

金屬陽離子於二氧化矽/水溶液之界面反應—分子層次之探討

計畫主持人：駱尚廉教授

計畫參與人員：官文惠博士

NSC 89-2211-E-002-077

執行機關：國立台灣大學環境工程研究所

執行期間：89.8.1~90.7.31

關鍵詞：金屬陽離子、二氧化矽、界面反應、分子層次；metallic cations, SiO₂, interface reactions, molecular level

摘要

金屬陽離子之傳輸與流佈常受周遭固相介質之影響，而在固/液界面發生吸附、水解、表面沈澱等反應。而過去對界面現象之研究已證實，處於兩相間的交界部份非常薄，最多不過幾個分子厚；此一事實意味著分子層次的研究方法，是探討界面反應所必須的工具。因此本研究以二氧化矽為固相氧化物，探討 Al(III)離子於不同系統 pH 值、不同 Al(III)濃度下之界面吸附與水解現象。研究方法除傳統批式實驗數據、表面錯合吸附模擬外，並加入量子方法在分子層次對基本熱力學參數之計算，進而定性並定量描述金屬陽離子在固相表面所表現的吸附與水解行為。

經 CASTEP 量子理論計算後，擷取熱力學上允許發生之反應型態，並合併這些吸附形式模擬 Al(III)/SiO_{2(s)}系統可得較佳之模擬結果。

前言

在複雜且多元的自然環境中，幾乎沒有單相 (single phase) 系統的存在，因此界面反應一直是環境問題中最重要之課題之一。許多研究者已經證實 (Stumm, 1992; Lasaga and Gibbs, 1990; Adamson, 1990)，處於兩相間的交界部份，乃是一個具有一定厚度的界面層，這層的結構和性質與相鄰兩相的性質都不一樣。按熱力學的觀點，應將這一部份視為一個特殊的相。根據量子力學的估算可知，這個界面相非常薄，最多不過幾個分子厚；此一事實意味著分子層次的研究方法，是探討界面反應所必須的工具。

金屬陽離子之傳輸與流佈均是環境工程所關切之問題。惟其行為常受周遭固相介質之影響，而在固/液界面發生吸附(adsorption)、水解(hydrolysis)、表面沈澱(surface precipitation)等反應。針對表面吸附水解反應，多數學者採用表面錯合模式(surface complexation model)加以描述與模擬，該模式將固相表面之官能基，當作被吸附或形成表面沈澱金屬陽離子之配位基(coordinating ligands) (Schindler, 1981; Schindler

and Stumm, 1987; Farley *et al.*, 1985; Davis and Kent, 1990)。研究者往往藉著實驗室批式吸附實驗的數據用不同假設之模式，調整模式中幾個特定的可調參數，使模式模擬結果盡可能符合實驗所得之數據，並視最符合實驗數據之假設模式為物種在固相表面之反應機制。上述之模式均是根據表面物種之計量化學反應所推演出來，常有同一物種，同一環境條件下，可能同時符合兩種以上吸著機制之情況出現 (Goldberg, 1991)。

事實上，傳統的吸附實驗方法只能得到巨觀的反應結果，而能符合實驗數據之假設模式並不一定是真實的微觀反應機制。由量子力學 (quantum mechanics) 發展出來的計算方法，已被研究界面現象的科學家視為瞭解分子層次問題的另一項有利工具。量子化學是以薛丁格方程式 (Schrödinger equation) 來描述微小質點的狀態，而計算化學之主要任務即在於運用各種不同之數學方法解此方程式。所推演出來之方法，在計算的過程中不使用任何經驗或半經驗參數，僅利用宇宙常數，如蒲朗克常數(h)、電子所帶電量(e)、光速(c)、質子與電子之質量等，以計算分子層次之各項特性。

