

令和5年度高性能汎用計算機高度利用事業
「富岳」成果創出加速プログラム
(次世代超高速電子計算機システム利用の成果促進)
「燃料電池触媒層の物質輸送機構解明に向けた、
マルチスケール計算技術構築とその活用」
成果報告書

令和6年5月30日
学校法人 関西大学

藤本 和士

目次

1. 補助事業の目的.....	- 1 -
2. 令和5年度（報告年度）の実施内容.....	- 1 -
2-1. 当該年度（令和5年度）の事業実施計画.....	- 1 -
2-2. 実施内容（成果）.....	- 2 -
2-3. 活動（研究会の活動等）.....	- 5 -
2-4. 実施体制.....	- 6 -

補助事業の名称

スーパーコンピュータ「富岳」成果創出加速プログラム（次世代超高速電子計算機システム利用の成果促進）燃料電池触媒層の物質輸送機構解明に向けた、マルチスケール計算技術構築とその活用

体系的番号： JPMXP1020230318

1. 補助事業の目的

本事業では、スーパーコンピュータ「富岳」と量子化学計算、分子動力学計算、粗視化ダイナミクス、機械学習を組み合わせたマルチスケール技術の開発により、燃料電池触媒層に存在する多孔質カーボン材料内の物質輸送機構解明を目指す。

2. 令和5年度（報告年度）の実施内容

2-1. 当該年度（令和5年度）の事業実施計画

供給量の変動が大きい再生可能エネルギーの負荷平準化を行う二次エネルギー源として期待されている水素から、効率よく発電するエネルギー変換機器として、燃料電池は注目を浴びている。2030年以降の普及に向けた大型・商用モビリティ向け燃料電池の目標が、産官学一体で検討されている。しかし、発電効率、出力密度、耐久性の面で現状と目標値との解離が大きく、これらを向上させる技術開発が急務である。効率・耐久性に対して、カソード触媒層内のプロトン・酸素ガスの物質輸送が出力改善の鍵となる。触媒層は、白金触媒担持カーボンと高分子電解質からなる複雑で不均一な多孔質構造を有している。この複雑で不均一な領域における物質輸送機構は実験による解析が困難であり、触媒層の開発指針は試行錯誤的に得られた経験に基づいている。さらなる性能向上のためには試行錯誤からの脱却が不可欠であり、そのため、シミュレーションによる物質輸送機構の解明は、開発指針を得る上で重要な役割を担う。そこで我々は量子化学計算、分子動力学計算、粗視化ダイナミクス、機械学習を組み合わせたマルチスケール技術の開発により、燃料電池触媒層に存在する多孔質カーボン材料内の物質輸送機構を本事業3年間を通して解明する。以下に令和5年度の具体的な事業内容について記載する。

(1) 1億原子の触媒層モデル構造の分子動力学計算の実施と特徴的な部分系の探索

「富岳」でチューニングされた分子動力学計算ソフト MODYLAS を用いて、白金触媒を含む CNovel®-Nafion®複合体の平衡化計算を行う。総原子数は1億原子系である。この平衡化した系から特徴的な部分系を抽出する。また、社会実装に向けて MODYLAS を活用した実在系計算技術の習得を行う。

(2) 第一原理計算を基に、水-水間のプロトン移動の大規模シミュレーション用の計算手法を構築

プロトン移動反応を古典的に取り扱う MS-EVB 法は、長距離力計算の都合により計算速度がプロトン数に比例して遅くなる。そのため100万原子を超える大規模系では計算する事ができない。そこで、長距離力を使用しなくても第一原理計算の結果を再現できるように各種パラメータのチューニングを行い、水-水間のプロトン移動の大規模シミュレーション用の計算手法を構築する。

(3) 100万原子の部分系での位置に依存した自由エネルギーの計算

粗視化ダイナミクスを行うためには、位置に依存した自由エネルギーと位置に依存した拡散係数が必要となる。本年度は、100万原子系で構築される部分系での位置に依存した自由エネルギーを、酸素分子について計算する。自由エネルギー計算には粒子挿入法を用いる。

