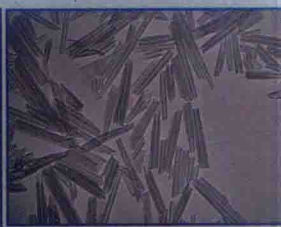
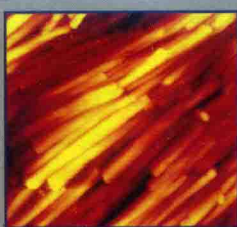


广州市科学技术协会
广州市南山自然科学学术交流基金会
广州市合力科普基金会

资助出版

埃洛石纳米管及其复合材料



刘明贤 周长忍 贾德民 编著



科学出版社

广州市科学技术协会
广州市南山自然科学学术交流基金会
广州市合力科普基金会

资助出版

埃洛石纳米管及其复合材料

刘明贤 周长忍 贾德民 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书从埃洛石的基本结构性质出发,详细介绍了其表面改性方法、埃洛石纳米复合水凝胶、塑料/埃洛石纳米复合材料、橡胶/埃洛石纳米复合材料的研究进展,系统论述了埃洛石在环境保护、组织工程和创伤修复、药物载体、生物传感、电学和热学功能材料等领域中的应用情况。本书主要是作者在埃洛石领域的研究成果的总结,也是对国内外埃洛石研究进展的新概括。

本书可供从事复合材料、矿物材料、生物材料等领域的研究人员和工程技术人员,以及材料、化学、生物、环境、医学等相关专业的学生参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

埃洛石纳米管及其复合材料/刘明贤,周长忍,贾德民编著. —北京:科学出版社, 2019.6

ISBN 978-7-03-061673-9

I. ①埃… II. ①刘… ②周… ③贾… III. ①多水高岭石—纳米材料—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 117084 号

责任编辑:郭勇斌 彭婧煜 黎婉雯 / 责任校对:彭珍珍
责任印制:张 伟 / 封面设计:众轩企划

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 6 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2019 年 6 月第一次印刷 印张:40 1/4 插页:13

字数:943 000

定价:228.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

在地球表面上广泛而大量地存在黏土矿物，其中很多具有奇妙的纳米结构。纳米黏土是自然界中的廉价纳米材料，具有许多优异的性能，包含纳米黏土的有机/无机复合材料或经过表面改性的纳米黏土是一类新的高新技术材料，可以在工业领域和日常生活中获得应用。埃洛石属于高岭土类黏土矿物，由于其形态多呈中空纳米管状结构，所以文献中常称为埃洛石纳米管。1826 年法国地质学家和采矿工程师 Berthier 在文献中最先描述了埃洛石，为纪念埃洛石的最初发现者比利时地质学家 Omalius d'Halloy，将这种在比利时 Liège 地区石炭系灰岩中发现的矿物命名为埃洛石 (halloysite)。作为铝氧八面体和硅氧四面体 1:1 层状结构的黏土矿物，其是在天然条件下由高岭土片层卷曲形成的，一般埃洛石纳米管由 20 多个片层卷曲而成，因此属于多壁无机纳米管。澳大利亚、新西兰、美国、中国、墨西哥、巴西等都有大量的埃洛石矿沉积。

自 1950 年埃洛石的中空纳米管状结构被认识以来，关于埃洛石的研究相继集中在矿物的基本结构性质、稳定性和插层方法、药物载体和模板应用、聚合物复合材料、环境和生物医学应用、高新技术领域应用等。与合成的碳纳米管相比，埃洛石纳米管具有明显的价格优势，用埃洛石纳米管取代昂贵的碳纳米管的一些应用，将其开发为廉价的高性能矿物材料是主要的研究目标之一。埃洛石不仅价格便宜，还具有独特的中空纳米管状结构，表面孔结构丰富，存在表面活性基团，内外壁具有不同的电荷性质、高吸附能力等独特的性能表现。此外，埃洛石具有较大的长径比，其自身机械强度高，同时热稳定性好。埃洛石还是一种生物相容性的纳米材料，具有非常小的细胞毒性和高的体内安全性。

我从 2004 年起跟随导师开展了一系列的埃洛石/聚合物复合材料的研究，在聚合物复合材料的制备、结构和性能方面取得了一些研究成果。独立工作以后，相继开展了一系列关于埃洛石作为新型功能材料的研究，重点研究了埃洛石的基本结构性质、表界面改性方法、聚合物复合材料的制备和结构性能、埃洛石在生物医学及环境保护等方面的应用。通过对埃洛石基本结构性质的研究，有效地进行界面设计和功能化改性，发展制备纳米复合材料的关键技术，实现埃洛石矿物资源的多种高值化应用，开发了埃洛石基矿物功能材料，从而为这种新型材料的实际应用、服务于我国经济建设和社会发展奠定基础。相关研究内容得到了国家高技术研究发展计划（“863”计划）青年科学家专题（2015AA020915）、国家自然科学基金项目（51502113）、广东省自然科学基金杰出青年基金（S2013050014606）、广东省科技计划项目（2014A020217007）和广州市科技计划项目（201610010026）等的支持。

近年来，在国内外同行的共同努力下，对埃洛石这种纳米矿物材料有了许多新的认

识, 对其结构稳定性、表面功能化方法、生物相容性评价等有了较大的研究进展, 相继发展了基于埃洛石纳米管的高性能复合材料和先进功能材料, 可以潜在地用于家电、汽车、国防军工、智能材料、生物医学、食品包装、化妆品添加、环境保护、能源开发等诸多领域。

