

ゼオライトの細孔を利用した光化学反応と 光触媒反応の制御

山下 弘巳・安保 正一

大阪府立大学工学部応用化学科 ☎593 堺市学園町 1-1

(1996年2月26日受理)

Control of Photochemical and Photocatalytic Reactions in Zeolite Micro-Cavities

Hiromi YAMASHITA and Masakazu ANPO

Department of Applied Chemistry, Osaka Prefecture University
1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 593

(Received February 26, 1996)

ゼオライトの細孔は、分子の配向と配列が制御され異方性を有するマイクロ空間環境場であり、しかもイオン交換能を有する。ゼオライト種や交換カチオン種を選択することで、細孔内の静電場や空間体積などの分子環境場を任意に制御できる。このゼオライト細孔の持つユニークな特徴を利用して細孔内の吸着分子の光化学反応場の制御と光触媒の設計が試みられている。

1. はじめに

固体表面に吸着した分子の吸収や発光(ケイ光, リン光)などの光物理化学的挙動とその後の光化学反応過程は、気相や液相の均一分散系の場合と大きく異なる¹⁻³⁾。これは、吸着分子が固体表面の物理的・化学的性質の影響を受け、その電子状態や立体配置が均一系の場合と比べ大きく変化するためである。このような固体表面という不均一な分子集合系での光化学過程は、写真技術・ホトレジスト技術・複写技術・光CVDや光触媒による太陽光エネルギーの変換と貯蔵などにも関連するものである。

不均一な分子集合系での光化学反応で用いられる固体表面は、1) 吸着分子に秩序だった反応環境を与えるだけで、それ自身は直接反応には関与しない不活性表面(アルミカ, シリカなど)、2) 吸着分子との間で電子のやり取りをし光化学反応に関与する活性表面(酸化チタン, 硫化カドミウムなど)、に大別される。このような固体表面で起こる光化学的挙動を理解しその応用を試みるためには、固体表面と吸着分子との間でどのような相互作用が起こり、それが光化学反応過程にいかように影響するかを明

らかにする必要がある。

ゼオライトはアルミノシリケート結晶の1種であり、分子レベルで規制されたマイクロ細孔構造(数 nm 以下)を持つ⁴⁾。細孔構造や Si/Al 組成比が異なる多種多様のゼオライトが開発されており、細孔の大きさ・形状により分子ふるい効果を示すことも知られている。さらに、細孔内にイオン交換可能な金属カチオンサイトを含み、それらを他のカチオンで交換することにより、細孔内の空間体積や静電場などのマイクロ分子環境場を容易に制御することができる(表1)。ゼオライトの多くは、光化学反応に必要

表1 アルカリ金属カチオン交換Y-ゼオライトの細孔内の物理化学特性に与える金属カチオン種の影響

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Cation size (Å)	0.68	0.97	1.33	1.55	1.70
Electrostatic fields (V•Å ⁻¹)	2.1	1.3	1.0	0.8	0.6
Electrostatic potentials (e•r ⁻¹)	1.67	1.05	0.75	0.67	0.59
Magnitude of spin-orbital coupling (cm ⁻¹)	—	27	87	360	840
Space volume of cavities (Å ³)	834	827	807	796	781

な光を吸収することがなく、光化学的に不活性な表面を提供する。換言すれば、ゼオライトは規定されたマイクロ分子環境場を提供する反応容器(ホスト)としての役割のみを持つ。近年、ゼオライトのマイクロ細孔内を反応場とする吸着分子(ゲスト)の光化学反応の制御、および光触媒の設計と光触媒反応に関心が高まっている。

