

纳米矿物埃洛石的结构调控和新材料应用

刘明贤^{1,2}

1. 暨南大学 化学与材料学院, 广东 广州 511443;
2. 人工器官及材料教育部工程研究中心, 广东 广州 511443

中图分类号: TD91; TD985 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)04-0011-11
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.04.002

摘要 国家“双碳”战略对非金属矿的保护和利用提出了更高的要求,其中黏土矿物具有独特的微观结构和化学组成,其广泛的来源和丰富的储量使其在新材料产业发展中占有越来越重要的地位。埃洛石属于高岭土族黏土矿物,是一种1:1型铝硅酸盐矿物材料。其主要特点是具有中空管状结构、长径比大、比表面积高、孔结构丰富、吸附能力强、无毒无害和应用广泛。详细介绍了其物化性质和形态结构调控的策略,涵盖了矿物加工、提纯分级、结构调控、化学修饰、组装排列等方面;进而系统梳理了埃洛石纳米管在高性能复合材料、环境保护材料、生物医用材料、新能源材料和催化材料领域的应用进展;最后,指出了相关领域研究开发的不足之处,对管状埃洛石矿物资源开发和利用的发展前景进行了展望。

关键词 埃洛石;高岭土;纳米管;提纯;功能材料;结构调控

引言

非金属矿的开发和利用关系到国计民生,也代表了我国科学技术的发展水平,合理有序的开发和高效、高值利用一直是业界孜孜追求的目标。高岭土族黏土矿物国内外有丰富的资源储量,其结构性能优异,在许多重要的产业领域发挥重要的作用^[1],特别是其纳米化之后成为结构独特的低维纳米材料,其应用领域已经从传统的陶瓷领域延伸到聚合物复合材料、造纸、涂料、催化等领域,进而拓展到环保修复、功能材料、生物医药、精细日化、能源电池、化学化工等多个高技术领域,展示出非常光明的发展前景^[2]。埃洛石是在天然条件下由高岭土的片层卷曲形成的管状的1:1型黏土矿物,其化学组成与高岭土一样,分子式是 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ^[3]。迪开石和纳开石也同属于高岭土族矿物,分子式与埃洛石一样,都属于单斜晶系,但是三者晶胞参数不同(c 轴长度和 β 角不同),微观形貌和物化性质也不同。除了其管状形貌以外,埃洛石还具有比表

面积高、长径比大、分散性好、内外壁电荷性质不同、吸附能力强、无毒无害等优点,近年来吸引了学术界和工业界的广泛关注^[4]。尤其是利用其纳米尺度的管状结构开发各种功能材料正在掀起一股热潮,在多个高技术领域具有潜在的应用价值。

埃洛石矿产资源在我国各省(区)都有分布,文献资料中报道的产地有四川叙永、贵州大方、云南临沧、山西朔州、河南洛阳、苏州阳山、湖南辰溪等,然而由于目前埃洛石矿及其制品仍处在开发阶段,相关产业没有形成规模化销售,因此关于矿产资源的具体储量和产能调研还未能充分开展。总体上,埃洛石的储量不如高岭土多,多数埃洛石矿物呈现鸡窝状分布,而且多是地下几十米开采,因此其原矿价格比高岭土高。此外,许多埃洛石矿中,埃洛石矿物为管片混杂的结构,且砂、铁、硫等杂质成分多,这限制了其性能的发挥,也不利于其在一些要求高的领域(如化妆品和食品医药)应用。经济高效地制取高纯度的埃洛石原料和相应的纳米材料对开发其高端应用至关重要,如果只是

收稿日期:2022-06-08

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52073121);广东省自然科学基金(2019A1515011509);广州市科技计划项目(202102010117)

作者简介:刘明贤(1982—),男,河北南宫人,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为矿物材料。

采用简单的水洗或者磨粉工艺,无法有效去除所含杂质,则只能作为普通的陶瓷化工原料使用,不能充分发挥矿物的经济效益。此外,作为新型的一维纳米单元,埃洛石的表面修饰、活性物质负载和组装排列技术是实现其功能材料和器件应用的关键所在,迫切需要针对具体的材料应用发展相应的结构调控策略。

本文主要是基于作者所在团队的研究成果,对埃洛石的结构调控技术进行了归纳总结,同时也吸取了国内外相关研发领域的最新进展,重点介绍了埃洛石提纯、结构调控、化学修饰、粒子负载等方面前沿成果,概述了其在多个新材料技术领域的应用情况,包括高性能复合材料、环境保护材料、生物医用材料、新能源材料等,最后评述了研究的局限性,展望了对未来发展的方向。本文目的是增加相关专业人员对埃洛石矿物的关注,从而将更多的人力、资金和项目投入到埃洛石的开发应用中来,进一步推动这种独特矿物资源的高效利用,服务于我国的“双碳”战略和经济高质量发展。

1 埃洛石简介

1.1 矿物资源

1826 年法国地质学家和采矿工程师 Berthier 在文献中最先描述了埃洛石,他为纪念埃洛石的最初发现者比利时地质学家 Omalius d'Halloy,采用其姓(halloy) + ite 后缀的形式,将这种在比利时 Liège 地区石炭系灰岩中发现的矿物命名为 Halloysite^[5]。埃洛石形成的地质环境主要为火山岩石被低温热液流体改变,或者酸性地下水与活性硅酸盐反应,形成含有硅和铝离子的溶液,继而在 pH 值变化的情况下沉积成埃洛石。例如,在美国科罗拉多州发现的埃洛石被认为可能是由流纹岩在水的冲蚀作用下形成的。一般来讲,由于存在大量水流,多数黏土矿在热带或亚热带形成。埃洛石主要在年轻的火山灰土壤中产生,其他的则多数发现在热带土壤中。火成岩特别是玻璃状玄武岩容易在气候作用下转变成为埃洛石。埃洛石层间含大量吸附水,这些水可以在低于 100 °C 的加热条件下全部失去,这是与高岭土不同的特点之一,所以埃洛石又称为“多水高岭土”。我国最早发现的埃洛石是在四川、贵州、云南交界处西起四川的长宁、珙县,东至贵州的仁怀、遵义一线,风化淋滤型埃洛石矿呈北西—南东向广泛分布,尤以四川的叙永、古蔺一带为最典型,所以我国最早称埃洛石为“叙永式高岭土”或“叙永土”^[6]。埃

