

DOI: 10.3724/j.1000-4734.2024.44.042

CSTR: 32252.14.j.1000-4734.2024.44.042

# 若干黏土矿物的基础和应用研究

吕国诚<sup>1</sup>, 刘昊<sup>2</sup>, 周熠<sup>1</sup>, 刘鑫<sup>1</sup>, 廖立兵<sup>1\*</sup>

(1. 中国地质大学(北京) 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 中国地质大学(北京) 数理学院, 北京 100083)

**摘要:** 黏土矿物储量丰富且具有独特的微观结构和物理化学性质, 其资源开发和高值化利用具有重要意义。然而, 黏土矿物基础理论, 特别是成分、结构及性能之间关系缺乏深入探究, 在新型功能材料方面的应用受到一定的限制。本文将作者团队近几年来针对若干黏土矿物基础和应用两方面的研究成果进行了归纳总结。基础研究方面主要介绍了高岭石层堆垛有序-无序与结晶度、蒙脱石层间阳离子的能量及占位、坡缕石原矿的物相定量分析以及坡缕石八面体阳离子占位等。基于上述理论研究, 进一步探讨了黏土矿物在固态电解质、发光材料、相变储能材料、膜材料以及环境材料的制备和应用, 提出了现行研究存在的问题并展望了未来发展方向, 以期对黏土矿物及矿物材料的研究提供一定的参考。

**关键词:** 黏土矿物; 晶体结构; 矿物材料; 环境治理; 新能源

**中图分类号:** P57 **文献标志码:** A

**第一作者:** 吕国诚, 男, 1981年生, 教授, 博士, 从事黏土矿物学、矿物材料学研究。E-mail: guochenglv@cugb.edu.cn。

## Fundamental and Application Researches of Several Kinds of Clay Minerals

LV Guocheng<sup>1</sup>, LIU Hao<sup>2</sup>, ZHOU Yi<sup>1</sup>, LIU Xin<sup>1</sup>, LIAO Libing<sup>1\*</sup>

(1. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. School of Science, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Clay minerals are abundant resources. They are characterized by unique microstructures and physico-chemical properties. Their development and high-value utilization are of highly significant. However, fundamental theories, particularly the relationships between compositions, structures, and performances of clay minerals, remain insufficiently explored. Thus, their applications in novel functional materials are limited in certain extent. This paper summarizes the recent achievements of both the fundamental and application researches of clay minerals by the author's team over the past few years. The fundamental researches mainly cover topics such as the ordered-disordered stacking of layers of kaolinite and its crystallinity, the energy and occupancy of interlayer cations in montmorillonite, the quantitative phase analysis of raw palygorskite, and the octahedral cation occupancy in palygorskite. Based on the above theoretical studies, the preparation and application of clay minerals in solid-state electrolytes, organic light-emitting molecule/clay mineral composites, phase change energy storage materials, membrane materials, and environmental materials have been further explored and discussed. The existed challenges in current researches have been pointed out, and future development directions of researches have been prospected, aiming to provide a certain reference for studies of clay minerals and functional mineral materials.

**Keywords:** clay mineral; crystal structure; mineral material; environmental remediation; new energy

黏土矿物是指具有层状构造的含水铝硅酸盐矿物, 是构成黏土岩、土壤的主要矿物组分, 主要

收稿日期: 2024-04-16。

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 42072053、42102033、41831288); 国家重点研发计划项目(编号: 2022YFC3702300)。

\*通信作者, E-mail: lbiao@cugb.edu.cn。

有高岭石、蒙脱石、坡缕石、伊利石、绿泥石等。黏土矿物具有独特的晶体结构和物理化学性质：晶粒尺寸小（一般 $<2\ \mu\text{m}$ ），比表面积大；普遍存在类质同象替代，层板或端面带电，具有较强的静电相互作用，具有阳离子交换性；端面位点和表面有铝醇和硅醇基团等特点。近年来，将这些特殊的晶体结构、物理化学性质与纳米技术相结合，将黏土矿物加工为功能材料，提高黏土矿物附加值，寻求技术创新引起了许多学者的特别关注和兴趣。然而，我国黏土矿物材料的研究仍存在局限，主要体现在两个方面，一是理论基础研究不够深入，特别是黏土矿物成分-结构-性能关系研究薄弱，新型矿物功能材料研发缺少理论指导。二是研究成果与工业生产和实际应用的需求仍存在较大差距，很多成果难以推广应用。本文基于中国地质大学（北京）先进矿物材料课题组近年来的研究成果，对黏土矿物的基础与应用研究进行了归纳总结，介绍了黏土矿物晶体结构、结晶度、阳离子占位等基础研究及其在新能源与环境领域的应用研究，提出了现行研究存在的问题并展望了未来发展方向，以期对黏土矿物的基础和应用研究提供一定的参考。

## 1 黏土矿物的基础研究

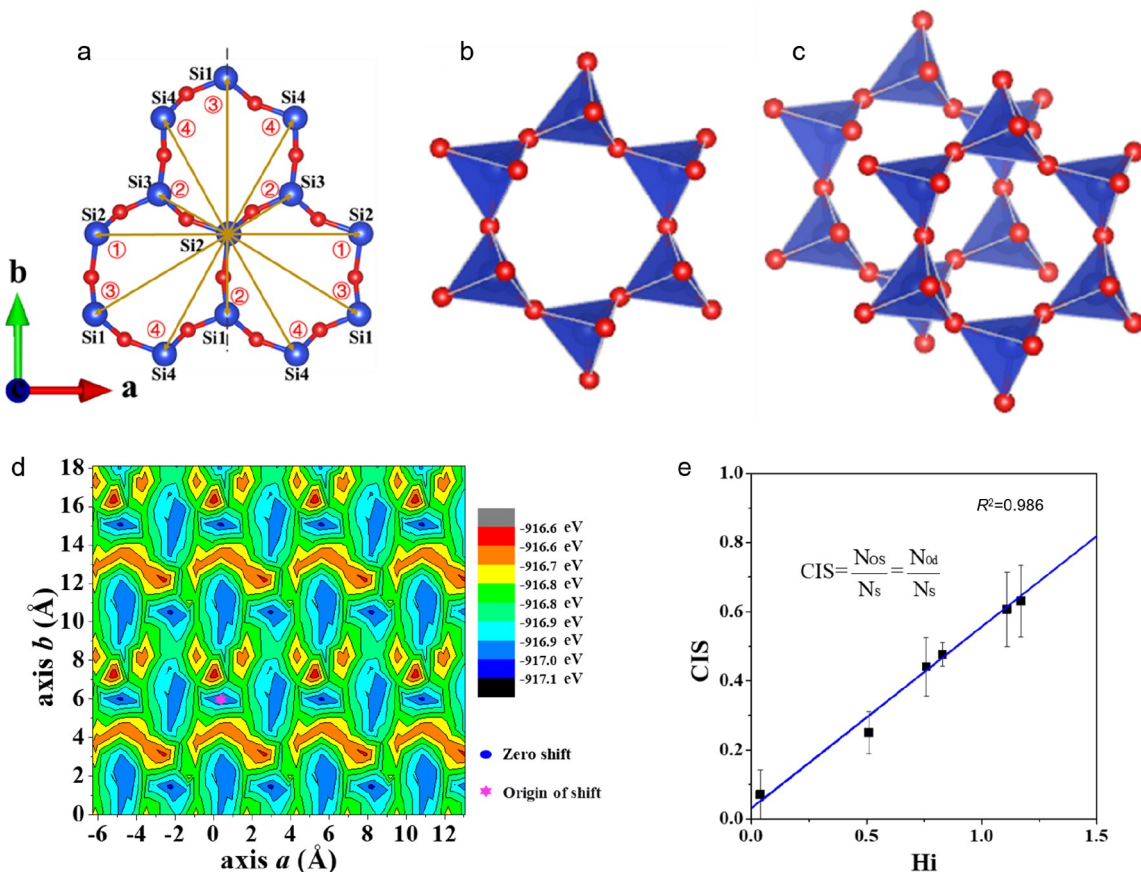
黏土矿物分布十分广泛，是风化壳中最主要的矿物。不同地域黏土矿物的成因不同，成分含量和晶体结构等理化性质也会有一定的差异。一般来说，X射线衍射（XRD）是对黏土矿物定性定量研究的主要手段，但该方法存在精确度不足的局限性。目前，基于Rietveld方法的XRD晶体结构精修技术能够很大程度上弥补这一不足，在黏土矿物研究领域已经得到了广泛应用。通过利用已知XRD测试数据，对晶体结构进行确定和修正，获取点阵常数、键长键角信息，同时还可以避免初级消光和择优取向的影响，能够显著提高黏土矿物成分与结构分析的准确性。因此，针对黏土矿物复杂多样的理化性质，利用各项现代分析测试技术深入探讨黏土矿物复杂的晶体结构、结晶度、阳离子占位、精确定性定量等关键问题对于开发新型矿物材料具有重要意义。

