

## 铬铝基柱撑蒙脱石的制备与孔道结构

刘晓文, 钟钢, 刘庄, 毛小西

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙, 410083)

**摘要:**以钠基蒙脱石为原料,采用取代法合成铬铝柱化剂,并用湿法工艺制备铬铝基柱撑蒙脱石,研究不同Cr与Al物质的量比和pH对柱撑蒙脱石制备的影响。研究表明:当Cr离子与Al离子物质的量比为2:1、加入100 mL浓度为0.4 mol/L NaOH时,可得到(001)层间距达2.053 5 nm的铬铝基柱撑蒙脱石,铬铝二元聚合羟基阳离子与钠基蒙脱石之间发生离子交换反应,进入膨胀的蒙脱石层间;铬铝柱撑蒙脱石的基本结构在离子交换过程中并没有发生改变,且发现铬氧八面体,但未发现铬氧四面体,铬离子倾向于以铬氧八面体的形式进入铬铝基柱撑蒙脱石层间;铬铝基柱撑蒙脱石的比表面积为170.4 m<sup>2</sup>/g,孔容为0.184 1 cm<sup>3</sup>/g,介孔平均孔径为3.840 nm,说明铬铝基柱撑蒙脱石比钠基柱撑蒙脱石、铝基柱撑蒙脱石和铬基柱撑蒙脱石具有较大的比表面积、较大的微孔和较小的介孔,铬铝柱撑蒙脱石是一种有用的催化和吸附材料。

**关键词:**钠基蒙脱石; 铬铝基蒙脱石; 柱撑

中图分类号: TB321

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2010)03-0819-06

## Preparation and channel structure of Al-Cr-pillared montmorillonite

LIU Xiao-wen, ZHONG Gang, LIU Zhuang, MAO Xiao-xi

(School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Na-montmorillonite was used as starting material to obtain Al-Cr-montmorillonite. Al-Cr-pillared agent was synthesized by ion-exchange method and Al-Cr-montmorillonite was prepared with wet technology. The effects of molar ratio of Cr ion to Al ion and pH value on Al-Cr-montmorillonite were investigated. The results show that the (001) basal spacing of Al-Cr-montmorillonite reaches 2.053 5 nm when Al-Cr-montmorillonite is synthesized under the condition of 2:1 molar ratio of Cr ion to Al ion and 100 mL 0.4 mol/L NaOH, the Cr-Al polyoxocations insert into the montmorillonite. The basic structure of montmorillonite remains unchange, (Cr—O)<sub>Oh</sub> is detectable and (Cr—O)<sub>Td</sub> band is not found, and Cr<sup>3+</sup> tends to adopt octahedral coordination instead of tetrahedral to enter into the layers of montmorillonite. The specific area, average mesopore diameter and pore volume of Al-Cr-montmorillonite are 170.4 m<sup>2</sup>/g, 3.840 nm and 0.184 1 cm<sup>3</sup>/g, respectively. Al-Cr-montmorillonite has larger specific area, relatively larger micropore diameter and smaller mesopore diameter which is a useful adsorption and catalysis material.

**Key words:** Na-montmorillonite; Al-Cr-montmorillonite; pillaring

层状硅酸盐矿物是制备多孔材料的优良原料<sup>[1]</sup>。以天然蒙脱石为原料合成的柱撑蒙脱石材料具有孔径

均匀、可调的特点,在许多工业领域特别是石油化工、环境保护等行业有着潜在的应用前景<sup>[2]</sup>。近年来,研

收稿日期: 2009-05-10; 修回日期: 2009-08-10

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2005CB623701)

通信作者: 刘晓文(1966-), 男, 陕西西安人, 博士, 副教授, 从事无机材料晶体化学研究; 电话: 13755069149; E-mail: lxwdr@mail.csu.edu.cn

