水解聚合铝溶液中 AI_{30} 形态的研究^{*}

栾兆坤** 陈朝阳 李燕中

(中国科学院生态环境研究中心 环境水质学国家重点实验室 北京 100085)

摘 要 水解聚合铝形态一直是分析、催化、土壤、地球化学、新材料、环境科学和生物毒理学等众多领 域研究的前沿和热点。Keggin 结构的 Al₃₀形态是迄今为止发现的电荷最高的水解铝聚合阳离子,具有独特 的分子结构和纳米分子尺寸,它对催化化学、新型功能材料、高效絮凝剂的开发以及铝的水解聚合转化规律 研究具有重要意义。本文主要论述了 Al₃₀形态的形成、形态分析方法、结构模型以及形成机理等方面的最新 研究进展,并对水解聚合铝溶液的研究发展趋势进行了展望。

关键词 水解聚合铝 Al₃₀聚合形态 聚合阳离子 Keggin 结构 形态分析 **中图分类号**: X131.2; O648.3; O614.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2005)06-1034-07

Progress in the Species of Al₃₀ in Hydrolytic Polymeric Aluminum Solutions

Luan Zhaokun^{**} Chen Zhaoyang Li Yanzhong (State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract The species distribution in hydrolytic polymeric aluminum solutions is a research focus in the fields of analysis, catalysis, agrology, geochemistry, new materials, environmental science, biotoxicology, etc. The species of AI_{30} with a structure of Keggin is the biggest polycation ever characterized and is the highest charged polycation discovered so far in hydrolytic polymeric aluminum solutions. It is unique by its molecular structure and size. The molecular size is in the range of nanometer, which is significant for catalytic chemistry, the development of new functional materials and high-effective coagulants and the study of hydrolysis, polymerization and transformation of aluminum salts. The advances in the formation, species analytic methods, molecular structure mode and formation mechanism of AI_{30} were reviewed in this paper, and the further research trends of hydrolytic polymeric aluminum solutions were reviewed.

Key words hydrolytic polymeric aluminum; species of Al₃₀; polycations; Keggin structure; analysis of species

铝的水解反应及其产物,尤其聚合形态鉴定、结构特征及其稳定性一直是分析、催化、土壤、地球化 学、环境科学和生物毒理学等众多领域研究的前沿 和热点^[1→12]。早在 30 年代,Jander 和 Winkel 通过对 碱式铝盐溶液扩散系数的测定,指出在铝的水解溶 液中存在聚合形态^[13]。此后,人们对铝的水解聚合 反应过程、水解聚合形态分布和形成机理等进行了 大量的研究^[14-29]。铝水解聚合反应过程及其形态 分布极其复杂,涉及制备途径、反应条件和溶液化学 组成等诸多因素;其水解产物属于动力学中间产物, 为热力学不稳定状态,其形态处于时刻变化之中,这 给精确测定铝水解溶液中各种形态的结构特征、相 对含量及其形成机理带来了很大的难度。同时由于 研究者们所采用的实验方法、仪器性能及分析、测试 手段有一定的差异,迄今为止对于铝的水解聚合转 化规律及其形态分布,水解聚合产物至今尚无统一

收稿: 2004年11月, 收修改稿: 2005年1月

^{*}国家 863 重大水专项基金(No. 2002AA601290)和国家自然科学基金(No. 20577061)资助项目

^{* *}通讯联系人 e-mail: Luanzk @mail. rcees. ac. cn

的认识。

20世纪80年代,大量的实验研究和分析检测 结果证实了水解聚合铝溶液中至少存在5种单体形 态 AI^{3+} 、 $AI(OH)_2^+$ 、 $AI(OH)^{2+}$ 、 $AI(OH)_3$ (aq)和 AI($OH)_4^-$;3种聚合形态 $[AI_2(OH)_2]^{4+}$ 、 $[AI_3(OH)_4]^{5+}$ 和 $[AIO_4AI_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}(-AI_{13});-种固体形$ $态 <math>AI(OH)_3$ (s);以及一些不确定的水解聚合形 态 $AI(OH)_3$ (s);以及一些不确定的水解聚合形 态^[30-34]。自从 Akitt 等^[32,36]采用²⁷AI核磁共振(²⁷AI NMR)方法检测出水解铝溶液中存在 AI_{13} 聚合形态 后,众多领域研究者从不同角度对 AI_{13} 聚合形态的 形成机理、结构特征、生物毒理等方面开展了大量的 研究并取得了丰硕的研究成果^[20-29]。

