

機械学習を援用する計算科学による 電解質・電極材料解析の新展開

陣内亮典, 南沙央理
(株)豊田中央研究所

➤背景

- PEFCに求められる材料物性
- 計算科学の貢献と限界
- 機械学習ポテンシャルの進展

➤機械学習ポテンシャル

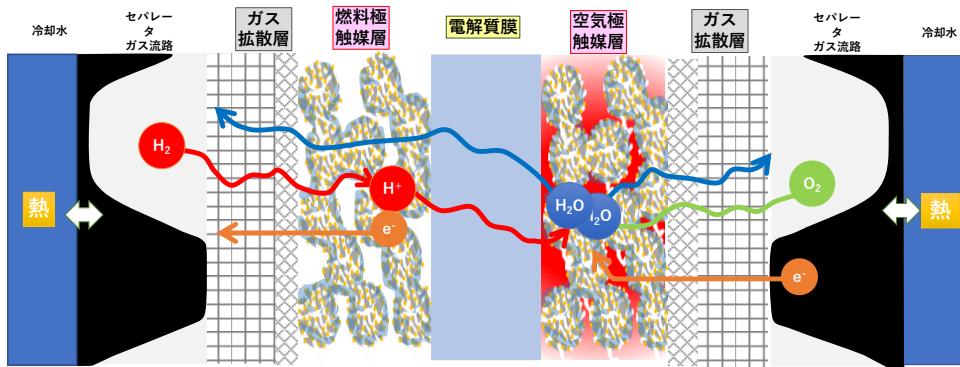
➤計算事例

- 電解質中のプロトン輸送現象：有水と無水プロトン伝導
- 酸素還元反応：有機物修飾による高活性化機構

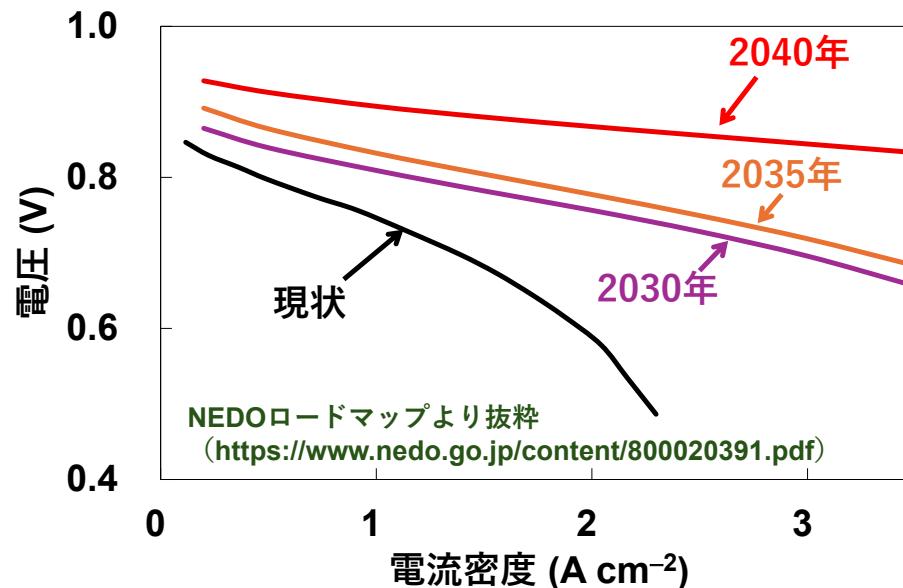
➤まとめ

PEFC要素材料の物性目標

燃料電池単セルの構成



日本の燃料電池性能目標（商用車向け）



材料物性目標（抜粋）

NEDOロードマップより抜粋（<https://www.nedo.go.jp/content/800020391.pdf>）

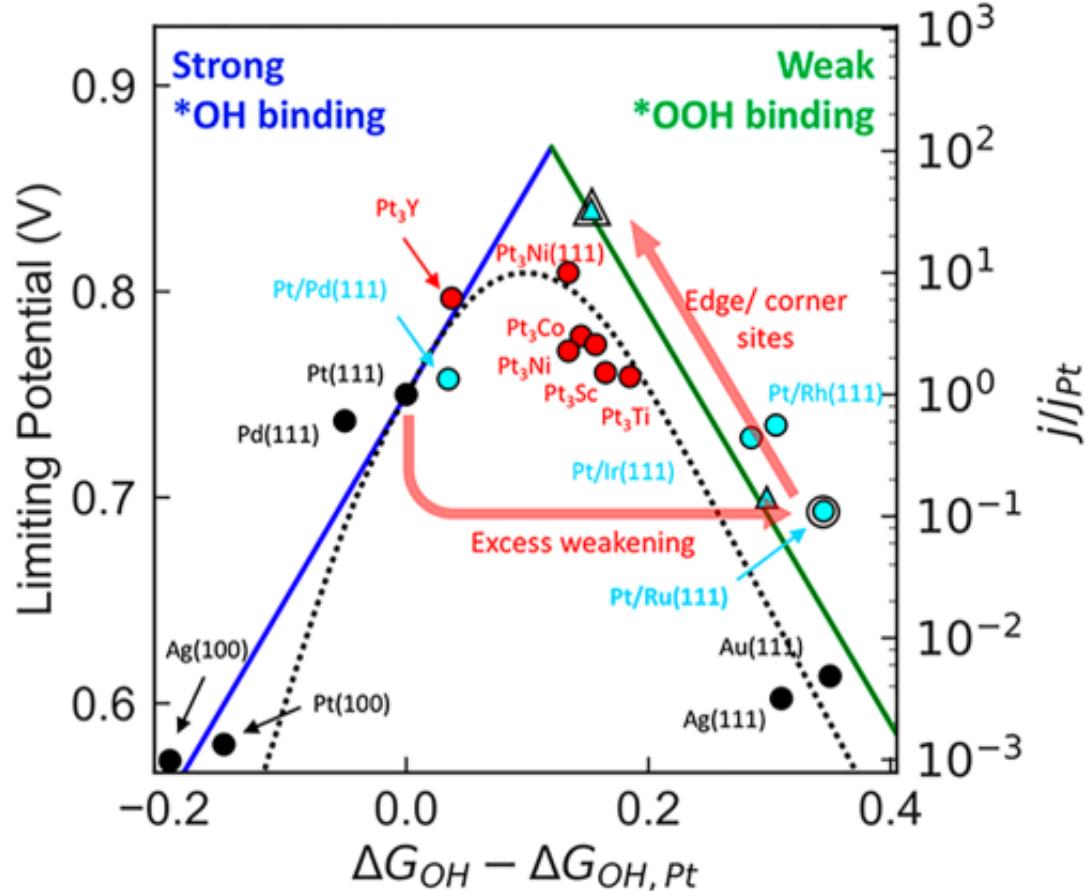
物性	現状	2030年	2035年	2040年
Pt目付 (mg cm ⁻²)	0.17	0.20	0.18	0.12
触媒層厚さ (μm)	9.1	6.0	6.0	3.6
触媒活性 (Ag _{Pt} ⁻¹)	500	1740	4630	39000
触媒溶出速度	×1	×1	×1/2	×1/30
触媒層 酸素輸送抵抗 (sm ⁻¹)	9.1	10	10	8
触媒層アイオノマ プロトン伝導率 (S cm ⁻¹)	0.018	0.032	0.050	0.15
電解質膜厚さ (μm)	8.5	8.0	5.0	1.0
電解質膜プロトン 伝導率 (S cm ⁻¹)	0.018	0.032	0.050	0.15
流路/GDL 酸素輸送抵抗 (sm ⁻¹)	58.3	18	16	16
界面電子伝導抵抗 (Ωcm ⁻²)	—	0.0065	0.0065	0.0004

電解質、触媒材料にブレークスルーが必要。

計算科学の果たした貢献①：純Pt上の反応・高活性化機構の解明

Nørskov et al. *J. Phys. Chem. B* 108 17886 (2004).

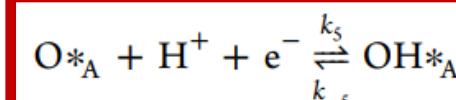
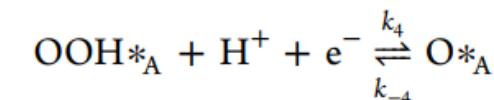
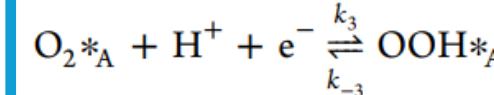
Kulkarni et al. *Chem. Rev.* 118 2302 (2018)



ORRはOHの熱力学的安定性 U_i^{rev} により決定される。1)~3)の実験事実を矛盾なく説明。合金設計を実現。

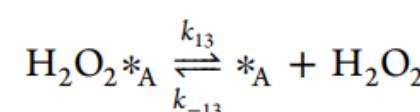
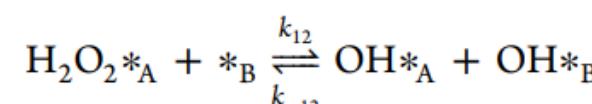
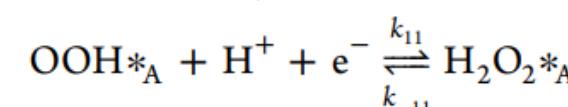
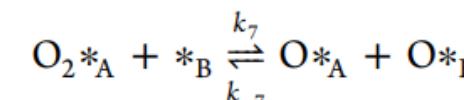
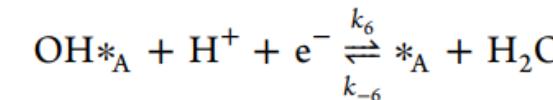
純Pt上の酸素還元反応(ORR)の実験事実：

- 1) 全反応速度は酸素分圧に対して一次に比例。
- 2) 全反応速度はプロトン濃度に非依存。
- 3) 合金化はOHを熱力学的に不安定化し、全反応速度を向上。



見た目の律速過程
平衡論的に定まった酸化物量の状況で、酸素吸着が律速に見える（プロトン移動は律速ではない）。

$$k_i = \prod_j a_j k_i^0 \exp\left(-\frac{\beta_i(U - U_i^{\text{rev}})}{k_B T}\right)$$



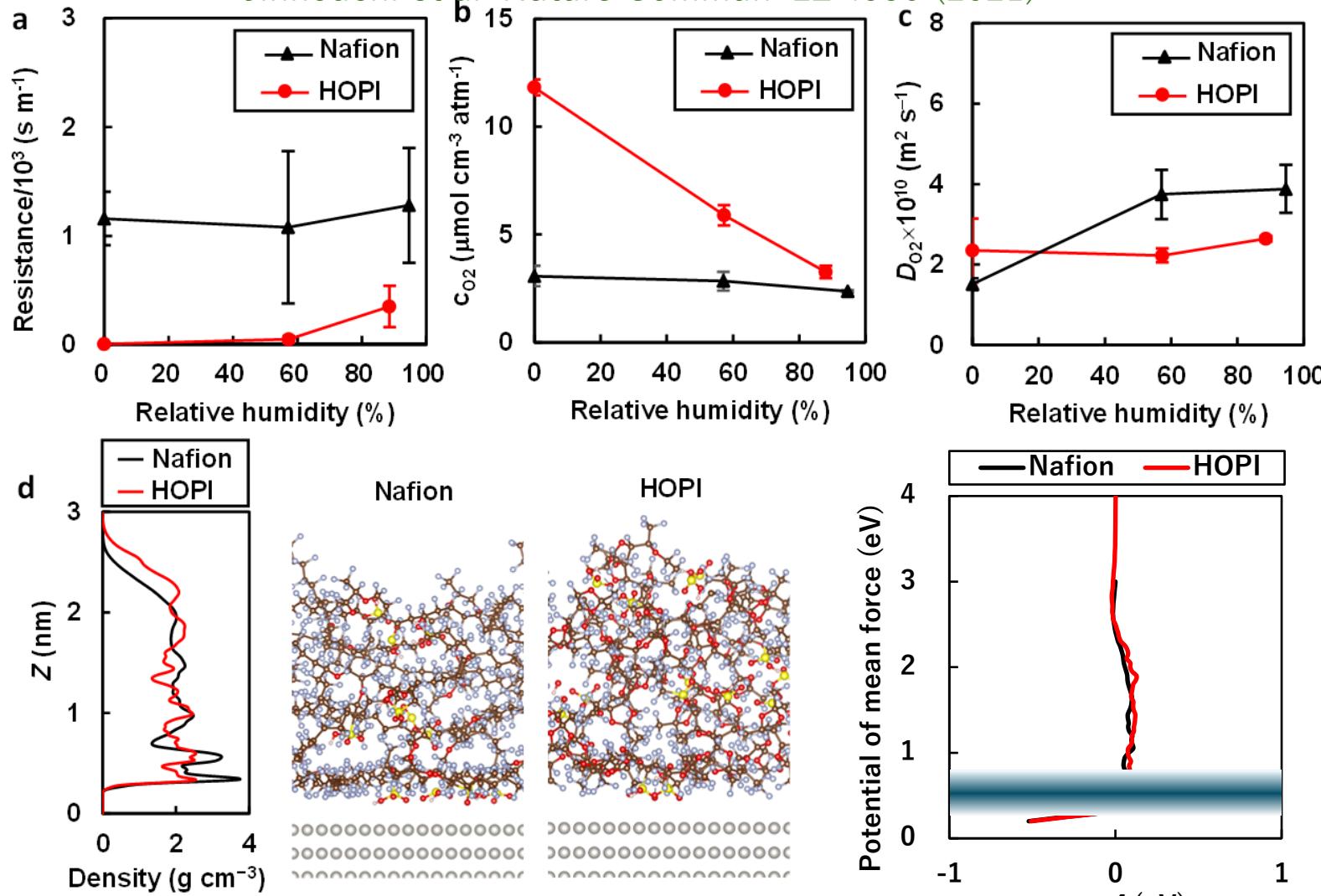
熱力学的速度支配過程

前指数因子 k_i^0 は十分に高く、反応場の酸化物は平衡状態に至り、その量は酸化還元電位 U_i^{rev} で平衡論的に決まる。

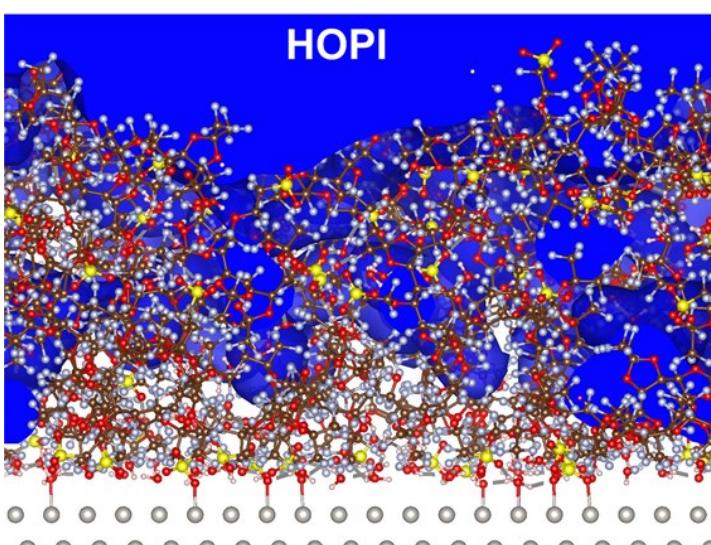
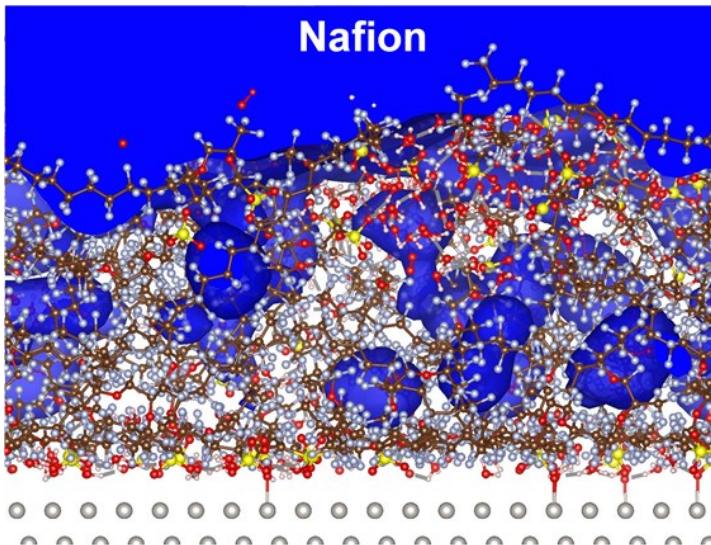
計算科学の果たした貢献②：界面酸素輸送抵抗の明示

Jinnouchi et al. *Electrochimica Acta* **188**, 767 (2016).

