

## 钛柱撑膨润土的制备及柱化影响因素

王海东, 汤育才, 余海钊

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 采用酸性溶胶法制备钛柱撑先驱物, 将该先驱物于 500 °C 下焙烧 3 h 得到焙烧产物。使用 XRD、FTIR 和 SEM 等对柱撑产物的性能进行表征和分析, 同时研究柱化反应的影响因素。结果表明: 在一定范围内增大柱撑剂酸碱比、提高柱撑温度以及加入适量碱, 有利于插层复合反应的进行和锐钛晶型的生长; 柱撑先驱物焙烧后 TiO<sub>2</sub> 晶粒长大, 同时焙烧引起的脱水导致膨润土层间距的下降; 为获得较理想的产物, 合适的柱化条件为: 柱撑剂酸碱比  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)$  为 1:3、柱撑温度 65 °C 和柱撑液加碱量为 (2 mol/L NaOH) 6 mL。

**关键词:** 钛柱撑膨润土; 酸性溶胶法; 柱化

中图分类号: TB 33      文献标识码: A

## Preparation of Ti-pillared bentonite and influencing factors of pillaring

WANG Hai-dong, TANG Yu-cai, YU Hai-zhao

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

**Abstract:** Ti-pillared precursor was prepared by acidic sol-gel method, then calcined at 500 °C for 3 h to get roasted products. XRD, FTIR and SEM were applied to characterize and analyze the pillared-products, and the influencing factors of pillaring were studied. The results indicate that the pillaring process and crystal growing of anatase can be more easily realized by increasing the acid-base ratio of pillaring agents, raising the pillaring temperature and adding proper quantities of alkali. The calcination of Ti-pillared precursor brings the growth of TiO<sub>2</sub> grain, at the same time the layer distance is declined. In order to obtain ideal products, the right pillaring conditions are: the acid-base ratio of pillaring agents of 1:3, pillaring temperature of 65 °C and the volume of alkali (2 mol/L) in pillaring liquid of 6 mL.

**Key words:** Ti-pillared bentonite; acidic sol-gel method; pillaring

自从 20 世纪 70 年代 VAUGHAN 等<sup>[1]</sup>利用 Johansson 离子制备柱撑蒙脱石并发现其具有高的裂解活性以来, 柱撑材料的制备与应用就成为矿物材料研究的一个热点。作为柱撑粘土复合物的典型材料, 钛柱撑膨润土具有这类材料共同的特性, 即具有二维网络状类介孔分子筛结构<sup>[2]</sup>。而且相比其他柱撑复合物, 它具有更大的孔道, 更高的热稳定性, 以及更好的光催化性能<sup>[3]</sup>。钛柱撑膨润土利用膨润土的阳离子交换能力, 通过溶胶等方式在其层间引入纳米级 TiO<sub>2</sub>。TiO<sub>2</sub> 与膨润土的复合, 一方面可实现纳米 TiO<sub>2</sub>

的稳定固载, 解决纳米粉体难于分散和不易回收的问题; 另一方面, 柱撑后催化剂比表面积的增加也增加与污染物的接触, 而且柱撑复合减少光电子-空穴的复合率<sup>[4]</sup>, 可达到增强光降解活性的目的。

国内外许多学者研究钛柱撑材料在污染物光降解、NO 选择氧化还原、重油催化裂解等领域的应用<sup>[5-8]</sup>。JAGTAP 等<sup>[9]</sup>采用不同方式制备钛柱撑蒙脱石并研究其在紫外光下氧化苯胺的情况, 认为传统搅拌制得的柱撑材料中更容易出现金红石相的 TiO<sub>2</sub>。SUN 等<sup>[10]</sup>用制得的钛柱撑膨润土复合物降解含氮染料时, 发现

碱性 pH 值更有利于光催化活性的提高。XIANG 等<sup>[11]</sup>在对 TiO<sub>2</sub> 纳米晶复合蒙脱土导电性能的研究中,也发现复合温度和复合稳定性对最终样品的性能影响较大。由此可见,柱撑过程中条件复杂,影响因素较多,相同条件下可能得到不同的柱撑结果。要想合成柱撑良好、层状结构完整、稳定、催化活性较高的柱撑材料,就必须优化选择反应条件和进一步探明柱撑影响机理。在前人的工作中,对柱撑制备的影响因素研究并不多见,且缺乏系统的讨论分析,影响柱撑反应的机理尚不明确。为此,本文作者选用提纯改性后的钠基膨润土和钛酸丁酯为原料,在实验中研究柱撑过程中柱化剂酸碱度、柱撑温度、柱撑混合液加碱量和焙烧等因素对柱撑产物的影响,同时结合 X 射线衍射结果探讨其作用机理,以期得出合适的制备条件。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验原料主要如下:钛酸丁酯、无水乙醇、冰醋酸、硝酸和氢氧化钠,均为分析纯;膨润土产自山西浑源,已经过提纯钠化。

