

凹凸棒石新型功能材料及应用

王爱勤 牟 斌 张俊平 王文波 朱永峰 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

近 10 年来,黏土矿物的纳米特性及其在功能复合材料中的应用日益受到重视,其中,凹凸棒石已成为研究热点之一。凹凸棒石是一种含水富镁铝硅酸盐黏土矿物,由于独特的棒晶形貌和孔道结构,已在许多方面得到了广泛应用。近年来,随着对凹凸棒石微观结构及其伴生矿的深入研究,不断挖掘了其自身特性,发展了有机/无机杂化材料、无机/无机杂化颜料、超疏水疏油分离材料、霉菌毒素吸附材料、多功能抗菌材料和矿物生物炭等新材料;拓展了其在催化材料、储热材料、组织工程材料、液晶材料、储氢材料、膜分离材料、绝热材料和 3D 打印等方面的应用。本书在全面介绍凹凸棒石研究和应用现状的基础上,重点介绍了作者在凹凸棒石新型功能材料构筑及其应用方面的研究工作,综述了凹凸棒石新型功能材料研究进展,全面反映了目前凹凸棒石功能材料研究和应用现状。

本书可供从事凹凸棒石研究开发的科研人员阅读,也可供从事矿物功能材料、复合材料、杂化材料和纳米材料等材料科学与工程领域的科研与技术人员以及大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

凹凸棒石新型功能材料及应用 / 王爱勤, 牟斌, 张俊平, 王文波, 朱永峰著. —北京: 科学出版社, 2021.10

ISBN 978-7-03-000000-0

I. ①凹… II. ①王… ②牟… ③张… ④王… ⑤朱… III. ① —
IV. ①

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2021)第 000000 号

责任编辑: / 责任校对:

责任印制: / 封面设计:

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>

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

*

2021 年 10 月第 一 版 开本: 720×1000 B5

2021 年 10 月第一次印刷 印张: 00

字数: 000 000

定价: 00.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

矿物功能材料是我国传统矿业升级、新技术产业形成以及国民经济可持续发展的主要支撑材料。经过几十年的发展，我国的矿物功能材料产业已经具有一定的规模。特别是近 10 年来，黏土矿物的层状、管状、棒状和纤维状等独特矿物形貌和纳米特性的材料技术日益受到研究者重视，黏土矿物功能材料取得了阶段性的研究和应用成果。

凹凸棒石是一种层链状结构的含水富镁铝硅酸盐黏土矿物，通常单根棒晶的直径在 20~70 nm，长度可达 0.5~5 μm ，符合纳米材料的尺度标准。由于棒晶分子间较强的氢键和静电作用力，使天然凹凸棒石中的晶体大多以鸟巢状或柴垛状聚集，严重制约了凹凸棒石资源的高值化利用。同时，随着应用需求的不断增加，优质凹凸棒石资源不断减少，如何实现伴生矿资源化利用及其杂色矿转白和均一化等关键技术问题，也已成为制约凹凸棒石黏土矿规模应用的瓶颈。

我国于 20 世纪 70 年代在苏北、皖东地区找到了大型优质的凹凸棒石黏土矿床。后来在甘肃、贵州、河南、山西、内蒙古、湖北、河北和云南等地陆续发现了一批矿床(点)，矿产资源前景非常可观，但可以工业化规模应用的凹凸棒石黏土矿还主要分布在江苏、安徽和甘肃。长期以来，国内在凹凸棒石方面的研究主要以跟踪国外和实际应用为主，无论在应用基础还是在产品研发方面与国外有一定的差距。近 10 年来，国内在凹凸棒石研究与开发方面取得了长足进步。随着对凹凸棒石微观结构及其伴生矿的深入研究，不断挖掘材料的自身特性，拓展了其在催化材料、储热材料、组织工程材料、液晶材料、储氢材料、膜分离材料、绝热材料和 3D 打印等方面的应用。从 Web of Science 检索，截至 2020 年 12 月底，在 Web of ScienceTM 中输入题名“Attapulgite”或“Palygorskite”，自 1936 年发表首篇 SCI 论文以来，在国际公开出版物发表论文数量有 2278 篇。其中，近 10 年 SCI 发文分布在全球 73 个国家和地区，我国发表的论文数量最多，共 1300 篇，其次是美国和西班牙，分别发表论文 142 篇和 87 篇。由此可见，我国已成为世界上凹凸棒石研究的主力军。

