复 合 材 料 学 报　　第 21 卷　第 1 期　　2 月　　2004 年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　Vol. 21　No. 1　February　2004

文章编号: 1000-3851(2004)01-0017-06

纳米孔硅铝层柱蒙脱石复合材料的制备和性能研究

周春晖, 李庆伟, 葛忠华, 李小年, 郭红强
(浙江工业大学 化工与材料学院 催化新材料研究室, 杭州 310014)

摘　要: 以蒙脱石为原料、十六烷基三甲基溴化铵和十二烷胺为结构导向剂, 直接利用正硅酸乙酯和异丙醇铝混合物为层柱前驱体, 合成了新型纳米孔径硅铝层柱蒙脱石复合材料。运用 XRD、TG、FT-IR 和 N_2 等温吸附-脱附等技术表征复合材料。结果表明: 合成材料具有大通道(层间距为 3.45 nm)、孔径较大且分布窄(平均孔径为 2.0 nm)、高比表面积(S_{BET} = 502.0 m^2/g)和高热稳定性(大于 750 ℃)。和硅层柱多孔粘土复合材料相比, 铝的掺入对孔结构和热稳定性影响较小, 但明显提高了酸性和酸强度。

关键词: 复合材料; 纳孔粘土; 蒙脱石; 合成; 催化
中图分类号: TB232; O643　　**文献标识码:** A

STUDY ON PREPARATION AND PROPERTIES OF NANOPOROUS SILICA/ALUMINA PILLARED MONTMORILLONITE COMPOSITES

ZHOU Chunhui, LI Qingwei, GE Zhonghua, LI Xiaonian, Guo Hongqiang
(Laboratory of Advanced Catalytic Materials, College of Chemical Engineering and Materials Science Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The nanoporous silica/alumina pillared montmorillonite composites were synthesized by direct hydrolysis of inorganic aluminum and silicon precursor in the gallery of layered hosts through an intragallery-templated method. Powder X-ray diffraction, TG, FT-IR and N_2 adsorption-desorption isotherms were used to characterize the synthetic Si/Al-clay composite, which was here designated SA-PMH. The results reveal that the SA-PMH exhibits basal spacing of 3.45 nm, a large BET specific area of 502.0 m^2/g, an average pore size 2.0 nm and a high thermal stability up to 750 ℃. In comparison to the silica-PMH, little change in textural porosity and thermal stability was observed, but the SA-PMH has more surface acidity and medium-strong acid sites, as confirmed by the temperature-programmed desorption of ammonia and acid-catalyzed reactivity of catechol alkylation with tert-butyl alcohol.

Key words: composites; nanoporous clays; montmorillonite; synthesis; catalysis

多孔层柱粘土材料是近 20 多年来国际上大力研究开发的一种类似分子筛的矿物纳米复合材料[1~6]。该材料经典的制备方法是利用粘土矿物的层状结构特性, 将大的有机或无机阳离子引入粘土层间, 使二维结构转化为纳米尺度上的三维多孔结构; 该类材料在催化、吸附分离、农业、生物学等领域展现出良好的应用前景[2, 3]。插层有机或无机阳离子的大小、种类不仅影响多孔粘土的层间开孔大小, 而且对材料的孔径分布和性能产生重要的作用[2~4]。1995 以来, Pinnavaia 等[5~9]相继报道了多孔粘土纳米复合材料的新合成途径, 即制备过程中包含表面活性剂-无机硅源在层间的模板导向组装[10~13]; 所得二氧化硅层柱多孔粘土复合材料(PCHs)的结构特点是孔径分布窄、孔径可调变, 孔径尺寸(1.4~

收稿日期: 2002-11-12; 收修改稿日期: 2003-02-20
基金项目: 国家自然科学基金项目(29706011); 浙江省自然科学基金项目(201057)
通讯作者: 周春晖, 博士, 主要从事粘土矿物化学和催化新材料研究　E-mail: catalysis8@yahoo.com.cn