在以往的研究中,人们发现在水解聚合铝溶液 中还存在一些比 Al₁₃ 形态更大的、不确定的聚合形 态,但限于当时核磁共振谱仪的灵敏度和分辨率,这 些水解聚合形态一直没有得到确认^[34-37]。直到 2000 年 Allouche 等^[38] 采用高分辨率的原位²⁷ Al NMR 方法检测出水解聚合铝溶液中除了 Al₁₃ 形态外,还 存在一种[(AlO₄)₂ Al₂₈ (OH)₅₆ (H₂O)₂₆]¹⁸⁺ 聚合形态 (Al₃₀)。尽管目前关于 Al₃₀ 形态研究报道还不多,但 由于 Al₃₀ 形态具有独特溶胶大分子结构、纳米分子 尺寸和高电荷,使其在铝的地球化学、环境科学、生 物毒理学等领域具有更重要的科学意义;在催化、新 材料、高效絮凝剂的开发等领域具有潜在的应用前 景,已引起了国外众多领域研究者的重视并成为新 的研究热点^[39-42]。

目前国内尚无有关 Al₃₀ 形态的研究报道,本文 综合近年国外在 Al₃₀ 形态的形成、形态检测方法、结 构模型及其形成机理等方面的最新研究状况,并结 合我们的研究结果进行论述,为不同领域对水解聚 合铝形态研究提供参考。

一、Al₃₀形态研究发展状况

早在 1978 年,Akitt 等^[35]研究金属铝线与 AIC₃ 溶液反应生成的聚合铝溶液时,发现溶液的²⁷Al NMR 光谱中除存在 Al₁₃中的铝氧四面体在 62.5ppm 处的共振峰外,还存在另一种处于更低场化学位移 的很宽的共振信号。1981 年采用不同磁场强度的 核磁共振光谱仪对其进行研究^[36],确认这种共振信 号为四配位铝的共振峰,化学位移约在 70ppm 处,并 推测这种水解聚合物是部分 Al₁₃单元通过八面体连 结而成的线性或交联弹性体。此后,Akitt 等^[31,43]和 Muller 等^[44,45] 在其它关于水解聚合铝溶液的 ²⁷Al NMR研究文章中也多次报道 70ppm 处铝氧四面 体共振峰。Wood 等^[46]在用²⁷Al NMR 研究尿素水解 AlCl₃溶液生成的溶胶中也发现了 70ppm 共振峰。 Turner^[47]和 Hsu^[48]分别报道经过室温长期陈化的聚 合铝溶液中存在一种比 All 更耐酸和 Ferron 试剂分 解的聚合物。Fitzgerald^[34,49]采用凝胶渗透色谱对用 作抗汗剂和除臭剂的碱性氯化铝溶液进行分离,得 到两种分子量范围分别为1500-3000和5000-8 000道尔顿的聚合物:并用²⁷Al NMR 研究了温度对 铝水解形态的影响。Nazar 等^[37]于 1991 年采用原位 ²⁷AI NMR 对铝溶胶、凝胶的高温老化过程进行了详 细的研究,发现了三种化学位移分别为 64.5ppm、 70. 2ppm 和 75. 6ppm 的新型聚合铝阳离子,将其分 别命名为 Alp1、Alp2和 Alp3。根据杂多酸阴离子的结 构模型,提出了Al24缺陷结构模型,认为高温陈化使 Alus分解为铝单体和具有 Keggin 结构的缺陷型 Al₁₂^{"+},这种缺陷型 Al₁₂^{"+} 由于失去一个铝单体而产 生 4 个活性位,两个或三个 Al₁₂"⁺ 通过这些活性位 聚合生成 Al₂₂和 Al₃₃。他们还对无定形 Al₂₂硫酸盐 进行了固态²⁷ AI MAS NMR 光谱研究^[50]。国内 .栾兆 坤等^[51]在用 Ferron 逐时络合比色法研究聚合氯化 铝絮凝剂的形态分布时,将络合比色时间在1--120min 的 Al, 形态细分为 Al, 和 Al, ,认为络合比色 并推测 120min 后所测定的 Al。溶胶形态是由比 Ala 更大的聚合形态组成。

