中国科学: 化学 2018 年 第 48 卷 第 12 期: 1432 ~ 1451
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
评 述 庆祝中国科学院兰州化学物理研究所成立60周年专刊

凹凸棒石: 从矿物材料到功能材料

王文波†, 牟斌†, 张俊平*, 王爱勤*

中国科学院兰州化学物理研究所甘肃省黏土矿物应用研究重点实验室, 兰州 730000
†同等贡献
*通讯作者, E-mail: jpzhang@licp.cas.cn; aqwang@licp.cas.cn

收稿日期: 2018-08-23; 接受日期: 2018-09-14; 网络版发表日期: 2018-11-27
甘肃省基础研究创新群体(编号: 17JR5RA306)、甘肃省自然科学基金重大项目(编号: 18JR4RA001)和国家自然科学基金(编号: 51873220)资助项目

摘要 凹凸棒石(attapulgite)是一种天然的一维纳米级含水富镁铝硅酸盐黏土矿物, 具有纳米棒状晶体结构、纳米孔道和表面活性基团, 作为重要的基础材料在农业、化工、环保、吸附分离和复合材料等领域得到了广泛应用. 近年来, 凹凸棒石纳米化技术取得快速发展, 天然凹凸棒石矿物中的棒晶束或聚集体得以高效解离成单分散的纳米棒晶, 同时保留了硅酸盐黏土矿物的环境友好特性, 实现了黏土矿物材料向纳米材料的转变. 凹凸棒石集纳米棒晶和纳米孔道于一体的独特结构, 使其既可以通过棒晶和表面基团构筑纳米复合材料, 也可以通过其纳米孔道构筑杂化功能材料. 因此, 凹凸棒石成为构筑形形色色功能材料的"新宠", 实现了黏土矿物材料的纳米功能化应用. 本文在介绍凹凸棒石晶体结构及理化性质的基础上, 重点综述了凹凸棒石棒晶束解离纳米化、结构调控和新型功能材料构筑(吸附材料、胶体材料、杂化材料、聚合物复合材料、仿生涂层、催化和能源材料)等方面的最新研究进展, 并展望了凹凸棒石研究与功能化应用的发展前景, 旨在为凹凸棒石乃至其他黏土矿物及其功能材料的研究起到抛砖引玉的作用.

关键词 凹凸棒石, 坡缕石, 复合材料, 吸附, 仿生, 能源材料

1 引言

凹凸棒石(又称坡缕石, palygorskite)是一种含水富镁铝的硅酸盐黏土矿物, 具有2:1型链层状结构, 属于海泡石族[1]. 凹凸棒石晶体呈棒状, 单根晶体的直径为20~70 nm, 长度为0.5~5 μm. 凹凸棒石矿仅在中国、美国、西班牙、法国等少数几个国家被发现, 属稀有非金属矿, 但在中国储量丰富, 总储量占全球总量50%以上, 主要分布在江苏盱眙、安徽明光和甘肃临泽等地区[1].

凹凸棒石独特的棒晶形貌和孔道结构, 使其具有优异的吸附性能、胶体性能、载体性能和补强性能, 广泛用于宠物垫料、脱色剂、干燥剂、有机分子吸附剂、重金属废水和放射性物质吸附剂、霉菌毒素吸附剂、药物和生物工程、钻井泥浆、增稠剂、催化材料、颜料、橡胶和塑料复合材料、环氧树脂、摩擦材料等领域.

凹凸棒石的研究和开发始于20世纪初, 规模化应

引用格式: Wang W, Mu B, Zhang J, Wang A. Attapulgite: from clay minerals to functional materials. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1432–1451, doi: 10.1360/N032018-00193

© 2018 《中国科学》杂志社

用始于20世纪80年代. 我国凹凸棒石研究始于20世纪80年代初, 2000年前后实现工业化应用. 近年来, 中国成为凹凸棒石研发的主力军, 每年发表的凹凸棒石SCI论文占该领域发表论文总数的60%以上, 在凹凸棒石棒晶束解离、凹凸棒石结构调控和凹凸棒石功能材料研发等方面已形成国际影响力.

凹凸棒石不同于氧化硅纳米棒, 它不仅有棒晶形貌, 而且棒晶上有规整的孔道, 孔道内有沸石水、配位水和结构水; 也不同于多孔硅材料, 因为它不仅有规整的孔, 而且还兼具棒状晶体形貌和表面活性硅或铝羟基. 所以, 既可以利用凹凸棒石棒晶和表面羟基, 也可以用其纳米孔道构筑新材料, 在构筑功能材料方面具有先天优势. 因此, 近年来凹凸棒石功能材料研究取得了长足进展.

本文在介绍凹凸棒石结构及理化性质的基础上, 总结了国内外凹凸棒石研究的最新成果, 重点综述了凹凸棒石棒晶束解离、结构调控和新型功能材料构筑(吸附材料、胶体材料、杂化材料、聚合物复合材料、仿生涂层、催化和能源材料)等方面的研究进展, 并展望了凹凸棒石纳米功能材料研究的发展前景.

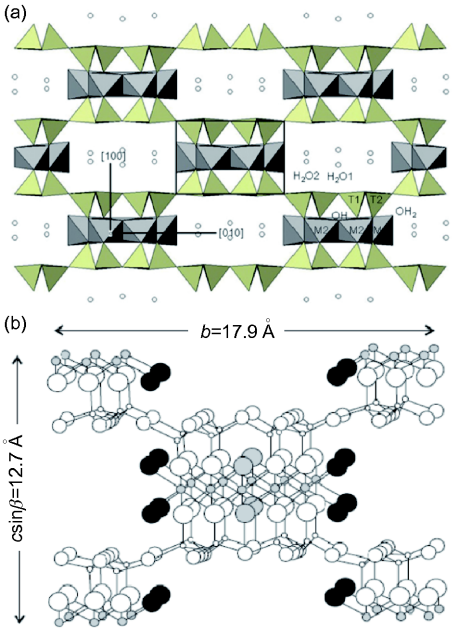

图 1　(a) 凹凸棒石晶体沿(001)方向投影的结构图, 中心方框圈出部分为一个基本链层单元; (b) 凹凸棒石的基本结构参数[2,3] (网络版彩图)

Figure 1　(a) Projection of the monoclinic attapulgite structures along the (001) direction. The box in the centre illustrates a polysome; (b) schematic basic structure of palygorskite [2,3] (color online).

2　凹凸棒石结构及理化性质

凹凸棒石晶体的基本结构单元是由平行于c轴的硅氧四面体双链组成, 链中硅氧四面体自由氧原子的指向(即硅氧四面体的角顶)每四个一组, 上下交替排列. 顶点氧原子分别指向(010)和(100)晶面方向, 与Mg(II)、Al(III)等八面体组成离子进行配位, 形成由连续的四面体层和不连续的八面体层组成的、沿(001)方向无限延伸的2:1型链层单元, 其中四面体基平面之间距离约为0.66 nm, 与云母中四面体结构相类似. 各链层单元通过Si–O–Si键连接, 形成截面尺寸为0.37 nm× 0.64 nm的沸石状孔道(图1)[2,3].

凹凸棒石晶体的理论结构式为$Si_8Mg_5O_{20}(OH)_2(H_2O)_4{\bullet}4H_2O$, 其八面体位置都被Mg(II)占据, 是典型的三八面体矿物[2,3]. 然而, 由于类质同晶取代现象, 一些三价阳离子如Al(III)和Fe(III)部分取代了八面体位置上的Mg(II), 形成二八面体或二/三八面体过渡结构[4]. 因此, 实际产出凹凸棒石的结构式与理论晶体结构式存在一定差异. Drits等[5]在Bradley 1940年提出的晶体结构模型基础上, 根据离子类质同晶替代和电荷平衡关系提出了较合理的凹凸棒石晶体结构式: $Mg_{5-Y-Z}R^{3+}{}_{Y}\square_{Z}(Si_{8-X}R^{3+}{}_{X})O_{20}(OH)_2(OH_2)_4E^{2+}{}_{(X-Y+2Z)/2}(H_2O)_4$, 其中, R^{3+}代表Al(III)、Fe(III), □代表八面体空位, E^{2+}代表可交换阳离子. Gionis等[6]和Chryssikos等[4]认为凹凸棒石八面体层M_2位置的Al(III)可被Mg(II)取代, 此时晶体中的Mg(II)过量, 就会在晶体结构中产生三八面体区域, 依此提出了更复杂的凹凸棒石晶体结构式: $y Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(1_y)[xMg_2Fe_2(1)Mg_2Al_2]Si_8O_{20}(OH)_2$, 其中$y$表示三八面体部分, x表示占据二八面体部分中M_2位置Fe的含量.

不同价态金属离子类质同晶取代的结果使凹凸棒石带有结构负电荷, 同时天然凹凸棒石中结构缺陷和表面残缺价键的存在使其具有表面负电荷[7], 因而表现出一定的胶体和吸附性能. 为了补偿这些负电荷, 凹凸棒石晶体孔道内或棒晶表面还存在可交换阳离子, 使凹凸棒石具有表面双电层和一定的阳离子交换容量(30~40 meq/100 g)[8]. 因此, 凹凸棒石表现出优异的胶体、吸附、载体和补强性能.

3 凹凸棒石棒晶束拆分及结构调控

3.1 凹凸棒石棒晶束拆分

由于较强的氢键和静电作用力，天然凹凸棒石棒晶大多以鸟巢状或柴垛状聚集. 因此，天然凹凸棒石仅是一种纳米材料的前驱体，不具有纳米材料的特性. 多年来，研究者分别采用球磨、超声、碾磨、对辊、冷冻等传统方法拆分凹凸棒石棒晶束. 传统方法可以在棒晶束或聚集体上施加挤压、剪切或揉搓力，将棒晶束撕裂成较小的晶束或单个棒晶；而化学改性可以改变凹凸棒石棒晶的表面电荷，削弱棒晶之间的相互作用，使棒晶束分散成更小单元. 然而，当机械力较弱时，棒晶束分散效果不理想；但较强的机械力又会损伤凹凸棒石棒晶，制约了其纳米材料性能的应用. 因此，在保持棒晶原有长径比的前提下实现棒晶束高效、无损拆分，是实现凹凸棒石矿物材料纳米功能化应用的瓶颈难题.

3.1.1 高压均质处理无损拆分棒晶束

在众多新技术或新方法的探索中，我们发现高压均质技术可实现凹凸棒石棒晶束的高效无损拆分. 高压均质过程中，可产生剪切效应、冲击效应和空穴效应. 当物料流过均质阀的间隙时，瞬间加压-释压会产生很大的压降，压力的迅速降低使充满气体或蒸汽的气泡快速膨胀直至破裂，从而在物料内部产生向外的作用力[9]. 当采用高压均质处理凹凸棒石浆液时，作用在棒晶束或聚集体内产生的气泡就像“微型炸弹”，破裂后产生从棒晶束内部到外部的力，克服棒晶之间的氢键作用、静电作用和范德华力，从而使棒晶束拆分成纳米棒晶. 研究表明，在10~30 MPa压力下，棒晶束可实现无损拆分[10].

3.1.2 高压均质协同其他处理方法高效拆分棒晶束

高压均质还可以与其他技术结合，进一步提高凹凸棒石棒晶束拆分效率. 高压均质技术与对辊处理结合，可以在保持棒晶原有长径比的前提下，通过控制对辊次数和均质化压力有效地拆分凹凸棒石聚集体，对辊3次并30 MPa高压均质处理对棒晶束的拆分效果优于单一的高压均质处理(图2)[11]. 凹凸棒石棒晶束内存在由水填充的空间，利用在冷冻过程中水转化为冰后体积增加产生的作用力，会使密实堆积的凹凸棒石棒晶束易于拆分，因此在对辊和高压均质处理的基础上引入冷冻过程，可进一步提高棒晶拆分效果[12]. 经上述过程处理后，凹凸棒石的粒度分布变窄，粒径更均匀，胶体性能和流变性能也明显改善[13].