### 1.1 高岭石层堆垛有序-无序与结晶度

结晶度对高岭石的物理化学性质具有重要影响，不同成因、不同产地的高岭石结晶度差异很大，导致高岭石产品的性能差距十分明显。亨克利指数（Hi指数）是工业上应用最广泛的高岭石结晶度指数。根据高岭石XRD峰中(110)和(11 $\bar{1}$ )两个衍射峰的强度比值计算得出，Hi指数越大，其结晶度越高。高岭石结晶度与结构层堆垛的有序-无序紧密相关。不同结构单元层之间的位移是造成其堆垛无序的根本原因。当高岭石结构层精确地沿c轴堆叠（零位移）时，相邻层的O和OH基团可以紧密结合形成氢键。当高岭石层相互平移或旋转时，可以产生类似于零位移的O-OH对<sup>[1]</sup>，形成了具有相对稳定结构的多型<sup>[2-5]</sup>。然而，这些堆垛模型并不能准确地生成与实验图谱相匹配的计算图谱，也不能解释结构层堆垛对Hi指数的影响。

针对该问题，作者团队探究了高岭石结构层堆垛与Hi指数的关系。研究表明，Hi指数与堆垛厚度呈正相关且拟合度高，高岭石的平均厚度随着Hi指数的增大而增厚<sup>[6]</sup>。即高岭石结晶度较高时，堆垛相对有序，高岭石层堆垛晶格能较低，高岭石晶体更容易长厚。为了进一步判定高岭石层堆垛的有序-无序，研究团队根据结构层的滑移方式构建了一系列不同堆垛方式的高岭石结构层（图1a），并确定了零位移（①④方向滑移，图1b）和 $p\bar{b}/3$ 滑移缺陷（②③方向滑移，图1c）两种主要堆垛状态。以初始层的Si2为原点，通过不同堆垛方式的晶格能构建了高岭石在ab面（平行于(001)的面）的近似势能面。由图1d可知，零位移为能量最低点，占位可构成六方点阵，符合高岭石晶体结构特征，为有序堆垛。 $p\bar{b}/3$ 滑移缺陷为能量次低点，但 $p\bar{b}/3$ 滑移缺陷的数量随着Hi指数的降低逐

渐增大, 故应认定为无序堆垛。为了将Hi指数与层堆垛的有序-无序联系起来, 通过计算有序堆垛在总堆垛中的占比得出了高岭石层堆垛有序-无序的新型结晶度指数 (CIS指数)。由于CIS指数与Hi指数拟合良好, CIS指数可作为反映高岭石层堆垛的有序度的指标。通过增大结构精修堆垛层数可以提高CIS指数可重复性和稳定性, 当4次重复结果取平均数时CIS指数与Hi指数的拟合度可达 $R^2=0.986$  (图1e)。结果同时表明, Hi指数反映的结晶度与高岭石结构层有序堆垛的占比相关。



a. 高岭石结构层的相对滑移方式; b. 零位移, ①④方向滑移; c.  $p\bar{b}/3$ 滑移, ②③方向滑移; d. 高岭石不同堆垛状态下的假势能面; e. Hi指数与CIS指数的拟合图;  $N_{os}$ —有序堆垛数;  $N_s$ —总堆垛数;  $N_{od}$ —零位移堆垛数。

图1 高岭石结构层的相对滑移方式示意图及Hi指数与CIS指数的拟合图

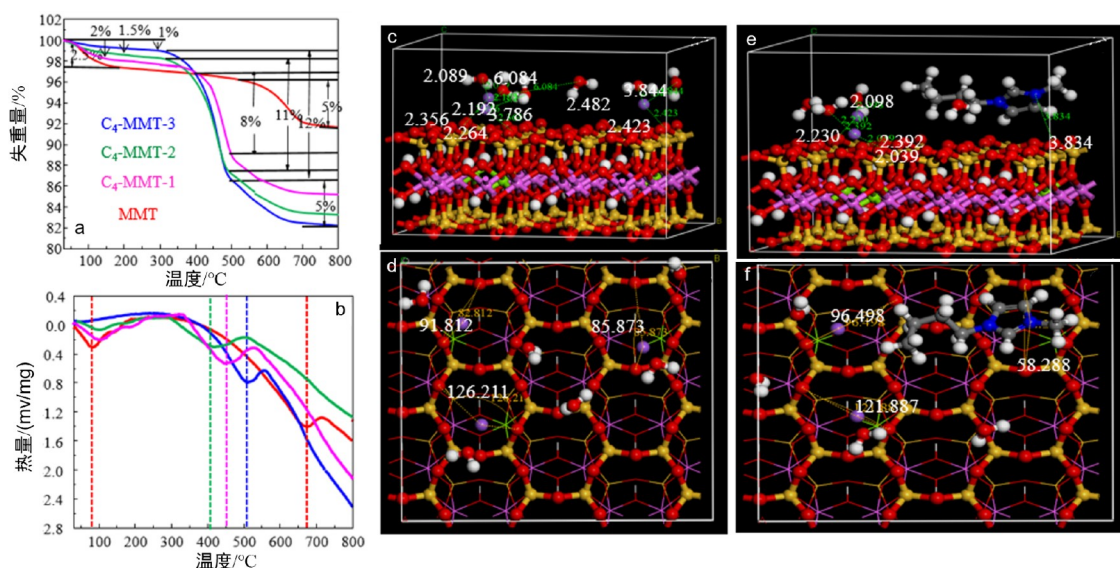
Fig. 1. Schematic diagrams of relative slip modes of kaolinite structural layers and the fitting diagram of Hi index and CIS index

## 1.2 蒙脱石层间阳离子能量及占位

迄今, 国内外学者已在黏土矿物与离子间的相互作用以及离子在层间域的赋存状态等开展了许多研究工作, 为深化矿物学基本认识及促进矿物资源利用做出了重要贡献<sup>[7-9]</sup>。现有研究表明, 黏土矿物中离子或分子微观输运特性可受结构层类型、层间域特征 (如层电荷量、层间距大小、层间阳离子种类及含量等)、表面特性及外界物质浓度、环境温度等多种因素的影响<sup>[7,10]</sup>。由于2:1型蒙脱石、蛭石等黏土矿物层间具有可交换的阳离子、较大的层间域及层间水的屏蔽作用, 多种碱 (土) 金属离子、重金属离子以及有机大分子可插入其层间并形成稳定状态。其中, 蒙脱石是目前研究最多的一类黏土矿物。研究发现,  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 等多种阳离子以及水分子等小分子均可在蒙脱石层间迁移并具有较强的扩散能力<sup>[11-13]</sup>。分子动力学模拟结果表明, 蒙脱石层间水层数 (0~3层) 对层间阳离子扩散能力影响尤为显著。另外, 层电荷密度、层间阳离子

种类等因素对其离子交换也有着重要影响<sup>[12-14]</sup>。蒙脱石的四面体和八面体片中存在丰富的类质同象替代, 可对层间阳离子产生一系列不同程度的作用力。一般认为, 四面体类质同象替代产生的剩余电荷对层间阳离子束缚更强, 不利于离子交换。另外, 八面体中阳离子不同种类及空间占位(二八面体、三八面体)会影响层间阳离子的赋存状态, 也可对其离子交换过程产生重要影响。