洛石矿在全世界各大洲几乎都有分布,中国、美国、比利时、澳大利亚、新西兰、法国、波兰、巴西、土耳其、日本、韩国、捷克、西班牙、俄罗斯、格鲁吉亚等国家都有丰富的资源储量。我国大部分地区都有埃洛石分布,有明确文献记载的有四川、贵州、云南、湖北、湖南、广东、山西、河北、福建、河南、江苏、陕西、安徽等省(区)。四川叙永的埃洛石是上二叠统含黄铁矿高岭石黏土岩经风化淋积作用形成的,一般堆积于下二叠统茅口组灰岩岩溶侵蚀面上的优质高岭土矿床。

埃洛石常作为伴生组分见于高岭土矿石中,以管状埃洛石为主成分的独立矿床在自然界并不多见,且矿石中常含少量伴生杂质如高岭石、水铝英石、三水铝石、水云母等,并常混入少量细粒方解石、石英、铁锰质和有机质等。有时,埃洛石与其他黏土矿物一起产于地表土壤及风化带^[7]。埃洛石矿体浅部位直接露于地表,最深部位在地下 110 m 处,一般位于地下 20 ~ 80 m 处。尽管单个矿体规模不大,但因分布广泛,资源储量相当可观。总体来讲,埃洛石在世界范围内能够大量供应,每年的产量估计可达万吨以上。

1.2 基本结构和物化性质

埃洛石的结构形貌以中空纳米管状居多,因此常称为埃洛石纳米管(Halloysite nanoubes, HNTs)。HNTs 化学组成上与高岭土相似,化学式为 $Al_2(OH)_4Si_2O_5 \cdot nH_2O$,为典型的 1:1 型硅铝酸盐矿物,每个单元片层之间被水分子隔开。HNTs 的片层结构是由硅氧四面体和铝氧八面体连接而成。不同产地和形成条件的 HNTs 尺寸不一,常见的 HNTs 的外径为 50 ~ 70 nm,内径为 10 ~ 30 nm,管长处于 0.2 ~ 2 μm,长径比为 4 ~ 30。分散良好的 HNTs 经过动态光散射粒度仪测试,其平均粒径在 150 nm 左右。氮气吸附法测试的 HNTs 的比表面积常处于 45 ~ 75 m²/g 之间,孔体积是 0.23 m³/g,通过酸碱刻蚀可以增加其比表面积和孔体积。HNTs 的晶体结构可按水合状态分为两类:含水 HNTs 的 $d(001)$ 晶面间距为 10 Å (1 Å = 0.1 nm);脱水的 HNTs 的 $d(001)$ 晶面间距为 7 Å。HNTs 典型的晶体结构见图 1。HNTs 拥有不同的内外壁化学组成,管内外的电荷性质也不同,内腔氧化铝带正电,外表面氧化硅带负电。这种独特的内外壁不同化学和电荷性质,为 HNTs 的表面改性提供了更多的可能性。由于 HNTs 拥有大的长径比、良好的生物相容性、高的机械强度等优点,引起越来越多研究者的关注。

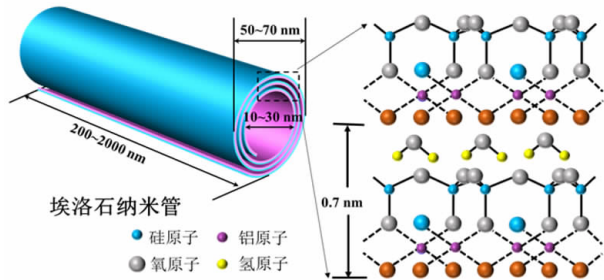


图 1 埃洛石的结晶结构

Fig. 1 Crystal structure of halloysite

2 埃洛石的提纯和尺寸分级

埃洛石的矿产成因与其他高岭石亚族矿物类似,包括风化型、沉积型和热液型等,矿石中常伴生有高岭石、赤铁矿、伊利石、石英、长石、云母、明矾石等其他矿物。埃洛石矿中也常有铁、钙、镁、钠、钾等金属离子和有机碳,如果使用前不进行提纯,将极大地影响其性能发挥,限制其在高新材料领域的高端应用。图 2 给出了常见的埃洛石矿石外观和管片结合的矿石的透射电镜形貌照片。不同产地的埃洛石原矿在杂质种类及其含量上也有明显差异,因而存在结构成分不均一性;而世界上产出高纯埃洛石的天然矿床较少。因此,实现埃洛石纳米特性应用的前提是对原矿进行提纯。常见的提纯分级方法包括筛分、离心重选、磁选、水力旋流器分选、酸浸等,提纯分级的目的是去除杂质,提高埃洛石的纯度和白度,提高分散性和均一性。按照有无

发生化学反应,提纯方法分为物理法和化学法两种。物理法主要是利用杂质与埃洛石的成分、结构、密度、电荷等的差异,实现高纯度埃洛石的制备,包括手选、筛分、离心重选、磁选和水力旋流等。化学法是通过化学试剂与埃洛石矿石中的杂质进行化学反应,进而除掉杂质。物理法的优点是提纯过程不会对中空管状结构产生影响,不涉及化学反应,环境比较友好;缺点是杂质的分离不够彻底。化学法一般采用酸碱浸泡反应处理的方式,其优点是能够通过调整反应条件实现杂质成分的完全去除,但是存在破坏结构的危险。对于品位比较高的埃洛石矿,可以采用物理法除掉其中存在的少量杂质,保留其原矿的形貌和性质;对于低品位矿石,则可能需要用物理法去除大部分杂质,再用化学法提纯和增白。

山西省是优质埃洛石矿的主要产地之一,山西某地的埃洛石原矿的化学组成通过 X 射线荧光分析分析,结果见表 1。从成分上可以看出, SiO_2 和 Al_2O_3 含量总和是 99.16%, 杂质含量总和不到 1%。但是即使是含量不多的杂质对埃洛石的白度、分散性、表面电荷、反应活性、毒性等也会产生较大的影响,需要将其去除。对于液相法提纯,加水和六偏磷酸钠等分散剂制备矿浆是提纯的第一步,制备的矿浆质量浓度一般是 10% ~ 20%, 浓度低效果好,但是产率低;浓度太高则有可能杂质去除不彻底。在提纯过程中,去除矿石中的含铁物质能够提高最终产品的白度,一般通过磁选或化学漂白法实现。埃洛石提纯技术未来的发展方向是物理法为主、化学法为辅,采用大型精密设备,控制产品的白度、细度和纯度。