3.1.3 凹凸棒石棒晶的防二次团聚

凹凸棒石棒晶束拆分成纳米棒晶后，尽管在溶液

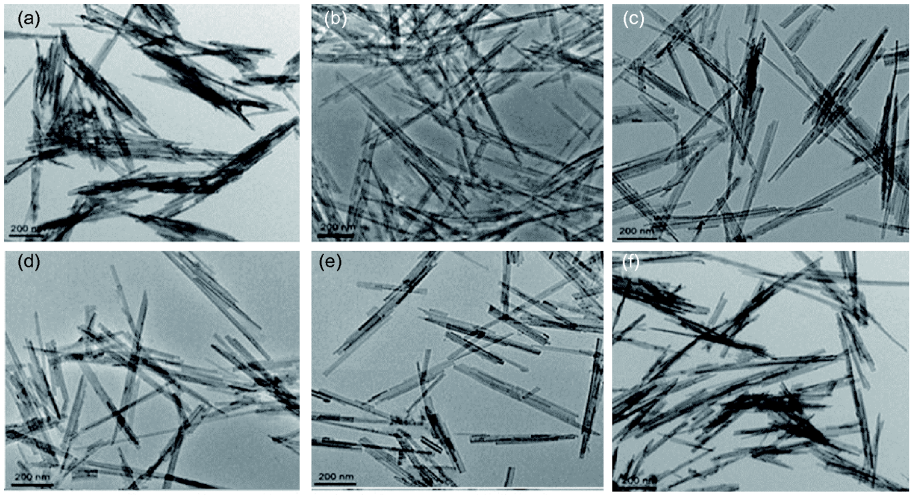

图 2 (a) 凹凸棒石原矿和对辊-高压均质处理凹凸棒石的TEM图像. (b) 1次, 30 MPa, (c) 3次, 30 MPa, (d) 4次, 30 MPa, (e) 5次, 30 MPa, (f) 3次, 0 MPa[11]

Figure 2 (a) TEM image of raw attapulgite and treated attapulgite by associated rolling/high pressure homogenization. (b) 1 time, 30 MPa, (c) 3 times, 30 MPa, (d) 4 times, 30 MPa, (e) 5 times, 30 MPa, (f) 3 times, 0 MPa [11].

中达到了纳米分散, 但干燥后会发生二次团聚. 目前常使用六偏磷酸钠、聚丙烯酸钠和表面活性剂来防止二次团聚. 然而, 聚电解质离子或有机分子的引入会改变凹凸棒石的表面性质, 影响其应用. 为克服化学分散法的不足, 采用冷冻干燥法处理凹凸棒石, 可得到纳米分散的凹凸棒石粉末[14]. 但冷冻干燥法存在成本高、周期长等不足.

有机溶剂可与凹凸棒石棒晶表面或孔道内水分子发生交换作用, 降低棒晶的表面能, 有效抑制棒晶聚集. 我们系统研究了不同有机溶剂或溶剂/水混合体系对棒晶分散和二次团聚程度的影响. 研究发现, 二甲亚砜和二甲基甲酰胺较乙醇和异丙醇更易与棒晶孔道发生作用, 有助于防止棒晶二次团聚[15], 但作用于孔道后形成了配合物. 研究还发现, 将凹凸棒石分散在有机溶剂中, 通过高压均质处理可产生协同效应, 促进有机溶剂分子与棒晶相互作用, 防止棒晶的二次团聚[16]. 高压均质作用下, 有机溶剂对棒晶的分散作用优于水, 分散效率与溶剂的蒸汽压、黏度、介电常数和表面张力密切相关. 这是因为空穴效应与分散介质的黏度、表面张力和蒸汽压有关[17]. 二甲亚砜处理的凹凸棒石具有最优的分散和胶体稳定性[18], 主要原因是含氮、硫基团的极性溶剂可进入凹凸棒石孔道内, 形成类似“玛雅蓝”结构[19]. 由于乙醇分子与凹凸棒石作用力较弱, 我们系统研究了乙醇对凹凸棒石棒晶分散及二次团聚的影响[20], 发现在水中引入乙醇可促进凹凸棒石棒晶的分散, 在乙醇/水的比例为6:4时分散效果最好. 经过乙醇/水混合溶剂分散后, 凹凸棒石的比表面积显著增加. 乙醇分子主要附着在棒晶表面上, 在干燥过程中乙醇易被去除, 不会影响凹凸棒石的固有性能.

3.1.4　棒晶束拆分一体化技术

分散性和棒晶长径比是决定纳米凹凸棒石品质的重要标准, 但单一的方法很难将凹凸棒石棒晶束高效、无损地拆分成单分散的纳米棒晶. 为此, 我们针对棒晶束高效无损拆分工业化生产开发了“对辊挤压-制浆提纯-高压均质-醇水处理”一体化工艺, 解决了制约凹凸棒石矿物材料转变为纳米材料的关键技术难题. 应用研究证明, 由该工艺得到的纳米凹凸棒石可更好地分散在壳聚糖/聚乙烯醇膜中, 显著提高膜的机械和耐水性能[21]; 用纳米凹凸棒石制备的复合高吸水树脂具有更高的凝胶强度、吸水能力和重复使用性能[22].

3.2　凹凸棒石的结构调控

近年来, 凹凸棒石研究受到了国内学者的广泛关注, 研究者从不同的角度对资源分布、物化性能、表面改性、有机-无机复合和矿物组成等方面开展了研究, 但目前的研究多集中在表面改性和功能复合等方面, 对凹凸棒石结构调控及伴生矿转化等方面关注不多. 我们通过系统研究, 实现了凹凸棒石矿物的“转白、转变、转化”, 为色泽深、伴生矿复杂的凹凸棒石资源的高值利用提供了新途径.

3.2.1　红色凹凸棒石转白

凹凸棒石在形成过程中, 晶体结构中的Si(IV)可以被Fe(III)及Al(III)替代, Mg(II)可以被Fe(II)、Fe(III)和Al(III)替代. 其中, Fe(III)对八面体金属离子的取代使凹凸棒石呈砖红色. 近年来, 我们开展了红色凹凸棒石还原转白和溶蚀转白的研究. 在二甲亚砜/水的共同作用下, 砖红色凹凸棒石转变为白色(白度>85), 主要原因是二甲亚砜与水发生歧化反应生成了具有更强还原性的二甲硫醚, 将八面体层中的Fe(III)还原为Fe(II), 同时溶蚀出部分Fe(III)[23]. 此外, 在水热条件下用硫脲溶液处理砖红色凹凸棒石, 硫脲与水反应生成还原性的H_2S, 将Fe(III)部分还原成Fe(II), 可将其转变为灰白色, 证明还原性物质有利于转化或除去砖红色凹凸棒石中的Fe(III), 实现转白[24]. 例如, 用具有较强还原性的盐酸羟胺(HAC)处理凹凸棒石, 可在常压和80℃条件下将砖红色凹凸棒石转变为白色且不损伤棒晶[25].

3.2.2　凹凸棒石向其他矿物转变

在水热条件下, 凹凸棒石部分活化能较低的Si–O–Si键可断裂重组, 形成其他矿物. 早在1990年研究者就发现凹凸棒石在水热环境下可向蒙脱石转变, 反应机理是Si–O–Si键断裂和重组, 但反应需在强碱条件下进行, 且会有方沸石等杂质晶相产生[26]. 我们通过控制条件, 可实现在中性或弱碱环境下凹凸棒石向蒙皂石转变, 得到纯蒙皂石晶相(图3)[27]. 通过反应时间可控制转化率, 通过适度的研磨处理, 可促进晶体结构的转化. 白云石矿物是凹凸棒石转化为蒙皂石的关键, 在反应过程中缓慢释放Mg^{2+}, 满足蒙皂石形成的要求.

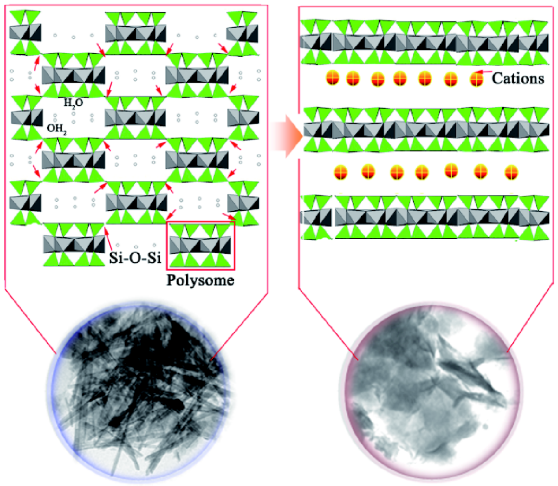

图 3 凹凸棒石纳米棒转变为蒙皂石纳米层的可能机理[27] (网络版彩图)

Figure 3 Proposed mechanism for the transformation of attapulgite nanorods into smectite nanosheets [27] (color online).

3.2.3 凹凸棒石向有序介孔材料转变

凹凸棒石是一种天然介孔材料，可通过原位转变或重构制备出各种有序介孔材料. Yang等[28]将凹凸棒石进行酸刻蚀后作为硅源，通过水热法制备了六角有序的含铝介孔硅，比表面积达1030 $m^2 g^{-1}$. Jiang等[29]以酸浸出的凹凸棒石为原料，采用水热法制备了中孔沸石材料. Sun等[30]使用凹凸棒石作为Si和Al源，通过蒸汽诱导转化法直接合成了ZSM-5沸石，产率达96%，得到的沸石具有较好的结晶度和孔隙率.

3.2.4 凹凸棒石及伴生矿同步转化

凹凸棒石往往含有许多伴生矿物. 由于含多种伴生矿物的凹凸棒石的分离或纯化极为困难，所以将凹凸棒石和伴生矿物同步转化为新材料，是实现其高效利用的有效途径. 近年来，我们围绕凹凸棒石和伴生矿的转化开展了系统研究. 在硅酸钠和镁盐存在的条件下，通过水热过程将凹凸棒石和伴生矿物转化为介孔硅酸盐吸附剂，所得吸附剂对亚甲基蓝和Cu(II)的吸附性能优异[31]. 利用相似的方法可将成分更为复杂的红色凹凸棒石及伴生矿物转变为介孔Mg-硅酸盐吸附剂(图4)，所得吸附剂具有较大的比表面积、均匀的孔径和较高的染料吸附能力[32]. 该方法具有普适性，也可用于其他黏土矿物如伊蒙黏土及伴生矿转化. 在水热过程中引入功能有机小分子可促进凹凸棒石的结构演变, 并改善吸附性能. Tian等[33]在水热过程中引入氯乙酸，使凹凸棒石及伴生矿物转化为介孔硅酸盐吸附剂，同时引入了羧基，对金霉素和土霉素的吸附容量较高.

4 凹凸棒石功能吸附材料

凹凸棒石具有规整的纳米孔道和表面功能基团，同时由于形成过程中的类质同晶取代现象，凹凸棒石带永久负电荷，并在结构中形成较多的缺陷或残键，因此对色素分子、重金属离子、染料、抗生素等物质表现出较强的吸附能力，已在食用油脱色、环保、饲料和生物医学等领域得到广泛应用.

4.1 凹凸棒石食用油脱色材料

食用油作为食品行业的重要产品，其色泽是油品质量的一项重要指标. 吸附剂是影响油脂脱色效果的关键因素之一，常用吸附剂有膨润土、凹凸棒石等活性白土. 凹凸棒石已被广泛用于大豆油、棕榈油等食用油脱色[34,35]. 凹凸棒石的孔径分布和比表面积是影响油脂脱色的关键因素，尤其是孔径分布. 孔径分布越接近色素分子的直径(9~32 Å)，油脂中色素分子脱除率越高[36]. 与大豆油相比，棕榈油因胡萝卜素的含

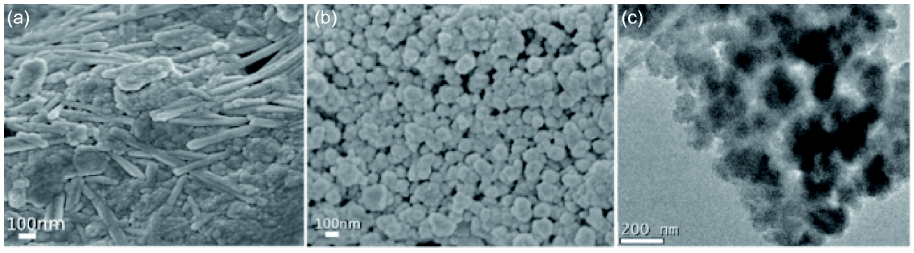

图 4 凹凸棒石(a)和介孔吸附剂(b)的SEM图及TEM图(c)[32]

Figure 4 SEM images of (a) attapulgite and (b) mesoporous adsorbent, and (c) TEM image of mesoporous adsorbent [32].