Jinnouchi et al. *Nature Commun.* **12** 4956 (2021)



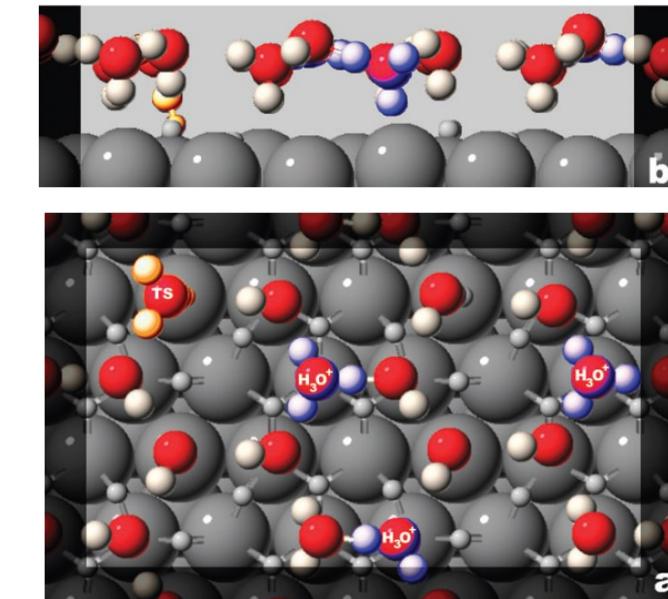
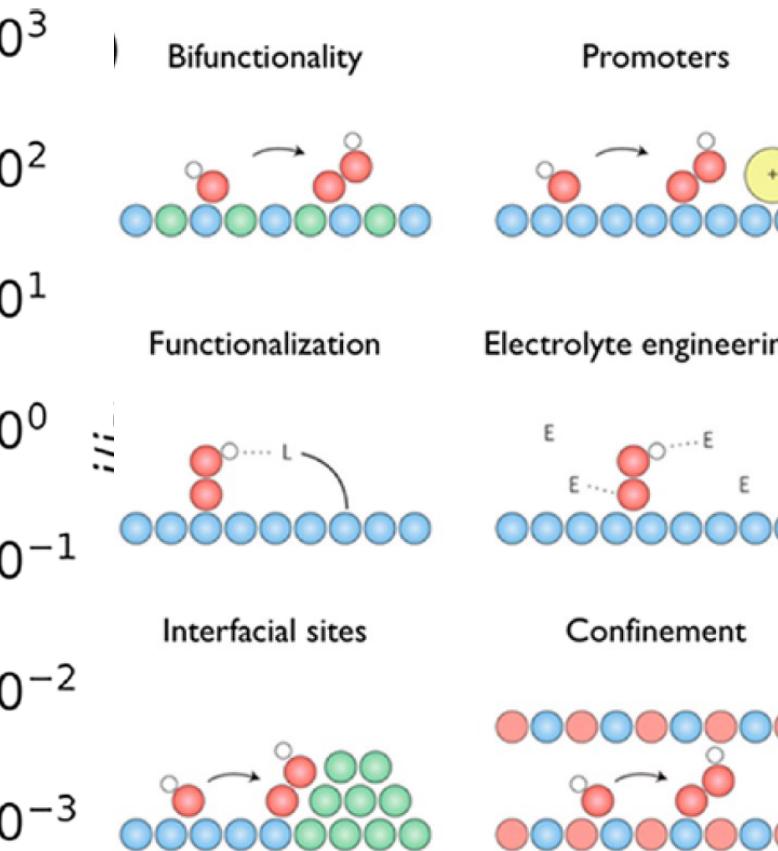
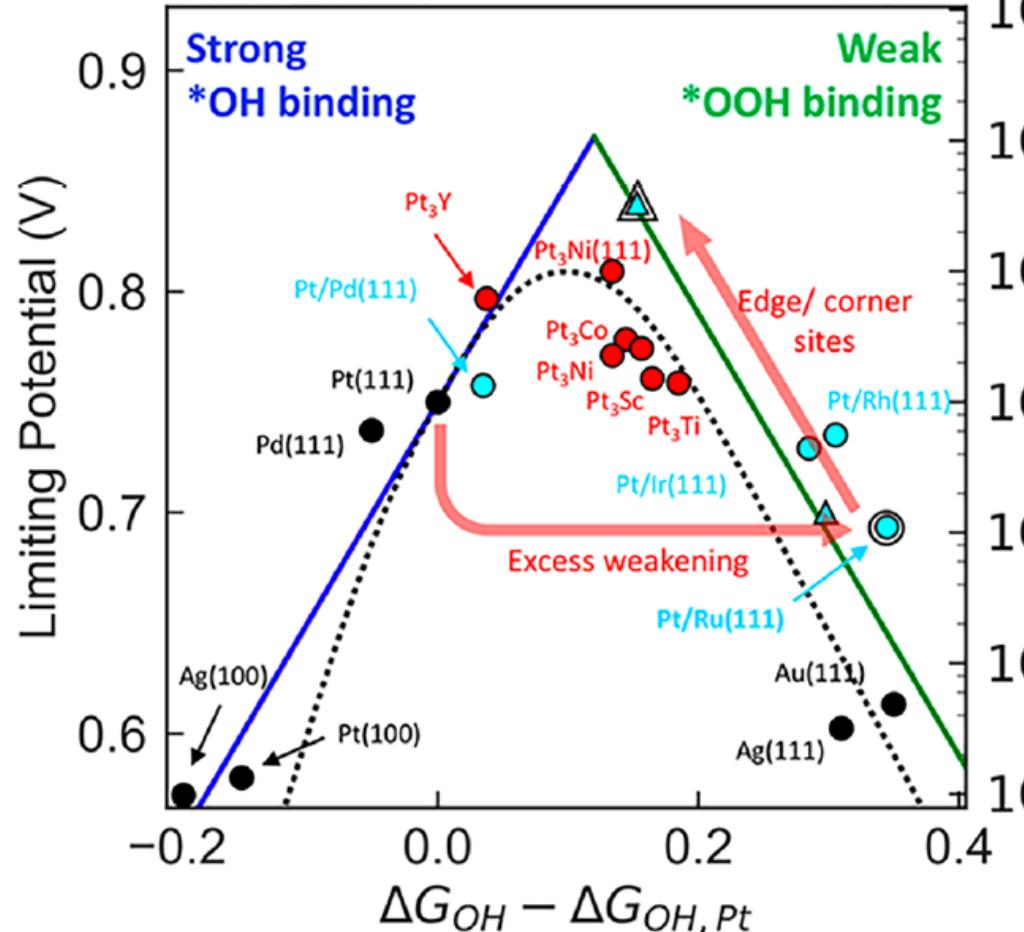
Isosurface of O_2 concentration at $7 \mu\text{mol cm}^{-3}$



NafionにおいてPt上の界面抵抗を明示. HOPIによる界面抵抗低減を明示.

従来の計算科学の限界：新機構探索の困難

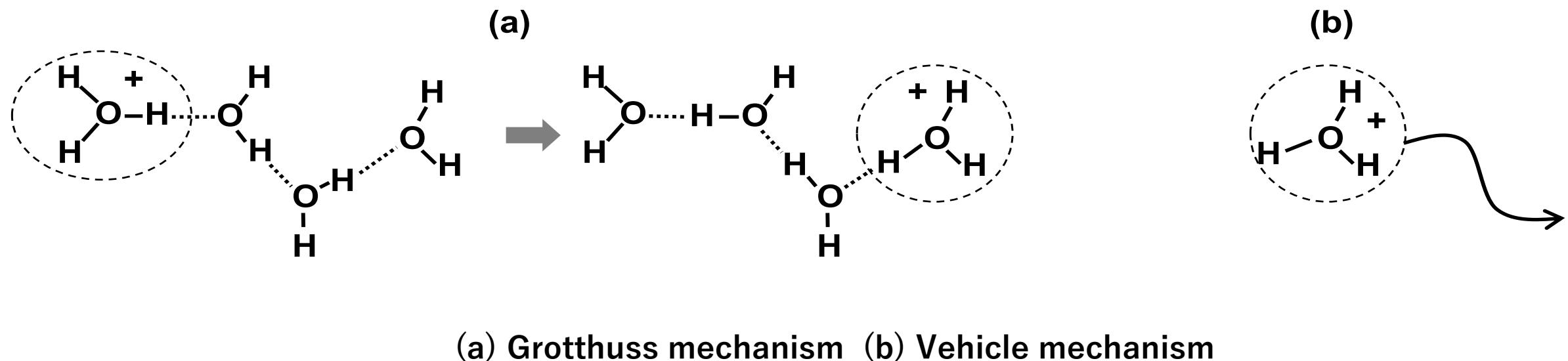
Kulkarni, *Chem. Rev.* **118** 2302 (2018)



期待される新現象：
表面修飾, 電解質効果,
不均一サイト効果, 等.

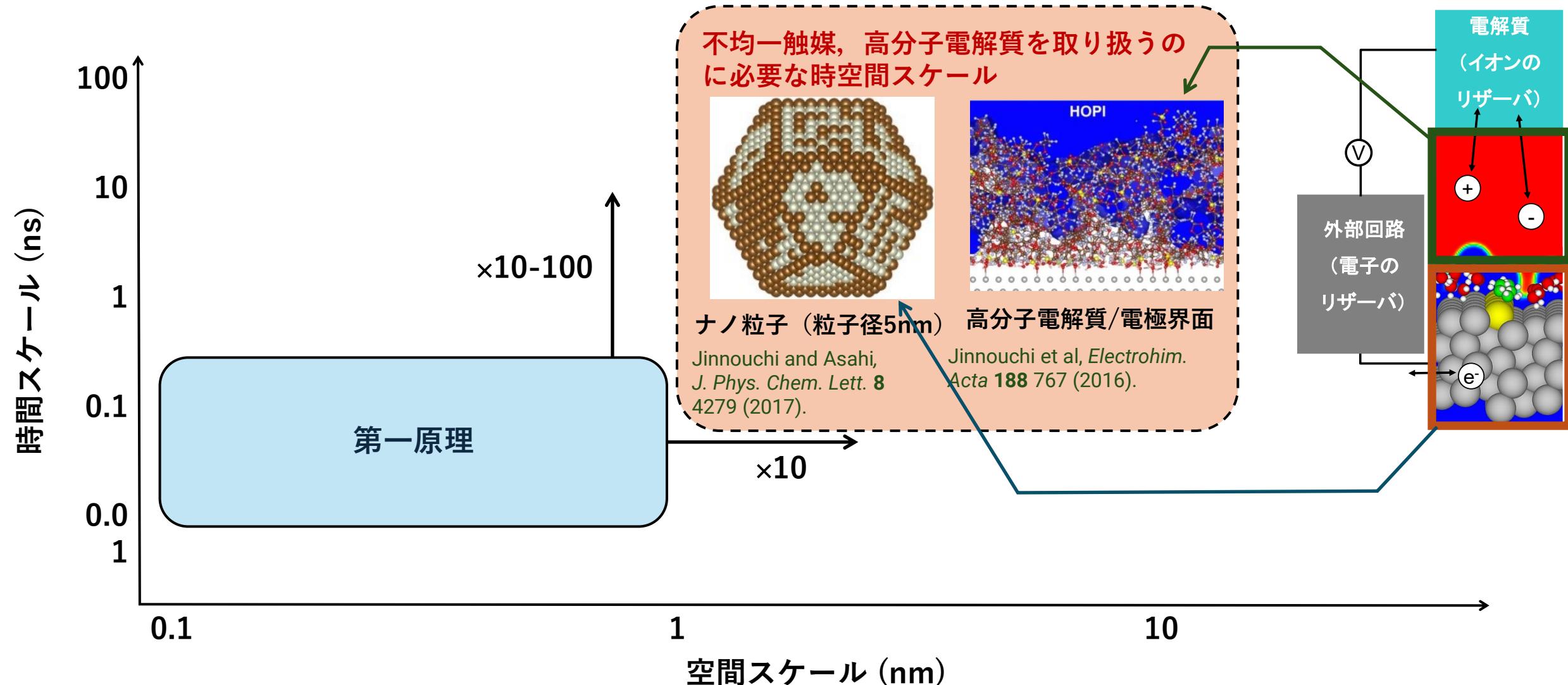
従来の第一原理計算では,
絶対零度の氷のような
構造を与えて物性評価
↓
左記の現象を評価不可能

従来の計算科学の限界：多様な環境下のプロトン輸送を扱えない



- Grotthuss機構を含むプロトン輸送は、古典力場では取り扱うことが困難。
- 第一原理計算はこれを取り扱う事ができるが、計算負荷が重すぎるため、 10 mS cm^{-1} のオーダーのプロトン輸送現象を十分な精度で評価できない。

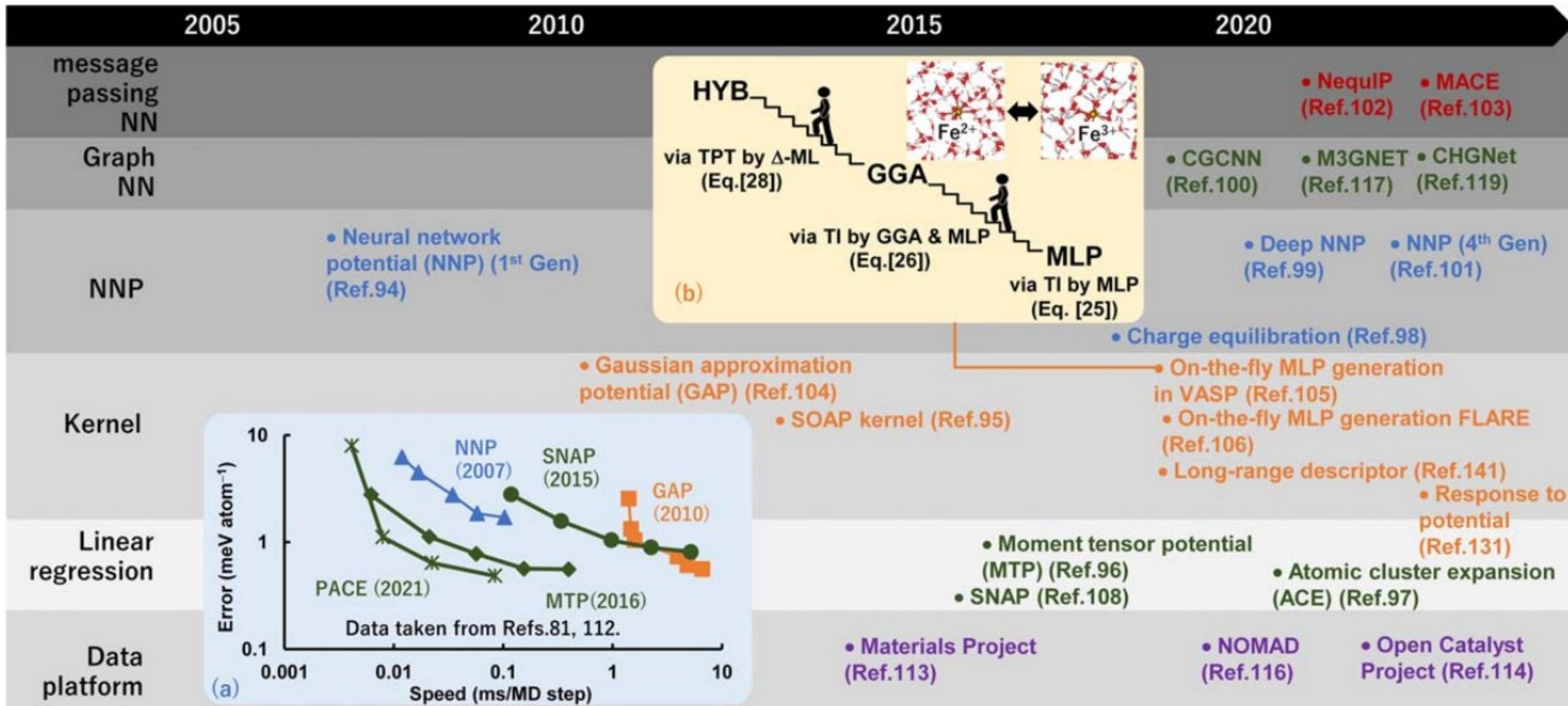
既往の計算技術の限界（まとめ）



第一原理計算：ナノ粒子や高分子電解質等を取り扱うには計算速度を遅い。古典分子動力学計算：原子間相互作用モデルが網羅されていない。あっても精度悪い。

データ駆動型シミュレーション技術：機械学習ポテンシャル

Jinnouchi et al. *J. Electrochem. Soc.* **171** 096502 (2024); Jinnouchi and Minami *ACS Nano* **19** 22600 (2025).



