水化介孔氧化硅表面酸碱平衡常数的测定

张卫民 杨振东 刘 嘉 孙中溪*

(济南大学化学化工学院, 济南 250022)

摘要: 采用自动电位酸碱滴定技术研究了水化介孔氧化硅的表面脱质子反应. 基于悬浮液的酸碱滴定数据, 用 Gran 图法计算得到了介孔氧化硅表面氢离子键位点浓度. 利用 FITEQL 4.0 软件, 采用双电层恒电容模型计算得到了相应的表面酸碱平衡常数. 结果表明, 与无定形氧化硅不同, 介孔氧化硅表面存在对应于双齿表面硅羟基 $\equiv\text{Si}_2\text{OH}$ 和单齿表面硅羟基 $\equiv\text{SiOH}$ 的两个脱质子常数, 分别为 $\text{p}K_{\text{a}1}=6.78\pm0.15$, $\text{p}K_{\text{a}2}=10.25\pm0.22$. 根据测定得出的介孔氧化硅表面脱质子常数, 构建了不同 pH 条件下, 介孔氧化硅表面优势组分分布图, 并讨论了表面电容赋值对氧化硅表面组分分布的影响.

关键词: 平衡常数; 介孔氧化硅; 表面; 酸碱反应; 恒电容模型

中图分类号: O641

Determination of Acid-Base Equilibrium Constants on Aqueous Mesoporous Silica Surfaces

ZHANG Wei-Min YANG Zhen-Dong LIU Jia SUN Zhong-Xi*

(School of Chemistry & Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, P. R. China)

Abstract: We used the potentiometric titration technique to study the deprotonation reactions at aqueous mesoporous silica surfaces. The concentration of surface proton binding sites was obtained by the Gran plot method using the acid-base titration data. The relevant equilibrium constants of the surfaces in terms of the constant capacitance model (CCM) were determined based on the experimental results using the FITEQL 4.0 program. The results indicate that the surface deprotonation behavior of the mesoporous silica suspensions is significantly different from that of amorphous silica. This behavior can be described by two surface reactions with surface bidentate and monodentate deprotonation constants of $\text{p}K_{\text{a}1}=6.78\pm0.15$ and $\text{p}K_{\text{a}2}=10.25\pm0.22$, respectively. Using these deprotonation constants, we established a surface speciation diagram for mesoporous silica in aqueous suspensions as a function of pH and discussed the effect of surface capacitance on surface speciation.

Key Words: Equilibrium constant; Mesoporous silica; Surface; Acid-base reaction; Constant capacitance model

由于在催化剂、催化剂载体和吸附剂方面巨大的应用潜力, 由介孔氧化硅的制备和表征引发的介孔材料研究近年来一直是材料化学研究的前沿热点^[1-4]. 介孔氧化硅一般由硅溶胶粒子在有机模板剂存在的条件下通过自组装形成, 在这个过程中氧化硅表面与模板剂发生吸附等物理化学作用. 因此研

究氧化硅表面的化学反应对了解介孔氧化硅的形成机理有重要意义. 然而, 相对于大量的关于介孔氧化硅的制备、表征研究来说, 表面基本化学性质研究较少, 表面酸碱性质的研究更是鲜见报道. 硅基介孔分子筛的基本结构单元是硅氧四面体, 其表面上氧原子位和硅原子位的未饱和键会与水溶液中的氢离子

Received: March 10, 2010; Revised: April 16, 2010; Published on Web: May 18, 2010.

*Corresponding author. Email: sunzx@ujn.edu.cn; Tel: +86-531-82765426.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20677022).

国家自然科学基金(20677022)资助项目

和氢氧根离子发生反应而呈现出表面酸碱性质. 此外, 硅氧四面体也是土壤及粘土矿物、催化剂、吸附剂等的基本组成单元, 因此其表面酸碱反应和表面络合行为对其催化和吸附性能影响极大, 值得深入研究.