### 1.2 制备与表征

以一定量过 200 目筛的膨润土分散在去离子水中配成 1% 的悬浮液,采用超声波处理 5 min 后,置于大烧杯中搅拌待用。

本实验采用溶胶凝胶法制备插层柱化剂:室温下在烧杯中将 10 mL 无水乙醇、10 mL 钛酸丁酯和 2 mL 冰醋酸混匀配成 A 液,将 24 mL 1 mol/L HNO<sub>3</sub> 和 5 mL 无水乙醇混匀配成 B 液。然后将 B 液以 1 滴/s 的速度滴入 A 液中,同时剧烈磁力搅拌得到淡黄色溶胶。随即在溶胶中加入数毫升 1 mol/L NaOH 调节酸碱度,并使最终加入酸碱比( $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)$ )分别为 0、1:6、1:3、1:2 和 15:24,以得到不同柱化剂。最后得到的柱撑液室温下继续搅拌 30 min 使柱化液充分反应。

将上述制得的柱撑液分别转移到膨润土悬浮液中,并使混合液温度分别在 35、50、65、80 和 95 °C 下保持恒定。以一定体积的 2 mol/L NaOH 调节混合液 pH 值,然后强力搅拌 6 h,离心分离并水洗去多余的钛溶胶,70 °C 干燥得到系列前驱物,500 °C 下焙烧 3 h 得到系列焙烧产物。

采用日本理学 Rigaku 的 Dmax/350 X 射线衍射仪对原土、柱撑前驱物和焙烧产物采用 X 射线衍射仪进

行晶相结构分析;采用美国 Nicolet 公司的 Mexus 傅立叶红外光谱仪进行红外分析;采用带能谱的 JSM5600LV 型扫描电镜对材料的微观形貌进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 柱撑制备的影响因素

#### 2.1.1 柱撑剂酸碱比

酸性溶胶法过程中,以不同酸碱比制备柱化剂,然后插层得到不同柱撑前驱物,并进行 XRD 测试,结果如图 1 所示。

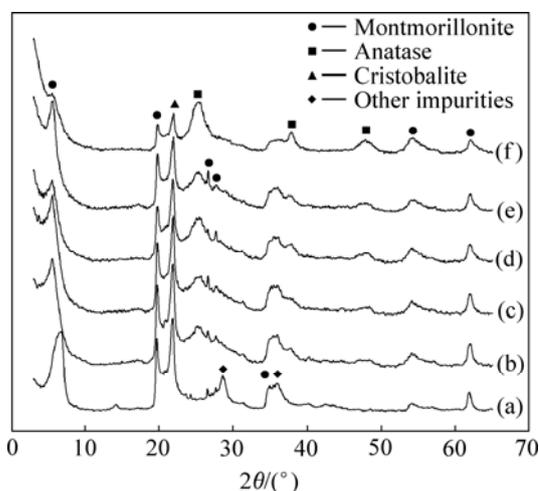


图 1 以不同酸碱比柱化剂合成的前驱物的 XRD 谱

**Fig.1** XRD patterns of precursor synthesized by pillaring agents with different acid-base ratios: (a) Na-bentonite; (b)  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=0$ ; (c)  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=1:6$ ; (d)  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=1:3$ ; (e)  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=1:2$ ; (f)  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=15:24$

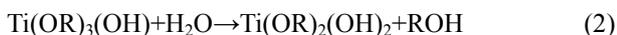
由图 1 可知,柱撑后前驱体的 XRD 谱与柱撑前钠化土的相比差异不大,蒙脱石相的衍射峰位置基本不变,只是其中对应(001)晶面的  $d$  值明显增大,由 1.295 nm 增加到 1.600 nm 左右。由此可知,柱化剂的加入和插层并没有破坏原土的层状结构和有序排列, $d$  值的增加表明大体积的钛聚合羟基阳离子成功嵌入前驱物层间。而各不同柱化剂制备得到的前驱物  $d$  值比较接近,这表明插层聚合羟基阳离子的大小与酸碱比变化的关系不大。

