

战略性非金属矿产

# 高岭土的功能化改性及其战略性应用\*

孟宇航<sup>1,2</sup>, 尚奎<sup>1,2</sup>, 张乾<sup>1,2</sup>, 杨华明<sup>1,2,3</sup>

1. 中南大学 资源生物学院, 湖南 长沙 410083;
2. 中南大学矿物材料及其应用湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410083;
3. 中南大学建筑材料行业黏土矿物功能材料重点实验室, 湖南 长沙 410083

中图分类号: TD973<sup>+</sup>.2; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2019)06-0069-08  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.06.011

**摘要** 高岭土是一种天然的黏土矿物, 具有典型的1:1层状硅酸盐晶体结构。首先介绍了高岭土资源背景、结构组成和物化特性, 着重介绍了高岭土在节能环保、生物医药和新材料三个战略性新兴产业的研究现状。天然的层状结构、丰富的表面羟基、较大的比表面积以及良好的生物相容性为高岭土的功能化应用提供了多种选择。随着科学技术的发展和国家社会的进步, 对高岭土的研究更加深入。未来高岭土将作为一种战略性非金属矿物, 在更多的领域有更好的应用前景。

**关键词** 高岭土; 环保; 节能; 生物医药; 新材料

## 1 引言

高岭土是地球上分布最广、应用最普遍的黏土矿物之一<sup>[1]</sup>。其主要矿物成分为高岭石, 由长石、普通辉石等铝硅酸盐类矿物在自然界长期风化过程形成。高岭土多呈致密或疏松的块状, 集合体光泽暗淡或呈蜡状, 一般为白色, 如果含有杂质便呈它色, 是一种典型的层状黏土矿物。高岭土矿物由于其储量丰富、价格低廉、环境友好, 已经成为一种原料被广泛应用于陶瓷工业、造纸工业、耐火材料及水泥工业、石油化工和医药纺织等数百种工业<sup>[2-8]</sup>, 成为目前最重要的工业矿物之一。全球高岭土的探明储量大约在320亿t, 主要分布于美国、英国、中国、巴西等地<sup>[9]</sup>, 其中美国以82亿t的储量居首。自然产出的高岭土矿石, 根据其质量(物理化学性能)、可塑性和砂质的含量, 一般可划分为硬质(煤系)高岭土、软质高岭土和砂质高岭土三种类型。据“2019中国矿产资源报告”显示, 我国高岭土查明资源储量为34.96亿t, 其中煤系高岭土资源主要分布在东北、西北和石炭—二叠纪煤系中, 以煤层中夹矸、顶底板或单独形成矿层独立存在。

当前, 我国国内高岭土需求量稳步增长, 应用更加广泛。但是品质优良的高端高岭土加工产品, 远不能满足市场消费需求。在“十三五”国家战略性新兴产业发展规划提出的七大战略性新兴产业中, 高岭土在节能环保、生物产业、新材料三个方面具有非常广阔的应用前景。

## 2 高岭土的特性

高岭土(Kaolin)的主要成分为高岭石。高岭石是一种典型的1:1型层状硅酸盐矿物, 其结构和化学组成与迪开石、珍珠石和埃洛石等极为相似。高岭石的化学组成为 $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ 或 $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ , 其中的水通常以羟基的形式存在<sup>[10]</sup>, 各组分理论含量为:  $Al_2O_3$ , 39.5%;  $SiO_2$ , 46.54%;  $H_2O$ , 13.96%。与理论组成相比, 天然高岭石化学组成除 $Al_2O_3$ 和 $SiO_2$ 外, 还有少量的Ca、Ti、K、Na等氧化物存在。高岭石属三斜晶系, C1空间群, 晶胞参数为:  $a_0 = 0.515 \text{ nm}$ ,  $b_0 = 0.896 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.739 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 91.7^\circ$ ,  $\beta = 104 \sim 105^\circ$ ,  $\gamma = 89.9^\circ$ ,  $d(001) = 0.715 \sim 0.72 \text{ nm}$ ,

\* 收稿日期: 2019-11-05

基金项目: 国家重点研发计划课题(2017YFB0310903); 湖南省科技创新计划项目(2018WK4023)

作者简介: 孟宇航(1997-), 男, 山西吕梁人, 硕士研究生, 主要从事矿物材料研究, E-mail: Myhzy@csu.edu.cn。

通信作者: 杨华明(1968-), 男, 浙江绍兴人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事矿物材料研究, E-mail: hmyang@csu.edu.cn。

晶胞分子数  $Z = 1$ <sup>[11]</sup>。桥氧相连作用将硅氧四面体和铝氧八面体相连构成单层网,即高岭石的基本结构单元。其中  $\text{Al}^{3+}$  的配位数为 6,每个  $\text{Al}^{3+}$  同时与四个  $\text{OH}^-$  和两个  $\text{O}^{2-}$  相连形成单个  $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$  八面体,八面体通过共棱相连,并向二维空间延伸形成八面体片; $\text{Si}^{4+}$  的配位数是 4,每个  $\text{Si}^{4+}$  则是通过四个  $\text{O}^{2-}$  形

成单个  $[\text{SiO}_4]$  四面体,四面体通过三个角共顶连接形成六节环,且向二维空间无限延伸形成四面体片。铝氧八面体羟基层和硅氧四面体氧原子层之间靠氢键相连,层间没有阳离子或水分子存在<sup>[11]</sup>,其结构如图 1 所示。高岭石的单层网之间以氢键连接,因结合力较弱故易解理成片状小晶体。