本书既是作者研究成果的总结, 也是对国内外埃洛石研究的新概括, 主要从埃洛石的结构性质出发, 详细介绍了其表面改性方法、埃洛石纳米复合水凝胶、塑料/埃洛石纳米复合材料、橡胶/埃洛石纳米复合材料的研究进展, 并总结了其在环境保护、组织工程和创伤修复、药物载体、生物传感、电学和热学功能材料等领域的应用。本书的目的在于总结现有埃洛石的研究工作, 激发研究者对埃洛石进一步研究的热情, 碰撞出新的交叉性创新思维, 全面推广埃洛石这种新型材料的实际应用, 造福人类社会。期望本书对正在从事埃洛石相关领域研究和开发的人员有参考价值。

本书的编写也得到了诸多兄弟单位的支持和鼓励, 我的研究生对本书图表的制作与修改完善美化也作了不少贡献。本书全部章节由暨南大学刘明贤编写。我的课题组组长暨南大学周长忍教授和博士生导师华南理工大学贾德民教授在百忙之中对全书进行了审核修改。本书撰写期间, 正值我在美国路易斯安那理工大学做访问学者, 合作导师 Yuri Lvov 教授对本书的撰写给予了很大的关心和支持。本书参考了大量公开发表的文献资料, 在此对这些文献的作者表示诚挚的谢意。虽然本书力求全面概况埃洛石的研究现状, 但由于埃洛石的研究涉及学科众多, 相关领域发展很快, 加之作者的水平有限, 书中难免存在疏漏之处, 敬请读者批评指正。

刘明贤

2018年10月8日

目 录

前言

第 1 章 概论	1
1.1 埃洛石来源	1
1.2 埃洛石命名	9
1.3 埃洛石的应用	11
1.4 埃洛石应用存在的问题	14
1.5 埃洛石研究概况	16
1.6 埃洛石研究与产业化趋势	31
参考文献	36
第 2 章 埃洛石的开采、结构和表征	39
2.1 引言	39
2.2 埃洛石的开采及选矿过程	39
2.3 埃洛石的形貌结构	48
2.4 埃洛石的物理性质表征	64
2.5 埃洛石的化学性质表征	88
2.6 埃洛石的生物相容性评价	100
参考文献	110
第 3 章 埃洛石的表面改性	115
3.1 引言	115
3.2 提纯及增白	115
3.3 短管化处理	119
3.4 热处理	121
3.5 酸碱处理	123
3.6 插层	129
3.7 静电吸附	133
3.8 与氢键给受体相互作用	136
3.9 与电子给体相互作用	137
3.10 表面硅烷化	139
3.11 表面接枝聚合物	143

3.12 表面负载金属	147
3.13 其他表面改性方法	152
参考文献	152
第4章 埃洛石纳米复合水凝胶	158
4.1 引言	158
4.2 聚丙烯酰胺/埃洛石纳米复合水凝胶	158
4.3 甲壳素/埃洛石纳米复合水凝胶	169
4.4 壳聚糖/埃洛石纳米复合水凝胶	178
4.5 海藻酸钠/埃洛石纳米复合水凝胶	187
4.6 纤维素/埃洛石纳米复合水凝胶	193
4.7 其他	200
参考文献	204
第5章 热塑性塑料/埃洛石纳米复合材料	206
5.1 引言	206
5.2 聚烯烃/埃洛石纳米复合材料	207
5.3 尼龙/埃洛石纳米复合材料	240
5.4 聚酯/埃洛石纳米复合材料	249
5.5 其他	273
参考文献	275
第6章 热固性塑料/埃洛石纳米复合材料	281
6.1 引言	281
6.2 环氧树脂/埃洛石纳米复合材料	281
6.3 不饱和聚酯/埃洛石纳米复合材料	296
6.4 聚酰亚胺/埃洛石纳米复合材料	301
6.5 其他	304
参考文献	305
第7章 橡胶/埃洛石纳米复合材料	307
7.1 引言	307
7.2 通用橡胶/埃洛石复合材料	308
7.3 特种橡胶/埃洛石复合材料	348
参考文献	353
第8章 埃洛石在环境保护领域的应用	356
8.1 引言	356
8.2 废水处理	356

8.3 废气处理	402
8.4 土壤及其他污染物处理	405
参考文献	406
第9章 埃洛石在组织工程和创伤修复领域的应用	412
9.1 引言	412
9.2 组织工程支架	413
9.3 创伤修复	462
参考文献	476
第10章 埃洛石在药物载体领域的应用	479
10.1 引言	479
10.2 化学药物载体	479
10.3 基因药物载体	526
10.4 蛋白质类药物载体	551
参考文献	554
第11章 埃洛石在生物传感领域的应用	560
11.1 引言	560
11.2 电化学生物传感器	561
11.3 肿瘤细胞捕获器件	564
参考文献	599
第12章 埃洛石在电学和热学功能材料领域的应用	601
12.1 引言	601
12.2 埃洛石在超级电容器上的应用	601
12.3 埃洛石在电池上的应用	620
12.4 埃洛石用于热学功能材料	629
参考文献	632

彩图

第1章 概 论

1.1 埃洛石来源

1.1.1 埃洛石的形成和矿产分布

黏土是指带有可塑性的、细粒散漫状的岩石的统称。苏联的П.А.泽米亚钦斯基认为,凡是土状矿物质,或按岩石学概念,凡是与水和其他液体一起能形成可塑性黏土团块,干燥后能保持原来形状,而焙烧后具有岩石般坚硬性的土状碎屑岩,均称为黏土。黏土矿物是指结晶构造中具有硅氧四面体的层状水铝硅酸盐,一般在水分丰富、低温低压的地表环境下由母岩风化而成的。黏土矿物是组成黏土岩和土壤的主要矿物,主要是一些含铝、镁等为主的含水硅酸盐矿物,是各类母岩通过风化作用、蚀变作用或沉积作用形成的产物。黏土中除海泡石、坡缕石具有链层状结构外,其余均具有层状结构,因此常称为层状黏土或层状硅酸盐矿物。黏土的颗粒极细,一般小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。黏土加水后具有不同程度的可塑性和黏性,因此称为“黏土”。黏土化学成分中 SiO_2 的质量分数一般不低于 60%, Al_2O_3 的质量分数一般不低于 11%, $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 的质量分数一般为 1%~5%, Fe_2O_3 和 TiO_2 含量变化范围大,另外含少量的 CaO 和 MgO , 以及硫化物、硫酸盐等。

