第 49 卷第 10 期
2021 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 10
October，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210097

综 合 评 述

矿物在电化学储能领域的应用研究进展

刘 昊[1]，王晓飞[2]，周 彬[1]，王硕男[2]，廖立兵[2]

(1. 中国地质大学(北京)数理学院，北京 100083；2. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院，非金属矿物与固废资源材料化利用北京市重点实验室，北京 100083)

摘 要：为了能够较为全面地了解矿物在电化学储能领域的研究进展与发展趋势，对该领域的相关研究进行了全面梳理和分类，重点介绍了矿物在二次电池或超级电容器的电极、电解质、隔膜等关键材料中的应用研究进展，并讨论了目前该领域发展存在的问题、挑战及发展趋势，为相关领域的研究人员提供参考。

关键词：矿物；二次电池；超级电容器；电极；电解质；隔膜
中图分类号：P579；TQ152　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)10–2130–14
网络出版时间：2021–09–03



Research Progress on Minerals Application in Electrochemical Energy Storage

LIU Hao[1], *WANG Xiaofei*[2], *ZHOU Bin*[1], *WANG Shuonan*[2], *LIAO Libing*[2]

(1. School of Science, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. School of Materials Science and Technology, Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: This review represented recent work on minerals application in electrochemical energy storage, *i.e.*, the use of minerals in electrodes, electrolytes and separators of secondary batteries or supercapacitors. In addition, the existing problems, challenges and future development in this field were also described.

Keywords: minerals; secondary batteries; supercapacitors; electrode; electrolyte; separator

矿物具有种类多、成本低和环境友好等优势，但目前矿物资源的综合利用主要以粗放、低端利用为主，高值化利用的基础及应用研究亟待加强。以锂离子电池为代表的二次电源已广泛应用于移动电子设备、电动汽车、大规模储能等领域。虽然近年来锂离子电池等高能量储能器件已得到长足发展，但还存在成本高、充放电速度慢等缺点。基于典型矿物的形貌、结构、成分等特点，将其应用于制造电化学储能器件电极材料或电解质等关键材料，有望改善电化学储能器件的能量密度和安全等多方面性能，并显著降低电池成本，同时实现矿物资源的高值化利用。近年来，有关矿物用于二次电源关键材料的报道呈增长之势，但目前该领域的综述却十分缺乏。为了能够较为全面地了解该领域的研究进展与发展趋势，在查阅了大量文献的基础上，将该领域的研究进行了全面梳理和分类。本综述首先介绍矿物资源和材料以及电化学储能材料与器件的基本特点；接下来结合矿物的不同特点，重点介绍典型矿物在二次电池或超级电容器的电极、电解质、隔膜及功能性填料方面的应用研究进展；最后结合当前研究进展，探讨该领域发展存在的问题、挑战及发展趋势。

收稿日期：2021–01–31。　修订日期：2021–03–04。
基金项目：国家自然科学基金项目(41831288, 21875223)；中央高校基本科研业务费(35832020088)。
第一作者：刘 昊(1982—)，男，博士，副教授。
通信作者：廖立兵(1963—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–01–31.　**Revised date:** 2021–03–04.
First author: LIU Hao (1982–), male, Ph. D., Associate Professor.
E-mail: liuhao1398@cugb.edu.cn
Correspondent author: LIAO Libing (1963–), male, Ph. D., Professor.
E-mail: clayl@cugb.edu.cn

