

文章编号: 1000- 6524 (2002) 01- 0076- 13

层柱粘土研究的现状与进展

黄世明^{1,2}, 肖金凯¹, 刘灵燕¹

(1. 中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 层柱粘土作为一类新型材料, 已成为国际上地学、化学和材料学研究的热门领域。本文仅就国内学者目前讨论不多或注意不够的蛭石、金云母、伊/蒙间层、合成粘土和酸改性粘土的层柱化, Ga/Al, Si/Al, REE/Al 等 3 类层柱粘土, 表面活性剂改性, 层柱粘土的离子交换和吸附性能与应用等几个问题加以论述。

关键词: 层柱粘土; 粘土矿物; 羟基聚合物; 酸活化; 表面活性剂

中图分类号: P619. 23⁺ 1

文献标识码: A

Recent development in the study of pillared interlayered clay

HUANG Shi_ming^{1,2}, XIAO Jin_kai¹ and LIU Ling_yan¹

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. The Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Abstract: Pillared interlayered clay (called PILC for short), a novel class of material, has become a heated topic in the fields of geology, chemistry and material science. This paper has summed up new achievements in this aspect, which include pillaring of vermiculites, phlogopites and synthetic clays, three kinds of PILC of Ga/Al, Si/Al and REE/Al, pillaring of acid_activated clay, surfactant modification, and properties of ion exchange and adsorption of PILC. Moreover, some potential applications of PILC are also briefly described.

Key words: pillared clay; clay minerals; hydroxyl polymer; acid_activated; surfactant

层柱粘土(pillared interlayered clay, 简称 PILC) 也称交联粘土, 是粘土矿物层间域中可交换离子全部或部分被一些特定离子或离子团所替代并固定在其层间的一类新型材料。由于层间域的高度在纳米范围, 因而也有人将它划入纳米材料。有关它的研究是在矿物学、化学和材料科学相互交叉的基础上而形成的一个新的生长点。它的出现, 以 1955 年 Barrer 等首次用四烷基胺阳离子作为柱化剂成功合成层柱蒙脱石为标志(Schoonheydt *et al.*, 1999), 现已成为目前国际粘土学、化学和材料学界共同感兴趣的热门领域, 近年来发表了大量论文, 取得了可喜的进展。层柱粘土之所以受到不同领域学者的广泛重视, 主要是因为它具有如下重要的特性: 具有二维通道结构; 层间距达 0.9~ 5.2 nm, 且孔径和孔结构可调; 有众多

收稿日期: 2001- 11- 01

作者简介: 黄世明(1975-), 男, 硕士研究生, 非金属矿物材料专业。

的粘土矿物和柱化剂可与其配伍;可制备出具有不同的酸度、孔结构、机械强度和水热稳定性的材料用于各种不同的目的。由于它独特的结构和性能,使之在催化剂材料、环境保护、择形吸附、膜技术、离子导体、固体电极、化学传感器、热绝缘体、光功能材料及颜料等众多领域具有广阔的应用前景。纵观其研究,近几年已有不少国内外学者对其制备方法、结构与机理、性能与表征及应用等从不同的角度进行过评述和讨论 (Pinnavaia, 1983; Klopogge, 1998; Cool *et al.*, 1998; Gil *et al.*, 2000; Ma *et al.*, 2000; 梁娟等, 1990; 赫玉芝等, 1992; 于道永, 1997; 王忠杰等, 1997; 曾庆华等, 1998; 荣天君等, 1998; 陶龙骧, 1998; 刘优等, 1999; 黄焱球等, 1999; 戴劲草等, 1999; 孙家寿, 1999; 杜以波等, 2000; 吴平霄等, 2000; 李松军等, 2000; 曹明礼, 2001; 曹江海等, 2001; 鲍世聪等, 2001; 孙家寿等, 2001), 因此, 本文仅就当前国内学者讨论不多或注意不够的几个问题在此加以论述。

1 蛭石、金云母、伊/蒙间层和合成粘土的层柱化

用于制备层柱粘土的矿物很多,如蒙脱石、皂石、贝得石、水滑石、累托石、氟云母、蛭石、海泡石-坡缕石等。到目前为止,主要为蒙皂石族矿物,其中采用最多、技术最为成熟的是蒙脱石(肖金凯等, 2000)。粘土矿物的结构类型在很大程度上影响层柱粘土的热稳定性。大量研究表明,制备热稳定性和水热稳定性良好的层柱粘土,其母体通常应具备两个性质:结构层稳定,同时又能膨胀;四面体层中有较多 Al^{3+} 取代 Si^{4+} (Plee *et al.*, 1985, 1987; 侯祥麟, 1998)。为适应这一要求,近几年除在蒙脱石的层柱化上取得不少进步外,在以前认为难以实现层柱化的蛭石、金云母、伊/蒙间层等矿物的层柱化研究方面也取得了突破。

蛭石层间电荷主要源于四面体层中 Al^{3+} 替代 Si^{4+} ,且结构稳定性好,其层柱化研究一直受到国内外学者的极大关注。但早期研究结果不甚理想,仅获得了 1.4 nm 的底面间距 (Hsu, 1992)。1994 年 Michot 等预先用鸟氨酸对蛭石进行扩孔,获得了部分柱撑蛭石,显示了 1.83 nm 和 1.4 nm 两个 d_{001} 值,但比表面积仅为 $90\text{ m}^2/\text{g}$; 500 °C 焙烧后, d_{001} 值由 1.83 nm 降为 1.75 nm,比表面积则增至 $160\text{ m}^2/\text{g}$ 。不难看出,蛭石的层柱化取得了一定进展。最近,De 等 (2000) 成功制备了 A1 层柱蛭石,并认为蛭石的层柱化涉及两个关键问题:结构中层间负电荷的降低;层间阳离子转化为同离子形式。A1 层柱蛭石在 800 °C 条件下焙烧后, d_{001} 值仍达 1.7 nm,比表面积为 $184\text{ m}^2/\text{g}$,微孔容为 $0.057\text{ cm}^3/\text{g}$,显示了良好的热稳定性、高的比表面积和微孔容,且 B 酸含量是相同条件下制备的 A1 层柱皂石的两倍。采用同样的方法还制备了层柱金云母,其性能也颇佳,与层柱蛭石相似 (Del *et al.*, 2000b)。

伊/蒙间层粘土矿物具有蒙皂石和云母矿物的双重特性,既有蒙皂石的层间可膨胀性和阳离子交换性,又有云母层的不可膨胀性和结构上的稳定性,二者的有机结合是制备层柱粘土的一种理想材料。关景杰等利用我国湖北钟祥累托石合成的 A1PILC,经 800 °C、100% 水蒸气条件下长达 17 h 的预处理,其比表面积仅从 $174\text{ m}^2/\text{g}$ 下降至 $129\text{ m}^2/\text{g}$;而相同条件下制备的 A1 层柱蒙脱石经 800 °C、水蒸气处理 1h 后,结构则完全崩塌 (侯祥麟, 1998)。

