

# 圧力がハイパーハニカム構造を安定化する

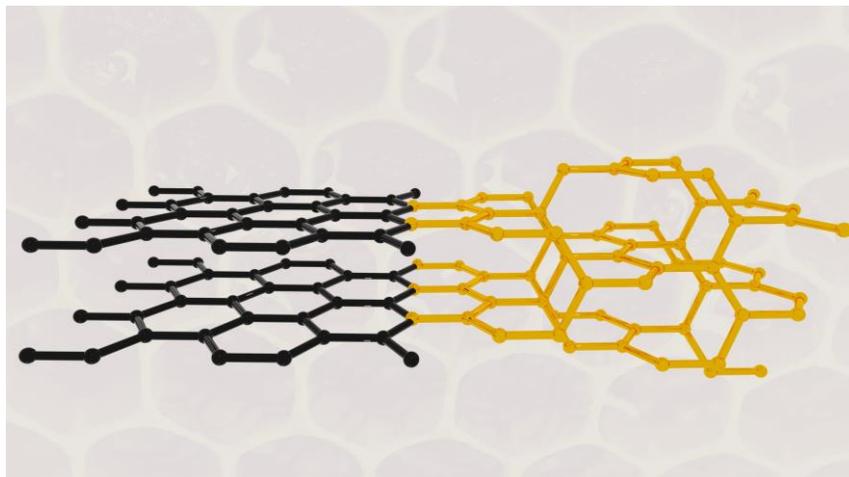
## —高容量電池・量子磁性材料への期待—

### 概要

自然界に多く見られる蜂の巣構造（ハニカム格子）は、結晶材料においても重要な役割を果たす代表的な二次元ネットワーク構造です。一方、その三次元拡張に相当する「ハイパーハニカム格子」は、高い構造安定性や独自の電子物性が期待されながらも、実現例が極めて限られていることが課題でした。京都大学大学院工学研究科の村山寛太郎 博士後期課程学生、セドリック・タッセル准教授（研究当時、現ボルドー大学教授）、陰山洋 教授らの研究グループは、高圧合成法を用いることでハイパーハニカム構造を安定化し、完全なリチウム脱離挙動の実証に成功しました。

本研究では、スズ（Sn）が二次元ハニカム状に並ぶ酸化物  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  に着目し、高圧条件下で構造が二次元ハニカム格子から三次元ハイパーハニカム格子へ変換することを発見しました。さらに、最新の第一原理計算と化学結合解析、機械学習支援型シミュレーションにより、圧力が三次元格子の熱力学的安定化に寄与することを理論的に裏付けました。加えて、スズをルテニウム（Ru）で部分置換した  $\text{Li}_2(\text{Sn,Ru})\text{O}_3$  を正極材料として評価したところ、100%のリチウム脱離（高容量化）を実現しました。ハイパーハニカム格子を持つ材料で、このような完全脱離挙動が確認された例としては、 $\text{Li}_2\text{IrO}_3$  に続き二例目となります。特に、ルテニウムはイリジウム（Ir）と比較して資源量が多く入手性に優れることから、より実用・応用研究へとつながる重要な材料系と位置づけられます。本研究は、圧力を鍵とした結晶構造制御が材料機能の設計に直接つながることを示した先駆的成果であり、今後、高容量リチウムイオン電池材料やキタエフ量子スピン液体候補材料の探索研究を加速させる新たな設計指針として期待されます。

本成果は、2025年12月15日に国際学術誌「*Journal of the American Chemical Society*」にオンライン公開されました。



圧力の効果によるハニカム構造（黒）からハイパーハニカム構造（黄色）への変換を発見  
(Université de Bordeaux / Cédric Tassel, and Kyoto University / Kantaro Murayama)

