

光励起キャリアの動的制御による高活性可視光応答型 光触媒の開発

岡山大学 異分野基礎科学研究所 山方 啓

Development of Highly Active Visible-Light-Responsive Photocatalysts
via Dynamic Control of Photogenerated Charge Carriers

Akira Yamakata

Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University

光触媒において結晶欠陥はキャリア再結合中心として活性低下の主要因と考えられてきた。しかし、本研究では、可視光応答型光触媒の中には、結晶欠陥が存在しても光励起キャリアが深いトラップ準位に捕捉されず、反応に寄与可能な状態を維持することで活性低下を伴わない「欠陥耐性」を示す材料が存在することを見いだした。このメカニズムに関して、時間分解過渡吸収分光法（TAS）と DFT 計算を組み合わせた結果、欠陥耐性の起源を電子トラップの制御と正孔トラップの制御の 2 つの観点から統一的に解明した。電子トラップの制御に関しては、二次元層状オキシハライド $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ と BiOCl を比較し、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ では隣接する $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ スラブ間の Bi-6p_z 軌道の層間混成により「結合性軌道に基づく CBM」が形成され、アニオン空孔が深い電子トラップを生じないことを明らかにした[1]。一方、正孔トラップの制御に関しては、タンタル系酸窒化物を系統的に調べ、紫外応答型酸化物（Type A）、酸窒化物（Type B）、d-p 混成可視光酸化物（Type C）の 3 類型を提案した。高いアニオン分極率および強い d-p 混成が格子緩和を抑制して浅いバンド端近傍の正孔状態を安定化し、欠陥が存在しても深い正孔トラップが形成されないことを実証した[2]。これらの成果は、可視光型光触媒では正孔が深くトラップされにくいため欠陥存在下でも活性が維持されることを示し、性能向上には助触媒の設計と耐久性が重要であることを示している。

Crystal defects in photocatalysts have long been regarded as recombination centers that degrade catalytic activity. However, we found in this work that certain visible-light-responsive photocatalysts exhibit intrinsic defect tolerance, whereby photogenerated carriers avoid deep deactivation states and remain available for catalytic reactions even in the presence of crystalline defects. To probe the underlying mechanism, we combined time-resolved transient absorption spectroscopy (TAS) and density functional theory (DFT) calculations, revealing the origins of defect tolerance from two complementary perspectives: control of electron trapping and control of hole trapping. For electron trapping, comparison of $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ and BiOCl revealed that interlayer hybridization of Bi-6p_z orbitals between neighboring $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ slabs forms a bonding-based conduction band minimum (CBM), preventing deep electron traps at anion vacancies. For hole trapping, systematic study of tantalum-based oxynitrides established a unified classification: Type A (deep polaron trapping in UV-responsive oxides), Type B (shallow band-edge states in oxynitrides stabilized by high anion polarizability), and Type C (shallow states in hybridized visible-light oxides sustained by d-p orbital mixing). These findings demonstrate that, in visible-light-responsive photocatalysts, holes are inherently resistant to deep trapping, thereby maintaining catalytic activity even in the presence of defects, and reveal that performance is governed more by the design and durability of cocatalysts than by defect control in the photocatalyst itself.

1. はじめに

太陽光を用いて水から水素を製造できる光触媒は、エネルギー問題と環境問題の同時解決に寄与する技術として注目されている。 TiO_2 や SrTiO_3 に代表される酸化物光触媒は紫外光しか吸収できないため、窒素やハロゲンなどのアニオンを導入した可視光応答型光触媒が多数開発されてきた[1–4]。しかし、これらの触媒では合成時や光触媒反応中にアニオン空孔が生じやすく、伝導帯底 (CBM) 下に電子トラップ準位が形成される。電子トラップは正孔の寿命を延ばして酸化反応活性を向上させる一方、深い場合には電子の反応性を著しく低下させ、水素発生活性を制限することが知られている。

一方、正孔のトラップ機構については、従来の紫外応答型酸化物で確立された深いポーラロン型トラップの枠組みが可視光応答型光触媒にも適用されてきた。しかし、可視光応答型光触媒において観測されるシャープな過渡吸収スペクトルは、この従来モデルでは説明が困難であり、正孔トラップの本質に対する再検討が必要とされていた[2,7]。特に、可視光応答型光触媒では、欠陥が存在しても高い活性が維持される例が多く報告されており、正孔が深くトラップされにくい可能性が示唆されているが、その物理的起源は明確ではなかった。

本研究では、この問題に対して、欠陥耐性の起源を「電子トラップの制御」と「正孔トラップの制御」の 2 つの観点から統一的に解明することを目的とした。電子トラップに関しては、二次元層状オキシハライド $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ と BiOCl の比較を通じて、伝導帯構造とトラップ準位の関係を明らかにした[1]。一方、正孔トラップに関しては、タンタル系酸窒化物を系統的に調べ、紫外応答型酸化物 (Type A)、酸窒化物 (Type B)、d-p 混成可視光酸化物 (Type C) の 3 類型を提案し、正孔が深くトラップされにくい電子構造の普遍性を明らかにした[2]。これらの結果を統合することで、可視光応答型光触媒における欠陥耐性の本質を明らかにする。

2. 実験方法

時間分解過渡吸収分光測定は、自作の広帯域分光装置を用いて行った。本研究では、可視から中赤外に至る広い波長領域を時間分解で観測することにより、光励起電子および正孔のエネルギー状態とトラップ挙動を統一的に解析することを目的とした。