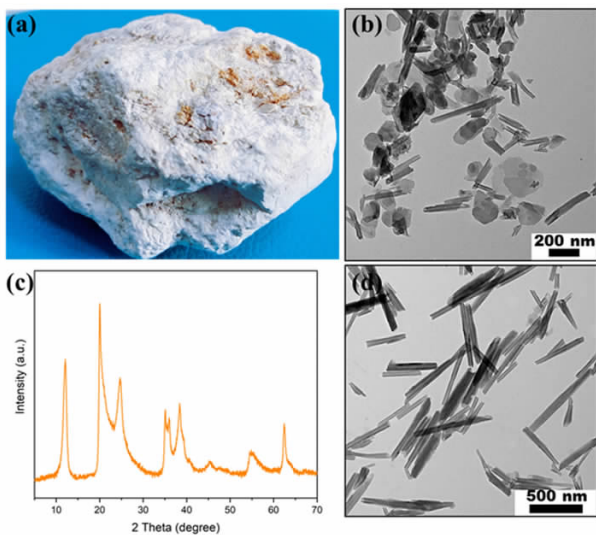


图 2 埃洛石矿石的外观(a),管片结合的矿石的透射电镜照片(b),提纯后埃洛石的 XRD 谱图(c),埃洛石的透射电镜照片(d)

Fig. 2 Appearance of halloysite clay mineral(a); TEM images of mixed morphology of tube and flake in the mineral(b); XRD pattern of purified halloysite(c); TEM image of halloysite(d)

表 1 山西某地埃洛石原矿的主要化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of halloysite mineral from Shanxi province

成分	SiO_2	Al_2O_3	MgO	SO_3	CaO	Fe_2O_3	Cl	K_2O
含量	58.59	40.57	0.33	0.22	0.14	0.07	0.06	0.02

由于埃洛石的管长、管径不均一,粒径尺寸分布比较宽,提纯后还需要进行分级,以提高粒径均匀性。埃洛石的粒径分布影响了材料性质的稳定性,例如对于药物载体应用,制备较短的埃洛石,特别是将其尺寸降为 200 nm 以下以增加细胞摄入能力是非常有必要的。此外,控制埃洛石管的长度也在复合材料、模板等应用中发挥着关键的作用,例如为定量研究埃洛石对聚合物复合材料的增强效果,使用均一粒径的埃洛石才能更好地建立数学模型,也才能保证复合材料均一稳定的性能。Rong 等人采用超声波打断和离心分级的方

法,获得了长度在 140 ~ 240 nm 范围内的纳米管,同时去除了明矾等杂质^[8]。该方法存在的问题是其步骤相对繁琐,操作复杂,现有的条件下大批量制备困难。

3 埃洛石的结构调控

3.1 结构调控

为适应不同领域对埃洛石的结构性能要求,需要调控其微观结构和表面性质,常见的埃洛石的结构调控方法包括热处理、酸碱反应和插层等。

热处理埃洛石可消除埃洛石结构中的水,但可能引起管状结构的塌陷,从而发生晶型转变。研究表明,在 400 °C 以下高温处理,管状的形貌结构基本不会有任意的变化;升高到 600 °C 后,由于脱羟基和四面体与八面体分离造成的结构扭曲,埃洛石表面出现了斑点,但是直到 900 °C 仍然保持管状结构(图 3)。利用高分辨透射电镜,观察到 1 000 °C 左右热处理的埃洛石纳米管结构发生塌陷,完全不同于初始的中空管状形貌,此时产生的富铝过渡相为 γ -Al₂O₃ 纳米晶(尺寸约为 5 nm)而非富铝莫来石。1 200 °C 加热会完全使得管状形貌发生破坏,此时生成了莫来石和无定型二氧化硅^[9]。热处理法类似于煅烧高岭土的制备,可以去掉埃洛石中的结合水、有机碳等成分,因此提升了其绝缘性、纯度和白度。通过控制热处理条件,煅烧后的埃洛石能够保留其管状结构和表面羟基,因此可以作为橡胶等聚合物的增强绝缘材料。

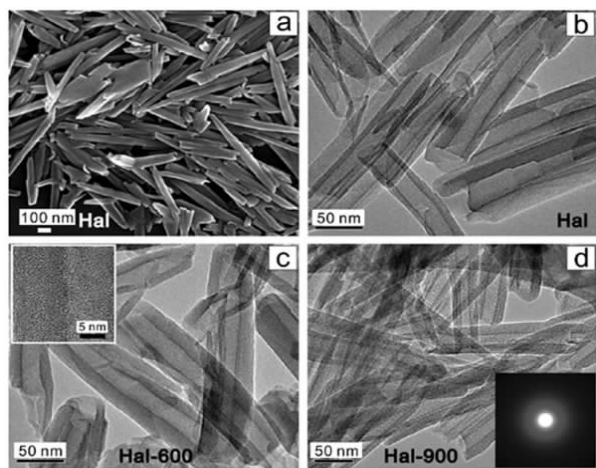


图 3 埃洛石热处理前后的形貌变化:(a)埃洛石的 SEM 照片;(b)埃洛石的 TEM 照片;(c)600 °C 处理后埃洛石的 TEM 照片;(d)900 °C 处理后埃洛石 TEM 照片和电子衍射图^[9]

Fig. 3 Morphology of halloysite before and after thermal treatment: (a) SEM image of halloysite; (b) TEM image of halloysite; (c) TEM of halloysite after treatment at 600 °C; (d) TEM of halloysite after treatment at 900 °C

埃洛石经过酸碱处理,会产生结构形态和表面基团变化,可以被认为是埃洛石结构调控的一种方法。由于酸碱处理操作相对简单,原材料成本较低,能够方便地通过控制反应物浓度和时间等条件改变产物结构。研究表明,室温下埃洛石结构能够在水、弱有机酸(如醋酸)、低浓度($< 1 \text{ mmol/dm}^3$)无机酸(如盐酸、硫酸)和碱(如氢氧化钠)中长期保持稳定。然而,在 $0.01 \sim 1 \text{ mol/dm}^3$ 浓度范围内,埃洛石内表面的 Al-OH 会在酸和碱存在条件下发生溶解,从而导致管从内向外变薄。在强酸溶液中,Al(III)比 Si(IV)呈现出更高的溶解能力,因此铝离子先会溶解到溶液中,之后溶解释放出的硅离子很快达到饱和,继而在管内部形成无定型的 SiO₂ 纳米颗粒,这个过程生成的产物具有较高的比表面积和孔体积。在高度刻蚀的样本中,埃洛石的壁上出现了孔洞。随着反应程度的增加,埃洛石最终完全失去了管状结构,转变为多孔的纳米棒结构,此时几乎所有的氧化铝成分都被除去。在酸处理过程中,埃洛石的比表面积可以增加约 6 倍,例如氧化铝去除率为 80% 时,比表面积相比未处理的埃洛石提高到 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 。而在碱溶液中,Si(IV)比 Al(III)呈现出更高的溶解能力,在此条件下会形成碎片的平板状颗粒,其中主要由 Al(OH)₃ 构成^[10]。除了改变晶体结构和化学组成以及提高比表面积外,酸碱处理还能带来更多表面羟基,去除含铁杂质,增加白度和改变分散行为等。酸碱处理是一种常见的增加埃洛石比表面积的方法,方法简单有效,能够根据需要进行化学组成的控制,在新能源领域具有重要的应用前景。

