

# 振動強結合によるイオン伝導体の物性改革

福島 知宏\*

## Modification of Ionic Conductor by Vibrational Strong Coupling

Tomohiro FUKUSHIMA\*

The physicochemical properties of the ionic conduction in electrolyte solutions are related to the dynamic behavior of water molecules. We challenged to the control of the ionic conduction by utilization of the vibrational strong coupling. Vibrational strong coupling of OH stretching mode was observed by utilization of water molecules in the cavity by angle-resolved spectroscopy. In addition to that, ionic conductivities dependent on the cavity mode was evaluated by impedance measurements. The enhancement of the ionic conductivities were observed by coupling of the OH stretching mode to the cavity modes. In addition to that, we investigated the role of the dynamic hydration on the modification of the ionic conductivity.

### 1. 序論

電気化学系において電解質水溶液はイオン伝導に加えて、水素発生、酸素発生などにおける反応種となるために、イオン伝導体の物性制御は非常に重要となる。一般に上記過程においては水和イオンの電気化学反応性のみならず、Stokes半径や結合エネルギーなどのイオンの静的水和のみならず、動的水和と呼ばれる、イオン交換あるいは水和交換のダイナミクスも重要とされている。一般に電解質水溶液の物性を支配するのは、静電相互作用であるために、イオン価数やイオン強度を制御することがなされてきている。

近年では合成化学的アプローチに加えて、物性物理的なアプローチである強結合が着目されている。一般に  $N$  個の物質の振動子と 1 個の共振器の真空場の有する波動関数が相互作用することによって、位相の異なる準位分裂が励起状態において生じ、ポラリトン状態と呼ばれるエネルギー状態が生じる。ポラリトン形成においては 2 つの準位が真空 Rabi 分裂エネルギーに基づくエネルギー準位の分裂を示すとともに、 $N-1$  個の振動子が暗状態と呼ばれるエネルギー状態を有した形で、ポラリトン状態が形成されており (図 1)、量子光学的な相互作用を有することで、分子間に量子相関が生じる。特筆すべき点としては、これらの相互作用は光が入射されていない暗条件下においても生じるという点である。そのためこれまではレーザー物理などの量子光学の分野において研究が発展されてきたが、近年では特に分子の化学反応変革へと利用されつつある。

本研究では振動強結合下における水の物性制御とイオン伝導を始めるための物性評価を利用することでそれらの物性制御の可能性に関して検討を行った。<sup>1-3</sup>

### 2. 実験

CaF<sub>2</sub> 窓板上に Ti 2 nm, Au 10 nm, SiO<sub>2</sub> 20 nm 電子線蒸着することにより、鏡面を作成し、電解質水溶液を挟み込むことによって共振器とした (図 2)。赤外分光計測によって、振動ポラリトン状態を計測し、電気化学交流インピーダンス法を利用することによって、共振器モードの与えるイオン伝導度に関して検討を行った。

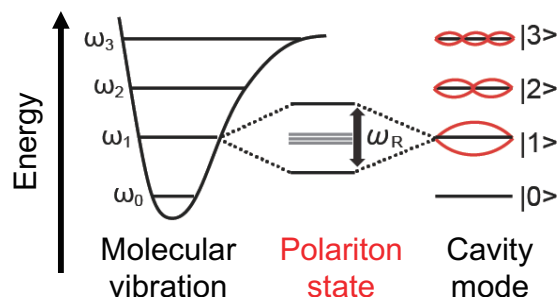


図1 ポラリトン状態形成におけるエネルギースキーム。

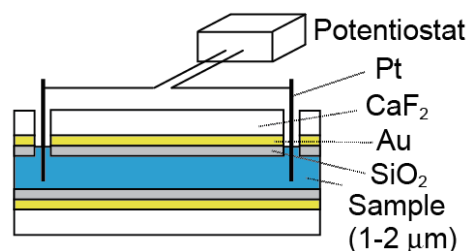


図2 計測系。

### 3. 結果と考察

赤外分光計測より、共振器モードの発生が確認された。共振器モードが分子振動のエネルギーと一致した際には、もとのエネルギー準位は消失し、新たに2つのピークが生じていることが確認され、ポラリトン状態に起因するピークとして帰属された。また次数の依存性に関しても検討を行った所、次数によらず Rabi 分裂エネルギーとしては  $760\text{ cm}^{-1}$  程度の真空 Rabi 分裂エネルギーが確認され、系の物性変調が期待できる超強結合状態であることが示唆された(図3)。ポラリトン状態は水分子の濃度依存性を示したが、一方で共振器モードの次数には依存せず、分子振動モードの変調が確認された。<sup>2</sup>

