



報道機関 各位

2026 年9月8日
国立大学法人信州大学

「組成設計」から「配置空間設計」へ——電池材料設計に新たな自由度

～AI 原子シミュレーションと統計力学で、膨大な原子配置から価数・電圧・酸素安定性までをつなぐ～

【研究成果のポイント】

リチウムイオン電池の代表的な正極材料である Ni-Co-Mn 系層状酸化物(NCM)では、同じ化学組成・同じ結晶構造であっても、Ni、Co、Mn の「並び方」は一つではありません。本研究は、その膨大な原子配置を有限温度の統計力学として捉え、原子の並び方の多様性が電池材料の性質を左右することを明らかにしました。

- 本研究で用いた 240 原子の NCM523 モデルでは、Ni、Co、Mn の原子配置は約 10^{25} 通りに達します。NCM622 では約 10^{23} 通り、NCM811 でも約 10^{15} 通りの配置が存在し得ます。
- マルチカノニカル・モンテカルロ法とニューラルネットワークポテンシャルを組み合わせ、0 K での最安定構造や静的な特殊準ランダム構造(SQS)^{*1} だけでは捉えられない、有限温度における広大な「配置空間」^{*2} を統計力学的に評価しました。
- Ni、Co、Mn の割合が比較的均衡した NCM523、NCM622 では、Ni を多く含む NCM811 よりも原子配置の自由度が大きく、配置エントロピー^{*3} による安定化が顕著であることを示しました。
- 低温では原子間相互作用によって特定の局所秩序が選ばれる一方、温度が上がると「より多くの並び方を取り得ること」そのものが材料の安定化に寄与します。すなわち、エネルギーとエントロピーの競争によって、有限温度で現れる原子配列が決まります。
- さらに、原子配列の違いが局所的な価数状態を変え、開回路電圧や酸素安定性にも影響することを示しました。原子の「並び方」は単なる構造上の違いではなく、電池材料の機能に結び付く重要な因子です。
- 本成果は、「どの元素を、どれだけ入れるか」という従来の組成設計に加え、「その組成で原子がどのように並び得るか」という配置空間を新たな設計自由度として捉える材料設計指針につながるものです。

【概要】

信州大学アクア・リジェネレーション機構の Nguyen Tien Quang 准教授、是津信行教授、古山通久教授の研究グループは、リチウムイオン電池の代表的な正極材料である Ni-Co-Mn 系層状酸化物(NCM^{*4})について、同じ化学組成でも膨大な数の原子配置が存在し、その配置の多様性と配置エントロピーが有限温度での構造と性質を左右することを、大規模原子シミュレーションによって明らかにしました。

NCM では通常、Ni、Co、Mn の組成比を変えることで容量や安定性などを調整します。しかし、材料の性質を決める自由度は組成だけではありません。例えば本研究で用いた 240 原子の NCM523 モデル

では、同じ組成のまま Ni、Co、Mn を遷移金属サイトへ配置する組合せは約 10^{25} 通りに達します。つまり、「NCM523」という一つの組成の背後には、極めて広大な原子の並び方の可能性-配置空間-が存在します。

従来の計算研究では、0 K における最安定構造や、無秩序状態を一つの代表構造で近似する SQS などが広く用いられてきました。これらは個々の構造を評価する上で有効ですが、有限温度で多数の原子配置がどのような統計的重みを持ち、その分布が温度とともにどう変わるかという配置熱力学を直接扱うものではありません。そこで研究グループは、広いエネルギー領域を探索できるマルチカノニカル・モンテカルロ法^{*5}と、原子配置のエネルギーを高速に評価する汎用ニューラルネットワークポテンシャル^{*6}を組み合わせました。

その結果、NCM523、NCM622、NCM811 では、組成によって配置空間の広さと配置エントロピーが大きく異なり、有限温度で形成される短距離秩序^{*7}も変化することが分かりました。さらに、Bader 電荷と金属-酸素(M-O)結合長から推定した価数状態、開回路電圧、酸素空孔形成エネルギー^{*8}まで解析することで、「組成 → 配置空間 → 配置エントロピー・短距離秩序 → 価数状態 → 電圧・酸素安定性」という階層をつなぎました。本研究は、有限温度で実現し得る原子配置の全体を材料設計の新たな自由度として考えるための基盤を示すものです。