## 1. 背景

自然界に多く見られる蜂の巣構造（ハニカム格子）は、結晶材料においても重要な役割を果たす代表的な二次元ネットワーク構造です。一方、その三次元拡張に対応する「ハイパーハニカム格子<sup>\*1</sup>」は、優れた構造安定性や特異な電子物性が期待されながらも、実現例が極めて限られており、その安定化条件や存在領域（熱力学的視点）は長らく不明のままでした。岩塩型酸化物  $A_2MO_3$  に代表される多くの材料では、カチオン（陽イオン）AとMの規則的な配列によって多彩な結晶構造が現れます。特に、 $A_2MO_3$ 型において一般的な二次元ハニカム構造に対し、三次元にネットワークが拡張したハイパーハニカム構造は、リチウムの完全な脱インターカレーション（抜き取り）を可能にする次世代電池材料候補、キタエフスピン液体<sup>\*2</sup>などの量子物性の発現基盤、として注目されてきました。しかし、この三次元構造を人工的に作り出すことは極めて困難であり、構造を安定化する合成法や原理はほとんど明らかではありませんでした。

## 2. 研究手法・成果

本研究グループは、スズ（Sn）が二次元ハニカム状に配列する岩塩型酸化物  $Li_2SnO_3$  に着目し、圧力がこの隠れたハイパーハニカム相にアクセスする鍵であると考えて研究を進めました。 $Li_2SnO_3$  に対し、高温（1000 °C）・高圧条件で実験を行った結果、3 GPa で二次元ハニカム構造（図1左）から三次元ハイパーハニカム構造（図1右）へ変換、8 GPa で高密度な  $Li_2PbO_3$  型構造へと結晶構造が移行することを世界で初めて見出しました。これは、既知の三種類のカチオン秩序型岩塩構造が、共通の骨格上で、圧力という1つのパラメータに対して段階的に変換しうることを示す重要な発見です。

さらに、密度汎関数理論（DFT）計算<sup>\*3</sup>と機械学習支援分子動力学（MD）シミュレーション<sup>\*4</sup>を組み合わせることで、単なる加圧だけではハイパーハニカム相はハニカム相と拮抗するものの、高温（1000 K）・中圧（10 GPa 未満）ではエンタルピーが大きく低下し、ハイパーハニカム相が熱力学的に安定化することが明らかになりました。これにより、三次元ハイパーハニカムの格子が高圧・高温の両条件を満たすことで初めて安定に現れるという、新たな構造安定化原理が得られました。

得られた知見をもとに、同構造を持つ  $Li_2Sn_{1-x}Ru_xO_3$  系に高圧合成戦略を適用したところ、Ruを多量に含む  $Li_2Sn_{1-x}Ru_xO_3$  のハイパーハニカム相の合成に成功しました（図2）。この材料をリチウム電池の正極として評価したところ、従来の二次元ハニカム相では困難であった理論容量に対応する100%のリチウム脱離が初めて達成されました（図3）。三次元骨格の高い剛性が、充電に伴う構造変化を抑制し、脱離中の高い構造安定性を実現したことが明らかになりました。リチウム脱挿入には遷移金属のみならず、酸素イオンも酸化還元に参加していると考えられ、酸素イオンと酸素分子イオンの2種類のアニオンが関わる複合アニオン系を形成していると考えられます。

### キーポイント

本研究は、3次元「ハイパーハニカム相」の熱力学的安定性とその合成指針を初めて確立した点に最大の成果があります。従来、この相は電池や磁性材料として大きな可能性を秘めながらも、普遍的な合成法が未解明でした。今回確立した「高圧」合成法は、この非従来型材料の新たな設計指針となり、材料開拓のブレイクスルーをもたらします。実際に、本研究ではハイパーハニカム相がリチウムイオン電池の高容量正極材料として機能することが示唆されており、この成果は、高性能な非従来型電池や革新的な量子材料開発に向けた確固たるスタートラインを築くものです。

### 3. 波及効果、今後の予定

本研究で確立した「高圧」戦略は、従来の合成法ではアクセス不可能であった新しい結晶構造相、特に3次元ハイパーハニカム構造の安定領域を実験的に発見し、熱力学的に位置づけるものです。この成果は、既存の材料探索の常識を覆し、「圧力」という熱力学的条件が、高性能な機能性材料の構造設計において、温度や組成と同等、あるいはそれ以上に強力な新しい設計パラメータとして活用できることを世界で初めて実証しています。特に、層状酸化物におけるリチウムイオン電池の正極材料設計に留まらず、3次元構造が発現するトポロジカルな量子物性や触媒機能など、他の物性研究においても、新たな機能性材料の開拓に大きく貢献するものです。

