平成 15 年度進歩賞

受賞論文

多孔質珪酸塩を用いた有機化合物の吸着

橋爪秀夫

物質・材料研究機構

〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

(2004 年 7 月 10 日受理)

要 旨

多孔質珪酸塩である FSM-16 を用いたいくつかの有機化合物の吸着分離について解説した。FSM-16 について、水蒸気や水に対する構造の変化について温度湿度制御粉末 X 線回折装置によりその場観察で調べた。FSM-16 は水蒸気に対して殆ど構造の変化を示さなかったが、水に浸した場合、120 時間程度でピークの高さから 25% 程度 FSM-16 の構造が壊れると予想された。また、FSM-16 に対する芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、フェノール、安息香酸）の吸着を調べた。これらの芳香族炭化水素の吸着量はわずかであった。また FSM-16 へのグリシンの単、2, 3, 4 量体の吸着を行った。吸着量は分子量が大きいものほど大きくなった。4 量体については FSM-16 のメソ孔により分子ふるいの効果がわずかに見られた。

1. はじめに

1980 年代後半に FSM (Folded Sheet Mesoporous Materials) と呼ばれるメソ孔多孔体が合成され^{1,2)}、1990 年代前半に MCM-41 と呼ばれる FSM と類似のメソ孔多孔体が合成された^{3,4)}。FSM や、MCM-41 が作られたことにより、これらのものはゼオライトなどに代表されるマイクロポーラスな多孔体、ポーラスガラスなどで知られているマクロポーラスな多孔体の中間的な多孔体として注目されている。FSM や MCM-41 が合成されるまでは、ピラーを持つ粘土鉱物やシリカゲルなどのメソポーラス材料が知られていたが、それらの材料は細孔径の制御が難しかった。しかしながら、FSM や MCM-41 の合成により細孔

径が揃った多孔体が得られるようになった。

FSM は、層状珪酸塩鉱物であるカネマイトに界面活性剤を包接した際、層間内においてミセルが形成されることにより珪酸塩のシートがミセルの形状に変形し、シート同士の接触部を縮合した後に界面活性剤を除去することにより合成された (Fig. 1a)²⁾。合成に使用される界面活性剤のアルキル鎖の炭素数で FSM-8 や FSM-16, FSM-18 などと呼ばれている。また、それぞれの界面活性剤のアルキル鎖の長さにより、メソ孔の大きさが異なることも知られている²⁾。一方 MCM-41 は珪酸塩が重合して沈殿する際に、界面活性剤のミセルが鋳型となりミセルの形状を持った非晶質な珪酸塩ができ、その後、界面活性剤を除去する

*本稿は平成 15 年度進歩賞の研究の内容をまとめたものである。

Hideo HASHIZUME

筆者紹介

- [略 歴] 1959 年 5 月 和歌山県和歌山市生まれ
 1984 年 3 月 岡山大学理学部地学科卒業
 1988 年 3 月 名古屋大学大学院理学研究科地球科学専攻博士前期課程修了
 1990 年 9 月 北海道大学大学院理学研究科地質学鉱物学専攻博士後期課程中途退学
 1990 年 10 月 科学技術庁科学技術特別研究員
 1992 年 4 月 科学技術庁無機材質研究所 研究員
 2000 年 4 月 独立行政法人物質・材料研究機構 主任研究員
- [専 門] 粘土科学, 分離科学, 化学進化学
- [連絡先] 〒305-0044 つくば市並木 1-1
 物質・材料研究機構エコマテリアル研究センター
 E-mail : HASHIZUME.Hideo@nims.go.jp

Fig. 1 Schematic illustration of process of formation for FSM-16 (a) and MCM-41 (b).