【背景】

電気自動車(EV)や大型蓄電システムの普及に伴い、リチウムイオン電池にはさらなる高エネルギー密度化と長寿命化が求められています。その代表的な正極材料が、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ で表される NCM です。NCM では Ni、Co、Mn の組成比が材料特性を大きく左右するため、これまで「どの元素を、どれだけ入れるか」という組成設計が材料開発の重要な軸となってきました。

一方、同じ組成・同じ平均結晶構造でも、Ni、Co、Mn を結晶中のどのサイトに置くかによって多数の原子配置が存在します。本研究の 240 原子モデルでは、その数は NCM523 で約 10^{25} 通り、NCM622 で約 10^{23} 通り、NCM811 で約 10^{15} 通りに達します。この「その組成で取り得る原子の並び方の全体」が配置空間です。

重要なのは、実際の材料ではこれらすべての配置が同じ確率で現れるわけではないことです。低温では原子間相互作用によってエネルギーの低い秩序だった配置が選ばれやすくなります。一方、温度が上昇すると、わずかにエネルギーが高くても多数存在する配置が熱力学的に重要となり、「多くの並び方を取り得ること」を表す配置エントロピーが材料の安定性に寄与します。

これまで、NCM を含む層状酸化物について原子配置を考慮する研究は行われてきました。本研究の特徴は、原子配置を考えること自体ではなく、ニューラルネットワークポテンシャルとマルチカノニカル・モンテカルロ法によって広い配置空間を統計力学的に扱い、有限温度での配置エントロピーと短距離秩序を評価した上で、それらを価数状態、電圧、酸素安定性までつないだ点にあります。

【研究手法・成果】

1. 約 10^{25} 通りの「並び方」を含む配置空間を探索

研究グループは、NCM523、NCM622、NCM811 について 240 原子からなる計算モデルを構築しました。このモデルでは、NCM523 だけでも Ni、Co、Mn の配置は約 10^{25} 通りに達します。これほど広大な配置空間を通常の第一原理計算ですべて評価することは現実的ではありません。そこで、汎用ニューラルネットワークポテンシャル PFP とマルチカノニカル・モンテカルロ法を組み合わせまし

た。これにより、一つの安定構造を求めるのではなく、「どのエネルギーに、どれだけ多くの原子配置が存在するか」を表す配置状態密度を求め、有限温度における原子配置の統計的な分布を評価できるようになりました。

2. 組成によって「原子の並び方の自由度」が大きく異なる

得られた配置状態密度を解析すると、NCM523 が最も広い配置空間を持ち、NCM622、NCM811 の順に狭くなることが分かりました。これは、Ni、Co、Mn の割合が比較的均衡した組成ほど、多様な原子配置を取り得ることを意味します。

配置エントロピーの最大値も、

- NCM523: 約 $5.68 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- NCM622: 約 $4.56 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- NCM811: 約 $2.12 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

配置エントロピーの最大値は NCM523 で約 $5.68 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、NCM622 で約 $4.56 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、NCM811 で約 $2.12 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ でした。また、温度上昇に伴って Helmholtz 自由エネルギー^{*9} が低下し、とりわけ NCM523 と NCM622 でその効果が顕著でした。これは、原子配置の多様性そのものが有限温度で材料を安定化する「エントロピー安定化」が重要であることを示しています。

3. 低温では「良い並び」、高温では「多様な並び」が重要に

短距離秩序を解析すると、低温では Co 原子が集まって小さなクラスターを形成する傾向や、Mn 原子が互いに近接することを避けながら規則的に分散する傾向が見られました。一方、温度を上げると、NCM523 と NCM622 では Co のクラスター化が弱まり、Mn の規則的な配置もよりランダムになります。すなわち、低温ではエネルギー安定化、高温では配置エントロピーの寄与が重要となり、両者の競争によって原子の並び方が変化することを原子レベルで示しました。