有机阳离子通过离子交换作用插入蒙脱石层间, 但蒙脱石层间无机阳离子并非同时被交换出来, 插入层间的有机阳离子稳定性也不同, 分解温度有明显差异(图2a, b)。针对蒙脱石层间阳离子的赋存状态以及扩散迁移规律, 作者团队研究发现蒙脱石层间无机阳离子存在不同能量状态, 有机阳离子插层顺序与层间无机阳离子的能量状态有关<sup>[15]</sup>。无机阳离子按照能量由低到高依次被交换, 有机阳离子则依次进入蒙脱石层间域并占据被交换的无机阳离子位置。研究还发现, 钠基蒙脱石层间存在三种能量状态的 $\text{Na}^+$ (图2c, d), 不同能量状态的 $\text{Na}^+$ 与其晶层中类质同象替代的相对位置有关<sup>[16]</sup>。蒙脱石有机阳离子插层过程中, 层间阳离子与晶层之间的相互作用不断变化, 其层间距不断增加直到有机阳离子完全插入并达到稳定状态。有机阳离子插入蒙脱石层间的顺序和占据的位置与层间 $\text{Na}^+$ 的能量状态有关, 能量越大的 $\text{Na}^+$ 越不易被交换, 因此有机阳离子分三步插入蒙脱石层间且占据三种 $\text{Na}^+$ 的位置, 属于同位置替换(图2e, f)。插入蒙脱石层间的有机阳离子与片层硅氧四面体中的氧原子不能成键, 稳定存在于硅氧四面体六元环的上方(铝被镁替代的八面体的上方), 越后插入的有机阳离子稳定性越高; 有机阳离子插层后, 蒙脱石层间无结合水, 使蒙脱石疏水性增强。蒙脱石层间阳离子赋存状态和交换规律等研究有利于揭示蒙脱石有机插层机理, 指导材料的设计、合成和性能调控, 构筑新型有机蒙脱石体系。



a. Na-MMT和 $\text{C}_4$ -MMT的TG曲线; b. Na-MMT和 $\text{C}_4$ -MMT的TG DTA曲线; c, d.  $\text{Na}^+$ 与 $[\text{SiO}_4]$ 距离的分子动力学模拟; e, f.  $\text{Na}^+$ 和 $\text{C}_4\text{mim}^+$ 与 $[\text{SiO}_4]$ 距离的分子动力学模拟。

图2 Na-MMT和 $\text{C}_4$ -MMT的TG、DTA曲线和分子动力学模拟图

Fig. 2. TG, DTA curves and molecular dynamics simulations of the Na-MMT and  $\text{C}_4$ -MMT

### 1.3 坡缕石原矿物相定量分析

坡缕石是一类具有链层状结构的富水镁铝硅酸盐矿物。由于形成环境的差异和类质同象替代等原因, 其晶体结构、物相组成和化学成分也不同, 导致其性能产生显著差异。坡缕石黏土中共存各种类型的层状和链状矿物, 加之混层矿物与坡缕石的物理性质相近, 也使得其提纯存在着巨大困

难,并且非晶质的存在也会对物相定量分析产生影响,使得坡缕石黏土的提纯和定量相分析成为困扰众多学者的难题。

X射线衍射分析不仅可以用来测定晶体结构,也是目前物质相分析的主要手段<sup>[17,18]</sup>。其中内标法<sup>[19,20]</sup>、外标法、K值法<sup>[21]</sup>、绝热法<sup>[22,23]</sup>作为传统的X射线定量分析方法已经广泛应用于坡缕石的定量相分析中。黏土矿物的XRD分析常用定向片(包括自然干燥片、乙二醇饱和片、高温片等),利用特征峰的 $d_{001}$ 值鉴定黏土矿物类型,并根据对应的衍射峰强度求出相对含量,其本质是一种特殊的K值法。Rietveld全谱拟合物相定量分析近几年发展迅速,该方法无需添加标样,使用完整的衍射图谱,能够削弱衍射峰的叠加影响,选用Marc-Dollase或者Spherical Harmonic模型对择优取向进行校正,同时兼顾了微吸收和消光效应因素,从而拥有较高的准确性。

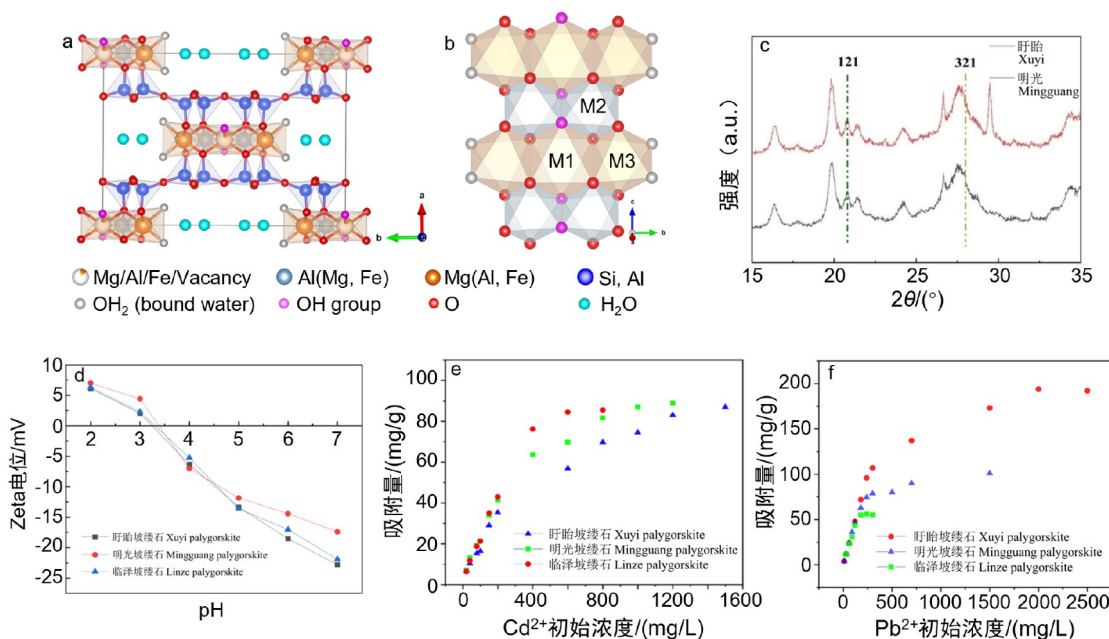
作者团队采集了我国安徽明光嘉山矿区、江苏盱眙黄泥山矿区、甘肃临泽地脉通矿区的坡缕石原矿,将黏土定向片分析与Rietveld全谱拟合法相结合,研究了坡缕石原矿的物相组成与含量<sup>[24]</sup>。由于Rietveld全谱拟合定量方法需要每个物相的晶体结构文件(Cif文件),但混层矿物、非晶质没有结构文件与之相对应,故在本工作中先暂时将混层矿物归入非晶相。首先将已知量的高纯刚玉粉作为内标物质添加至坡缕石原矿中研磨均匀进行XRD分析,并与Rietveld全谱拟合法得到的刚玉含量相比较,可以计算出坡缕石原矿中“混层矿物+非晶质”的含量;再对定向片中衍射峰进行拟合,通过衍射峰面积占比得出坡缕石和其他矿物的相对含量;然后在“混层矿物+非晶质”中扣除定向片法得到的混层矿物含量,即可得到非晶质的含量。计算过程中,将Rietveld全谱拟合得到的坡缕石含量作为准确含量,以此作为标准修正定向片得到的其他物相含量。结果表明:明光、盱眙地区的坡缕石矿杂质较少,主要杂质为伊/蒙混层、石英、非晶质等,明光原矿中坡缕石、石英、伊/蒙混层以及非晶质的含量分别为70.81%、6.43%、18.81%和3.98%;盱眙原矿中含有坡缕石、石英、方解石、伊/蒙混层和非晶质的含量分别为36.08%、16.18%、27.06%、18.04%和2.64%。临泽地区原矿中坡缕石的含量仅为10.11%,杂质存在形式主要为石英、伊/蒙混层、方解石、伊利石、石膏、长石、白云石、微斜长石和非晶质,含量分别为34.82%、5.77%、1.07%、5.57%、8.06%、12.38%、17.05%、2.21%和2.96%。

