

# 新奇ナノマテリアルの構造と特性に関する 大規模シミュレーション研究

プロジェクト責任者

藤澤 義和 (株)本田技術研究所

著者

古田 照実<sup>\*1</sup>, 伊藤 優基<sup>\*1</sup>, 市川 政夫<sup>\*1</sup>, 手島 正吾<sup>\*2</sup>, 南 一生<sup>\*2</sup>, 中村 賢<sup>\*2</sup>,

中村 壽<sup>\*2</sup>, 数納 広哉<sup>\*3</sup>

\*1 (株)本田技術研究所

\*2 (財)高度情報科学技術研究機構

\*3 (独)海洋研究開発機構

本研究は3年間(平成17年度～平成19年度)のプロジェクトとして平成17年9月に開始されたため、最終結果には至っていない。ここでは、全体の研究指針(背景と目的)と平成17年度の実施事項、実施内で得られた成果について報告を行う。本研究は、平成17年度 文部科学省「先端大型研究施設戦略活用プログラム」の一環として実施された。

キーワード: 燃料電池, 第一原理分子動力学, 水素貯蔵, 大規模シミュレーション, 地球シミュレータ

現代の自動車産業は、環境やエネルギー負荷の少ない革新的な自動車を生み出すことが求められている。この革新を支える最たるものは新材料の出現と考える。本研究は、計算科学により、革新的新材料開発を誘導し、また支援することを目的とする。本年度は、燃料電池自動車用 水素関連技術(水素貯蔵材料、プロトン伝導膜)に焦点をあて研究を実施した。その結果、水素貯蔵材料研究では、金属添加カーボンナノチューブの水素吸着機構を把握した。プロトン伝導膜の研究では、第一原理分子動力学によりプロトン伝導現象を再現した。

## 1. 背景及び目的

我が国の代表的産業である自動車産業は、グローバルな産業へと発展し、日本のみならず世界の社会システムに大きく貢献している。一方で、環境やエネルギーへの負荷が顕在化しつつあるため、自動車においても持続可能な社会の実現に向けた革新技術が求められている。この求められる革新技術は、先端技術を統合して実現されるが、その最たる重要基盤は新材料の出現にある。これまで、新材料開発ではその多くを実験等による経験的手法に頼ってきた。しかし、近年の材料研究では、構成元素の多種化及び基本分子や結晶構造の複雑巨大化に伴い従来の実験経験的研究手法の限界も明確になってきている。また、高性能スーパーコンピュータを利用したナノレベルからの計算材料科学による新奇材料研究の試みも行われている。このような背景の中、本研究は、元素の多種化及び構造の巨大化に対応可能な地球シミュレータを活用し、計算科学から誘導する材料開発法の有用性を検証すると共に、革新的な自動車を実現し得る新奇材料の創出を目的として着手した。初年度は地球シミュレータでの大規模シミュレーションの実施環境を整備するこ

とと、自動車にとっての重点将来技術である「燃料電池を中心とした水素関連技術領域」に焦点をあて検討を開始した。

## 2. 計算環境の整備

### 2.1 大規模シミュレーションへのモデル戦略

水素貯蔵、プロトン伝導において、水素は広い自由空間を飛び回りながら他原子と断続的に相互作用し、吸着・脱離・伝導・拡散の各種反応現象を生じる。このような原子・分子状態をモデル化するには、多数の原子、広大な空間、反応現象の追跡のための長時間計算が必要となる。また複雑な反応現象を扱うため第一原理計算手法も必要となる。本研究では、特に、第一原理分子動力学計算を用いるが、この計算手法を適用するにあたり以下に示す要件がある。

- 1) 水素の挙動を精度良く再現するための数千から数万ステップに及ぶ長時間計算を現実的な時間で実施できること
- 2) 水素がガスとして運動するための広い真空空間(固体と比較し最大数百倍の計算空間)を扱えること
- 3) 遷移金属を含む系では精度の高い擬ポテンシャルと組み合わせた平面波基底関数が扱えること
- 4) 初期条件に拘わらず、解が収束する様なロバストな計算アルゴリズムを持つこと

こうした要件を満足する高性能な計算手法は世界的にまだ研究開発途上にある。そこで、このような要件を満たす新規シミュレーション・モデルを開発することも念頭に置き、計算パッケージPWscf [1] を供試モデルとして選定した。PWscfを用い、大規模シミュレーション研究を進めつつ、新規モデル設計・開発への足掛かりとした。(PWscfは厳格な計算アルゴリズムと高精度擬ポテンシャルを用いており、ナノ材料開発などで世界中の多くの研究者に使われ、VASP, SIESTA, CPMD等と並び、信頼性が高いとされているものの一つ。)

