

水热体系合成锂皂石结构的演化和影响规律研究

周春晖^{*,1} 杜泽学² 李小年¹ 卢春山¹ 葛忠华¹

(¹ 浙江工业大学化工与材料学院, 杭州 310032)

(² 石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要: 以氟化锂、氯化镁、水玻璃、氨水为主要原料, 采用水热体系合成了锂皂石(Hectorite)。通过化学成分分析、粉末 X-射线衍射(XRD)、场发射扫描电镜(SEM)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、热重和差示扫描量热(TG-DSC)、激光纳米粒度分析等技术, 考察了晶化时间、原料比、晶化温度对锂皂石产物结构演化的影响规律。实验结果表明, 采用水热晶化体系合成锂皂石, 6 h 后体系中即能生成锂皂石。在实验的 6~49 h 晶化时间范围内, 体系为锂皂石、硅酸锂、氟化锂、氢氧化镁等组成的多相共存体系。经 72 h 晶化后生成结晶好的锂皂石。在水热晶化体系增加锂盐的量, 有利于提高锂皂石结晶性, 并能促进 Li 取代片层上六配位 Mg, 导致产生更高的层电荷和更多的层间可交换离子。提高水热晶化温度, 对提高锂皂石产物结晶性有利。晶化时间短, 锂皂石产物粒径小, 结晶性差, 但颗粒分布窄。晶化时间长, 锂皂石产物粒径增大, 结晶性好, 热稳定性提高。

关键词: 锂皂石; 水热合成; 结晶性; 粘土

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)09-1327-06

Structure Development of Hectorite in Hydrothermal Crystallization Synthesis Process

ZHOU Chun-Hui^{*,1} DU Ze-Xue² LI Xiao-Nian¹ LU Chun-Shan¹ GE Zhong-Hua¹

(¹ School of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

(² Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083)

Abstract: Hectorite was synthesized in hydrothermal system by using lithium fluoride, magnesium chloride, water glass, and ammonium hydroxide as starting materials. The structure development in synthesis processes was investigated by chemical composition analysis, powder X-ray diffraction(XRD), field emission scanning electron microscopy(SEM), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), thermogravimetry and differential scanning calorimetry(TG-DSC) and laser nano particle size analyzer. The influences of synthesis parameters such as crystallization time, hydrothermal temperature and reactant ratio on the structure development of hectorite were explored and discussed. Some hectorite could be formed in 6 h, and the crystallization was completed in 72 h. Between 6 and 49 h the hydrothermal systems comprised hectorite, lithium silicate, lithium fluoride, and magnesium hydroxide. The crystallinity of hectorite could be enhanced with more Li substitution for octahedral Mg when the amount of lithium fluoride increased, leading to somewhat higher layer charge, thus more exchangeable cations in the interlayers. With the increasing of the temperature of hydrothermal crystallization the crystallinity of hectorite increased accordingly. Under less crystallization time, the obtained hectorite had smaller particle sizes and narrow size distribution with poor crystallinity, on the contrary, the products was in better crystallinity with larger grain sizes and higher thermal stability when the crystallization time was long enough.