本书作者 20 年来一直从事凹凸棒石的应用基础和应用研究。在“863”计划、国家自然科学基金、中国科学院“西部行动”、中国科学院“西部之光”、江苏省重点研发和产学研前瞻性项目以及甘肃省重点研发等项目的支持下，系统开展了凹凸棒石的共性科学问题和关键技术研究，分别于 2007 年和 2014 年出版了《凹凸棒石黏土应用研究》和《凹凸棒石棒晶束解离及其纳米功能复合材料》2 本专著。近年来，在国家和政府相关项目的支持下，利用棒晶束有效解离的凹凸棒石构筑了多种新型功能材料，系统开展了混维凹凸棒石黏土矿物应用基础研究工作，设计发展了有机/无机杂化材料、无机/无机杂化颜料、超疏水疏油分离材料、霉菌毒素吸附材料、多功能抗菌材料和矿物生物炭等新材料，研究成果先后获得了江苏省科学技术奖一等奖、甘肃省技术发明奖一等奖、非金属矿科学技术奖一等奖、国家技术发明奖二等奖及何梁何利基金科学与技术奖。本书侧重于凹凸棒石新型功能材料的构筑，集中反映了作者在该领域近年来的最新研究成果。

近年来，新材料和新产业蓬勃发展，矿物功能材料也迎来了历史发展机遇和广阔空间。“十三五”期间，我国凹凸棒石新技术、新产品、新材料的创新研发缩小了与国外先进水平的差距，较好地推动了产业升级换代和矿物功能材料新兴产业的发展。同时我们应该看到，我国凹凸棒石黏土矿物产业总体还呈粗放型，资源利用率偏低，迫切需要通过科技创新推动产业转型升级。随着新型表征方法和设备在纳米矿物研究中的应用，对凹凸棒石的认知水平有了显著提升，不同领域和不同学科交叉研究越来越多，未来可能催生重要的原创性研究成果。目前凹凸棒石产业正处在由传统产业向新兴产业的过渡期，相信该书的出版将有助于进一步推动我国凹凸棒石的基础研究和工程应用。

中国科学院院士 刘维民

2021年7月

前 言

凹凸棒石又称坡缕石，是一种层链状结构的含水富镁铝硅酸盐黏土矿物。具有规整孔道(0.37 nm×0.64 nm)和纳米棒晶形貌(直径约 20~70 nm、棒晶长约 0.5~5 μm)，是大自然赐予人类的一种性能独特的天然纳米材料。但在过去的相当时间里，人们把它当作“土”用，没有凸显凹凸棒石的纳米属性。经过作者团队 20 年的系统研究工作，将矿物材料变为纳米材料，又从纳米材料发展了系列功能材料。一路走来，源于缘情梦。

凹凸棒石缘。针对西部大开发对保水材料的迫切需求，2000 年作者团队开展有机无机复合保水剂研究，采用的黏土矿物主要是高岭石和蒙脱石。当时在黏土矿物家族中凹凸棒石研究没有得到更多关注。某天与一位甘肃企业家偶遇，得知甘肃临泽发现了储量丰富的凹凸棒石黏土矿。随后，团队开展了比较研究，发现未经处理的临泽凹凸棒石添加量在 30%时仍能达到单纯丙烯酸聚合保水剂的吸水能力，这无疑引起了强烈的好奇心。其后，团队通过不同类型黏土矿物和相同类型不同处理方法对复合保水剂理化性能系统研究，发现临泽凹凸棒石矿伴生的碳酸盐在制备过程中起到了发泡作用，形成了更规整的三维网络。在国家“863”计划和中国科学院“西部行动”等项目的支持下，系统研究了产物凝胶强度与吸水性等关键问题，揭示了复合机理，确定了凹凸棒石复合型保水剂的最佳工艺条件，于 2004 年在山东长安集团实现了产业化，产品成功应用于节水农业和西部生态恢复。在复合保水剂体系中，团队还同时引入凹凸棒石和腐殖酸，成功研制了具有缓释肥料功能的多功能复合型保水剂；进一步将天然高分子淀粉、纤维素和壳聚糖等引入复合保水剂制备体系，开发了性能优异的可降解型天然多糖系复合保水剂产品，并于 2006 年出版了《有机-无机复合高吸水性树脂》一书，相关研究成果获 2010 年国家科技进步奖二等奖。

在凹凸棒石应用于有机无机复合保水剂的同时，团队开始关注凹凸棒石本身的研究开发。在市场调研中发现，由于我国凹凸棒石的研发起步较晚，仅仅处于跟踪模仿阶段。在 2003 年江苏盱眙凹凸棒石应用调研中，认识了国内从事凹凸棒石应用研究较早的郑茂松高级工程师。2006 年，在第一届“中国凹土高层论坛”期间，大家深刻认识到我们必须走高值化利用发展路径，于是商定共同编著一本专著。2007 年，由化学工业出版社出版了《凹凸棒石黏土应用研究》一书。该书从凹凸棒石黏土的地质成因、理化性能、加工工艺、应用现状和产品标准等方面，综合介绍了我国凹凸棒石黏土的开发利用情况，侧重于凹凸棒石黏土的应用研究，重点介绍了作者和其他科技工作者的最新科研成果，指出了我国凹凸棒石产业发展存在问题，提出了凹凸棒石深层次开发方向，展望了未来应用前景。正是这本书的共同撰写，坚定了团队从事凹凸棒石研究的执念。