#### 1.4 坡缕石八面体阳离子占位

坡缕石中的四面体位置的类质同象替代较少,只有少量 $Al^{3+}$ 对 $Si^{4+}$ 的替代<sup>[25]</sup>。不同于四面体,坡缕石中的八面体中存在着大量类质同象替换情况,特别是 $Al^{3+}$ 对 $Mg^{2+}$ 的替换,还存在 $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Mn^{2+}$ 等离子对 $Mg^{2+}$ 的替换。坡缕石中八面体位置分为内层与外层,内层与外层八面体详细地被分为M1、M2、M3位置<sup>[26,27]</sup>,M1位于镜面中心,M2、M3位于外层(图3a, b)。理论上坡缕石具有三八面体特征,其八面体都被 $Mg^{2+}$ 占据,实际上自然界中的坡缕石由于类质同象替代作用大多是介于二八面体与三八面体中间的过渡晶态。国内外学者通过不同的分析手段探讨了坡缕石八面体的结构和离子占位机制。研究表明坡缕石趋近于二八面体结构, $Al^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 占据M2位置, $Mg^{2+}$ 则会优先占据M3的位置,M1的位置上虽没有离子占据但有序分布着约1/5的空位<sup>[28]</sup>。研究还发现坡缕石中同时存在二八面体和三八面体混合区域,而且不同坡缕石样本中的镁含量存在显著差异。

坡缕石成因、产状不同,其八面体中类质同象替代会存在很大差别,进而影响坡缕石性能。作者团队以安徽明光、江苏盱眙、甘肃临泽坡缕石原矿为研究对象进行分离提纯,通过结构精修并结合核磁共振、ICP、FTIR等手段分析了坡缕石中不同阳离子含量及占位情况,并研究了其在吸水量、表面电位、酸位和重金属离子吸附性能等方面的差异<sup>[29]</sup>。研究发现:明光和盱眙坡缕石样品都存在明显的正交晶型的0.425 nm的(121)面网、0.309 nm的(321)面网衍射峰(图3c),因此选用正交

晶系坡缕石的晶体结构 (ICSD#40688) 作为精修的结构模型。明光坡缕石表现出三八面体特征, M1位置主要被 $\text{Mg}^{2+}$ 占据, M3位置以 $\text{Mg}^{2+}$ 为主; 盱眙坡缕石结构水含量较低, 表现二八面体结构, M1位置存在着大量空位,  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 占据M2、M3位置; 临泽坡缕石也具有二八面体特征, 阳离子占据位置类似于盱眙坡缕石, 但其 $\text{Fe}^{3+}$ 含量较多, 因此M2八面体位置上存在更多的 $\text{Fe}^{3+}$ 。三地坡缕石中Fe以三价为主, 且硅氧四面体中都存在少量Al对Si的替代, 坡缕石类质同象替代对Zeta电位影响不大 (图3d)。盱眙、临泽坡缕石由于八面体中Al含量较高, 存在较多酸位, 因此催化性能较好。三地坡缕石对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附能力差别不大。但对 $\text{Pb}^{2+}$ 进行吸附测试发现, 盱眙坡缕石性能显著优于明光坡缕石, 临泽坡缕石性能最差 (图3e, f)。



a. 坡缕石结构示意图; b. 坡缕石八面体结构示意图; c. 明光、盱眙坡缕石的XRD图; d. 三种坡缕石的Zeta电位; e. 不同初始浓度下三种坡缕石对 $\text{Cd}^{2+}$ 吸附; f. 不同初始浓度下三种坡缕石对 $\text{Pb}^{2+}$ 吸附。

图3 坡缕石结构示意图、XRD图、Zeta电位测试及其对 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附性能

Fig. 3. Schematic diagrams of palygorskite structure, XRD patterns, Zeta potential tests, and adsorptions of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$

## 2 黏土矿物的应用研究

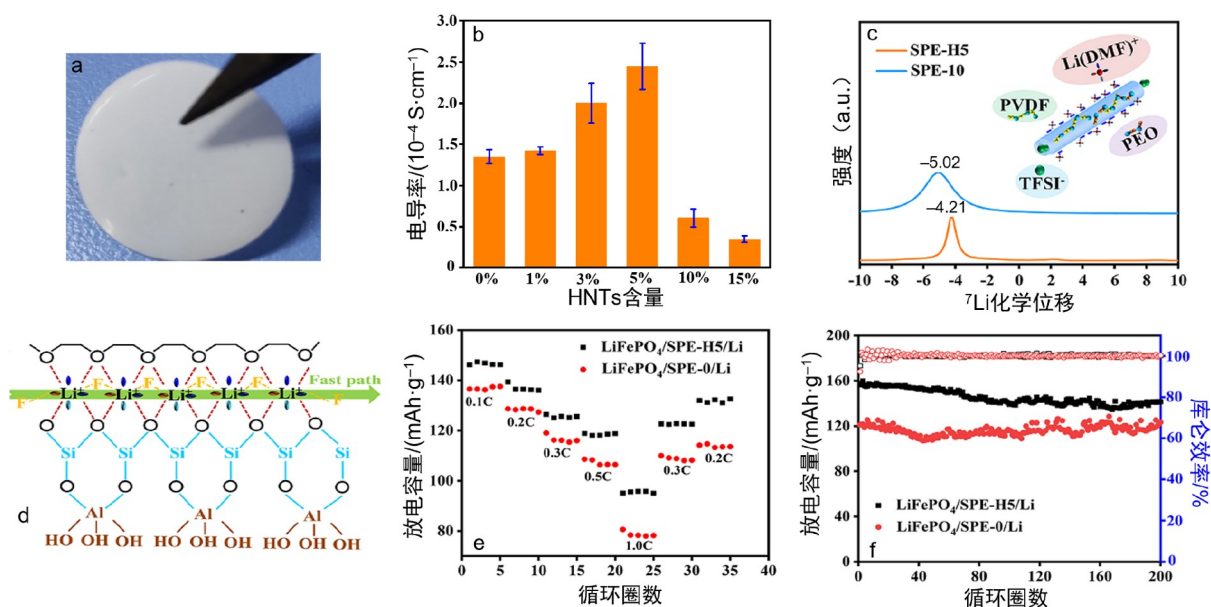
在过去的几十年里, 黏土矿物在陶瓷、纸张涂料、塑料和橡胶以及催化领域的开发和应用已经趋向于成熟。然而, 在低碳经济和我国“双碳”战略的时代背景下, 依托黏土矿物独特的晶体结构和表面性质的高值化利用将成为新的发展趋势。目前, 黏土矿物已经在固态电解质、发光功能材料、相变储能材料、膜材料以及环境材料领域表现出一定的潜力。

### 2.1 复合固态电解质制备与应用

锂电池有着能量密度高、输出电压高、自放电率小、可快速充放电等一系列优点<sup>[30]</sup>。锂电池由阳极、阴极、电解质和隔膜组成。传统锂电池普遍采用有机液态电解质, 能够提供高离子电导率。但液态电解质存在易泄露、挥发性和可燃性问题, 且容易由于锂枝晶的产生而发生短路, 存在巨大的安全隐患<sup>[31]</sup>。固态锂电池由于其机械强度高、热稳定性好、电化学窗口宽、安全性能优异等优势成为锂电池领域一大研究热点<sup>[32]</sup>。固态电解质是固态锂电池的核心部分, 根据化学成分可以分为无

机固态电解质和有机聚合物电解质<sup>[33]</sup>。无机固态电解质在室温下锂离子电导率高、机械刚性强、不易燃，但薄膜的脆性以及沿晶界生长的锂会造成无机固态电解质在应用上产生各种问题<sup>[34]</sup>。有机聚合物电解质易加工性强、安全性高、机械柔性良好、重量低，但其在室温下的锂离子电导率低<sup>[35]</sup>。因此，如何制备出综合性能优良的商用固态电解质是固态锂电池领域的重要问题。