由于天然粘土矿物中所含杂质种类及数量不尽相同,即使同一种粘土矿物,因产地不同,成分有时也相差甚远,且有些粘土矿资源有限,因此,利用人工合成的具有规则结构、组成确定、离子交换性能好、层间膨胀性强、热稳定性好的粘土来进行层柱化研究也日益受到人们的青睐。目前除对蒙脱石进行了大量合成及层柱化研究外,对贝得石、绿脱石以及其他

含铁蒙皂石、皂石、锂绿脱石、富镁蒙脱石、氟云母等也都进行了合成与层柱化研究(Kloprogge, 1998)。Yamaguchi 等(2000, 2001)的层柱化合成氟云母研究已取得很大进展, 比如 Al 层柱氟云母在 600 °C 焙烧后, 比表面积高达 403 m²/g, 800 °C 时, 底面间距仍达 2.6 nm, 比表面积达 300 m²/g。

2 聚合羟基多金属离子层柱粘土

柱化剂的选择和制备一直是层柱粘土研究中最重要内容之一。柱化剂不仅可以显著改善粘土的结构和性能, 而且一些过渡元素(如 Cu、V 等)的掺入, 可以使其具有氧化、还原等新性能。文献统计表明, 涉及到的柱化剂有 Al、Cr、Fe、Si、Zr、Ga、Ti、Ta、B、Bi、Mg、Pb、V、Ni、La、SiO₂、LaNiO_x、AlOOH、Si₂Al₄O₆(OH)₈(Imogolite)等, 目前国内外大多采用 Al 多核羟基柱化剂。近年来, 采用多金属复合多核羟基聚合离子(如 Si/Al、Cr/Al、Ga/Al、REE/Al、Zr/Al、B/Zr/Al、B/Si/Al、UO₂/Al、Fe/Cr、Fe/Zr、SiO₂/TiO₂等)作为柱化剂是一极具吸引力的研究方向。采用聚合羟基多金属离子制备层柱粘土的目的是为了获得性能更加卓越的多孔材料, 研究的焦点是提高其孔径、热稳定性、吸附性及催化性能。下面仅讨论其中的 Ga/Al、Si/Al、REE/Al 这 3 类层柱粘土。

2.1 Ga/Al_PILC

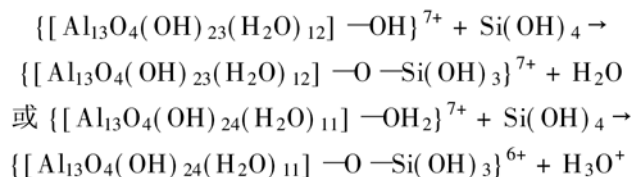
Ga 和 Al 属同一主族, 化学性质相似, 存在类似于 [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ (简称 Al₁₃)、具有 Keggin 结构的多羟基低聚物 [Ga₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ (简称 Ga₁₃)。Al₁₃ 结构中的四面体由于 Al³⁺ 的半径较小, 易引起结构畸变, 若用相对较大的离子(Ga³⁺ 或 Zn²⁺ 等)取代四面体中的 Al³⁺, 可以有效地提高 Keggin 结构的稳定性。Bradley 等(1992, 1993)曾对 Ga/Al_PILC 进行过大量研究, 利用 GaCl₃ 和 AlCl₃ 在碱性条件下共水解制备了 [Ga₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ 聚合阳离子(GaAl₁₂), 具有 Keggin 结构, Ga³⁺ 占据四面体的中心。研究表明, 用 Al₁₃、Ga₁₃、GaAl₁₂ 低聚物作柱化剂柱撑的蒙脱石, d₀₀₁ 值均可达 1.9 nm, 但 GaAl₁₂ 层柱粘土结晶程度最好, 在 100~700 °C 范围内进行的焙烧实验证明了这一点, 其热稳定性呈如下规律: Ga₁₃_PILC < Al₁₃_PILC < GaAl₁₂_PILC。GaAl₁₂_PILC 焙烧至 700 °C 时, 其 d₀₀₁ 值为 1.58 nm, 比表面积仍达 196 m²/g, 这是由于在 Al₁₃ 的 Keggin 结构中引入 Ga 后, 其对称性得到了改善。同时也发现, L 酸强度按 Ga₁₃_PILC > Al₁₃_PILC > GaAl₁₂_PILC 的顺序递减, B 酸则反之。在催化反应中, Ga_PILC 主要表现为脱氢作用, 而 Al 或 Ga/Al_PILC 除此之外, 还具有强的裂解活性。Benito 等(1999)也得到了热稳定性较高的 GaAl₁₂_PILC。另外国外学者还对各种不同 Ga/Al 比的层柱粘土进行过深入研究。Domínguez 等(1998)指出在 4 ≤ pH ≤ 5 的范围内, GaAl₁₂ 较易形成。

2.2 Si/Al_PILC

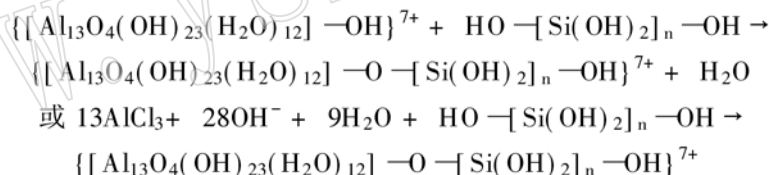
层柱粘土得以发展, 在于它具有大的孔径结构, 适合在重油和渣油的裂解中替代沸石, 而 Si/Al_PILC 恰好拥有与沸石相似的化学成分, 故不少学者对 Si/Al_PILC 情有独钟。

Sterte 等(1987)深入研究了 Si/Al_PILC 的合成, 采用两种方法来制备聚合羟基 Si/Al 柱化剂: ①根据 Wada 等(1980)提出的共聚法, 即利用正硅酸乙酯(TEOS)和 AlCl₃ 在碱性条件下共水解; ②首先制得 Al₁₃, 再与 TEOS 反应。前一种方法合成的层柱粘土 d₀₀₁ 介于

1.90~ 1.95 nm, 随着 Si/Al 比的增加, 其比表面积由 458 m²/g 减小到 278 m²/g; 后一种方法得到的层柱粘土 d₀₀₁ 值略低, 介于 1.70~ 1.77 nm 之间, 但比表面积较大, 随着 Si/Al 比的增加, 其比表面积由 499 m²/g 减小到 343 m²/g。研究还发现, 随着 Si/Al 柱化剂与蒙脱石比值的增大及老化时间的延长, 其 d₀₀₁ 值和比表面积都有所增加, Si/Al_PILC 的酸性要远远大于 Al_PILC 的酸性, 而且随着 Si/Al 比的增大, 酸性也显著增强。根据 Wada 等(1980) 提出的如下反应机理:



笔者认为这是 Al₁₃ 结构中部分羟基基团被具有表面酸性的硅烷醇基团替代的结果。但是, Sterte 等(1987) 合成的 Si/Al_PILC 的底面间距并未得到改善, 且合成条件较为繁琐。Zhao 等(1992) 以硅溶胶为硅源, 采用溶胶分散法合成了系列高层间距(2.6 nm) 的 Si/Al 层柱蒙脱石, XRD 图谱上在 2.6 nm 和 1.8 nm 附近出现了 2 个(001) 衍射峰, 这与 Sterte 等报道的只产生 1 个 d₀₀₁(1.8 nm 左右) 有所不同。TEOS 的引入没有改变其底面间距, 而以硅溶胶为硅源产生的氧化硅胶团体积较大, 引入层间后, 扩大了层柱蒙脱石的底面间距。1.8 nm 处的衍射线与 Al_PILC 的相一致, 这可能是由 Al₁₃ 支撑层间所致, 而 2.6 nm 处的衍射峰随柱化剂中 Si/Al 比的增加, d₀₀₁ 值逐渐增大, 这可能是存在如下反应:



用 Si/Al 作柱化剂比单用 Al 制备的层柱粘土有更好的抗烧结性能和热稳定性, 孙来生等(1994) 认为, 500 °C 焙烧后, Al_PILC 结构单元层内的 SiO₄ 四面体翻转后与 Al₁₃ 作用生成 Si—O—Al 键, 而 Si/Al_PILC 中的 SiO₄ 四面体翻转后与羟基 Si/Al 柱中 Al₁₃ 的外层硅氧基团作用生成了 Si—O—Si 键, 由于 Si—O—Si 键比 Si—O—Al 键稳定, 故 Si/Al_PILC 的抗烧结性能优于 Al_PILC, 从而也提高了 Si/Al_PILC 的热稳定性。

2.3 REE/ALPILC

层柱粘土研究中, 引入稀土元素的主要目的在于改善其热稳定性和孔径。通常的做法是将 La 等稀土离子掺入到 Al₁₃ 柱化剂中。Shabtai 等(1984) 首次用两步法合成了 La(或 Ce) 锂皂石层柱粘土, 方法是预先制备 La 或 Ce 交换的锂皂石, 然后加入 Al₁₃ 柱化。层柱锂皂石的 d₀₀₁ 值为 1.70~ 1.80 nm, 比表面积为 220~ 280 m²/g, La、Ce 的引入增加了其裂解活性。两步法的缺点在于第二步柱化之后, 有较大部分稀土阳离子被羟基铝聚合物所交换, 粘土的离子交换性和润滑性受到破坏, 对热稳定性提高不很明显。

McCaughey(1988) 利用 Al₁₃ 和某种铈盐混合制备柱化剂, 合成了高水热稳定性的层柱蒙脱石, 其 d₀₀₁ 值可达 2.5~ 2.8 nm, 大孔径可能是由于 4 个 Al₁₃ 单元与四配位 Ce 键合形成聚合铈铝大离子所致。在 815 °C、100% 水蒸气条件下经 5 小时处理, 比表面积仍高达 280 m²/g, 且显示了高的裂化活性。Sterte(1991) 采用相同的方法将镧引入 Al 层柱蒙脱石

中,在不同 La/Al 比与 OH/Al 比条件下进行了对比实验, d_{001} 值达到 2.6 nm, 比表面积为 300~500 m^2/g 。研究表明,最佳制备条件是 OH/Al 值为 2.5, La/Al 值为 5, 柱化剂中 Al 的总浓度为 2.5 mol/L。大孔径产生的原因可能也是由于有聚合镧铝大离子形成。Booij 等 (1996a, 1996b) 也分别以膨润土、皂石和锂皂石为母体粘土, 合成出了 (La, Ce)/ALPILC, 在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧后, d_{001} 值为 2.48~2.57 nm, 比表面积为 430 m^2/g 。当柱化剂中 $[\text{Al}]_{\text{T}} \geq 3.7$ mol/L, OH/Al=2.5 时最佳, 此时 Ce/Al 及 La/Al 值仅为 1/30。 ^{27}Al NMR 谱表明该聚合物中 $\text{Al}_{\text{T}}/\text{Al}_{\text{O}}$ 比值远远大于相应的具有 Keggin 结构的 Al_{13} 中二者的比值, 这可能是该类层柱粘土具有高的热稳定性的原因。

最近, Valverde 等 (2000, 2001) 研究了 Ce 或 La 对 ALPILC 的热稳定性和水热稳定性的影响以及它们的物化性能。研究表明, 相对 ALPILC 而言, 掺入 Ce 或 La 改性的层柱粘土结构并无明显改变, 酸性能也未发生显著变化, 热稳定性和水热稳定性则大大提高, 在延缓层柱粘土脱羟基方面, Ce 比 La 更为有效。Chae 等 (2001) 也对引入 Ce、La 及 Y 进行了比较试验, 发现 Y 在提高 ALPILC 的热稳定性方面要优于 Ce 和 La, 但对其酸性能几乎无影响。

3 酸活化粘土的柱化

酸活化膨润土制取活性白土早已为人们所熟知, 通过酸活化可以增大膨润土的比表面积及表面酸位浓度, 进而提高其活性。Thomas 等 (1950) 认为酸处理会使蒙脱石八面体片中的部分铝由六配位转变成四配位, 这种四配位铝是其活性的标志。鉴于酸活化可以使粘土产生良好的物化性能, 因而利用酸活化粘土进行层柱化研究也引起了人们的广泛关注。

Jones 等 (1995a, 1995b, 1995c) 对酸活化粘土的层柱化进行过大量研究。柱化前, 先用硫酸将蒙脱石或皂石等进行活化。Al 层柱酸活化粘土在 500 $^{\circ}\text{C}$ 条件下焙烧后, 微孔的比表面积和孔容分别为 50~200 m^2/g 和 0.02~0.1 cm^3/g , 中孔的比表面积和孔容则分别为 150~250 m^2/g 和 0.2~0.4 cm^3/g , 微孔和中孔二者之间存在负相关关系。研究表明, 层柱酸活化粘土的物化性能介于传统的层柱粘土和活性白土之间, 具有铝含量低、孔径平均尺寸大、中孔多、比表面积大等特点。但在酸处理过程中, 部分粘土层间结构会受到破坏, 在强酸条件下, 有无定形 SiO_2 生成。层柱酸活化粘土在丁醇脱水、异丙基苯脱烷基等反应中均显示了良好的催化性能。

葛忠华等 (1997) 在对层柱酸活化蒙脱石的红外光谱研究中发现, 酸活化蒙脱石的 Si—O—Si 键发生了断裂, 部分四面体反转与柱化剂反应形成新的化学键, 四面体结构发生了重排。Al 层柱酸活化蒙脱石在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧后, 存在最大的 L 酸和 B 酸之比, 含有比传统的 ALPILC 更多的 B 酸, 因此具有较强的固体酸性, 在柴油转化为汽油和联二苯丙烯烷基化反应中显示出较高的催化活性。

