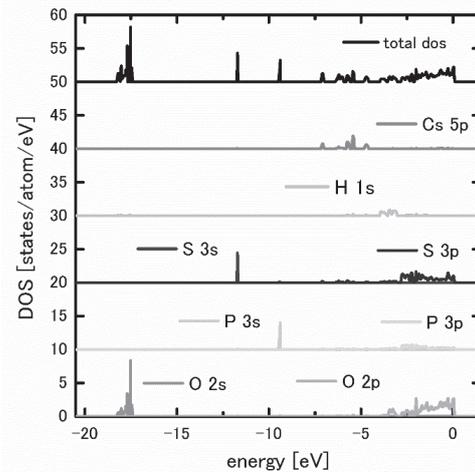


図 3(b)

3. 溶融硫酸塩混合系 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 系の分子動力学法によるイオン伝導機構の研究

$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 系は高温で二種類の陽イオンが拡散する超イオン導電体で、高温で動作する二次電池、燃料電池、蓄熱器などへの応用が期待される。超イオン導電体における陽イオンの拡散機構のモデルとしては、前章で述べたように結晶格子点で回転する正四面体の SO_4 などの陰イオンと Li や Na などの陽イオンが相互作用しながら拡散していく“パドルホイールモデル”と、格子点の SO_4 陰イオンの相関の無い振動と回転によって拡散の経路が作られるとするパーコレーションモデル”がある。超イオン導電相におけるシミュレーションによる先行研究としては MD^[25] 及び逆モンテカルロ法 (RMC)^[24] による研究が行われているが、得られた構造の結果には不一致が見られる。また、融体での MD による研究はこれまで行われていない。これらを踏まえて、本研究では主に $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 系の融体中での Li と Na の拡散機構の違いについて考察する。本研究では先行研究^[25]とは異なり、前章と同様の遮蔽された BMH 型のポテンシャルと O-S-O、S-O-S に対しては三体相関のポテンシャルを用いる^[11]。MD による結果のうち、Li と Na の分布の違いは S 及び O イオンとの結合角の分布に端的に表れている。得られた結合角の分布を図 4(a) - (d) に示す。本研究の MD は融体で行われたが、図 4(a)、(b) の O-S-O、S-O-S の結合角分布は SO_4 の正四面体構造がある程度残っていることを示している。MD は融体で行われているが、これらの結果は陽イオンの拡散のメカニズムがある程度固相との類推で理解できることを示唆している。図 4(c)、(d) に O-Li-O と O-Na-O、及び S-O-Li と S-O-Na をそ

れぞれ示す。図 4(c)より、Li と Na イオンは四面体位置(tetrahedral site)、及び八面体位置(octahedral site)に分布していることが示唆されるが、Li と Na の分布には違いが見られる。Li と Na の不一致は図 4(d)において顕著に認められる。図 4(d)の S-O-Li では約 60° 110° にピークがあり、S-O-Na では約 100° にピークがある。これらの結果は融体中に固相と同様の構造がある程度残っており、Na イオンは主に四面体位置に分布しパドルホイールメカニズムによって拡散することを示唆している。一方 Li イオンは主に八面体位置に分布し、拡散路に沿って移動する、つまりパーコレーションメカニズムによって拡散すると考えられる。

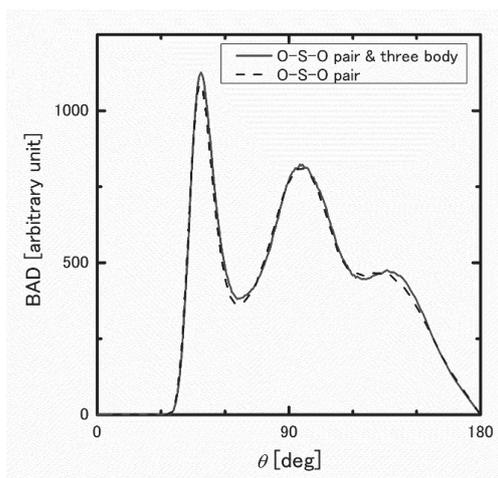


図 4(a)

