

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310074

研究課題名(和文) 電場中でのナノ液固界面の化学反応に関するハイブリッド量子古典計算法の開発

研究課題名(英文) Development of hybrid quantum-classical simulation scheme for chemical reaction in nano-scale liquid-solid interface under electric field

研究代表者

尾形 修司 (OGATA, Shuji)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90251404

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円、(間接経費) 4,170,000円

研究成果の概要(和文)：分割統治型のオーダーN実空間密度汎関数コード(DC-RGDFT)を開発した。DC-RGDFTコードを用いて、Liイオン電池内の固体電解質皮膜-電解質液界面を通じたLiイオン透過に関する数千原子規模の第一原理分子動力学シミュレーションを行い添加塩がLiイオン通過率に及ぼす増大効果を発見した。DC-RGDFTをハイブリッド量子古典コードに組み込み、Liイオン電池のグファファイト負極内でのLiイオン熱拡散等に関する大規模シミュレーションを外部電場による効果を含めて行った。

研究成果の概要(英文)：We have developed the divide-and-conquer-type, order-N real-space density-functional-theory (DC-RGDFT) code. Using the DC-RGDFT, we have performed the first-principles molecular dynamics simulation about the Li-ion transfer through the interface between the solid-electrolyte-interface and liquid electrolyte in the Li-ion battery to find the enhancement mechanism of the Li-ion transfer rate by the salt. Installing the DC-RGDFT to the hybrid quantum-classical code, a large-scale hybrid simulation is performed for the thermal diffusion of Li-ions in graphite with or without external electric field in the Li-ion battery.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学, ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：Liイオン電池 複雑界面 Liイオンダイナミクス 密度汎関数法 オーダーN型 分子動力学 固体電解質皮膜

1. 研究開始当初の背景

Li イオン二次電池中の電極反応等、外部電場を含めて環境中での分子群とナノ構造材料との化学反応は、産業界の様々な分野で活用されている。しかし、そのメカニズムは複雑でまだ良く分かっていない部分が多く、経験に頼っていることが多いのが実情である。通常の凝縮系の電子状態計算は、少数の原子群に対してバルク系を模した周期境界条件下で行われ、一様性を破る意味を持つ外部電場等を取り入れることは容易でない。液固界面での複雑な分子化学反応ダイナミクスの解明の為に、実際的な外部電場を明示的に取り入れた、密度汎関数法レベルの高精度で大規模なシミュレーション法の開発が、産業界から望まれている。

2. 研究の目的

本研究の目的は以下：

- (1) 分割統治の考え方によるオーダー-N 型の実空間密度汎関数コード(DC-RGDFT)を多数コアが特徴である次世代スパコンでの運用を目指して高度並列化し実用化すること。
- (2) 外部電場の有無を含めて、実際的な環境を古典原子論的な取り扱いで取り入れたハイブリッド量子古典法を開発すること。この際、量子領域の計算に DC-RGDFT コードを適用する。
- (3) Li イオン二次電池中の電極反応などナノ構造を持つ液固界面に電場が与えられた状況を含めて、産業界で必要なシステムの実際的な状況での化学反応ダイナミクスについて、大規模なハイブリッド量子古典シミュレーションを行い、その詳細なメカニズムを解明すること。
- (4) さらに大規模な液体/固体系に向けて、高効率な原子論的シミュレーションアルゴリズムを開発すること。

3. 研究の方法

(1) Kohn-Sham 型密度汎関数法の実空間グリッド表現の枠組みで、対象系をオーバーラップした複数領域に分割し、統一フェルミレベルの下で領域毎に計算した電子密度を合成して全密度を得る、分割統治型の実空間グリッド密度汎関数法(DC-RGDFT)の定式化に成功した。その際、総計算量を少なくする為に、比較的薄いオーバーラップであっても実用に使える精度となるように、各領域の電子密度を得る為の Kohn-Sham 型ハミルトニアン方程式に対して、電子相関効果を含めた適切な embed ポテンシャルと全電子密度からのずれを補正する働きをする density-template ポテンシャルを、それぞれ適用する空間を分けて導入した。

DC-RGDFT コードでは、対象系をドメイン分割すること、ドメイン毎に空間分割すること、電子レベル計算の分割担当、様々な Do-loop の多数スレッド計算の合計 4 段階で並列化

した。スパコンの 5 万 CPU コア程度まで効率良く利用可能である。スパコン京によるベンチマークテストにおいて、ストロングスケールリングとウィークスケールリングの両方で理想的な性能を發揮した。

(2) DC-RGDFT コードを使って個々のイオンに働く力を計算することで、スパコンを大規模に用いると数千原子規模の対象系の分子動力学シミュレーションを行うことが可能となった。