2. ゼオライト細孔内での光化学反応の制御

2.1 ゼオライト種による反応制御

ゼオライト細孔の空間幾何構造を利用して吸着分子の運動を制限することにより、光化学反応ルートを交通整理することができる⁹⁾。ゼオライト細孔内に吸着したスチルベンは、フォージャサイト(X-ゼオライト)のスーパーケージ内(～13Å)ではシス体でもトランス体でも立体的に存在が可能であるが、ペンタシル(ZSM-5)のチャネル接合部(～5.5Å)ではトランス体しか入れない。このためフォージャサイトの細孔内では、シス-トランス光異性化反応は進行するが、ペンタシルの細孔内ではトランス体の回転運動が阻止され光異性化は進行しない(図1)。このようにゼオライトの細孔空間の大きさの違いを利用することで、光化学反応の選択性を制御できる。

(n, π*)や(π, π*)光励起により進行するケトンの光分解反応では、反応場の環境に依存してα-位でのラジカル開裂(Norrish Type I)とγ-位水素の分子内移動を伴う反応(Norrish Type II)が進行する。ゼオライト細孔内では、液相・気相の均一系と比べ、Norrish Type I反応がより選択的に進行する⁹⁾。図2に各種ゼオライト細孔内に吸着した2-ペンタノンの光分解反応の結果を示す。細孔空間のより小さいゼオライトを用いるとType I/Type II反応比は顕著に増加し選択的にType I反応が起こる。これは、Type II反応は反応中間体としてのバルキーな六員環中間体の形

成を経由するが、細孔空間の小さなゼオライト細孔内では立体障害が大きく六員環中間体の形成が困難となり、Type II反応の収率が低下するためと考えられる⁷⁾。

2.2 交換金属カチオン種による反応制御

イオン交換によりゼオライト細孔内に各種の金属イオンを置換することで細孔内の静電場、空間体積、酸性質などを任意に変えることができる。交換アルカリ金属カチオン種による光化学反応への影響は詳細に検討され、特にLi⁺やNa⁺イオンなどのイオン半径の小さい軽原子とRb⁺やCs⁺イオンなどの重原子では、それぞれ異なった影響が見いだされている^{4,7,8)}。

(1) 静電的相互作用の影響

Li⁺やNa⁺イオンなどのイオン半径の小さいアルカリ金属カチオンで交換されたゼオライト細孔内では、高い極性(細孔内の極性: Li⁺ > Na⁺ > K⁺ > Rb⁺ > Cs⁺)が生じるとともに、カチオンと吸着有機分子との静電的相互作用が強くなる。その結果、芳香族化合物では対称性が崩れ対称性禁制な電子遷移による光吸収の強度が増加し、また、アセトフェノンなどの最低励起三重項状態は(n, π*)性から(π, π*)性に変化し、リン光の振動微細構造の消失と寿命が長くなる現象が見られる。一方、Li⁺やNa⁺イオン交換ゼオライト(X, Y)の細孔内でのアルキルケトンの光分解反応では、ケトンとカチオンの強い相互作用がType II反応の中間体形成に困難な配位構造を導き、選択的にType I反応が進行するようになる。

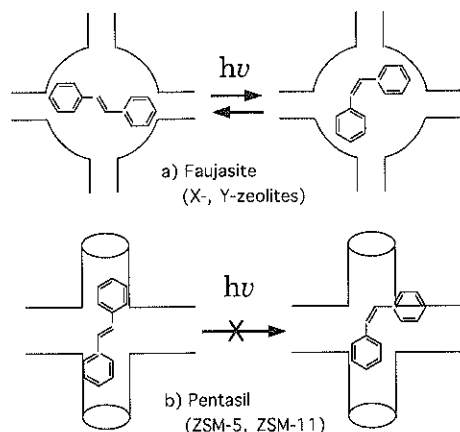
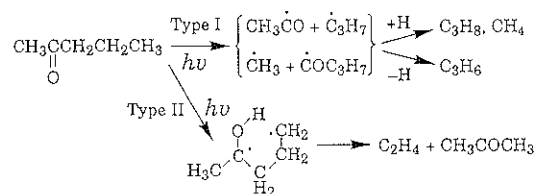


