2025 年 11 月 11 日

報道機関　各位

国立大学法人東北大学
国立大学法人九州大学
公益財団法人豊田理化学研究所
国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）

酸素が拓く固体電解質の設計原理
ー複雑なマルチアニオンガラスにおけるイオン輸送の仕組みを解明ー

【発表のポイント】

- 次世代蓄電デバイス構築にむけ、ハロゲン化物への酸素の導入により室温で 4.1 mS cm^{-1} の高いイオン伝導率を有するガラスを実現しました。
- 酸素が架橋酸素（Bridging Oxygen）（注１）としてイオン移動を促進する一方、非架橋酸素（Non-Bridging Oxygen）（注２）が過剰に存在すると伝導を阻害することを発見しました。
- 酸素の構造的役割を理論・実験の両面から解明し、イオン伝導性マルチアニオン化合物（Multi-Anion compound）（注３）の材料設計指針を確立しました。

【概要】

安全で高性能な次世代蓄電技術として注目されている全固体電池の開発には、固体でありながら液体のようにイオンが動き回る固体電解質が不可欠です。

東北大学 多元物質科学研究所の大野真之准教授、米国レンセラー工科大学（Rensselaer Polytechnic Institute）の Prashun Gorai 助教授らの国際共同研究チームは、酸素を介したガラス構造の制御が固体電解質の性能を決定する鍵であることを突き止めました。

本研究チームは、ナトリウム酸化物と五塩化タンタル（xNa_2O-$TaCl_5$）を用いたガラス状固体電解質を合成し、酸素の導入が構造とナトリウムイオン輸送に与える影響を、実験と計算の両側面から詳細に解析しました。その結果、酸素量の変化によりナトリウムイオン伝導率が三つの領域に分かれて大きく変化し、最適組成（$x \approx 0.5 - 0.8$、五塩化タンタルに対するナトリウム酸化物の割合がおよそ 0.5 – 0.8）で室温において 4.1 mS cm^{-1}（電気抵抗の逆数、イオン伝導度の単位。読みはミリジーメンス毎センチメートル）の高伝導を示しました。酸素は、局所構造中で架橋酸素として金属塩化物ネットワークをつなぎ、イオンが移動する空間を広げイオン伝導を促進しますが、過剰に導入すると非架橋酸素が生成して、移動するナトリウムイオンとの相互作用を強め、イオン伝導を阻害することを発見しました。本成果により、全固体電池の基幹材料である固体電解質の新たな設計指針を確立しました。

本成果は、2025 年 11 月 11 日（米国東部時間）付で、学術誌 Journal of the American Chemical Society に掲載されます。

【詳細な説明】

研究の背景

全固体電池は、安全かつ高性能な次世代蓄電技術として注目され、激しい開発競争が世界レベルで展開されています。この技術の実現には、固体にもかかわらず、まるで液体のようにイオンが動き回る固体電解質が不可欠です。硫化物系固体電解質と酸化物系固体電解質の研究報告は数多くあり、硫化物は安定性が低い一方でやわらかくイオン伝導度が高い性質を持ち、酸化物は硬くて伝導度は低い一方で安定性が高い性質を持つ、という違いがあることが通説となっています。これは、酸素が硫黄に比べて引き付ける力が強く、がっちりとした骨格を形成したり、輸送するイオンをも引き付けてしまったりすることに由来します。塩化物系イオン伝導体は 2018 年以降に台頭してきた新しい材料系で、その特性は硫化物と酸化物の中庸です。しかし、塩化物に少量の酸素を添加すると、極めて高いイオン伝導度を有する材料が得られることが分かってきましたが、一般に、酸素は塩素や硫黄に比べてイオン移動を阻害すると考えられているため、その役割は十分理解されていませんでした。

今回の取り組み

東北大学多元物質科学研究所の大野真之准教授、黄錚大学院生（同大学院環境科学研究科及び九州大学大学院工学府）、板倉駿大学院生（同大学院環境科学研究科）、宋鵬助教、レンセラー工科大学の Prashun Gorai 助教授、Neha Yafav 研究員、九州大学大学院工学研究院の林克郎教授、赤松寛文准教授らの国際共同研究チームは、xNa$_2$O-TaCl$_5$（$0.1 \leq x \leq 1.5$）の組成系列を体系的に合成し、放射光 X 線全散乱（SPring-8（注４） BL13XU）、ラマン分光、X 線光電子分光（XPS）、第一原理分子動力学（AIMD）シミュレーションを組み合わせ、酸素導入がもたらす構造変化とナトリウムイオン伝導特性を包括的に解析しました。

その結果、酸素が少量導入されると構造がアモルファス化（結晶のような規則的な並び方や秩序はなく、不規則な状態になること）して伝導度が急上昇し、中程度の酸素量では、架橋酸素（Ta-O-Ta）が形成されて高いイオン移動度を維持、酸素が過剰になると非架橋酸素が増えることで周りを動くナトリウムイオンとの相互作用が強くなり伝導率が低下する、という三段階の挙動を確認しました（図 1）。シミュレーションでは、添加された酸素が選択的に架橋位置を占有すると、局所構造変化に伴うアモルファス化が起こり、それによってナトリウムイオンの自由体積が大きく向上し、これが伝導率向上に寄与することが示されました。また、酸素量に依存して当初選択的に架橋位置に配位していた酸素が、伝導度の向上が見られなくなる組成と対応する組成近傍から非架橋位置に選択的に配位していくことが定量的に示されました。