1　矿物材料简介

矿物材料有广义和狭义之分[1–2]。狭义矿物材料是指可直接利用其物理、化学性能的天然矿物岩石，或以天然矿物岩石为主要原料加工、制备而成，而且组成、结构、性能和使用效能与天然矿物岩石原料存在直接继承关系的材料[3–4]；广义矿物材料是指以矿物岩石为主要原料加工制备的材料(组分不一定是矿物)，矿物岩石原料包含天然和非天然矿物[3]。矿物按化学成分与晶体结构一般可分为自然元素、硫化物、氧化物及氢氧化物、含氧盐类以及卤化物 5 大类[5]，每一大类下面又按亚类进一步细分，涵盖面极为广泛。利用矿物为主要原料所制备的电极、电解质、隔膜及功能性填料等即可归为矿物材料。需要说明的是，本综述重点介绍天然矿物在储能领域的应用，人工合成的水钠锰矿、水滑石、镁铝尖晶石等矿物不在讨论范围内。所涉及的研究是否属于矿物的应用，主要从以下 2 方面界定：1) 矿物经过提纯或改性后直接用于电化学储能器件关键材料，其组成、结构、性能和使用效能与矿物原料存在直接继承关系。例如，天然石墨、辉钼矿、黄铜矿等用作二次电池电极材料。2) 以矿物为主要原料经过简单加工、制备的可应用于电化学储能器件的关键材料，其组成、结构、性能和使用效能与矿物岩石原料可以不存在直接继承关系。例如，黏土矿物经镁热还原制备硅锂电负极材料。

2　电化学储能器件概述

电化学储能器件是一类可以实现电能与化学能相互转变的装置，主要包括电池与超级电容器(赝电容) 2 大类[6]。由于锂离子电池能量密度较高，无记忆效应，长期以来人们把目光聚焦在锂电技术的创新上，相关产业和学术研究的重要进展也主要集中在锂离子电池领域[7]，同时锂硫电池、钠离子电池、高价离子二次电池及超级电容器近年来也快速发展。在储能机理方面，锂离子电池等二次电池主要是借助充放电过程中电极材料体相发生氧化/还原反应(Faraday 过程)实现能量的存储与释放；而超级电容器主要借助表面吸附/脱附(非 Faraday 过程)或表层氧化/还原反应(Faraday 过程)实现能量的存储与释放[8]。因此，锂离子电池具有更高的能量密度，而超级电容器具有更快充放电速度及超长的循环寿命[6]。在器件构成方面，二者是类似的，主要包括：正极、负极、隔膜、电解质、外壳 5 个关键部分[9]。目前，电化学储能器件正朝着高能量密度、高安全性、低成本及多功能化等方向发展[9]。

3　矿物在二次电池中的应用

目前，矿物主要用作二次电池的电极材料(以负极材料为主)、隔膜或固态电解质等电池关键材料，用作电极或电解液的添加剂也有一些报道。从二次电池的类型来看，目前研究主要集中在锂离子电池相关应用研究上，有少量应用于钠离子电池中，其他二次电池则非常少见。

3.1　负极材料

3.1.1　天然石墨　　石墨是目前主流的锂离子电池负极材料，充电时锂离子嵌入后会形成锂碳层间化合物 LiC_6，其理论容量为 372 mAh/g。天然石墨化学成分为 C，通常可分为晶质和隐晶质石墨。天然石墨负极材料一般采用天然鳞片晶质石墨为原料。相对于人造石墨，天然石墨的容量高，压实密度高，价格更低。但是，由于在充电过程中溶剂分子随锂离子的嵌入会引起石墨层“剥落”的现象，造成首次循环较大的不可逆容量损失和较差的循环性能[10]。因此，需通过对天然石墨进行改性来改善其自身结构缺点，提升电池性能。宋文生等[11]利用热固性酚醛树脂在惰性气氛下包覆天然鳞片石墨，发现其首圈放电容量高于 318 mAh/g，首圈充放电效率均大于 75.5%，最高可达 79.6%，经过 5 圈循环后，比容量均在 300 mAh/g 以上。潘钦敏等[12]将甲基丙烯酸己磺酸锂、丙烯腈与天然石墨混合，得到表面覆有离子聚合物的石墨。包覆可有效防止溶剂化锂离子嵌入后对石墨片层结构的破坏，经过 30 圈的充放电循环后，其比容量约为 325 mAh/g，而未包覆的天然石墨的比容量出现了较大程度的衰减。杨瑞枝等[13]采用“液相浸渍法”将酚醛树脂包裹在天然鳞片石墨表面，并通过热处理获得表面介孔碳层，其小于 0.3 nm 的孔径保证了锂离子的进出，同时又可防止电解液分子的进入，因此可有效抑制充放电过程中石墨片层的剥落。此外，将天然石墨与碳纳米管等碳材料混合制成复合电极[14–16]，也有利于其循环稳定性的提升。