DC-RGDFT を、量子領域として設定した部分の計算エンジンとして使うハイブリッド量子古典コードを、一様な外部電場の有無を含めて実現した。

(3) ハイブリッド量子古典コードを適用して、Li イオン二次電池内のグラファイト負極中の Li イオン拡散挙動に関する外部電場効果等、新たな知見を得た。

(4) 大規模で長時間の原子論的シミュレーションのために、個々の分子を剛体とみなし、その回転動力学を最も少ない計算量で遂行するアルゴリズムを開発した。剛体分子とみなすことで、長い時間ステップを設定でき、長時間シミュレーションの実現に繋がる。

4. 研究成果

(1) DC-RGDFT コードに関するスパコン京を用いたストロングスケールリングによるテストでは、同一の対象系を 1024 ノード、2048 ノード用いた場合で計算時間を比較した。計算に要した時間は、それぞれ 411.3 秒、232.1 秒であり、実行並列化率は 99.998% であった。また実行効率は 5.9% であった。ウィークスケールリングについても、図 1 に示すとおり、理想的な結果であった。

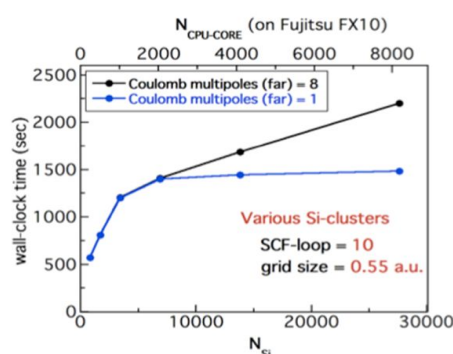


図 1. Si クラスタ系に関する、スパコン京を用いたウィークスケールリングテスト結果。

(2) DC-RGDFT コードを用いた大規模な第一原理 MD シミュレーションを、Li イオン二次電池の固体電解質皮膜(SEI)-電解質液界面モデル(約 2,400 原子)に対して run 毎に 5ps 程度の長さで行い、塩として溶媒(エチレンカーボネート分子)にしばしば 1mol/l 程度の

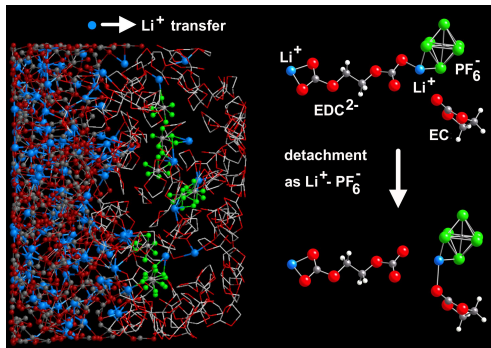


図 2 . (左) DC-RGDFT を用いた第一原理分子動力学シミュレーションによる, 固体電解質皮膜-電解溶液界面を通過するLi イオン群の様子 . (右) 溶液(EC)に含めた塩(LiPF₆)により, Li イオンの界面透過率が增大する機構の概要 .

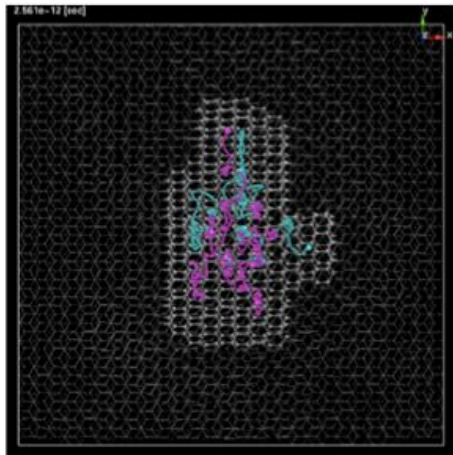


図 3 . DC-RGDFT を取り入れたハイブリッド量子古典法で実行した, グラファイト中の7個のLi イオンに関するハイブリッド量子古典シミュレーション .

濃度で添加されている LiPF₆ 分子が, Li イオンの界面透過率を 2 倍程度増大させる働きを持つこと等を初めて見いだした (図 2 参照) .

(3) 量子領域の計算に DC-RGDFT コードを使ったハイブリッド量子古典コードに対して一様な外部電場を導入し, 実際に Li イオン電池の負極として用いられているグラファイト中の Li イオンの熱拡散係数とその炭素層に垂直な方向の交流電場の付与によって数倍も増大しうることをシミュレーションにより示した . 電極中の Li 拡散過程は, Li イオン電池の出力性能の律速過程であり, この知見は Li イオンの性能向上のために重要である .

現在さらに, 7 個の Li イオン群をグラファイト中に挿入した場合の, Li イオンの拡散挙動について大規模なハイブリッド量子

古典シミュレーションを行いつつある . Li イオンを囲む様に, その上下の炭素層が変形して cage を形成し, cage の移動度が Li イオンの拡散に大きく影響している (図 3 参照) .

