

THE CHEMICAL TIMES

2026 No.4 (通巻282号)
ISSN 0285-2446

特 集

複合アニオンおよび関連化合物

02 非在来型複合アニオン化合物光触媒の最近の進展

東京科学大学 前田 和彦

09 複合アニオン化合物のトポケミカル反応

北海道大学 笹原 悠輝
京都大学 加藤 大地
京都大学 高津 浩
京都大学 陰山 洋

14 全固体フッ化物イオン二次電池用インターカレーション型 複合アニオン正極材料の開発

奈良女子大学 山本 健太郎
京都大学 内本 喜晴

20 金属酸水酸化物における新規材料開発の新展開

神奈川大学 本橋 輝樹
神奈川大学 浅井 祐介
神奈川大学 齋藤 美和
神奈川大学 大石 耕作

25 複合アニオン化合物における安定配置構造の 網羅的第一原理計算

ファインセラミックスセンター 桑原 彰秀
ファインセラミックスセンター 設楽 一希



KANTO CHEMICAL CO., INC.

非在来型複合アニオン化合物 光触媒の最近の進展

Recent progress on non-conventional mixed-anion photocatalysts

前田 和彦
Kazuhiko Maeda

東京科学大学理学院 教授
School of Science, Institute of Science Tokyo (Professor)

KEYWORD ▶

人工光合成

カーボンニュートラル

水分解

受理日:2026年3月16日

はじめに

01

太陽光は地球上で最も豊富な再生可能エネルギー源であり、水を原料とする太陽光駆動型水素製造は持続可能社会の実現に向けた重要な技術として注目されている。その中でも、半導体光触媒を利用した水分解反応は、光以外の外部エネルギーを必要としない点で特に魅力的である。図1に示すように、半導体は価電子帯と伝導帯からなるバンド構造をもち、バンドギャップ以上の光を吸収すると電子・正孔対が生成される。伝導帯下端が水（あるいは H^+ ）の還元電位より高く、かつ価電子帯上端が水の酸化電位より低い場合、生成したキャリアはそれぞれ水の還元・酸化反応を駆動して水素と酸素を生成する。すなわち、半導体のバンド端位置が水の酸化還元電位を挟み込むことが、水分解の熱力学的必要条件となる。

しかし、この条件を満たすだけでは高効率な水分解は実現できない。実際には、格子欠陥などを起点とする電子・正孔の再結合が競争的に進行し、吸収した光子の大部分が失活する。また、水の酸化・還元反応を促進するには金属または金属酸化物ナノ粒子などの助触媒が不可欠であり、光励起キャリアの空間分離、表面反応の促進、逆反応の抑制といった速度論的要素を総合的に設計する必要がある(図2)。

したがって、単一の半導体粒子を用いた水分解を目指す過程では、通常大きな困難を伴う。そのため、水よりも強力な還元剤あるいは酸化剤を共存させた水溶液からの水素または酸素生成反応が、水分解のテスト反応としてしばしば行われる。これらは水の完全分解反応ではないが、ある半導体光触媒の構造-活性相関の調査やメカニズム検討には有用となる。

可逆的な酸化還元対(例: IO_3^-/I^- や Fe^{3+}/Fe^{2+})の共存下で、還元用・酸化用の二種の光触媒を組み合わせる Z スキーム型水分解も有効である(図3)。緑色植物の光合成になぞらえたこの方式では、反応に利用できる半導体光触媒の種類、そして可視光応答域を拡張できるが、酸化還元対に対する選択性-例えば水素生成光触媒上での Fe^{3+} の還元(逆反応)を抑制する能力-が鍵となる。

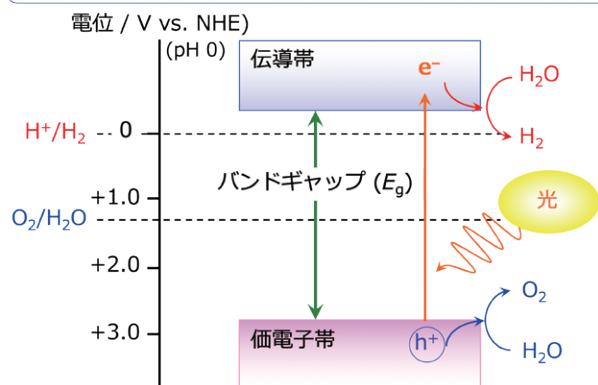
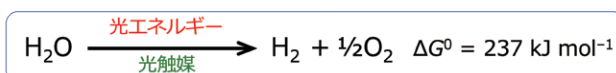


図1 半導体光触媒による水分解反応の基本原理

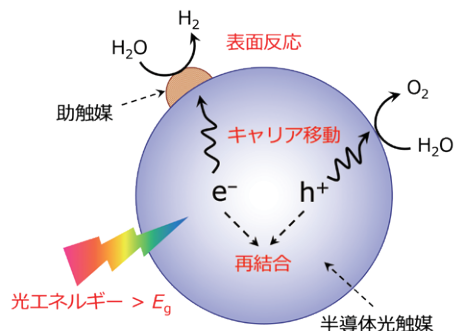


図2 半導体光触媒上での水分解反応における各過程

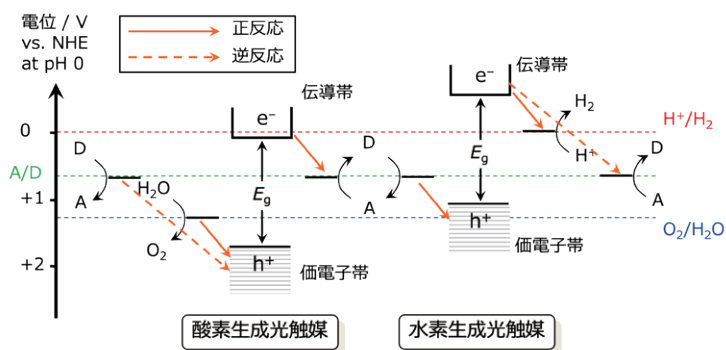


図3 二種の異なる半導体光触媒と可逆レドックス対 (A/D: A = acceptor, D = donor) を用いたZスキーム型水分解

複合アニオン化合物を光触媒とした水分解反応

02

1980年に SrTiO_3 や TiO_2 を用いた紫外光照射下での水分解が初めて示されて以来、光触媒研究は主として金属酸化物を中心に発展してきた¹⁾。近年では、Alドープ SrTiO_3 を用いた系で量子収率100%に迫る値が報告され²⁾、紫外光応答型酸化物による水分解はほぼ成熟しつつある。しかし、O 2pで構成される価電子帯はエネルギーが低いことから、酸化物は一般に大きなバンドギャップをもち、太陽光の主要成分である可視光を吸収しにくい(図4)。したがって、太陽光の主成分である可視光で駆動可能な新規半導体光触媒の開発が重要な課題となっている。

この要求に応える有力な候補として、単一相中に複数のアニオン種を含む複合アニオン化合物が注目されている^{3, 4)}。半導体光触媒への応用には、酸素+異種アニオンの組み合わせが一般的である。酸素よりも電気陰性度の低いアニオン(N, S, Cl など)を導入すると、異種アニオン由来の高エネルギーp軌道が価電子帯上端の形成に寄与し、バンドギャップの縮小が可能となる。さらに、酸化物骨格に基づく高い化学安定性も一定程度維持される。

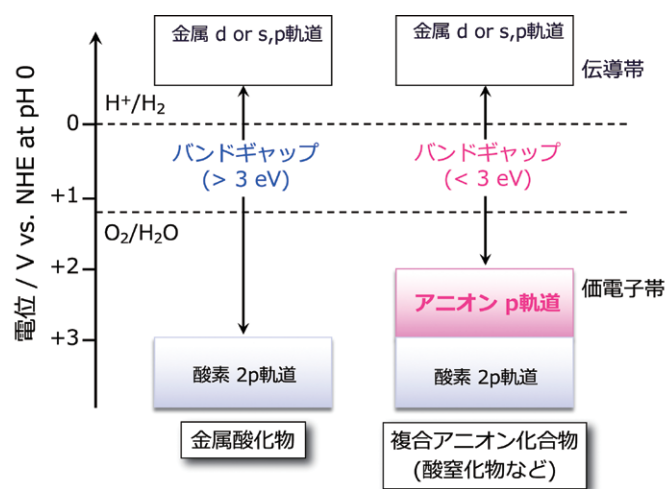


図4 金属酸化物と複合アニオン化合物の模式的なバンド構造

複合アニオン光触媒の研究は2000年前後に堂免らによって本格化し、酸窒化物・酸硫化物系を中心に水分解活性が探索されてきた。その成果として、 GaN-ZnO 固溶体系では可視光での完全水分解が実現している⁵⁾。しかし、その見かけの量子収率は依然として1桁%台に留まり、酸化物に比べて性能面での課題が残されている。微粒子懸濁系での光触媒反応では光触媒粒子による入射光の散乱が起こるため、光触媒により吸収された光子数を厳密に計数することができない。そのため、光触媒反応の性能指標を“見かけの”量子収率と表現する。

複合アニオン化合物の性能が伸び悩む主因のひとつは、合成が高温(典型的に973 K以上)に依存する点にある。窒素や硫黄など、単体として非常に安定なアニオンを酸化物骨格に導入するには高活性のアニオン源が必要であり、その結果として高温合成が避けられない。しかし、高温条件では生成物の部分分解やカチオン種の還元が進行しやすく、多数のアニオン欠陥が形成されやすい。これらの欠陥は電子・正孔の再結合中心として作用し、光触媒活性を著しく低下させる。したがって、複合アニオン光触媒の開発では、新物質探索に加え、欠陥を低減するための合成戦略の確立が不可欠となる。

電子・正孔の再結合を抑制するもう一つの有効なアプローチは、助触媒の高機能化である。例えば、 Rh-Cr 複合酸化物や $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3$ (コア/シェル)粒子は、水分解における酸素関連の逆反応を強く抑制し、高効率な水素生成サイトとして機能する^{6, 7)}。これらは $\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ や GaN-ZnO をはじめ、多くの系で標準的な助触媒として用いられている。しかし、あくまで中心的課題は、光吸収とキャリア生成を担う半導体材料の高品質化にあることを忘れてはならない。

以上の背景から、2010年以降は特定の複合アニオン化合物に対して、欠陥を低減した合成法・修飾法の開発が進展している⁵⁾。一方で我々は、既存材料の改良にとどまらず、光触媒として未知の新規複合アニオン化合物の探索を精力的に進めてきた。本総説では、特に過去10年間に我々が見出した非在来型の複合アニオン光触媒を中心に、その設計指針と水分解反応への応用について概説する。

トポケミカル反応を活用した層状酸窒化物群の発見

03

二次元層状構造をもつ化合物は、1980年代後半以降、水分解光触媒として大きな関心を集めてきた¹⁾。中でもイオン交換能を有するNb/Ta系層状酸窒化物は、特別なドーピングや合成工夫を加えることなく、紫外光下で数十%という高い量子収率で水を完全分解できる。この流れを受け、層状構造をもつ複合アニオン化合物の光触媒応用が注目され、2000年代以降、層状酸窒化物の合成が精力的に検討されてきた。しかし、その多くは熱力学的安定相として得ることが難しい準安定物質であり、組成によっては空気中の水分と反応し加水分解を起こすことが

大きな障害となった⁸⁾。こうした状況の中、我々はトポケミカル反応を活用し、 $K_2LaTa_2O_6N$ をはじめとする多様な層状酸窒化物を新物質として得ることに成功した。なお、合成直後の組成は $K_2LaTa_2O_6N \cdot 1.6H_2O$ であるが、本稿では便宜的に $K_2LaTa_2O_6N$ と表記する。

トポケミカル反応は、ホスト結晶骨格を維持したまま構成原子を変換し、準安定相の生成を可能にする有力な手法である。例えば、Ruddlesden-Popper型の層状酸窒化物 $K_2LaTa_2O_6N$ (E_g : 2.1–2.5 eV)はK、La、Taを含む酸化物のアンモニア窒化では得られず、 $KTaO_3$ と $LaTaON_2$ の混合相となる。 $K_2LaTa_2O_6N$ を得るには、 $KL aTa_2O_7$ を前駆体として K_2CO_3 の存在下で1173 Kでアンモニア窒化を行う必要がある(図5)⁹⁾。ちなみに $KL aTa_2O_7$ も準安定相であり、 $CsLaTa_2O_7$ を溶融塩処理によってイオン交換して得る必要がある。同様の戦略により、 $Rb_2NdNb_2O_6N \cdot H_2O$ ¹⁰⁾、 $K_2Ca_2Ta_3O_9N \cdot 2H_2O$ ¹¹⁾、 $A_2A'Ta_3O_9N \cdot nH_2O$ ($A = Na, K, Rb, Cs$; $A' = Ca, Sr, Ba$)¹²⁾といった様々な層状酸窒化物の合成が可能となっている。

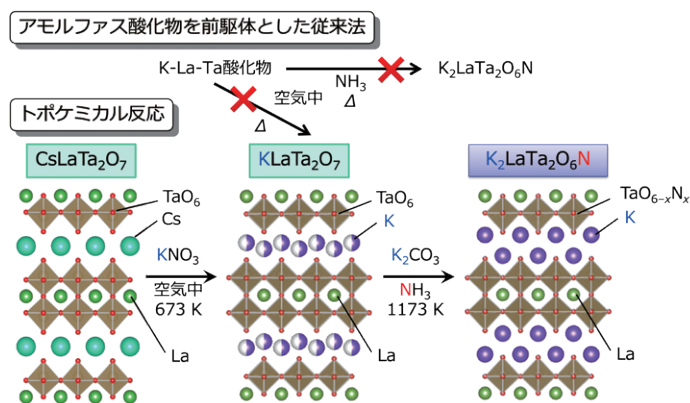


図5 トポケミカル反応を用いた $K_2LaTa_2O_6N$ の合成

$K_2LaTa_2O_6N$ は水溶液中で層間カチオンのイオン交換を受け、プロトン交換体 $H_xK_{2-x}LaTa_2O_6N$ として安定化する。適当な水素生成助触媒を担持した $H_xK_{2-x}LaTa_2O_6N$ は、可視光で安定に水素を生成する光触媒となる。 NaI を還元剤として含む水溶液からの水素生成反応と比較すると、 $H_xK_{2-x}LaTa_2O_6N$ の性能は高活性バルク酸窒化物である ZrO_2 修飾 $TaON$ や、代表的な酸化物光触媒 $SrTiO_3:Rh$ を上回る。また、Ir助触媒を担持した $H_xK_{2-x}LaTa_2O_6N$ は WO_3 系の酸素生成系光触媒との組み合わせにより、 I_3^-/I^- レドックス対を介した可視光Zスチーム型水分分解を駆動できる。

$K_2LaTa_2O_6N$ においてキャリア生成に関与するペロブスカイト層は、 K^+ を含む酸化物的な層空間に挟まれており(図5)、この構造のため高温アンモニア窒化でもTaの過剰還元が抑制され、アニオン欠陥の生成が起こりにくいと考えられる。実際、Moや

Wといった還元されやすい6価カチオンをドーピングしても還元種の生成はほとんど認められない¹³⁾。この構造的特徴は、 $K_2LaTa_2O_6N$ の光触媒活性に好影響を与えている可能性がある。

また、酸化物前駆体の粒子サイズを変えることで $K_2LaTa_2O_6N$ の結晶化度と比表面積を制御でき、これに伴い電子・正孔輸送特性が変化し、光触媒活性を最適化できる¹⁴⁾。具体的には、結晶性が高く比表面積も大きい前駆体を用いた場合ほど、得られる $K_2LaTa_2O_6N$ は高活性となる¹⁵⁾。この粒子サイズ依存性は異種カチオンをドーピングした系でも維持され¹³⁾、電子状態変調よりも粒子形態変化が活性支配因子となる点は、三次元バルク酸窒化物とは異なる層状酸窒化物特有の現象である。

層状酸窒化物に見られる別の特異性は、光触媒活性に対するペロブスカイト層の厚み依存性に見られる。層状酸化物光触媒では、一般にペロブスカイト層厚が厚いほど活性が高い^{16, 17)}。しかし層状酸窒化物では逆の傾向を示し、2層型 $K_2LaTa_2O_6N$ が3層型の $K_2Ca_2Ta_3O_9N$ より高活性となる¹¹⁾。フェムト秒レーザー分光によりトラップキャリアの挙動を調べた結果、2層型では3層型よりも励起電子の寿命が有意に長く、このことが高い光触媒活性に寄与していることが強く示唆されている。

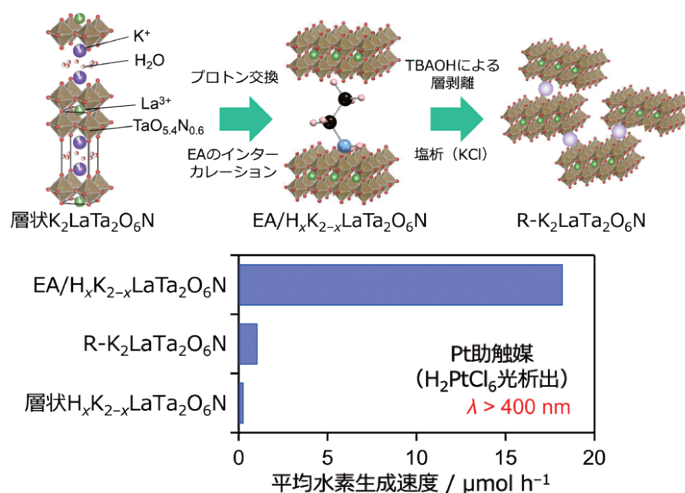


図6 $K_2LaTa_2O_6N$ の層間修飾による水素生活活性の高活性化

比表面積の拡大という観点では、 $K_2LaTa_2O_6N$ の層間を化学修飾する方法も有効である(図6)¹⁸⁾。例えば、プロトン交換体 $H_xK_{2-x}LaTa_2O_6N$ にエチルアミン(EA)を作用させて得た層間修飾体 $EA/H_xK_{2-x}LaTa_2O_6N$ を光触媒として、Pt助触媒源として H_2PtCl_6 を溶解させた水溶液からの水素生成反応を行うと、可視光照射中に H_2PtCl_6 が酸塩基相互作用に基づき $EA/H_xK_{2-x}LaTa_2O_6N$ の層間にインターカレートされ、最終的にPtナノ粒子として担持される。すなわち、層空間を水素生成の反応場とすることで高活性化を実現できる。対照的に、 $EA/H_xK_{2-x}LaTa_2O_6N$ を水酸化テトラブチルアンモニウム(TBAOH)と作用させて層剥離し、これをコロイド塩析の原理でKClにより再積層させたもの

(R-K₂LaTa₂O₆N)では、比表面積はEA/H_xK_{2-x}LaTa₂O₆Nと同等かやや大きいに関わらず、光触媒活性は極めて低くなる。これはR-K₂LaTa₂O₆Nを用いても層空間をPt助触媒の担持に使うことができず、結果として水素生成の反応場として有効活用できないためである。

アニオンドープルチル型TiO₂

04

ルチル型酸化チタン(R-TiO₂)は、古くから水の酸化に対して特異的に高い活性を示す光触媒として知られる¹⁹⁾。我々は、R-TiO₂を基本骨格としたトポケミカル反応によって微量アニオンを導入し、新たな可視光応答型光触媒群を創出してきた(図7)。TaとNを共ドープしたR-TiO₂(R-TiO₂:Ta,N)は、TaドープR-TiO₂をアンモニア雰囲気で窒化することで得られ、可視光照射により可逆な酸化剤を含む水溶液から酸素を生成する²⁰⁾。これを酸素生成触媒とし、SrTiO₃:Rhと組み合わせると、Fe³⁺/Fe²⁺レドックス対存在下で擬似太陽光による水の完全分解が可能となる。本系は、代表的な酸窒化物光触媒TaONを用いた場合よりも高活性を示し、Ti系酸窒化物として初めてZスキーム型水分解による完全分解を実現した例である。また、助触媒としてRuO_xを担持したR-TiO₂:Ta,Nは長時間安定に駆動する可視光応答型光アノードとしても機能する²¹⁾。