天然石墨也可作为钠离子电池负极材料，可逆容量可达到 150 mAh/g[17–19]。但由于钠离子半径较大，导致在脱钠/嵌钠过程中石墨层发生膨胀或收缩，稳定性较差。

3.1.2　硫化物矿物　　硫化物矿物是指金属或半金属元素与硫阴离子相化合而成的天然化合物，具有

种类多、储量丰富、成本低等优点。辉钼矿(MoS_2)、辉锑矿(Sb_2S_3)、黄铜矿($CuFeS_2$)、闪锌矿(ZnS)等大部分硫化物的化学成分具有电化学活性，可用于制备储能电极材料。

1) 辉钼矿

辉钼矿化学成分为 MoS_2，其中钼原子层与相邻 2 层硫原子层通过共价键结合构成“三明治”层状结构，层与层间以 van der Waals 力结合[20]。但天然辉钼矿含有较多杂质，需要精炼后才能用作负极材料。Jiang 等[21]以辉钼矿原矿为原料，采用破碎–磨矿、浮选、机械剥离和分级工艺相结合的技术路线，制得具有不同粒径的片状 MoS_2，并探讨了该材料作为锂离子电池负极时，粒径对其电化学性能的影响。结果表明，平均粒径为 1 μm 的 MoS_2 电极具有最佳电化学性能。该课题组[22]还发现黏结剂的种类和用量对辉钼矿负极微观结构的稳定性有着重要影响，羧甲基纤维素(CMC)比聚偏氟乙烯(PVDF)更适于作为黏合剂。上述工作为矿物高容量负极的工业化生产提供了一个新的思路。本课题组也以天然辉钼矿和氮掺杂石墨烯简单混合后制成复合电极[23]，并发现短暂微波处理可以显著提升该复合电池的储锂性能。

2) 辉锑矿

辉锑矿化学成分为 Sb_2S_3，晶体结构属于正交(斜方)晶系，具有以(Sb_4S_6)基元连接的层状结构[24]。Sb_2S_3 是一种优秀的钠离子电池负极材料，其理论容量可以达到 946 mAh/g[25]。Deng 等[26]制备了天然辉锑矿和硫掺杂碳层的复合材料，并用作钠离子电池负极，该电极在 0.1 A/g 条件下循环 100 次后还具有较高的可逆容量 455.8 mAh/g，比纯天然辉锑矿具有更好的倍率性能和更优异的循环稳定性。Ge 等[27]将天然辉锑矿经精选后得到纯度较高的 Sb_2S_3，经碳包覆后作为锂离子电池负极，电流密度为 5.0 A/g 时容量可保持在 674 mAh/g 左右；作为钠离子电池负极时，电流密度为 3.0 A/g 时容量仍可保持在 366 mAh/g。ZHAO 等[28]构建了具有分层结构的 Sb_2S_3/Sb/S 掺杂碳层的复合材料。分层界面可促进电子与钠离子的快速转移，改善可逆转化反应，最终显著提高电化学性能。

3) 闪锌矿与黄铜矿

闪锌矿化学成分为 ZnS，属等轴晶系的硫化物矿物。黄铜矿化学成分是 $CuFeS_2$，属四方晶系，晶体结构为闪锌矿型结构的衍生结构，其单位晶胞类似于将 2 个闪锌矿晶胞叠置而成[29]。Zhou 等[30]以天然黄铜矿为原料，通过简单的浮选和酸浸工艺制备了产率高、纯度高(98.6%)的微米级 $CuFeS_2$，作为锂离子电池负极材料具有优良的倍率性能和良好的循环性能。在电流密度为 1.2 A/g 时，初始容量达到 700 mAh/g，经过 1 000 次循环后保持 660 mAh/g，容量保持率高达 94%。Zhang 等[31]通过分离天然黄铜矿，得到不同粒径的 $CuFeS_2$ 并制成锂离子电池负极。结果表明，减小尺寸有利于提高电极的电化学性能。但是，矿物往往颗粒尺寸较大，很难制成纳米电极材料。为此，HAI 等[32]以闪锌矿等矿物为原料，通过微波冲击，在极短的时间内(<1 s)制备了新型纳米矿物/碳复合材料，有效提升了闪锌矿作为储能电极的电化学性能，为利用矿物制备新型纳米材料提供了一种颇有前景的解决方案。