限于当时检测仪器的灵敏度和分辨率,上述研 究仅是定性推测水解聚合铝溶液中存在比 Alg更 大、更稳定的聚合形态,直到 2000 年, Allouche 等^[38] 应用 Bruker DSX-500 型核磁共振光谱仪并采用原位 ²⁷AINMR方法检测高温聚合转化的水解聚合铝形 态时发现并确认化学位移在 70ppm 处的共振峰是由 Al₃₀分子中两个 型铝氧四面体共振引起的。同时 对 Al_w的形成条件及机理进行研究 .并首次提出 Al_w 分子结构模型。Nazar 等^[40] 采用硫酸盐结晶法制备 出了高纯 Ala 硫酸盐,并对其进行了单晶衍射和结 晶学的研究,进一步确认了 Al_w的分子模型及其化 学结构。Allouche 等^[41]采用 2D 30MAS²⁷ Al NMR 和 XRD 对 Al₃₀硫酸盐结晶体进行了对比研究,表明只 要 XRD 测试时的空间群取得适当,两种研究方法所 得结果是一致的。Phillips^[42]等采用 Al₃₀的水溶液作 为天然环境中氧化矿物表面与水溶液液-固界面反 应研究的模型化合物,利用²⁷Al NMR 和¹⁷O NMR 研究 Al₃₀分子中氧与水分子间氧的交换速率,表明其交换速率与铝的其它水解物种处于同一数量级范围之内。本文作者采用高分辨率的核磁共振谱仪对不同浓度(0.1—2.0mol/L)水解聚合铝溶液中的 Al₁₃和 Al₃₀形态分布进行了定量研究,首次证实了 Al₃₀形态 是高浓度水解聚合铝溶液中的一种优势聚合形态。

二、Al₃₀形态的合成与分离提取

1. Al₃的合成

Al₃₀的合成主要分为两步,首先在 90 下,进行 AlQ₃ 溶液的微量滴碱,使溶液碱化度达到 2.4 左 右,制得具有一定浓度的 Al₁₃溶液;然后将所得 Al₁₃ 溶液加热至一定温度(120 以上),保温一段时间, 即可制得较高浓度的 Al₃₀溶液。

Allouche^[39]等采用原位²⁷Al NMR 对比研究高纯 Al₁₃溶液和含有铝单体的 Al₁₃溶液的高温转化过程, 证实溶液中铝单体的存在是 Al₁₃聚合转化为 Al₃₀的 必要条件。高温下由于铝单体诱导作用,促进了

-Al₁₃与铝单体结合并转化成 -Al₁₄ 形态。两个 -Al₁₄ 再与其它两个铝单体聚合生成 Al₃₀ 形态。 Akitt^[35]研究了以 Na₂CO₃ 作为碱化剂时,完全水解和 不完全水解的聚合铝溶液中 Al₁₃ 的稳定性,结果表 明完全水解聚合铝溶液中由于不含 Al (H₂O)₆³⁺ 而 相当稳定,而不完全水解聚合铝溶液中的 Al₁₃ 会转 化为化学位移为 70ppm 的聚合物。

Allouche 等^[38,39]采用原位²⁷ Al NMR 研究了水解 聚合铝溶液在不同温度下的形态转化规律,结果表 明高温陈化是 Al₁₃聚合形态转化成 Al₃₀的另一重要 条件。保温时间与加热温度成反比,加热温度越高, 所需保温时间越短。Akitt^[36]比较了 80 下用碳酸 钠、金属铝箔和金属铝线中和 AlC₃ 溶液所制得聚 合铝溶液的²⁷ Al NMR 谱图,发现前两种反应由于反 应时间较短,70ppm 处的共振峰不明显,Al₁₃含量较 高;后者由于反应速度较慢,加热时间长,溶液中 Al₁₃ 的 含量 较少,70ppm 处的 共振 峰强度大。 Fitzgerald 等^[34]采用²⁷ Al NMR 研究温度对铝水解形 态的影响,表明稀释、陈化以及高温加热均有利于 70ppm 处铝形态生成。

本文作者采用高分辨率的核磁共振谱仪,对采 用不同碱化剂所制备的不同总铝浓度的水解聚合铝 溶液中的形态分布进行定量研究表明,总铝浓度是 影响 Al₁₃转化为 Al₃₀形态的又一个重要因素。总铝 浓度增大 ,有利于加速 Al₁₃向 Al₃₀的聚合转化 ,尤其 在高浓度下 ,总铝浓度成为影响铝水解溶液形态分 布的主导因素。

