

# リバイスドローンペアモデルで説明される6s電子と2p電子の相互作用によるバンドギャップの縮小と可視光応答光触媒特性の発現

岡 研吾<sup>\*,†</sup>・野間直樹<sup>\*\*</sup>・岩崎光伸<sup>\*</sup>

\*近畿大学理工学部応用化学科 大阪府東大阪市小若江3-4-1 (〒577-8502)

\*\*近畿大学共同利用センター 大阪府東大阪市小若江3-4-1 (〒577-8502)

† Corresponding Author, E-mail: koka@apch.kindai.ac.jp

(2022年10月27日受付, 2022年12月5日受理)

## 要 旨

PbやBiなど、6s軌道に電子をもつ元素は、ほかの元素には見られないような特異的な振る舞いを示す。そのうちの一つに、リバイスドローンペアモデルで説明される6s軌道電子と酸素の2p軌道の相互作用が挙げられる。本論文においては、リバイスドローンペアモデルで説明される軌道相互作用によるバンドギャップの縮小、およびそれともなう可視光応答光触媒特性の発現など、色にまつわる機能についてご紹介したい。

キーワード：可視光応答光触媒、酸フッ化物、鉛、ビスマス、リバイスドローンペア

## 1. 緒 言

酸化チタンに代表される固体光触媒材料は、太陽光資源の有効活用という観点から、現在においても精力的に研究されている<sup>1)</sup>。その中で、長年、大きな課題となっているのが、可視光に応答する高性能な光触媒の開発である。酸化チタンは優れた光触媒材料としてよく知られているが、その価電子帯と伝導帯の間のバンドギャップは、高い活性を示すアナターゼ型酸化チタンで3.2 eVであり、このエネルギーを光の波長に換算すると、それぞれ388 nmである。おおよそ380 nm以下の波長の光が紫外線に分類されることから、アナターゼ型酸化チタンはほとんど可視光を吸収しないことがわかる。太陽光のスペクトルにおいて、もっとも強度が高いのは、可視光領域の成分である。よって、太陽光エネルギーの有効活用という観点からは、可視光応答性をもつことが強く望まれている。固体光触媒材料が可視光に応答するためには、可視光をよく吸収することが必要である。つまり、バンドギャップの大きさが、可視光領域に相当する必要がある。そして、その結果、可視光応答型の光触媒は色を呈することになる。また、単純にバンドギャップが小さければよいというわけではなく、価電子帯上端と伝導帯下端のエネルギーが、それぞれ十分な酸化力および還元力をもつエネ

ギー準位に位置している必要がある。水の光分解反応を例にとると、価電子帯上端は+0.82 V vs. NHE (pH=7) よりも正、伝導帯下端は-0.41 V vs. NHE (pH=7) よりも負の値であることが求められることが知られている。

現在までに、可視光応答型光触媒を開発するために、さまざまなアプローチが行われている。酸化チタンを例にとれば、表面に可視光応答性を示す材料を担持する、複合酸化物とすることによってバンドギャップを縮める、などの研究がなされている<sup>2)</sup>。そのようなアプローチの一つに、アニオンサイトを複数の異種アニオンで占有させる複合アニオン化合物がある<sup>3,4)</sup>。酸化チタンにおいては、酸素サイトを、より浅い2pレベルをもつ窒素で置換することにより、おもに2p軌道で構成される価電子帯の上端を上げ、バンドギャップを縮める研究が知られている<sup>5,6)</sup>。一方で、酸素サイトを、より深い2pレベルをもつフッ素で置換するアプローチは、バンドギャップの縮小には寄与しないと信じられてきた。よって、酸窒化物は可視光応答光触媒として精力的に研究されてきたが、酸フッ化物は、可視光応答光触媒としてほとんど注目されていなかった。

本解説記事では、可視光応答光触媒としてほとんど注目されてこなかった鉛とチタンを含む酸フッ化物で、可視光応答光触媒特性が観測されたことを紹介する<sup>7)</sup>。固体化学的な観点から、なぜバンドギャップの縮小が起こったのか、それがリバイスドローンペア (Revised Lone Pair, RLP) モデルで説明される6s軌道と2p軌道の相互作用<sup>8)</sup>で理解できることを解説する。また、それと合わせて、PbやBiといった6s軌道に電子をもつ元素の特性を活かすアプローチが、バンドギャップの縮小および可視光応答性の発現に有効であることを紹介する。

## 2. 鉛とチタンを含む酸フッ化物の結晶構造

筆者は、これまで、鉛とチタンを含む酸フッ化物の研究を



【氏名】 おか けんこ  
【現職】 近畿大学理工学部応用化学科 講師  
【趣味】 音楽鑑賞  
【経歴】 2009年日本学術振興会特別研究員 (DC2)、2010年京都大学理学研究科博士課程修了、博士 (理学)、同年日本学術振興会特別研究員PD、同年東京工業大学応用セラミックス研究所特任助教、2014年中央大学理工学部助教、2019年近畿大学理工学部講師、現在に至る。

【図表について】 電子ジャーナルサイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。https://www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai-char/ja/