マイクロ秒～ミリ秒領域の測定では、粉末光触媒を CaF_2 基板上に固定し、Nd:YAG レーザーの高調波 (266 または 355 nm、パルス幅 6 ns) で励起した。可視・近赤外域 ($25000\sim6000\text{ cm}^{-1}$) はハロゲンランプを光源とし、Si および InGaAs フォトダイオードで検出した。中赤外域 ($6000\sim1000\text{ cm}^{-1}$) は MoSi_2 コイルを赤外光源とし、MCT 検出器により検出した。これにより、電子トラップおよび正孔トラップに対応する吸収を同一条件で観測した。

フェムト秒～ピコ秒領域の測定には、チタンサファイヤ再生増幅器 (パルス幅 90 fs、繰り返し 1 kHz) を用い、128 チャンネル MCT アレイ検出器で検出した。これにより、光励起直後のキャリア生成および初期トラッピング過程を評価した。

$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ はフラックス法、 BiOCl は水熱合成法により調製した。タンタル系触媒については、 Ta_2O_5 の NH_3 雰囲気下での段階的窒化により TaON および Ta_3N_5 を合成し、ペロブスカイト型酸窒化物 ATaO_2N ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) は対応する前駆体酸化物の窒化により得た。助触媒として Pt、Rh、 RuO_2 、 CoO_x を光還元法または含浸法により担持した。

第一原理計算は VASP コードを用い、HSE06 ハイブリッド汎関数により実施した。これにより、欠陥準位および伝導帯構造と電子トラップの関係を解析した。

3. 電子トラップの制御：伝導帯工学による欠陥耐性 CBM の構築

3.1 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ と BiOCl の光触媒活性の比較

$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ (Fig. 1) と BiOCl はいずれも $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ スラブと Cl-層の交互積層構造を有する

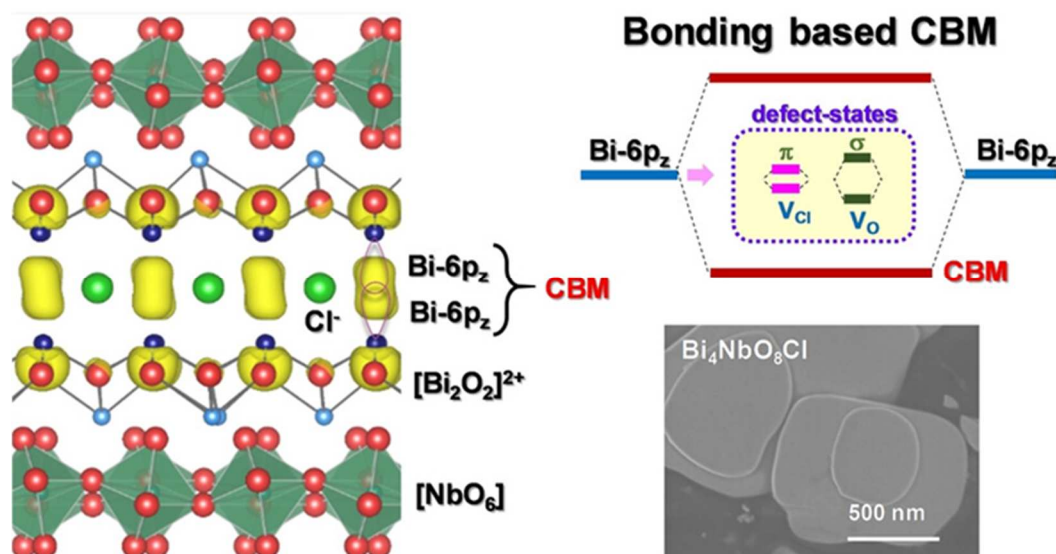


Fig. 1 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ の結晶構造と結合性軌道に基づく伝導帯底 (CBM) の設計概念。
アニオン空孔が形成されても深い電子トラップ準位が形成されない。

が、光触媒活性には顕著な差がある。 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ は BiOCl の約 3300 倍の量子効率で水素を発生させる (350 nm 照射時、AQE: 6.6% vs. < 0.002%) [1,6]。一方、酸素発生活性の差は約 7 倍に留まる。さらに、Rh 助触媒を最適化すると、この差はさらに拡大し、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ は BiOCl の約 8000 倍の水素発生活性を示す[6] (235.6 vs. 0.03 $\mu\text{mol h}^{-1}$)。

CBM がより低い $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ が水素発生において圧倒的に優れるという結果は、単純な熱力学的還元力の差では説明できない。一般に、CBM の位置は光励起電子の還元力を決定するが、本系ではそれよりも、電子のトラップ状態、移動度、さらには cocatalyst への電子移動過程といった動的要因が支配的であることを示唆している。

特に、水素発生活性のみが桁違いに向上している点は、光励起電子の挙動に本質的な違いが存在することを強く示している。このことから、両材料における電子トラップ状態の違いが活性差の起源であると考えられる。

3.2 過渡吸収分光法による電子トラップ状態の解析

そこで、この活性差の起源を時間分解過渡吸収分光法により詳細に調べた (Fig. 2)。 BiOCl では 25000~6000 cm^{-1} の広い波数範囲にトラップ電子による吸収が観測される。超高速測定の結果、自由電子 (2000 cm^{-1}) は励起直後に生成されるものの 100 ps 以内に約 1/20 まで急減衰し、一方でトラップ電子 (13000 cm^{-1}) は 50 ps 以降ほとんど減衰しない。すなわち、 BiOCl では大部分の光励起電子がピコ秒領域で深いトラップに捕捉され、マイクロ秒領域では自由電子がほぼ消失していることを示している[1]。また、吸収端の位置 (~5000 cm^{-1}) からトラップ深さは 0.6 eV 以上と見積もられ、深い電子トラップが支配的であることが明らかとなった。