ことにより、メソ孔多孔体が合成されると言われている (Fig. 1b)³⁾。界面活性剤の濃度によりミセルの形状が異なり、MCM-41 のような、蜂の巣状構造を持ったヘキサゴナル構造のもの、MCM-48 と呼ばれているキュービク構造をしたものなどが合成されている。その他、ワームホールと呼ばれるようなメソ孔材料などもある⁵⁾。

メソ孔多孔体は様々な性質を持っており、種々の分野で利用が期待されている。その中で最も特徴的な性質は蜂の巣構造を持ったメソ孔の細孔径が良く揃っていることが上げられる。このことにより、蛋白質や天然の高分子有機物などミクロ孔やマクロ孔では分離が困難な高分子などの分子ふるい材料として注目されている⁶⁾。また、揃った細孔を持つことにより、メソ孔多孔体の比表面積が非常に大きいことが上げられる。FSM-16 においては $1031 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有している²⁾。MCM-41 においても比表面積は 1000 から $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度もある⁷⁾。たとえば、粘土鉱物などの比表面積を比較すると、モンモリロナイトに代表されるスメクタイト類では 760 から $810 \text{ m}^2/\text{g}$ 、雲母鉱物では 70 から $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 、カオリナイトは 9 から $40 \text{ m}^2/\text{g}$ である⁸⁾。中空管状のイモゴライトは $1060 \text{ m}^2/\text{g}$ 、中空球状のアロフェンでは $1080 \text{ m}^2/\text{g}$ であり⁸⁾、メソ孔多孔体はアロフェンやイモゴライトと同じ程度の比表面積を持っており、そのことから、吸着分離剤の利用についても考えられている。またメソ孔多孔体は比表面積が大きいことから、合成時に金属イオンなどを微量に加えて合成したり、また珪酸塩以外の物質を用いてメソ孔多孔体を合成することで、触媒に利用することも試みられている^{9,10)}。また、メソ孔多孔体の孔内の表面にあるシラノール基に有機物や金属イオンを修飾することにより疎水化を行ったり、触媒に利用するようなことも行われている¹¹⁾。さらに、メソ孔多孔体の細孔内で有機合成などの様々な反応を行うことが試みられている¹²⁾。メソ孔内で合成を行うことによりナ

ノサイズの粒子を得ることができたり、反応制御を行うことができるためである¹³⁾。このようにメソ孔をもった多孔質珪酸塩はさまざま利用が期待されている。

珪酸塩を用いてメソ孔を有する多孔体の合成が行われているから、様々な種類のメソ孔の多孔体の合成も行われている。例えば、MCM-48 のメソ孔内で有機高分子を合成し、その高分子を炭化し、酸処理により周りの珪酸塩を除くことにより、ナノサイズの孔を有した炭素材料の合成が行われており、新たな材料と期待されている^{14,15)}。また、シリカゾルを核に持った界面活性剤のチューブ状のミセルを有機高分子によりその周りを埋めることによりプラスチックにメソ孔があるような多孔体や、それを炭化することにより、メソ孔を持った炭素材料などの合成も行われている¹⁶⁾。また MCM-41 の合成と類似の手法、つまり界面活性剤のミセルの周りに有機物のモノマーを吸着させ、そのモノマーを縮重合し、高分子を合成、その後界面活性剤を取り除きメソ孔を持つ有機高分子の合成も行われている¹⁷⁾。このように様々な物質によるメソ孔多孔体の合成が行われている。

ここでは、FSM-16 を用いての芳香族炭化水素の吸着除去や、アミノ酸の一種のグリシンとそのオリゴマーを用いた分子ふるいの効果に関して著者が最近行っている研究を紹介する。