(4) 水中でのプロトン移動や、モデル化された高分子材料を含む系での、核の量子効果を含む第一原理計算の実施。また、第一原理計算の高速化のための機械学習モデルの作成

並列化計算が可能な経路積分法を用いて、核の量子効果も含む第一原理計算を水中およびモデル化された高分子材料中のプロトン移動反応について行う。より大規模な第一原理計算を行うために機械学習モデルの構築を行うことで高速化を図る。

(5) プロジェクトの総合的推進

研究成果は原則として査読付き論文で発表する。論文発表後の成果は、ワークショップでの発表、プレスリリース、各自のホームページなどで広く普及する。出前授業による高校生へのアウトリーチ活動も積極的に行う。一般財団法人高度情報科学技術研究機構（RIST）で主催される講習会などを利用し、MODYLASを始めとした開発アプリケーションの普及も推進する。

2-2. 実施内容（成果）

(1) 1億原子の触媒層モデル構造の分子動力学計算の実施と特徴的な部分系の探索

白金粒子を担う CNovel®カーボン担体及び Nafion®の界面を含む一億原子モデル(図1)の構築を達成した。CNovel®カーボン担体は、トヨタ自動車株式会社から提供された CT 像を元に独自の手法により 3次元原子構造を作成した。カーボン表面上に存在する官能基の分布に基づき、官能基を表面上に作成した。この多孔質カーボンは実在の1微粒子を切り出して作成している。そのため、切り出した部分についてはグラフェンシートで塞いだ。多孔質内部には水分子を充填した。白金粒子は実験データのもとに、カーボン担体の表面および内部に配置した。含水率6の条件下で、水及びプロトンを含む Nafion®層をカーボン担体粒子の外側に配置し、351.15 K の温度で圧力を徐々に増加させる条件下で Nafion®層をカーボン担体に密接させ MD 計算系を作成した。この過程において、カーボン担体及び白金粒子とカーボン内部の水分子は固定されていた。続いて、351.15K から 800K へ、そして 800K から 351.15K へとアニーリングし、高圧下で蓄積された構造を緩和させた。最終的に、カーボン担体及び白金粒子と内部の水分子の拘束を解除し、351.15 K、1気圧の条件下で構造を緩和させた。この方法により、一億原子モデルの完成を果たした。得られた1億原子の構造モデルから多孔質カーボン細孔モデルの解析を行い、細孔内部の特徴量を解析した。このデータを元に、次年度に部分系の作成を行う。

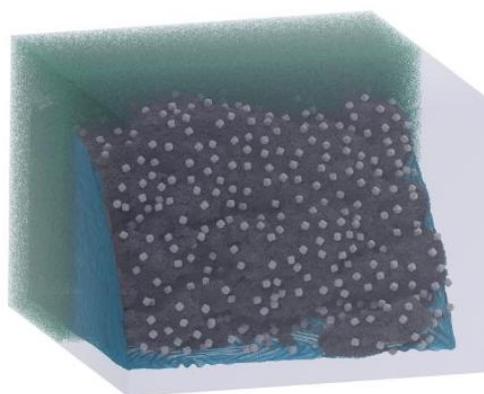


図1 一億原子モデル。灰色：CNovel®カーボン担体。白色：白金粒子。青色：グラフェン。緑：Nafion®。

(2) 第一原理計算を基に、水-水間のプロトン移動の大規模シミュレーション用の計算手法を構築

プロトン移動反応を古典的に取り扱う MS-EVB 法は、長距離力計算の都合により計算速度がプロトン数に比例して遅くなる。そのため 100 万原子を超える大規模系では計算する事ができず新たなモデル作成が必要となる。また、これまでの量子化学計算は核の量子化が行えていないため、核も量子化した量子化学計算をベースに計算モデルを開発する必要がある。当初予定では各種パラメータのチューニングを行う予定であった。しかしながら、QM/MM の方が精度良く本年度は QM/MM による水のプロトン移動反応解析を実施した。