対照的に、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ では 4000 cm^{-1} 以下に波数の減少とともに強度が増加する構造のない吸収が顕著に現れた。これは自由電子または浅くトラップされた電子に特徴的なスペクトルであり、 NaTaO_3 や Ga_2O_3 など高い水素発生活性を示す光触媒で共通して観測される挙動である[1,8]。さらに 1000 cm^{-1} (~0.1 eV) においても強い吸収が観測されることから、トラップ深さは 0.1 eV 以下と極めて浅いことが示された。超高速測定においても、自由電子 (2000 cm^{-1}) とトラップ電子 (13000 cm^{-1}) の減衰速度差は BiOCl に比べて極めて小さく、電子が長時間にわたり自由状態を維持していることが確認された。

以上の結果は、 BiOCl では深い電子トラップがキャリア挙動を支配しているのに対し、

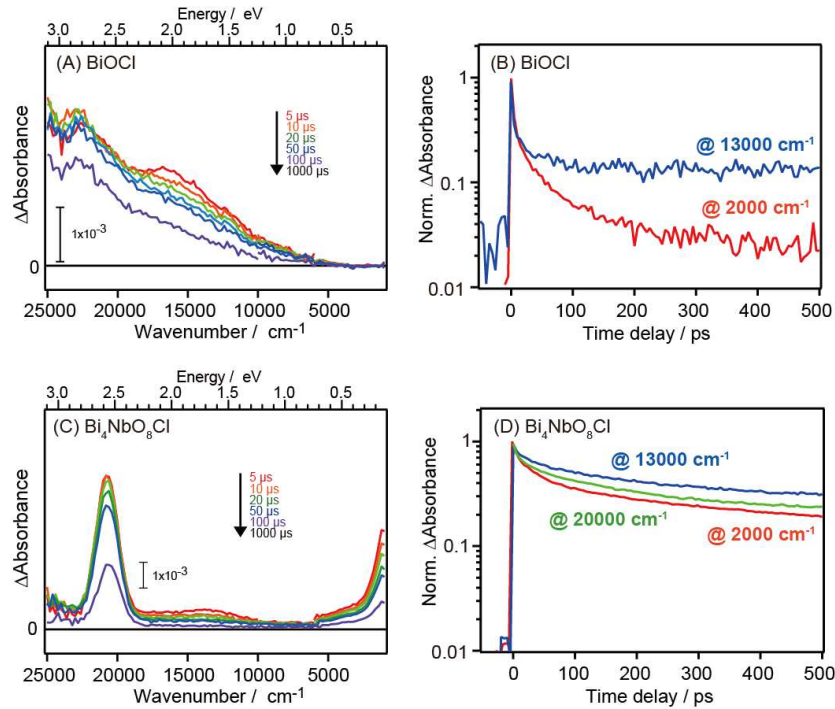


Fig. 2 BiOCl (A, B) および Bi₄NbO₈Cl (C, D) の過渡吸収スペクトル (A, C) とフェムト秒減衰曲線 (B, D)。BiOClでは自由電子が100 ps以内に急減衰するのに対し、Bi₄NbO₈Clでは自由電子が長寿命を維持する。

Bi₄NbO₈Clでは電子が深いトラップに捕捉されず自由状態を維持することを明確に示している。この違いが、水素発生活性における桁違いの差の直接的な起源であると考えられる。

さらに、欠陥の影響を直接検証するため、N₂雰囲気中 723 K で 1 時間の加熱処理により意図的に欠陥を導入した。その結果、BiOClでは 6000 cm⁻¹以下に深い電子トラップの増加が明確に観測された。一方、Bi₄NbO₈Clでは近赤外域にトラップ電子ピークは出現せず、欠陥導入後においても深い電子トラップが形成されないことが実証された[1]。この結果は、Bi₄NbO₈Clが欠陥存在下においても電子が深い失活状態に捕捉されない電子構造を有することを直接的に示している。

3.3 DFT 計算による電子トラップの構造的起源

DFT 計算により、前節で観測された電子トラップ挙動の違いの構造的起源を明らかにした。BiOClでは、塩素空孔 (V_{Cl}) の電荷遷移準位 $\varepsilon(+1/0)$ は CBM 直下に位置し、浅いトラップのみを形成する。これは、V_{Cl}では4つの Bi-6p ダングリングボンドが横方向に並び、 π 結合的にしか再混成できないためである。一方、酸素空孔 (V_O) の電荷遷移準位 $\varepsilon(+2/0)$ は CBM の約 1.5 eV 下方に位置し、2つの電子を同時に捕捉する negative-U 挙動を伴う深いトラップが形成される[1]。これは、V_Oでは4つの Bi-6p ダングリングボンドが対面配置をとり、 σ 結合的に強く再混成するためであり、その結果、トラップ準位のエネルギーが大きく低下する。

対照的に、Bi₄NbO₈Clでは V_{Cl}のトラップ深さは CBM 下約 0.2 eV と浅く、NbO₆八面体内の V_O (V_{O5-8}) においても CBM 下 0.1 eV 以下の極めて浅いトラップしか形成されない。[Bi₂O₂]²⁺層内の V_O (V_{O1-4}) では σ 結合的に再混成が起こるにもかかわらず、トラップ深さは CBM 下 0.3 eV 以下に抑えられている。この結果は、Bi₄NbO₈Clではダングリングボンドの再混成様式に関わらず、深いトラップが安定化されないことを示している。