2. FSM-16 の水に対する安定性について¹⁸⁾

有機物の吸着について述べる前に、FSM-16 や、MCM-41 の水に対する安定性について簡単に説明する。FSM-16 や MCM-41 の壁面は非晶質の珪酸塩でできているために、水中で珪酸が溶け出し、蜂の巣状のメソ孔が壊れる可能性が高いと言われていた。また高湿度の条件下に放置した場合もメソ孔の構造が壊れる可能性あると言われており、合成時に珪酸の縮合の方法などの工夫が行われている。触媒にこれらのメソ孔材料を用いる場合においても、また吸着剤や分子ふるい剤として用いる時にも、ガスなどに対する触媒作用や吸着について用いる場合を除いては、水との接触を避けての利用は非常に難しいと思われる。そこで、水蒸気や水の存在下で FSM-16 の構造が破壊されるのか壊れないのかについて、温度湿度制御粉末 X 線装置¹⁹⁾を用いて相対湿度の変化に対して FSM-16 のピークがどのように変化するかを調べた。また、試料を高い湿度に保持した状態で、試料に水を加え、放置した後、徐々に乾燥し、FSM-16 のピークにどのような変化があるかについて調べた。

まず、相対湿度に対する FSM-16 のピークの変化について説明する。相対湿度は 10% から 90% まで 10% 毎に 30 分間保持し粉末 X 線回折 (XRD) の測定を行った。その後 95% に相対湿度を上げ 20 時間保持した。 95% で保持している間は 2 時間毎に XRD 測定を行った。 20 時間相対湿度を 95% に保持した後、 90% に湿度を下げ、その

Fig. 2 XRD pattern of FSM-16 to change of relative humidity. Relative humidity was increased stepwise from 10 to 95%. Relative humidity was held at 95% for 20 hours. After that, relative humidity was decreased stepwise from 95 to 10%.

後 10% 毎に湿度を上げて 30 分間相対湿度を保持し、XRD 測定をし、10% まで行った。その結果を Fig. 2 に示す。FSM-16 のピークは相対湿度が 50% まではほとんど変化が見られないが、60% で若干 100 のピークが小さくなったように見られる。さらに相対湿度の上昇に対して 70% では FSM-16 のピークは小さくなり、80% で最も小さくなった。その後 90、95% の相対湿度では FSM-16 のピークに変化は見られなかった。相対湿度 95% で 20 時間保持している間もピークの変化は見られなかった。95% で 20 時間保持した後、湿度を下げていく過程においては、相対湿度が 60% まで FSM-16 のピークに変化はなかった。さらに、相対湿度が低くなるに従い FSM-16 のピークは大きくなり、相対湿度が 20% の時に最初の FSM-16 のピークとほぼ同じピークの高さになった。この結果から、高湿度下に FSM-16 を 20 時間程度放置しても FSM-16 の構造が壊れるようなことはほとんどない。また FSM-16 に対する水蒸気吸着についての結果では^{20,21)}、水蒸気は相対湿度が 60% 程度まではゆっくりと FSM-16 に吸着し、60% 以上になると毛管凝縮により急

Fig. 3 XRD pattern of FSM-16 to change of relative humidity (10 to 95%). Water was poured in the sample at 95% after the measurement at 95%. After that relative humidity was risen at 98% and held at 98% for 20 hours. After that, relative humidity was decreased stepwise from 95 to 10%.

激に水を吸着することが観測されている。このことは相対湿度に対する FSM-16 のピークの変化と一致している。

次に相対湿度を 95% で 30 分間保持し、XRD 測定をした後、試料に水を加え、FSM-16 を水中に 20 または 75、120 時間保持した結果について説明する。上述と同様に相対湿度は 10% から 10% 毎に 90% と 95% で 30 分間保持した後、XRD により試料を測定した。また、相対湿度を下げる時も 95%、90% から 10% まで 10% 毎に 30 分間保持した後に XRD により試料を測定した。試料の乾燥を遅らせるために、水を加えた後は相対湿度を 97 あるいは 98% にした。また 97 か 98% で保持している時、20 時間保持では 2 時間毎に、75 時間と 120 時間保持した時は 3 時間毎に XRD により試料を測定した。また、75 と 120 時間を保持したときは、試料を乾燥させないために、24 時間毎に試料に水を注いだ。その結果を Fig. 3 と 4、5 に示した。相対湿度をステップ状に 95% まで上昇させる過程での FSM-16 のピークは Fig. 2 と同じである。水を注いだ後は FSM-16 を示すピークは全く現れなかつ

Fig. 4 XRD pattern of FSM-16 to change of relative humidity (10 to 95%). Water was poured in the sample at 95% after the measurement at 95%. After that relative humidity was risen at 97% and hold at 97% for 75 hours. After that, relative humidity was decreased stepwise from 95 to 10%.

