

令和 6 年 5 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01899

研究課題名（和文）光共振器による量子光学現象を利用したイオン伝導度の向上

研究課題名（英文）Ion Conductivity of Solid-State Materials under Vibrational Strong Coupling

研究代表者

平井 健二（Hirai, Kenji）

北海道大学・電子科学研究所・准教授

研究者番号：10754400

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：イオン伝導度の高い材料は電池のエネルギー効率を向上させるため、エネルギー問題の解決に大きく貢献する。光共振器の中では、分子の分子振動と光が強く相互作用した振動強結合と呼ばれる状態になり、分子の物性が変化する。本研究では、プロトン伝導性、リチウム伝導性を有する柔粘性結晶を光共振器に導入することで振動強結合の状態にし、イオン伝導度の向上を図った。振動強結合の状態でインピーダンス測定を行い、振動強結合によるイオン伝導度の変化を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオン伝導体の進歩はエネルギー効率を向上させるため、携帯電子機器、電気自動車などのバッテリーの長寿命化に繋がる。このような観点からイオン伝導体の性能向上が求められている。本研究は、光共振器を用いることで、固体イオン伝導体の性能を変化させる方法を提案しており、エネルギー問題の解決に繋がる研究である。

研究成果の概要（英文）：on-conducting materials play a pivotal role in enhancing the energy efficiency of batteries, thereby making significant strides towards resolving energy challenges. Within an optical cavity, molecules engage in coherent exchange of photonic energy with a cavity mode, leading to vibrational strong coupling. This phenomenon alters the physical properties of molecules significantly. In this research, plastic crystals with proton and lithium conductivity were introduced into an optical cavity with the aim of subjecting them to vibrational strong coupling to enhance ionic conductivity. To assess the impact of vibrational strong coupling on ionic conductivity, impedance measurements were conducted under these conditions.

研究分野：光化学

キーワード：金属有機構造体 柔粘性結晶 振動強結合

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

固体イオン伝導体は電池の電解質に利用されており、家庭用から発電所まで広く利用されている。一般に、イオン伝導度は温度に依存するため、用途に応じた温度域でイオン伝導体が必要となる。中温域と呼ばれる 100~500 は、分散型電源や熱併給発電としての需要が高い。しかし、現在開発されているイオン伝導体は、中温域で伝導度が低下するため、半世紀に渡って新規材料の探索が行われているが、決定的な材料は見つかっていない。

もし、既存の材料のイオン伝導度を向上させることができれば、中温域でのイオン伝導体の実現し、電池の用途を拡充することが可能である。近年、申請者らは光共振器を利用し、固体材料の物性が変化する現象を観測した。光共振器の中で共振器モード(定在波が存在可能なエネルギー準位)と分子振動の準位が一致すると、光と分子振動が強く相互作用した振動強結合という状態になる。振動強結合は分子振動と光の相互作用であるが、光共振器を用いれば、外部から一切光を照射しなくても、空間のわずかな電磁場の揺らぎを増幅して強結合状態となる。そのため、共振器構造をデバイスに組み込むことで、外部光源を使わずに、機能性材料のイオン伝導度を向上させることが期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、振動強結合によるイオン解離能の向上を利用して、機能性材料のイオン伝導度を向上させる技術を確認する。振動強結合をイオン伝導体の分野に導入し、量子光学的現象によってイオン伝導度の向上が可能であることを実証する。振動強結合は、あらゆる分子群で起こる普遍的現象であるため、多様なイオン伝導体の性能を引き出すことが期待される。

### 3. 研究の方法

全固体電池の実用化には、高いイオン伝導性を有する固体電解質の開発が不可欠となっている。これまでに様々な固体電解質が提案されているが、有機分子で構成される柔粘性結晶は、有機材料の適度な柔軟性によって優れた電解質-電極界面を形成することができるため、有望な材料群である。本研究では、プロトン/リチウム伝導性を有する柔粘性結晶を薄膜化し、光共振器に挟んだデバイスを開発する。柔粘性結晶の分子振動を強結合させることで、イオン伝導度を向上させる。光共振器によってイオン伝導体の性能を引き出す普遍的技術を展開する。

### 4. 研究成果

#### 光共振器の開発

光共振器は以下の2通りで作製した。

##### (a) 光共振器 1

中赤外光に透明な ZnSe を基板とし、表面に Au をスパッタリングした。Au は中赤外光を反射するため、反射ミラーとして機能する。これを1枚のミラーとして用い、イオン伝導体のフィルムを挟む構成とした。また、基板の側面から導通をとり、イオン伝導体フィルムを挟むように電極が接する構成とした。

##### (b) 光共振器 2

中赤外光に透明な ZnSe を基板とし、表面に Au をスパッタリングした後、SiO<sub>2</sub> をスパッタリングした。Au は中赤外光を反射するため、反射ミラーとして機能する。これを1枚のミラーとして用い、イオン伝導体のフィルムを SiO<sub>2</sub> 面で挟む構成とした。イオン伝導体フィルムの側面から導通をとり、イオン伝導体フィルムの面内方向を挟むように電極が接する構成とした。

#### イオン伝導体

柔粘性結晶である triethylmethylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (以下[N1222][TFSI]とする)を用いた。[N1222][TFSI]はプロトン伝導性を示すが、リチウムイオンをドーブするとリチウムイオン伝導性を発現するため有用な固体イオン伝導体である。