この決定的な違いは、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ の伝導帯構造に由来する。 BiOCl では二重の Cl 層が $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ スラブ間に介在するため、Bi-6p_z 軌道は孤立している。一方、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ では単一の Cl 層のみが介在し、隣接スラブ間で Bi-6p_z 軌道が直接対面して層間混成を形成する。この混成により結合状態と反結合状態に分裂し、結合状態が CBM を構成する「結合性軌道に基づく CBM」が形成される (Fig. 1) [1,5]。このような CBM の低エネルギー化により、ダングリングボンド由来の欠陥準位は相対的に浅くなり、深い電子トラップの形成が抑制される。

以上の結果は、3.2 節で観測された電子の長寿命化および浅いトラップ挙動が、結合性 CBM に起因する電子構造により支配されていることを示している。すなわち、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ では欠陥が形成されても深い電子トラップが安定化されない電子構造が実現されており、これが高い水素発生活性の本質的要因である。

さらに、 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ や $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ についても同様の解析を行った結果、 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ スラブ間距離のみならず、Bi 原子の相対配置、すなわち Bi-6p_z 軌道の整列度が CBM の結合性を支配する重要な因子であることが明らかとなった。

4. 正孔トラップの制御：格子緩和と電子遮蔽の競合

4.1 正孔トラップの分光学的評価法

過渡吸収分光法において正孔トラップの性質を正しく評価するためには、電子トラップとの本質的な違いを理解することが重要である。電子トラップでは、吸収エネルギーがトラップ深さの良い近似となり、浅いトラップは赤外域に、深いトラップは可視域に吸収として現れる。一方、正孔トラップでは、光学遷移エネルギー (ΔE_{opt}) は断熱トラップ深さ (ΔE_{trap}) と格子再配置エネルギー (λ) の和で表されるため、吸収エネルギーからトラップ深さを直接評価することはできない。

このため、正孔トラップの深浅は吸収エネルギーではなくスペクトル形状に反映される。すなわち、格子緩和が小さい浅い正孔トラップはバンド端近傍にシャープな吸収を与え、格子緩和が大きい深い正孔トラップは広くブロードなサブバンドギャップ吸収を与える。したがって、正孔トラップの深さを評価する上で最も重要な分光学的指標は吸収エネルギーではなく、スペクトルの線幅 (FWHM) である [2,9,10]。

4.2 Type A：紫外応答型酸化物における深いポーラロン型正孔トラップ

ここではまず、 Ta_2O_5 やルチル TiO_2 に代表される紫外応答型酸化物の過渡吸収スペクトルを調べた (Fig. 3B, Fig. 4B)。これらの材料では、可視～近赤外域に $\text{FWHM} > 0.8 \text{ eV}$ ($> 6000 \text{ cm}^{-1}$) の極めてブロードで構造のない正孔吸収が観測される。 Ta_2O_5 では、5 μs におけるスペクトルのカーブフィッティングにより、 24300 cm^{-1} および 13000 cm^{-1} にそれぞれトラップ正孔とトラップ電子に対応する 2 成分が分離された [2,8]。このような広いスペクトル線幅は、正孔が強く局在化した状態にあることを示している。

このブロードな正孔吸収は、 O^{2-} イオンの低い分極率 ($\alpha \approx 1.5 \text{ \AA}^3$) に起因する小ポーロン形成の典型的特徴である (Scheme 1A) [9,10]。正孔が O 種として酸素サイトに局在化すると、剛直な酸素電子雲では局在した正電荷を十分に遮蔽できないため、金属-O 結合の弱化と周囲金属カチオンの外方変位を伴う大きな格子緩和が誘起される。この大きな格子変位 (配位座標における大きな ΔQ) により、光学遷移はフランク・コンドン原理に従って多数の振動励起状態を経由し、結果としてブロードな吸収包絡線を与える。

重要な点は、光学遷移エネルギー (ΔE_{opt}) が断熱トラップ深さ (ΔE_{trap}) と格子再配置エネルギー (λ) の和であるため、深くトラップされた正孔であっても必ずしも酸化力が低下するわけではないという点である。このような深いポーラロン型正孔トラップは、紫外応答型酸化物における標準的なモデルとして理解されてきた。

一方で、このような大きな格子緩和を伴う深いトラップは、可視光応答型光触媒で観

測されるシャープな正孔吸収とは本質的に異なっており、従来モデルでは説明できない挙動の存在を示唆している。

4.3 Type B : 酸窒化物における浅い正孔トラップ—アニオン分極率による制御

タンタル系酸窒化物の段階的窒化シリーズ ($\text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{TaON} \rightarrow \text{Ta}_3\text{N}_5$) を系統的に調べた (Fig. 3)。拡散反射スペクトル (DRS) は、窒化の進行に伴い吸収端が $\sim 320 \text{ nm}$ から $\sim 550 \text{ nm}$ (TaON)、さらに $\sim 650 \text{ nm}$ (Ta_3N_5) へと系統的にレッドシフトし、N 2p 軌道の導入によるバンドギャップ狭窄を反映する[11]。

過渡吸収スペクトルは、窒化の進行に伴い劇的に変化する。 Ta_2O_5 では Type A に特徴的なブロードな吸収が観測されるのに対し、 TaON ではトラップ正孔 ($25000 \sim 18000 \text{ cm}^{-1}$) とトラップ電子 ($18000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$) がより明確に分離される。さらに Ta_3N_5 では、 $18000 \sim 15000 \text{ cm}^{-1}$ に $\text{FWHM} \approx 0.25 \sim 0.30 \text{ eV}$ の極めてシャープな正孔吸収ピークが出現する。特に重要な点は、窒化の進行およびバンドギャップの狭窄に伴い、この正孔吸収ピークがバンド端に追従して系統的にレッドシフトすることである。この挙動は、正孔が独立した欠陥準位ではなく、価電子帯端に結びついた状態として存在していることを強く示している。