4. 原子の「並び方」が価数と電池電圧に影響

低温側と高温側を代表する原子配置について Bader 電荷と M-O 結合長を解析し、Ni、Co、Mn の価数状態を推定しました。その結果、原子配置が変化すると局所環境が変わり、特に Ni の価数状態にも変化が現れることが分かりました。また、Li を抜いていく際の開回路電圧にも違いが生じ、とりわけ中間的な充電状態で配置による差が現れました。同じ化学組成であっても、原子の並び方が価数状態と電気化学特性に影響し得ることを示しています。

5. 原子の「並び方」は酸素安定性にも影響

さらに、それぞれの原子配置について酸素空孔形成エネルギーを計算しました。平均的な酸素の結合安定性は $\text{NCM523} > \text{NCM622} > \text{NCM811}$ となり、Ni 含有量の高い NCM811 ほど酸素が不安定になる傾向が得られました。同時に、同じ NCM 組成の中でも原子配置によって酸素空孔形成エネルギーに幅があることが分かりました。これは、酸素安定性が平均組成だけでなく、個々の酸素原子の周囲に Ni、Co、Mn がどのように並んでいるかという局所環境にも左右されることを示しています。

【本研究の意義】

これまでの電池材料設計では、「どの元素を、どれだけ入れるか」という組成が重要な設計変数でした。本研究は、そこに「その組成で原子がどのように並び得るか」という配置空間を加えて考える重要性を示しました。原子配置を考慮する研究自体には先行研究がありますが、本研究では、有限温度における広い配置空間を統計力学的に評価し、その配置エントロピーと短距離秩序を、価数状態、電圧、酸素安定性まで一貫して結び付けています。

【波及効果・今後の予定】

この成果は、「配置空間をすでに自在に設計できる」ことを意味するものではありません。一方で、平均組成や一つの代表構造だけではなく、有限温度でどのような原子配置がどの程度現れ得るかを材料設計の自由度として考えることで、「組成設計」から将来の「配置空間設計」へと材料開発を発展させるための基盤となります。

本研究で構築した「ニューラルネットワークポテンシャル × マルチカノニカル・モンテカルロ法」の枠組みは、NCM に限定されません。高エントロピー酸化物、多元素系正極、固体電解質など、複数元素が同一結晶サイトを共有する材料では、元素数が増えるほど配置空間が急速に広がります。このような材料に対して、組成 → 配置空間 → 配置エントロピー・短距離秩序 → 価数状態 → 機能、という階層をつないで解析することで、多元素材料の理解と設計を高度化できる可能性があります。

今後は、Ni、Co、Mn の組成を連続的に変化させた NCM や異種元素を添加した多元素系正極材料へ対象を広げるとともに、計算で予測した短距離秩序や局所原子配置を X 線・中性子散乱、分光法、電子顕微鏡などの実験と結び付けます。さらに、合成温度や冷却条件によってどのような原子配置が材料中に固定されるのかを明らかにし、将来的には合成プロセスを通じて配置空間を制御する材料設計へ発展させることを目指します。

「どの元素を、どれだけ入れるか」に加えて、「その原子がどのように並び得るか」を考える。本研究は、高容量・高電圧・長寿命を目指す次世代蓄電池材料に、新たな材料設計の視点を与えるものです。

【論文タイトルと著者】

タイトル:

Entropy-Driven Cation Ordering and Redox Behavior in Layered NCM Oxides Revealed by Multi-Canonical Monte Carlo Simulations and Neural Network Potentials

著者:

Tien Quang Nguyen*, Nobuyuki Zettsu, Michihisa Koyama

(*責任著者)

掲載誌:

Journal of Materials Chemistry A

DOI: 10.1039/D6TA04623A

【研究支援】

本研究は、科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 CREST(JPMJCR21B3)の支援を受けて実施されました。

【用語解説】

*1 特殊準ランダム構造(Special Quasirandom Structure:SQS)

結晶中の無秩序な原子配置について、ランダムな系に近い局所相関を持つ一つの代表的な原子配列として近似する計算モデルです。大規模な無秩序系を比較的小さな計算セルで扱える利点がありますが、一つの静的構造による近似であるため、有限温度で多数の原子配置が持つ統計的な重みや配置エントロピーの温度依存性を直接評価するものではありません。

