

# 電気化学界面シミュレーションで加速する 材料開発：HPCの産業利用を目指して

筑波大学計算科学研究センター

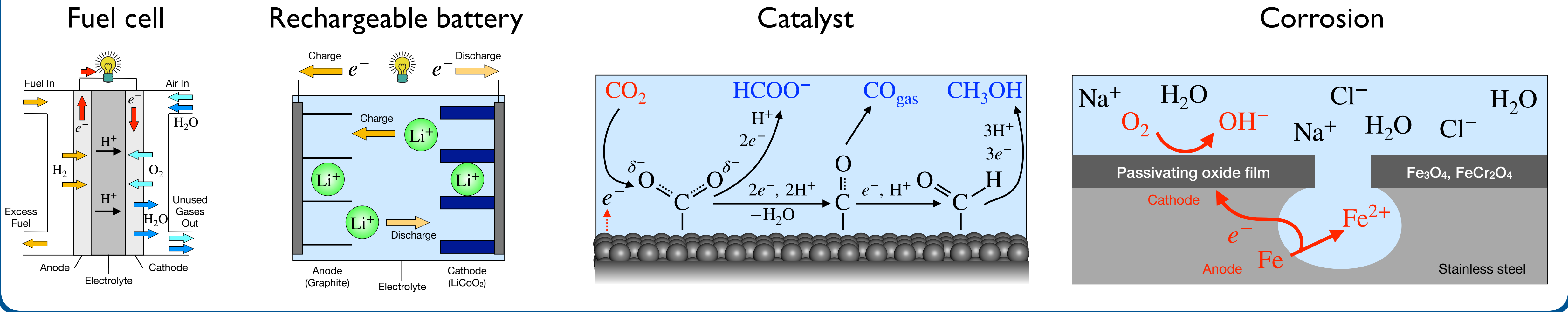
大谷 実

# 講演のアウトライン

- 電気化学界面/電気化学反応の重要性
- 電気化学界面を扱うためのシミュレーションプラットフォームの構築
- コンソーシアムを活用したシミュレーション技術の社会実装
- HPCの活用とシミュレーション技術の維持・発展