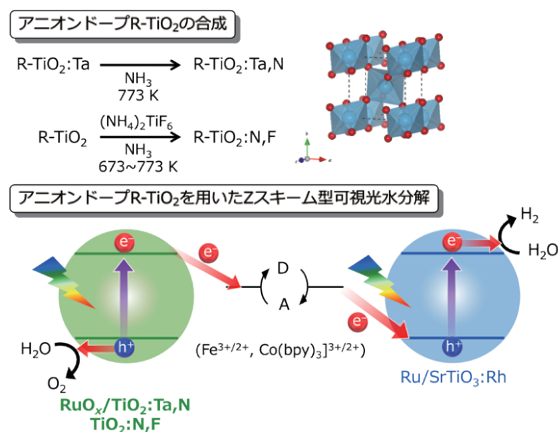


図7 アニオンドープルチル型TiO₂の合成とZスキーム水分解への応用

一方、TaをドープしていないR-TiO₂を前駆体に用いて、同様の窒化処理により得たR-TiO₂:Nはほとんど光触媒活性を示さない。酸化物中のO²⁻をN³⁻で置換すると、電荷不均衡によりアニオン欠陥が生成し、光励起キャリアのトラップとなる。実際に、過渡吸収分光測定によりR-TiO₂:Nを調べると、光励起キャリアはバンドギャップ内の深い欠陥準位にトラップされることが示された²⁰⁾。一方、R-TiO₂:Ta,Nではトラップ準位の密度が大幅に低減され、結果としてR-TiO₂:Ta,Nのキャリア寿命は大幅に長くなった。5価のTaで4価のTiサイトをあらかじめ置換しておくことで、N³⁻/O²⁻

置換で生じる欠陥生成を防がれ、このことが高い光触媒活性に寄与したと解釈できる。

類似のアニオンドープ材料であるN、F共ドープR-TiO₂(R-TiO₂:N,F)も、同様にZスキーム型水分解における酸素生成触媒として働く²²⁾。この材料は、(NH₄)₂TiF₆共存下でのトポケミカル窒化により得られる。ナノ粒子状のR-TiO₂を前駆体として条件最適化を行うと、可視光水分解のチャンピオン物質BiVO₄に匹敵する活性を示す²³⁾。さらに、前駆体にメソポーラスR-TiO₂を用いることで、合成条件次第ではメソポーラス構造を維持したR-TiO₂:N,Fを得ることができ、高活性化が可能となる²⁴⁾。

アニオンドープTiO₂光触媒は、欠陥形成の制御が難しいことや低ドープ量に伴う可視光吸収の制限などから、可視光水分解材料として必ずしも有望視されてこなかった。しかし、アニオンドープTiO₂系では最適な窒素量が元々微量であるため高温アンモニア窒化による欠陥生成を避けられる点、ホストTiO₂の構造的特徴を活かした材料設計が可能である点、また資源制約の比較的小さいチタンを有効活用できる点など、明確な利点を有する。

パイロクロア型酸フッ化物Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2}

05

酸化物系複合アニオン光触媒の基本設計は、酸素より電気陰性度の小さいアニオンのp軌道を価電子帯形成に活用し、価電子帯準位を上げて可視光吸収を導くというものである。この観点から、電気陰性度の大きいフッ素を含む酸フッ化物は可視光応答材料の候補にならないと考えられてきた。ところが我々は、酸フッ化物Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2}が例外的に小さいバンドギャップを有し、安定な可視光応答型光触媒となることを偶然発見した²⁵⁾。拡散反射スペクトルから見積もられるバンドギャップ値(2.4 eV)は、ペロブスカイト構造の酸化物PbTiO₃(2.8 eV)よりも明らかに小さく、Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2}の特異性を際立たせる。結晶構造解析の結果、Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2}はアニオン複合化によって酸化物では得難いパイロクロア構造をとり、特徴的に短いPb-O結合を有することが判明した(図8)。Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2}における最も短いPb-O結合距離は2.248 Åであり、PbTiO₃(2.510 Å)よりも明らかに短い。密度汎関数法解析から、価電子帯上部でO 2pとPb 6s成分が強く混成して生じるO-Pb結合が、バンドギャップ縮小をもたらすことが明らかとなった。

“通常の”複合アニオン光触媒では、価電子帯上端は酸化物アニオンとペアアニオンのp軌道で構成され、光励起により生じたホールはペアアニオンを自己酸化する傾向がある。酸窒化物を用いた光触媒反応において、しばしば窒素生成が観測されるのはその典型例である。特に光電極系では、光励起によって生じたホールが表面に集中するため、この自己酸化分解が顕著となって著しい性能低下を伴うことが多い²⁶⁾。これに対しPb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2}では、価電子帯上端がO 2p軌道で構成されるためホール輸送が安定となり、酸化反応に対して高い耐性をもつ。実際、透明導

電性基板上に積層した $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ 電極は、太陽光照射下で水を分解する安定な光電極となり、長時間の光照射に対しても光電極性能は低下することなく酸素を生成し続ける²⁷⁾。

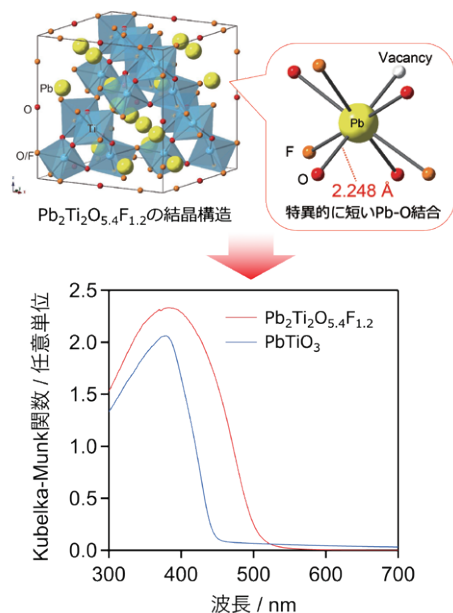


図8 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ の結晶構造と紫外可視拡散反射スペクトル

$\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ の光触媒および光電極への応用が見出された当初、その性能は低い水準にとどまっていた。これは主として合成法に起因すると考えられた。従来、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ の合成には、Pb や Ti の酸化物あるいはフッ化物を原料とした真空封管中での固相反応 (873 K) が用いられてきた。しかし、この手法で得られる $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ は数 μm サイズの粗大粒子であり、比表面積も $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 未満と極めて小さい。こうした背景のもと、我々は $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ の新たな合成法として、マイクロ波を援用した水熱合成法を開発した²⁸⁾。 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ と TiCl_4 を前駆体とし、過剰のKF存在下で473 Kにて反応を行うことで、短時間で粒径制御された $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ を得ることができ、光触媒活性は大きく向上した(図9)。さらに、マイクロ波支援水熱法で得た $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ を空气中573 Kで加熱すると光触媒活性は一層向上し、従来の固相

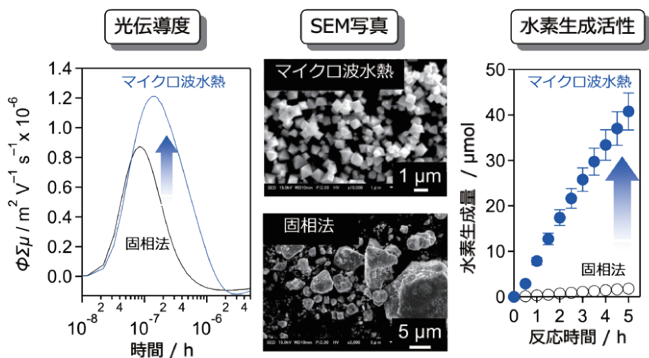


図9 マイクロ波支援水熱法で合成した $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ の光伝導度、SEM写真、水素生成活性。水素生成反応は、EDTAを犠牲還元剤として含む水溶液中、可視光 ($\lambda > 400 \text{ nm}$) を照射して行った。

法由来のもの比べて見かけの量子収率は約60倍となる。この加熱処理により、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ 粒子では[111]方位の結晶性が向上するとともに、粒子表面に PbTiO_3 ライクな酸化物層が形成される。その結果、光伝導度(図9, $\phi\Sigma\mu$)およびキャリア寿命が増大し、高い光触媒活性が発現したと考えられている。

$\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ 粒子の形態制御に関しては、Lewis酸-塩基相互作用を活用した新たなアプローチが提案されている²⁹⁾。具体的には、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ および $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ を金属源とする前駆体溶液にモノエタノールアミン(MEA)を添加し、マイクロ波支援ソルボサーマル法を適用することで、ギ酸または酢酸による溶液pHの調整を通じて粒子の形状およびサイズを制御できる。図8に示すように、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ はアニオン空孔を内在するパイロクロア型構造を有し、結晶表面にはPbに富む層とTiに富む層が交互に配列した{111}面が露出するという特徴をもつ。この系では、Lewis塩基であるMEAが、{111}面上に存在する Pb^{2+} サイトへ選択的に吸着すると考えられている。特に、 Ti^{4+} やアニオン空孔に隣接した Pb^{2+} は強い Lewis酸性を示すため、MEAとの相互作用が顕著となる。この選択的吸着により、{111}面に沿った結晶成長が抑制され、結果として異方的な結晶成長が誘起される。その結果、板状の $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ ナノ粒子が形成される。実際に、ギ酸を用いてpH 10に調整した条件では、平均粒径約30 nm、比表面積 $37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ に達するナノ粒子が得られている。得られた異方性 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ ナノ粒子は、従来の固相反応法により合成した試料と比較して、水素生成反応において約29倍の高い光触媒活性を示す。

マイクロ波支援水熱法に用いるチタン前駆体を TiCl_4 から水溶性のチタン錯体に変更すると、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ の粒子微細化が可能となる³⁰⁾。最適条件での水素生成活性は TiCl_4 前駆体由来のもの比べて約60倍向上し、見かけの量子収率にして15%超(at 420 nm)を達成した。これは酸ハロゲン化物系光触媒を用いた水素生成反応における世界最高値である。また、 CO_2 還元に活性な均一系錯体光触媒(RuRu')をハイブリッドさせると、 RuRu' を駆動できない弱い還元剤を用いて、選択的な CO_2 -ギ酸変換が可能となる(図10)。このときの見かけの量子収率は10.8%に達し、

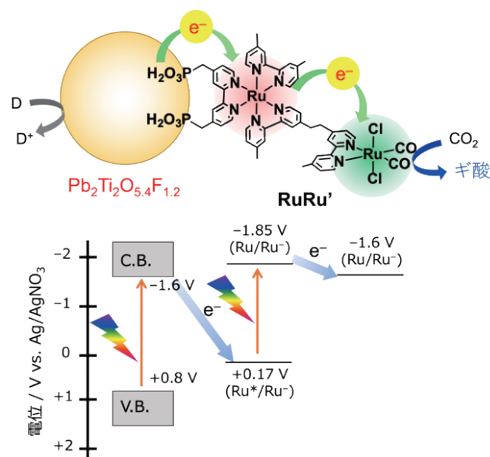


図10 $\text{RuRu}'/\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ ハイブリッド光触媒による選択的 CO_2 還元

同様のRuRu'/可視光応答型半導体ハイブリッド光触媒の中では最高性能を誇る。

このように、改良型 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ は還元的物質変換に高活性となる。助触媒に着目して、酸化反応に対しても活性向上の検討がなされている。Ru O_x を助触媒として担持した $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ は、Zスキーム型水分解の酸素生成系光触媒として働く³¹⁾。しかし、その性能は現状では低い水準にある。「還元反応に高活性・酸化反応に低活性」という傾向は、従来の複合アニオン光触媒とは逆の傾向であり、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ のもつ本質的な特性を反映している可能性がある。

おわりに

06

本稿では、水分解光触媒として展開可能な非在来型複合アニオン材料について、我々の最近の成果を中心に概説した。太陽光を用いた高効率・大規模水素製造という研究のゴールは依然として遠いものの、新材料の発見や合成法の革新はその道のりを切り拓く重要な契機となり得る。水分解光触媒の歴史を振り返ると、着実な基礎研究の積み重ねに加え、常識を覆す新しい発想が大きなブレークスルーを生み出してきた。今後の発展には、既存材料の高性能化とともに、異なる視点から重要課題に挑む柔軟な姿勢が欠かせない。

最後に、半導体光触媒分野における新たな展開として、分子イオンを含む無機材料が示す光触媒機能について触れておきたい。本稿で紹介した複合アニオン系光触媒は、いずれも球体近似が可能な単原子イオンの集合体として捉えることができる。一方で近年、複数の原子が共有結合で連結した分子イオンを構成要素とする無機材料において、従来にない特異的な光触媒機能が見出されつつある。例えば、複素環式化合物であるチアアジアゾールと Pb^{2+} イオンから構築される配位高分子は、約500 nmまでの可視光を吸収し、 CO_2 をギ酸へと99%以上という極めて高い選択率で変換する³²⁾。反応の駆動には犠牲還元剤を必要とするものの、ナノ粒子や錯体分子による修飾を施すことなく、400 nmの可視光照射下で最大25%に達する高い見かけの量子収率で CO_2 の選択的変換を実現できる点は注目に値する³³⁾。このような機能は、複合アニオン化合物を含む従来型の無機材料では達成が困難であったものであり、分子イオン含有無機材料がもたらす新しい光触媒設計指針を示す好例といえる。

謝辞

本研究は、JSPS科研費JP16H06441「新学術領域研究:複合アニオン」およびJP22H05148「学術変革領域研究A:超セラミックス」の助成を受け、国内の多くの研究者と協働して行われた。本稿に使用した結晶構造図はVESTA³⁴⁾を用いて描画した。この場をお借りして、研究に参画して下さった各先生、研究員、学生諸氏に御礼申し上げます。

参考文献

1. K. Maeda. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2011, 12, 237-268.
2. T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi, and K. Domen. Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity. *Nature*, 2020, 581, 411-414.
3. H. Kageyama, K. Hayashi, K. Maeda, J. P. Attfield, Z. Hiroi, J. M. Rondinelli, and K. R. Poeppelmeier. Expanding frontiers in materials chemistry and physics with multiple anions. *Nat. Commun.*, 2018, 9, 772.
4. K. Maeda, F. Takeiri, G. Kobayashi, S. Matsuishi, H. Ogino, S. Ida, T. Mori, Y. Uchimoto, S. Tanabe, T. Hasegawa, N. Imanaka, and H. Kageyama. Recent Progress on Mixed-Anion Materials for Energy Applications. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2022, 95, 26-37.
5. A. Miyoshi and K. Maeda. Recent Progress in Mixed-Anion Materials for Solar Fuel Production. *Solar RRL*, 2021, 5, 2000521.
6. K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, and K. Domen. Photocatalyst releasing hydrogen from water. *Nature*, 2006, 440, 295.
7. K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, and K. Domen. Noble-metal/ Cr_2O_3 core/shell nanoparticles as a cocatalyst for photocatalytic overall water splitting. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 7806-7809.
8. J. A. Schottenfeld, A. J. Benesi, P. W. Stephens, G. Chen, P. C. Eklund, and T. E. Mallouk. Structural analysis and characterization of layer perovskite oxynitrides made from Dion-Jacobson oxide precursors. *J. Solid State Chem.*, 2005, 178, 2313-2321.
9. T. Oshima, T. Ichibha, K. Oqmhula, K. Hibino, H. Mogi, S. Yamashita, K. Fujii, Y. Miseki, K. Hongo, D. Lu, R. Maezono, K. Sayama, M. Yashima, K. Kimoto, H. Kato, M. Kakihana, H. Kageyama, and K. Maeda. Two-Dimensional Perovskite Oxynitride $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$ with an H^+/K^+ Exchangeability in Aqueous Solution Forming a Stable Photocatalyst for Visible-Light H_2 Evolution. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2020, 59, 9736-9743.
10. H. Wakayama, K. Hibino, K. Fujii, T. Oshima, K. Yanagisawa, Y. Kobayashi, K. Kimoto, M. Yashima, and K. Maeda. Synthesis of a Layered Niobium Oxynitride, $\text{Rb}_2\text{NdNb}_2\text{O}_6\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Showing Visible-Light Photocatalytic Activity for H_2 Evolution. *Inorg. Chem.*, 2019, 58, 6161-6166.
11. Y. Tang, K. Kato, T. Oshima, H. Mogi, A. Miyoshi, K. Fujii, K. I. Yanagisawa, K. Kimoto, A. Yamakata, M. Yashima, and K. Maeda. Synthesis of Three-Layer Perovskite Oxynitride $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_6\text{N}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and Photocatalytic Activity for H_2 Evolution under Visible Light. *Inorg. Chem.*, 2020, 59, 11122-11128.
12. Y. Tang, K.-i. Yanagisawa, A. Miyoshi, H. Mogi, T. Oshima, K. Kimoto, and K. Maeda. Effect of alkali-metal cations on synthesis of stoichiometric layered perovskite oxynitrides. *Solid State Sci.* 2023, 144.
13. H. Tsuchikado, S. Anabuki, O. Cretu, Y. Kinoshita, M. Hattori, Y. Shiroma, D. Fan, M. Okazaki, T. Soma, F. Ishiwari, S. Nozawa, T. Yokoi, M. Hara, K. Kimoto, A. Yamakata, A. Saeki, and K. Maeda. Effects of Metal-Cation Doping on Photocatalytic H_2 Evolution Activity of Layered Perovskite Oxynitride $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$. *ACS Appl. Energy Mater.* 2025, 8, 3541-3552.
14. H. Mogi, K. Kato, S. Yasuda, T. Kanazawa, A. Miyoshi, S. Nishioka, T. Oshima, Y. Tang, T. Yokoi, S. Nozawa, A. Yamakata, and K. Maeda. Control of the Photocatalytic Activity of Metastable Layered Oxynitride $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$ through Topochemical Transformation of Tuned Oxide Precursors. *Chem. Mater.*, 2021, 33, 6443-6452.
15. H. Tsuchikado, Y. Kinoshita, M. Hattori, M. Okazaki, T. Soma, F. Ishiwari, M. Hara, A. Saeki, and K. Maeda. Topochemical Synthesis and Photocatalytic Activity of Layered $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$ Using $\text{CsLaTa}_2\text{O}_7$ Precursor Prepared by Flux Method. *Inorg. Chem.*, 2025, 64, 24256-24263.
16. M. Machida, T. Mitsuyama, K. Ikeue, S. Matsushima, and M. Arai. Photocatalytic Property and Electronic Structure of Triple-Layered Perovskite Tantalates, $\text{MCA}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Na}, \text{H}$,