大規模な QM/MM を実施するために、MM 部分の計算を MODYLAS で、QM 部分の計算を GAUSSIAN で計算するソースコードの開発を行った。MODYLAS で QM 部分も含めて全体を計算する。その後、GAUSSIAN から計算された QM 部分のデータを MODYLAS へ転送し、古典的に計算された QM 部分データと入れ替えることで、MODYLAS に QM/MM を実装した (図 2)。

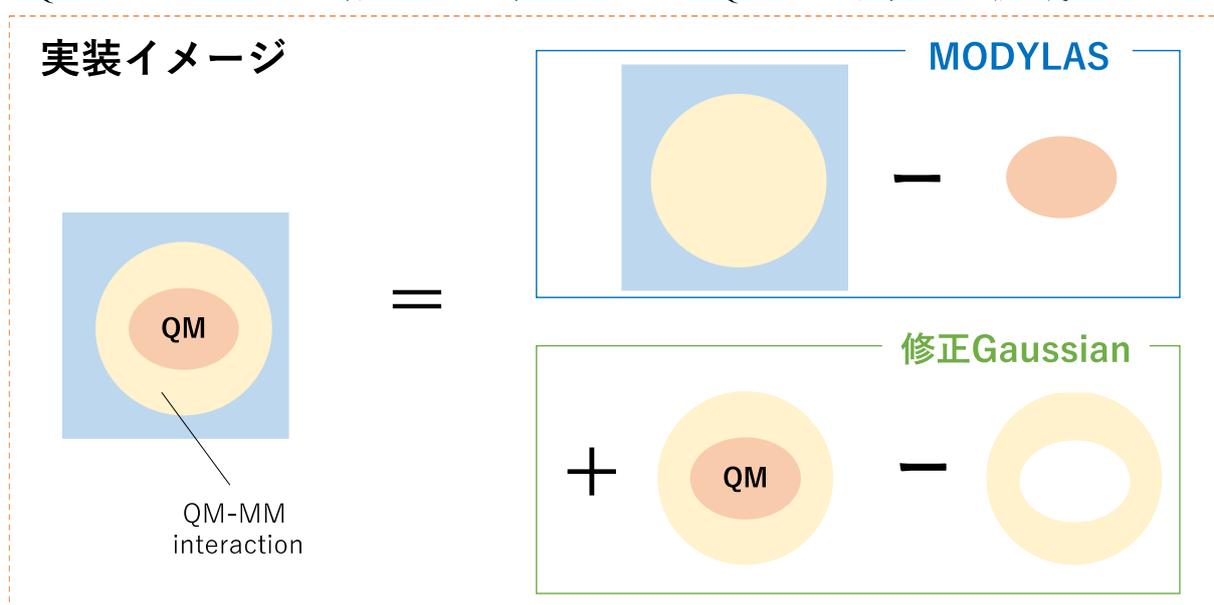


図2 MODYLASへのQM/MMの実装イメージ。

(3) 100 万原子の部分系での位置に依存した自由エネルギーの計算

図 3 に示すような炭素界面や担持された白金を含む 100 万原子系をモデリングし、酸素ガスの位置依存の自由エネルギー計算を実行した。計算手法には、粒子挿入法を利用した。ソフトウェアは MODYLAS であり、スーパーコンピュータ「富岳」に最適化されている。酸素ガスの自由エネルギーの空間分解能は、0.4 nm であり、水分子の大きさと同程度の分解能がある。図 3 に示した含水率が $\lambda = 3$ の構造以外に、含水率の高い $\lambda = 14$ の構造についても自由エネルギー計算を実行した。総データ数は併せて 25 万点程度であり、機械学習モデルの構築に向け大量のデータを生成することができた。図 4 には得られた自由エネルギー地形の断面と対応する分子構造の断面とを重ね合わせたものを示す。得られた自由エネルギー地形に対する解析結果は、計算による先行研究や実験研究と整合しており、モデルと計算の妥当性が確認できた。