図1 ゼオライト細孔内でのスチルベンの光異性化反応

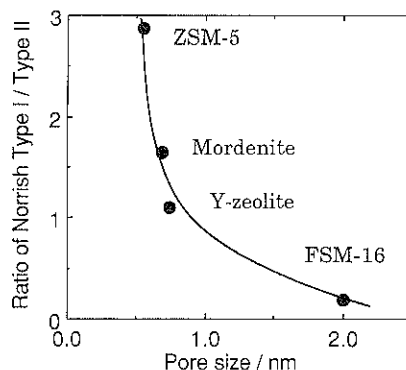


図2 各種ゼオライト細孔内での2-ペンタノンの光分解反応の選択性(Norrish Type I/II)に及ぼすゼオライト細孔径の影響

図3に示すように、各種アルカリ金属カチオン交換ZSM-5細孔内でのアルキルケトン(2-ブタノン, 2-ペンタノン)の光分解反応では、カチオンを Li^+ から Cs^+ へと換えることで反応収率が增加する⁷⁾。ZSM-5細孔内に吸着したアルキルケトンのIRスペクトルでは $\text{C}=\text{O}$ 基の伸縮に由来する2種類のIR吸収が観測され、また、リン光のdecayが2成分で解析できることから、ケトンの吸着は交換カチオンと直接相互作用した吸着種と、表面水酸基との水素結合による吸着種が存在すると考えられる。 Li^+ から Cs^+ への交換にともない、カチオンと相互作用した吸着種の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮吸収は高波数側へシフトし、リン光の強度は増加し寿命は長くなり、また、吸着ケトンの脱離温度は高くなることが観測される。これらの実験結果とケトン-カチオン分子系のab initio分子軌道計算による理論解析の結果に良い対応がみられ、カチオンとケトンの間には静電的相互作用が働き、その強さはイオン半径の小さい軽原子のカチオンほど強くなることが実験的にも理論的にも実証されている⁹⁾。これらの相互作用の変化が、図3の光反応の収率の変化をもたらすと考えられる。

(2) 重原子効果

質量の大きい Rb^+ 、 Cs^+ や TI^+ イオンがゼオライト細孔内に存在すると、重金属カチオンの存在に由来してスピン-軌道カップリングに外部重原子効果が作用し、ナフタレンやキサントン分子のケイ光収率が減少し、リン光収率の増加とその寿命が短くなる現象が見られる(図4)^{8,10)}。これは、ナフタレンやキサントンの励起状態でカチオンに起因する外部重原子効果が作用し、励起一重項から励起三重項状態への項間交差と励起三重項状態から基底状態への失活が促進されるためである。このようにゼオライト細孔内では外部重原子効果が顕著に現れることから、有機分子はカチオンと直接強い相互作用を

持つて吸着していると考えられる。また、“重原子効果”は光分解反応にも見られ、 Rb^+ や Cs^+ イオンが存在すると、励起三重項状態を経由する反応の収率が增加する。

(3) 酸性質の影響

交換カチオンの電気陰性度の違いにより、ゼオライト細孔内の表面水酸基の酸性や格子酸素の塩基性が変化する。各種アルカリ金属カチオン交換ZSM-5細孔内でのアルキルケトン(2-ブタノン, 2-ペンタノン)の光分解反応では、Norrish Type I反応の生成物分布に交換カチオンの影響が見られる。2-ペンタノンのType I反応で生成するプロパンとプロピレンは、ともに α -開裂により生じたプロピルラジカルを中間体とし、前者は表面水酸基から水素を引き抜くことにより、後者は逆に表面に水素を引き抜かれることにより生成する。図3に示すように、プロピレン生成の選択性は交換カチオンのイオン半径が Li^+ から Cs^+ へと増大するに従い著しく増加する。これは、カチオンを Li^+ から Cs^+ へと交換することにより、カチオンと隣接したゼオライトの格子酸素の負電荷が増加し塩基性が增加するために、プロピルラジカルからの水素引き抜き反応が促進されることによると考えられる。