同时随着柱化剂制备中酸碱比的增加,蒙脱石和其他杂质矿物相(主要是含铁、钙、硅等的矿物相)峰强度总体上呈下降趋势,当碱体积增加到 15 mL 时,蒙脱石(001)面峰强显著变弱且杂质相基本消失。这表明 NaOH 与 HNO<sub>3</sub> 的摩尔比的增大可能有助于生成合

适的柱化剂离子, 能更好的交换出层间的杂质。然而过高的酸碱比不利于蒙脱石保持良好结晶状态, 所以 NaOH 与 HNO<sub>3</sub> 的摩尔比维持在 1:3 左右为佳。

此外, 随 NaOH 与 HNO<sub>3</sub> 的摩尔比增大, 代表锐钛矿的衍射峰形状越来越尖锐, 强度越来越大。这表明 NaOH 与 HNO<sub>3</sub> 的摩尔比较高, 即酸性较弱的柱撑液有利于锐钛型 TiO<sub>2</sub> 的形成和 TiO<sub>2</sub> 结晶度的提高。钱东等<sup>[12]</sup> 研究表明, 柱化剂制备过程中钛酸酯反应存在如下两个步骤:

#### 1) 水解反应



#### 2) 缩聚反应

上一阶段得到的水解产物缩合, 形成聚合羟基钛离子  $[(\text{TiO})_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z]^{n+}$  以进行下一步的插层反应。

NaOH 与 HNO<sub>3</sub> 的摩尔比较低时, 溶液中 H<sup>+</sup> 的浓度较大, 体系以水解反应为主。这是由于溶胶吸附 H<sup>+</sup> 而带正电, 粒子间相互排斥阻止进一步的缩聚。随着 NaOH 的逐渐加入, 中和掉一部分 H<sup>+</sup>, 体系以缩聚反应为主, 此时生成凝胶速度加快。因此随柱化剂中 NaOH 与 HNO<sub>3</sub> 的摩尔比增大, 成功复合到膨润土片层上的钛数量增多, 最后形成的 TiO<sub>2</sub> 晶体数量增多, 晶型也更为完整。

#### 2.1.2 柱撑温度

以 NaOH 与 HNO<sub>3</sub> 的摩尔比为 1:3 制备得到的柱化剂作为研究对象, 分别在 35、50、65、80 和 95 °C 下加入到膨润土悬浮液中进行柱撑, 制得的前驱物的 XRD 谱如图 2 所示。

柱撑温度对柱撑产物的影响主要体现在: 随温度升高锐钛矿峰显著增强, 较高温度下更利于 TiO<sub>2</sub> 晶型的生长, 其晶粒相对大。这是因为较高的温度下, 羟基钛聚合阳离子在混合液中扩散速度加快, 更加容易在蒙脱石层面上发生聚合, 导致 TiO<sub>2</sub> 晶粒生长的速度加快, 晶型发育更为完整, 晶粒尺寸增大。柱撑前驱体(001)面对应峰随温度升高先增强后减弱, 在 65 °C 时最为尖锐完好, 这表明适当提高温度有助于柱撑离子进入层间, 此时蒙脱石与柱化剂能充分接触反应, 柱化剂在蒙脱石层间分散良好。而太高的温度又会降低蒙脱石的离子交换量, 甚至还对硅酸盐片层起到一定的破坏作用。65 °C 为合成结构完整、锐钛晶型良好的柱撑材料的合适柱撑温度。

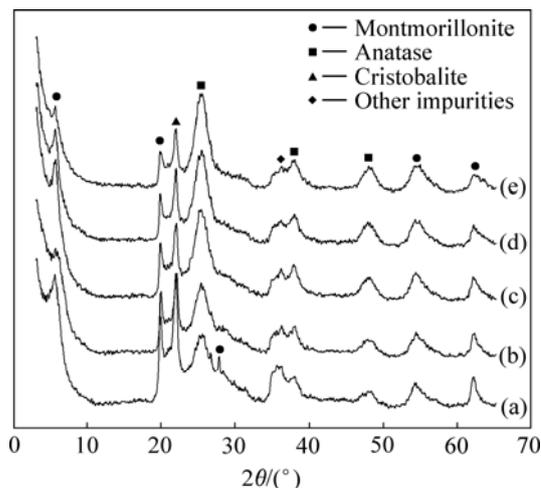


图 2 不同温度下柱撑得到的前驱物的 XRD 谱

**Fig.2** XRD patterns of precursor pillared at different temperatures: (a)  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=1:3$ , 35 °C; (b)  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=1:3$ , 50 °C; (c)  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=1:3$ , 65 °C; (d)  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=1:3$ , 80 °C; (e)  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=1:3$ , 95 °C