本研究將結合傳統吸附實驗數據與量子化學對於分子層次之理論計算並配合吸附錯合-表面沈澱模擬，進而完整描述 Al(III)在固相表面所表現的吸附與水解行為。

材料與方法

研究首先針對 SiO₂ 表面進行特性測定，再依傳統批式實驗方法完成各種吸附實驗數據；同時配合密度泛函法(DFT)計算金屬陽離子在二氧化矽表面之反應熱力學參數、分子結構等；其次推演表面吸附錯合模式 (surface complexation model)，並以量子計算結果加以確定表面之反應機制，修正模式之推求。

批式實驗

為求得 Al(III)在 SiO_{2(s)}表面錯合吸附之平衡常數值，先大致求得其在不同 pH 值下之飽和吸附量，並設計從極低之表面覆蓋率 (例如幾個百分比之飽和吸附量) 到百分之百覆蓋之濃度。實驗進行前先配置 10g SiO_{2(s)}/L 之貯備

溶液，並先行曝 N_2 氣 2 hr 去除其中之 CO_2 。所有的批式實驗均維持 $1g SiO_{2(s)}/L$ 之固液濃度比。所有批式實驗均以不同濃度 (0.01~1M) 之 KOH (Merck, >85% GR)、 HNO_3 (Merck, 65% GR) 溶液調整系統之 pH 值至所需之範圍。除了背景離子強度對吸附影響試驗外，每個試驗樣品均以 KNO_3 溶液，維持背景離子強度為 0.1M。為比較不同初始 Al(III) 濃度對邊緣曲線之影響，改變實驗中 Al(III) 離子初始濃度在 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ M，調整 pH 值範圍在 2~11，反應時間為 48hr。實驗容器為 50mL 之有蓋 PE 瓶。反應係在恆溫振盪水槽中進行，調整轉速 150rpm；控溫在 $25^\circ C$ 。實驗完畢後，先以 9500rpm 之轉速將溶液離心 15 min，再用 $0.2 \mu m$ 之濾膜過濾離心後之上澄液，爾後將濾液保存於 $4^\circ C$ 下，待累積一定數量之樣品後，採用原子吸收光譜儀 (Atomic Absorption Spectrophotometry, AA, Perkin-Elmer 5000) 分析濾液中 Al(III) 之含量。

理論計算

本研究採用國科會國家高速電腦中心之 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 計算軟體。是由劍橋大學卡文迪西實驗室的凝體理論組所發展出來的一個解量子力學問題的程式。凡給定一初始的原子排列，CASTEP 便能解出諸如固體或表面等延伸系統最穩定時的 (基態) 電子密度分佈、系統的總能量、以及各原子的受力。CASTEP 用虛位勢來近似原子，並用平面波作為基底來展開波函數。

結果與討論

針對氧化物固相表面反應，傳統方法均是以表面錯合模式模擬實驗室之批式吸附實驗結果，以最符合實驗數據之假設模式，作為研究對象系統之唯一反應模式。但除非該系統能有分子層次的光譜證據，否則所有的結果都僅限於巨觀尺度之推論。既然表面反應發生在幾個分子厚的範圍內，而光譜方法又有許多系統限制，故以量子為出發點之理論計算，是研究固相表面反應之最佳工具。

三層模式對 Al(III) 在 SiO_2 表面吸附之模擬

表一為 SiO_2 之表面各種可能之酸鹼及錯合反應整理。表二為三層模式模擬所需之輸入參數。由於針對此商品化之 SiO_2 ，過去之文獻已有完整表面性質測定 (Meng and Letterman, 1993a, b, 1996)，故在本研究中不再重複估量。此外，本