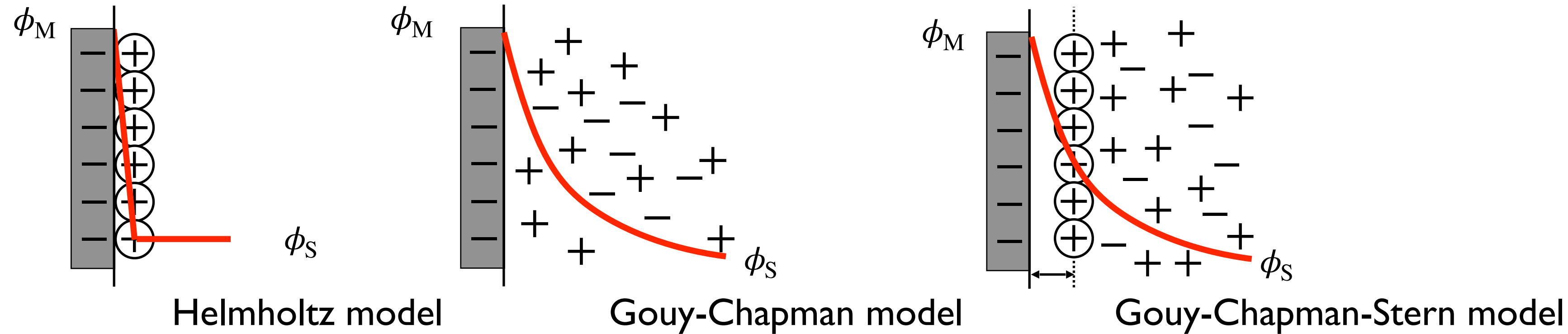
# 学術的・産業的に重要な電気化学界面

## Chemical reactions at the electrode/electrolyte solution interfaces

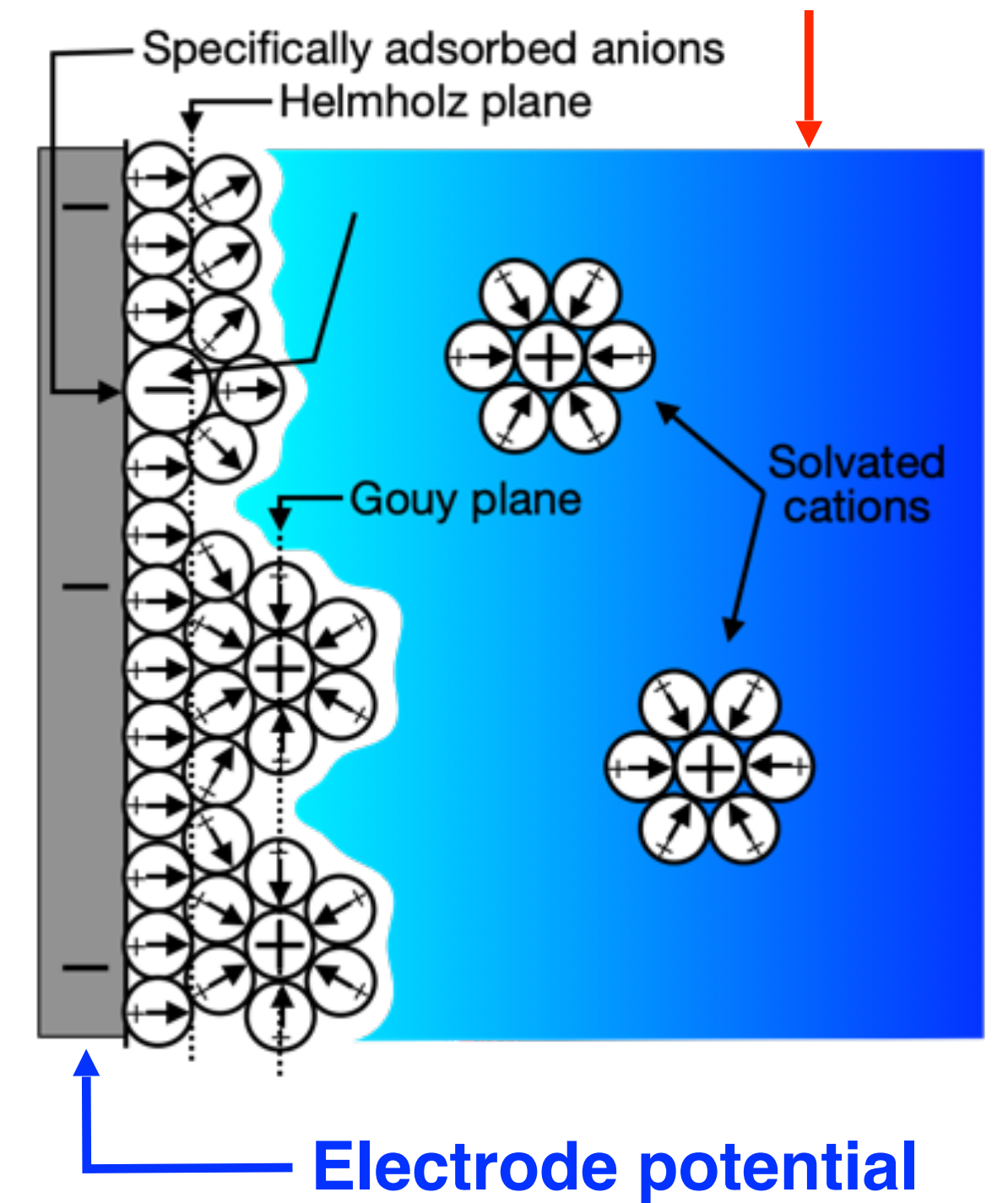


- 電池、燃料電池、構造材料などの多くのデバイスにおいて、電気化学界面はデバイスの電氣的、化学的、機械的特性に直接影響を与え、その結果、性能や耐久性に影響を及ぼす。
- 機能性デバイスの設計や最適化において、電気化学界面を理解し制御することが重要であり、これにより性能が向上し、寿命が延び、環境への影響が軽減される。
- 電気化学反応は、電気二重層 (electric double layer: EDL) の構造や溶媒和効果によって大きく影響を受ける。

# 電気二重層(EDL)の理解が不可欠



Screening by electrolytes



**Helmholtz**<sup>42,43</sup> describes the distribution of charges at the interface between a conductor and an electrolyte solution as a capacitor (Helmholtz layer).

**Debye and Hückel**<sup>46</sup> propose a linearized solution to the PB distribution (valid for small potentials).

**Grahame**<sup>48</sup> proposes that some ionic (losing at least partially their hydration shell) or uncharged species penetrate the Helmholtz layer and specifically adsorb to the surface. Thus, further separating the Stern layer in inner Helmholtz (locus of the centres of the specifically adsorbed ions) and outer Helmholtz layers (locus of the centres of the non-specifically adsorbed hydrated ions).



**Gouy**<sup>44</sup> and **Chapman**<sup>45</sup> notice that the capacitance is not constant and, thus, propose a model in which the interplay of electrostatics and thermal randomization causes the charges on the solution side to be distributed according to the Poisson-Boltzmann (PB) distribution and, thus, not on a single layer but over a finite thickness (diffuse layer).

**Stern**<sup>47</sup> notices that the Gouy-Chapman model fails in describing capacitance measurements at high charges or potentials and, thus, combines the Helmholtz and Gouy-Chapman models for the description of the electrical double layer (from now divided in the Stern (previously Helmholtz) and diffuse layers). This model accounts for the ions' finite size and possible hydration.

**Conway, Bockris and Ammar**<sup>49</sup> notice that the dielectric constant of water in the diffuse layer must be a function of distance from the surface and provide an analytical expression.  
**Bockris, Devanathan and Müller**<sup>50</sup> introduce the BDM model that accounts for a different dielectric constant in the first and second water layers at the interface.

高度なEDLモデルが必要!  
界面での電気化学反応には、密度汎関数を用いた高精度な計算が不可欠

# 講演のアウトライン

- 電気化学界面/電気化学反応の重要性
- 電気化学界面を扱うためのシミュレーションプラットフォームの構築
- コンソーシアムを活用したシミュレーション技術の社会実装
- HPCの活用とシミュレーション技術の維持・発展

# シミュレーションプラットフォームの開発



<https://www.quantum-espresso.org/>

2003年頃から、電気化学的な界面反応と電気二重層 (EDL) を記述するための一連のシミュレーション技術を開発してきた。

**1. Strong electric field in Helmholtz layer**

**ESM method**

Phys. Rev. B 73, 115407 (2006)

**2. Bias potential control**

**Constant- $\mu_e$  method**

Phys. Rev. Lett. 109, 266101 (2012)

**3. Screening in diffuse layer**

**ESM-RISM method**

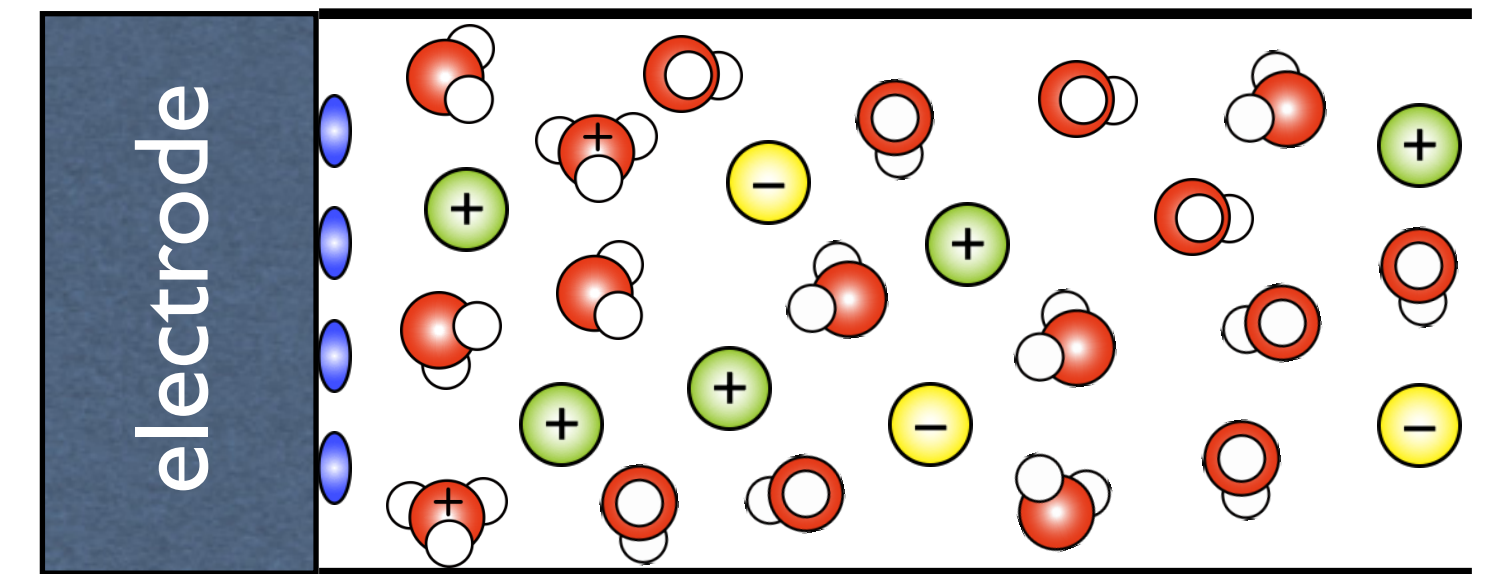
Phys. Rev. B 96, 115429 (2017)