#### 2.1.3 柱撑液加碱量

以 NaOH 与 HNO<sub>3</sub> 的摩尔比为 1:3 的柱化剂为研究对象, 将其混合到膨润土悬浮液中, 然后分别滴入 0, 3, 6, 9 和 12 mL 2 mol/L NaOH, 研究柱撑过程中碱的影响。图 3 所示为柱撑前驱物的 XRD 谱。

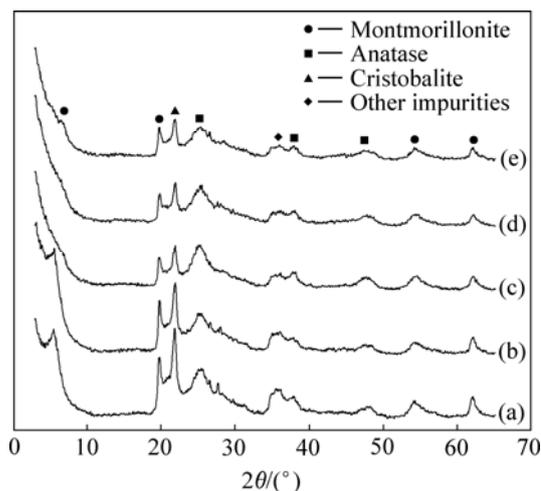


图 3 不同 2 mol/L NaOH 加量时柱撑得到的前驱物的 XRD 谱

**Fig.3** XRD patterns of precursor pillared under different amounts of 2 mol/L NaOH: (a)  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=1:3$ , 0 mL NaOH; (b)  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=1:3$ , 3 mL NaOH; (c)  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=1:3$ , 6 mL NaOH; (d)  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=1:3$ , 9 mL NaOH; (e)  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=1:3$ , 12 mL NaOH

受插层过程碱的影响,蒙脱石(001)面衍射峰强度显著下降,当碱加入量较大时(6、9和12 mL),该峰已被一些弥散的小峰所代替,同时锐钛型 TiO<sub>2</sub> 峰随碱量增加而增强,在加入 6 mL NaOH 时达到最强,此后略有削弱。这可以从以下几个方面进行解释:

1) 蒙脱石矿物端面存在许多不饱和键,且在不同的酸碱度条件下带有不同的电荷,从而决定着蒙脱石的电负性<sup>[13]</sup>。通常的情况是中性条件下不带电,酸性溶液中吸附 H<sup>+</sup>带正电,碱性溶液中吸附 OH<sup>-</sup>带负电。由此可知,柱撑中加碱量对蒙脱石的电负性有很大的影响,而电负性又与蒙脱石的分散性、离子交换能力密切相关。

2) 悬浮液中的蒙脱石以面面型、面端型和端端型等几种附聚形式存在<sup>[13]</sup>。往其中加入大量的聚合羟基钛阳离子后,蒙脱石晶层间电动电位显著下降,在碱性溶液中容易产生面面聚凝,从而影响分散性,不利于柱撑离子的插层。因此在碱量较多时进入层间的柱撑离子减少,且过多的碱破坏片层的有序结构,使得对应(001)面衍射峰矮小而弥散。

3) 碱性介质中由于蒙脱石端面带负电荷,其离子交换容量相对酸性条件下更高<sup>[13]</sup>。聚合羟基钛阳离子较多的交换吸附在硅酸盐片层的表面,从而造成锐钛峰的显著增强。当阳离子容量达到饱和后,钛阳离子不再发生交换,生成 TiO<sub>2</sub> 的量也基本不变,同时较强的碱性使 TiO<sub>2</sub> 结晶度下降。