Falaras 等 (2000) 比较了 Al 层柱酸活化和未活化蒙脱石修饰电极的电化学行为, 发现前者对阳离子型和阴离子型氧化还原反应活性物种 (redox active species) 表现出更好的电活性。在中等酸度下活化, 高达 500 $^{\circ}\text{C}$ 时焙烧, 有利于电极浓缩阳离子型物种; 低于 500 $^{\circ}\text{C}$ 时, 则有利于浓缩阴离子型物种。这正是层柱酸活化粘土膜具有中孔比表面积大和较强酸性独特结构的缘故。

4 表面活性剂改性

自从 Mobil 公司研究人员首次使用烷基季铵盐型阳离子为模板剂(template)合成 M41S 型中孔分子筛以来(Kresge *et al.*, 1992), 探索新型结构和性能的表面活性剂作为模板剂制备中孔分子筛一直是研究的热点之一。由于合成的分子筛具有均一可调的中孔结构和大的孔容等特点, 近年来, 研究人员也尝试采用模板技术合成具有中孔结构的粘土材料, Galarneau 等(1995)以季铵盐表面活性剂为模板剂成功合成了多孔粘土异构材料 PCHs。PCHs 和 M41S 表面酸性较弱, 离子交换容量小, 同时向中孔分子筛中引入活性金属组分有一定局限性。然而值得注意的是, 在粘土的层柱化过程中可引入相对较多的各种金属离子, 因此将模板技术应用于层柱粘土研究中, 有望获得具有高孔隙率和优越表面性能的层柱粘土。

早在 80 年代, Suzuki 等(1988)在聚乙烯醇(PVA)存在的条件下, 进行了 Al 层柱蒙脱石的研究。研究表明, 蒙脱石、Al₁₃、PVA 三者加入的先后次序不同会影响到其比表面积及孔容的大小。若先将前两者混合, 均未检测到比表面积及孔容变化; 若首先加 PVA, 则得到的比表面积分别为 107 m²/g 和 160 m²/g, 孔容为 0.13 cm³/g 和 0.29 cm³/g。随着 PVA 加入量的不断增加, 比表面积和孔容也随之增大, 但随着 Al₁₃ 量的加大, 二者先增大而后又减小, 实验中获得的最大比表面积为 330 m²/g。PVA 预先加入, 使蒙脱石底面间距有所增大, 但未影响其离子交换反应。蔡晔等(1998)采用表面活性剂 PVA 改性, 合成了具有高热稳定性和水热稳定性的 Al-PILC。其原因有三: ①由于 PVA 柱撑后, 使“柱子”在层间分布更均匀有序, 孔径分布更趋一致; ②由于 PVA 上疏水基的存在, 使层间吸附水分子减少, 从而抑制了 Al₁₃ 进一步水解成一些不稳定的低聚物“柱子”; ③由于 PVA 上也存在亲水基, 与“柱子”之间存在较强的作用力, 防止了“柱子”在焙烧过程产生的 H⁺ 迁移到粘土八面体结构中, 导致八面体结构上结构羟基脱除, 进而使热稳定性下降。PVA 的引入也使层柱蒙脱石的微反活性有明显提高。Wang 等(1998)也曾以 PVA 为模板剂进行过 Al-PILC 的研究, 该方法制备的层柱粘土比表面积大约是母体贝得石的 4 倍, 高达 345 m²/g, 其中中孔占较大比重(中孔比表面积为 293 m²/g)。焙烧至 800 °C, 中孔的结构尚未发生明显变化, 显示了良好的热稳定性。Guan 等(1994)还发现 PVA 能使 Al₁₃ 聚合成为 (Al₁₃)_x, 用这种聚合物支撑开的层柱累托石具有超级长廊结构, 其 d₀₀₁ 值可达 5.2 nm。

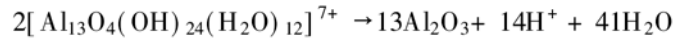
Ahenach 等(2000)在用氨丙基三乙氧基硅烷(APTS)制备 Si 层柱蒙脱石时, 事先用表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为模板剂对蒙脱石进行改性, 发现 CTAB 引入后, 蒙脱石的底面间距由原来的 1.24 nm 增至 1.77 nm, 这有利于 APTS 分子进入其层间域, 同时也降低了 APTS 分子在层间域中数量, 即层间“柱子”密度相对减小。未采用模板剂合成的 Si 层柱蒙脱石的比表面积仅为 53~104 m²/g, 微孔容为 0.005~0.030 cm³/g; 采用模板剂后比表面积可达 252 m²/g, 微孔容为 0.072 cm³/g。由此可见, 模板剂可显著增加层柱粘土的比表面积及微孔容。Zhu 等(2001)采用聚氧化乙烯(PEO)非离子型表面活性剂为模板剂进行了合成锂皂石的层柱化研究。结果表明, 与传统的模板合成法不同的是, 孔的尺寸取决于表面活性剂分子的数量, 而不是其分子的大小, 在合成过程中表面活性剂胶束起了模板作用。在 150~250 °C 条件下焙烧后, 表面活性剂挥发, 从而在层柱粘土中形成纳米孔。

结构。表面活性剂可以冷凝回收,进行循环使用,因此具有经济和环境双重功效。用该法制备的层柱锂皂石,对 CO₂ 显示了良好的吸附性,远远超过 γ -Al₂O₃。

许多学者还发现,若先制备羟基层柱粘土,然后再吸附表面活性剂(如氯化十六烷基吡啶),或者在制备 Keggin 离子柱化液时就将表面活性剂加入到其中,焙烧后得到的层柱粘土再吸附表面活性剂,可以有效地提高其吸附性等物化性能。

5 层柱粘土的离子交换与吸附性能

层柱粘土在焙烧过程中,聚合羟基金属离子会发生脱水及脱羟反应,生成稳定的氧化物柱子,释放出质子,以 ALPILC 为例,存在如下反应:



释放出的质子迁移到粘土结构单元层中,进而阻碍其阳离子的可交换性。层柱粘土阳离子交换容量(CEC)仅为母体粘土的 15% 左右(Li *et al.*, 1996),但用碱(如 K₂CO₃、NaOH、KOH 或氨气)处理焙烧后的层柱粘土,可以显著改善其 CEC。许多学者认为其中存在两种可能的机制:①释放出的质子重新回到层间域,与碱发生反应;②碱与氧化物柱子上的 L 酸中心进行反应(Zhu *et al.*, 1998)。Zhu 等(1998)还对后一机制以图示方法进行了简要说明。