振動ポラリトン状態における電解質水溶液のイオン伝導度に関して検討を行ったところ、共振器モードに依存してイオン伝導度は大きく変化し、特にプロトン伝導度においては10倍以上もの向上が確認された。さらに結合強度依存性に関して共振器モードを変化させながら、イオン伝導特性を検討したところ、真空 Rabi 分裂エネルギーに対して指数関数的なイオン伝導度上昇が確認された。また、系が超強結合状態にあるときのみ、プロトン伝導度の向上が確認され、振動ポラリトン状態形成の重要性が示唆された。<sup>3</sup>

一方で水和イオンにおいては、水素結合ネットワークの構造形成あるいは構造破壊を示すイオンが多く知られているが、構造破壊を示すイオンにおいて特異なイオン伝導度向上が確認され、振動強結合が動的な水素結合ネットワーク形成において影響を与えたと考えている。<sup>4,5</sup>

以上の検討から、振動ポラリトン状態形成に基づく動的な水素結合ネットワークの制御を達成し、水和イオンの物性開拓を可能とした。

### 4. 結論

本研究においては水分子の有する分子振動と共振器モードにおける振動強結合を利用することによって、イオン伝導制御を達成した。さらには、水和ダイナミクスに着目することによりこれらのイオンダイナミクスの動的挙動が水和状態に由来することを明らかとした。これらを利用することにより、局所的な水和構造を明らかとするだけでなく、それらのダイナミクス利用に基づくイオン伝導体の物性開拓の方針を示した。

また本研究では特にイオン伝導性に着目していたが、すでに電極に対して共振構造を導入することで電気化学特性の制御にも達成している。これまでに発展させてきた振動強結合下における水の物性制御のみならず、電気化学特性へと利用することによって、電気化学利用のみならず、学術的な発展を狙っていきたい。

なお本研究は2022年度豊田理研スカラー「振動強結合によるイオン伝導体の物性改革」により実施されたものである。この場を借りて感謝申し上げます。

### REFERENCES

- 1) 福島知宏, 村越 敬, *応用物理*, **91** (2022) 675-678.
- 2) T. Fukushima, S. Yoshimitsu and K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. C*, **125** (2021) 25832-25840.
- 3) T. Fukushima, S. Yoshimitsu and K. Murakoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, **27** (2022) 12177-12183.
- 4) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Moriya and K. Murakoshi, *submitted*.
- 5) T. Fukushima, S. Yoshimitsu and K. Murakoshi, *submitted*.

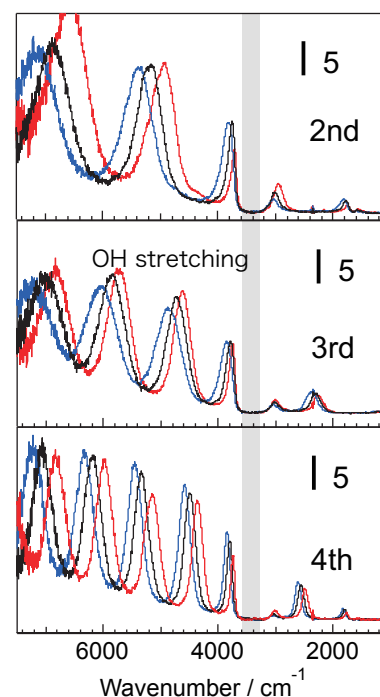


図3 共振器-水の赤外分光スペクトル.

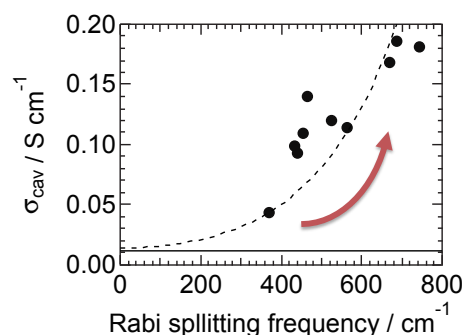


図4 結合強度に依存したプロトン伝導特性変調.