

# 纳米氧化硅的制备及其对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附行为

杨振东,郭玉莹,孙中溪\*

(济南大学化学化工学院,山东 济南 250022)

**摘要:**采用正硅酸乙酯水解法,根据溶胶-凝胶的原理,制备了纳米氧化硅;并用 BET、TEM 等方法表征其比表面积,粒径大小及形貌;用电位滴定的方法研究了  $\text{SiO}_2$  的表面酸碱性质;用分光光度法测定出不同条件(包括 pH 值、 $\text{SiO}_2$  的用量等)下  $\text{SiO}_2$  对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附百分率. 研究表明纳米氧化硅对  $\text{H}^+$  有很强的吸附能力,在 pH 为 3~5 范围内, $\text{SiO}_2$  对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附百分率随着 pH 值的不同有明显改变,在 pH 为 4.5,浓度大于 10 g/L 时, $\text{SiO}_2$  对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率达到最佳状态.

**关键词:**正硅酸乙酯水解法;纳米氧化硅; $\text{Cu}^{2+}$ ;吸附

中图分类号:O614

文献标识码:A

## 0 引言

纳米氧化硅颗粒小,比表面积大,在催化分离科学、生物医药领域以及建筑材料中都有广泛的应用<sup>[1-3]</sup>. 氧化硅的基本结构单元是硅氧四面体,经表面水化后,可生成硅醇基表面官能团. 这些表面官能团的酸碱反应对其催化和吸附性能影响极大,值得深入研究. 由于比表面积大,以氧化硅作为表面络合研究的目的矿物,可以保证足够的表面键位的浓度,吸附量大,可以减小测定过程的实验误差,使得测定得出的表面络合常数更为可靠. 铜离子等重金属离子是工业和生活废水中常见的污染物,对各种水体中重金属离子的脱除,一直是环境工作者的研究重点. 水溶液中氧化硅表面带负电荷<sup>[4]</sup>,很容易吸附带正电荷的  $\text{Cu}^{2+}$  离子. 但相对于高岭石、伊利石、泥沙等天然含硅矿物对重金属离子吸附的大量研究<sup>[5-6]</sup>来说,关于人工制备的纳米氧化硅对重金属离子  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附测定尚未见诸报道. 在本文中作者通过水热合成法制备纳米氧化硅,并对其表面酸碱性质和对重金属离子  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附行为进行了研究.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

实验用化学品正硅酸乙酯(TEOS),无水乙醇(EtOH),盐酸(HCl),氨水( $\text{NH}_4\text{OH}$ ),硝酸铜

$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 均为分析纯;采用美国 Backman 公司 Avanti J-301 型离心机,美国 Quantachrome 公司 Nova 2000e 型表面和孔隙度分布仪(BET),日本 JEOL 公司 JEM-100CXII 型透射电镜,瑞士万通公司 702SM Titrino 自动电位滴定仪,日本岛津 UV-2450 紫外可见分光光度计.

### 1.2 实验过程

**1.2.1 纳米氧化硅的制备和表征** 采用正硅酸乙酯水解法,该法以 TEOS 为硅源,EtOH 为溶剂,蒸馏水为促进剂,盐酸为催化剂. 分别量取 8 mL TEOS 和 12 mL 无水乙醇于烧杯中,混匀,将烧杯置于搅拌器中搅拌,滴加适量去离子水,滴加盐酸或氨水调节 pH 至 2.8. 剧烈搅拌 2 h 使其充分反应(水解和缩聚),然后静置使其形成凝胶. 将生成的凝胶放进烘箱 80 °C 烘干形成干凝胶. 用研钵磨成粉末状,送至马弗炉在 300 °C 煅烧 8 h. 然后对样品进行比表面表征.

**1.2.2 酸碱滴定及其数据处理** 依次称取 0 g, 0.030 2 g, 0.083 0 g, 0.100 6 g 氧化硅于滴定容器中,分别加入 50 mL 0.1 mol/L  $\text{NaNO}_3$  溶液,搅拌 2 h,先用 0.094 29 mol/L HCl 滴定到 pH=3,再用 0.100 5 mol/L NaOH 溶液反滴到 pH=10.5<sup>[7]</sup>.

