

共振場を利用したイオン伝導の限界打破に成功

～高効率なエネルギーデバイスへの展開に期待～

ポイント

- ・ 振動強結合という現象を利用して水に分子相関を導入し、動的水和ネットワークの制御に成功。
- ・ 電解質水溶液のプロトン伝導度の一桁以上もの向上に成功し、イオン伝導体の新設計指針を提案。
- ・ 水電解デバイス、電池などの電気化学エネルギー変換の効率化に期待。

概要

北海道大学大学院理学研究院の福島知宏講師、村越 敬教授らの研究グループは、振動強結合*¹と呼ばれる量子光学の原理を応用することにより、電解質水溶液*²のイオン伝導度を最大で一桁以上向上させることに成功しました。

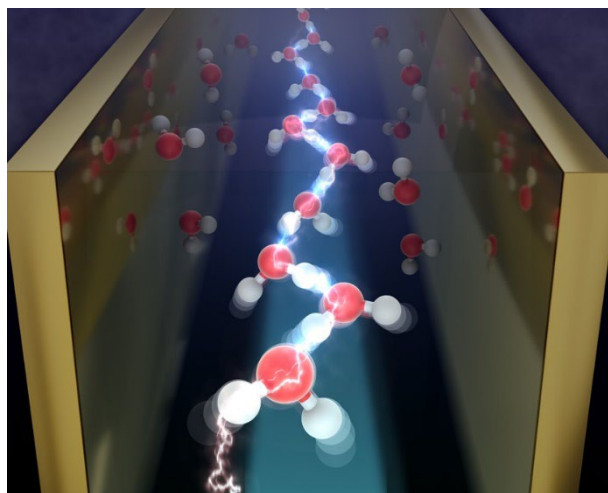
このことは、水の物性改革に基づく諸物性の制御を可能とする新手法の提案であり、電気化学デバイスにおける効率的なエネルギー変換に直結する応用展開も可能となります。

これまでに研究グループでは、2枚の反射ミラーが向かい合う共振器においては、共振器のエネルギーと水の分子振動のエネルギーが相互作用することにより、水分子間に協同的な相互作用を誘起可能なポラリトン状態*³の形成を見出してきました。しかしながら、水の動的物性にどのような影響が有るかに関しては不明な点が数多く残されていました。

今回、研究グループは水の中でプロトンをバケツリレーのように受け渡す「プロトン伝導」に着目しました。電気化学手法を用いて振動強結合状態での水の物性を調査した結果、一桁以上ものプロトン伝導の向上に加えて、誘電率の上昇を世界で初めて観測しました。さらには、種々の電解質水溶液において、イオン伝導度が制御可能であることを実験的に示しました。

この成果は、従来不変とされてきた水の動的物性を制御可能であることを示すものであり、プロトン伝導や水和イオンの反応性制御へと応用することにより、電解デバイスにおけるエネルギー損失を低減可能という点において重要な実験的成果です。

なお、本研究成果は、2022年6月23日（木）公開の Journal of the American Chemical Society 誌にオンライン掲載されました。



今回実証した振動強結合下でのプロトン伝導促進の概念図

【背景】

イオンが溶けている電解質水溶液は、水の電気分解、電池などにおいて用いられますが、イオン伝導度を向上することができれば、エネルギー損失の少ない有効な電気化学エネルギー変換*4が可能となります。通常のイオンは分子の並進拡散によって動きますが、特に水溶液中でのプロトン伝導においてはプロトンをバケツリレーのように受け渡ししながら動いていくことが知られています（図1）。

過去の多くの研究から、電解質水溶液においてはイオンが動くときの動的水素結合ネットワークの存在が重要であると分かっています。しかしながら、一般に水の動的物性は制御できないため、イオン伝導度の向上は不可能でした。一方で、量子光学の分野においては、振動強結合と呼ばれる分子の物性改革手法が知られつつあります（図2）。これまでの研究で、化学反応の制御や結晶化過程の制御などが可能とされており、分子間の相関や基底状態でのポテンシャルエネルギーを変化させることが提案されてきました。そこで、イオンのとりまく水分子の動的物性を制御可能とする振動強結合を用いることにより、電解質水溶液におけるイオン伝導度の向上が見込めるのではないかと考えました。

