

《 解 説 》

銅イオン交換ゼオライトによる室温での
窒素、水素の特異吸着現象

黒田 泰重

岡山大学大学院自然科学研究科

室温で窒素や水素分子に対して特異な吸着特性を示す物質はほとんど知られていない。我々は銅イオン交換ゼオライト（特に、銅イオン交換MFI型ゼオライト：CuMFI）が室温でさえ、窒素や水素に対して極めて高い吸着特性を示すということを見いだした。ゼオライト中で三配位の構造をとる一価銅イオン種からなるサイトが窒素の吸着に活性であることを明らかにした。イオン交換法を工夫し、酢酸銅と酢酸アンモニウムを含む水溶液をイオン交換液として用いる方法が、高い吸着能を示す試料の調製のために有効であることがわかった。このイオン交換法によって、窒素吸着に対して活性なサイトに銅イオンが選択的にイオン交換され、二価の銅イオンから一価の銅イオンに高効率で還元されることが、それらが高い窒素吸着特性を示す要因であることを明らかにした。一方、水素は一価の銅イオンに η^2 型で吸着すること、この吸着水素種が室温でも活性化されることも見いだした。これらの現象をうまく利用すると、窒素の固定化剤・活性化剤、水素の吸着・活性化剤の開発などへの応用も期待できる。

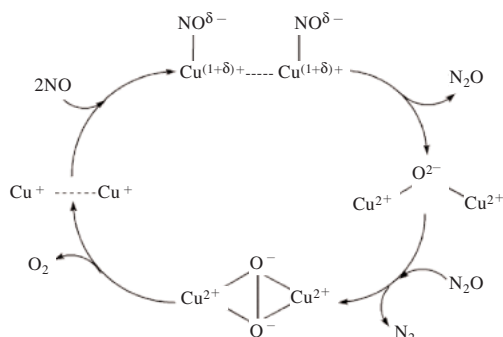
キーワード：室温での窒素・水素分子吸着，銅イオン交換MFI型ゼオライト，end-on型吸着窒素， η^2 型吸着水素，XAFS

1. はじめに

固体無機化合物の表面は、結合不飽和なサイトが多量に存在し、極めて高い反応性を有するため、表面の性質はバルクのそれとは大きく異なる。この特性（反応性）を利用すれば、固体表面上にバルクの性質と全く異なる性質をもつ物質を創製することができるものと期待される。見方を変えれば、それらは表面新化合物とも捉えることができる。これらの点から、表面は特異な反応場として働くことが期待される。実際、Au/TiO₂上のAuはバルクの性質とは全く異なる極めて高い反応性を有することなど種々の現象が見い出されている。¹⁾ この表面場の効果にナノサイズの細孔という特殊場の効果を加えて

やれば、更に特異な性質をもつ物質を表面上に合成する（反応活性サイトを構築する）ことができるものと期待される。我々はこういう観点から、ナノサイズの細孔中（ゼオライト中）にイオン交換された金属イオンの特異吸着現象の検討を行ってきた。

銅イオン交換ゼオライト、特にMFI型（CuMFIと略記）、はNO_xの分解活性が極めて高いことから



Scheme 1 NO decomposition mechanism where two copper ions exchanged in MFI act as the active sites.

受理日：2009年10月31日

〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中3-1-1

岡山大学大学院自然科学研究科機能分子化学専攻
(理学系)

e-mail: kuroda@cc.okayama-u.ac.jp

触媒として注目される極めて興味深い物質である(スキーム1に我々が提案しているNO分解反応のメカニズムを示す)。²⁻¹⁰⁾これに基づき、我々は当初銅イオン交換ゼオライト中で高いNOの分解活性を示す銅イオンの状態解析をめざした。その過程において、銅イオンでイオン交換したMOR型やMFI型ゼオライト(それぞれ、CuMOR, CuMFIと略記)を真空熱処理した試料が室温で窒素分子と極めて強く相互作用するという思いもしない興味深い現象を世界で初めて見出した。¹¹⁾通常、窒素は不活性な気体とみなされているが、我々が見いだしたこの現象を応用すれば室温での新規な窒素吸着剤・活性剤の開発も夢ではない。しかし、この窒素吸着サイトの状態についてはほとんど明らかになっていない。そこで、この銅イオンの状態を解析するために、水素の吸着実験も行った。その研究過程で、水素吸着についても、室温での特異吸着現象やH-D交換現象を見出した。¹²⁾これらの点から、銅イオン交換ゼオライト試料は小分子の活性化や吸着・分離剤として利用可能であるといつて良い。我々は種々の方法で調製したCuMFI試料の窒素・水素吸着特性を基礎として、ゼオライト中の窒素および水素吸着高活性な銅イオンの状態の解明を行い、より高活性な吸着能を有する試料の調製とデザインを行うことを目的として研究を進めている。

ここでは、室温での窒素や水素吸着現象の吸着活性サイトの解析結果および水素吸着過程を経るH-D交換反応の解析結果などについて紹介する。

2. 銅イオン交換ゼオライトへの窒素の特異吸着現象 11,13-36)

