

战略性非金属矿产

# 凹凸棒石的资源及应用研究进展\*

吕国诚, 廖立兵, 饶文秀, 刘显灏

中国地质大学(北京) 材料科学与工程学院, 非金属矿物与固废材料化利用北京市重点实验室, 北京 100083

中图分类号: TD973+.1; TB34; P578.94 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2019)06-0112-09  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.06.016

**摘要** 凹凸棒石为链层状结构矿物, 具有纳米棒状晶体形貌以及规整的一维纳米孔道, 由于其特殊的结构和性质而被广泛应用。简介了凹凸棒石的成分、结构、性能特点和资源分布情况, 综述了近十年凹凸棒石在吸附、储能、胶体材料、载体材料、充填材料、生物医药、农业生产方面的应用研究进展。对凹凸棒石未来应用研究方向作出了展望。

**关键词** 凹凸棒石; 资源; 应用; 综述; 展望

## 1 凹凸棒石简介

凹凸棒石 (Attapulgite, ATP), 又名坡缕石 (Palygorskite), 是一种 2:1 型链层状结构含水镁铝硅酸盐矿物 (图 1)。凹凸棒石是一种少有的天然一维纳米材料<sup>[1]</sup>, 晶体呈针状、棒状或纤维状。因为类质同象替代作用, 凹凸棒石的化学成分除 Si、Mg、Al 外, 还可含一定量 Ca、K、Na、Ti、Fe 等元素<sup>[2]</sup>。棒晶平行聚集成棒晶束, 棒晶束与棒晶束又结合成更大的聚集体。晶体内部含有大量平行于晶体延伸方向的一维规整孔道 (图 1), 通道内充填着沸石水和结晶水, 晶体表面带有硅羟基 (Si-OH) 和一些带负电的基团<sup>[3]</sup>。由于其特殊的成分、链层状晶体结构和纤维状形貌, 凹凸棒石具有良好的吸附、催化、脱色、热稳定及胶体等性能。凹凸棒石是在富镁硅铝的弱碱性水溶液中, 一定条件下通过内生、变质热液或者是沉积、风化淋漓形成, 其中以沉积作用最为主要<sup>[4]</sup>。凹凸棒石在矿物学、材料科学、土壤科学以及环境科学等诸多领域都受到了高度的关注, 是一种具有广泛应用前景的非金属矿物。

## 2 资源概况

工业意义的凹凸棒石矿床主要分布于中国、美

国、西班牙、法国、土耳其、澳大利亚等国, 其中凹凸棒石在中国的储量占 60%<sup>[6]</sup>。

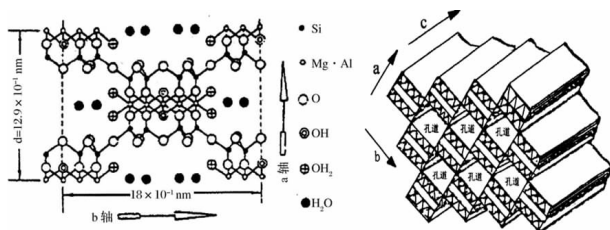


图 1 凹凸棒石晶体结构示意图<sup>[5]</sup>

Fig. 1 Crystal structure diagram of attapulgite<sup>[5]</sup>

### 2.1 国外资源概况

国外凹凸棒石黏土探明储量约为 4000 多万 t, 凹凸棒石矿床主要形成于整个白垩纪和第三纪。美国的凹凸棒石矿床主要分布在佐治亚州与佛罗里达州的边境地区, 该地区矿床形成于半咸水泻湖和潮汐环境, 属于典型的陆相矿床。佛罗里达州为富凹凸棒石的漂白土矿床, 而佐治亚州北部漂白土中的凹凸棒石含量较低, 蒙脱石含量较多, 表现为含凹凸棒石的膨润土<sup>[7]</sup>。另外, 在其他 11 个州也分布有约 29 个矿点。位于西班牙西部的托雷洪盆地是西班牙主要的凹凸

\* 收稿日期: 2019-11-04

基金项目: 国家自然科学基金重点基金 (41831288)

作者简介: 吕国诚, 教授, 博士生导师, 研究方向为矿物材料。E-mail: guochenglv@cugb.edu.cn。

通信作者: 廖立兵, 教授, 博士生导师, 研究方向为矿物材料。E-mail: clayl@cugb.edu.cn。

棒石产地,属于典型的湖相沉积型矿床,无论是从规模、质量,还是历史、经济意义来说,各个方面均闻名于世。除此之外,位于塞维利亚省西南部的莱夫里哈凹凸棒石矿床,靠近瓜达尔基维尔河的入海口,形成于海洋向陆地变化的过度沉积环境下,是西班牙第二大凹凸棒石产地。法国的主要凹凸棒石产地是博胡-罗滨矿床,位于奎索伊渐新世盆地的北部,是直接沉积形成于浅海、边缘海或靠近热带且风化强烈的湖泊中的。土耳其的主要凹凸棒石产地位于安纳托利亚高原上的厄斯基色希尔地区,伴有规模较大的海泡石矿。澳大利亚的凹凸棒石资源非常丰富,已在五个州发现了具有较高经济价值的凹凸棒石矿床或矿点,其中以西澳大利亚省的莱克内拉梅恩凹凸棒石矿床规模最大,整个矿床长达 23 km,宽 5 km,矿层厚约 4~9 m,为澳大利亚主要的凹凸棒石产地<sup>[8]</sup>。

## 2.2 国内资源概况

我国的凹凸棒石资源储量约占全球储量的 60%,约为 6 000 多万 t,属优势非金属矿产,是非常重要的战略资源,主要分布在苏皖地区、西北及中部的一些地区。

苏皖交界处的明光、来安、盱眙以及六合等县区是我国凹凸棒石最为重要的矿带<sup>[9]</sup>,目前,苏皖地区凹凸棒石资源丰富<sup>[10]</sup>,产量最多的是江苏和安徽两省<sup>[11]</sup>。江苏盱眙以及六合地区矿产呈水平层状,大小矿点有 30 余处,其中以盱眙的龙山、雍小山和六合的小盘山规模较大,质量较好。该地区矿层为第三系玄武质火山沉积岩系,产于玄武岩夹层中,为火山-沉积型矿床,矿层稳定,规模较大,出露地表<sup>[12]</sup>,厚度一般为数米,最厚可达 10 m 以上,沿水平方向延展,长、宽分别可达数百米甚至上千米。明光官山及盱眙龙山的凹凸棒石为河湖相碎屑沉积型,以单斜晶系为主,品位与白度较高。盱眙龙山凹凸棒石的类质同象替代现象较少,结晶度较低,晶粒径较小,显微形态呈絮状团聚体。相比之下,明光官山的凹凸棒石结构中类质同象现象突出,结晶度较高,晶粒径大,电子显微镜下呈短柱状团聚体<sup>[13]</sup>。这两个地区的凹凸棒石都有较好的脱色吸附性能,可广泛应用于农业、环境治理行业等。