研究以 3.3 版之 MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1991) 做三層模式之模擬。圖 1 為各種表面錯合反應對 0.1mM 之 Al(III)/ SiO_2 系統之表面吸附反應模擬結果。由圖中可明顯看出，外層錯合 (outer-sphere complexes) 吸附反應之假設於實驗結果相差太多，故根據表面錯合模式之判定標準，外層錯合反應發生之可能性可以完全被排除。其次，對內層錯合 (inner-sphere complexes) 反應之模擬結果顯示，內層單鈎水解 (SOAlOH⁺ type) 與內層雙鈎 ((SO)₂Al⁺ type) 產物之模擬結果近乎一致，且與實驗點頗為符合。但在 pH 值低於 3 的範圍，此兩種模擬結果有低估的現象。而內層單鈎產物之模擬，在 pH < 3 時高估實驗結果，而在 pH > 3 之範圍內又低估實驗結果。這種結果是可以理解的，因為 Al(III) 在較低的 pH 值是完全的離子態 (Al(H₂O)₆³⁺)，而當 pH 值約高於 4 時，其會與周圍水分子發生水解作用，而變成 AlOH(H₂O)₅²⁺ 的型態，故以 SOAl²⁺ 為反應型態之假設則會低估實驗結果。此時，根據傳統表面錯合模式之處理原則，多半的研究者會下一個這樣的結論：Al(III) 在水溶液中，會以內層單鈎吸附水解態，或內層雙鈎錯合態兩種形式，吸附在 SiO_2 表面。

表一 三層模式模擬 SiO_2 表面反應之輸入參數 (Meng and Letterman, 1993a, b, 1996)

Site concentration (mmole/g)	1.67
Site density (sites/nm ²)	5.0
Surface area (m ² /g)	200
Capacitance, C_1 (μF/cm ²)	125
Capacitance, C_2 (μF/cm ²)	20
Log $K_{a_1}^{int}$	-1.5
Log $K_{a_2}^{int}$	-5.5
Log K_K^{int}	-7.0
Log $K_{NO_3}^{int}$	-1.5

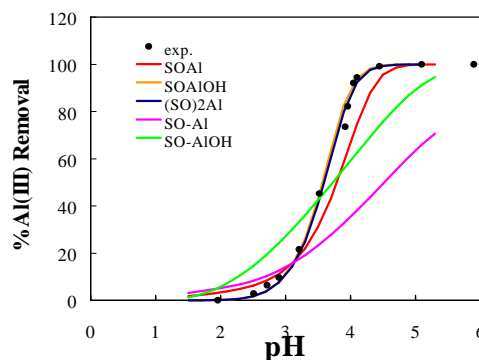


圖 1 三層模式對 0.1mM Al(III)/ SiO_2 系統吸附反應之模擬結果

表二 SiO₂ 之表面反應

surface reaction	equilibrium expression
	surface ionization (inner-sphere)
SOH + H ⁺ = SOH ₂ ⁺	$K_{a1} = \exp(Fj_{\text{SOH}}/RT)[\text{SOH}_2^+]/[\text{SOH}][\text{H}^+]$ [1]
SOH = SO ⁻ + H ⁺	$K_{a2} = \exp(-Fj_{\text{SOH}}/RT)[\text{SO}^-][\text{H}^+]/[\text{SOH}]$ [2]
	electrolyte adsorption (outer-sphere)
SOH + K ⁺ = SO-K + H ⁺	$K_K = \exp(Fj_{\text{SO-K}}/RT)[\text{SO-K}][\text{H}^+]/[\text{SOH}][\text{K}^+]$ [3]
SOH + NO ₃ ⁻ + H ⁺ = SOH ₂ -NO ₃	$K_{\text{NO}_3} = \exp(Fj_{\text{SOH}_2\text{-NO}_3}/RT)[\text{SOH}_2\text{-NO}_3]/[\text{SOH}][\text{H}^+][\text{NO}_3^-]$ [4]
	inner-sphere surface complexes
SOH + Al ³⁺ = SOAl ²⁺ + H ⁺	$K = \exp(2Fj_{\text{SOAl}^{2+}}/RT)[\text{SOAl}^{2+}][\text{H}^+]/[\text{SOH}][\text{Al}^{3+}]$ [5]
SOH + Al ³⁺ + H ₂ O = SOAlOH ⁺ + 2H ⁺	$K = \exp(Fj_{\text{SOAlOH}^+}/RT)[\text{SOAlOH}^+][\text{H}^+]^2/[\text{SOH}][\text{Al}^{3+}]$ [6]
2SOH + Al ³⁺ = (SO) ₂ Al ⁺ + 2H ⁺	$K = \exp(Fj_{\text{(SO)}_2\text{Al}^+}/RT)[(\text{SO})_2\text{Al}^+][\text{H}^+]^2/[\text{SOH}]^2[\text{Al}^{3+}]$ [7]
	outer-sphere surface complexes
SOH + Al ³⁺ = SO ⁻ -Al ³⁺ + H ⁺	$K = \exp(Fj_{\text{SO}^-\text{Al}^{3+}}/RT)[\text{SO}^-\text{Al}^{3+}][\text{H}^+]/[\text{SOH}][\text{Al}^{3+}]$ [8]
SOH + Al ³⁺ + H ₂ O = SO ⁻ -AlOH ²⁺ + 2H ⁺	$K = \exp(2Fj_{\text{SO}^-\text{AlOH}^{2+}}/RT)[\text{SO}^-\text{AlOH}^{2+}][\text{H}^+]^2/[\text{SOH}][\text{Al}^{3+}]$ [9]