埃洛石属于层状黏土,其层间也可以通过离子交换等过程插入客体分子,从而增加层间距和改变其结构特性。研究表明,某些有机物和无机盐可以插入到埃洛石的层间,插层后(001)面层间距从约 7.2 \AA 增加到约 10.2 \AA 。埃洛石的插层剂和插层处理方法多借鉴高岭土的研究结果。按照插层剂和埃洛石之间的相互作用不同,插层剂可以分为以下 3 类:(1)能够给出或得到质子,从而与埃洛石的铝羟基和硅氧键形成界面氢键的物质,包括甲酰胺、尿素、胍、乙酰胺等。(2)具有强分子偶极矩的化学物质,如二甲基亚砜(DMSO)。(3)短链脂肪酸的碱金属盐,如醋酸钾。此外,某些高分子如聚苯胺等也被用来插入到埃洛石的层间。这些插层改性的方法可以用于研究受限空间化学反应、活性物质缓释和功能性复合材料等。插层法效果显著,简单易评价,在农用化学品载体、气体吸附和分离等方面具有光明的应用前景。

此外,埃洛石内外壁表面化学和电荷性质不同,可

以吸附表面活性剂、形成氢键物质和电子给体物质。常见的例子包括六偏磷酸钠、聚苯乙烯磺酸钠、阳离子聚合物、三聚氰胺和2,5-双(2-苯并噁唑)噻吩等。

3.2 表面修饰

为了改变埃洛石本身的亲水性,提高其与聚合物的相容性以制备高性能复合材料,常需要将埃洛石进行化学接枝修饰。埃洛石的表面化学修饰方法主要包括接枝硅烷、接枝高分子等^[11]。借鉴二氧化硅表面改性的方法,在乙醇或甲苯溶剂中可以将不同末端基团的硅烷分子接枝到埃洛石表面上,从而实现亲疏水性调控和后续的反应连接。由于相对表面羟基密度较小,可以通过先引发正硅酸乙酯聚合带来二氧化硅引入更多羟基。此外,由于埃洛石管内和层间含有铝硅羟基,研究接枝硅烷时应该注意其内表面和层间接枝对结构和性能的影响。一般地,接枝硅烷会造成埃洛石疏水性增加,与多数聚合物的相容性增加,但是也会引起其自身团聚,这是由于在接枝过程中,硅烷有时会同时与多根纳米管发生反应,从而将其连接在一起。根据硅烷的结构不同,可以实现在埃洛石表面锚定不同的基团。埃洛石的硅烷接枝技术已经非常成熟,是常见的引入表面化学基团的方法,也常作为接枝高分子反应的中间步骤。

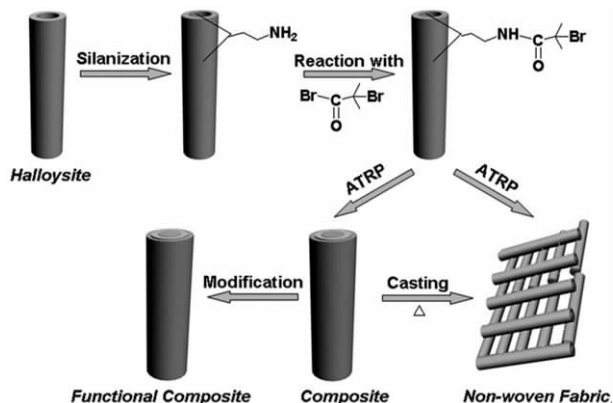


图4 ATRP法埃洛石表面接枝高分子链示意图^[12]

Fig. 4 Grafting modification of halloysite nanotube by ATRP method

埃洛石接枝聚合物是另一类常用地改善埃洛石表面性质的化学方法^[13]。根据不同的应用场合,埃洛石可以在管内外接枝上多种高分子链,接枝可以通过“接枝上(grafting from)”和“接枝到(grafting onto)”两种方式进行:(1)“接枝上”是将未改性或者表面改性的埃洛石和有机物单体及引发剂接触,引发聚合反应,进而接枝上某些高分子链,例如在埃洛石的存在下引发丙

交酯的聚合,进而接枝上聚乳酸分子链。利用该方法,埃洛石表面上也可以接枝上聚多巴胺、聚吡咯、聚苯胺等功能性高分子涂层,从而赋予纳米管特殊的性能。接枝上的聚合反应类型包括自由基聚合、缩合聚合、原子转移自由基聚合(ATRP)、离子聚合和配位聚合等(见图4)。(2)“接枝到”是将合成好的聚合物通过反应接枝到埃洛石表面上,例如壳聚糖分子通过与预前接枝到埃洛石上的羧基产生缩合反应接枝到埃洛石表面。值得注意的是,通过接枝高分子有机物再进行高温碳化,可以获得导电性的管状碳材料,特别是通过氢氟酸等将埃洛石去除后就可以实现高比表面积和多孔碳的制备,在新能源材料等领域具有重要的应用。

3.3 金属粒子负载

与其他纳米材料相比,未改性埃洛石的声、光、电、磁、热等功能表现不够突出。为了赋予埃洛石功能特性,实现其在功能材料中的应用,常在其表面引入金属粒子。埃洛石拥有独特的纳米管形貌结构,使其作为载体和拥有纳米空间可以负载金属及金属化合物纳米粒子。根据金属粒子所处的位置不同,该方法可以分为表面负载和管内负载两种。贵金属如Pd、Pt、Au、Ph、Ru等具有很高的催化性能,在多个化学反应过程中具有重要的应用,然而其价格昂贵,稳定性差,难以分散。如果能制备成纳米负载的催化体系可以提高贵金属的利用率也可以提高催化效率,因此可以通过还原贵金属化合物的方式制备负载贵金属纳米颗粒的埃洛石复合材料。一般地,通过将含金属的化合物进行原位还原反应,进而实现金属单质或者金属氧化物在埃洛石管外壁的沉积。例如可以通过乙酸钯(II)在硼氢化钠(NaBH_4)中进行还原反应原法制备Pd负载的埃洛石^[14]。