2. Al₃₀的分离提纯

Al₃₀的分离提纯方法与 Al₁₃大致相同,文献报道 Al₁₃主要可通过如下几种途径进行分离提纯:(1)结 晶提纯法;(2)与硫酸根和硒酸根等阴离子反应生成 溶解度较小的盐而从溶液中分离,然后采用 BaCl₂ 水溶液进行复分解反应,置换出其中的硫酸根和硒 酸根,制得高纯 Al₁₃水溶液^[52,53];(3)凝胶渗透色谱 柱分离法^[32,49,54];(4)利用 Al₁₃和 Al₃₀的电荷性质,采 用离子电泳,电渗析等方法分离;(5)利用水溶性有 机溶剂沉淀法^[55];(6)根据分子粒度,采用膜分离 法等^[54]。

目前,文献报道用于 Al₃₀的分离提纯方法有凝 胶渗透色谱法(GPC)和硫酸根、硒酸根沉淀法两种。 Nazar 等^[37] 采用凝胶渗透色谱法对铝水解溶液中 Al_{p3}、Al_{p2}及 Al₁₃进行了分离。3 种聚合物的洗脱顺序 为:Al_{p3}、Al_{p2}、Al₁₃,表明这 3 种聚合物的分子大小是 递减的。向 Al₃₀溶液中定量加入硫酸钠或硫酸钾溶 液(SO₄²⁻/Al = 0.33),室温结晶 1 —2 周,可制得无色 菱形晶体的 Al₃₀硫酸盐([Al₂O₈Al₂₈(OH)₅₆(H₂O)₂₆] [SO₄],·xH₂O);如果 SO₄²⁻/Al 值太高,只能得到细 小片状或卵形体结晶^[38];如果 Al₃₀含量低,杂质多, 则只能得到无定形固体^[50]。

三、Al₃₀形态的分析方法

目前,用于 Al₃₀聚合形态检测方法主要采用高 分辨率(500M 以上)的原位²⁷ Al NMR 方法。其它如 ¹⁷ O NMR、X 射线衍射、凝胶渗透色谱法以及硫酸盐 沉淀法也已用于 Al₃₀形态分析。

1. ²⁷ AI NMR分析

²⁷AI NMR 是一种非破坏性分析技术,具有快速、非破坏性、可定量等优点,是目前唯一能精确测 定铝水解形态的分析方法^[33,56],已广泛应用于化学、 催化、环境、土壤、生物等领域中的 Al₁₃ 聚合形态定 量检测^[57-62]。典型²⁷AI NMR 检测图谱如图 1 所示, 图谱中 70ppm 处显示的共振峰为 Al₃₀的共振峰。

以往大量的关于水解聚合铝溶液的²⁷ Al NMR 谱图中,只能清晰地显示 Al_m、Al₁₃和 Al (OH)₄⁻ 的共 振峰,而没有出现 Al₃₀的共振峰。主要原因是由于





铝的二阶四极核在电场中产生的电四极矩与电场梯 度相互作用,导致其弛豫速率加快,弛豫时间变短,谱 线展宽。只有对称性很高的 Al, 、Al, 和Al (OH) オ 能很容易地显示清晰的共振峰。Ala形态中的两个 处于 Keggin 结构中心的四配位铝原子,由于所处环 境不对称,其谱线宽度约 1.5kHz,谱峰的分辨率 低^[39]。另外,溶液的粘度以及测试时所采用外磁场 强度和测试温度都会影响 Al₃₀ 共振峰的分辨 率^[34,36,63]。降低溶液粘度,提高测试温度以及核磁 共振谱仪的磁场强度均有利于降低铝原子的弛豫速 率,延长弛豫时间,使Ala,共振峰的谱线窄化,分辨 率增加。Akitt 等^[36]采用不同分辨率的核磁共振谱 仪和不同的测试温度对金属铝线与 AlCl₃ 溶液反应 生成的聚合铝溶液进行研究,表明 69.1-71.7ppm 处共振峰的线宽随核磁共振谱仪及测试条件而改 变,测试温度升高,磁场强度增强均有利于增加谱图 的分辨率,但限于当时核磁共振仪的分辨率 (400M),仍无法精确地指认出 Al₃₀ 形态。我们采 用不同分辨率的核磁共振谱仪和不同测试温度,对 水解聚合铝溶液中 Keggin 结构的聚合阳离子形态 的定量分析方法进行研究,结果表明,低分辨率 (300M)的核磁共振仪只能检测出 All3 形态,而高分 辦率(600M)的核磁共振仪不仅能精确定量地检测 出水解聚合铝溶液中的 Alg形态,而且还能定量检 测出 Al₃₀形态,提高测试温度,有利于降低 Al₃₀共振 峰的线宽,增强分辨率。

