

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Ferrihydrite 的亚微观结构对反应活性的影响

马苗锐¹ 杨丽娟¹ 刘倩¹ 刘辉^{1,2,*} 魏雨^{1,2,*}¹ 河北师范大学化学与材料科学学院, 石家庄 050016; ² 河北省无机纳米材料重点实验室, 石家庄 050016)

摘要: 以 Fe(III) 盐为原料、NaOH 为沉淀剂、采用三种方法调控制备了 ferrihydrite, 借助 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)、差热分析(DTA)及其在稀盐酸中的溶解速率等手段对其结构进行了表征, 探讨了 ferrihydrite 的形成环境对其亚微观结构及其反应活性的影响。结果表明, 不同方法制备的 ferrihydrite 的亚微观结构不同, 恒 pH 条件下制备的 ferrihydrite 结构与 α -Fe₂O₃ 结构最为相似, 更易转化为 α -Fe₂O₃ 粒子。

关键词: Ferrihydrite; 亚微观结构; α -Fe₂O₃; 反应活性

中图分类号: O641

Effect of Ferrihydrite Sub-microstructure on Its Reactivity

MA Miao-Rui¹ YANG Li-Juan¹ LIU Qian¹ LIU Hui^{1,2,*} WEI Yu^{1,2,*}¹College of Chemistry and Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, P. R. China; ²Key Laboratory of Inorganic Nanomaterial of Hebei Province, Shijiazhuang 050016, P. R. China)

Abstract: Ferrihydrite was prepared by three procedures using Fe(III) as a raw material and NaOH as a precipitant. X-ray diffraction (XRD), infrared (IR) spectroscopy, differential thermal analysis (DTA), and kinetic dissolution in an acidic medium were employed to characterize the ferrihydrite synthesized by different methods. The effect of ferrihydrite sub-microstructure on its reactivity was investigated. The results showed that the sub-microstructure and the reactivity of ferrihydrite were related to the different preparation procedures. The structure of ferrihydrite prepared by adding Fe(III) and NaOH solutions to water simultaneously and at a constant pH is so similar to the structure of hematite that it easily transforms into hematite particles.

Key Words: Ferrihydrite; Sub-microstructure; Hematite; Reactivity

Ferrihydrite 是普遍存在于土壤、沉积物和岩石中的铁氢氧化物^[1], 在实验室很容易合成, 文献中它也被叫做无定形氢氧化铁、氢氧化铁凝胶或水合氧化铁(hydrous ferric oxide, HFO)。一般说来, 无论是自然界形成的还是实验室制备的 ferrihydrite 通常为无定形态, 它不仅具有较大的比表面积, 而且具有较高的表面化学活性, 从而使其对众多重金属离子具有较强的吸附能力, 因此在材料学、矿物学^[2]、环境化学以及土壤化学等领域, 有关 ferrihydrite 的

研究一直备受关注。在材料科学领域, 它常被用作制备 α -Fe₂O₃、Fe₃O₄ 和 α -FeOOH 等的前驱物^[3,4]; 在环境化学、地球化学以及土壤化学等领域, 作为重要的环境矿物材料, ferrihydrite 在捕集重金属、非金属及营养元素磷等方面的研究是多年来持续的研究热点^[5-7]。

Ferrihydrite 的晶化度较差, 其 X 射线衍射图谱通常表现出由其晶化度决定的 2–6 个宽峰, 平均粒径 3–5 nm^[8]。由于 ferrihydrite 微晶尺寸小(<10 nm),

Received: July 21, 2008; Revised: September 13, 2008; Published on Web: October 22, 2008.

*Corresponding authors. Email: liuhuicn@126.com, weiyu@mail.hebtu.edu.cn.