利用埃洛石的管腔结构,可以将贵金属或者金属氧化物等固定在管内部,以限制其尺寸,并带来多个功能特性。例如,通过离子液体(1-(2-羟基乙基)-3-甲基咪唑)和管腔内铝羟基的反应(这个反应会形成稳定的Al-O-C,然后引入 K_2PdCl_4 和 NaBH_4 进行Pd离子的定位负载),可以获得只在埃洛石管腔内负载Pd纳米颗粒的新材料^[15]。以 HAuCl_4 为金源,以乙醇/甲苯为溶剂,油酸和油胺为表面活性剂,以抗坏血酸为还原剂于55℃下在埃洛石管内合成了金纳米结构^[16]。这种方法可以通过调整成核时间和生长速率调控金纳米颗粒的尺寸。例如,增加还原剂抗坏血酸的量到150mg时可以在管内生成金纳米棒。如抗坏血酸的量比较小或者不加抗坏血酸则生长成为金纳米

颗粒。这种策略也可以用来在管内制备银纳米棒,从而为开发纳米反应器和活性催化剂提供了一种新途径。该方法在埃洛石纳米管内部制备的金纳米颗粒的 TEM 照片见图 5。

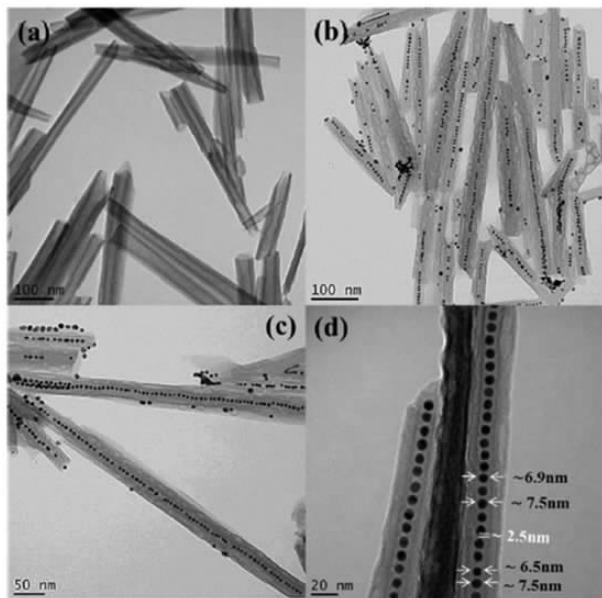


图 5 在埃洛石管内部生长金纳米颗粒的 TEM 照片
Fig. 5 TEM images of Au nanoparticles in the lumen of halloysite

4 新材料应用

埃洛石作为一种新型矿物材料,拥有很多独特的结构性能,例如其高的长径比和独特的中空管状纳米结构,因此在当代高新材料领域获得了广泛的关注。埃洛石不仅可作为一种普通的陶瓷原料或者石油裂解催化剂应用,在高性能复合材料、环境友好材料、生物医药材料和新能源材料等方面也可发挥越来越重要的作用。

4.1 高性能复合材料

埃洛石作为一种可以量产和结构独特的纳米材料,其自身具有高的力学性能和模量,长径比大,分散性好,因此是制备高性能复合材料的理想增强单元。埃洛石对多种聚合物材料都能起到良好的增强效果,包括常见的橡胶、塑料(热塑性和热固性)、纤维、涂料和黏合剂等^[17]。埃洛石的增强效果跟其自身的结构尺寸、杂质含量、表面性质、分散效果和排列程度有关,也跟聚合物基体的类型有关。尼龙、环氧树脂等极性聚合物由于可以和埃洛石表面发生氢键等相互作用,所以即使未经改性埃洛石对这些聚合物也有优异的增强效果。而对于聚烯烃等非极性聚合物,一般要通过

表面接枝硅烷等方法实现较好的界面结合。埃洛石增强聚合物的机制是刚性的纳米管与柔软的高分子基体共同承担外力和载荷,应力可以通过相容性好的界面在复合材料中传递。除了增加高分子材料的强度和模量外,埃洛石还能增加高分子的硬度、耐磨性、耐热性、导热性和绝缘性等。通过负载抗菌性等活性成分,还可以赋予高分子复合材料新的功能。

近年来,为了控制埃洛石在聚合物中的聚集分散状态和实现其定向排列,研究者开发了各种表面改性策略和新的加工成型方法。例如通过喷枪产生的气流的剪切作用,可以实现埃洛石在环氧树脂中的竖直规则排列,从而实现纳米增强材料的各向异性^[18](图 6)。此外,通过施加电场也可以将埃洛石在光固化树脂中进行单向排列,从而调控复合材料的微观形貌和力学性能^[19]。

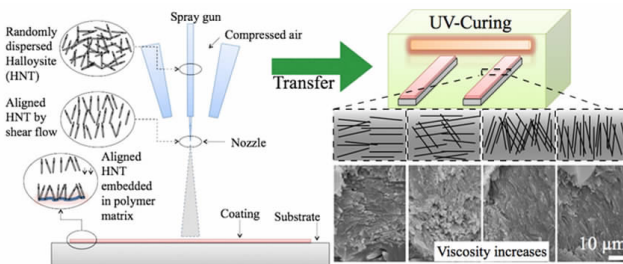


图 6 通过喷枪产生剪切力实现埃洛石在环氧树脂中的竖直排列^[18]

Fig. 6 Alignment of halloysite in epoxy resin by spray-coating method

目前埃洛石作为高性能复合材料应用的关键问题是商业化埃洛石产品产量太小,不够支撑复合材料领域的应用所需求的量。此外针对具体的复合材料应用领域,改性的埃洛石产品发展还不充分,需要集中更多的研究力量实现埃洛石分散行为和表面性质的控制。

4.2 环境保护材料

埃洛石的中空管状纳米结构、丰富的孔结构和较高的表面活性,加之广泛的来源和低廉的价格,使其在环境保护领域具有十分重要的应用潜力。埃洛石在染料吸附、重金属离子吸附、油水分离、气体吸附分离以及固废处理领域都取得了较多的研究成果。不同染料的化学结构和性质不同,其与埃洛石作用力强弱不同,进而导致吸附量的差别以及吸附稳定性的差异。特别是由于埃洛石内外壁表面不同的化学组成和带电性质,造成吸附阴阳离子染料都是可能的。有研究比较了两种阴离子染料甲基橙和刚果红的脱吸附效果^[20]。