Key words: hectorite; hydrothermal synthesis; crystallinity; clay

收稿日期: 2005-03-06。收修改稿日期: 2005-05-19。

国家自然科学基金(No.20376075);浙江省自然科学基金(No.201057);中国石油化工股份有限公司科技项目(X504034)资助。

*通讯联系人。E-mail: catalysis8@yahoo.com.cn。

第一作者: 周春晖, 男, 35 岁, 副研究员; 研究方向: 催化材料。

粘土矿物材料及改性产品已经成为当今人类日常生活、工农业生产及高科技领域等各方面不可缺少的矿物材料。在种类众多的粘土矿物中,蒙皂类的锂皂石性能十分独特^[1-3]。锂皂石晶体结构为两层硅氧四面体中间夹一层镁氧三八面体的 2:1 型层状结构;每 2:1 型层的厚度约 1 nm,具有很高的刚度,层间不滑移;通常镁氧八面体中 Mg 部分被 Li 取代,部分-OH 被 F 取代,因而在 2:1 型片层上形成一定数量的负电荷,这些负电荷通过在层间吸附一些水合阳离子(Na^+ 、 Li^+ 等)来补偿。层间吸附的阳离子很容易与有机或无机阳离子进行交换而得到改性的锂皂石。由于这些结构特点,使得锂皂石具有优异的吸附性、离子交换性、胶体分散性、触变性、悬浮性、可插层改性等特性,因而在化工、建材、生物、电子、农业等行业均有着广泛的用途^[4-8]。有关其的制备和应用研究一直受到化学、材料、矿物学等领域科研人员的关注。

天然锂皂石矿物十分稀缺,据报道美国加州汉克托等少数地区有可工业利用的锂皂石矿物^[9]。天然矿物往往存在杂质,也妨碍了其特性能的发挥和应用。因此,国内外一直重视研究和开发人工合成锂皂石技术^[10-12]。有研究表明,锂皂石的胶体分散性、稳定性、触变性、悬浮性、催化性等应用属性,很大程度受结晶程度、晶粒大小和取代程度等的影响。锂皂石产品用作流变助剂时,注重要求片层的解离性,要求品质程度差^[13]。而利用锂皂石作层源制备层柱催化剂时,要求其具有高的结晶度,以利于层柱型孔结构的形成及孔材料的稳定性^[14,15]。近来锂皂石作为纳米结构材料,用于制备高分子复合材料,既要求其具有好的晶化度,片层长宽,增加高分子复合材料的阻隔性,又要求易于剥离,以达到纳米尺度分散于高分子基体中,以发挥纳米尺寸效应^[16]。可见,锂皂石合成中产物结构的控制已经成为发挥锂皂石材料性能的关键问题。但有关该工作的文献鲜见报道。鉴于此,本文尝试探讨了水热法合成锂皂石过程中锂皂石产物结构演化规律和影响因素,考察了结晶性、热稳定性和粒度的变化规律。

1 实验部分

1.1 样品的合成

典型合成操作如下。根据锂皂石理想结构式 $\text{Li}_{0.66}[\text{Li}_{0.66}\text{Mg}_{5.07}\text{Si}_{7.7}\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$,采用原料物质的量之比 $\text{LiF}:\text{Mg}(\text{OH})_2:\text{SiO}_2$ 为 1.33:5.07:7.70。称取 5.20 mmol

LiF (化学纯,上海三爱思试剂有限公司),放入 250 mL 的圆底烧瓶中,加蒸馏水溶解。再称取 20.00 mmol $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,上海通亚精细化工厂)放入 250 mL 烧杯中,加蒸馏水溶解得 MgCl_2 溶液。用 50 mL 量筒量取 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水约 20 mL 加入 MgCl_2 溶液中,充分反应得到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,然后离心、洗涤除去过剩的离子,把洗涤过的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 转移到上述 LiF 溶液中,搅拌 15 min 形成混合浆液。称取水玻璃 30.40 mmol(杭州群益泡华碱厂),慢慢地加入上面的混合浆液中,搅拌均匀,装入聚四氟内衬不锈钢水热晶化釜,晶化一定时间后离心、洗涤、干燥得到产物。