2.2 地球シミュレータへの供試モデルの最適化

平面波基底を用いた密度汎関数法によるPWscfを地球シミュレータで利用するために、モデル構造及びプログラム性能を仔細に分析し、地球シミュレータへのモデル最適化を実施した。メモリに関して、頻繁に参照する擬ポテンシャルのデータを(1)各プロセッサのメモリに独立に格納するタイプ、(2)プロセッサに分散して格納するタイプ、2通りのコード開発を行った。大規模計算に対応した分散型の場合、通常は、分散して格納したデータを集めるための通信時間により並列処理速度の低下が生じるが、非同期通信法を用いて計算と通信を同時平行的に処理し通信時間を省いた。並列に関しては、波動関数 $\Psi(G, \gamma)$ ( $G$ :波数、 $\gamma$ :バンドインデックス)が2変数間( $G$ :逆格子変数 $\leftrightarrow R$ :実格子変数 $R$ )の変換で高速フーリエ変換(FFT)を用いるが $G$ で並列化する場合頻繁に通信が発生するため、FFTで通信が発生しない $\gamma$ で並列を行った。一方、 $\gamma$ 並列により行列計算部分では通信が発生するため、(1)通常通信でバンド $\gamma$ から波数 $G$ へデータ構造変換をし、行列計算に適した構造にした $G$ 並列法、(2)行列計算と平行して非同期通信法で隠蔽できる程度のデータを複数回送り通信時間を隠蔽する $\gamma$ 並列法、の2通りのコード開発を行った。今期のコード開発では、メモリに関しては(1)の独立収納タイプ、並列に関しては、(2)のFFTのバンド $\gamma$

並列の後、バンド $\gamma$ から波数 $G$ へ変換し、行列計算は $G$ 並列を行った、 $\gamma$  &  $G$ 並列法で性能を得ることができた。

単層炭素ナノチューブを用いた最適化コードの計算結果をTable 1に示す。並列化率0.99529、20ノードでピーク性能の32%を得た。高速化が得られた理由として、コードの最適化により逐次FFTライブラリ、行列積に関するblasライブラリについてそれぞれピーク性能の約50%、80%が得られたことが挙げられる。地球シミュレータではノード内並列を取り入れることにより、通信時間が短縮できるために、20ノード以上でさらに高性能化が期待できる。今期は20ノードまで最適化したPWscfを利用し、以下の材料シミュレーションを実施した。

3. 材料シミュレーション研究

3.1 水素貯蔵機構の研究

燃料電池自動車において重要材料となる水素貯蔵材料について、その機構解明と開発・設計をめざした。既に、Tiを付着させた単層炭素ナノチューブが極めて優れた水素貯蔵能を持つことがNIST(米国国立標準技術研究所)より報告されている[2]が、このメカニズム・水素挙動等が開発に結びつくほどには詳細に明らかにされてはいない。そこで、初年度は、この現象の解析と詳細な現象理解に重点をおきシミュレーションを実施した。計算モデルとしてSWNT(8,0)を用い、この表面に1個の金属原子を配置した場合について、最大水素吸着量、吸着エネルギー、各種結合距離の評価を行った。今回は金属元素としてTiとScを選択した。計算モデル例をFig. 1に、計算結果をTable 2に示した。

本シミュレーション結果より推測される水素吸着機構の概念図をFig. 2に示した。通常時、添加金属はSWNTと結合電子を共有しているが、水素の吸着によりこの電子が水素側

Table 1 最適化PWscf計算性能。(1CPUあたりの計算速度)

CPU	計算時間 [sec]	計算速度 [Gflops]
80	136.172	2.998
160	87.142	2.578

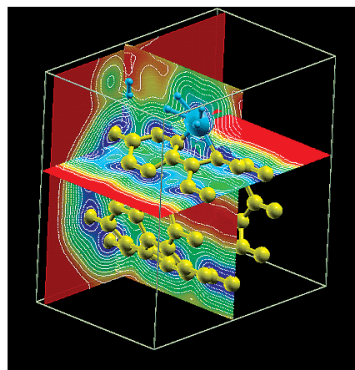
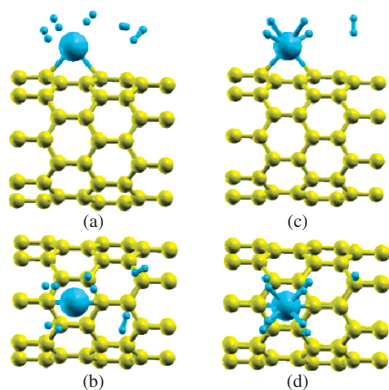