国家自然科学基金(20877021), 河北省自然科学基金(B2006000130, E2006000167), 河北师范大学博士基金和校重点基金(L2005B15, L2007z06)资助项目

其晶体结构难以确定,不同文献给出的分子式也不尽相同,如 $\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 等,其中 $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 被使用得最多.最近 Michel 等^[9]研究表明,利用不同方法制备的 ferrihydrite(2-线和 6-线 ferrihydrite)从分子层次上看具有相同的结构,并给出了理想状态下 ferrihydrite 的分子式 $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$.通过文献调研发现,多数文献中使用的 2-线 ferrihydrite 是将碱加入到 Fe(III)盐溶液中制得的^[9,10].近年来,本课题组一直从事以 ferrihydrite 为前驱物的相转化研究^[3,4],研究中发现就 2-线 ferrihydrite 而言,在 pH 5–9 的范围内,碱与 Fe(III)盐溶液的混合方式不同,制备的 ferrihydrite 的亚微观结构及其对反应活性的影响都存在显著的差异,其中以 pH 9 时最为显著.本文报道了该方面的研究成果.

1 实验

1.1 试剂与仪器

分析纯的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用去离子水配制成 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储液,并用微孔滤膜过滤除去不溶性杂质,用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液标定其浓度待用,分析纯的 NaOH 用去离子水配成 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液用作沉淀剂.

产物的 XRD 谱图用德国布鲁克公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪测定;产物的红外光谱用日本岛津 FTIR-8900 型红外光谱仪测定;产物的 TG-DTA 曲线用瑞士 Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e 型热重分析仪测定;产物的形貌用日立 H-600 型透射电镜观察.

1.2 实验方法

Ferrihydrite 的调控制备采用以下三种方法.

方法(1):用移液管准确量取一定量的 Fe^{3+} 盐溶液,加入适量去离子水,在磁力搅拌下,以 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节体系的 pH 值至 9,充分搅拌约 10 min,调节 pH 值的过程在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴中进行,以控制 ferrihydrite 的形成温度.将制备的 ferrihydrite 过滤、洗涤、室温干燥.为便于描述,该方法制备的 ferrihydrite 称为 ferrihydrite-1.

方法(2):用移液管准确量取一定量的 NaOH 溶液,在磁力搅拌下,滴加一定量的 Fe^{3+} 盐溶液,其它操作同上.该方法制备的 ferrihydrite 称为 ferrihydrite-2.

方法(3):在磁力搅拌下,将计算量的 Fe^{3+} 盐和 NaOH 溶液同时滴入一定体积的蒸馏水中,控制两

种溶液的滴加速度以维持体系的 pH 值为 9,其它同上.该方法制备的 ferrihydrite 称为 ferrihydrite-3.

动力学溶解实验:控制 pH=9, $c(\text{Fe}^{3+})=0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,采用上述三种方式制备 ferrihydrite,量取 10 mL 悬浊液置于 190 mL $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸中并进行磁力搅拌,在溶解过程中测定溶液中 Fe(III)离子浓度随时间的变化.

转化过程:将制得的反应前驱物 ferrihydrite 移入适当的反应容器中,在磁力搅拌下沸腾回流若干时间.反应完全后产物经抽滤,去离子水洗涤数次,滤饼于远红外箱中在 $70\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右烘干,研碎后密封保存.

2 结果与讨论

2.1 不同方法制备的 ferrihydrite 的 XRD 表征

图 1 为三种方法制备的 ferrihydrite 的 XRD 谱图,可以看出,三种 ferrihydrite 的晶化程度均较差,ferrihydrite-1 和 ferrihydrite-2 均只出现了两个宽而弱的衍射峰,二者应归属为 2-线 ferrihydrite.但 ferrihydrite-3 在 $2\theta=35^\circ$ 附近的衍射峰发生分裂,且在 40.8° 和 55° 出现了两个明显的衍射峰,而这四个衍射峰(图中 * 标注)恰与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 衍射峰位重合,该结果提示 ferrihydrite-3 的结构与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的结构最为接近,或者利用第三种方法制备 ferrihydrite 时已经生成了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶核,下面的实验结果将进一步证明这一点.