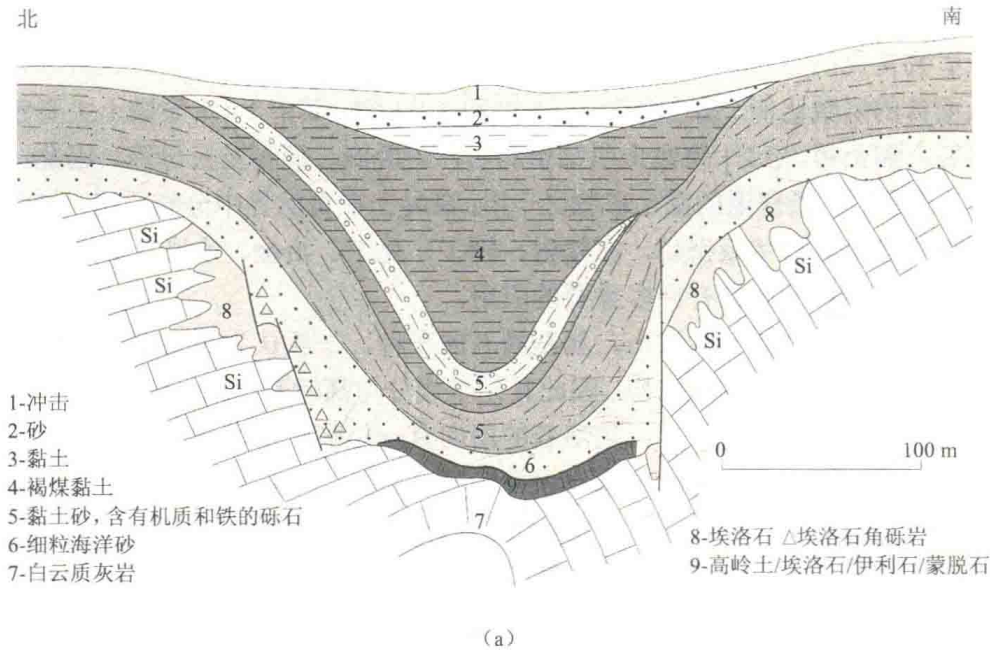
黏土矿物常见的有高岭石、蒙脱石、伊利石、绿泥石、水铝英石、蛭石等。按照四面体和八面体的层数比例,黏土分为 1:1 型和 2:1 型。其中 1:1 型黏土主要包括高岭石、埃洛石、陶土等。2:1 型黏土包括伊利石、蒙脱石、蛭石及云母等。因此,黏土当中高岭石是最主要、最普遍的黏土矿物之一^[1]。高岭土在自然界中分布广泛,与人们的日常生活及国民经济建设关系密切,在建材、轻工、化工、冶金、水利、农业、食品、化妆品、医药、卫生等领域都有许多重要的应用。

埃洛石是高岭石族的一种黏土,属高岭石的变种,一般认为是由高岭土的片层在天然地质条件下卷曲形成的管状结构,因此其化学成分与高岭石一致,均为 1:1 型层状铝硅酸盐。与高岭石结构不同的是,埃洛石的层间有一层吸附水,并且在加热等条件下不可逆的失去,所以也称为变高岭石或多水高岭石(土)。与片层高岭土形貌不同,自然界中埃洛石多以中空管状形式存在,因此人们常把管状形貌作为埃洛石的典型特征,来和其他高岭石族矿物进行区分。从地质条件上看,埃洛石广泛地存在于风化的岩石和土壤中,一般认为是由火成岩脉经热液蚀变形成的^[2]。埃洛石是由铝硅酸盐矿物经过水热作用变化而形成的,且常发现与迪开石、高岭土、蒙脱石或其他黏土矿伴生。另外常含

有石英、黄铁矿、褐铁矿、明矾石等杂质。

埃洛石形成的地质环境包括火山岩石被浅生矿床或低温热液流体改变，或者酸性地下水与活性硅酸盐反应，形成含有硅和铝离子的溶液，继而在 pH 变化的情况下沉积成埃洛石，埃洛石形成的位置通常接近碳酸盐岩^[3]。在这些地质和气候条件下，由于管状的埃洛石晶体成核困难，所以更容易形成高岭土片层。例如，在美国科罗拉多州发现的埃洛石被认为可能是由流纹岩在水的冲蚀作用下在中亚热带季风气候条件下形成的^[4]。一般来讲，由于存在大量水流，多数黏土矿在热带或亚热带形成。埃洛石主要在年轻的火山灰土壤中产生，其他的则多数发现于热带土壤中^[5]。火成岩特别是玻璃状玄武岩容易在气候作用下转变成为埃洛石。图 1-1a 给出了比利时 Entre-Sambreet-Meuse 高原的埃洛石矿物层的地质断层截面示意图，由此看出埃洛石所处的位置决定了埃洛石中可能含有有机质、黄铁矿、褐煤黏土等杂质。澳大利亚南部 Camel 湖地区的埃洛石的形成与之类似，均是酸性的地下水与氧化岩石作用的沉积结果（图 1-1b）。