- and $C_6H_{13}NH_3$). *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 7801–7806.
17. K. Maeda and T. E. Mallouk. Comparison of two- and three-layer restacked Dion-Jacobson phase niobate nanosheets as catalysts for photochemical hydrogen evolution. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 4813–4818.
 18. Y. Shiroma, H. Mogi, T. Mashiko, S. Yasuda, S. Nishioka, T. Yokoi, S. Ida, K. Kimoto, and K. Maeda. Interlayer modification and single-layer exfoliation of the Ruddlesden-Popper perovskite oxynitride $K_2LaTa_2O_6N$ to improve photocatalytic H_2 evolution activity. *J. Mater. Chem. A*, 2023, 11, 9485–9492.
 19. R. Abe, K. Sayama, and H. Sugihara. Development of New Photocatalytic Water Splitting into H_2 and O_2 using Two Different Semiconductor Photocatalysts and a Shuttle Redox Mediator IO_3^-/I^- . *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 16052–16061.
 20. A. Nakada, S. Nishioka, J. J. M. Vequizo, K. Muraoka, T. Kanazawa, A. Yamakata, S. Nozawa, H. Kumagai, S.-i. Adachi, O. Ishitani, and K. Maeda. Solar-driven Z-scheme water splitting using tantalum/nitrogen co-doped rutile titania nanorod as an oxygen evolution photocatalyst. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 11710–11719.
 21. A. Nakada, T. Uchiyama, N. Kawakami, G. Sahara, S. Nishioka, R. Kamata, H. Kumagai, O. Ishitani, Y. Uchimoto, and K. Maeda. Solar Water Oxidation by a Visible-Light-Responsive Tantalum/Nitrogen-Codoped Rutile Titania Anode for Photoelectrochemical Water Splitting and Carbon Dioxide Fixation. *ChemPhotoChem*, 2019, 3, 37–45.
 22. A. Miyoshi, J. Jhon M. Vequizo, S. Nishioka, Y. Kato, M. Yamamoto, S. Yamashita, T. Yokoi, A. Iwase, S. Nozawa, A. Yamakata, T. Yoshida, K. Kimoto, A. Kudo, and K. Maeda. Nitrogen/fluorine-codoped rutile titania as a stable oxygen-evolution photocatalyst for solar-driven Z-scheme water splitting. *Sustainable Energy Fuels*, 2018, 2, 2025–2035.
 23. A. Miyoshi, K. Kato, T. Yokoi, J. J. Wiesfeld, K. Nakajima, A. Yamakara, and K. Maeda. Nano vs. bulk rutile $TiO_{2-x}N_xF_x$ in Z-scheme overall water splitting under visible light. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8, 11996–12002.
 24. S. Liu, R. Nishikubo, F. Ishiwari, X. Zhang, M. Okazaki, S. Nozawa, A. Saeki, and K. Maeda. Topochemical synthesis of mesoporous TiO_2 co-doped with nitrogen and fluorine for improved photocatalytic O_2 evolution under visible light. *Nanoscale Horiz.* 2026, 11, 498–507.
 25. R. Kuriki, T. Ichibha, K. Hongo, D. Lu, R. Maezono, H. Kageyama, O. Ishitani, K. Oka, and K. Maeda. A Stable, Narrow-Gap Oxyfluoride Photocatalyst for Visible-Light Hydrogen Evolution and Carbon Dioxide Reduction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 6648–6655.
 26. R. Abe, M. Higashi, and K. Domen. Facile Fabrication of an Efficient Oxynitride TaON Photoanode for Overall Water Splitting into H_2 and O_2 under Visible Light Irradiation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 11828–11829.
 27. N. Hirayama, H. Nakata, H. Wakayama, S. Nishioka, T. Kanazawa, R. Kamata, Y. Ebato, K. Kato, H. Kumagai, A. Yamakata, K. Oka, and K. Maeda. Solar-Driven Photoelectrochemical Water Oxidation over an n-Type Lead-Titanium Oxyfluoride Anode. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141, 17158–17165.
 28. K. Aihara, R. Mizuochi, M. Okazaki, S. Nishioka, S. Yasuda, T. Yokoi, F. Ishiwari, A. Saeki, M. Inada, and K. Maeda. Low-Temperature Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ Photocatalyst for Improved H_2 Evolution under Visible Light. *ACS Materials Lett.*, 2023, 5, 2355–2360.
 29. G. Kido, H. Ueki, M. Okazaki, J. Kikkawa, K. Kimoto, R. Nishikubo, A. Saeki, and K. Maeda. Lewis Acid-Base-Driven Anisotropic Crystal Growth of Pyrochlore $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ with Enhanced Visible-Light H_2 Evolution Activity. *Chem. Mater.* 2026, 38, 1980–1990.
 30. H. Ueki, T. Tanaka, S. Anabuki, R. Nakada, M. Okazaki, K. Aihara, M. Hattori, F. Ishiwari, R. Haruki, S. Nozawa, T. Yokoi, M. Hara, O. Ishitani, A. Saeki, A. Yamakata, and K. Maeda. Mesoporous Oxyhalide Aggregates Exhibiting Improved Photocatalytic Activity for Visible-Light H_2 Evolution and CO_2 Reduction. *ACS Catal.*, 2025, 15, 12551–12562.
 31. Y. Tamura, M. Okazaki, H. Ueki, K. Aihara, T. Kanazawa, D. Fan, R. Haruki, A. Iwase, S. Nozawa, F. Ishiwari, K. Sugimoto, A. Saeki, and K. Maeda. Modification of Visible-Light-Responsive $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ with Metal Oxide Cocatalysts to Improve Photocatalytic O_2 Evolution toward Z-Scheme Overall Water Splitting. *ChemSusChem*, 2024, 17, e202400408.
 32. Y. Kamakura, S. Yasuda, N. Hosokawa, S. Nishioka, S. Hongo, T. Yokoi, D. Tanaka, and K. Maeda. Selective CO_2 -to-Formate Conversion Driven by Visible Light over a Precious-Metal-Free Nonporous Coordination Polymer. *ACS Catal.*, 2022, 12, 10172–10178.
 33. C. Suppaso, R. Nakazato, S. Nakahata, Y. Kamakura, F. Ishiwari, A. Saeki, D. Tanaka, K. Kamiya, and K. Maeda. Fibrous Pb(II)-Based Coordination Polymer Operable as a Photocatalyst and Electrocatalyst for High-Rate, Selective CO_2 -to-Formate Conversion. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35, 2417223.
 34. K. Momma and F. Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, 44, 1272–1276.

複合アニオン化合物の トポケミカル反応

Topochemical Reactions of Mixed-Anion Compounds

笹原 悠輝

Yuki Sasahara

北海道大学大学院工学研究院応用化学部門 助教

Division of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University (Assistant Professor)

加藤 大地

Daichi Kato

京都大学大学院工学研究科化学理工学専攻 助教

Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University (Assistant Professor)

高津 浩

Hiroshi Takatsu

京都大学大学院工学研究科化学理工学専攻 准教授

Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University (Associate Professor)

陰山 洋

Hiroshi Kageyama

京都大学大学院工学研究科化学理工学専攻 教授

Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University (Professor)

KEYWORD ▶

トポケミカル反応

アニオン交換

構造再編成

受理日:2026年7月22日

はじめに

01

複合アニオン化合物は、異なるアニオンを一つの結晶中に共存させることで、多彩な構造や電子状態、機能を実現する材料群として近年大きな注目を集めている^{1, 2)}。一方で、アニオンごとの反応性や熱安定性の違いから、その合成は容易ではなく、従来の高温固相反応だけでは到達できない物質も少なくない。

このような背景のもと、近年重要性を増しているのが低温トポケミカル反応である。トポケミカル反応は、結晶骨格を維持したままアニオンの脱離・挿入・置換を行えるため、複合アニオン化合物の合成に極めて適している。さらに近年では、単なるアニオン交換にとどまらず、結晶構造そのものの再編成や新しい構造ユニットの創出へと発展している。

本稿では、複合アニオン化合物を対象とした代表的なトポケミカル反応を紹介するとともに、近年見出された新しい反応様式や構造設計の考え方について概説する。

CaH₂を用いた酸水素化物の合成

02

トポケミカル反応による複合アニオン化合物の典型例として、ここでは酸水素化物(O²⁻とH⁺の共存)であるBaTiO_{3-x}H_xを紹介する³⁾。BaTiO₃は代表的なABO₃型ペロブスカイト酸化物であり、TiO₆八面体が頂点共有した三次元骨格をもつ。このBaTiO₃をCaH₂と混合し、真空中で加熱(~500 °C)すると、ペロブスカイト骨格を保持したまま、一部のO²⁻がH⁺に置換される(図1)。副生成物として熱力学的に極めて安定なCaOを生成することが反応の駆動力となる。さらに、電荷補償のためTiはTi⁴⁺から部分的にTi³⁺へ還元され、電子伝導性が導入できる。

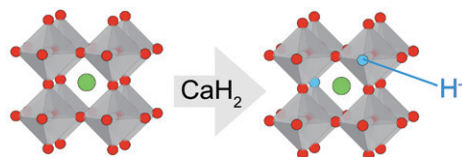


図1 BaTiO_{3-x}H_xにおけるトポケミカル反応によるヒドリドの導入。
反応前後で骨格構造は維持される。

一方、このようなトポケミカル反応では、熱力学だけでなく速度論も極めて重要である。骨格構造を維持したままアニオンだけを交換するためには、アニオンが比較的容易に拡散できる構造であることが必要となる。 BaTiO_3 のようなペロブスカイト骨格は、酸化物イオン伝導体としてもよく知られており^{4, 5)}、500 °C程度という比較的低温でもアニオン拡散が進行する。しかし、その拡散速度は十分高いとはいえず、反応を促進するための工夫が必要となる。

これまで、反応性を向上させる方法として、前駆体粒径の微細化や酸素欠損の導入が検討されてきた。例えば、粒径を数百nm程度まで小さくすると、ヒドリド導入量は $x = 0.6$ まで増加する⁶⁾。また、 SrTiO_3 ではSc置換によって前駆体に酸素欠損を意図的に導入($\text{SrTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{2.95}\square_{0.05}$)することで、 BaTiO_3 と同程度までヒドリド導入量を高めることができる⁷⁾。これらの結果は、アニオン拡散経路を制御することがトポケミカル反応を支配する重要な因子であることを示している。

近年では、この考え方をさらに発展させ、前駆体の結晶面そのものを反応場として利用する手法も提案されている。水熱合成法によって合成された(100)面が均一に露出した BaTiO_3 キューブ⁸⁾を前駆体として CaH_2 還元を行うと、 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ ($x = 0.7$)が得られ、従来報告されたヒドリド導入量($x = 0.6$)を上回る組成が実現した(図2)⁹⁾。これは、(100)面においてヒドリド吸着や酸化物イオン脱離といった表面素過程が促進されるためと考えられる。さらに重水素交換実験から、ヒドリド拡散の活性化エネルギー(165 kJ/mol)が従来試料(226 kJ/mol)よりも低下することも示され、高濃度ヒドリド領域ではより低障壁な拡散経路が利用されることが示唆された。

このように、 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ の研究は、トポケミカル反応が単なる低温アニオン交換ではなく、粒径、欠陥、さらには露出結晶面といった速度論的因子を積極的に設計することで反応そのものを制御できることを示した代表例である。この考え方は、複合アニオン化合物の合成設計をより高度化するうえで重要な指針となっている。

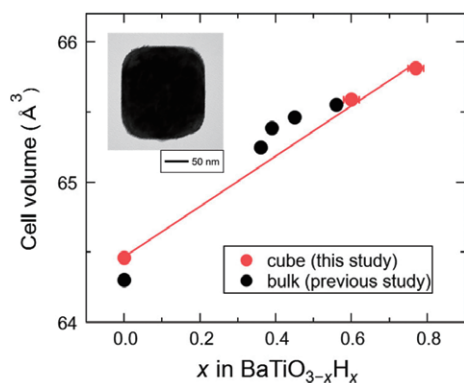


図2 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ におけるヒドリド量と格子体積の関係。赤色および黒色のプロットは、それぞれキューブ試料および粉末試料の値を示す。挿入図は、 CaH_2 還元後の BaTiO_3 キューブの明視野透過型電子顕微鏡像を示す。

岩塩型／蛍石型ブロックの変換

03

アニオンベースのトポケミカル反応では、一般にアニオンの脱離・挿入・置換が起こるが、最近我々は結晶構造を構成する基本構造ユニットそのものが再編成される特異なケースを層状ビスマス酸塩化物 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ におけるトポケミカルフッ化反応において見出した¹⁰⁾。

層状酸ハロゲン化物では、蛍石層酸化物ブロックとハロゲン層が交互に積層した構造をもち、光触媒材料として広く研究されている。一般的な化合物では、カチオンが2列のダブル蛍石ブロックから構成されるが、 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ はこれとは大きく異なる特殊な構造を有する。詳細な結晶構造解析により、この物質は六列のBiからなるBi-Oブロックをもち、その内部には蛍石型ユニットだけでなく、一部に岩塩型ユニットが一次的に周期挿入されていることが明らかとなった(図3(a))。すなわち、一つのBi-Oブロック内に蛍石型と岩塩型という二つの基本構造単位が共存した複合構造となる。この一次元ブロックの挿入により、 $\text{Bi}_6\text{O}_{8.5}$ ブロック全体は長周期の変調を示し、波打っている。

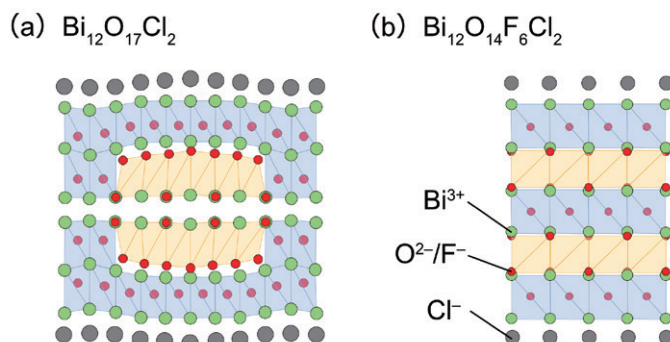


図3 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ (a) およびそのフッ素化後の構造 (b)。水色およびオレンジの多面体は、それぞれ蛍石ブロック、岩塩ブロックを示しており、蛍石ブロックではアニオンはBiの作る四面体間隙位置に、岩塩ブロックでは八面体間隙位置を占有している。

この特異な構造は、 NH_4F を用いた低温(150 °C)でのトポケミカルフッ素化反応によってさらに大きく変化する。形式的にはBiの価数を変えることなく、次式にしたがって O^{2-} と F^- が1:2で交換される。



それに伴って六層Bi-O/Fブロック内部の構造ユニットが再編成される。具体的には、一部の酸化物イオンが新たな蛍石型 $\text{Bi}_2(\text{O}/\text{F})_2$ 層を形成するとともに、もともと部分的に蛍石型であった領域が完全な岩塩型ブロックへと変換される。その結果、六層ブロック全体は蛍石型-岩塩型-蛍石型-岩塩型-蛍石型という新しい積層構造へと再編成される(図3(b))。

本事例は、トポケミカル反応が単なるアニオン交換ではなく、岩塩型や蛍石型といった固体化学の基本構造ユニットを組み替える手法としても機能することを示している。構造ユニットの再

編成という新しい視点は、従来の組成制御を超えた複合アニオン材料設計の可能性を広げるものといえる。

この構造変換は機能にも直結する。フッ素量の増加に伴って可視光照射下での酢酸分解活性が向上し、時間分解マイクロ波伝導度測定でも光伝導度および励起キャリア寿命の増大が確認されている。これは、フッ化によって部分的な蛍石型ブロックが完全な岩塩型ブロックへと再編成され、面内の構造変調が解消された結果、光生成キャリアが層内をより効率よく輸送できるようになったためと考えられる。

2対1対応のトポケミカル変換反応

04

これまでの項でも述べてきた通り、トポケミカル反応は、結晶の骨格構造を保ちながら特定のイオンを選択的に脱離・挿入・交換する低温反応である。一般に、このような反応では出発物質と生成物の構造には「1対1対応」が成り立つことが暗黙の前提とされてきた。例えば、 SrFeO_3 から SrFeO_2 への反応では、Feの骨格を保持したまま FeO_6 八面体層が FeO_4 平面四配位層へと変換される¹¹⁾。しかし近年、この前提を覆す「2対1対応」のトポケミカル反応が見出された¹²⁾。具体的には、層状酸化物 $\text{Mo}_2\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ をアンモニア(NH_3)中で反応させることにより、 TaO_6 八面体層は保持されたまま、二層の MoO_4 四面体層が一層の MoO_6 八面体層へと再構成されることが明らかとなった(図4)。さらに、構造変換に伴ってMo原子が再配列し、物性物理学において注目されるカゴメ格子ネットワークが形成されることも見出された。

$\text{Mo}_2\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ は菱面体晶(空間群: $R\bar{3}m$)の層状酸化物であり、対向した二層の MoO_4 四面体層と二層の TaO_6 八面体層が交互に積層した構造をもつ。Moはすべて6価(d^0 配置)である。この前駆体を $\text{Mo}(\text{CO})_6$ とともに NH_3 雰囲気下500℃で加熱すると、粉末は白色から黒色へと変化し、X線回折では積層方向(c軸)のみが-17.8%収縮することがわかった。収縮率は $\text{SrFeO}_3 \rightarrow \text{SrFeO}_2$ で報告されている約10%を大きく上回り¹¹⁾、積層方向に限定した大規模な構造再編成が起きていることを示している。透過型電子顕微鏡観察により、 TaO_6 八面体二層は保持される一方、 MoO_4 四面体二層が一層の MoO_6 八面体層へと変換されていることが直接確認された。さらに、放射光X線回折および中性子粉末回折の解析から、生成物は酸窒化物であり、新たに形成された MoO_6 八面体層ではMo原子がカゴメ格子を形成していることが明らかとなった。

この「2対1対応」の構造変換は、複数の要因が協働して初めて実現する。アンモニア処理による窒素導入と酸素脱離がアニオン配列の再構成を誘起するとともに、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ が外部Mo源として働き、再構成後の MoO_6 八面体ネットワークの形成に必要なMoを供給する。さらに、Moは+6から約+4へと還元され、d電子が導入されることで四面体配位よりも八面体配位が安定化されることも重要な要因である。

$\text{Mo}_2\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ に見出された「2対1対応」のトポケミカル反応は、「1対1対応」という従来の概念を超え、低温反応によって層構造を大胆に再編成できることを示した画期的な例である。さらに、この構造再編成によってカゴメ格子のような新しい原子ネットワークを創出できることから、トポケミカル反応が新たな量子物質設計の手法としても有効であることを示している。今後、この設計概念を他の層状化合物へ展開することで、未踏構造や新規機能性材料の創製へと発展することが期待される。

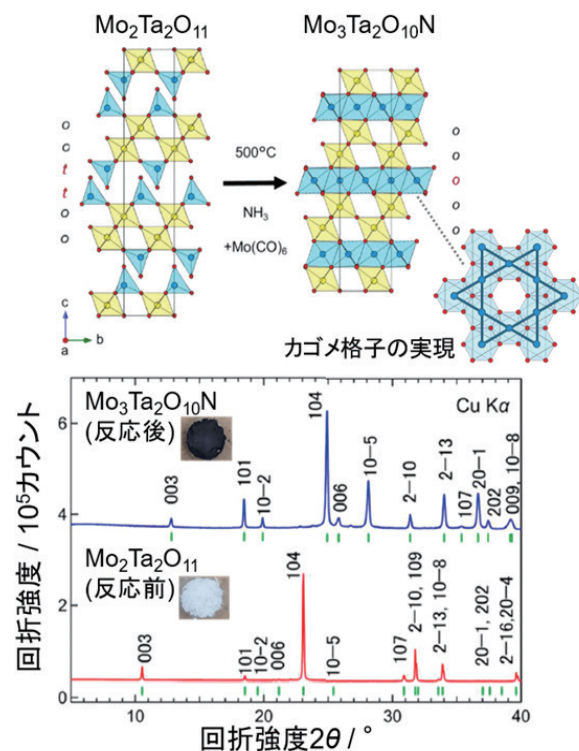


図4 層状酸化物 $\text{Mo}_2\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ における「2対1対応」のトポケミカル反応(上)とX線回折実験結果(下)。

脱水を利用したトポケミカル還元

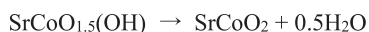
05

還元型酸化物の合成では、 CaH_2 や NaH などの金属水素化物を用いた低温トポケミカル還元が広く利用されてきた。これらの反応では、母相の骨格構造を維持したまま酸化物イオンを選択的に脱離させることで、 SrFeO_2 や LaNiO_2 に代表される高還元相が合成されている^{11, 13)}。一方、近年では試薬による直接還元ではなく反応経路そのものを設計することで新しい還元相へ到達する手法が提案されている。ここでは、電場によるプロトン(H^+)導入とそれに続く脱水反応を組み合わせた新しいトポケミカル還元反応を紹介する¹⁴⁾。

出発物質は、ブラウンミレライト型構造をもつコバルト酸化物 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜(40-60 nm)である。 CoO_6 八面体層と CoO_4 四面体層が交互に積層した構造に対し、イオン液体ゲーティング(ILG)法によって電気化学的にプロトンを導入すると、酸

水酸化物 $\text{SrCoO}_{1.5}(\text{OH})$ が得られる¹⁵⁾。この反応($\text{SrCoO}_{2.5} \rightarrow \text{SrCoO}_{1.5}(\text{OH})$)ではCoは3価から2価へ還元され、飛行時間型二次イオン質量分析法により1式量当たりほぼ1個の H^+ が導入されていることが確認された。重要なのは、プロトン化によって CoO_6 八面体が著しく歪み、結晶構造が準安定状態へと変化する点である。

酸水酸化物 $\text{SrCoO}_{1.5}(\text{OH})$ を真空中 350°C で加熱すると、通常想定される脱プロトン反応ではなく、脱水反応が優先的に進行する。すなわち、次式のように H_2O として脱離する過程で格子酸素も同時に引き抜かれ、最終的に SrCoO_2 が生成する。



上記反応では副生成物は水のみであり、従来の試薬還元とは異なる反応経路を経て高還元状態へ到達できる点が特徴である。

この特異な反応は、プロトン化によって反応のエネルギー地形が変化することに起因すると考えられる。 H^+ 導入によって形成される歪んだ $\text{CoO}_4(\text{OH})_2$ 八面体配位環境が格子酸素を不安定化し、比較的低温での脱水反応を可能にする。その結果、従来法では到達が困難であった低酸素組成の相が生成する(図5)。