#### 2.1.4 焙烧

上述实验中以 NaOH 与 HNO<sub>3</sub> 的摩尔比为 1:3 的柱化剂对膨润土进行插层,室温下不加入 NaOH 制备得到的柱撑前驱物记为 Precursor-a, 65 °C 下不加入 NaOH 制得的前驱物记为 Precursor-b, 室温下加入 6 mL 2mol/L NaOH 制得的前驱物记为 Precursor-c。将这些前驱物在 500 °C 下焙烧 3 h, 分别得到柱撑产物 Calcinate-a, Calcinate-b 和 Calcinate-c, 其 XRD 谱如图 4 所示。

图 4 中标出蒙脱石(001)面对应的 *d* 值, 可看出 3 种不同条件下制备得到的柱撑前驱体与钠基原土相比 *d* 值都有明显增大, 这是由于在柱化剂的制备过程中生成大体积的钛多聚阳离子, 在不同条件下这些大阳离子插层都置换出层间可交换的 Na<sup>+</sup> 等小尺寸阳离子, 从而提高层间距。与焙烧前相比, 前驱体焙烧后的 XRD 谱十分相似, 只是 *d* 值都有所下降。这说明制备得到得钛柱撑样品热稳性良好, 蒙脱石结构基本没有发生变化。而在焙烧过程中, BUKKE 等<sup>[14]</sup>认为焙烧使蒙脱石内表面与 [(TiO)<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>]<sup>n+</sup> 离子间发生脱水反应

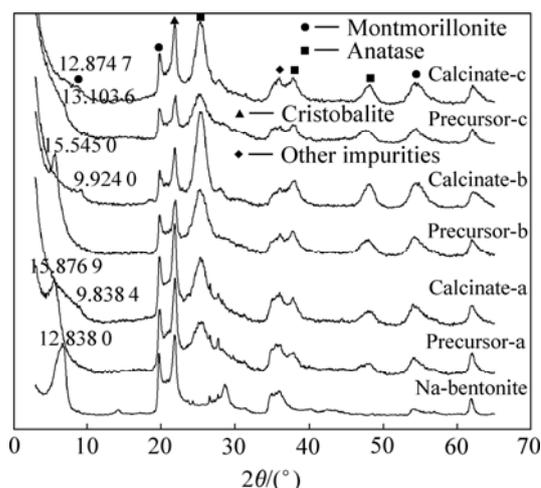


图 4 3 种不同条件下的柱撑前驱物和焙烧产物的 XRD 谱  
Fig.4 XRD patterns of pillared precursor and calcined product prepared under three different conditions: (a)  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=1:3$ , 25 °C; (b)  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=1:3$ , 65 °C; (c)  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=1:3$ , 6 mL NaOH, 25 °C



插层过程中加入一定量碱或适度提高插层温度对插层柱撑均有促进作用。3 种条件下, 以加入 6 mL NaOH 插层样 *d* 值下降最少(从 1.310 nm 降至 1.287 nm), 其次是 65 °C 插层样(从 1.554 nm 降至 0.992 nm)。在这一过程中, 钛羟基阳离子脱去了羟基和结合水, 形成比较稳定的 TiO<sub>2</sub> 柱体, 从图 4 可以看出, 衍射角为 25.3°、48°的锐钛矿衍射峰均显著增强。

## 2.2 FTIR 分析

为了进一步表征 TiO<sub>2</sub> 与膨润土的复合插层情况, 对膨润土原土、柱撑前驱物和焙烧产物进行 FTIR 分析, 结果如图 5 所示。

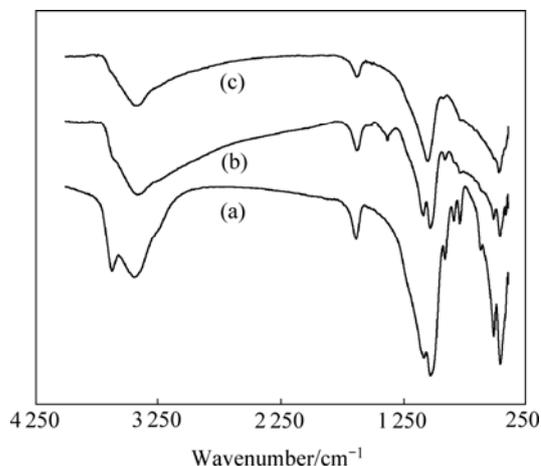


图 5 膨润土原样、柱撑前驱物和焙烧产物的 FTIR 谱  
Fig.5 FTIR patterns of three different examples: (a) Raw clays; (b) Pillared precursor; (c) Calcined product