AI技術・機械学習ポテンシャルにより、時空間の壁が破られる。

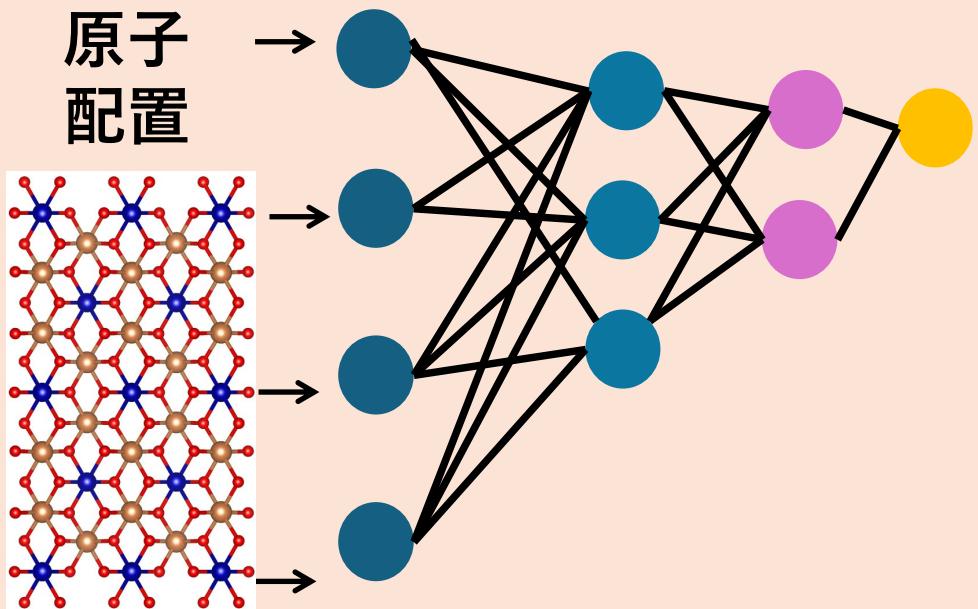
本講演の目的

機械学習ポテンシャルのエッセンスと電解質・触媒への応用事例とを紹介。

AIに基づく新技術による新しい潮流を紹介。

機械学習ポテンシャルとは

原子配置



時刻 $t + \Delta t$ の新たな原子位置を運動方程式を解いて得る。

$$M \frac{d^2 \mathbf{R}}{dt^2} = \mathbf{F}$$
$$= -\nabla E$$

\mathbf{R} : 原子の位置

\mathbf{F} : 原子に働く力

M : 原子の質量

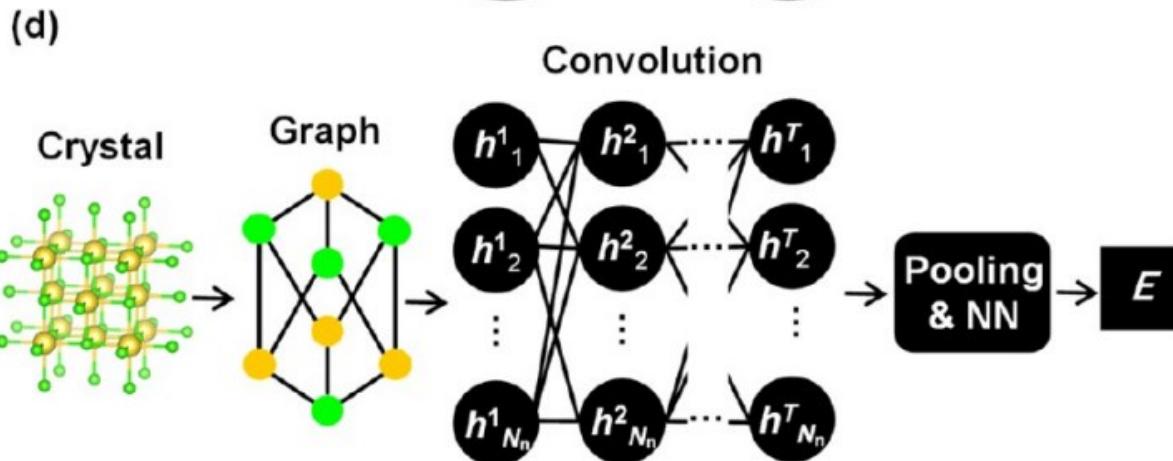
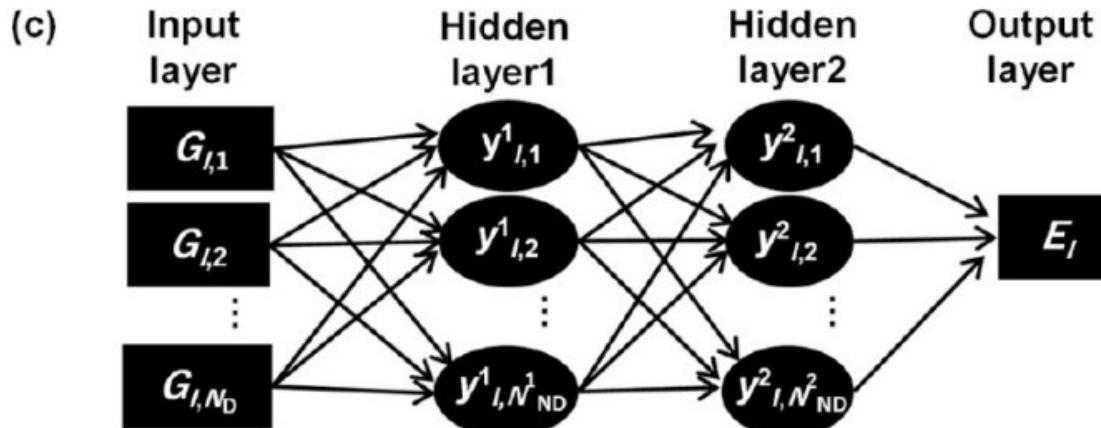
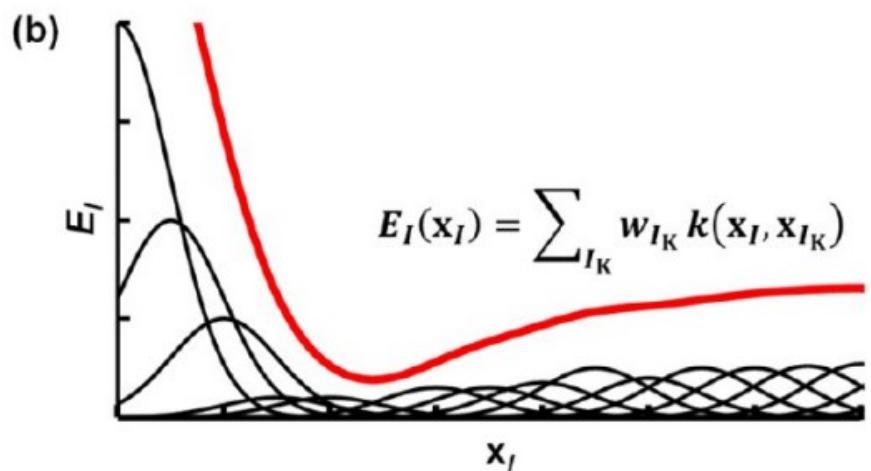
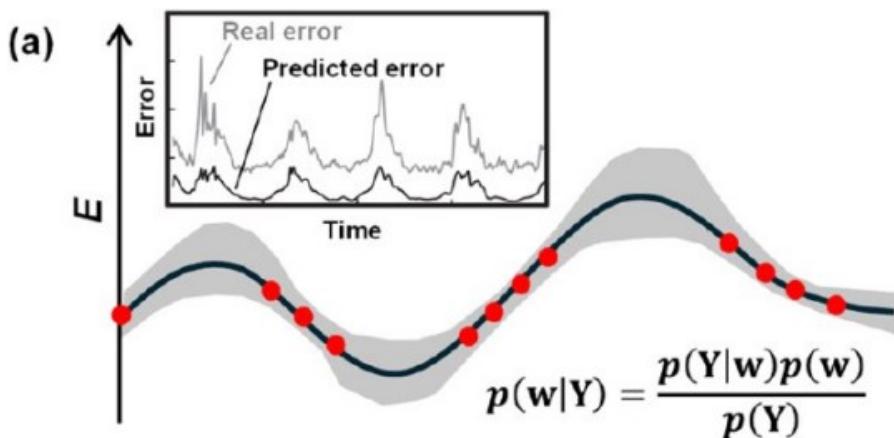
t : 時間

E : エネルギ

第一原理計算結果を学習した機械学習力場で原子間相互作用を表現し計算を数桁加速。
従来の物理法則に基づく関数では困難だった多様な化学結合を高精度に表現可能。

機械学習ポテンシャルの種類

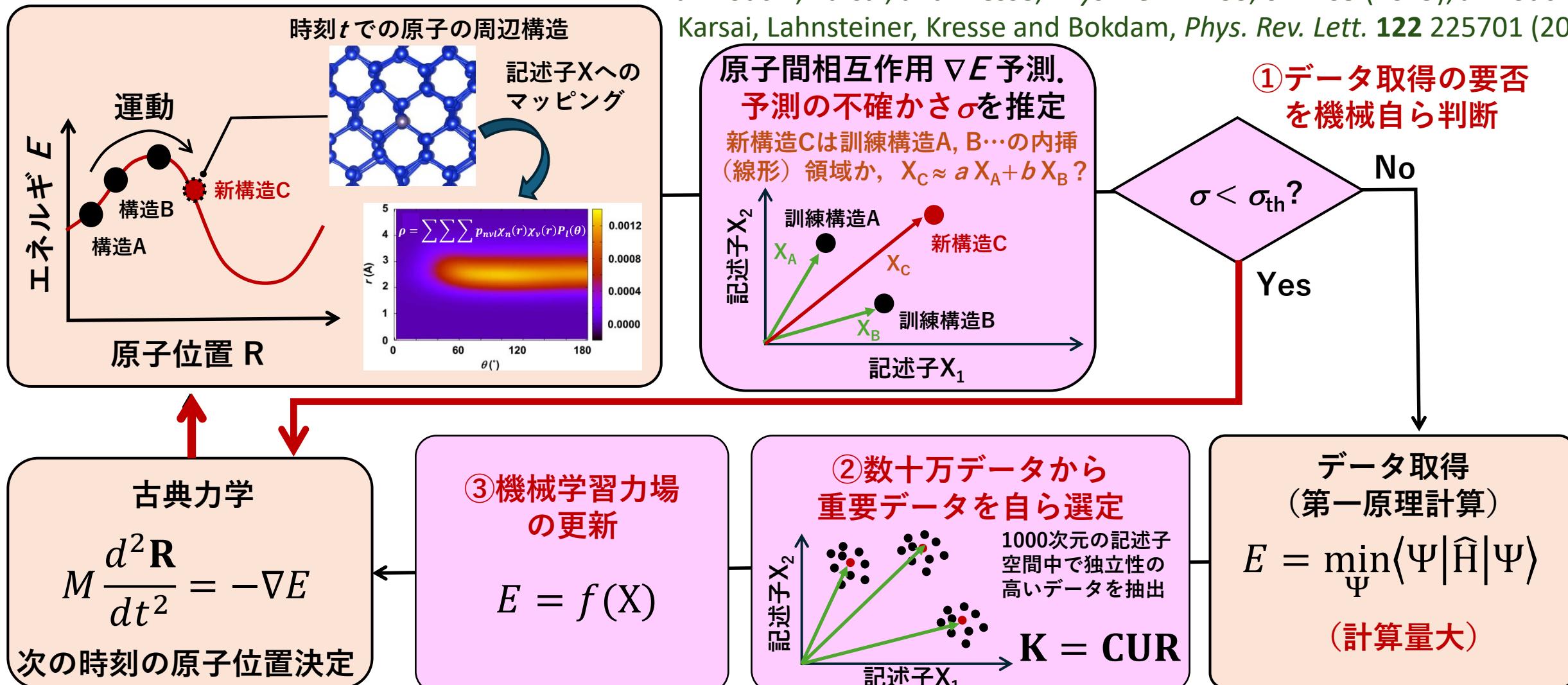
Jinnouchi and Minami *ACS Nano* **19** 22600 (2025).



線形回帰, カーネル法, ニューラルネットワークに分類される。最近は同変記述子を利用する畠み込みニューラルネットワークが普及。但し目的に応じて要使い分け。

自律学習アルゴリズム：自ら原子間相互作用を学習

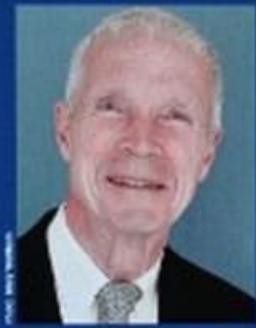
Jinnouchi, Karsai, and Kresse, *Phys. Rev. B* **100**, 014105 (2019); Jinnouchi, Karsai, Lahnsteiner, Kresse and Bokdam, *Phys. Rev. Lett.* **122** 225701 (2019)



計算中に、①データ取得が必要な新しい構造か否かを判断し、②多次元解析から重要データを選定、③機械学習力場を更新する、自律学習アルゴリズムを構築。

自律学習技術とその応用が2024年ノーベル物理学賞にて被引用

<https://www.peoplematters.in/article/life-at-work/physics-nobel-goes-to-hopfield-and-hinton-for-advancing-neural-networks-42988>



John J. Hopfield
Princeton University, NJ, USA



Geoffrey E. Hinton
University of Toronto, Canada



Scientific Background to the Nobel Prize in Physics 2024

“FOR FOUNDATIONAL DISCOVERIES AND INVENTIONS
THAT ENABLE MACHINE LEARNING
WITH ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS”

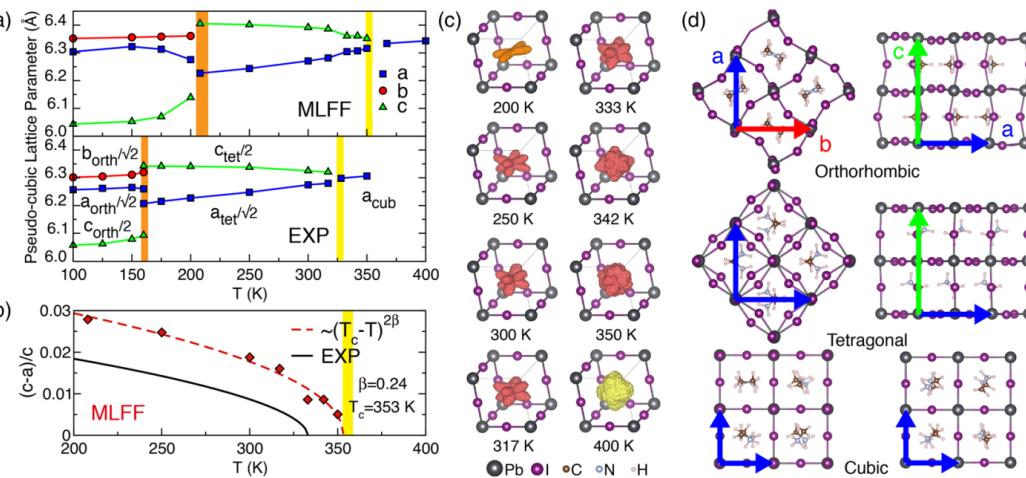
The Nobel Committee for Physics

40. R. Jinnouchi, J. Lahnsteiner, F. Karsai, G. Kresse and M. Bokdam, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 225701 (2019).