さらに興味深いのは、生成物 SrCoO_2 が従来の ABO_2 型還元相とは全く異なる結晶構造を示す点である。 SrCuO_2 や SrFeO_2 が平面四配位からなる無限層構造を形成するのにに対し、 SrCoO_2 は第一原理計算および透過型電子顕微鏡による電子線回折によって、 CoO_4 四面体が連結した一次元の四本脚スピントチューブ構造をもつことが明らかとなった。すなわち、本反応は酸素量を制御するだけでなく、酸素配位や結晶構造の次元性そのものを交換する新しいトポケミカル反応である。

このように、酸水酸化物($\text{O}^{2-}/(\text{OH})$)という複合アニオン中間体を経由することで、反応経路そのものを制御し、新しい高還元相へ到達できることが示された。本研究は、複合アニオン化学が新しいトポケミカル反応経路を設計する有力な手法となること

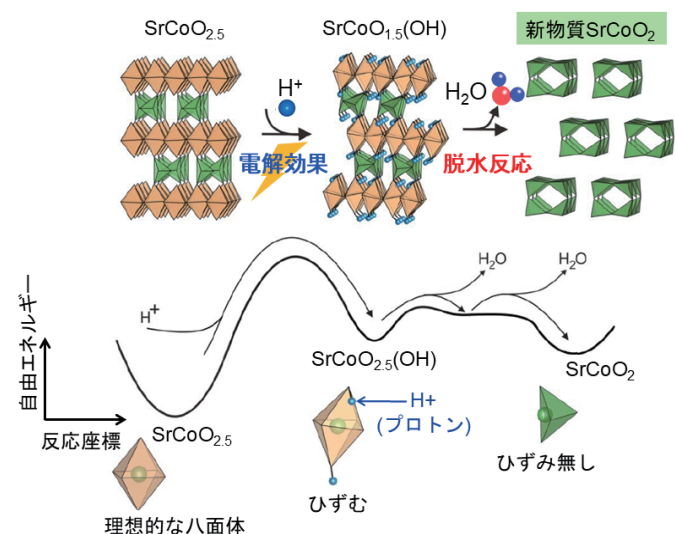


図5 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜におけるプロトン化経由反応と四本脚スピントチューブ構造をもつ SrCoO_2 の合成。

を示す好例である。一般に、プロトン化反応で得られる化合物は $\text{HSrCoO}_{2.5}(\text{SrCoO}_{1.5}(\text{OH}))$ ではなく)のように表記されることが多い。しかし、本反応が示すように、この表記は反応の本質を捉えておらず、化学的にはミスリーディングである。これらを「プロトン化酸化物」ではなく、「酸水酸化物」という複合アニオン化合物として捉えることは、プロトン化反応を複合アニオン化学の観点から理解・制御し、新たなトポケミカル反応を設計・予測するための指針を与える。

Ca₃N₂を用いた酸窒化物合成

06

遷移金属酸窒化物は、窒素導入によって価電子帯上端が上昇し、可視光吸収を示すことから光触媒などへの応用が期待されている。一方、その合成には一般に NH_3 気流中での窒化反応が用いられるが、高温かつ有毒な NH_3 ガスを必要とするだけでなく、反応中に生成する活性種によって遷移金属が還元されやすい。その結果、 Ti^{3+} などに由来する還元欠陥が形成され、電子状態や光学特性の劣化、さらには組成制御の困難さを招くことが多い。

このような背景から、比較的低温で高い反応性を示し、水素を含まない固体窒素源である Ca_3N_2 を用いたトポケミカル窒化反応が開発された¹⁶⁾。 BaTiO_3 を Ca_3N_2 とともに加熱すると、酸窒化物 $\text{BaTiO}_{3-3x/2}\text{N}_x$ が得られ、従来のアンモニア処理で得られる緑色とは対照的に鮮やかな橙色を呈する(図6の挿入写真)。この色の違いは、 Ti^{3+} に由来する還元欠陥の有無を反映しており、 Ca_3N_2 を用いることで窒化反応と還元反応を切り離し、Tiの還元を効果的に抑制できることを示している。

この違いは電子状態にも明確に現れる。フォトルミネッセンス測定では、 Ca_3N_2 処理試料は約2.0 eV付近に明瞭なバンド端発光を示し、中間準位に由来する発光はほとんど観測されない(図6)。一方、アンモニア処理試料では発光強度が弱く広がったスペクトルとなり、非放射再結合中心となる欠陥準位の存在が示唆さ

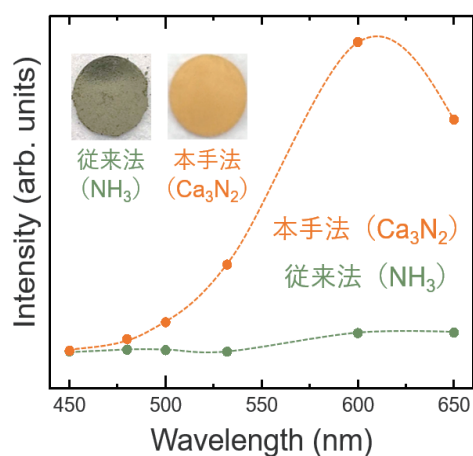


図6 $\text{BaTiO}_{3-3x/2}\text{N}_x$ の6 Kにおけるフォトルミネッセンススペクトル。挿入写真は合成法に依存した橙色(Ti^{3+} が検出されない)と緑色(Ti^{3+} 欠陥の存在)の色の違いを示す。

れる。さらに、窒素導入によってバンドギャップは約3.1 eVから約2.0 eVへと縮小し、可視光吸収が可能となる。実際に得られた酸窒化物は可視光下で安定な光電流応答を示し、光触媒材料としても有望であることが確認された。

このように、 Ca_3N_2 を用いたトポケミカル窒化反応は、従来のアンモニア処理では不可避であった還元欠陥を抑制しながら窒素を導入できる新しい合成手法である。すなわち、「窒化」と「還元」を独立に制御できる点が本手法の最大の特徴であり、酸窒化物の組成・電子状態を精密に設計するための新しい指針を与える。今後は酸窒化物に限らず、他の複合アニオン化合物への展開も期待される。

おわりに

07

トポケミカル反応は、複合アニオン化合物の合成手法として発展してきたが、近年では構造ユニットの再編成や新しい結晶構造の創出へと展開し、その役割は大きく広がっている。本稿で紹介したように、アニオンの脱離・挿入・置換だけでなく、結晶構造そのものを設計・制御する手法として利用できることが明らかになりつつある。今後は多様な複合アニオン系への展開を通じて、これまで到達できなかった新物質や新機能の創出につながることを期待される。

参考文献

1. 陰山 洋, 荻野 拓, 長谷川 哲也. 複合アニオン化合物の科学. 丸善出版, 2021.
2. H. Kageyama, K. Hayashi, K. Maeda, J. P. Attfield, Z. Hiroi, J. M. Rondinelli, and K. R. Poeppelmeier. Expanding frontiers in materials chemistry and physics with multiple anions. *Nat. Commun.* 2018, 9, 772.
3. Y. Kobayashi, O. J. Hernandez, T. Sakaguchi, T. Yajima, T. Roisnel, Y. Tsujimoto, M. Morita, Y. Noda, Y. Mogami, A. Kitada, M. Ohkura, S. Hosokawa, Z. Li, K. Hayashi, Y. Kusano, J. E. Kim, N. Tsuji, A. Fujiwara, Y. Matsushita, K. Yoshimura, K. Takegoshi, M. Inoue, M. Takano, and H. Kageyama. An oxyhydride of BaTiO_3 exhibiting hydride exchange and electronic conductivity. *Nat. Mater.* 2012, 11, 507-511.
4. T. Ishihara, H. Matsuda, and Y. Takita. Doped LaGaO_3 perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 3801-3803.
5. H. Hayashi, H. Inaba, M. Matsuyama, N. G. Lan, M. Dokiya, and H. Tagawa. Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides. *Solid State Ionics.* 1999, 122, 1-15.
6. T. Sakaguchi, Y. Kobayashi, T. Yajima, M. Ohkura, C. Tassel, F. Takeiri, S. Mitsuoka, H. Ohkubo, T. Yamamoto, J. E. Kim, N. Tsuji, A. Fujiwara, Y. Matsushita, J. Hester, M. Avdeev, K. Ohoyama, and H. Kageyama. Oxyhydrides of $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ perovskite solid solutions. *Inorg. Chem.* 2012, 51, 11371-11376.
7. F. Takeiri, K. Aidzu, T. Yajima, T. Matsui, T. Yamamoto, Y. Kobayashi, J. Hester, and H. Kageyama. Promoted hydride/oxygen exchange in SrTiO_3 by introduction of anion vacancy via aliovalent cation substitution. *Inorg. Chem.* 2017, 56, 13035-13040.
8. K. Nakashima, K. Onagi, Y. Kobayashi, T. Ishigaki, Y. Ishikawa, Y. Yoneda, S. Yin, M. Kakihana, and T. Sekino. Stabilization of size-controlled BaTiO_3 nanocubes via precise solvothermal crystal growth and their anomalous surface compositional reconstruction. *ACS Omega.* 2021, 6, 9410-9425.
9. K. Arai, K. Onagi, Y. Tang, T. Ishigaki, H. Sai, Y. Sasahara, G. Caruntu, H. Okabe, M. Harada, K. Nakashima, and H. Kageyama. Promoted hydride substitution in BaTiO_3 cubes. *Inorg. Chem.* 2024, 63, 23260-23266.
10. D. Kato, O. Tomita, R. Nelson, M. A. Kirsanova, R. Dronskowski, H. Suzuki, C. Zhong, C. Tassel, K. Ishida, Y. Matsuzaki, C. M. Brown, K. Fujita, K. Fujii, M. Yashima, Y. Kobayashi, A. Saeki, I. Oikawa, H. Takamura, R. Abe, H. Kageyama, T. E. Gorelik, and A. M. Abakumov. $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ with a sextuple Bi-O layer composed of rock-salt and fluorite units and its structural conversion through fluorination to enhance photocatalytic activity. *Adv. Funct. Mater.* 2022, 32, 2204112.
11. Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, and W. Paulus. Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination. *Nature.* 2007, 450, 1062-1065.
12. R. Higuchi, K. Ishida, C. Tassel, B. Vignolle, D. Kato, K. Murayama, H. -H. Huang, A. Kuwabara, S. Kobayashi, Y. Nambu, H. Matsudaira, S. Kitagawa, K. Ishida, C. Yin, H. Takatsu, and H. Kageyama. Topochemical reaction involving double-to-single layer conversion: $\text{Mo}_5\text{Ta}_2\text{O}_{16}\text{N}$ with a kagomé lattice. *J. Am. Chem. Soc.* 2025, 147, 27576-27585.
13. M. A. Hayward, M. A. Green, M. J. Rosseinsky, and J. Sloan. Sodium hydride as a powerful reducing agent for topotactic oxide deintercalation: synthesis and characterization of the nickel(I) oxide LaNiO_2 . *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 8843-8854.
14. H.-B. Li, S. Kobayashi, C. Zhong, M. Namba, Y. Cao, D. Kato, Y. Kotani, Q. Lin, M. Wu, W.-H. Wang, M. Kobayashi, K. Fujita, C. Tassel, T. Terashima, A. Kuwabara, Y. Kobayashi, H. Takatsu, and H. Kageyama. Dehydration of electrochemically protonated oxide: SrCoO_2 with square spin tubes. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 17517-17525.
15. N. Lu, P. Zhang, Q. Zhang, R. Qiao, Q. He, H.-B. Li, Y. Wang, J. Guo, D. Zhang, Z. Duan, Z. Li, M. Wang, S. Yang, M. Yan, E. Arenholz, S. Zhou, W. Yang, L. Gu, C.-W. Nan, J. Wu, Y. Tokura, and P. Yu. Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch. *Nature.* 2017, 546, 124-128.
16. Y. Sasahara, K. Yoshii, D. Kato, I. Yamamoto, Y. Tsutsui, K. Morisato, H. Takeuchi, T. Tsumori, H. Takatsu, S. Horike, S. Seki, K. Maeda, and H. Kageyama. Reductive-defect-suppressed titanium oxynitrides via Ca_3N_2 -assisted topochemical nitridation. *Chem. Sci.* 2026, 17, 10047-10052.

全固体フッ化物イオン二次電池用 インターカレーション型 複合アニオン正極材料の開発

Development of Intercalation-Type Mixed-Anion Cathode Materials
for All-Solid-State Fluoride-Ion Batteries

山本 健太郎

Kentaro Yamamoto

奈良国立大学機構奈良女子大学研究院工学系 准教授
Faculty of Engineering, Nara Women's University (Associate Professor)

内本 喜晴

Yoshiharu Uchimoto

京都大学大学院人間・環境学研究科 教授
Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University (Professor)

KEYWORD ▶

全固体フッ化物イオン二次電池

インターカレーション反応

分子形成

受理日:2026年7月27日

全固体フッ化物イオン二次電池の 特徴と課題

01

持続可能なエネルギー社会の実現に向けて、効率的なエネルギー貯蔵システムの開発が進められている。リチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度、高出力密度、長期耐久性などの理由から、広く普及している。しかし、電気自動車の長距離化や系統蓄電へのニーズが高まっており、更なる高容量化やリチウムに頼らない二次電池開発が求められている。この要求を満たすために、リチウムイオンとは異なるキャリアイオンを用いた二次電池が提案されている。現行のリチウムイオン二次電池を凌駕するエネルギー密度の二次電池を開発するためには、正極および負極に多電子反応を利用することが考えられる。マグネシウムイオン(Mg^{2+})やアルミニウムイオン(Al^{3+})などの多価カチオンは溶媒とのクーロン力により電極界面における多価カチオンの脱溶媒和エネルギーが大きくなること、固体内での拡散が遅いことなど速度論的に不利な要素が多い。しかし、1価のアニオンであるフッ化物イオン(F^-)をキャリアとして用いる場合、 F^- はイオン半径が小さく($1.33 \text{ \AA}$)、酸化物イオン(O^{2-})のイオン半径($1.40 \text{ \AA}$)とほぼ同じであるにもかかわらず1価であるため、固体内での高速なイオン伝導が可能である。多電子反応を利用する金属/金属フッ化物電極は典型的なリチウムイオン二次電池用の電極(例えば $LiCoO_2$ では重量容量 170 mAh g^{-1} 、体積容量 859 mAh cm^{-3})に比べて、重量容量で7倍以上、体積容量で10倍以上の容量が見込める。すなわち、全固体フッ化物イオン二次電池は、固体内拡散で不利な多価のイオンを動かすことなく、多電子の電極反応を利用することができるため、高入出力かつ高エネルギー密度の二次電池として期待される。 F^- をキャリアとした二次

電池のコンセプトは1976年にKennedyとHunterらによって薄膜電池として最初に報告されている¹⁾。正極に CuF_2 、電解質に PbF_2 、負極に Pb 金属を用いて、室温にて電圧が $0.4\text{--}0.5 \text{ V}$ 、理論容量の約40%に相当する放電容量が得られている。近年では、Fichtnerらが CuF_2 、 BiF_3 などを正極に用いたフッ化物イオン二次電池を報告している²⁾。 CuF_2 を正極に用いた場合、 150°C の条件下で初期放電時には理論容量の約68%にあたる 360 mAh g^{-1} の容量が得られているが、充放電サイクルを重ねるごとに放電容量が大きく低下し、38サイクル後には 50 mAh g^{-1} にまで低下する²⁾。金属/金属フッ化物正極は高い理論容量を有しており(CuF_2 では 528 mAh g^{-1})、二次電池の高エネルギー密度化が期待できることから魅力的である。しかし、充放電測定は高温(150°C など)かつ低電流密度で行われており、出力特性が乏しく、また充放電時のサイクル特性も乏しい。そのため、現状の全固体フッ化物イオン二次電池は出力特性とサイクル特性を劇的に向上させる必要がある。

インターカレーション型 複合アニオン正極材料の開発動向と課題

02

正極材料のサイクル特性や出力特性の課題解決に向けて、リチウムイオン二次電池で適用されている正極材料と同様に、トポタクティックな F^- のインターカレーション反応を利用する複合アニオン正極材料が開発されつつある³⁻⁶⁾。例えば、規則的なアニオン空孔を有するペロブスカイト類縁構造の $Sr_3Fe_2O_5$ を化学的にフッ素化することで得られる酸フッ化物 $Sr_3Fe_2O_5F_2$ は 1.54 F 分(1.54 電子分)に相当する 91 mAh g^{-1} の初期放電容量、その

後の充放電では 118 mAh g^{-1} の容量を示す (図1a)⁶⁾。また70 サイクル後においても 117 mAh g^{-1} の放電容量を維持し、平均クーロン効率98%であることが報告されている (図1b)。Fe K-edge X線吸収分光法 (X-ray absorption spectroscopy: XAS) によりF 挿入／脱離の際には遷移金属カチオンである鉄が電荷補償を担うことが明らかにされている。さらに放射光X線回折 (X-ray diffraction: XRD) により $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_3$ 正極の初回F 脱離後のF 挿入時の相転移機構の解析がなされている。初期放電により $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_3$ から1.54 F が脱離すると、ペロブスカイト層内に部分的にアニオン空孔が生じた $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_{0.46}$ へと変化する。その後の $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ までの充電過程では、F 挿入は固溶体反応によって進み、その際の体積変化は約0.17%とごく僅かである。ペロブスカイト層内のアニオン空孔が埋まった後は、F は $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ の岩塩層のアニオンサイトへ挿入され、約11%の体積膨張を伴いながら $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_2$ と $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_3$ の二相反応でF 挿入反応が進行する。

これらの材料は金属/金属フッ化物と比較して、サイクル特性や出力特性が劇的に向上するものの、材料自体の化学式量が大きく、遷移金属カチオンあたり1電子分の電荷補償しか利用できないため、容量が小さくなるという問題点があった。しかし、近年、Ruddlesden-Popper型ペロブスカイト構造を有する酸フッ化物 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7.5}\text{F}_2$ が、既存のリチウムイオン二次電池用の正極に匹敵する 200 mAh g^{-1} という高い可逆容量を示し、出力特性にも優れていることが報告されている (図2a-b)⁷⁾。放射光XRD、XAS、電子顕微鏡観察により、2 F 分 (2電子分) までの反応では、遷移金属カチオンが電荷補償を担い、F は岩塩層のアニオンサイトに挿入され、2 F 分を超えたF 挿入反応では、酸化物イオン (アニオン) が電荷補償を担い、F はペロブスカイト層に挿入されることが明らかにされている (図2c)。さらに、共鳴非弾性X線散乱 (Resonant inelastic X-ray scattering: RIXS) 測定により酸化物イオンが電荷補償をする際には、分子状酸素を形成することが観測されている。この固体内での可逆的な分子状

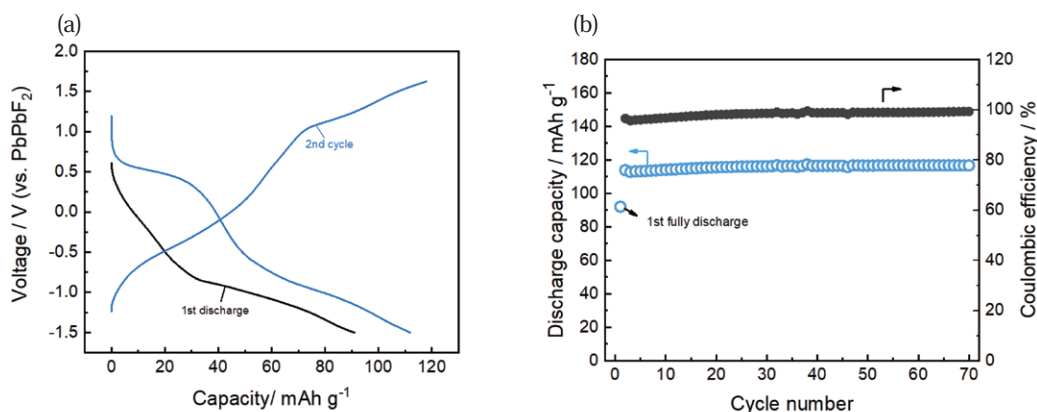


図1 (a) $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{F}_3$ の初回放電と2サイクル目の充放電曲線、(b) 70サイクル充放電時の放電容量とクーロン効率⁶⁾