2.2 不同方法制备的 ferrihydrite 的 IR 表征

图 2 是三种方法制备的 ferrihydrite 的 IR 谱图.可以看出,三种方法制备的 ferrihydrite 的 IR 谱图主要在 $1300\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ 和 $500\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有区别.位于 $1300\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ 谱带处的吸收峰是

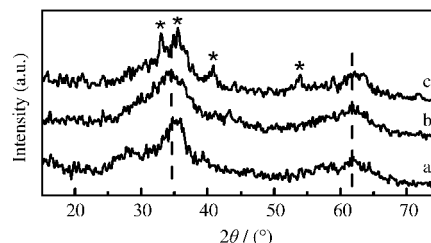


图 1 不同方法制备的 ferrihydrite 的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of ferrihydrite prepared by different methods

- (a) ferrihydrite-1: NaOH solution was added into Fe(III) solution,
(b) ferrihydrite-2: Fe(III) solution was added into NaOH solution,
(c) ferrihydrite-3: NaOH and Fe(III) solutions were added into water simultaneously.

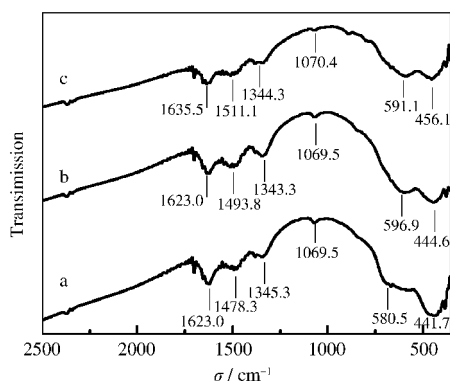


图2 不同方法制备的 ferrihydrite 的 IR 谱图
Fig.2 IR spectra of ferrihydrite prepared by different methods

(a) ferrihydrite-1, (b) ferrihydrite-2, (c) ferrihydrite-3

产物中结构—OH 基和吸附水中—OH 基的特征吸收^[11], 500–600 cm^{-1} 谱带处的吸收峰是低晶度水合氧化铁的特征峰^[12]. ferrihydrite-1、ferrihydrite-2 和 ferrihydrite-3 在 1300–1600 cm^{-1} 处均表现出三个明显的吸收峰, ferrihydrite-3 IR 吸收峰相对较弱. 由于 ferrihydrite 对空气中的 CO_2 很敏感^[13], 有文献报道, 1478.3、1345.3 和 1069.5 cm^{-1} 处吸收峰归因于样品中含有碳酸盐, CO_3^{2-} 阴离子具有 D_{3h} 对称性结构, 1069、889 和 1345 cm^{-1} 处吸收峰是由三种不同振动模式(对称伸缩振动、面外弯曲振动和非对称伸缩振动)引起的^[14]. 在 pH=9 弱碱性环境下 ferrihydrite 易于吸收 CO_2 , IR 图谱中此处吸收峰的差异反映了不同亚微观结构的 ferrihydrite 吸收 CO_2 的能力不同. 在 500–600 cm^{-1} 范围内三种 ferrihydrite 均表现出两个吸收峰, 其差别较为明显. ferrihydrite-1 在 441.7 cm^{-1} 处吸收峰较强, 580.5 cm^{-1} 处吸收较弱, 从 ferrihydrite-1 \rightarrow ferrihydrite-2 \rightarrow ferrihydrite-3, 580.5 cm^{-1} 处吸收峰逐渐增强, 441.7 cm^{-1} 处吸收峰逐渐减

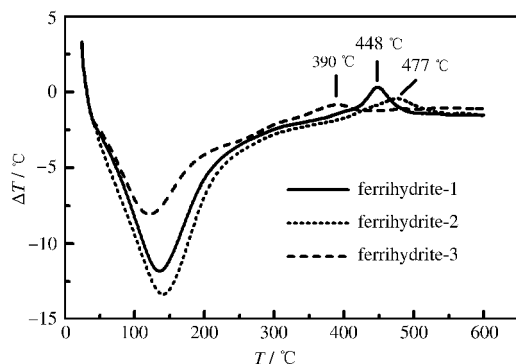
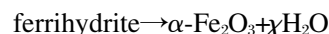


图3 不同方式制备 ferrihydrite 的 DTA 曲线
Fig.3 DTA curves of ferrihydrite prepared by different methods

弱, 且向高波数方向移动. 以上差异从某种程度上反映了样品的晶化程度、颗粒的聚集方式等对吸收峰的位置、相对强度和宽化程度的影响. 其中, ferrihydrite-3 在 500–600 cm^{-1} 谱带处的吸收峰的位置与相对强度和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在此波数的峰位最为接近, 该结果进一步提示 ferrihydrite-3 的亚微观结构与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 更相似.