凹凸棒石情。当时甘肃凹凸棒石矿产资源开发刚刚起步，而以江苏盱眙为代表的我国凹凸棒石产业发展已经历了初步开发、粗放加工期(1982~1991 年)，综合开发、市场

成长期(1991~1999年),正处在政府引导、行业管理期(2000年至今)。在“十五”期间,江苏加大了凹凸棒石产业科技开发力度,非常重视凹凸棒石产业科技创新及其服务体系建设,凹凸棒石产业被江苏省科技厅确定为苏北星火产业带科技先导型区域支柱产业。但当时产品生产多采用干法或半干法传统工艺,由于凹凸棒石棒晶解离关键共性技术没有取得突破,凹凸棒石产品的附加值一直比较低,产业链也比较短,凹凸棒石产业发展受到严重制约。为此,团队将研究方向转为凹凸棒石关键共性技术研究。2008年,团队与当地一家企业合作建立了“凹凸棒石研究与开发联合实验室”,决定走湿法高值利用工艺之路,挖掘凹凸棒石的纳米材料属性。凹凸棒石是一种天然一维纳米材料,但棒晶大多以鸟巢状或柴垛状聚集,如何在损伤棒晶束长径比前提下,高效解离棒晶束是制约产业发展的世界性难题。

凹凸棒石棒晶束解离过去多采用高速搅拌、碾磨、超声和冷冻等传统处理方式,要么棒晶束解离不完全,要么固有的长径比会损伤。团队尝试多种新设备和工艺,发现高压均质设备可实现棒晶束的有效解离,随后经过大量试验,发展了“对辊处理—制浆提纯—高压均质—乙醇交换”一体化工艺。在保持棒晶固有长径比前提下,实现了凹凸棒石棒晶束的高效解离,有效避免了分散棒晶的二次团聚,得到了纳米凹凸棒石。凹凸棒石棒晶束解离纳米化技术的攻克,实现了矿物材料向纳米材料的转变,解决了凹凸棒石“高质低用”的关键共性技术难题。该成果获得了2015年度江苏省科学技术奖一等奖和2018年国家技术发明奖二等奖。

2010年,江苏盱眙凹凸棒石产业发展又进入聚集人才、创新发展期。为了促进政产学研合作,突破技术、服务企业,推动产业发展,2010年6月中国科学院南京分院与盱眙县人民政府签署了共建“中国科学院盱眙凹土应用技术研发与产业化中心”协议,王爱勤研究员受邀挂职科技副县长负责中心的组建,并受聘中心主任。中国科学院兰州化学物理所率先建立了“中国科学院兰州化学物理研究所盱眙凹土应用技术研发中心”,其后引领中国科学院宁波材料技术与工程研究所、中国科学院广州能源研究所、常州大学 and 环境保护部南京环境科学研究所等单位入驻。该中心以江苏特色凹凸棒石资源高值化利用为背景,以提高凹凸棒石产业整体科技创新水平和市场竞争力为目标,面向凹凸棒石产业发展重大需求,在中国科学院南京分院的支持下,完成了“江苏凹土产业关键技术创新体系与示范服务平台建设”;在地方政府的支持下,获批“江苏省凹土材料产品检测技术重点实验室”;在全国非金属矿产品及制品标准化技术委员会的支持下,成立了全国非金属矿产品及制品标准化技术委员会凹凸棒石工作组,全面贯通了凹凸棒石产业发展的人才平台、研发平台和检测服务平台。

2014年,为了全面总结凹凸棒石棒晶束解离研究工作,由科学出版社出版了《凹凸棒石棒晶束解离及其纳米功能复合材料》一书,在全面介绍凹凸棒石研究和应用现状的基础上,重点介绍了作者在凹凸棒石棒晶束解离和各种改性方法对凹凸棒石微结构及其理化性能的影响以及有机无机复合材料构筑等方面的研究工作进展,进一步分析了凹凸棒石产业发展存在的问题,提出了未来发展需要克服的瓶颈。

凹凸棒石梦。凹凸棒石黏土在形成过程中由于地质条件的变化,往往会同时共生其他矿物,它们的存在会对凹凸棒石的化学组成和棒晶形貌产生影响。因此,凹凸棒石研

究既具有共性问题又具有鲜明的地域特色。通过构建平台、突破技术、服务产业，助推了盱眙凹凸棒石创新发展。在此期间，在政府创新驱动战略引导下，盱眙县已建成凹凸棒石加工企业 50 余家，成功研发系列产品 80 多种。其中，大豆油脱色剂占全国市场份额 80%以上，干燥剂占全国市场份额 60%以上，形成了独具特色的产业集群和助推产业发展的“盱眙模式”。期间，甘肃省也将凹凸棒石产业发展提升为省级层面，作为中央在甘单位也在思考“盱眙模式”能否对储量丰富的甘肃凹凸棒石产业发展有借鉴意义。