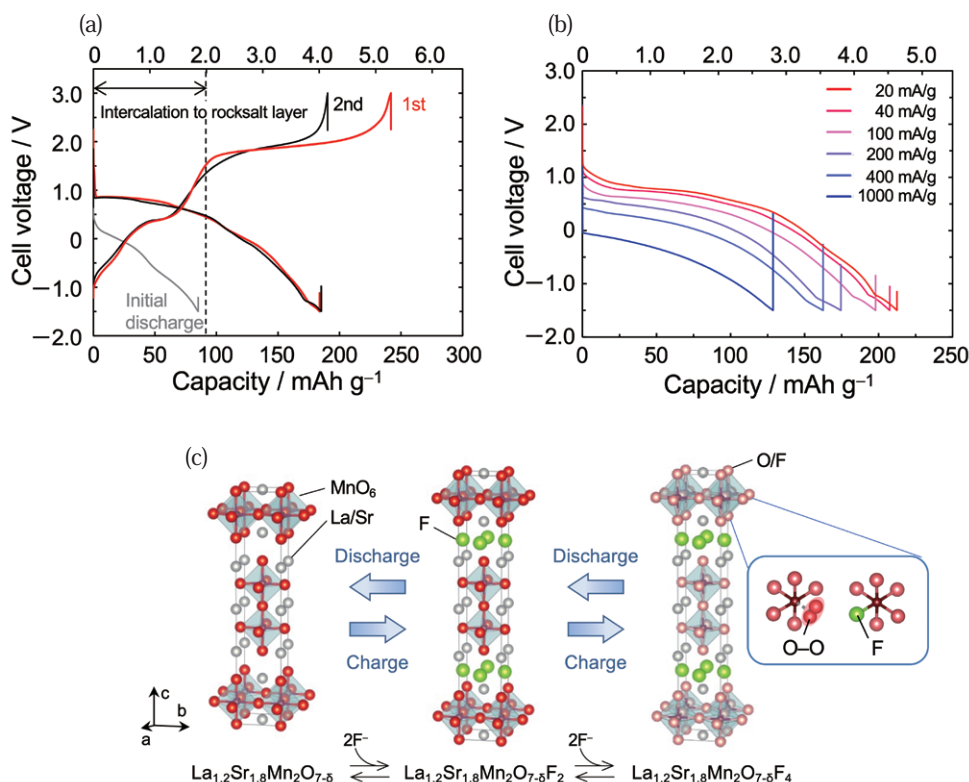


図2 (a) $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7.5}\text{F}_2$ 正極の充放電曲線、(b) 異なる電流密度での放電曲線、(c) $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7.5}\text{F}_2$ 正極の充放電反応

素の形成(酸化物イオンの電荷補償)時にペロブスカイト層内へF⁻の挿入が起こることが優れた電気化学特性の起源であると考えられている。この結果は、従来の遷移金属カチオンの電荷補償に加えて、酸化物イオンの電荷補償を利用することで飛躍的な容量向上が可能であることを示している。

分子状酸素形成反応を利用したインターカレーション型複合アニオン正極材料の開発 03

$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7.5}\text{F}_2$ は酸化物イオンの電荷補償を利用することでインターカレーション型正極として高い容量を示す。しかし、既存のリチウムイオン二次電池用正極の容量を超えていないこと、かつ、希土類元素を使用していることが実用化に向けての課題であった。この課題を解決するために、著者らは新規のインターカレーション型複合アニオン正極材料として、ペロブスカイト酸化物 SrFeO_3 を CaH_2 で還元することで合成される SrFeO_2 と、そのCa置換体である $\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_2$ に着目した⁸⁻¹⁰⁾。これらの材料は遷移金属カチオンである Fe^{2+} に対して酸素が平面4配位しており、アニオン欠陥が2次元平面に広がった無限層構造を有

していることから、F⁻の拡散に有利であると予想される。また材料自体の化学式量が比較的小さいため、 SrFeO_2 においてはF⁻が1 mol分挿入された場合の容量は 153 mAh g^{-1} となり、SrをCa置換にすることで理論的な容量は更に増加する。

SrFeO_2 に対し充放電測定を行うと、初回充電時とその後の充電時で充放電曲線の形状が異なっており、初めの複数回の充放電では充放電サイクルに伴って容量が増加した。放射光XRDにより初回充電時に無限層構造からアニオン空孔を含んだペロブスカイト構造へ相転移し、その後の充放電では相転移後のペロブスカイト構造を保っていることが明らかとなった。この充放電サイクルに伴う容量増加を活性化過程と見做し、以降では活性化過程を経た SrFeO_2 を SrFeO_2F_x と表記する。 SrFeO_2F_x に対し、充放電測定を行うと2.3F分に相当する 350 mAh g^{-1} の容量を示し(図3a)、さらに30サイクルの充放電を行なっても容量に変化が見られなかった。このことから安定して繰り返しF⁻の挿入／脱離反応が進行していることが確かめられた。また放射光XRDにより SrFeO_2F_x 充放電時にはペロブスカイト構造を保っており、フル充電／放電時の体積膨張率は0.5%と非常に小さいことが明らかとなった。さらにFe, O K-edge XASにより、 SrFeO_2F_x

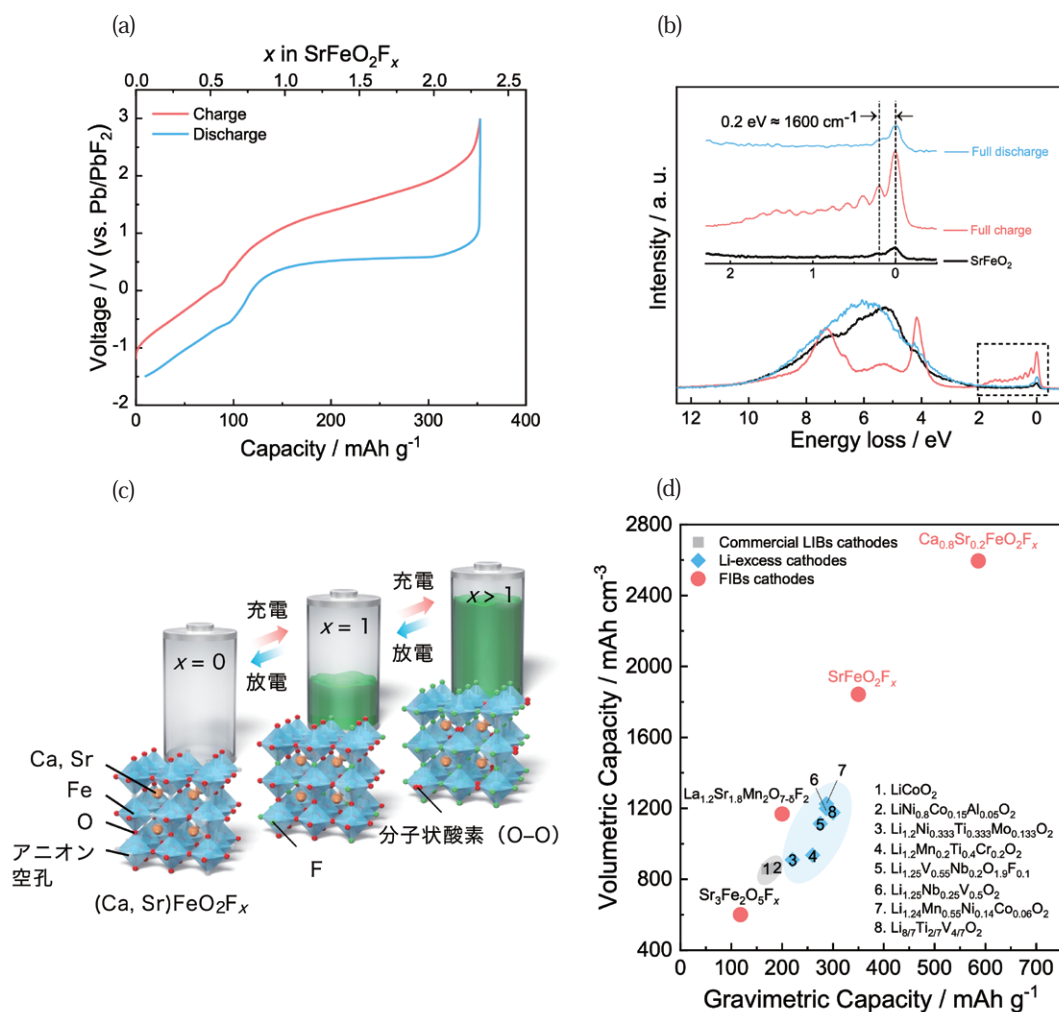


図3 (a) SrFeO_2F_x 正極の充放電曲線、(b) 充電前後における SrFeO_2F_x 正極のO K-edgeでのRIXSスペクトル、挿入図は0 eV付近の拡大図、(c) $(\text{Ca, Sr})\text{FeO}_2\text{F}_x$ 正極の充放電反応の模式図、(d) SrFeO_2F_x 、 $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_2\text{F}_x$ 正極と既存正極材料の重量あたりの容量と体積あたりの容量の比較¹⁰⁾。

は $x = 1$ までの充電では $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の電荷補償が起こり、 $x > 1$ の充電においては、 Li 過剰系正極あるいは $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7.6}\text{F}_2$ において報告されているような酸化物イオンによる電荷補償が起こっていることが明らかとなった^{7, 11)}。この酸素の電子構造をより詳細に分析するために、初期状態の SrFeO_2 、活性化後フル充電、フル放電状態の SrFeO_2F_x に対して、O K -edgeのRIXS測定を行った(図3b)。その結果、フル充電の SrFeO_2F_x には初期状態の SrFeO_2 には見られなかった約 1600 cm^{-1} の波数を有する振動が観測された。同様の振動は Li 過剰系正極あるいは $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7.6}\text{F}_2$ において観測されており、分子状酸素に由来することが報告されていることから^{7, 12)}、 SeFeO_2F_x においてもフル充電時に構造内に分子状酸素が形成していると考えられる。またフル放電時には分子状酸素の振動が消滅しており、このことは分子状酸素の形成が可逆的に起こっていることを示唆している。この固体内での可逆的な分子状酸素の形成が $x > 1$ のFの挿入を可能とするアニオンサイトを形成している可能性がある。以上から、 SrFeO_2F_x 正極ではFeの電荷補償と酸化物イオンの電荷補償によって、 350 mAh g^{-1} の高容量を発現していると考えられる。

SrFeO_2 から得られた SrFeO_2F_x は高い容量を示したので、更な

る高容量化を目指し、 SrFeO_2 のSrをCaに置換した $\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{FeO}_2$ ($y = 0.2, 0.4, 0.7, 0.8, 1.0$)を合成し、電気化学特性評価を行った。いずれの正極も SrFeO_2 と同様に充放電サイクルに伴い容量が増加する活性化過程が見られた。活性化過程を経た $\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{FeO}_2\text{F}_x$ ($y = 0.2, 0.4, 0.7, 0.8, 1.0$)中で $y = 0.8$ の時に最大の容量(580 mAh g^{-1})が得られた。 $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_2\text{F}_x$ に対するFe, O K -edgeのXASにより、 $x = 1$ までの充電ではFeが電荷補償を担っており、 $x > 1$ の充電では酸化物イオンが電荷補償を担っていることが明らかとなった。これらの結果から $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_2\text{F}_x$ は SrFeO_2F_x と同様にFeの電荷補償と酸化物イオンの電荷補償によって、 580 mAh g^{-1} の高容量を発現していると考えられる(図3c)。開発した SrFeO_2F_x 、 $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_2\text{F}_x$ の重量あたり、体積あたり容量と既存のリチウムイオン二次電池用の正極との比較を図3dに示す。いずれの正極も既存のリチウムイオン二次電池正極の容量を超えている。特に $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_2\text{F}_x$ は極めて高い容量を示し、かつ安価なカルシウム、鉄、酸素を主成分としていることから、元素戦略的にも有望な正極材料であるといえる。

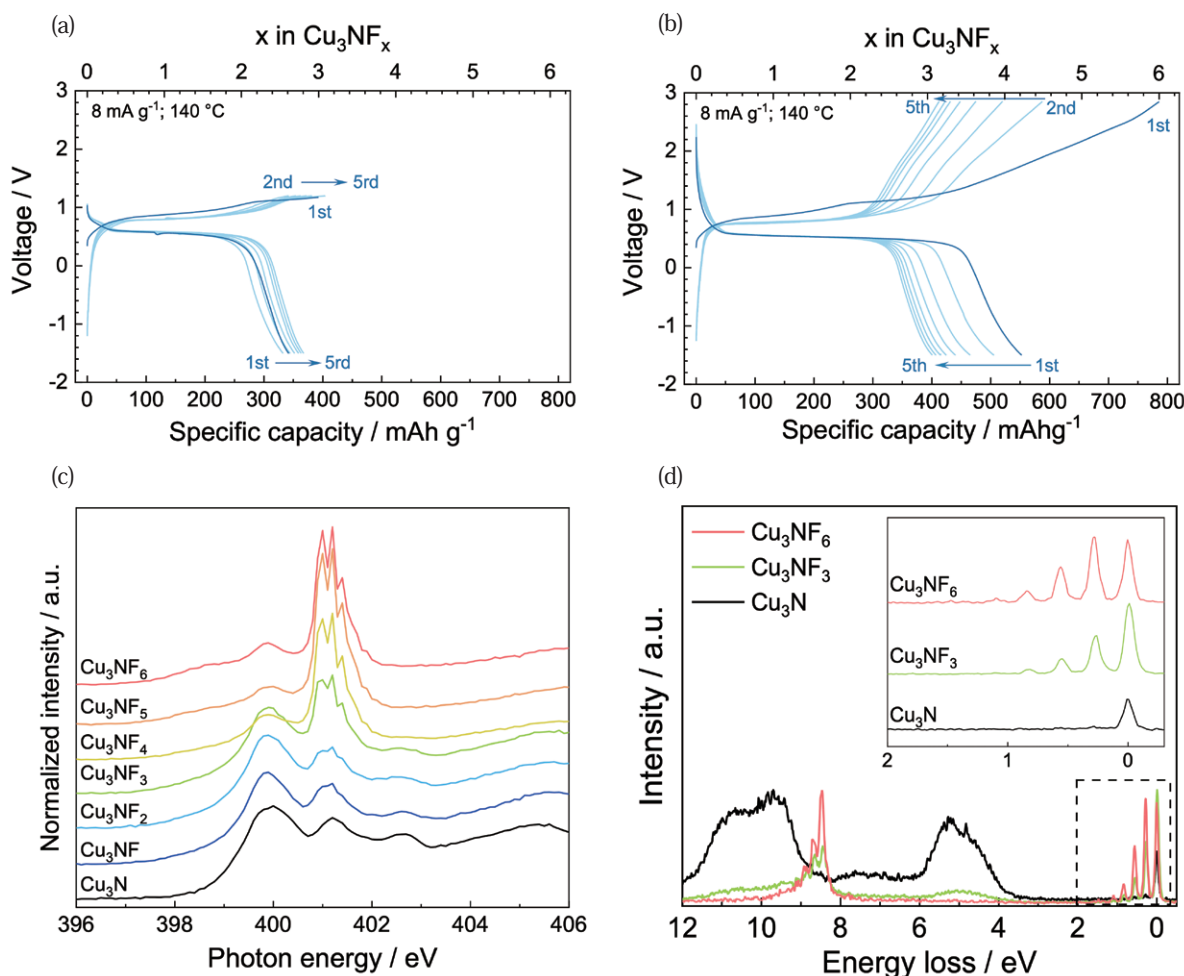


図4 (a) 3F 分までの Cu_3N 正極の充放電曲線、(b) 6F 分までの Cu_3N 正極の充放電曲線、(c) 充電前後における Cu_3N 正極の N K -edge XAS スペクトル、(d) 充電前後における Cu_3N 正極の N K -edge での RIXS スペクトル、挿入図は 0 eV 付近の拡大図¹⁴⁾。

分子状窒素形成反応を利用したインターカレーション型複合アニオン正極材料の開発 04

SrFeO₂とCa_{1-y}Sr_yFeO₂は分子状酸素の形成(酸化物イオンの電荷補償)を利用することでインターカレーション型複合アニオン正極として極めて高い容量を示した。酸化物イオン以外のアニオン由来の分子形成を利用することで高容量のインターカレーション正極を開発できる可能性がある。そこで著者らは窒化物のインターカレーション型複合アニオン正極材料として、逆ReO₃型構造を有するCu₃Nに着目した^{13, 14)}。

Cu₃N正極に対し充放電測定を行うと、3F分の容量内においては、約0.65 V(vs. Pb/PbF₂)に電圧平坦部を示しながら、可逆的な充放電挙動を示した(図4a)。8 mA g⁻¹の電流密度では、初回充放電時に290 mAh g⁻¹の充電容量と236 mAh g⁻¹の放電容量がそれぞれ得られ、電流密度を変えながら40サイクルの充放電を行った後においても、280 mAh g⁻¹の充放電容量を示した。さらにCu₃Nに対し、3F分の容量を超えて充放電測定を行うと(図4b)、サイクルに伴う容量低下が起こるものの、Cu₃N正極は初回充電時に780 mAh g⁻¹、放電時に550 mAh g⁻¹という極めて高い容量を示した。充電過程におけるCu₃Nに対して、Cu L-edge XAS測定を行ったところ、充電前から2F分までの充電ではCuの電荷補償が起こり、3F分以降の充電ではCuによる電荷補償は起こらないことが明らかとなった。N K-edge XAS測定を行ったところ(図4c)、充電前(Cu₃N pristine)から2F分(Chg. F=2)にかけては充電に伴う目立ったスペクトル形状の変化が観測されなかった。一方で、3F分(Chg. F=3)から6F分(Chg. F=6)にかけては401 eV付近のピーク形状が変化し、ピーク強度も劇的に増加した。この劇的に変化したピークの形状は、窒素ガスのピーク形状と一致していた¹⁵⁾。さらに初期状態のCu₃N、Cu₃NF₃およびCu₃NF₆に対して、N K-edgeのRIXS測定を行った(図4d)。その結果、充電後のCu₃Nでは先行研究における窒素ガスと同様の振動¹⁶⁾が観測されたことから、Cu₃N内で分子状窒素が形成していると考えられる。以上から、Cu₃N正極ではCuの電荷補償と分子状窒素(窒化物イオンの電荷補償)によって、初回放電時に550 mAh g⁻¹の高容量を発現していると考えられる。

今後の展望

ペロブスカイト構造を有する(Ca, Sr)FeO₂F_xが充電時に構造内で分子状酸素を形成することで高容量を示し、特にCa_{0.8}Sr_{0.2}FeO₂F_xが580 mAh g⁻¹という極めて大きな容量を示すことを見出した。さらに同様のコンセプトを窒化物に展開し、逆ReO₃型構造を有するCu₃Nが分子状窒素を形成することで初回放電時に550 mAh g⁻¹という大きな容量を示すことを見出した。リチウムイオン二次電池においては、従来は遷移金属カチオ

ンの電荷補償を用いる正極材料が開発されてきたが、近年では高容量化に向けてアニオンである酸化物イオンの部分的な電荷補償を用いる正極材料の開発が進められている。本稿で示した(Ca, Sr)FeO₂F_xおよびCu₃Nではアニオンである酸化物イオンまたは窒化物イオンの電荷補償が従来のように部分的ではなく大規模に起こることで、超高容量を実現している。今後、アニオン由来の分子形成を利用したF⁻の挿入・脱離反応を制御することによって、さらに優れた特性を示すインターカレーション型複合アニオン正極材料とそれを用いた高エネルギー密度の全固体フッ化物イオン二次電池の開発が期待される。

参考文献

1. J. H. Kennedy and J. C. Hunter. Thin-Film Galvanic Cell Pb / PbF₂ / PbF₂, CuF₂ / Cu. J. Electrochem. Soc. 1976, 123, 10–14.
2. M. A. Reddy and M. Fichtner. Batteries based on fluoride shuttle. J. Mater. Chem. 2011, 21, 17059–17062.
3. M. A. Nowroozi, K. Wissel, J. Rohrer, A. R. Munnangi, and O. Clemens. LaSrMnO₄: Reversible Electrochemical Intercalation of Fluoride Ions in the Context of Fluoride Ion Batteries. Chem. Mater. 2017, 29, 3441–3453.
4. M. A. Nowroozi, K. Wissel, M. Donzelli, N. Hosseinpourkavaz, S. Plana-Ruiz, U. Kolb, R. Schoch, M. Bauer, A. M. Malik, J. Rohrer, S. Ivlev, F. Kraus, and O. Clemens. High cycle life all-solid-state fluoride ion battery with La₂NiO₄+d high voltage cathode. Commun. Mater. 2020, 1, 27.
5. Y. Wang, K. Yamamoto, Y. Tsujimoto, T. Matsunaga, D. Zhang, Z. Cao, K. Nakanishi, T. Uchiyama, T. Watanabe, T. Takami, H. Miki, H. Iba, K. Maeda, H. Kageyama, and Y. Uchimoto. Anion Substitution at Apical Sites of Ruddlesden-Popper-type Cathodes toward High Power Density for All-Solid-State Fluoride-Ion Batteries. Chem. Mater. 2022, 34, 609–616.
6. Y. Wang, T. Takami, Z. Li, K. Yamamoto, T. Matsunaga, T. Uchiyama, T. Watanabe, H. Miki, T. Inoue, H. Iba, U. Mizutani, H. Sato, K. Maeda, H. Kageyama, and Y. Uchimoto. Oxygen Cathode for All-Solid-State Fluoride-Ion Batteries with Small Volume Change Using Three-Dimensional Diffusion Paths. Chem. Mater. 2022, 34, 10631–10638.
7. H. Miki, K. Yamamoto, H. Nakaki, T. Yoshinari, K. Nakanishi, S. Nakanishi, H. Iba, J. Miyawaki, Y. Harada, A. Kuwabara, Y. Wang, T. Watanabe, T. Matsunaga, K. Maeda, H. Kageyama, and Y. Uchimoto. Double-Layered Perovskite Oxyfluoride Cathodes with High Capacity Involving O–O Bond Formation for Fluoride-Ion Batteries J. Am. Chem. Soc. 2024, 146, 3844–3853.
8. Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, and W. Paulus. Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination. Nature. 2007, 450, 1062–1065.
9. C. Tassel, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, N. Hayashi, A. Kitada, Y. Sumida, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Takano and K. Yoshimura. Stability of the Infinite Layer Structure with Iron Square Planar Coordination. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 3764–3765.
10. Y. Wang, K. Yamamoto, Y. Sakaguchi, J. Miyawaki, T. Matsunaga, D. Zhang, H. Kiuchi, Z. Cao, K. Nakanishi, T. Watanabe, N. Thakur, M. Kumar, H. Miki, H. Iba, K. Maeda, Y. Harada, H. Kageyama, and Y. Uchimoto. Ultra-High-Capacity of Earth-Abundant Cathodes Enabled by Excess Fluoride-Ion Insertion/Extraction. Adv. Energy Mater. 2025, 15, 2406131.
11. K. Yamamoto, Y. Zhou, N. Yabuuchi, K. Nakanishi, T. Yoshinari, T. Kobayashi, Y. Kobayashi, R. Yamamoto, A. Watanabe, Y. Orikasa, K. Tsuruta, J. Park, H. R. Byon, Y. Tamenori, T. Ohta and Y. Uchimoto. Charge Compensation Mechanism of Lithium-Excess Metal Oxides with Different Covalent and Ionic Characters Revealed by Operando Soft and Hard X-ray Absorption Spectroscopy. Chem. Mater. 2020, 32, 139–147.
12. R. A. House, G. J. Rees, M. A. Pérez-Osorio, J. -J. Marie, E.