化学位移反映了原子核所处的局部化学环境不同,是进行形态分析和结构测定的主要依据。Al₃₀中的铝氧四面体处于非对称环境中,铝原子的核外电子分布不均,产生去屏蔽作用,使其化学位移向低场

移动,其化学位移为70ppm,其 Keggin 外壳的铝氧八 面体的化学位移约为10—12ppm。Allouche 等^[38,39] 采用原位²⁷ Al NMR 分析技术对水解聚合铝的高温 转化规律进行研究,推断²⁷ Al NMR 谱图中 63ppm、 64. 5ppm、70ppm、76ppm 和 81ppm 处的共振峰分别属 于 $-Al_{13}$ 、 $-Al_{14}$ 、 $-Al_{13}$ 和 $-Al_{30}$ 、 $-Al_{13}$ 、 $-Al_{13}$ 形态 中四配位铝原子的共振信号。应用 2D 3QMAS ²⁷ Al NMR对 Al₃₀硫酸盐研究表明, Al₃₀中六配位铝原 子的化学位移在4—12ppm之间^[41]。

2. ¹⁷O NMR分析

Phillips^[42]采用¹⁷O NMR 对 Al₃₀分子中氧与水分 子间氧的交换速率进行了研究。结果表明:Al₃₀分子 中 22 个外围键合水分子(另外 4 个水分子的交换速 率太快,检测不到)的化学位移为 22ppm,交换时间 常数($_{ax}^{298}$)约为 0.01 –0.001s;56 个羟桥氧的化学 位移为 37ppm,其中共角结构羟桥氧的交换时间常 数($_{1}$)约为 0.5h,三聚体之间的羟桥氧的交换时间 常数($_{2}$)约为 3 –6h,三聚体内部的羟桥氧和 μ_{3} -OH 型羟桥氧的交换时间常数约为 30 –90h;8 个 μ_{4} -O 型氧桥氧的化学位移为 55ppm,基本不与周围溶液 进行化学交换。

3. X射线衍射分析

Nazar 等^[40] 采用 X 射线衍射方法对 [Al₂O₈Al₂₈ (OH)₅₆ (H₂O)₂₆] [SO₄]₉ · *x*H₂O 和 Na⁻ - [AlO₄Al₁₂ (OH)₂₄ (H₂O)₁₂] [SO₄]₄ ·19H₂O 单晶进行研究表明: 两种形态中的 Al_{1a} — O 键长各不相同,与旋转三聚 体相连的 Al_{1a} — O 键比其它 Al_{1a} — O 键长,约 0.183nm,与 -Al₁₃中的 Al_{1a} — O 键长相当;与其它三 聚体相连的 Al_{1a} — O 键长平均约为 0.179nm,所有 Al_{1a} — O 键长短,因而导致其化学位移值比 -Al₁₃大。

Allouche 等^[41] 采用 2D 3QMAS ²⁷ Al NMR 和 XRD 对 Al₃₀硫酸盐进行对比研究表明,Al₃₀硫酸盐的单晶 应为 C_c 型非中心对称的空间群,而不是以往所采 用的 $C_{2/c}$ 型中心对称的空间群。

四、Al₃₀形态的结构模型及形成机理

1. Al₃₀结构模型

Al₃₀结构模型主要是根据²⁷Al NMR 及其硫酸盐 或硒酸盐的单晶 X 射线衍射的分析测试结果综合 分析得出的^[38-42],如图 2 所示。

依据 Al₃₀结构模型, Al₃₀是由 2 个具有 Keggin 结



· 1038

图 2 Al₃₀多面体结构模型^[42]



构的 $-Al_{13}$ 通过 4 个铝单体连结聚合而成的具有 30 个铝原子、18 个正电荷的聚合阳离子,分子粒径约 2nm。 $-Al_{13}$ 单元是以 AlO_4 为中心,由 4 个 μ_4 -O 型 氧桥与 4 个 Al_3O_{13} 三聚体通过 12 个 $Al \rightarrow O$ 键连接而 形成的四面体对称结构聚阳离子。而 $-Al_{13}$ 单元则 是由 $-Al_{13}$ 单元的 4 个 Al_3O_{13} 三聚体中的一个三聚 体相对于其它 3 个三聚体旋转 60 衎生成的。这个 旋转三聚体与其它 3 个三聚体的连接方式由原来 - Al_{13} 中 6 条共边结构连接转化为 $-Al_{14}$ 中 6 个共角结 构连接,使 Al_{13} 分子由原来 T_d 对称的 $-Al_{13}$ 转变为 $C_{3,7}$ 对称的空间结构。整个 Al_{30} 分子在空间上为 C_c 型非中心对称的空间群,其中的两个 AlO_4 并不完全 等价。