1.2 样品的表征

样品的粉末 X-射线衍射分析采用 Thermo ARL 公司 SCINTAG X'TRA 型高分辨多晶 X-射线衍射仪,测试条件为 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射源, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$,固体探测器,管电压 40 kV,管电流 45 mA,扫描速度 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,步长 0.04° 。样品的化学组成采用 X 射线能谱仪,并参照 GB/T 16399-1996 的化学方法进行分析。样品的表面形貌应用 Hitachi S-4700 场发射扫描电镜(带 Thermo NORAN VANTAGE ESI 型 X 射线能谱仪 EDS)。样品的红外光谱分析采用 Nicolet Avatar 370 型傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描频数 32,测量波数范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。热重和差示扫描量热分析采用 NET-ZSCH STA 449C 型热分析仪,升温速率 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用英国 Malvern Zetasizer Nano ZS90 型激光纳米粒度分析仪对样品的粒度特征进行分析,先将样品分散于去离子水中,形成稳定 24 h 后,取上层悬浮液装入样品池后在仪器上进行粒度分析。

2 结果与讨论

2.1 晶化时间的影响

为考察混合液中的物种,按化学计量比的原料比和在不同晶化时间后,离心干燥后取得的样品,进行粉末多晶 X 射线衍射分析,结果见图 1。根据图 1 结果分析,晶化 6 h 后,谱图中在 2θ 值为 5.58° 、 19.36° 、 28.87° 、 33.66° 、 36.19° 、 39.31° 、 60.45° 、 72.67° 处出现衍射峰,分别系锂皂石的 001、100、005、110、112、200、300、222 晶面产生的特征衍射(图 1a)。表明反应体系在晶化 6 h 后,体系中已经生成大量锂皂石。在 6~49 h 晶化时间范围内(图 1a~c),在粉末样品的多晶 X 射线衍射图中,在 2θ 值为 26.99° 、

33.03°、38.60°、51.68°等处存在非锂皂石衍射峰,分别对应于斜方晶系的硅酸锂的111、130、002、132等晶面衍射,尤其以在 2θ 值为26.99°处衍射相对较强。在 2θ 值为38.70°、44.99°、65.48°等处出现的衍射峰,系立方LiF晶体的111、200、220等晶面的特征衍射。此外,尚在 2θ 值为45.44°、56.48°等处出现明显衍射峰,归属尚不能确定。上述结果表明,在该段晶化时间范围内,水热体系中存在锂皂石、硅酸

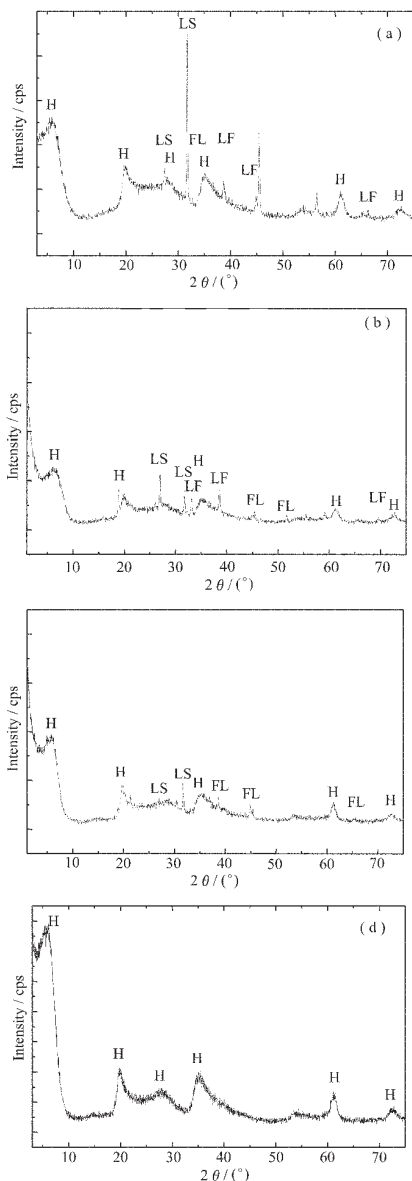


图1 不同晶化时间样品的粉末多晶X射线衍射分析结果

Fig.1 XRD patterns of hectorite samples under different synthesis time

(a) 6 h; (b) 32 h; (c) 49 h; (d) 72 h H: hectorite, LS: lithium silicate, LF: lithium fluoride.