从图 5 可知: 原土 a 的 FTIR 谱中,  $3\ 624.23\ \text{cm}^{-1}$  和  $3\ 439.16\ \text{cm}^{-1}$  处分别代表蒙脱石结构中羟基振动和层间吸附自由水伸缩振动峰,  $1\ 638.06\ \text{cm}^{-1}$  处为层间吸附水的弯曲振动峰,  $1\ 033.22\ \text{cm}^{-1}$  为四面体 Si—O—Si 的面内对称伸缩峰,  $914.79\ \text{cm}^{-1}$  处归属为 Al—O(OH)—Al 的平移振动峰<sup>[15]</sup>。在  $400\sim 600\ \text{cm}^{-1}$  之间出现两个较强峰: 其中  $518.59\ \text{cm}^{-1}$  代表 Si—O—Mg 伸缩振动,  $465.71\ \text{cm}^{-1}$  代表 Si—O—Fe 伸缩振动<sup>[16]</sup>, 由此可知, 原土的主要成分为 2:1 型的蒙脱石结构。

插层后前驱物(图 5 中曲线(b))和焙烧产物(图 5 中曲线(c))中结构羟基振动基本消失, 而吸附水振动得到一定增强, 伸缩振动分别向低波数移动 23 和  $22\ \text{cm}^{-1}$ , 弯曲振动分别平移到  $1\ 630.97$  和  $1\ 632.14\ \text{cm}^{-1}$ , 这可能是由插入的钛阳离子与层间水形成了氢键所致。曲线(b)中  $1\ 384.63\ \text{cm}^{-1}$  处出现的峰代表  $\text{NO}_3^-$  的红外  $\gamma_3$  振动, 这是由于制备柱化剂时以  $\text{HNO}_3$  作为催化剂, 插层后  $\text{NO}_3^-$  随柱化剂也进入到层间;  $500\ ^\circ\text{C}$  焙烧  $\text{NO}_3^-$  即氧化脱去, 对应曲线(c)中  $1\ 384.63\ \text{cm}^{-1}$  的振动也随之消失。由于钛离子的引入 Al—O(OH)—Al 的平移振动在曲线(b)和曲线(c)中明显减弱, 且分别向高波数平移 2 和  $18\ \text{cm}^{-1}$ 。同时 Ti 的作用导致曲线(b)和曲线(c)中 Si—O 伸缩振动分别平移至  $1\ 034.74$  和  $1\ 057.49\ \text{cm}^{-1}$  处, 强度均有所下降, 但代表 Si—O—Ti 的反对称弹性振动的  $960$  和  $976\ \text{cm}^{-1}$  处并未出现<sup>[17]</sup>。

FTIR 结果表明: 柱撑前驱物和焙烧产物的基本骨架都没有发生改变, 仍保持原来的层状结构, 膨润土中四面体 Si—O—Si 的面内伸缩振动峰和八面体层 Al—O(OH)—Al 的平移振动峰均发生变化, 这意味着蒙脱石层间域有较大改变, 柱化剂顺利进入到硅酸盐层间。但并没有发生 Ti 取代 Si 生成 Si—O—Ti 键的现象, 这表明 Ti 的存在对 Si—O—Si 产生一定影响, 但是还不足以形成 Si—O—Ti 键。

### 2.3 微观组织分析

图 6 所示为膨润土原土的 SEM 像照片。由图可知, 折叠和破碎的晶层松散地聚集在一起形成薄片。膨润土呈片状集合体结构分布, 且片层间以面—面结合的居多, 符合典型的钠基膨润土形貌特征。与原土照片相比, 膨润土结构有层剥离的现象出现, 这是因为柱撑离子进入蒙脱石层间, 撑大了层间距, 一定程度上破坏原有结构<sup>[18]</sup>。而且柱化剂中过多的酸溶解出了部分  $\text{Al}^{3+}$ , 使得表面结合情况发生改变。尽管如此, 膨润土基本的片层状集合体仍保持完好, 这些均与前面 XRD 衍射相互对应。焙烧产物的 SEM 图中膨润土出现较大的团聚颗粒, 这可能是在高温焙烧下柱撑前