在 Al₃₀分子中,存在 8 个 μ₄-O 型氧原子,50 个 μ₂-OH 型氧原子,6 个 μ₃-OH 型氧原子和 26 个 -H₂O型配位水分子,共 90 个氧原子。

2. Al₃₀的形成机理

Al₃₀的形成机理如图 3 所示。由于 Al₃₀是在 Al₁₃



图 3 Al₃₀的形成机理假设^[39]

Fig. 3 Hypothetical Al_{13} K -J isomerization and dimerization, initiated by aluminum monomers to form Al_{30} K - $T^{(39)}$

进一步聚合而成,因此 Al₁₃是形成 Al₃₀的前驱物,Al₃₀ 的形成机理与 Al₁₃的形成机理具有密切的关系。 Al₁₃形成是在低温(<95)条件下,铝盐溶液缓慢滴 碱水解过程中,由于碱液滴加中心处产生局部不均 匀的高 pH 环境而生成 Al (OH)4⁺;在碱液滴外表 面,pH 值稍低,易生成 Al (OH)3 凝胶沉淀物包裹在 液滴外面,这些 Al (OH)3 凝胶沉淀物受到本体溶液 的酸性攻击,逐步溶解而生成铝的二聚体、三聚体; 然后这些低聚物与 Al (OH)⁴ 进行缩合脱水反应生 成"核环(Keggin)"结构的 Al₁₃形态^[25,64]。目前,已知 具有"Keggin"结构的聚合阳离子存在 5 种异构体, -、-、-、-、-Keggin,但能够稳定存在的"Keggin" 结构的 Al₁₃形态只有两种,即氟硅铝石矿物中的 -Al₁₃形态和水解聚合铝溶液中的 -Al₁₃形态^[38,39]。 因此 -Al₁₃是水解铝溶液中唯一稳定存在的具有 "Keggin"结构的水解聚合形态,并且是在低温 (<95)、同时存在 Al (OH)⁴ 前驱物的环境条件下 形成的。

在高温下(>120),水解聚合铝溶液中的部分 -Al;;形态分解成铝单体;由于 Al;;分子中 4 个铝三 聚体之间共边连接的 µ2-OH 型羟桥是整个分子中 最薄弱的环节,因此这些铝单体通过 µ3-OH 型羟桥 键接到 Al₁₃分子中的铝三聚体上时,会使 Al₁₃分子中 的 Al ---O 键的张力增大,并拉长 Al ----O 键,导致 Alus 分子结构变形并使与铝单体相连的铝三聚体相对于 Al13 分子的其它部分旋转 60 全成 -Al14;两个 -Al14 再与其它两个铝单体聚合生成 Al₃₀形态^[39]。因此溶 液中铝单体及 Al₁₃同时存在是 Al₃₀形成的必要条件。 在此过程中,-Alu生成与消耗速率基本相同,因而 溶液中的含量甚少。关于 -Al₁₃向 -Al₁₄的转化机 理也有不同的解释。Nazar 等^[40] 认为由于溶液中 Na^+ 配位到 -Al₁₃上,导致与其连接的三聚体旋转 60 **全**成Na- -Al₁₃,然后铝单体取代 Na⁺ 生成 -Al₁₄, 两个 -Al₁₄与溶液中其它两个铝单体聚合生成 Al₃₀ 形态。采用 X 射线衍射分析证实了 Na- -Al₁₃ 及 Al₃₀ 形态的硫酸盐中 Alm ---O 键长比 -Al 3 短, Alm ---O 键强度增大,整个聚合形态比 -Al₁₃形态趋于更稳 定,并认为这是推动 -Al₁₃向 Al₃₀转化的动力。 Allouche 等^[65]发现在 -Al₁₃溶液中加入 NaF 溶液,会 使 Al₁₃中的部分 μ₂-OH 型羟桥被氟离子所取代,有 利于 -Al₁₃向 -Al₃₀的转化。

目前的研究认为,在高温条件下,水解聚合铝溶 液中的单体铝和 Al₁₃是 Al₃₀形成的前驱物^[38,39]。Al₃₀ 形成的首要条件必须是在 Al₁₃生成的最佳条件下进行, 一切影响 Al₁₃生成的影响因素都可能最终影响 Al₃₀的 形成。Al₃₀形成的详细机理尚需进一步深入研究。