這樣的結論在巨觀研究上雖具相當之意義，但其真實性卻值得商榷。有鑑於此，從量子觀點出發的理論計算以驗證巨觀之模擬結果，實有其必要性。

另外，在模擬過程發現，當液相中 Al(III) 初始濃度超過 1mM 時，無論改用何種反應假設，都無法得到符合實驗點之模擬值；特別是在 pH 值高於 5 的情況下，Al(III) 移除率都只能達 50% 左右。由此可見，當液相中金屬陽離子的濃度高至某一程度，其彼此間之交互作用相較於表面吸附反應言，已不可將其忽略；即便此時之表面覆蓋率仍相當的低。故此情況已違反表面錯合反應之假設，必須將金屬陽離子間之交互作用再考慮進去。

SiO₂ 表面結構之建立

圖 2 為 SiO₂ 塊材經 [001] 方向切割後之表面結構。由於本研究之實驗系統係在水溶液環境中反應，故 SiO₂ 表面呈現一完全水合狀態，亦即表面之 O 原子全部以 H 原子作價鍵飽和處理。此外，建構完成表面結構後，利用 CASTEP 程式將此結構作最佳化 (optimized) 計算。並以此一表面與水合 Al(III) 離子作其他反應之計算。

Al(III) 在 SiO₂ 表面之反應計算

根據上一步驟之計算結果，將以 SiO₂(001)-(2×2) 的最佳化後表面，作為往後所要探討問題之表面。在圖 1 表面錯合模式模擬中，針對表面吸附的型態總共做了兩大類共五種的假設，而初步模擬之結果發現，外層吸附之假設偏差太多，已被排除在具發生可能性之外。故暫不考慮計算外層錯合之吸附型態。

根據熱力學之基本原理，當一個反應之 ΔG 值必須小於 0，此反應屬自發反應，也就是該系統在外界不對其作功的情況下，反應會自然發生。本研究及利用此一基本觀念，利用 CASTEP 程式計算表二中各物種之總能量，再

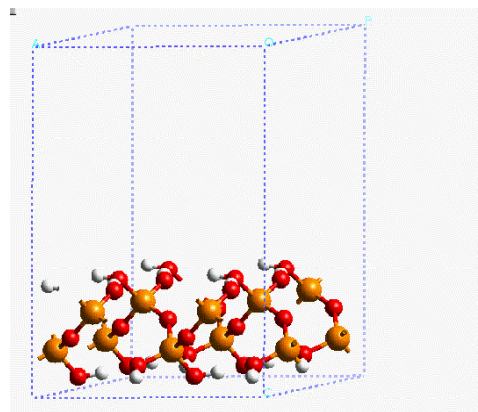


圖 2 SiO₂ 塊材經 [001] 面切割並以 H 飽和後之表面結構 (2×2)

