

令和6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7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6年度（報告年度）の実施内容	- 1 -
2-1. 当該年度（令和6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	- 7 -

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6年度（報告年度）の実施内容

2-1. 当該年度（令和6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避であり、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について3年間で解明する。令和6年度は事業の2年目となる。以下に令和6年度の具体的な事業内容について記載する。

(1) 触媒層モデル構造作成とその解析

令和5年度に作成した1億原子系とそのモデル構造について、多孔質カーボン部分系内部におけるプロトン内部の分布を計算する。

(2) プロトン移動の新手法開発・実施と、多孔質カーボン内部のプロトン分布の計算

第一原理計算を基に、水-高分子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。1億原子の触媒層モデル構造におけるプロトンの多孔質カーボン内部への移行の自由エネルギー計算を行う。

(3) 粗視化ダイナミクスのための理論開発と実施

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。100 万原子の部分系での位置に依存した拡散係数の計算および機械学習モデルの構築を行う。

(4) プロトンの量子効果を含む第一原理計算

現実に近い系の第一原理計算を実施する。また、機械学習法を用いることにより、より大規模な系でのシミュレーションを実施する。

(5) 社会実装

粗視化ダイナミクスおよび拡散解析技術の習得を図る。

(6) 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。令和 6 年度は、昨年度の成果技術も含めて、2 回程度のワークショップを開催する。

2-2. 実施内容（成果）

(1) 触媒層モデル構造の作成とその解析

令和 5 年度は、電荷の中性条件の CNovel® カーボン担体と Nafion® 層の界面を含む一億原子モデルを構築し、分子動力学シミュレーションを用いた解析を通じて、Nafion® 層中のヒドロニウムイオンがカーボン内部へ拡散しにくいことを明らかにした。令和 6 年度は、白金触媒が存在するカーボン内部へのヒドロニウムイオンの輸送を評価するため、界面処理によって生成される官能基の種類を変化させることで、酸性および塩基性環境におけるヒドロニウムイオンの挙動を調査した。既存モデルの官能基量を調整し、水浸 pH が酸性・中性・塩基性の各条件となるように処理されたカーボン担体モデルを構築した。それぞれの条件のモデルに対して、ヒドロニウムイオンをプローブ粒子として、界面からカーボン内部へと逐次的に移動させ、その際にイオンが感じるポテンシャルエネルギーを解析することで、イオンに作用する電場を見積もった。図 1

に示すように、界面に酸性基 (RCOOH) が塩基性基 (RNH₂) より多く存在する酸性の水浸条件では、ヒドロニウムイオンが負の電場を受けてカーボン内部へ進入しやすくなる傾向が確認された。この結果をもって、特許の申請を進めた。なお、大域拡散へ向かう機械学習のために、分子動力学シミュレーション