Synthesis condition: Temperature=130 °C, LiF:Mg(OH)₂:SiO₂ = 1.33:5.07:7.70

锂、LiF等,为多相共存的体系。随着晶化时间的增加,体系中硅酸锂物种逐步减少,硅、锂物种转化进入锂皂石结构。这种趋势进一步反映在经72 h晶化的样品的XRD图上(图1(d)),此时体系中已经难以检测出硅酸锂、LiF等物种,多相体系近于消失,产物为纯度高和结晶好的锂皂石。

2.2 原料比例的影响

在原料比中改变LiF的量,经晶化49 h后离心干燥后样品的粉末多晶X射线衍射图为图2。由图2可以看出,在化学计量比的锂加入量下,晶化49 h后体系中除层状结构锂皂石外,尚有少量硅酸锂, LiF晶面衍射不明显,说明合成体系中的后期反应主要为硅酸锂转化成为锂皂石中的硅层、八面体层取代离子和层间离子。在相同的晶化时间下,提高锂盐加入量,XRD图中在 2θ 值为38.70°、44.99°、65.48°等处出现强衍射峰,对应于立方LiF晶体的111、200、220等晶面衍射,随着锂量再增加,这些衍射峰强度逐渐增强,证明体系中LiF物种的含量在增多。同时硅酸锂衍射逐渐变得不明显,但锂皂石的特征衍射峰尖锐加强。说明锂量的增加,能促使体系中生成的硅酸锂加快速转化锂皂石,提高了锂皂石结晶性能。此外,锂盐的增加,除LiF外没有引起产生其它杂质晶相,说明不会造成生成其它物质或晶相。

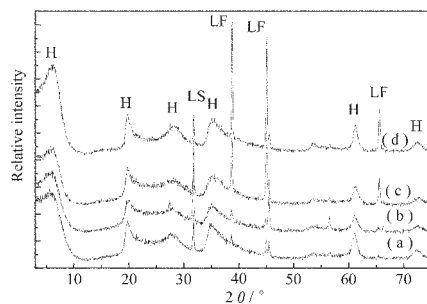


图2 不同原料比样品的粉末多晶X射线衍射分析结果

Fig.2 XRD patterns of samples at different reactant ratios of LiF:Mg(OH)₂:SiO₂

(a) 1.33:5.07:7.70; (b) 2.66:5.07:7.7; (c) 3.99:5.07:7.70; (d) 5.32:5.07:7.70.

H: hectorite, LS: lithium silicate, LF: lithium fluoride.

表1是合成锂皂石样品的化学组成分析结果。从分析结果看,不同原料比下合成的锂皂石中硅的含量(按SiO₂计)基本在57%~58%左右,接近于天然锂皂石中的硅含量^[17]。有意义的是,在不同原料比下,产物中镁、锂、钠的含量呈现较大不同,随着反应

体系中 Li 用量的增加,所得的产物中镁元素含量逐渐下降,与之相反,产物中锂量逐渐增加,说明 Li 对 Mg 的取代是在层状结构生成后进行的。值得注意的是,产物中钠含量变化趋势和锂含量变化一样,呈现随锂量而上升。考虑到 Li 在三八面体的锂皂石结构中,有两种存在位置和形式,一是层间可交换的 Li⁺,另一是取代片层上六配位的 Mg 原子。据此分析上

述化学元素结果,说明增加了水热体系的 Li 量,不仅使产物结晶性明显提高,促使体系中生成的硅酸锂加快转化为锂皂石,而且能使 Li 取代片层上六配位 Mg 原子的量增加,相对地提高了层电荷,因而能使钠和锂离子更多的滞留于层间作为可交换离子,以平衡层电荷。根据我们的实验判定,本工作产物锂皂石组成化学式为(Li,Na)_{0.66}[Li_{0.66}Mg_{5.07}Si_{7.7}O₂₀(OH,F)₄]。