河西走廊的甘肃临泽县也是我国非常重要的凹凸棒石矿带,主要为含较多白云石的碳酸盐型凹凸棒石矿,品位较低,为富镁碱性介质中结晶析出的沉积型矿床。该地区所产凹凸棒石富含动植物所需的 19 种微量元素,其中碘、铯、锶、硼等元素的含量较为突出<sup>[14]</sup>,被广泛应用于土壤改良、修复、畜牧业饲料添加

剂等。凹凸棒石在内蒙古杭锦旗地区也有大量分布,主要是低品位凹凸棒石矿床。

河南南阳盆地中发现了富含白云石的凹凸棒石矿带,位于东秦岭褶皱带中部,南阳盆地凹陷的北西部边缘,矿体呈层状,矿石矿物以白云石为主,其次是凹凸棒石、石英和蒙脱石,但下部矿层中凹凸棒石和蒙脱石的含量相对增加,并存在凹凸棒石和蒙脱石相对富有的层位。该地区白云质凹凸棒石有非常好的补强性能,适合用作塑料、橡胶的填料,尤其是作聚氯乙烯的填料<sup>[15]</sup>。湖北随州境内也分布有凹凸棒石矿床,主要产于隐晶质白云岩中,伴生白云石、石英、褐铁矿等矿物,该矿区凹凸棒石大多是由白云石风化蚀变而成<sup>[16]</sup>。国内其他地区也有零散的凹凸棒石矿区,各矿点资源各有特色。

由上述可知,全世界凹凸棒石资源丰富,但其中 50%~60% 位于中国,而且我国苏皖交界的凹凸棒石品位高。因此,凹凸棒石是我国优势、特色非金属矿产资源。

## 3 凹凸棒石的应用研究进展

### 3.1 基于凹凸棒石的高效吸附材料研究

凹凸棒石具有类似沸石的纳米孔道,富含沸石水、结构水、配位水,表面富含 Si-OH 羟基,比表面积大,因此凹凸棒石具有优异的吸附性能,可用于制备吸附材料。目前研究主要集中于凹凸棒石对重金属离子、霉菌毒素及其它污染物的吸附<sup>[17]</sup>。

#### 3.1.1 重金属吸附材料

凹凸棒石作为一种重要的吸附材料,已广泛应用于土壤、多金属矿产废水、工业污水、多金属矿山尾矿渗滤液中重金属离子的吸附<sup>[18]</sup>。

王昭等<sup>[19]</sup>研究了凹凸棒石对 Pb(II) 模拟水溶液的吸附行为,研究表明 Pb(II) 在不同 pH 值条件下以不同形式与凹凸棒石表面络合,且 pH=6 时发生可逆的吸附解吸现象。傅正强等<sup>[20]</sup>发现凹凸棒石吸附 Cd(II) 是一个复杂的过程,主要以物理吸附为主,除此以外还有表面离子交换、络合、静电吸附等。谢晶晶等<sup>[21-22]</sup>研究了凹凸棒石对 Zn(II)、Ni(II) 的长期吸附机制,前期快速吸附形成水解沉淀,后期凹凸棒石溶解生成氢氧化物缓慢吸附。目前关于凹凸棒石对重金属的吸附已有大量的研究,但多元重金属共存体系、长周期条件下凹凸棒石对各重金属的表面作用机制、竞争吸附机制尚缺乏深入探讨。

很多学者采用改性方法来提高凹凸棒石对重金

属的吸附容量。常见的改性方法有热改性、酸改性、碱改性和有机改性。王文已等<sup>[23]</sup>对凹凸棒石进行适当的热处理,提高了凹凸棒石的比表面积,调节了孔径分布。彭书传等<sup>[24]</sup>、张媛等<sup>[25]</sup>发现酸改性凹凸棒石的表面酸活性位点、阳离子交换容量显著提高。王文波等<sup>[26]</sup>发现在水热条件下碱改性凹凸棒石以及杂质矿物可提高比表面积,更利于重金属吸附。Ntuli等<sup>[27]</sup>将热改性凹凸棒石用于吸附酸性矿山废水中的重金属离子,对  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  吸附率可达 99%。徐惠等<sup>[28]</sup>发现聚苯胺/凹凸棒石纳米复合材料对 Cr(VI) 和 Cu(II) 共存体系产生化学吸附和离子交换反应,物料配比为 1:1 时吸附效率可达 85% 以上。Wang 等<sup>[29]</sup>采用海藻酸钠改性凹凸棒石,制备了可回收的稳定高效吸附剂,其对 Cu(II)、Cd(II) 的吸附容量分别可达 119 mg/g、160 mg/g。王冰鑫等<sup>[30]</sup>发现凹凸棒石采用阳离子表面活性剂进行有机改性后,复合材料的亲水-亲油性明显增强。

为进一步提高凹凸棒石对污染物的去除效果,负载活性组分的方法受到广泛关注。廖立兵课题组<sup>[31]</sup>在凹凸棒石上负载纳米零价铁,制备了纳米零价铁/凹凸棒石复合材料,大幅提高了其对污染物的去除效果。王爱勤课题组<sup>[32]</sup>利用凹凸棒石负载活性炭,通过沉淀、吸附、络合等方法对土壤重金属污染物进行了原位固化修复,为解决低品位凹凸棒石市场应用提供了一条极具潜力的渠道。

### 3.1.2 霉菌毒素吸附材料

霉菌毒素源于动物饲料霉变,具有极强的生殖毒性,动物食用可致癌、致畸变,可通过食物链富集作用在人体内积累,严重影响人体健康。

梁晓维等<sup>[33]</sup>研究了凹凸棒石对黄曲霉毒素的吸附性能,其吸附率可达 90%,但对玉米赤霉烯酮吸附率低于 10%,具有明显的选择吸附现象,且存在解吸现象。王爱勤课题组进行了采用凹凸棒石基复合材料去除霉菌毒素的研究,通过酸改性、去除杂质矿物、与酸活化活性炭复合、有机酸盐活化、表面活性剂调控等提高抗菌性能<sup>[34-36]</sup>。此外以表面活性剂进行有机改性的凹凸棒石,可作为玉米赤霉烯酮吸附剂<sup>[37]</sup>;加入氨基酸络合物改性凹凸棒石,可用于吸附呕吐毒素<sup>[38]</sup>。

凹凸棒石霉菌毒素吸附剂可以快速有效地处理饲料中霉菌毒素的污染问题,还可改善其抗菌性能,提供动物所需要的营养组分和氨基酸大分子物质,但其作用机制、界面过程缺少深入研究。

### 3.1.3 其它污染物吸附材料

氨氮、磷是水体藻类生物汲取营养的重要物质,生活污水的排放与农村磷肥的大量使用使水体严重富营养化,生物残骸因微生物氧化而产生的腐殖酸可进入地下水体系当中。水体过量的氨氮、磷和腐殖酸经食物链在人体内富集,使大骨头病等的发生率显著增加。陈天虎等<sup>[39]</sup>研究了酸改性凹凸棒石对于低浓度磷的吸附行为。廖立兵课题组研究了凹凸棒石对氨氮和腐殖酸的吸附<sup>[40-43]</sup>,并通过电化学法对吸附饱和的矿物进行再生;制备了活性炭/凹凸棒石复合材料,大幅提高了对地下水中腐植酸的吸附;制备了蛭石/凹凸棒石复合介质材料,对腐殖酸和氨氮具有显著的吸附效果。