埃洛石层间含大量吸附水，这些水可以在低于 100℃ 的加热条件下全部失去（差热曲线 100℃ 有明显的吸热峰），这是与高岭土不同的特点之一，所以埃洛石又称为“多水高岭土”。我国最早发现埃洛石是在四川、贵州、云南交界处，西起四川的长宁、珙县，东至贵州的仁怀、遵义一线，呈北西—南东向广泛分布着风化淋滤型埃洛石矿，尤以四川的叙永、古蔺一带为最典型，所以我国最早称埃洛石为“叙永式高岭土”或“叙永土”^[6]。从 19 世纪 30 年代开始有多篇论文报道埃洛石的结构特点，在我国许多教材、专著和期刊论文中也都曾作过详细介绍^[7]。然而与高岭土相比，埃洛石的储量和开采量都较低，一般作为非大品种矿物或者作为高岭土的一种独特形式来介绍，至今其关注度和研究开发程度都不如高岭土。



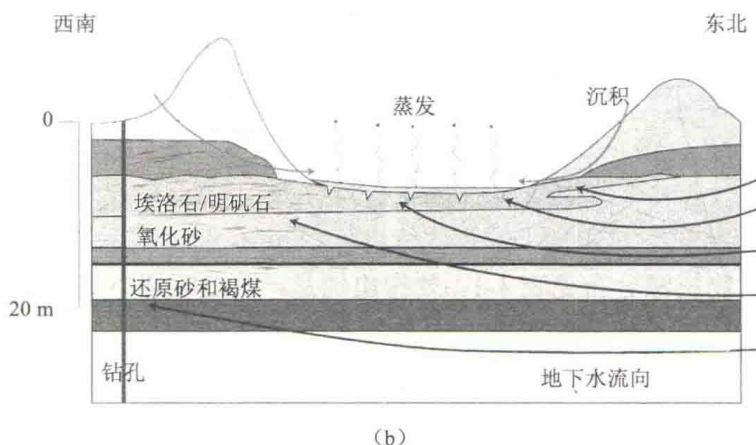


图 1-1 埃洛石矿物沉积位置示意图

(a) 比利时 Entre-Sambre-Meuse 高原酸性地下水冲击的白云质灰岩填充的喀斯特沉积^[3,8]; (b) 澳大利亚南部 Camel 湖附近的由酸性地下水冲击形成的埃洛石沉积示意图^[3,9]

埃洛石矿在世界各大洲几乎都有分布, 中国、美国、比利时、澳大利亚、新西兰、法国、波兰、巴西、土耳其、日本、韩国、捷克、西班牙、俄罗斯、格鲁吉亚等国家都有丰富的储量。我国大部分省份都有埃洛石分布, 有明确文献记载的有四川、贵州、云南、湖北、湖南、广东、山西、河北、福建、河南、江苏、陕西、安徽等省份。例如, 分布于川、黔、滇交接地带的“叙永式高岭土”的主要成分就是埃洛石, 是上二叠统含黄铁矿高岭石黏土岩经风化淋积作用, 堆积于下二叠统茅口组灰岩岩溶浸蚀面上的优质高岭土矿床^[10]。分布于四川南部的珙县、兴文、叙永、古蔺及贵州西北部的桐梓、遵义、仁环、习水、毕节、大方和云南东北部的镇雄、威信等相毗邻的十余个县境内, 凡是有上二叠统龙潭组含黄铁矿高岭石黏土岩和下二叠统茅口组灰岩出露的地方均有埃洛石的存在。

我国山西阳泉、长治、晋城东部一带的埃洛石矿产于上石炭统本溪组和中奥陶统马家沟灰岩的岩溶发育面之间。江苏南部的苏州、镇江地区及南京市郊是我国著名的高岭土产区, 尤其是苏州阳山等地的高岭土矿中含有大量的埃洛石, 其地质成因被认为是次生堆积-热液蚀变型和热液蚀变型两种^[11]。湖南辰溪仙人湾矿区埃洛石矿体呈囊状和透镜状等形态, 是位于下二叠统栖霞组与石炭系角度不整合面(B 矿层)和上二叠统吴家坪组与下二叠统茅口组假整合面(A 矿层)的岩溶体系^[12]。埃洛石常作为伴生组分见于高岭土矿石中, 以管状埃洛石为主成分的独立矿床在自然界中并不多见, 且矿石中常含少量伴生杂质如高岭石、水铝英石、三水铝石、水云母等, 并常混入少量细粒方解石、石英、铁锰质和有机质等。除此之外, 福建永春、德化, 河南禹县、济源, 江苏无锡、苏州, 陕西延安, 湖北孝感, 安徽, 河北灵寿等地亦产埃洛石。在世界其他地区, 埃洛石也常作为伴生组分见于高岭土矿石中, 如乌克兰和新西兰, 或与其他黏土矿物一起产于地表土壤及风化带, 如巴西、墨西哥等地^[13]。埃洛石矿体浅部位直接露于地表, 最深部位在地下 110 m 处, 一般位于地下 20~80 m 处。例如, 澳大利亚 Camel 湖河岸的埃洛石样品直接暴露在地表, 可以直接开采^[3]。尽管单个矿体规模不大, 但因分布广泛, 地

质总储量相当可观。因此，总体上讲，埃洛石在世界范围内能够大量的供应，每年的产量估计可达万吨以上。

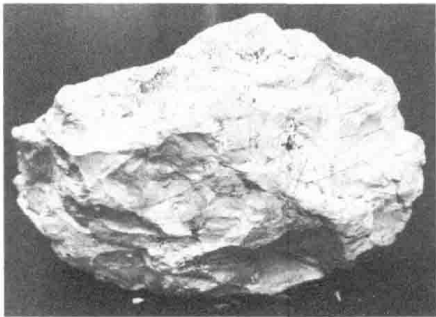
1.1.2 自然界中的埃洛石

埃洛石与高岭土矿类似，按矿床成因主要可分为 6 种：风化残余型、风化淋滤型、热液蚀变型、含硫温泉水蚀变型、含煤建造沉积型和河湖海湾沉积型。埃洛石的各种成因类型、特点和矿物资源分布见表 1-1。要指出的是，埃洛石常与高岭土共生共存，很多矿床中既有高岭土也有埃洛石的存在，但是含量比例却不同。