多年来，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，但研究多集中在表面改性处理和功能复合等方面，就杂色混维凹凸棒石黏土研究涉及不多。尽管甘肃发现凹凸棒石矿已有 20 年时间，但与江苏盱眙和安徽明光凹凸棒石色度白、纯度高的特性相比，甘肃凹凸棒石多伴生有伊利石、绿帘石、高岭石和云母，是典型的混维凹凸棒石黏土矿，同时在形成过程中存在类置同象替代现象，色泽杂难以开发高附加值产品，成为制约甘肃凹凸棒石产业规模发展的瓶颈因素。因此，在系统认知甘肃凹凸棒石微观结构和矿物属性基础上，提出了转白是甘肃混维凹凸棒石黏土高值利用的前提和全矿物利用是产业发展重点的产业发展路径和思路。

在江苏盱眙进行凹凸棒石研发时，团队就开启了对甘肃杂色混维凹凸棒石黏土转白和伴生矿同步转化应用研究。在充分研究凹凸棒石及其伴生矿微观结构基础上，发明了混维凹凸棒石结构性转白关键制备技术，利用既具有还原性、又具有离子络合能力的有机酸，选择性梯度溶出八面体中的致色离子，在转白的同时保留了凹凸棒石及其伴生矿的矿物属性。在湿法转白凹凸棒石取得进展的基础上，又发展了半干法和微波转白工艺，显著提升了工艺路线的环保性和经济性。将转白后伴生伊利石等矿物的混维凹凸棒石用于塑料和橡胶等增韧补强方面，展现了混维凹凸棒石提升机械性能的优势，实现了伴生矿的高值利用。同时利用转白洗涤液中含有的铁、铝金属离子，构筑层状双氢氧化物材料，将其用于染料和抗生素等有机物吸附后，直接通过无氧煅烧法制备了矿物生物炭材料，最终用于土壤改良或修复。此外，基于“以色制色”策略，直接以红色混维凹凸棒石构筑了铁红杂化颜料，揭示了黏土矿物中铝元素提升杂化颜料颜色性能、耐热性和耐酸性机理。初步建立的矿物资源全面利用新方法，实现了伴生矿的高值利用和溶出离子的有效利用，开辟了混维凹凸棒石黏土资源利用新途径，建立的技术体系正在助推资源优势向经济优势转变。低品位凹凸棒石关键共性技术研发及应用成果获 2017 年度甘肃省技术发明奖一等奖。目前已与甘肃融万科技有限公司签署合作协议，转白产品已建成生产线，即将实现批量生产，该成果也获得了甘肃省首批“揭榜挂帅”项目的支持。

甘肃拥有丰富的混维凹凸棒石黏土资源，但缺乏引领应用高技术研究的专业平台。2016 年甘肃省科学技术厅批准依托中国科学院兰州化学物理研究所建设了“甘肃省黏土矿物应用研究重点实验室”。为了形成合力和上下游联动机制，2017 年联合省内 8 家省级重点实验室举办了“凹凸棒石平台联动学科交叉”研讨会，初步形成了“纵向联合、优势互补、协同创新”的开放式平台联动机制。同时 2017 年 8 月，甘肃省出台了《甘肃省新材料产业发展专项行动方案》(2016—2020)，将“凹凸棒石新材料”列为发展主题，提出了“加快发展凹凸棒石材料”重要科技任务，支持以中国科学院兰州化学物理研究所

为牵头单位组建了“甘肃省凹凸棒石产业技术创新战略联盟”。在此基础上，中国科学院兰州化学物理研究所又获批了“甘肃省矿物功能材料创新中心”和“甘肃省黏土矿物功能材料工程研究中心”，进一步完善了研发和示范服务平台建设，努力打造“基础研究—应用基础研究—产业技术研究—产业成果转化”的全链条融通发展模式，力争为甘肃省混维凹凸棒石黏土产业的可持续发展提供良好的技术支持。

与此同时，甘肃省临泽县人民政府依托“甘肃省凹凸棒石产业技术创新战略联盟”确定了临泽凹凸棒石产业园区建设规划，已建立初级加工和创新发展 2 个园区，设立临泽县凹凸棒石产业发展开放课题，通过举办系列产业发展研讨会和座谈会，确定了高值利用的可行路径和重点研发方向。甘肃凹凸棒石产业发展处于起步阶段，矿物属性不同还不能照搬“盱眙模式”。发展甘肃凹凸棒石产业既要做好顶层设计，还必须脚踏实地。近几年，团队为地方企业提供了非科研人员擅长的保姆式服务；与河西学院联合开设黏土矿物学本科班，开启了基础人才培养的序幕。在政产学研的共同努力下，目前凹凸棒石产业发展已列入甘肃省“十四五”发展规划。