Fig. 5 XRD pattern of FSM-16 to change of relative humidity (10 to 95%). Water was poured in the sample at 95% after the measurement at 95%. After that Relative humidity was risen at 97% and hold at 97% for 120 hours. After that, relative humidity was decreased stepwise from 95 to 10%.

た。相対湿度をステップ状に下げてFSM-16を乾燥する過程では、FSM-16を水に浸す時間に限らず相対湿度が80%あたりからFSM-16の100のピークが再び現れ始め、湿度が低くなるに従ってピークは大きくなった。水に20時間浸した試料は相対湿度が10%に戻った時、出発した時とほぼ同じピークプロファイルを示したが、75、120時間水に浸した試料については、10%の相対湿度に戻っても110や200のピークは不明瞭であり、210のピークは見られなくなった。そこで、100のピークについて測定を開始した10%のピークの高さと水に浸した後、相対湿度を下げて乾燥し10%の相対湿度になったピークの高さを比較すると、Fig. 6に示すように長い時間水に浸した場合にピークの高さが小さくなることが分かった。ピークの高さがFSM-16の存在量に依存すると仮定すると、120時間水にFSM-16を浸した場合、約75%はFSM-16の構造を保っており、約25%のFSM-16の構造が壊れたことになる。約75%が壊れずに残ることが多いか少ないかはわからないが、充分大きな被表面積を120時間水に浸

Fig. 6 Relationship between change of peak height of 100 and soaking duration in water. The ratio of the peak height of 100 in drying after soaking in water/the initial peak height of 100 was shown.

された後の FSM-16 は有していると思われる。

3. FSM-16 に対する芳香族炭化水素 (ベンゼン, トルエン, フェノール, 安息香酸) の吸着²²⁾

FSM-16 は比表面積が大きいことから, 様々の有機物の吸着を行う可能性があり, FSM-16 を修飾したりすることにより触媒としても利用が可能であることから, 様々な有害物質の除去剤としての利用が試みられている。また多くの有害有機物質には芳香族炭化水素が含まれていることが多い。ところが, FSM-16 と芳香族炭化水素との吸着関係などはほとんど知られていない。ここでは, ベンゼンやトルエン, フェノール, 安息香酸のような構造が簡単なものを用いて, FSM-16 との吸着関係について説明する。

ベンゼンあるいはトルエン 0.1 dm³ と水 0.1 dm³ をフラスコに入れ, 15 時間攪拌することによって, これらの有機物を水に溶かし, 分液ロートに移し 6 時間静置し, 水とそれらの有機物を分離した後, 水の部分を出発の溶液とした。このときに溶け込んだベンゼンの濃度は約 2.0 mmol/dm³ であり, トルエンは約 1.0 mmol/dm³ であった。これらのベンゼンやトルエンを含んだ水を適当な割合で希釈したものを用いて吸着を行った。また, フェノールは 0.2 から 4 mmol/dm³, 安息香酸は 0.1 から 3 mmol/dm³ の溶液を準備し吸着を行った。吸着実験はバッチ法で行った。