**1.2.3  $\text{SiO}_2$  吸附  $\text{Cu}^{2+}$  步骤**  $\text{Cu}^{2+}$  工作曲线的制作:准确称取  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  1.520 8 g 溶于水,全部转移到 250.0 mL 容量瓶中,定容,摇匀,

收稿日期:2008-10-27

基金项目:国家自然科学基金(NO. 20677022)和国家自然科学基金重点基金(NO. 20537020)

作者简介:杨振东(1985-),男,山东济南人,硕士研究生,研究方向:固/液界面化学.

指导老师:孙中溪,教授,博士,博士研究生导师,研究方向:固/液界面化学. \* 通信联系人

浓度为 1.6 g/L, 作为母液. 再分别移取不同体积的母液于四个 100.00 mL 的容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 并摇匀, 制备浓度分别为 0.1 g/L、0.2 g/L、0.4 g/L、0.8 g/L 的标准溶液. 扫描确定铜离子  $\text{Cu}^{2+}$  的最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}}$ , 并在此波长下分别测其吸光度. 并根据其吸光度作出标准曲线 (以浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标).

**酸度的影响:** 溶液的 pH 值是影响吸附的重要因素<sup>[8-10]</sup>. 首先准确称取四份 0.100 0 g 的  $\text{SiO}_2$  分别置于样品管中, 再用移液管分别移取 10 mL 浓度为 0.4 g/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  标准溶液于样品管中并各滴加 0.02 mol/L 的 HCl 调节 pH 值, 塞上塞子, 在摇床上摇匀震荡. 750 min 后取回样品管, 分别将样品管中的液体倒入离心管中, 离心 20 min 使固液分离. 样品管中剩余的液体用玻璃电极测 pH 值. 离心完毕后, 取上层清液测其吸光度.

**$\text{SiO}_2$  用量的影响:** 首先准确称取 0.05 g、0.10 g、0.15 g、0.25 g 的  $\text{SiO}_2$  分别置于样品管中, 再用移液管分别移取 10 mL 浓度为 0.4 g/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  标准溶液于样品管中, 并各滴加 0.02 mol/L 的 HCl 调节 pH=4.5, 塞上塞子, 在摇床上摇匀震荡. 750 min 后取回样品管, 分别将样品管中的液体到入离心管中, 离心使固液分离. 离心完毕后, 取上层清液测其吸光度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 BET 表征

通过氮气吸附试验, 用 BET 方法测定得到本实验合成的纳米氧化硅的比表面为  $775.1 \text{ m}^2/\text{g}$ , 如此高的比表面证明制备所得的样品属纳米氧化硅.

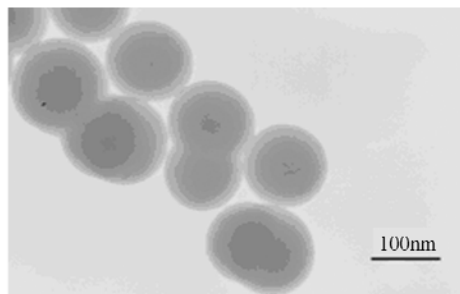


图 1 放大 100 k 倍的氧化硅透射电镜照片  
Fig. 1 TEM image of the silica particles

### 2.2 电镜分析

将干燥后的纳米氧化硅超声分散于质量分数为 99.5% 酒精中, 移取少量液体用于电镜分析, 结果示于图 1. 假设氧化硅是单体结构, 则根据下述公式<sup>[11]</sup>:

$$d = 6 / (\rho S) \quad (1)$$

其中  $S$  是比表面积,  $\rho$  为质量密度,  $d$  为粒径.  $\text{SiO}_2$  的质量密度取  $2.7 \text{ g/cm}^3$ . 算得粒径大小应为 2.87 nm. 而由图可知, 制备的纳米氧化硅粒径为 100 nm, 粒径较为均匀. 所以图中的圆型颗粒应为若干单体纳米氧化硅溶胶颗粒的聚集体.