表 1 不同原料比下合成锂皂石样品的化学组成分析

Table 1 Chemical composition of samples synthesized from different reactant ratios

Composition	Reactant molar ratio (LiF:Mg(OH) ₂ :SiO ₂)			
	1.33:5.07:7.70	2.66:5.07:7.70	3.99:5.07:7.70	5.32:5.07:7.70
SiO ₂	57.5	58.1	57.6	57.1
MgO	28.2	27.5	26.8	25.5
Li ₂ O	4.2	4.5	5.0	5.8
Na ₂ O	2.7	2.6	3.7	3.8
F	4.3	4.6	5.3	5.9
Loss on ignition	8.4	7.9	9.5	6.8

2.3 晶化温度的影响

采用同一原料比例和相同晶化时间,在水热晶化温度分别为 100 ℃、130 ℃、160 ℃、190 ℃下水热晶化,然后离心充分洗涤,以除去杂质相,干燥后样品后进行粉末多晶 X 射线衍射分析图示于图 3。由图 3 可以看出,在较宽的温度范围内,通过水热晶化体系都可以得到锂皂石产物;100 ℃下晶化的样品,2θ 值为 5.58°、19.36°、33.66°、60.45°、72.67°处出现弱衍射峰,即对应于锂皂石的 001、100、110、300 面产生的特征衍射相对较弱,尤其是 001 晶面衍射宽化且不对称,表明体系中锂皂石结晶性较差。在所考察的温度范围内,随着晶化温度的升高,001 晶面衍射加强,表明产物的结晶性有明显提高。结果说明,

采用高的水热晶化温度,对提高的锂皂石产物结晶性有利。

2.4 SEM 分析

图 4 是同一原料比例不同水热晶化时间后离心充分洗涤得到的产物的扫描电镜(SEM)图。从 SEM 图像上可以看出,晶化时间为 6 h 后,所得的产物呈现蓬松的絮状形貌,尺寸小。晶化时间增至 32 h,蓬松絮状形貌已长大,呈现块状和致密化,颗粒尺寸增大。晶化时间增至 49 h,块状化和致密化程度显著增加。继而增加晶化时间后,图象上显示卷边的花瓣堆积形态,产物转变成明显的片状结构形貌,结晶完美。这些结果和上述 XRD 分析也相吻合,进一步表

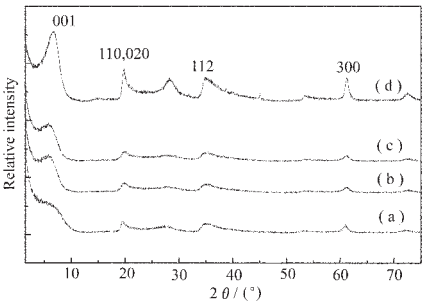


图 3 不同晶化温度样品的粉末多晶 X 射线衍射结果

Fig.3 XRD patterns of samples at different synthesis temperatures

(a) 100 ℃; (b) 130 ℃; (c) 160 ℃; (d) 190 ℃.
Synthesis condition: LiF:Mg(OH)₂:SiO₂=1.33:5.07:7.70; Time=32 h

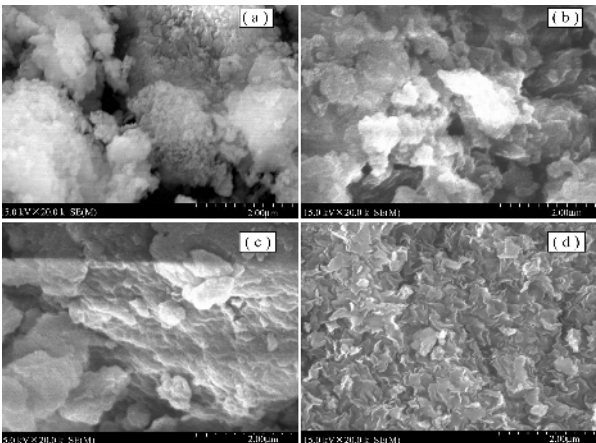


图 4 不同水热晶化时间所得产物 SEM 图

Fig.4 SEM images of samples at different synthesis time (a)6 h, (b)32 h, (c)49 h, (d)72 h