当今世界正面临百年未有之大变局，正处在大变革大调整之中，新一轮科技革命和产业变革正在孕育兴起。“十三五”期间，我国凹凸棒石的创新研发，缩小了与国际先进水平的差距，较好地推动了产业的升级换代。但我国凹凸棒石产业总体还呈粗放型，资源利用率偏低，“十四五”期间，迫切需要解决“高效分级利用、精细加工与制备、高值利用应用示范”的产业全链条关键难题，实现产业示范应用重大突破。

我国凹凸棒石资源主要分布在江苏、安徽和甘肃。2020 年，江苏盱眙产业已进入深度融合、协同创新期，安徽明光产业发展处于政府引领创新发展期，甘肃产业发展处于政府引导起步发展期。如何实现资源所在地“整体布局、信息共享、协同创新、差异发展”一直是团队的期望和梦想。为了推进甘肃和江苏凹凸棒石产业互动，2010 年和 2013 年中国科学院兰州化学物理研究所举办了“2010 甘肃-江苏凹凸棒石应用学术研讨会”和“2013 甘肃-江苏凹凸棒石黏土应用学术研讨会”，通过举办“助推江苏和甘肃凹凸棒石产业发展座谈会”和“2018 凹土产业高峰论坛”，最终促成江苏盱眙、安徽明光和甘肃临泽三地政府共同签订了凹凸棒石产业发展战略合作协议，初步建立了凹凸棒石产业发展信息共享机制。2020 年 11 月，中国科学院兰州化学物理研究所举办了“十四五”凹凸棒石产业发展重点研发方向暨标准研讨会。三方分别介绍了各自凹凸棒石产业发展现状及“十四五”研发方向需求。大家一致认为，在新形势下凹凸棒石产业发展要有新目标，盱眙、明光和临泽三地应针对各自凹凸棒石属性和产业发展的实际现状，务实做好目标清晰的“十四五”发展规划，同时伴随着优质矿物资源的不断减少，应关注混维凹凸棒石黏土矿物的应用研究、绿色工艺研发、凹凸棒石不可替代性应用挖掘以及矿产资源综合利用，提出了“整体布局、学科交叉、对标产业、输出产品”的发展思路。呼吁凹凸棒石人应一起在做大做强产业的道路上执着前行，协同实现凹凸棒石高值利用的梦想。

“十三五”以来，在国家自然科学基金(41601303、21377135 和 21706267)中国科学院 STS 重点项目(QYZX-2016-015、KFJ-STX-QYZD-014 和 KFJ-STX-QYZX-086)、江苏省重大成果转化(BA2016134)、甘肃省科技厅重点研发计划(17YF1WA167)和甘肃省自然科学基金重大项目(18JR4RA001)的支持下，团队发展了有机/无机杂化材料、无机/无机杂化颜

料、超疏水疏油分离材料、霉菌毒素吸附材料、多功能抗菌材料和矿物生物炭等新材料。其中,所研发的凹凸棒石玉米赤霉烯酮和呕吐毒素吸附剂填补了我国高端霉菌毒素吸附剂自主研发和生产的空白,打破了国外产品在此领域的技术和市场垄断。在过程中团队深刻认识到,科研人员要走出实验室,从市场需求中凝练课题,再将研发结果应用于社会,才能实现产学研一体化,真正将论文写在祖国大地上。

2007年出版了第一本有关凹凸棒石专著后,就有了每7年出版一本书的梦想。今年恰逢建党100周年。《凹凸棒石新型功能材料及应用》在全面介绍凹凸棒石研究和应用现状的基础上,重点介绍了作者在凹凸棒石新型功能材料构筑及其应用方面的研究工作,综述了凹凸棒石新型功能材料研究进展,较全面反映了目前凹凸棒石功能材料研究和应用现状。本书可供从事凹凸棒石研究开发科研人员阅读,也可供从事矿物功能材料、复合材料、杂化材料和纳米材料等材料科学与工程领域的科研与技术人员以及大专院校师生参考,以期能为深化凹凸棒石应用研究和加快凹凸棒石的应用开发发挥积极作用。