Karamanis 等(1997)提到了 4 种不同的恢复层柱粘土 CEC 的方法,认为先在氨气下处理,再和碱性的 NaCl 溶液进行反应效果最佳。Li 等(1996)研究了碱性条件下层柱粘土的交换性能,结果发现层柱粘土的 CEC 大小与碱的强弱、浓度和温度等条件有关。Cool 等(1998, 1999)较为详尽地研究了在不同酸碱度的电解质溶液中 ALPILC 的离子交换与吸附性能,结果表明,在 2 < pH < 12 的范围内,具有高的阴阳离子吸附性能。在酸性条件下,存在 3 种可能的反应:①电解质中的阴离子与“柱子”表面的 Al—OH 之间的反应;②质子 H⁺ 或 K⁺ 与 PILC 残余交换容量间的交换反应;③层柱粘土结构中部分铝的溶解。在碱性条件下,铝的溶解反应为: Al—OH + 3KOH/KCl = K₃⁺ + AlO₂⁻ + 2H₂O + 3KCl。可见无论是在酸性还是碱性环境下,Al₂O₃“柱子”均受到不同程度的侵蚀,部分 Al³⁺ 溶出。在 pH < 2 或 pH > 12 时, PILC 的结构虽未破坏,但底面间距已有明显变化;在 pH = 1.73 时, d₀₀₁ 值由 1.83 nm 降到 1.4 nm;在 pH = 12.45 时, d₀₀₁ 值则降至 1.6 nm,势必会造成孔的堵塞或孔径变小,从而使得比表面积和微孔容也有所减小,在 pH < 2 或 pH > 12 时,尤为显著。

在不破坏结构的前提下,事先提高层柱粘土的离子交换性能,再向层柱粘土中引入定量的不同离子组分(如过渡金属、稀土等),是改善层柱粘土的吸附、催化等性能行之有效的方法。Moblinard 等(1995)指出交换进去的离子可作为特定的吸附位置,引入不同的离子来吸附特定气体。通过在 Al 层柱蒙脱石中引入 Sr²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、F⁻、PO₄³⁻ 等,研究了它对 N₂、O₂、CO₂ 的选择性吸附行为,与传统的 ALPILC 相比,吸附性能有了显著提高。Cool 等(1999)也得到了类似的结果。Zhu 等(1998, 2000)在这方面也做了不少研究工作。Papachristodoulou 等(2000, 2001)利用含有羧基官能团的有机酸(草酸、醋酸等)将已恢复阳离子交换性能的层柱粘土进行再改性,发现它对 Sr²⁺ 等离子的吸附能力大大提高。

总之,在酸性或碱性条件下,层柱粘土具有良好的离子交换和吸附性能,除氟实验研究就是一个有力的佐证,Al 层柱蒙脱石的 F⁻ 吸附容量约是其他离子吸附剂的 30 倍(范丽珍,

2000)。

6 层柱粘土的应用

近年来,层柱粘土的应用研究也有很大的发展,作为催化剂材料在石油、化工方面的应用得到了广泛关注(Kloppogge, 1998; Gil *et al.*, 2000; 陶龙骧, 1998; 李松军等, 2000)。在环保方面, Srinivasan 等(1990)使用表面活性剂氯化十六烷基吡啶改性的 Al 层柱蒙脱石去除 3,4-苯并芘[B(a)P], 效果超过活性炭, 并可用溶剂法再生; Michot 等(1991)报道了在 Al 层柱蒙脱石中引入非离子型表面活性剂 $C_{12-14}H_{25-29}O(CH_2CH_2O)_5H$ (商品名 Tergitol 15S-5) 后, 不仅提高了从水溶液中吸附三氯苯酚的能力, 而且已经吸附的载体在 500 °C 焙烧后能重新使用; 孙家寿等(1998)报道 Si/Ti-PILC 可较好地除去废水中的 COD; 范丽珍(2000)报道 Al 层柱蒙脱石能有效地去除 F^- ; 层柱粘土对重金属离子 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等也具有有良好的吸附性能(Li *et al.*, 1996; Lothenbach *et al.*, 1997; Matthes *et al.*, 1999), 因此, 层柱粘土有望成为理想的污水处理剂。层柱粘土对 Sr^{2+} 和 Cs^+ 等也具有快速吸附的特性, 从而在清除放射性核素方面显示出了巨大的应用潜力(Zhu *et al.*, 2001; Papachristodoulou *et al.*, 2000, 2001; Sylvester *et al.*, 1999)。

层柱粘土由于具有大的比表面积等物化性能, 在预防和治理赤潮方面已初露端倪。俞志明(1994)和周兹由等(1999)曾报道在粘土矿物中引入 Al_3 , 可大大提高去除赤潮生物的能力, 王辅亚等(2000)利用层柱粘土治理赤潮也取得不错的结果。层柱粘土既能对赤潮中出现的浮游藻类产生絮凝作用, 又可以吸附水体中的过剩营养物质, 如 N、P、Fe、Mn 等, 从而达到预防和治理赤潮的目的。

7 结 语

近年来, 在层柱粘土的制备方法、柱化剂的选择、结构和性能表征以及应用研究等方面所取得的成就为这类新材料的开发利用展示了广阔的前景, 不仅在石油化工、环境保护、择形吸附、膜技术、气体分离、废物处理、除草剂等领域显示了巨大潜力, 同时也将在离子导体、固体电极、化学传感器、热绝缘体、光功能材料及其他新技术领域获得广泛应用。在探索和完善其合成方法并在合成过程中引入渗吸、超声波、微波、超临界等新技术, 寻找新的表面活性剂作为改性剂, 制备性能更优越、层间距更大、孔结构更合理的层柱粘土, 开展柱化机理及新领域的应用研究等方面还有待进一步加强。有理由相信, 层柱粘土作为一类新型多孔材料, 不久的将来必将大放光彩。

References

- Ahenach J, Cool P, Impens R E N, *et al.* 2000. Silica-pillared clay derivatives using aminopropyltriethoxysilane[J]. *Journal of Porous Materials*, 7: 475~ 481.
- Ahenach J, Cool P, Vansant E F. 1998. Acid/base treatment of Al-PILC in KCl solution[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 26: 185~ 192.
- BAO Shi-cong, SUN Jia-shou and LIU Yu. 2001. The application of pillar-layered rectorite materials to the disposal of organic