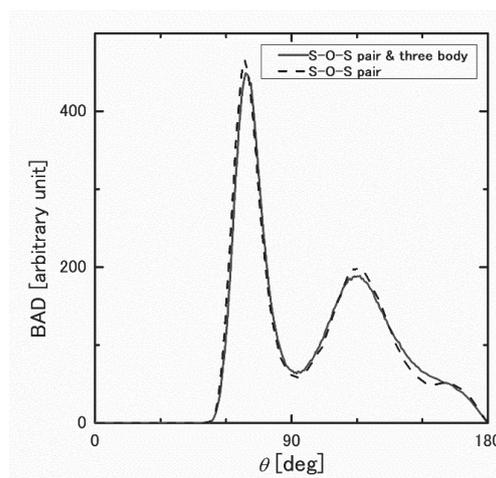


図 4(b)

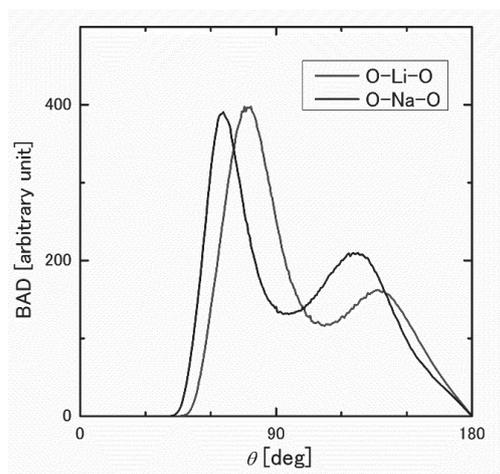


図 4(c)

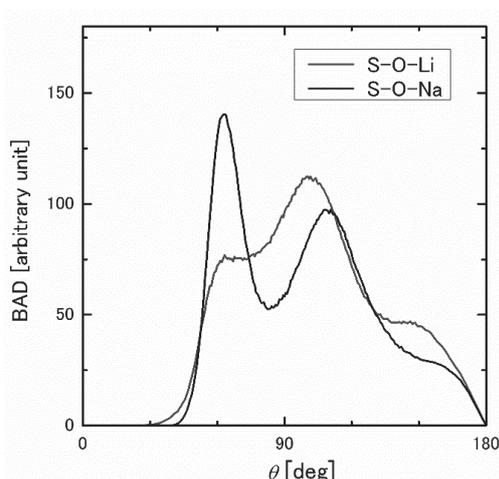


図 4(d)

4. 超イオン導電体AgBr-CuBrにおけるAgとCuイオンの分布の差異に関する分子動力学シミュレーションによる研究

貴金属ハロゲン化物のうち AgI や CuBr は高温で超イオン導電体になるが、岩塩構造の AgBr や AgCl は融解するまで超イオン電導が現れない。そのため、これら 2 種類の異なる貴金属ハロゲン化物の混合系に特に興味を持たれる。二種類の貴金属可動陽イオンを持つ超イオン導電体の構造は主として AgI-CuI 系について考察されてきたが、Ag と Cu イ

オンは同じように分布し拡散するというのが定説であった^[26,27,28]。Ag – I間とCu – I間の二体分布関数の差異は実験から認められていたが^[28]、Iイオンのbcc構造中のAgとCuイオンの分布の差異の明確なイメージは示されていない。AgBr-CuBr系については特にAgBr rich側で詳細な実験的解析がなされているが^[29,30]、特にCuBr rich側の高温の超イオン伝導相での議論が不十分であった。これらの先行研究を踏まえて、二種類の可動陽イオンAgとCuを含むAgBr-CuBr系の超イオン導電相のMDによる研究を行った。MDはイオンの分極を考慮したRVP typeの二体ポテンシャルを用い、 $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Br}$ 、 $x_{\text{Ag}}=0.10$ 及び $x_{\text{Ag}}=0.40$ の組成でNTP一定の条件で計算を行った^[14,31]。特筆すべき結果として、Brのbcc格子の(1,0,0)面内におけるAgとCu陽イオンの分布の差異が認められた。 $x_{\text{Ag}}=0.40$ の組成ではAgとCuはどちらも主に八面体位置6(b) siteに分布し、特にCuには $\langle 1,0,0 \rangle$ 方向に帯状の分布が見られる。一方 $x_{\text{Ag}}=0.10$ の組成ではCuは12(d) siteに分布するのに対して、Agは八面体位置6(b) siteに分布しており、いずれにも $\langle 1,0,0 \rangle$ 方向に帯状の分布が見られる。 $x_{\text{Ag}}=0.10$ の組成での格子内のイオンの分布を詳細に考察するため、(1,0,0)面を格子の一片の1/16、1/8、1/4、3/8、1/2だけセルの中心方向にシフトさせた面でのイオン分布を求めた。Cuを図5(a)、Agを図5(b)に示す。