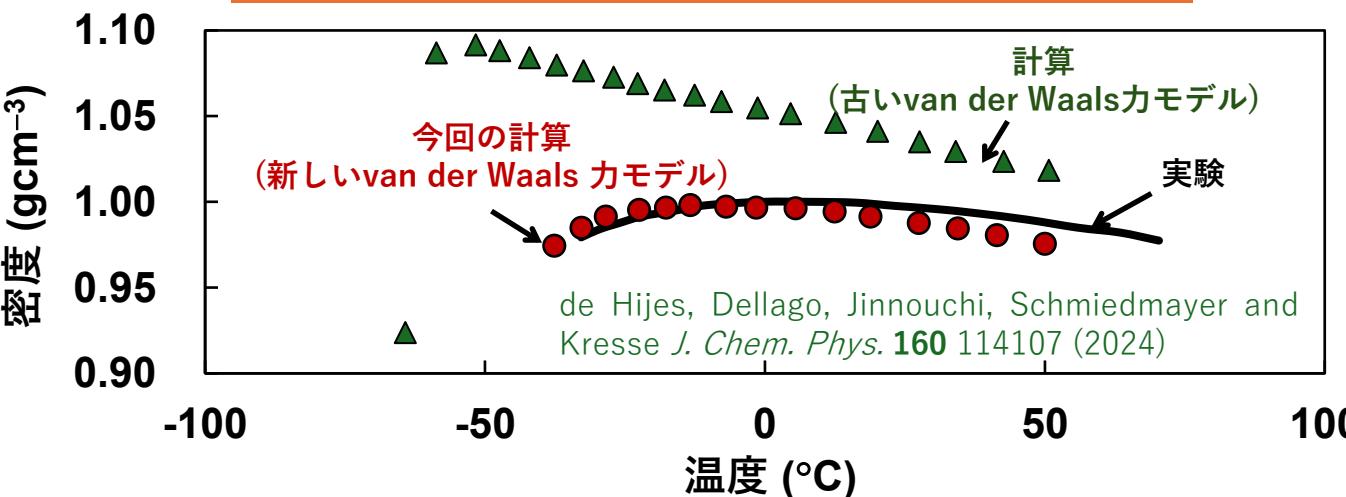
41. P.M. de Higes, C. Dellago, R. Jinnouchi, B. Schmiedmayer and G. Kresse, *J. Chem. Phys.* **160**, 114107 (2024).

太陽電池光吸収材料ハイブリッドペロブスカイトの相転移機構の解明

Jinnouchi, Karsai, Lahnsteiner, Kresse and Bokdam, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 225701 (2019)



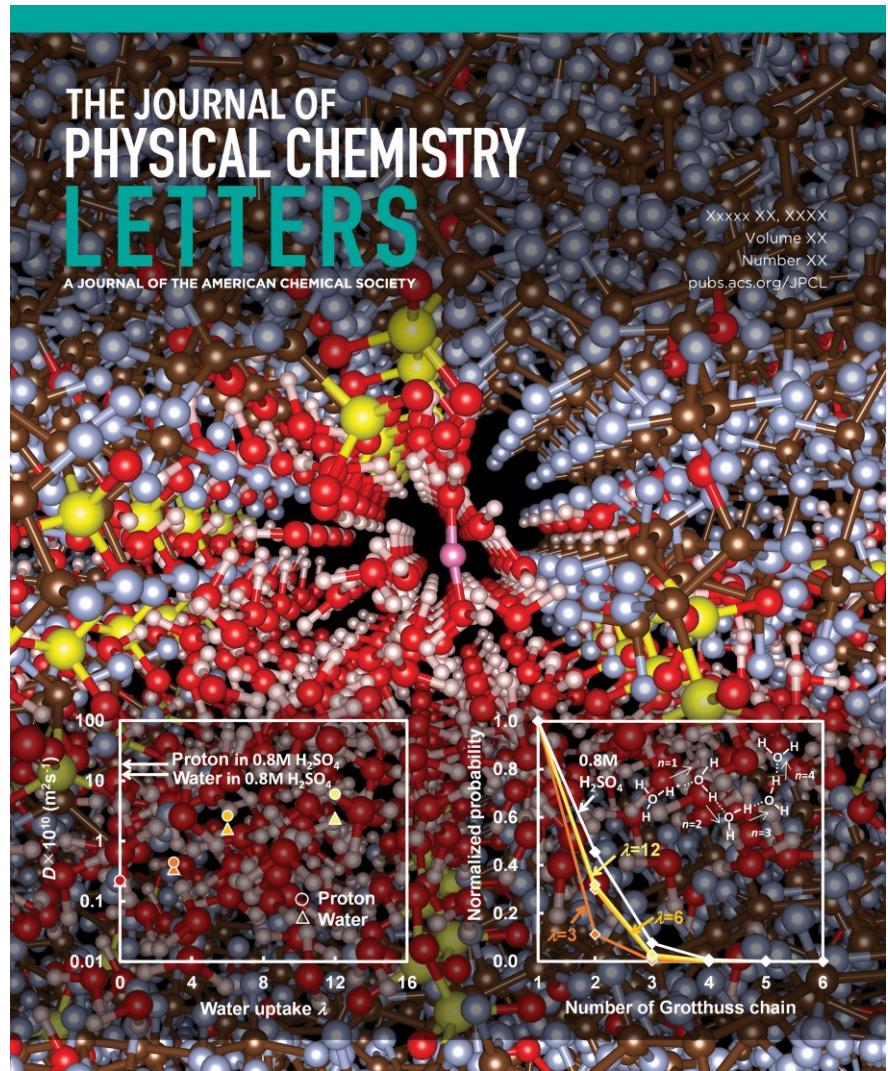
水が4°Cで密度の最大を迎える現象の再現



別種の物性を正確に再現. 普遍的重要性を評価.

応用(1): Nafion内の 有水プロトン伝導シミュレーション

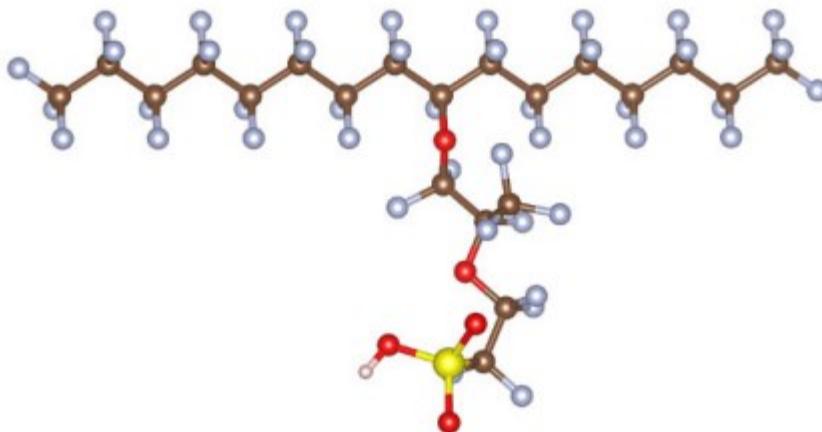
Jinnouchi et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **14** 3581 (2023).



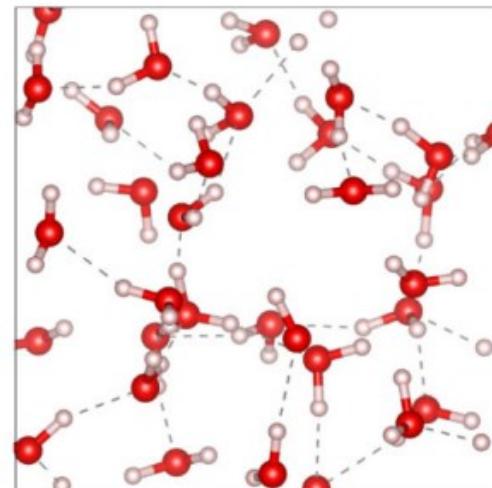
機械学習ポテンシャルの訓練

Jinnouchi et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **14** 3581 (2023).

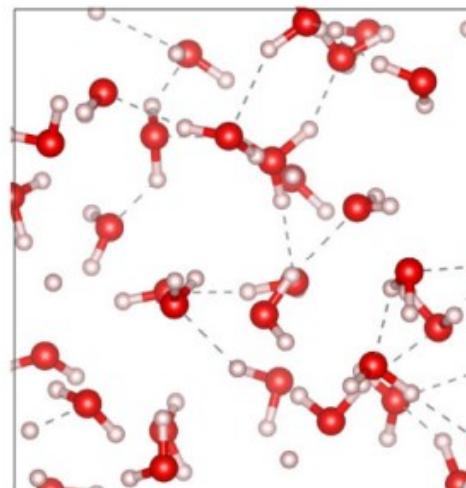
a Nafion monomer



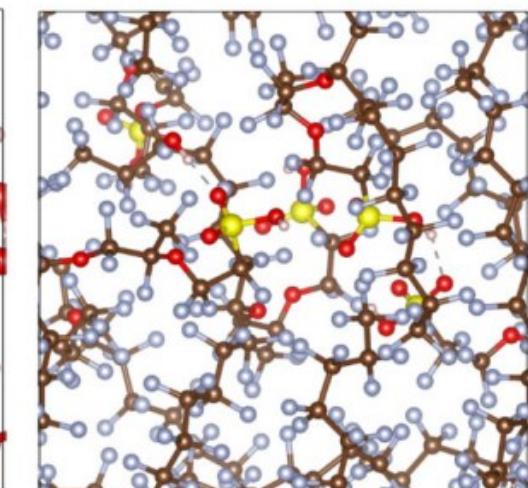
b $32\text{H}_2\text{O}$



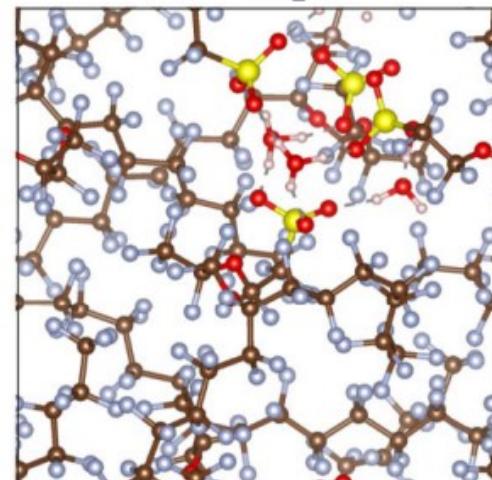
c $\text{H}^+ + 32\text{H}_2\text{O}$



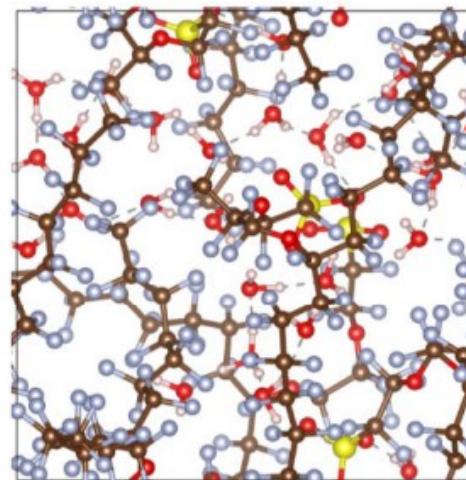
d 5 Nafion monomers



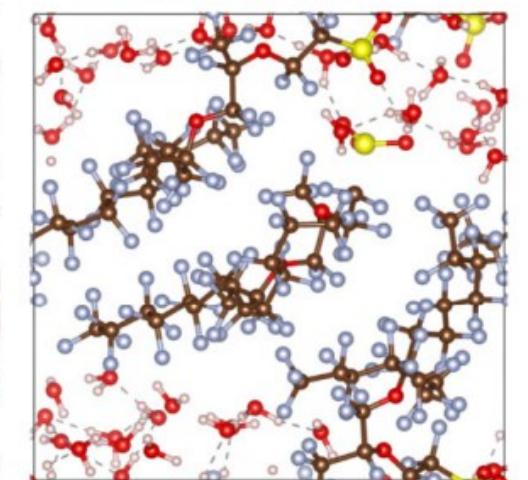
e 4 Nafion monomers
plus $4\text{H}_2\text{O}$



f 4 Nafion monomers
plus $28\text{H}_2\text{O}$



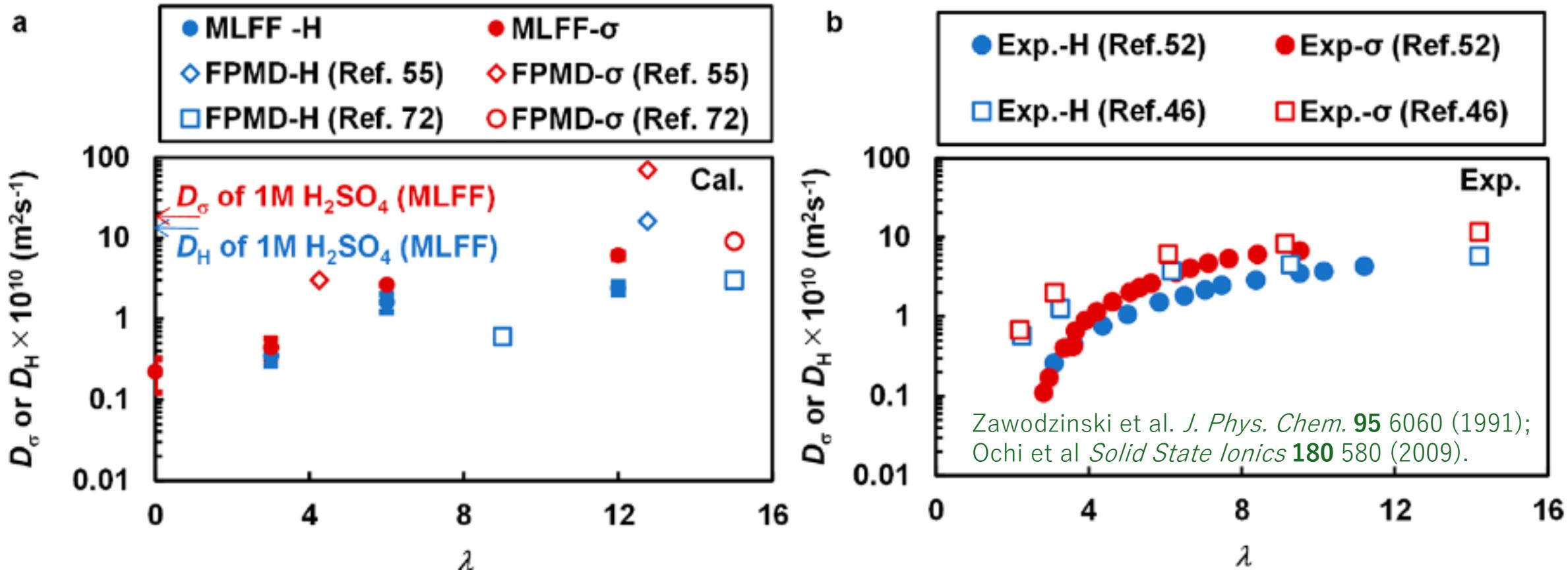
g 3 Nafion monomers
plus $39\text{H}_2\text{O}$



自律学習アルゴリズムによりNafionの構成フラグメントに対する第一原理計算データを学習させ、原子間相互作用モデルを生成。

プロトン拡散係数

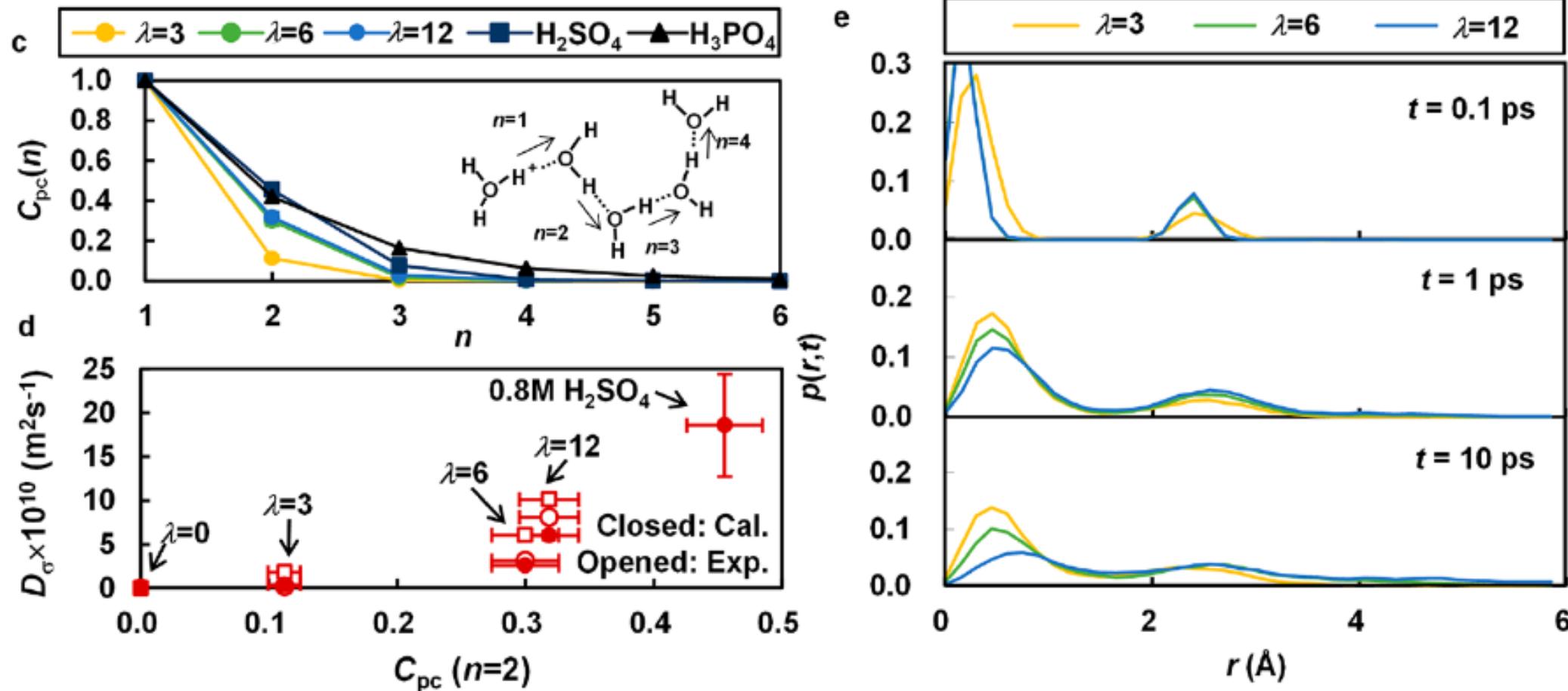
Jinnouchi et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **14** 3581 (2023).



