

Dawson 型 POM とポリエチレングリコール誘導体を基盤とした中温領域作動のプロトン伝導体

(東大院総合¹) ○荻原 直希¹・友田 雅大¹・宮崎 翔太郎¹・翁 哲偉¹・内田 さやか¹
 Non-humidified intermediate-temperature proton conductors based on a Dawson-type polyoxometalate and poly(ethylene glycol) derivatives (¹*School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Naoki Ogiwara,¹ Masahiro Tomoda,¹ Shotaro Miyazaki,¹ Zhewei Weng,¹ Sayaka Uchida¹

We demonstrate a new strategy to synthesize Polyoxometalate (POM)–polymer composites exhibiting fast proton conduction under non-humidified intermediate-temperature conditions. Specifically, a molecular design approach utilizing poly(ethylene glycol)s (PEGs) of different terminal groups or chain lengths controls the proton carrier density, and a crystal engineering approach using a large Dawson-type POM ($[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$) with an anisotropic molecular shape and alkali metal ions as counter cations fine-tunes the mobility of the confined PEGs as proton carriers. By integrating these approaches, proton conductivity over 10^{-4} S cm⁻¹ at 150 °C, comparable to the well-known highly proton-conductive solid-state materials, is achieved. The proton conduction mechanism is discussed with alternative current impedance spectroscopy and solid-state NMR spectroscopy.

Keywords : Polyoxometalate; Proton Conduction; Crystal Engineering

固体中のプロトン伝導は燃料電池の固体電解質やセンサーにおいて重要な役割を果たす。特に Pt 触媒の CO 被毒への耐性の観点から、非加湿条件下・中温領域作動のプロトン伝導体の開発が急務である。これまでに我々は Keggin 型ポリ酸 ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) とポリエチレングリコール(PEG) からなる複合体は、中温領域でも安定にプロトン伝導性を発現することを報告した。¹ しかしながら、その伝導度は 2.0×10^{-6} S cm⁻¹ (150 °C, 非加湿) に留まっており、伝導性向上のための分子設計が必要である。

本研究では Keggin 型ポリ酸よりもサイズの大きな Dawson 型ポリ酸 ($[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$) に着目し、² PEG 及び対カチオンとなる Cs⁺、K⁺ と反応させることにより新規複合体の合成を行った (図)。交流インピーダンス法により、得られた複合体の伝導性を評価したところ、 1.3×10^{-4} S cm⁻¹ (150 °C, 非加湿) であり、Keggin 型複合体を凌駕する伝導度を示すことがわかった。これは、Dawson 型複合体では、ポリ酸で囲まれたナノチャネル口径が Keggin 型複合体と比べて拡張されており、チャネル中に閉じ込められた PEG の運動性が向上したためだと示唆された。³

1) *J. Solid State Chem.*, **2016**, 234, 92.

2) *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 3679.

3) *Nanoscale*, **2021**, 13, 8049.

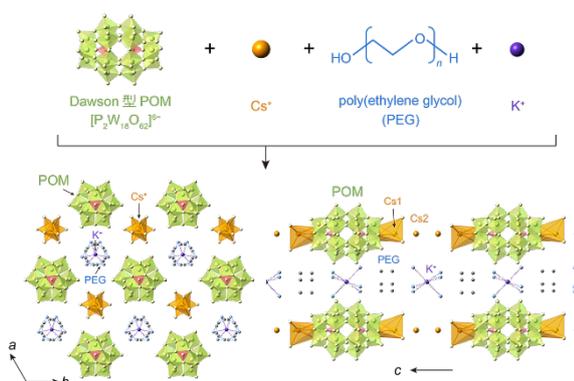


図. 複合体の合成と結晶構造。