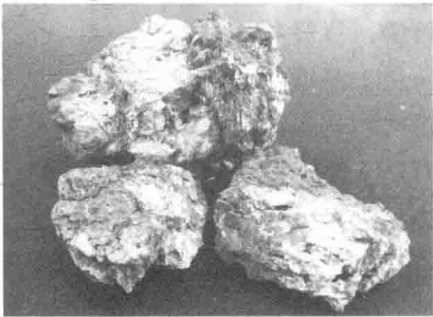
表 1-1 埃洛石的成因类型、特点和矿床分布^[14]

矿床成因类型		世界典型矿床地区	中国典型矿床地区	主要特点	常用加工方法
类型	亚类				
风化型	风化残余型	美国、巴西、日本	江西景德镇，福建同安，广东茂名	较常见，储量大	干法磨矿分级、磁选除铁、超细磨矿、煅烧增白和超细改性等
	风化淋滤型	英国	四川叙永，山西阳泉，贵州毕节	铁锰质含量较高	干法磨矿分级、磁选除铁、超细磨矿、改性等
热液型	热液蚀变型	澳大利亚、新西兰	浙江遂昌，江苏苏州	成分较复杂	干法磨矿分级、水洗除砂、重力分级提纯、磁选除铁
	含硫温泉水蚀变型	中国	西藏羊八井，云南腾冲	硫含量较高，成分复杂	化学除杂、煅烧增白和超细改性等
沉积型	含煤建造沉积型	中国	陕西铜川、韩城，山西大同，安徽淮北，内蒙古准格尔旗	品质高、杂质少	干法磨矿分级、磁选除铁、超细磨矿、煅烧增白和超细改性等
	河湖海湾沉积型	新西兰、南非	广东清远、茂名，福建漳州	品质高、杂质较少	干法磨矿分级、磁选除铁、超细磨矿、改性等

埃洛石原矿经过采挖、分选、粉碎、过筛等工艺就可以形成粉末状的埃洛石产品。埃洛石的纯矿呈纯白色。然而白色矿石中多夹杂红色、浅红色、黑色、乳白色、灰白色、褐色等颜色，呈土状或瓷块状集合体形式，见图 1-2a。埃洛石矿石致密细腻，表面光滑，个别呈胶凝状，莫氏硬度为 2~3，手摸呈滑感。埃洛石的颜色主要与其所含的金属氧化物或有机质等杂质有关。一般含 Fe₂O₃ 的埃洛石呈玫瑰红、褐黄色，我国山西沉积的埃洛石照片见图 1-2（b~d）；含 Fe²⁺ 的埃洛石呈淡蓝色、淡绿色；含 MnO₂ 的埃洛石呈淡褐色；含有机质的埃洛石则呈淡黄色、灰色、青色、黑色等。埃洛石粉末颜色越红，表明其中铁元素等杂质含量越高，造成水分散性、稳定性差，甚至在水中完全沉降。



(a)



(b)

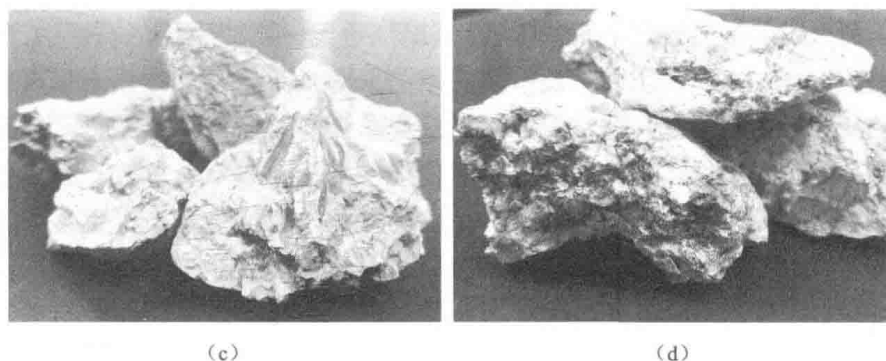


图 1-2 产自我国山西的几种不同颜色的埃洛石矿石（后附彩图）

杂色的埃洛石在电镜下观察发现，其微观形貌不均匀，管长、管径都不一致，有些管内腔被杂质填充，含有较多的片状高岭石和伊利石等杂质。图 1-3a 给出了我国某地产的红色埃洛石的透射电子显微镜（transmission electron microscope, TEM）形貌图，可以看出其尺寸、形貌呈现多样性。然而，经过提纯和分级之后，埃洛石形貌的规整性有了很大的提高（图 1-3b）。不同的地区沉积的埃洛石的杂质成分和含量也不同。例如，美国犹他州 Dragon 地区的埃洛石含有少量的黄铁矿、石英砂、白云石、含铁物质、非晶物质和氧化锰。埃洛石中普遍含有最多的杂质应该是石英砂，表现为石英、方石英、燧石或其他非晶形式。埃洛石经常与高岭石伴生，有时也与明矾和磁性矿物质伴生。这些杂质的存在使其对聚合物的补强和作为其他应用的效果都打了折扣，因此在其应用之前需要进一步增白和提纯，以充分发挥其结构和性能潜力。提纯的方法与高岭土等黏土选矿的方法类似，可以经水力旋流器除砂后，采用浮选或磁选等方法分离明矾石和铁氧化物。增白主要是去除其中的有色杂质，可以通过物理方法或者化学氧化法，实现增白提纯的目的。