- wastewater and its effects[J]. *Acta petrologica et Mineralogica*, 20(4): 544~ 548(in Chinese with English abstract).
- Barrer R M and Meled D M. 1955. Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of alkylammonium montmorillonite[J]. *Trans. Faraday Soc.*, 51: 1 290~ 1 300.
- Benito I, Blanco C, Martinez M. 1999. Thermogravimetric analysis for acidity determination in pillared clays[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 55: 461~ 466.
- Booij E, Klopogge J T, and van Veen J A R. 1996. Large pore REE/Al pillared bentonites: Preparation, structural aspects and catalytic properties[J]. *Applied Clay Science*, 155~ 162.
- Booij E, Klopogge J T, and van Veen J A R. 1996. Preparation, structure characteristics and catalytic properties of large_pore rare earth element (Ce, La)/Al_pillared smectites[J]. *Clays and Clay Minerals*, 44(6): 774~ 782.
- Bovey J and Jones W. 1995. Characterization of Al_pillared acid activated clay catalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 5(11): 2 027~ 2 035.
- Bradley S M and Kydd R A. 1993. Ga₁₃, Al₁₃, GaAl₁₂, and chromium_pillared montmorillonites: Acidity and reactivity for cumene conversion[J]. *Journal of Catalysis*, 141: 239~ 249.
- Bradley S M, Kydd R A and Fyfe C A. 1992. Characterization of the GaO₄Ga₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂⁷⁺ polyoxocation by MAS NMR and infrared spectroscopies and powder X-ray diffraction[J]. *Inorganic Chemistry*, 31: 1 181~ 1 185.
- Cai Ye, Wang Zhongjie, Chen Yinfei, *et al.* 1998. Characterization and catalytic properties of alumina cross_linked rectorite modified by surfactant[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 19(5): 442~ 446 (in Chinese with English abstract).
- Cao Jianghai, Yu Shaoming. 2001. Current research situation of preparation of nanoporous material P/LC and its development trend[J]. *Industrial Minerals and Processing*, 30(9): 1~ 4 (in Chinese with English abstract).
- Cao Mingli. 2001. Advances in preparation and application of montmorillonite intercalation compounds[J]. *Materials Review*, 15(4): 30~ 32 (in Chinese with English abstract).
- Chae H J, Nam I, Ham S W, *et al.* 2001. Physicochemical characteristics of pillared interlayered clay[J]. *Catalysis Today*, 68(1~ 3): 31~ 40.
- Cool P, Clearfield A, Crooks R M, *et al.* 1999. The development of microporous pillared layered materials for volatile organic compound adsorption and N₂/O₂ separation[J]. *Advances in Environmental Research*, 3(2): 139~ 151.
- Cool P, Vansant E F. 1998. Pillared clays: preparation, characterization and applications[J]. *Molecular Sieves*, 1: 265~ 288.
- Dai Jincao, Xiao Zijing, Ye Ling, *et al.* 1999. Research and progress on porous clay materials[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, (4): 64~ 70 (in Chinese with English abstract).
- Del Rey_Perez_Caballero F J and Poncelet G. 2000a. Microporous 18A Al_pillared vermiculites: preparation and characterization [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 37(3): 313~ 327.
- Del Rey_Perez_Caballero F J and Poncelet G. 2000b. Preparation and characterization of microporous 18A Al_pillared structures from natural phlogopite micas[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 41(3): 169~ 181.
- Domínguez J M, Botello_Pozos J C, López_Ortega A, *et al.* 1998. Study of pillar precursors [Ga(III)_Al(III), Ln(III)_Al(III), Zr(IV)] for hydrothermally stable pillared clays[J]. *Catalysis Today*, 43(1~ 2): 69~ 77.
- Du Yibo, Evans D G, Sun Peng, *et al.* 2000. Advances of research on anionic layered materials[J]. *Chemistry*, 63(5): 20~ 24 (in Chinese).
- Falaras P, Lezou F, Pomonis P, *et al.* 2000. Al_pillared acid_activated montmorillonite modified electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 486(2): 156~ 165.
- Fan Lizhen. 2000. Preparation and defluoridation of Al pillared montmorillonite[D]. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese with English abstract).
- Galarneau A, Barodawalla A, Pinnavaia T J. 1995. Porous clay heterostructures formed by gallery_templated synthesis[J]. *Nature*, 374: 529~ 531.
- Ge Zhonghua, Chen Yinfei, Sun Qin, *et al.* 1997. Characterization and catalytic activities of Al_pillared acid_modified montmorillonites[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 11(1): 50~ 54 (in Chinese with English abstract).
- Gil A, Gandia L M, Vicente M A. 2000. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays[J]. *Catal*

- ysis Reviews, 42(1): 145~ 212.
- Guan J J and Pinnavaia T J. 1994. Pillared rectorite clays with highly stable supergalleries[J]. Materials Science Forum, 152: 109~ 114.
- He Yuzhi, Tao Longxiang, Zheng Lubin. 1992. Structure, acidity and reaction properties of Cross_linked clay catalysis[J]. Petrochemical Technology, 21: 350~ 356 (in Chinese).
- Hou Xianglin. 1998. Advances in chinese petroleum refinery technology[M]. Beijing: Chinese Petrochemical Press, 8~ 17 (in Chinese).
- Hsu P H. 1992. Reaction of OH₂Al polymers with smectites and vermiculites[J]. Clays and Clay Minerals, 40: 300~ 325.
- Huang Yanqiu, Pan Zhonghua, Gao Guangli. 1999. Current status of studies on pillared smectites[J]. Materials Review, 13 (5): 31~ 33 (in Chinese with English abstract).
- Karamanis D T, Aslanoglou X A, Assimakopoulos P A, *et al.* 1997. An aluminum pillared montmorillonite with fast uptake of strontium and cesium from aqueous solutions[J]. Clays and Clay Minerals, 45(5): 709~ 717.
- Klopprogge J T. 1998. Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A Review [J]. Journal of Porous Materials, 5: 5~ 41.
- Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* 1992. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid_crystal template mechanism[J]. Nature, 359: 710~ 712.
- Li D Y, Scala A A and Ma Y H. 1996. Adsorption and characteristics of base_treated pillared clays[J]. Adsorption, 2(3): 227 ~ 235.
- Li Songjun, Luo Laitao, Guo Jianjun. 2000. Recent progress in cross linked clay catalysts[J]. Industrial Catalysis, 8(6): 3~ 7 (in Chinese with English abstract).
- Liang Juan, Wang Shanyun. 1990. Catalytic science and technology_advanced catalyst materials[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 52~ 73 (in Chinese).
- Liu You, Lu Qi, Lei Xinrong. 1999. New advances of research on pillared clay mineral[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 19(1): 101~ 104 (in Chinese with English abstract).
- Lothenbach B, Furrer G and Schulin R. 1997. Immobilization of heavy metals by polynuclear aluminium and montmorillonite compounds[J]. Environmental Science & Technology, 31(5): 1452~ 1462.
- Ma Y, Tong W, Zhou H, *et al.* 2000. A review of zeolite_like porous materials[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 37: 243~ 252.
- Matthes W, Madsen F T, Kahr G. 1999. Sorption of heavy_metal cations by Al and Zr_hydroxy_intercalated and pillared bentonite[J]. Clays and Clay Minerals, 47(5): 617~ 629.
- McCauley J R. 1988. Stable intercalated clays and preparation method[P]. US: 8800567.
- Michot L and Pinnavaia T J. 1991. Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant_modified pillared clays [J]. Clays and Clay Minerals, 39(6): 634~ 641.
- Michot L J, Tracas D, Lartiges B S, *et al.* 1994. Partial pillaring of vermiculite by aluminium polycations[J]. Clay Minerals, 29: 133~ 136.
- Mokaya R and Jones W. 1995. Pillared clays and pillared acid_activated clays: A comparative study of physical, acidic and catalytic Properties[J]. Journal of Catalysis, 153: 76~ 85.
- Mokaya R and Jones W. 1995. The microstructure of alumina pillared acid_activated clays[J]. Journal of Porous Materials, 1 (1): 97~ 110.
- Molinar A and Vansant E F. 1995. Controlled gas adsorption properties of various pillared clays[J]. Adsorption, (1): 49~ 59
- Papachristodoulou C A, Assimakopoulos P A, Gangas N_H J, *et al.* 2000. A new approach for enhancing Sr²⁺ retention by an Al_pillared in acidic solutions[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 39(1~ 2): 367~ 379.
- Papachristodoulou C A, Assimakopoulos P A, Gangas N_H J. 2001. Strontium adsorption properties of an aluminium_pillared montmorillonite carrying carboxylate functional groups[J]. Submitted in Chemical Engineering Journal.
- Pinnavaia T J. 1983. Intercalated clay catalysts[J]. Science, 220: 365~ 371.
- Plee D, Borg F, Gatineau L, *et al.* 1985. High_resolution solid_state Al and Si nuclear magnetic resonance study of pillared