この正孔吸収が反応に寄与する活性種であることは、 CoO_x 助触媒の担持により確認された (Fig. 3E) [2,7]。 CoO_x を担持すると、正孔吸収 ($18000 \sim 15000 \text{ cm}^{-1}$) は著しく減少し、同時に伝導帯電子の吸収 ($< 4000 \text{ cm}^{-1}$) が増大する。さらに約 13000 cm^{-1} に新たな吸収が出現し、これは CoO_x による正孔捕捉に伴う Co^{3+} の d-d 遷移に帰属される。これらの結果は、観測された正孔状態が表面反応に直接関与することを示している。

同様の傾向はペロブスカイト型酸窒化物 ATaO_2N ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) においても確認された (Fig. 4) [12]。A サイトカチオンのイオン半径の増大に伴いバンドギャップは系統的に狭窄し、それに対応して正孔吸収ピークもバンド端に追従してレッドシフトする。 CaTaO_2N ($23000 \sim 19000 \text{ cm}^{-1}$)、 SrTaO_2N ($20000 \sim 15000 \text{ cm}^{-1}$)、 BaTaO_2N ($17000 \sim 14000 \text{ cm}^{-1}$) のいずれにおいても、 $\text{FWHM} \approx 0.25 \sim 0.30 \text{ eV}$ のシャープな吸収が維持されており、このような正孔状態が酸窒化物において普遍的に現れることが示された[2,12]。

Type B の物理的起源は、 N^{3-} イオンの高い分極率 ($\alpha \approx 2.2 \text{ \AA}^3$) にある (Scheme 1B)。正孔が N^{3-} サイトに局在化すると、高分極率の窒素電子雲が Ta-N 結合に沿って迅速に再分布し、局在した正電荷を効率よく遮蔽する。その結果、格子緩和の駆動力が大きく低下し、構造変形は直近の配位殻に限定される。配位座標における変位 (ΔQ) が小さいため、フランク・コンドン包絡線は狭くなり、シャープな吸収スペクトルを与える。

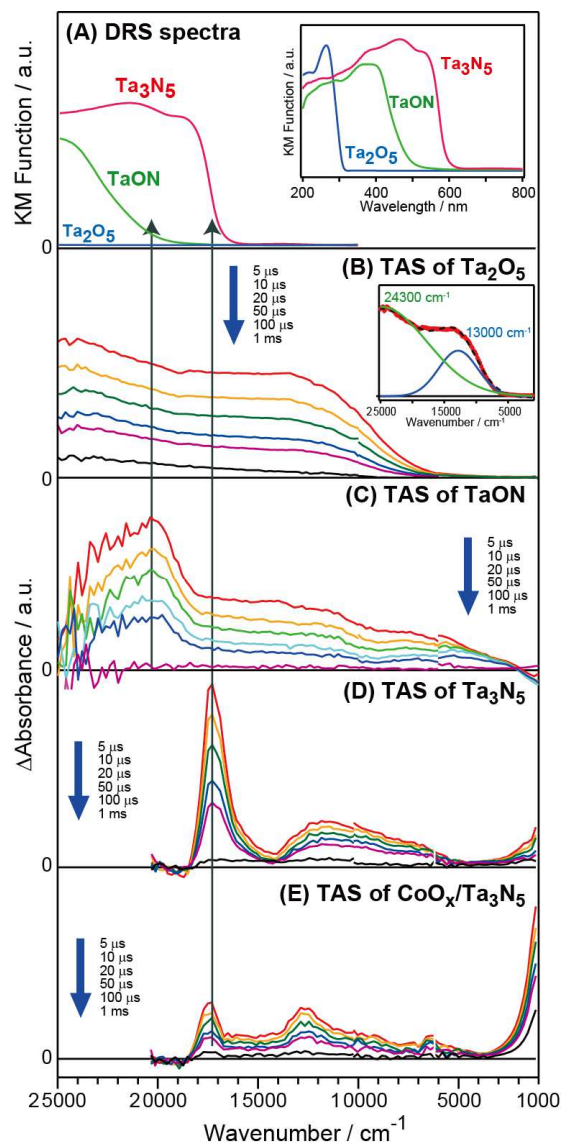


Fig. 3 タンタル系窒化シリーズの分光特性。(A) DRS、(B) Ta_2O_5 、(C) TaON 、(D) Ta_3N_5 、(E) $\text{CoO}_x/\text{Ta}_3\text{N}_5$ の過渡吸収スペクトル。窒化に伴い正孔吸収がバンド端近傍でシャープ化する。

このメカニズムにより、正孔は深い中間ギャップ準位としてではなく、価電子帯端に結びついた局在的な状態として存在する。すなわち、**Type B** は、正孔が深いトラップに陥ることなく反応性を維持する電子構造を実現した状態であり、可視光応答型光触媒における欠陥耐性の起源を説明する本質的機構である。

4.4 Type C : d-p 混成酸化物における正孔の空間的非局在化

Type B で見出された浅い正孔トラップの普遍性を検証するため、可視光応答型酸化物 WO_3 、 BiVO_4 、 Fe_2O_3 について系統的に調べた (Fig. 5)。比較のため、紫外応答型酸化物であるルチル TiO_2 (**Type A**) も測定した。

これら 3 種の可視光応答型酸化物は、 O^{2-} のみから構成されるにもかかわらず、バンド端近傍に $\text{FWHM} \approx 2000 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 0.25 \sim 0.30 \text{ eV}$) のシャープな正孔吸収を示す。吸収ピーク位置は WO_3 ($\sim 15000 \text{ cm}^{-1}$)、 BiVO_4 ($\sim 17500 \text{ cm}^{-1}$)、 Fe_2O_3 ($\sim 14000 \text{ cm}^{-1}$) であり、バンドギャップの減少に伴い系統的にレッドシフトする[2]。このような分光学