用產物之總能減去反應物之總能，求得各假設之吸附反應能量變化情形。另外，必須加以考慮的是，離子態的 H⁺ 與 Al³⁺ 在水溶液中是不存在的，真實的情況是 H⁺ 以 H₃O⁺ 的形式，Al³⁺ 以配位 6 個水分子的形式 Al(H₂O)₆³⁺ 存在。圖 3 分別為水合 Al(III)、Al(III) 內層單鈎吸附、Al(III) 內層單鈎吸附水解態、Al(III) 內層雙鈎吸附態之最佳化後結構圖。從此一過程中，反應之熱力學本質始真實呈現，而不僅限於巨觀模擬實驗結果好壞之人為判定。

表三為理論計算之能量變化值。由此計算中，吾人可發現表二中之方程式 (5)、(6)、(7)，其總能量變化均小於 0，表示其均為自發反應。

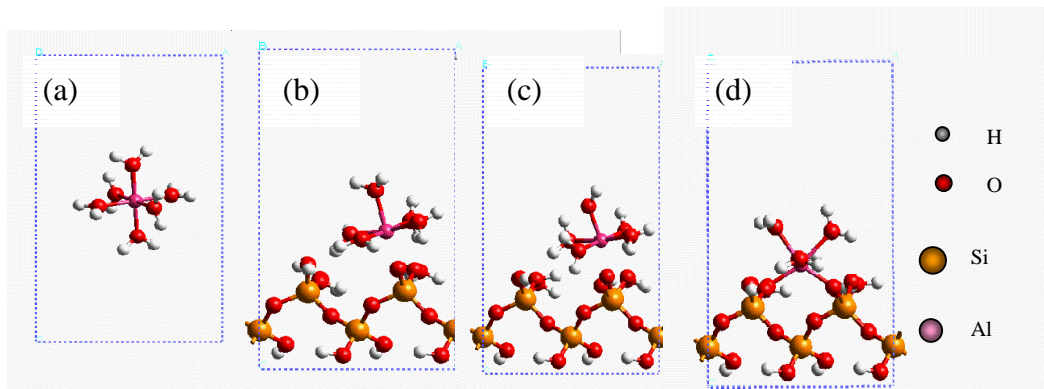


圖 3(a)水合 Al(III)；(b)水合 Al(III)與 SiO₂ 表面行內層單鈎吸附產物；(c)水合 Al(III)與 SiO₂ 表面行內層單鈎水解吸附；(d)水合 Al(III)與 SiO₂ 表面行內層雙鈎吸附產物最佳化後結構

表三 各假設吸附型態之理論計算能量變化

inner-sphere surface complexes	adsorption energy(ev)
Eq(5) SOH + Al ³⁺ = SOAl ²⁺ + H ⁺	-7.29
Eq(6) SOH + Al ³⁺ + H ₂ O = SOAlOH ¹⁺ + 2H ⁺	-0.84
Eq(7) 2SOH + Al ³⁺ = (SO) ₂ Al ⁺ + 2H ⁺	-0.59

這個結果反映出在三層模式之模擬的確有其盲點，在初始之表面錯合吸附模擬中，內層單鈎能變化卻驅使反應往方程式之右邊走。故根據此一結果，很顯然內層單鈎吸附的型態不應被排除在可能發生之反應之外。

修正後之再模擬

前節顯示，表三中之 Eq(5)、(6)及(7)在熱力學上都是可自發的，故吾人重新對 Al(III)/SiO₂ 系統作三層模式之模擬。這次，將內層吸附之三種類態都一併放入模擬，結果示如圖 4，而各產物之形成常數列表如表四。很顯然，合併三個方程式的模擬結果與實驗值之符合度，較任單一反應模擬之結果都好。