全书共10章。第1章概论(王爱勤)、第2章凹凸棒石无机杂化颜料(牟斌、王爱勤)、第3章凹凸棒石玛雅蓝颜料(张俊平、王爱勤)、第4章凹凸棒石基超疏水疏油材料(张俊平)、第5章凹凸棒石基抗菌材料(王爱勤、惠爱平)、第6章凹凸棒石霉菌毒素吸附材料(王爱勤、康玉茹)、第7章凹凸棒石稳定 Pickering 乳液构筑多孔材料(朱永峰、王爱勤)、第8章凹凸棒石基炭复合材料(牟斌、王爱勤)、第9章凹凸棒石基其他新型功能材料(王爱勤、王晓雯、卢予沈、王文波)和第10章混维凹凸棒石黏土构筑功能材料(王文波、王爱勤)。

在本书编写过程中,得到了中国地质大学(北京)、中国矿业大学(北京)、兰州大学、南京大学、武汉理工大学、合肥工业大学、南京工业大学、浙江工业大学、西北师范大学、兰州理工大学、兰州交通大学、甘肃农业大学、常州大学、淮阴师范学院、河西学院、中国科学院广州地球化学研究所、中国科学院宁波材料技术与工程研究所和中国科学院广州能源研究所以及中国非金属矿工业协会等单位同行的鼓励和支持。中国科学院兰州化学物理研究所李淑娥博士、张弘博士和杨浩博士等参与了有关文献资料和绘图等工作。在此,向关心和参与本书编写和出版的同仁和同志们表示衷心感谢!此外,在编写过程中,作者参考了公开发表的文献资料,对所引用文献的作者表示诚挚的谢意。

由于凹凸棒石研究涉及的学科领域较多,近年来研究发展速度很快,加之作者的水平及能力有限,本书难免会存在许多不足之处,敬请读者批评指正。

作 者

2021年6月

目 录

序

前言

第 1 章 概论	1
1.1 凹凸棒石概述	6
1.1.1 凹凸棒石命名	6
1.1.2 凹凸棒石晶体结构	7
1.1.3 凹凸棒石黏土分类	11
1.2 凹凸棒石研究概况	13
1.2.1 从论文发表看研究热点	14
1.2.2 从专利申请看应用领域	19
1.2.3 从标准制订看行业规范	22
1.3 凹凸棒石功能材料研究概述	24
1.3.1 从矿物材料到纳米材料	25
1.3.2 从纳米材料到功能材料	32
1.4 混维凹凸棒石黏土高值利用路径	62
1.4.1 混维凹凸棒石特征	62
1.4.2 转白是高值利用的前提	66
1.4.3 混维矿物利用是发展重点	67
1.5 凹凸棒石未来研发趋势	68
1.5.1 从表面改性到结构演化	68
1.5.2 从传统制备到绿色构筑	70
1.5.3 从单一利用到综合利用	76
1.6 凹凸棒石产业发展需求趋势	77
1.6.1 非金属矿功能材料发展趋势	77
1.6.2 凹凸棒石产业发展需求趋势	80
参考文献	82
第 2 章 凹凸棒石无机杂化颜料	99
2.1 引言	99
2.2 铁红/凹凸棒石杂化颜料	100
2.2.1 水热法	102
2.2.2 不同来源凹凸棒石	110
2.2.3 不同黏土矿物比较研究	119
2.2.4 机械力化学法	129

2.3	铋黄/凹凸棒石杂化颜料	133
2.3.1	溶胶-凝胶法	133
2.3.2	化学沉淀法	140
2.3.3	不同黏土矿物比较研究	151
2.3.4	机械力化学法	161
2.3.5	铋黄/凹凸棒石杂化颜料的应用	164
2.4	钴蓝/凹凸棒石杂化颜料	173
2.4.1	共沉淀法	174
2.4.2	不同黏土矿物比较研究	180
2.4.3	机械力化学法	191
2.5	其他凹凸棒石无机杂化颜料	193
2.5.1	镉黄/凹凸棒石杂化颜料	193
2.5.2	钴黑/凹凸棒石杂化颜料	199
	参考文献	202
第3章	凹凸棒石玛雅蓝颜料	222
3.1	引言	222
3.2	凹凸棒石玛雅蓝颜料	223
3.2.1	玛雅蓝颜料制备方法	223
3.2.2	凹凸棒石不可替代性	223
3.2.3	玛雅蓝颜料形成机理	223
3.3	凹凸棒石类玛雅蓝颜料	225
3.3.1	凹凸棒石结构对颜料性能影响	226
3.3.2	研磨参数对颜料性能影响	227
3.3.3	加热温度对颜料性能影响	230
3.3.4	表面改性对颜料性能影响	232
3.4	超疏水和超双疏凹凸棒石类玛雅蓝颜料	237
3.4.1	超疏水凹凸棒石类玛雅蓝颜料	238
3.4.2	超双疏凹凸棒石类玛雅蓝颜料	242
3.4.3	凹凸棒石无机杂化超双疏颜料	249
3.5	溶剂致色凹凸棒石类玛雅蓝颜料	252
3.5.1	颜料组成对其性能的影响	252
3.5.2	研磨参数对颜料性能的影响	254
3.5.3	加热温度对颜料性能的影响	255
3.5.4	颜料的超疏水与自清洁性	256
3.5.5	颜料的变色机理及稳定性	257
3.6	天然色素/凹凸棒石杂化颜料	259
3.6.1	花青素/凹凸棒石杂化颜料	260
3.6.2	甜菜苷/凹凸棒石杂化颜料	267