- Boivin, A. W. Robertson, A. Nag, M. Garcia-Fernandez, K.-J. Zhou and P. G. Bruce. First-cycle voltage hysteresis in Li-rich 3d cathodes associated with molecular O₂ trapped in the bulk. *Nat. Energy*. 2020, 5, 777–785.
13. M. D. Reichert, M. A. White, M. J. Thompson, G. J. Miller, and J. Vela. Preparation and Instability of Nanocrystalline Cuprous Nitride. *Inorg. Chem.* 2015, 54, 6356–6362.
14. D. Zhang, K. Yamamoto, Z. Cao, Y. Wang, Z. Zhong, H. Kiuchi, T. Watanabe, T. Matsunaga, K. Nakanishi, H. Miki, H. Iba, Y. Harada, K. Amezawa, K. Maeda, H. Kageyama, and Y. Uchimoto. Cathode Design Based on Nitrogen Redox and Linear Coordination of Cu Center for All-Solid-State Fluoride-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 2025, 147, 5649–5657.
15. V. Kimberg, A. Lindblad, J. Söderström, O. Travnikova, C. Nicolas, Y. P. Sun, F. Gel'mukhanov, N. Kosugi, and C. Miron. Single-Molecule X-Ray Interferometry: Controlling Coupled Electron-Nuclear Quantum Dynamics and Imaging Molecular Potentials by Ultrahigh-Resolution Resonant Photoemission and Ab Initio Calculations. *Phys. Rev. X*. 2013, 3, 011017.
16. L. Kjellsson, V. Ekholm, M. Agåker, C. Sâthe, A. Pietzsch, H. O. Karlsson, N. Jaouen, A. Nicolaou, M. Guarise, C. Hague, J. Lüning, S. G. Chiuzbăian, and J.-E. Rubensson, Resonant inelastic x-ray scattering at the N₂ π^* resonance: Lifetime-vibrational interference, radiative electron rearrangement, and wave-function imaging. *Phys. Rev. A*. 2021, 103, 022812.

金属酸水酸化物における 新規材料開発の新展開

New Frontiers in Materials Development for Metal Oxyhydroxides

本橋 輝樹

Teruki Motohashi

神奈川県立大学化学生命学部応用化学科 教授

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry and Biochemistry, Kanagawa University (Professor)

浅井 祐介

Yusuke Asai

神奈川県立大学大学院工学研究科応用化学領域

Graduate School of Engineering, Field of Applied Chemistry, Kanagawa University

齋藤 美和

Miwa Saito

神奈川県立大学化学生命学部応用化学科 教務技術職員

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry and Biochemistry, Kanagawa University

大石 耕作

Kosaku Ohishi

神奈川県立大学化学生命学部応用化学科 研究員

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry and Biochemistry, Kanagawa University (Researcher)

KEYWORD ▶

金属酸水酸化物

超セラミックス

気相水酸化物化反応

プロトン伝導

固体酸触媒

受理日:2026年7月17日

はじめに

01

持続可能な社会の実現、エネルギー変換・貯蔵技術の確立、さらには高度情報化社会を支える電子・イオン機能の開拓に向けて、無機材料に求められる機能はますます高度化・多様化している。これまでセラミックス材料の中心的な役割を担ってきた金属酸化物は、機能性無機材料の基盤として広く研究されてきた。一方、酸化物イオンのみをアニオン成分とする従来型の材料設計では、実現可能な結晶構造や電子状態、化学反応性に一定の限界があることも明らかになりつつある。こうした背景のもと、近年注目されているのが「複合アニオン化合物」である^{1, 2)}。

複合アニオン化合物とは、同一の結晶構造中に二種類以上のアニオンを含む化合物群である。代表例として、酸窒化物、酸水素化物、酸フッ化物(それぞれ $\text{O}^{2-}/\text{N}^{3-}$, O^{2-}/H^- , O^{2-}/F^- を内包)が挙げられる。これらの化合物では、酸化物イオンとは異なる電荷、イオン半径、電気陰性度を有するアニオンが導入されることにより、金属酸化物には見られない局所配位環境、結晶構造、電子構造が形成される。その結果、可視光応答型光触媒、アンモニア合成触媒、イオン伝導体、誘電体など、顕著な機能性材料が数多く報告されている³⁾。このように、複合アニオン化合物の本質は、単にアニオン種を置き換えることにとどまらず、複数のアニオ

ンがもたらす構造的・電子的・化学的自由度を利用して、新しい物質機能を設計する点にある。

複合アニオン化合物の研究において、近年筆者が注目しているのが酸水酸化物(またはオキシ水酸化物)である。酸水酸化物とは、酸化物イオン(O^{2-})と水酸化物イオン(OH^-)を同一構造中に含む化合物であり、酸窒化物や酸水素化物、酸フッ化物とは異なる特徴をもつ。すなわち、 N^{3-} , H^- , F^- イオンがいずれも単原子アニオンであるのに対し、水酸化物イオンはO-H結合を有する多原子アニオン(=分子アニオン)である。そのため、酸水酸化物は「単原子アニオンと多原子アニオンを内包する複合アニオン化合物」と位置づけられる。また酸水酸化物は、2022年より学術変革領域研究として進められている「超セラミックス(supra-ceramics)」と見なすこともできる。超セラミックスとは、複合アニオン化合物に続く「ポスト金属酸化物」として、無機骨格中に分子性ユニットを含む新たな材料群を指す(詳しい解説は他の文献を参照のこと)^{4, 5)}。 OH^- イオンは水分子由来の分子アニオンであるため、酸水酸化物はもっとも単純な超セラミックスと考えることができる。

本稿では、複合アニオン化合物の一群としての酸水酸化物に焦点を当て、その材料設計の考え方、構造的特徴、および機能性材料としての可能性について述べる。特に、筆者らが独自開発した酸水酸化物合成法と、本手法によって見出された新規酸水酸

化物を紹介し、これらのもつ結晶構造と熱挙動の特異性からどのような機能性開拓が期待されるのかを概説する。

酸水酸化物の特徴と合成法

02

酸水酸化物は古くから知られる化合物群であり、金属酸化物と水との反応によりしばしば生成する。本化合物は機能性材料としても身近に存在し、例えば、ペーライト AlOOH はその優れた化学安定性や粒径制御の容易さから触媒担体に広く応用されている⁶⁾。多くの酸水酸化物は固体化学的には正真正銘の複合アニオン系であり、結晶構造中で O^{2-} イオンと OH^- イオンが秩序化している。すなわち、複数種アニオンの共存および水素結合の存在により、酸水酸化物は結晶構造化学的に興味深い研究対象である。さらに、酸水酸化物は見方を変えれば「プロトンを内包した酸化物」と捉えることができ、プロトン移動能や酸塩基性などを備えた「プロトン機能性材料」になりうる。実際、プロトンは燃料電池、電解、触媒反応、水素関連技術など、さまざまなエネルギー・物質変換プロセスにおいて中心的な役割を果たす化学種である。酸水酸化物において、 OH^- イオンを結晶構造中で安定化し、その配置や局所環境を制御できれば、プロトン伝導や固体酸触媒などの機能性制御への展開が期待される。

酸水酸化物のもう一つの興味深い特徴として、周囲の水、特に水蒸気と相互作用し、結晶中の O^{2-} イオンと OH^- イオンが外部の水分子と反応しながら相互変換できる可能性がある。言い換えれば、材料中のアニオン組成、すなわち $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ イオンの割合が温度や雰囲気によって柔軟に変化することが期待される。この性質は、材料の機能性制御において大きな魅力となる一方で、熱処理の際には温度・水蒸気圧を精密に制御する必要があることを意味している。この特徴を踏まえて、筆者らは酸水酸化物の OH^- 含有量制御のため、高濃度水蒸気下でのアニール処理を可能とする特殊な反応装置(以下、「水蒸気反応炉」)を導入した⁷⁾。この装置は図1のように縦型反応炉と精密シリンジから構成され、加熱した反応管へ液体の水を直接導入することにより試料近傍で水蒸気を発生させる。水の注入量と希釈ガス(窒素など)の流量を正確に設定すれば、1気圧100 vol%以下の水蒸気濃度を任意に設定することができる。

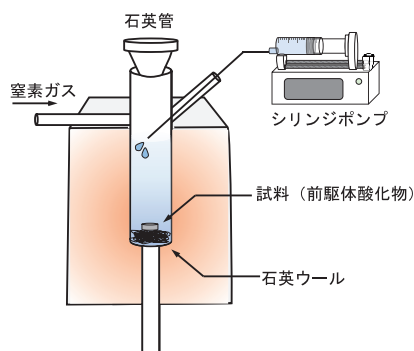


図1 独自開発した気相水酸化物化反応装置の概略図

研究開始当初、我々はこの水蒸気反応炉を用いて既知化合物の水蒸気アニール実験を進めていたが、この反応炉が新物質探索に大変有効であることを偶然見出し、複数の新規酸水酸化物の発見につながった。この発見のポイントは、高濃度水蒸気での熱処理を500 °C以上の高温で実施したことであった。 OH^- イオンを含む無機化合物は、加熱すると水分子を放出する熱的不安定性を有し、高温で酸化物へと容易に分解する。図2に示す単純な金属水酸化物・酸水酸化物の熱重量 (TG) 分析データからも明らかのように、この水脱離反応は主に300 °C付近から起こるため、酸水酸化物の合成は室温付近での沈殿法や高温水を用いた水熱法に限定されていた。実際、酸水酸化物の合成を500 °C以上で実施した前例が皆無であったため、この「常識外れの実験」が未踏空間での物質探索となり、未知の酸水酸化物に巡りあうことができた。

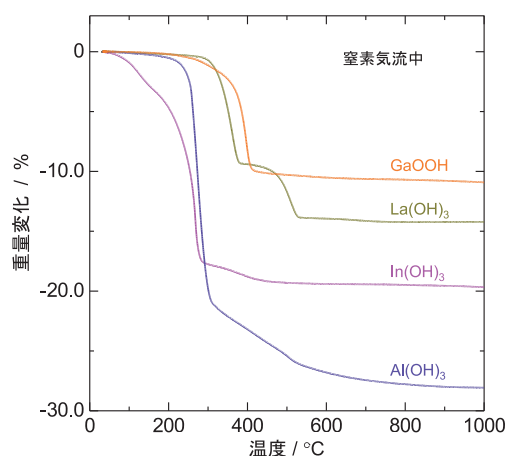


図2 既知の単純水酸化物および酸水酸化物における昇温時の熱重量 (TG) データ

以降の章では、水蒸気反応炉を用いた高温熱処理—筆者らはこの手法を「気相水酸化物化反応」(英語では造語 “Vapor Hydroxidation”)と命名—により発見した2種類の新規酸水酸化物を紹介する。強調したいのは、いずれも従来合成法である沈殿法、水熱法、低温水蒸気アニールでは決して得ることができず、「気相水酸化物化反応」が新物質発見につながった事実である。

新規Ba-In酸水酸化物: [Ba₂O_x(OH)_y]_{0.55}InO₂⁸⁾

03

第一の新規酸水酸化物である本化合物は、水蒸気反応炉(図1)を用いた実験中に偶然発見された。研究室の新人学生がこの炉の使用法を習得するため、酸素欠損ペロブスカイト型 $\text{BaInO}_{2.5}$ の水蒸気アニール実験を行ったのが発端であった。この酸化物は室温~200 °Cにおいて大気中の水蒸気と反応してペロブスカイト型酸水酸化物 $\text{BaInO}_2(\text{OH})$ へと変化することが知られていた⁹⁾。そこで、200 °C、80 vol%の高濃度水蒸気中(室温飽和

水蒸気圧の約30倍に相当)での挙動を調べることとしたが、試しに500 °C、80 vol%での熱処理を実施した。その結果、図3に示すように反応前の酸化物や既知の酸水酸化物とはまったく異なるX線回折パターンが得られた。当該の新人学生は「試料が分解したので失敗でした」と報告してきたが、回折パターンは分解生成した混合物のものとは思えず、直感的に分析を継続すべきと考え新規Ba-In酸水酸化物(以後、“mf-BI”)の発見につながった。

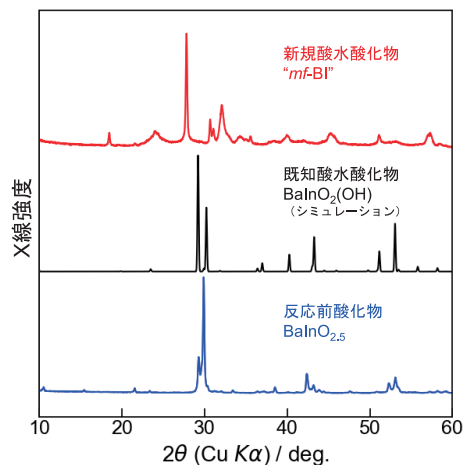


図3 酸素欠損ペロブスカイト型BaInO_{2.5}の水蒸気アニール実験で得られた試料のX線回折図。下から反応前酸化物BaInO_{2.5}、既知Ba-In酸水酸化物BaInO₂(OH)、新規Ba-In酸水酸化物 (mf-BI)

未知の回折パターンをもつ本化合物において結晶構造解析は困難を極めたが、電子顕微鏡観察に精通した共同研究者のおかげで構造決定に成功した。mf-BIはBa水酸化物ブロックとIn酸化物ブロックが交互積層した層状構造を有する(図4)。興味深いことに、これら2つのブロックでは層方向の軸長が互いに整数倍の関係をもたず、非整合な「ミスフィット (misfit) 層状構造」を形成する。ミスフィット比 q は約0.55であり、これを用いて組成式は[Ba₂O_x(OH)_y]_qInO₂ ($x + y \approx 2$; $q \approx 0.55$)と表される。ミスフィット層状構造は、コバルト酸化物や金属硫化物において数多くの報告例があり、多くが優れた熱電変換特性を示す半導体であることが知られている¹¹⁾。一方、酸水酸化物におけるミスフィット層状構造は稀であり、さらに電子絶縁性のものは前例がなかったため、今回発見したmf-BIは材料科学研究において大変興味深い。

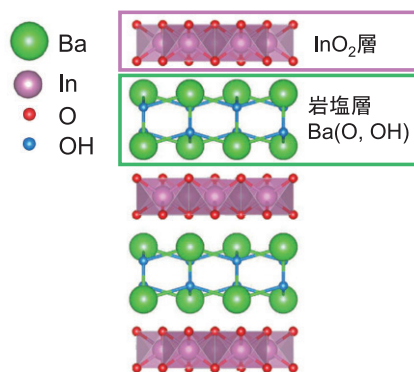


図4 mf-BIの結晶構造(結晶構造図はVESTA¹⁰⁾によって描画)

熱重量-脱離ガス分析 (TG-EGA) の結果、mf-BIは特異な熱挙動を示すことが明らかになった。本化合物は窒素雰囲気下での昇温時に200 °C、500 °C、700 °C付近で重量減少を示し、いずれも水の脱離に由来していることが確認された(図5)。放射光を用いた高温X線回折によるとmf-BIは少なくとも600 °Cまで元の層状構造を保ち、また重量減少率の合計は本化合物が酸化物へと完全分解した際に予想される計算値とほぼ一致した。したがって、mf-BIは600 °Cを超える温度まで結晶構造中にOH⁻イオンを保持できることがわかった。

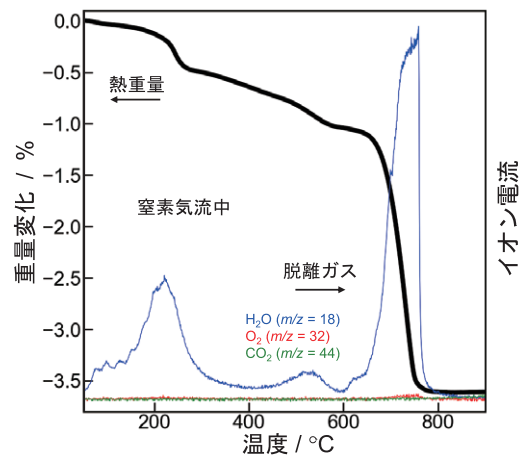


図5 mf-BIの昇温時の熱重量曲線および脱離ガス分析 (TG-EGA) データ

高熱安定性のmf-BIは高温までOH⁻イオンを保持することが可能であるため、プロトン伝導性の発現を期待し高温インピーダンス測定を行った。その結果、乾燥アルゴン雰囲気下、500 °Cで約 10^{-4} S cm⁻¹の比較的高い電気伝導度が観測された(図6)。また、同一試料について重水 (D₂O) を用いた気相水酸化物反応により重水素置換したところ、電気伝導度が置換前よりも常に低くその低下率はプロトン伝導体の同位体効果に予想される $1/\sqrt{2}$ に近い値を示した。この結果より、mf-BIが乾燥雰囲気でも動作するプロトン伝導体であると結論づけた。一般的なプロトン伝

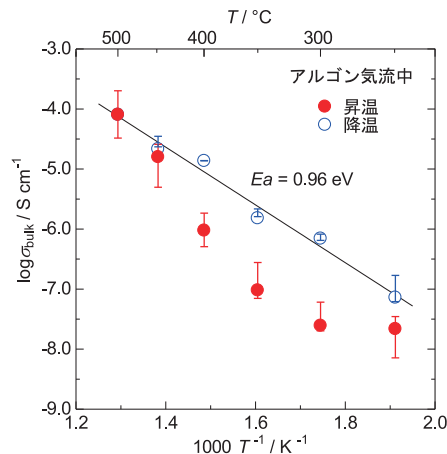


図6 mf-BIの乾燥雰囲気における昇温時および降温時の電気伝導度のアレニウスプロット

導体では外部雰囲気に含まれる水分子との反応によりプロトン伝導性が発現するため、本材料の特性は特異的であり、従来材料では適用困難な温度・ガス雰囲気での利用が期待できる。

