

## テトラゾリウム誘導体リン酸塩単結晶の構造および無水プロトン伝導性

(東大物性研) ○出倉 駿・森 初果

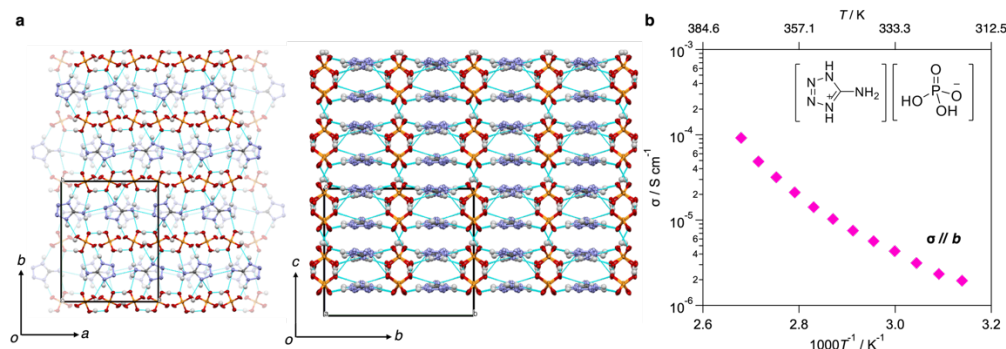
Structure and anhydrous proton conductivity of single-crystalline phosphate salt of tetrazolium derivative (*ISSP, The University of Tokyo*) ○Shun Dekura, Hatsumi Mori

Molecular anhydrous proton ( $\text{H}^+$ ) conductors have attracted much attention as candidates for next-generation solid electrolytes that do not require humidification and can be used at mid-high temperatures above 100 °C. Since the conventional approach utilizing molecular dynamics in solids often encountered high activation energy, we focused on the possibility that  $\text{H}^+$  tautomerism can be utilized for fast anhydrous  $\text{H}^+$  transport in solids. In this study, we newly prepared single-crystalline 5-aminotetrazolium phosphate, where  $\text{H}^+$  tautomerism is possible owing to four adjacent  $\text{H}^+$  transfer sites in a tetrazole ring, and investigated its single-crystal structure and anhydrous  $\text{H}^+$  conductivity.

**Keywords :** Proton Conductor; Molecular Solid; Tautomerism; Azolium; Phosphate

加湿不要かつ 100 °C 以上で利用可能な次世代固体電解質の候補物質として、分子性無水プロトン( $\text{H}^+$ )伝導体が注目されている。これまでにイミダゾリウム ( $\text{ImH}^+$ ) 塩において、固体中の  $\text{ImH}^+$  分子運動が高伝導性獲得に重要であることが見出されているが[1]、分子運動に伴う高い活性化障壁 ( $E_a$ ) が課題であった。最近我々は 1,2,3-トリアゾリウム ( $1,2,3\text{-TrzH}^+$ ) -リン酸塩において、 $1,2,3\text{-TrzH}^+$  の  $\text{H}^+$  互変異性を活用することで顕著な分子運動を伴わずとも低障壁かつ等方的な高伝導性が実現されることを見出した[2]。本研究では、4 つの隣接する  $\text{H}^+$  授受部位からなる  $\text{H}^+$  互変異性部位を有する 5-アミノテトラゾリウム ( $5\text{-AmTetzH}^+$ ) のリン酸塩単結晶 (= **1**, Fig. b inset) を新規に調製し、結晶構造及び無水  $\text{H}^+$  伝導度を調査した。

**1** では、 $ac$  面内に広がったリン酸水素結合層が、 $5\text{-AmTetzH}^+$  によって  $b$  軸方向に水素結合で繋がれていることが明らかになった (Fig. a)。 $b$  軸方向の無水  $\text{H}^+$  伝導度を測定したところ、373 K で約  $10^{-4}$  S/cm の  $\text{H}^+$  伝導度に達し、0.72(4) eV の小さな  $E_a$  を示したことから、 $5\text{-AmTetzH}^+$  の  $\text{H}^+$  互変異性によって低障壁  $\text{H}^+$  伝導が実現していることが示唆された (Fig. b)。



**Figure.** (a) Crystal structure of **1** viewed along (left) the  $c$  axis and (right) the  $a$  axis (grey: C, white: H, red: O, purple: N, orange: P). Blue dashed lines indicate hydrogen bonds. (b) Temperature dependence of the anhydrous proton conductivity of **1** measured along the  $b$  axis. Inset shows the chemical structure of **1**.

[1] Y. Sunairi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 051008 (2020).; Y. Hori *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 5390 (2021). [2] 西岡 他, 第 15 回分子科学討論会, **2D05** (2021).