3.1.3 矿物衍生物 作为锂离子电极负极材料，硅的储锂理论比容量高达 4 200 mAh/g，且脱/嵌锂电位较低、元素储量丰富[33]。因此，硅是一种非常有前景的电极材料。而多种矿物中均含有大量硅元素，因此研究人员以含硅矿物为原料制备硅基材料，并将其用作锂离子电池负极材料。另外，其他矿物衍生物电极也有少量报道。

1) 硅藻土、沸石等多孔矿物

硅藻土由硅藻死后沉积在海洋或湖泊中形成，其化学成分以 SiO_2 为主(以 $SiO_2{\cdot}nH_2O$ 的形式存在)，约占硅藻土的 80%(质量分数)以上，并含有少量 Al、Fe 等杂质[34]。Wang 等[35]采用镁热还原法制备多孔硅颗粒，并引入碳化葡萄糖和石墨与多孔硅制备了复合锂离子电池负极材料。由于非晶碳可作为“黏合剂”，将多孔硅和石墨连接起来，构成三维导电网络，有利于提高电极的比容量。因此，在电流密度 0.1 A/g 条件下，经过 300 圈循环时容量仍可保持 938 mAh/g；在 5 A/g 的超高电流密度下拥有 470 mAh/g 的高比容量。林伟国等[36]以镁热还原硅藻土制备了多孔硅材料，并制备了纳米多孔硅/石墨/碳复合微球锂离子电池负极材料。在电流密度为 0.2 A/g 时，首圈循环的可逆容量为 817 mAh/g；经过 100 圈循环后容量保持率 96.7%。Zhang 等[37]将石墨烯与硅藻土制备的多孔硅结合制成锂离子电池负极材料，具有稳定的可逆比容量。综上，利用镁热还原法可从硅藻土中制备出多孔硅颗粒，将其与多种形式的碳材料结合形成三维导电网络构成复合电极，展现出了优异的电化学性能。

天然沸石也可以作为制备硅基材料的原料。沸石是由 TO_4 (T 代表 Al 或 Si)四面体构成的水合晶体，

硅氧四面体和铝氧四面体通过共用氧原子相连[38]。Lin 等[39]采用低温熔融盐工艺还原高硅沸石，制备出晶体 Si 纳米颗粒，将其用作锂离子电池负极材料，在电流密度为 0.5 A/g 时，其可逆比容量约为 2 663 mAh/g；在电流密度为 20 A/g 时，其可逆比容量仍高达 1 613 mAh/g，并具有良好的循环性能。

2) 黏土矿物

黏土矿物是构成岩石和土壤细粒部分(<2 μm)主要组成的矿物，其资源丰富且廉价易得[40]。黏土矿物具有丰富的结构和形貌，可用于制备具有不同微形貌的硅材料[41−43]。中科院广州地球化学研究所何宏平研究团队对黏土矿物制备硅基负极材料展开了深入研究。利用凹凸棒石、蒙脱石与埃洛石为原材料，采用镁热还原法分别制备了零维、二维和三维硅纳米结构。对比发现，作为锂离子电池负极材料，采用蒙脱石制备的二维纳米结构硅电极在充放电过程中体积变化率较小，具有最好的电化学性能。在电流密度 1 A/g 条件下，循环 200 圈后的比容量可达 1 369 mAh/g，容量保持率为 78%。另外，以天然海泡石为原料制备的硅纳米棒(SNRs)[44]具有较大的比表面积(122 m^2/g)和多孔结构，也可缓解充放电过程中硅材料的体积膨胀问题，表现出优良的电化学性能。此外，该团队还以蒙脱石/结晶紫为原料，采用炭化原位合成法制备硅/氮掺杂石墨烯类碳复合材料(Si/NG)[46]，具有较好的倍率性能与循环性能。蛭石、埃洛石等其他黏土矿物也被用来制备硅基负极材料[46−48]。

