

酸塩基滴定による非晶質水酸化アルミニウムの表面特性およびナノ形態の解析

Surface and nanomorphology analysis of amorphous Al hydroxide by means of acid/base titration

福士 圭介[1]; 月村 勝宏[1]

Keisuke Fukushi[1]; Katsuhiko Tsukimura[1]

[1] 産総研 深部センター

[1] AIST

<http://unit.aist.go.jp/deepgeo/>

【はじめに】非晶質水酸化アルミニウムは溶解・沈殿・結晶化・吸着プロセスを通じて、地表水中のアルミニウム濃度や重金属濃度をコントロールする役割を果たすことが知られる。上記プロセスの定量的な評価には、非晶質水酸化アルミニウムの鉱物学的・地球化学的特性の定量的な理解が必要となるが、いまだ明らかになっていない部分が多い。そこで本研究では、溶液 pH の関数とした非晶質水酸化アルミニウム-水相互作用についての詳細な実験的検討を行い、その挙動を支配する非晶質水酸化アルミニウムの溶解度、表面酸解離定数および表面サイト密度を定量的に見積もった。さらに見積もったパラメータを用いて非晶質水酸化アルミニウムのナノ形態の解析を試みた。

【試料】試料は酸性の硝酸アルミニウム水溶液を水酸化ナトリウム溶液によって中和することで合成した。得られた白色の懸濁液について 1 週間の透析処理を行い、洗浄後凍結乾燥により試料粉末をえた。得られた試料は粉末 X 線回折 (XRD)・熱分析・BET 法による比表面積測定および湿式化学分析によるキャラクタリゼーションに供した。

【実験】 NaNO_3 の支持電解質溶液 ($I = 0\text{M}, 0.01\text{M}, 0.05\text{M}$ および 0.1M) を含む樹脂製容器に、系の固/液比が 1g/L になるように非晶質水酸化アルミニウムを添加した。懸濁後、窒素雰囲気、 25 ± 1 の恒温条件において、 1M もしくは 0.1M の水酸化ナトリウム溶液を用いたアルカリ連続滴定を行い、固体が存在することによって消費された水酸化イオン量を調べた。 $I = 0\text{M}$ 系においては、非晶質水酸化アルミニウムの溶解度を調べるために、各平衡確認後、 20mL の懸濁液を系から分取し、 $0.2\ \mu\text{m}$ 系フィルターを用いて固/液分離した。得られたる液については、イオンクロマトグラフィーおよび ICP-AES による溶存成分の濃度分析を行った。フィルター上に残る固相については、非晶質水酸化アルミニウムの相変化を確かめるために XRD による分析に供した。なお、溶存種の活量の算出および地球化学モデリングには地球化学コード REACT を用いた。計算に利用する熱力学的データには地球化学コード Visual Minteq に一体化されているデータベースを用いた。また表面サイト分析には平衡定数算出コード FITEQL を用いた。

【結果と議論】合成した試料は、XRD 分析からブロードな 4 ラインを示す非晶質物質であることが確認された。また化学組成分析から、試料は相当量の硝酸イオンを取り込んでいることが認められた。

$I=0\text{M}$ 系での滴定実験で得られた固相の XRD 分析から、非晶質水酸化アルミニウムは pH が 10 以上の条件において結晶相である bayerite へと相変化することが認められた。また液相分析から、非晶質水酸化アルミニウムの溶解度は、試料に含まれる不純物硝酸イオン含有量に依存せず、 $\log K_{sp} = 10.3$ と見積もられた。得られた溶解度を用いた地球化学モデリングは実験および天然に見られる Al 濃度の pH 依存性をうまく再現した。

滴定実験で得られた固体が存在することによって消費された水酸化イオン量は、固体から溶出した溶存アルミニウムのプロトン化・脱プロトン化および鉱物表面を構成する表面水酸基のプロトン化・脱プロトン化双方の寄与によって説明される。そこで見積もった非晶質水酸化アルミニウムの溶解度を用いて前者の寄与を差し引くことで、各系における表面水酸基のプロトン化・脱プロトン化によって消費された水酸化イオン量のみを計算した。計算結果から得られた滴定曲線から、非晶質水酸化アルミニウムのゼロ電荷点 (PZC) は 9.1 であることが明らかとなった。また $I = 0.05$ 系の滴定曲線で得られた結果の FITEQL による解析から、表面酸解離定数と表面水酸基密度を算出した。見積もられた各パラメータを用いた地球化学モデリングは他の支持電解質濃度系で得られた滴定曲線をうまく再現した。さらに見積もられたパラメータを用いて、非晶質水酸化アルミニウムの形態解析を試みた結果、非晶質水酸化アルミニウムの構造は直径約 15nm の単一層ギブサイトシートの凝集物と推測された。