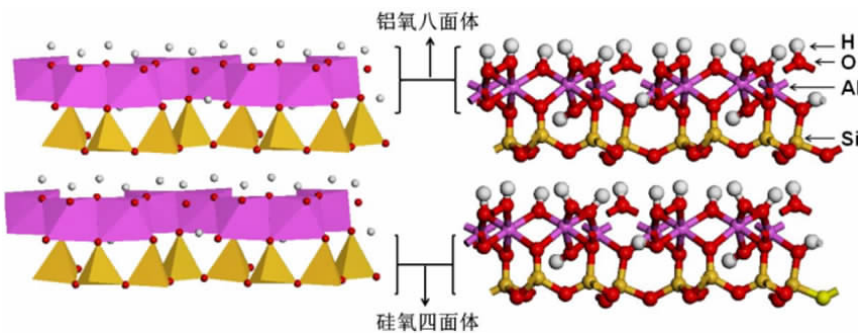


图 1 高岭石的晶体结构示意图(左图为多面体模型,右图为球棍模型)<sup>[50]</sup>

Fig. 1 Crystal structure of Kaolinite (Left: polyhedron model, Right: ball-and-stick model)<sup>[50]</sup>

高岭石常见形貌为片状,也有部分棒状形貌。其中,片状高岭石多呈假六方片状,片层之间紧密堆积,直径约为 200 ~ 1 000 nm,结构性质稳定;棒状高岭石堆积松散,尺寸不一,直径约为 20 nm。理论上高岭石晶胞内电荷数量平衡,应呈电中性。但实际中,高岭石晶胞内通常会有类质同象、置换晶格取代行为的发生,使得硅氧面产生永久负电荷,宏观表现为高岭土基面带负电荷。实际过程中,外界环境的变化常常会引起高岭石晶体结构的变化,常表现为晶体结构的断裂,使得高岭土活性端面上产生断键。强碱环境下端面带负电,其余情况均带正电,即端面基团质子化或去质子化带来的可变电荷<sup>[12]</sup>。在不同 pH 条件下质子化或去质子化随着 pH 值的降低,铝氧面及端面正电荷量逐渐增加,从而引起高岭石颗粒表面荷电性质的变化<sup>[13]</sup>。由于负电荷多于正电荷,高岭石等电点低,甚至有些高岭石没有等电点,不同 pH 值下均带负电,并且随着 pH 值的增加,负电荷增多<sup>[14]</sup>。

天然的片层结构使得高岭土带永久性负电荷,结构内始终有吸附阳离子保持电中性的趋势,同时丰富的表面羟基使得高岭土易与金属阳离子发生络合反应。这两个结构特性同时作用使得高岭土表现出很强的吸附性,可用于对重金属阳离子的吸附。高岭石层间具有较强的氢键作用,水分子不易进入层间,因此天然高岭土吸水性较差,加水不膨胀,而且高岭石结构不易发生同晶取代,阳离子交换能力弱交换容量低,稳定性高。

### 3 高岭土在环保领域的应用

#### 3.1 重金属污水处理

目前,传统的重金属污水处理办法主要以物理化学法、化学法、微生物法和电解法为主<sup>[15]</sup>。随着社会发展,国家对污水中重金属含量的标准要求越来越高,传统的化学法和物理法已不能达到当前处理需求。因此在重金属污水处理应用中,吸附法和离子交换法逐渐占据主流地位,很好地满足了低浓度的要求。吸附剂的选择很大程度上决定着重金属污水处理效果<sup>[16-19]</sup>。载碘、载硫、载溴活性炭是目前重金属污水处理最常见的吸附剂产品,均为炭基吸附剂。但在重金属污水处理过程中,这类吸附剂经常出现选择性差、孔道堵塞、吸附剂不好更换、重复利用率低等问题<sup>[20]</sup>。

高岭土储量丰富、来源广泛、价格低廉。天然的二维层状结构使得它具有较大的比表面积和较好的吸附性能。基于此类优点,天然高岭土经过改性可以很好地解决上述存在的问题,作为一种优质的吸附剂,对有机污染物、重金属和水体悬浮物等环境污染问题的解决具有深远的意义<sup>[21]</sup>。

通过交联剂和耦合剂将改性壳聚糖负载于高岭土表面,成功制备合成了 MAGIC - MRT II 高岭土负载巯基改性壳聚糖重金属吸附剂<sup>[20]</sup>,并将其与不同重金属吸附剂进行动静态吸附效果对比实验。静态吸附实验发现:相同条件下,对于  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、

Zn<sup>2+</sup> 五种重金属离子,自主合成的 MAGIC - MRT II 重金属吸附剂的吸附效果均优于其余三种重金属吸附剂(巯基离子交换树脂、载银活性炭、载硫活性炭)。其中 MAGIC - MRT II 重金属吸附剂对 Mn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 的去除率分别达到了 81.7%、95.9%、90.3%、92.4% 和 81.7%。与静态吸附实验数据相比发现,在动态吸附作用条件下,四种重金属吸附剂对 Cu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 五种重金属离子的动态吸附效果均明显优于静态吸附效果。这充分说明 MAGIC - MRT II 可作为这五种重金属离子的吸附剂。通过改变 pH、离子强度(IS)、腐殖酸(HA)等条件,探究不同条件下高岭土颗粒对 NPs(包括 TiO<sub>2</sub> 和 Ag 纳米粒子)聚集的影响<sup>[22]</sup>。结果表明,在 pH=4 的条件下高岭土降低了其能垒和临界聚沉浓度,高岭土通过团聚作用促进 NPS 的聚集。