ベンゼンとトルエン, フェノール, 安息香酸の吸着等温線は Fig. 7 にまとめて示した。それぞれの芳香族炭化水素の吸着量は, 平衡濃度の増加に対して直線的に多くなった。吸着量が平衡濃度に対して飽和に至らなかったため, 吸着等温線は直線で示してある。その直線近似した吸着等温線の傾きを Table 1 に示した。Fig. 7 や Table 1 から分かるように, FSM-16 に対するこれらの芳香族炭化水素の吸着等温線は高い順にトルエン, ベンゼン, 安息香酸, 吸着量が最も低いのがフェノールであった。またベンゼンとトルエンの吸着量はほぼ同じで, 吸着等温線から見てトルエンのほうがベンゼンよりも平衡濃度に対してわずかに多く吸着した。ベンゼンやトルエンのような難溶性の芳香族炭化水素が FSM-16 に吸着しやすく, フェノールや安息香酸のように可溶性芳香族炭化水素が FSM-16 に対して吸着しにくい傾向があることがわかった。このことから 4 つの芳香族炭化水素の吸着等温線の違いは溶解度に関係があると思われる。溶解度は大きい順にフェノール (8.5 g/100 g)²³⁾, 安息香酸 (0.295 g/100 g)²⁴⁾, ベンゼン (0.18 g/100 g)²⁵⁾, トルエン (0.0515/100 g)²⁶⁾ であり, Fig. 7 の吸着等温線とは逆相関を示している。溶解度の高いものは吸着剤に吸着しているよりも, 水に溶解しているほうが安定であり, 溶解度の低いものは水に溶解しているよりも吸着剤に吸着していたほうが安定であるためと考

Fig. 7 Isotherms for adsorption of benzene, toluene, phenol and benzoic acid by FSM-16. The adsorption isotherms (lines) were estimated by the least square method.

Table 1 Coefficients of the slope about the isotherm for adsorption of benzene, toluene, phenol and benzoic acid

Adsorbate	Benzene	Toluene	Phenol	Benzoic acid
$a (\times 10^{-2})$	1.56	1.72	0.491	0.918

えられる。

FSM-16 を用いた芳香族炭化水素の吸着除去については, Fig. 7 から分かるように, ベンゼンやトルエンは他の用いた芳香族炭化水素よりも吸着量は多いが, 平衡濃度が 1 mmol/dm³ に対してベンゼンの吸着量は 0.0156 mmol/g, トルエンでは 0.0172 mmol/g と非常にわずかであった。このように吸着量が少ないのは, FSM-16 の表面にはシラノール基が露出しているため, FSM-16 が親水的であるためと思われる。しかしながら水酸基を持つフェノール, カルボキシル基を持つ安息香酸の吸着量はベンゼンやトルエンよりも少ない。これは, シラノール基の解離とフェノールの水酸基, 安息香酸のカルボキシル基の解離が関係していると考えられた。フェノールと安息香酸の解離定数はそれぞれ, 9.82, 4.00 である²⁷⁾。アモルファスシリカの電荷零点が pH 2²⁸⁾ であることから FSM-16 の電荷零点を pH 2 と仮定する。またフェノール, 安息香酸の吸着実験後の pH が約 4 であった。これらのことから, FSM-16 はわずかに負電荷を帯び, フェノールはほとんど解離しておらず, また, 安息香酸については解離しているものと予想される。よって安息香酸は負イオンになっているものがあり, FSM-16 は部分的に負電荷を帯びることから両者は反発すると考えられる。よって FSM-16 にフェノールが安息香酸よりも吸着しやすいように思われるが, 吸着等温線は安息香酸がフェノールよりも高いことから,

フェノールや安息香酸の吸着は解離の影響をほとんど受けないように思われる。FSM-16を用いてのこれら4つの芳香族炭化水素の吸着除去の可能性については、今回行った条件では難しいと思われる。FSM-16などのメソ孔多孔体を用いての吸着分離を行うには多孔体の表面の疎水化などの工夫が必要かもしれない。

4. FSM-16 に対するグリシンモノマーとダイマー、トリマー、テトラマーの吸着²⁹⁾

グリシンはアミノ酸の一種で、側鎖に水素を持つ最も簡単な構造をしたアミノ酸である。またグリシンの場合は側鎖が水素のため、オリゴマーになった場合においても、オリゴマーの末端にあるカルボキシル基とアミノ基のみが吸着に関係すると考えられ、分子の大きさに対する吸着量の違いを調べるのに適していると考えられる。FSM-16の分子ふるいの効果については蛋白質など非常に大きな分子を用いての研究はあるが⁶⁾、用いられる蛋白質のアミノ酸の配列が異なり、さらに側鎖にアミノ基やカルボキシル基などの吸着に影響を与える可能性のある官能基を持つアミノ酸の割合も異なるようなポリペプチドを用いて、分子ふるいの効果を正確に確認できないかもしれないと考え、単純なオリゴペプチドを用いての分子ふるいの効果の確認を行ったので説明する。