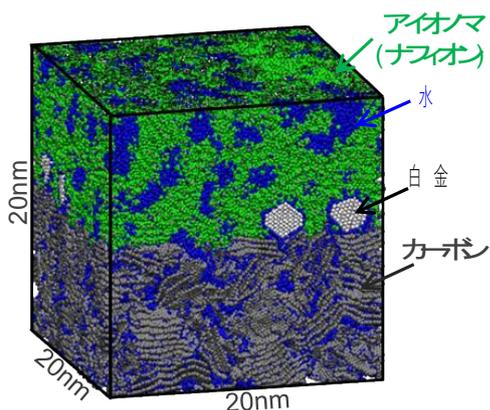


図3 100万原子系のモデル。白金を担持した炭素材料の上部に含水した高分子電解質膜が配置されており、電極界面を局所的にモデルしている。

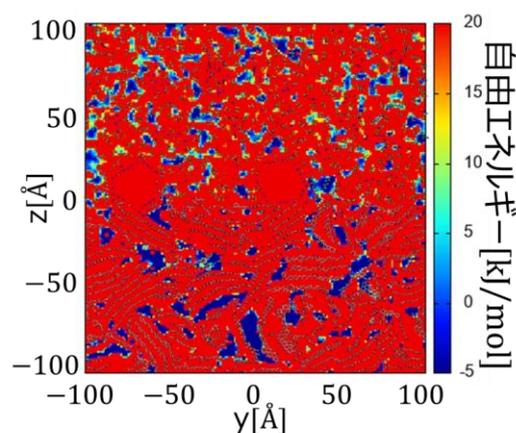


図4 含水率 $\lambda=3$ における自由エネルギー地形の断面図。対応する分子構造を重ねてあり、分子構造と自由エネルギーの行程を直接比較できる。

(4) 水中でのプロトン移動や、モデル化された高分子材料を含む系での、核の量子効果を含む第一原理計算の実施。また、第一原理計算の高速化のための機械学習モデルの作成

核の量子性は様々な系や物性に影響を与えることが報告されており、プロトン移動を詳細に調べるためにも、核の量子性を考慮する必要がある。そのため、第一原理経路積分(PIMD)法を用いて水中におけるプロトンの振る舞いを調べた(図5) [1]。また、比較のために、軽水(H_2O)中での H^+ だけでなく、重水(D_2O)中での D^+ についてもシミュレーションを実施した。結果、溶媒中では H_3O^+ は三角錐型の構造を取り易い傾向があり、 D_3O^+ では平面型の構造がより現れやすいことが観察された。第1および第2水和圏の酸素間構造の違いがこのような結果をもたらしたと考えられる。解析結果は国際学会ならびに査読付き論文で発表をおこなった。PIMDシミュレーションを実施することにより、核の量子性を考慮しつつ、プロトンの振る舞いを詳細に解析することが出来る。しかし、PIMD手法は計算コストが高く大規模なモデルへの展開が難しい側面がある。そこで、QM/MM法の開発に取り組んだ。MM部分としては「富岳」上において大規模シミュレーションの実施が数多くなされているMODYLASを使用した。MODYLASのソースコードを改良し、QM部分とのインターフェイス部を実装することにより、核の量子効果を扱える修正 Gaussian と接続させるためのプログラムを作成した。さらに、MODYLASをベースにしたQM/MMプログラムを用いて水溶媒系シミュレーションが動作することを確認した。このように、より大規模なシミュレーションを実施するための基盤を整備した。一方、QM/MMを用いたとしても大規模シミュレーションに対してはQM部分の計算コストは非常に高い。そこで、機械学習(ニューラルネットワーク)モデルを用いたQM計算の予測モデルの構築を試みた。構築した機械学習モデルはテスト系において良好な予測性能を与えることを確認した(図6)。結果は査読付き国際論文誌上で発表した[2]。また、水分子に対しても、QMシミュレーション結果を教師データとして機械学習(ML)モデルの構築を行った。今後は、機械学習モデルをQM/MM計算に組み込むことにより、QM/ML/MMシミュレーションを実施していく予定である。