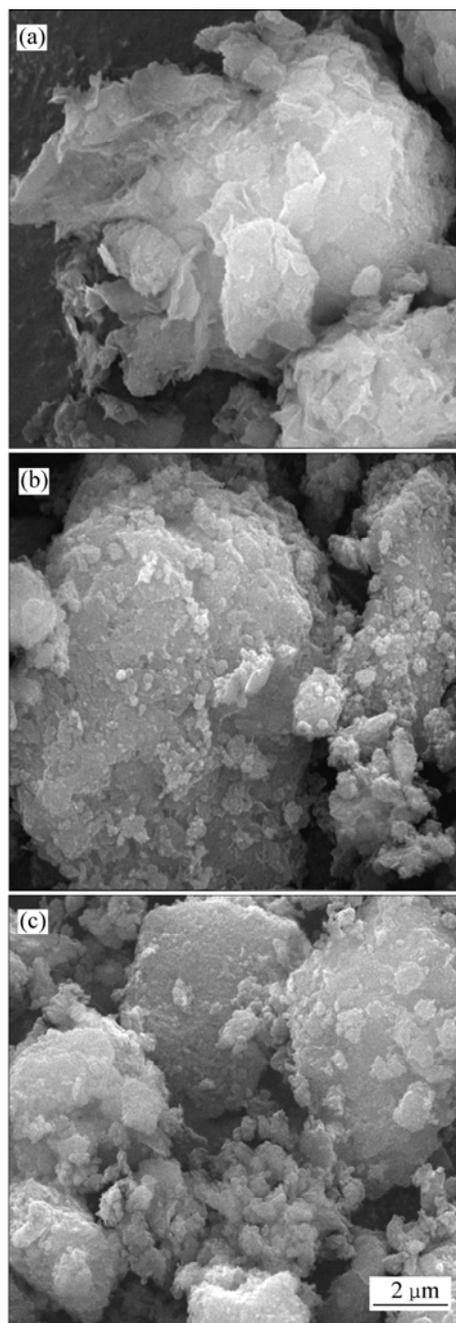


图 6 膨润土原土、柱撑前驱物和焙烧产物的 SEM 像

Fig.6 SEM images of three different examples: (a) Raw clays; (b) Pillared precursor; (c) Calcined product

驱物中的有机物迅速挥发脱出, 无机骨架没有时间均匀收缩造成<sup>[19]</sup>。

## 3 结论

1) 以钛酸丁酯和钠基膨润土为原料, 采用酸性溶胶法制备了钛柱撑前驱物, 焙烧得到焙烧产物, 二者均保持较完整的层状结构。前驱物中, 钛羟基多聚阳

离子成功插入到膨润土层间,引起了层间距的增大。焙烧后钛羟基阳离子脱去羟基和结合水形成  $\text{TiO}_2$  晶体,层间距有一定下降。

2) 柱化剂酸碱比、柱撑温度、柱撑混合液加碱量和焙烧影响了柱撑产物的结构:增大  $\text{NaOH}$  与  $\text{HNO}_3$  的摩尔比、适当提高柱撑温度以及在柱撑反应中加入适量碱,都能更好地实现插层复合,同时也有利于锐钛晶型的生长;焙烧柱撑前驱物将使得锐钛型  $\text{TiO}_2$  晶粒生长,而且插层过程中加入一定量碱或适度提高插层温度的焙烧样品结构更为稳定。

3) 在酸碱比  $n(\text{NaOH}):n(\text{HNO}_3)=1:3$ 、柱撑温度  $65\text{ }^\circ\text{C}$  和柱撑液加碱量为  $6\text{ mL } 2\text{ mol/L NaOH}$  时,可制得锐钛晶型良好、层状结构完整的柱撑产物,并可能具有较高的催化活性,有望应用光降解污染物中。