### 3.2 凹凸棒石载体材料的研究

载体是影响催化剂活性的重要因素之一,常见的载体材料有碳纳米管、碳纳米纤维、介孔炭、分子筛等多孔材料。但这些载体材料大多由化学方法合成,不仅增加了生产成本,而且不利于资源的利用和环保。凹凸棒石是一种良好的载体材料,在催化、储能、生物抗菌、药物缓释以及土壤修复等方面发挥着重要的作用。

#### 3.2.1 催化载体材料

凹凸棒石具有多孔结构,当反应物吸附在内部孔道时可加快反应速率,反应物从孔道向外扩散时不会破坏凹凸棒石的晶格,是一种理想的负载型催化载体材料<sup>[44]</sup>。将具有高催化性能的金属、金属氧化物、金属盐等粒子均匀负载在凹凸棒石上,有利于活性中心的充分暴露和活性物质的传递、转移,可显著提高催化作用<sup>[45]</sup>。

##### (1) 催化固氮

在传统工业中合成氨不仅耗费大量能源,而且会造成严重的大气污染。光催化固氮是一种绿色、高效的方法,近年来被认为是传统合成氨的替代方法。凹凸棒石负载钙钛矿型光催化剂,相较于钛基等传统催化剂有更好的固氮性能。Zhang 等<sup>[46]</sup>采用溶胶-凝胶法,制备了 Er 掺杂的钴酸镧/凹凸棒石复合材料 ( $\text{LaCoO}_3 : \text{Er}^{3+}/\text{ATP}$ ),探究不同 Er 掺杂比例和不同  $\text{LaCoO}_3 : \text{Er}^{3+}$  负载量对可见光照射下氨气生成速率的影响。结果发现,凹凸棒石表面丰富的活性位点增强了氮气的吸附和活化。Li 等<sup>[47]</sup>采用微波法合成了负载  $\text{Pr}^{3+} : \text{CeF}_3$  的一维凹凸棒石纳米复合材料,能有效促进  $\text{N}_2$  的吸附,表现出较好的催化固氮性能。

## (2) 催化降解水中污染物

含重金属离子污水及印染废水的排放对水体环境造成了十分严重的污染,通过生物链的积累会导致贫血、肝炎等疾病,损害人体健康,因此寻找一种合适的载体材料来负载活性离子,催化降解水体污染物十分重要。研究表明,凹凸棒石负载  $\text{TiO}_2$ <sup>[48]</sup>、 $\text{BiVO}_4$ <sup>[49]</sup>、 $\text{CeO}_2$ <sup>[50]</sup> 等都可有效降解污染物。Luo 等<sup>[51]</sup> 制备了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ /凹凸棒石复合催化剂,发现凹凸棒石可调控  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的颗粒大小,在凹凸棒石质量分数为 20% 的条件下,可得到平均粒径为 10 nm 的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  粒子,极大地增强了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ /凹凸棒石复合材料对甲基橙溶液的催化活性。Oliveira 等<sup>[52]</sup> 制备了  $\text{ZrO}_2$ /凹凸棒石复合材料,Zr 的负载量为 127.4 mg/g 时对雷马素蓝的降解率可达 93.5%。

某些有机物负载在凹凸棒石上对重金属离子也有优良的去除性能。管东红等<sup>[53]</sup> 采用戊二醇交联法制备了一种新型壳聚糖-聚乙烯醇/凹凸棒石纳米复合材料,对  $\text{Cu}(\text{II})$  离子表现出优异的去除性能。

## (3) 催化脱除大气环境污染

大气中的氮氧化物对人体会造成严重伤害,同时还会形成酸雨、雾霾等一系列污染现象。选择性催化还原脱硝(SCR)是目前工业上应用最为广泛的脱硝技术,该技术的核心是催化剂的选择<sup>[54]</sup>。张斌等<sup>[55]</sup> 对凹凸棒石负载不同晶型  $\text{MnO}_2$  作为 SCR 反应催化剂进行了研究,其在低温条件下具有较好的催化活性。左海清等<sup>[56]</sup> 在负载不同晶型锰基氧化物的基础上,掺杂了 Ce、Fe 等元素,提高催化剂的抗硫性。以凹凸棒石为载体的催化剂对大气中的硫化物也有较好的脱除效果。Li 等<sup>[57]</sup> 采用微波辅助组合法合成了新型凹凸棒石- $\text{CeO}_2$ /MoS<sub>2</sub> 三元纳米复合材料,具有显著的氧化脱硫催化活性。

凹凸棒石基复合材料对空气中的甲醛也有良好的去除性能。李澜等<sup>[58]</sup> 以酸改性凹凸棒石作为载体,负载不同组分的金属氧化物,采用浸渍法合成了复合催化剂,对甲醛气体的催化氧化效果良好。王灿等<sup>[59]</sup> 以凹凸棒石、硅藻土、蒙脱石为载体负载  $\text{MnO}_2$ ,在室温下对甲醛催化氧化。结果表明,以凹凸棒石作为载体的催化剂,展现出了最优异的性能,可实现甲醛的 100% 转化,为净化室内空气提供了新的思路。

## (4) 催化析氧反应

析氧过电位过高一直是电解水制氢的限制因素,因此寻找一种能降低析氧过电位,提高反应活性的阳极材料是析氧反应(OER)研究的热点。张盛等<sup>[60]</sup> 通过原位沉积、冷冻干燥等工艺在凹凸棒石表面负载不同质量分数的类石墨相氮化碳( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ )薄层材料,

用于电催化析氧反应,结果表明复合材料具有优异的析氧催化性能和析氧稳定性。

除此之外,凹凸棒石作为催化剂载体还可用于 CO 加氢制备低碳醇<sup>[61]</sup>、2,3-丁二醇的脱氢反应<sup>[62]</sup> 和烯烃聚合等各种有机反应,均表现出优异的催化活性。

## 3.2.2 储能载体材料

凹凸棒石自身不具有导电性,不能直接用作电化学储能材料,但是利用现有的技术,如模板法、熔融扩散法等,在凹凸棒石中引入电活性材料,使其在电化学储能领域得到应用。商品化的锂离子电池负极材料以碳基材料为主,但是其比容量低。凹凸棒石可通过铝热法还原,得到凹凸棒石衍生硅(SiATP),可代替碳用作电池的负极材料<sup>[63]</sup>。Sun 等<sup>[64]</sup> 以凹凸棒石为原料,采用镁热法还原制得硅纳米晶,在其表面包覆聚吡咯,作为锂电池电极材料,经过 200 次循环后,比容量仍然达 954 mAh/g。超级电容器是介于传统电容器与电池之间的一种新型储能设备,其储能性能在很大程度上取决于所用电极材料的性能。凹凸棒石可通过表面负载氮掺杂碳,作为超级电容器的电极材料。刘信东等<sup>[65]</sup> 通过在凹凸棒石表面原位合成聚合苯胺,经高温热处理得到氮掺杂碳包覆凹凸棒石(ANC),表现出优良的储能性能。万慧等<sup>[66]</sup> 在刘信东等的基础上,通过水热-煅烧法在 ANC 表面负载  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,制备出了  $\text{ANC}@ \text{NiCo}_2\text{O}_4$  复合材料,小电流下(1 A/g)的比电容可高达 945.5 F/g,大电流下(16 A/g)比电容为 587.6 F/g,保持率为 62.1%;在 12 A/g 的大电流下循环充放电 2 000 次后,质量比电容的保持率为 74.1%。Luo 等<sup>[67]</sup> 以凹凸棒石为模板,以果糖为碳源,采用常压浸渍法制备了具有棒状和束状结构的中孔碳,用于超级电容器的电极材料,同样呈现出较好的储能性能。