采用硫酸亚铁浸泡法,对天然高岭土进行改性。利用改性后的高岭土探究最佳吸附条件<sup>[23]</sup>,结果表明,改性高岭土吸附六价铬的最佳条件为:反应温度 30 ℃,反应 pH=3,在此反应条件下六价铬去除率达 37.7%。除此之外,将富含官能团的富里酸与高岭土结合合成富里酸-高岭土复合物<sup>[24]</sup>,改性后的高岭土对铀的吸附率高达 99%。

### 3.2 重金属大气污染处理

汞是一种全球性的污染物,元素汞在大气环境中的排放是最主要的汞污染形式。利用紫外光照射、冷蒸汽荧光光谱法(CVAFS)对比了不同类型的黏土矿物对汞的吸附行为<sup>[25]</sup>,结果表明,高岭土是去除大气中汞元素的最佳黏土矿物。

Pb、Cd 等半挥发性重金属,挥发率高,难以在环境中降解,会对人体的肾、肝、内分泌系统等产生极大的危害。通过对高岭土进行煅烧及水热改性,进行高岭土捕集重金属氯化物蒸气实验<sup>[26]</sup>。结果表明,对于 PbCl<sub>2</sub> 及 600~700 ℃ 的 CdCl<sub>2</sub> 吸附,经过煅烧后的高岭土吸附效率大大降低,水热处理后效率有所提高。800 ℃ 煅烧后,高岭土表面的羟基全部脱除,随着水热程度的加深,表面羟基逐渐恢复,对重金属氯化物的吸附效率逐渐提高,结合 XRD 图充分说明羟基促进了高岭土与重金属氯化物的吸附反应。

### 3.3 有机污水处理

工农业活动产生的有机污染物对水源的污染,近年来受到了广泛关注。开发能够有效去除有机污染物,减少环境污染的高效吸附剂具有实际意义。用氢氧化钠、磷酸氢二钠对高岭土水热改性处理,得到碱

改性高岭土(AMK)和磷酸盐改性高岭土(PMK)<sup>[27]</sup>。吸附实验表明,改性后的高岭土对有机污染物亚甲基蓝(MB)的吸附能力大大增强,AMK 和 PMK 的最大吸附量分别为 434.78 mg/g 和 476.19 mg/g。这是因为经过化学修改后的高岭土的表面物化性质、比表面积和吸附性均得到改变,使得改性后的高岭土对有机污染物吸附能力大大增强。以盐酸半胱胺为链转移剂,对苯乙烯磺酸钠为单体,采用自由基聚合法制备了具有端氨基的 PSPSH<sup>[28]</sup>。利用透射电子显微镜、傅立叶变换红外光谱、热重分析仪和 X 射线光电子能谱等测试技术对天然高岭土和 PSPSH 改性高岭土进行了详细的表征,进一步研究了改性高岭土对亚甲基蓝的吸附性能。结果表明,PSPSH 改性后的高岭土具有分散性好、分离方便、高效和再生能力强等优点,可以很好地吸附有机污染物。对氨基黑(AB)染料的吸附实验结果表明<sup>[29]</sup>,高岭土对氨基黑(AB)的吸附量随吸附剂用量、接触时间、pH 值和温度的增加而增加,随染料浓度的增加而减少。将 0.75 g 高岭土与 20 mL 40 mg/L AB 在 200 r/min 下搅拌混合 60 min,AB 的去除率为 60.75%。这充分说明利用高岭土处理纺织废水是可行的。

以高岭土为原料,通过煅烧、酸浸、超声分散等方法,成功制备了改性高岭土纳米膜<sup>[30]</sup>,又与(3-氨丙基)三乙氧基硅烷(APTES)接枝,对所得的纳米膜进行修饰。结果表明,经过化学改性后高岭土比表面积和孔结构增大,吸附性能变化明显。同时由于氨基的质子化作用,展现出了对刚果红良好的吸附性能和高效的再生能力。这一研究充分说明了化学改性高岭土在环境修复领域具有重要的应用前景。

### 3.4 电化学污水处理

近年来,人们发现天然高岭石由于其良好的稳定性可以用来解决非中性污水处理问题。传统的电极材料在非中性条件下易腐蚀,而大多数工业污水均不是中性环境。故利用电解原理处理污水的过程中电极材料的腐蚀问题一定程度上限制了其处理效果。基于此,成功制备了高效的 Fe - Cu/高岭土颗粒电极<sup>[31]</sup>,其性能优于原始高岭土颗粒电极和活性炭颗粒电极,在中性甚至碱性条件下都可以达到预期的罗丹明 B 去除效果。

## 4 高岭土在新能源领域的应用

随着社会的不断进步与科学技术不断发展,人类对能源的需求量越来越大,各国也都在采取积极有效的措施来减少能源的损失。中国人口众多,城市建筑

面积大,做好建筑领域的节能问题将会大大减少中国每年的能源损失。选择具有适宜相变温度和较好储热特性的相变材料对建筑节能具有深远意义<sup>[32]</sup>。传统的单一相变材料由于其组成单一,难以满足室内调温的相变温度范围。脂肪酸类和醇类固-液相变材料具有很好的相混性,制备的二元体系低共熔物很好地拓展了相变温度范围。但有机相变材料由于其导热系数低,相变过程中有液相产生,故其应用有很大局限性。高岭土具有天然的纳米片层结构、导热系数高,能够作为良好的载体,在相变材料中具有广泛的应用。