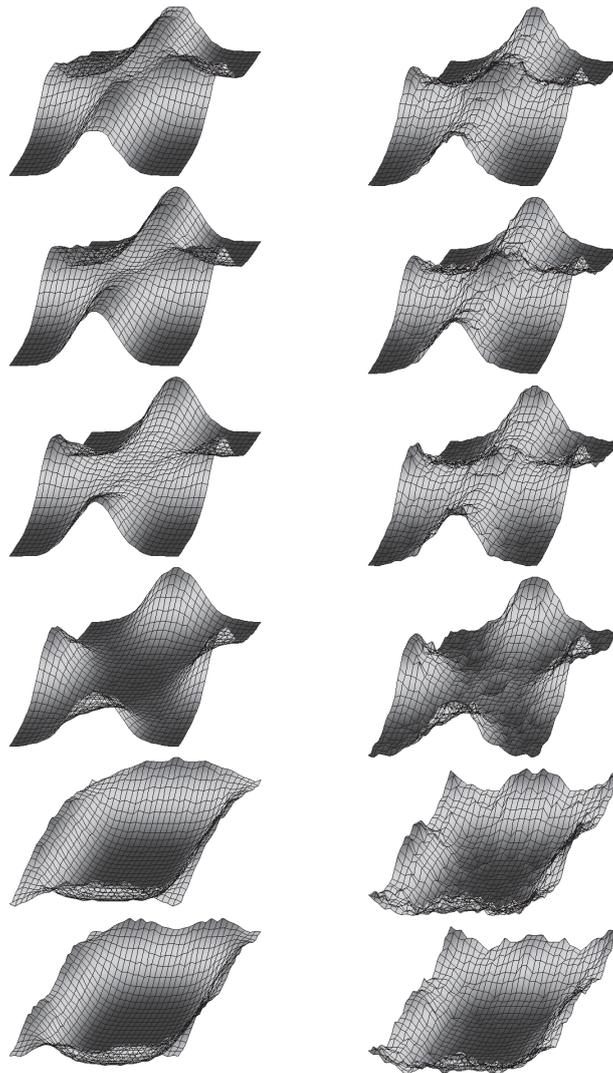


図 5(a) Cu の分布

図 5(b) Ag の分布

Ag と Cu の分布の明確な差異に関する報告は我々が知る限り本研究が最初の報告である^[14,31]。このような陽イオンの分布の差異は例えば輸送係数など他の物性に影響を与えるものと考えられる。我々は研究を継続しこれらの点を明らかにしてきた^[32-36]。Ag と Cu の分布の差異は直接的には分子動力学シミュレーションに用いた二体ポテンシャルによる二体相互作用の差異に起因する。他方、我々がこれまで行った電子状態の研究から、混成軌道 Ag 4d, Cu 3d, Br 4p が形成される^[36]。Cu 3d は Ag 4d よりも Fermi レベルに近い。換言すれば、Ag-Br は Cu-Br よりも共有結合性が強い。この結合の違いが格子中の Ag と Cu の分布に影響していると考えられる。