相变储能材料是利用相变介质在相变过程中吸收和释放能量的新型储能材料,近年来在纺织、军事、太阳能等领域应用广泛<sup>[68]</sup>。以凹凸棒石作为载体,可制备高效相变储能材料。Yang 等<sup>[69]</sup> 采用熔融浸渍法制备了石蜡/凹凸棒石复合材料,经热循环测试发现,石蜡/凹凸棒石复合相变材料的潜热和熔融温度为 126.08 J/g 和 23.1 °C,基本保持了原有的相变潜热,具有良好的储热性能。

凹凸棒石作为一种载体物质,与其它材料复合后用作储能材料,表现出优异的储能性能,有望在能源材料领域发挥更加重要的作用。

## 3.3 凹凸棒石胶体材料的研究

凹凸棒石分散在水中或者其它溶液浓度较低的

体系中,棒晶束部分分散,形成单个棒晶或较小棒晶束,然后在范德华力作用下相互缠绕形成网状结构,进而形成黏度较高的悬浮液,呈现出良好的胶体性能,在增稠剂、钻井泥浆和涂料涂层等领域起着重要的作用。

### 3.3.1 增稠剂

近年来,新型功能高分子材料增稠剂迅速发展,广泛应用于制药、采油、化妆品及食品添加剂等行业中<sup>[70]</sup>。具有优良胶体性质的凹凸棒石可作为增稠剂和均化剂,用于墙面涂层、固体填充料及复合肥造粒等。孙新友等<sup>[71]</sup>研究了凹凸棒石在建筑方面的增稠应用,发现在建筑涂料中用凹凸棒石凝胶作为增稠剂时,可明显改善涂料黏度、耐水度、耐碱度及附着力度等性能。田恒等<sup>[72]</sup>用过硫酸铵、丙烯酸改性凹凸棒石,增稠效果优异。杜卫刚等<sup>[73]</sup>制备了凹凸棒石/聚丙烯酰胺复合增稠剂,当凹凸棒石添加量为30%时,增稠性能达到最佳。此外,将凹凸棒石/聚丙烯酰胺复合增稠剂用于聚丙烯酸乳液,增稠效果和乳液的稳定性得到明显提高。

### 3.3.2 钻井泥浆

廖立兵课题组以凹凸棒石、海泡石等链层状结构硅酸盐矿物为原料,制备了一系列钻井泥浆用黏土材料<sup>[74]</sup>。相对于传统的蒙脱石基材料,这种材料在高温下具有优良的流变性能<sup>[75]</sup>,成功解决了实际钻井过程钻井泥浆高温失效的问题。纳米(10~25 nm)凹凸棒石能够有效调整钻井液的流变性,减少摩擦和其他昂贵添加剂的使用。Abdo<sup>[76]</sup>研究了凹凸棒石尺寸和组成对钻柱轴力传递的影响,纳米凹凸棒石可以显著降低钻柱与井筒之间的摩擦系数,进而改善轴向力的传递。Asghari等<sup>[77]</sup>对超临界溶液快速膨胀过程中沉淀凹凸棒石颗粒的形态和尺寸进行了评价,凹凸棒石的粒径分布影响屈服点,而不影响塑性黏度,表明凹凸棒石提高了钻井液的承载能力。

### 3.3.3 涂层涂料

凹凸棒石可用于制备超疏水和超双疏涂层。超疏水和超双疏涂层等特殊润湿性材料的研究在油/水分离、金属防腐和自清洁等领域中受到广泛关注<sup>[78]</sup>。目前几乎所有超疏水、超双疏涂层的制备均依赖于各种微纳米结构材料的合成<sup>[79]</sup>。张俊平等<sup>[80]</sup>采用凹凸棒石等天然黏土矿物构建了微纳米结构并制备出了超疏水涂层。研究表明,超疏水涂层表现出良好的稳定性、一定的透明性及耐高温和耐紫外辐射等优良特

性。李振华等<sup>[81]</sup>采用动力学控制包覆法制备了一种新型的一维凹凸棒石纳米粒子,合成的凹凸棒石@氧化钛纳米棒作为一种新型电流变(ER)流体,具有良好的电流变活性,与常规颗粒状氧化钛ER流体相比,凹凸棒石@氧化钛纳米棒ER流体具有更好的悬浮稳定性。姚超等<sup>[82]</sup>以聚苯胺/凹凸棒石与磷钛粉为防腐蚀填料,环氧树脂为成膜物质,制备了聚苯胺/凹凸棒石与磷钛粉协同型防腐蚀涂料,表现出优异的防腐性能。王爱琴等<sup>[83]</sup>用一种工艺简单、成本低廉的喷涂方法制备了聚合有机硅/凹凸棒石纳米复合材料,凹凸棒石含量对超疏水性影响较大,凹凸棒石的权重比不小于0.60时才可以形成超疏水表面。Wang等<sup>[84]</sup>采用生态友好的生物黏附方法,成功构建了一种新型天然凹凸棒石纳米棒涂层水下超疏油网,具有可回收性良好、油水分离速度快、制备工艺简单、无污染及具有持久的水下超疏油等特点,因此在处理含油废水方面具有潜在的应用价值。

### 3.4 凹凸棒石填充材料

凹凸棒石特有的纤维状形貌使其不仅具有纳米材料的特殊性能,还具有优异的充填性能,可应用于聚合物补强、造纸等领域<sup>[85]</sup>。

#### 3.4.1 聚合物补强材料

在橡胶的补强填料中,凹凸棒石属于半补强型填料。由于凹凸棒石晶体表面有极性硅羟基,对非极性有机高分子的亲合力差<sup>[86]</sup>。近年来有机改性成为处理凹凸棒石的常用手段,能显著提高其在橡胶基体中的分散性与亲和性,提高橡胶材料的性能<sup>[87]</sup>。凹凸棒石很难均匀分散在橡胶中,常用的物理混匀手段是机械共混法。王钰涛等人的研究表明,机械共混法能使凹凸棒石/三元乙丙橡胶纳米复合材料形成良好的聚合物—填料界面,凹凸棒石对复合材料的增强效果优异,复合材料的综合性能得到了较大的提升<sup>[88]</sup>。杨慧等<sup>[89]</sup>通过机械共混法合成了凹凸棒石/硅橡胶复合材料,结果表明凹凸棒石能促进复合材料的硫化,提升了材料力学性能。Muttalib等<sup>[90]</sup>通过胶乳复合法制备了天然橡胶/凹凸棒石复合材料,此复合材料具有较高的拉伸性能、断裂伸长率、撕裂强度与填料分散性。