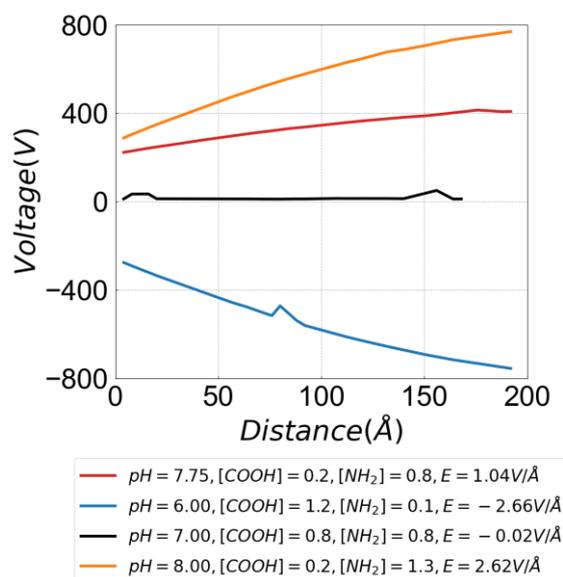


図 1 酸性、中性及び塩基性の水浸 pH の条件でヒドロニウムイオンが感じる電位及びそれに対応する電場。

を用いて、酸性の水浸条件を反映するモデルの構造の作成を実行した。

(2) プロトン移動の新手法開発・実施と、多孔質カーボン内部のプロトン分布の計算

第一原理計算を基に、水-高分子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構築を目指していたが、現在反応力場や機械学習力場の精度が高く高速な計算も可能となってきたため、そちらを用いたプロトン移動反応の検討を行った。塩酸(HCl)水溶液を対象に反応力場の一つである ReaxFF を用いてプロトン移動反応の検証を行った。高分子電解質膜 Nafion®中の負電荷の官能基(SO₃)は高分子相に固定された状態で存在する。これを HCl 水溶液で模倣するために、塩化物イオンの位置を拘束したモデルシミュレーションも実施した。得られた平均二乗変位 (MSD) の結果を図 2 に示す。さらに、平均二乗変位をグロータス機構とビークル機構の寄与に分解した。塩化物イオンの位置拘束を行ったシミュレーションと行わなかったシミュレーションを比較すると、位置拘束を行わなかった方が小さい値となっている。しかしながら、グロータス機構、ビークル機構の寄与はそれほど変わっていない。これは、グロータス機構で移動できる方向とビークル機構で移動できる方向が平均的に逆向き (負の相関) があることに由来する。以上より、負電荷の位置が拘束されている Nafion®中においてもプロトン移動の遅延が起こっている。

1 億原子の触媒層モデル構造におけるプロトンの多孔質カーボン内部への移行の自由エネルギー計算の検討を行ったところ、現状の MD 計算では活性炭である多孔質カーボンの影響を精度良く取り込めないことが明らかとなった。そのため、多孔質カーボン内へのプロトン移動の自由エネルギーはパラメータとして粗視化ダイナミクスへ取り込むとすることとした。

(3) 粗視化ダイナミクスのための理論開発と実施

粗視化ダイナミクスのために必要な自由エネルギー地形 $F(\mathbf{r})$ と位置に依存した拡散係数 $D(\mathbf{r})$ を効率的に行う手法として、機械学習モデルの構築方法を検討し、機械学習モデルの精度を検証した。具体的には、位置 \mathbf{r} 近傍の分子構造を記述子とし、SOAP カーネルを用いたサーポートベクターマシンにより、局所的な分子構造に応じた自由エネルギー地形や拡散係数の値を予測する (図 3)。結果、分子動力学計算による直接計算と機械学習モデルによる予測値はよく相関し (図 4)、機械学習モデルによるアプローチが有効であることを示した。

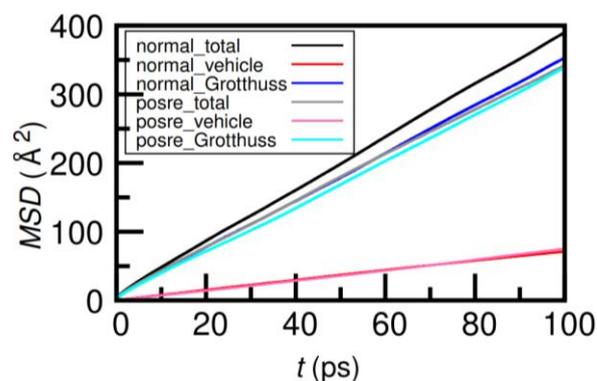


図 2 HCl 水溶液中の平均二乗変位。塩化物イオンの位置拘束を行わなかった MSD を黒線、そのビークル機構とグロータス機構の寄与を赤線と青線で示す。塩化物イオンの位置拘束を行った MSD を灰色線、そのビークル機構とグロータス機構の寄与を桃色線と水色線で示す。