2.1 高窒素吸着特性を有する試料の調製 — 効率的イオン交換法の開発

一般に、室温付近では窒素は不活性な気体と認識されており、室温での強い吸着現象は観測されない(窒素の臨界温度は126.3 K, 臨界圧力は33.54 atmである)。我々は、銅イオンでイオン交換したゼオライト(特に、MOR型やMFI型)を真空中高温で処理した試料が、室温で窒素が吸着する現象を見出した。これまでの研究により、窒素の吸着活性サイトは真空下で高温処理により形成された一価の銅イオン(Cu⁺)であること、MFIやMOR等のハイシリカ型ゼオライト中でCu⁺の状態が安定化される

こと、イオン交換サイトは少なくとも二種類存在し、そのうちの一種類が窒素吸着に有効なサイトとして機能することが主要な因子である事を明らかにしてきた。さらに、室温での窒素の吸着現象を解析するために、種々のイオン交換法で調製した試料を用いて検討を行った。ここで、Cu交換試料をCuzeolites(YYY)-Xと表すこととしYYYはイオン交換に用いた溶液の略称(C, 塩化銅水溶液; P, プロピオン酸銅水溶液; A, 酢酸銅水溶液; AAA, 酢酸銅と酢酸アンモニウム水溶液), Xはイオン交換量%を示す。イオン交換量は一価のナトリウムイオン二個が二価の銅イオン一個でイオン交換された時をイオン交換量100%と定義している。

図1(a)に、試料の調製法などに依存した窒素の吸着量等温線(298 K)を示す。いずれの試料も873 Kで真空前処理してある。図から、CuMFI(AAA)試料の吸着量はCuMFI(A)試料のそれより高いこと、CuMFI(C)試料よりCuMFI(P)試料の吸着特性が高いことがわかる。また、異なるタイプのゼオライト試料に塩化銅水溶液を用いてイオン交換した試料への窒素吸着等温線(図1)から、MFI型試料の吸着特性がMOR, USY, Y型のそれよりすぐれていることがわかる。これらの事実は、窒素の吸着量は、ゼオライト細孔構造、Si/Al比およびイオン交換量やイオン交換法に依存することを示している。特にイオン交換法として、有機酸イオンを含む水溶液によるイオン交換が有効であり、特にAAA法は大変有効である事がわかる。これは、サイト選択的イオン交換が起こっていること、配位能力の高い有機酸イオンが銅イオンに配位した状態でイオン交換し、熱処理過程で還元剤として機能するとともに、イオン会合種がイオン交換のサイト選択性に寄与していることによる。また、ゼオライト骨格やSi/Al比がイオン交換後の状態や還元特性に影響を与えているものと考えられる。サイト選択的にイオン交換が起こるのは、有機酸配位子、たとえばプロピオン酸陰イオンとの会合種の空間的大きさの効果であると考えている。参考として図2にMFI中での酢酸イオンおよびプロピオン酸イオンそれぞれと銅イオンの会合種の大きさを示す。この図からプロピオン酸イオンと銅イオンとの会合種がゼオライトのNa⁺とイオン交換した場合、その会合種の大きさはMFI型ゼオライト中の細孔の大きさより少し大きいサイズ

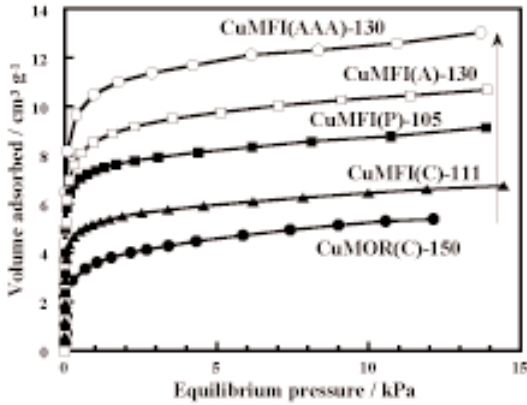


図1 (a) Adsorption isotherms of N_2 at 298 K on copper-ion-exchanged zeolite samples prepared by various ion-exchanging methods.

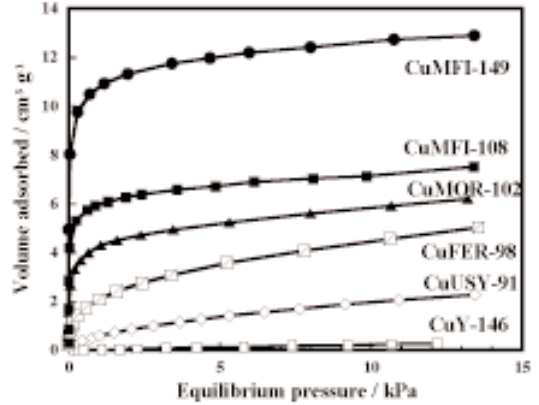


図1 (b) Adsorption isotherms of N_2 at 298 K on various types of copper-ion-exchanged zeolites.