在塑料加工中,凹凸棒石的充填性能明显优于其它无机填料,可提高塑料的力学、耐热和结晶等物理化学性能。为提高非极性或低极性聚合物材料与极性凹凸棒石间的相容性,可以采用酸化法、偶联剂处理法、超声波分散法等对凹凸棒石进行改性,改性凹凸棒石可用于充填聚丙烯等普通塑料及聚酰胺、聚酯

和环氧树脂等多种工程塑料<sup>[91]</sup>。

### 3.4.2 造纸充填材料

与目前广泛用于造纸的传统填料碳酸钙、高岭土、滑石粉不同,纤维状凹凸棒石与植物纤维有较好的结合性。近年来,研究人员探究了凹凸棒石填充剂对纸品的影响。由于凹凸棒石具有高长径比及易水化特性,使其具有良好的纸品充填性能。芮源隆、吴剑等<sup>[92]</sup>研究了水化预处理对凹凸棒石填充纸品的性能影响,结果表明水化预处理可大幅提高抗张强度。郁骏等<sup>[93]</sup>研究了硅烷偶联剂 KH 550 改性凹凸棒石对纸张性能的影响,改性后的凹凸棒石在水中的分散性更好,更容易与植物纤维结合,改性后的凹凸棒石加填纸的留着率更高、不透明度更好,对白度影响小,撕裂度也得到一定增强。高庆春等<sup>[94]</sup>探究了凹凸棒石对纸浆中压敏胶留着率的影响,发现凹凸棒石既能降低压敏胶的黏缸危害,也能提高压敏胶在纸张中的留着率。从上述研究中可发现,凹凸棒石在水中易水化解离,表面存在大量对植物纤维有很强亲和力的 Si-OH 基,能够与植物纤维交织形成结合度良好的纤维网络,可在一定程度上提升纸张的性能,减小填料对纸张强度的负面影响<sup>[95]</sup>。

### 3.5 凹凸棒石生物材料研究

凹凸棒石与抗菌材料和聚合物复合,可用于生物医药领域,受到广泛关注。近年来,抗生素使用量大量增加,出现了抗生素的不合理使用和滥用。因此,研发具有高效抗菌活性的材料具有重大意义<sup>[96]</sup>。目前,常见的抗菌材料仍以无机金属类化合物为主,如银<sup>[97]</sup>、锌<sup>[98]</sup>、铜<sup>[99]</sup>等,其中锌是生物抗菌材料应用最广泛的物质。凹凸棒石具有丰富的孔道结构和表面硅羟基,可以调控锌基化合物的粒径和形貌,从而提高抗菌性能。张明明等<sup>[100]</sup>以锌作为抗菌剂,制备了凹凸棒石负载锌涂层状双氧化物新型抗菌材料,改善了锌基抗菌材料的抗菌活性和生物相容性。王临艳等<sup>[101]</sup>进行了凹凸棒石的酸化、热改性及钠化改性处理,使用原位还原的方法,在室温下将纳米银均匀负载到改性凹凸棒石表面,复合材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有良好的抗菌效果,具有潜在的应用前景。

对凹凸棒石进行改性,可调控药物缓释,拓宽了凹凸棒石在生物医药领域的应用范围<sup>[102]</sup>。汪琴等<sup>[103]</sup>将凹凸棒石进行酸改性,在改性凹凸棒石上负载双氯芬酸钠,其体外释放模式符合 Higuchi 方程。吴洁等<sup>[104]</sup>研究了凹凸棒石/海藻酸复合材料对双氯

芬酸钠的释放动力学,发现其符合 Peppas 方程,释药速率同时受到骨架溶蚀和药物扩散影响。孙国藩等<sup>[105]</sup>通过模板法,将凹凸棒石与聚合物复合成药物微球,以罗丹明 B 为载药模型,研究了复合微球在不同 pH 值下的缓释作用。

### 3.6 凹凸棒石在农业方面的应用

中国是农业大国,农村农业的发展对我国农村和农业的经济发展有着至关重要的作用。充分利用凹凸棒石特殊的结构,以及吸附性、缓释性、分散性和交换性等特殊性能,可广泛应用于农业生产和农村生态建设中<sup>[106]</sup>。凹凸棒石具有优良的保水、保肥以及改善土壤能力等作用,可一定程度提高农作物的产量和品质<sup>[107]</sup>。赵延伟等人<sup>[108]</sup>探究了凹凸棒石对 Cd 污染土壤的影响。结果表明,添加适量凹凸棒石,可显著降低作物籽粒中 Cd 含量,但添加过量时土壤的肥力水平会降低。Zhang 等<sup>[109]</sup>用凹凸棒石对重金属污染红壤进行了治理,其对红壤中 Cu(II) 的最大吸附量达 1 501 mg/kg,可有效提高红壤的生物利用率。杨德荣<sup>[110]</sup>等在传统有机肥中加入凹凸棒石,使传统有机肥具有更丰富的硅、钙、镁等微量元素,有效改良了土壤的理化性质。我国经济发展迅速,未来凹凸棒石有望在农业生产方面发挥重要的作用。

## 4 结语

通过对比国内外近十年的研究进展可发现,国外对凹凸棒石的研究仍停留在传统的油基钻井材料与填充材料,对凹凸棒石新材料的研究较少。国内学者针对凹凸棒石在吸附、催化、储能、充填、生物医药、农业等方面的应用进行了大量的研究并取得了一系列重要成果,不仅应用领域不断扩大,新材料不断出现,研究的水平也不断提高。

总结近十年凹凸棒石的应用研究进展,结合我国经济和科技发展规划,预计未来 10~15 年,基于凹凸棒石的应用研究将集中于以下方面:(1)基于凹凸棒石的高性能吸附材料制备与应用研究,特别是在农村农业方面的应用研究(如农药、化肥载体,饲料添加、防霉抗菌材料等);(2)基于凹凸棒石的新能源方向的应用研究;(3)基于凹凸棒石的生物医药材料研究;(4)基于凹凸棒石的其他功能新材料研究。

凹凸棒石成分、结构、性能独特,是环境友好的天然纳米材料,在很多重要领域具有巨大的潜在应用价值。凹凸棒石与其他非金属矿产一样,均属不可再生资源,需要保护性开发利用。而且相较其他非金属矿产资源,凹凸棒石的资源储量和分布均极其有限,属