量较高其外观颜色呈桔红色. β-胡萝卜素是较好的供电体, 也是较好的受电体, 易与吸附剂表面B酸和L酸结合. 因此, 具有B酸或L酸性位点的吸附剂对于β-胡萝卜素的去除有明显的优势. 但传统干法或半干法工艺制得的凹凸棒石活性白土很难实现棕榈油的高效脱色, 一般需复配1%~3%活性炭来提升脱色性能. 受此启发, 本课题组[37]以淀粉、壳聚糖为碳源, 通过热解法制得了凹凸棒石/碳复合材料, 对棕榈油毛油中类胡萝卜色素、磷脂、过氧化物等均具有良好的吸附去除能力. 此外, 利用硅烷偶联剂改性凹凸棒石也可提升对棕榈油色素分子的脱除率[38].

4.2　凹凸棒石重金属吸附材料

天然凹凸棒石常用于吸附去除水体中的Hg(II)、Cd(II)、Pb(II)等重金属离子, 但吸附量和吸附速率有限. 为提高凹凸棒石对重金属离子的吸附性能, 通常采用酸活化、热活化、硅烷偶联剂和离子液改性处理等改性, 以去除凹凸棒石伴生杂质、疏通孔道、增大比表面积和增加表面功能基团. 适度的酸处理可以提高凹凸棒石的阳离子交换容量、比表面积和表面Si–OH基团数量, 从而改善对Cu(II)的交换和络合能力, 增加吸附容量[39]. 在水热环境下碱活化可以将凹凸棒石及伴生矿转变成吸附能力更强的硅酸盐, 同时在表面形成络合能力更强的Si–O$^-$基团, 显著提升对重金属离子的吸附能力[40]. 在凹凸棒石表面通过包覆或接枝有机改性剂(尤其是聚合物), 可以引入有机官能团, 可显著提高凹凸棒石对重金属离子的吸附去除能力[41,42]. 有机包覆改性主要有静电作用包覆、原位聚合包覆、自由基聚合包覆和碳复合改性. 对于天然聚合物改性凹凸棒石, 主要以凹凸棒石和聚电解质之间的静电吸附为主[43]. 聚苯胺和聚吡咯等导电聚合物一般通过原位化学氧化聚合实现对凹凸棒石改性, 能够显著提升凹凸棒石对Hg(II)等金属离子的吸附能力[44,45]. 自由基聚合是聚合物改性凹凸棒石的主要方法, 通过引入聚丙烯酰胺[46]、聚丙烯酸[47]可明显提高凹凸棒石对重金属离子的吸附容量和吸附速率. 为进一步提高有机官能团数量, 一方面可采用表面引发原子转移自由基活性聚合提高聚合物的接枝率[48], 另一方面可引入具有多官能团的超支化或树枝状聚合物[49]. 随着有机官能团数量的增加, 聚合物改性凹凸棒石复合材料对重金属离子的吸附性能得到大幅提升. 凹凸棒石表面的Si–OH基团可与硅烷偶联剂如3-氨基丙基三乙氧基硅烷发生接枝反应, 通过共价键在棒晶表面引入不同类型的有机基团, 通过改善氨基与Hg(II)的络合作用, 显著提高对Hg(II)的吸附性能[50]. 此外, 构筑凹凸棒石/碳复合材料也是改善凹凸棒石对重金属离子吸附性能的有效途径[51].

4.3　凹凸棒石有机污染物吸附材料

除了重金属离子外, 水体中工业用染料、杀虫剂、抗生素等有机污染物的去除也已刻不容缓. 凹凸棒石广泛用于阳离子型有机污染物的吸附去除[52]. 不同产地的天然凹凸棒石的组成、棒晶发育程度和表面理化性能差异较大. 研究发现, 镁含量较低且具有二八面体结构的凹凸棒石的吸附性能相对较好[53]. 天然凹凸棒石经机械碾磨、酸碱活化、热活化或离子辐射处理后, 对染料分子的吸附性能明显提升. 天然凹凸棒石经石磨碾磨处理后, 棒晶束或聚集体可以分散成较小的单元, 同时部分Si–O–Si (或M)键断裂形成活性Si–O$^-$基团, 改善了凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附性能[54]. 在水热环境下进行有机酸处理, 可以显著提高对有机染料的吸附性能[55]. 碱活化处理可以将凹凸棒石的Si–O–Si (或M)键转变为Si–O$^-$基团, 增加了凹凸棒石的表面电荷和基团络合能力, 对亚甲基蓝的吸附能力提高了134.6%[56]. 热处理可活化凹凸棒石的Si–O–Si (或M)键, 增加离子交换能力, 改善表面活性和吸附性能[57]. 研究证明, 随着煅烧温度的升高, 凹凸棒石对染料吸附量的变化趋势与阳离子交换容量的变化趋势一致. 进一步增加到700℃, 晶体结构被彻底破坏; 800℃处理后, 出现了方石英和斜顽火石矿物的新峰, 凹凸棒石变为无定形结构[58]. 另有研究发现, 经过700℃热处理后, 凹凸棒石离子交换容量增加, 对非离子染料甲基橙的吸附性能也明显提高[59]. 凹凸棒石经离子辐照处理后, 聚集状态发生改变, 棒晶变弯且在棒晶接触的位置“熔合”, 棒晶彼此连接形成网络结构[60]. 经过离子辐照后, 凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附性能得到改善[61].

有机化改性处理能更有效地提高凹凸棒石对有机分子的吸附性能. 目前研究较多的是将表面活性剂(如带有正电荷的季铵盐[57]或季鏻盐)嵌入或包覆到凹凸棒石上, 将亲水的凹凸棒石转化为疏水的有机凹凸棒石, 或将带负电的表面转变为带正电的表面, 提高对有机分子的吸附能力. Chen等[62]采用十六烷基三甲基

溴化铵改性凹凸棒石，提高了对阴离子染料刚果红的吸附能力. 研究发现，高压均质作用可促进表面活性剂在凹凸棒石表面的负载[63]. 近年来，用天然聚合物对凹凸棒石进行表面改性来改善其吸附性能受到了较大关注. 将凹凸棒石用壳聚糖改性后, 其对染料的吸附量提高了11倍[64]. 此外, 吴雪萍等[65,66]以不同有机物为碳源制备了碳改性凹凸棒石，可明显提升对染料分子的吸附能力.

不同于常规的表面改性，水热法改性可以同步改变凹凸棒石的结构和表面性质. 本课题组研究了在硫化钠[67]和硫化铵[68]存在下，水热处理对凹凸棒石结构和吸附性能的影响. 硫化铵处理可显著提高凹凸棒石对甲基紫的吸附容量，硫化钠处理可提高对亚甲基蓝的吸附能力. 在水热反应过程中引入有机小分子如氯乙酸, 可显著提高凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附能力[69].

受离心、过滤等传统分离技术限制，磁性凹凸棒石吸附剂受到广泛关注[70]. 但是制备磁性凹凸棒石吸附材料必须先通过共沉淀法或溶剂热技术制备磁性凹凸棒石, 再进行改性来提高吸附性能, 制备过程需惰性气体保护或高温高压条件. 为此, 本课题组[71]基于Fe^{3+}与苯胺间的氧化还原反应联合苯胺原位化学氧化聚合和共沉淀技术一锅法制备了磁性聚苯胺/凹凸棒石纳米复合材料. 产物的形貌和吸附性能依赖于Fe^{3+}与苯胺的比例，凹凸棒石有利于诱导聚苯胺和磁性纳米粒子在其表面组装，避免了游离团聚体的生成(图5). 该材料对染料分子和金属离子均有优异的吸附性能. 该技术还可一步法实现二维黏土矿物[72]和天然石墨[73]的插层剥离和改性，可实现复合材料对阴、阳染料分子的选择性吸附.

4.4 凹凸棒石氨氮、磷酸根吸附材料

在人类活动的影响下，水体富营养化已经成为全球关注的重大环境问题之一. 控制水体中的氨氮和磷含量对于防治水体富营养化尤为关键. 对于氨氮来讲, 国内学者早期就开展了凹凸棒石去除氨氮的相关研究工作[74]. Xiao等[75]通过在凹凸棒石表面引发接枝聚丙烯氨酰胺，然后固载微生物实现了对水体中低浓度氨氮的有效去除. Wang等[76]采用共沉淀法和煅烧法在凹凸棒石表面担载MgO，对氨氮和磷酸根的去除率可分别达42.6和69.8 mg g^{-1}. 相比氨氮吸附，由于凹凸棒石和磷酸根之间的电荷排斥作用，其对磷酸根的去除效果较差[77]. 但是富钙的白云石型凹凸棒石对水体中磷酸根具有优异的捕获能力，尤其是热活化处理后[78]. Yin等[79,80]近年来专注于研究江苏盱眙白云石凹凸棒石对富营养化湖泊中沉积物和水体中磷的吸附去除性能，发现热处理富钙凹凸棒石可以用作湖泊富营养化控制的锁磷剂.

4.5 凹凸棒石霉菌毒素吸附材料

霉菌毒素是指霉菌在其所污染的食品中产生的有毒代谢产物, 可通过饲料或食品进入人和动物体内, 引起人和动物的急性或慢性毒性. 常见的毒素主要有黄

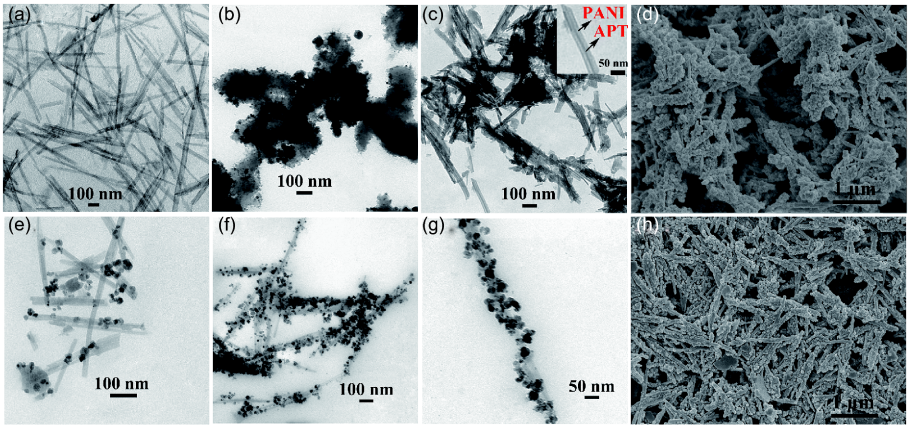

图 5 凹凸棒石(a)，Fe_3O_4/聚苯胺(b)，凹凸棒石/聚苯胺(c)和凹凸棒石/Fe_3O_4/聚苯胺纳米复合材料(e~g)的透射电子显微镜图; 凹凸棒石/聚苯胺(d)和凹凸棒石/Fe_3O_4/聚苯胺纳米复合材料(h)的扫描电子显微镜图[71] (网络版彩图)

Figure 5 TEM images of (a) attapulgite, (b) Fe_3O_4/polyaniline, (c) attapulgite/polyaniline and (e–g) attapulgite/Fe_3O_4/polyaniline nanocomposite; SEM images of (d) attapulgite/polyaniline and (h) attapulgite/Fe_3O_4/polyaniline nanocomposites [71] (color online).

曲霉毒素、玉米赤霉烯酮、呕吐毒素、赭曲毒素等. 在饲料加工、运输和贮存过程中都会产生霉菌毒素. 因此, 研发高效霉菌毒素吸附剂对于人和动物的健康至关重要. 由于霉菌毒素具有不同的分子结构和极性, 导致以凹凸棒石为主的霉菌毒素吸附剂的脱毒能力较低[81]. Zhou[82]对比研究了蒙脱石、凹凸棒石及凹蒙石对饲料中霉菌毒素和营养物质的吸附行为, 发现凹蒙石对霉菌毒素的吸附能力最佳, 且对营养物质的吸附较弱. 本课题组基于多年来对凹凸棒石结构和理化性能的认知, 创制了玉米赤霉烯酮吸附剂, 实现了对黄曲霉毒素和玉米赤霉烯酮的高效去除.

5　凹凸棒石功能胶体材料

在与水分子作用时, 凹凸棒石棒晶可首尾相连形成三维网络堆积, 同时将溶剂分子束缚在网络内, 形成具有较好的增稠、触变和悬浮性能的胶体. 凹凸棒石因富镁可以在表面形成稳定的双电层, 表现出较蒙脱石凝胶更好的耐电解质性能, 不仅能对纯水体系增稠, 而且还可对电解质体系增稠, 具有较强的适应性.