新規Sr-Ga酸水酸化物: $\text{Sr}_2\text{Ga}_3\text{O}_6(\text{OH})$ ¹²⁾

04

前述の新規Ba-In酸水酸化物 (*mf*-BI) の発見を踏まえて、Ba, Inと同族元素の組み合わせに着目し、気相水酸化物化反応による新規酸水酸化物の探索を行った。その結果、金属組成比Sr : Ga = 2 : 3の金属組成をもつ新規酸水酸化物が存在することを見出した。当該生成物について、後述するTG分析の結果から化学組成を $\text{Sr}_2\text{Ga}_3\text{O}_6(\text{OH})$ と推定し、無機結晶構造データベース(ICSD)において同じカチオンアニオン比 $\text{A}_2\text{B}_3\text{XY}_6$ をもつ既知化合物を検索したところ、Sr-Al酸フッ化物 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F}$ ¹³⁾が類似の回折パターンを示すことを発見した。 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F}$ は蛍光体の母体として2020年に発見されたばかりの化合物であり、幸運なことに我々の酸水酸化物と同構造を有していた。その後、XRD測定、走査透過型電子顕微鏡観察、中性子回折測定により新規酸水酸化物の結晶構造の精密決定に成功した。

図7 (a) に示すように、新規Sr-Ga酸水酸化物(以後、“*h*-SG”)は GaO_4 四面体の3次元骨格構造からなり、そのすき間を Sr^{2+} イオン

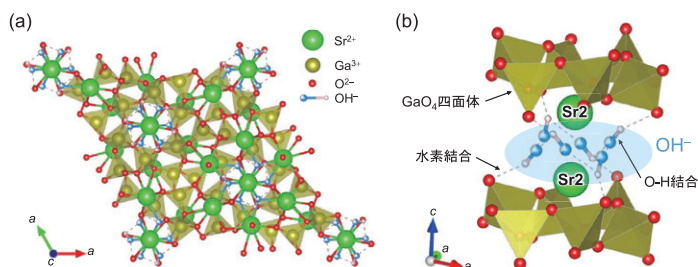


図7 *h*-SGの結晶構造 (結晶構造図はVESTA¹⁰⁾ によって描画)

が占有する複雑な結晶構造をもつ。興味深いことに、本化合物中では結晶学的に二つあるSrサイトのうち一つ(=Sr2サイト)の近傍にOH⁻イオンが偏在しており、OH⁻イオンどうしや周囲の酸素サイトと水素結合ネットワークを形成している(図7 (b))。TG-EGAにより*h*-SGの熱安定性を調べた結果、図8に示すように本化合物が100 °Cから300 °Cおよび600 °Cから900 °Cの2段階で重量減少を示し、いずれも水脱離に起因していることが判明した。1段階目の重量減少は試料表面に存在する吸着水の脱離、2段階目の重量減少はOH⁻イオン(脱離する際は水分子)の脱離に対応すると考えられ、*h*-SGが800 °C以上の高温まで結晶構造内にOH⁻イオンを保持できることを示している。本化合物の優れた熱安定性の要因として、図7 (b) に示すように高い親水性を有するストロンチウム近傍に複数のOH⁻イオンが密集している

ことが重要である可能性が高い。この特徴的な結晶構造のため*h*-SGはプロトン伝導性をほとんど示さないが、前述の*mf*-BIを超える高熱安定性により酸水酸化物の材料研究における新展開が期待できる。

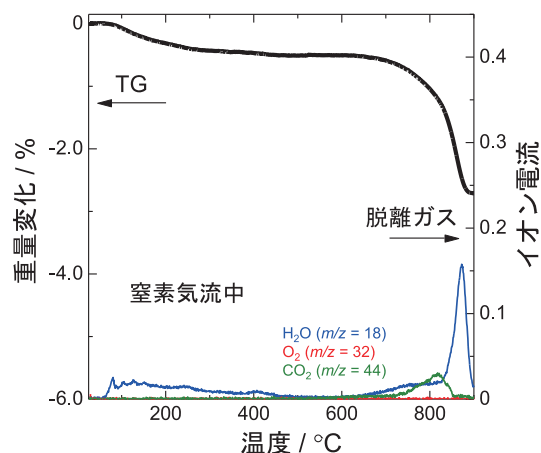


図8 *h*-SGの昇温時の熱重量および脱離ガス分析 (TG-EGA) データ

まとめ: 高熱安定性の酸水酸化物における応用展望

05

本稿では、分子イオンを含む複合アニオン化合物「酸水酸化物」について、固体化学・材料科学の視点から概説し、さらに筆者らによる最近の研究動向を紹介した。独自開発した酸水酸化物の新規合成法「気相水酸化物化反応」=高温高濃度水蒸気雰囲気下での熱処理により、高熱安定性を有する新規金属酸水酸化物 $[\text{Ba}_2\text{O}_x(\text{OH})_y]_{0.55}\text{InO}_2$ (*mf*-BI) および $\text{Sr}_2\text{Ga}_3\text{O}_6(\text{OH})$ (*h*-SG) を発見した。これら化合物では $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ のアニオン複合化が高熱安定性において重要な役割を果たしていると考えられる。すなわち、いずれの化合物中においてもOH⁻イオンが結晶構造中で偏在しており、その周りを強固な酸化物部位が支えることにより高温まで骨格の崩壊が抑えられている。気相水酸化物反応が従来合成法に比べて高温で行われるため、生成する酸水酸化物が熱安定性に有利な酸化物に近い組成をもつことも一因と考えることもできる。

気相水酸化物化反応は、液相合成や高温不安定性を前提とした従来の酸水酸化物研究の枠組みを大きく超え、これまで到達困難であった末踏の反応条件下における物質探索を可能にする点で意義深い。特に、気相水酸化物化反応によって得られた新規酸水酸化物は、酸水酸化物=高温不安定という従来の常識を根本から覆すものである。固体中に大量のプロトンを内包しつつ高温環境下で機能する新しい物質群の存在を示唆しており、プロトン源のない乾燥雰囲気下で動作するプロトン伝導体、高温反応へ適用可能な固体酸触媒など、新しい「プロトン機能性材料」として環境エネルギー材料設計への展開が期待される。

謝辞

本研究の一部は、日本学術振興会 科学研究費助成事業 新学術領域研究「複合アニオン化合物の創製と新機能」(課題番号JP16H06440, JP17H05490, JP19H04707)、学術変革領域研究 (A)「超セラミックス:分子が拓く無機材料のフロンティア」(課題番号JP22H05142, JP22H05143, JP22H05145)、基盤研究 (C) (課題番号JP18K04713, JP 25K08282)の支援を受けて行ったものである。

参考文献

1. H. Kageyama, K. Hayashi, K. Maeda, J. P. Attfield, Z. Hiroi, J. M. Rondinelli and K. R. Poeppelmeier. Expanding frontiers in materials chemistry and physics with multiple anions. *Nat. Commun.* 2018, 9, 772.
2. 陰山 洋, 荻野 拓, 長谷川 哲也. 複合アニオン化合物の科学. 丸善出版, 2021.
3. 竹入 史隆, 陰山 洋. 複合アニオン化合物の研究の魅力. *日本結晶学会誌.* 2018, 60, 240-245.
4. K. Maeda, T. Motohashi, R. Ohtani, K. Sugimoto, Y. Tsuji, A. Kuwabara and S. Horike. Supra-ceramics: a molecule-driven frontier of inorganic materials. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2024, 25, 2416384.
5. 前田 和彦. 分子を含む無機材料“超セラミックス”で何ができるか?. *セラミックス.* 2024, 59 (7), 429-434.
6. 触媒学会/編. 触媒便覧. 講談社サイエンティフィック, 2008.
7. 浅井 祐介, 齋藤 美和, 本橋 輝樹. 高温・高濃度水蒸気中での熱処理を用いた新規金属酸水酸化物の合成. *クリーンエネルギー.* 2026, 35 (5), 40-46.
8. K. Arai, Y. Kokubo, Y. Asai, S. Ogawa, M. Saito, M. Kirsanova, I. Shakhova, A. Abakumov, F. Takeiri, H. Kageyama and T. Motohashi. Thermally stable proton-conducting oxy-hydroxides synthesized in concentrated water vapor. *J. Mater. Chem. A.* 2025, 13, 21472-21479.
9. J. Bielecki, S. F. Parker, D. Ekanayake, S. M. H. Rahman, L. Börjesson and M. Karlsson. Short-range structure of the brownmillerite-type oxide $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and its hydrated proton-conducting form BaInO_3H . *J. Mater. Chem. A.* 2014, 2, 16915-16924.
10. K. Momma and F. Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 2011, 44, 1272-1276.
11. 本橋 輝樹, 梶川 武信. 熱電変換技術ハンドブック. エヌ・ティー・エス, 2008, 214-222.
12. Y. Asai, Y. Nishihara, Y. Kokubo, K. Arai, K. Ohishi, S. Ogawa, M. Saito, Y. Nambu, M. Avdeev, K. Kimoto, Z. L. Goo, K. Sugimoto, M. Inada, K. Hayashi and T. Motohashi. A Sr-Ga Oxy-Hydroxide with High Thermal Stability: Unraveling Its Characteristic Hydrogen-Bond Network. *Inorg. Chem.* 2025, 64, 18294-18303.
13. P. Ranjith, S. Sreevalsa, J. Tyagi, K. Jayanthi, G. Jagannath, P. Patra, S. Ahmad, K. Annapurna, A. R. Allu and S. Das. Elucidating the structure and optimising the photoluminescence properties of $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{O}_8\text{F}:\text{Eu}^{3+}$ oxyfluorides for cool white-LEDs. *J. Alloys Compd.* 2020, 826, 154015.

複合アニオン化合物における安定配置構造の網羅的第一原理計算

Exhaustive First-Principles Calculations of Stable Defect Configurations in Mixed-Anion Compounds.

桑原 彰秀

Akihide Kuwabara

ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 主席研究員

Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramics Center (Chief Researcher)

設楽 一希

Kazuki Shitara

ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 上級研究員

Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramics Center (Researcher)

KEYWORD ▶

第一原理計算

点欠陥

構造探索

受理日:2026年8月17日

はじめに

01

無機固体材料の機能は、結晶を構成する原子の種類と、その原子がどのように配置しているかによって決まる。これまで酸化物、窒化物、硫化物などの機能性材料では、主として金属イオン、すなわちカチオン側の組成を変えることで物性を制御する考え方が広く用いられてきた。例えば、母相の結晶構造を保ったまま異なる価数や大きさをもつカチオンを置換固溶させれば、キャリア濃度、格子ひずみ、欠陥濃度、局所的な配位状態などを変化させることができる。この方法は半導体、誘電体、イオン伝導体、触媒など多くの材料開発を支えてきた。

その一方で、カチオンの置換だけで機能を調整しようとする、利用できる元素の組み合わせや固溶範囲には自ずと制約がある。そこで近年、材料設計の自由度をさらに広げる方法論として注目されているのが「複合アニオン化合物」である。これは一つの結晶中に複数種のアニオンを共存させた物質群であり、酸窒化物、酸水素化物、酸フッ化物、酸硫化物などが挙げられる。カチオンだけでなくアニオン側の組成や配列まで設計対象とすることで、従来の単一アニオン系では実現困難であった電子状態、化学結合、配位環境、格子ダイナミクスを生み出せる可能性がある。

しかし、複合アニオン化合物では「何種類のアニオンが含まれているか」だけでは物性を十分に理解できない。重要なのは、それぞれのアニオンが結晶格子中のどのサイトを占有し、どのような相対位置関係にあるかという局所構造である。同じ平均組成をもつ結晶でも、異種アニオンがランダムに分布する場合と、特定の配置で秩序構造を形成する場合とでは、格子のひずみや

化学結合状態が異なり、最終的にはマクロな物性にも差が生じ得る。

この局所構造を実験だけから決定することは必ずしも容易ではない。X線回折は結晶の平均構造を調べるための非常に強力な手法であるが、散乱能の近い元素が同一サイトを共有する場合や、点欠陥や添加元素が希薄な場合には、局所的な配置を一意に決めることが難しいこともある。

このような問題に対して、第一原理計算は有力な情報を与える。第一原理計算では、経験的な原子間ポテンシャルを仮定せず、結晶構造の情報からシュレーディンガー方程式を解くことで電子状態、さらには全エネルギーや安定構造を決定できる。計算機性能の向上により、現在では一つの結晶構造を詳細に調べるだけでなく、多数の候補配置を系統的に計算し、その中から低エネルギー構造を探索することも現実的になっている。本稿では、複合アニオン化合物における「局所的なアニオン配置」に焦点を当て、第一原理計算からどのような情報が得られるのかを、酸窒化物 $\text{BaTiO}_{3-3x/2}\text{N}_x$ とプロトン伝導体 $\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-x}(\text{OH})_x$ を例として紹介する。

多数の原子配置から安定な局所構造の探索

02

複合アニオン化合物の構造解析で最初に直面する問題は、配置の組み合わせ数である。例えば、酸素サイトの一部を窒素で置換し、さらに電荷補償のために酸素空孔を導入したモデルを考えると、同じ組成式を満たす場合でも、窒素と空孔の配置には多数の候補が存在する。スーパーセルを大きくすれば実際の固溶状

態をより柔軟に表現できる一方、組み合わせ数は飛躍的に増大する。

すべての配置を第一原理計算することが難しい場合には、まず一部の代表構造について高精度計算を行い、その結果から全配置のエネルギーを推定する方法が有効である。後述する $\text{BaTiO}_{3-3x/2}\text{N}_x$ では、第一原理計算とクラスター展開法を組み合わせ、約2万種類に及び配置空間から低エネルギー構造を探索した。クラスター展開法は、格子上の原子種の配置とエネルギーの関係を有効クラスター相互作用によって表す方法であり、限られた数の第一原理計算を基に多数の未計算構造のエネルギーを評価できる¹⁾。

このような網羅的探索の利点は、人間があらかじめ「安定そうだ」と予想する構造だけに計算対象を限定しなくてよい点にある。点欠陥同士の静電相互作用のみを考慮すると離れて存在する方が安定と考えられる場合でも、実際には周囲の結合状態や局所ひずみまで含めると、近接した複合欠陥が安定化される場合がある。第一原理計算による構造探索は、こうした直感だけでは捉えにくい局所秩序を見つけるための手段となる。

酸窒化物 $\text{BaTiO}_{3-3x/2}\text{N}_x$

03

チタン酸バリウム BaTiO_3 は、代表的なペロブスカイト型強誘電体としてよく知られている。この BaTiO_3 を強力な還元剤 CaH_2 とともに熱処理すると、酸素の一部を水素化物イオン H^- で置換した酸水素化物 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ を合成できる²⁾。さらに、この酸水素化物をアンモニア気流中で処理すると、結晶中の水素と窒素の交換反応を利用して酸窒化物 $\text{BaTiO}_{3-3x/2}\text{N}_x$ を得ることができる。興味深いことに、この酸窒化物も強誘電性を示すことが報告されている³⁾。

ここで問題になるのが、導入された窒素がどの酸素サイトを占め、電荷補償のために形成される酸素空孔とどのような局所配置をとるかである。酸化物イオン O^{2-} のサイトを窒化物イオン N^{3-} が置換すると、Kröger-Vink表記では $\text{N}_\text{O}^\bullet$ で表される有効負電荷をもつ欠陥になる。一方、酸素空孔 V_O は正の有効電荷をもつ。電気的中性を保つため、2個の $\text{N}_\text{O}^\bullet$ と1個の V_O を組み合わせた欠陥配置を考えることができる。

計算では、正方晶 BaTiO_3 を基に $\text{Ba}_8\text{Ti}_8\text{O}_{24}$ のスーパーセルを作成し、そこへ2個の $\text{N}_\text{O}^\bullet$ と1個の V_O を導入した $\text{Ba}_8\text{Ti}_8\text{O}_{21}\text{N}_2$ モデルを用いた。可能な配置は約2万種類に達するため、そのうち約600構造についてVASPを用いた平面波基底PAW法による第一原理計算を実施し、得られた全エネルギーを学習データとしてクラスター展開法から全配置のエネルギーを評価した。

探索の結果得られた最安定構造を図1に示す。ペロブスカイト型構造はBサイトカチオンを中心とした BO_6 八面体のネットワークとして理解できるが、この最安定配置では窒素と酸素空孔が互いに無関係に分散するのではなく、局所的にまとまった複合欠

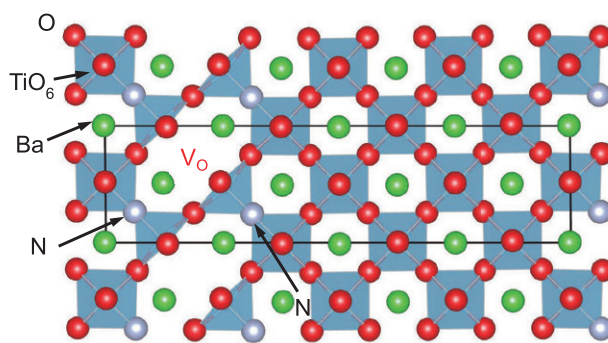


図1 第一原理計算で得られた $\text{Ba}_8\text{Ti}_8\text{O}_{21}\text{N}_2$ における2個の $\text{N}_\text{O}^\bullet$ 、1個の $\text{V}_\text{O}^\bullet$ の複合欠陥における最安定構造

陥を形成する。Nを含む5配位Ti多面体が酸素空孔を介して連なり、2個の $\text{N}_\text{O}^\bullet$ と1個の $\text{V}_\text{O}^\bullet$ が特徴的な鎖状配置をとる。

ここで興味深いのは、2個の $\text{N}_\text{O}^\bullet$ 同士はいずれも同符号の有効電荷をもつため、単純な静電相互作用だけを考えれば互いに離れた方が有利に見えることである。それにもかかわらず計算では局所的な集合状態が最安定となる。この結果は、欠陥の安定性を点電荷間のクーロン相互作用だけでは説明できず、Ti-N結合の形成、配位数の変化、周囲の格子緩和などを含む局所的な化学結合が重要であることを示唆している。複合アニオン化合物では、異種アニオンの導入が単なる「置換」ではなく、周囲の配位環境を再構成する操作になり得るのである。

一方、図1の最安定複合欠陥は反転対称性を有している。そのため、この配置そのものを $\text{BaTiO}_{3-3x/2}\text{N}_x$ で観測される強誘電性の直接的な起源とみなすことはできない。そこで次に、反転対称性をもたない準安定な欠陥配置に注目した。代表的な4種類の局所構造を図2に示す。これらはいずれも一つのTi周囲に2個のNと1個の酸素空孔が共存し、 TiO_3N_2 型の5配位多面体を形成している。2個のNは cis 型の関係にあり、局所的には極性を生じ得る非対称な配位環境である。

図2(a)はこの種の構造の中で最も低エネルギーであるが、図1の最安定構造より約0.3 eV高い。また、図2(b)~(d)は(a)を基準として、それぞれ約4 meV、34 meV、60 meV高い。これらのエネルギー差は、アニオン配置の違いが局所構造の安定性を細かく制御していることを示す。

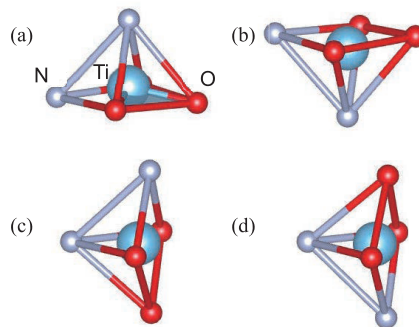


図2 第一原理計算で得られた $\text{Ba}_8\text{Ti}_8\text{O}_{21}\text{N}_2$ における2個の $\text{N}_\text{O}^\bullet$ 、1個の $\text{V}_\text{O}^\bullet$ の複合欠陥のうち欠陥配置に関して反転対称を持たない準安定構造の例

では、電場の印加によってアニオンが並び替わり、極性の向きが反転するような新しい強誘電機構は成立し得るだろうか。この可能性を調べるため、Nudged Elastic Band (NEB)法を用いてアニオン再配列の遷移状態を計算した。図3に、 TiO_3N_2 配位多面体の周辺で酸素空孔を介して酸素1原子が移動する場合と、窒素2原子が移動する場合のエネルギープロファイルを示す。前者のエネルギー障壁は約0.7 eV、後者は約1.7 eVであり、いずれも室温で電場によって容易に進行する過程とは考えにくい。