于战略性非金属矿产资源。如今,我国的凹凸棒石资源储量约占全球储量的60%,属优势非金属矿产资源,因此保护和利用好我国的凹凸棒石资源具有重要的意义。

### 参考文献:

- [1] 陈天虎, 谢晓勤, 徐晓春. 中国黄土中的纳米矿物[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 122-123.
- [2] 周济元, 顾金龙, 周茂, 等. 凹凸棒石粘土应用现状及高附加值产品开发[J]. 非金属矿, 2002, 25(2): 5-7.
- [3] 王爱勤, 王文波, 郑易安, 等. 凹凸棒石棒束解离及其纳米功能复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [4] 周济元, 崔炳芳. 中国凹凸棒石黏土矿床成因类型探讨[J]. 资源调查与环境, 2015, 36(4): 266-275.
- [5] 陈晓东. 凹凸棒粘土的综合应用[J]. 广东化工, 2015(11): 119-121.
- [6] 周济元, 崔炳芳. 国外凹凸棒石黏土的若干情况[J]. 资源调查与环境, 2004(4): 17-28.
- [7] 詹庚申, 郑茂松. 美国凹凸棒石黏土开发应用浅议[J]. 非金属矿, 2005(2): 36-39.
- [8] 周济元, 崔炳芳. 澳大利亚凹凸棒石(坡缕缟石)黏土矿床的分布、类型、特征及成因[J]. 资源调查与环境, 2009, 30(1): 25-32.
- [9] 姚建平. 江苏凹凸棒石黏土的开发利用[J]. 资源开发与保护, 1993(4): 245-248.
- [10] 谢晶晶, 陈天虎, 刘海波, 等. 苏皖地区凹凸棒石黏土的特征和应用发展方向[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(5): 746-754.
- [11] 郑茂松, 王爱勤, 詹庚申. 凹凸棒石黏土应用研究[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 3-20.
- [12] 詹庚申, 肖书明, 郑茂松, 等. 江苏凹凸棒石黏土资源开发利用现状与前景[C]. 合肥: 2005年华东六省一市地学科技论坛.
- [13] 詹建华, 颜文昌. 苏皖沉积型天然凹凸棒石的微结构分析[J]. 中国科技博览, 2010(30): 513-514.
- [14] 任珺, 刘丽莉, 陶玲, 等. 甘肃地区凹凸棒石的矿物组成分析[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(11): 2362-2365.
- [15] 郝小非, 李英堂. 河南凹凸棒石黏土可利用性评价[J]. 中国矿业, 2010, 19(4): 109-112.
- [16] 余丽秀, 孙亚光. 我国坡缕缟石黏土资源分布与特征研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2014(6): 36-38.
- [17] 陈晓东. 凹凸棒黏土的综合应用[J]. 广东化工, 2015(11): 119-121.
- [18] 吴月, 李艾, 黄进, 等. 凹凸棒的研究进展[J]. 化学工程与装备, 2018(11): 281-282.
- [19] 王昭, 苟文贤, 莫昕欣. Pb(II)在凹凸棒石-水界面的吸附解吸行为与微观机制研究[J]. 矿物学报, 2018(6): 35.
- [20] 傅正强. 靖远凹凸棒石吸附水溶液中Cd(II)性能的研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2013.
- [21] 谢晶晶, 陈天虎. 凹凸棒石与Ni<sup>2+</sup>的长期作用研究[J]. 矿物学报, 2009, 29(2): 152-156.
- [22] 谢晶晶, 陈天虎. 凹凸棒石与Zn<sup>2+</sup>的长期作用研究[J]. 矿物学报, 2011, 31(4): 738-741.
- [23] 王文已, 陈浩, 王爱勤. 热酸处理凹凸棒石黏土对Pb(II)吸附性能的研究[J]. 非金属矿, 2006, 29(4): 42-45.
- [24] 彭书传, 黄川徽, 陈天虎等. 盐酸活化纯凹凸棒石吸附Cu<sup>3+</sup>的性能研究[J]. 合肥工业大学学报, 2004, 27(6): 611-614.
- [25] 张媛, 王建军, 王文波. 酸活化对甘肃会宁凹凸棒石微观结构及亚甲基蓝吸附性能的影响[J]. 非金属矿, 2014, 37(2): 58-62.
- [26] Wenbo Wan, Guangyuan Tian, Zhifang Zhang. A Simple hydrothermal approach to modify palygorskite for high-efficient adsorption of Methylene blue and Cu(II) ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2015(265): 228-238.
- [27] Ntuli, Freeman, T. Falayi, and T. Dlamini. Thermally activated attapulgite as an adsorbent for heavy metals[C]. Bangkok (Thailand): 3rd International Conference on Medical Sciences and Chemical Engineering, 2013.
- [28] 徐惠, 徐垚, 郭东红. 铜离子和六价铬离子在聚苯胺/凹凸棒石纳米复合材料上的竞争吸附[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(10): 1559-1563.
- [29] Yaquan Wang, Yi Feng, Xiongfei Zhang. Alginate-based attapulgite foams as efficient and recyclable adsorbents for the removal of heavy metals[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 514: 190-198.
- [30] 王冰鑫, 雷西萍. 有机改性凹凸棒石及其应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(3): 738-742.
- [31] Zhang Wenying, Qian Linbo, Ouyang Da, et al. Effective removal of Cr(VI) by attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron from aqueous solution: Enhanced adsorption and crystallization. [J]. Chemosphere, 2019, 221: 683-692.
- [32] 宗莉, 王爱勤. 低品位凹凸棒石原矿重金属固化材料及其对污染土壤原位修复的方法: 107639106[P]. 2018-01-30.
- [33] 梁晓维, 李发弟, 张军民, 等. 蒙脱石和凹凸棒石对霉菌毒素吸附性能的研究[J]. 中国畜牧医, 2016, 41(11): 135-138.
- [34] 康玉茹, 王文波, 王爱勤, 等. 具有抗菌性能的凹凸棒石霉菌毒素吸附剂的制备方法: 107243325[P]. 2017-10-13.
- [35] 康玉茹, 王文波, 王爱勤, 等. 酯化葡甘露聚糖/活性炭/凹凸棒石复合霉菌毒素吸附剂的制备方法: 209652058[P]. 2017-11-15.
- [36] 王爱勤, 康玉茹, 黄正君, 等. 有机-无机复合凹凸棒石霉菌毒素吸附剂的制备方法: 107159140[P]. 2017-06-05.
- [37] 康玉, 王爱勤, 王文波, 等. 具有抗菌性能的凹凸棒石玉米赤霉烯酮吸附剂的制备方法: 104888691[P]. 2015-09-09.
- [38] 王爱勤, 康玉茹, 黄正君, 等. 凹凸棒石呕吐毒素吸附剂的制备方法: 103831088[P]. 2017-09-17.
- [39] 陈天虎, 汪嘉源, 束松林. 改性凹凸棒石黏土对低浓度磷的吸附热力学[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(9): 1816-1825.
- [40] 张秀丽, 王明珊, 廖立兵. 凹凸棒石吸附地下水中氨氮的实验研究[J]. 非金属矿, 2010, 33(6): 64-67.
- [41] 张秀丽. 蛭石/凹凸棒石吸附水中低浓度氨氮/腐植酸及再生实验研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.
- [42] 石书柳, 吴丽梅, 廖立兵. 凹凸棒/活性炭复合吸附质对模拟地下水中腐殖酸的吸附及再生研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(8): 1476-1495.
- [43] Guocheng Lv, Xiaoyu Wang, Libing Liao, et al. Simultaneous removal of low concentrations of ammonium and humic acid from simulated groundwater by vermiculite/palygorskite columns [J]. Applied Clay Science, 2013, 86: 119-124.
- [44] 文梦娟. 吸附检测型材料的制备及吸附性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2017.
- [45] 彭勇刚, 纪俊玲, 王卜磊, 等. 氧化锌/凹凸棒石复合光催化材料的制备及其光催化性能研究[J]. 印染助剂, 2013, 30(5): 11-13.
- [46] Haiguang Zhang, Xiazhang Li, Huan Su, et al. Sol-gel synthesis of

