



配布先: 文部科学記者会、科学記者会、名古屋教育記者会

2026 年 8 月 25 日

報道機関 各位

酸化物系固体電解質として 世界最高のリチウムイオン伝導率を単結晶で達成 ～高速イオン伝導の起源解明、高性能な全固体電池開発へ道～

【本研究のポイント】

- ・全固体電池への応用が期待される酸フッ化物^{注 1)}固体電解質^{注 2)} LLNOF のミリメートルサイズ単結晶を世界で初めて育成。
- ・25 °Cで最大 16.3 mS cm^{-1} のバルクリチウムイオン伝導率^{注 3)}を示し、酸化物・酸フッ化物固体電解質として世界最高値を達成。
- ・単結晶の結晶構造解析から、リチウムイオン移動と連動するフッ化物イオンの局所緩和^{注 4)}機構を示した。

【研究概要】

名古屋大学大学院工学研究科の矢島 健 准教授、高澤 千佳 博士前期課程学生、佐藤 大介 博士前期課程学生(研究当時)、入山 恭寿 教授らの研究グループは、パイロクロア型酸フッ化物 $\text{Li}_{2-x}\text{La}_{(1+x)/3}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ (LLNOF) のミリメートルサイズ単結晶を世界で初めて育成し、25 °Cで最大 16.3 mS cm^{-1} のバルク Li イオン伝導率を示しました。これは酸化物・酸フッ化物固体電解質として報告されている最高値です。さらに、単結晶 X 線回折による結晶構造解析と最大エントロピー法(MEM)^{注 5)}による電子密度解析から、フッ化物イオンが空孔^{注 6)}方向へ局所的に変位することを明らかにし、Li イオン移動と連動する局所緩和を、高速イオン伝導を支える機構として示しました。

酸化物・酸フッ化物固体電解質は化学的・熱的安定性に優れる一方、高い Li イオン伝導率を実現することが課題とされてきました。本研究は、分極率の低いアニオンからなる固体でも、Li イオン移動に伴うアニオンの局所緩和によって低い移動障壁を実現できることを示すものであり、高い安定性と高い Li イオン伝導率を両立する固体電解質の探索につながる成果です。

本研究成果は、2026 年 8 月 21 日付で『Journal of the American Chemical Society』オンライン版に掲載されました。

【研究背景と内容】

全固体リチウムイオン電池では、固体電解質の Li イオン伝導性が電池の出力や充放電速度を大きく左右します。酸化物や酸フッ化物は化学的・熱的な安定性に優れた固体電解質として期待される一方で、酸化物イオンやフッ化物イオンの分極率が低いため、その周囲で Li イオンが移動する際のエネルギー障壁は一般に高くなる傾向にあります。そのため、酸化物や酸フッ化物で高い Li イオン伝導率を示す物質の開発は困難と考えられてきました。

しかし最近、パイロクロア型酸フッ化物 $\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ において非常に高い Li イオン伝導率(室温で 7.0 mS cm^{-1})が見いだされ、注目されています。既存の研究ではイオン伝導特性の評価に多結晶体が用いられていましたが、多結晶試料では結晶粒界や試料密度の影響を受けるうえ、原料として用いるフッ化リチウム(LiF)は蒸気圧が高く、合成時に揮発しやすいため、実際の組成を精密に制御することが難しく、本来のバルク Li イオン伝導率とその組成依存性は十分に明らかになっていませんでした。

本研究では、 $\text{Li}_{2-x}\text{La}_{(1+x)/3}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ (LLNOF)のミリメートルサイズ単結晶を育成し、結晶粒界や密度の影響を受けないバルク Li イオン伝導率とその組成依存性を調べるとともに、単結晶 X 線回折によって結晶構造を詳しく解析しました。