水(D_H)およびプロトン(D_{σ})の拡散係数の実験値を定量的に再現.

Nafion内の有水プロトン伝導の支配因子

Jinnouchi et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **14** 3581 (2023).

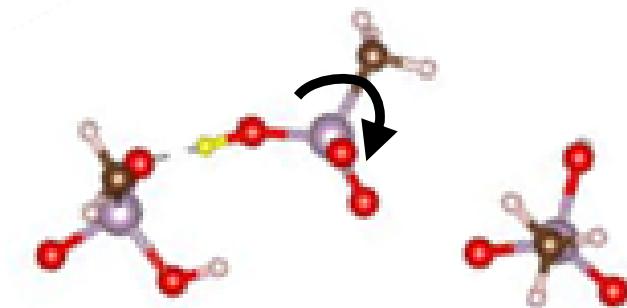


プロトンホッピングの連鎖 (Grotthuss chain) を可能とする水素結合ネットワークの発達がプロトン伝導を支配。

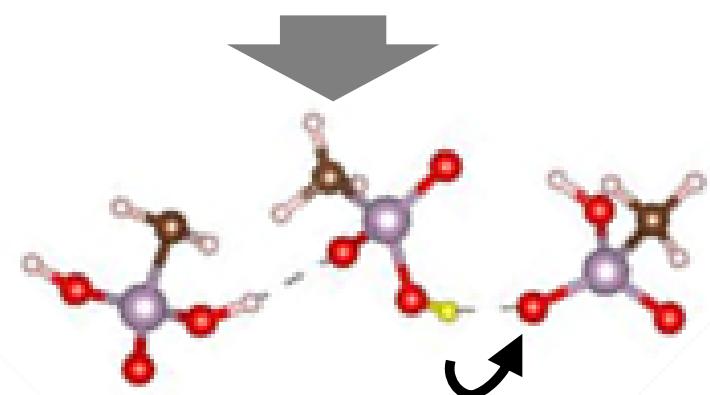
応用(2): リン酸・ホスホン酸系電解質の 無水プロトン伝導シミュレーション

Jinnouchi *PCCP* **24** 15522 (2021).

Minami and Jinnouchi, *J. Mater. Chem. A* **11** 16104 (2023).



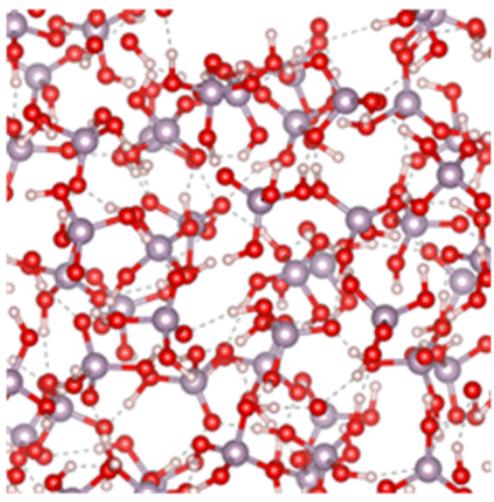
- Recombination of H-bond
- Anion rotation



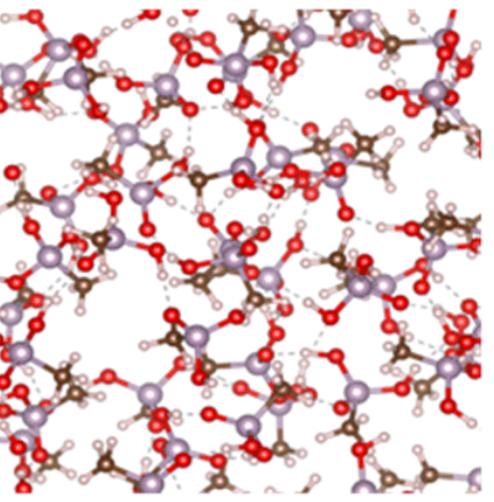
- Proton transport

リン酸・ホスホン酸電解質 ($R\text{-PO}_3\text{H}_2$) 内のプロトン無水伝導

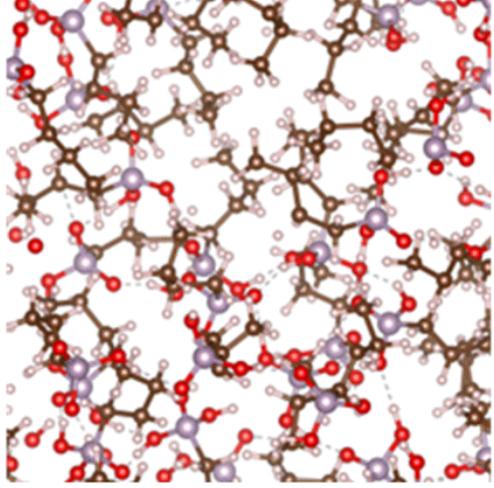
(a) H_3PO_4



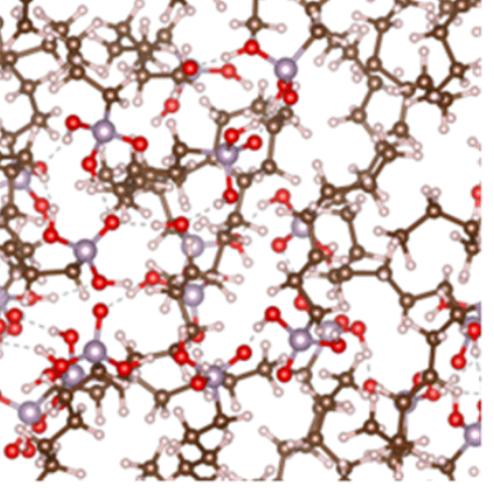
(b) $\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}_2$



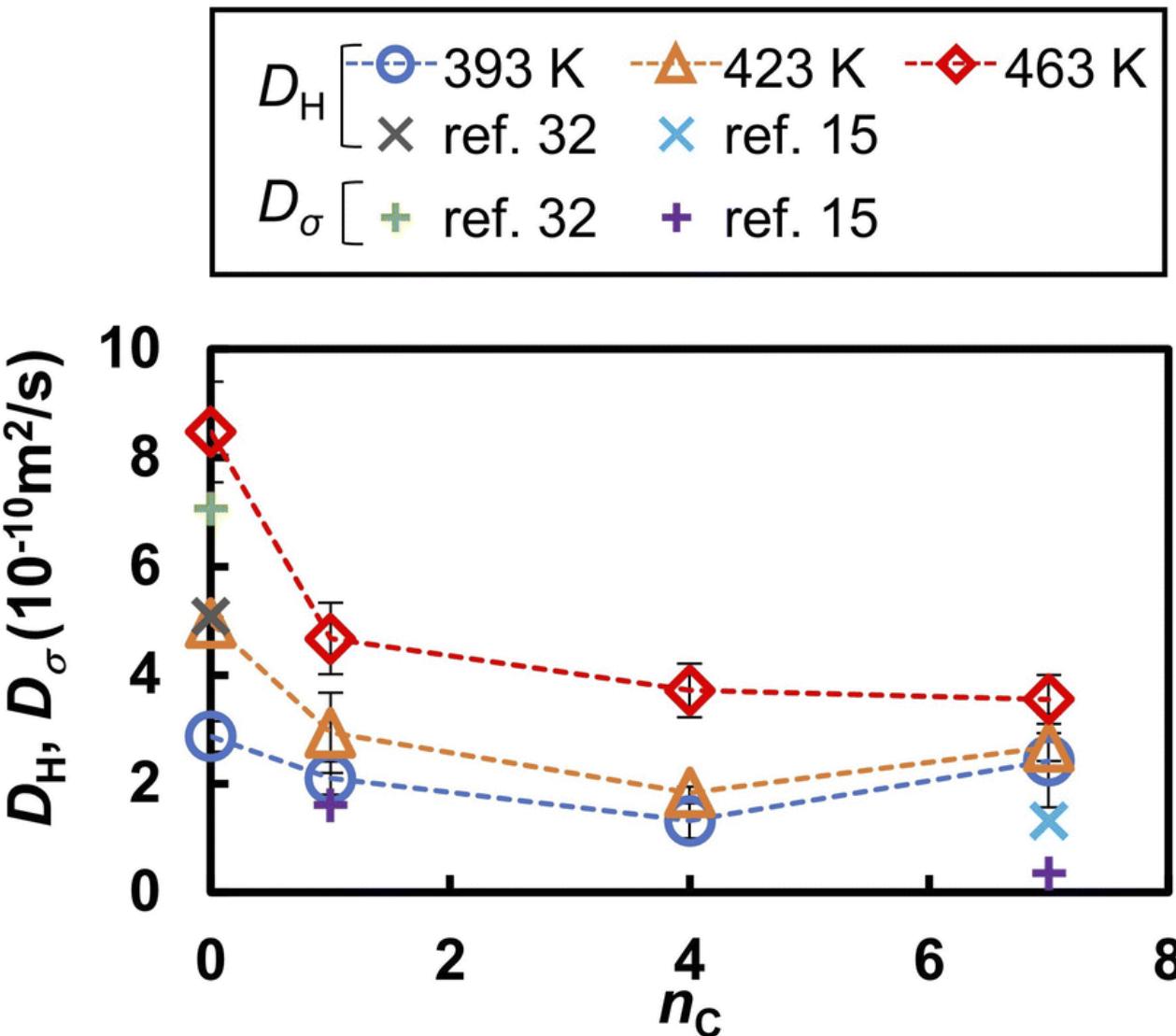
(c) $\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H}_2$



(d) $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{PO}_3\text{H}_2$



Minami and Jinnouchi, *J. Mater. Chem. A* **11** 16104 (2023).

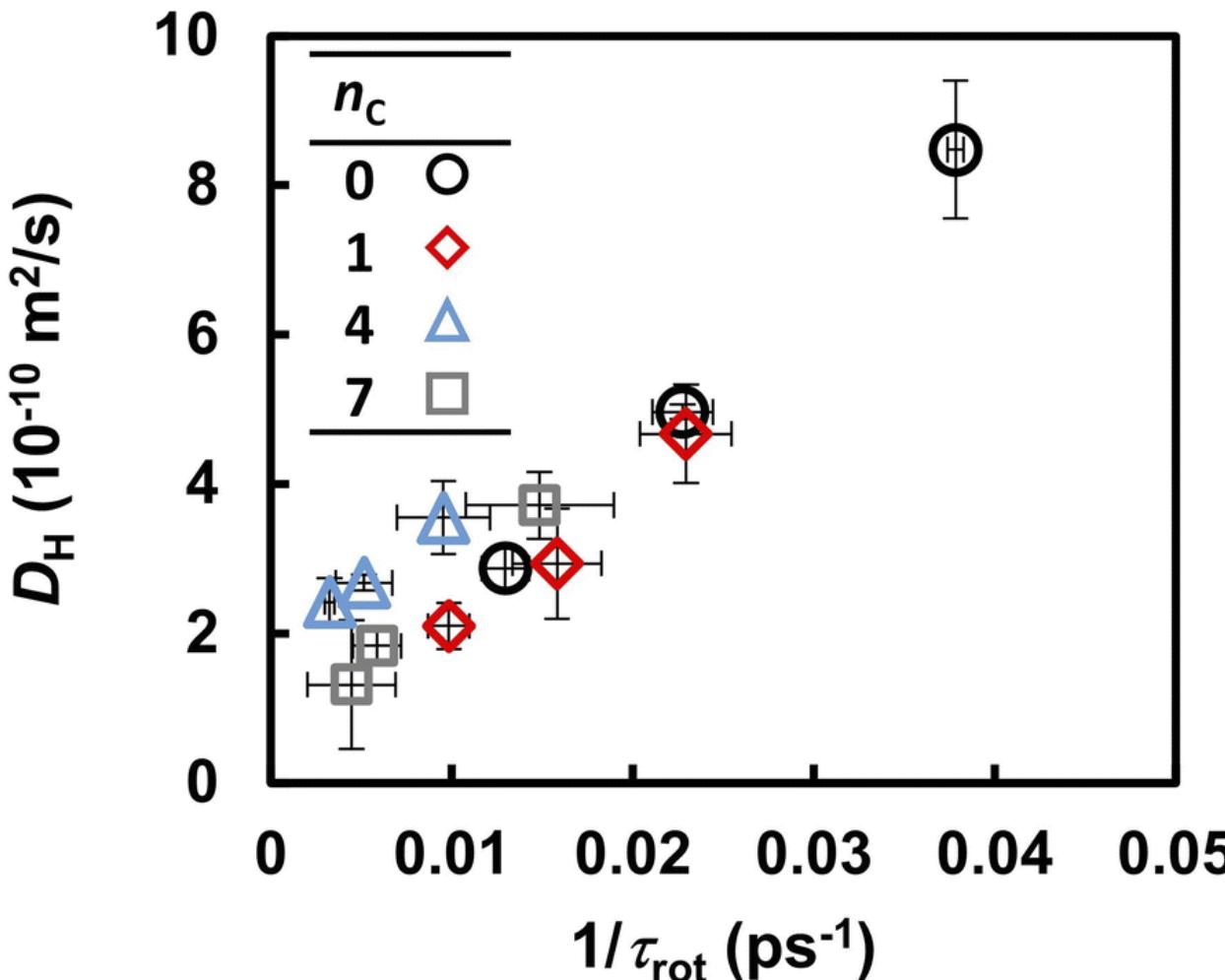


実験と同様に、リン酸・ホスホン酸と結合する鎖(R)が伸びるに連れて拡散係数低下。

無水伝導の支配因子：アニオン回転速度

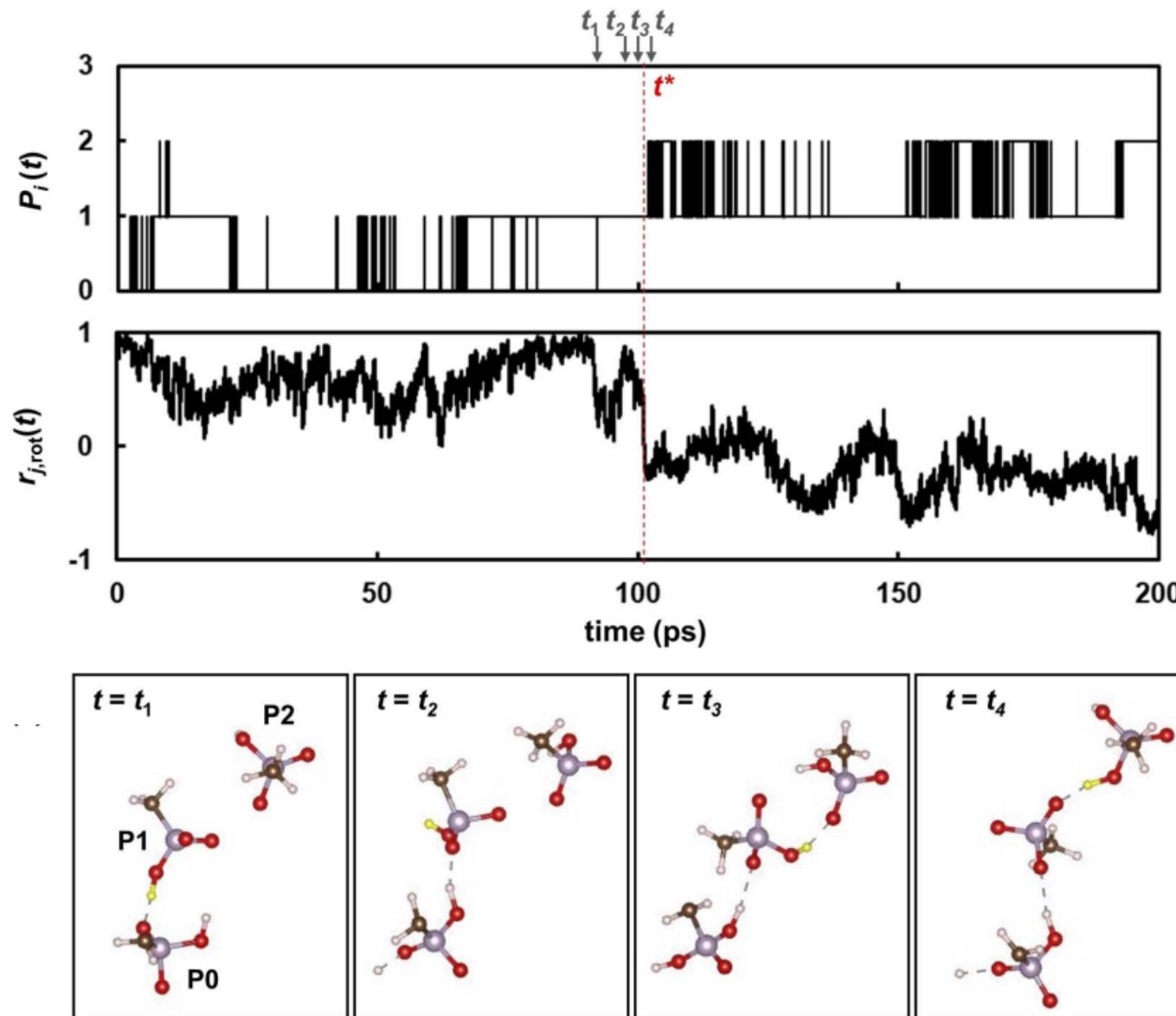
Jinnouchi *PCCP* **24** 15522 (2021).