**4. Reference electrode potential**

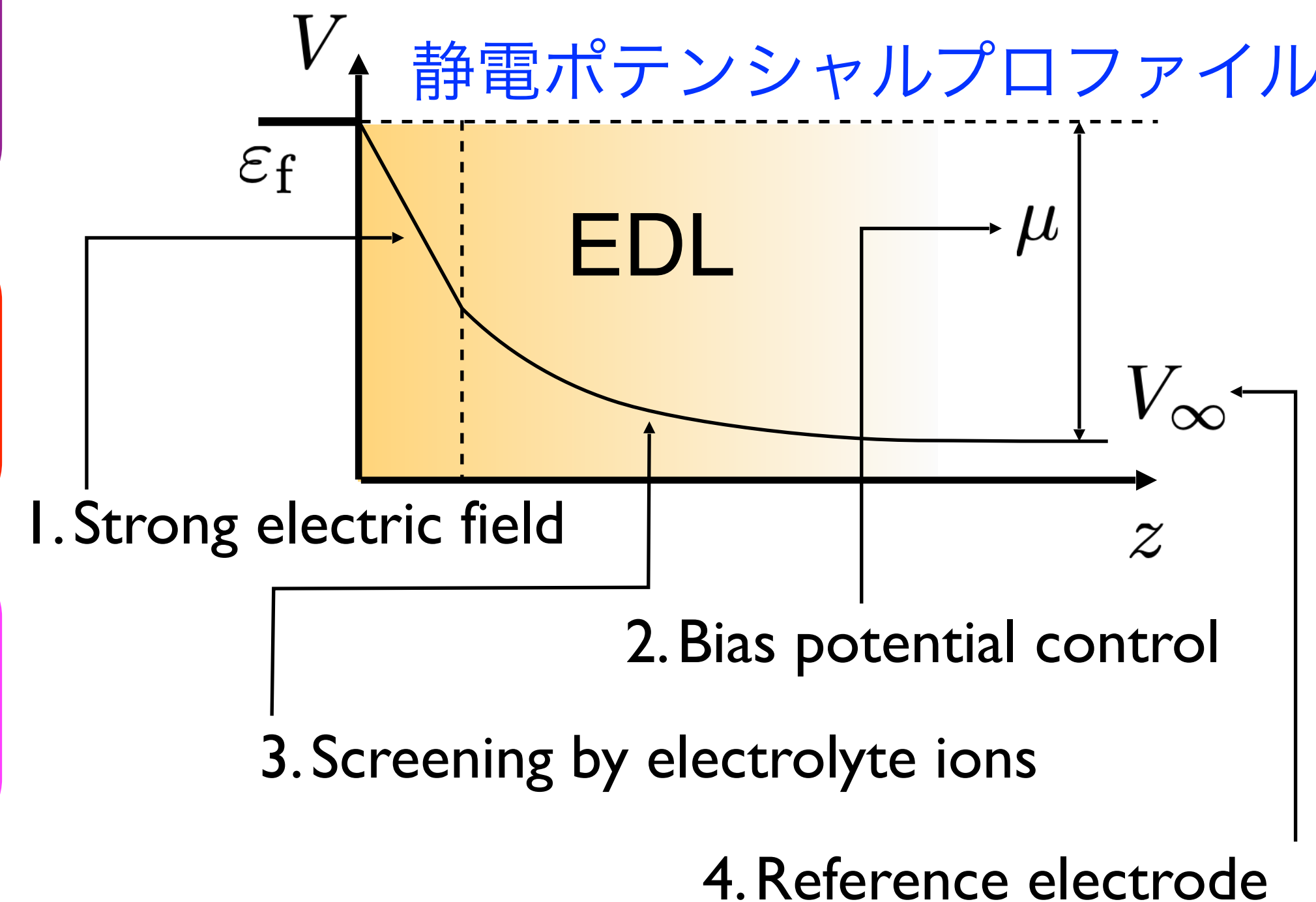
**Inner potential method**

Phys. Rev. Mater. 2, 095801 (2018)

電気化学界面モデル



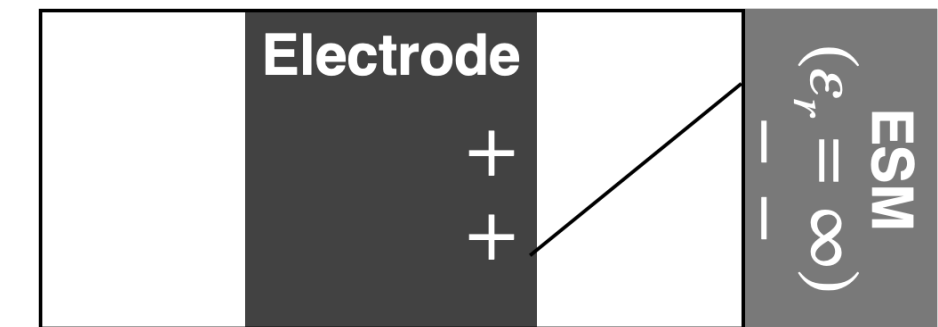
静電ポテンシャルプロファイル



# シミュレーションプラットフォームの開発

ESMモデルでは、電極上の過剰な電荷からの電場を遮蔽するために、誘電率で特徴付けられる連続媒質を使用する。しかし、本質的にはこの電場を遮蔽する任意の連続媒質を導入することができる。従って、様々な高度なモデルと融合可能。  
→ 古典的な溶液理論のReference Interaction Site Model (RISM) を導入することで、より現実的な固液界面のモデリングが可能となった。