#### 4.1 建筑相变储热材料

以二甲基亚砜(DMSO)为插层剂,采用熔融插层方法对煤系高岭土插层改性,并以插层改性后的高岭土为基体,在其层间分别插入相变材料月桂醇(LAL)和月桂酸(LA),成功制备了二元有机/煤系高岭土复合相变储热材料<sup>[33]</sup>。比较不同复合相变储热材料的储热性能(表1)。由表1可知,LA-LAL/Kaolin二元有机/煤系高岭土复合相变储热材料相变温度均在室温范围内。可见,插层改性后的煤系高岭土层间插入二元有机低共熔物可用来调控室内的温度变化。基于此特性,二元有机/煤系高岭土复合相变储热材料可广泛应用于建筑行业,达到节能的目的。采用真空浸渍法制备的三种高岭土基复合相变材料(Kb-CPCMs)<sup>[34]</sup>具有良好的蓄热、通风和空调功能,适用于建筑围护结构的采暖、通风和空调。

表1 一些复合相变材料在文献中的热性能<sup>[33]</sup>

Table 1 Thermal characteristics of some composite PCMs in the literature<sup>[32]</sup>

Composite PCM	Phase change temperature/°C	Latent heat phase chang/(J·g <sup>-1</sup> )
Lauric acid (60%)/expanded perlite	44.1	93.4
Lauric - capric acid + fire retardant/gypsum	17	28
Lauric - stearic acid (38%)/gypsum	34.0	50.4
Capric - myristic acid (20%)/VMT	19.8	27
Capric - myristic acid/expanded perlite	21.7	85.1
LA - LAL/kaolin	25.1	45.24

对天然煤系高岭石矿物煅烧、酸浸,成功合成了二氧化硅纳米板(SNSs)<sup>[35]</sup>,使得颗粒较小、分散性好、尺寸在5 nm左右的Ag纳米颗粒(AgNPs)能够均

匀地附着在Sn<sup>2+</sup>活化的SNSs表面,大大提高了Ag/Sn<sup>2+</sup>-SNSs的导热性和稳定性。通过与聚乙二醇(PEG)进一步杂交合成PEG@Ag/Sn<sup>2+</sup>-SNSs,其最大容量达到66.1%,融化潜热达到113.9 J/g,导热系数达到0.84 W/(m·K)。Ag/Sn<sup>2+</sup>-SNSs的结构协同作用,提高了相变材料的热导率。AgNPs的引入使得材料的熔化和凝固周期明显缩短,促进了复合相变材料(PCM)的传热。此外,复合相变材料PCM在200次循环后仍能保持良好的热可靠性,充分说明其在储热系统中的应用潜力。

#### 4.2 太阳能储能材料

太阳能储量大、分布广、清洁环保,但由于其能量密度低、分布不均匀、不稳定等局限性一直未能大规模应用<sup>[36]</sup>。储热材料可利用自身可逆的相变反应,实现热量的存储与释放,能够大大改善太阳能热发电站工作效率低的问题,对于太阳能的广泛应用具有实际意义<sup>[37]</sup>。

表2 几种相变储热材料的热性能<sup>[38]</sup>

Table 2 Thermal properties of several phase change material<sup>[38]</sup>

Sample	Melting temperature /°C	Condensing temperature /°C	Latent heat of fusion /(J·g <sup>-1</sup> )	Latent heat of condensation /(J·g <sup>-1</sup> )
Sodium stearate/Kaolin	252.86	256.91	109.25	109.01
laurinol/Kaolin	19.10	17.10	48.08	46.65
Paraffin/kaolin	56.90	56.90	70.30	75.20
Al-Si metal/kaolin	573.80	588.70	102.50	102.50

以高岭土和硬脂酸钠为原料,制备出新型的高岭土/硬脂酸钠相变储热材料<sup>[38]</sup>。由表2可知,高岭土/硬脂酸钠相变储热材料与同类型相变储热材料相比,该相变储热材料熔融潜热和冷凝潜热分别高达109.25、109.01 J/g。因此,高岭土/硬脂酸钠相变储热材料更适用于太阳能热发电站的储热系统。对高岭土/硬脂酸钠相变储热材料进行了热循环试验。结果表明,经过500次热循环后,相变储热材料熔融温度、冷凝温度、熔融潜热和冷凝潜热等性能变化均不大,而且热循环后相变储热材料吸收峰的位置及形状没有发生明显变化,充分说明高岭土/硬脂酸钠相变储热材料具有优异的热稳定性。

#### 5 高岭土在新材料领域的应用

分子筛具有吸附分离、快速交换和催化等优点,

可广泛应用于冶金、石油、化工、医药和日用化工等领域<sup>[39]</sup>。储量丰富、价格低廉、铝硅含量高,使得高岭土可作为制备分子筛的良好原料<sup>[40]</sup>。