2.3 不同方法制备的 ferrihydrite 的 DTA 分析

图 3 是三种方法制备的 ferrihydrite 的 DTA 曲线. 可以看出, 三种 ferrihydrite 在 100–150 $^{\circ}\text{C}$ 范围内有一个吸热峰, 在 350–500 $^{\circ}\text{C}$ 范围内出现放热峰. 低温 100–150 $^{\circ}\text{C}$ 附近的吸热峰归因于 ferrihydrite 表面吸附水分的蒸发; 350–500 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的放热峰标志着 ferrihydrite 向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的转化^[15]. 由图 3 可以看出不同亚微观结构的 ferrihydrite 的转化温度不同, ferrihydrite-1 转化温度在 448 $^{\circ}\text{C}$ 附近, ferrihydrite-2 转化温度升高至 477 $^{\circ}\text{C}$, 而 ferrihydrite-3 放热峰在 390 $^{\circ}\text{C}$ 附近. 转化温度的高低从某种程度上反映了转化的难易. 上述结果表明, ferrihydrite-3 更易转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 由 ferrihydrite 热转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 经历的是由 Fe-OH-Fe 到 Fe-O-Fe 的转变过程, 在此过程中晶体结构发生变化. 反应式为



反应过程能量释放的多少与峰面积成正比, 图 3 中三个放热峰的面积比约为 $A_{\text{ferrihydrite-3}}:A_{\text{ferrihydrite-2}}:A_{\text{ferrihydrite-1}}=1:2.52:4.13$, 该结果说明三种 ferrihydrite 聚集体在转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的过程中脱去结构—OH 基团的多少存在差异, 也即三种 ferrihydrite 聚集体内部亚微观结构有差异. 其中, ferrihydrite-3 脱去结构—OH 基团最少, 最易转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 该结果进一步支持了上面的结论.

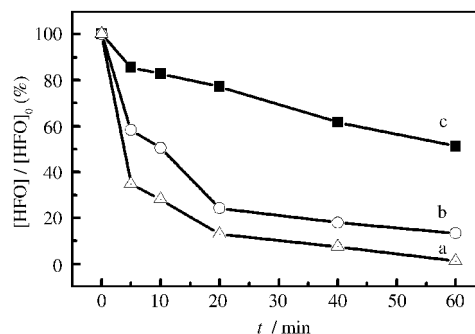


图4 不同方法制备的 ferrihydrite 的溶解曲线
Fig.4 Dissolution velocity of ferrihydrite prepared by different methods

(a) ferrihydrite-1, (b) ferrihydrite-2, (c) ferrihydrite-3;
HFO: hydrous ferric oxide

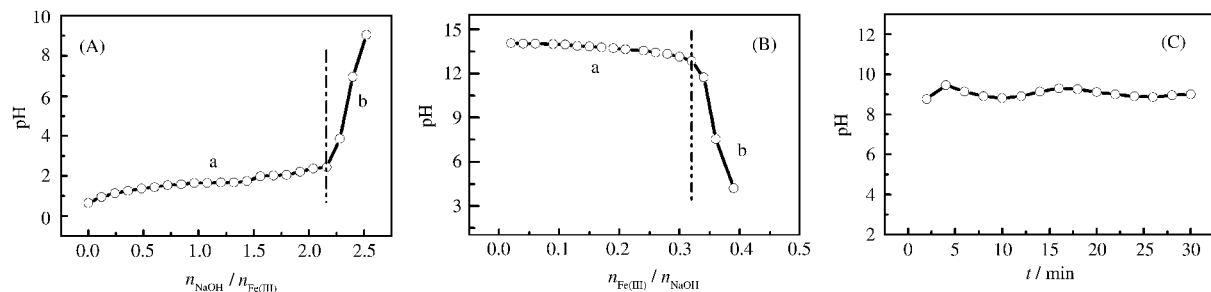


图5 三种 ferrihydrite 制备过程中 pH 变化曲线

Fig.5 Curves of pH versus (A) $n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Fe(III)}}$, (B) $n_{\text{Fe(III)}}/n_{\text{NaOH}}$ and (C) time during the preparation process of ferrihydrite (A) ferrihydrite-1, (B) ferrihydrite-2, (C) ferrihydrite-3