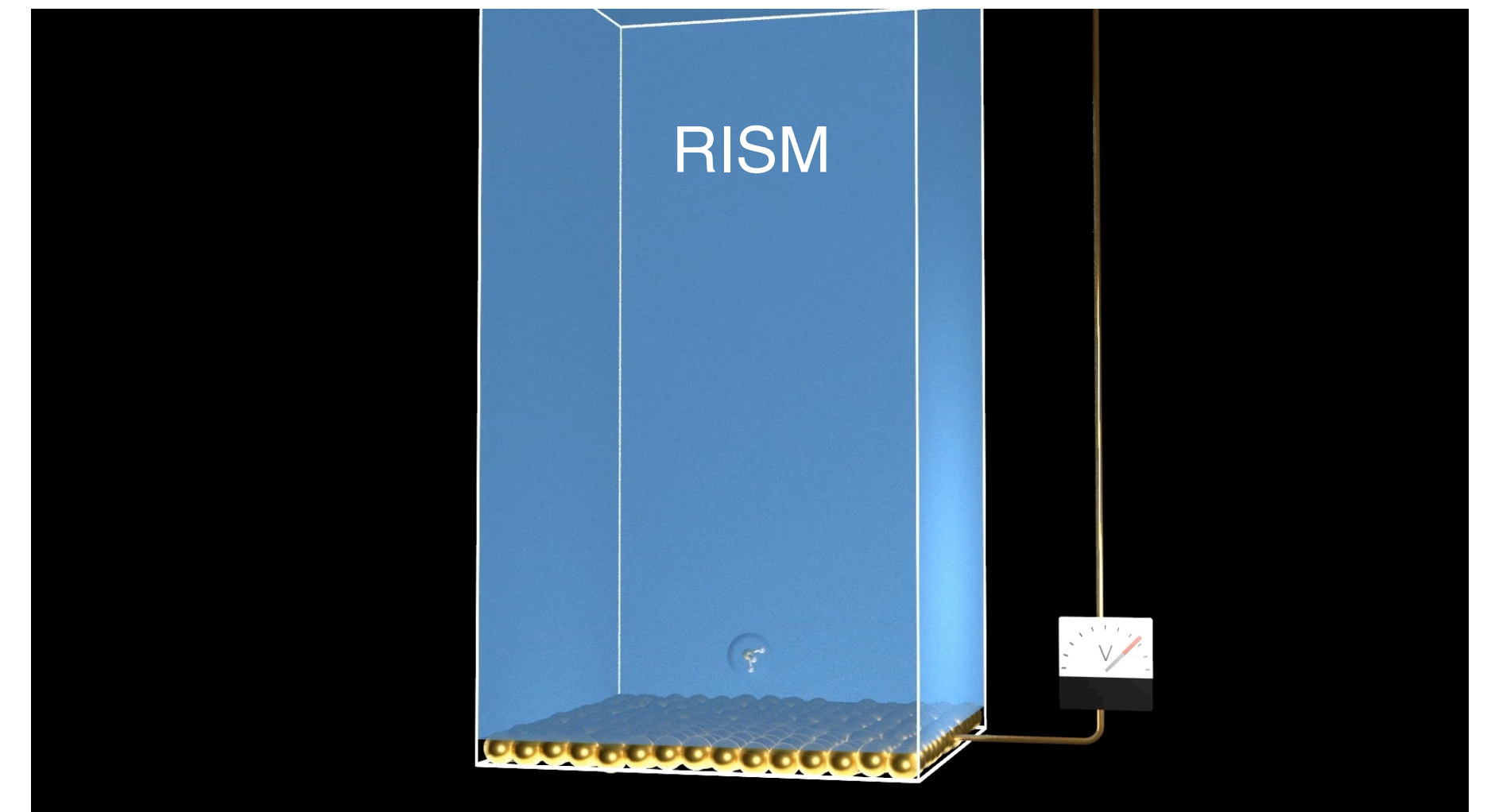
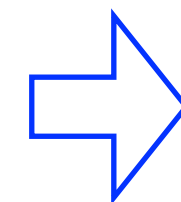
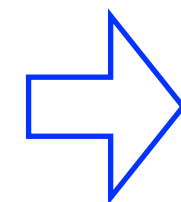
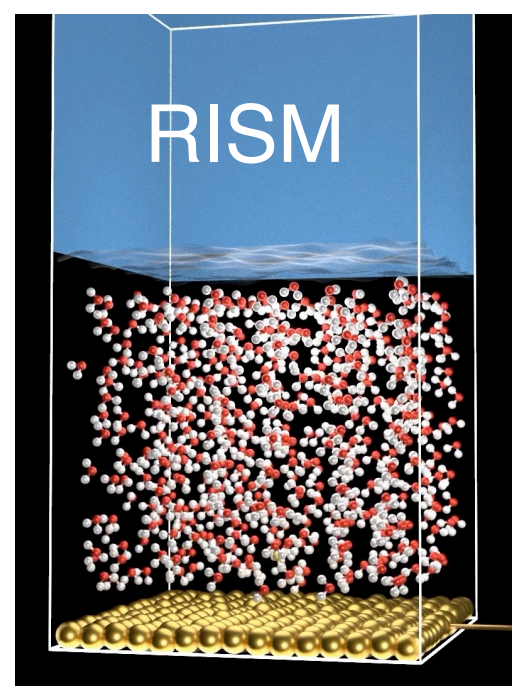
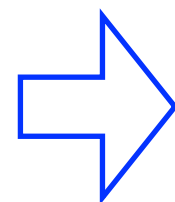
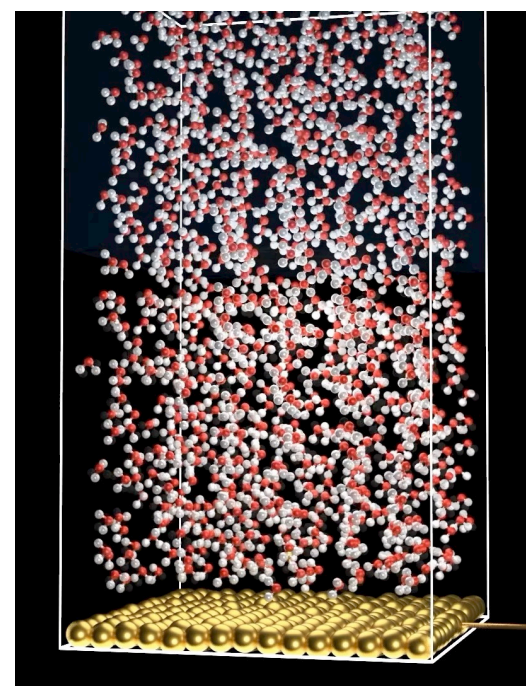
## ESMモデル



## 3. Screening in diffuse layer

## ESM-RISM method

Phys. Rev. B 96,115429 (2017)