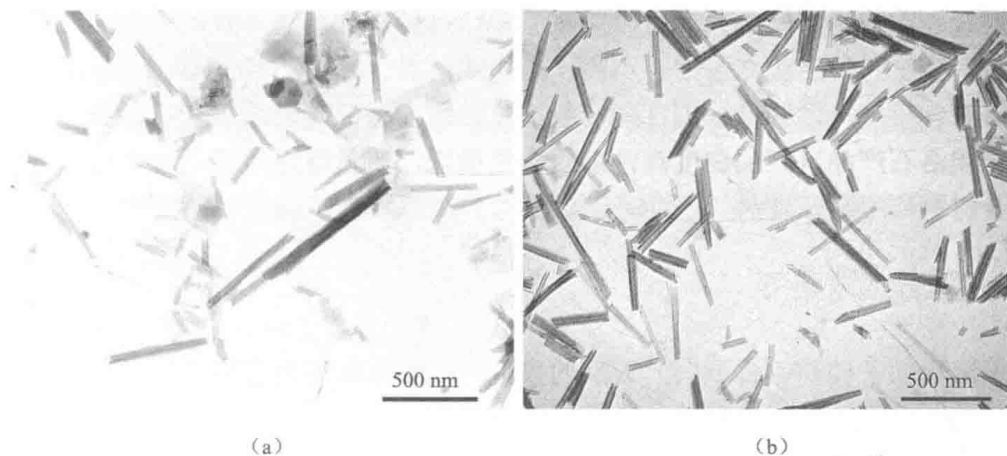


图 1-3 红色埃洛石（a）和提纯后埃洛石（b）的 TEM 照片

目前国外商业化的埃洛石产品主要有 4 家，分别是：①新西兰 Imerys 公司，其出售的埃洛石产品主要是新西兰产地的低品位的埃洛石。该公司拥有全球首屈一指的丰富矿产种类及资源，对各项矿产品的性质、应用及加工工艺流程有深入了解和商业化市场开

发历史。②美国 Applied Minerals 公司, 其产地位于美国高纯度埃洛石矿的产地犹他州, 是一家专门从事埃洛石矿物开采、销售及应用的公司。该公司的埃洛石矿产资源预计开采容量为 200 万 t 以上, 且其埃洛石产品纯度高、质量好及批次一致性高, 能够用于控制释放、环境修复、农业、涂料、黏合剂和催化剂等多个领域。此外, 该公司还生产超高品质的埃洛石产品, 这种产品主要针对化妆品行业, 以满足对产品纯度(极低杂质含量)的苛刻要求^[15]。③美国 NaturalNano 公司, 是一家主要生产和销售埃洛石纳米管及其改性聚合物材料的公司。该公司除了提供埃洛石产品外, 还生产销售聚丙烯/埃洛石、尼龙/埃洛石复合材料产品, 是世界上首家提供聚合物/埃洛石复合材料商业化产品的公司。④美国 I-Minerals 公司, 主要开采美国爱达荷州中北部的矿物沉积的埃洛石矿物。该公司提供两种纯度级别的埃洛石产品, 其一是埃洛石质量分数为 70% 的产品(另外 30% 为高岭土), 其二是埃洛石质量分数大于 90% 的产品(高岭土的质量分数小于 10%)。该公司的埃洛石产品的长度较长(最长可达 10 μm), 长径比大。但是产品中的杂质较多, 其中主要包括石英、铁等。

国内目前也有少量的埃洛石商业化产品, 主要在河南、河北、广东、湖北等地。其中河南和广东的公司有较大的埃洛石产品供应, 但是其产品的纯度有待提高, 杂质较多, 颜色偏红, 用于橡塑增强有一定的效果。这些公司多是生产高岭土的企业, 掌握一定的矿山资源, 一般是经过简单的矿石筛选, 进而磨碎得到埃洛石产品, 产品的稳定性和质量需要进一步提高, 其产量也有待提高。湖北的一家公司销售的埃洛石产品的外观呈白色, 但是电镜下观察有不少高岭土杂质, 高品位的纯纳米管的矿物量有限, 纳米管的纯度有待提高。尽管如此, 从国内能出产埃洛石商业化产品的角度来看, 埃洛石下游应用行业值得乐观, 因为我国具有大量的埃洛石矿产资源, 能够基本满足国内的研发生产需要, 目前还不需要进口。

试剂级别的埃洛石商品, 也可以从实验室试剂销售公司购买到, 但是其纯度较低, 颜色偏黄, 中空管的形貌完整性也不高, X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)检测显示其埃洛石含量很低, 因此各项性能一般。目前国内科研所用的埃洛石, 是广州一家公司的精制埃洛石产品, 产品白度高, 杂质含量极低, 质量稳定可靠, 可以用于吸附、催化、复合材料、生物、食品、药品、化妆品等多个领域。

1.1.3 人工合成埃洛石

由于沉积的条件和位置不同, 天然的埃洛石的结构形态及各项性能呈现多样性, 这制约了其应用范围, 批次稳定性差也不适合大量的工业化产品生产。近年来, 一些研究表明, 可以通过一些化学方法得到与埃洛石形貌类似和化学结构相同的纳米材料, 并可以通过控制反应条件获得具有均一结构的纳米管材料。

借鉴自然界中埃洛石管的形成机制, 从高岭土出发, 降低或消除高岭土片层间氢键作用, 进而将其片层卷曲起来, 就可以形成类埃洛石纳米管。Singh 和 Mackinnon 用乙酸钾对高岭土进行插层、去插层的反复处理, 得到了具有类埃洛石的纳米管结构^[16]。图 1-4

是由高岭土片层卷曲成纳米管的两种不同方式示意图^[16]。2005 年德国科学家 Gardolinski 等报道了将高岭土转变为埃洛石纳米管的一种高效方法，他们先用 1, 3-丁二醇等接枝到高岭土层间表面，然后用长链的烷基胺对高岭土插层，进而用甲苯剥离和去掉插层剂，将高岭土片层卷曲起来形成埃洛石纳米管类似的纳米结构，这种纳米管成分与埃洛石相同，但是纳米管更小，管壁更薄，而且有些是单层的^[17]。通过高岭土插层剥离卷曲法形成的埃洛石纳米管的形态如图 1-5 所示。