聚合物固态电解质有着良好的界面相容性和机械性能，但存在离子电导率低、稳定性差等问题。将黏土矿物用作填料可以有效缓解上述问题。作者团队<sup>[36]</sup>在聚偏氟乙烯基体中加入聚氧化乙烯与埃洛石纳米管制备了复合固态电解质（图4a）。复合固态电解质室温离子电导率可达 $2.45 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ （图4b），离子迁移数为0.67，具有优异的电化学稳定窗口（ $>5 \text{ V}$ ）。加入具有粘性的聚氧化乙烯可以提高复合固态电解质与锂箔的界面稳定性，而埃洛石纳米管的特殊结构和表面电荷性质改变了 $\text{Li}^+$ 的配位环境，有利于 $\text{Li}^+$ 在埃洛石纳米管外表面的离子通路上运行（图4c~d）。由该电解质组装的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 固态电池在 $25^\circ\text{C}$ 下以 $0.2 \text{ C}$ 倍率循环200次后，放电容量保持在 $142 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ （图4e~f）。提高黏土矿物的含量有助于增强聚合物基固态电解质的阻燃性能。作者团队以锂化蒙脱石为主体材料，通过将聚偏二氟乙烯聚合物基体插入蒙脱石层间，制备了一种高蒙脱石含量（约30%）的插层型复合固态电解质<sup>[37]</sup>，该复合电解质表现出相当优异的热稳定性和阻燃性能。将其应用于 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 固态电池，表现出较好的循环稳定性，可在 $0.5 \text{ C}$ 倍率下稳定循环100圈以上，并保持 $130 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量。



a. 复合固态电解质照片；b. 埃洛石不同添加量样品的离子电导率；c. 核磁共振谱；d.  $\text{Li}^+$ 传输示意图；e. 室温下磷酸铁锂/复合固态电解质/锂固态电池的倍率图；f.  $0.2 \text{ C}$ 倍率下的循环特性图。

图4 埃洛石填料提升固态电解质性能及其原理

Fig. 4. The principle for the improvement of performance of solid electrolyte by halloysite filler

另一方面，黏土矿物还可以作为主体制成固态电解质。以层状锂蒙脱石为主要原料之一制备的复合固态电解质可有效提高锂离子迁移数<sup>[38]</sup>。此外，在黏土矿物与无机超离子导体混合制备的无机固态电解质中，蛭石刚性亲水通道的二维约束效应使 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 前驱体晶体沿 $c$ 轴有序排列，消除了结构缺陷，实现了 $\text{Li}^+$ 的有效传导<sup>[39]</sup>。上述工作都表明低成本且环境友好的黏土矿物材料在固态电解质应用方面具有较大潜力。

## 2.2 矿物荧光复合材料制备与应用

化学发光作为一种高效率的分析技术, 因其快速响应、宽校准范围、高通量分析能力、仪器设备简便等优势, 已经在化学传感器<sup>[40]</sup>、生物传感器<sup>[41]</sup>、生物成像<sup>[42]</sup>和环境监测<sup>[43]</sup>等多个领域得到了广泛应用。光泽精被认为是最具吸引力的化学发光材料之一<sup>[44]</sup>。在光泽精中,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 是最为著名的共反应物之一, 然而在光泽精- $\text{H}_2\text{O}_2$ 系统中往往会出现稳定性不够高、选择性较差以及灵敏度不高等缺陷。因此十分有必要研制出稳定、选择性强、灵敏度高的新型光泽精共反应物, 从而延长化学发光时间, 提高发光效率, 拓展其用途。

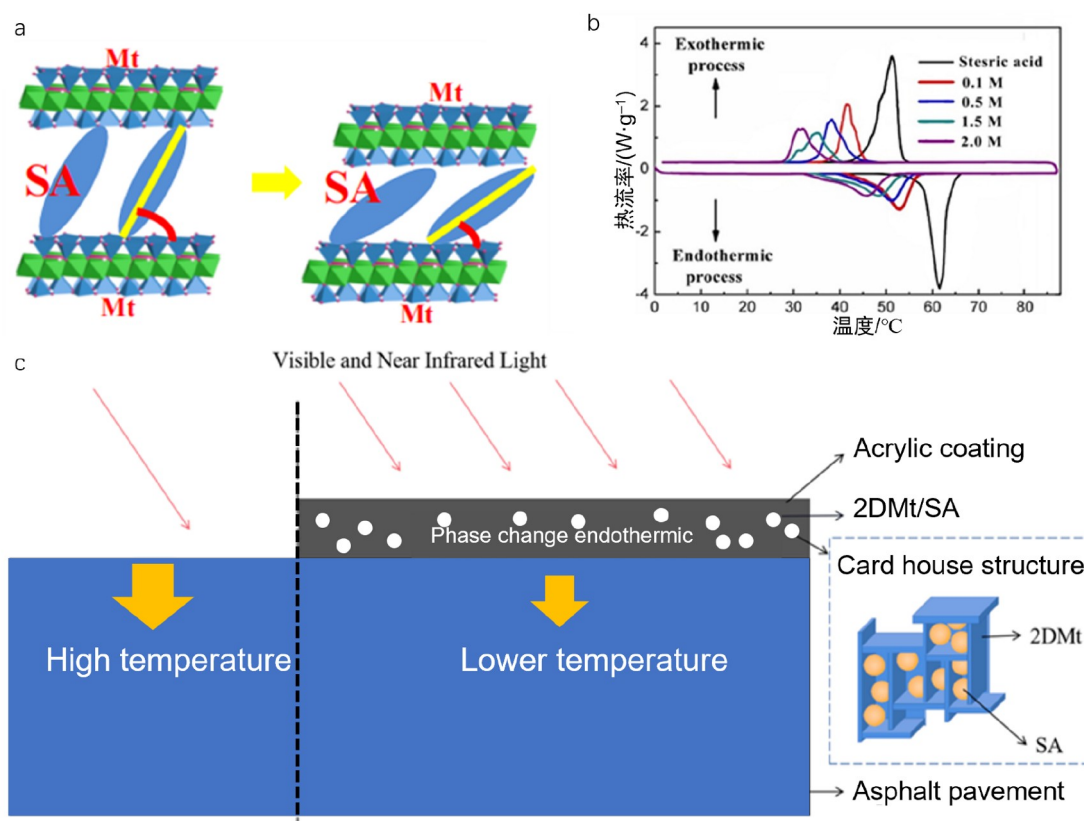
作者团队依托蒙脱石层状结构, 成功将有机发光小分子光泽精嵌入蒙脱石层间, 制备了发光性能优异的光泽精/蒙脱石复合材料。通过调控蒙脱石层电荷、光泽精插层量和光泽精在蒙脱石层间的排布形态等, 有效提高了无机/有机荧光超分子复合材料的发光效率和发光性能。通过调控蒙脱石片层对光泽精的作用力, 实现了光泽精/蒙脱石超分子荧光材料发光波长的连续可调。此外, 研究发现光泽精/蒙脱石超分子荧光材料的发光性能对环境中的苯酚具有快速灵敏的响应, 可用于苯酚的检测, 检测限可达 $0.01 \mu\text{mol/L}$ , 比其它荧光材料提高了近10倍<sup>[45]</sup>。此外, 将光泽精负载到酸化海泡石后, 发现光泽精/酸化海泡石复合材料的荧光强度显著增强, 这是由于酸化海泡石可以进一步增加海泡石活性中心的数量, 增加了光泽精与海泡石之间的有效结合从而提高其发光性能<sup>[46]</sup>。上述系列矿物荧光复合材料在污染物微量检测方面展现出一定的应用潜力。

## 2.3 相变储能材料制备与应用

相变材料作为储热载体, 具有高储能容量、小温度变化、有限体积变化等优势<sup>[47]</sup>。根据相变形式, 相变材料可分为固-固、固-液、固-气和液-气四类; 根据成分, 可分为有机、无机和共晶相变材料三类; 根据相变温度, 可分为低温( $<100^\circ\text{C}$ )、中温( $100\sim 250^\circ\text{C}$ )和高温( $>250^\circ\text{C}$ )三类。其中, 低温有机固液相变材料由于其过冷度低、性质稳定、低腐蚀性等优点被广泛应用<sup>[48]</sup>。但是, 其在相变过程中液相泄露的问题限制了其在很多领域的应用<sup>[49]</sup>。

通过封装工艺限制液相相变材料的流动可有效限制液相泄露的问题<sup>[50]</sup>。黏土矿物的层间或孔道内具有丰富的空间, 利用有机插层或酸处理的方式可以有效提升黏土矿物层间距和层间电荷, 为相变材料的封装提供更多的空间(图5a)。作者团队研究发现, 黏土矿物的层电荷会影响材料的相变行为, 对蒙脱石进行有机插层和酸处理后, 随着蒙脱石层电荷的降低, 复合相变材料的相变温度在逐渐降低(图5b)<sup>[51]</sup>。通过超声将蒙脱石分散剥层, 使用十六烷基三甲基溴化铵作为插层材料, 蒙脱石的层间距从 $1.49 \text{ nm}$ 增加到 $4.08 \text{ nm}$ , 保证更多的硬脂酸被封装在蒙脱石层间。以纳米碳化硅为导热填料, 制备的复合相变材料相变潜热高达 $192.4 \text{ J/g}$ , 导热系数高达 $1.09 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , 在热循环测试中没有液体泄露, 具有良好的热稳定性<sup>[52]</sup>。复合相变材料被添加到路面涂料中, 可形成自调节路面温度涂料(图5c), 当涂覆体积为12%时, 与未涂覆沥青块相比, 温度在1 h内降低 $5^\circ\text{C}$ , 此研究为降低路面温度、缓解热岛效应提供了新思路<sup>[53]</sup>。