介孔氧化硅具有极大的比表面, 以介孔氧化物作为表面化学反应研究的对象, 可保证足够的表面键位的浓度, 从而减小测定过程的实验误差. 不同于土壤和实际矿物样品, 人工合成的介孔氧化硅还可以保证样品的纯度, 得到的平衡常数更具普适性. 对于无定型氧化硅、高岭石、伊利石等天然含硅四面体矿物的表面酸碱反应平衡常数已有文献报道^[5-7], 而关于介孔氧化硅表面酸碱反应平衡常数尚未见报道. 本文通过介孔氧化硅的酸碱滴定, 借助于计算机软件 FITQQL4.0, 采用恒电容模式计算了介孔氧化硅表面酸碱反应平衡常数.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验用化学试剂正硅酸乙酯(TEOS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、无水乙醇(EtOH)、25%氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)均为分析纯. 用二次蒸馏水来配制溶液.

主要仪器设备有美国 Beckman Coulter 公司 Avanti J-30I 型离心机、美国 Quantachrome 公司 Nova 2000e 型比表面和孔隙度分布仪、瑞士万通 702 SM Titrino 自动电位滴定仪.

1.2 介孔氧化硅的制备与表征

采用传统的正硅酸乙酯水解法制备介孔 SiO_2 . 反应物配比为 50 mL H_2O :70 mL EtOH:16 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:4.6 mL TEOS:2.2 g CTAB. 80 °C 水解反应 24 h, 离心分离、干燥、813 K 煅烧 6 h 制得样品.

1.3 酸碱滴定

依次称取 0、0.0202、0.0299、0.0404 g 氧化硅于滴定槽中, 分别加入 50 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ 溶液. 选择等量滴定模式, 在高纯氮气保护的容器中和磁力搅拌下, 预选择参数为搅拌 2 h, 步长 0.1 mL, 每两滴间隔 5 min, 先用 $0.1008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液滴定到 $\text{pH}=3.0$, 停止酸量滴定; 再用 $0.1096 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准 NaOH 溶液反滴定到 $\text{pH}=10.5$, 取反滴定数据计算滴定过程中每一点酸的总浓度 H_t , 作 H_t - pH 图和 Gran 函数(G)图, 计算介孔氧化硅表面羟基浓度.

1.4 介孔氧化硅溶解度测定

根据国标 GB602 配制硅标准溶液. 介孔氧化硅悬浮液滴定结束后, 在 $20000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 30 min, 取上清液采用硅钼蓝法^[8]测定游离的硅浓度 C_{Si} .

1.5 表面化学反应平衡常数的测定

用计算机软件 FITEQ4.0^[9]计算氧化硅表面化学反应平衡常数. 实验数据为每个滴定点的 pH , 氢离子总浓度和表面键位点浓度以及根据溶解度测出的有关可溶性离子的总浓度. 为排除溶液中化学反应对计算表面化学反应平衡常数的影响, 除可能的表面化学反应和需优化计算的平衡常数外, 将体系中所包含的有关溶液化学反应的平衡常数也依次输入计算矩阵, 采用恒电容双电层模型来优化计算可能存在的表面配位化学反应平衡常数. 可优化参数包括表面化学反应平衡常数和双电层电容等. 计算机计算结果的均方差 MSD 是实验数据和理论模型拟合好坏的标志, MSD 值为 0.1–20 时结果较理想.

2 结果与讨论

2.1 比表面和孔隙度测定

77 K 下 N_2 吸附/脱附等温线如图 1 所示, 在相

图 1 介孔 SiO_2 的 N_2 吸附/脱附等温线(a)和孔径分布图(b)

Fig.1 N_2 adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of mesoporous silica

对压力 0.30–0.95 范围内出现明显的脱附滞后环. 低压范围内选择 6 个点计算样品的 BET 比表面积为 $731.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 以 BJH 模式计算脱附曲线得到最可几孔径为 2.28 nm , 孔容为 $0.64\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. 表明此法得到了高比表面积、大孔容介孔 SiO_2 .

