

専攻	材料システム	学籍番号	873512	指導教官氏名	堤和男
申請者氏名	河合孝恵				竹市力
					加藤正直

## 論文要旨

論文題目	疎水性ゼオライトの調製と特性化
------	-----------------

(要旨 1,200字以内)

一般にゼオライトは骨格内Alが強い静電場を形成しており、親水性吸着剤として脱水剤などに用いられている。本研究は親水性ゼオライトを各種疎水化処理することにより疎水性ゼオライトを調製し、その特性化を行うことを目的とした。疎水化処理としては骨格内AlをSiに置換する四塩化ケイ素処理を用い、Na-Y型ゼオライトを脱Alし、高い脱Al率を達成した。調製したNa-YおよびNa-ZSM-5の骨格内Al量と表面親-疎水性との関係を浸漬熱測定、気相吸着測定により定量的に評価し、Si/Al比が約10以上で初めて疎水化が進み、約30を越えるとそれ以上疎水化が進まないことが判明した。これら疎水性ゼオライトに対する水中からの各種有機物質(界面活性剤、トリハロメタン)の吸着測定を行い、細孔径の違いにより水中からの吸着において分子篩作用が発現することや、骨格内Al量の変化に伴う吸着挙動変化と浸漬熱測定結果との比較検討結果からゼオライトへの水中からの有機物の吸着に溶媒である水とゼオライト表面との相互作用が大きく影響することが判明した。また高い疎水性を有するゼオライトでは細孔内が吸着質で完全に充填されるほど高い吸着能を示した。

疎水化処理である水熱処理および酸処理に伴い生成する構造欠陥(2次細孔、格子欠陥)を特性化した。2次細孔は窒素吸着測定結果からt-plot法を用い定量し、格子欠陥であ

る表面シラノール基は *in situ* での IR 測定および真空中での熱重量分析結果から温度上昇に伴うシラノール基量の減少量を定量した。これらの結果から算出した 2 次細孔および結晶外表面に存在する結晶端シラノール基密度と結晶外表面の結晶端シラノール基密度の計算値が良い一致を示し、  
5  
処理によりソーダライトケージが崩壊し 2 重六員環が 2 次細孔表面に残存する構造破壊モデルが支持された。さらに格子欠陥 (hydroxy nest) がゼオライトの表面極性に及ぼす影響を前処理温度により hydroxy nest 量を変化させ浸漬熱測定を行うことにより調べ、骨格内で hydroxy nest を  
10  
形成するシラノール基は極度に局在化しているため互いに水素結合し無極性であることが判明した。

これら格子欠陥シラノール基の反応性を利用して、ゼオライト表面へのアルキル基導入を試みた。反応にはオルガノシランおよびアルコールを用い、*in situ* での IR 測定により反応性を、元素分析により反応量を定量した。*in situ* での IR 測定から結晶端のシラノール基の反応性が高いことが判明した。また定量された反応基量と結晶端シラノール基量との間に良い一致が見られ、結晶端シラノール基は反応性が高く、hydroxy nest を形成するシラノール基は極めて反応性が低いことが明らかとなった。また調製されたゼオライトは水に浮いてしまうほどの高い疎水性を示した。