2.2 nm)介于微孔沸石分子筛和中孔分子筛之间,克服了交联剂法或溶胶法制备多孔粘土复合材料时造成的孔径分布宽、可控性差等缺点[8~10,14]。但是,二氧化硅层柱 PCHs 材料表面总酸量较低,酸强度较弱[15]。已有研究表明:提高层柱粘土复合材料的表面总酸量和酸强度的一个重要方法是使用复合型层柱[16]。最近,Pinnavaia 等通过对硅层柱 PCHs 复合材料进行后铝化处理的方法,制备出硅铝复合型层柱多孔粘土复合材料,改善了其酸催化性能[17]。考虑到后处理过程繁琐复杂,且铝化程度存在不确定性,因此,研究以蒙脱石为起始粘土原料,经季胺盐和中性烷胺改性并共同作为层柱结构形成的模板,采用正硅酸乙酯和异丙醇铝为层柱前驱体原料,直接合成多孔硅铝层柱粘土复合材料,以期避免后铝化处理过程;并将合成的硅铝层柱蒙脱石复合材料的孔结构、热稳定性和酸催化性能等与硅 PCHs 作了比较分析。

1　实验部分

1.1　粘土原料的处理

原料采用浙江临安平山钠基蒙脱石(Montmorillonite,记作 MMT)矿粉,用蒸馏水打浆配成 5 % 的悬浮液,根据 Stokes 定律,采用静止沉降法获得粒径< 2 μm 的悬浮液,经离心分离,制得提纯后 MMT(组成为:SiO_2, 62.90 %; Al_2O_3, 19.60 %; Fe_2O_3, 3.35 %, MgO, 2.59 %; NaO, 2.06 %。CEC 值为 100 mmol/100 gMMT)。称量 2 倍于 MMT 的 CEC 摩尔数十六烷基三甲基溴化铵($C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+Br^-$, CTAB,化学纯)加入 2 % MMT 悬浮液中,在 80℃的温度下强烈搅拌反应 4 h,经分离,水洗至无 Br^-,在空气中干燥得到季铵盐离子交换的有机 MMT(记作 CTAB-MMT)。

1.2　复合材料的制备

取 CTAB-MMT、中性烷胺($C_{12}H_{25}NH_2$, DDA, C.P.,上海产)和正硅酸乙酯(TEOS,分析纯),按有机 MMT/胺/TEOS 摩尔比为 1∶20∶150 比例混合,其中加料顺序为先将胺加到 CTAB-MMT 中搅拌 30 min,再加入 TEOS 和异丙醇铝的苯溶液(正硅酸乙酸/异丙醇铝的摩尔比= 100∶1)。将有机 MMT/胺/TEOS 混合物在室温下搅拌反应 8 h 后,离心分离出固体;将固体于室温下空气中干燥、粉碎后得到半成品,再于 540 ℃焙烧 4 h,除去有机物及其分解产物,得到多孔硅铝层柱 MMT 复合材料样品(记作 SA-PMH)。除不加入异丙醇铝/苯溶液外,重复上述过程制得硅层柱 MMT 复合材料(记作 S-PMH)。取 PMH 样品在各温度下焙烧 4 h,以测试其热稳定性。

1.3　材料的表征和性能测试

XRD 分析采用荷兰 Philips 公司的 X'pert 型 X 射线衍射仪。测试条件为 Cu 靶,K_T 辐射源,管电压 40 kV,管电流 45 mA。

TG 分析采用日本岛津 Shimadzu 的 TGA-50 型热重分析仪,分析条件为:N_2 气流速 25 ml/min,升温速率 U= 10 ℃/min。表面酸强度用氨吸附后进行 TG 脱附分析得到。根据文献[18],取温度分别在 180～250 ℃、280～330 ℃和 380～500 ℃范围内的氨脱附量为弱、中、强 3 种酸性位量。

红外分析采用 Bruker VECTOR22 型红外仪,测量波数范围为 400～4000 cm^{-1},用 KBr 压制样品,KBr 在测试前经红外灯干燥,测试条件为 22 ℃,相对湿度为 50 %。

N_2 等温吸附-脱附测试采用 Micromeritics ASAP 2000 V2.02 型物理吸附仪,测试条件为液氮温度下,N_2 作为吸附分子,样品测试前在 300℃真空处理 4 h 以上。采用 BET 方程计算比表面积,样品的孔径分布用 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)法处理。