究方向主要集中在催化剂及催化载体和环保材料 2 大领域<sup>[3]</sup>。目前,人们重视对复合离子柱化剂柱撑蒙脱石的研究,其中涉及的柱化剂溶液主要是由 Al 离子与另外一种金属离子组成的混合溶液<sup>[4]</sup>,如 Ga-Al, Ln-Al, Si-Al, Fe-Al, Cr-Al 和 Zr-Al 等复合离子柱化剂柱撑蒙脱石<sup>[5-10]</sup>,可以进一步增强柱撑蒙脱石的热力学稳定性,扩大其应用范围。Benito 等<sup>[6]</sup>的研究表明:镓铝基柱撑蒙脱石在 200 ℃ 时比铝基柱撑蒙脱石具有较高的布朗斯特酸性,对 1, 2, 4-三甲苯的歧化选择性较高,表明布朗斯特酸性与催化活性存在一定的相关性;赵东源等<sup>[11-12]</sup>的研究结果表明:羟基镍铝交联柱撑蒙脱石和羟基硅铝交联蒙脱石的热稳定性好,对异丙苯的裂解活性较高, Ni 和 Si 的引入增加了布朗斯特酸性,从而加强了其反应性能,因而在重油及大分子裂解过程中显示了广阔的发展前景。CAO 等<sup>[13-14]</sup>研究表明:将铬铝基柱撑蒙脱石对水溶液中 Cr<sup>6+</sup>的吸附明显优于未经改性的蒙脱石,溶液在室温和 pH 为 4.0 的条件下,柱撑蒙脱石投加量 4 mg/L,柱撑蒙脱石投入量 0.5 g,振荡时间为 80 min,铬铝基柱撑蒙脱石对 Cr<sup>6+</sup>的去除率可达 50%,可将其用于废水溶液中 Cr<sup>6+</sup>的吸附。Zielke 等<sup>[15]</sup>使用羟基铝离子聚合羟基铬离子制成的柱撑黏土,对一氯苯酚、三氯苯酚、五氯苯酚进行吸附、脱附和分解。吴平等<sup>[16]</sup>在羟基金属柱撑金属柱撑蒙脱石吸附苯酚的实验中发现,羟基金属柱撑蒙脱石对苯酚的吸附能力不仅取决于面网间距和表面积,还取决于吸附剂的微孔结构和表面组分,这表明羟基金属柱撑蒙脱石对有机物有不同的机理吸附。本文作者以钠基蒙脱石作为原料,采用取代法合成铬铝柱化剂,并用湿法工艺制备铬铝基柱撑蒙脱石,研究不同 Cr 离子与 Al 离子物质的量比和 pH 对铬铝基柱撑蒙脱石制备工艺的影响,并对柱撑前后蒙脱石的比表面积、层间距、孔径分布进行表征。

## 1 实验

### 1.1 原料和化学试剂

本实验以钠基蒙脱石作为实验原料,其化学分析结果(质量分数)见表 1。

化学试剂为氢氧化钠、氯化铝和氯化铬试剂,均为分析纯。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 柱化剂的制备

在 60 ℃ 水浴锅中,将浓度为 0.4 mol/L 的 NaOH

表 1 钠基蒙脱石的化学成分

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TFe               | CaO  | MgO  |
|------------------|--------------------------------|-------------------|------|------|
| 69.40            | 10.08                          | 1.64              | 1.64 | 3.03 |
| TiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O               | Na <sub>2</sub> O | 烧失量  |      |
| 2.06             | 0.19                           | 2.24              | 9.72 |      |

溶液滴加入到 100 mL 浓度为 0.2 mol/L 的 CrCl<sub>3</sub> 和浓度为 0.2 mol/L 的 AlCl<sub>3</sub> 的混合溶液后,搅拌 2 h,然后,老化 48 h。

#### 1.2.2 柱撑蒙脱石的制备

将钠化蒙脱石配成质量分数为 1% 的悬浮液,再按  $n(\text{Cr}^{3+}+\text{Al}^{3+})/m(\text{蒙脱石})=10 \text{ mmol/g}$  取相应体积的柱化液,将柱化液滴加到钠化蒙脱石悬浮液中并不断搅拌,反应温度控制在 60 ℃,滴加完毕后继续搅拌 2 h,然后在 60 ℃ 老化 48 h,将混合液离心洗涤至清液中无 Cl<sup>-</sup>(用 0.1 mol/L 的 AgNO<sub>3</sub> 检验),再在 60 ℃ 烘干,即得 Cr-Al 基柱撑蒙脱石。