Minami and Jinnouchi, *J. Mater. Chem. A* **11** 16104 (2023).



プロトン拡散係数はアニオン回転速度に支配される。

無水プロトン伝導機構



無水プロトン輸送は以下の三つの過程を経て起こる。

- 1) 水素結合の組み換え.
- 2) 瞬時的なアニオンの回転.
- 3) 隣接アニオンへのプロトンの受渡.

アニオンの回転は水素結合の組み換えを要し、水素結合の組み換えが無水伝導を律速。

表面修飾による酸素還元反応高活性化機構の提示： 厳密自由エネルギー計算による 電解質効果の評価の実現

Jinnouchi et al. *Phys. Rev. B* **101** 060201(R) (2020)

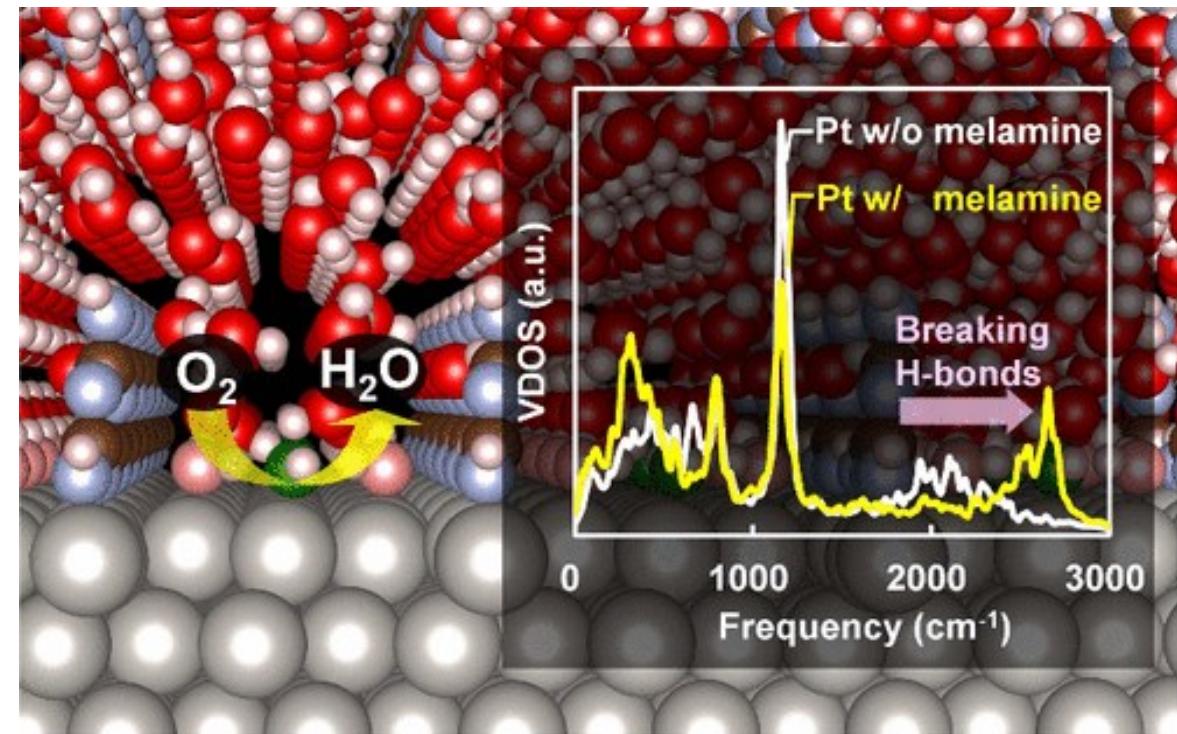
Jinnouchi et al. *J. Chem. Phys.* **154** 094107 (2021)

Jinnouchi et al. *NPJ Comput. Mater.* **10** 107 (2024)

Jinnouchi et al. *Chem. Sci.* **16** 2335 (2025)

Jinnouchi *J. Chem. Phys.* **161** 194110 (2025)

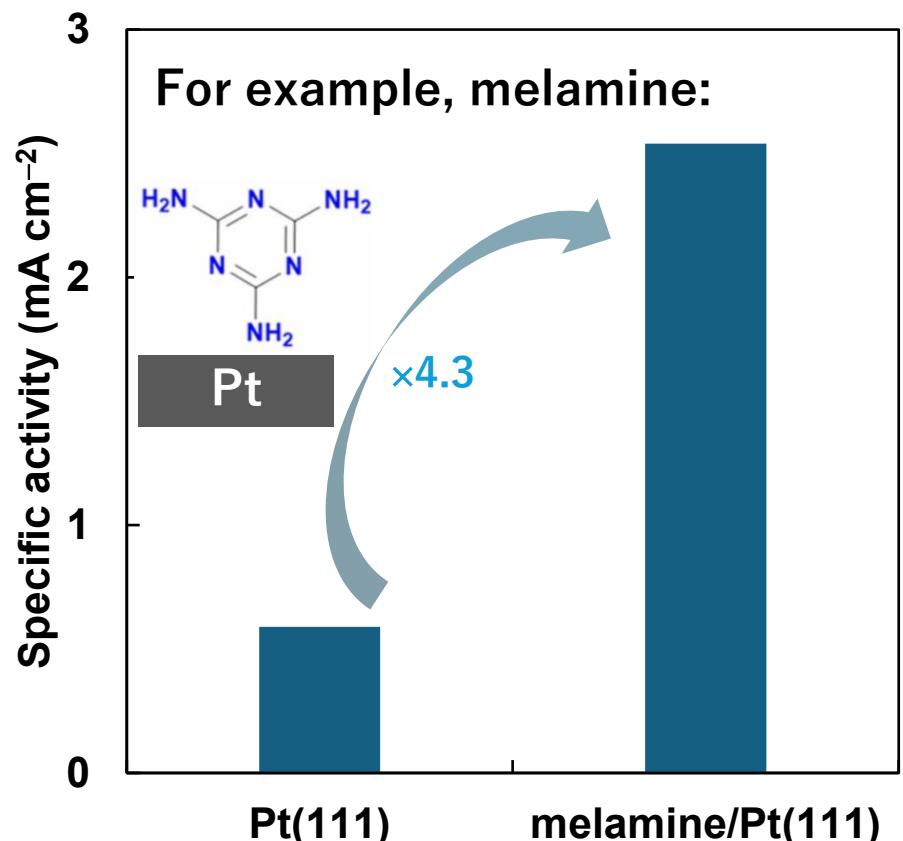
Jinnouchi and Minami *J. Phys. Chem. Lett.* **16** 265 (2025)



表面修飾による酸素還元反応の高活性化

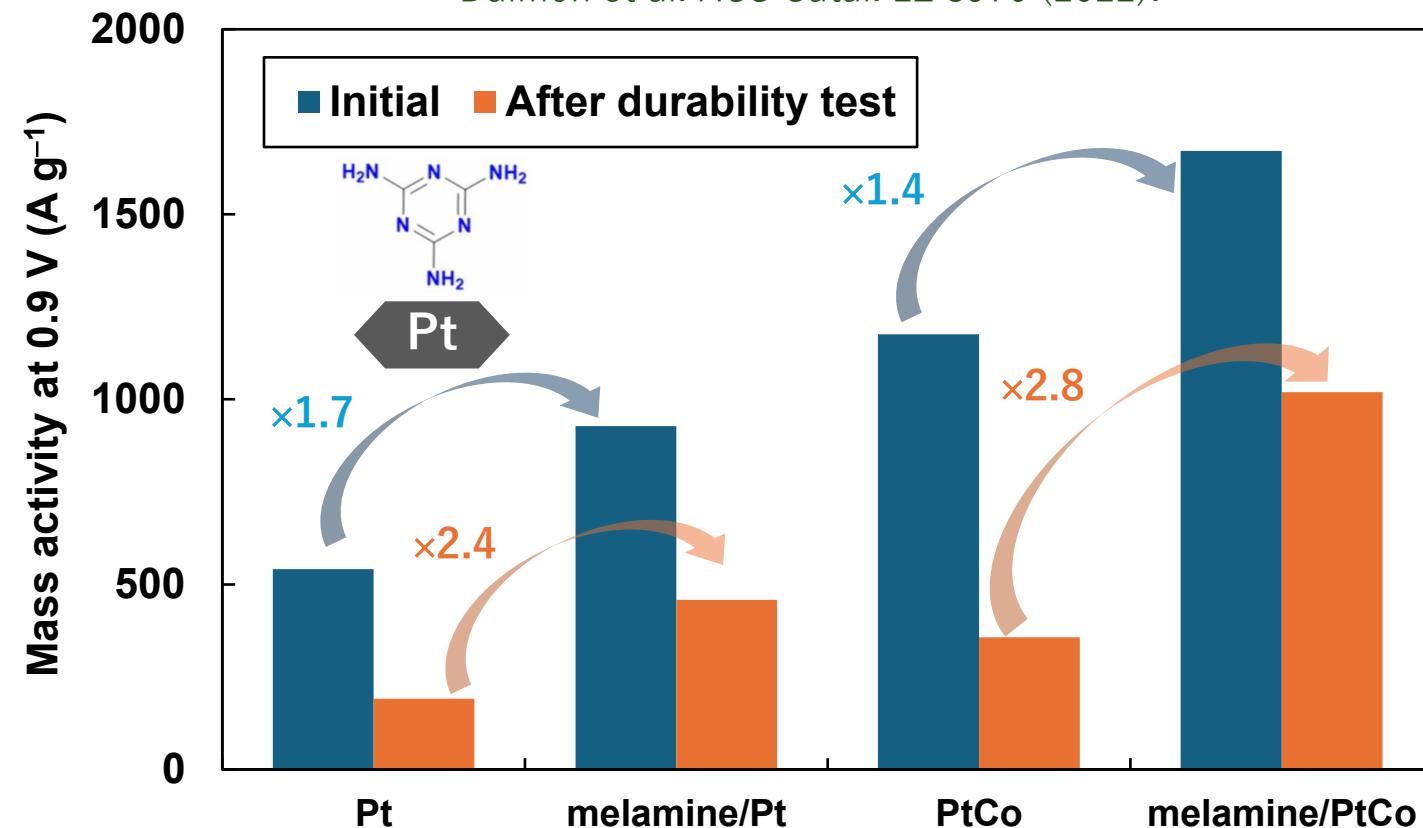
Activity enhancement on Pt(111)

Wada et al. *Electrocatal.* **11** 275 (2020).



Activity & durability enhancement on nanoparticles

Daimon et al. *ACS Catal.* **12** 8976 (2022).

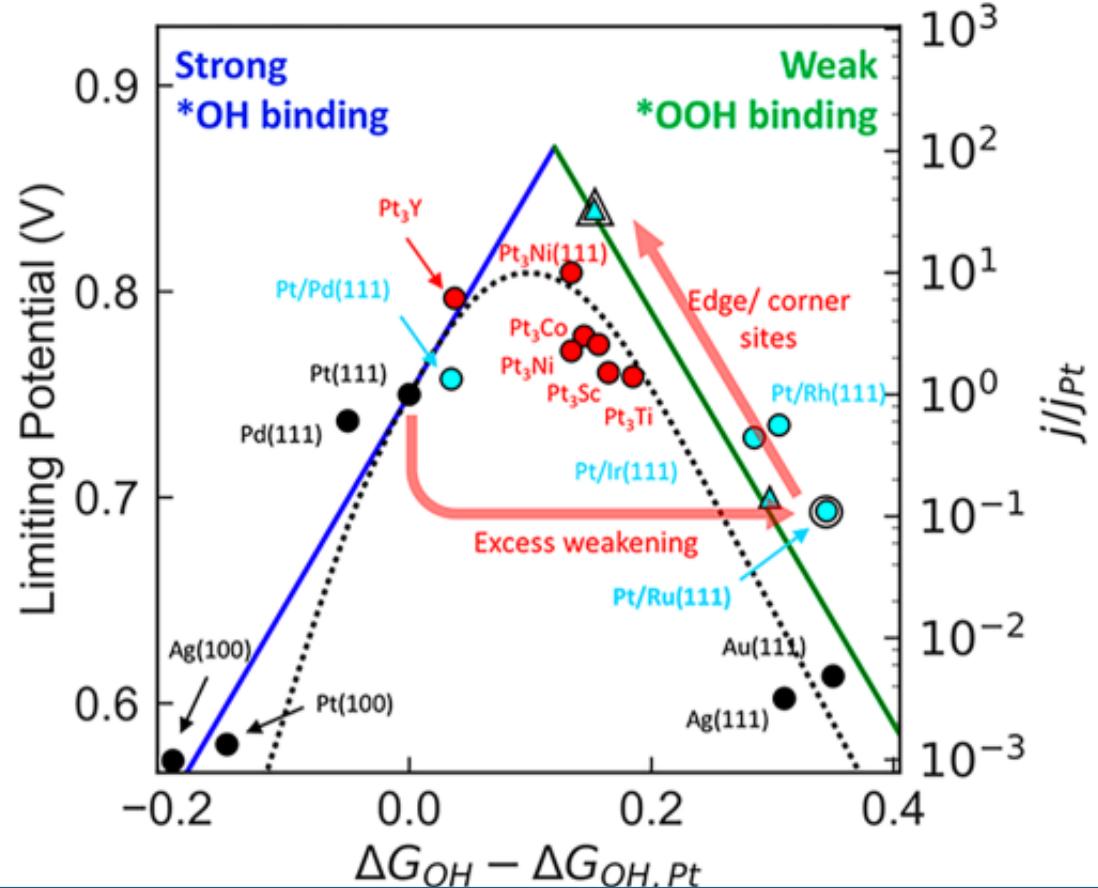


➤ メラミン等の有機分子の修飾により、活性・耐久性共に性能が向上。

第一原理計算に基づく酸素還元反応の標準理論

Nørskov et al. *J. Phys. Chem. B* 108 17886 (2004).

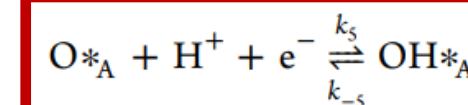
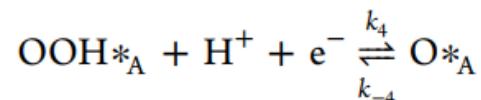
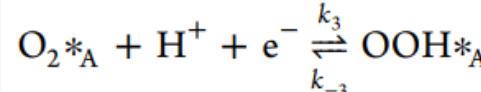
Kulkarni et al. *Chem. Rev.* 118 2302 (2018)



純Pt上の酸素還元反応の高活性化は、OHの熱力学的安定性の制御により起こる (by ORR標準理論) .

純Pt上の酸素還元反応(ORR) の実験事実：

- 1) 全反応速度は酸素濃度の一次に比例する.
- 2) 全反応速度はプロトン濃度に比例しない.
- 3) 合金化はOHを熱力学的に不安定化し、全反応速度を上げる.