【研究手法】

研究グループは、2枚の反射ミラーを向かい合わせた共振器を作成し、共振器内部の分光計測、電気化学計測を可能とするセルを開発しました。反射ミラー間の厚さを数マイクロメートル程度で制御することにより、共振器のエネルギーを分子振動のエネルギーと一致させ、振動強結合状態にすることに成功しました。

【研究成果】

共振器のエネルギーを変化させ、水が振動強結合状態にあるときには、イオン伝導度が向上し、誘電率も変化することが電気化学計測から示されました。また、観測された挙動は電解質水溶液中のイオンの種類に依存し、塩化カリウム水溶液の場合には数倍程度のイオン伝導度の変調が観測されたのに対して、プロトン伝導を示す過塩素酸水溶液においては一桁以上ものプロトン伝導度の向上が観測されました（図3）。さらに、今回観測されたイオン伝導度の増大は振動強結合の結合状態に強く依存していることが明らかとなりました。振動強結合状態では、分子間で量子相関を誘起することにより、動的水和構造の変化が協同的なプロトン移動を可能とし、従来のイオン伝導度からの飛躍的な向上を可能としました。

【今後への期待】

本研究で開発した手法では、イオンをとりまく水の分子振動と共振可能な場を提供することによって、イオン伝導度が向上することが一般的に示されました。従来ボトルネックとなっていた水の動的物性を制御可能とするものであり、電気化学エネルギー変換における抜本的な原理革新を可能とする重要な発見です。今後はこの分子との共振特性を有する構造を利用することによって、高効率なエネルギー変換デバイスの創出が期待できます。

【謝辞】

本研究は、日本学術振興会科学研究費特別事業（21K14596, 22H02023）、新学術領域研究「蓄電固体界面科学」公募研究 A04(20H05281)、新学術領域研究「光圧によるナノ物質操作と秩序の創生」計画研究(16H06506)、JST 未来社会創造事業(MJMI21EB)、フォトエキサイトニクスプロジェクト、豊田理研スカラーの研究助成のもと行われました。

論文情報

論文名 Inherent Promotion of Ionic Conductivity via Collective Vibrational Strong Coupling of Water with the Vacuum Electromagnetic Field (真空場と水の協動的振動強結合によるイオン伝導の促進)

著者名 福島知宏¹、吉光創之²、村越 敬¹ (¹北海道大学大学院理学研究院、²北海道大学大学院総合化学院)

雑誌名 Journal of the American Chemical Society (化学の専門誌)

D O I 10.1021/jacs.2c02991

公表日 2022年6月23日(木)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院理学研究院化学部門 講師 福島知宏 (ふくしまともひろ)
T E L 011-706-4811 F A X 011-706-4811 メール tfuku@sci.hokudai.ac.jp
U R L <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~pc/>

北海道大学大学院理学研究院化学部門 教授 村越 敬 (むらこしけい)
T E L 011-706-2704 F A X 011-706-4810 メール kei@sci.hokudai.ac.jp
U R L <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~pc/>

配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)
T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