- clays[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 107: 2362~2369.
- Plee D, Gatineau L and Fripiat J J. 1987. Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution[J]. *Clays and Clay Minerals*, 35(2): 81~88.
- Rong Tianjun, Xiao Jinkai. 1998. Recent advances in the pillaring of clay minerals[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 17: (4), 269~274 (in Chinese).
- Schoonheydt R A, Pinnavaia T, Lagaly G, *et al.* 1999. Pillared clays and pillared layered solids[J]. *Pure. Appl. Chem.*, 71(12): 2367~2371.
- Shabtai J, Rossell M, Tokarz M. 1984. Cross_linked smectites(III) synthesis and properties of hydroxy_aluminum hectorites and fluorhectorites[J]. *Clays and Clay Minerals.*, 32(2): 99~107.
- Srinivasan K R and Fogler H S. 1990. Use of inorgano_organoclays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: adsorption of benzo(a)pyrene and chlorophenols from aqueous solutions[J]. *Clays and Clay Minerals*, 38(3): 287~293.
- Sterte J and Shabtai J. 1987. Cross_linked smectites(V) synthesis and properties of hydroxy_silicoaluminum montmorillonites and fluorhectorites[J]. *Clays and Clay Minerals*, 35(6): 429~439.
- Sterte J. 1991. Preparation and properties of large_pore La_Al-pillared montmorillonite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 39(2): 167~173.
- Sun Jiashou, Liu Yu, Bao Shicong. 1998. Adsorption of COD by SiTi cross_linked smectites[J]. *Non Metallic Mines*, 122(2): 12~13 (in Chinese).
- Sun Jiashou. 1999. Preparation and application in pillared interlayer clay nanocomposites[J]. *Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology*, 21(4): 30~33 (in Chinese with English abstract).
- Sun Jiashou, Zhang Zeqiang, Liu Yu, *et al.* 2001. Study on the treatment of chromium-containing wastewater with rectories[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 555~558 (in Chinese with English abstract).
- Sun Laisheng, Li Dongfan, Tao Longxiang. 1994. Synthesis and thermal stability hydroxy_SiAl cross_linked montmorillonite[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 15(5): 392~395 (in Chinese with English abstract).
- Suzuki K, Mori T, Kawase K, *et al.* 1988. Preparation of delaminated clay having a narrow micropore distribution in the presence of hydroxyaluminum cations and polyvinylalcohol[J]. *Clays and Clay Minerals*, 36(2): 147~152.
- Sylvester P, Clearfield A, Diaz R J. 1999. Pillared montmorillonites: Cesium_selective ion_exchange materials[J]. *Separation Science & Technology*, 34(12): 2293~2305.
- Tao Longxiang. 1998. Applications of pillared clay catalysts in organic reactions[J]. *Petrochemical Technology*, 27(4): 292~299 (in Chinese).
- Thomas C L, Hickey J and Stecker G. 1950. Chemistry of clay cracking catalysts[J]. *Ind. Engng. Chem.*, 42: 866~871.
- Valverde J L, Canizares P, Sun Kou M R, *et al.* 2001. Reply to the comment by J. T. Klopogge, J. A. Rob van Veen, E. Booi, and Ray L. Frost on "Enhanced thermal stability of Al-pillared smectites modified with Ce and La"[J]. *Clays and Clay Minerals*, 49(2): 186~187.
- Valverde J L, Canizares P, Sun Kou M R, *et al.* 2000. Enhanced thermal stability of Al-pillared smectites modified with Ce and La[J]. *Clays and Clay Minerals*, 48(4): 424~432.
- Van Bekkum H, Flanigen E M, Jansen J C. 1991. Introduction to zeolite science and practice[M]. Amsterdam: Elsevier., 201~239.
- Wada S I and Wada K. 1980. Formaton, composition and structure of hydroxy_aluminosilicate ions[J]. *Journal of Soil Science*, 31: 457~467.
- Wang Fuya, Zhang Huifen, Feng Huang, *et al.* 2000. A preliminary study in controlling the red tide calamity by using pillared clay[J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 366 (in Chinese with English abstract).
- Wang S B, Zhu H Y and Lu G Q. 1998. Preparation, characterization and catalytic properties of clay_based nickel catalysts for methane reforming[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 204: 128~134.
- Wang Zhongjie, Cai Ye, Chen Yinfei, *et al.* 1997. Research and development of cross_linked clay[J]. *Chemical Production and Technology*, 16(4): 23~28 (in Chinese with English abstract).

- Wu Pingxiao, Liao Zongwen. 2000. Advance of clay minerals interlayer[J]. Ziran Zazhi, 22(1): 25~ 32 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Jinkai, Rong Tianjun. 2000. Application of clay minerals in catalytic cracking catalysts[J]. Geological Journal of China Universities, 16(2): 282~ 286 (in Chinese with English abstract).
- Yamaguchi T, Shirai A, Taruta S, *et al.* 2000. Synthesis of Ga₂O₃-pillared fluorine micas[J]. Journal of Materials Science, 35(15): 3 753~ 3 758.
- Yamaguchi T, Shirai A, Taruta S, *et al.* 2001. Synthesis of alumina-pillared fluorine micas using poly(vinyl alcohol) as a template and their porous characteristics[J]. Ceramics, 45(2): 43~ 47.
- Yu Daoyong. 1997. Cross-linked clay catalysts[J]. World Petroleum Science, 80(1): 83~ 87 (in Chinese).
- Yu Zhiming, Zou Jingjie, Ma Xinian. 1994. A new method to improve the capability of clays for removing red tide organisms [J]. Oceanologia Et Limnologia Sinica. 25(2): 226~ 232 (in Chinese with English abstract).
- Zeng Qinghua, Wang Dongzhi, Wang Dianzuo. 1998. Preparation, characterization and applications of clay inorganic intercalation compounds[J]. Non Metallic Mines, 123(3): 8~ 11 (in Chinese).
- Zhao D Y, Yang Y S and Guo X. X. 1992. Preparation and characterization of hydroxysilicoaluminum pillared clays[J]. Inorganic Chemistry, 31: 4 727~ 4 732.
- Zhou Ciyou, Fang Zhishan, Zheng Airong, *et al.* 1999. Effect of bentonite modified removing red tide organisms and DRP, COD of sea water[J]. Acta Oceanologica Sinica, 21(2): 49~ 55(in Chinese).
- Zhu H Y and Lu G Q. 1998. Pore structure tailoring of pillared clays with cation doping techniques[J]. Journal of Porous Materials, (5): 227~ 239.
- Zhu H Y and Lu G Q. 2001. Engineering the structure of nanoporous clays with micelles of alkyl polyether surfactants[J]. Langmuir, 17: 588~ 594.
- Zhu H Y, Zhu Z H and Lu G Q. 2000. Controlled doping of transition metal cations in alumina pillared clays[J]. J. Phys. Chem. B., 104: 5 674~ 5 680.