高熱を発生する微小な電子機器には, 冷却のためにエポキシ樹脂を塗布し, 樹脂内にはアルミナ等の微小粒子を, 実効的に熱伝導を良くするために充填することが良くある . アルミナとエポキシ樹脂との界面をモデル化し, 既存の汎用型の高分子系ポテンシャルとアルミナ系のポテンシャルに加えて, 密度汎関数計算により新たに定めた高分子-アルミナ間のポテンシャルを構築した . さらにこのモデルに対して非平衡古典 MD シミュレーションを行い, 界面を通じた熱輸送効率を調べた . その結果, 界面を通じた熱輸送効率が, 界面を結合する働きをする高分子 (結合剤) を少量加える事で増大すること, さらに大量の結合剤を界面に加えると樹脂をアルミナから遠ざけることになるため熱輸送効率の増大は飽和すること等を確認した .

(4) 新たに, 剛体分子系に対する, 時間反転対称性を保つ高速計算アルゴリズム (FT 法) を開発し, 1 ステップ毎の計算量が既存手法に比べて顕著に少ないことを示した . FT 法で, サブ μm 規模の氷粒子 (六角柱形状, 132 万個の水分子系, 最大幅 $0.06 \mu\text{m}$, ice-Ih 相) の擬似液体層の形成問題を扱った . 水分子間には実績がある剛体分子型の TIP4P ポテンシャルを用いた . 温度は, バルク氷の融点温度よりも数 K から数十 K 程度低い値に制御した . その結果, 表面の疑似液体層は温度上昇と共に氷を構成する分子層単位で液体厚が増大すること, 熱揺らぎにより表面では局所的に融解と再結晶化を時間経過と共に繰り返すこと等を発見した (図 4 参照) . 特に, 融解と再結晶化の繰り返しは, 環境中に浮遊している様々な分子を, 微小氷の表面から内部に速やかに取り込む過程の存在を示唆している .

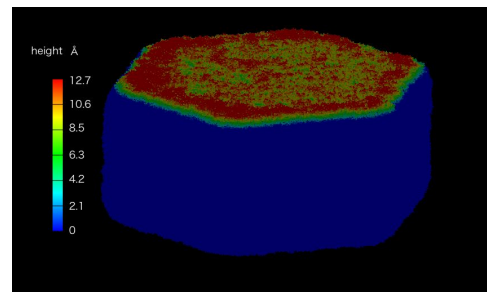


図 4 . バルク融解温度より 1 K 低い温度での微小氷表面の様子 . 上下方向の高度差に応じて色をつけてある . 擬似液体層が 10 程度の凹凸を伴って生じている .

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

- [1] Kouichi Tanaka, Shuji Ogata, Ryo Kobayashi, Tomoyuki Tamura, Masashi Kitsunezuka, and Atsushi Shinma: Enhanced Heat Transfer through Filler-Polymer Interface by Surface-Coupling Agent in Heat-Dissipation Material: A Non-equilibrium Molecular Dynamics Study, *J. Appl. Phys.*, Vol. 114 (2013) 193512-1-8. 査読有. [dx.doi.org/10.1063/1.4831946](https://doi.org/10.1063/1.4831946)
- [2] Shuji Ogata, Nobuko Ohba, and Takahisa Kouno: Multi-Thousand-Atom DFT Simulation of Li-Ion Transfer through the Boundary between the Solid-Electrolyte Interface and Liquid Electrolyte in a Li-Ion Battery, *J. Phys. Chem. C*. Vol. 117 (2013) 17960-17968. 査読有. [dx.doi.org/10.1021/jp405912f](https://doi.org/10.1021/jp405912f)
- [3] Yasuhiro Kajima, Miyabi Hiyama, Shuji Ogata, Ryo Kobayashi, and Tomoyuki Tamura: Fast Time-Reversible Algorithms for Molecular Dynamics of Rigid-Body Systems, *J. Chem. Phys.*, Vol. 136, Issue 23 (2012), 234105-1-8. 査読有. [dx.doi.org/10.1063/1.4729284](https://doi.org/10.1063/1.4729284)
- [4] Nobuko Ohba, Shuji Ogata, Takahisa Kouno, Tomoyuki Tamura, and Ryo Kobayashi: Linear scaling algorithm of real-space density functional theory of electrons with correlated overlapping domains, *Comp. Phys. Commun.* Vol. 183 (2012) pp.1664-1673. 査読有. [doi:10.1016/j.cpc.2012.03.004](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.03.004)
- [5] Nobuko Ohba, Shuji Ogata, Tomoyuki Tamura, Ryo Kobayashi, Shunsuke Yamakawa, and Ryoji Asahi: Enhanced thermal diffusion of Li in graphite by alternating vertical electric field: a hybrid quantum-classical simulation study, *J. Phys. Soc. Jpn. (Lett)*, Vol. 81 (2012) pp. 023601-1-4. 査読有. DOI: 10.1143/JPSJ.81.023601
- [6] Yasuhiro Kajima, Miyabi Hiyama, Shuji Ogata, and Tomoyuki Tamura: Exactly Time-Reversible Molecular Dynamics Algorithm for Rigid-Body Systems, *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 80 (2011), pp. 114002-1-7. 査読有. DOI:10.1143/JPSJ.80.114002
- [7] Nobuko Ohba, Shuji Ogata, Tomoyuki Tamura, Shunsuke Yamakawa, and Ryoji Asahi: A hybrid quantum-classical simulation study on stress-dependence of