- upconversion perovskite/attapulgite heterostructures for photocatalytic fixation of nitrogen[J]. *Journal of Sol - Gel Science and Technology*, 2019, 92(1): 154 - 162.
- [47] Xiazhang Li, Chengli He, Shixiang Zuo, et al. Photocatalytic nitrogen fixation over fluoride/attapulgite nanocomposite: Effect of upconversion and fluorine vacancy[J]. *Solar Energy*, 2019, 191: 251 - 262.
- [48] Stathatos E, Papoulis D, Aggelopoulos C A, et al. TiO<sub>2</sub>/palygorskite composite nanocrystalline films prepared by surfactant templating route: Synergistic effect to the photocatalytic degradation of an azo - dye in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211: 68 - 76.
- [49] Jin Zhang, Yuxin Sun. Preparation and photocatalytic properties of visible - light - driven BiVO<sub>4</sub>/attapulgite composite[J]. *Environmental Engineering*, 2014, 864 - 867(9): 601 - 604.
- [50] 赵晓兵,张作松,李霞章,等. g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - CeO<sub>2</sub>/ATP 复合材料的制备及可见光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(11): 1650 - 1655.
- [51] Jie Luo, Guorong Duan, Weiwei Wang, et al. Size - controlled synthesis of palygorskite/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nanocomposites with enhanced visible - light photocatalytic performance [J]. *Applied Clay Science*, 2017, 143: 273 - 278.
- [52] 隋娇娇,林艺红,崔佟岩,等. Ag - ZnO/凹凸棒石复合光催化剂的制备及性能研究[J]. *化学研究与应用*, 2019, 31(8): 1468 - 1473.
- [53] 管东红,管映兵,杨帆. 黏土矿物及其衍生物处理重金属废水的应用研究进展[J]. *广东化工*, 2019, 46(17): 117 - 118, 105.
- [54] 王文波,牟斌,张俊平,等. 凹凸棒石:从矿物材料到功能材料[J]. *中国科学:化学*, 2018, 48(12): 1432 - 1451.
- [55] 张斌,陈冬. 凹凸棒石负载不同晶型 MnO<sub>2</sub> 的 SCR 脱硝性能研究 [C]. 杭州:中国矿物岩石地球化学学会第 17 届学术年会, 2019.
- [56] 左海清,徐东耀,但海均,杨永利,马妍. 凹凸棒石低温 SCR 脱硝催化剂的研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 35(10): 3164 - 3168.
- [57] Xiazhang Li, Zuosong Zhang, Chao Yao, et al. Attapulgite - CeO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> ternary nanocomposite for photocatalytic oxidative desulfurization [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 364: 589 - 596.
- [58] 李澜,王青宁,陈学福,等. 凹凸棒石吸附氧化催化剂对甲醛的脱除研究[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(7): 1736 - 1742.
- [59] 王灿,陈天虎,刘海波. 不同黏土矿物负载 MnO<sub>2</sub> 室温高效催化氧化甲醛 [C]. 杭州:中国矿物岩石地球化学学会第 17 届学术年会, 2019.
- [60] 张盛,蒋亿,纪媛媛,等. 凹凸棒石/g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的制备及其电催化析氧性能研究[J]. *无机材料学报*, 2019, 34(8): 803 - 810.
- [61] 郭海军,李清林,张海荣,等. 凹凸棒石负载 Cu - Fe - Co 基催化剂组合体系用于 CO 加氢制备低碳醇[J]. *燃料化学学报*, 2019(11): 1 - 11.
- [62] 冯涛,姜雯,黄娣,等. CuO/凹凸棒土负载型催化剂的合成及其催化 2, 3 - 丁二醇的脱氢反应[J]. *石油化工*, 2017, 46(8): 979 - 984.
- [63] Shulun Gao, Dandan Yang, Yiyang Pan, et al. From natural material to high - performance silicon based anode: Towards cost - efficient silicon based electrodes in high - performance Li - Ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 327(10): 135058.
- [64] Lin Sun, Tingting Su, Lei Xu, et al. Preparation of uniform Si nanoparticles for high - performance Li - ion battery anodes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 18(3): 1521 - 1525.
- [65] 刘信东. 超级电容器用复合电极材料的制备及其性能研究 [D]. 南京:南京理工大学, 2016.
- [66] 万慧,应宗荣,刘信东,等. 超级电容器用凹凸棒石负载氮掺杂碳@NiCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合电极材料的制备及其电化学性能研究[J]. *电化学*, 2017, 23(1): 28 - 35.
- [67] Heming Luo, Yanfei Yang, Yanxia Sun, et al. Preparation of fructose - based attapulgite template carbon materials and their electrochemical performance as supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, 19(5): 1491 - 1500.
- [68] 董玲玉,张婷,钱春园. 凹凸棒石基复合材料制备研究进展[J]. *化工新型材料*, 2019(9): 14 - 18.
- [69] Dan Yang, Fen Peng, Hai Zhang, et al. Preparation of palygorskite paraffin nanocomposite suitable for thermal energy storage[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 126: 190 - 196.
- [70] 汪新. *Bacillus subtilis* ZJUTZY 发酵生产  $\gamma$  - 聚谷氨酸及其分离提纯研究 [D]. 杭州:浙江工业大学, 2009.
- [71] 孙新友,曹宏,季家友,等. 凹凸棒石用作建筑涂料增稠流变剂的研究[J]. *国外建材科技*, 2005, 26(5): 9 - 11
- [72] 田恒,周凡,许碧月. 丙烯酸改性凹凸棒土在正丁醇溶液中的增稠研究[J]. *安徽化工*, 2019(3): 24 - 28.
- [73] 杜卫刚,陆佳,王佳佳,等. 凹凸棒石/聚丙烯酰胺复合增稠剂的流变性能及其增稠机理探讨[J]. *硅酸盐通报*, 2015(4): 243 - 248.
- [74] Guanzheng Zhuang, Zepeng Zhang, Jiahua Gao, et al. Influences of surfactants on the structures and properties of organo - palygorskite in oil - based drilling fluids [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 244: 37 - 46.
- [75] Guanzheng Zhuang, Wu Hao, Haixu Zhang, et al. Rheological properties of organo - palygorskite in oil - based drilling fluids aged at different temperatures[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 137: 50 - 58.
- [76] J. Abdo. Nano - attapulgite for improved tribological properties of drilling fluids [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2014, 46(10 - 11): 882 - 887.
- [77] Abdelrazzaq M Al - Tawaha, Ghazi Al - Karaki, Adnan Massadeh. Comparison between conventional solid phase extraction and its simplified method for HPLC determination of five flavonoids in orange, tangerine, and lime juice samples [J]. *Acta Chromatographica*, 2014, 26(1): 311 - 313.
- [78] Lingxiao Li, Bucheng Li, Jie Dong, et al. Roles of silanes and silicines in forming superhydrophobic and superoleophobic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 13677 - 13725.
- [79] 高玉泽. 超疏水/超双疏钛合金表面制备及其减阻性研究 [D]. 大连:大连理工大学, 2015.
- [80] Lei Wu, Lingxiao Li, Bucheng Li, et al. Magnetic, durable, and superhydrophobic polyurethane @ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ SiO<sub>2</sub> @ Fluoropolymer sponges for selective oil absorption and oil/water separation [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, 7: 4936 - 4946.
- [81] Zhenhua Li, Fenghua Liu, Gaojie Xu, et al. A kinetics - controlled coating method to construct 1D attapulgite@ amorphous titanium oxide nanocomposite with high electrorheological activity [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2014, 292(12): 3327 - 3335.
- [82] 姚超,叶凯,左士祥,等. 聚苯胺/凹凸棒石与磷钛粉协同防腐涂料的性能[J]. *材料保护*, 2014, 47(8): 63 - 67.
- [83] Bucheng Li, Junping Zhang, Lei Wu, et al. Durable superhydrophobic surfaces prepared by spray coating of polymerized organosilane/attapulgite nanocomposites [J]. *ChemPlusChem*, 2013, 78(12): 1503 - 1509.
- [84] Jintao Wang, Jinlong Wu, Fenglan Han. Eco - friendly and scratch - resistant hybrid coating on mesh for gravity - driven oil/water separation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 241: 118369.