2.2 氢离子在介孔氧化硅表面的吸附

氢离子在介孔氧化硅表面的吸附可通过介孔氧化硅悬浮液的酸碱滴定来检测. 当体系中溶解、沉淀反应不起主导作用时, 溶液中游离氢离子的浓度受表面化学反应制约. 氢离子在表面的吸附量可从添加和游离的氢离子或氢氧根离子之差得到. 介孔氧化硅悬浮液的酸碱滴定结果如图 2 所示.

每一滴定点酸的总浓度

$$H_t=(V_{at}\times C_a-V_b\times C_b)/(V_0+V_{at}+V_b)\tag{1}$$

其中 C_a 、 C_b 分别为所滴加酸、碱的浓度, V_0 、 V_{at} 、 V_b 分别为初始体积、滴加酸、碱的体积. 反滴定至 $\text{pH}>7$ 后, H_t 为负值. 由图 2 可见: 溶液在没有介孔氧化硅存在时, 在 pH 值 6.5 到 10.0 范围内没有缓冲能力; 加入介孔氧化硅后呈现出明显的缓冲, 随着样品浓度的增大缓冲能力逐渐增强; 在碱性范围内的缓冲能力远大于酸性范围内的缓冲能力.

图 3 是介孔氧化硅悬浮液酸碱滴定过程中的 G 函数与所加碱溶液体积的关系图. G 函数与溶液中游离氢离子浓度的关系如下:

$$G=(V_0+V_{at}+V_b)\times 10^{-\text{pH}}\quad (\text{acidic side})\tag{2}$$

$$G=(V_0+V_{at}+V_b)\times 10^{13.9-\text{pH}}\quad (\text{alkaline side})\tag{3}$$

每一条散点图的左边是酸半支, 右边是碱半支, 酸半

图 2 不同浓度介孔氧化硅(C_s)悬浮液的 pH 值与总酸浓度的关系

Fig.2 pH of mesoporous silica suspensions with different concentrations (C_s) as a function of the concentration of the total H^+ ions added to the system (H_t)

$C_s/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$: (a) 0, (b) 0.404, (c) 0.598, (d) 0.808

图 3 不同浓度介孔氧化硅固体悬浮液的 Gran 函数(G)图
Fig.3 Gran functions (G) for mesoporous silica of different solid concentrations

(a) $C_s=0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $V_{e1}=0.400\text{ mL}$, $V_{e2}=0.465\text{ mL}$; (b) $C_s=0.404\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $V_{e1}=0.450\text{ mL}$, $V_{e2}=2.080\text{ mL}$; (c) $C_s=0.598\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $V_{e1}=0.460\text{ mL}$, $V_{e2}=2.420\text{ mL}$; (d) $C_s=0.808\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $V_{e1}=0.470\text{ mL}$, $V_{e2}=2.600\text{ mL}$
 V_{e1} : volume of NaOH solution at equivalent point 1,
 V_{e2} : volume of NaOH solution at equivalent point 2

支与碱半支分别线性回归与 x 轴交点记为 V_{e1} , V_{e2} , 该方法基于在滴定过程中, 滴入的碱溶液先与溶液中游离的酸反应再与表面上的质子反应, 当表面质子反应完全以后, 溶液中的 OH^- 随碱的加入线性增加, 因此, 用线形回归与 x 轴的交点差值作为表面消耗碱的体积, 该法是定量测定氢离子在表面上吸附量的有效方法^[10–11]. 从图 3 可看出, 体系所消耗的氢离子随固体含量的增加而增加. 根据 G 函数图, 样品表面氢离子键位点浓度 H_s 定义为

$$H_s=[(V_{e2\text{ sample}}-V_{e1\text{ sample}})\times C_b-(V_{e2\text{ blank}}-V_{e1\text{ blank}})\times C_b]/V_b\tag{4}$$

因此, 可得出样品的单位表面吸附氢离子个数为

$$D_s=(H_s\times N_A)/(S\times C_s\times 10^{18})\tag{5}$$

其中 N_A 为阿佛加德罗常数, S 为 N_2 吸附/脱附 BET 比表面积, C_s 为固体总浓度.