Sawyer[83]在1961年提出在凹凸棒石中添加MgO或$Mg(OH)_2$可提高黏度, 该方法广泛沿用至今. Martins[84]在1986年提出了加入BaO或$Ba(OH)_2$来提高黏度的方法, 采用改性方法提高凹凸棒石的胶体黏度, 对凹凸棒石在钻井泥浆领域的应用产生了深远影响[85]. 为高效利用凹凸棒石的胶体特性, 人们一直致力于采用各种方法提高凹凸棒石的黏度、造浆率、悬浮性和流变等胶体性能.

凹凸棒石棒晶的长径比、棒晶束的拆分程度和表面电荷是决定胶体性能的重要因素. 然而, 天然凹凸棒石中棒晶大多以棒晶束形式存在, 很难在水中良好分散, 棒晶间不能形成稳定的胶体网络结构, 所以天然凹凸棒石不能直接作为矿物胶体使用, 需要进行棒晶束拆分及表面改性.

在高效、无损拆分凹凸棒石棒晶束的基础上, 我们开展了凹凸棒石棒晶束拆分和表面改性一体化工艺研究, 分别研究了高压均质作用下不同的阳离子[86]、阴离子[87]、有机盐[88]、硫酸盐[89]、有机溶剂[20]改性凹凸棒石及其对胶体性能的影响. 发现高压均质作用不仅可拆分棒晶束, 而且可促进离子或分子与凹凸棒石的交换作用, 改善胶体性能和耐电解质性能. 采用植酸分子改性凹凸棒石, 棒晶束可很好地拆分, 7%水悬浮液的旋转黏度高达3636 mPa s, 达到了高端无机凝胶的使用要求, 为凹凸棒石在高端涂料和日用化学品中的应用奠定了基础[90].

6　凹凸棒石功能杂化材料

凹凸棒石功能杂化材料主要是基于凹凸棒石独特的孔道结构和组成, 利用现有物理、化学技术构筑的功能材料, 包括凹凸棒石有机-无机杂化材料(玛雅蓝颜料、杂化抗菌剂等)和凹凸棒石无机-无机杂化材料.

6.1　凹凸棒石有机-无机杂化材料

6.1.1　凹凸棒石类玛雅蓝颜料

玛雅蓝是具有艳丽色彩的人工最早合成的一种有机-无机杂化颜料, 主要由凹凸棒石和靛蓝组成, 古玛雅人将其广泛应用于壁画、陶器和雕刻中, 具有非常优异的稳定性, 引起了化学界、材料界、考古界等的广泛关注[91]. 近年来, 有关玛雅蓝的研究主要集中于揭示玛雅蓝优异稳定性的本质和制备类玛雅蓝颜料[92]. 类玛雅蓝颜料多以干法研磨制备, 会损伤凹凸棒石的棒晶, 制备的颜料耐候性差. 张俊平等[93~95]在深入研究均质作用下有机染料分子与凹凸棒石作用机制的基础上, 制备了系列色系类玛雅蓝颜料. 在水含量为37%时进行研磨处理, 既可克服干法研磨对棒晶的损伤, 又可促进染料分子进入凹凸棒石孔道, 形成稳定的杂化结构, 后续再进行二氧化硅“封孔”处理, 得到了具有优异稳定性的凹凸棒石类玛雅蓝颜料.

在此基础上, 该课题组将超疏水涂层与凹凸棒石类玛雅蓝颜料相结合, 制备了色彩丰富的自清洁类玛雅蓝颜料[96]. 超疏水涂层的引入, 减少了腐蚀性水溶液与颜料的接触面积和接触时间, 进而显著提高了颜料的化学稳定性和环境稳定性. 在此基础上, 他们还制备了基于凹凸棒石和结晶紫内酯的溶剂致变色类玛雅蓝颜料, 赋予了传统类玛雅蓝颜料自清洁性和环境响应性[97].

6.1.2　凹凸棒石抗菌材料

天然有机抗菌剂主要包括低分子有机抗菌剂和壳聚糖及衍生物. 其中, 植物精油具有抗菌、抗微生物及抗病毒的特性, 但由于挥发性高、分子结构对环境敏

感、耐热性差, 很容易失活而丧失抗菌、抗病毒活性, 其应用在一定程度上受到了限制. 凹凸棒石具有良好的吸附和离子交换性能, 可用作抗菌材料载体, 但目前的研究主要集中在载银、铜、锌等金属离子型抗菌材料和利用二氧化钛等光催化型的无机抗菌材料[98,99], 对于凹凸棒石/有机分子杂化抗菌材料的研究较少. Lei等[100]通过离子交换制备了凹凸棒石/姜精油纳米杂化抗菌材料, 使其在发挥抗菌功能的同时具有良好的耐热、耐酸碱性能. Cai等[101]通过将十二烷基三苯基溴化膦固载于凹凸棒石上有效延长季鏻盐的抗菌时效, 使该材料具有精准的抗菌能力和较低的生物毒性.

6.2 凹凸棒石无机-无机杂化材料

凹凸棒石无机-无机杂化材料一般是指在无机纳米粒子前驱体或无机纳米粒子中引入凹凸棒石, 经过煅烧或水热处理形成无机-无机杂化材料, 目前主要以杂化颜料为主.

近年来, 无机基底型着色颜料引起广大科研工作者的研究兴趣[102]. 相比常见的硫酸钡、云母氧化钛基底, 天然黏土矿物成为构筑新型环保无机杂化颜料的最佳候选基底材料之一. 本课题组[103]通过共沉淀法在凹凸棒石表面原位负载钴铝前驱体, 再经高温晶化过程创制了凹凸棒石/钴蓝纳米杂化颜料, 凹凸棒石不仅可降低钴蓝颜料的生产成本和煅烧温度, 还可诱导钴蓝纳米粒子在其表面沉积, 有效避免了钴蓝纳米粒子在高温晶化过程中团聚和晶粒尺寸增大. 我们也比较研究了不同黏土矿物对钴蓝颜料颜色性能的影响规律[104,105], 揭示了钴蓝粒子与黏土矿物间的表界面作用机理(图6)[106]. 此外, 以凹凸棒石为基底, 采用溶胶-凝胶法[107]或水热法[108]在其表面分别负载铋或铁的前驱体, 再经高温煅烧分别制得了凹凸棒石/铋黄和凹凸棒石/铁红杂化颜料. 凹凸棒石不仅可降低生产成本, 调控颜料的颜色, 还大幅提升了铋黄和铁红颜料的耐酸性和耐热性.

7 凹凸棒石/聚合物功能复合材料

凹凸棒石在聚合物材料增韧补强和功能化等方面具有广泛应用, 涉及高吸水性树脂、三维网络吸附剂、纳米复合膜、复合橡胶和塑料、生物医用材料和智能响应材料等方面.

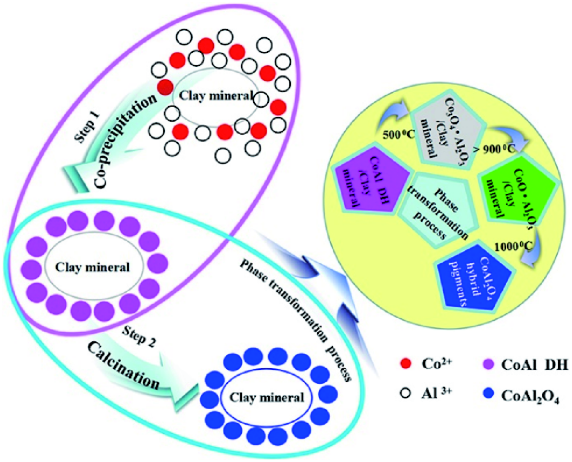

图 6 黏土矿物/钴蓝杂化颜料的可能形成机理[106] (网络版彩图)

Figure 6 Possible formation mechanism of clay/cobalt blue hybrid pigment [106] (color online).

7.1 复合高吸水性树脂

本课题组[109]自2000年开始, 以丙烯酸和丙烯酰胺为有机单体, 以凹凸棒石为功能组分, 采用水溶液聚合法制备了系列新型复合高吸水性树脂. 凹凸棒石与单体的复合发生在凹凸棒石表面, 凹凸棒石以交联点方式存在于树脂网络中, 从而影响材料的形貌、热稳定性和溶胀性能. 当凹凸棒石含量小于10%时, 可明显提高树脂的吸水倍率、耐盐性和反复溶胀能力等性能[110]. 凹凸棒石的离子交换对聚丙烯酰胺/凹凸棒石复合高吸水性树脂的吸水性能有显著影响. Al^{3+}交换凹凸棒石在树脂中起到辅助交联剂的作用, 导致树脂吸水倍率下降, 但改善了重复使用性能[111]. 将有机化凹凸棒石引入到聚丙烯酰胺/凹凸棒石体系中, 得到了纳米复合高吸水性树脂, 提高了吸水倍率、耐盐性、重复使用性能和吸水速率等[112]. 凹凸棒石有机改性可改变树脂中亲水基团的微化学环境, 有助于树脂的溶胀. 黏土种类对聚丙烯酰胺/黏土复合高吸水性树脂的反应机理、热稳定性和溶胀性能具有显著影响[113].

多元复合可结合多种材料的优点, 是高吸水性树脂的发展趋势之一. 本课题组在凹凸棒石复合高吸水性树脂的基础上, 先后引入变性淀粉[114]、壳聚糖[115]、海藻酸钠[116]和瓜尔胶[117]等天然或改性高分子, 制备了一系列性能优异的多元复合高吸水性树脂, 不但克服了传统高吸水性树脂吸水倍率低、耐盐性差和反复溶胀能力低等不足, 也为其在污染物吸附和药

物控释等方面的应用奠定了基础. 另外, 通过壳聚糖等大分子聚电解质的作用, 诱导聚丙烯酸/凹凸棒石聚合过程中的相分离, 在不添加任何表面活性剂和油相的条件下, 制备了粒状高吸水性树脂(图7), 显著减小了其烘干、粉碎过程的能耗[115].

7.2　复合三维网络吸附剂

在凹凸棒石复合高吸水性树脂的研究基础上, 通过调控其交联度和网络结构, 制备了凹凸棒石有机-无机复合三维网络吸附剂, 通过天然高分子、聚丙烯酸和凹凸棒石的协同作用, 显著提高了对重金属离子和有机染料分子的吸附性能.

壳聚糖-*g*-聚丙烯酸/凹凸棒石吸附剂对水体中Cd(II)具有优异的吸附性能, 3 min内即可去除90%以上的Cd(II), 10 min即可达到吸附平衡, 吸附过程符合假二级吸附动力学, 且该吸附剂可重复使用多次[118]. 该三维网络吸附剂还对Hg(II)具有很好的吸附能力[119]. 王丽等[120]研究了壳聚糖-*g*-聚丙烯酸/凹凸棒石吸附剂对亚甲基蓝的吸附性能, 发现凹凸棒石含量对其吸附量有显著影响, 引入适量的凹凸棒石可提高对亚甲基蓝的吸附量(1848 mg g^{-1}). 该吸附剂可实现对亚甲基蓝的快速吸附, 含有30%凹凸棒石的吸附剂可在15 min内吸附90%以上的亚甲基蓝. 当加入5%凹凸棒石时, 羧甲基纤维素-*g*-聚丙烯酸/凹凸棒石复合水凝胶对亚甲基蓝的吸附量达到1934.92 mg g^{-1}, 其吸附主要通过静电吸引和离子交换实现. 当加入5%凹凸棒石时, 复合水凝胶对Pb(II)和Cu(II)的吸附量分别达到954.22和297.19 mg g^{-1}[121].

7.3　纳米复合膜

聚乙烯醇是水溶性高分子聚合物, 用其制备的膜被认为是最有前景的环境友好型薄膜材料, 但高亲水性又限制了聚乙烯醇膜在很多领域中的应用. 黄大建等[122]的研究表明, 引入凹凸棒石、埃洛石和海泡石均可显著提高聚乙烯醇/壳聚糖复合膜的性能. 凹凸棒石不仅可提高复合膜的机械性能, 还可显著改善复合膜的耐水性能. 主要原因是, 黏土表面的硅羟基可与聚乙烯醇和壳聚糖形成物理交联点, 阻止水蒸气向膜内部扩散; 黏土与水的结合能力低于聚乙烯醇和壳聚糖, 降低了复合膜对水蒸气的吸附, 从而有效提高了复合膜的耐水性. 另外, 凹凸棒石延缓了热分解过程, 提高了复合膜的耐热性能. 在相同添加量下, 其拉伸强度增强的顺序为凹凸棒石>海泡石>埃洛石, 耐水性提高的顺序为凹凸棒石>埃洛石>海泡石. 黄大建等[21]的研究表明还表明, 高压均质处理凹凸棒石可显著提高聚乙烯醇/壳聚糖复合膜的拉伸强度. 另外, 同时引入蒙脱石和凹凸棒石, 通过二者的协同作用, 可使聚乙烯醇/壳聚糖复合膜的拉伸强度较蒙脱石和凹凸棒石复合膜都有明显提升[123].