5. 生体燃料電池の電解質に用いられる 乳酸-ピルビン酸水溶液における誘電率の異常に関する分子動力学シミュレーションによる研究

本研究の発展として、溶液中での水分子と有機分子の集合体が溶液の物性に与える影響について考察する^[2-5, 7-10, 12, 13]。近年、人の汗にも含まれる乳酸(L-acid)を燃料とした燃料電池が試作され、人の皮膚でも動作する携帯可能な燃料電池として注目されている。これまでの予備的研究で、生理食塩水中の乳酸とピルビン酸(P-acid)の希薄水溶液で誘電率の異常な増大を認めた^[3]。誘電率は燃料電池を設計する際に重要になる物理量である。本研究の主な目的は分子動力学法によって乳酸とピルビン酸の希薄溶液中の構造と誘電率の変化を詳細に調べるためである。誘電率 ϵ は次のように定義される^[15]。

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon' + 1)}{(\epsilon + 2\epsilon')} = \frac{3k_B\epsilon_0TV}{M^2} \quad (6)$$

ここで k_B はボルツマン定数、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ' はセルの外側の誘電率、 T は絶対温度、 V はセルの体積である。 M^2 の項は次のように表される。

$$M^2 = \langle |\sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i|^2 \rangle \quad (7)$$

ここで $\vec{\mu}_i$ は i 番目の分子の双極子モーメントである。周期的境界条件のもとでは $\epsilon' \rightarrow \infty$ を仮定すると ϵ はその結果次のように表される。

$$\epsilon = \frac{M^2}{3k_B\epsilon_0TV} + 1 \quad (8)$$

乳酸とピルビン酸の様々な組成において求めた ϵ の値を図 6 に示す。特徴的なピークが約 0.20 mol/L の組成に認められる。このような希薄溶液側の極めて大きな ϵ の値は我々の研究以前に報告の無い現象である^[4]。その原因としては、溶液中のイオンの集合によって大きな双極子モーメントが形成されたためと考えられる。また、その後組成の増加とともに誘電率が増大するが、これは方程式(8)に見られるように双極子モーメントを持つイオンの組成の平方に比例する^[37]。本研究は継続中であり、有機物水溶液の希薄溶液における大きな双極子モーメントの形成と誘電率の増大については今後さらに詳細に研究を進める予定である。

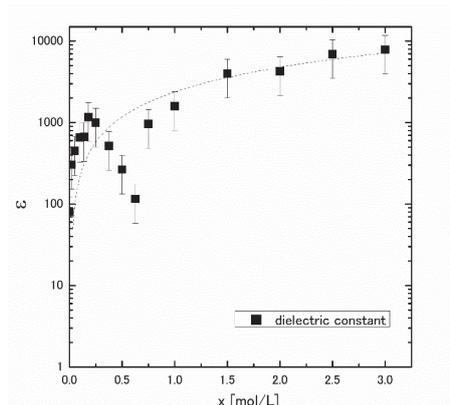


図 6

5. 結論

無機固体酸の水素電導ガラスとその融体において、遮蔽された BMH type のポテンシャルを用いて分子動力学シミュレーションを行い、急冷によってガラス転移が起きることを確認した。ガラス中で水素は SO_4 及び PO_4 イオンと相互作用しながら拡散する。また、ガラス転移に伴って電子状態の変化が起こることを第一原理計算によって確認した。次に、燃料電池の電解質として用いられる $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 系の融体について Li イオンと Na イオンの分布の違いが、格子を形成する SO_4 イオンとの角度相関に顕著に現れることを確認した。これは Li イオンと Na イオンの拡散の機構が異なることを示唆している。更に、超イオン導電体 ($\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}$) Br における Cu rich 側の $x_{\text{Ag}}=0.10$ の組成で、単位格子面 (1,0,0) 上の Ag と Cu イオンの分布の顕著な差異について、単位格子の内部の分布を詳細に調べた。燃料電池の電解質としての有機物の水溶液については、希薄溶液側で顕著な誘電率の極大を認めた。これは溶液中で分子が集合し大きな双極子モーメントが生じたためと考えられる。