ゼオライト細孔内に吸着したベンゾフェノンやベンジルフェニルケトンは、基底状態では不可能であるが、光励起状態でのみプロトン付加体を形成する。その容易さは表面水酸基に隣接する交換カチオン種に依存する。 Li^+ など交換カチオンの電気陰性度が高いと、細孔内の表面水酸基の酸性が上がり、ケトンが表面水酸基から容易に水素を H^+ として引き抜きプロトン付加体を形成しやすくなるためである¹¹⁾。

(4) 金属カチオンのサイズの影響

交換金属カチオン種の違いによるゼオライト細孔内の

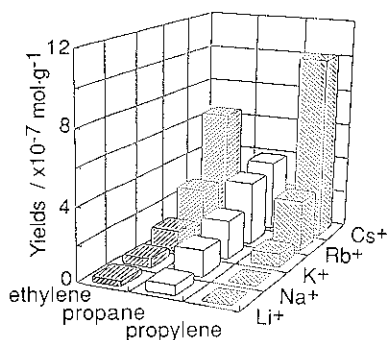


図3 各種アルカリ金属カチオン交換ZSM-5細孔内での2-ペンタノンの光分解反応の収率と生成物分布に及ぼすカチオン種の影響

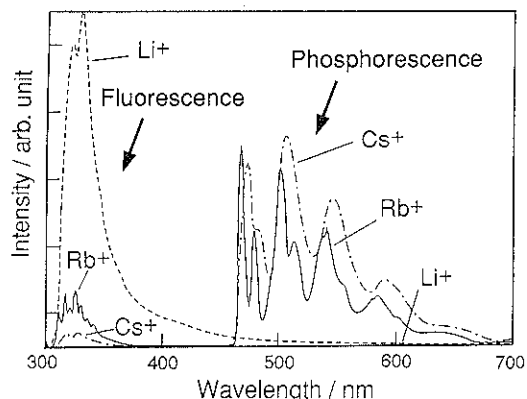


図4 各種アルカリ金属カチオン交換X-ゼオライト細孔内でのナフタレンのケイ光およびリン光スペクトルに及ぼすカチオン種の影響

空間体積の変化にともない光化学反応の生成物分布が変化する⁹⁾。 α -アルキルベンジルベンジルケトン(A-CO-B)の光分解, すなわち脱カルボニル反応で生じる2種のベンジルラジカル(A $\cdot$, B $\cdot$)から生成する3種の生成物AA, AB, BBの分布が, 交換カチオンのサイズに依存して変化する。均一系では, これら生成物の分布は統計力学的分布となるが, ゼオライト細孔内での分布はカチオン種に依存して, これから大きくずれる。大きなカチオンが細孔内に存在すると細孔内空間体積が減少し, 空間内でのラジカルの運動が抑制されるためであると考えられる。

2.3 その他の特徴

ゼオライト細孔内に吸着された有機分子では, 場合により, 発光スペクトルに励起波長依存性が観測されるように, ホストのゼオライトとゲストの分子は“微視的には不均一”であるという認識も必要であろう。最近, ケトンなどの各種有機化合物をゼオライト細孔内に吸着させた系で, レーザーフラッシュ光分解法により生じた短寿命ラジカル種の時間分解吸収スペクトル測定を行うことで, 吸着サイトの局所環境場(酸性質や極性など)の評価が検討されている³⁾。

また, ゼオライト細孔内では, 吸着分子によってはラジカルイオンが容易に生成し安定に存在できることが観察されている。例えば, 光照射で生成するジフェニルポリエンからのカチオンラジカルは, 液相系ではマイクロ秒の寿命であるのに対し, ZSM-5細孔内では数週間安定に存在する。ゼオライト細孔内でチオフェンから生成し安定に存在するカチオンラジカルを重合させることで, ゼオライト細孔内でしか得られない特異な形状のポリマーが合成されている⁹⁾。一方, ZSM-5細孔内に吸着したベンゼンを光照射すると, ZSM-5表面が電子のアクセプターとして働くために, カチオンラジカルが生成しやすいことなどが報告されており, 条件によっては, ゼオライト表面は必ずしも光化学的に不活性な表面とは言えない¹²⁾。