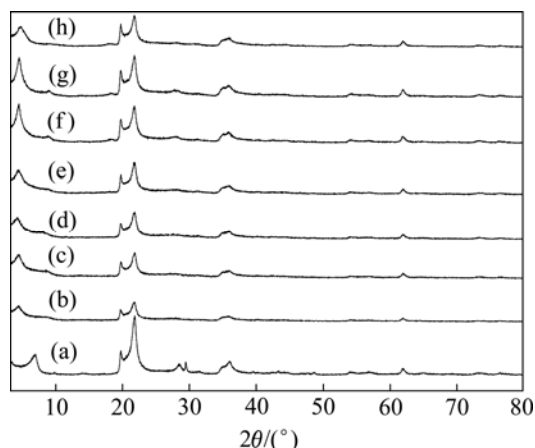
### 1.3 性能表征

采用日本理学 Rigaku D/MAX-rA 型 X 线衍射仪对制备的柱撑蒙脱石(001)面网层间距( $d_{(001)}$ )进行测定,采用 Cu K<sub>α</sub> 靶,步宽为 0.02°,工作电压为 40 kV,工作电流为 300 mA,扫描范围为 2.5°~80°。采用美国 Nicolet 公司 Nexus 670 红外光谱仪表征柱撑前后的蒙脱石,将样品与 KBr 混合压片,于室温下扫描,扫描范围为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。采用美国康塔公司的 Autosorb-1 型 BET 比表面及孔径分布分析仪对柱撑前后蒙脱石进行表征,使用氮气吸附,静态容量法测定。测定条件为:压力为标准大气压,样品测定前在 260 ℃ 脱附 8 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cr 离子与 Al 离子物质的量比对柱撑蒙脱石的影响

在 60 ℃、柱撑溶液老化时间为 48 h 的条件下,采用不同 Cr 离子与 Al 离子物质的量比合成的柱化剂来制备铬铝基柱撑蒙脱石,对其进行了 X 线衍射分析,结果见图 1。由图 1 可知:不同 Cr 离子与 Al 离子物质的量比合成的柱化剂均能置换钠基蒙脱石中的钠离子,从而进入蒙脱石的层间,生成的(001)面网层间距( $d_{(001)}$ )比钠基柱撑蒙脱石大;当 Cr 离子与 Al 离子物质的量比为 1:5 和 5:1 时  $d_{(001)}$  略有减小,其峰型变宽;当 Cr 离子与 Al 离子物质的量比为 2:1 时,层间距  $d_{(001)}$  最大,即柱撑效果最佳。这是由于铬离子的离子半径



(a)  $d_{(001)}=1.2726$  nm, 钠基蒙脱石; (b)  $d_{(001)}=1.9620$  nm,  $n(\text{Cr}^{3+})/n(\text{Al}^{3+})=6:0$ ; (c)  $d_{(001)}=1.9620$  nm,  $n(\text{Cr}^{3+})/n(\text{Al}^{3+})=5:1$ ; (d)  $d_{(001)}=2.0535$  nm,  $n(\text{Cr}^{3+})/n(\text{Al}^{3+})=2:1$ ; (e)  $d_{(001)}=1.9885$  nm,  $n(\text{Cr}^{3+})/n(\text{Al}^{3+})=1:1$ ; (f)  $d_{(001)}=1.9708$  nm,  $n(\text{Cr}^{3+})/n(\text{Al}^{3+})=1:2$ ; (g)  $d_{(001)}=1.9533$  nm,  $n(\text{Cr})/n(\text{Al})=1:5$ ; (h)  $d_{(001)}=1.8471$  nm,  $n(\text{Cr}^{3+})/n(\text{Al}^{3+})=0:6$

图 1 不同铬铝物质的量比合成柱化剂制备的柱撑蒙脱石的 X 线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of pillared montmorillonite with different molar ratios of Cr ion to Al ion

(0.069 nm)大于铝离子半径(0.051 nm),且在铝聚合中铬离子取代部分铝离子后,进入蒙脱石层间,导致蒙脱石(001)面网层间距( $d_{(001)}$ )变大,而且当 Cr 离子与 Al 离子物质的量比为 2:1 时,取代聚合铝离子的铬离子数量较多,柱撑效果较佳。