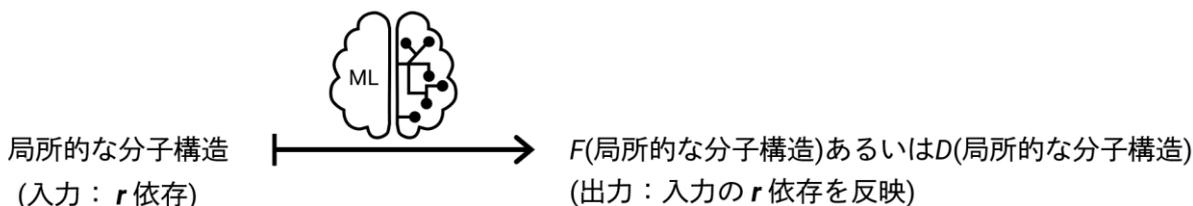


図 3 : 自由エネルギー地形 $F(\mathbf{r})$ と位置に依存した拡散係数 $D(\mathbf{r})$ を求める機械学習モデルの模式図。

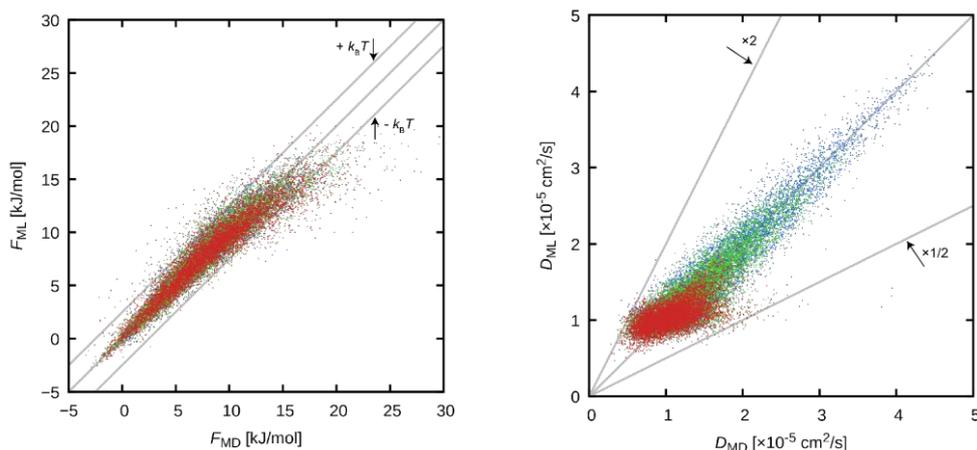


図 4 : (左) 自由エネルギーに対する機械学習モデルと直接計算との比較。(右) 拡散係数に対する機械学習モデルと直接計算との比較。色は系の含水率 λ の違いを示し、赤が $\lambda = 6$ 、緑が $\lambda = 10$ 、青が $\lambda = 14$ である。

(4) プロトンの量子効果を含む第一原理計算

プロトンの移動のメカニズムは大きく 2 つに分けられる。1 つは拡散によって移動するビーグル機構であり、もう 1 つは水素ネットワークの組み換えとホッピングが起りながらプロトンが移動するグロータス機構である。プロトン・ホッピングは化学反応の一種であるため、グロータス機構を詳細に調べるためには第一原理計算に基づく量子化学的な取り扱いが必要となる。ただし、第一原理計算もしくは量子化学計算のみを用いて燃料電池材料全てを扱うことは、コンピュータの性能が向上した今日でも難しい。そこで、本研究プロジェクトでは QM/MM 法を用いる(図 5a)。開発を行った QM/MM プログラムでは、MM 部分には「MDYLAS」を採用することにより、富岳においても高効率に分子動力学(MD)シミュレーションを実施可能とした。また、QM 部分では、Multi Component Density Functional Theory (MC_DFT)法を用い、プロトンの量子性を考慮出来るようにした。図 5b には、核の量子効果を考慮してシミュレーションを実施した結果を示す。核の量子性を考慮することにより、そうでない場合(ボルン・オッペンハイマー近似による通常の量子化学計算を使用)と比較して、プロトンが酸素原子間に位置する Zundel 構造をより多くとる。核の量子性はプロトン移動の反応障壁を低下させる効果があり、プロトンは Zundel 構造をより取り易くなったためと考えられる。今後は、燃料電池炭素材料を反映したモデルを構築することにより、材料中でのプロトン移動の振る舞いを詳細に解析していく。また、その場合にプロトン(核)の量子性がどのような影響を与えるのかを調べていく。