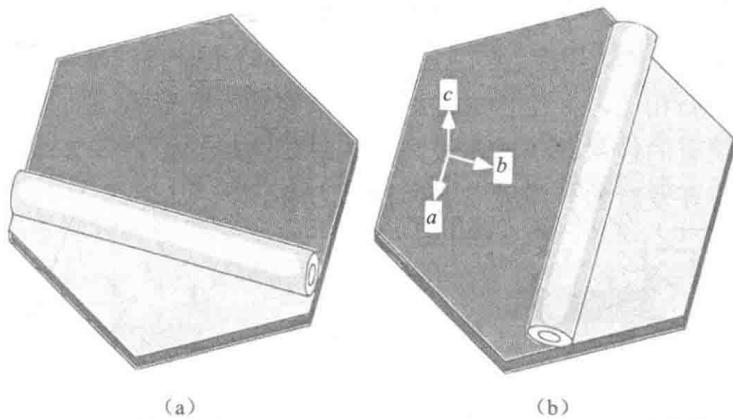


图 1-4 高岭土片层卷曲成纳米管的两种不同方式示意图^[16]

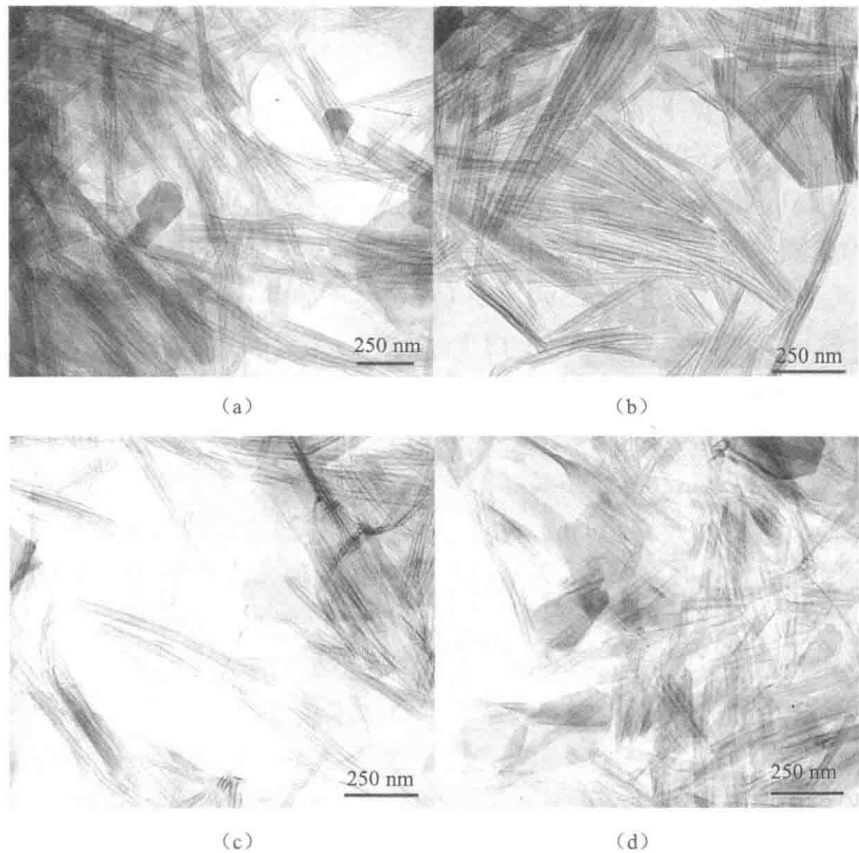


图 1-5 用不同物质接枝的高岭土去插层后形成类似埃洛石纳米管的 TEM 照片^[17]
(a) 1, 3-丁二醇; (b) 二甘醇单 (2-乙己基) 醚; (c) 三丙二醇丙醚; (d) 1-庚醇

在上述工作的基础上，Matusik 等首先制备二甲基亚砜（DMSO）插层剂前驱体，再用与上述反应类似的过程处理高岭土，也得到了具有纳米管状的结构^[18]。为了进一步简化反应，Kuroda 等在 2011 年发展了一步法获得高岭土纳米卷结构的方法，在这种方法中插层和溶胀同时进行，即甲氧基改性的高岭土被十六烷基三甲基氯化铵（CTAC）插层，由于插层分子与高岭土的硅氧四面体的作用很弱，所以引发了硅氧四面体片层的弯曲，进而形成了纳米管结构^[19]。中国科学院广州地球化学研究所的袁鹏研究员团队详细研究了插层的温度、时间、季铵盐的浓度等参数对高岭土转变为埃洛石纳米管的影响，进一步验证了利用 DMSO、甲醇、CTAC 相继处理高岭土获得纳米管的过程（图 1-6）^[20]。与天然沉积的埃洛石相比，人工合成的纳米管具有均一的形态，可以作为埃洛石的工业替代品。缺点是现有的技术路线成本较高，依赖于高岭土原材料来源，难以大规模地批量制备，因此有待开发新的合成埃洛石的技术方法。