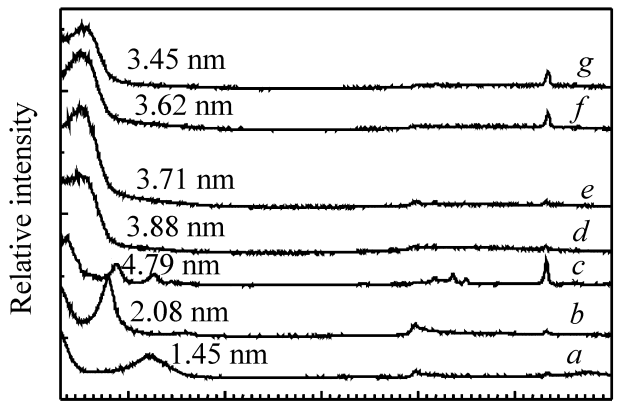
选用邻苯二酚和叔丁醇烷基化反应为探针反应,测试合成材料的酸催化性能。向配有回流冷凝管和滴液漏斗的三口烧瓶中依次加入间二甲苯溶剂、邻苯二酚、催化剂,油浴加热达反应温度后滴入叔丁醇,回流反应 8 h。反应产物用气相色谱仪分析(上海产),SE-30 毛细管柱。

2　结果与讨论

2.1　材料的孔结构

根据 IUPAC 推荐的方法,XRD 测定层间距 d_{001} 的变化和氮等温吸附测定是研究层柱粘土材料有效的基本手段[19]。图 1 是材料合成过程中各阶段样品的粉末 XRD 图谱。从图 1 中可以看出:MMT - CTAB- MMT- DDA/CTAB- MMT 过程中 d_{001} 的变化过程为 1.45 nm—2.09 nm—4.79 nm(图 1a～图 1c),说明季胺盐和中性烷胺显著地扩大层间距,从而有利于后一步无机前驱体的进入;TEOS 和异丙醇铝加入后,有机碳链在层间胶束化,无机前驱物以此作为模板并发生水解缩合作用。硅

铝前驱体经过层间水和空气干燥过程的水解作用, 形成有机-无机粘土复合材料(图 1f), d_{001}值减小至 3.62 nm。焙烧除去有机模板后, 形成硅铝复合型层柱多孔材料 SA-PMH(图 1g), 层间距 d_{001}为 3.45 nm。在制备多孔硅层柱粘土材料时, 仅有 TEOS 加入, TEOS 以有机碳链形成的胶束为模板, 发生水解缩合作用, 于空气中干燥后形成有机-无机硅层柱型粘土复合材料(图 1f), d_{001}值为 3.88 nm。和 SA-PMH 相比, 焙烧去除有机模板后的 S-PMH 材料具有相对尖锐的 d_{001}衍射峰(图 1e), 反映出材料的层状结构和片层堆积度比 SA-PMH 好, 层间距为 3.71 nm, 略高于 SA-PMH 的层间距。SA-PMH 的 d_{001}衍射峰有所宽化, 说明铝源的存在, 造成层柱结构有差异, 并使 MMT 片层解离和有序程度略有不同。



a original MMT b CTAB-MMT

c DDA/CTAB-MMT

d as-synthesized S-PMH

e S-PMH after calcinations at 540 ℃

f as-synthesized SA-PMH

g SA-PMH after calcinations at 540 ℃

图 1 多孔粘土复合材料合成中各阶段样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples at different stages during synthesis of porous clay composites

图 2 为 SA-PMH 和 S-PMH 的 N_2 等温吸附-脱附曲线及 BJH 法孔径分布曲线。根据分析结果, SA-PMH 材料的孔体积和比表面分别为 0.221 ml/g 和 502.0 m^2/g, S-PMH 材料的孔体积和比表面分别为 0.224 ml/g 和 661.6 m^2/g, 均较钠基 MMT 以及 Al_{13}阳离子支撑粘土有显著提高[20]。与 MMT 吸附等温线属于 Langmuir 型不同[1], 根据 de Boer 的吸脱附回环形状分类[21], PMH 吸附等温线属于 B 型或 B 型复合型, 即存在平行板壁的狭缝形孔, 反映出 PMH 是由 MMT 片层撑开而形成多孔材料。吸