综上，黏土矿物种类丰富、成本较低，并可通过选择矿物结构制备不同构型的硅材料，是一种较为理想的原料。

3) 其他

黑滑石是对黑色、灰黑色滑石的统称，内含有机质碳是其致黑的主要原因[49]。受此启发，FAN 等[50]从天然黑滑石中获得了类石墨烯的片层状碳材料，并探讨了不同制备条件对其储锂性能的影响机理。研究发现，作为锂离子电池的负极材料，表面具有 F—C 基团的碳电极的储锂比容量较高，但倍率性能降低；经热处理去除表面基团后，碳材料的导电能力提升，因此表现出了高倍率性能和良好的循环性能，远优于商用石墨的电化学性能。

3.2 正极材料

当前利用矿物制备电池电极主要集中在负极材料，仅有少部分文献报道用于制备正极材料。但必须指出的是，电池的正极和负极是相对的，同一种材料既可能作为正极，又可能作为负极，取决于全电池中该电极电势的相对高低。

3.2.1 黄铁矿　　黄铁矿的主要成分为 FeS_2，由 Fe^{2+}和 S^{2-}组成。以黄铁矿为正极材料制备的锂离子电池具有比容量大、价格低廉等优点，其电池电压在 1.5 V 左右，初次放电容量大，可作为一次或二次电池使用。黄铁矿与锂的反应过程较为复杂[51]，但不同来源的黄铁矿电化学性能差别不大[52]，有利于工业生产。黄铁矿在高温下循环稳定性较好，常温下循环稳定性较差[51,53]。另外，在放电过程中，正极材料有较强的氧化性，易与电解液发生反应导致容量急剧衰减[55]，阻止副反应产生，可提升电池的循环稳定性。使用固体电解质可减少黄铁矿副反应的发生，从而可以大幅提升电池的循环稳定性[54]。此外，对黄铁矿进行表面包覆等改性[55−58]，可保护黄铁矿不与电解液进行反应，提高其循环稳定性。另外，黄铁矿也可作为正极材料应用于钠离子电池，相关研究表明其首次放电比容量高达 758 mAh/g，但循环性能较差[59]，还有很大的提升空间。

3.2.2 黄铜矿　　黄铜矿也可用作锂离子电池正极材料。Zhou 等[60]将黄铜矿经过浮选与酸处理后，用作锂离子电池正极材料。在电流密度为 100 mA/g 时，可逆比容量可达 1 300 mAh/g，并且拥有良好的倍率性能和循环稳定性，远优于单质 S 电极的循环稳定性。Gao 等[61]以黄铜矿为原料合成了层状 Na_xMO_2 (M=Cu, Fe, Mn)，可作为钠离子电池正极材料，而且可根据杂质含量的高低合成具有不同结构的电极，具有较好的工业生产前景。

3.2.3 其他矿物　　磷酸铁锂是经典的锂离子电池正极材料，Dong 等[62]利用磁铁矿为唯一铁源，制备出 $LiFePO_4$/C 复合电极。此外，相比于人工合成的石墨与热解石墨，天然石墨作为铝离子电池正极材料具有更好的电化学性能[63]。Kravchyk 等[64]以天然石墨为正极材料，优化后电池整体比容量为 63 Wh/kg，并具有较高的功率密度，具有良好的发展前景。

3.3 固态电解质及隔膜

3.3.1 固态电解质　　基于液态电解质的锂离子电池能量密度已逐步趋于其理论极限，同时存在易燃、易渗漏、易氧化等严重安全问题，已不能满足当前社会的发展需求[65]。固态电解质兼具隔膜和离子传导的功能，可降低或消除液态电解液渗漏、易燃等问题，大大提高电池的安全性能，成为当前锂电学界研究的一个重点。固态电解质一般分为 3 类，即

聚合物固态电解质、无机固态电解质及有机–无机复合固态电解质[67]。聚合物固态电解质灵活性好、与电极相界面能很好兼容，但室温下离子电导率相对较低；无机固态电解质机械强度大，但相界面阻抗大、无韧性。一般认为，有机–无机复合固态电解质可取长补短，综合性能较好，是当前研究的热点[66–67]。