本研究は、科学技術振興機構（JST）先端国際共同研究推進事業（ASPIRE）の一環として実施され、海外側研究代表者のローラン・カリオ博士（ナント大学）を中心とする合成チームのうちボルドー大学、ウェンハオ・サン博士（ミシガン大学）を中心とする理論計算チームのうちアーヘン工科大学が本成果に大きく貢献しました。構造解析は、ボルドー大学 ICMCB 研究所のセドリック・タッセル教授（元京都大学准教授）との共同で行われ、理論計算には、アーヘン工科大学の Richard Dronskowski 教授の指導のもと博士後期課程・村山寛太郎氏、分子動力学シミュレーションにはボルドー大学 ICMCB 研究所の Aurélie Champagne 研究員、電池評価には Laurence Croguennec 同教授および留学した村山寛太郎氏が役割を果たしました。リチウム脱挿入プロセスは酸素イオンと酸素分子イオンの2種のアニオンが関わる「複合アニオン系」であり、電気化学を用いた新たな複合アニオン系の展開であります。また、本研究の高圧合成戦略によって得られた知見は、未開拓であった岩塩酸化物の工学・電子応用への展開を促すとともに、新規材料の結晶構造デザインという科学的課題の解明にも大きく貢献すると期待されます。このような新たなアプローチによる材料開発は、単に新物質開拓という基礎科学的な側面と応用展開を進めるだけでなく、次世代の材料科学を担う国際的な研究人材の育成にも重要な役割を果たすと考えています。

### 4. 研究プロジェクトについて

本研究の一部は、日本学術振興会 科学研究費基金 特別推進研究「水素イオンセラミックス」（JP22H04914）、科学研究費補助金（JP22H01777）、学術変革領域研究 A「超セラミックス」（JP22H05143、JP22H05148）、科学技術振興機構（JST）先端国際共同研究推進事業（ASPIRE）「次世代複合アニオン科学：反応・構造制御と新機能」（JPMJAP2408）、日本学術振興会 先端研究拠点事業「エネルギー変換を目指した複合アニオン国際研究拠点」（JPJSCCA20200004）、日本学術振興会 科学研究費助成事業 特別研究員奨励費「最密充填骨格を持つ岩塩関連構造における新規高圧相の自在制御」（JP23KJ1395）の支援を受けました。

#### <用語解説>

##### ※1 ハイパーハニカム構造

ハイパーハニカム構造は、2次元のハニカム（ハチの巣）構造を3次元に拡張した、非従来型の結晶構造です。ハニカム構造は六角形のメッシュを2次元方向に形成しますが、ハイパーハニカム構造は六員環が閉じないユニットが網目状に繋がり、3次元空間全体にそのフレームワークを形成します。特に遷移金属酸化物などにおいて、電子や磁気の特異な振る舞いを引き起こすことが期待されており、次世代の量子材料や高性能電池材料の開発において注目されています。

## ※2 キタエフスピン液体

キタエフスピン液体は、物質が非常に低い温度で示す特殊な量子状態の一つで、「スピン（磁石としての性質）」が液体のようになって凍結せず、規則正しい磁気的な秩序を持たない液体状態を指します。通常の磁性体では、温度を下げると個々のスピンの向きが揃って整列し、「固体」のように安定した磁石の状態（磁気秩序）を作ります。しかし、キタエフスピン液体では、原子の配置がハニカムやハイパーハニカムといった特定の格子を形成し、その上でスピン間の相互作用が非常に特殊な（異方的な）形をとるため、どのスピンも安定な方向を見つけられず、量子力学的な「ゆらぎ」が常に維持されます。この状態は、マヨラナ粒子と呼ばれる分数的な励起（通常の電子のように振る舞わない特殊な準粒子）を持つことが理論的に予言されており、将来の量子コンピューターにおける情報処理（トポロジカル量子計算）の基盤技術として、世界中で注目されている最先端の研究テーマです。