此外, 凹凸棒石复合膜的制备还涉及纤维素、聚酰胺和聚偏氟乙烯等其他高分子材料, 应用领域涉及油水分离和纳滤膜等方面. 梁卫东等[124]制备了纤维素/凹凸棒石/PDMS复合膜, 具有优异的力学性能、超疏水性能和油水分离效果. 李健等[125]制备了聚偏氟乙烯/凹凸棒石复合膜, 具有水下超疏油性能, 对水包油乳液的分离效率达99.2%. Wu等[126]制备了聚酰胺/凹凸棒石复合纳滤膜, 凹凸棒石提高了聚酰胺膜的亲水性和水通量, 保持了较高的脱盐率, 提高了膜的抗污染性能.

7.4　凹凸棒石/橡胶复合材料

橡胶工业使用纳米材料作为补强剂已有近百年的

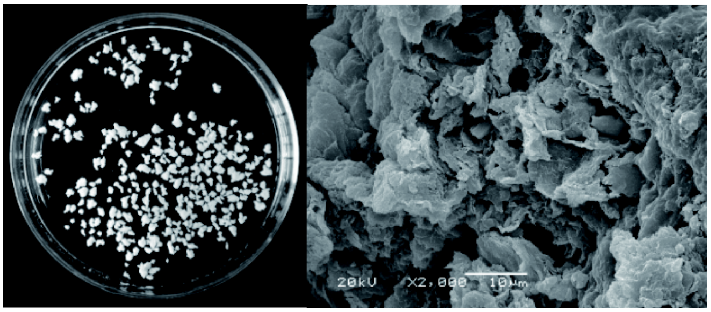

图 7　壳聚糖-*g*-聚丙烯酸/凹凸棒石复合高吸水性树脂的数码照片和扫描电子显微镜图[115]
Figure 7　Photograph and SEM image of the chitosan-*g*-poly(acrylic acid)/attapulgite superabsorbent [115].

历史, 如炭黑和白炭黑是最普遍使用的纳米补强剂. 凹凸棒石经超细粉碎并经表面活性处理后, 可作为功能型补强剂替代炭黑、白炭黑, 在高性能橡胶制品中使用. 凹凸棒石可用于丁苯橡胶、丁腈橡胶、天然橡胶、三元乙丙橡胶、氯丁橡胶和氟橡胶等的改性.

凹凸棒石/橡胶复合材料的制备方法很多, 主要有机械共混法、单体插层原位聚合法、橡胶溶液插层法、橡胶熔体插层法和橡胶乳液插层法等. 唐颂超等[127]制备了三元乙丙橡胶/凹凸棒石复合材料, 发现烃链功能改性剂可锚固在凹凸棒石表面并与三元乙丙橡胶有良好相容性, 提高了凹凸棒石的分散性, 进而提高了复合材料的力学性能. 近年来, 新的凹凸棒石改性方式不断出现. 汤庆国等[128]发现, 硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂协同改性的凹凸棒石可提高三元乙丙橡胶的力学性能. 这是由于凹凸棒石表面接枝的有机官能团能促使复合橡胶网络交联结构的形成. 刘鹏等[129]在凹凸棒石表面引入巯基, 再通过硫醇-烯烃click反应, 制备了丁腈橡胶改性的凹凸棒石, 进而可提高其在丁腈橡胶中的分散性.

与其他填充剂相比, 凹凸棒石补强橡胶具有以下优点[130]: (1) 提高橡胶的力学性能; (2) 提高橡胶的加工性能; (3) 替代炭黑、白炭黑、轻钙粉、木质素等填充剂, 降低成本.

7.5 凹凸棒石/塑料复合材料

凹凸棒石在通用工程塑料(包括聚酰胺、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚氨酯等)和特种工程塑料(氟塑料、聚酰亚胺等)中的应用已得到较为广泛的研究. 凹凸棒石的加入可提高工程塑料的拉伸强度、冲击强度、耐热性和结晶性等.

章越等[131]采用熔融法制备了聚乳酸/凹凸棒石复合材料, 凹凸棒石显著提高了材料的力学性能. 凹凸棒石具有一定的成核作用, 可促进聚乳酸的结晶过程; 可在聚乳酸中形成网络状结构并可作为物理缠结点, 影响聚乳酸分子链弛豫时间, 使聚乳酸易屈服产生细颈而不发生断裂, 有效提高了材料的断裂伸长率. 近年来, 原位聚合法制备凹凸棒石/塑料复合材料得到了很大关注. 原位聚合法能够显著改善凹凸棒石在聚合物中的分散性. Zhang等[132]通过原位聚合制备了超支化聚酰亚胺/凹凸棒石纳米复合材料. 凹凸棒石均匀地分散在聚合物基体中, 材料的热稳定性、机械性能和耐水性都得到明显提升. 庄韦等[133]采用原位聚合法制备了聚乳酸/凹凸棒石复合材料, 材料热性能和力学性能均有大幅提高, 降解速率也明显加快.

7.6 凹凸棒石/聚合物生物医用材料

凹凸棒石/聚合物生物医用材料的研究受到广泛关注, 在药物控释和组织工程等方面具有很好的应用前景. 汪琴[134]通过离子凝胶法制备了一系列pH敏感型聚合物/黏土凝胶小球, 并研究了其在药物缓释方面的应用. 凝胶小球的溶胀性能随凹凸棒石含量的增加而降低. 载药凝胶小球中药物的释放速率与凝胶小球的溶胀率有关: 溶胀率高, 药物释放快; 溶胀率低, 药物释放慢. 在pH为6.8的介质中, 随凹凸棒石含量增加, 凝胶小球中双氯芬酸钠的释放机理从无规则扩散转为溶胀控释. 在羧甲基纤维素接枝聚丙烯酸/凹凸棒石/海藻酸钠凝胶小球中, 加入凹凸棒石可提高羧甲基纤维素基凝胶小球的溶胀率、载药量和累积释放率.

除了广泛使用的壳聚糖和纤维素等高分子材料外, 聚多巴胺、酶和丙烯酸酯类单体也被用于制备凹凸棒石药物缓释载体[135]. Xiang等[136]采用聚多巴胺修饰凹凸棒石, 并通过氢键作用和静电作用负载毒死蜱, 再与海藻酸钙相结合, 制备了pH响应药物控释微球, 可避免毒死蜱被紫外线降解, 具有很好的生物相容性和生物安全性. Ding等[137]采用Pickering乳液聚合法制备了pH响应型凹凸棒石复合凝胶微球, 其对罗丹明B的控释为扩散控释过程, 有望用于染料、药物和农药的控释.

在组织工程材料方面, 凹凸棒石也具有一定的应用. 张晓敏等[138]通过I型胶原/聚己内酯/凹凸棒石复合支架材料体外诱导成骨的研究, 发现其具有良好的生物相容性及骨诱导性, 有望成为一种理想的骨组织工程支架材料.

7.7 凹凸棒石/聚合物智能响应材料

凹凸棒石还可用于改进形状记忆聚合物的性能. 陈大俊等[139]制备了具有自修复和形状记忆功能的聚氨酯/凹凸棒石纳米复合材料. 凹凸棒石与聚氨酯之间通过氢键结合, 提高了聚氨酯的力学性能; 凹凸棒石的引入还改善了材料的形状记忆能力和自修复能力. Xu等[140]发现, 凹凸棒石可提高聚氨酯/凹凸棒石复合形

状记忆聚合物的玻璃化温度和硬度, 凹凸棒石的热处理可提高其在复合材料中的分散均匀性, 从而进一步提高其硬度.

8　凹凸棒石功能仿生涂层材料

受荷叶效应启发, 超疏水表面等特殊润湿性材料的研究受到材料、化学、物理等领域的极大关注, 在自清洁、油/水分离、金属防腐等领域的应用潜力巨大. 然而, 现有特殊润湿性材料存在机械稳定性差、低表面张力液体易黏附(尤其是热液体)和方法复杂(需构建各种微结构)等问题, 成为其研究、应用的瓶颈[141]. 目前, 几乎所有超疏水、超双疏涂层的制备均依赖于合成各种微纳米结构[142].

8.1　凹凸棒石超疏水涂层

与此前报道的超疏水材料不同, 张俊平等[143]采用凹凸棒石等天然黏土矿物构建了微纳米结构, 制备了性能优异的超疏水涂层. 通过控制有机硅烷在凹凸棒石表面的水解缩合, 制备了稳定的悬浮液, 通过喷涂法在多种基底材料(玻璃、聚氨酯板、聚酯布等)上制备了超疏水涂层, 接触角约为160°, 滚动角仅为2°. 该超疏水涂层的喷涂密度为5 g m^{-2}. 该超疏水涂层具有较好的稳定性, 可经受落沙实验、高压水冲刷、高温、紫外辐照和溶剂浸泡, 且具有一定的透明性. 对比分析表明, 采用凹凸棒石制备的超疏水涂层, 性能优于钠基蒙脱石、锂皂石、埃洛石、海泡石等黏土矿物.

另外, 张俊平等[144]还通过控制水溶液中甲基三甲氧基硅烷在凹凸棒石表面的水解缩合, 制备了稳定的有机硅/凹凸棒石悬浮液(图8), 以聚氨酯为黏结层, 通过喷涂法制备了水性超疏水涂层. 该涂层具有优异的超疏水性能和稳定性, 可耐受累计80 m距离的砂纸摩擦和100次胶带剥离. 这一绿色的超疏水涂层制备方法具有简单便宜、可规模化和适用于各种基材等优点, 为实际应用奠定了基础. 这一研究也为采用天然纳米材料制备水性、无氟、稳定超疏水涂层提供了新的思路.

8.2　凹凸棒石超双疏涂层

相对于超疏水材料, 超双疏材料(水和有机液体的

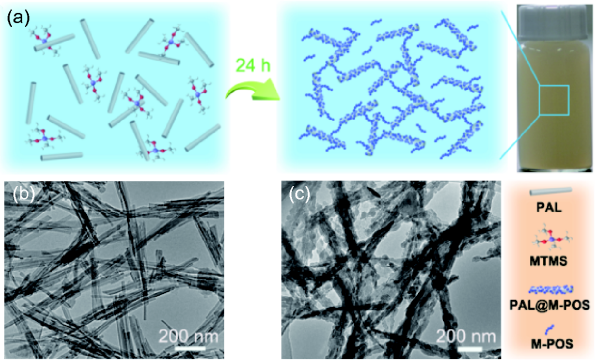

图 8　(a) 有机硅/凹凸棒石水性悬浮液的制备及其(b) 数码照片和(c) 透射电子显微镜图[144] (网络版彩图)

Figure 8　(a) Schematic illustration for preparation of homogeneous PAL@M-POS aqueous suspension and its (b) digital image and (c) TEM images [144] (color online).

接触角>150°, 且滚动角较低)的应用领域更广. 然而, 由于大多数有机液体的表面张力比水低很多, 有机液体易在材料表面黏附, 低滚动角超双疏材料的制备难度大. 只有少数研究通过设计特殊的微结构制得了低滚动角超双疏材料, 但存在稳定性差、方法复杂等问题. 更重要的是, 现有超疏水(如荷叶)、超双疏材料仅对室温液体有效, 热液体易黏附, 超疏热液体材料的研究几乎空白. 热液体会破坏材料的微结构, 热液体蒸汽易进入微结构并冷凝, 热液体的表面张力会降低, 从而导致热液体黏附.