### 2.2 OH<sup>-</sup>与(Cr+Al)离子物质的量比对柱撑蒙脱石的影响

在温度为 60 °C, Cr 离子与 Al 离子物质的量比  $n(\text{Cr}^{3+})/n(\text{Al}^{3+})=2:1$  的条件下,用 0.4 mol/L NaOH 滴定 100 mL 浓度为 0.2 mol/L CrCl<sub>3</sub> 和浓度为 0.2 mol/L AlCl<sub>3</sub> 混合组成的柱化剂溶液,其 pH 随 NaOH 的加入而发生变化,见图 2。由图 2 可知:当 NaOH 的体积比较小时,只有部分的 Cr<sup>3+</sup>和 Al<sup>3+</sup>单体化合物进入硅酸盐的层与层之间。当加入 NaOH 的体积较大时,产生了类似 Keggin 离子 Al<sub>13</sub> 低聚物结构,导致了黏土层间的柱撑;当 NaOH 的体积为 130 mL 时,溶液的 pH 发生较大变化且出现混浊,这主要是由于 NaOH 与 CrCl<sub>3</sub> 和 AlCl<sub>3</sub> 溶液开始反应形成了 Cr(OH)<sub>3</sub> 和 Al(OH)<sub>3</sub> 沉淀,当 NaOH 的体积为 140 mL 时,溶液大部分生成了沉淀;因此,NaOH 的体积过多或过少都对柱撑不利。

图 3 所示为不同 OH<sup>-</sup>与(Al+Cr)离子物质的量比时制备铬铝基柱撑蒙脱石的 X 线衍射谱。在 60 °C, Cr

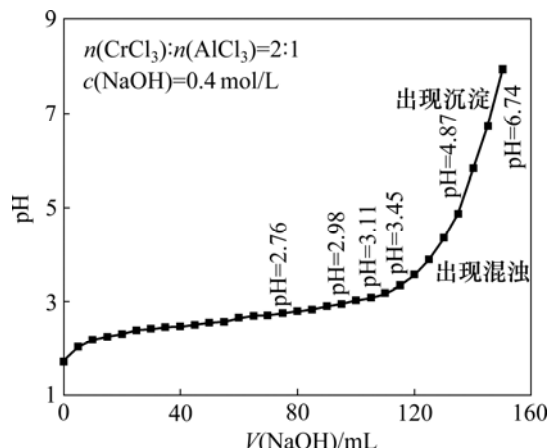
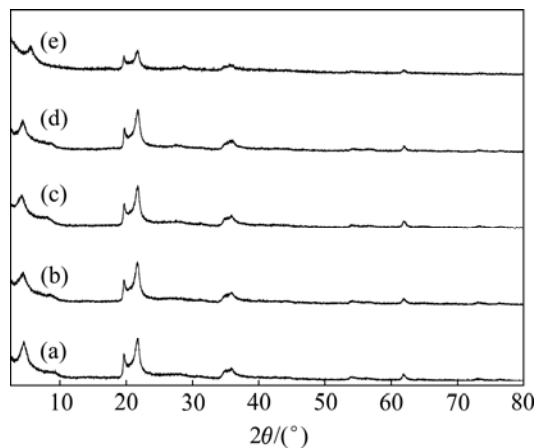


图 2 铬铝柱化剂制备过程中 pH 与 V(NaOH)的关系  
Fig.2 Relationship between pH and V(NaOH) of pillaring solution



(a)  $d_{(001)}=1.9227$  nm,  $V(\text{NaOH})=60$  mL; (b)  $d_{(001)}=1.9707$  nm,  $V(\text{NaOH})=80$  mL; (c)  $d_{(001)}=2.0535$  nm,  $V(\text{NaOH})=100$  mL; (d)  $d_{(001)}=1.9885$  nm,  $V(\text{NaOH})=120$  mL; (e)  $d_{(001)}=1.5546$  nm,  $V(\text{NaOH})=140$  mL

图 3 不同 OH<sup>-</sup>与(Al+Cr)离子物质的量比条件下制备铬铝基柱撑蒙脱石的 X 线衍射谱

Fig.3 XRD patterns of Cr-Al-pillared montmorillonite with different molar ratios of OH<sup>-</sup> to (Al+Cr) ion

离子与 Al 离子物质的量比为 2:1 条件下,用 0.4 mol/L NaOH 滴定 100 mL 0.2 mol/L CrCl<sub>3</sub> 和 0.2 mol/L AlCl<sub>3</sub> 混合组成的柱化剂溶液,生成的柱撑蒙脱石(001)面网层间距( $d_{(001)}$ )随着 OH<sup>-</sup>与(Al+Cr)离子物质的量比的变化见图 3。