### 2.3 酸碱滴定

每一滴定点氢离子的总浓度  $Ht (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$  定义为:

$$Ht = (V_a C_a - V_b C_b) / (V_0 + V_a + V_b) \quad (2)$$

其中  $C_a, C_b$  分别为滴定时酸碱的浓度,  $V_0$  为溶液的初始体积,  $V_a$  为酸的添加量,  $V_b$  为碱的添加量. 由图 2 可知:  $\text{SiO}_2$  的滴定曲线总体上低于空白滴定曲线, 即加入等量 NaOH 时有  $\text{SiO}_2$  存在下的溶液中 OII 的浓度降低, 所以可以推论  $\text{SiO}_2$  吸附了  $\text{H}^+$ , 而且随着  $\text{SiO}_2$  加入量的增多, 在  $3 < \text{pH} < 9$  时, 滴定曲线越来越偏离空白滴定曲线, 且若滴入相同体积的 NaOH 溶液,  $\text{SiO}_2$  的量越大 pH 值越小, 原因是  $\text{SiO}_2$  用量增大, 表面键位增多, 发生表面反应的 OII 的量也随之增加, 而使溶液中  $\text{OH}^-$  的浓度减小, 从而出现了如图所示  $\text{SiO}_2$  的量越大 pH 值越小的情况. 从曲线图中还可以得出随着  $\text{SiO}_2$  加入量的增多滴定曲线越来越趋于平缓, 即溶液的缓冲能力随着  $\text{SiO}_2$  加入量的增多而逐渐增强.

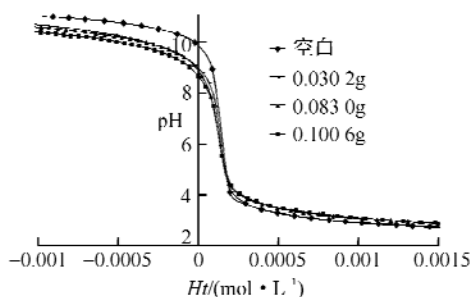


图 2 存在不同量  $\text{SiO}_2$  条件下  $Ht$  与 pH 的关系图

Fig. 2 pH of silica suspension as a function of total acid concentration ( $Ht$ )

### 2.4 $\text{SiO}_2$ 对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附

**2.4.1 酸度的影响** 从图 3 对铜离子的吸附曲线可以发现  $\text{SiO}_2$  对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附百分率随着 pH 值的增加而先增后减. 可能的原因分析如下:

根据溶度积常数

$$K_{sp} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad (3)$$

式中:  $[\text{Cu}^{2+}]$  为  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度;  $[\text{OH}^-]$  为  $\text{OH}^-$  的浓度, 其溶度积为  $1.59 \times 10^{-10}$ . 由此得知, 在 pH 接近 5 的时候,  $\text{Cu}^{2+}$  大量沉淀. 所以  $\text{SiO}_2$  对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附率会在 pH 值接近 5 时随着 pH 值的增加而

减小.由图可知 $\text{SiO}_2$ 对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附在 $\text{pH}=4.5$ 附近效果最佳.

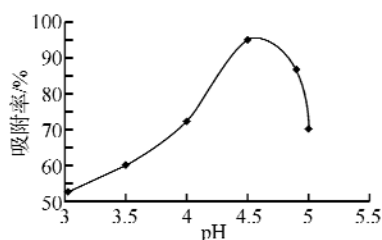


图3 溶液的pH值对铜离子吸附率的影响

Fig. 3 Adsorption percentage of  $\text{Cu}^{2+}$  at the surface of silica as a function of pH