Fig. 1 (a), (b)はSWNT+Tiモデルの初期原子配置のサイド、トップから見た図、(c), (d)は構造安定化後のサイド、トップ面図。右図は空間電荷密度。計算条件:空間のメッシュ数(100,100,72)、波数 $G = 167$ 個、バンド数=75、Ti:1, C:64, H:10。

Table 2 計算結果。

添加元素(Mx)	最大水素吸着数	水素吸着エネルギー	SWNT-Mx距離 (水素吸着前)	H-H距離
Ti	4	900meV/H <sub>2</sub>	0.235nm (0.220nm)	0.086nm
Sc	4	300meV/H <sub>2</sub>	0.240nm (0.230nm)	0.077nm

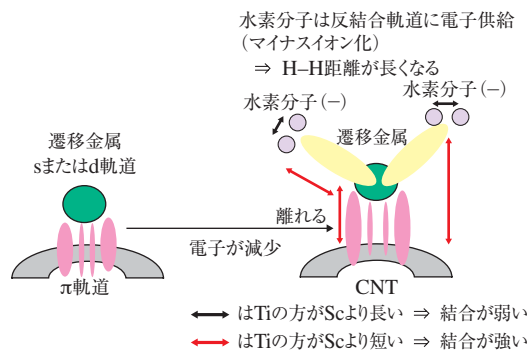


Fig. 2 水素吸着機構の概念図。

へ移動する(charge transfer)。この電子移動を一要因として水素分子の吸着が生じているものと考えられる。この水素吸着力はd電子が1つ多いTiの方がより大きい。このため、水素への電子移動量が添加金属の価電子数の影響を受けているものと推測される。今回の結果・傾向から、水素貯蔵性能向上の指針として、1) 価電子数のより多い金属を用いる 2) 金属原子周囲への吸着を示すことから吸着量を維持するには単原子を孤立して配置するなどが考えられる。

3.2 プロトン伝導メカニズム解析

燃料電池自動車の発電スタックにおいて重要材料となるプロトン伝導膜について、その機構解明と開発・設計をめざした。本年度は、まず既存の膜材料であるNafion®[3]の第一原理分子動力学計算によるプロトン伝導の解析を実施し、含水率と温度をパラメータとして、プロトン移動度の比較を行

なった。計算にあたっては、計算時間の関係からFig. 3に示すようにプロトン伝導に直接かかわる側鎖部分だけを扱い、含水率(スルホン基あたりの水分子数)を3, 6, 12と変化させた(Fig. 4)。電子状態の計算にはウルトラソフト擬ポテンシャル、Slater交換PW91 相関汎関数を用い、カットオフエネルギーを32Ryとして計算した。分子動力学計算については単位step当たりの積分時間を0.2 fsとし、NPTアンサンブルのもと1.5ps (7500step)の計算を実施した。

Fig. 5にプロトンの移動時間と含水量、温度の関係をまとめた。この結果より、1) 温度上昇に伴いプロトン転移時間が短くなる、2) 含水量の増加に伴いプロトン転移時間が短くなる、という2点について定性的傾向が実験事実を再現していることがわかる[4]。これより、プロトン伝導現象において第一原理分子動力学計算による解析が有効であることが示唆された。今後は様々な電解質材料やより大規模な系への適用を進め、より高機能な膜材料の理論設計を目指していく。

4. まとめ

地球シミュレータを用いた大規模シミュレーションによる新奇ナノ物質の探索、把握およびその新手法の開発を目指し、第一原理モデル最適化とそれを応用した材料計算研究を実施した。その結果、大規模シミュレーション向けのモデリング設計に必要な情報が得られたとともに、水素関連材料シミュレーションから、水素の吸着・離脱・輸送等に関する特性、機構等が明らかになった。これらより、大規模シミュレーションが新奇材料開発・設計に有力な手法となりうる可能性が示された。今後、更なる高機能手法の開発・整備を