参考文献	272
第 4 章 凹凸棒石超疏水/超双疏材料	278
4.1 引言	278
4.2 凹凸棒石超疏水材料	278
4.2.1 凹凸棒石@有机硅烷聚合物超疏水涂层	279
4.2.2 凹凸棒石/碳@有机硅烷聚合物超疏水涂层	280
4.2.3 激光打印凹凸棒石@全氟聚硅氧烷超疏水涂层	283
4.2.4 凹凸棒石水性超疏水涂层	284
4.2.5 其他凹凸棒石超疏水涂层	287
4.3 凹凸棒石超双疏材料	288
4.3.1 凹凸棒石@全氟聚硅氧烷超双疏涂层	289
4.3.2 凹凸棒石改性对超双疏涂层性能和结构的影响	292
4.3.3 不同产地凹凸棒石的超双疏涂层	296
4.3.4 凹凸棒石@全氟聚硅氧烷超疏高黏液体涂层	300
4.3.5 凹凸棒石/碳复合材料@全氟聚硅氧烷超双疏涂层	302
4.3.6 磁性凹凸棒石超双疏纳米复合材料	304
4.3.7 凹凸棒石光致变色超双疏涂层	306
4.3.8 其他黏土矿物超双疏涂层	308
参考文献	309
第 5 章 凹凸棒石基抗菌材料	313
5.1 引言	313
5.2 凹凸棒石无机/无机抗菌材料	313
5.2.1 银/凹凸棒石抗菌材料	314
5.2.2 铜/凹凸棒石抗菌材料	318
5.2.3 锌/凹凸棒石抗菌材料	320
5.3 凹凸棒石有机/无机抗菌材料	326
5.3.1 抗生素/凹凸棒石抗菌材料	326
5.3.2 植物精油/凹凸棒石抗菌材料	330
5.3.3 阳离子抗菌剂/凹凸棒石抗菌材料	333
5.3.4 生物高分子/凹凸棒石抗菌材料	335
5.4 凹凸棒石基抗菌材料的应用	336
5.4.1 动物养殖	336
5.4.2 食品包装	341
5.4.3 生物医用	342
5.4.4 日化产品	343
参考文献	344
第 6 章 凹凸棒石霉菌毒素吸附材料	351
6.1 引言	351
6.2 霉菌毒素污染现状和凹凸棒石应用概况	351

6.2.1	霉菌毒素污染现状	351
6.2.2	动物养殖用凹凸棒石功能	353
6.3	凹凸棒石黄曲霉菌毒素吸附剂	355
6.3.1	黏土矿物对黄曲霉菌毒素的吸附	356
6.3.2	凹凸棒石对黄曲霉菌毒素的吸附	357
6.4	凹凸棒石玉米赤霉烯酮吸附剂	359
6.4.1	黏土矿物对玉米赤霉烯酮的吸附	360
6.4.2	传统处理方式凹凸棒石对玉米赤霉烯酮的吸附	362
6.4.3	季铵盐改性凹凸棒石对玉米赤霉烯酮的吸附	363
6.4.4	多功能凹凸棒石玉米赤霉烯酮吸附剂	373
6.5	凹凸棒石呕吐毒素吸附剂	376
6.5.1	黏土矿物对呕吐毒素的吸附	377
6.5.2	复合改性凹凸棒石对呕吐毒素的吸附	378
	参考文献	380
第 7 章	凹凸棒石稳定 Pickering 乳液构筑多孔吸附材料	387
7.1	引言	387
7.2	乳液模板法构筑多孔材料	388
7.2.1	传统乳液模板法构筑多孔材料	388
7.2.2	粒子稳定 Pickering 乳液模板法构筑多孔材料	390
7.2.3	粒子协同表面活性剂稳定 Pickering 乳液模板法构筑多孔材料	390
7.3	黏土矿物稳定 Pickering 乳液	391
7.3.1	蒙脱石稳定 Pickering 乳液	391
7.3.2	高岭石稳定 Pickering 乳液	392
7.3.3	锂皂石稳定 Pickering 乳液	393
7.3.4	埃洛石稳定 Pickering 乳液	394
7.3.5	海泡石稳定 Pickering 乳液	396
7.3.6	凹凸棒石稳定 Pickering 乳液	396
7.4	凹凸棒石稳定乳液构筑多孔材料	399
7.4.1	凹凸棒石协同表面活性剂稳定高内相乳液构筑多孔材料	400
7.4.2	凹凸棒石协同表面活性剂稳定中内相乳液构筑多孔材料	402
7.4.3	凹凸棒石协同壳聚糖稳定中内相乳液构筑多孔材料	406
7.4.4	不同黏土矿物稳定 O/W Pickering 乳液构筑多孔材料	408
7.5	凹凸棒石稳定 Pickering 泡沫模板法构筑多孔材料	413
7.5.1	凹凸棒石合成表面活性剂协同稳定构筑多孔材料	414
7.5.2	凹凸棒石天然表面活性剂协同稳定构筑多孔材料	417
7.6	凹凸棒石稳定乳液/泡沫构筑多孔材料在水处理中的应用	420
7.6.1	重金属吸附	420
7.6.2	稀散金属吸附	422