以高岭土为硅源和铝源,水热合成 SAPO-34 介孔分子筛,负载 CuO-ZnO 催化剂,成功制备了新型 (CuO-ZnO)-kaolin/SAPO-34 催化剂,用于以二氧化碳和氢气为原料合成低碳烯烃<sup>[41]</sup>。通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、能量色散谱等对样品进行了表征。结果表明,SAPO-34 分子筛具有片状结构,结晶度较高,比表面积大,有效缩短了中间产物的扩散。CuO-ZnO 颗粒在高岭土表面分布良好,暴露出了更加活跃的 CO<sub>2</sub> 转化场所。同时新型催化剂的约束作用有效防止了甲醇的扩散,大大增强了催化效率。对天然层状高岭土煅烧、酸浸、超声处理,实现了结构重组,成功合成了新型分级多孔 SiO<sub>2</sub>-AlOOH (SA) 复合纳米片<sup>[42]</sup>。并采用原位化学沉淀法将纳米 CuO 进一步吸附在 SA 上,进行 CO 催化氧化。富羟基的高比表面积 SA 复合纳米薄片可以保证原位负载的纳米 CuO 颗粒的良好分散,增加了 Cu 的活性位点,保留了足够的羟基。700~900 °C 煅烧高岭土制得偏高岭土,在氢氧化钠溶液中水热条件下进行改性。改性后的高岭土具有对酯基转移作用有很强的催化作用,同时发现改性后的高岭土具有与沸石 LTA 相似的结构特性<sup>[43]</sup>。以布里塔高岭土为原料,成功合成了中孔型沸石分子筛。在 988 cm<sup>-1</sup> 处检测到硅氧四面体或铝氧四面体振动,说明 NaY 沸石具有均匀的形态和结晶颗粒。合成的沸石是一种具有 IV 型等温线的中孔材料,其表面积为 434.2 m<sup>2</sup>/g,孔径为 9.421 nm<sup>[44]</sup>。

不同的改性条件对高岭土合成的分子筛结构有很大的影响。以碱处理的焙烧高岭土微球 (CKM) 为载体,采用原位合成方法制备了 ZSM-5 分子筛。结果表明,碱处理增加了 CKM 比表面积,扩大了其孔径,降低了  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ,为原位合成提供活性表面,促进了原位合成的发生<sup>[45]</sup>。分别用 5%、10%、15%、20%、25% 的盐酸对高岭土进行酸改性,得到不同浓度酸改性高岭土试样。对试样进行表征分析,结果表明,随着盐酸浓度的增加高岭土凝结成片状,堆积孔道变小,结合更加紧密<sup>[46]</sup>。利用高岭土合成较纯的 4A 分子筛最佳合成条件为: $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) = 3 : 2$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O}) = 40 : 1$ 、煅烧温度 850 °C、煅烧时间 2 h、胶化温度 60 °C、胶化时间 3 h、晶化温度 95 °C、晶化时间 4 h<sup>[47]</sup>。

## 6 高岭土在生物医药领域的应用

矿物材料在生物医学中的应用十分广泛,历史也

非常悠久。《本草纲目》已经收藏的矿物药有 161 种<sup>[48,49]</sup>。蒙脱石可用于治疗腹泻,滑石可以中和反应调节胃酸。高岭土具有典型的二维层状结构,粒径小(约为 300~500 nm)以及较好的生物相容性,在生物医学领域也有广泛的应用。

### 6.1 止血材料

创伤后的出血失控,是造成高死亡率的主要原因。基于天然止血剂代赭石控制出血性能,成功合成一种新型的铁氧化物/高岭土纳米黏土复合材料,其氧化物的形态对其止血效果具有显著影响<sup>[50]</sup>。 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-kaolinKAc 停止出血时间为 183 s 左右,止血性能远好于 FeOOH-kaolinKAc (298 ± 14 s)、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-kaolinKAc (212 ± 11 s) 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-kaolinKAc (218 ± 15 s)。与高岭土 30% 的溶血率相比, $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-kaolinKAc 仅显示轻微的溶血率 (<0.11%),并且有效加速了伤口的愈合。较好的生物相容性、止血活性和低成本,使得  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-kaolinKAc 可用于治疗外伤性损伤和预防大量失血。

将传统商品沸石基止血剂 Quikclot 与层状硅酸盐体外止血性能比较<sup>[51]</sup>,结果表明,层状硅酸盐(合成水滑石、系列蒙脱石、高岭石)黏土矿物在体外止血过程中不释放热量,且凝血特性广泛,兼有价格低廉,稳定无毒的特性,可作为新型凝血剂代替 QC。水热法合成了一种石墨烯-高岭土复合海绵凝胶 (GKCS)<sup>[52]</sup>。兔子动脉损伤实验结果表明,复合物的止血时间为 73 ± 12 s,止血性能显著提高。实际应用方面,将高岭石浸渍纱布用于扁桃体切除术后止血,5 min 后 84.8% 的病人已完全止血,而使用传统标准术后纱布只有 34.8% 的病人止血<sup>[53]</sup>。

### 6.2 药物载体

高岭土组成简单,是天然的典型 1:1 层状硅酸盐矿物,径厚比大,尺寸小,具有较好的生物相容性。因此高岭土可作为一种载体实现药物的装载与释放。但由于其本身离子交换能力弱,药物分子只能吸附在高岭土表面,较难进入层间,结合不够紧密,药物装载效果受影响较大<sup>[54,55]</sup>。

以甲醇插层后的高岭土为载体,与未改性的高岭土做对比,负载小分子化疗药物 5-氟尿嘧啶后发现,改性后的高岭土装载量高达 55.4%,比改性前高岭土高出 147.3%。这是因为高岭土层间嫁接甲氧基后扩大了高岭土层间距,为药物分子提供了新的活性位点,促进了药物进入层间<sup>[56]</sup>。