以样品量为 $0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为空白, 对应 V_{e1} 、 V_{e2} 为 $V_{e1\text{ blank}}$ 、 $V_{e2\text{ blank}}$; 则每一样品浓度均可获得一对应 H_s 、 D_s . 不同固体浓度条件下, 悬浮液中 H_s 、 D_s 和可溶性硅的浓度 C_{Si} 数据列于表 1.

表 1 不同浓度介孔氧化硅悬浮液的表面位浓度(H_s)和表面位密度(D_s)

Table 1 Total surface site concentration (H_s) and surface site density (D_s) in silica suspension with different solid concentration

$C_s/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$H_s/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$D_s/(\text{site}\cdot\text{nm}^{-2})$	$C_{Si}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$
0.404	3.397	6.9	1.225
0.598	4.113	5.6	1.453
0.808	4.482	4.2	1.857

C_{Si} : the concentration of silica dissolved in the system

介孔氧化硅悬浮液非均相体系中, 随固体浓度增加, 氢离子表面键位点浓度和可溶性硅浓度非线性增加, 与颗粒间的絮凝、凝聚、离子的吸附、解吸等过程同时存在有关, 反映了悬浮液体系化学反应的复杂性. 据文献报道, 典型的氧化物表面每 1 nm² 含有 4 至 10 个羟基^[12], 实际数目取决于晶体结构的几何形状、解理面本质、样品的预处理情况. 对于无定形氧化硅单位表面氢离子个数, Schindler 等^[13]通过酸碱反应法测定结果为 5.83, 5.46 nm⁻², Davydov 等^[14]通过红外光谱和 D₂O 交换法得到结果为 4.8 nm⁻². 由于并非所有表面位均参与酸碱反应, 同时考虑溶液离子强度、氧化物溶解的影响, 酸碱滴定法计算的结果往往低于晶体学数值^[15]. 本研究得到的介孔氧化硅单位表面羟基个数在 4–7 nm⁻² 之间, 数据合理. 在后续计算表面酸碱平衡常数时, 我们发现氧化硅表面羟基个数在 4–7 nm⁻² 之间变化对平衡常数的计算几乎没有影响, 从另一侧面证明了酸碱滴定法测定 D_s 的合理性.

2.3 介孔氧化硅的溶解

计算介孔氧化硅的表面酸碱反应平衡常数时, 除考虑表面反应外, 还应考虑氧化硅的溶解. 与氧化硅溶解有关的溶液化学反应及相关平衡常数如表 2 所示.

文献[16]报道, 无定形氧化硅悬浮液溶解生成硅酸的量约为 1–2 mmol·L⁻¹. 可溶性氧化硅的溶解是一个缓慢的过程, 通常达到平衡需要几天^[17], 且随着 pH 的变化而变化. 为排除溶液化学反应对测定固体表面化学反应平衡常数的影响, 本研究测定了氧化硅溶解度最高时的游离浓度, 并将其输入计算矩阵. 从表 2 和表 1 测定的游离硅组分浓度可以看出, 游离硅的浓度远小于氢离子的表面键位点浓度, 并且可溶性硅组分的一级电离常数 pK_a 值为 9.86, 说明在实验 pH 范围内, 溶液的 pH 缓冲作用主要源自表面化学反应.

表 2 氧化硅悬浮液中的溶液化学反应^[18]
Table 2 Solution chemical reactions of soluble silicon species^[18]