Li diffusivity in graphite, *Computer Modeling in Engineering & Sciences*, Vol. 75, No. 4 (2011) pp. 247-266. 査読有.

[学会発表](計50件)

- [1] Shuji Ogata: Large-scale atomistic simulations of solid-liquid interfaces in Li-ion battery, silica, ice, etc., CMRI International Symposium 2014, Tohoku Univ. 2014年1月9日.
- [2] 尾形修司: マルチスケールの大規模シミュレーション: Li イオン電池に関連して第27期CAMMフォーラム 本例会, 東京, 2013年11月1日
- [3] 尾形修司: オーダーN 実空間DFT法を用いたハイブリッド量子古典シミュレーション, スーパーコンピュータワークショップ2013, 岡崎コンファレンスセンター, 2013年1月22日.
- [4] Shuji Ogata: Hybridization of Order-N real-space-grid DFT and classical molecular dynamics for nano-systems, The Second International Symposium on Large-Scale Computational Science and Engineering, Science Council of Japan, Tokyo, Nov. 8, 2012.
- [5] 尾形修司: ハイブリッド量子古典シミュレーション: その開発と適用例, 第21回CMDワークショップ, 大阪大学, 2012年9月4日.
- [6] 尾形修司: 材料中の電子がどんな働きをしているか, みてみたくはないですか?, 名工大研究協力会第23回技術懇話会, 名古屋工業大学, 2012年5月15日.
- [7] 尾形修司: ハイブリッド量子古典シミュレーションとその適用例, 計算材料科学のフロンティア勉強会, 産業技術総合研究所・関西センター, 2012年3月7日.
- [8] Shuji Ogata: Hybrid quantum-classical simulation and its application to Li-ion battery, The second AICS international symposium, Kobe, 2012.3.1.
- [9] 尾形修司: マルチスケール・ハイブリッド計算による欠陥機能, 東北大学金属材料研究所ワークショップ, 東北大学, 2011年10月28日.
- [10] Shuji Ogata: Multi-scale simulation for nanomaterials: from O(N)-DFT to coarse-graining, MSBSM2011, Kyoto, 2011.9.10.
- [11] 尾形修司: ハイブリッドシミュレーションとその応用: 大規模DFT計算から粗視化力学まで, 第一回マルチスケールモデリングシンポジウム, 大阪大学, 2011年5月23日.

[図書](計3件)

- [1] Nobuko Ohba, Shuji Ogata, Takahisa Kouno, and Ryoji Asahi: A hybrid quantum-classical simulation study on

the Li diffusion in Li-graphite intercalation compounds, Tsubame E-Science Journal, Vol. 8 (2013) pp. 32-39.

[2] 尾形修司, 大庭伸子, 河野貴久: ナノテク材料のハイブリッド量子古典シミュレーション, 日本シミュレーション学会誌「シミュレーション」, Vol. 30, No.4 (2012) pp.231-235.

[3] 小林 亮, 中村貴英, 尾形修司: 固体のためのハイブリッド原子-粗視化粒子シミュレーション法, 分子シミュレーション研究会誌「アンサンブル」, Vol. 13, No.3 (2011) pp.99-104.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

該当無

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾形 修司 (OGATA, Shuji)
名古屋工業大学・工学研究科・教授
研究者番号: 90251404

(2) 研究分担者

大庭 伸子 (OHBA, Nobuko)
(株)豊田中央研究所・環境・エネルギー1
部材料設計研究室・主任研究員
研究者番号: 80394964

田村 友幸 (TAMURA, Tomoyuki)
名古屋工業大学・工学研究科・特任助教
研究者番号: 90415711

(3) 連携研究者

旭 良司 (ASAHI, Ryoji)
(株)豊田中央研究所・環境・エネルギー1
部・部長
研究者番号: 80394625

山川 俊輔 (YAMAKAWA, Shunsuke)
(株)豊田中央研究所・環境・エネルギー1
部材料設計研究室・主任研究員
研究者番号: 10394777

小林 亮 (KOBAYASHI, Ryo)
名古屋工業大学・工学研究科・助教
研究者番号: 70560126