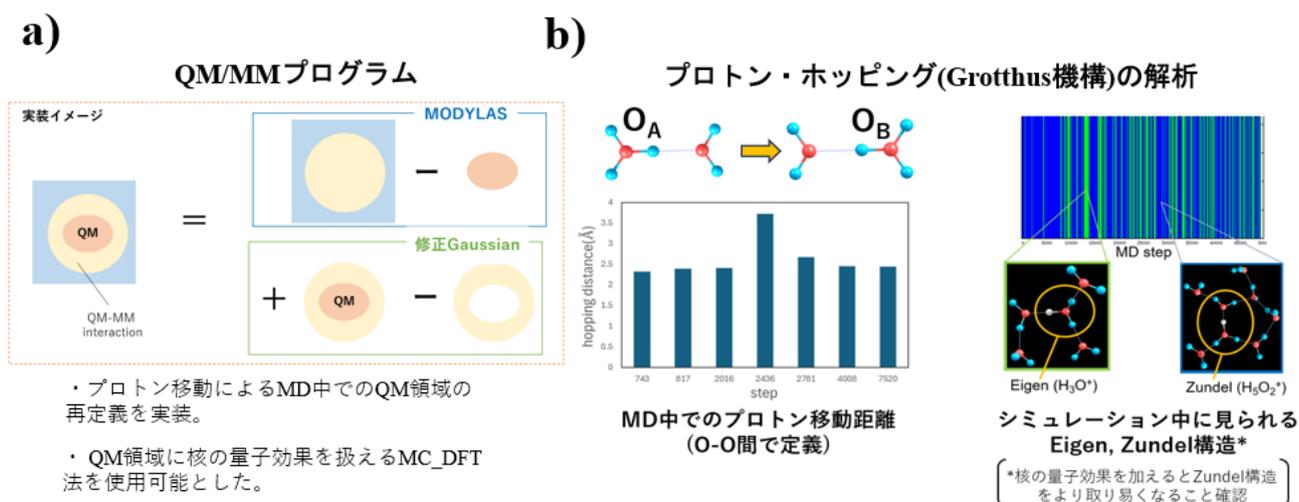


図5 a) 開発したQM/MMプログラム構造。b) 核の量子効果を扱える第一原理計算手法であるMC_DFTをQM部分に用いた場合のシミュレーションの結果。核の量子性により、プロトンはZundel構造をより取り易くなる。

(5) 社会実装

粗視化ダイナミクスおよび拡散解析技術について、界面モデルを用いて実際に計算を行い、その習得を図った。また、1億原子系のカーボン修飾に関する計算結果から材料開発の特許を出願した。(特願2025-079033)

(6) 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、ワークショップでの発表、各自のホームページなどで広く普及した。出前授業により高校生へのアウトリーチ活動も積極的に行った。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等を利用し、MODYLASをはじめとした開発アプリケーションの普及も推進した。今年度は、昨年の成果技術も含めて、ワークショップを6回開催した。

【参考文献】

1. Takuya Mabuchi, "Revealing the Anticorrelation Behavior Mechanism between the Grotthus and Vehicular Diffusions for Proton Transport in Concentrated Acid Solutions", *J. Phys. Chem. B*, 126, 3319-3326 (2022)

2-3. 活動(研究会の活動等)

研究会等 名称	開催日	概要
全体打合せ会議	令和6年4月～ 令和7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、打合せ会議を開催した。

研究会等 名称	開催日	概要
第2回 電極内不均一拡散勉強会	令和6年6月7日	<p><講演></p> <p>「固体高分子形電池内での物質輸送・電極反応への電極・電解質界面構造の影響」</p> <p>講師：株式会社 豊田中央研究所 エマージングエレクトロニクス研究部門</p> <p>陣内 亮典 氏</p>
第3回 電極内不均一拡散勉強会	令和6年12月6日	<p><プロジェクト報告></p> <p>「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」</p> <p><講演></p> <p>「PEFC 触媒層内のメゾ・マクロスケール計算」</p> <p>講師：九州大学大学院 工学研究院 化学工学部門 生産システム工学講座</p> <p>教授 井上 元 先生</p>
第4回「富岳」成果創出加速プログラム・政策対応利用課題シンポジウム「富岳百景」	令和6年12月25日	<p><講演></p> <p>「燃料電池の未来を切り開く、「富岳」を使った新しいシミュレーション技術」</p> <p><パネルディスカッション></p> <p>「科学は AI でどう進化する？ ～ AI for Science ～」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参加した。</p>
出前授業	令和7年1月8日	<p>高校1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。</p>
計算科学研究センター・計算物質科学スーパーコンピュータ共用事業合同ワークショップ	令和7年1月15日	<p><講演 (SCCMS 講演) ></p> <p>「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」</p>
第4回研究交流会	令和7年2月21日	<p><ポスターセッション></p> <p>“Elucidation of the dynamics of hierarchical proton diffusion in polymer electrolyte membranes”</p>