Chemical reactions of silicic acid in aqueous solution	pK
Si(OH) ₄ ⇌2H ₂ O+SiO ₂	-2.71
Si(OH) ₄ ⇌H ⁺ +SiO(OH) ₃ ⁻	9.86
Si(OH) ₄ ⇌2H ⁺ +SiO ₂ (OH) ₂ ²⁻	22.96
2Si(OH) ₄ ⇌H ⁺ +Si ₂ O ₂ (OH) ₅ ⁻ +H ₂ O	8.10
2Si(OH) ₄ ⇌2H ⁺ +Si ₂ O ₃ (OH) ₄ ⁻ +H ₂ O	19.76
3Si(OH) ₄ ⇌3H ⁺ +Si ₃ O ₃ (OH) ₃ ³⁻ +3H ₂ O	28.60
3Si(OH) ₄ +H ₂ O⇌9H ⁺ +Si ₃ O ₄ (OH) ₃ ³⁻	27.50
4Si(OH) ₄ ⇌3H ⁺ +Si ₄ O ₄ (OH) ₃ ³⁻ +4H ₂ O	25.50
4Si(OH) ₄ ⇌4H ⁺ +Si ₄ O ₅ (OH) ₃ ³⁻ +4H ₂ O	35.94

2.4 介孔氧化硅的表面化学反应

表面化学反应平衡常数与溶液化学反应平衡常数的区别在于前者须考虑表面电荷的影响^[11]. 我们通常所理解的平衡常数在表面化学中称作表观平衡常数 K^s_(app), 它可以表示为表面固有常数 K^s_(int)与静电项的乘积:

$$K_{(app)}^s=K_{(int)}^s\exp[-ZF\Psi/(RT)]$$
 (6)

式中 Z 是表面电荷, F 是法拉第常数, Ψ 是表面电位, R 是摩尔气体常数, T 是绝对温度. 在表面反应过程中, 表面电荷是不断变化的, K^s_(app)随之变化; K^s_(int)是表面电荷为零时的平衡常数, 即所要计算的平衡常数. Ψ 与电容有关, 相应的表面络合模式有恒电容模式、双层模式、三层模式、四层模式等. 本研究采用恒电容模式^[19]来计算表面化学反应平衡常数.

对于表面酸碱反应模型, 通常也是最典型的模型是设定均一表面, 存在两个表面化学反应, 一个脱质子反应, 一个吸质子反应. 由于氧化硅带一个正电荷的表面 =SiOH₂⁺是强酸性组分, 只在强酸溶液中存在^[20], 所以在氧化硅表面只考虑脱质子反应, 如式 (7)所示.

借鉴无定形氧化硅的表面化学反应, 其表面脱质子常数 pK_a 为 6.8±0.2^[5]. 假定介孔氧化硅表面为

表 3 氧化硅悬浮液单表面模型表面参数

Table 3 Surface parameters of silica suspension using single surface chemical reaction model					
C _s /(g·L ⁻¹)	H _s /(mmol·L ⁻¹)	C _{ss} /(mmol·L ⁻¹)	C/(F·m ⁻²)	pK _{a1}	MSD
H _s (D _s =6.9)					
0.404	3.397	1.225	100	9.97±0.02	455.45
0.598	5.028	1.453	100	10.07±0.02	801.53
0.808	6.794	1.857	100	10.15±0.02	1014.00
H _s (optimized by FITEQL)					
0.404	0.216	1.225	5	7.06±0.09	7.80
0.598	0.313	1.453	5	6.88±0.07	7.08
0.808	0.378	1.857	5	6.96±0.06	11.15

表 4 氧化硅悬浮液双表面模型的表面参数							
Table 4 Surface parameters of silica suspension using two surface chemical reactions model							
$C_s/(g \cdot L^{-1})$	$H_{S1}/(mmol \cdot L^{-1})$	$H_{S2}/(mmol \cdot L^{-1})$	$C_{Si}/(mmol \cdot L^{-1})$	$C/(F \cdot m^{-2})$	pK_{a1}	pK_{a2}	MSD
$H_t (H_{S1}+H_{S2})$ (derived from $D_s=6.9$)							
0.404	0.356	3.040	1.225	100	6.68 ± 0.016	10.20 ± 0.02	18.55
0.598	0.527	4.500	1.453	100	6.93 ± 0.013	10.30 ± 0.02	15.89
0.808	0.712	6.081	1.857	100	6.88 ± 0.010	10.47 ± 0.02	12.67
$H_s (H_{S1}+H_{S2})$ (derived from $D_s=5.6$)							
0.404	0.374	2.404	1.225	100	6.63 ± 0.017	10.21 ± 0.02	16.47
0.598	0.554	3.559	1.453	100	6.98 ± 0.012	10.20 ± 0.02	16.14
0.808	0.712	4.845	1.857	100	6.89 ± 0.010	10.37 ± 0.02	13.92
$H_s (H_{S1}+H_{S2})$ (derived from $D_s=4.2$)							
0.404	0.353	1.887	1.225	100	6.66 ± 0.019	10.14 ± 0.02	19.70
0.598	0.524	2.793	1.453	100	6.92 ± 0.013	10.03 ± 0.02	19.00
0.808	0.707	3.774	1.857	100	6.88 ± 0.010	10.20 ± 0.02	14.65