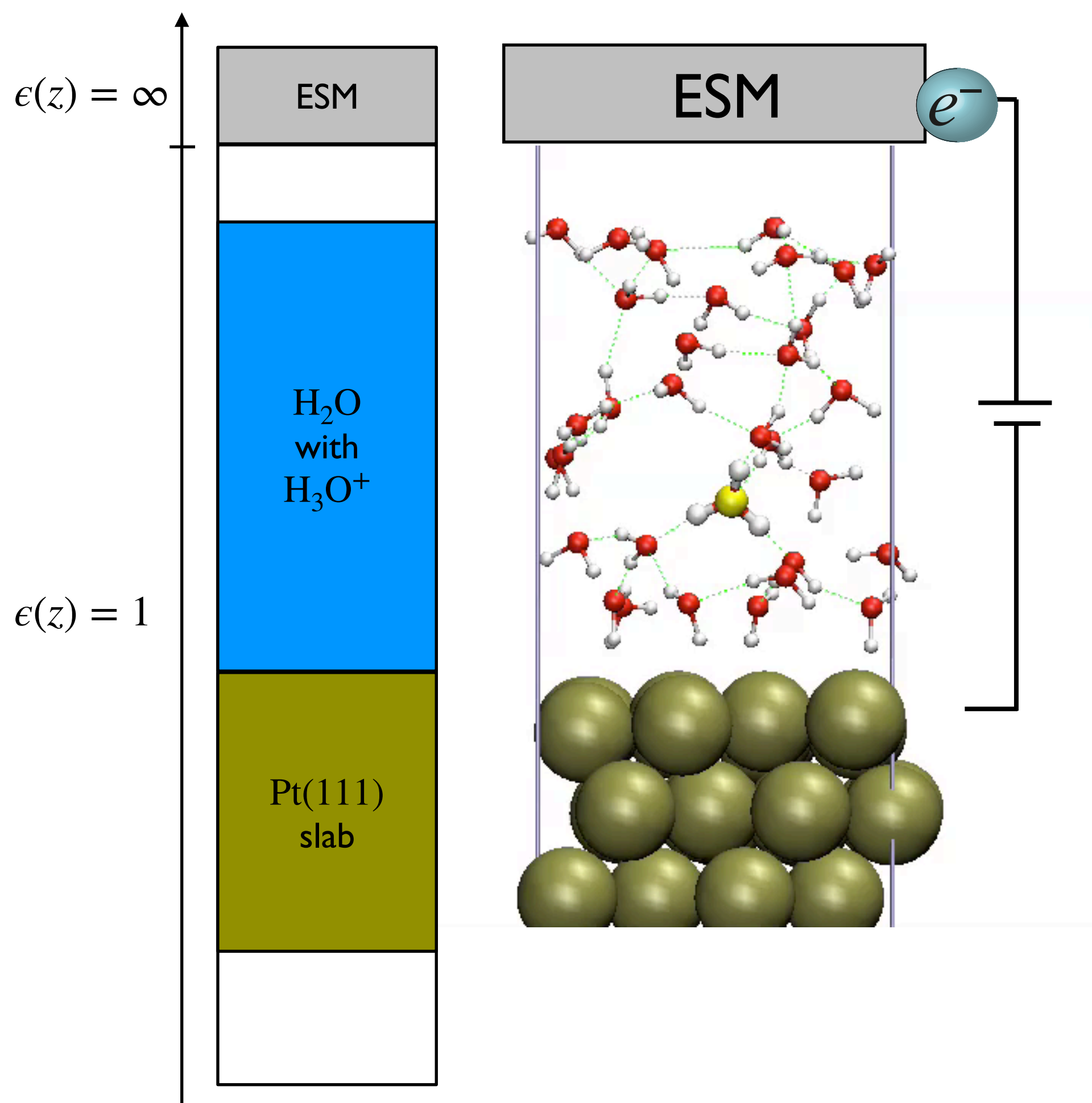


Full DFT model

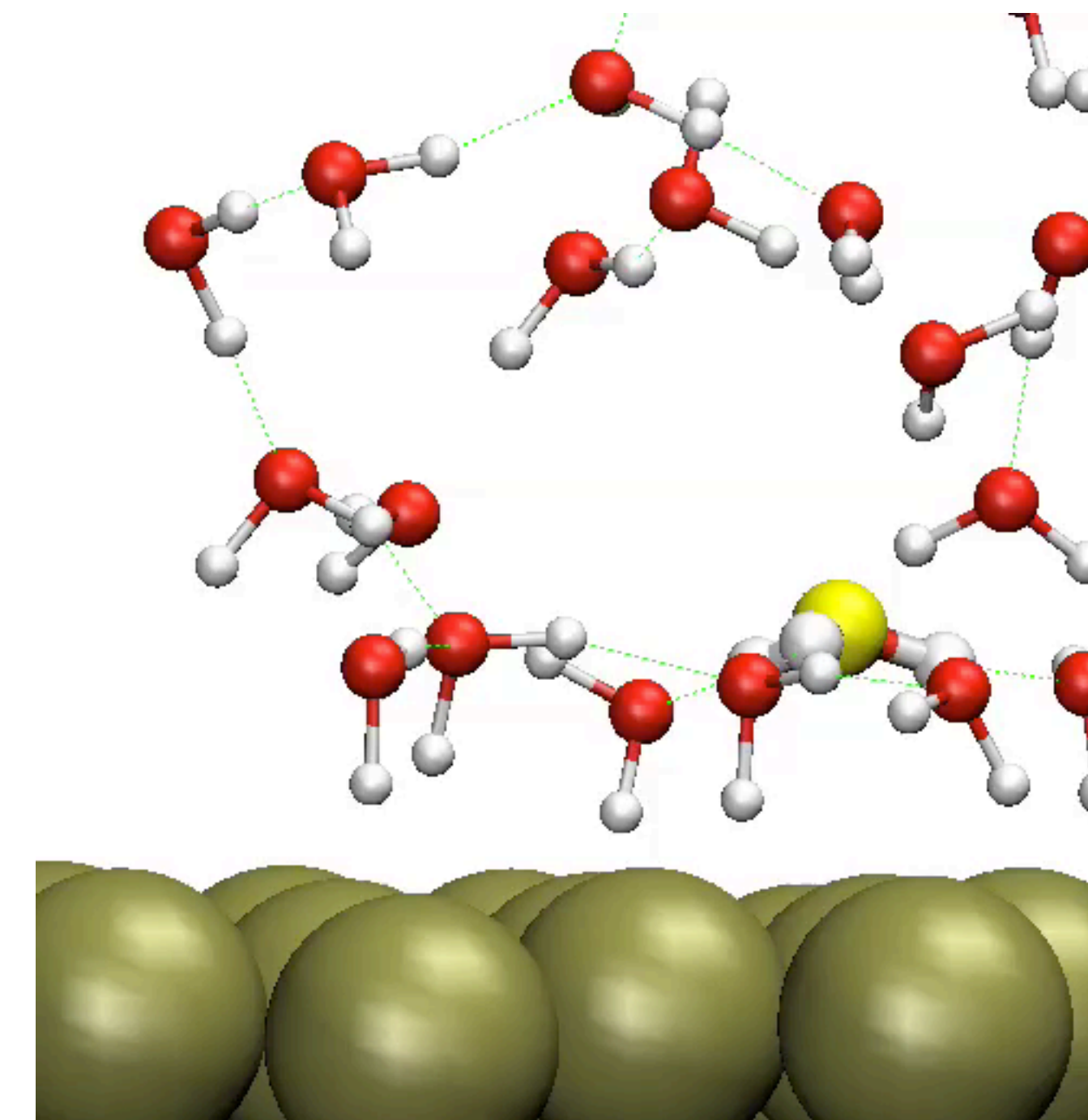
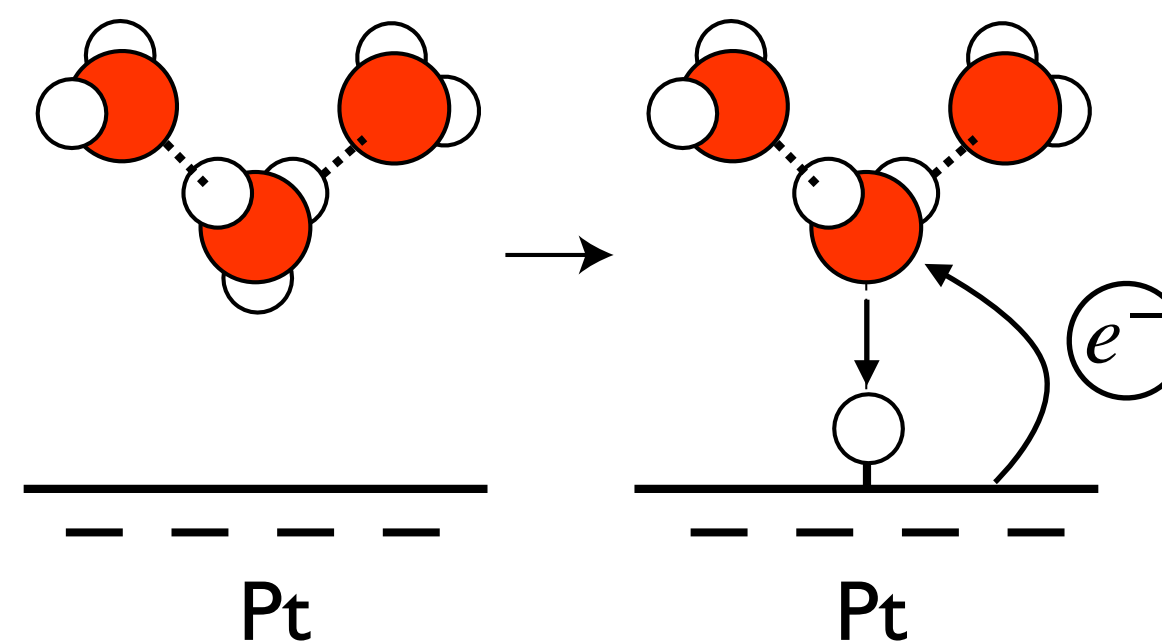
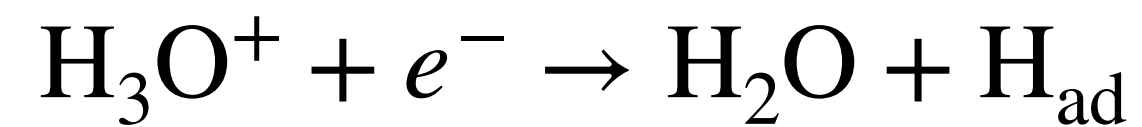
DFT + RISM hybrid model