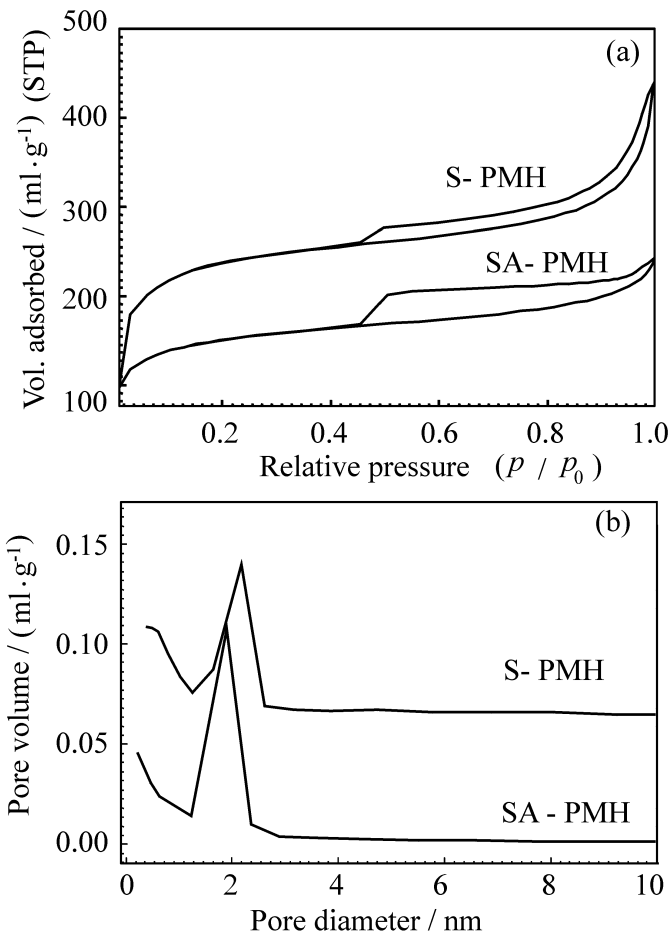
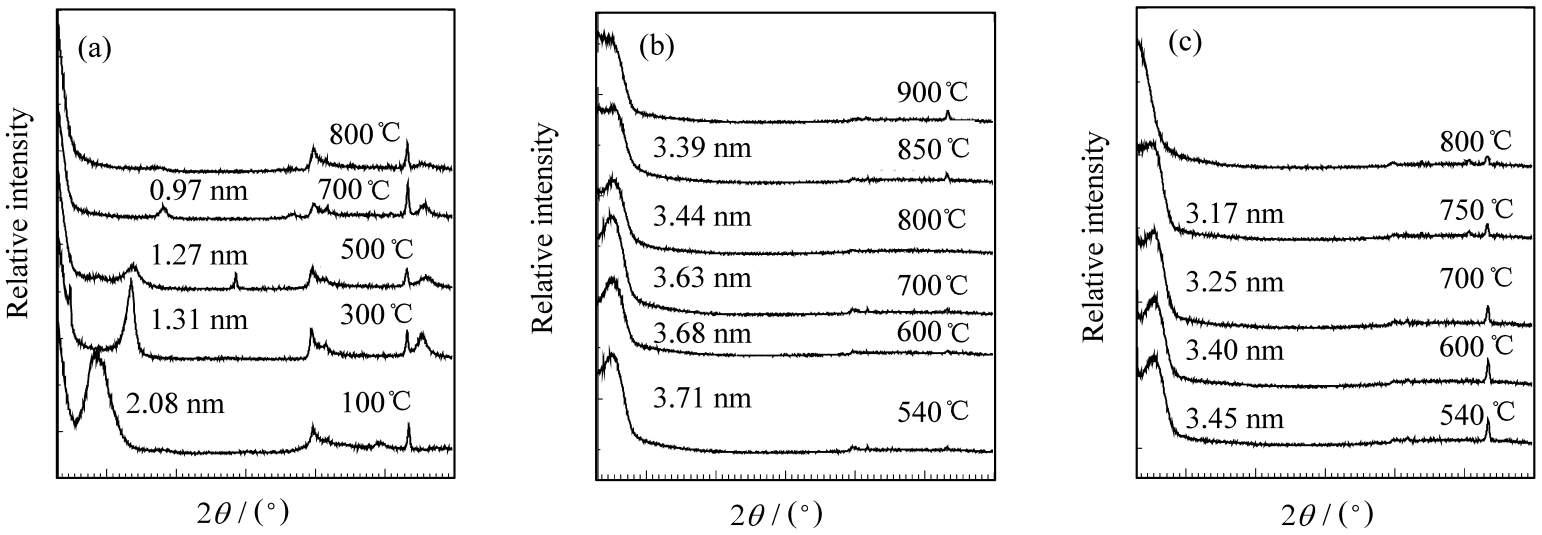