*2 配置空間(Configuration space)

ある材料が取り得るすべての原子配置の集合を意味します。多元素材料では、元素の種類や原子数が増えるにつれて可能な原子配置数が急激に増加します。本研究では、一つの「最安定構造」だけを見るのではなく、この広大な配置空間を探索することで、有限温度で実現し得る原子配列を統計的に評価しました。

*3 配置エントロピー(Configurational entropy)

同じ種類と数の原子を含む材料であっても、それぞれの原子を結晶中のどの位置に配置するかによって、多数の異なる原子配列が存在します。この「原子の並び方の多様さ」を熱力学的に表す量が配置エントロピーです。取り得る原子配置の種類が多いほど配置エントロピーは大きくなり、有限温度では材料の自由エネルギーを低下させ、特定の原子配置や材料状態を安定化する要因になります。

*4 NCM(Ni-Co-Mn 系層状酸化物)

リチウム(Li)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、酸素(O)から構成されるリチウムイオン電池の代表的な正極材料です。一般に $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM)と表され、Ni、Co、Mn の組成比によって NCM523、NCM622、NCM811 などと呼ばれます。例えば NCM811 は、遷移金属の比率が概ね Ni:Co:Mn=8:1:1 であることを意味します。

*5 マルチカノニカル・モンテカルロ法(Multi-canonical Monte Carlo method)

原子配置を少しずつ変化させながら、そのエネルギーを評価することで、材料が取り得る多数の状態を統計的に探索する計算手法です。通常の計算では探索されにくいエネルギー領域も含めて広く原子配置を探索でき、「どのエネルギーに、どれだけ多くの原子配置が存在するか」という配置状態密度を求めることができます。これを用いることで、配置エントロピーや自由エネルギーなどの熱力学量を温度の関数として評価できます。

*6 ニューラルネットワークポテンシャル(Neural Network Potential:NNP)

人工知能(AI)の一種であるニューラルネットワークを用いて、原子の種類や配置から材料のエネルギーや原子間に働く力を高速に予測する計算手法です。第一原理計算に近い精度を保ちながら、大量の原子配置を高速に評価できるため、従来は計算量の制約から困難であった広大な配置空間の探索が可能になります。本研究では汎用ニューラルネットワークポテンシャル PFP を使用しました。

*7 短距離秩序(Short-Range Order:SRO)

結晶全体に及ぶ規則的な原子配列ではなく、ある原子の周囲にどの種類の原子が存在しやすいかという局所的な原子配列の規則性を指します。本研究では Warren-Cowley 短距離秩序パラメータを

用いて、Ni、Co、Mn が互いに集まりやすいのか、避けやすいのか、あるいはランダムに分布するのかを定量的に評価しました。

***8 酸素空孔形成エネルギー(Oxygen vacancy formation energy)**

結晶中から酸素原子を一つ取り除くために必要なエネルギーです。値が大きいほど酸素が結晶中に強く保持され、抜けにくいことを意味します。本研究では、この値を用いて、Ni、Co、Mn の原子配列の違いが NCM 中の酸素の安定性にどのような影響を及ぼすかを評価しました。

***9 Helmholtz(ヘルムホルツ)自由エネルギー**

一定の温度と体積のもとで、材料がどの状態を取りやすいかを表す熱力学量です。内部エネルギーだけでなくエントロピーの効果も含みます。本研究では、温度上昇に伴う配置エントロピーの増加が自由エネルギーを低下させ、原子配置の多様性が材料の熱力学的安定性に寄与することを解析しました。

【問い合わせ先】

〈研究内容に関する問い合わせ先〉

信州大学アクア・リジェネレーション機構

是津 信行, 古山 通久

Tel:026-269-5541 Fax: 026-269-5550

〈報道に関する問い合わせ先〉

国立大学法人信州大学 総務部総務課広報室

Tel: 0263-37-3056 Fax:0263-37-2188 Email:shinhp@shinshu-u.ac.jp