今後の展開

複数の骨格元素を利用し、酸素の構造的役割を制御するマルチアニオン設計により、これまで一般にイオン伝導に不利と考えられてきた酸素も、使い方次第では大きなイオン輸送の向上の手助けになり得ることを発見しました。マルチアニオン設計は、今まさにイオン伝導体の探索が始まった、その組み合わせの広大さから極めて大きな未探索組成空間を有するフィールドです。

本成果は、次世代蓄電デバイス構築に不可欠な高いイオン伝導度を示す固体電解質の探索と設計の新たな指針を示すものです。

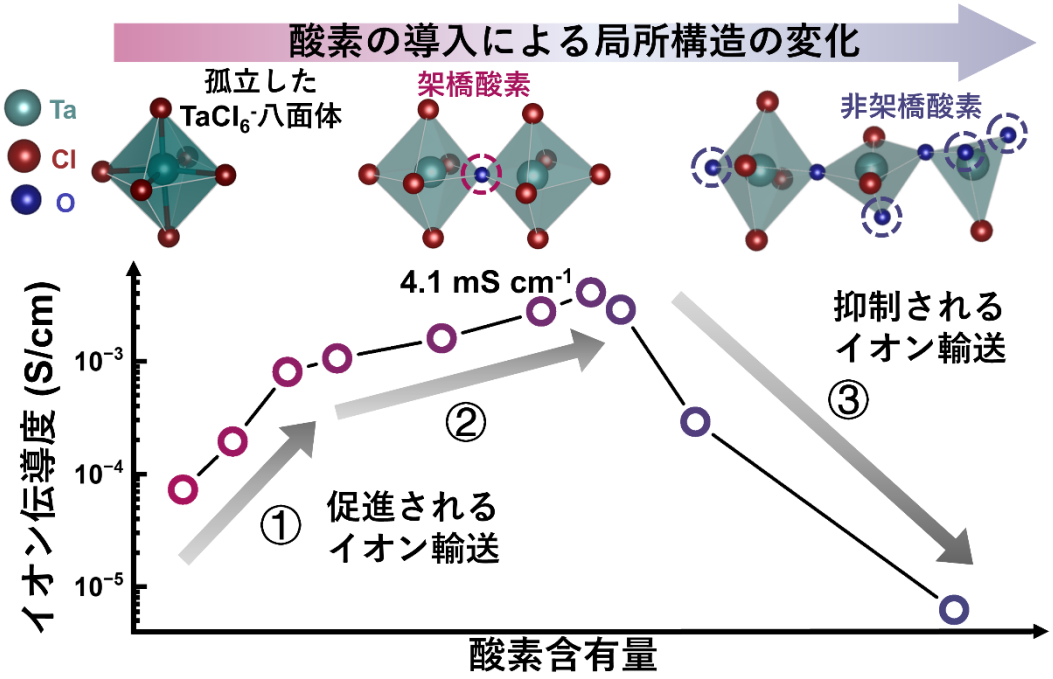

図 1. 酸素含有量による構造変化とナトリウムイオン伝導率の関係
酸素導入量の増加に伴い、架橋酸素（Ta-O-Ta）が形成され、最適組成付近で最高伝導率を示す。

【謝辞】
本研究は、豊田理化学研究所ライジングフェロー制度、科学技術振興機構（JST） 先端国際共同研究推進事業（ASPIRE）（JPMJAP2419）、JSPS 科研費（JP23K26762）、National Science Foundation（DMR-2119281）の支援を受けて行われました。

【用語説明】

注1. 架橋酸素（Bridging Oxygen）：金属中心（Ta^{5+}）同士をつなぐ酸素原子。ネットワークを形成しイオン移動を促進する。

注2. 非架橋酸素（Non-Bridging Oxygen）：単一の金属中心に結合する酸素。過剰になると局所空間を狭め、イオン移動を阻害する。

注3. マルチアニオン化合物（Multi-Anion compound）：アニオンとは負の電荷を持つイオンのこと。O^{2-}や Cl^{-}など異なる陰イオンを組み合わせ、構造と機能を最適化する材料設計手法。

注4. SPring-8：兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設。高輝度光科学研究センターが利用者支援などを行っている。SPring-8 の名前は Super Photon ring-8 GeV（ギガ電子ボルト）に由来する。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。

【論文情報】

タイトル：Oxygen-Mediated Structural Modulation and Ion Transport in xNa$_2$O–TaCl$_5$ Glass Electrolytes

著者：Zheng Huang, Neha Yadav, Shun Itakura, Peng Song, Hirofumi Akamatsu, Katsuro Hayashi, Prashun Gorai*, Saneyuki Ohno*

*責任著者：レンセラー工科大学　助教授　Prashun Gorai
東北大学多元物質科学研究所　准教授　大野真之

掲載誌：Journal of the American Chemical Society
DOI: 10.1021/jacs.5c10564
URL: https://doi.org/10.1021/jacs.5c10564

【問い合わせ先】

（研究に関すること）
東北大学多元物質科学研究所
准教授　大野真之
TEL: 022-217-5816
Email: saneyuki.ohno.c8@tohoku.ac.jp

（報道に関すること）
東北大学 多元物質科学研究所 広報情報室
TEL: 022-217-5198
Email: press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

九州大学 広報課
TEL: 092-802-2130
Email: koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

豊田理化学研究所 事務局
TEL: 0561-63-6141
Email: riken@toyotariken.jp

科学技術振興機構 広報課
TEL: 03-5214-8404
Email: jstkoho@jst.go.jp

（JST 事業に関すること）
科学技術振興機構 国際部 先端国際共同研究推進室
荒川敦史
TEL: 03-6261-1994
Email: aspire@jst.go.jp