

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。

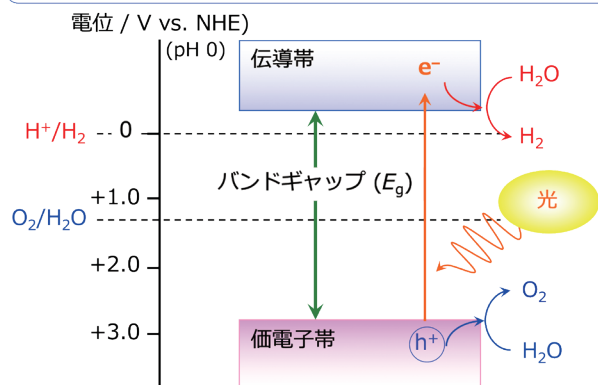
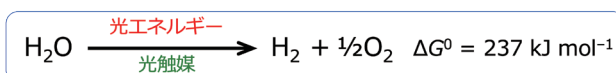


図1 半導体光触媒による水分解反応の基本原理

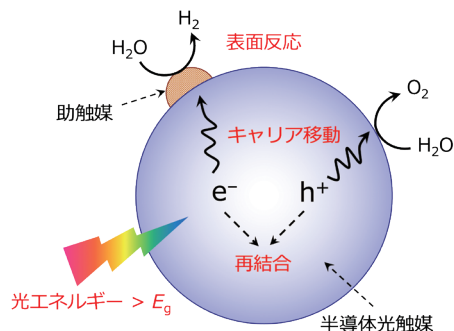


図2 半導体光触媒上での水分解反応における各過程

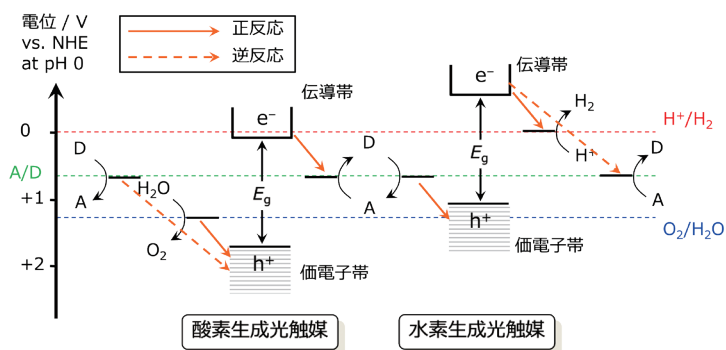


図3 二種の異なる半導体光触媒と可逆レドックス対 (A/D: A = acceptor, D = donor) を用いたZスキーム型水分解

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ドーピング 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。