2.4.2  $\text{SiO}_2$ 用量对吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 的影响 由图4可知,在相同的 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度( $1.66 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ )条件下, $\text{SiO}_2$ 对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附效率随着 $\text{SiO}_2$ 用量的增多而相应有所增大,可能是因为 $\text{SiO}_2$ 的量越多整体表面积比较大,能够吸附更多的 $\text{Cu}^{2+}$ .但当 $\text{SiO}_2$ 用量大于 $10 \text{ g/L}$ 后吸附百分率增长不大,由此可见 $\text{SiO}_2$ 对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附在 $10 \text{ g/L}$ 时达到饱和.因样品的比表面为 $775.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ,铜离子浓度为 $1.66 \text{ mmol/L}$ ,也就是说每平方纳米样品最多可吸附接近0.13个铜离子.

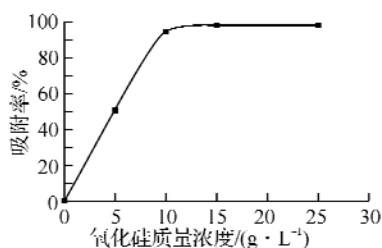


图4 氧化硅质量浓度对 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附的影响

Fig. 4 Adsorption percentage of  $\text{Cu}^{2+}$  as a function of silica concentration

通过上述不同条件下测出的 $\text{SiO}_2$ 对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附百分率和相应的分析中,发现溶液中的pH值是影响 $\text{SiO}_2$ 吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 的一个重要参数,在最佳pH条件下,样品对铜离子的吸附达到饱和.

### 3 结 语

通过酸碱滴定法探讨了纳米氧化硅的表面性质,在对纳米氧化硅的酸碱滴定中发现: $\text{SiO}_2$ 在水溶液中对 $\text{H}^+$ 有很强的吸附,且吸附量随着 $\text{SiO}_2$ 质量的增大而增多.

研究了纳米 $\text{SiO}_2$ 对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附过程中酸度

和 $\text{SiO}_2$ 颗粒浓度的影响;发现 $\text{SiO}_2$ 对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附百分率随着pH值的不同有明显改变,当 $\text{SiO}_2$ 质量浓度为 $10 \text{ g/L}$ 、pH为4.5时达到最大单位吸附量为每平方纳米样品接近0.13个铜离子.

参考文献:

- [1] Kota S R, Khalil E, Tsutomu K, et al. A novel method for synthesis of silica nanoparticles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005; 125-131.
- [2] 聂海龙,何晓晓,霍希琴,等. 不同功能化集团修饰的硅壳纳米颗粒分散性研究[J]. 高等化学学报, 2008, 29(3): 477-481.
- [3] 党文修,元贯林,李晶,等. 纳米介孔二氧化硅中空纤维的合成[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2006, 20(1): 16-18.
- [4] Robert O J, Thomas W II. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1972, 40(1): 42-52.
- [5] 陈志和,方红卫,陈明洪. 泥沙颗粒表面吸附铜离子的分布特征的实验研究[J]. 水利学报, 2008, 39(5): 633-636.
- [6] 吕长和,刘俊生,王耀棠. 无机-有机杂化材料的制备及其对 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附性能的研究 [J]. 合肥学院学报, 2008, 18(1): 38-41.
- [7] 孙中溪,郭淑云. 纳米四氧化三铁表面酸碱性质研究 [J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(7): 1351-1354.
- [8] Schindler P W, Ffirst B, Dick R. Ligand properties of surface silanol groups, I. Surface complex formation with  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  [J]. Colloid and Inter Sci, 1976, 55: 469-475.
- [9] Du Qing, Sun Zhongxi, Forsling W. Adsorption of copper at aqueous illite surfaces [J]. Colloid and Interface Science, 1997, 187: 232-242.
- [10] Du Qing, Sun Zhongxi, Forsling W. Acid-base properties of aqueous illite surfaces [J]. Colloid and Interface Science, 1997, 187: 221-231.
- [11] Sun Zhongxi, Su Fenwei, Forsling W. Surface characteristics of magnetite in aqueous suspension [J]. Colloid and Interface Science, 1998, 197: 151-159.

(下转第11页)