图 3 表明:当 Cr 离子与 Al 离子物质的量比为 2:1,滴入的 NaOH 体积为 100 mL 时,柱撑的蒙脱石层间距较大,即具有较佳的柱撑效果。柱撑蒙脱石(001)面网层间距( $d_{(001)}$ )变大,峰值较大且尖锐,说明聚羟基

铬-铝已进入蒙脱石层间,使层间被撑开,层间距增大,柱撑蒙脱石结晶程度良好。

### 2.3 铬-铝柱撑蒙脱石的红外吸收光谱分析

对柱撑前后蒙脱石样品进行红外光谱测试,结果见图 4。由图 4 可知:铬基蒙脱石、铝基蒙脱石、铬铝基蒙脱石与钠基蒙脱石的红外光谱相似,柱撑蒙脱石的基本骨架没有变化;在 3 638 cm<sup>-1</sup> 处有较强的吸收带,为硅酸盐晶体中 O—H 的伸缩振动;而 1 088 cm<sup>-1</sup> 处的峰为垂直层的 Si—O 伸缩振动峰;在 1 636 cm<sup>-1</sup> 附近形成一个很强的吸收带,峰较尖锐,为 O—H 的弯曲振动峰;916 cm<sup>-1</sup> 和 468 cm<sup>-1</sup> 附近的吸附峰分别为 Al—(OH)—Al(Mg)中 Al<sub>2</sub>—OH 的摆动和 Si—O—Al 的 Si—O 弯曲振动<sup>[17]</sup>;841 cm<sup>-1</sup> 附近吸收峰对应的是 Mg 替代 Al(Mg—Al—OH)所出现的伸缩振动。

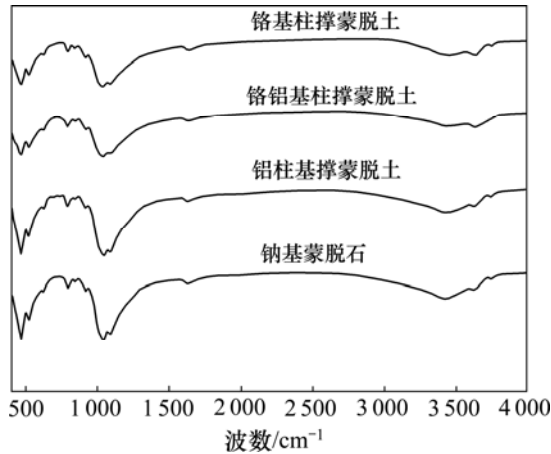


图 4 钠基蒙脱石与柱撑蒙脱石的红外光谱

Fig.4 IR of Na-montmorillonite and pillared montmorillonite

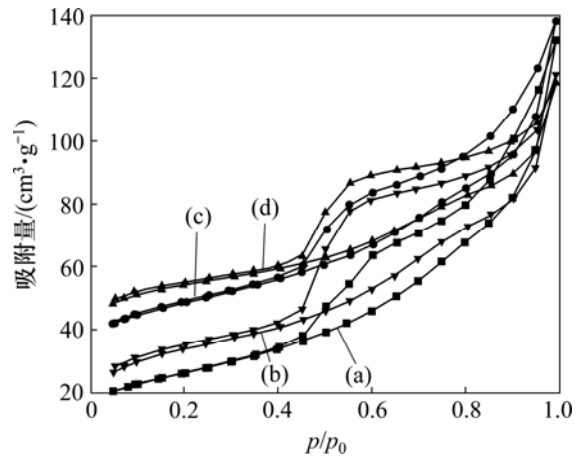
图 4 表明:在 794 cm<sup>-1</sup> 和 521 cm<sup>-1</sup> 附近存在较强的吸附峰,分别代表着柱撑蒙脱石中的铝氧四面体 Al—O 和铝氧八面体 Al—O 的伸缩振动峰,且铬铝基柱撑蒙脱石和铬基柱撑蒙脱石在 764 cm<sup>-1</sup> 处有一系列的杂峰出现,是因为铬酸盐属于空间群 D<sub>3d</sub><sup>5</sup> 阴离子占据 C<sub>3v</sub> 位置,红外光谱在 764 cm<sup>-1</sup> 吸附峰对应的是 ν<sub>3</sub>(A<sub>1</sub>+E)谱带<sup>[18]</sup>,证明了在铬基柱撑蒙脱石和铬铝基柱撑蒙脱石层间,有铬离子以铬氧八面体的形式存在。图 4 中并未发现铬氧四面体,因此,一般认为,铬离子以铬氧八面体的形式进入铬铝基柱撑蒙脱石层间和铬基柱撑蒙脱石层间,这与 Palinko 等<sup>[10]</sup>的研究结果是一致的。与钠基蒙脱石中在 3 638 cm<sup>-1</sup> 和 1 636 cm<sup>-1</sup> 附近的吸附峰相比,铬基柱撑蒙脱石和铬铝基柱撑蒙脱石吸收强度发生变化,弱化为 3 618 cm<sup>-1</sup> 和 1 626 cm<sup>-1</sup> 处的峰。这 2 个峰分别代表着柱撑前后蒙脱石中