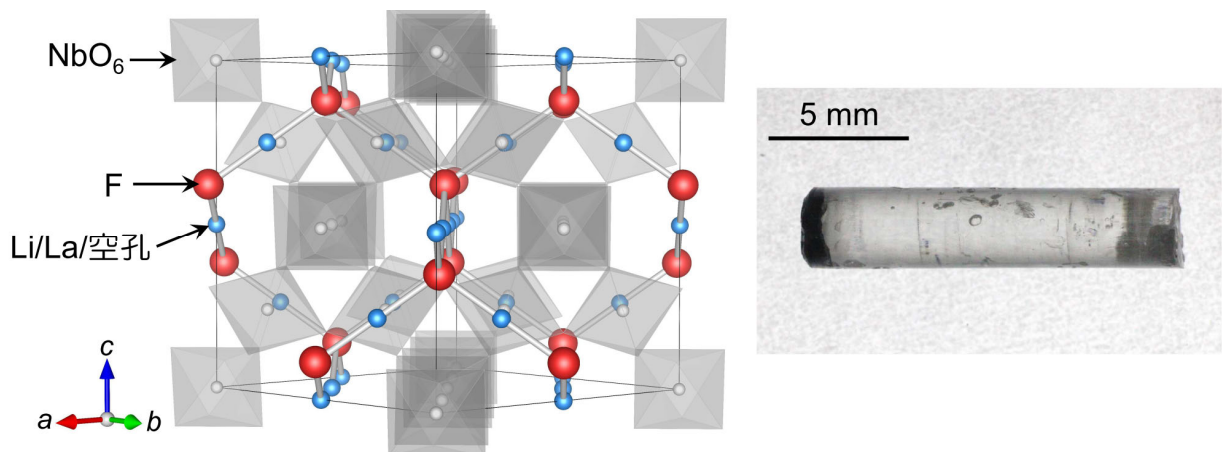


図 1. $\text{Li}_{2-x}\text{La}_{(1+x)/3}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ の結晶構造および Bridgman 法で育成した単結晶。

既報の多結晶体に近い組成の単結晶を育成し、イオン伝導特性を評価したところ、 25°C で 12.0 mS cm^{-1} と多結晶体を大きく上回る値を示しました。また、異なる二つの結晶方位で Li イオン伝導率を測定したところ、結晶方位による差はほとんど見られませんでした。

組成の異なる単結晶を育成し、それぞれのイオン伝導特性を評価したところ、 x の減少に伴って Li イオン伝導率が上昇し、活性化エネルギーが低下しました。その結果、 $x = 0.61$ の単結晶では 25°C で 16.3 mS cm^{-1} に達し、酸化物・酸フッ化物固体電解質として世界最高のバルク Li イオン伝導率を示しました。