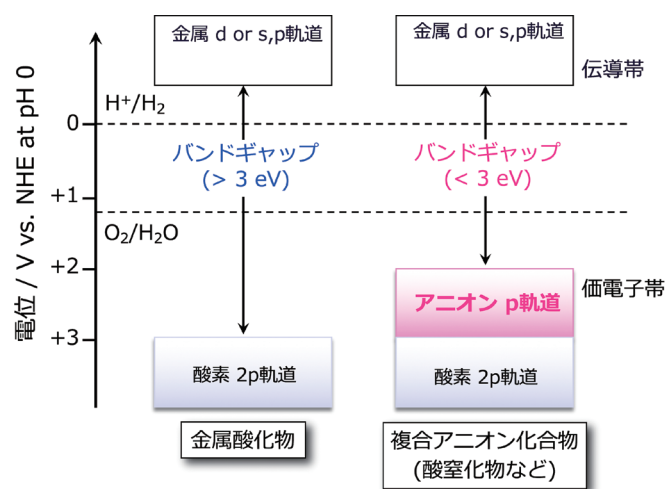


図4 金属酸化物と複合アニオン化合物の模式的なバンド構造

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。

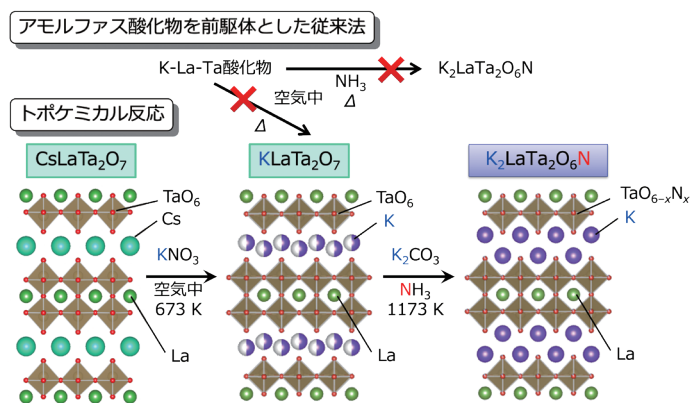


図5 トポケミカル反応を用いた $K_2LaTa_2O_6N$ の合成

$K_2LaTa_2O_6N$ 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。

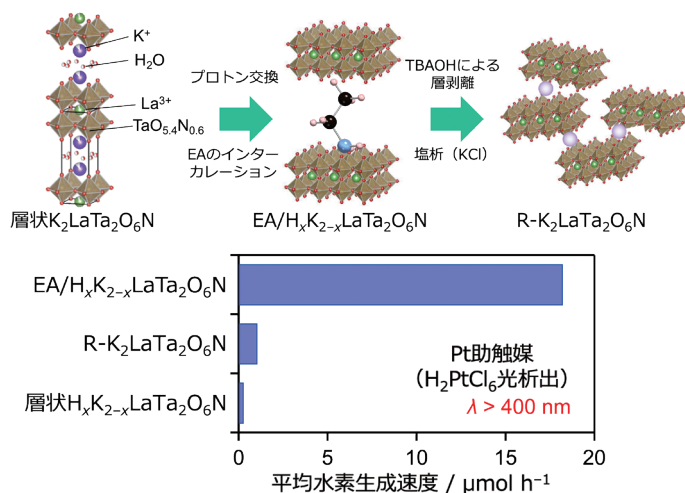


図6 $K_2LaTa_2O_6N$ の層間修飾による水素生活活性の高活性化

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⁾。

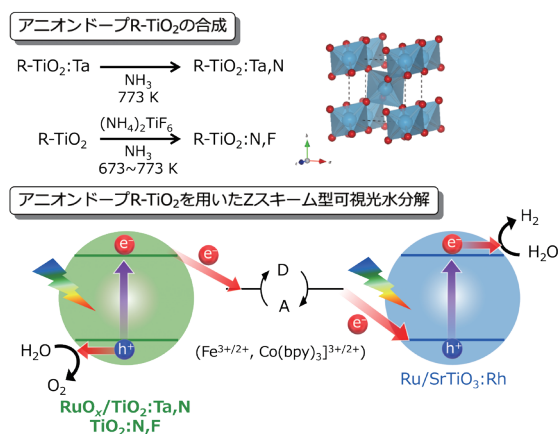


図7 アニオンドープルチル型TiO₂の合成とZスキーム水分解への応用

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⁾。

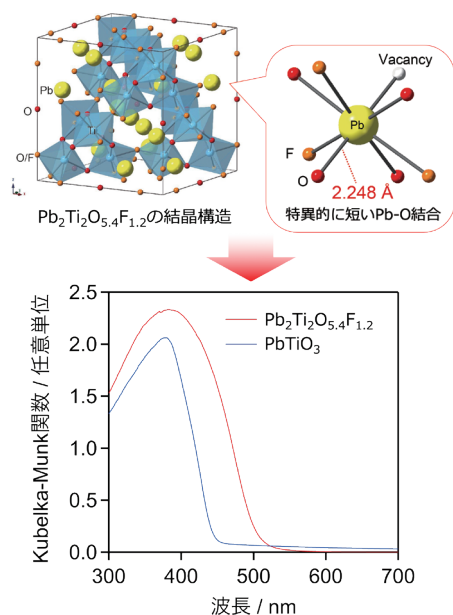


図8 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ の結晶構造と紫外可視拡散反射スペクトル

$\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ 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

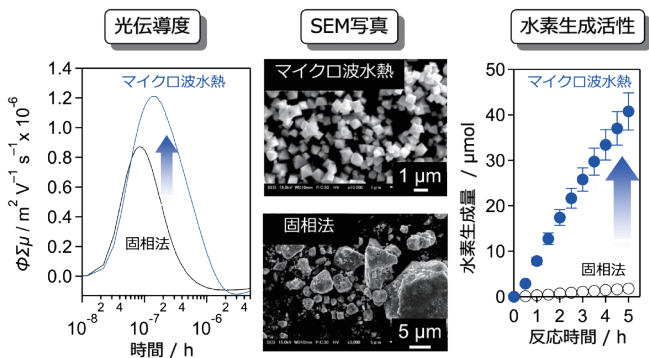


図9 マイクロ波支援水熱法で合成した $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ の光伝導度、SEM写真、水素生成活性。水素生成反応は、EDTAを犠牲還元剤として含む水溶液中、可視光 ($\lambda > 400 \text{ nm}$) を照射して行った。

法由来のものに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, $\phi\sum\mu$)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 前駆体由来のものに比べて約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、

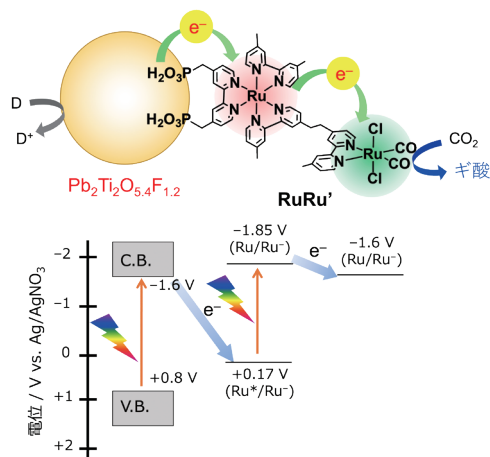


図10 $\text{RuRu}'/\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ ハイブリッド光触媒による選択的 CO_2 還元

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.