明随着水热晶化时间的增加,层状结晶度越来越好。

2.5 IR 分析

图5和图6分别是不同晶化时间和不同原料比所得样品的红外光谱图。在所有锂皂石样品谱图中,均出现 $3\,639\text{ cm}^{-1}$ 的弱吸收带、 $3\,459\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,040\text{ cm}^{-1}$ 附近强吸收带,其中 $3\,639\text{ cm}^{-1}$ 归属为Mg-O-H的振动, $3\,459\text{ cm}^{-1}$ 归属为层间水分子H-O-H不对称伸缩振动,且与 $1\,642\text{ cm}^{-1}$ 附近水分子的弯曲振动相对应。在 $1\,040\text{ cm}^{-1}$ 附近的主要吸收带,它归属为Si-O-Si的不对称伸缩振动。 $400\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 强吸收带为硅氧四面体的弯曲振动吸收峰。晶化时间的影响主要反映在 $1\,412\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收带,该处吸收能反映出层间取代离子的变化。从图5中可以明显看出,随着晶化时间的增加,该吸收增强,间接说明结晶性的增加。 915 cm^{-1} 处的弱的吸收肩归属为Mg-O-H键的振动,它是八面体离子置换的一个“敏感峰”。仅当晶化72 h后,样品八面体层中Mg离子的取代程度增加,该吸收峰弱化,呈现明显的吸收平

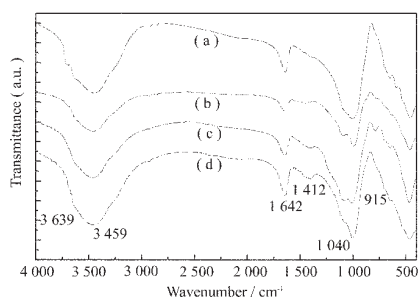


图5 不同晶化时间样品的红外光谱

Fig.5 FTIR spectra of samples at different synthesis time (a) 6 h; (b) 32 h; (c) 49 h; (d) 72 h
Synthesis condition: Temperature= $130\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $\text{LiF:Mg(OH)}_2\text{:SiO}_2 = 1.33:5.07:7.70$.

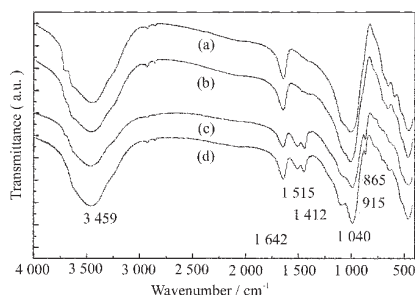


图6 不同原料比样品的红外光谱

Fig.6 FTIR spectra of samples at different reactant ratio of $\text{LiF:Mg(OH)}_2\text{:SiO}_2$
(a) 1.33:5.07:7.70; (b) 2.66:5.07:7.70;
(c) 3.99:5.07:7.70; (d) 5.32:5.07:7.70
Synthesis condition: Time=49 h, Temperature= $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

台。这些谱峰变化结果进一步证实,Li取代八面体中Mg发生在层结构形成之后进行的。这也体现在图6中 915 cm^{-1} 处的吸收肩随着体系Li的增加,取代程度增加,因而这种取代所引起的Mg-O-H键的振动变化,并出现 865 cm^{-1} 处新的吸收带,可能归属于八面体中产生更多Li-O-H所引起的振动吸收的变化。