## 6.3 抗菌材料

哥伦比亚亚马逊黏土 (AMZ) 富含高岭土和膨润土, 远古时期哥伦比亚当地人常吞食 AMZ 治疗消化不良和腹泻, 标准化检验证明该黏土有抗菌性能。

将环氧沙星吸附在高岭石表面, 1 h 后达到了最大吸附量。与蒙脱石相比, 高岭石的离子交换能力较弱, 故抗菌剂更容易释放, 有更好的杀菌效果<sup>[57]</sup>。通过测定 CPB 吸附量, 发现 CPB - 高岭石, 在 [CPB] 超过其 CMC 值时具有抗菌活性。当 CPB 在高岭石上负载量较高时, 整体电荷由正转负, 从而具有吸附细菌并最终杀死细菌的能力。因此, 高岭土可以很好地应用于杀菌, 而且在有机黏土作为抗菌剂的开发过程中, 表面活性剂固定在黏土上的量必须超过 CMC 值<sup>[58]</sup>。

## 6.4 组织工程

具有介孔结构和高度互联大孔网络的三维介孔生物玻璃 (3D MBG) 支架被认为是骨骼组织应用的理想生物材料。但其固有的脆性和较差的机械强度严重影响了其性能和临床应用。以高岭土为黏结剂, 采用改性聚氨酯泡沫 (PU) 模板法, 成功制备了一种具有优异力学强度、矿化能力和良好细胞反应的三维 MBG 支架。所研制的混杂 MBG - xk (图 2) 具有 85% 的孔隙率。随着高岭土含量的增加 (5% ~ 20%), 抗压强度在 2.6 ~ 6.0 MPa 之间, 是传统 PU - template MBG 支架的 100 倍左右。加入高岭土后, MBG - 10K 支架的 pH 环境更加稳定和理想, 蛋白吸附能力增强。此外, 以大鼠骨髓基质细胞为模型, 体外细胞培养实验表明, 与 MBG 相比, MBG - xk 支架具有相似的细胞增殖、穿透能力, 增强的细胞附着和成骨能力分化, 尤其是 MBG - 10K<sup>[59]</sup>。

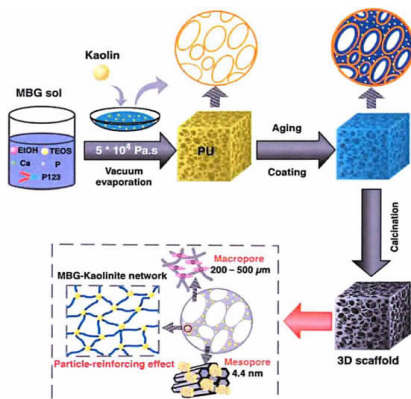


图 2 三维介孔生物玻璃 - 高岭石支架 (MBG - XK) 制备示意图<sup>[59]</sup>

Fig. 2 Schematic illustration of the modified process for preparation of three - dimensional mesoporous bioglass - Kaol scaffolds (MBG - XK)

## 7 结论

近年来高岭土产业发展迅速, 市场覆盖面从单一的陶瓷造纸行业, 发展至今天的几十甚至上百种行业。高岭土的应用日益广泛, 需求量也越来越大<sup>[60]</sup>, 研究也更加深入, 尤其是在节能、环保、生物医药、新材料等方面取得了良好的进展。“十三五”国家战略性新兴产业发展规划提出节能环保、新一代信息技术、生物医药、高端装备制造、新能源、新能源汽车、新材料七大战略性新兴产业。天然的层状结构、较强的吸附性和较好的生物相容性使得高岭土在节能环保、生物医药、新材料等方面显示出独特的优势。未来对高岭土结构及其性能机理的研究更加深入、微观, 高岭土必将在更多的新兴领域发挥出更大的作用。

### 参考文献:

- [1] 李微微, 严春杰, 雷新荣. 高岭土产业市场调查[J]. 化工矿物与加工, 2006(2): 4 - 6, 19.
- [2] 汪先三. 我国高岭土开发利用现状及应用前景[J]. 中国非金属矿业工业导刊, 2016(2): 8 - 9, 19.
- [3] 吴铁轮. 我国高岭土行业现状及发展前景[J]. 中国非金属矿业工业导刊, 2001(4): 3 - 5.
- [4] 陈专, 蔡广超, 马驰, 等. 高岭土的性质及应用[J]. 大众科技, 2013, 15(7): 90 - 93.
- [5] 苗立锋, 包镇红, 宋福生, 等. 几种高岭土的组成与可塑性研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(2): 333 - 336.
- [6] 王雪静, 张甲敏, 李晓波, 等. 高岭土和煅烧高岭土的微观结构研究[J]. 中国非金属矿业工业导刊, 2007(5): 18 - 20.
- [7] 任伟. 浅谈高岭土的成因类型及开发应用[J]. 西部探矿工程, 2015, 27(5): 105 - 107.
- [8] 吴铁轮. 我国高岭土行业现状剖析与展望[J]. 非金属矿, 2002, 25(2): 8 - 10.
- [9] 申继学, 马鸿文. 高岭土资源及高岭石合成技术研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(4): 1150 - 1158.
- [10] 崔吉让, 方启学, 黄国智. 一水硬铝石与高岭石的晶体结构和表面性质[J]. 有色金属工程, 1999, 51(4): 25 - 30.
- [11] 赵杏媛, 张有瑜. 黏土矿物与黏土矿物分析[M]. 山东: 海洋出版社, 1990: 22 - 23.
- [12] 宋晓岚, 黄学辉. 无机材料科学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 57 - 65.
- [13] Tombacz E, Szekeres M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite[J]. Applied Clay Science, 2006, 34(1 - 4): 105 - 124.
- [14] Hu P, Yang H. Insight into the physicochemical aspects of kaolins with different morphologies[J]. Applied Clay Science, 2013, 74: 58 - 65.
- [15] 杨二帅, 蔡晓君, 周梅, 等. 重金属废水的处理技术研究[J]. 当代化工, 2018, 47(1): 167 - 170.
- [16] 张井娜, 裴强, 安亚明, 等. 重金属污水处理的研究与发展[J]. 农业工程, 2012, 2(11): 30 - 32.
- [17] 田建民. 生物吸附法在含重金属废水处理中的应用[J]. 太原理工大学学报, 2000, 31(1): 74 - 78.
- [18] 卓艳婷, 郑志华. 重金属污水处理新趋势 - 生物吸附[J]. 上海船舶