吸着にはグリシンの単量体とそのオリゴマーは2, 3, 4量体を用いた。吸着等温線はFig. 8に示した。吸着等温線の高い順に4量体, 3量体, 2量体で単量体の吸着等温線が最も低くなった。この傾向は一般的に言われている分子量の大きいものほど、また溶解度の小さいものほど、吸着量は多くなるという傾向と一致する。ところが粘土鉱物の一種のモンモリロナイトを用いてグリシンのオリゴマーの吸着等温線を作成したもの³⁰⁾とFig. 8を比較すると、単量体, 2量体, 3量体の吸着等温線はほぼ同じ傾向を示すのに対して、4量体の吸着等温線は低い傾向があった。高分子がメソ孔よりも充分に大きいと、高分子はメソ孔内の壁面に吸着することが難しくなり、粒塊の表面にしか吸着できなくなる。一方、メソ孔の孔の大きさより小さい分子はメソ孔内の壁面にも吸着できるため、吸着量は多くなると考えられる。グリシンの4量体の吸着量が少ない傾向を示した理由は、グリシン4量体がメソ孔の孔の大きさに対して充分に小さくないためと考える。

また、2章で水によるFSM-16の構造の変化について説明したが、実際の吸着に対する水の影響について、グリシン単量体を用いて調べているので簡単に示す。FSM-16に水を加え22時間攪拌後、グリシン溶液を加えて、20時間攪拌した後のグリシンのFSM-16に対する吸着等温線と、FSM-16にグリシン溶液を加えて吸着を行った時の吸着等温線をFig. 9に示した。この結果から22時間水だけで攪拌してもFSM-16に対するグリシンの吸着量に変化はほとんどないことが分かる。ところが、FSM-16に

Fig. 8 Isotherms for adsorption of mono-glycine, di-glycine, tri-glycine and tetra-glycine by FSM-16.

Fig. 9 Isotherms for adsorption of glycine by FSM-16 which was treated in water for 22 hours (wet) and by FSM-16 which was not treated in water (dry).

水を加えてさらに長い時間攪拌した場合についてFSM-16に対するグリシンの吸着量の変化を調べたところ、Fig. 10に示すように、長時間水中で攪拌した場合、FSM-16はグリシンをほとんど吸着しない。吸着実験後のFSM-16をXRDにより構造の変化を調べると、Fig. 4または5の乾燥後のFSM-16のXRD測定と同じようなプロファイルを示した。これらのことから、FSM-16のメソ孔の入り口が長時間水中で攪拌されることにより壊れ、FSM-16の表面にしかグリシンを吸着できなかったと考えている。この研究に関しては現在進行中であり、今後さらなる調査が必要と考える。

Fig. 10 Change of adsorption due to duration time for which FSM-16 was treated in water. 100 mmol/dm³ glycine solution was added in the water including FSM-16 before 20 hours of the end of adsorption experiment.

5. 終わりに

メソ孔材料の FSM-16 について著者が行ってきた研究に関して簡単にまとめた。このような研究が多孔質物質を用いての環境汚染物質などの分離，除去の基礎的なデータになるなら幸いです。