となり、細孔を形成している壁との立体的な反発は、酢酸イオンと銅イオンとの会合種からなる場合との反発と比べて、大きくなると推定できる。実際、プロピオン酸銅水溶液を用いてイオン交換を行うと、イオン交換率が100%程までの試料しか調製できない。そこで、酢酸銅を用い、しかも酢酸陰イオン種を溶液中に過剰に加えて、水溶液中での酢酸イオンと銅イオンとの会合種の量を増やすことによって空間の大きさ、サイト選択性、還元率のそれぞれの条件をできるだけ満足させるような条件下でイオン交換イオン交換を行った。この方法が上述のAAA法である。この方法で調製した試料の窒素吸着量は、図1に示したように最大であった。窒素吸着量の最も多い試料[CuMFI(AAA)-130]について、CO分子の吸着等温線(298 K)を測定し、これより全銅イオン量に対する一価銅イオン量の割合 $Cu^+/(Cu^++Cu^{2+})$ を0.86と見積ることができた。さらに、この試料では、 Cu^+ の約82%が窒素分子に対して吸着活性サイトとして働くことがわかった。さらに、三配位の銅イオン種(後述)がより選択的に形成されていることもわかった。この窒素吸着の吸着平衡に達する時間を調べた結果を図3に示す。これより、約30秒以内には平衡が達成されている。窒素より強い吸着が起こるCO吸着の平衡時間と N_2 吸着のそれほとんど同じである。これらの点も、大変興味深い結果である。このように、この試料の窒素に対する特異性は特筆すべきことである。

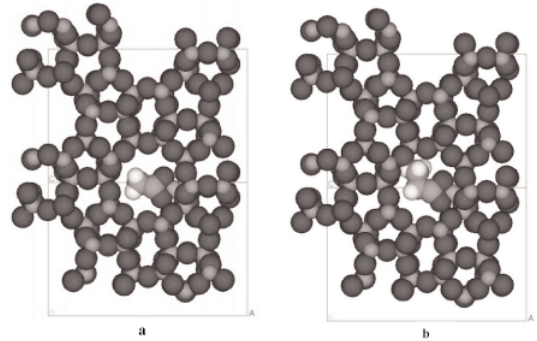


図2 Schematic representation of the ion-exchanged models of copper ion into MFI. Copper ion is exchanged in the forms of (a) $[Cu(CH_3COO)]^+$ and (b) $[Cu(C_2H_5COO)]^+$.

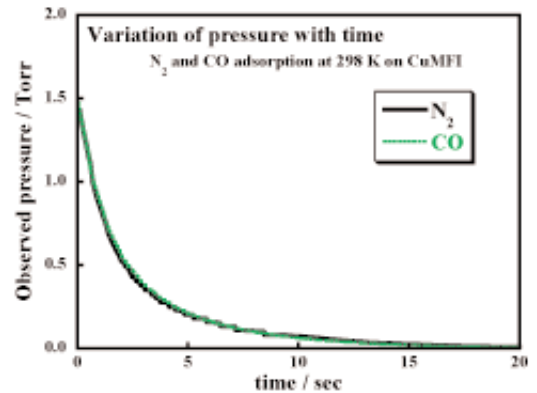


図3 Change in the pressure in the adsorption processes of N_2 and CO on CuMFI at 298 K.

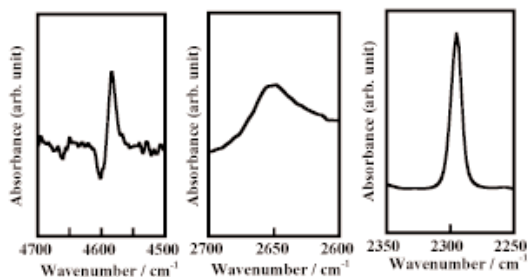


図4 FT-IR spectra of N₂ species adsorbed on CuMFI-130 at 300 K in the fundamental, combination, and overtone regions.

2.2 窒素の吸着サイトの状態解析

室温でCuMFI-130の吸着N₂種の赤外線吸収スペクトルをそれぞれ基準振動，結合音，倍音振動領域で測定した（図4）。気体の窒素分子は双極子モーメントをもたないので赤外線吸収バンドは観測されない。それにも関わらず，吸着窒素種に帰属できる強い赤外線吸収バンドが2295 cm⁻¹に観測される。吸着種の結合音，倍音に由来するバンドも観測される。吸着種の基準振動と結合音によるバンドからCu-N≡N種のCu-N結合の振動は360 cm⁻¹程度と見積ることができる。窒素の吸着熱のデータも示す（図5）。初期吸着熱から，Cu⁺-N₂種の結合エネルギーは87 kJ mol⁻¹程度と見積ることができた。この値は室温での窒素吸着熱としては極めて大きい（N≡N結合の解離エネルギーの一割程度の大きさ，窒素の蒸発熱は約5.6 kJ mol⁻¹）。このような室温での窒素分子の強い吸着は極めて特徴的な現象であるといえる。