## ※3 密度汎関数理論（DFT）計算

物質の性質を原子レベルで正確に予測するための、量子力学に基づいたシミュレーション手法です。本研究のように、結晶やセラミックスなどの周期的な固体構造の研究で広く使用されています。この理論の核となるのは、「物質の全ての性質は、その物質中の電子の密度がわかれば計算できる」という考え方です。これにより、固体中の膨大な数の電子すべてを個別に計算する代わりに、電子の空間的な分布（密度）という、扱いやすい一つの変数に置き換えて計算を進めることができます。この手法を用いることで、実際に物質を合成する前に、新しい材料の結晶構造の安定性、圧力下での相転移の起こりやすさ、結合の強さ、さらには電気的な性質などを、コンピューター上で高精度に予測することが可能になります。

## ※4 機械学習支援分子動力学（MD）シミュレーション

原子やイオンの集団が時間とともにどのように動くかを、運動方程式に基づいて追跡するコンピューターシミュレーション手法です。固体材料の周期的な構造を対象とする場合、この手法を用いることで、物質を構成する個々の原子が、周囲の原子からの力や、温度・圧力などの外部条件に応じてどのように振動し、配置を変えていくかを動画のように再現できます。これにより、特定の温度や圧力の下で、その結晶構造が安定に保たれるか、あるいは別の構造へ相転移するかといった、時間依存的な熱力学的挙動を評価することが可能になります。本研究では、特に機械学習を活用して計算精度を高めた「機械学習支援分子動力学シミュレーション」を使用することで、ハイパーハニカム構造が高温かつ高圧下の条件で安定化するメカニズムを明らかにしました。

## <研究者のコメント>

最密充填の代表である岩塩構造は、既に最密がゆえに圧力による構造変化が起こりえないと思われがちですが、「圧力によってカチオンの配列が変わってもいいのではないか」という発想が本研究のきっかけです。物質合成から理論計算、電池評価に至るまで、研究の全工程に自ら関わったことで、学生として大きな成長を実感しました。特に、アーヘン（理論計算）とボルドー（電池評価）での国際的な学びは、研究の成功に不可欠かつ私の研究人生にとって大きな財産となりました。（村山寛太郎）

<論文タイトルと著者>

タイトル : Pressure-Induced Stabilization of 3D Hyperhoneycomb  $\text{Li}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ru}_x)\text{O}_3$  (圧力誘起による 3次元ハイパーハニカム  $\text{Li}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ru}_x)\text{O}_3$  の安定化)

著 者 : Kantaro Murayama, Aierxiding Abulikemu, Aurélie Champagne, Francesco Ricci, Prashanth Sivakumar, Jeaniero Ralaitzifafy Andrianjafetra, James I. Murrell, Kei Morisato, Koji Okada, David Hemker, Yoshiharu Uchimoto, Laurence Croguennec, Richard Dronskowski, Cédric Tassel\* and Hiroshi Kageyama\*

掲 載 誌 : *Journal of the American Chemical Society* DOI : 10.1021/jacs.5c09574

< 参考図表 >

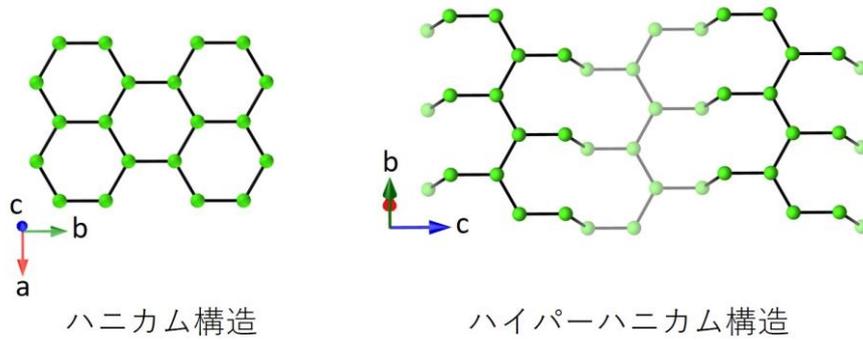


図 1. 2 種類のカチオン A と M を 2:1 の比で含む岩塩酸化物  $A_2MO_3$  の結晶構造のうち、M のみに着目したものの。(左) ハニカム構造は M カチオン (緑色) が六角形のハニカム (ハチの巣) 構造基本単位とし、六角形が平面的に繋がり 2 次元的な結晶構造を形成します。(右) ハイパーハニカム構造は、六角形が閉じないユニットを基本とし、立体的に広がることで 3 次元的な結晶構造を形成します。注目すべきは、ハニカム構造とハイパーハニカム構造はどちらも局所的には  $MO_6$  八面体 (緑色の八面体) が稜共有でつながっており、隣接する M カチオンが 3 方向に位置するという共通点があります。