この研究を行うに当って，物質・材料研究機構の山田裕久博士，金沢工業大学の小松優教授には大変お世話になりました。慎んでお礼申し上げます。

引用文献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimazu, K. Kuroda and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 2) S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1449 (1996).
- 3) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 4) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 5) T. R. Pauly, Y. Liu, T. J. Pinnavaia, S. J. L. Billinge and T. P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8835 (1999).
- 6) H. Takahashi, B. Li, T. Sasaki, C. Miyazaki, T. Kajino and S. Inagaki, *Chem. Mater.*, **12**, 3301 (2000).
- 7) C. A. Fyfe and G. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9709 (1995).
- 8) 日本粘土学会編，“粘土ハンドブック第二版”，技報堂出版，131 (1987).
- 9) M. Iwamoto, Y. Tanaka, J. Hirosumi and N. Kita, *Chem. Lett.*, 226 (2001).
- 10) M. Uchida, N. Kondo, D. Lu and K. Domen, *Chem. Lett.*, 498 (2002).
- 11) K. Zama, A. Fukuoka, Y. Sasaki, S. Inagaki, Y. Fukushima and M. Ichikawa, *Catal. Lett.*, **66**, 251 (2000).
- 12) C. G. Wu and T. Bein, *Science*, **264**, 1757 (1994).
- 13) H-P. Lin, Y-S. Chi, J-N. Lin, C-Y. Mou and B-Z. Wan, *Chem. Lett.*, 1116 (2001).
- 14) R. Ryoo, S. H. Joo and S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7743 (1999).
- 15) L. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh and K. B. Kim, *Chem. Commun.*, 2177 (1999).
- 16) S. Han and T. Hyeon, *Chem. Commun.*, 1955 (1999).
- 17) I. Moriguchi, A. Ozono, K. Mikuriya, Y. Teraoka, S. Kagawa and M. Kodama, *Chem. Lett.*, 1171, (1999).
- 18) H. Hashizume, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1339 (2004).
- 19) H. Hashizume, S. Shimomura, H. Yamada, T. Fujita, H. Nakazawa and O. Akutsu, *Powder Diffraction*, **11**, 288 (1996).
- 20) 福島喜章，稲垣伸二，黒田一幸，日本化学会誌，327 (1995).
- 21) S. Inagaki and Y. Fukushima, *Micropor. Mesopore. Mat.*, **21**, 667 (1998).
- 22) H. Hashizume, *J. Environ. Sci. Health Part A*, (2004) in press.
- 23) 玉虫文一，富山小太郎，小谷正雄，安藤鋭郎，高橋秀俊，久保亮五，長倉三郎井上敏編，“岩波理化学辞典”，岩波書店，1130 (1979).
- 24) 日本化学会編，“化学便覧 改訂4版基礎編Ⅱ”，175 (1993).
- 25) 国際化学物質安全性カード No. 0015.
- 26) 環境省，“化学物質の環境リスク評価第1巻”，(2002) No. 24.
- 27) 日本化学会編，“化学便覧 改訂4版基礎編Ⅱ”，317 (1993).
- 28) 日本粘土学会編，“粘土ハンドブック第二版”，技報堂出版，111 (1987).
- 29) H. Hashizume, *J. Ion Exchange*, **14** (supplement), 21 (2003).
- 30) D. J. Greenland, R. H. Laby and J. P. Quirk, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2024 (1965).

Review Articles**Adsorption of Organic Compounds by a Mesoporous Material**

Hideo HASHIZUME

National Institute for Materials Science
1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044 Japan

(Received July 10, 2004)

Abstract

Adsorption of some organic compounds by a mesoporous material, FSM-16, was reviewed. First, the stability of FSM-16 against water vapor and water was explained. Only up to about 25% of FSM-16 broke in soaking water, in contrast, it did not break in water vapor at all. With regard to adsorption of benzene, toluene, phenol and benzoic acid, those aromatic hydrocarbons were hardly adsorbed on FSM-16. FSM-16 has a hydrophilic silanol group. On the other hand, a benzene nucleus of the aromatic hydrocarbon is hydrophobic. For those, the aromatic hydrocarbons were not much adsorbed on FSM-16. On adsorption of mono-glycine, di-glycine, tri-glycine and tetra-glycine by FSM-16, the adsorption was, in high order, tetra- > tri- > di- > mono-glycine. An effect of the molecular sieve might appear in adsorption of tetra-glycine.