ゼオライト細孔内を反応場として分子のカプセル化も可能である。12員環のケトン(シクラノン)はX-ゼオライトのチャネルを通りスーパーケージ内に吸着する。これを光励起するとピラジカル中間体を経てかさ高い分子(シクロファン)をスーパーケージ内に形成するため, 封じ込むことができる¹³⁾。また, 光化学反応を利用した“ship-in-bottle”法ではないが, Y-ゼオライトのスーパーケージ内($\sim 13\text{\AA}$)に孔径($\sim 7\text{\AA}$)より大きいRu(bpy)₃²⁺錯体($\sim 12\text{\AA}$)が構築されている。Ru³⁺をイオン交換した後トリピリジルを配位させることで調製されたRu(bpy)₃²⁺は励起状態の寿命が長く, 細孔内にカプセル化されたこの錯体の光増感作用が期待される¹⁴⁾。

また, メチルピオロゲンなどの電荷媒体をゼオライト

細孔内に導入した後, 細孔内には入らない分子(ポルフィリン系の色素)をゼオライト外表面に光増感剤として吸着した系を光照射すると, ゼオライト細孔の外と内で長寿命の電荷分離状態を実現できる¹⁵⁾。色素からの励起電子をゼオライト細孔内の電子キャリアーに移行させ反応に用いることで, 可視光の利用が期待できる。

3. ゼオライト細孔内での光触媒の設計と光触媒反応

光触媒反応の作用機構の理解を深める観点からのみでなく, 光触媒の環境浄化への実用化を目指す上でも, 構造のWell-definedな触媒を利用した研究が重要である。これには触媒の形態の制御や規定された触媒構造と空間反応場が必要となるが, これらの条件を実現できる特殊反応場としてのゼオライト細孔内での光触媒の構築とそれによる各種の光触媒反応が試みられている。さらに, ゼオライト細孔には希薄な汚染物質を濃縮する効果もあり, 光触媒との組み合わせにより効率よい環境調和型の触媒系の設計が期待できる¹⁶⁻¹⁸⁾。

3.1 カルボニル錯体の固定化

細孔内に吸着した金属カルボニル錯体を光励起すると, 脱CO反応が起こり配位不飽和種や金属クラスターが固定化して形成される。吸着したFe(CO)₅, Mo(CO)₆, [Pt₃(CO)₆]₂などを前駆体に用いた光触媒の調製が検討されている。

3.2 金属イオン触媒

シリカやアルミナ表面に担持された金属イオンは, 容易に凝集するのに対し, ゼオライト細孔内にイオン交換担持された金属イオン(Cu⁺やAg⁺)は, 細孔内表面に高分散状態で固定化される。金属イオンの分散性は, ゼオライト種, Si/Al比や細孔内のイオン交換サイトの数と密度, 細孔の空間体積や幾何構造などに依存する。適度にイオン交換サイトが分散し細孔径の小さいZSM-5やモルデナイトの細孔内では, 孤立状態で高分散した金属イオン触媒が調製できることが, 触媒のEXAFS(図5), UV-VIS吸収, ホトルミネッセンス測定により確認されている¹⁶⁻¹⁸⁾。ゼオライト細孔内に固定化したCu⁺やAg⁺イオンは, 半導体光触媒とは異なった新しい内殻間電荷移動型励起種を形成し, 新規な光触媒活性を示す。ZSM-5細孔内に調製した孤立Cu⁺やAg⁺イオン種は, 常温でのNO_xのN₂やO₂への直接分解反応に対し高い光触媒活性を示す。特に, Ag⁺イオン触媒は酸素や水の共存下でも光触媒活性を保持し, NO_xをN₂に分解することから, 大気浄化用触媒として期待される。また, 希土類イオン(Pr³⁺, Eu³⁺など)についても光触媒特性が検討されている。