873 Kで真空熱処理したCuMFI試料について，窒素吸着前後のEXAFSの解析結果およびXANESスペクトルを図6に示す。873 Kで処理後のCuMFI中の銅イオンについて，EXAFSデータをみると特徴が見いだされる。1.6 Å付近に観測されるバンドは銅イオンの最近接の位置に存在するゼオライト骨格の酸素原子（第一配位圏）からの後方散乱によるバンドに帰属できる。EXAFS解析の結果，銅イオンの周りに存在する酸素原子の数（配位数*N*）は2.7，距離（*r*）は1.965 Åと見積る（図6(a)）ことができた。このデータおよび発光スペクトル，紫外可視・近赤外部の吸収スペクトル，COをプローブ分子と

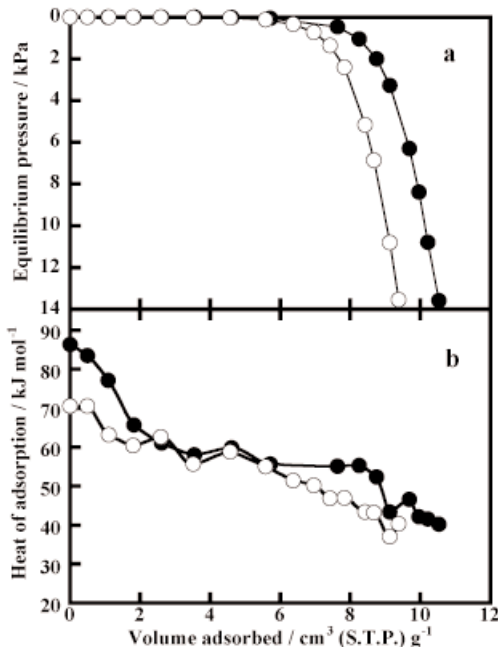


図5 Adsorption isotherms and differential heats of adsorption of N₂ on CuMFI(AAA) at 298 K. Filled and open marks represent the first and second adsorption runs, respectively. The first adsorption was measured for the sample evacuated at 873 K, and then the sample was evacuated at 298 K, followed by the measurement of second adsorption.

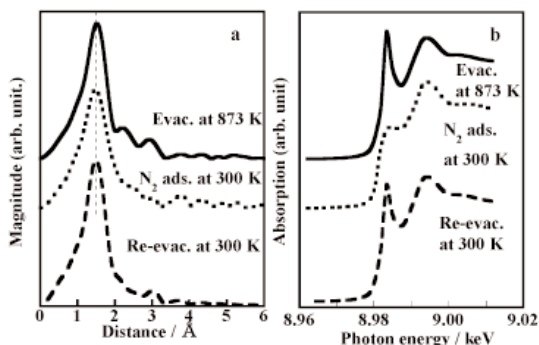


図6 (a) Fourier transform of the EXAFS oscillations at the K-edge of the copper ion exchanged in the CuMFI sample and (b) XANES spectra of CuMFI in the respective stages.

して測定した赤外線吸収スペクトルデータを考慮し，銅イオンには二配位（歪んだ直線型）と三配位（三方晶型）構造を取っている二種類のタイプの銅イオンが存在すると解釈した。873 Kで真空熱処理した

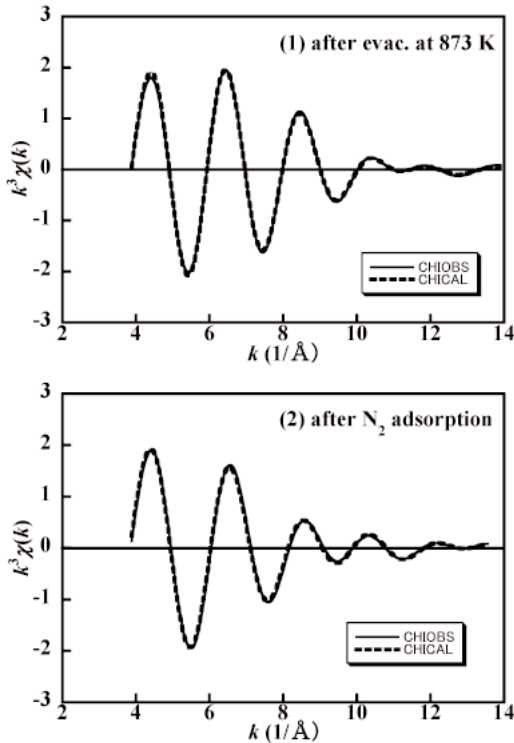


図7 Experimental (solid line) and calculated (dashed line) Fourier-fitted k^3 EXAFS and its Fourier transform for CuMFI: (1) the sample evacuated at 873 K and (2) the sample on which N_2 was adsorbed.