- [85] Chen Tianhu, Xu Xiaochun, Yue Shucang. Nanometer Mineralogy and Geochemistry of Palygorskite Clay in Border of Jiangsu and Mhui Province (in Chinese) [M]. Beijing: Science Press, 2004: 65 – 68.
- [86] 李玉芳, 伍小明. 非(白)炭黑补强填料在橡胶中的应用研究进展[J]. 乙醛醋酸化工, 2019(5): 22 – 25.
- [87] Changou Pan, Peng Liu. Surface modification of attapulgite nanorods with nitrile butadiene rubber via thiol – ene interfacial click reaction: grafting or crosslinking[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 4949 – 4954.
- [88] 王钰涛, 唐颂超, 李远等. 凹凸棒土/三元乙丙橡胶纳米复合材料的制备与性能[J]. 合成橡胶工业, 2016, 39(1): 15 – 19.
- [89] 杨慧, 翁国文, 鹿莉莉. 凹凸棒土/硅橡胶复合材料性能的研究[J]. 江苏建筑职业技术学院学报, 2013, 13(1): 52 – 55.
- [90] Siti Nadzirah Abdul Muttali, Nadras Othman, Hanafi Ismail. Properties of natural rubber/attapulgite composites prepared by latex compounding method: Effect of filler loading[C]. Proceedings of the 23rd scientific conference of microscopy society malaysia (scmsm 2014). AIP Publishing LLC, 2015.
- [91] 李明, 伍小明. 凹凸棒土在塑料中的应用研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2018, 26(2): 47 – 50.
- [92] 芮源隆, 尹建军, 吴剑. 凹凸棒石黏土的水化预处理对其填充纸品性能的影响[J]. 非金属矿, 2011, 34(6): 50 – 52, 55.
- [93] 郁骏, 曹云峰, 皮成忠等. KH 550 改性凹凸棒土对纸张性能影响研究[J]. 纤维素科学与技术, 2016, 24(2): 33 – 38.
- [94] 高庆春, 程金兰, 杜书兰等. 凹凸棒土对纸浆中压敏胶留着率的影响[J]. 中国造纸, 2018, 37(8): 31 – 35.
- [95] 吴剑, 陈静, 金叶玲. 凹凸棒石黏土对纸张的加填性能研究[J]. 中国造纸, 2015, 34(2): 29 – 32.
- [96] Losee L Ling, Tanja Schneider, Aaron J Peoples, et al. Erratum: A new antibiotic kills pathogens without detectable resistance[J]. Nature, 520(7547): 388 – 388.
- [97] Yijie Xia, Xiaoyu Jiang, Jing Zhang, et al. Synthesis and Characterization of Antimicrobial Nanosilver/diatomite Nanocomposites and its Water Treatment Application[J]. Applied Surface Science, 2016, 396: 1760 – 1764.
- [98] Ainuddin A R, Kalidasan K, Kamdi Z, et al. The effect of zinc oxide nanostructure on the antibacterial activity[C]. AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2019, 2068(1): 020094.
- [99] Mathew S, Ganguly P, Rhatigan S, et al. Cu – doped TiO<sub>2</sub>: visible light assisted photocatalytic antimicrobial activity[J]. Applied Sciences, 2018, 8(11): 2067.
- [100] 张明明, 刘欣跃, 牟斌, 等. 凹凸棒石负载锌钴层状双氧化物抗菌材料的制备及性能[J]. 甘肃农业大学学报, 2019(4): 205 – 222.
- [101] 王临艳, 宫雪, 王建荣. 纳米载银凹凸棒的制备和表征及其抗菌性能[J]. 国际检验医学杂志, 2011(7): 25 – 26, 29.
- [102] 葛寒砾. 新型功能高分子材料的制备及其药物缓释性能的研究[D]. 常州: 常州大学, 2016.
- [103] 汪琴, 王文己, 王爱勤. 酸热处理凹凸棒石黏土对双氯芬酸钠的吸附及体外释放性能研究[J]. 中国矿业, 2008, 17(5): 82 – 88.
- [104] 吴洁, 丁师杰, 陈静, 等. 酸化凹凸棒石/海藻酸复合材料的制备及其缓释性能[J]. 化工学报, 2014, 65(11): 4628 – 4632.
- [105] 孙国藩, 吴东鑫, 代婉婉, 等. 凹凸棒石农药微胶囊的制备及缓释性能研究[J]. 非金属矿, 2019, 42(1): 13 – 16.
- [106] 蔺海明, 邱黛玉. 坡缕石在生态修复及绿色农业中应用研究进展[J]. 甘肃农业, 2007(9): 63 – 65.
- [107] 王亚菲, 石岩. 凹凸棒石在农业生产上应用进展[J]. 耕作与栽培, 2016, 210(2): 71 – 74.
- [108] 赵廷伟, 李洪达, 周薇, 代允超, 吕家珑. 施用凹凸棒石对 Cd 污染农田土壤养分的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(10): 2313 – 2318.
- [109] Gangya Zhang, Yunqing Lin, Mingkuang Wang. Remediation of copper polluted red soils with clay materials[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011(3): 113 – 119.

## Resource Distribution and Application of Attapulgite

LV Guocheng, LIAO Libing, RAO Wenxiu, LIU Xianhao

School of Materials Science and Technology, Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

**Abstract:** Attapulgite is a kind of chain/layered silicate mineral, which has one – dimensional channels in the structure and is needle – like in shape. It is widely used due to its special structure and properties. This paper briefly introduced the composition, structure, properties and resource distribution of attapulgite, then focused on the progresses in the research and application of attapulgite in the field of adsorption, energy storage, colloidal material, carrier material, filling material, biomedicine and agricultural production in the past ten years. Finally, several future research directions of attapulgite were proposed.

**Key words:** attapulgite; resource; application; overview; prospects

引用格式: 吕国诚, 廖文秀, 饶文秀, 刘显源. 凹凸棒石的资源及应用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(6): 112 – 120.

Lv GC, Liao LB, Rao WX and Liu XH. Resource distribution and application of attapulgite[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(6): 112 – 120.

官方网站: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)