结果发现,被吸附的甲基橙很容易从埃洛石上解吸附,但是刚果红则很难通过水洗、酸和碱浸泡解吸。这是由于带负电的甲基橙能够与带正电的埃洛石的内壁发生电荷相互作用,这种电荷相互作用比较弱,因此在清水中能够很快地解吸。而刚果红也会跟埃洛石内壁发生类似的相互作用,但是由于刚果红分子结构上有氨基,氨基上的 N 原子能够跟埃洛石内壁的铝原子发生配位相互作用,这种作用被认为是一种化学键,因此结合力很强,很难解吸。通过 TEM 照片,也发现了刚果红能够通过吸附装载到埃洛石管腔内。通过表面沉积磁性粒子可以实现埃洛石吸附染料后从溶液中快速回收,从而成为一种简便易行的污水处理方法。

埃洛石的表面可以吸附和固定重金属离子,但是表面吸附活性位点并不多,存在吸附量小、作用力弱、吸附不特异等缺点。一般需要对埃洛石进行表面改性,使其表面接枝上或者包裹上一层能够与金属离子发生络合等相互作用的有机基团。文献报道的改性埃洛石可以吸附的金属离子包括 Cr(VI)、Co(II)、Zn(II)、Pd(II)、Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)、Ag(I)等。通过将埃洛石与壳聚糖、海藻酸钠等高分子制备成复合水凝胶后可以增加对金属离子的吸附固定效果,也方便吸附过程的操作,是常见的制备吸附剂的技术。

埃洛石作为环境保护材料的应用还包括油水分离材料、气体和固废处理材料等。例如,多巴胺改性的埃洛石和氧化石墨烯通过抽滤的方法覆盖到醋酸乙酯膜上,改善了膜的表面结构形态,赋予其水下超疏油性,膜的水通量增加到到 $218 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ^[21]。由于埃洛石和氧化石墨烯的复合膜是非常亲水的,因此可以应用于从废水中同时去除油和甲基蓝,表现出高的水通量,对油的良好排斥率,优越的防油污性能。因此这种新型的复合膜在废水处理领域具有广阔的应用前景。

4.3 生物医药材料

作为矿物药,埃洛石等黏土在古代就被用作治疗大面积出血、创面愈合、胃肠疾病的一种天然矿石类药物,在我国已经应用了千余年,具有良好的生物相容性和疾病治疗的有效性。近几十年来,随着科学技术的发展,其独特的管状纳米结构被揭示,这种独特的结构效应是其发挥治疗作用的主要原因。近年来,不少文献报道了将其用于生物学方面的进展,在其生物学效应和药效机制等方面取得了很多新的认识。其应用范围包括创面修复材料、药物载体材料、组织工程支架

和生物传感器等。埃洛石在组织材料领域的应用主要特点包括能够赋予复合材料高强度和高韧性、自身具有生物活性并能够促进材料的细胞亲和性、能够同时作为药物载体加入到材料中促进组织修复和愈合。常见的组织工程材料如壳聚糖、海藻酸钠、胶原、聚乳酸、聚己内酯等可以通过熔融或者溶液混合将埃洛石加入到材料中,由于埃洛石良好的分散性,其能够在不改变孔结构的前提下增加组织工程支架的强度,这有利于制备具有高组织修复活性和高机械性能的组织工程支架材料(图7)^[22]。埃洛石的增强组织工程支架材料的优势是还可以提前负载生长因子、抗生素或者抗菌剂实现高效的组织修复。

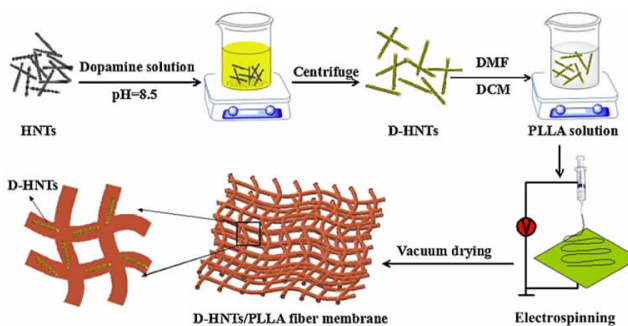


图7 静电纺丝制备 D-HNTs/PLLA 复合纤维流程

Fig. 7 Preparation process of D-HNTs/PLLA composite fiber by electrospinning

由于埃洛石本身的中空结构、表面负电性和高吸水性能,其能够活化血小板、吸收组织排出物、启动凝血因子和浓缩血液,因此具有良好的止血凝血性能,同时可以促进伤口愈合,是一种有潜力的伤口愈合材料^[23-24]。作为具有长径比的纳米粒子,埃洛石作为药物载体主要是利用纳米颗粒的小尺寸效应和高比表面积来提高药物的负载率和实现药物的缓慢释放,同时利用载体屏蔽效应实现药物的保护^[25]。与传统药物制剂和其他纳米粒子相比,埃洛石活性大,药物负载量高,容易进入细胞并实现药物控制释放。研究表明,化学药物、核酸药物、天然药物等药物都可以装载到埃洛石上,从而实现相应疾病的治疗。这方面研究的热点是抗癌药物的靶向递送和药效评价。

4.4 新能源材料

埃洛石是一种陶瓷的原材料,本身是绝缘体。由于其独特的纳米结构、较大的比表面积和孔隙率,其可以与导电材料复合制备具有高性能的电极材料和超级

电容器材料。利用埃洛石的纳米结构,也可以作为制备碳材料的模板,进而获得具有纳米纤维状的多孔碳材料,用于电极材料。由于埃洛石中含有硅,因此以埃洛石为硅源可以制备多孔的硅纳米材料用于锂离子电池的负极。利用埃洛石具有独特的高长径比纳米管结构,可以为离子或者质子传输提供特殊的通道,特别是在纳米管取向排列时,可以获得高的离子导电性和质子传导性,因此可以在凝胶和固体电解质中应用,也可以用于质子交换膜。