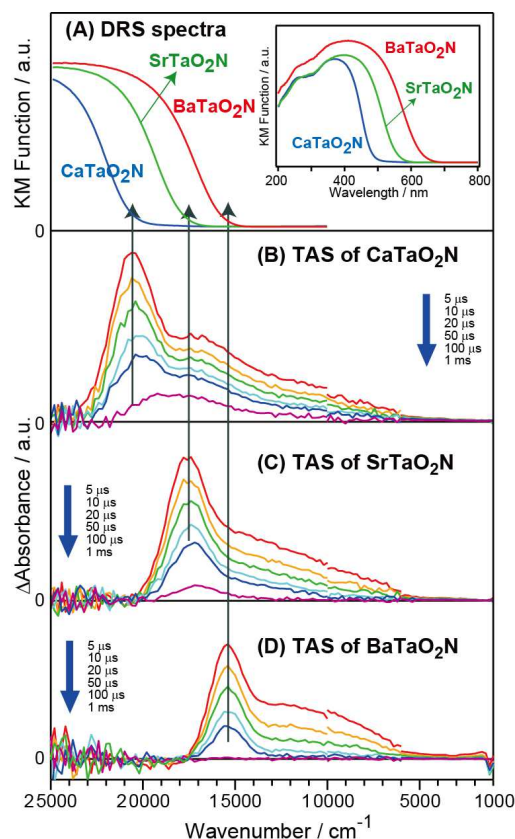


Fig. 4 ATaO₂N シリーズの分光特性。(A) DRS、(B) CaTaO₂N、(C) SrTaO₂N、(D) BaTaO₂N の過渡吸収スペクトル。バンドギャップの狭窄に伴い正孔吸収が系統的にレッドシフトする。

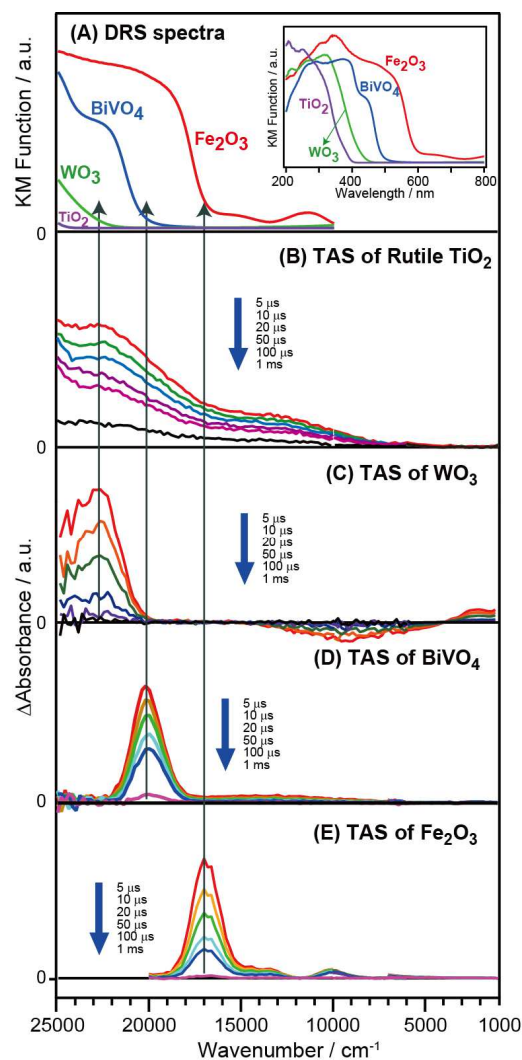
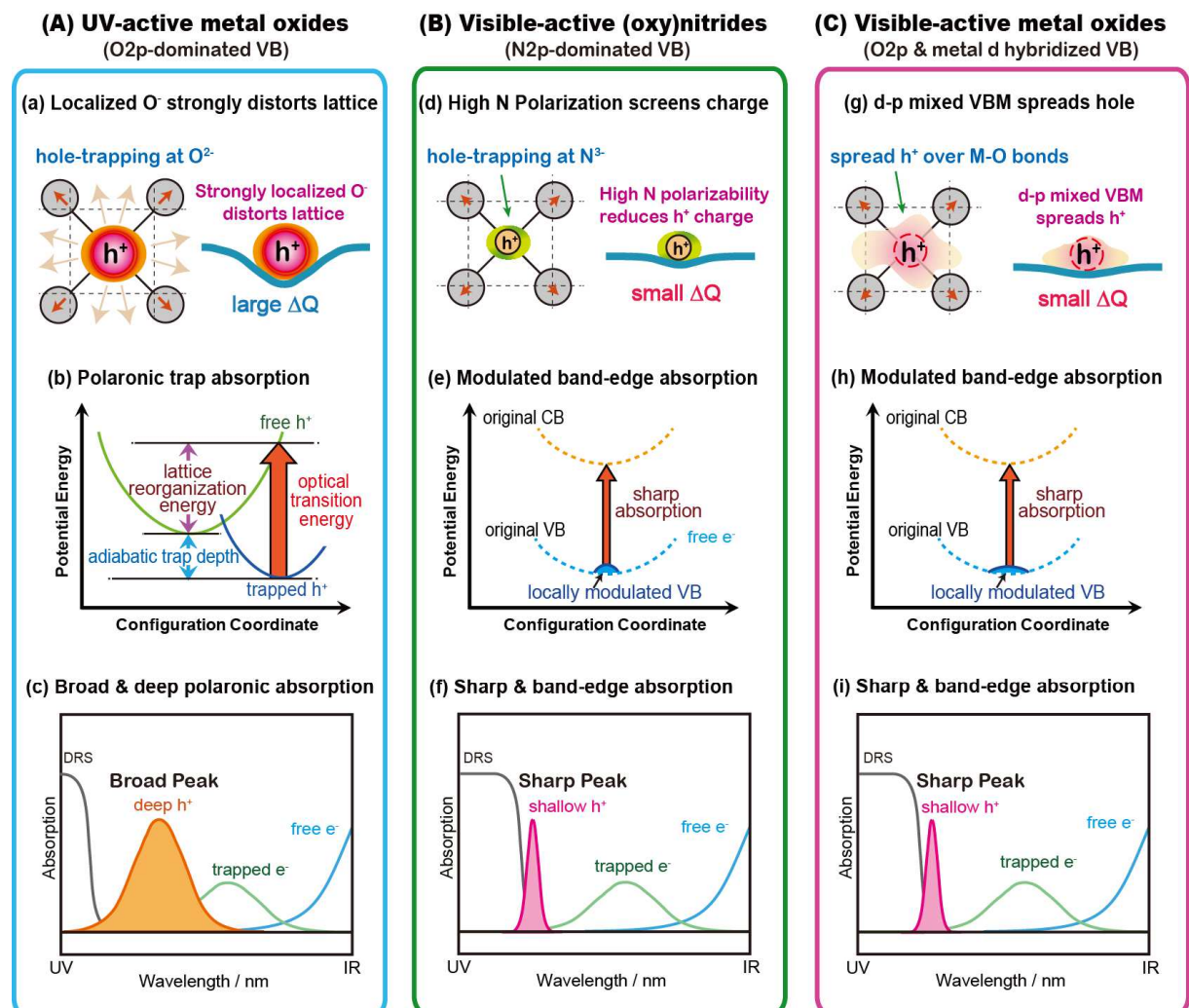