通过凹凸棒石与全氟烷基硅烷的反应及凹凸棒石纳米棒晶的自组装, 调控表面微结构, 张俊平等[145]采用喷涂法在多种基材上制备了低滚动角超双疏涂层, 具有优异的超双疏性、超疏热液体性、稳定性和自修复性(图9). 通过凹凸棒石的“纳米钢筋”作用及小分子硅烷的偶联作用, 使涂层耐摩擦、耐冲刷; 通过加热方式控制凹凸棒石对全氟癸基聚硅氧烷缓释, 使涂层可自修复. 在此基础上, 该课题组对这部分研究进行了系统化和延伸: 合成了凹凸棒石磁性超双疏纳米粒子, 实现了不同表面能的磁性液体弹珠、磁控液滴微反应器的可控制备[146]; 制备了凹凸棒石@碳超双疏涂层, 进一步优化了涂层的微结构和超双疏性[147]; 发现凹凸棒石的酸活化可进一步提高其超双疏性[148]; 研究了17种黏土矿物的纳米结构对超双疏性和稳定性的影响, 证明了黏土矿物是构建超双疏涂层的理想的天然纳米材料, 发现纳米纤维状黏土矿物优于纳米片状、多孔黏土矿物[149]; 发现长的凹凸棒石棒晶有助于提高

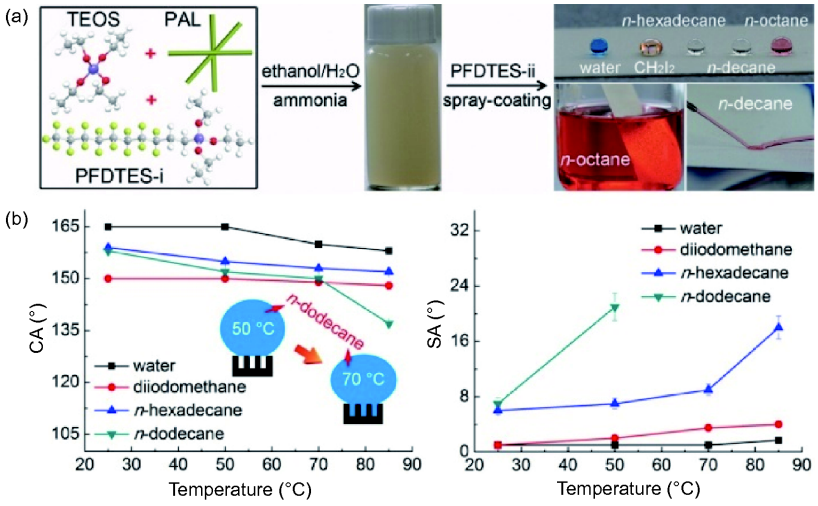

图 9 凹凸棒石超双疏涂层的制备(a)及其超疏热液体性(b)[145] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Preparation of PAL@fluoroPOS and superamphiphobic PAL@fluoroPOS/PFDTES coatings, and (b) their repellency to hot liquids [145] (color online).

其超双疏性能和机械稳定性, 如安徽明光凹凸棒石[150]; 设计并制备了超双疏类玛雅蓝颜料和超双疏凹凸棒石/铁氧化物杂化颜料, 解决了超疏水颜料易被有机液体润湿, 造成化学腐蚀的问题[151,152].

这部分研究通过凹凸棒石与全氟烷基硅烷的反应, 构建了基于黏土矿物的低滚动角超双疏涂层, 具有优异的超疏热液体性、稳定性和自修复性, 证明了凹凸棒石等黏土矿物是构建超双疏材料微结构的理想选择, 证明了通过调控微结构来提高超双疏性和稳定性是可行的, 为高性能超双疏涂层的研究提供了依据.

9 凹凸棒石催化和能源材料

凹凸棒石链层状结构中的羟基可形成B酸位点, 暴露的Al^{3+}离子可形成L酸位点; 发达的孔结构和较大的比表面积使其对NH_3、H_2O等极性小分子及部分有机物有一定的吸附能力; 凹凸棒石的热稳定性和成型性较好. 因此, 凹凸棒石既是许多催化反应的潜在催化剂, 也是多种催化剂的优良载体, 被广泛用于催化氧化还原、光催化降解有机污染物以及有机合成等方面.

9.1 凹凸棒石环境催化材料

选择性催化还原脱硝(selective catalytic reduction, SCR)技术的核心是催化剂. 二氧化钛、活性氧化铝和分子筛等载体有利于降低SCR催化反应温度, 但易受烟气中二氧化硫和水的影响, 难以实现工业应用. 相比之下, 黏土矿物由于绿色无毒、具有独特的类分子筛层状结构, 在SCR催化剂载体方面具有不可比拟的优势. Zhang等[153]通过浸渍法制备了凹凸棒石负载锰氧化物催化剂, 具有较好的低温SCR活性, 脱硝率可达95%. Yao等通过溶胶-凝胶法构筑了系列凹凸棒石基SCR催化剂[154,155], 发现通过离子掺杂可改善凹凸棒石负载铁基钙钛矿型催化剂的SCR低温催化活性, 尤其是V_2O_5协同改性有效提高了表面化学吸附氧和酸性位点的数量, 从而促进对NH_3的吸附和SCR的反应速率[156]. 此外, Yao等[157,158]还致力于凹凸棒石基催化剂在燃料油中含硫化合物的催化吸附脱除的研究, 制得了凹凸棒石-CeO_2/MoS_2和CeO_2/凹凸棒石/g-C_3N_4三元复合材料, 对模拟油品中二苯并噻吩的可见光催化脱硫率在3 h达95%以上.

除大气环境污染物, 凹凸棒石基催化剂也广泛用于水体有机污染物的催化降解[159]. 本课题组[160]基于Ag^+离子和苯胺之间的氧化还原反应, 制备了凹凸棒石/聚苯胺/银纳米粒子复合材料, 对对硝基苯酚和刚果红具有优异的催化降解性能, 对$H_2PO_4^-$具有良好的吸附能力. Tian等[161]在凹凸棒石表面担载磁性Fe_3O_4, 然后将壳聚糖修饰的金纳米粒子包覆在其表面, 制得的复合材料对刚果红具有良好的催化降解行为, 重复循环使用10次后催化性能无明显降低. Wang等[162]通

过热解Cd-硫脲复合物制备了凹凸棒石/CdS复合材料, 发现引入凹凸棒石不仅可调控复合材料的颜色, 还可改变复合材料的带隙能, 影响光催化性能.

9.2　凹凸棒石有机合成催化材料

黏土矿物和改性黏土矿物常用于催化各种类型的有机反应, 如迈克尔加成、烯丙基化、烷基化、酰化、重排/异构化反应等. Wang等[163]通过共沉淀法将纳米$Mn_{1-x}Ce_xO_2$催化剂担载于凹凸棒石表面用于甲醛的催化氧化反应. Li和Jiang[164]制备了凹凸棒石/$KCaF_3$催化剂, 最佳条件下生物柴油产率可达97.9%, 经10次循环使用后, 生物柴油的产量约下降7%. 刘晓勤课题组[165]通过引入凹凸棒石制备了具有优异耐水性和热稳定性的杂化MOF-5和HKUST-1, 对卞溴和甲苯的傅克烷基化反应和氧化苯乙烯的开环反应具有优异的催化活性和重复使用性能.

9.3　凹凸棒石电化学储能材料

尽管凹凸棒石因不导电不能直接用于电化学储能材料, 但是利用现有化学技术引入电活性材料可实现其在电化学储能领域的应用. Zhang等[166,167]以凹凸棒石为模板, 以果糖、乳糖、麦芽糖为碳源, 制得了介孔凹凸棒石/碳复合材料, 具有良好储能能力. Wang等[168]在罗丹明B修饰的凹凸棒石表面包覆聚吡咯, 当罗丹明B修饰凹凸棒石加入10%时, 具有最高电导率和比电容. 本课题组[169]制得了凹凸棒石@碳/聚苯胺复合材料, 凹凸棒石可诱导电活性组分在其表面均匀沉积, 避免了游离物的形成, 有效提升了电化学性能. 除了超级电容器, 凹凸棒石也可用以构筑锂电池电极材料. Xie等[170]制备了石墨烯功能化的凹凸棒石/硫复合电极材料, 具有优异的电化学性能, 初始放电容量可达1143.9 mA h g^{-1}. 此外, Sun等[171]以凹凸棒石为原料, 采用镁热还原制得了粒径为10 nm硅纳米晶, 然后在其表面包覆聚吡咯, 其作为锂电池电极材料具有优异的电化学性能, 经200次充放电循环之后, 比容量仍然可达954 mA h g^{-1}.

10　废弃凹凸棒石的循环利用

在油脂精炼过程中, 一般使用1%~3%的活性白土进行脱色, 产生大量脱色废土. 大多数情况下, 脱色废土直接与煤混合作燃料或直接作为废弃物掩埋丢掉, 不仅会污染环境、污染地下水质, 还易发生自燃、引起火险. 探索合适的技术方法实现脱色废土的再利用势在必行. 本课题组[172,173]通过一步高温热解脱色废土制备了凹凸棒石/碳复合材料, 对染料分子和重金属离子具有较好的吸附能力; 基于脱色废土残留油脂与高锰酸钾之间的氧化还原反应, 制备了二氧化锰/凹凸棒石/碳复合材料, 对灿烂绿和Pb(II)具有较好的吸附性[174]. 为便于吸附后进行分离, Tang等[175]以脱色废土为原料, 在柠檬酸钠协同作用下通过水热法制备了羧基功能化磁性凹凸棒石/碳复合材料. 残留油脂在水热碳化的同时与柠檬酸钠反应生成含铁化合物, 赋予材料磁性; 柠檬酸钠可提供羧基以增强材料的吸附性能, 同时可调控材料的组成(图10)[176]. 此外, 通过引入Fe^{3+}和Ni^{2+}, 利用水热法也制得了磁性凹凸棒石/C@FeNi层状双氢氧化物复合材料, 对MB、Pb(II)和金霉素的最大吸附量分别可达271.28、180.90和308.21 mg g^{-1} [177].

同理, 吸附材料吸附目标污染物之后成为废弃吸附剂. 常规再生技术是采用酸、碱、硫脲等进行解吸污染物分子和活化吸附剂吸附位点[60,73], 不仅会造成二次污染, 同时不能完全解吸污染物或释放吸附位点, 造成吸附性能显著下降. 通过高温热解或水热技术将废弃吸附剂转变为功能材料是一种经济环保的策略, 尤其是吸附有机物的废弃吸附剂. 因此, 我们将脱色废土经高温热解制得凹凸棒石/碳复合材料, 对甲基紫、金霉素和四环素的最大吸附量分别可达239.34、

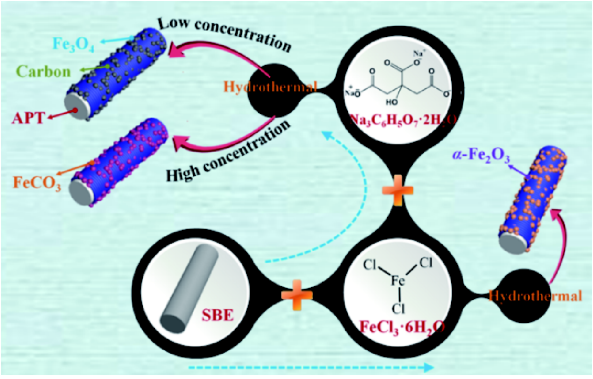

图 10　羧基功能化磁性凹凸棒石/碳复合材料的形成机理示意图[176] (网络版彩图)

Figure 10　Schematic diagram of formation mechanism of carboxyl functionalized attapulgite/carbon composite [176] (color online).

336.37和297.91 mg g^{-1}, 经过10次吸附-热解循环, 仍具有较优的吸附性能[178].

11 总结与展望

凹凸棒石是一种储量丰富、环境友好的天然一维纳米材料, 在功能材料领域具有巨大的潜在应用价值. 多年来, 国内外学者针对凹凸棒石棒晶束解离纳米化、功能改性、结构调控和纳米复合等方面开展了大量研究工作, 从最初原矿的简单加工处理发展到微观结构调控和精准改性, 从单一纳米棒和孔的应用发展到三维网络结构和多维度杂化功能材料的构筑, 凹凸棒石从矿物材料到纳米功能材料的应用经历了漫长而复杂的过程. 从这些系统的研究工作中逐渐呈现出了共性规律和热点研究方向. 本文从凹凸棒石结构及理化性质、凹凸棒石棒晶束解离及结构调控、凹凸棒石新型功能材料和凹凸棒石循环利用等方面, 对凹凸棒石及其功能材料的研究进展进行了评述. 凹凸棒石的改性已经从传统的酸、热处理和表面活性剂改性等方式发展到棒晶束解离和结构调控等方式. 这为凹凸棒石功能材料的制备和凹凸棒石一维纳米材料特性的发挥奠定了基础. 尤其是近年来, 利用凹凸棒石特有的棒晶结构和纳米孔道结构"精准、定向"地构筑新型功能材料备受关注. 通过功能组装制得的吸附材料、胶体材料、杂化材料、聚合物复合材料、仿生涂层、催化和能源材料, 满足了不同领域的应用需求. 未来, 凹凸棒石功能材料的发展呈现出多学科交叉趋势, 通过不同学科融合, 促进凹凸棒石从传统应用向智能材料应用方向发展, 能源材料、环境材料、生物医药材料、仿生材料等智能应用领域将是凹凸棒石功能材料的主流发展方向.