6. 謝辞

本研究は、2019 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

7. 参考文献

- 1) See for example, S. Chandra, *Super Ionic Solids*, (Amsterdam, North-Holland), 1981
- 2) S. Matsunaga, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 369 (1) 012014 (6pp), 2018
- 3) S. Matsunaga, AIP Conference Proceedings 1981, 020115(4pp), 2018
- 4) S. Matsunaga, Polymer Engineering & Science 59(12), 2474-2478, 2019
- 5) 田巻繁, 松永茂樹, 日下部征信, 水・水溶液系の物性, 近代科学社 Digital, 2020
- 6) S. Matsunaga, Molecular Simulation 46(17), 1327-1333, 2020
- 7) S. Tamaki, S. Matsunaga, M. Kusakabe, Electromagnetic Field Radiation in Matter, Dr. Walter Gustavo Fano (Ed.), IntechOpen, Chap. 5, 69-101, 2020
- 8) S. Matsunaga, Prime Archives in Molecular Sciences, Dr. Slawomir Lach (Ed), Vide Leaf, 1-33, 2020.

- 9) S. Matsunaga, Journal of Physics: Conference Series 1730, 012045 (8pp), 2021
- 10) S.Matsunaga, AIP Conference Proceedings, 2380(1), 200001 (6pp), 2021
- 11) S.Matsunaga, Physics and Chemistry of Liquids 60(2), 190-202, 2021
- 12) S.Matsunaga, 29th European Biomass Conference and Exhibition Proceedings 5CV.2.20 1392-1395, 2021
- 13) S.Matsunaga, New Ideas Concerning Science and Technology, Vol. 9, B P International, 125-132, 2021
- 14) S.Matsunaga, Newest Updates in Physical Science Research Vol. 11, B P International, 1-9, 2021
- 15) J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 2nd Ed., London: Academic Press, 1986.
- 16) S. M. Haile, D.A. Boysen, C.R.I. Chisholm, R.B. Merle, Nature 410, 910, 2001.
- 17) C. R. I. Chisholm, S.M. Haile, Acta Crystallogr. B55, 937, 1999.
- 18) S. Matsunaga, Ionics, 24(5), 1371-1376, 2018
- 19) P. Hohenberg and W. Kohn, Physical Review, 136, B864, 1964
- 20) W. Khon and L. J. Sham, Physical Review, 140, A1133, 1965
- 21) N. Troullier and J. L. Martins, Physical Review B, 43, 1993, 1991
- 22) H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys Rev B 13, 5188, 1976
- 23) ABINIT code is a common project of the University Catholique de Louvain, Corning Incorporation, and other contributions (URL <http://www.abinit.org>); X. Gonze et al., Zeitschrift für Kristallographie, 220, 558, 2005
- 24) L. Karlsson, R. L. McGreevy, Solid State Ionics. 76, 301-308, 1995
- 25) M. Ferrario, M. L. Klein, I. R. McDonald, Mol. Phys. 86, 923-938, 1995
- 26) A. K. Ivanov-Shitz, B. Yu. Mazniker, E. S. Povolotskaya. Crystallogr. Rep. 46, 292-295, 2001
- 27) J. Boško, J. Rybicki, Solid State Ionics. 157, 227, 2003.
- 28) J. Kimura, T. Ida, M. Mizuno, K. Endo, M. Suhara, and K. Kihara, J. Mol. Struct. 522, 61, 2000
- 29) M. Saito, S. Tamaki, Solid State Ionics. 60, 237, 1993
- 30) J. Teltow, Z. Phys. Chem. 18, 134, 1958
- 31) S. Matsunaga, J. Phys. :Conf. Ser. 144, 012011, 2009
- 32) S. Matsunaga, S. Tamaki, J. Phys.: Condens. Matter. 20, 114116, 2008
- 33) S. Matsunaga, Molecular Simulation, 38(5), 384, 2012
- 34) S. Matsunaga, Proc. of 2nd Int. Conf. Smart Materials and Nanotechnology in Engineering (SMNE 2012), 20, 309, 2012
- 35) S. Matsunaga, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 38(2), 177, 2013
- 36) S. Matsunaga, Ionics, 21, 161, 2015
- 37) P. Wang and A. Anderko, Fluid Phase Equilibria, 186, 103-122, 2001