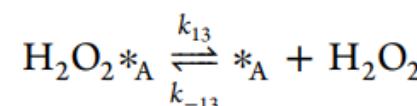
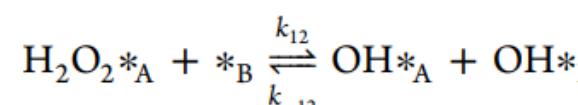
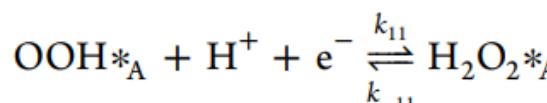
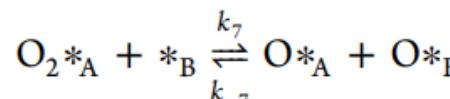
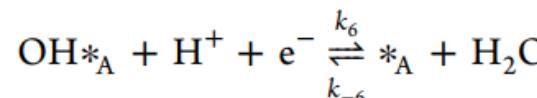
見た目の律速過程

平衡論的に定まった酸化物量の状況で、酸素吸着が律速に見える（プロトン移動は律速ではない）.

$$k_i = \prod_j a_j k_i^0 \exp\left(-\frac{\beta_i(U - U_i^{\text{rev}})}{k_B T}\right)$$

熱力学的速度支配過程

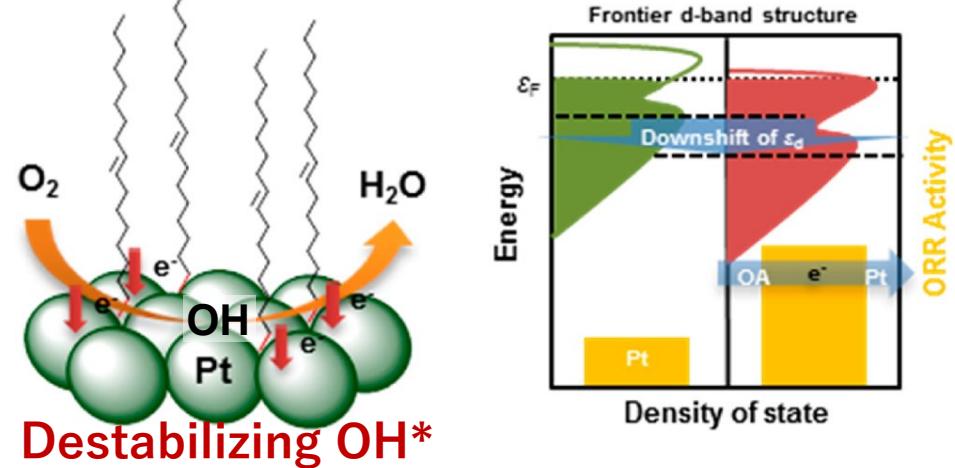
前指数因子 k_i^0 は十分に高く、反応場の酸化物は平衡状態に至り、その量は酸化還元電位 U_i^{rev} で平衡論的に決まる.



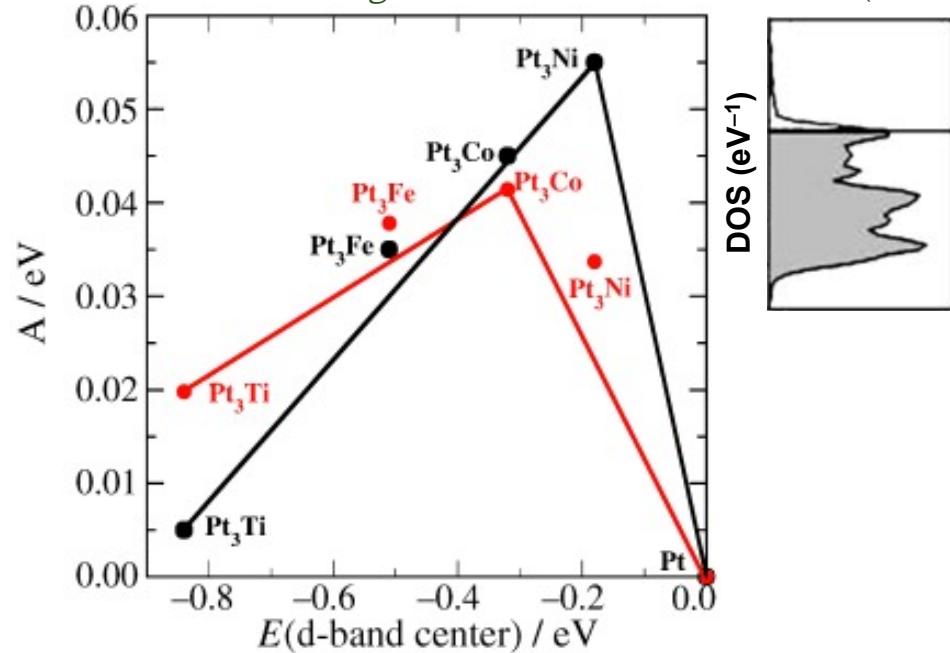
なぜOHは不安定化するのか？

電子効果

Chung et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 1304 (2013).

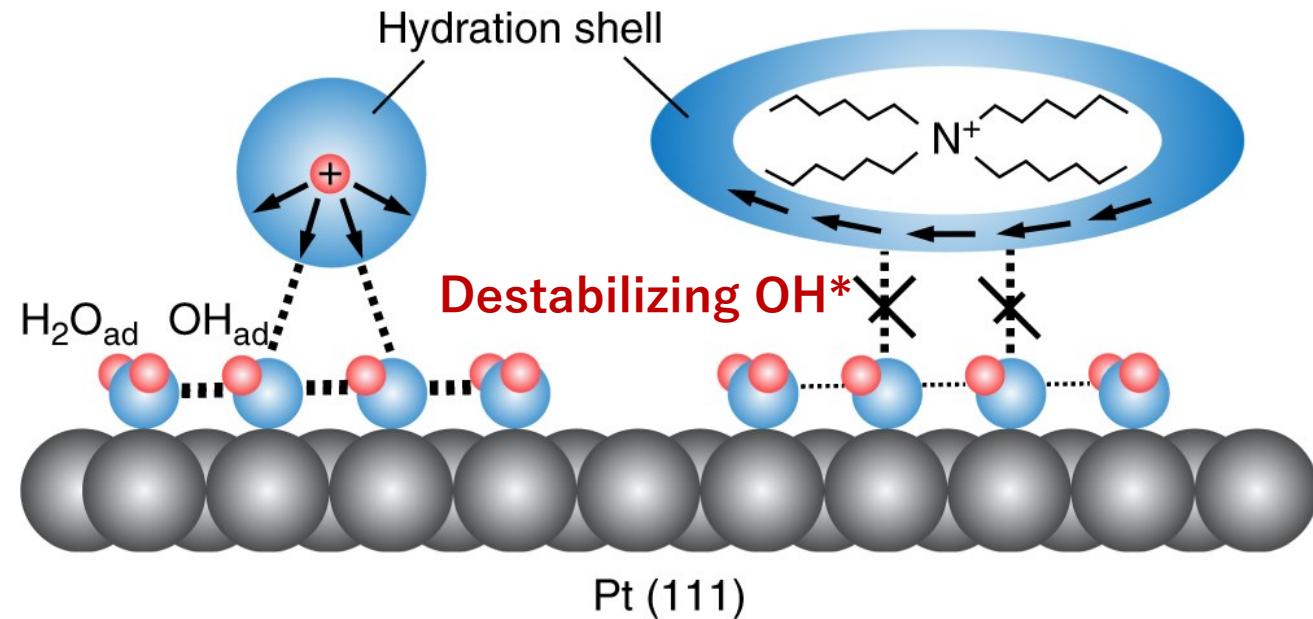


Stamenkovic et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** 2897 (2006).



溶媒和効果

Kumeda et al. *Nature Commun.* **9** 4378 (2018).



機構は不明

機械学習ポテンシャルを援用する自由エネルギーの厳密計算法

Jinnouchi et al. Phys. Rev. B (2020); Jinnouchi et al. *J. Chem. Phys.* (2021); Jinnouchi et al. *NPJ Comput. Mater.* (2024);
Jinnouchi et al. *Chem. Sci.* (2025); Jinnouchi and Minami *J. Phys. Chem. Lett.* (2025); Jinnouchi *J. Chem. Phys.* (2025).

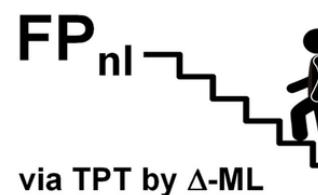
Redox potential reducing OH^* via $\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

$$U_{\text{OH}} = -\frac{\Delta A_{\text{OH}}}{e}$$

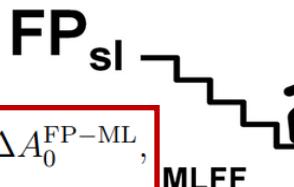
Free energy change by $\text{OH}^* + 1/2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

$$\Delta A_{\text{OH}} = \Delta A_1 + \Delta A_2$$

Free energy change by $1/2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}$ in gas phase
Calculated as 2.029 eV by RPBE+D3 using the ideal gas model



$$\Delta A^{\text{FP-ML}} = \Delta A_1^{\text{FP-ML}} - \Delta A_0^{\text{FP-ML}},$$
$$\Delta A_{\kappa}^{\text{FP-ML}} = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial H_{\kappa}^{\text{FP-ML}}}{\partial \eta} \right\rangle_{\eta} d\eta.$$



2) Correct the error of MLFFs by thermodynamic integration from the MLFFs to the DFT.

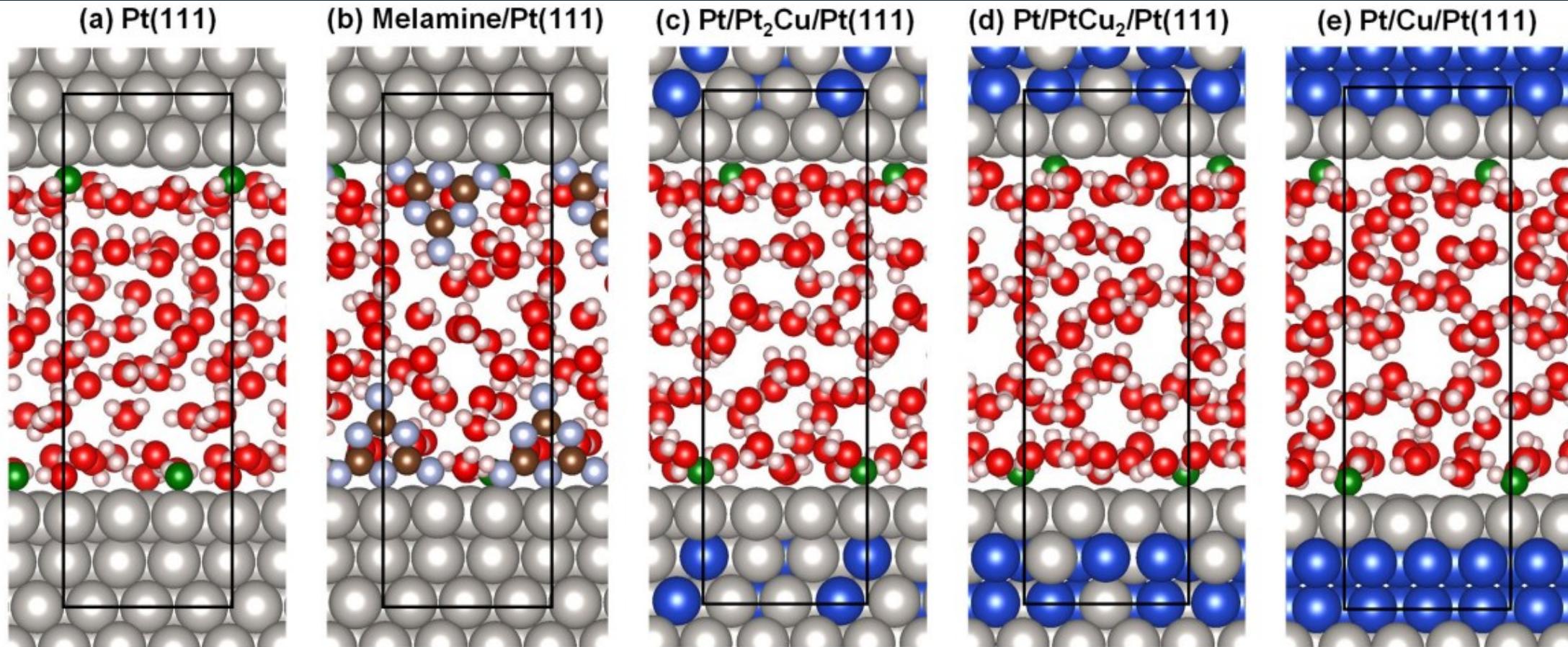
1) Compute the large portion of ΔA_1 by ns-scale MD simulations using MLFFs.

Computing the free energy change by $\text{OH}^* + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ taking account of fluctuations of interfacial solvent at finite temperature.

$$\Delta A_1 = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda$$

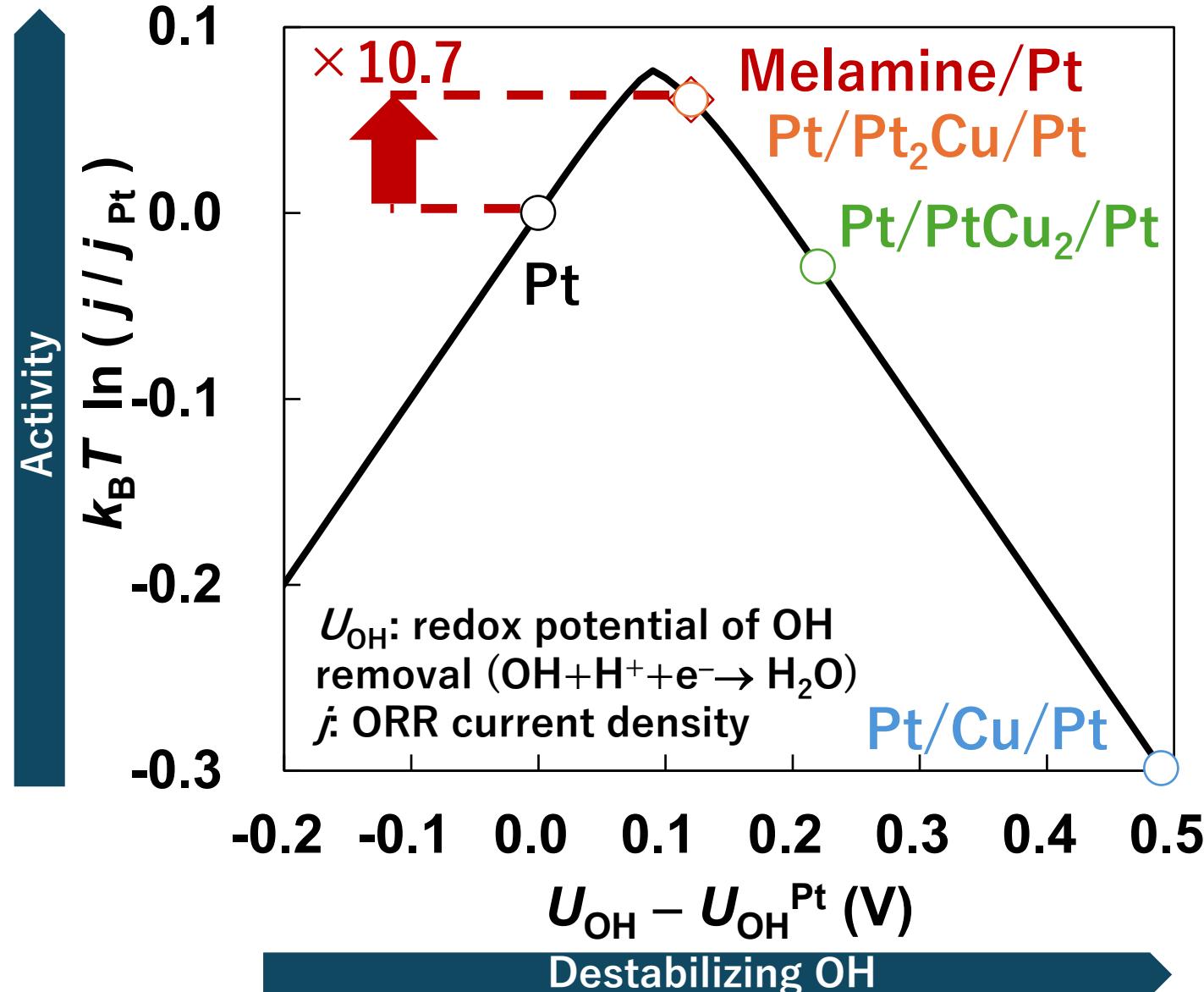
Thermodynamic integration from non-interacting H and remaining solvent ($\lambda=0$) to fully interacting H with the remaining solvent.