# [応用例] Pt(111)表面への水素吸着の直接シミュレーション

$$G^{(ii)}(\mathbf{g}_{\parallel}, z, z') = \frac{4\pi}{2g_{\parallel}} e^{-g_{\parallel}|z-z'|} - \frac{4\pi}{2g_{\parallel}} e^{-g_{\parallel}(2z_1-z-z')}$$



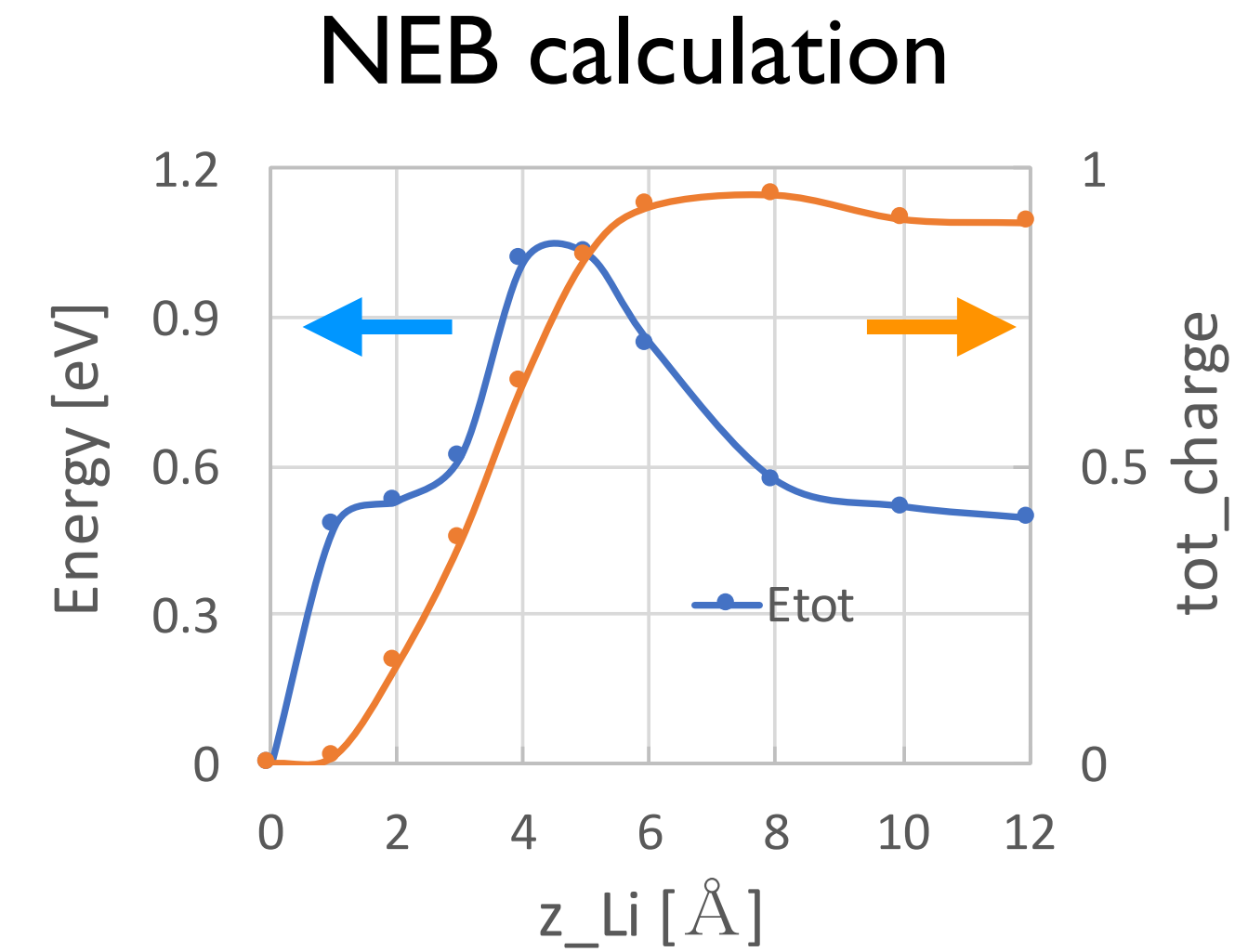
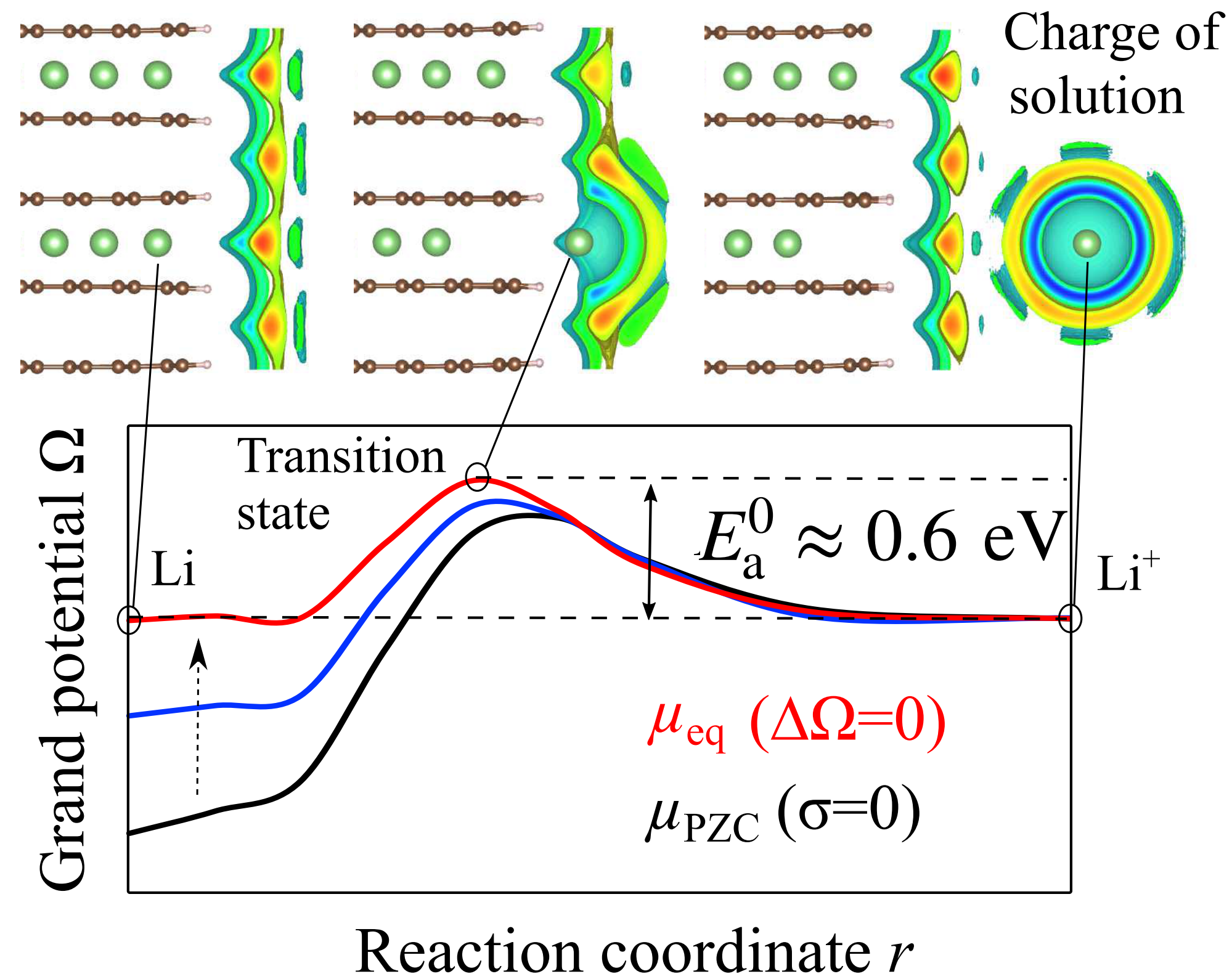
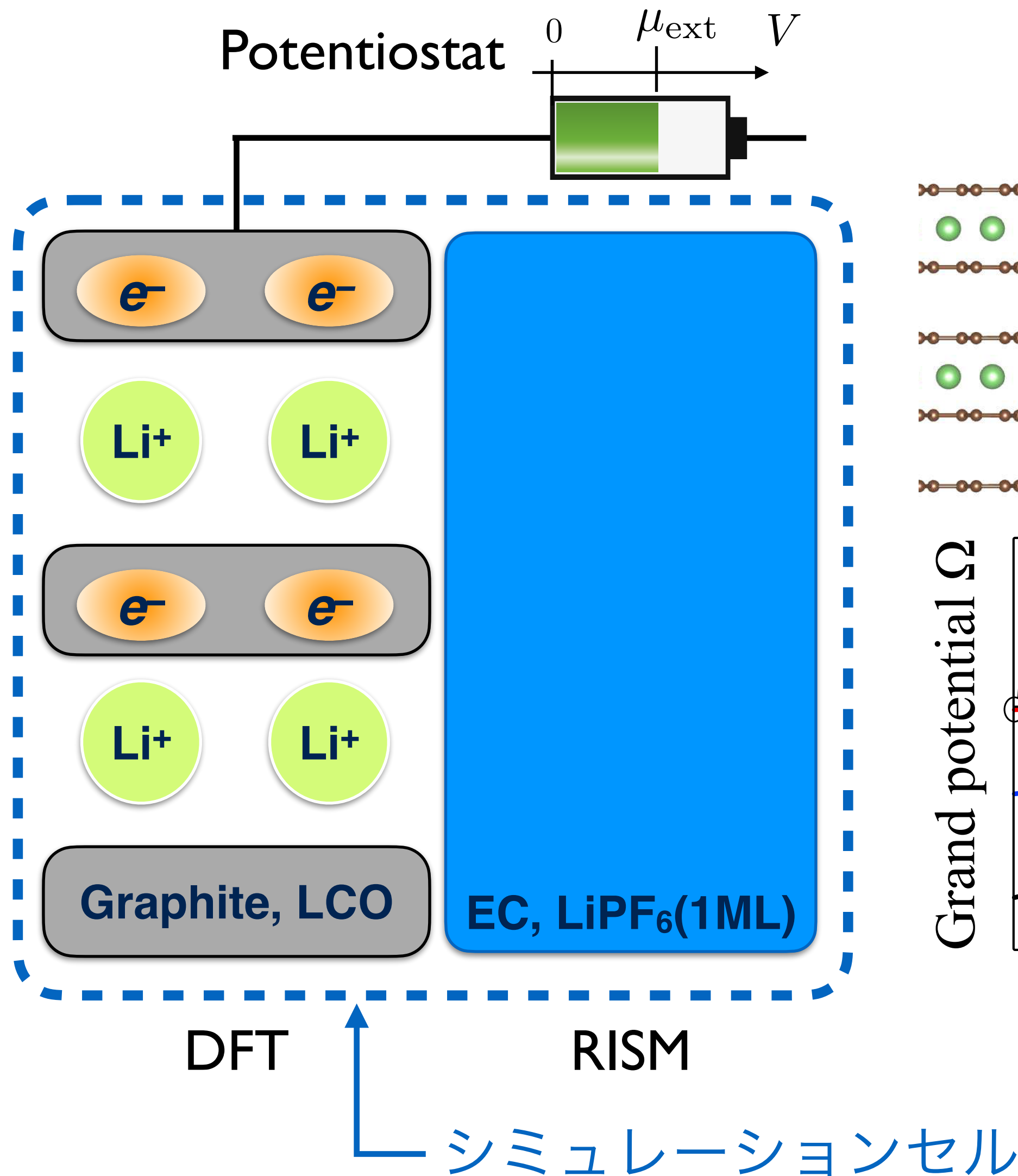
Volmer reaction