五、展望

大量研究表明,在水解聚合铝溶液中,除了稳定

的 Al₁₃、Al₃₀聚合形态外,还存在一些不确定的聚合 溶胶形态(Al₄)。限于目前核磁共振仪的灵敏度和 分辨率,还无法确认这些形态的结构特征。随着科 学技术的发展,高性能分析检测仪器的研制和新型 分析测试技术的开发,这些不确定的铝聚合形态将 会像 Al₃₀形态一样逐步得到确认。

具有 Keggin 结构的 Al₃₀聚合阳离子是迄今为止 发现的电荷最高的无机聚合铝阳离子,虽然对其研 究才刚刚开始,但由于 Al₃₀形态具有独特的分子结 构和纳米分子尺寸以及高的正电荷,必将会在新型 高效无机纳米絮凝剂的研制、纳米 Al₂O₃ 的制备、新 型无机纳米簇杂化材料、新型无机纳米功能陶瓷、新 型催化材料、新型纳米柱撑吸附材料的开发等方面 得到广泛的应用。研究 Al₃₀的形态,对深入理解铝 的水解聚合转化规律,以及 Al₁₃形态的稳定性和环 境地球化学行为具有重要意义,一定会成为材料科 学、环境科学和水处理絮凝学等领域的研究热点。

参 考 文 献

- [1] Furrer G, Phillips B L, Ulrich K U, et al. Science, 2002, 297: 2245 – 2247
- [2] Hunter D, Ross D S. Science, 1991, 251: 1056-1058
- [3] Nordstrom D K, Ball J W. Science , 1986 , 232 : 54-56
- [4] Phillips B L, Casey W H, Karlsson M. Nature, 2000, 404: 379-382
- [5] Wang M, Muhammed M. Nanostructured Materials, 1999, 11
 (8): 1219-1229
- [6] Aceman S, Lahav N, Yariv S. Appl. Clay Sci., 2000, 17:99-126
- [7] Bertsch P M, Parker D R. The Environment Chemistry of Aluminum. Florids: Lewis Publishers, 1995. 117–168
- [8] Ma J F, Zhang S J, Matsumoto H, et al. Nature, 1997, 390: 569-570
- $[\ 9\]$ Occelli M L , Auroux A , Ray G. J . Micropor. Mesopor. Mater. , $2000\ ,\ 39:\ 43\ \underline{-56}$
- [10] Fuente J M, Rodriguez V R. Science, 1997, 276: 1566-1568
- [11] Emmanuelle M, Agn è M, Laurent J M. Appl. Clay Sci., 1998, 13: 165-185
- [12] Bi S P, Yang X D, Zhang F P, et al. Fresenius J. Anal. Chem., 2001, 370: 984-996
- [13] Jander G, Winkel A. Z. Anorg. Chem. , 1931 , 200: 257
- [14] 汤鸿霄 (Tang H X). 环境科学学报 (Acta Scientiae Groumstantiae), 1998, 18(1):1-40
- [15] Bi S P, Wang C Y, Cao Q, et al. Coord. Chem. Rev., 2004, 248: 441-455
- [16] Johansson G. Acta Chem. Scand., 1960, 14: 771-773
- [17] Johansson G, Lundgren G, Sillen L G, et al. Acta Chem. Scand., 1962, 16: 403–420