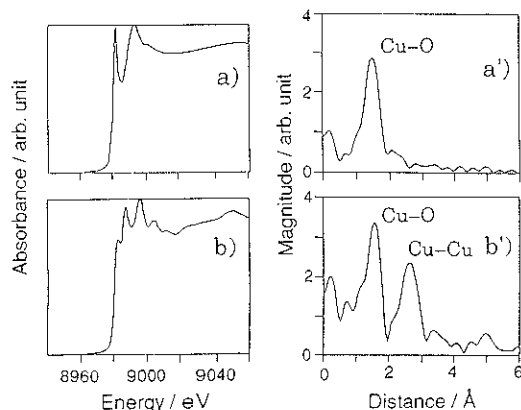


図5 銅(I)イオン/ゼオライト触媒のXANES(左)とFT-EXAFS(右)スペクトル。(a, a') Cu/ZSM-5, (b, b') Cu/Y-ゼオライト

3.3 超微粒子半導体触媒

(1) 硫化物触媒

半導体は粒子径が小さくなると量子サイズ効果を示し、光触媒としては高い反応性が現れる。このためゼオライト細孔空間を利用して超微粒子半導体を調製する試みがある¹⁹⁻²²⁾。細孔内に Cd^{2+} などをイオン交換後、硫化処理することで、 CdS などの硫化物触媒を調製できる。Y-ゼオライトを利用した場合では、 $13\text{\AA}$ よりも小さい粒子径の CdS 超微粒子が調製されている。 ZnS , PbS , CdSe 超微粒子などの調製が試みられている。

(2) 酸化物触媒

細孔径約 $20\text{\AA}$ のメソ細孔を有するゼオライトを利用して、細孔内に金属の原料塩を導入し焼成することで、粒子径がそろい、しかも量子サイズ効果を示す TiO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 などの超微粒子酸化物光触媒が調製されている²⁰⁾。

イオン交換やCVD法を利用すれば、ゼオライト細孔内に高分散状態の酸化Ti種やV種を容易に固定化できる^{19, 21, 22)}。これらの酸化物種は孤立した4配位構造を持ち、6配位であるバルク TiO_2 や V_2O_5 とは異なった局所構造を有する。バルク半導体触媒では、UV光照射により生成する電子と正孔はそれぞれ異なった表面サイトで光触媒反応に寄与するのに対し、これら孤立4配位構造の高分散酸化物種では、UV光照射により $(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)$ などの電荷移動型励起種が形成し、電子と正孔が隣接した共存状態で作用するため新規な光触媒活性を示す。

酸化チタンを光触媒とする CO_2 の水蒸気による還元固定化反応では、粉末バルク TiO_2 触媒上では主にメタンが生成するのに対して、図6に示すように、ゼオライト細孔内に固定化した高分散酸化Ti種上では、メタン、一酸化炭素、メタノールなどが生成し、生成物の分布と収率はゼオライト種により大きく異なる²⁰⁾。また、この触媒は

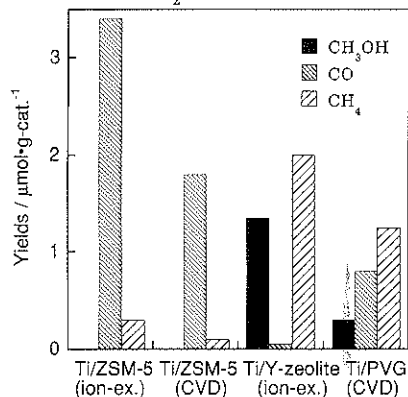
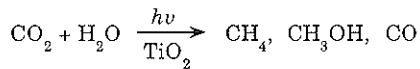


図6 各種固定化酸化チタン光触媒を用いた二酸化炭素の水による還元固定化反応における反応収率と生成物分布

NO の直接分解反応に対しても高い光触媒活性を示し、 N_2 や O_2 を生成し、主に N_2O を生成する粉末 TiO_2 と異なった光触媒活性を示す²²⁾。