これに対し、通常の BaTiO_3 で知られている Ti^{4+} イオンのc軸方向変位に対応する障壁は、 $\text{Ba}_8\text{Ti}_8\text{O}_{21}\text{N}_2$ でも0.1 eV以下であった。したがって、現時点では $\text{BaTiO}_{3-3x/2}\text{N}_x$ の強誘電性についても、主たる分極反転は従来型の TiX_6 配位多面体における中心 Ti^{4+} の変位によって起こると考えるのが妥当である。今回の系ではアニオン再配列そのものを分極反転機構として利用するには移動の障壁エネルギーが高かったが、これは「アニオンの並び替えによる機能制御」という発想を否定するものではない。アニオン種、結合強度、空孔濃度、結晶骨格を適切に選べば、より低い障壁でアニオン配置を変化させられる材料が見つかる可能性は残されている。

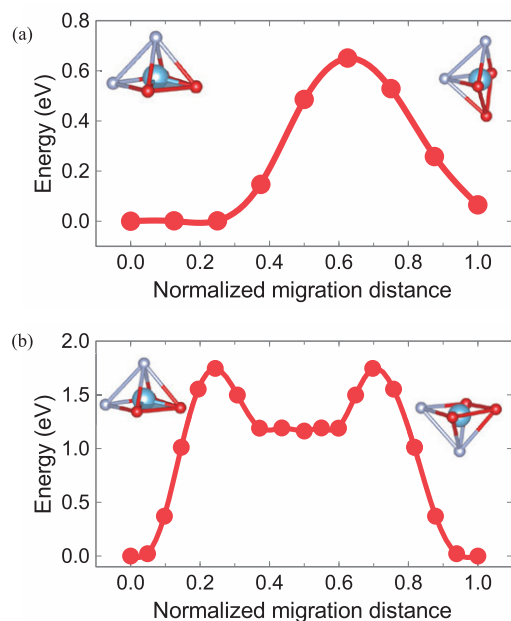


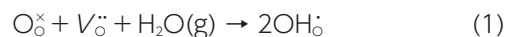
図3 $\text{Ba}_8\text{Ti}_8\text{O}_{21}\text{N}_2$ における酸素欠損サイトを介した(a)酸素1原子、(b)窒素2原子の移動を伴うアニオン再配列の遷移状態計算

プロトン伝導体 $\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-x}(\text{OH})_x$

04

次に、異種アニオンの共存がイオン伝導に関係する例として、プロトン伝導性ペロブスカイト型酸化物 BaZrO_3 を取り上げる。酸化物の中には、カチオンサイトへ低原子価のアクセプターを置換することで酸素空孔 $\text{V}_\text{O}^\bullet$ を生成し、その空孔を介して酸化物イオン伝導を示すものがある。さらに一部の酸化物では、酸化物イ

オン空孔を含む結晶を水蒸気雰囲気中に置くと、水分子が酸素空孔へ取り込まれる水和反応が起こる。この水和反応は、欠陥反応式を用いて、



と表すことができる。ここで OH_O^- は、酸素サイトに存在する水酸化物イオンに対応する。水和後の結晶では O^{2-} と OH^- という異なるアニオン種が同じアニオン副格子に共存することになる。 OH^- 中のプロトン H^+ は、隣接する O^{2-} との間で結合を切り替えながら移動できる。このようなプロトン移動の繰り返し(Grotthuss機構)が長距離プロトン伝導の素過程となっている。

立方晶ペロブスカイト構造をもつ BaZrO_3 では、 Zr^{4+} サイトを Y^{3+} や Sc^{3+} などの3価カチオン M^{3+} で置換するとアクセプター欠陥 M_Zr' が形成され、電荷補償のため酸素空孔が導入される。加湿雰囲気ではその酸素空孔が水和して OH_O^- が生成する。 BaZrO_3 系は比較的高いプロトン伝導率に加え、 CO_2 に対する化学的安定性にも優れることから、プロトン伝導型セラミック燃料電池などへの応用が期待されている⁴⁾。

ただし、プロトンを多く取り込めば必ず高い伝導率が得られるわけではない。 OH_O^- は正の有効電荷、アクセプター M_Zr' は負の有効電荷をもつため、両者には引力的な相互作用が働く。 OH_O^- がアクセプター近傍に強く束縛されると、そのプロトンは局所的には安定であっても、結晶中を長距離移動しにくくなる。すなわち、プロトン伝導材料では「プロトンを安定に取り込むこと」と「プロトンを動きやすく保つこと」の両立が必要になる。

この点に関して、Y添加 BaZrO_3 では交流インピーダンス、加湿雰囲気での精密重量測定、固体NMRを組み合わせた研究から、低温域でプロトンが添加元素にトラップされ、移動度が低下することが報告されている⁵⁾。そこで我々は、ScおよびYをアクセプターとした BaZrO_3 について、 M_Zr' と OH_O^- の相対位置を変えた多数の構造のエネルギーを第一原理計算で計算し、両欠陥の会合状態を解析した。会合の強さは会合エネルギー ΔE_as を用いて評価できる。

$$\Delta E_\text{as} = E(\{\text{M}_\text{Zr}'\text{OH}_\text{O}^-\}) - \{E(\text{M}_\text{Zr}') + E(\text{OH}_\text{O}^-)\} \quad (2)$$

欠陥を別々のスーパーセルで計算することは、両者を十分に遠くに離れた状態に対応する。この定義で ΔE_as が負であれば、欠陥が離れている状態よりも近接して会合した状態の方がエネルギー的に安定である。

図4は、Sc添加およびY添加 BaZrO_3 について、 M_Zr' と OH_O^- の距離と ΔE_as の関係を示したものである⁶⁾。どちらの系でも ΔE_as は負となり、 OH_O^- がアクセプター近傍で安定化されることが分かる。ただし、距離依存性は両者で大きく異なる。イオン半径が比較的小さいScの場合、最隣接位置で会合が最も強く、 ΔE_as は約-0.30 eVとなる。第2隣接になると会合は急に弱まり、それより遠方ではおおむね-0.05 eV程度に近づく。一方、Y添加では最隣接よりも第2隣接位置の方が安定となる。

もし欠陥間相互作用が単純な点電荷間のクーロン力だけで決まるなら、距離が短いほど引力は強くなると予想される。しかしY添加系では最隣接が最安定ではない。この事実は、プロトンのト

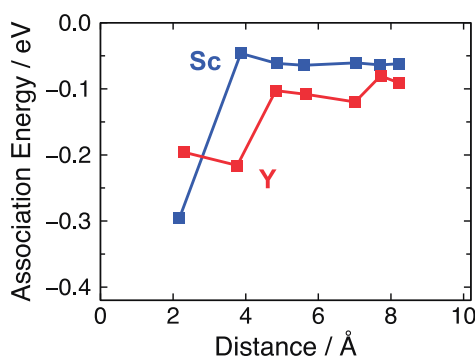


図4 Y添加、Sc添加BaZrO₃におけるM_{Zr}⁺とOH_o⁻間の距離に対する会合エネルギー(ΔE_{as})の依存性

ラップを静電相互作用だけで理解するのは不十分であり、欠陥周囲の局所構造や化学結合まで考慮する必要があることを示している。

第一原理構造緩和後の原子配置を詳しく調べると、OH⁻中のH⁺と隣接O²⁻の間に形成される水素結合OH⁺⋯Oが重要な役割を担っていることが分かった。図5にはY添加BaZrO₃における最隣接および第2隣接の会合構造を示す。プロトンが隣接酸素側へ引かれることでBO₆配位多面体は理想的な形から変形しており、局所的な格子緩和が会合エネルギーに大きく寄与していることが視覚的にも分かる。

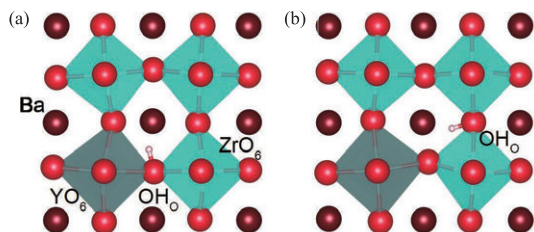


図5 Y添加BaZrO₃における(a)最隣接、および(b)第2隣接[M_{Zr}OH_o]⁺会合モデルにおける欠陥近傍の構造緩和計算後の原子配置

この結果から、アクセプター近傍のプロトン安定性は、単純な「添加元素とプロトンの距離」だけではなく、周囲の酸素位置や配位多面体の変形を含めて形成される局所的な水素結合ネットワークによって決まることが分かる。材料設計の観点から言えば、プロトン伝導率を高めるためには、単に酸素空孔を増やして水和量を高めるだけでなく、プロトンを過度に束縛しない局所配位環境を作ることが重要である。アクセプター元素のイオン半径や化学結合性を選択することは、こうした局所環境を制御する一つの手段になる。

感的な静電モデルだけでは予想しにくい複合欠陥を形成した。BaZr_{1-x}M_xO_{3-x}(OH)_xでは、アクセプターとOH⁻の会合強度が単純な距離則には従わず、局所的な水素結合と配位多面体のひずみに強く依存した。いずれの場合も、結晶の平均組成や平均対称性だけでは見えにくい数Å程度の局所構造が、エネルギー安定性や物性を理解する鍵になっている。

これは複合アニオン化合物の材料設計を考えるうえで重要である。従来は、ある元素を何mol%置換するか、どの結晶相を合成するか、といった平均的な組成・構造が主な設計変数であった。複合アニオン化合物ではそこに、「異種アニオンが隣接するか離れるか」「空孔とどのようなクラスターを形成するか」「局所配位多面体がどの方向に歪むか」といった局所秩序を新たな設計変数として加えることができる。平均組成が同じでも局所秩序を変えることで異なる機能を引き出せるのであれば、材料探索の自由度は大きく広がる。

もちろん、第一原理計算にも課題はある。大きなスーパーセルに対して配置数が爆発的に増えると、すべての候補を直接計算することは現実的でない。また、有限温度では一つの最低エネルギー構造だけでなく、多数の準安定配置の熱統計的な寄与を考慮する必要がある。実材料では合成温度、冷却速度、欠陥濃度、粒界、非平衡状態も局所秩序に影響するため、0 Kの静的なエネルギー順位のみで全てを説明できるわけではない。

そのため今後は第一原理計算を基準データとして、クラスター展開、モンテカルロ法、機械学習ポテンシャル、確率的構造探索などを組み合わせることがより重要になる。候補構造をマニュアルで作製するのではなく、計算機が広い配置空間を探索し、その中から重要な局所構造を抽出する方向である。実際、確率モデルに基づく機械学習を用いて、結晶中の移動原子の経路探索を効率化する手法も報告されている⁷⁾。こうした方法論は、複合アニオン系のように自由度の高い材料に特に適している。

同時に、計算と実験を相互補完的に用いることも重要である。回折法から得られる平均構造、分光法から得られる局所結合情報、NMRや全散乱データに基づく原子対分布関数(pair distribution function:PDF)解析などから得られる局所環境に関する情報と、第一原理計算で得られるエネルギー・電子状態を対応付けることで、計算だけでも実験だけでも決定しにくい局所秩序をより確度高く理解できる。計算が提示した複数の候補構造から、実験結果と整合するものを選び出すという使い方も有効である。

おわりに

06

複合アニオン化合物の魅力は、単に一つの結晶に複数種類のアニオンを入れられることにあるのではない。異なる電荷、サイズ、分極率、共有結合性をもつアニオンを同一の結晶骨格に配置することで、従来の単一アニオン化合物にはない局所配位と

局所秩序を材料設計の変数として扱う

05

ここまでの二つの例には共通点がある。BaTiO_{3-3x/2}N_xでは、窒素置換と酸化物イオン空孔が特定の組み合わせで集合し、直

化学結合を作り出せる点に本質がある。その局所構造は、強誘電性やイオン伝導性のような巨視的機能とも結び付いている。第一原理計算は、実験的に直接観察することが難しい局所配置を原子レベルで比較し、その安定性をエネルギーとして定量化できる。さらに、多数の候補構造を網羅的あるいは統計的に探索することで、研究者の経験や先入観だけでは想定しにくい局所秩序を発見できる可能性がある。BaTiO_{3-3x/2}N_xで見いだされた窒素と酸素空孔の複合欠陥や、BaZrO₃系で明らかになったプロトン安定性と局所水素結合の関係は、その一例である。

今後、合成技術の進歩によってさらに多様なアニオンの組み合わせが実現し、計算材料科学側でも機械学習や自動構造探索が発展すれば、「組成を設計する」だけでなく「局所的なアニオン配置を設計する」という材料開発が現実味を増すと考えられる。複合アニオン化合物は、従来の無機材料の枠組みを拡張する研究領域であると同時に、局所構造と機能の関係を原子レベルで捉え直す格好の舞台でもある。第一原理計算をはじめとする計算材料科学が、新しい複合アニオン材料の発見と機能設計に一層貢献することを期待したい。

参考文献

1. A. Seko, Y. Koyama, and I. Tanaka. Cluster expansion method for multicomponent systems based on optimal selection of structures for density-functional theory calculations. *Phys. Rev. B*. 2009, 80, 165122.
2. Y. Kobayashi, O. J. Hernandez, T. Sakaguchi, T. Yajima, T. Roisnel, Y. Tsujimoto, M. Morita, Y. Noda, Y. Mogami, A. Kitada, M. Ohkura, S. Hosokawa, Z. Li, K. Hayashi, Y. Kusano, J. E. Kim, N. Tsuji, A. Fujiwara, Y. Matsushita, K. Yoshimura, K. Takegoshi, M. Inoue, M. Takano, and H. Kageyama. An oxyhydride of BaTiO₃ exhibiting hydride exchange and electronic conductivity. *Nat. Mater.* 2012, 11, 507-511.
3. T. Yajima, F. Takeiri, K. Aidzu, H. Akamatsu, K. Fujita, W. Yoshimune, M. Ohkura, S. Lei, V. Gopalan, K. Tanaka, C. M. Brown, M. A. Green, T. Yamamoto, Y. Kobayashi, and H. Kageyama. A labile hydride strategy for the synthesis of heavily nitridized BaTiO₃. *Nature Chem.* 2015, 7, 1017-1023.
4. H. Iwahara. Technological challenges in the application of proton conducting ceramics. *Solid State Ionics*. 1995, 77, 289-298.
5. Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J. C. Lucio-Vega, C. P. Grey, and S. M. Haile. Proton trapping in yttrium-doped barium zirconate. *Nature Mater.* 2013, 12, 647-651.
6. Y. Yamazaki, A. Kuwabara, J. Hyodo, Y. Okuyama, C. A. J. Fisher, and S. M. Haile. Oxygen affinity: the missing link enabling prediction of proton conductivities in doped barium zirconates. *Chem. Mater.* 2020, 32, 7292-7300.
7. K. Toyoura, D. Hirano, A. Seko, M. Shiga, A. Kuwabara, M. Karasuyama, K. Shitara, and I. Takeuchi. Machine-learning-based selective sampling procedure for identifying the low-energy region in a potential energy surface: A case study on proton conduction in oxides. *Phys. Rev. B*. 2016, 93, 054112.

MEMO

Handwriting practice area with horizontal dotted lines.

有機合成をはじめ、材料化学、電気化学などの研究開発に

脱水溶媒のリーディングカンパニー

日本初 「脱水溶媒」を製造販売

業界初

溶存酸素量(O_2 として) **1 ppm**以下、

水分値 **1 ppm**以下 を保証する分析技術

1 Arガスを充填し、安定した品位でご提供

※ジエチルエーテルを除く

2 多彩な溶媒×容量で、 研究・生産を強力サポート！

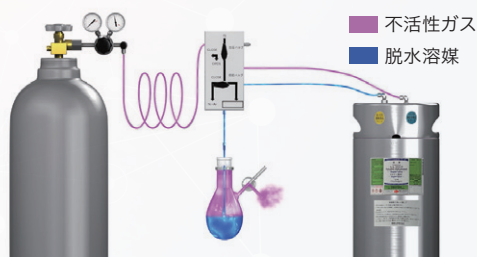
※アセトニトリル、アニソール、ジクロロメタン、

N,N-ジメチルホルムアミドなど約40種をラインアップ

※容量は100 mL、500 mL、3 Lから100 Lなどの大型容器まで、
用途に応じたサイズをご用意



グレード	水分値	溶存酸素量(as O_2)
-Super ² plus-	< 1 ppm	< 1 ppm
-Super ² -	< 1 ppm	—
-Super plus-	< 10 ppm	< 1 ppm
-Super-	< 10 ppm	—
脱水溶媒	< 20-50 ppm	—



配管接続例

ガス圧送式供給システムを組む
ことにより、高い気密性・品位を
保ちながらご使用いただくこと
ができます。

製品紹介動画



KEYWORD S

キーワード解説

■ 複合アニオン化合物

酸化物イオン(O^{2-})や窒化物イオン(N^{3-})、フッ化物イオン(F^-)など、2種類以上の異なるアニオンを単一層の結晶中に含む無機化合物のこと。酸窒化物や酸フッ化物のように複数のアニオンを併せ持ち、アニオンの種類や配列、組成を制御することで、電気伝導性や光吸収特性、磁性、イオン伝導性などの物性を幅広く調整できる。単一アニオン化合物では実現が難しい特性や機能を発現できることから、新たな機能性材料として注目を集めている。

■ トポケミカル反応

結晶中の原子配列や骨格構造を大きく崩さずに、特定の元素やイオンを挿入・脱離・置換する反応のこと。例えば、酸化物中の酸素の一部をフッ素や水素などに置き換えることで、もとの結晶骨格を保ちながら、電子状態や磁性、イオン伝導性などを変化させることができる。

高純度無機化合物 Primepure[®]

高感度
分析

独自
製造法

精製
技術

関東化学 高純度無機

検索



スペック例 (塩化アンモニウム, 99.9995%)

検査項目	単位	規格値	検査項目	単位	規格値	検査項目	単位	規格値	検査項目	単位	規格値
純度 (滴定法)	%	99.5 以上	ルビジウム (Rb)	ppm	0.01 以下	水銀 (Hg)	ppm	0.01 以下	砒素 (As)	ppm	0.05 以下
純度 (差数法)	%	99.9995 以上	セシウム (Cs)	ppm	0.01 以下	ほう素 (B)	ppm	0.05 以下	アンチモン (Sb)	ppm	0.01 以下
水溶状		試験適合	銅 (Cu)	ppm	0.01 以下	アルミニウム (Al)	ppm	0.05 以下	ビスマス (Bi)	ppm	0.01 以下
pH(50 g/L, 25℃)		4.5 ~ 5.5	銀 (Ag)	ppm	0.01 以下	ガリウム (Ga)	ppm	0.01 以下	クロム (Cr)	ppm	0.01 以下
硝酸塩		試験適合	マグネシウム (Mg)	ppm	0.01 以下	インジウム (In)	ppm	0.01 以下	モリブデン (Mo)	ppm	0.01 以下
りん酸塩 (PO_4)	ppm	2 以下	カルシウム (Ca)	ppm	0.01 以下	チタン (Ti)	ppm	0.05 以下	マンガン (Mn)	ppm	0.01 以下
硫酸塩 (SO_4)	%	0.001 以下	ストロンチウム (Sr)	ppm	0.01 以下	ジルコニウム (Zr)	ppm	0.01 以下	鉄 (Fe)	ppm	0.05 以下
リチウム (Li)	ppm	0.05 以下	バリウム (Ba)	ppm	0.01 以下	ゲルマニウム (Ge)	ppm	0.05 以下	コバルト (Co)	ppm	0.01 以下
ナトリウム (Na)	ppm	0.1 以下	亜鉛 (Zn)	ppm	0.05 以下	すず (Sn)	ppm	0.01 以下	ロジウム (Rh)	ppm	0.01 以下
カリウム (K)	ppm	0.1 以下	カドミウム (Cd)	ppm	0.01 以下	鉛 (Pb)	ppm	0.01 以下	ニッケル (Ni)	ppm	0.01 以下

当社HPでは、ケミカルタイムス最新号、バックナンバーを公開しております。

ケミカルタイムス URL

<https://www.kanto.co.jp/times.html>

関東化学 URL

<https://www.kanto.co.jp/>

2次元バーコードはこちらです >>>



※無断転載および複製を禁じます。

 関東化学株式会社

〒103-0022 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
室町東三井ビルディング

電話(03)6214-1090 FAX(03)3241-1047

E-mail : chemiti-info@kanto.co.jp 編集責任者：菅 孝剛

2026年9月発行