Fig. 5 可視光酸化物の分光特性。(A) DRS、(B) ルチル TiO_2 (**Type A**)、(C) WO_3 、(D) BiVO_4 、(E) Fe_2O_3 の過渡吸収スペクトル。 TiO_2 のブロードな吸収 (**Type A**) に対し、可視光酸化物はバンド端近傍にシャープな正孔吸収を示す (**Type C**)。

的特徴は酸窒化物 (Type B) と類似しているが、その物理的起源は本質的に異なる。

Type C の物理的起源は、価電子帯頂上における金属 d 軌道 (あるいは Bi 6s 孤立電子対) と酸素 2p 軌道の強い混成にある (Scheme 1C)。WO₃では W 5d(t_{2g})と O 2p の混成、BiVO₄では Bi 6s 孤立電子対と V 3d/O 2p の混成、Fe₂O₃では Fe 3d と O 2p の混成が、それぞれ価電子帯頂上に共有結合性を付与している。この結果、光励起正孔は単一の酸素サイトに局在化するのではなく、複数の金属-酸素結合にわたって空間的に広がる。この空間的非局在化により、正孔の実効電荷密度が低下し、電子-格子相互作用が弱まる。その結果、深い格子緩和型小ポーラロンの形成が抑制され、正孔はバンド端近傍に維持される。

Type B と Type C は、前者がアニオン分極率による電子的遮蔽、後者が正孔の空間的非局在化という異なる微視的機構に基づくが、いずれも格子緩和を抑制することで正孔をバンド端近傍に維持するという点で共通している。このことは、可視光応答を実現する電子構造そのものが、同時に深い正孔トラップの形成を抑制する内在的な欠陥耐性を与えることを意味する[1,2]。すなわち、Type B および Type C は、異なる機構により同一の結果を実現する欠陥耐性の 2 つの実現様式である。



Scheme 1 正孔トラップの3種類の模式図。(A) Type A: 紫外型酸化物における深い小ポーラロン形成。(B) Type B: 酸窒化物における高いアニオン分極率に起因する浅いバンド端近傍の正孔状態。(C) Type C: 可視光型酸化物における d-p 混成による正孔の空間的非局在化。各類型について、格子変形 (上段)、配位座標ダイアグラム (中段)、過渡吸収スペクトルの特徴 (下段) を示す。

4.5 正孔トラップ制御の設計原理

以上の結果から、深い正孔トラップの形成を抑制するための設計原理は、主に 2 つの電子構造パラメータにより記述できることが明らかとなった。第一はアニオン分極率である。 $F^- < O^{2-} < N^{3-} < Cl^- < S^{2-} < Br^- < I^-$ の順に分極率が増大し、局在した正電荷に対する電子的遮蔽が強化される。その結果、格子緩和の駆動力が低下し、深い正孔トラップの形成が抑制される。第二は金属-アニオン間の $d-p$ 混成の強さである。価電子帯頂上の共有結合性が高いほど、正孔は空間的に非局在化し、自己トラッピングが抑制される。

これら 2 つの因子は、それぞれ電子的遮蔽および空間的非局在化という異なる機構を通じて格子緩和を抑制し、結果として正孔をバンド端近傍に維持する。このような電子構造を有する材料では、欠陥が存在しても正孔が深い失活状態に捕捉されず、高い酸化活性が維持される。したがって、アニオン分極率および $d-p$ 混成の協働的制御は、可視光応答型光触媒における欠陥耐性を実現するための基本設計指針である。

5. 欠陥耐性の統一的理解

電子トラップの制御（第 3 章）と正孔トラップの制御（第 4 章）の結果を統合すると、可視光応答型光触媒における欠陥耐性は、電子構造によって統一的に理解できる。電子側では、結合性軌道に基づく **CBM** の形成により、アニオン空孔に起因する深い電子トラップが抑制される。一方、正孔側では、高いアニオン分極率および/または強い $d-p$ 混成により格子緩和が抑制され、深い正孔トラップの形成が防がれる。