除了被动式热管理能力外, 越来越多的研究人员致力于赋予黏土矿物基复合相变材料更多的功能性, 并挖掘新的应用场景。通过化学改性的方式, 将黏土矿物与功能材料复合, 使其功能化, 再与相变材料复合, 可以制备多种功能化复合相变材料。以凹凸棒石为模板, 葡萄糖为碳源, 可以合成具有丰富光捕获结构和高比表面积的纳米多孔碳, 制备所得复合相变材料光热转化效率高达94.5%<sup>[54]</sup>。利用聚多巴胺和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对埃洛石纳米管进行改性并用于封装聚乙二醇, 复合相变材料同时具备光热转化和磁热转化性能<sup>[55]</sup>。上述工作表明, 黏土矿物在相变材料领域的应用仍有很多值得开发和探究的潜力。



a. 硬脂酸插层蒙脱石示意图; b. 复合相变材料热行为曲线; c. 蒙脱石/硬脂酸自调温路面涂料结构。

图5 蒙脱石/硬脂酸复合相变材料热行为及卡房结构示意图

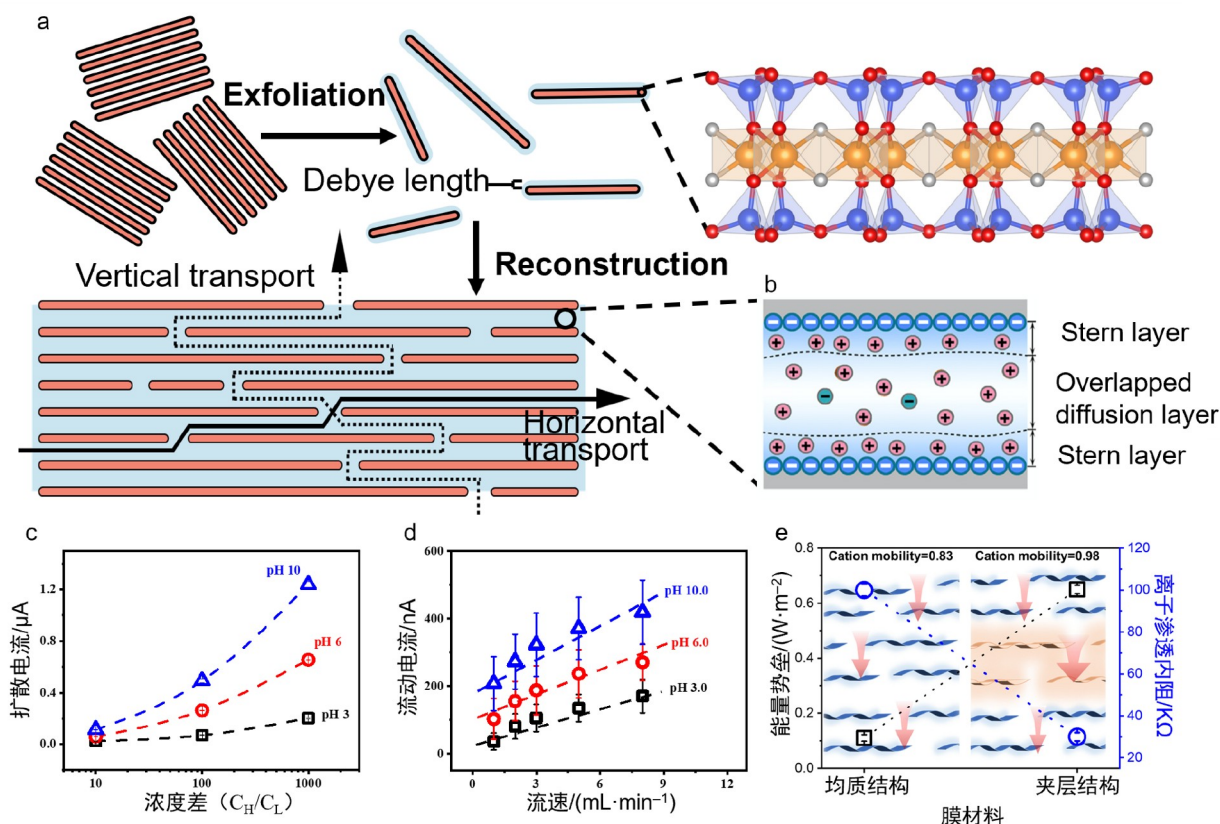
Fig. 5. Thermal behaviors and card house structure diagrams of montmorillonite and stearic acid composite phase change material

## 2.4 膜材料制备与应用

黏土矿物具有独特的层状结构和较弱的层间作用力,通过研磨和超声、有机插层、离子交换等手段可被剥离成二维纳米片,通过铸造、浸涂、喷涂、真空过滤、电泳沉积和3D打印等手段将剥离后的二维片加工成具有特殊功能和结构的膜材料(图6a)<sup>[56]</sup>。与氧化石墨烯、过渡金属氮/碳化物、层状双金属氢氧化物、氮化碳和共价有机骨架等二维材料相比,黏土矿物具有资源丰富、易剥离、表面电荷充足、易于改性等优势。目前,矿物膜材料已被用于阻燃与保护涂层<sup>[57]</sup>、镁锂分离<sup>[58]</sup>、柔性电子器件<sup>[59]</sup>以及能量转换<sup>[60]</sup>等诸多领域。

蒙脱石结构中类质同象替代广泛存在,层板带负电,具有较强的水化膨胀性和离子交换性。作者团队利用搅拌-超声联合液相剥离的手段将钠基蒙脱石剥离成寡层,利用表面活性剂对蒙脱石片层进行疏水化改性,并以其为组装单元,通过自下而上的自组装的方法制备了具有二维纳米孔道的膜材料。在二维纳米孔道表面,由于蒙脱石层板带有负电荷,可以吸附阳离子,进而形成扩散双电层结构。当纳米孔道尺寸小到与扩散层厚度相近时,孔道表面双电层发生重叠(图6b),表现出异性离子富集,同性离子排空的趋势。在浓度差、机械力等外力作用下,孔道内富集的净电荷产生定向流动,从而实现盐差能(图6c)和机械能(图6d)到电能的转化<sup>[60,61]</sup>。然而,表面活性剂的加入会降低矿物表面电荷密度,对离子传输效率产生消极影响。为解决上述问题,作者团队提出将适量未改性蒙脱石纳米片引入到上述均质膜中间构建三明治结构的策略<sup>[62]</sup>。该结构可有效分散膜材料内部应力集中,在提升抗拉强度的同时可有效提高离子传输性能,阳离子迁移率可达到0.98;在模拟海水和河水的盐差能转换时,最大输出功率密度提高了6倍。未改性蒙脱石纳米片的引入虽然增加

了膜厚, 但显著削弱了膜材料的离子渗透内阻和能量势垒 (图6e)。此外, 通过对蒙脱石纳米片进行化学修饰还可赋予其光电、光热等特性, 在逆盐度梯度收集离子能方面展现出一定的潜力<sup>[63]</sup>。由此可见, 黏土矿物在膜材料的制备与应用上可充分发挥矿物天然特性, 为黏土矿物的高值化利用提供了新思路。



a. 矿物剥离与重组示意图; b. 扩散双电层叠加示意图; c. 盐差能-电能转化; d. 机械能-电能转化; e. 均质膜与三明治膜离子迁移率和离子渗透内阻对比。

图6 矿物膜材料离子传输机理及能量转换特性

Fig. 6. The ion transport mechanism and energy conversion characteristics of the mineral-based membrane