7.6.3 有机染料和抗生素吸附	424
参考文献	429
第 8 章 凹凸棒石基炭复合材料	437
8.1 引言	437
8.2 小分子有机物为碳源	438
8.2.1 直链有机物	438
8.2.2 杂环有机物	442
8.3 有机高分子为碳源	443
8.3.1 天然高分子	443
8.3.2 合成高分子	447
8.4 生物质废弃物为碳源	447
8.4.1 农业废弃物	448
8.4.2 林业废弃物	448
8.5 食用油脱色废土	448
8.5.1 大豆油为碳源	449
8.5.2 棕榈油为碳源	452
8.5.3 棕榈油为碳源构筑功能凹凸棒石/炭复合材料	456
8.6 其他脱色废土为碳源	470
8.6.1 动物油为碳源	470
8.6.2 废弃火锅油为碳源	473
8.6.3 废机油为碳源	476
8.7 凹凸棒石基炭复合材料应用	479
8.7.1 有机污染物去除	479
8.7.2 重金属离子去除	491
参考文献	493
第 9 章 凹凸棒石基其他新型复合材料	504
9.1 引言	504
9.2 导电材料	504
9.2.1 凹凸棒石/炭导电复合材料	504
9.2.2 凹凸棒石/聚合物导电复合材料	505
9.3 储热材料	506
9.3.1 凹凸棒石基体	506
9.3.2 凹凸棒石复合材料基体	507
9.4 电化学储能材料	509
9.4.1 超级电容器电极材料	509
9.4.2 锂离子电池材料	514
9.5 液晶材料	518
9.5.1 凹凸棒石水相液晶相行为	518
9.5.2 凹凸棒石油相液晶相行为	521

9.6	润滑油/脂材料	522
9.6.1	天然凹凸棒石润滑油/脂添加剂	523
9.6.2	改性凹凸棒石润滑油/脂添加剂	524
9.6.3	凹凸棒石基复合材料润滑油/脂添加剂	527
9.7	组织工程材料	531
9.7.1	凹凸棒石骨修复支架材料	531
9.7.2	凹凸棒石其他组织工程材料	535
9.8	膜分离材料	535
9.8.1	凹凸棒石基无机复合膜	536
9.8.2	凹凸棒石基有机复合膜	538
9.8.3	凹凸棒石复合膜的应用	541
9.9	其他新型功能材料	546
9.9.1	储氢材料	546
9.9.2	催化材料	548
9.9.3	药物缓释材料	551
9.9.4	农药缓释材料	554
9.9.5	肥料缓释材料	556
9.9.6	3D 打印建筑材料	558
9.9.7	CO ₂ 捕捉材料	559
	参考文献	561
第 10 章	混维凹凸棒石黏土构筑功能材料	579
10.1	引言	579
10.2	混维凹凸棒石黏土转白	581
10.2.1	水热过程转白	581
10.2.2	溶剂热过程转白	586
10.2.3	盐酸羟胺溶液转白	591
10.2.4	有机酸液相转白	595
10.2.5	草酸固相转白	605
10.3	转白混维凹凸棒石黏土构筑功能复合材料	609
10.3.1	海藻酸钠/混维凹凸棒石黏土纳米复合膜	609
10.3.2	铜/二氧化硅纳米复合材料	613
10.4	混维凹凸棒石黏土直接构筑功能复合材料	616
10.4.1	混维凹凸棒石黏土构筑多孔硅酸盐吸附剂	616
10.4.2	氯乙酸存在下混维凹凸棒石黏土构筑多孔硅酸盐吸附剂	619
10.4.3	混维凹凸棒石黏土同步转化构筑硅酸盐/碳吸附材料	622
10.5	转白洗溶出金属离子再利用合成 LDH 材料	626
10.5.1	共沉淀-水热法制备 LDH 化合物	626
10.5.2	混合金属氧化物/碳复合材料	628
	参考文献	633