均一的表面硅羟基 $\equiv SiOH$,发生脱质子反应形成带负电的表面组分 $\equiv SiO^-$.按照脱质子表面化学反应模型,优化得到的参数示于表 3.从表 3 可以看出,当不优化表面键位点浓度时,MSD 不能收敛在 20 以内,而且 pK_a 为 10.0 左右,与文献报道值 6.8 有很大差别.表明介孔氧化硅具有不同于无定形氧化硅的表面化学反应模型.如果计算时优化表面浓度 H_s ,MSD 虽然可以收敛在 20 以内,但是优化得出 H_s 值仅为 0.2–0.4 mmol·L⁻¹,不足文献数值的 10%,显然不合理.

我们认为,单表面模型不适合介孔氧化硅的表面化学反应,因此采用双表面模型优化计算.双表面模型将表面羟基分为单齿和双齿键合两种类型,两种键合点的酸碱性质不同.表面 1 为两个硅原子与一个羟基相连的双齿键合,而表面 2 是一个硅原子与一个羟基相连.表面总浓度 H_s 根据 D_s 值分别等于 6.9、5.6、4.2 计算得出,每一种表面的具体浓度和

比例由计算程序进行优化计算,结果列于表 4.得到的 pK_{a1} 、 pK_{a2} 的变化范围分别为 6.63–6.92、10.03–10.47.即固体浓度和 D_s 取值不同,对表面酸碱反应平衡常数的影响并不显著.

表面酸碱反应平衡常数优化结果分别为: $pK_{a1}=6.78 \pm 0.15$, $pK_{a2}=10.25 \pm 0.22$, MSD 收敛在 20 以内;两个表面的浓度均与固体浓度成正比, H_{S2} 比 H_{S1} 大一个数量级,与滴定曲线一致,即在 pH 为 10.0 时的缓冲能力远远大于在 pH 为 6.8 时的缓冲能力.意味着相对于单齿键合表面硅羟基来说,双齿键合表面硅羟基的酸性更强,符合多聚含氧酸酸性增强这一基本原理.另外,硅酸溶液中的化学反应平衡常数表明(表 2),生成双核 $Si_2O_2(OH)_5$ 溶液组分脱质子反应的 pK 值(8.10)小于生成单核 $SiO(OH)_3$ 组分的 pK 值(9.86),也间接证明了本研究建立的介孔氧化硅双表面模型的合理性.

2.5 介孔氧化硅的表面组分分布

根据优化得出的表面酸碱反应常数,构建了介孔氧化硅的表面组分分布与溶液 pH 的关系,如图 4 所示.当表面电容为 100 F·m⁻²、溶液 pH 小于 7.0 时,两种表面键位的表面优势组分分别为 $\equiv SiOH$ 和 $\equiv Si_2OH$;而当溶液 pH 介于 7.0–10.2 之间,表面优势组分分别为 $\equiv SiOH$ 和 $\equiv Si_2O^-$; pH 大于 10.2 时,为 $\equiv SiO^-$ 和 $\equiv Si_2O^-$.表面电荷对表面组分分布具有重要影响,表面电容减小为 2 F·m⁻² 时,溶液优势组分区域向右移动,单齿键合表面硅羟基 $\equiv SiOH$ 在 pH 小于 11 时始终占优势,而 $\equiv Si_2O^-$ 的开始优势区域由 pH 7.0 右移至 pH 7.5.