試料の XANES スペクトルにおいて、 Cu^+ の $1s-4p$ 遷移に帰属できるバンドが 8.983 keV ($1s-4p_r$ 遷移) と 8.995 keV ($1s-4p_e$ 遷移) の二つの成分に分裂して観測される (図 6(b))。この結果は上述の二配位および三配位モデルそれぞれの場合において説明可能である。この試料を室温で窒素ガスにさらすと 8.983 keV のバンド強度が著しく減少する。更に、この試料を室温で排気すると 8.983 keV のバンド強度はほぼ元の強度まで回復することがわかる。これらの結果から、窒素の吸着サイトはわずかに歪んだ三方晶平面構造 (三配位構造) をとっている Cu^+ であると考えたと現象を矛盾無く説明できる。即ち、この銅イオン上に窒素が吸着して、銅イオンは歪んだ四面体構造をとる結果、 $4p$ 軌道エネルギーレベルに変化が生じ、結果として、 $4p$ レベルへの遷移が少し高エネルギー側にシフトしたものと定性的に解釈している。²⁷⁾

この試料の窒素ガス存在下 (室温) での EXAFS

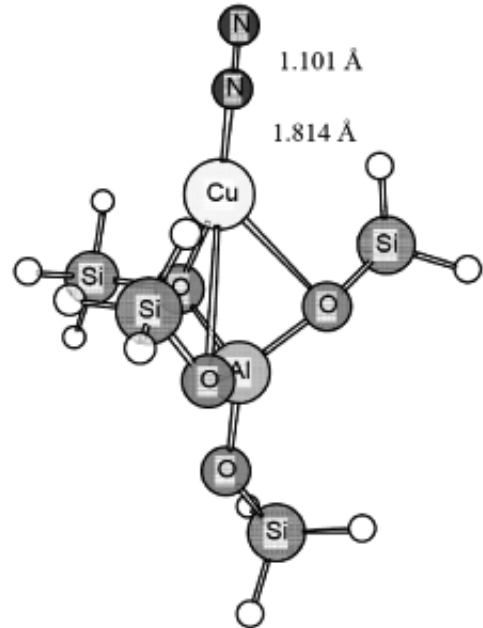


図8 The optimized structure of N_2 species adsorbed on Cu^+ which takes the three-Coordination structure. In this calculation, the simple model ($H_{12}O_4Si_4Al$) was used as the model of zeolite lattice.

スペクトルにおいて、第一配位圏によるバンドの幅は広がる。一方、再排気後のスペクトルのバンド幅は窒素吸着前のそれと線幅がほぼ同じであることがわかる。窒素ガス存在下でのスペクトルを酸素原子と吸着窒素の窒素原子からの散乱の寄与が存在すると考え、カーブフィッティングを行った。結果は、図 7(2) に示すように、 $N(Cu-O) = 2.7 \pm 0.2$, $N(Cu-N) = 1.1 \pm 0.1$; $r(Cu-O) = 1.97 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $r(Cu-N) = 1.91 \pm 0.01 \text{ \AA}$ の二つの原子の存在を仮定することによって、実験データが良く再現されることがわかる。²⁸⁾

密度汎関数法を窒素吸着系に適用し、その状態の吸着窒素の赤外伸縮振動の波数および吸着熱を求めた。その際、ゼオライトのモデルとしては $H_{12}O_4Si_4Al$ という簡単なモデルを採用した。計算の結果、それぞれ、 2305 cm^{-1} および 101 kJ mol^{-1} と求まった。それらの値は、実験値と良く一致すると言って良い。これらの結果は、三配位銅イオン上に窒素が end on の状態で吸着するというモデルの妥当性を支持する (図 8)。

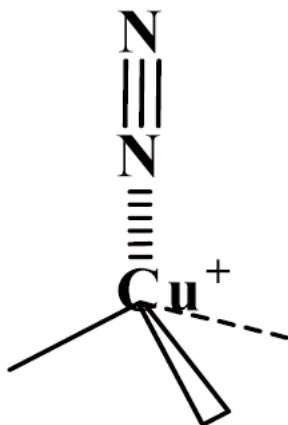


図9 Schematic adsorption model of N_2 on the monovalent copper ion formed in MFI.

以上、窒素吸着に有効なサイトは一価の銅イオンであり、MFI型ゼオライト中で極めて安定な Cu^+ 種が形成されることがわかった。更に、 $CuMFI$ 中のある特定のサイトにイオン交換した一価銅イオンが室温での窒素吸着現象に対して活性サイトとして働くことも明らかになった。この銅イオンは三配位の状態をとることも提案した(図8, 図9)。また、このイオン交換サイトに選択的にイオン交換する方法も開発した。この窒素の吸着現象は室温で数十秒以内に起こることも明らかにした。この特異な吸着現象を利用すれば、本試料の産業的な応用も期待できる。