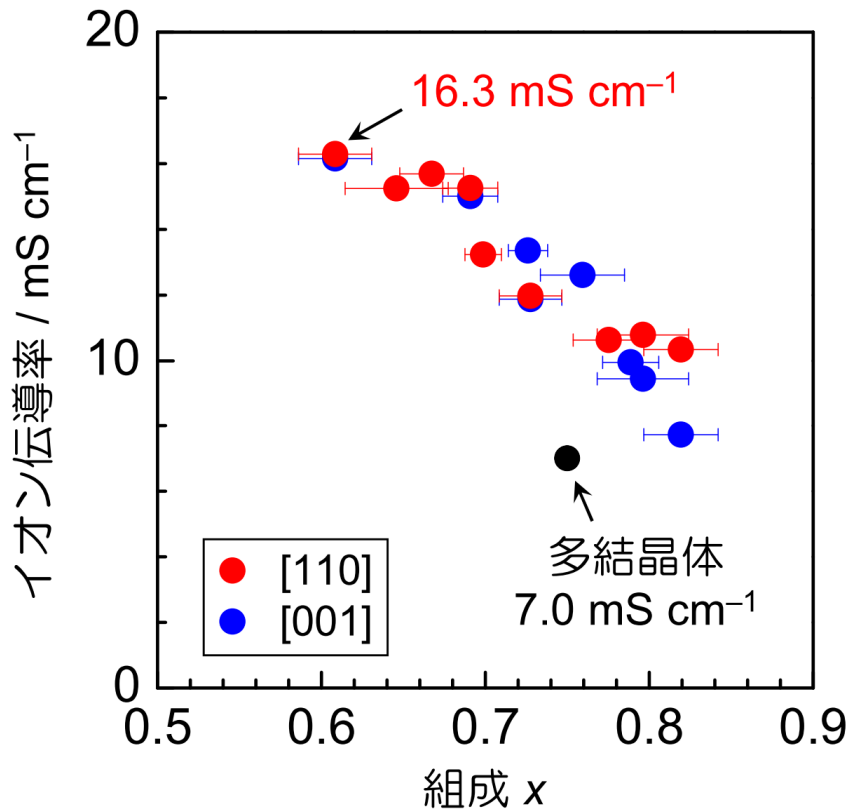


図 2. $\text{Li}_{2-x}\text{La}_{(1+x)/3}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ 単結晶および多結晶¹のイオン伝導率.

(ref 1: A. Aimi et al. Chemistry of Materials. 2024, 36(8), 3717-3725.)

高速イオン伝導の起源を明らかにするため、単結晶 X 線回折による精密結晶構造解析を行いました。結晶全体は立方晶パイロクロア型構造であるものの、フッ化物イオンには非常に大きな原子変位が見られました。そこで、差フーリエ解析と最大エントロピー法 (MEM) によってフッ化物イオン周辺の電子密度を詳しく調べました。その結果、フッ化物イオンは、周囲の Li、La、空孔がつくる四面体の中心から約 0.32 Å (オングストローム) ずれた位置を局所的にとることが分かりました。Li、La、空孔との位置関係を調べると、この局所変位は空孔方向への変位と最もよく整合しました。Li イオンが空孔へ移動すると Li イオンと空孔の位置が入れ替わるため、空孔方向に選択されるフッ化物イオンの安定位置も切り替わります。以上の結晶構造解析から、この Li イオン移動に伴うフッ化物イオンの局所緩和 (migration-coupled local fluoride relaxation) が、LLNOF の高速イオン伝導を支える機構として示されました。