すなわち、欠陥耐性とは、結晶欠陥が存在しても光励起キャリアが深い失活状態に捕捉されず、反応に寄与可能な状態を維持することにより、光触媒活性の低下を伴わない性質である。重要な点は、可視光応答を可能にする電子構造そのものが、同時に欠陥耐性を付与するという内在的関連性である。可視光吸収を実現するためのアニオン置換や $d-p$ 混成の強化は、正孔の深いトラッピングを抑制し、また、層状構造における結合性 **CBM** の形成は電子トラップを抑制する。このように、可視光応答と欠陥耐性は独立した要素ではなく、同一の電子構造により同時に実現される。

この知見は、高効率光触媒材料の設計において、「可視光吸収の拡大」と「欠陥耐性の向上」を同時に達成する統合的設計戦略の基盤を与えるものである。

6. 結論

本研究では、時間分解過渡吸収分光法と **DFT** 計算を用いて、可視光応答型光触媒における欠陥耐性の起源を「電子トラップの制御」と「正孔トラップの制御」の 2 つの観点から統一的に解明した。電子トラップに関しては、 Bi_4NbO_8Cl において $[Bi_2O_2]^{2+}$ スラブ間の $Bi-6p_z$ 軌道の層間混成により結合性 **CBM** が形成され、アニオン空孔に起因する深い電子トラップが抑制されることを示した。正孔トラップに関しては、紫外応答型酸化物（**Type A**）、酸窒化物（**Type B**）、 $d-p$ 混成可視光酸化物（**Type C**）の 3 類型を確立し、それぞれ格子緩和の大きさの違いにより正孔トラップの深さが決定されることを明らかにした。

これらの結果から、欠陥耐性の本質は、結晶欠陥が存在しても光励起キャリアが深い失活状態に捕捉されず、反応に寄与可能な状態を維持する電子構造にあることが明らかとなった。この知見は、可視光吸収の実現に関わる電子構造設計が、同時に欠陥耐性の発現をも規定することを示しており、可視光応答性と高耐久性を両立する光触媒材料の設計に向けた新たな指針を提供する。

7. 謝辞

本研究は、公益財団法人日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて実施されたも

のです。本助成会による多大なるご支援により、本研究の着想を具現化し、意義深い成果を得ることができました。ここに深く感謝の意を表します。また、本研究の一部は、JSPS 科研費 (24H00485, 24K21809, 25H01674) および JSPS 地域中核・特色ある研究大学強化促進事業 (J-PEAKS, JPJS00420230010) の助成を受けて行われました。この場をお借りして関係者の皆様方に感謝致します。

8. 参考文献

- [1] “Conduction Band and Defect Engineering for the Prominent Visible-Light Responsive Photocatalysts” A. Yamakata, K. Kato, T. Ogawa, K. Ogawa, M. Ogawa, D. Kato, C. Zhong, A. Kuwabara, R. Abe, H. Kageyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 64, e202419624 (2025).
- [2] “Shallow Hole Trapping and Intrinsic Defect Tolerance in Visible-Light Photocatalysts: The Role of Lattice Relaxation and Electronic Screening” A. Yamakata, J. J. M. Vequizo, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, 148, in press (2026).
- [3] “Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting” A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 253-278 (2009).
- [4] “Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity” T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, Y. Goto, T. Nakashima, Y. Mahara, R. Kobayashi, S. Okunaka, T. Minegishi, K. Minegishi, T. Yamada, K. Domen, *Nature*, 581, 411-414 (2020).
- [5] “Oxysulfide $\text{BaY}_2\text{Si}_2\text{S}_2\text{O}_5$: A Novel Visible-Light-Responsive Photocatalyst for Water Oxidation” H. Fujito, H. Kunioku, D. Kato, H. Suzuki, M. Higashi, H. Kageyama, R. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 2082-2085 (2016).
- [6] “Manipulation of charge carrier flow in $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ nanoplate photocatalyst with metal loading” K. Ogawa, R. Sakamoto, C. Zhong, H. Suzuki, K. Kato, O. Tomita, K. Nakashima, A. Yamakata, T. Tachikawa, A. Saeki, H. Kageyama, R. Abe, *Chem. Sci.*, 13, 3118-3128 (2022).
- [7] “Active Sites and Mechanism of Photocatalytic Water Oxidation on BiVO_4 Photocatalysts” A. Yamakata, M. Kawaguchi, N. Nishimura, T. Minegishi, J. Kubota, K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, 118, 23897-23906 (2014).
- [8] “Distinctive Behavior of Photogenerated Electrons and Holes in Anatase and Rutile TiO_2 Powders” A. Yamakata, J. J. M. Vequizo, H. Matsunaga, *J. Phys. Chem. C*, 119, 24538-24545 (2015).
- [9] “Small-polaron hopping in magnetic semiconductors” D. Emin, *Phys. Rev. B*, 48, 13691-13702 (1993).
- [10] “Polarons in materials” C. Franchini, M. Reticioli, M. Setvin, U. Diebold, *Nature Reviews Materials*, 6, 560-586 (2021).
- [11] “Conduction and Valence Band States of Ta_3N_5 : A Photocatalyst for Water Oxidation under Visible Light” W. J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, K. Matsumoto, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, 107, 1798-1803 (2003).
- [12] “Effect of sintering temperature on the photocatalytic activity of Ta_3N_5 for water oxidation under visible light irradiation” M. Higashi, R. Abe, T. Ishikawa, T. Takata, B. Ohtani, K. Domen, *Chem. Phys. Lett.*, 452, 120-123 (2008).