

## 電気伝導性 MOF の基礎と応用展開

(京大院理) ○北川 宏

Electrically Conductive MOFs (*Graduate School of Science, Kyoto University*)

○Hiroshi Kitagawa

The fundamentals and applications of the study of porous metal-organic frameworks (MOFs) frameworks and restricted nanopores as platforms for electron and ion conducting media.

*Keywords : MOFs; Electrical Conduction; Proton Conduction; Electron Conduction; Proton-Coupled Redox System*

プロトン伝導は、プロトンが担体（キャリア）である電気伝導であり、固体電解質や電池、センサーなどの電気化学的なデバイスにおいて本質的な役割を果たしている。電子伝導が波動関数の重なり起因する量子的な現象であるのに対し、イオン伝導は電界の効果によるキャリアイオンの拡散現象である。そのため、質量が小さく動きやすいリチウムイオンは一般に高いイオン伝導を示す。他方、銀イオンのようにイオン半径が大きく柔らかい（共有結合性の）イオンでは、クーロンポテンシャルの底に沈み込まないために格子欠陥や二重占有サイトにトラップされずに、比較的高いイオン伝導が観測される。

水素は、電気陰性度が中程度のために、プロトン ( $H^+$ ) からプロチウム ( $H^\bullet$ )、ヒドリドイオン ( $H^-$ ) まで様々な電荷をとり、その状態に応じてイオン半径が大きく変化することが知られている。ヒドリドイオンでは半径が大きいのにに対して、核子のプロトンではイオン半径は極端に小さくなる。そのためプロトンでは、結晶中の安定なサイトから隣接サイトへのホッピング伝導は起こりにくい。むしろ、水素結合を媒介として分子の回転・伸縮運動と連動して伝導する Grotthuss 機構や、プロトンが水やアンモニアに「乗り」移り、オキソニウムイオン  $H_3O^+$  やアンモニウムイオン  $NH_4^+$  として移動する Vehicle 機構による伝導が提唱されている。このように、プロトン伝導体中のプロトンは、裸の陽子（完全な陽イオン）として存在するのではなく、少なからず電子の衣を羽織っている陽子であり、波動関数の広がり（共有結合性）を有するプロトンとして理解される。この共有結合性が強すぎても弱すぎてもプロトンは局在化してしまい、中程度の場合にしばしば高い伝導性が観測される。このことは、オキソ酸の O-H の共有結合が容易に切れてプロトンが拡散すること、共有結合性を有するヨウ化銀の超イオン伝導性、金属中水素の高い拡散係数などに如実に現れている。固体中における水素の共有結合性の制御が高いプロトン伝導体の開発の鍵を握っていると言っても過言ではない。

本講演では、多孔性金属錯体 (MOF) の骨格や制限ナノ空間を電子やイオンの伝導媒体のプラットフォームとする研究の基礎と応用について解説する<sup>1)</sup>。

1) Proton Transport in Metal-Organic Frameworks, D. Lim and H. Kitagawa, *Chemical Reviews*, **2020**, 120, 8416-8467.