## REFERENCES

- [1] DEW V. Pillared interlayered clay materials useful as catalysts and sorbents. US 4176090[P]. 1979.
- [2] PINNAVAIA T J. Intercalated clay catalysts[J]. *Science*, 1983, 220(4595): 365–371.
- [3] SYCHEV M, SHUBINA T, ROZWADOWSKI M, SOMMEN A P B, DE BEER V H J, VAN SANTEN R A. Characterization of the microporosity of chromia and titania-pillared montmorillonites differing in the pillar density[J]. *Microporous Mesoporous Materials*, 2000, 37(12): 187–200.
- [4] 吴平霄, 叶代启, 明彩兵. 柱撑粘土矿物层间域的性质及其环境意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2002, 21(4): 228–233.  
WU Ping-xiao, YE Dai-qi, MING Cai-bing. The character of pillared clay interlayer and its environmental significance[J]. *Bull Miner Petrol Geochem*, 2002, 21(4): 228–233.
- [5] 陈金媛, 彭图治, 肖燕风. 高效二氧化钛/膨润土复合材料的制备及光催化性能研究[J]. *化学学报*, 2003, 61(8): 1311–1315.  
CHEN Jin-yuan, PENG Tu-zhi, XIAO Yan-feng. Preparation of titanium dioxide/bentonite composite material with high activity and study on its photo-catalysis[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(8): 1311–1315.
- [6] LONG R Q, YANG R T. Catalytic performance and characterization of VO<sub>2</sub>C-exchanged titania-pillared clays for selective catalytic Reduction of nitric oxide with ammonia[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 196(7): 73–85.
- [7] OOKA C, YOSHIDA H, HORIO M. Adsorptive and photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> pillared montmorillonite in degradation of endocrine disruptors having different hydrophobicity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 41: 313–321.
- [8] PERNYESZI T, DÉKÁNY I. Photocatalytic degradation of hydrocarbons by bentonite and TiO<sub>2</sub> in aqueous suspensions containing surfactants[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2004, 230: 191–199.
- [9] JAGTAP N, RAMASWAMY V. Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays[J]. *Applied Clay Science*, 2006, 33: 89–98.
- [10] SUN Zhen-shi, CHEN Ying-xu, KE Qiang, YANG Ye, YUAN Jun. Photocatalytic degradation of cationic azo dye by TiO<sub>2</sub>/bentonite nanocomposite[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 149: 169–174.
- [11] XIANG Li-qin, ZHAO Xiao-peng. Preparation of montmorillonite/titania nanocomposite and enhanced electrorheological activity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 296: 131–140.
- [12] 钱东, 闫早学, 石毛, 陈启元, 卢周广, 黄可龙, 刘咏. 溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒及其光催化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(5): 817–822.  
QIAN Dong, YAN Zao-xue, SHI Mao, CHEN Qi-yuan, LU Zhou-guang, HUANG Ke-long, LIU Yong. Sol-gel preparation and photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(5): 817–822.
- [13] 姜桂兰, 张培萍. 膨润土加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 17–20.  
JIANG Gui-lan, ZHANG Pei-ping. Processing and applying of bentonite[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 17–20.
- [14] BUKKA K, MILLER J D, SHABTAI J. FTIR study of deuterated montmorillonite structural features relevant to pillared clay stability[J]. *Clay and Clay Minerals*, 1992, 40(1): 92–102.
- [15] 叶玲, 黄继泰, 戴劲草, 肖子敬. 离子交换条件对蒙脱石表面酸性的影响[J]. *华侨大学学报(自然科学版)*, 1998, 19(4): 371–374.  
YE Lin, HUANG Ji-tai, DAI Jin-cai, XIAO Zi-jing. Effect of ion exchange condition on the surface acidity of montmorillonite[J]. *Journal of Huaqiao University (Natural Science in Chinese)*, 1998, 19(4): 371–374.
- [16] 赵杏媛, 张有瑜. 粘土矿物与粘土矿物分析[M]. 北京: 海洋出版社, 1990.  
ZHAO Xing-yuan, ZHANG You-yu. Clay mineral and analysis of clay mineral [M]. Beijing: Ocean Press, 1990.
- [17] ZHANG Y, QIANG M, LIU Z, et al. Synthesis of a large basal spacing of Ti-pillared montmorillonite[J]. *Materials Technology*, 2005, 20(1): 34–39.
- [18] 李湘祁, 汤德平, 翁国坚. TiO<sub>2</sub> 柱撑蒙脱石 X 射线衍射和扫描电镜研究[J]. *福建地质*, 2002, 22(1): 33–36.  
LI Xiang-qi, TANG De-ping, WEN Guo-jian. XRD and SEM study of TiO<sub>2</sub>-pillared montmorillonite[J]. *Geology of Fujian*, 2002, 22(1): 33–36.
- [19] SONG Shao-xian, ZHAN Yi-ming, LIU Tao, ZHANG Min. Beneficiation of montmorillonite from ores by dispersion processing[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2005, 26(3): 375–379.

(编辑 龙怀中)