- 运输科学研究所学报,2012,35(1):67-71.
- [19] 夏天华,严金土,姬玉鹏. 离子交换法处理重金属废水的研究[C]. 环渤海表面精饰发展论坛,2014,2(1):6-9.
- [20] 唐楚寒,李森,尚凯,等. 高岭土负载改性壳聚糖重金属吸附剂性能研究[J]. 当代化工,2019,48(8):1664-1667.
- [21] 张继义,郭晶晶,郭勇,等. 改性高分子多糖去除重金属离子研究进展[J]. 兰州交通大学学报,2014,33(4):172-178.
- [22] Wang H, Dong Y N, Zhu M, et al. Heteroaggregation of engineered nanoparticles and kaolin clays in aqueous environments[J]. Water Research, 2015,80:130-138.
- [23] 许令国,万梦,李诗瑶,等. 改性高岭土处理含铬废水的研究[J]. 山东化工,2019,48(15):230-232.
- [24] 张雨童,李义连,富里酸-高岭土复合体对溶液中铀的吸附效果探究[J]. 安全与环境工程,2019,26(5):102-107.
- [25] Ganguly Mainak, Tao Yuanyuan, Lee Bryan, et al. Natural Kaolin: Sustainable technology for instantaneous and energy neutral recycling of anthropogenic mercury emissions. [J]. ChemSusChem,2019. <https://doi.org/10.1002/cssc.201902955>.
- [26] 樊聪慧,黄亚继,夏志鹏,等. 改性高岭土捕集 CdCl<sub>2</sub>(2)、PbCl<sub>2</sub>(2) 蒸气[J/OL]. 化工进展,2019:1-12.
- [27] Mohamed Khairy, Haytham A. Ayoub, Farouk A. Rashwan, et al. Chemical modification of commercial kaolin for mitigation of organic pollutants in environment via adsorption and generation of inorganic pesticides[J]. Applied Clay Science, 2018, 153: 124-133.
- [28] Huang Q, Liu M, Chen J, et al. Enhanced removal capability of kaolin toward methylene blue by mussel-inspired functionalization[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(17):8116-8130.
- [29] Olushola S. A Yanda, Kehinde O. Sodeinde, P. O. Okolo, et al. Adsorptive behavior of kaolin for amido black dye in aqueous solution [J]. Oriental Journal of Chemistry, 2018, 34(3): 1233-1239.
- [30] Zhang Q, Yan Z, Ouyang J, et al. Chemically modified kaolinite nanolayers for the removal of organic pollutants[J]. Applied Clay Science, 2018,157:283-290.
- [31] Boge Z, Yanping H, Zebin Y, et al. Three-dimensional electro-Fenton degradation of Rhodamine B with efficient Fe-Cu/kaolin particle electrodes: Electrodes optimization, kinetics, influencing factors and mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 210:60-68.
- [32] L. F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, et al. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15: 1675-1695.
- [33] 仇影,吴其胜,黎水平,等. 二元有机/煤系高岭土复合相变储能材料的制备及其热性能[J]. 材料科学与工程学报,2013,31(2):268-272.
- [34] Sari Ahmet. Fabrication and thermal characterization of kaolin-based composite phase change materials for latent heat storage in buildings [J]. Energy and Buildings, 2015,96:193-200.
- [35] Liu S, Yan Z, Fu L, et al. Hierarchical nano-activated silica nanosheets for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells,2017,167:140-149.
- [36] 郝红,职佳敏,毛立功. 严寒地区太阳能-地源热泵与热网互补供暖运行方式研究[J]. 可再生能源,2016,34(7):976-982.
- [37] 姜洪殿,董康银,孙仁金,等. 中国新能源消费预测及对策研究[J]. 可再生能源,2016,34(8):1196-1202.
- [38] 陈祉如,姚兴茂,尹翔鹏. 应用于太阳能热发电站的高岭土基相变储热材料的制备[J]. 可再生能源,2019,37(3):37-41.
- [39] 中科院大连化物所分子筛组. 沸石分子筛[M]. 北京:科学出版社,1978.
- [40] 张金山,周珊,李侠,等. 煤系高岭土制备分子筛的研究进展[J]. 煤炭加工与综合利用,2016(1):72-75,8.
- [41] Wang P, Zha F, Yao L, et al. Synthesis of light olefins from CO<sub>2</sub> hydrogenation over (CuO-ZnO)-kaolin/SAPO-34 molecular sieves [J]. Applied Clay Science, 2018, 163: 249-256.
- [42] Yan Z, Yang H, Ouyang J, et al. In situ loading of highly dispersed CuO nanoparticles on hydroxyl-group-rich SiO<sub>2</sub>-AlOOH composite nanosheets for CO catalytic oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 316(Complete):1035-1046.
- [43] Optimization of biodiesel production from transesterification of triolein using zeolite LTA catalysts synthesized from kaolin clay[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017,79:14-22.
- [44] S N Khalifah, Z N aini, E K Hayati, et al. Synthesis and characterization of mesoporous NaY zeolite from natural Blitar's kaolin[J]. Materials Science and Engineering, 2018,333(1):012005.
- [45] 沈耀生. 利用高岭土制备 4A 分子筛[J/OL]. 云南化工,2019,46(10):8-11.
- [46] 刘明慧,魏振浩,周茁,等. 碱处理对高岭土微球上原位合成 ZSM-5 分子筛的影响[J]. 无机盐工业,2016,48(7):68-72.
- [47] 刘丽娜,王鼎. 内蒙煤系高岭土煅烧实验研究[J]. 科技展望,2016,26(20):271,273.
- [48] 卢文彪,曾元儿,矿物药的研究及发展概况[J]. 广东微量元素科学,2001(6):17-20.
- [49] 汤庆国,沈上越. 矿物药应用研究中的问题及对策[J]. 矿产综合利用,2003,4:32-36.
- [50] 龙梅. 高岭土基复合材料的性能调控及其生物医学应用探索[D]. 长沙:中南大学,2019.
- [51] Baker S E, Sawvel A M, Zheng N, et al. Controlling bioprocesses with inorganic surfaces: layered clay hemostatic agents[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(18):4390-4392.
- [52] Liang Yuping, Xu Congcong, Li Guofeng, et al. Graphene-kaolin composite sponge for rapid and riskless hemostasis. [J]. Colloids and surfaces. B, Biointerfaces, 2018, 169: 168-175.
- [53] Estela Chavez-Delgado M, Veronica Kishi-Sutto C, Albores de la-Riva X N, et al. Topic usage of kaolin-impregnated gauze as a hemostatic in tonsillectomy [J]. Journal of Surgical Research, 2014, 192(2):678-685.
- [54] Bonina F P, Giannossi M L, Medici L, et al. Adsorption of salicylic acid on bentonite and kaolin and release experiments[J]. Applied Clay Science, 2007,36(1-3):77-85.
- [55] Mallick S, Pattnaik S, Swain K, et al. Formation of physically stable amorphous phase of ibuprofen by solid state milling with kaolin[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2008, 68(2):346-351.
- [56] Tan D, Yuan P, Annabi-Bergaya F, et al. High-capacity loading of 5-fluorouracil on the methoxy-modified kaolinite[J]. Applied Clay Science,2014, 100: 60-65.
- [57] Hamilton A R, Hutcheon G A, Roberts M, et al. Formulation and antibacterial profiles of clay-ciprofloxacin composites[J]. Applied Clay Science, 2014, 87:129-135.
- [58] Nik Ahmad Nizam Nik Malek, Nur Isti anah Ramli. Characterization and antibacterial activity of cetylpyridinium bromide (CPB) immobi-

