

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。

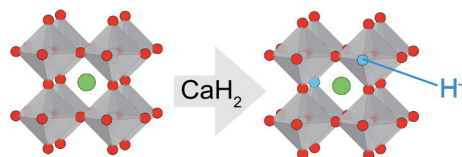


図1 BaTiO_{3-x}H_xにおけるトポケミカル反応によるヒドリドの導入。
反応前後で骨格構造は維持される。

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。

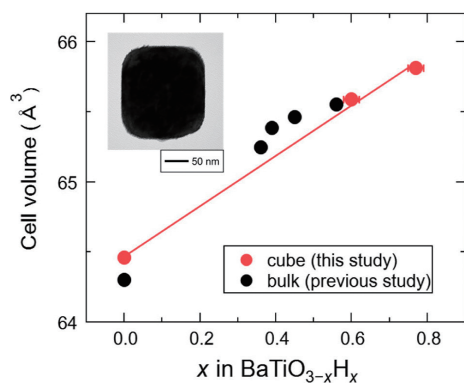


図2 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ におけるヒドリド量と格子体積の関係。赤色および黒色のプロットは、それぞれキューブ試料および粉末試料の値を示す。挿入図は、 CaH_2 還元後の BaTiO_3 キューブの明視野透過型電子顕微鏡像を示す。

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。

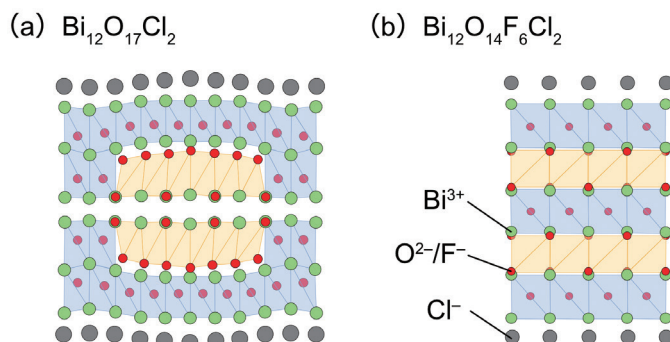


図3 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ (a) およびそのフッ素化後の構造 (b)。水色およびオレンジの多面体は、それぞれ蛍石ブロック、岩塩ブロックを示しており、蛍石ブロックではアニオンはBiの作る四面体間隙位置に、岩塩ブロックでは八面体間隙位置を占有している。

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。

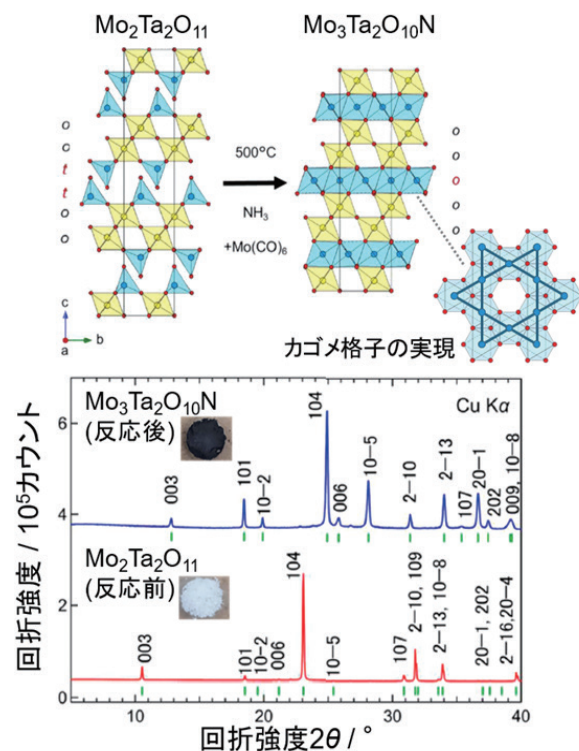


図4 層状酸化物 $\text{Mo}_2\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ における「2対1対応」のトポケミカル反応(上)とX線回折実験結果(下)。

脱水を利用したトポケミカル還元

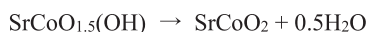
05

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

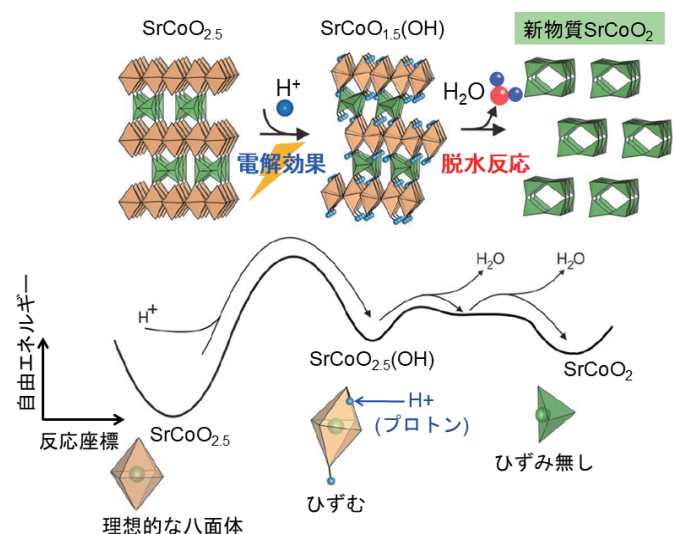


図5 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜におけるプロトン化経由反応と四本脚スピントチューブ構造をもつ SrCoO_2 の合成。

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

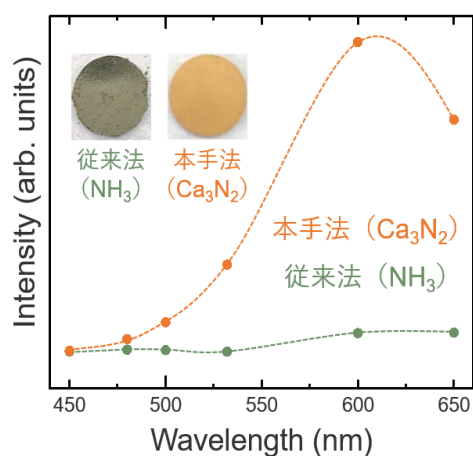


図6 $\text{BaTiO}_{3-3x/2}\text{N}_x$ の6 Kにおけるフォトルミネッセンススペクトル。挿入写真は合成法に依存した橙色(Ti^{3+} が検出されない)と緑色(Ti^{3+} 欠陥の存在)の色の違いを示す。

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. Aydeev, 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: $\text{Mo}_5\text{Ta}_2\text{O}_{10}\text{N}$ 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.