2.4 不同方法制备的 ferrihydrite 在稀盐酸中的溶解速率

三种方式制备的 ferrihydrite 在稀盐酸中的溶解曲线如图 4 所示. 从图 4 中可以看出, 起初 ferrihydrite-1 和 ferrihydrite-2 溶解速率都较快, 搅拌 20 min 时有 13% 左右的 ferrihydrite-1 剩余, ferrihydrite-2 也仅有 24% 左右未溶解, 随时间的延长, 其溶解速率趋于平缓. ferrihydrite-3 溶解速率明显较慢, 搅拌 20 min 仅有 23% ferrihydrite 溶解, 1 h 后仍有 50% 左右 ferrihydrite-3 未溶解. 结果表明, 不同方法制备的 ferrihydrite 在相同浓度稀酸中的溶解速率不同, 从 ferrihydrite-1 → ferrihydrite-2 → ferrihydrite-3, 其溶解速率逐渐减小. 从影响溶解速率的因素分析, ferrihydrite 的微结构、晶化程度以及颗粒和聚集体大小均会影响其溶解速率. 文献报道 ferrihydrite 平均粒径只有 3–5 nm^[6], 因此, 就单个 ferrihydrite 粒子而言, 粒子大小的测定非常困难, 我们推测前两种原因应该是影响溶解速率的主要因素(后面的实验结果将进一步证实该推测). 一方面, 由图 1c 可知, ferrihydrite-3 的衍射峰在 35° 附近发生分裂, 且有四个衍射峰恰与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的衍射峰重合, 很可能表明 ferrihydrite-3 中已经形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶核, 而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的溶解性远小于 ferrihydrite 的溶解性^[16], 因此, ferrihydrite-3 的溶解速率最慢; 另一方面, 三种 ferrihydrite 中, ferrihydrite-3 的晶化程度最高(图 1), 致使在相同条件下溶解最为困难.

2.5 三种 ferrihydrite 形成条件分析

图 5 是三种 ferrihydrite 制备过程中 pH 的变化曲线. 当用方法(1)制备 ferrihydrite 时, 由于 Fe(III) 盐溶液初始 pH 较小, 缓冲容量较大, 致使体系的 pH 变化不大(图 5(A)的 a 阶段); 当 $n_{\text{OH}}/n_{\text{Fe(III)}}$ 摩尔比到达 2.2 左右时, 由于体系的缓冲容量变小, 加入少量 NaOH 溶液, 体系 pH 迅速升高(图 5(A)的 b 阶段).

用方法(2)制备 ferrihydrite 时, 刚好与方法(1)相反, ferrihydrite 先由强碱性环境形成, 然后过渡到中性, pH 曲线也经历了由平缓到突变两个阶段(图 5(B)的 a 和 b 阶段), 这样形成的 ferrihydrite 聚集体的内部和外围结构必然存在较大差异. 而采用方法(3)制备 ferrihydrite 时(图 5(C)), 由于碱溶液和 Fe(III) 盐溶液同时滴入水中, 在磁力搅拌下, 滴入的高浓度的碱和 Fe(III) 盐溶液瞬时被稀释, ferrihydrite 是由较低浓度的碱和 Fe(III) 盐溶液中中和而成, 通过调节两种溶液的滴加速度, 可以控制 ferrihydrite 始终在某一个 pH 附近形成, 因此生成的 ferrihydrite-3 聚集体较为均匀.