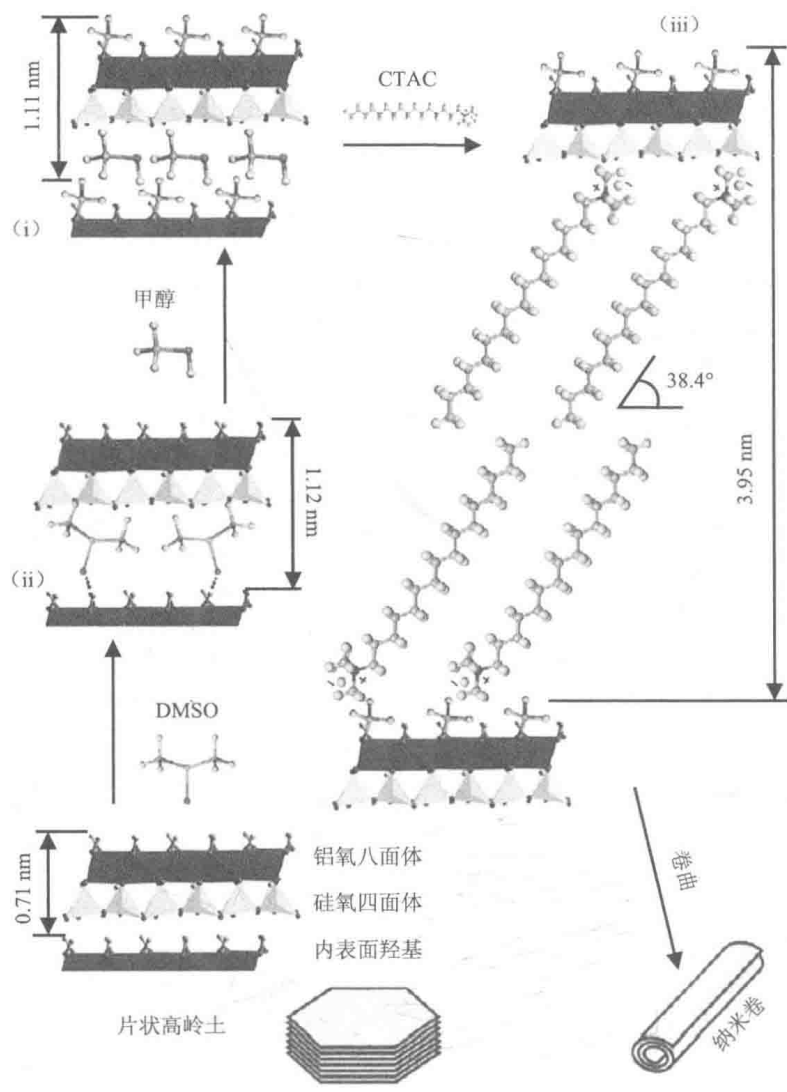


图 1-6 高岭土转变为埃洛石纳米管的实验过程^[20]

1.2 埃洛石命名

1.2.1 埃洛石的英文名halloysite

“ite”是很多矿石的英文名称的后缀,据查它来自希腊语 lithos,是石头的意思。如 granite (花岗岩)、bauxite (铝土矿)、magnetite (磁铁矿)、graphite (石墨)、ammonite (菊石)、calcite (方解石)、coprolite (粪化石)、phonolite (响岩)、montmorillonite (蒙脱石)、kaolinite (高岭石)、illite (伊利石)、rectorite (累托石)等。学术界认为,1826年法国地质学家和采矿工程师 Berthier 在文献中最先描述了埃洛石,他为纪念埃洛石的最初发现者比利时地质学家 Omalius d'Halloy,采用其姓(halloy)+ite 后缀的形式,将这种在比利时 Liège 地区石炭系灰岩中发现的矿物命名为 Halloysite^[21]。比利时地质学家 Omalius d'Halloy 的全名是 Jean Baptiste Julien d'Omalius d'Halloy,生于 1783 年 2 月 16 日,卒于 1875 年 1 月 15 日。他是比利时贵族,也是政治家和现代地质学的先驱。到 20 世纪初,随着 X 射线衍射仪的诞生,人们才开始了对埃洛石真正意义上的研究,从埃洛石的水合状态、晶体形貌和有序度等方面考虑埃洛石的命名。但长期以来埃洛石命名一直比较混乱,不同研究者采用不同的命名方法,这给各研究结果间的对比带来了极大困扰^[22]。

1935 年德国研究者 Mehmel 发现,在 halloysite 这个名字下有两种物质,一种是含层间水的 10 Å 埃洛石和不含层间水的 7 Å 埃洛石^[23]。这两种埃洛石从 XRD 谱图上很容易区分开来。他建议将 7 Å 埃洛石命名为 metahalloysite,意思为变埃洛石。但是很多场合还是将这两种埃洛石混用,为了解决 10 Å 埃洛石和 7 Å 埃洛石的名字混淆的问题,美国研究者将 10 Å 埃洛石(也就是含水的埃洛石)命名为“endellite”(同样是为了纪念 1946 年 10 Å 埃洛石的发现者德国陶瓷工程师 Kurd Endell,在其姓后加上后缀 ite 得到的名字)^[24],而 7 Å 埃洛石则为 halloysite。但是 endellite 这个词并没有被广泛使用,可能是由于“hydrated halloysite”也表示 10 Å 埃洛石。MacEwan 建议将“halloysite”作为所有埃洛石矿物(包括水合的、脱水的、部分脱水的等)的统称,而各种具体的物种名称应在“halloysite”前加上详细的描述性词语,如“hydrated halloysite”“glycerol halloysite”等^[25]。所有的这些关于埃洛石命名的讨论都是基于埃洛石的层间距大小及层间是否含水进行的。1975 年,Brindley 和 Pedro 向国际黏土研究协会(Association International Pour l'Étude des Argiles, AIPEA)命名委员会推荐采用“halloysite (7 Å)”和“halloysite (10 Å)”来描述完全脱水和完全水合的埃洛石(后缀命名法),而“endellite”不应该再被应用^[26]。现今,将这两种埃洛石都统一命名为 halloysite。事实上,研究者取得的埃洛石样品多数为 7 Å 埃洛石[XRD 谱峰的(001)面出现在 12°]或者半脱水的埃洛石。含水的埃洛石,或者用极性物质如乙二醇、丙三醇、甲醇等插层之后的埃洛石表现为 10 Å 层间距的埃洛石。另外,还要注意同样是 7 Å 的层间距,halloysite 和 kaolinite 的不同就在于