3. 室温での $CuMFI$ への水素吸着特性^{12,37-42)}

現代社会におけるエネルギー源として、化石燃料への依存度は極めて高く、そのことに由来する環境汚染(CO_2 由来の地球温暖化, 大気汚染物質としての CO , CH , NO_x および浮遊粒子状物質など)が問題となっている。その問題回避のための究極のエネルギー源として水素が目され、来るべき水素社会を切望する声が高まっている。特に、2003年2月に米国のブッシュ大統領が「水素社会」の実現に向けた大規模プロジェクトの開始を宣言して以来である。しかし、水素をエネルギーとして利用する社会を確立していくためには水素の製造、貯蔵、移動等問題は山積されている。

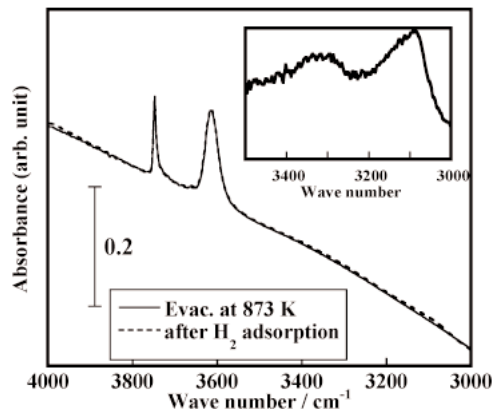


図10 IR spectra of $CuMFI$ before and after H_2 adsorption at 300 K.

3.1 室温での水素吸着現象

臨界温度の低い水素(臨界温度: 33.23 K, 臨界圧力: 12.8 atm)の貯蔵法としては、現在、高圧水素タンク、水素貯蔵合金、および液体水素タンク等の検討がなされている。近年は水素の化学吸着を利用した貯蔵法として、金属水素化物の利用が検討され、より低温で水素と反応し、しかも容易に再生可能である材料の開発をめざした研究がなされている。一方、水素の物理吸着を利用した貯蔵法として金属-有機化合物の骨格からなる化合物やカーボンナノチューブ、ゼオライトなどの無機材料を利用した貯蔵法などが注目されている。我々は最近、銅イオン交換MFI型ゼオライト($CuMFI$)の吸着特性の研究過程で、その物質が室温でさえ水素と強く相互作用するという興味深い現象を見出した。前述のように、 $CuMFI$ を873 Kで真空処理するとイオン交換されている二価の銅イオンは一価のイオンとなる。この状態で水素を室温で吸着させると、吸着水素分子による赤外線吸収バンドが3300, 3100 cm^{-1} 付近に観測された(図10)。また、 $CuMFI$ 試料を873 Kで真空排気後、298 Kで H_2 の吸着等温線(一次)を測定した。その後298 Kで真空排気し、298 Kで二次吸着等温線(二次)を測定した。まず、室温で水素吸着が起こること、さらに、吸着等温線はLangmuir型に近い等温線であることから、 $CuMFI$ 上に強い水素の吸着サイトが存在することが示唆される。また、一次と二次の等温線の吸着量に差があることは、298 Kでさえ不可逆吸着が起こっている

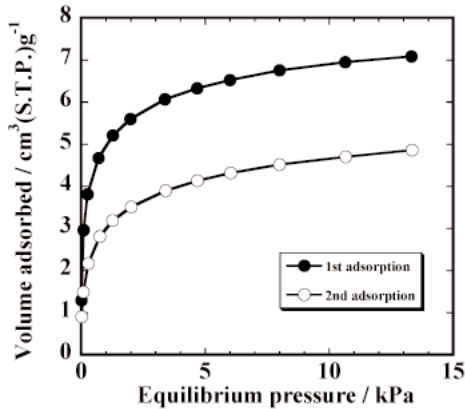


図11 Adsorption isotherms of H_2 at 298 K on CuMFI(AAA)-136 which had been evacuated at 873 K.

ことを示している。このように、吸着等温線のデータからも水素との強い相互作用が存在することが明らかである(図11)。水素分子の赤外線吸収バンドが観測されること、および吸収波数のシフト値が大きい(約 1000 cm^{-1})こと等を考慮し、873 K処理によって形成された一価の銅イオンと水素分子が η^2 型の結合種を形成して強く相互作用し、赤外線吸収バンドを与えるものと解釈している。この結論は発光スペクトルやXANESのデータからも示唆された。

3.2 水素の活性化現象

873 Kで真空排気したCuMFI(AAA)-136に重水素(D_2)を導入(3.3 kPa)すると、 2210 cm^{-1} 付近にバンドが出現した。 2210 cm^{-1} に出現するバンドは、CuMFIへの吸着 H_2 種による吸収バンド(3115 cm^{-1})から求めた吸着 D_2 種の振動波数に一致することから、 D_2 の伸縮振動バンド(ν_{D-D})に帰属できる。その後、閉鎖系で反応温度を変化させた過程のIR吸収スペクトルを図12に示す。比較のために、HMFI試料に対して行った同様の実験結果も示した。CuMFI中に存在するブレンステッド酸OH基が吸着 D_2 と同位体交換を起こし、新たにブレンステッド酸点上のO-D伸縮振動にバンドの出現が観測できる(室温でさえ観測され、473 Kではほぼ完全な交換が生じる。一方、HMFIでは、室温においては、H-D交換は生じないこと、および673 Kで行っても完全な交換は起こらないことがわかる)。即ち、CuMFI試料中に存在するブ