2.6 不同晶化程度样品的热重差热分析

选择晶化32 h和晶化72 h的样品分别进行热重和差示扫描量热分析,结果见图7。晶化32 h的样品出现在中低温区即出现多段失重和多段热效应。两只样品的第一个失重和吸热在 $80\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$,这是由层间水和吸附水引起。相比之下,晶化72 h的样品失重量大,表明层间水量多,且水份随晶化时间的增加而损失量增大。此外,晶化32 h的样品,主要失重在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前,脱除结构水(OH)出现在 $500\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$,晶格完全破坏发生在 $750\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,且完全破坏速度较快,热效应变化趋势也快。比较之下,对于晶化72 h的样品,仅在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后才出现结构水(OH)的加热驱除失重,晶格完全破坏发生在更高的温度,在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后,且破坏速度慢。这些结果表明在晶化72 h后,合成锂皂石产品的结晶更好,八

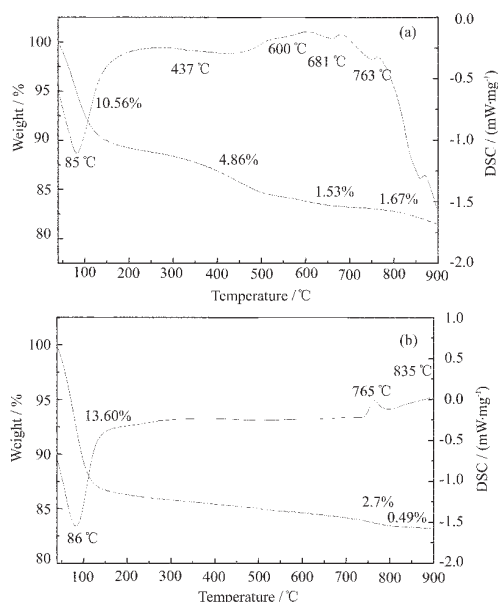


图7 不同晶化时间样品的热重和差示扫描量热分析结果

Fig.7 TG-DSC curves of samples at different synthesis time
(a) 32 h, (b) 72 h
Synthesis condition: Temperature= $130\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $\text{LiF:Mg(OH)}_2\text{:SiO}_2 = 1.33:5.07:7.70$.

面体中层间发生较多的 Mg 被 Li 置换,使得结构中层电荷增加,因此层间也就会吸附更多的水分子。结晶度好,脱除结构水(OH)和晶格完全破坏所需要的能量就高,因而宏观上热稳定性提高。相应地样品结晶度差则热稳定性差。

2.7 合成锂皂石产物的粒度分析

图 8 是经过不同晶化时间处理的粉末样品粒度分布的实验结果。从图 8 中可以看出,晶化 6 h 后的锂皂石样品的颗粒尺寸主要分布于 12~100 nm 之间,平均粒径为 22 nm;晶化 32 h 后的样品的颗粒尺寸主要分布于 92~262 nm 之间,平均粒径为 135 nm,晶化 49 h 后的样品的颗粒尺寸主要分布于 130~262 nm 之间,平均粒径为 163 nm,晶化 72 h 后的样品的颗粒尺寸主要分布于 130~262 nm 之间,平均粒径为 170 nm,尺寸分布范围较宽。相比这下,晶化时间短的锂皂石产物的颗粒尺寸比晶化时间长的产物颗粒尺寸粒径更小,分布范围更窄。这些结果说明,晶化时间对粒度和分散性影响明显。晶化时间短,颗粒分布窄,粒径小;而晶化时间长,颗粒粒径增大。