O—H 的伸缩振动和弯曲振动,主要是柱撑蒙脱石层间羟基与金属离子的耦合振动所致。

### 2.4 孔径分布

钠基蒙脱石、铝基柱撑蒙脱石、铬铝基柱撑蒙脱石、铬基柱撑蒙脱石在氮气吸附条件下的等温吸附-脱附曲线见图 5。柱撑前后蒙脱石的层间距、比表面积、孔容见表 2。

根据 Gil 等<sup>[19]</sup>的研究结果, N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线形状的不同表示平均直径不同,吸附回环形状则反映蒙脱石样品形成了多孔材料,因此,蒙脱石柱撑前后的平均直径不同。铬铝柱撑在 0 < p/p<sub>0</sub> < 0.4(p<sub>0</sub> 为标准大气压, p 为压力)具有比钠基柱撑蒙脱石、铬基柱撑蒙脱石、铝基柱撑蒙脱石更大的孔容,随着 p/p<sub>0</sub> 的增加,柱撑前后蒙脱石的蒙脱石开始重叠,孔容开始趋于一致,且铝柱撑蒙脱石中的介孔平均孔径 d<sub>a</sub> 为 3.854 nm。



(a) 钠基蒙脱石; (b) 铬基柱撑蒙脱石;

(c) 铬铝基柱撑蒙脱石; (d) 铝基柱撑蒙脱石

图 5 柱撑前后蒙脱石的吸附-脱附曲线

Fig.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of montmorillonite and pillared montmorillonite

表 2 蒙脱石柱撑前后孔的分布状态和结构特性

Table 2 Textural properties and mean platinum crystallite diameters of samples indicated

| 样品       | 层间距<br>d <sub>(001)</sub> /<br>nm | 比表面积<br>S <sub>BET</sub> /<br>(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 总孔容<br>V <sub>total</sub> /<br>(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 介孔平均<br>孔径<br>d <sub>a</sub> /nm |
|----------|-----------------------------------|--|--|----------------------------------|
| 钠基蒙脱石    | 1.272 6                           | 91.76  | 0.204 7  | 3.854                            |
| 铝基柱撑蒙脱石  | 1.847 1                           | 158.4  | 0.214 0  | 3.852                            |
| 铬铝基柱撑蒙脱石 | 2.053 5                           | 170.7  | 0.184 1  | 3.840                            |
| 铬基柱撑蒙脱石  | 1.962 0                           | 174.1  | 0.196 1  | 3.850                            |

图5和表2说明不同类型的蒙脱石有不同的比表面积和孔径。一方面,柱撑蒙脱石具有较大的层间距,层空间得到加强,比表面积也由钠基蒙脱石的 $91\text{ m}^2/\text{g}$ 提高到柱撑后的 $158\sim 175\text{ m}^2/\text{g}$ ;另一方面,柱撑蒙脱石的孔道包括2种类型<sup>[20-21]</sup>:一是由柱撑引起的二维孔,主要是微孔(一般直径为 $0.2\sim 1\text{ nm}$ ),其孔径由层间距决定;二是介孔(一般直径为 $2\sim 50\text{ nm}$ ),来源于铬铝基柱撑蒙脱石片层与片层之间和片层与铬铝离子聚合物之间堆积和搭建而形成的孔,其孔径与制备条件有关。由表2可知:铬铝柱撑蒙脱石具有比钠基柱撑蒙脱石、铝基柱撑蒙脱石和铬基柱撑蒙脱石更大的 $d_{(001)}$ ;随着蒙脱石 $d_{(001)}$ 变大,蒙脱石层间形成更多不均匀分布的微孔隙,微孔孔径也变大<sup>[20]</sup>。因此,相同质量的铬铝基柱撑蒙脱石比钠基柱撑蒙脱石、铝基柱撑蒙脱石和铬基柱撑蒙脱石具有较大的微孔平均孔径。由于相同质量的铬铝基柱撑蒙脱石比钠基柱撑蒙脱石、铝基柱撑蒙脱石和铬基柱撑蒙脱石具有更小的孔容,因此,相同质量的铬铝基柱撑蒙脱石具有较小的介孔平均孔径。表明铬铝基柱撑蒙脱石孔道结构分布较为均匀,是一种合适的催化和吸附材料。