界面モデル



Melamine-modified Pt(111) surface was modelled by a 4-layer slab with $3\times2\sqrt{3}$ periodicity and 38 water molecules. For comparisons, pure Pt(111) and $\text{Pt}_{(1-x)}\text{Cu}_x(111)$ surfaces were also examined. These surfaces were modelled by the same geometry of the slabs and 48 water molecules. Roughly, 30 ns MD simulations at 298 K were performed.

酸素還元活性

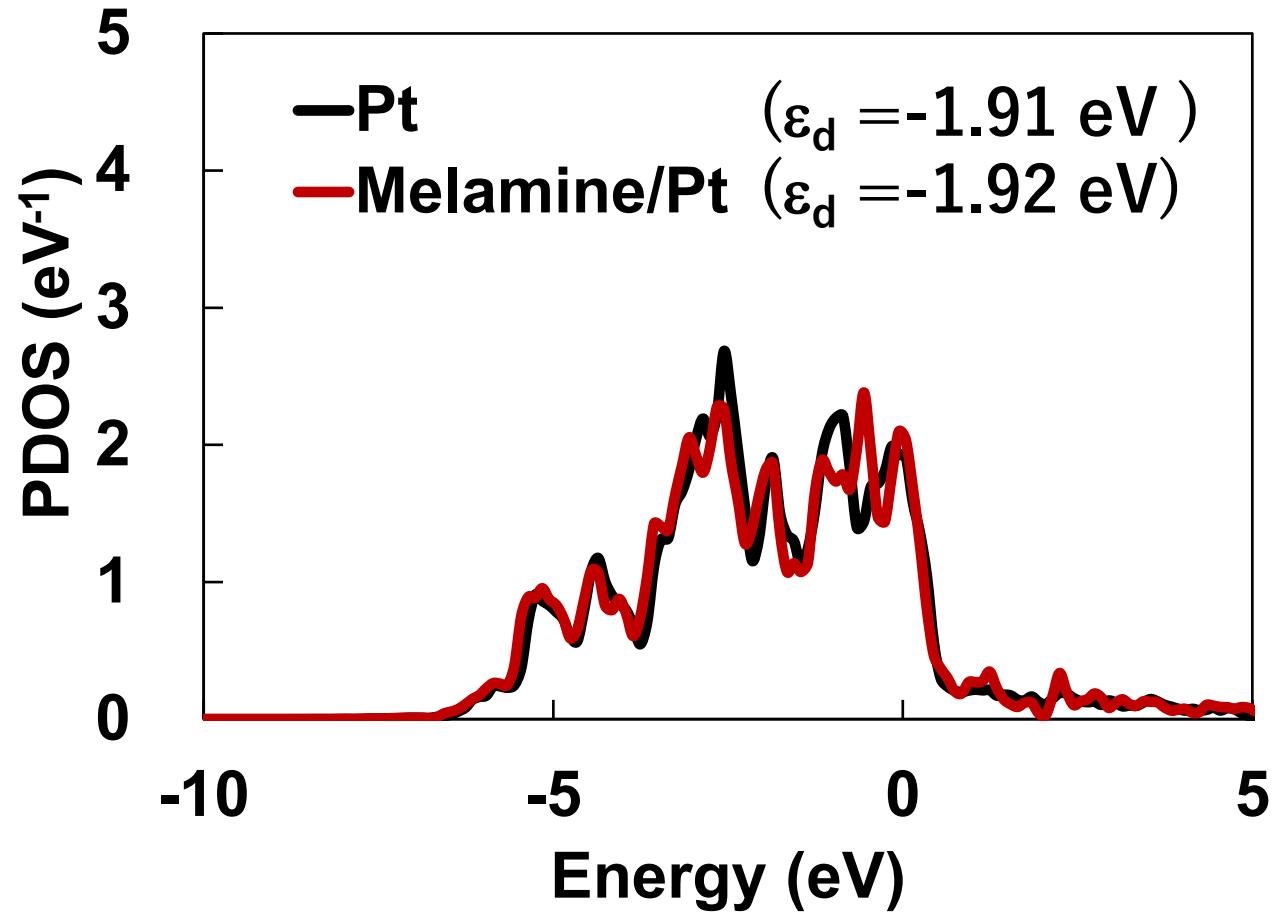


$$j = j_{\text{limit}} \frac{k_2 k_5}{k_2 + k_5 + k_{-5}}$$

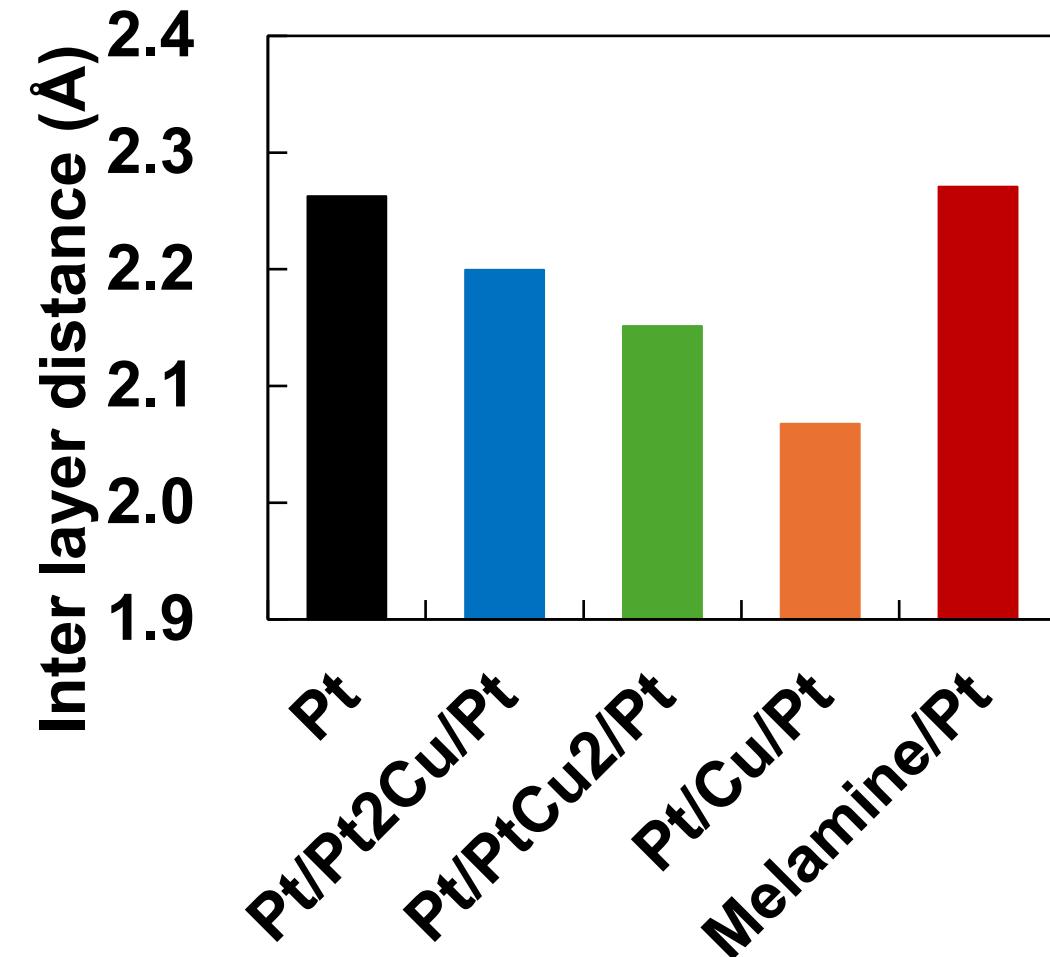
合金化と同様に、メラミンによる表面修飾も、純Pt表面上のOHを不安定化し、酸素還元活性を向上する。

機構：電子効果，歪効果？

Electronic effects



Strain effects

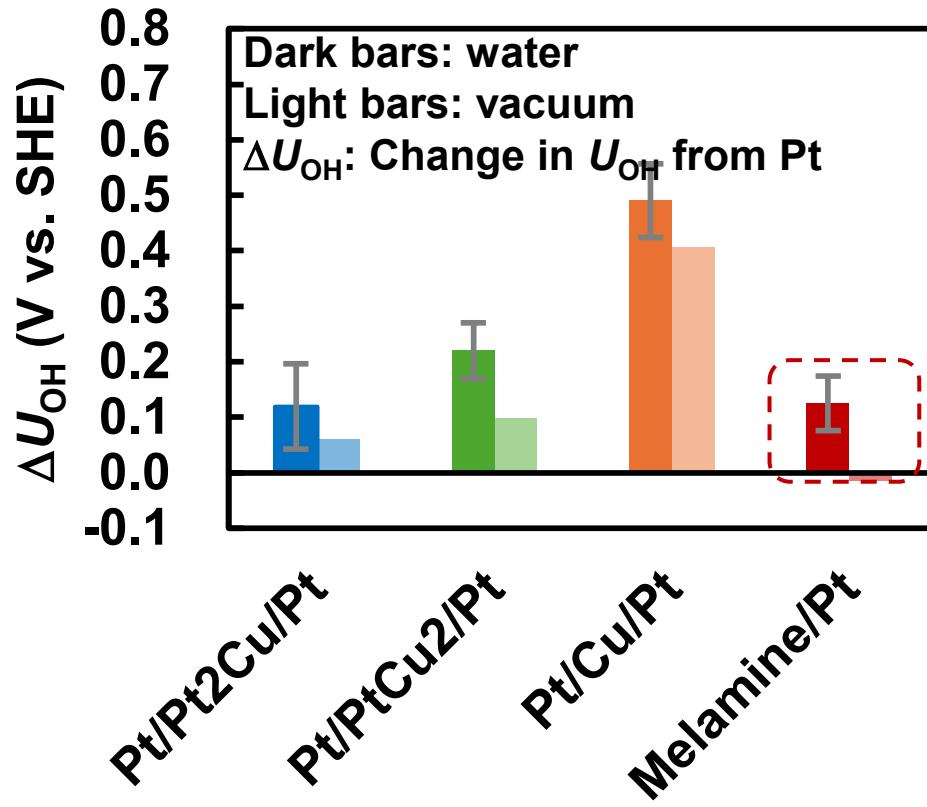


電子効果・歪効果は観測されず

⇒ 合金と機構異なる。

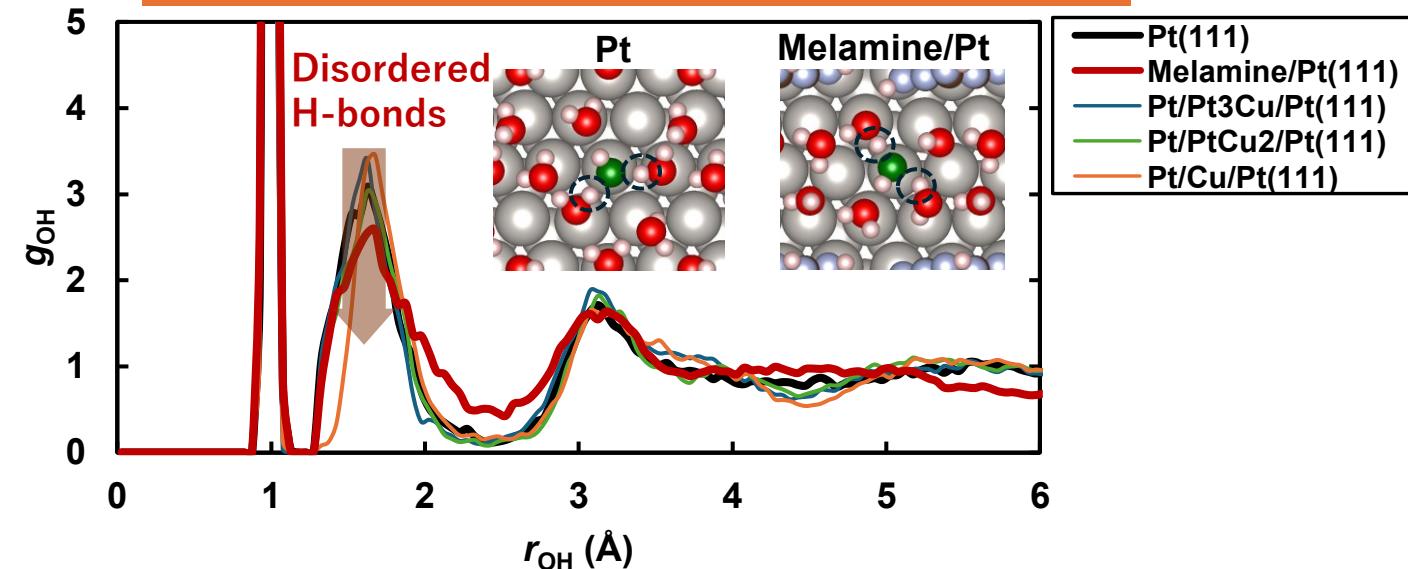
溶媒和効果

OH生成電位 in 真空 vs. 水中

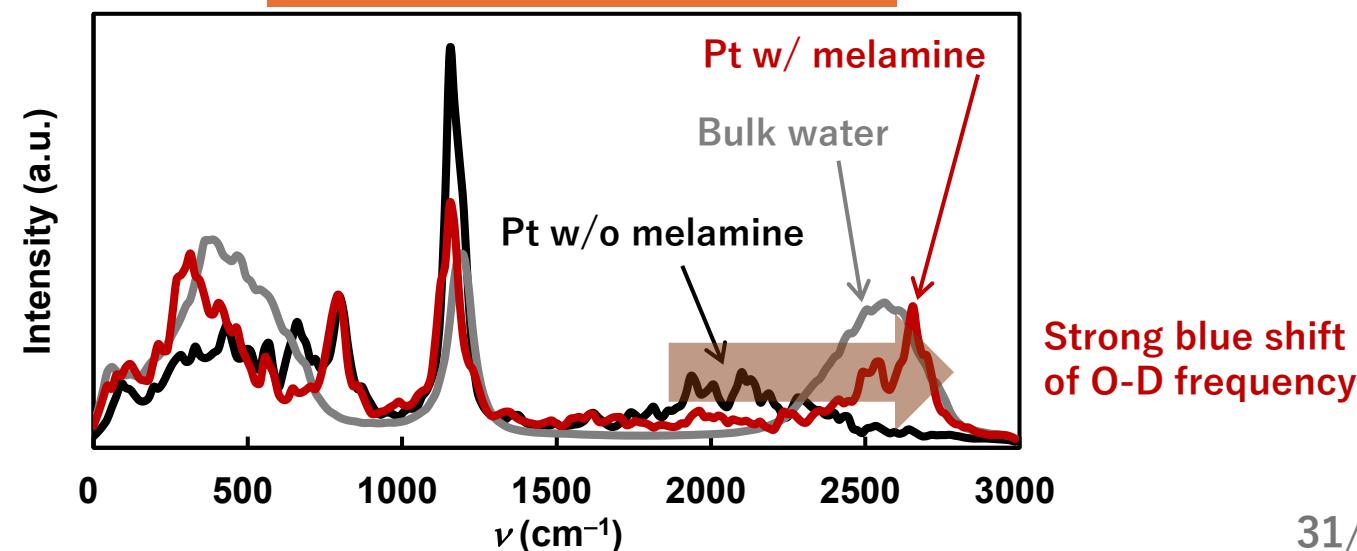


- OHの不安定化は水中のみで観察される
⇒ 溶媒和効果
- メラミンは水素結合を壊し、OHを熱力学的に不安定化し、酸素還元を高活性化する。

RDF between O in OH* and H in H₂O



O-H (D) 振動スペクトル



まとめ

機械学習ポテンシャルを援用することにより、従来計算技術では不可能であった、

- 有水・無水プロトン伝導の統合的取り扱いと輸送係数の定量予測
- 酸素還元反応への有機物修飾効果や電解質効果

が評価可能となった。

新技術の適用により、機構解明、新原理発見、新原理の到達点の明示、が可能となると期待される。

謝辞

本研究で示した合金に対する計算の一部は、理化学研究所により提供されたスーパーコンピュータ富岳を利用して得たものである（Project hp240022）。また機械学習ポテンシャルを援用する計算科学的手法の構築において、ウィーン大学・Kresse教授、VASP Software GmbHのKarsai博士より、多くの重要な知研を得た。ここに深く謝意を表する。