在能源材料领域, 凹凸棒石可用于制备新型电极材料、电池隔膜和限域催化剂等方面, 提升超级电容器、锂电池和催化剂的性能. 在环境材料领域, 凹凸棒石可用于设计高选择性功能吸附材料. 在生物医药领域, 凹凸棒石可用于制备新型靶向药物控释载体、组织工程支架和无机抗菌材料等方面. 在仿生材料领域, 凹凸棒石可用于构建智能响应自清洁涂层和仿生高强度结构材料. 未来需要把分子设计和材料基因设计理念引入到凹凸棒石功能材料的设计中, 通过微观尺度调控功能导向设计宏观性能将是凹凸棒石乃至其他黏土矿物及其功能材料新的发展方向.

参考文献

1 Wang A, Wang W, Zheng Y, Zheng M, Liu X. *Disaggregation of Attapulgite Crystal Bundles for Functional Nanocomposite Materials*. Beijing: Science Press, 2014 (in Chinese) [王爱勤, 王文波, 郑易安, 郑茂松, 刘晓勤, 凹凸棒石棒晶束解离及其纳米功能复合材料, 北京: 科学出版社, 2014]

2 Guggenheim S, Krekeler MP. *Dev Clay Sci,* 2011, 3: 3–32

3 Galán E. *Clay Miner,* 1996, 31: 443–453

4 Chryssikos GD, Gionis V, Kacandes GH, Stathopoulou ET, Suarez M, Garcia-Romero E, Del Rio MS. *Am Miner*, 2009, 94: 200–203

5 Drits VA, Aleksandrova VA. *Zap Vses Miner Obshch*, 1966, 95: 551–560

6 Gionis V, Kacandes GH, Kastritis ID, Chryssikos GD. *Clays Clay Miner*, 2007, 55: 543–553

7 Krekeler MPS, Guggenheim S. *Appl Clay Sci*, 2008, 39: 98–105

8 Haden WL. *Clays Clay Miner*, 1963, 10: 284–290

9 Freudig B, Tesch S, Schubert H. *Eng Life Sci*, 2003, 3: 266–270

10 Xu J, Zhang J, Wang Q, Wang A. *Appl Clay Sci*, 2011, 54: 118–123

11 Xu J, Wang W, Wang A. *Appl Clay Sci*, 2014, 95: 365–370

12 Xu J, Wang W, Wang A. *Powder Tech*, 2013, 249: 157–162

13 Xu J, Wang W, Wang A. *Adv Powder Tech*, 2014, 25: 968–977

14 Wang Q, Zhang J, Wang A. *Appl Clay Sci*, 2014, 87: 7–13

15 Xu J, Wang W, Wang A. *J Disper Sci Tech*, 2013, 34: 334–341

16 Xu J, Wang W, Wang A. *Powder Tech*, 2013, 235: 652–660

17 Shah YT, Pandit AB, Moholkar VS. *Cavitation Reaction Engineering*. New York: Springer, 1999

18 Xu J, Wang W, Wang A. *Appl Clay Sci*, 2013, 86: 174–178
19 Xu J, Wang W, Wang A. *Powder Tech*, 2017, 318: 1–7
20 Xu J, Wang W, Wang A. *Powder Tech*, 2014, 261: 98–104
21 Huang D, Wang W, Xu J, Wang A. *Chem Eng J*, 2012, 210: 166–172
22 Wang Y, Shi X, Wang W, Wang A. *J Appl Polym Sci*, 2013, 129: 1080–1088
23 Zhang Z, Wang W, Tian G, Wang Q, Wang A. *Appl Clay Sci*, 2018, 159: 16–24
24 Zhang ZF, Wang WB, Mu B, Wang AQ. *Clays Clay Miner*, 2018, doi: 10.1346/CCMN.2018.064099
25 Zhang Z, Wang W, Kang Y, Wang Q, Wang A. *Powder Tech*, 2018, 327: 246–254
26 Golden DC, Dixon JB. *Clays Clay Miner*, 1990, 38: 401–408
27 Wang W, Zhang Z, Tian G, Wang A. *RSC Adv*, 2015, 5: 58107–58115
28 Yang H, Tang A, Ouyang J, Li M, Mann S. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 2390–2398
29 Jiang J, Feng L, Gu X, Qian Y, Gu Y, Duanmu C. *Appl Clay Sci*, 2012, 55: 108–113
30 Li XY, Jiang Y, Liu XQ, Shi LY, Zhang DY, Sun LB. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 6124–6130
31 Wang W, Tian G, Zhang Z, Wang A. *Chem Eng J*, 2015, 265: 228–238
32 Wang W, Tian G, Wang D, Zhang Z, Kang Y, Zong L, Wang A. *Sci Rep*, 2016, 6: 39599
33 Tian G, Wang W, Zong L, Kang Y, Wang A. *Chem Eng J*, 2016, 293: 376–385
34 Liu Y, Huang J, Wang X. *J Am Oil Chem Soc*, 2008, 85: 979–984
35 Lin SW, Yoo CK. *J Oil Palm Res*, 2007, 19: 373–380
36 Huang J, Liu Y, Liu Y, Wang X. *J Amer Oil Chem Soc*, 2007, 84: 687–692
37 Tian G, Wang W, Zhu Y, Zong L, Kang Y, Wang A. *Materials*, 2018, 11: 86
38 Tian G, Kang Y, Mu B, Wang A. *Adsorp Sci Tech*, 2014, 32: 37–48
39 Chen H, Zhao Y, Wang A. *J Hazard Mater*, 2007, 149: 346–354
40 Wang W, Tian G, Zhang Z, Wang A. *Appl Clay Sci*, 2016, 132-133: 438–448
41 Chang Y, Liu H, Zha F, Chen H, Ren X, Lei Z. *Chem Eng J*, 2011, 167: 183–189
42 Deng Y, Gao Z, Liu B, Hu X, Wei Z, Sun C. *Chem Eng J*, 2013, 223: 91–98
43 Mu B, Kang Y, Wang A. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 4804–4811
44 Yao C, Xu Y, Kong Y, Liu W, Wang W, Wang Z, Wang Y, Ji J. *Appl Clay Sci*, 2012, 67-68: 32–35
45 Cui H, Qian Y, Li Q, Zhang Q, Zhai J. *Chem Eng J*, 2012, 211-212: 216–223
46 Chen H, Wang A. *J Hazard Mater*, 2009, 165: 223–231
47 Li XJ, Yan CJ, Luo WJ, Gao Q, Zhou Q, Liu C, Zhou S. *Chem Eng J*, 2016, 284: 333–342
48 Liu P, Guo J. *Colloids Surfs A*, 2006, 282-283: 498–503
49 Liu P, Wang T. *J Hazard Mater*, 2007, 149: 75–79
50 Cui H, Qian Y, Li Q, Wei Z, Zhai J. *Appl Clay Sci*, 2013, 72: 84–90
51 Chen LF, Liang HW, Lu Y, Cui CH, Yu SH. *Langmuir*, 2011, 27: 8998–9004
52 Chang PH, Li Z, Yu TL, Munkhbayer S, Kuo TH, Hung YC, Jean JS, Lin KH. *J Hazard Mater*, 2009, 165: 148–155
53 Zhang Y, Wang W, Zhang J, Liu P, Wang A. *Chem Eng J*, 2015, 262: 390–398
54 Liu Y, Wang W, Wang A. *Powder Tech*, 2012, 225: 124–129
55 Zhang Z, Wang W, Kang Y, Zong L, Wang A. *Appl Clay Sci*, 2016, 120: 28–39
56 Wang W, Wang F, Kang Y, Wang A. *Water Air Soil Pollut*, 2015, 226: 83
57 Huang J, Wang X, Jin Q, Liu Y, Wang Y. *J Environ Manage*, 2007, 84: 229–236
58 Chen H, Zhao J, Zhong A, Jin Y. *Chem Eng J*, 2011, 174: 143–150
59 Chen H, Zhong A, Wu J, Zhao J, Yan H. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 14026–14036
60 Zhang J, Cai D, Zhang G, Cai C, Zhang C, Qiu G, Zheng K, Wu Z. *Appl Clay Sci*, 2013, 83-84: 137–143
61 Xiang Y, Wang M, Sun X, Cai D, Wu Z. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2: 918–924
62 Chen H, Zhao J. *Adsorption*, 2009, 15: 381–389
63 Xu JX, Wang WB, Kang YR, Wang AQ. *Current Environ Eng*, 2015, 2: 113–121

64 Peng Y, Chen D, Ji J, Kong Y, Wan H, Yao C. *Appl Clay Sci*, 2013, 74: 81–86
65 Wu X, Zhu W, Zhang X, Chen T, Frost RL. *Appl Clay Sci*, 2011, 52: 400–406
66 Wu X, Gao P, Zhang X, Jin G, Xu Y, Wu Y. *Appl Clay Sci*, 2014, 95: 60–66
67 Tian G, Wang W, Kang Y, Wang A. *J Taiwan Instit Chem Eng*, 2016, 58: 417–423
68 Tian G, Wang W, Kang Y, Wang A. *J Environ Sci*, 2016, 41: 33–43
69 Zhang Z, Wang W, Wang A. *J Environ Sci*, 2015, 33: 106–115
70 Ouali A, Belaroui LS, Bengueddach A, Galindo AL, Peña A. *Appl Clay Sci*, 2015, 115: 67–75
71 Mu B, Wang A. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 281–289
72 Mu B, Tang J, Zhang L, Wang A. *Appl Clay Sci*, 2016, 132-133: 7–16
73 Mu B, Tang J, Zhang L, Wang A. *Sci Rep*, 2017, 7: 5347
74 Shi WX, Duan YS, Yi XS, Wang S, Sun N, Ma C. *Desalination*, 2013, 317: 41–47
75 Xiao X, Song C, Yue P, Zhao Y, Liu X, Liang Y. *Desalin Water Treatment*, 2015, 56: 929–938
76 Wang H, Wang X, Xia P, Song J, Ma R, Jing H, Zhang Z, Cheng X, Zhao J. *Appl Clay Sci*, 2017, 135: 418–426
77 Li F, Wu W, Li R, Fu X. *Appl Clay Sci*, 2016, 132-133: 343–352
78 Gan F, Zhou J, Wang H, Du C, Chen X. *Water Res*, 2009, 43: 2907–2915
79 Yin H, Han M, Tang W. *Chem Eng J*, 2016, 285: 671–678
80 Yin H, Ren C, Li W. *Chem Eng J*, 2018, 348: 704–712
81 Schell TC, Lindemann MD, Kornegay ET, Blodgett DJ, Doerr JA. *J Animal Sci*, 1993, 71: 1226–1231
82 Zhou H. *Appl Clay Sci*, 2016, 131: 140–143
83 Sawyer JEW, Haden JWL. Drilling fluid and mud thickening agent there for. US Patent, 3185642, 1965-5-25
84 Martins E. Barium compound-containing thickening agent and drilling fluids made therefrom. US Patent, 4569770, 1986
85 Neaman A, Singer A. *Appl Clay Sci*, 2004, 25: 121–124
86 Xu J, Wang A. *J Chem Eng Data*, 2012, 57: 1586–1593
87 Xu J, Wang W, Wang A. *J Chem Eng Data*, 2013, 58: 764–772
88 Liu Y, Xu J, Wang W, Wang A. *J Disper Sci Tech*, 2014, 35: 840–847
89 Xu J, Wang W, Mu B, Wang A. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2012, 405: 59–64
90 Wang W, Wang F, Kang Y, Wang A. *Powder Tech*, 2015, 269: 85–92
91 Van Olphen H. *Science*, 1966, 154: 645–646
92 del Río MS, Martinetto P, Reyes-valerio C, Dooryhée E, Suárez M. *Archaeometry*, 2006, 48: 115–130
93 Fan L, Zhang Y, Zhang J, Wang A. *RSC Adv*, 2014, 4: 63485–63493
94 Zhang Y, Fan L, Chen H, Zhang J, Zhang Y, Wang A. *Micropor Mesopor Mater*, 2015, 211: 124–133
95 Zhang Y, Zhang J, Wang A. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 457: 254–263
96 Li B, Zhang J, Wu L, Wang A. *ChemPlusChem*, 2013, 78: 1503–1509
97 Zhang Y, Zhang J, Wang A. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 901–907
98 Zhao D, Zhou J, Liu N. *Appl Clay Sci*, 2006, 33: 161–170
99 Zhang J, Zhang L, Lv J, Zhou S, Chen H, Zhao Y, Wang X. *Appl Clay Sci*, 2014, 90: 135–140
100 Lei H, Wei Q, Wang Q, Su A, Xue M, Liu Q, Hu Q. *Mater Sci Eng-C*, 2017, 73: 381–387
101 Cai X, Zhang J, Ouyang Y, Ma D, Tan S, Peng Y. *Langmuir*, 2013, 29: 5279–5285
102 Chen J, Shi XB, Han B. *Dyes Pigments*, 2007, 75: 766–769
103 Mu B, Wang Q, Wang A. *RSC Adv*, 2015, 5: 102674–102681
104 Zhang A, Mu B, Luo Z, Wang A. *Dyes Pigments*, 2017, 139: 473–481
105 Zhang A, Mu B, Li H, An X, Wang A. *Appl Clay Sci*, 2018, 157: 111–120
106 Zhang A, Mu B, Hui A, Wang A. *Appl Clay Sci*, 2018, 160: 153–161
107 Wang X, Mu B, Hui A, Wang Q, Wang A. *Dyes Pigments*, 2018, 149: 521–530
108 Tian G, Wang W, Wang D, Wang Q, Wang A. *Powder Tech*, 2017, 315: 60–67
109 Wang A, Zhang J. *Organic-inorganic Superabsorbents*. Beijing: Science Press, 2006 (in Chinese) [王爱勤, 张俊平. 有机-无机复合高吸水性树