2-4. 実施体制

業務項目	担当機関	担当責任者
(1) 触媒層モデル構造の作成とその解析	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) プロトン移動の新手法開発・実施と、多孔質カーボン内部のプロトン分布の計算	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
(3) 粗視化ダイナミクスのための理論開発と実施	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) プロトンの量子効果を含む第一原理計算	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) 社会実装	①愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社 ②愛知県長久手市横道41番地の1 株式会社 豊田中央研究所	①トヨタ自動車株式会社 電動化・環境材料技術部 木村 将之 ②株式会社 豊田中央研究所 量子コンピューティング研究領域 吉川 信明
(6) 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	最近の研究から「大規模分子 動力学計算と新規動的モンテ カルロ法による大規模不均一 系の物質輸送に対する研究」	永井哲郎, 吉川信明, 陣内亮 典, 木村将之, 岡崎進	アンサンブル 26, 281-288 (2024).	2024/6/1
2	Theoretical study on rate- determining reactions for constructing self-assembling molecular cages controlled by distorted ditopic ligands	Yu Ichinose, Osamu Kobayashi, Tomomi Shimazaki, Shuichi Hiraoka, and Masanori Tachikawa	The Journal of Physical Chemistry C, 128(25), 10643- 10649 (2024)	2024/6/18
3	Theoretical study of short- range exchange interaction based on semiconductor dielectric function model toward time-dependent dielectric density functional theory	Tomomi Shimazaki, and Masanori Tachikawa	The Journal of Chemical Physics, 161(1), 014107 (2024)	2024/7/7
4	Deterministic Path Search Algorithm on Free-Energy Landscape using Random Grids	Tetsuro Nagai, and Koji Yoshida	Journal of the Physical Society of Japan, 93, 084805 (2024)	2024/7/22
5	Ultrafine Spatial Modulation of Diazapyrene- Based Two-Dimensional Conjugated Covalent Organic Frameworks	Zhuowei Li, Takahiro Tsuneyuki, Rajendra Prasad Paitandi, Takumi Nakazato, Masahiro Odawara, Yusuke Tsutsui, Takayuki Tanaka, Yoshihiro Miyake, Hiroshi Shinokubo, Makito Takagi, Tomomi Shimazaki, Masanori Tachikawa, Katsuaki Suzuki, Hironori Kaji, Samrat Ghosh, and Shu Seki	Journal of the American Chemical Society, 23497- 20507 (2024)	2024/8/8
6	Molecular Mechanistic Analysis of Liquid- Crystalline Polymers Composed of p- Hydroxybenzoic Acid I: Thermal Properties [cover]	Kazushi Fujimoto, Hiroaki Ishikawa, Minoru Shimooka, Toshihiro Kaneko, Susumu Okazaki	The Journal of Physical Chemistry B 2024, in publication	2024/12/1 9

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
7	Machine Learning Model to Predict Free-Energy Landscape and Position-Dependent Diffusion Constant to Extend the Scale of Dynamic Monte Carlo Simulations	Tetsuro Nagai, Nobuaki Yoshikawa, Ryosuke Jinnouchi, Masayuki Kimura, and Susumu Okazaki	Journal Chemical Theory Computation 21, 2598-2611 (2025)	2025/2/24

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	Gas diffusion in polymer electrolyte membranes studied using large-scale molecular dynamics and novel Monte Carlo methods (口頭)	Tetsuro Nagai (Fukuoka University), Susumu Okazaki (Yokohama City University)	2024 International Conference of Membrane and Chitosan Materials in Taiwan (2024 ICMCMT), Taipei, Taiwan	2024/7/5
2	Microscopic insights of gas diffusion in heterogeneous polyelectrolyte membranes obtained from new molecular simulation techniques (口頭)	Tetsuro Nagai (Fukuoka University), Susumu Okazaki (Yokohama City University)	Conference of the Korean Society for Chitin and Chitosan (KSCC) 2024, Yeosu, Korea	2024/8/22
3	Atomistic understanding of mass transport in heterogeneous systems via molecular simulation approaches (口頭)	Tetsuro Nagai (Fukuoka University), Susumu Okazaki (Yokohama City University)	International Joint Symposium Fukuoka University & University of Ulsan	2024/8/27 ~8/28

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
4	Dynamic Monte Carlo method enhanced by machine learning model to understand mass transport in heterogeneous medium. (口頭)	Tetsuro Nagai (Fukuoka University), Nobuaki Yoshikawa, Ryosuke Jinnouchi (Toyota Central R&D Labs), Masayuki Kimura (Toyota Motor Corporation), Susumu Okazaki (Yokohama City University)	EMLG-JMLG Annual Meeting 2024, Trieste, Italy	2024/9/12