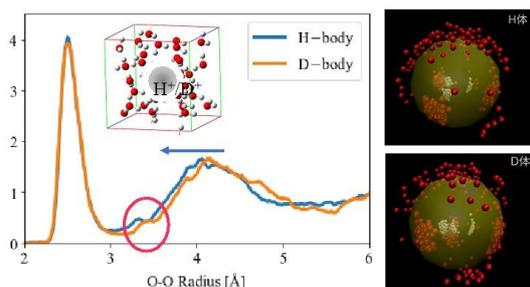


図5 核の量子効果を含む第一原理シミュレーションによって得られたプロトン周辺の構造。

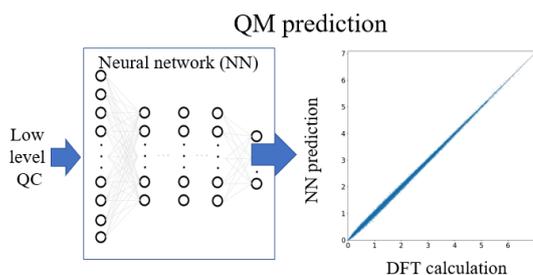


図6 機械学習(ニューラルネットワーク)モデルによるDFT計算の予測。通常のDFT計算と比較して10~1000倍程度高速に分子の電子状態プロパティを予測することが可能。

(5) プロジェクトの総合的推進

研究成果は査読付き論文で発表した。論文発表後の成果は、招待講演及びワークショップで研究成果を報告し、広く成果の波及に努めた。出前授業による高校生へのアウトリーチ活動も行った。

【参考文献】

1. Kazuki Tatenuma, Makito Takagi, Tomomi Shimazaki, Masanori Tachikawa, “Structural H/D isotope effect in excess proton/deuteron in light/heavy water solvent by using path integral molecular dynamics simulation” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, In Press, DOI:10.1093/bulcsj/uoad009
2. Tomomi Shimazaki, Masanori Tachikawa, “Time-dependent dielectric density functional theory predictions for excited-state molecular properties using neural networks guided by lower-level quantum chemistry”, *Chem. Phys. Lett.*, **829**, 140744 (2023)

2-3. 活動（研究会の活動等）

研究会等 名称	開催日	概要
打合せ会議	令和5年5月～ 令和6年3月 計11回	代表機関、協力機関、連携機関が参加し、研究の進捗状況の共有、方向性の検討、情報共有等のため、打合せ会議を毎月開催した。
出前授業	令和5年9月11日	高校3年生の理系クラスを対象に、分子シミュレーションの基礎と材料研究への応用について説明した。応用例として、高分子、燃料電池の現在の研究状況について講演した。
第132回触媒討論会	令和5年9月14日	招待講演を実施。 「高分子材料の大規模分子動力学計算」

研究会等 名称	開催日	概要
第 16 回材料系ワークショップ	令和 5 年 10 月 3 日	ワークショップに参加。
HPCI シンポジウム	令和 5 年 10 月 25 日	「富岳」、これからの利用と若手プロジェクト・リーダーによる先進アプリ課題への期待」をテーマとしたパネル・ディスカッション に、パネリストとして出席。
第 1 回 電極内不均一拡散勉強会	令和 5 年 11 月 7 日	1 テーマ：①「異常拡散の数理」、②「拡散係数が揺らぐランジュバン方程式の数理」 2 講師：東京理科大学 秋元琢磨先生
第 17 回材料系ワークショップ	令和 6 年 2 月 3 日	ワークショップに参加
第 3 回研究交流会	令和 6 年 3 月 12 日	ポスターセッションに参加。 タイトル：Development and application of a multiscale computational method for the study of the mass transport mechanisms in the fuel cell catalyst layer
計算物質科学スーパーコンピュータ共用事業報告会	令和 6 年 3 月 27 日	本研究課題に関する研究成果を報告。