2.6 不同方法制备的 ferrihydrite 的反应活性

图 6、图 7 分别是三种方法制备的 ferrihydrite 在沸腾回流条件下转化产物的 XRD 谱图和 TEM 照片. 由图 6 可知, 三种 ferrihydrite 在沸腾回流条件下均可转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 但它们的反应活性差异很大. ferrihydrite-1 不仅转化时间长(39 h 尚未完全转化), 而且得到的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒大小不均匀(图 7a); ferrihydrite-2 和 ferrihydrite-3 在很短时间既可得

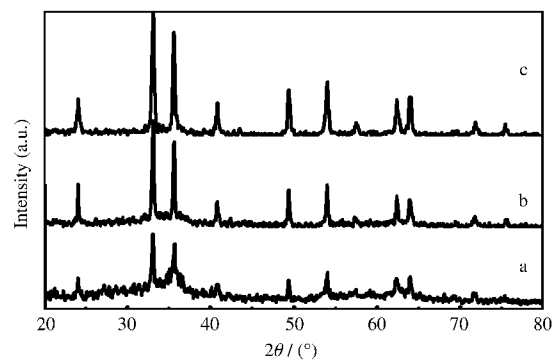


图6 Ferrihydrite 相转化产物的 XRD 谱图

Fig.6 XRD patterns of the products prepared by different methods

(a) ferrihydrite-1, 39 h; (b) ferrihydrite-2, 2 h; (c) ferrihydrite-3, 1 h

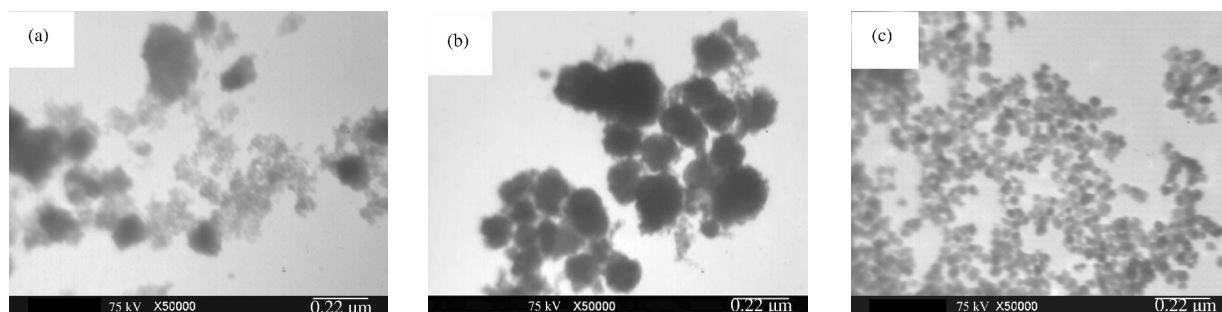


图 7 不同方法制备的 ferrihydrite 转化产物的 TEM 照片

Fig.7 TEM images of α -Fe₂O₃ obtained from ferrihydrite prepared by different methods

(a) ferrihydrite-1, 39 h; (b) ferrihydrite-2, 2 h; (c) ferrihydrite-3, 1 h

到大量的球形 α -Fe₂O₃ 粒子(图 7b、图 7c), 但 TEM 照片表明, 由 ferrihydrite-2 转化得到的 α -Fe₂O₃ 微粒大小不均且颗粒表面不光滑(图 7b); ferrihydrite-3 只需要短短 1 h 即可完成相转化过程, 不仅产物颗粒大小均一而且在相同浓度和初始 pH 下, 其产物的粒径明显小于前两者. 研究表明^[3,4], pH=9 时, ferrihydrite 转化为 α -Fe₂O₃ 主要经历的是聚集体内部的结构重整(又称溶液中的固相转化), Schwertmann 等^[17]发现固相转化时 ferrihydrite 聚集体大的形成 α -Fe₂O₃ 的颗粒大, ferrihydrite 聚集体小的形成 α -Fe₂O₃ 的颗粒小. 当用不同混合方式制备 ferrihydrite 时, 由于凝胶形成的 pH 环境不同, 形成的聚集体大小亦不同, 最终导致产物的颗粒大小不同. 该结果进一步支持了图 4 中得到的结论. 即尽管 ferrihydrite-3 形成的聚集体最小, 但在溶解速率实验(图 4)中, ferrihydrite-3 的溶解速率不是最大而是最小, 说明 ferrihydrite 聚集体大小并不是影响溶解速率的主要原因. 综合图 1-4 的结果不难推测, 影响三种 ferrihydrite 反应活性的因素主要来自于它们在亚微观结构的差异. 三种 ferrihydrite 中, ferrihydrite-3 的结构与 α -Fe₂O₃ 的结构最为相似, 在相同条件下转化为 α -Fe₂O₃ 也最为容易.