图 2 多孔粘土复合材料的氮吸脱附等温线及孔径分布

Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) for synthetic composites

附等温线在相对压力 p/p_0= 0.05～0.2 之间的吸附量增加较快, 反映出材料 2.0 nm 左右孔道被 N_2 充满, 以及材料的孔结构较均匀、孔道较为集中, 吸附等温线在相对压力 p/p_0> 0.2 后开始出现明显的平台, 反映出材料发生多层吸附和毛细孔凝聚后, 2.0 nm以下的微、小孔道已被 N_2 充满, 这一平台延续到 p/p_0> 0.50 后, 其 N_2 吸附量才又趋于上升, 说明材料由层板解离堆积而成中、大孔道很少。同时, 从图 2(a) 也可看出: 铝的加入, 造成代表中大孔吸脱附区的回环形状和 S-PMH 不同, 这可能是由于铝的加入对层板解离影响程度不同造成, 与 XRD 结果相符。从材料的孔径分布图分析, 材料的孔结构基本上为 2.0 nm 以下的小孔道, 中、大孔道几乎不存在。和制备的铝层柱粘土双峰型孔径分布[4,20]以及 MMT 弥散不规则孔径分布曲线[1]不同, 经过模板导向的层柱化形成的多孔粘土复合材料, 材料的孔径分布由弥散型转为孔径较为集中的可几分布型曲线(图 2(b))。S-PMH 和 SA-PMH 的孔径都主要集中分布在 2.1 nm 左右处, 和 XRD 测出的晶面间距 3.4～3.7 nm 扣除粘土层片 0.96 nm 的厚度后大体相符。S-PMH和SA-PMH材料的



(a) CTAB-MMT (b) S-PMH (c) SA-PMH

图 4　材料的热稳定性

Fig. 4　XRD patterns of the resulting clay composites calcined at different temperatures

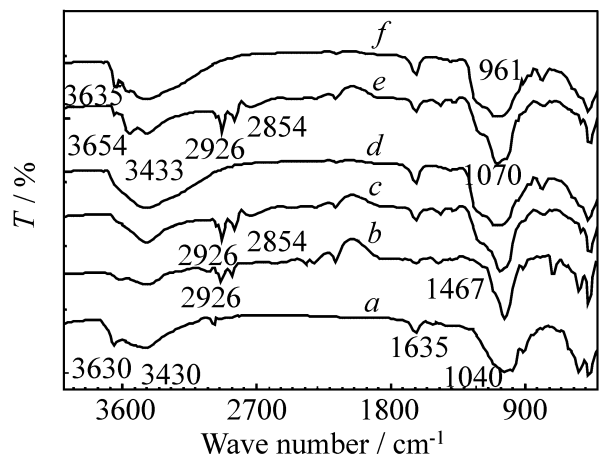
BJH 脱附平均孔径分别为 2.2 nm 和 2.0 nm, 处于 IUPAC 定义中孔范围。上述分析表明, SA-PMH 材料为具有较均一纳米级孔道的层柱型粘土复合材料。

2.2　FT-IR 分析

图 3 是材料合成过程中各阶段样品的 FT-IR 图谱。与 MMT 的相区别, 有机 MMT 在 2930～2830 cm^{-1}和 1467～1469 cm^{-1}处出现了明显的有机基团的吸收峰谱带, 这表明有机碳链插层嵌入 MMT 的层间。有机 MMT 和中性烷胺及硅铝源混合反应后, 2926 cm^{-1}左右的烷基(—CH_3, —CH_2)的特征峰增强, 证实中性烷胺亦进入层间; 高温焙烧后, 在 2930～2830 cm^{-1}和 1467 cm^{-1}左右处有机基团的吸收峰谱带消失, 证实焙烧后层间有机物完全去除。此外 MMT 和有机 MMT 的谱图在 1040 cm^{-1}处的 Si—O—Si 弯曲振动谱峰在焙烧后 PMH 中向高波数移动到 1070 cm^{-1}处, 和用凝胶分散法制备的硅层柱 MMT 结果一致[22]。在 SA-PMH 谱图上, 在 961 cm^{-1}、3635 cm^{-1}处有吸附峰, 而 S-PMH 上没有此峰, 根据相关研究[16], 可认为柱体中铝的掺杂所造成, 表明 SA-PMH 的层柱是由铝硅共同形成的。