## 2.5 环境材料制备与应用

矿物材料具有资源丰富、成本低廉、比表面积大、阳离子交换容量大以及吸附性能优异等优点, 可有效去除废水和土壤中的污染物质, 近年来已成为环境污染治理的优选材料<sup>[64-66]</sup>。通过钛柱撑、铝柱撑以及铁改性的矿物材料, 由于具有稳定的层结构、较大的晶面间距和比表面积, 可直接应用于水污染治理领域。作者团队制备的铝柱撑蒙脱石, 可有效吸附水中的硫酸根离子<sup>[67]</sup>, 制备的钛柱撑蒙脱石, 对亚甲基蓝在紫外光作用下显示出优异的光催化降解性能<sup>[68]</sup>。采用液相还原法合成了高岭石、海泡石基纳米零价铁/黏土矿物复合材料, 发现其在微波辐照下可产生类芬顿效应, 对罗丹明6G具有良好的降解能力, 效果明显高于大多数现有去除方法<sup>[69]</sup>。以海泡石、膨润土和生石灰为修复材料, 直接用于土壤重金属污染修复, 对比发现黏土矿物的修复效果优于石灰<sup>[70]</sup>。对天然矿物进行改性或者制备成复合材料, 可进一步提高其固持重金属的性能。先用碱对蒙脱石进行改性, 再用磷酸盐进行修饰, 改良土壤的同时还可实现对铬的固定<sup>[71]</sup>。在酸性条件下, 对比研究了羟基铁-蛭石/蒙脱石复合体和原矿对铬的吸附, 发现复合体对砷酸根、铬酸根离子具有明显的亲和力, 其吸附过程是影响铬在土壤中迁移、富集的重要因素<sup>[72-74]</sup>。此外, 作者团队还将蛭石和坡缕石组合作

渗透反应格栅屏障材料,用于去除地下水中低浓度的铵和腐殖酸<sup>[75]</sup>。

### 3 总结与展望

黏土矿物的研究是一个矿物、材料、环境等多学科交叉领域。近年来,随着矿物识别表征、结构调控、化学修饰等研究技术手段的逐渐完善,我国黏土矿物应用研究取得了一定的成果。作者团队依托晶体化学与晶体物理学相关理论与方法,一直努力探究黏土矿物材料中“成分-结构-性能”的关系,在新能源材料、发光材料和环境材料等领域发掘了黏土矿物的潜力。但目前黏土矿物的基础研究仍然存在部分局限性,矿物材料开发的理论指导仍需补充,当下研究成果与工业化生产及实际需求之间的联系明显不足。因此,进一步加强黏土矿物的基础和应用研究,阐明黏土矿物“成分-结构-性能”关系,开发新型矿物功能材料并搭建成果应用转化与推广体系,是未来黏土矿物及矿物材料学研究的重点任务。

#### 参考文献:

- [1] Bailey S W, Banfield J F. Derivation and identification of nonstandard serpentine polytypes[J]. *American Mineralogist*, 1995, 80(11/12): 1104–1115.
- [2] Güven N. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1982, 30(1): 80.
- [3] Brindley G W, Robinson K. Randomness in the structures of kaolinitic clay minerals[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1946, 42: B198-B205.
- [4] Plançon A, Tchoubar C. Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction—II. nature and proportion of defects in natural kaolinites[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1977, 25(6): 436–450.
- [5] Barrios J, Plançon A, Cruz M I, et al. Qualitative and quantitative study of stacking faults in a hydrazine treated kaolinite—Relationship with the infrared spectra[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1977, 25(6): 422–429.
- [6] Rao W X, Liu X, Lv G C, et al. Correlation between Hinckley index and stacking order-disorder in kaolinite[J]. *American Mineralogist*, 2024, 109(1): 135–143.
- [7] Chen Z C, Zhao Y L, Xu X W, et al. Structure and dynamics of Cs<sup>+</sup> in kaolinite: Insights from molecular dynamics simulations[J]. *Computational Materials Science*, 2020, 171: 109256.
- [8] Yang Y F, Narayanan Nair A K, Sun S Y. Layer charge effects on adsorption and diffusion of water and ions in interlayers and on external surfaces of montmorillonite[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2019, 3(11): 2635–2645.
- [9] Michels L, Méheust Y, Altoé M A S, et al. Water vapor diffusive transport in a smectite clay: Cationic control of normal versus anomalous diffusion[J]. *Physical Review. E*, 2019, 99(1): 013102.
- [10] Peng C L, Wang G S, Qin L, et al. Molecular dynamics simulation of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-montmorillonite interlayer hydration: Structure, energetics, and dynamics[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 195: 105657.
- [11] Qiu J, Li G Q, Liu D L, et al. Effect of layer charge characteristics on the distribution characteristics of H<sub>2</sub>O and Ca<sup>2+</sup> in Ca-montmorillonites interlayer space: Molecular dynamics simulation[J]. *Materials*, 2019, 12(14): 2318.
- [12] Peng C L, Wang G S, Zhang C L, et al. Molecular dynamics simulation of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-smectite interlayer hydration: Influence of layer charge density and location[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 336: 116232.
- [13] Zhang M S, Mao H, Jin Z H. Molecular dynamic study on structural and dynamic properties of water, counter-ions and polyethylene glycols in Na-montmorillonite interlayers[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 536: 147700.
- [14] Greathouse J A, Cygan R T, Fredrich J T, et al. Molecular dynamics simulation of diffusion and electrical conductivity in montmorillonite interlayers[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(3): 1640–1649.
- [15] Shanmugharaj A M, Rhee K Y, Ryu S H. Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 298(2): 854–859.
- [16] Wu L M, Cao S Y, Lv G C. Influence of energy state of montmorillonite interlayer cations on organic intercalation[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 2018: 3489720.
- [17] 廖立兵, 李国武, 蔡元峰, 等. 粉晶X射线衍射在矿物岩石学研究中的应用[J]. *物理*, 2007, 36(6): 460–464.
- [18] 万红波, 廖立兵. 膨润土中蒙脱石物相的定量分析[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(12): 2055–2060.
- [19] 熊飞, 尹琳, 蔡元峰, 等. 凹凸棒粘土中坡缕石的内标法X衍射定量分析研究[J]. *高校地质学报*, 2005, 11(3): 453–458.
- [20] 李真, 尹琳, 熊飞, 等. 关于《凹凸棒粘土中坡缕石的内标法X衍射定量分析研究》一文的修正[J]. *高校地质学报*, 2006, 12(3): 410–412.
- [21] 童婷. 凹凸棒土矿物相组成、改性及脱色性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [22] Al-Futaisi A, Jamrah A, Al-Rawas A, et al. Adsorption capacity and mineralogical and physico-chemical characteristics of Shuwaymiyah palygorskite (Oman)[J]. *Environmental Geology*, 2007, 51(8): 1317–1327.
- [23] Ali Al-Rawas A, Hago A, Sutherland H H, et al. A comparative quantitative study of an Omani soil using X-ray diffraction technique[J].