2-4. 実施体制

業務項目	担当機関	担当責任者
(1) 1 億原子の触媒層モデル構造の分子動力学計算の実施と特徴的な部分系の探索	愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38 番地 分子科学研究所	分子科学研究所 理論・計算分子科学研究領域 理論分子科学第一研究部門 湯 之也
(2) 第一原理計算を基に、水-水間のプロトン移動の大規模シミュレーション用の計算手法を構築	大阪府吹田市山手町 3-3-35 関西大学	関西大学 化学生命工学部 藤本 和士

業務項目	担当機関	担当責任者
(3) 100万原子の部分系での位置に依存した自由エネルギーの計算	福岡県福岡市城南区七隈8丁目19-1 福岡大学	福岡大学 理学部 化学科 永井 哲郎
(4) 水中でのプロトン移動や、モデル化された高分子材料を含む系での、核の量子効果を含む第一原理計算の実施。また、第一原理計算の高速化のための機械学習モデルの作成	神奈川県横浜市金沢区瀬戸22-2 横浜市立大学大学院	横浜市立大学大学院 生命ナノシステム科学研究科 島崎 智実
(5) プロジェクトの総合的推進	大阪府吹田市山手町3-3-35 関西大学	関西大学 化学生命工学部 藤本 和士

別添 1 学会等発表実績

1. 学会誌・雑誌等における論文掲載

No.	掲載した論文 (発表題目)	発表者氏名	発表した場所 (学会誌・雑誌名等)	発表した時期
1	In-situ observation of an anion exchange membrane at various humidity by X-ray scattering	K. Yoshida, T. Nagai, K. Ohara, Y. Shirase, K. Miyatake, and J. Inuka	Journal of Molecular Liquids, Vol. 391, Page 123197 (2023)	December 1, 2023
2	All-atom molecular dynamics study of the impact fracture of glassy polymers. III: Compressive fracture of PC and PMMA	Kazushi Fujimoto, Hiroaki Ishikawa, Zhiye Tang, and Susumu Okazaki	POLYMER, Vol. 283, Page 126276 (2023)	September 22, 2023
3	Time-dependent dielectric density functional theory predictions for excited-state molecular properties using neural networks guided by lower-level quantum chemistry	Tomomi Shimazaki, Masanori Tachikawa	Chemical Physics Letters, Vol. 829, Page 140744 (2023)	October 16, 2023

No.	掲載した論文 (発表題目)	発表者氏名	発表した場所 (学会誌・雑誌名等)	発表した時期
4	Structural H/D isotope effect in excess proton/deuteron in light/heavy water solvent by using path integral molecular dynamics simulation	Kazuki Tatenuma, Makito Takagi, Tomomi Shimazaki, Masanori Tachikawa	Bull. Chem. Soc. Jpn., In Press, DOI:10.1093/bulcsj/uo ad009	December 1, 2023

2. 国際会議・シンポジウムにおける口頭・ポスター発表

No.	発表した成果 (発表題目、口頭・ポスター発表の別)	発表者氏名 (所属機関)	発表した場所 (学会名等)	発表した時期
1	Theoretical study on excess proton/deuteron in light/heavy water solvent by using path integral molecular dynamics method (口頭)	M. Takagi, K. Tatenuma, T. Shimazaki, M. Tachikawa (Yokohama City University)	The 5th conference of Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC2023), Sapporo, Japan	September 9, 2023
2	New methodology combining large-scale molecular dynamics and dynamic Monte Carlo simulations to study gas transport in heterogeneous media (口頭)	T. Nagai (Fukuoka University) and S. Okazaki (The University of Tokyo)	The 6th International Conference on Molecular simulation, Taipei, Taiwan	October 6–9, 2023
3	All-atom Molecular Dynamics Study of Fracture of Glassy Polymers (口頭)	K. Fujimoto (Kansai University)	The 6th International Conference on Molecular simulation, Taipei, Taiwan	October 6–9, 2023
4	Mechanism of gas transport in polyelectrolyte membranes investigated using novel simulation methods (口頭)	T. Nagai (Fukuoka University) and S. Okazaki (The University of Tokyo)	台湾高分子学会年次大会 (日台ジョイントセッション), Tainan, Taiwan	January 24–25, 2024