### 3 结论

(1) 在水浴温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、搅拌时间为 $2\text{ h}$ 、老化时间为 $48\text{ h}$ 的工艺条件下,当柱化剂溶液中Cr离子与Al离子物质的量比为 $2:1$ 时,制备的柱撑蒙脱的(001)面网层间距比钠基蒙脱石的(001)面网层间距大。

(2) 在水浴温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、搅拌时间为 $2\text{ h}$ 、老化时间为 $48\text{ h}$ 的工艺条件下,柱化剂溶液中的Cr离子与Al离子物质的量比为 $2:1$ ,滴入的浓度为 $0.4\text{ mol/L}$  NaOH的体积为 $100\text{ mL}$ 时,制得的铬铝基柱撑蒙脱石的(001)面网层间距( $d_{(001)}$ )最大,结晶程度较好,柱撑效果最好。

(3) 铬铝柱撑蒙脱石中,铝离子以铝氧八面体和铝氧四面体2种存在形式,铬离子倾向于以铬氧八面体形式存在,且柱撑蒙脱石层间羟基与金属离子的耦合振动对O—H的伸缩振动和弯曲振动有较大的影响。

(4) 不同类型的蒙脱石有不同的比表面积和孔容。铬铝基柱撑蒙脱石的比表面积为 $170.4\text{ m}^2/\text{g}$ ,孔容为 $0.184\text{ cm}^3/\text{g}$ ,介孔平均孔径为 $3.840\text{ nm}$ ;相同质量条件下的铬铝基柱撑蒙脱石比钠基柱撑蒙脱石、

铝基柱撑蒙脱石和铬基柱撑蒙脱石具有较大的比表面积、较大的微孔(一般直径为 $0.2\sim 1.0\text{ nm}$ )和较小的介孔(一般直径为 $2\sim 50\text{ nm}$ ),这表明铬铝基柱撑蒙脱石孔道结构分布较为均匀,是一种合适的催化和吸附材料。

### 参考文献:

- [1] 冯其明, 杨艳霞, 刘琨, 等. 采用纤蛇纹石制备纳米纤维状多孔氧化硅[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2007, 38(6): 1087-1092.  
FENG Qi-ming, YANG Yan-xia, LIU Kun, et al. Preparation of porous silica with nanofibrous morphology from chrysotile[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2007, 38(6): 1087-1092.
- [2] Maes N, Heylen I, Cool P, et al. The relation between the synthesis of pillared clays and their resulting porosity[J]. Applied Clay Science, 1997, 12(1/2): 43-60.
- [3] LIU Xiao-wen, HU Min, HU Yue-hua. Chemical composition and surface property of montmorillonite[J]. Journal of Central South University of Technology, 2008, 15(2): 193-197.
- [4] 曹明礼, 于阳辉, 袁继祖, 等. Al-Mn 柱撑蒙脱石的制备与微结构变化研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(1): 86-90.  
CAO Ming-li, YU Yang-hui, YUAN Ji-zu, et al. Preparation and microstructure of Al-Mn- pillared interlayer montmorillonite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(1): 86-90.
- [5] Molina M F, Molina R, Moreno S. Hydroconversion of heptane over a Colombian montmorillonite modified with mixed pillars of Al-Zr and Al-Si[J]. Catalysis Today, 2005, 107/108: 426-430.
- [6] Benito I, Riego A D, Martinez M, et al. Toluene methylation on  $\text{Al}_{13}$ - and  $\text{GaAl}_{12}$ -pillared clay catalysts[J]. Applied Catalysis, 1999, 180(1/2): 175-182.
- [7] Maciasa O, Larga J, Pesquera C. Characterization and catalytic properties of montmorillonite pillared with aluminum/lanthanum[J]. Applied Catalysis, 2006, 314(1): 23-31.
- [8] Gil A, Vicente M A, Korili S A. Effect of the Si/Al ratio on the structure and surface properties of silica-alumina-pillared clays[J]. Journal of Catalysis, 2005, 229(1): 119-126.
- [9] Stathopoulos V N, Ladavos A K, Kolonia K M, et al. Preparation, characterization and surface acid catalytic activity of microporous clays pillared with  $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x=0.00$  to  $1.00$ ) oxidic species[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 31(1/2): 111-121.
- [10] Palinko I, Lazar K, Kiricsi I. Cationic mixed pillared layer clays: infrared and Mossbauer characteristics of the pillaring agents and pillared structures in Fe, Al and Cr, Al pillared montmorillonites[J]. Journal of Molecular Structure, 1997, 410/411(1): 547-550.
- [11] 赵东源, 王国甲, 杨亚书, 等. 高层间距的羟基硅铝交替蒙脱