3 结论

研究了 pH=9 条件下不同混合方式制备的 ferrihydrite 的亚微观结构及反应活性, 结果表明, 不同混合方式制备的 ferrihydrite 其亚微观结构不同, 转化为 α -Fe₂O₃ 的速率不同, 产物的粒径不同. ferrihydrite-3 结构与 α -Fe₂O₃ 结构最为相似, 相转化为 α -Fe₂O₃ 的时间最短且颗粒大小均匀, 因此利用方法(3)制备纳米 α -Fe₂O₃ 粒子是一种操作简单、节

能、快速的合成方法.

References

- 1 Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The iron oxides*. 2nd ed. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003; 6, 335
- 2 Sun, Z. Y.; Huang, J. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(2): 172 [孙振亚, 黄江波. 物理化学学报, **2006**, **22**(2): 172]
- 3 Liu, H.; Wei, Y.; Li, P.; Zhang, Y. F.; Sun, Y. H. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**, **102**: 1
- 4 Liu, H.; Wei, Y.; Sun, Y. H. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, **226**: 135
- 5 Beinum, W. V.; Hofmann, A.; Meeussen, J. C. L.; Kretschmar, R. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2005**, **283**(1): 18
- 6 Liu, G.; Debnath, S.; Paul, K. W.; Han, W. Q.; Hausner, D. B.; Hosein, H. A.; Michel, F. M.; Parise, J. B.; Sparks, D. L.; Strongin, D. R. *Langmuir*, **2006**, **22**: 9313
- 7 Yu, W. H.; Liu, C. Q. *Earth Environ.*, **2004**, **32**(3-4): 88 [于文辉, 刘从强. 地球与环境, **2004**, **32**(3-4): 88]
- 8 Eggleton, R. A.; Fitzpatrick, R. W. *Clays Clay Min.*, **1988**, **36**: 111
- 9 Michel, F. M.; Ehm, L.; Han, W. Q.; Antao, S. M.; Lee, P. L.; Chupas, P. J.; Liu, G.; Strongin, D. R.; Schoonen, M. A. A.; Phillips, B. L.; Parise, J. B. *Science*, **2007**, **316**: 1726
- 10 Michel, F. M.; Ehm, L.; Liu, G.; Han, W. Q.; Antao, S. M.; Chupas, P. J.; Lee, P. L.; Knorr, K.; Eulert, H.; Kim, J.; Grey, C. P.; Celestian, A. J.; Gillow, J.; Schoonen, M. A. A.; Strongin, D. R.; Parise, J. B. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**: 1489
- 11 Tian, B. Z.; Tang, H. X. *Environ. Chem.*, **1990**, **9**(6): 70 [田宝珍, 汤鸿霄. 环境化学, **1990**, **9**(6): 70]
- 12 Music, S.; Gotic, M.; Popovic, S. *J. Mater. Sci.*, **1993**, **28**: 5744
- 13 Ristic, M.; de Grave, E.; Music, S.; Popovic, S.; Orehovec, Z. *J. Mol. Struct.*, **2007**, **834-836**: 454
- 14 Su, C.; Suarez, D. L. *Clay Min.*, **1992**, **29**: 814
- 15 Towe, K. M.; Bradley, W. F. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1967**, **24**: 384
- 16 Flynn, C. M. *J. Chem. Rev.*, **1984**, **84**: 31
- 17 Schwertmann, U.; Friedl, J.; Stanjek, H. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1999**, **209**: 215