2.3　材料的热稳定性

从不同焙烧温度下样品的 XRD 图谱上分析(图 4), 有机 MMT 和 MMT 在 700 ℃焙烧后, 层间距收缩为 0.97 nm, 高于此温度, 层结构坍塌, d_{001}衍射峰消失; S-PMH 在 800℃焙烧后, d_{001}衍射峰依然较强, 但样品的 d_{001}值减至为 3.44 nm, 可能由于层间的 SiO_2 支柱收缩[23], 从而造成层间距减小, 但层



a Na-MMT　b CTAB-MMT　c as-made S-PMH
d SA-PMH after calcination　e as-made SA-PMH
f SA-PMH after calcination

图 3　多孔粘土复合材料合成中各阶段样品的红外光谱图

Fig. 3　Infrared spectra of different clay composites

柱结构仍能保持; 经 850℃焙烧后的样品 d_{001}衍射峰逐渐宽化、消失; SA-PMH 样品经 540～750℃高温焙烧后, 仍具有较强的 d_{001}衍射峰, 说明材料具有较好的热稳定性, 也表明 TEOS/异丙醇铝在层间水解缩合形成较稳定的复合型层柱, 撑开了 MMT 相邻的层板, 扩大了层间距。对于 S-PMH 和 SA-PMH 材料, 由于合成过程中有机模板的存在, 有效地改善了层间域内柱的支撑密度与均匀分布, 因而提高了材料的热稳定性。但 XRD 结果也反映出由于铝的掺入, 使得 SA-PMH 热稳定性比纯硅柱 S-PMH 有所降低。

图 5 是未经焙烧去除层间有机物的 CTAB-MMT、S-PMH 和 SA-PMH 样品的 TG-DTG 分析曲线。结果显示, 有机 MMT 有 4 个失重阶段: 室温～110℃范围内表观水失重、150～290℃和 290～460℃十六烷基三甲基铵离子的热分解和分解产物的脱附造成的失重, 650～800℃为层板的结构变化

失重[24, 25]。SA-PMH 材料半成品中有五个失重阶段, 温度范围分别为室温～125℃、140～250℃、250～360℃、360～480℃和 750～850℃, 对应的失重百分数分别为 4.7 %、15.4 %、7.2 %、17.2 %、3.5 %;, 失重原因分别为表观水、中性胺、CTAB 分解及脱附、柱结构和层板结构变化。可见 SA-PMH 层柱材料的热稳定性可达到 750℃, 比原料 MMT 高。S-PMH 材料半成品 5 个失重阶段, 温度范围分别为室温～110℃、150～240℃、240～300 ℃、320～460 ℃和 790～900 ℃, 对应的失重百分数分别为 2.1 %、14.5 %、12.9 %、11.8 %和 1.5 %。与 SA-PMH 相比, S-PMH 相应的高温失重峰移至 790～810℃, 且失重百分数为 1.5 %, 联系 XRD 测试结果, 说明铝掺入层柱对材料的热稳定性略有影响。

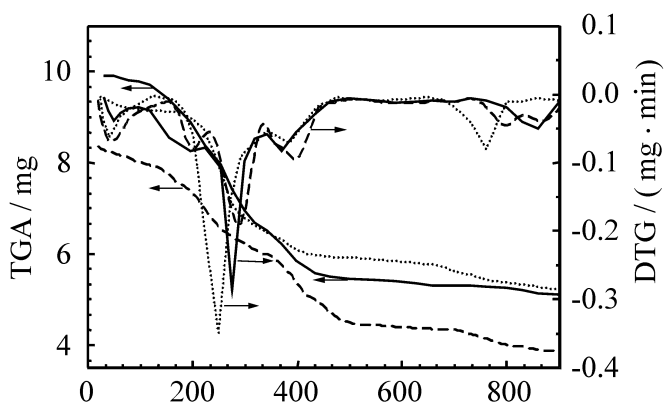


图 5 材料的热重分析曲线

Fig. 5 TG-DTG curves of CTAB-MMT(dot line)、as-synthesized S-PMH (solid line) and as-synthesized SA-PMH samples (dash line)