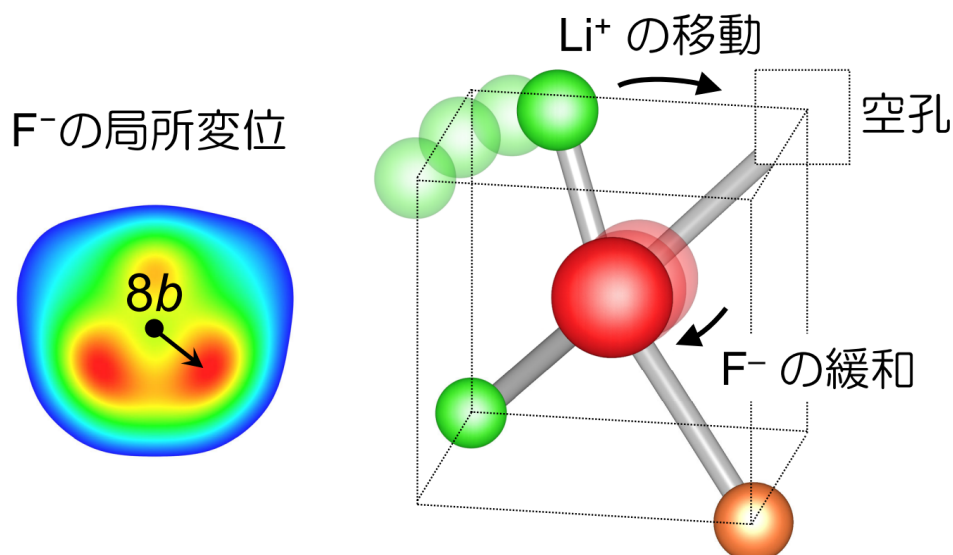


図 3.フッ化物イオン周囲の電子密度、および Li イオン移動に伴うフッ化物イオンの局所緩和の模式図

【成果の意義】

本研究により、LLNOF のミリメートルサイズの単結晶が初めて育成され、酸化物・酸フッ化物固体電解質として極めて高いバルク Li イオン伝導率を有することが示されました。また、単結晶の結晶構造解析からフッ化物イオンの局所変位を明らかにし、Li イオン移動と連動する局所緩和を、高速イオン伝導を支える機構として示しました。高速イオン伝導では、一般に分極率の高いアニオンからなる柔らかい結晶格子が低い移動障壁に有利とされています。本研究は、分極率の低い酸化物・酸フッ化物でも、Li イオン周囲のアニオンが局所的に緩和することで低い移動障壁を実現できることを示しています。今後、このような局所緩和に着目することで、化学的安定性と高い Li イオン伝導率を両立する固体電解質の探索が進むことが期待されます。

本研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業(JP24H02204、JP21K04636)、科学技術振興機構(JST)GteX(JPMJGX23S2)、JST ASPIRE(JPMJAP2419)の支援を受けて実施しました。また、東京大学物性研究所附属物質設計評価施設の共同利用により実施しました。

【用語説明】

注 1)酸フッ化物:

酸化物イオンとフッ化物イオンの両方を含む化合物。LLNOF は酸化物イオンとフッ化物イオンが異なる結晶学的サイトを占有するアニオン骨格を持つ。

注 2)固体電解質:

Li イオンなどのイオンが固体中を移動することができる物質。全固体電池では、従来のリチウムイオン電池で用いられる液体電解質に代わって使用される。

注 3)バルク Li イオン伝導率:

結晶粒界や電極界面などの影響を除いた、結晶内部そのものの Li イオン伝導率。単結晶では結晶粒界が存在しないため、結晶内部の伝導特性を直接評価できる。

注 4)局所緩和:

周囲の原子や空孔の配置の変化に応じて、原子が局所的な安定位置の間を移ること。本研究では、Li イオンの移動によって空孔の位置が入れ替わると、フッ化物イオンの安定位置も空孔方向へ切り替わる過程を指す。

注 5)最大エントロピー法(MEM):

X 線回折で得られた実験データから、結晶中の電子密度分布を可視化する解析法。本研究ではフッ化物イオン周辺の電子密度の広がりや局所的な変位を調べるために用いられた。

注 6)空孔:

結晶中で原子が占有できる位置のうち、原子により占有されていない位置。LLNOF では、フッ化物イオンの周囲にある四つの位置を Li と La が占有し、その一部は組成に応じて空孔となる。そのため、フッ化物イオンの周囲には空孔が存在する。この空孔を利用して Li イオンが移動することでイオン伝導が生じる。

【論文情報】

雑誌名:Journal of the American Chemical Society

論文タイトル:Migration-Coupled Local Fluoride Relaxation in $\text{Li}_{2-x}\text{La}_{(1+x)/3}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ Single Crystals

著者:

矢島 健(名古屋大学大学院工学研究科・准教授)

高澤 千佳(名古屋大学大学院工学研究科・博士前期課程)

佐藤 大介(研究当時、名古屋大学大学院工学研究科・博士前期課程)

入山 恭寿(名古屋大学大学院工学研究科・教授)

DOI: [10.1021/jacs.6c08912](https://doi.org/10.1021/jacs.6c08912)



東海国立大学機構は、岐阜大学と名古屋大学を運営する国立大学法人です。
国際的な競争力向上と地域創生への貢献を両輪とした発展を目指します。
東海国立大学機構 HP <https://www.thers.ac.jp/>