- 石的合成与表征[J]. 高等学校化学学报, 1992, 13(3): 295-299.
- ZHAO Dong-yuan, WANG Guo-jia, YANG Ya-shu, et al. Synthesis and characterization of hydroxyaluminosilicate cross-linked montmorillonites with high basal spacings[J]. Chemical Research In Chinese Universities, 1992, 13(3): 295-299.
- [12] 赵东源, 杨亚书, 辛勤, 等. 混合金属络合物羟基镍铝交联蒙脱石的表面酸性与催化性能[J]. 催化学报, 1993, 13(3): 287-293.
- ZHAO Dong-yuan, YANG Ya-shu, XIN Qin, et al. Surface acidity and catalytic properties of cross-linked montmorillonites containing mixed-metal hydroxyl-Ni-Al complexes[J]. Chinese Journal of Catalysis, 1993, 13(3): 287-293.
- [13] CAO Ming-li, ZHU Ying-bo, YU Yong-fu. Synthesis and characterization of Al/Cr pillared montmorillonite with high thermal stability and adsorption capacity[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Mater Sci Ed, 2004, 19(1): 51-53.
- [14] CAO Ming-li, ZHU Ying-bo, YU Yong-fu. Preparation and microstructure of Al-pillared interlayered montmorillonite[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2002, 17(4): 13-16.
- [15] Zielke, Richard C, Pinnavaia, et al. Modified clays for the adsorption of environmental toxicants: Binding of chlorophenols to pillared, delaminated, and hydroxyl-interlayered smectites[J]. Clays and Clay Minerals, 1998, 36(5): 403-408.
- [16] 吴平霄, 张惠芬, 郭九皋, 等. 无机-有机柱撑蒙脱石对苯酚的吸附[J]. 地球化学, 1999, 28(1): 58-69.
- WU Ping-xiao, ZHANG Hui-fen, GUO Jiu-gao, et al. Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite[J]. Geochimica, 1999, 28(1): 58-69.
- [17] Lee S R, Park M, Han Y S, et al. Solid-solid transformation route to nanocrystalline sodalite from Al-PILC at room temperature[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004, 65(2/3): 421-424.
- [18] Farmer V C. 矿物的红外光谱[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 337-338.
- Farmer V C. The infrared spectra of minerals[M]. Beijing: Science Press, 1982: 337-338.
- [19] Gil A, Montes M. Analysis of the microporosity in pillared clays[J]. Langmuir, 1994, 10(1): 291-297.
- [20] 刘荣添, 李湘祁, 汤德平. 含钛蒙脱石多孔材料的研究进展[J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 355-358.
- LIU Rong-tian, LI Xiang-qi, TANG De-ping. Recent advances in research on Ti-pillared montmorillonite as porous materials[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2001, 21(3): 355-358.
- [21] 宋晓岚, 江楠, 曲鹏, 等. 介孔 CeO<sub>2</sub> 的化学沉淀法合成及表征[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(12): 2126-2131.
- SONG Xiao-lan, J IANG Nan, QU Peng, et al. Synthesis and characterization of mesoporous CeO<sub>2</sub> via chemical precipitation method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(12): 2126-2131.

(编辑 陈爱华)