2.4 材料的酸性及催化性能

表 1 是多孔层柱粘土复合材料的酸性及催化性能。从表 1 可以看出: 硅铝复合型层柱 SA-PMH 材料, 酸量和强酸性位数量明显比 S-PMH 增加, 总酸量由 S-PMH 的 0.75 mmol/g 增加到 SA-PMH 的 0.87 mmol/g。已有的相关研究证实, 对酸催化的 Friedel-Crafts 反应邻苯二酚与叔丁醇烷基化生成 4-TBC 探针反应, 反应活性邻苯二酚转化率由催化剂酸性控制, 产物分布受催化剂的孔结构和酸强度影响[26]。实验结果表明: 铝的加入, 使邻苯二酚的转化率从 68.1 % 增加到 76.8 %, 同时提高了 4-TBC 的选择性, 3, 5-DTBC 的选择性降低, 结合文献[26]的研究结论, 中强酸性位有利于 4-TBC 的生成, 证实硅铝复合型层柱材料的确提高了材料的酸性, 和酸性测量结果相一致。因此, 通过硅层柱中铝的掺杂和复合化, 为层柱粘土材料酸性的增强和其在酸催化中的应用提供了可能。

表 1 多孔粘土复合材料的表面酸性和催化烷基化性能

Table 1 The acidity and catalytic performances of alkylation reaction over synthetic materials

Catalysts	S-PMH	SA-PMH
Weak acid sites[1]/ (mmol · g^{-1})	0.081	0.083
Medium acid sites/ (mmol · g^{-1})	0.572	0.630
Strong acid sites/ (mmol · g^{-1})	0.097	0.158
Catalytic activity[2]/ %	68.1	76.8
Selectivity to 4-TBC/ %	77.6	85.2
Selectivity to 3-TBC/ %	10.8	8.6
Selectivity to 3, 5-DTBC/ %	11.6	6.2

Note: 1. Determined by weight loss of ammonia (w_1)/ ammonia molecular weight / weight of catalyst sample (w_2). 2. Reaction temperature= 135℃; TBA: CAT (molar ratio) = 2 ∶ 1; solvent: m-xylene; reaction time: 8 h; catalysts: 220 mg; 4-TBC: 4-tert-butyl catechol; 3, 5-DTBC: 3, 5-di-tert-butyl catechol; 3-TBC: 3-tert-butyl catechol.

3 结 论

以蒙脱石为起始粘土原料, 并经季胺盐有机改性后, 以季胺盐碳链和中性烷胺碳链为结构导向模板, 直接将正硅酸乙酯和异丙铝混合溶液为层柱前驱体, 可以合成出硅铝复合型层柱多孔蒙脱石复合材料, 从而成功地避免了后铝化处理过程。结构表征和热稳定性试验表明, 合成材料具有大层间通道、高比表面积和较均一的纳米级孔径; 铝的掺入, 和未掺铝的硅层柱材料相比, 虽然材料热稳定性有所下降, 孔径略变小, 但有效地增加了材料的表面总酸量和酸强度, 使得该类复合材料在较大分子的酸催化反应等中具有良好的开发潜力和应用前景。

参考文献:

[1] 戴劲草, 萧子敬, 黄继泰. 多孔粘土复合材料的孔结构和孔径分布 [J]. 复合材料学报, 2001, 18(2): 18- 21.

[2] Figueras F. Pillared clays as catalysts [J]. Catal Rev Sci Eng, 1988, 30(3): 457- 499.

[3] Vaccari A. Clays and catalysis: a promising future [J]. Appl Clay Sci, 1999, 14(1): 161- 198.

[4] 葛忠华, Pinnavaia T J. 高热稳定性的铝支撑蒙脱土的制备和表征 [J]. 催化学报, 1995, 16(3): 222- 226.