附中文参考文献

- 鲍世聪, 孙家寿, 刘 羽. 2001. 柱层累托石材料对有机质废水的处理及效果评价[J]. 岩石矿物学杂志, 20(4): 544~ 548.
- 蔡 晔, 王中杰, 陈银飞, 等. 1998. 表面活性剂改性的铝交联累托石的表征及催化性能[J]. 催化学报, 19(5): 442~ 446.
- 曹江海, 于少明. 2001. 纳米多孔材料_层柱粘土制备研究现状及趋势[J]. 化工矿物与加工, 30(9): 1~ 4.
- 曹明礼. 2001. 蒙脱石层间化合物的制备及应用前景[J]. 材料导报, 15(4): 30~ 32.
- 戴劲草, 肖子敬, 叶 玲, 等. 1999. 多孔粘土材料研究与进展[J]. 硅酸盐通报, (4): 64~ 70.
- 杜以波, Evans D G, 孙 鹏, 等. 2000. 阴离子型层柱材料研究进展[J]. 化学通报, 63(5): 20~ 24.
- 范丽珍. 2000. 铝柱撑蒙脱石的制备表征及其除氟性能研究[D]. 北京: 中国地质大学.
- 葛忠华, 陈银飞, 孙 勤, 等. 1997. 铝支撑酸化蒙脱土的表征及催化性能[J]. 高等化学工程学报, 11(1): 50~ 54.
- 赫玉芝, 陶龙骧, 郑禄彬. 1992. 交联粘土催化剂的结构、酸性和反应性能[J]. 石油化工, 21: 350~ 356.
- 侯祥麟. 1998. 中国炼油技术新进展[M]. 北京: 中国石化出版社, 8~ 17.
- 黄焱球, 潘忠华, 高广立. 1999. 柱撑蒙脱石研究现状[J]. 材料导报, 13(5): 31~ 33.
- 李松军, 罗来涛, 郭建军. 2000. 交联粘土催化剂的研究进展[J]. 工业催化, 8(6): 3~ 7.
- 梁 娟, 王善翌. 1990. 催化科学与技术——催化剂新材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 52~ 73.
- 刘 优, 陆 琦, 雷新荣. 1999. 柱撑粘土矿物的研究新进展[J]. 矿物岩石, 19(1): 101~ 104.
- 荣天君, 肖金凯. 1998. 粘土矿物层柱化研究的新进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 17(4): 269~ 274.
- 孙家寿, 刘 羽, 鲍世聪. 1998. 硅钛交联膨润土对 COD 的吸附研究[J]. 非金属矿, 122(2): 12~ 13.
- 孙家寿. 1999. 层柱粘土纳米复合材料制备及应用进展[J]. 武汉化工学院学报, 21(4): 30~ 33.
- 孙家寿, 张泽强, 刘 羽, 等. 2001. 累托石层孔材料处理含铬废水的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 20(4): 555~ 558.
- 孙来生, 李栋藩, 陶龙骧. 1994. 羟基硅铝交联粘土的合成和热稳定性研究[J]. 催化学报, 15(5): 392~ 395.

- 陶龙骧. 1998. 层柱粘土催化剂在有机反应中的应用[J]. 石油化工, 27(4): 292~ 299.
- 王辅亚, 张惠芬, 冯 璜, 等. 2000. 应用撑柱粘土矿物治理赤潮灾害的初步研究[J]. 高校地质学报, 6(2): 366.
- 王忠杰, 蔡 晔, 陈银飞, 等. 1997. 交联粘土的研究与发展[J]. 化工生产与技术, 1997, 16(4): 23~ 28.
- 吴云霄, 廖宗文. 2000. 粘土矿物层间域的研究进展[J]. 自然杂志, 22(1): 25~ 32.
- 肖金凯, 荣天君. 2000. 粘土矿物在催化裂化催化剂中的应用[J]. 高校地质学报, 16(2): 282~ 286.
- 于道永. 1997. 交联粘土催化剂(综述) [J]. 世界石油科学, 80(1): 83~ 87.
- 俞志明, 邹景忠, 马锡年. 1994. 一种提高粘土矿物去除赤潮生物能力的新方法[J]. 海洋与湖沼, 25(2): 226~ 232.
- 曾清华, 王栋知, 王淀佐. 1998. 粘土- 无机层间化合物的制备、表征和应用[J]. 非金属矿, 123(3): 8~ 11.
- 周慈由, 方志山, 郑爱榕, 等. 1999. 改性膨润土对赤潮藻种及海水中 DRP、COD 的去除效应[J]. 海洋学报, 21(2): 49 ~ 55.

2000 年度中国科技期刊影响因子前 500 名中的地质学类期刊

名次	刊名	影响因子	名次	刊名	影响因子	名次	刊名	影响因子
3	地质学报	1.425	126	古脊椎动物学报	0.527	290	中国岩溶	0.347
5	地质论评	1.337	127	地球科学进展	0.526	308	煤炭学报	0.311
6	西北地质科学	1.276	139	岩土工程学报	0.508	317	成都理工学院学报	0.324
7	中国科学 D	1.231	139	地震	0.508	323	地层学杂志	0.319
9	矿床地质	1.181	143	地壳形变与地震	0.504	327	微体古生物学报	0.316
15	地学前缘	1.071	155	地震研究	0.491	340	矿物学报	0.309
19	第四纪研究	1.015	158	地球学报	0.484	344	石油与天然气地质	0.307
25	岩石学报	0.944	162	地震学报	0.476	374	新疆石油地质	0.289
29	地球化学	0.907	203	地球科学	0.431	384	新疆地质	0.286
59	地质科学	0.693	206	高校地质学报	0.429	403	矿物岩石	0.278
59	地球物理学报	0.693	224	冰川冻土	0.411	411	现代地质	0.276
64	岩矿测试	0.679	230	海洋地质与第四纪地质	0.402	415	中山大学学报	0.275
87	科学通报	0.620	232	大地构造与成矿学	0.400	420	地质与勘探	0.197
98	石油学报	0.587	236	岩石矿物学杂志	0.396	426	石油勘探与开发	0.270
110	岩石力学与工程学报	0.555	255	沉积学报	0.376	466	中国矿业大学学报	0.252
121	工程地质学报	0.534	270	岩土力学	0.360	473	石油实验地质	0.250
125	地震地质	0.529	280	中国地震	0.355			

本表数据取自中国科技信息研究所《2000 年度中国科技期刊引证报告》(2001 年 11 月)。