- Geotechnical & Geological Engineering, 2001, 19(1): 69–84.
- [24] Liu X, Zhang P J, Liu H, et al. Quantitative phase analysis method of palygorskite based on XRD orientational sample analysis and Rietveld full spectrum fitting[J]. Applied Clay Science, 2024, 248: 107222.
- [25] Weaver C E, Pollard L D. The chemistry of clay minerals [M]. America: Elsevier, 2011.
- [26] Rhouta B, Zatile E, Bouna L, et al. Comprehensive physicochemical study of dioctahedral palygorskite-rich clay from Marrakech High Atlas (Morocco)[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2013, 40(5): 411–424.
- [27] Newman A, Brown G. The chemical constitution of clays[J]. Monograph, Mineralogical Society, 1987 (6): 1–128.
- [28] Corma A. Kinetics of the acid leaching of palygorskite: Influence of the octahedral sheet composition[J]. Clay Minerals, 1990, 25(2): 197–205.
- [29] 廖立兵, 张培均, 刘昊. 盱眙、明光、临泽坡缕石的八面体阳离子占位及其性能的影响[J]. 地质学报, 2024, 98(3): 876–888.
- [30] Manthiram A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1550.
- [31] Kwade A, Haselrieder W, Leithoff R, et al. Current status and challenges for automotive battery production technologies[J]. Nature Energy, 2018, 3: 290–300.
- [32] Bates A M, Preger Y, Torres-Castro L, et al. Are solid-state batteries safer than lithium-ion batteries?[J]. Joule, 2022, 6(4): 742–755.
- [33] Forsyth M, Porcarelli L, Wang X E, et al. Innovative electrolytes based on ionic liquids and polymers for next-generation solid-state batteries[J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52(3): 686–694.
- [34] Janek J, Zeier W G. Challenges in speeding up solid-state battery development[J]. Nature Energy, 2023, 8: 230–240.
- [35] Zhou D, Shanmukaraj D, Tkacheva A, et al. Polymer electrolytes for lithium-based batteries: Advances and prospects[J]. Chem, 2019, 5(9): 2326–2352.
- [36] Wang X F, Wang S N, Han Z K, et al. High-performance Poly(vinylidene fluoride)-Based composite polymer electrolytes for lithium batteries based on halloysite nanotubes with polyethylene oxide additives[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(12): 17859–17869.
- [37] Zhou S S, Han Z K, Wang X F, et al. Low-cost and high-safety montmorillonite-based solid electrolyte for lithium metal batteries[J]. Applied Clay Science, 2024, 251: 107329.
- [38] Fan P, Liu H, Marosz V, Samuels N T, Suib S L, Sun L, Liao L. High performance composite polymer electrolytes for lithium - ion batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(23): 2101380.
- [39] Lv R X, Kou W J, Guo S Y, et al. Preparing two-dimensional ordered  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$  crystal in interlayer channel of thin laminar inorganic solid-state electrolyte towards ultrafast  $\text{Li}^+$  transfer[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(7): 2114220.
- [40] Pei X Y, Pan Y, Zhang L C, et al. Recent advances in ratiometric luminescence sensors[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2021, 56(4): 324–345.
- [41] Wang F T, Wang L N, Xu J, et al. Synthesis and modification of carbon dots for advanced biosensing application[J]. The Analyst, 2021, 146(14): 4418–4435.
- [42] Gnaïm S, Scomparin A, Eldar-Boock A, et al. Light emission enhancement by supramolecular complexation of chemiluminescence probes designed for bioimaging[J]. Chemical Science, 2019, 10(10): 2945–2955.
- [43] Yu W C, Zhao L X. Chemiluminescence detection of reactive oxygen species generation and potential environmental applications[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2021, 136: 116197.
- [44] Wu D, Wang Y, Qi W J, et al. Long-lasting chemiluminescence of lucigenin/p-aminophenol system for detection of p-aminophenol in environmental water[J]. Dyes and Pigments, 2024, 223: 111959.
- [45] Lv G C, Liu S Y, Liu M, et al. Detection and quantification of phenol in liquid and gas phases using a clay/dye composite[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 62: 284–290.
- [46] 翁建乐, 廖立兵, 龚志金. 光泽精-海泡石复合发光材料的制备及其应用的探索[J]. 2016年全国矿物科学与工程学术研讨会摘要集, 2016: 1.
- [47] Liu B W, Lv G C, Liu T M, et al. Research progress of biomass materials in the application of organic phase change energy storage materials[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(15): 8663–8682.
- [48] Chen X, Cheng P, Tang Z D, et al. Carbon-based composite phase change materials for thermal energy storage, transfer, and conversion[J]. Advanced Science, 2021, 8(9): 2001274.
- [49] Wang G, Tang Z D, Gao Y, et al. Phase change thermal storage materials for interdisciplinary applications[J]. Chemical Reviews, 2023, 123(11): 6953–7024.
- [50] Gao D C, Sun Y J, Fong A M, et al. Mineral-based form-stable phase change materials for thermal energy storage: A state-of-the art review[J]. Energy Storage Materials, 2022, 46: 100–128.
- [51] Wu L M, Duan Y T, Chen L N, et al. Study on controllable assembly of stearic acid within interlayer spacing of montmorillonite and its energy storage performance[J]. Langmuir, 2019, 35(17): 5684–5692.
- [52] Wu L M, Liu Q X, Wang X L, et al. Preparation of two-dimensional nano montmorillonite/stearic acid energy storage composites with excellent stability and heat storage property[J]. Applied Clay Science, 2020, 191: 105614.
- [53] Wu L M, Liu Q X, Tang N, et al. Development of two-dimensional nano Mts/SA phase change materials for self-adjusting temperature of pavement[J]. Construction and Building Materials, 2022, 349: 128753.
- [54] Tang Y L, Zhao X G, Li D K, et al. Nano-porous carbon-enabled composite phase change materials with high photo-thermal conversion performance for multi-function coating[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2022, 248: 112025.
- [55] Dong L M, Zhang D, Li J F, et al. Integration of phase change materials with multi-responsive halloysite nanotubes for efficient Pickering

- emulsification of high-viscosity oil[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(5): 2722–2737.
- [56] Zhou Y, LaChance A M, Smith A T, et al. Strategic design of clay-based multifunctional materials: From natural minerals to nanostructured membranes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(16): 1807611.
- [57] Ding F C, Liu J J, Zeng S S, et al. Biomimetic nanocoatings with exceptional mechanical, barrier, and flame-retardant properties from large-scale one-step coassembly[J]. *Science Advances*, 2017, 3(7): e1701212.
- [58] Zhang T T, Bai H Y, Zhao Y L, et al. Precise cation recognition in two-dimensional nanofluidic channels of clay membranes imparted from intrinsic selectivity of clays[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(3): 4930–4939.
- [59] Wei X Z, Wang S X, Shi Y Y, et al. Application of positively charged composite hollow-fiber nanofiltration membranes for dye purification[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(36): 14036–14045.
- [60] Cheng H F, Zhou Y, Feng Y P, et al. Electrokinetic energy conversion in self-assembled 2D nanofluidic channels with Janus nanobuilding blocks[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(23): 1700177.
- [61] Zhou Y, Ding H, Smith A T, et al. Nanofluidic energy conversion and molecular separation through highly stable clay-based membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(23): 14089–14096.
- [62] Wei C X, Zhou Y, Yang X T, et al. Parallel arrays of clay nanosheets sandwiched in two-dimensional nanofluidic membrane for enhanced ion transport properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 680: 121744.
- [63] Wang L L, Feng Y P, Zhou Y, et al. Photo-induced active ion transport-assisted efficient ionic power harvesting from bioinspired Janus dual-field heterostructures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(22): 2314165.
- [64] 廖立兵. 矿物材料的定义与分类[J]. *硅酸盐通报*, 2010, 29(5): 1067–1071.
- [65] 廖立兵, 汪灵, 董发勤, 等. 我国矿物材料研究进展(2000—2010)[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2012, 31(4): 323–339.
- [66] 吕国诚, 廖立兵, 李雨鑫, 等. 快速发展的我国矿物材料研究——十年进展(2011—2020年)[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2020, 39(4): 714–725+682.
- [67] 刘桂荣, 廖立兵. 柱撑蒙脱石吸附水中硫酸根离子的实验研究[J]. *矿物学报*, 2001, 21(3): 470–472.
- [68] 王丽娟, 廖立兵, 韩琳. 钛柱撑蒙脱石光催化降解亚甲基蓝的实验研究[J]. *矿物岩石*, 2007, 27(1): 18–22.
- [69] Rao W X, Lv G C, Wang D Y, et al. Enhanced degradation of Rh 6G by zero valent iron loaded on two typical clay minerals with different structures under microwave irradiation[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2018, 6: 463.
- [70] 廖立兵, 姜浩, 梁树平, 等. 湖南株洲地区Cd、Pb污染土壤的修复实验[J]. *矿物学报*, 2012, 32(1): 151–155.
- [71] Xiang J X, Zhu R L, Chen Q Z, et al. A novel montmorillonite-based soil amendment for Cd/REEs immobilization and nutrients sustained release[J]. *Applied Clay Science*, 2022, 221: 106464.
- [72] 隋国舜, 廖立兵, 胡鸿佳. 低聚合羟基铁离子-蛭石复合体吸附铬的实验研究[J]. *矿物岩石*, 2005, 25(3): 131–136.
- [73] 王雪莲, 廖立兵, 何海燕, 等. 低聚合羟基铁蒙脱石复合体吸附铬酸根的实验研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2004, 23(2): 118–123.
- [74] 王雪莲, 廖立兵, 姜浩, 等. 磷酸根及铬酸根在低聚合羟基铁-蒙脱石复合体表面的竞争吸附[J]. *北京科技大学学报*, 2003, 25(6): 495–500.
- [75] Lv G C, Wang X Y, Liao L B, 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.