[5] Galarneau A, Barodawalla A, Pinnavaia T J. Porous clay heterostructures formed by gallery-templated synthesis [J]. Nature, 1995, 374(6): 529- 531.

[6] Zhou C H, Li Q W, Ge Z H, et al. Synthesis and catalysis of

mesoporous silica-heterostrctured materials based on montmorillonite [A]. In: Feng S H, Chen J S, eds. Frontiers of solid state chemistry [C]. Singapore: World Scientific, 2002. 275-282.

[7] Kwon O Y, Park K W, Jeong S Y. Preparation of porous silica-pillared montmorillonite: simultaneous intercalation of amine-tetrathylorthosilicate into H-montmorillonite and intragallery amine-catalyzed hydrolysis of tetraethylorthosilicate [J]. Bull Korean Chem Soc, 2001, 22(7): 678- 684.

[8] Polverejan M, Liu Y, Pinnavaia T J. Mesostructured clay catalysts: a new porous clay heterostructure (PCH) derived from synthetic saponite [J]. Stud in Surf Sci Catal, 2000, 129(1): 402- 408.

[9] Zhu H Y, Ding Z, Lu C Q, et al. Molecular engineering porous clays using surfactants [J]. Appl Clay Sci, 2002, 20 (4- 5): 165- 175.

[10] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. Nature, 1992, 359: 710- 712.

[11] BeckJ S, Vartuli J C, Roth W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal template [J]. J Am Chem Soc, 1992, 114(27): 10834- 10843.

[12] Tanev P T, Pinnavaia T J. A Nature Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves [J]. Science, 1995, 267: 865-867.

[13] 周春晖, 张　波, 葛忠华, 等. 硼铝掺杂中孔分子筛 MCM-41 的合成和表征 [J]. 高校化学工程学报, 2001, 15(1): 29- 34.

[14] PolverejanM, Liu Y, Pinnavaia T J. Aluminated derivatives of porous clay heterostructures (PCH) assembled from synthetic saponite clay: properties as supermicroporous to small mesoporous acid catalysts [J]. Chem Mater, 2002, 14(10): 2283 - 2288.

[15] Galarneau A, Barodawalla A, Pinnavaia T J. Porous clay heterostructures (PCH) as acid catalysts [J]. Chem Commun, 1997, 1997(17): 1661- 1662.

[16] 孙来生, 李栋藩, 张盈珍, 等. 羟基硅铝交联粘土的酸性和反应性能 [J]. 催化学报, 1997, 26(6): 349- 352.

[17] Gil A, Gandia L M. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays [J]. Catal Rev-Sci Eng, 2000, 42(1- 2): 145- 212.

[18] Arena F, Dario R, Parmaliana A. A characterization study of the surface acidity of solid catalysts by temperature programmed methods [J]. Appl Catal A, 1998, 170(1): 127-137.

[19] Schoonheydt R A, Pinnavaia T, Lagaly G, et al. Pillared clays and pillared layered solids [J]. Pure Appl Chem, 1999, 71(12): 2367- 2371.

[20] Ge Zhonghua, Li D, Pinnavaia T J. Preparation of alumina-pillared montmorillonites with high thermal stability, regular microporosity and Lewis/Bronsted acidity [J]. Microporous Materials, 1994(3): 165- 167.

[21] De Boer J H. The Structures and Properties of Porous Materials [M]. London: Butterworth, 1958. 68.

[22] 郝玉芝, 陶龙骧, 郑禄彬. 分散法制备大孔的硅交联层柱分子筛 [J]. 催化学报, 1989, 10(4): 383- 38.

[23] Ishikawa T, Matsuda M, Yasukawa A, et al. Surface silanol groups of mesoporous silica FSM-16 [J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1996, 92(11): 1985- 1989.

[24] 武保华, 王一中, 余鼎声. 有机蒙脱土的制备与表征 [J]. 石油化工, 1999, 28(3): 153- 156.

[25] 雷　勇, 刘　锋, 江璐霞, 等. 蒙脱土聚酰亚胺纳米复合薄膜的制备 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(3): 42- 45.

[26] Yoo J W, Lee C W, Park S E, et al. Alkylation of catechol with t-butyl alcohol over acidic zeolites [J]. Appl Catal A, 1999, 187(2): 225- 232.