脂. 北京: 科学出版社, 2006]
110 Zhang J, Chen H, Wang A. *Eur Polym J*, 2005, 41: 2434–2442
111 Zhang J, Chen H, Wang A. *Polym Compos*, 2007, 28: 208–213
112 Zhang J, Chen H, Wang A. *Eur Polym J*, 2006, 42: 101–108
113 Zhang J, Wang A. *React Funct Polym*, 2007, 67: 737–745
114 Zhang J, Li A, Wang A. *Carbohyd Polym*, 2006, 65: 150–158
115 Zhang J, Wang Q, Wang A. *Carbohyd Polym*, 2007, 68: 367–374
116 Shi X, Wang W, Kang Y, Wang A. *J Appl Polym Sci*, 2012, 125: 1822–1832
117 Wang W, Zhang J, Wang A. *Appl Clay Sci*, 2009, 46: 21–26
118 Wang X, Wang A. *Environ Tech*, 2010, 31: 745–753
119 Wang X, Wang A. *Separ Sci Tech*, 2010, 45: 2086–2094
120 Wang L, Zhang J, Wang A. *Desalination*, 2011, 266: 33–39
121 Liu Y, Wang W, Wang A. *Desalination*, 2010, 259: 258–264
122 Huang D, Mu B, Wang A. *Mater Lett*, 2012, 86: 69–72
123 Lu H, Wang W, Wang A. *RSC Adv*, 2015, 5: 17775–17781
124 Liang W, Wang Y, Sun H, Chen P, Zhu Z, Li A. *RSC Adv*, 2015, 5: 105319–105323
125 Li J, Zhao Z, Shen Y, Feng H, Yang Y, Zha F. *Adv Mater Interfaces*, 2017, 4: 1700364
126 Wu M, Ma T, Su Y, Wu H, You X, Jiang Z, Kasher R. *J Membr Sci*, 2017, 544: 79–87
127 Wang L, Tang S, Li Y, Wang Y. *Polym Mater Sci Eng*, 2016, 32: 32–37 (in Chinese) [王丽, 唐颂超, 李远, 王钰涛. 高分子材料科学与工程, 2016, 32: 32–37]
128 Du Y, Tang Q, Wang F, Yang Y, Liang J, Ding Y. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41: 71–75 (in Chinese) [杜玉龙, 汤庆国, 王菲, 杨洋, 梁金生, 丁燕. 硅酸盐学报, 2013, 41: 71–75]
129 Pan C, Liu P. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 4949–4954
130 Peng S. *Non-metallic Mines*, 1998, 1: 15–16 (in Chinese) [彭书传. 非金属矿, 1998, 1: 15–16]
131 Zhang Y, Xu J, Guo B. *Acta Polym Sin*, 2012, 12: 83–88 (in Chinese) [章越, 徐军, 郭宝华. 高分子学报, 2012, 12: 83–88
132 Zhang Y, Shen J, Li Q, Pang L, Zhang Q, Xu Z, Yeung KWK, Yi C. *Compos Part A*, 2013, 55: 161–168
133 Zhuang W, Jia H, Wang Z. *Acta Mater Compos Sin*, 2010, 27: 45–51 (in Chinese) [庄韦, 贾海军, 王喆等. 复合材料学报, 2010, 27: 45–51]
134 Wang Q. Preparation and release properties of pH sensitive polymer/claycomposite hydrogel beads for drug delivery. *Dissertation for the Doctoral Degree*. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2010 (in Chinese) [汪琴. pH敏感型聚合物/黏土复合凝胶球的制备与药物缓释性能研究. 北京: 中国科学院博士毕业论文, 2010]
135 Wu P, Cai Z, Chen J, Zhang H, Cai C. *Biosens Bioelectron*, 2011, 26: 4012–4017
136 Xiang Y, Zhang G, Chen C, Liu B, Cai D, Wu Z. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 1192–1201
137 Tian X, Lu J, Wu J, Chen J, Jin Y, Hu T, Shen Y, Ding S. *Nanomed-Nanotechnol Biol Med*, 2016, 12: 493
138 Zhang X, Wang S, Li G, Zhao H. *China Biotechnol*, 2016, 36: 27–33 (in Chinese) [张晓敏, 王世勇, 李根, 赵红斌. 中国生物工程杂志, 2016, 36: 27–33]
139 Xu Y, Chen D. *Mater Chem Phys*, 2017, 195: 40–48
140 Xu B, Huang WM, Pei YT, Chen ZG, Kraft A, Reuben R, De Hosson JTM, Fu YQ. *Eur Polym J*, 2009, 45: 1904–1911
141 Li L, Li B, Dong J, Zhang J. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 13677–13725
142 Zhang J, Seeger S. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 6652–6656
143 Wu L, Li L, Li B, Zhang J, Wang A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 4936–4946
144 Zhang Y, Dong J, Sun H, Yu B, Zhu Z, Zhang J, Wang A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 27346–27352
145 Zhang J, Gao Z, Li L, Li B, Sun H. *Adv Mater Interfaces*, 2017, 4: 1700723
146 Li L, Li B, Fan L, Mu B, Wang A, Zhang J. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 5859–5868
147 Dong S, Li B, Zhang J, Wang A. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5: 1701520
148 Zhang P, Tian N, Zhang J, Wang A. *Appl Clay Sci*, 2018, 160: 144–152
149 Dong J, Zhang JP. *Sci Rep*, 2018, 8: 12062

150 Dong J, Zhu Q, Wei Q, Zheng B, Li S, Zhang J. *Appl Clay Sci*, 2018, 165: 8–16
151 Dong J, Wang Q, Zhang Y, Zhu Z, Xu X, Zhang J, Wang A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 1941–1952
152 Tian N, Zhang P, Zhang J. *Front Chem*, 2018, 6: 144
153 Zhang XL, Shi BW, Wu XP, Jiang WP, Yang BJ, Zhang CP. *Adv Mater Res*, 2012, 356-360: 974–979
154 Li X, Yan X, Zuo S, Lu X, Luo S, Li Z, Yao C, Ni C. *Chem Eng J*, 2017, 320: 211–221
155 Li XZ, Shi HY, Zhu W, Zuo SX, Lu XW, Luo SP, Li ZY, Yao C, Chen YS. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 231: 92–100
156 Zhou X, Huang X, Xie A, Luo S, Yao C, Li X, Zuo S. *Chem Eng J*, 2017, 326: 1074–1085
157 Li X, Zhang Z, Yao C, Lu X, Zhao X, Ni C. *Appl Surf Sci*, 2016, 364: 589–596
158 Li X, Zhu W, Lu X, Zuo S, Yao C, Ni C. *Chem Eng J*, 2017, 326: 87–98
159 Li X, Ni C, Yao C, Chen Z. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 117-118: 118–124
160 Wang W, Wang F, Kang Y, Wang A. *RSC Adv*, 2013, 3: 11515–11520
161 Tian G, Wang W, Mu B, Kang Y, Wang A. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 473: 84–92
162 Wang X, Mu B, An X, Wang A. *Appl Surf Sci*, 2018, 439: 202–212
163 Wang C, Liu H, Chen T, Qing C, Zou X, Xie J, Zhang X. *Appl Clay Sci*, 2018, 159: 50–59
164 Li Y, Jiang Y. *RSC Adv*, 2018, 8: 16013–16018
165 Yuan B, Yin XQ, Liu XQ, Li XY, Sun LB. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 16457–16464
166 Luo HM, Yang YF, Sun YX, Zhao X, Zhang JQ. *J Solid State Electrochem*, 2015, 19: 1491–1500
167 Luo HM, Yang YF, Sun YX, Zhao X, Zhang JQ. *J Solid State Electrochem*, 2015, 19: 1171–1180
168 Wang Y, Liu P, Yang C, Mu B, Wang A. *Electrochim Acta*, 2013, 89: 422–428
169 Zhang W, Mu B, Wang A, Shao S. *Synth Met*, 2013, 192: 87–92
170 Xie Q, Zheng A, Xie C, Fu W, Wu S, Zhang Y, Zhao P. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, 224: 239–244
171 Sun L, Su T, Xu L, Du HB. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 1521–1525
172 Tang J, Mu B, Zong L, Zheng M, Wang A. *RSC Adv*, 2015, 5: 38443–38451
173 Tang J, Mu B, Zheng M, Wang A. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3: 1125–1135
174 Tang J, Mu B, Wang W, Zheng M, Wang A. *RSC Adv*, 2016, 6: 36534–36543
175 Tang J, Mu B, Zong L, Zheng M, Wang A. *Chem Eng J*, 2017, 322: 102–114
176 Xu W, Mu B, Wang A. *New J Chem*, 2016, 40: 2687–2695
177 Tang J, Mu B, Zong L, Wang A. *J Cleaner Produc*, 2018, 172: 673–685
178 Tang J, Zong L, Mu B, Zhu Y, Wang A. *Appl Clay Sci*, 2018, 161: 317–325

Attapulgite: from clay minerals to functional materials

Wenbo Wang[†], Bin Mu[†], Junping Zhang[*], Aiqin Wang[*]

Key Laboratory of Clay Mineral Applied Research of Gansu Province, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China
†*These authors contributed equally to this work.*
**Corresponding authors (email: jpzhang@licp.cas.cn; aqwang@licp.cas.cn)*

Abstract: Attapulgite is a kind of natural one-dimensional nanomaterial. Attapulgite has unique nanorod-like crystals, nanochannels and reactive groups on the surface, and has been widely used in many fields including agriculture, chemical engineering, environmental protection, adsorption materials and composites. Recently, the disaggregation of the crystal bundles of attapulgite into mono-dispersed ones has been achieved, while keeping their environment-friendly property. This has changed attapulgite from clay mineral to a very interesting nanomaterial. With unique nanorods-like crystals and nanochannels, attapulgite can be used to prepare nanocomposites via the crystals and reactive groups on the surface, and also can be used to prepare hybrid materials via the nanochannels. Attapulgite is the new focus for the preparation of diverse functional materials. Thus, it is now pertinent to give an overview of the recent progress in the field. In this review, we first overview the structure and physicochemical properties of attapulgite. Subsequently, we review the progress about disaggregation of the attapulgite crystal bundles and regulation of attapulgite structures. We then focus on the development of attapulgite-based functional materials (e.g., adsorbents, colloidal materials, hybrid materials, polymer/attapulgite composites, bio-inspired materials, catalysts and energy materials) and recycling of attapulgite. In the conclusions, we summarize the progress of attapulgite-based functional materials, and the challenges in the field. Overall, this review will hopefully promote the development of attapulgite and attapulgite-based functional materials, or even the clay-based ones.

Keywords: attapulgite, palygorskite, composites, adsorption, bio-inspired, energy materials

doi: 10.1360/N032018-00193