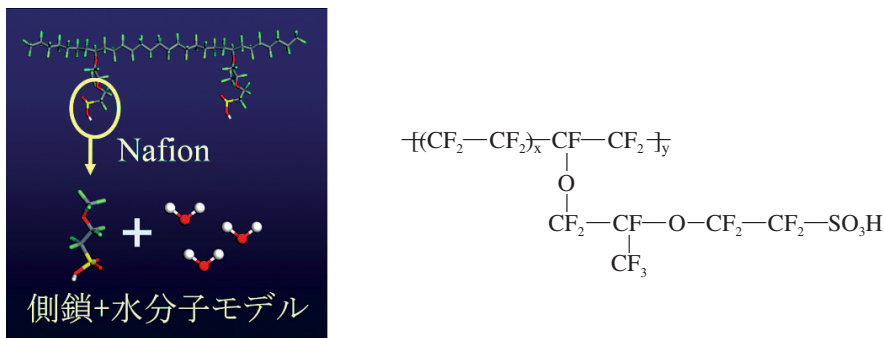


Fig. 3 基本モデルの構成とNafion®膜の分子構造。

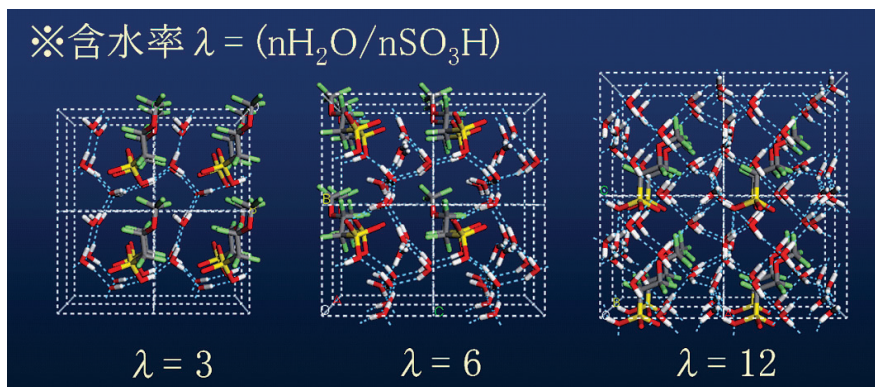


Fig. 4 計算モデル(単位セルを8倍表示)。

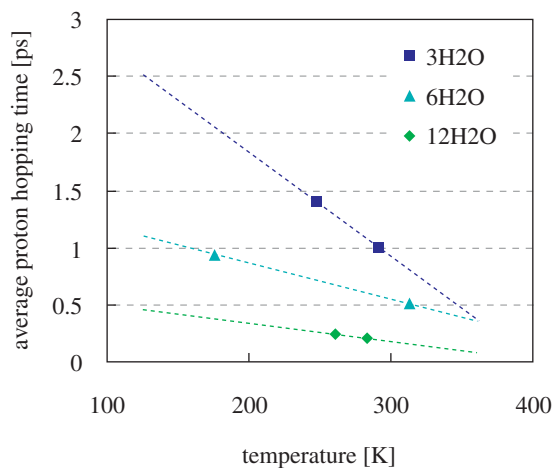


Fig. 5 各含水率における、0~1.5ps 間の平均プロトン転移時間の温度変化。

行うことで、材料研究の強力かつより一層の加速が期待できる。一方、現実場を想定した大規模計算を実施するにあたり、本研究で生じた様な課題・問題点が将来の大型計算機で解決され、数々の材料研究・開発の一助となれば幸いである。

#### 謝辞

本研究にあたり、多大なご助言およびご指導をいただきました独立行政法人海洋開発機構地球シミュレータセンターの関係各位ならびに信州大学・遠藤守信教授に深謝いたします。

#### 参考文献

- [1] Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati and DEMOCRITOS National Simulation Center, Trieste. (<http://www.pwscf.org>)
- [2] T. Yildirim<sup>1</sup> and S. Ciraci<sup>2</sup>; *PRL*. **94**, (2005) 175501.
- [3] K.A. Mauritz and R.B. Moore, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4535.
- [4] M. Cappadonia, *et al.*, *Solid State Ionics* **77** (1995) 65.

# Large-scale Simulation for Designing the Structure and Property of Novel Nano-material

Project Representative

Yoshikazu Fujisawa     Honda R&D Co.,Ltd.

Authors

Terumi Furuta <sup>\*1</sup>, Yuuki Ito <sup>\*1</sup>, Masao Ichikawa <sup>\*1</sup>, Syogo Tejima <sup>\*2</sup>, Satoshi Nakamura <sup>\*2</sup>,  
Issei Minami <sup>\*2</sup>, Hisashi Nakamura <sup>\*2</sup> and Hiroya Suno <sup>\*3</sup>

\*1 Honda R&D Co.,Ltd.

\*2 Research Organization for Information Science & Technology (RIST)

\*3 Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC)

It is expected for automobile industries to produce the innovative vehicles that will dramatically reduce load to energy demand and environment problem. By this reason, appearance of novel material is realized to be the most influential supportive for the innovation works. The objective of this research is developing the novel materials through computational science and engineering. We have been focusing on material properties for hydrogen storage and proton exchange membrane by the first principle calculations. We found that a hydrogen absorbing mechanism on the carbon nanotube modified with transitional metal and proton transport phenomena in a proton exchange membrane were both well simulated and revealed by the first principle electronic state and molecular dynamics calculations. The time to solve the first principle model has been reduced by optimization of the model with the parallel and vector processing for the utilization of the earth simulator.

**Keywords:** Fuel Cell, First-principle molecular dynamics, Hydrogen Storage, large-scale simulations, Earth Simulator