## 振動強結合の観測とインピーダンス測定

[N1222][TFSI]柔粘性結晶は、 $1180\text{ cm}^{-1}$  付近に S=O 縮重伸縮振動、 $1080\text{ cm}^{-1}$  付近に S=O 対称伸縮振動が存在する。[N1222][TFSI]柔粘性結晶をフィルム化して光共振器内に挿入し、共振器モードを S=O 縮重伸縮振動、S=O 対称伸縮振動に合わせることで、振動強結合の状態にした。

振動強結合の状態と振動強結合ではない状態でインピーダンス測定を行い、振動強結合が [N1222][TFSI]の抵抗値に与える影響を調べた。また、温度に対する抵抗値をプロットし、見かけの活性化エネルギーの変化を見積もった。測定結果から、振動強結合によって固体イオン伝導体の物性を向上させられることが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hirai Kenji, Ishikawa Hiroto, Takahashi Yasufumi, Hutchison James A., Uji i Hiroshi	4. 巻 28
2. 論文標題 Autotuning of Vibrational Strong Coupling for Site Selective Reactions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry- A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202201260
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202201260	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 平井健二	4. 巻 8
2. 論文標題 振動強結合による化学反応の制御と機能性材料の合成	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 応用物理学会フォトニクスニュース	6. 最初と最後の頁 52
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hirai Kenji, Ishikawa Hiroto, Chervy Thibault, Hutchison James A., Uji-i Hiroshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Selective crystallization via vibrational strong coupling	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 11986 ~ 11994
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC03706D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Hirai Kenji, Nagahashi Atsushi, Kitagawa Taisei, Uji-i Hiroshi	4. 巻 11795
2. 論文標題 Controlling polymorphism of metal-organic frameworks	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proceedings Volume 11795, Metamaterials, Metadevices, and Metasystems 2021	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1117/12.2593174	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhang Qiang, Inose Tomoko, Ricci Monica, Li Jiangtao, Tian Ya, Wen Han, Toyouchi Shuichi, Fron Eduard, Ngoc Dao Anh Thi, Kasai Hitoshi, Rocha Susana, Hirai Kenji, Fortuni Beatrice, Uji-i Hiroshi	4. 巻 4
2. 論文標題 Gold-Photodeposited Silver Nanowire Endoscopy for Cytosolic and Nuclear pH Sensing	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 9886 ~ 9894
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.1c02363	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 平井健二	4. 巻 3
2. 論文標題 振動強結合と分子化学の交差	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 理論化学会誌フロンティア	6. 最初と最後の頁 225 ~ 230
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 平井健二	4. 巻 51
2. 論文標題 光共振器の中の化学反応	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 光学	6. 最初と最後の頁 28 ~ 33
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件 (うち招待講演 12件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 強結合を利用したニトロスチレン誘導体の光環化反応
2. 発表標題 佐々木郁人、雲林院 宏、平井健二
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 振動強結合による発光性錯体の発光特性の制御
2. 発表標題 長橋篤志、大谷亮、雲林院宏、平井健二
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenji Hirai
2. 発表標題 Molecular Chemistry in Vibrational Strong Coupling
3. 学会等名 CECAM Flagship Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平井健二
2. 発表標題 光共振器の量子場を使った分子化学
3. 学会等名 分子研物質分子科学研究領域研究会「物質分子科学の研究展望」(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenji Hirai
2. 発表標題 Modulation of Chemical Reactions in Optical Cavities
3. 学会等名 2022 KJF-International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenji Hirai
2. 発表標題 Synthetic and Coordination Chemistry in Cavity Quantum Electrodynamics
3. 学会等名 第72回錯体化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenji Hirai
2. 発表標題 Effects of Vibropolaritonic States on Molecular Chemistry
3. 学会等名 SPIRITS/LIMNI joint workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenji Hirai
2. 発表標題 Coordination Chemistry in Strong Light-Matter Interactions
3. 学会等名 RIES-CEFMS symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平井健二
2. 発表標題 共振器強結合による機能性分子の物性制御
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kenji Hirai
2. 発表標題 Vibrational Strong Coupling in Organic Reactions and Self-assembly
3. 学会等名 SCOM2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kenji Hirai, Atsushi Nagahashi, Taisei Kitagawa, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 Controlling polymorphism of metal-organic frameworks
3. 学会等名 SPIE Nanoscience + Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石川 紘人、James Hutchison、高橋 康史、雲林院 宏、平井 健二
2. 発表標題 振動強結合を利用した選択的有機化学反応
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kenji Hirai
2. 発表標題 Chemical reactions under vibrational strong coupling
3. 学会等名 KIChE Fall Meeting and International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 平井健二
2. 発表標題 振動強結合の錯体化学への展開
3. 学会等名 錯体化学若手の会ウェブ勉強会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ikuto Sasaki, Kenji Hirai, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 Photochemical Reaction of Nitrostyrene Derivatives under Cavity Strong Coupling
3. 学会等名 The 22nd RIES-HOKUDAI International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平井健二
2. 発表標題 振動強結合と分子化学の交差
3. 学会等名 北海道大学理論化学シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平井健二
2. 発表標題 振動強結合による化学反応の制御と機能性材料の合成
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------