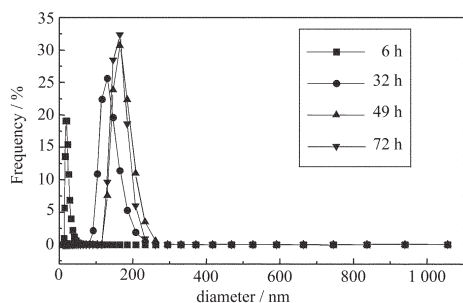


图 8 不同晶化时间下样品纳米粒度分布图

Fig.8 Nanoparticle size distribution of samples at different synthesis time

3 结 论

本文研究探讨了水热法合成锂皂石过程中锂皂石产物结构演化的影响因素,表征了结晶性、热稳定性和粒度的变化规律。结果说明,采用 LiF、MgCl₂、水玻璃、氨水为主要原料,水热晶化体系合成锂皂石的过程中,6 h 后体系中即能生成锂皂石。晶化 72 h 后生成结晶较好的锂皂石。在 6~49 h 晶化时间范围内,体系中尚存在有锂皂石、硅酸锂、LiF、MgOH,是一个多相的共存的反应体系。随着水热晶化时间的增加,体系中硅酸锂物种逐步减少,硅、锂物种转化成为锂皂石层结构。锂量的增加,能促使体系中生成

的硅酸锂加快转化为锂皂石晶相,提高锂皂石结晶性,同时能促进 Li 更多地取代片层上六配位 Mg 原子,产生更高的层电荷结构,导致更多的钠和锂离子滞留于层间作为可交换离子。提高水热晶化温度,对提高的锂皂石产物结晶性有利,结晶性好,热稳定性提高。反之结晶性差其热稳定性差。晶化时间短,锂皂石产物的粒径小,结晶性差,颗粒分布窄;晶化时间长,锂皂石产物的粒径增大,热稳定性得到提高。

参考文献:

- [1] GUO Pei-Zhi (郭培志), SHEN De-Jun (孙德军). *Huaxue Tongbao (Huaxue Tongbao)*, **2003**, *5*:312~316
- [2] Holzheu S, Hoffmann H. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2002**, *245*(1):16~23
- [3] Van Rompaey K, Van Ranst E, De Coninck F. *Applied Clay Science*, **2002**, *21*(5~6):241~256
- [4] Porter T L, Pace D, Whitehorse R, et al. *Materials Chemistry and Physics*, **2002**, *76*(1):92~98
- [5] Singhal R G, Capracotta M D, Martin J D, et al. *Journal of Power Sources*, **2004**, *128*(2):247~255
- [6] Porter T L, Eastman M P, Bain E, et al. *Biophysical Chemistry*, **2001**, *91*(2):115~124
- [7] Schlegel M L, Charlet L, Manceau A. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, *220*(2):392~405
- [8] Meister A, Meister G, Süß-Fink G. *Journal of Molecular Catalysis*, **1994**, *92*(2):L123~L126
- [9] DING Zhao-Ming (丁兆明), WANG Yuan-Long (王元龙). *Xinjiang Gongxueyuan Xuebao (J. Xinjiang Institute of Technology)*, **1996**, *17*(4):305~310
- [10] Carrado K A. *Applied Clay Science*, **2000**, *17*:1~23
- [11] Xie Xianmei (谢鲜梅), HANG Lin-Cui (韩灵翠), PAN Zhi-Biao (潘志标). *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **1995**, *11*(2):163~167
- [12] Carrado K A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, *31*:1654~1659
- [13] Duval F P, Porion P, Faugère A-M, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2001**, *242* (2):319~326
- [14] Zhou Chunhui, Li Xiaonian, Ge Zhonghua, et al. *Catalysis Today*, **2004**, (93~95):607~613
- [15] ZHOU Chun-Hui (周春晖), LI Qing-Wei (李庆伟), GE Zhong-Hua (葛忠华) et al. *Wuji Cailiao Xuebao (Journal of Inorganic Materials)*, **2003**, *25*(6):1299~1305
- [16] Voulgaris D, Petridis D. *Polymer*, **2002**, *43*(8):2213~2218
- [17] JI Jing-Hua (季金华). *GuiSuanyan Xuebao (Journal of the Chinese Ceramic Society)*, **1991**, *19*(3):249~257