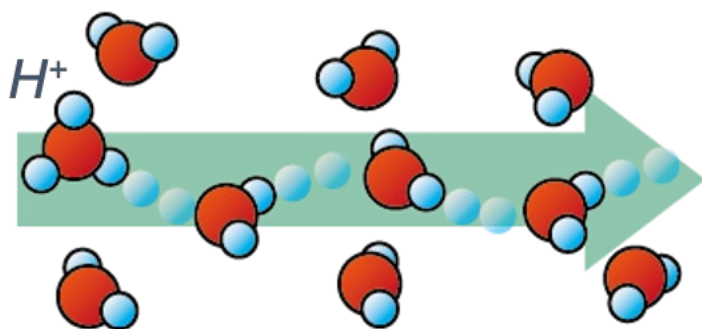


図 1. 一般的なプロトン伝導機構。水分子の間でのプロトン (H^+)移動に加えて、水分子の間での配向などが重要となる。

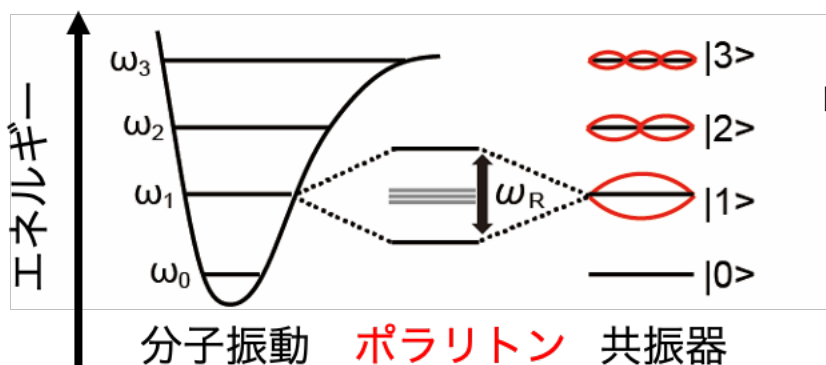


図 2. (a)振動強結合状態におけるエネルギー図。分子振動のエネルギーと、共振器のエネルギーを一致させたときに真空場-分子混成状態である振動強結合状態が誘起される。

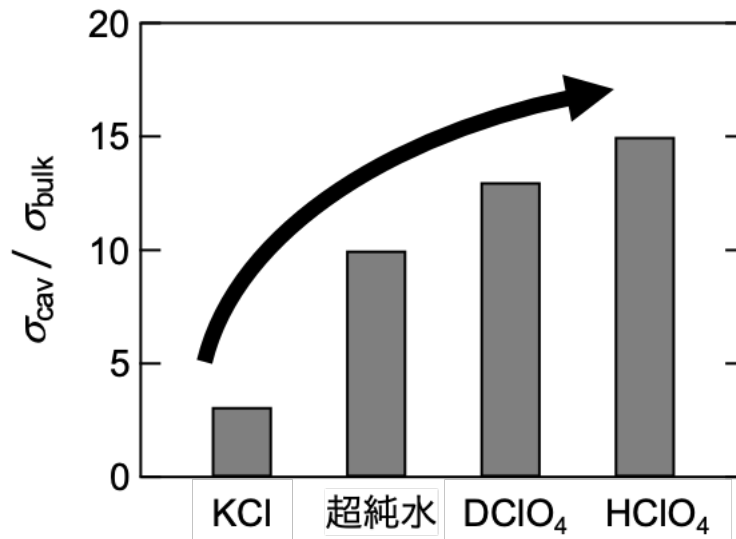


図 3. 観測された振動強結合下でのイオン伝導度の向上。共振器中ではイオン伝導度の増大が確認され、プロトン伝導においては 15 倍程度増大していた。

【用語解説】

- *1 振動強結合 … 共振器内部の電場の量子ゆらぎにより真空場が生じ、真空場のエネルギーと分子の振動エネルギーが相互作用することによって、振動強結合状態が達成される。光が照射されていない暗条件においても、真空ラビ分裂が生じ、動的物性の改革が可能となる。
- *2 電解質水溶液 … イオンが解離して水に溶けた物質を指す。
- *3 ポラリトン状態 … 物質と真空場の重ね合わせの状態を指す。
- *4 電気化学エネルギー変換 … 電気エネルギーと化学エネルギーの相互変換を可能とする手法。水の電気分解やリチウムイオン電池などが電気化学エネルギー変換を利用した代表例としてあげられる。