また、ゼオライト骨格内にTiやVを組み込んだTi-シリカライトやV-シリカライト触媒では、酸化Ti種やV種は孤立4配位構造であり、UV光照射により $(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)$ などの電荷移動型励起種を形成し、特異な光触媒作用を示すことが見いだされている²³⁾。

4. おわりに

21世紀は“光の時代”であり、光と物質の関係を研究する光化学への期待は大きい。膨大な研究成果の蓄積がある液相・気相の均一系での光化学に比べ、固体表面は光化学分野のフロンティアである。太陽光を利用するクリーンなエネルギーシステム、クリーンな環境調和型触媒システム、光コンピューターや光情報伝達システムの構築など、21世紀に向けての期待は大きい。ゼオライトのマイクロ細孔内での新しい光化学がこれらと関連して大きく進展することを期待したい。

文 献

- 1) “Surface Photochemistry” ed. by M. Anpo (John Wiley & Sons, London, 1996).
- 2) “Photochemistry on Solid Surfaces” eds. by M. Anpo and T. Matsuura (Elsevier, Amsterdam, 1989).
- 3) P. V. Kamat: Chem. Rev. **93**, 267 (1993).
- 4) V. Ramamurthy, D. F. Eaton and J. V. Caspar: Acc. Chem. Res. **25**, 299 (1992).
- 5) M. Anpo, N. Negishi and H. Nishiguchi: Crit. Rev. Surf. Chem. **3**, 131 (1993).

- 6) 富永博夫編：“ゼオライトの科学と応用”（講談社サイエンティフィック, 1987）.
- 7) H. Nishiguchi, H. Yamashita and M. Anpo: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **92**, 85 (1995).
- 8) V. Ramamurthy, J. V. Caspar, D. F. Eaton, E. W. Kuo and D. R. Corbin: *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 3882 (1992).
- 9) H. Yamashita, N. Sato, M. Anpo, T. Nakajima, M. Hada and H. Nakatsuji: *Proc. 11th Int. Zeolite, Conf.* in press (1996).
- 10) H. Nishiguchi and M. Anpo: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **77**, 183 (1994).
- 11) S. Okamoto, H. Nishiguchi and M. Anpo: *Chem. Lett.* 1009 (1992).
- 12) “Radicals on Surfaces” eds. by A. Lund and C. Rhodes (Kluwer, Dordrecht, 1995).
- 13) X. Lei, C. E. Doubleday, M. B. Zimmt and N. J. Turro: *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2444 (1986).
- 14) J. A. Incavo and P. K. Dutta: *J. Phys. Chem.* **94**, 3075 (1990).
- 15) L. Persaud, A. J. Bard, M. A. Fox, T. E. Mallouk and S. J. M. White: *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 7309 (1987).
- 16) M. Anpo, M. Matsuoka, Y. Shioya, H. Yamashita, M. A. Fox and M. Che: *J. Phys. Chem.* **98**, 5744 (1994).
- 17) H. Yamashita, M. Matsuoka, K. Tsuji, Y. Shioya and M. Anpo: *J. Phys. Chem.* **100**, 397 (1996).
- 18) M. Matsuoka, K. Tsuji, H. Yamashita and M. Anpo: *Chem. Lett.* 375 (1995).
- 19) X. Liu, K. Iu and J. K. Thomas: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 1861 (1993).
- 20) T. Abe, Y. Tachibana, T. Uematsu and M. Iwamoto: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1617 (1995).
- 21) 安保正一, 山下弘巳, 市橋祐一: *石油学会誌*, **38**, 300 (1995).
- 22) 山下弘巳, 市橋祐一, 安保正一: *表面科学*, **16**, 194 (1995).
- 23) M. Anpo, S. Zhang and H. Yamashita: *Proc. 11th Int. Cong. on Catalysis*, in press (1996).