表四 各假設吸附型態之形成常數

reaction	formation constant
logK _{SOAl}	Eq(5) 1.0
logK _{SOAlOH}	Eq(6) -3.0
logK _{(SO)₂Al}	Eq(7) -0.2

結論

結合量子之分子層次計算評估表面吸附錯合機制，較傳統巨觀實驗與模擬可得更精確之微觀結果。

參考文獻

- Admson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, Canada, 1990.
- Allison, J. D., D. S. Brown, K. J. Novo-gradac, *MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.11 database and version 3.0 User's Manual*, Environmental Research Laboratory, U. S. EPA: Athens, GA, 1991.
- Davis, J. A., and D. B. Kent, in *Mineral-Water Interface*

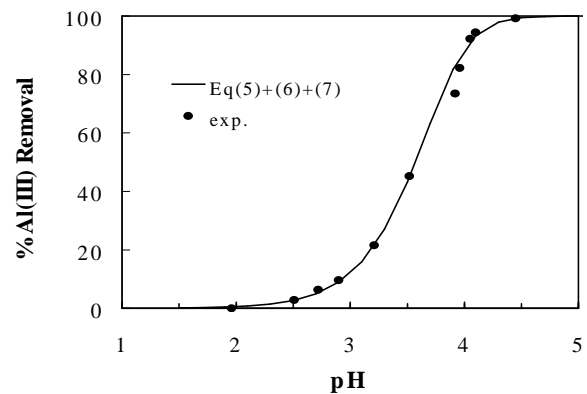


圖 4 Al(III)/SiO₂ 系統修正後再模擬結果

Geochemistry (M. F. Hochella, Jr. and A. F. White, Eds.), pp. 177-260, Reviews in Mineralogy, No. 23, Mineral Soc. Am., Washinton, DC, 1990.

Farley, K. J., D. A. Dzombak, and F. M. M. Morel, "a Surface Precipitation Model for the Sorption of Cations on Metal Oxides," *J. Colloid Interface Sci.* **106**, 226-242, 1985.

Goldberg, S., "Sensitivity of Surface Complexation Modeling to the Surface Site Density Parameter," *J. Colloid Interface Sci.* **145**, 1-9, 1991.

Lasaga, A. C. and G. V. Gibbs, "Ab Initio Quantum-Mechanical Calculations of Surface Reactions-A New Era?" in *Aquatic Chemical Kinetics* (Stumm W. Eds.) Wiley & Sons, Canada, 1990.

Meng, X. and R. D. Letterman, "Effect of Component Oxide Interaction on the Adsorption Properties of Mixed Oxides," *Environ Sci. Technol.* **27**, 970-975, 1993a.

Meng, X. and R. D. Letterman, "Modeling Ion Adsorption on Aluminum Hydroxide Modified Silica," *Environ Sci. Technol.* **27**, 1924-1929, 1993b.

Meng, X. and R. D. Letterman, "Modeling Cadmiunn and Sulfate Adsorption by Fe(OH)₃/SiO₂ Mixed Oxides," *Wat. Res.* **30**, 2148-2154, 1996.

Schindler, P. W. and W. Stumm, in *Aquatic Surface Chemistry*, (W. Stumm, Ed.), pp.83-110. Wiley, New-York (1987).

Schindler, P. W., in *Adsorption of Inorganics at Solid-Literquid interfaces* (M. A. Anderson and A. J. Rubin, eds.), pp1-49. Ann Arbor Science Pub., Ann Arbor, MI, 1981.

Stumm, W., *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*, John Wiley and Sons, New York, 1992.

致謝 感謝淡江大學化學系林志興教授在計算上之討論；國科會高速電腦中心提供計算資源，與中研院原分所提供之計算軟體界面使用。