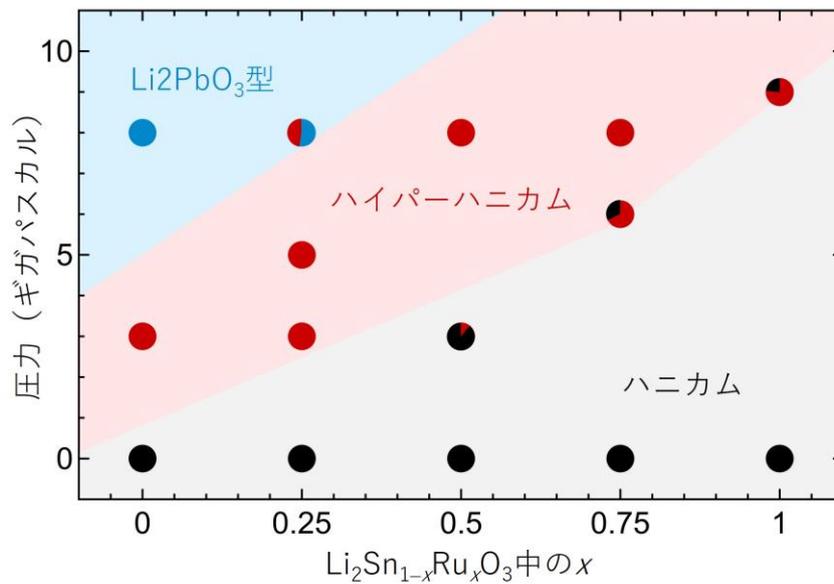


図 2. 固溶体  $Li_2Sn_{1-x}Ru_xO_3$  の圧力相図。 $Li_2SnO_3$  ( $x=0$ ) ではハニカム相 (黒)、ハイパーハニカム相 (赤)、 $Li_2PbO_3$  型相 (青) のすべてが得られたが、Sn を Ru に置換するにつれて、 $Li_2PbO_3$  型相がより高圧側に、つまり不安定化することが明らかになりました。ハイパーハニカム相も不安定化するが、100%置換した  $Li_2RuO_3$  もハイパーハニカム相を形成できることがわかりました。

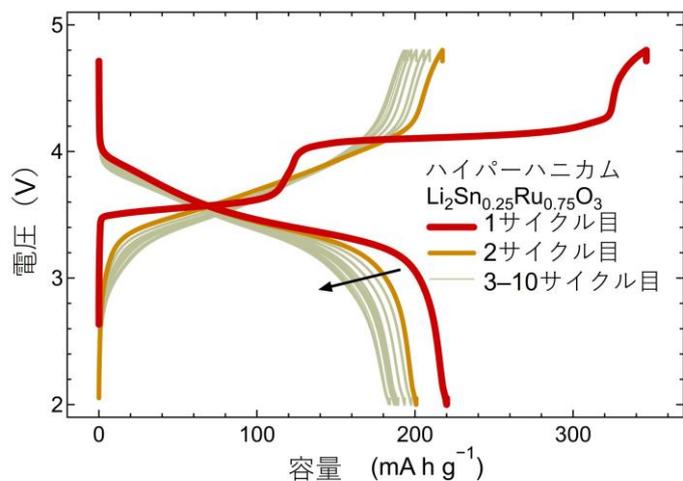


図 2. ハイパーハニカム構造  $\text{Li}_{2-y}\text{Sn}_{0.25}\text{Ru}_{0.75}\text{O}_3$  の充電と放電のカーブを表しています。1 サイクル目の充電時に、2つの階段状の電圧プロファイル（プラトー）を形成し、容量が  $300 \text{ mA h g}^{-1}$  超となることを見出しました。これは  $\text{Li}_2\text{Sn}_{0.25}\text{Ru}_{0.75}\text{O}_3$  からリチウム 2 個分が完全に脱離する理論的に最大の容量に相当しており、部分的にのみ脱離可能なハニカム構造を超えた、リチウムイオン電池の高容量が期待できます。