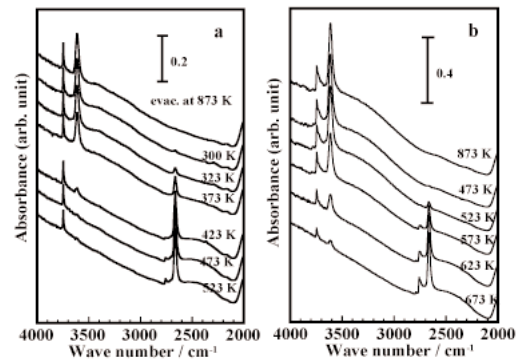
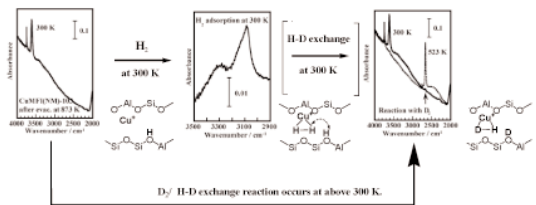


図12 IR spectra during H-D exchange reaction on the (a) CuMFI and (b) HMFI samples. The respective samples were evacuated at 873 K, and then treated with D_2 gas under the pressure of 3.3 kPa at various temperatures.



Scheme 2 H-D exchange reaction of H of the Brønsted acid sites in CuMFI with adsorbed D_2 molecules

レンステッド酸点(-OH)上の水素と D_2 との間でH-D交換が室温でさえ起こり、O-D伸縮振動バンドが観測されることも分かった。この現象はCuMFI上で活性化された D_2 が試料中を拡散する現象(スピルオーバー現象)によりCuMFI中に一部存在するブレンステッド酸点のO-Hと D_2 間でH-D交換が起こっていると解釈している(スキーム2参照)。以上のように、CuMFIと水素が室温で特異な相互作用をすることがわかった。この水素との相互作用は固体表面で起こる特異な化学結合という基礎研究の面から興味深い現象であり、この活性点を明らかにすることができればゼオライトを利用した水素の貯蔵・活性化剤への応用も期待できると考えている。

4. おわりに

以上のように、ナノサイズの細孔を利用した新物質触媒による窒素や水素分子の活性化と触媒機能制

御に関して、有益な情報を明らかにできた。また、異なる空間サイズを有するMCM-41試料やTiO₂試料に金属イオンをイオン交換し、それらの吸着特異性についても研究を行い、興味ある現象も見出している。現在、さらに、X線励起による発光スペクトル(XEOL法:X-ray excited optical luminescence)の解析を行うことによって窒素吸着サイトや水素吸着サイトの詳細な解析の研究も進めている。

以上のような解析結果をふまえてこれらの現象の本質となる銅イオンの状態を解明し、これらの特性を引き出す銅イオンをはじめとした種々の金属イオンを種々の表面上に任意に合成・デザインできるような研究へと展開していきたい。