- [18] Bertsch P M , Layton W J , Barnhisel R I. Soil Sci. Soc. Am. J. , 1986 , 50 : 1449 1453
- [19] Hsu P H, Bates T F. Mineral. Mag., 1964, 33: 749-768
- [20] Parker D R, Bertsch P M. Environ. Sci. Technol., 1992, 26 (5): 914-921
- [21] Bottero J Y, Axelos M, Tchoubar D, et al. J. Colloid Interface Sci., 1987, 1: 47-57
- [22] Kloprogge J T, Seykens D, Geus J W, et al. J. Non-Crystal. Solids, 1993, 160: 144–151
- [23] Kloprogge J T, Seykens D, Geus J W, et al. J. Non-Crystal. Solids, 1992, 142: 87-93
- [24] Furrer G, Ludwig C, Schindler P W J. Colloid Interface Sci. , 1992 , 149: 56-67
- [25] Wang S L , Wang M K, Tzou Y M. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects , 2003 , 231: 143-157
- [26] Molis E, Thomas F, Bottero J Y, et al. Langmuir, 1996, 12: 3195-3200
- [27] Parker W O, Millini R, Kiricsi I, et al. Inorg. Chem., 1997, 36: 571-575
- [28] Perry C C, Shafran KL. J. Inorg. Biochem., 2001, 87: 115-124
- [29] Exall KN, Vanloon GW. Water Research, 2003, 37: 3341-3350
- [30] Akitt J W, Eders J M. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1988, 1347-1355
- [31] Akitt J W, Eders J M, Fontaine X L R, et al. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1989, 1889–1895
- [32] Akitt J W, Farthing A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1981, 1606-1624
- [33] Akitt J W. Progress in NMR Spectroscopy, 1989, 21:1-149
- [34] Fitzgerald J J , Johnson L E. J. Magn. Reson. , 1989 , 84 : 121 133
- [35] Akitt J W, Farthing A. J. Magn. Reson. , 1978 , 32: 345-352
- [36] Akitt J W, Farthing A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1981, 1624-1628
- [37] Fu G, Nazar L F. Chem. Mater., 1991, 3: 602-610
- [38] Allouche L, Géardin C, Loiseau T, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39(3): 511-514
- [39] Allouche L , Taulelle F. Inorg. Chem. Commun. , 2003 , 6: 1167-1170
- [40] Nazar L F, Rowsell J. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 3777 3778
- [41] Allouche L , Huguenard C , Taulelle F. J. Phys. Chem. Solids , 2001 , 62 : 1525 – 1531
- [42] Phillips B L , Lee A , Casey W H. Geochim. Cosmochim. Acta , 2003 , 67(15) : 2725-2733
- [43] Akitt J W, Mann B E. J. Magn. Reson. , 1981 , 44: 584-589
- [44] Schonherr S, Gorz H, Gessner W, et al. Z. Anorg. Allg. Chem., 1981, 476: 1985
- [45] Schonherr S, Gorz H, Bertram R, et al. Z. Anorg. Allg. Chem., 1983, 502: 113
- [46] Wood T E, Siedle A R, Hill J R, et al. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1990, 180: 97-166

· 1040

- [47] Turner R T. Can. J. Chem. , 1976 , 54: 1528-1534
- [48] Tsai P P , Hsu P H. J. Am. Soil Sci. Soc. , 1984 , 48: 59-65
- [49] Fitzgerald J J. in Antiperspirants and Deodorants (eds. Laden K, Felge C). New York: Dekker, 1988. 119–291
- [50] Nazar L F, Fu G, Bain A D. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992: 251-253
- [51] 栾兆坤(Luan Z K),汤鸿霄(Tang H X),于忱非(Yu C F).
 环境科学学报(Acta Scientiae Circumstantiae),1997,17(3):
 321-327
- [52] Xu Y, Wang D S, Liu H, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2003, 231: 1–9
- [53] Bradly S M, Kydd R A, Fyfe C A. Inorg. Chem., 1992, 31: 1181-1185
- [54] 初永宝(Chu Y B),高宝玉(Gao B Y),岳钦艳(Yue Q Y)等. 环境科学 (Environmental Science), 2004, 25(5):75-79
- [55] 赵华章(Zhao H Z),栾兆坤(Luan Z K),苏永渤(Su YB)等.
 高等学校化学学报(Chem. J. Chinese Universities), 2002, 23
 (5):751-755
- [56] 杨明生(Yang M S),李添宝(Li T B),徐秉坤(Xu B K).分析化学(Chinese J. Anal. Chem.), 1996, 24(6):661-664

- [57] 王先龙(Wang XL), 邹公伟(Zou GW), 毕树平(Bi S P). 无 机化学学报 (Chinese J. Inorg. Chem.), 2000, 16(4): 548— 560
- [58] 王趁义(Wang C Y), 毕树平(Bi S P). 分析科学学报(J. Anal. Sci.), 2004, 20(3): 317-321
- [59] 杨小弟(Yang X D),章福平(Zhang F P),王先龙(Wang X L)
 等.分析化学(Chinese J. Anal. Chem.), 2003, 31 (9):
 1131—1138
- [60] Lambert J , Buddrus J , Burda P. Fresenius J. Anal. Chem. , 1995 , 120: 809 –815
- [61] Faust B C, Labiosa W B, Dai K, et al. Geochim. Cosmochim.
 Acta, 1995, 59(13): 2651 –2661
- [62] Bertsh P M, Barnhisel R I, Thomas G W. Anal. Chem., 1986, 58: 2583-2585
- [63] Akitt J W, Greenwood N N, Lester G D. J. Chem. Soc. (A), 1969, 803-807
- [64] Akitt J W, Farthing A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1981: 1233-1234
- [65] Allouche L , Taulelle F. Chem. Commun. , 2003 , 2084 2085