# [応用例] リチウムイオン電池の溶媒和/脱溶媒和のシミュレーション

J. Haruyama, MO, et.al., J. Phys. Chem. C, **122**, 9804 (2018)



脱溶媒和の活性化エネルギーは実験とよく一致

# 講演のアウトライン

- 電気化学界面/電気化学反応の重要性
- 電気化学界面を扱うためのシミュレーションプラットフォームの構築
- コンソーシアムを活用したシミュレーション技術の社会実装
- HPCの活用とシミュレーション技術の維持・発展

# 電気化学界面シミュレーションコンソーシアム

Electrochemical Interface Simulation (EIS) consortium



産総研コンソーシアム

2015年(19社)  
2016年(23社)  
2017年(23社)

一般社団法人

2018年(26社)  
2019年(26社)  
2020年(21社)

2021年(26社)  
2022年(25社)  
2023年(25社)

2024年(30社)

代表理事：大谷 実  
(筑波大学)

理事：坂牧 隆司  
(X-Ability)

理事：西原 慧径  
(アドバンスソフト)

理事：桑原 理一  
(ダッソー・システムズ)

計算科学振興財団 (チュートリアル用計算リソース提供)

「京」 (コンソーシアム型課題) 「富岳」 (法人として課題参加)

クロスアビリティに運営委託 自主運営

↑ 筑波大に異動

学際領域展開ハブ形成プログラム ↑ 採択 (法人として参画)

「AI時代における計算科学の社会実装を実現する学際ハブ拠点形成」

プロジェクト期間：10年 筑波大とコラボレーション可能

# EISコンソーシアム設立の経緯

2013年11月21日

第7回CMSI産官学連続研究会

「電気化学系の第一原理シミュレーションから分かったこと・分かること ～高性能電池開発へ向けて～」

参加者93名

2014年10月29日

コンソーシアム設立説明会

2015年4月1日

電気化学界面シミュレーションコンソーシアム設立  
(産総研コンソーシアム)

対象とする系

- ❖ 一次電池や二次電池、燃料電池や太陽電池、コンデンサなど  
(電気・光・化学エネルギー間の相互変換デバイス)
- ❖ センサー、電解コンデンサ、電気化学FET  
(エレクトロニクス・スピントロニクス)
- ❖ 腐食・防食、メッキなど  
(構造物、機械部品等→レジリエントな社会)

# EISコンソーシアム設立の目的

## 基礎研究

- 電気化学界面への関心の高まり
- 電気化学界面シミュレーション技術の進歩
- 計算機リソースの増大
- ➔ 電気化学界面のリアルなシミュレーション (第一原理計算) が実現可能に



## 開発現場

- シーズとニーズのミスマッチ
- シミュレーションモデル構築の難しさ
- 計算リソース確保の難しさ
- ➔ 電気化学界面の関わる現象への第一原理シミュレーションの裾野は拡大可能

- ❖ 産学官の研究現場で開発・利用されている様々な電気化学界面シミュレーション技術を、電気化学デバイスの研究開発に携わる技術者及び研究者へ普及する
- ❖ 基礎研究からものづくりの現場まで利用可能なシミュレーション技術基盤における知見・問題等について情報交換等を行い、電気化学界面シミュレーション技術を進展させ、関連産業の発展に寄与することを目的とする
- ❖ 開発現場のニーズをシミュレーション技術にフィードバックすることを目指す

# 産業界への普及を目指した取り組み

更新：2021.6.15

電気化学界面シミュレーション

本コンソーシアムは、電気化学界面シミュレーション (Electrochemical Interface Simulation: EIS) 技術の普及を目指した産学官連携組織です。

電気化学界面シミュレーション技術を普及し、高性能デバイス開発 (電池・キャパシタ・電気メッキ・腐食・防食・電気化学センサー) を促進することを目指します。

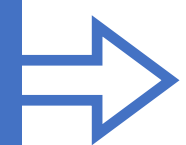
法人会員一覧 (2021年度五十音順)

- 一般財団法人材料科学技術振興財団
- 一般財団法人電力中央研究所
- オルガノ株式会社
- 株式会社クレハ
- 株式会社コベルコ科研
- 株式会社GSユアサ
- 株式会社デンソー
- 株式会社東レリサーチセンター
- 株式会社豊田自動織機
- 株式会社フジミンコーポレーテッド
- 株式会社本田技術研究所
- 株式会社村田製作所
- 計測エンジニアリングシステム株式会社
- JNC石油化学株式会社
- シュレーディンガー株式会社

<http://eisconsortium.org>

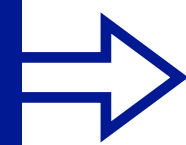
- 企業の開発現場では、データサイエンスとともに、演繹的にデバイスの諸物性を得ることができる第一原理シミュレーションは引き続き重要なツールである。
- フラッグシップマシンを利用して、大規模・網羅的なシミュレーションを企業の研究者も積極的に行える環境づくり。
- 微視的な物理現象の理解に基づく、高付加価値デバイス創出への一翼を担う人材育成を行い、ものづくり産業の発展を下支えする。

高度なシミュレーション技術を有する研究者



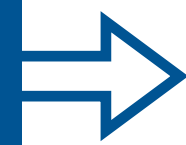
富岳のアカウントを作成し、実際に富岳上で電気化学界面シミュレーションを実施する。

高度なシミュレーション技術を有して、コードの中身も理解したい研究者



Quantum ESPRESSOを用いたコード読み会をオンラインで実施してコードを理解し、自分で必要な計算を組込めるようになる。

入社以降、初めて第一原理シミュレーションに触れる研究者



FOCUS, CCSのスパコンを用いてオンラインチュートリアルを実施。第一原理計算コードの実施方法と解析方法を理解する。

企業内の研究者

# シミュレーション技術の社会実装とは

スピード感

## 数年後に実用化される製品に関するシミュレーション

- ・カウンターパートが事業部に近く、ほぼ研究要素は大学側には無し。
- ・大学はシミュレーションを担当
- ・受託研究に近い

## 共同研究を通して、企業研究者が社内で利用するために技術を持ち帰る

- ・既知の物質に対するシミュレーションを担当。実際に企業側がやりたい材料は出てこない
- ・技術転が進みやすい。

## 分析会社・シンクタンクの技術力強化のために技術を持ち帰る

- ・共同で公的研究リソースへのアプライを指向する
- ・学術指導的な色合いが濃い
- ・分析会社が受託研究を請け負うことで成果が普及

## 先物の材料に関する研究

- ・カウンターパートの研究者も社内で基礎研究を行なっている。
- ・企業が実験を担当し、大学がシミュレーションを担当（双方向性あり）
- ・学官での共同研究と近い

# 講演のアウトライン

- 電気化学界面/電気化学反応の重要性
- 電気化学界面を扱うためのシミュレーションプラットフォームの構築
- コンソーシアムを活用したシミュレーション技術の社会実装
- HPCの活用とシミュレーション技術の維持・発展