lized on kaolinite with different CPB loadings[J]. Applied Clay Science, 2015, 109:8-14.

tissue engineering [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2014, 2 (24): 3782-3790.

[59] Tang W, Yuan Y, Lin D, et al. Kaolin-reinforced 3D MBG scaffolds with hierarchical architecture and robust mechanical strength for bone

[60] 朱华. 高岭土应用的工业进展及现状[J]. 矿业工程, 2005, 3(6): 25-26.

## Functional Modification of Kaolin and Its Strategic Application

MENG Yuhang<sup>1,2</sup>, SHANG Xi<sup>1,2</sup>, ZHANG Qian<sup>1,2</sup>, YANG Huaming<sup>1,2,3</sup>

1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China

2. Hunan Key Laboratory of Mineral Materials and Application, Central South University, Changsha 410083, China

3. Key Laboratory of Clay Mineral Functional Materials in China Building Materials Industry, Central South University, Changsha 410083, China

**Abstract:** Kaolin is a natural clay mineral with a typical 1 : 1 layered silicate crystal structure. This paper firstly introduces the background, composition and physicochemical characteristics of kaolinite resources, and emphatically introduces the research status of kaolinite in three strategic emerging industries of energy conservation and environmental protection, biomedicine and new materials. The natural layered structure, abundant surface hydroxyl groups, large specific surface area and good biocompatibility provide a variety of options for the functional application of kaolin. With the development of science and technology and the progress of national society, the research on kaolinite will be more in-depth. Kaolin will be a strategic non-metallic mineral in the future and will have better application prospects in more fields.

**Key words:** kaolin; environmental protection; energy saving; biological medicine; new material

引用格式: 孟宇航, 尚玺, 张乾, 杨华明. 高岭土的功能化改性及其战略性应用[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(6): 69-76.

Meng YH, Shang X, Zhang Q and Yang HM. Functional modification of kaolin and its strategic application[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(6): 69-76.

官方网站: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

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