文 献

- 1) 最近の特集論文や参考論文を参照のこと：たとえば *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37.
- 2) M. Iwamoto, S. Yokoo, K. Sakai, S. J. Kagawa, *Chem. Soc., Faraday Trans.* **1981**, 77, 1629; M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuriya, S. Kagawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1272.
- 3) M. Iwamoto, H. Hamada, *Catal. Today*, **1991**, 10, 57.
- 4) M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3727; M. Iwamoto, H. Yahiro, N. Mizuno, W. -X.Zhang, Y. Mine, H. Furukawa, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9360.
- 5) M. Iwamoto, H. Yahiro, *Catal. Today* **1994**, 22, 5.
- 6) Y. Kuroda, M. Iwamoto, *Topics in Catal.* **2004**, 28, 111.
- 7) Y. Li, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6145; W. K. Hall, J. Valyon, *Catal. Lett.* **1992**, 15, 311; J. Valyon, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 120; H.-J. Jang, W. K. Hall, J. L. d'Itri, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 9416.
- 8) D. -J. Liu, H. J. Robota, *Catal. Lett.* **1993**, 21, 291 *Appl. Catal. B* **1994**, 4, 155.
- 9) M. Shelef, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 209.
- 10) A. W. Aylor, S. C. Larsen, J. A. Reimer A. T. Bell, *J. Catal.* **1995**, 157, 592.
- 11) Y. Kuroda, S. Konno, K. Morimoto, Y. Yoshikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 18.
- 12) Y. Kuroda, T. Okamoto, T. Mori Y. Yoshikawa, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1580.
- 13) Kuroda, Y. Yoshikawa, Y. Konno, S. Hamano, H. Maeda, H. Kumashiro, R. Nagao, M. J. Phys. Chem. **1995**, 99, 10621.
- 14) Y. Kuroda, H. Maeda, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, M. Nagao, *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 1312.
- 15) Y. Kuroda, K. Yagi, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, M. Nagao, *Chem. Commun.* **1997**, 2241.
- 16) Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, S. Emura, R. Kumashiro, M. Nagao, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 2155.
- 17) Y. Kuroda, R. Kumashiro, A. Itadani, Nagao, M. H. Kobayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 1383.
- 18) G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, D. Scarano, A. Zecchina, F. Geobaldo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, 91, 3285.
- 19) C. Lamberti, S. Bordiga, M. Salvalaggio, G. Spoto, A. Zecchina, F. Geobaldo, G. Vlaic, M. Bellatreccia, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 344.
- 20) C. Dossi, S. Recchia, A. Pozzi, A. Fusi, V. Dalsanto, G. Moretti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 4515.
- 21) S. Recchia, C. Dossi, R. Psaro, A. Fusi, R. Ugo, G. Moretti, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 13326.
- 22) G. Moretti, G. Ferraris, G. Fierro, G. Jacono, M. L. Morpurgo, S. Faticanti, M. J. Catal. **2005**, 232, 476.
- 23) V. B. Kazansky, E. A. Pidko, *Catal. Today* **2005**, 110, 281.
- 24) C. Prestipino, L. Capello, F. D'Acapito, C. Lamberti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 1743.
- 25) A. I. Serykh, M. D. Amiridis, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, 94, 320.
- 26) G. Moretti, G. Ferraris, G. Fierro, M. L. Jacono, S. Morpurgo, M. J. Faticanti, *Catal.* **2005**, 232, 476 ; S. Morpurgo, G. Moretti, M. Bossa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 417.
- 27) A. Itadani, M. Tanaka, T. Mori, M. Nagao, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 12011.
- 28) A. Itadani, M. Tanaka, Y. Kuroda, M. Nagao, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1681; A. Itadani, M. Tanaka, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *Photon Factory Activity Reports, as the highlight*, **2007**, 15, 36.
- 29) A. Itadani, H. Sugiyama, M. Tanaka, T. Mori, M. Nagao, Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 16701-16705.
- 30) T. Mori, A. Itadani, E. Tabuchi, Y. Sogo, R. Kumashiro, M. Nagao, Y. Kuroda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 1203.
- 31) M. Iwamoto, Y. Hoshino, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6918.
- 32) H. Yamashita, M. Matsuoka, K. Tsuji, Y. Shioya, M. Anpo, M. Che, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 397.
- 33) D. Nachtigallová, P. Nachtigall, Sierka, M. Sauer, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 2019.
- 34) P. Nachtigall, D. Nachtigallová, J. Sauer, *J. Phys.*

- Chem. B* **2000**, 104, 1738.
- 35) D. Nachtigallová, P. Nachtigall, J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 1552.
- 36) M. Davidová, D. Nachtigallová, R. Bulánek, P. Nachtigall, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 2327.
- 37) X. Solans-Monfort, V. Branchadell, M. Sodupe, C. M. Zicovich-Wilson, E. Gribov, G. Spoto, C. Busco P. Ugliengo, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8278.
- 38) A. I. Serykh, V. B. Kazansky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 5250.
- 39) G. Spoto, E. Gribov, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, D. Scarano, A. Zecchina, *Chem. Commun.* **2004**, 2768.
- 40) V. B. Kazansky, E. A. Pidko, *Catal. Today* **2005**, 110, 281.
- 41) P. A. Georgiev, A. Albinati, B. Mojet, M. J. Ollivier, J. J. Eckert, *Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8086.
- 42) P. A. Georgiev, A. Albinati, J. Eckert, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 449, 182.

Prominent Adsorption Feature of Copper-Ion-Exchanged Zeolites
for Dinitrogen and Dihydrogen Molecules at Room Temperature

Yasushige Kuroda

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

There are few materials that can adsorb dinitrogen (N_2) and dihydrogen (H_2) molecules easily and safely around room temperature. We found that a copper-ion-exchanged MFI-type zeolite (CuMFI), which exhibits an extremely efficient adsorption feature for both N_2 and H_2 molecules even at room temperature, has been successfully prepared by the ion exchange in an aqueous solution of $Cu(CH_3COO)_2$ containing a component of NH_4CH_3COO . The structure of N_2 adsorbed species on Cu^+ in MFI is determined solely by the XAFS measurements and the three-coordinated monovalent copper ions formed in MFI act as the active sites for N_2 adsorption at room temperature; N_2 molecules were adsorbed linearly on it. On the other hand, an H_2 molecule was adsorbed on CuMFI, resulting in the formation of the η^2 -type species. The results obtained are expected to provide significant information for the development of materials that function efficiently as N_2 -fixation or as N_2 -activation catalysts, as well as H_2 activation catalyst.

Keywords: dinitrogen and dihydrogen adsorption around 300 K, copper-ion-exchanged MFI-type zeolite, end-on type adsorption of N_2 , η^2 -type adsorption of H_2 , XAFS