作为超级电容器材料,埃洛石可以作为导电碳的模板,可以在其表面原位合成聚吡咯、聚苯胺等导电聚合物,可以生长石墨烯,也可以在其上生长镍锰化合物。Li 等以埃洛石为基底材料,实现了 NiS_2 和 Ni-Mn-O 纳米片在纳米管上的梯度沉积结构,用于超级电容器的电极^[26]。埃洛石不仅有利于在硫化过程中形成 NiS_2 ,还为电化学储能提供了良好的孔隙率。在溶液状态下,混合电极显示出高容量(1 A/g 时为 1 144.7 C/g, 20 A/g 时为 597.5 C/g),同时具有出色的循环稳定性(2 000 次循环后容量为初始值的 92.6%)。用 $\text{NiS}_2@ \text{Ni-Mn-O}/\text{HNTs}$ 制造的固态对称超级电容器便携式储能装置展示了出色的电化学性能。在功率密度为 1 kW/kg 时,对称超级电容器的能量密度最高为 164.2 Wh/kg。即使在最高功率密度 15.1 kW/kg 下,能量密度仍然高达 28 Wh/kg,且具有良好的长期循环稳定性。

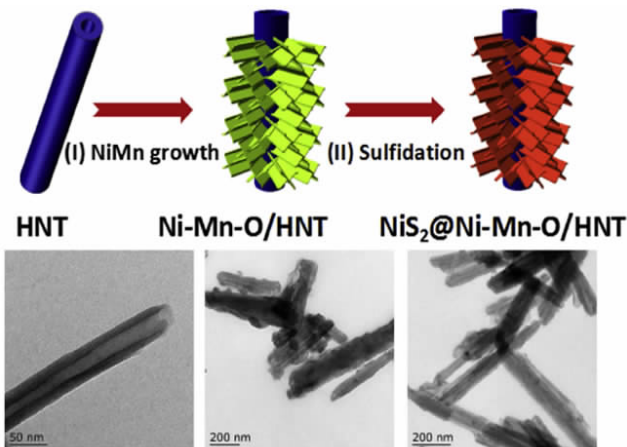


图 8 $\text{NiS}_2@ \text{Ni-Mn-O}/\text{HNTs}$ 的合成过程和 TEM 照片^[26]
Fig. 8 Synthesis process of $\text{NiS}_2@ \text{Ni-Mn-O}/\text{HNTs}$ and TEM images of the halloysite before and after modification

硅是目前已知比容量(4 200 mAh/g)最高的锂离子电池负极材料,但由于其巨大的体积膨胀效应

(>300%),硅电极材料在充放电过程中会粉化而从集流体上剥落,使得活性物质与活性物质、活性物质与集流体之间失去电接触,同时不断形成新的固相电解质层 SEI,最终导致电化学性能的恶化。埃洛石作为硅源可以制备多孔的硅纳米材料用于锂离子电池的负极,也可以利用其长径比大的特点包裹碳,进而制备多孔碳电极材料。通过选择性酸蚀刻内壁,进而通过镁热还原法制备了硅纳米粒子,从而用于锂离子电池的负极。研究表明,由埃洛石制备的硅纳米颗粒相互连接,组成为平均直径为 20 ~ 50 nm 的颗粒。由于体积小、多孔性,硅纳米粒子作为锂离子电池的负极表现出令人满意的性能。在 100 次循环后,电极具有超过 2 200 mAh/g 的稳定容量(速率为 0.2 C),并且在 1 000 次循环后,可以获得高于 800 mAh/g 的容量(速率为 1 C)^[27]。除了硅纳米颗粒,改变反应条件,也可以将埃洛石转化为硅纳米线或硅纳米管,三者之中硅纳米管的循环稳定性较好,这是由于中空结构可以抑制空隙体积变化并保持结构完整性,电极表面没有观察到明显的裂纹,电极厚度仅增加了 0.90 μm ^[28]。

4.5 其他新材料

埃洛石在石油工业使用的催化材料领域也有重要的应用。这主要是利用埃洛石原料丰富的孔道结构和良好的分散性,能很方便地合成分子筛催化材料。利用功能化埃洛石其他方面的物理性质,如声学、光学、热学、磁学等性质,可以开发出对应的功能新材料,如利用组装排列性质可以制备光学图案用于显示和标识。利用其良好的导热性,加上结构的调控和高分子复合技术可以制备良好的热传导材料。利用其弱磁性,可以实现其在磁场下的排列组装和定性传输。相关的研究正在积极开展,相信相关成果很快会涌现。此外,生物功能材料的研究还要拓展疾病模型,在体内验证其效果。

5 结论与展望

埃洛石的提纯和结构调控是实现其功能材料应用的前提。材料的纯度(杂质类型和含量)、结构尺寸、表面化学和功能负载以及排列组装都是结构调控的主要内容,也都会对材料性能产生影响。目前存在的问题是:(1)缺乏专门针对埃洛石的提纯加工技术,高纯度纳米管原料还没有形成批量生产规模。(2)埃洛石

的资源浪费严重,由于现在没有充分体现其作为纳米材料的优势,很多还在作为陶瓷和基础的化工原料使用,产品的附加值比较低。(3)应加大对这种高技术材料的政府和民间资本支持,没有资金的持续性投入,难以实现规模化应用。未来埃洛石的未来埃洛石的重要研究工作可分为3个方面:(1)全面调查我国和世界上优质埃洛石的矿产资源情况,进行矿物的精深加工技术研究,为后续的材料开发提供经济规模质量稳定可靠的原材料。(2)埃洛石表现出来的独特的材料性能需要详细的机理研究,没有基础研究的深入和理论的支撑,应用研究就成了无本之木和无源之水。(3)加强已经成熟的材料应用技术的商业化和产业化进程,将基础研究的成果尽快转化,造福于人类社会。展望未来,埃洛石作为世界上独有的天然中空管状材料,应该牢记“天生我材必有用”,在高技术领域必然或获得立足,并逐渐引领矿物材料应用开发的高水平发展。

参考文献:

- [1] 唐靖炎,何保罗.我国非金属矿开发利用现状[J].中国建材,2006(1):42-45.
TANG J Y, HE B L. Current situation of development and utilization of non-metallic minerals in China [J]. China Building Materials, 2006(1): 42-45.
- [2] 郑水林,孙志明.非金属矿物材料(第二版)[M].北京:化学工业出版社,2016.
ZHENG S L, SUN Z M. Non-metallic minerals materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [3] SINGH B. Why does halloysite roll—a new model [J]. Clays and Clay Minerals, 1996, 44(2): 191-196.
- [4] 刘明贤,周长忍,贾德民.埃洛石纳米管及其复合材料[M].北京:科学出版社,2019.
LIU M X, ZHOU C R, JIA D M. Halloysite nanotubes and their composites [M]. Beijing: Science Press, 2019.
- [5] MACEWAN D M. The nomenclature of the halloysite minerals [J]. Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society, 1947, 28(196): 36-44.
- [6] 关铁麟.叙永式高岭土矿床地质特征及其成因的探讨[J].矿床地质,1982(2):69-79.
GUAN T L. A discussion on the geological features and the origin of the kaolinite deposits of xuyong type [J]. Mineral Deposits, 1982(2): 69-79.
- [7] 周国平.叙永式埃洛石矿中矿物演化的研究[J].矿物学报,1990,10(1):46-51.
ZHOU G P. A study on the evolution of minerals in xuyong halloysite deposit [J]. Acta Mineralogica Sinica, 1990, 10(1): 46-51.
- [8] RONG R, XU X, ZHU S, et al. Facile preparation of homogeneous and length controllable halloysite nanotubes by ultrasonic scission and uniform viscosity centrifugation [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 291: 20-29.
- [9] YUAN P, TAN D, AANNABI-BERGAYA F, et al. Changes in structure, morphology, porosity, and surface activity of mesoporous halloysite nanotubes under heating [J]. Clays and Clay Minerals, 2012, 60(6): 561-573.
- [10] WHITE R D, BAVYKIN D V, WALSH F C. The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions [J]. Nanotechnology, 2012, 23(6): 065705.
- [11] YAH W O, TAKAHARA A, LVOV Y M. Selective modification of halloysite lumen with octadecylphosphonic acid: new inorganic tubular micelle [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(3): 1853-1859.
- [12] LI C, LIU J, QU X, et al. Polymer-modified halloysite composite nanotubes [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(6): 3638-3646.
- [13] YAH W O, XU H, SOEJIMA H, et al. Biomimetic dopamine derivative for selective polymer modification of halloysite nanotube lumen [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(29): 12134-12137.
- [14] ZHANG Y, HE X, OUYANG J, et al. Palladium nanoparticles deposited on silanized halloysite nanotubes: synthesis, characterization and enhanced catalytic property [J]. Scientific Reports, 2013, 3(1): 1-6.
- [15] DEDZO K G, NGNIE G, DETELLIER C. PdNP decoration of halloysite lumen via selective grafting of ionic liquid onto the aluminol surfaces and catalytic application [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(7): 4862-4869.
- [16] ROSTAMZADEH T, ISLAM KHAN M S, RICHE' K, et al. Rapid and controlled in situ growth of noble metal nanostructures within halloysite clay nanotubes [J]. Langmuir, 2017, 33(45): 13051-13059.
- [17] LIU M X, JIA Z X, JIA D M, et al. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite [J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(8): 1498-1525.
- [18] SONG K, POLAK R, CHEN D, et al. Spray-coated halloysite-epoxy composites: a means to create mechanically robust, vertically aligned nanotube composites [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(31): 20396-20406.
- [19] PAN S, GUO Y, CHEN Y, et al. Kinetics of electric field induced vertical orientation of halloysite nanotubes in photocurable nanocomposites [J]. Nanoscale Advances, 2019, 1(9): 3521-3528.
- [20] CHEN H, ZHAO J, WU J, et al. Selective desorption characteristics of halloysite nanotubes for anionic azo dyes [J]. RSC Advances, 2014, 4(30): 15389-15393.
- [21] LIU Y, TU W, CHEN M, et al. A mussel-induced method to fabricate reduced graphene oxide/halloysite nanotubes membranes for multi-

- functional applications in water purification and oil/water separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336: 263 – 277.
- [22] LUO C, ZOU Z, LUO B, et al. Enhanced mechanical properties and cytocompatibility of electrospun poly (l-lactide) composite fiber membranes assisted by polydopamine – coated halloysite nanotubes [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 369: 82 – 91.
- [23] FENG Y, LUO X, WU F, et al. Systematic studies on blood coagulation mechanisms of halloysite nanotubes – coated pet dressing as superior topical hemostatic agent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 132049.
- [24] CUI Y, HUANG Z, LEI L, et al. Robust hemostatic bandages based on nanoclay electrospun membranes [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1 – 11.
- [25] YANG J, WU Y, SHEN Y, et al. Enhanced therapeutic efficacy of doxorubicin for breast cancer using chitosan oligosaccharide – modified halloysite nanotubes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(40): 26578 – 26590.
- [26] LI N, ZHOU J, YU J, et al. Halloysite nanotubes favored facile deposition of nickel disulfide on ni_{mn} oxides nanosheets for high – performance energy storage [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 273: 349 – 357.
- [27] ZHOU X, WU L, YANG J, et al. Synthesis of nano – sized silicon from natural halloysite clay and its high performance as anode for lithium – ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 324: 33 – 40.
- [28] WANG F, LI P, LI W, et al. Electrochemical synthesis of multidimensional nanostructured silicon as a negative electrode material for lithium – ion battery [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(5): 7689 – 7700.

Structure Tailoring of Halloysite Nanotubes and Their Application in New Materials Area

LIU Mingxian^{1,2}

1. College of Chemistry and Materials Science, Jinan University, Guangzhou 511443, China;

2. Engineering Research Center of Artificial Organs and Materials, Ministry of Education, Guangzhou 511443, China

Abstract: The “carbon peaking and carbon neutrality goals” of China has raised more requirements for protection and utilization of non-metallic minerals. Halloysite is one type of kaolin clay with 1 : 1 aluminosilicate layered structure. Halloysite nanotubes (HNTs) show unique empty lumen morphology, which have advantages such as high aspect ratio, large surface area, high porosity, good adsorption ability, low toxicity, and numerous application fields. In this paper, the physicochemical and morphological properties of HNTs were introduced. The related mineral processing, purification method, structural tailoring, chemical modification, assembly behavior of HNTs were involved. Then, the applications of HNTs in high-performance composites, environmental protection, biomedicine, new energy materials and catalyst were systematically reviewed. Finally, the problems of the research and development of HNTs were pointed out, and the development direction of the tubular clay mineral materials was prospected.

Keywords: halloysite; kaolinite; nanotube; purification; functional materials; structural tailoring

引用格式:刘明贤. 纳米矿物埃洛石的结构调控和新材料应用[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(4): 11-21.

LIU Mingxian. Structure tailoring of halloysite nanotubes and their application in new materials area[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(4): 11-21.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn



作者简介:

刘明贤,暨南大学化学与材料学院教授,博士生导师。入选国家863计划青年科学家、广东省杰青、广东省特支计划青年拔尖人才。主要从事埃洛石纳米管研究,以第一完成人获广东省自然科学二等奖1项、非金属矿科学技术一等奖1项。主持国家自然科学基金项目3项、863计划项目1项,以第一/通信作者发表SCI论文80篇。主编《埃洛石纳米管及其复合材料》,授权专利6项。