图 4 介孔氧化硅表面组分与 pH 的关系
Fig.4 Surface speciation of mesoporous silica as a function of pH

The solid line represents the surface capacitance of 100 F·m⁻² and the dash line represents the surface capacitance of 2 F·m⁻².

3 结 论

以 CTAB 为模板、采用正硅酸乙酯水解法制备了高比表面、大孔径介孔 SiO_2 。与无定形氧化硅不同,介孔 SiO_2 表面存在对应于双齿表面硅羟基 $\equiv\text{Si}_2\text{OH}$ 和单齿表面硅羟基 $\equiv\text{SiOH}$ 的两个脱质子常数,分别为 $\text{p}K_{\text{a}1}=6.78\pm0.15$, $\text{p}K_{\text{a}2}=10.25\pm0.22$ 。

References

- 1 Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, **1992**, **359**: 710
- 2 Zhang, D. Q.; Wan, Y.; Li, H. X. *Acta Chim. Sin.*, **2006**, **64**: 894 [张蝶青, 万 颖, 李和兴. 化学学报, **2006**, **64**: 894]
- 3 Li, J. S.; Gu, J.; Xia, M. Y.; Yuan, J. F.; Sun, X. Y.; Wang, L. J. *Acta Chim. Sin.*, **2008**, **66**: 2305 [李健生, 顾 娟, 夏敏亚, 袁金芳, 孙秀云, 王连军. 化学学报, **2008**, **66**: 2305]
- 4 Zhang, H.; Wu, J.; Zhou, L.; Zhang, D.; Qi, L. *Langmuir*, **2007**, **23**: 1107
- 5 Schindler, P. W.; Kamber, H. R. *Helv. Chim. Acta*, **1968**, **51**: 1781
- 6 Du, Q.; Sun, Z.; Willis, F.; Tang, H. X. *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, **187**: 221
- 7 Wang, Y.; Du, B.; Dou, X.; Liu, J.; Shi, B.; Wang, D.; Tang, H. *Colloids and Surface A*, **2007**, **307**: 16
- 8 Shen, Z.; Zhou, S.; Pei, S. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **2008**, **78**: 481
- 9 Herbelin, A.; Westall, J. C. FITEQL ver 4.0. Corvallis, OR: Department of Chemistry, Oregon State, 1999
- 10 Pan, J.; Liu, R.; Tang, H. *J. Environmental Sci.*, **2007**, **19**: 403
- 11 Sun, Z. X.; Guo, S. Y. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2006**, **27**: 1351 [孙中溪, 郭淑云. 高等学校化学学报, **2006**, **27**: 1351]
- 12 Huang, C.; Stumm, W. *J. Colloid Interface Sci.*, **1973**, **43**: 409
- 13 Schindler, P. W.; Fürst, B.; Dick, R.; Wolf, P. U. *J. Colloid Interface Sci.*, **1976**, **55**: 469
- 14 Davydov, V. Y.; Kiselev, A. V.; Zhuravlev, L. T. *Trans. Faraday Soc.*, **1964**, **60**: 2254
- 15 Lützenkirchen, J.; Boily, J. F.; Lövgren, L.; Sjöberg, S. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2002**, **66**: 3389
- 16 Charlet, I.; Schindler, P. W.; Spadini, L.; Furrer, G.; Zysset, M. *Aquatic Science*, **1993**, **55**: 291
- 17 Jordan, N.; Marmier, N.; Lomenech, C.; Giffaut, E.; Ehrhardt, J. J. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, **312**: 224
- 18 Puigdomenech, I. MEDUSA ver 2.0. Stockholm, Sweden: Royal Institute of Technology, 1999
- 19 Lützenkirchen, J. *J. Colloid Interface Sci.*, **1999**, **210**: 384
- 20 Lagerstrom, G. *Acta Chem. Scand.*, **1959**, **13**: 722