蒙脱石、高岭石、凹凸棒石等黏土矿物在我国分布广，具有储量大、价格低廉[68]、低毒性、筛选工艺简单等优势。而层状结构黏土矿物经过一定改性可为锂离子传输提供通道，可用作电池的固态电解质。另一方面，黏土矿物常被用作聚合物固态电解质的无机骨架或填料[69–70]。因为在黏土矿物、聚合物、锂盐复合体系中，黏土矿物表面负电荷可通过Coulomb力与锂离子相互作用(相当于Lewis碱的角色)，可降低锂离子与聚合物官能团、锂盐阴离子基团的相互作用，提高可迁移的锂离子数目及迁移率，从而增强离子电导率[70]。同时，添加黏土矿物可降低聚合物的结晶度[71]，也有利于其离子电导的增强。此外，添加黏土矿物对复合电解质的机械强度和热稳定性均有一定程度的提升。因此，黏土矿物在固态电解质中有广阔的应用前景。

1) 2:1 型层状黏土矿物

蒙脱石、蛭石都属于 2:1 型膨胀性层状硅酸盐黏土矿物，结构上较为相似。得益于该类黏土矿物层间可交换的阳离子、较大的层间域以及层间水或有机分子对层骨架势垒的屏蔽作用，Li^+、Na^+、Mg^{2+}、Zn^{2+}等多种阳离子均可在层间迁移并具有较强的扩散能力[72–79]，部分黏土矿物的离子室温电导率甚至可达 10^{-3} S/cm，显示出快离子导体特性[78,80]。因此，早在上世纪八九十年代蒙脱石等层状黏土矿物的快离子导体特性就吸引了国内外部分研究者的注意，初步开展了基于黏土矿物的固态电解质的研究[78,81–86]。最近，Lee 等[87]受珠贝母层状结构启发，将蒙脱石剥离后与 DMSO 混合、抽滤，组装出了具有层状结构的复合固态膜，其机械强度和弹性模量分别达到(55.3±4.8) MPa 和(210.2±32.6) kJ/m，室温锂离子电导率达 2×10^{-4} S/cm，耐热温度区间为−100~120 ℃。而且，该复合膜蒙脱石含量较高，整体上毒性较低，可被蠕虫降解。

黏土矿物也可作为聚合物凝胶/固态电解质的无机骨架或填料[88–93]，掺入少量的黏土矿物可以显著提高复合膜的离子电导率，提升电池的循环稳定性。Chen 等[93]对蒙脱石锂化后与双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)、聚四氟乙烯(PTEF)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)等原料通过溶液浇铸、热压工艺制备出了一种插层型复合固态电解质膜，并将其用于锂金属电池。PEC、LiMNT 和 LiTFSI 之间的静电交互作用促使锂离子进入蒙脱石片层通道，缩短了迁移路径，提高了锂离子迁移数。25 °C 时该复合固态电解质的锂离子迁移数、锂离子电导率和电化学窗口分别达到 0.83、3.5×10^{-4} S/cm 和 4.6 V (*vs* Li^+/Li)。Tang 等[92]将单层蛭石与聚环氧乙烷(PEO)和 LiTFSI 按一定配比均匀混合后，通过抽滤得到了具有层状堆积结构的复合固态电解质膜，其热稳定性、机械强度和电化学稳定性均得到提升。另外，对于层状黏土矿物，离子沿着层方向迁移能力远远优于沿垂直层方向的迁移能力[94]，因此具有定向排列的层状黏土矿物复合膜在沿其层方向有望获得更好的离子传输特性。基于此思路，Tang 等[95]将膨胀蛭石剥离，采用垂直温度梯度冷冻技术，并结合 PEO 浇筑工艺，制备出具有定向离子传输通道的复合固态电解质，室温锂离子电导率达 1.89×10^{-4} S/cm，离子迁移数为 0.5。

2) 1:1 型层状黏土矿物

埃洛石、高岭石、累托石为 1:1 型非膨胀性层状硅酸盐黏土矿物。由于层间域有限且层间无可交换离子，锂离子很难在层间移动。但是，基于其表面特性及良好的机械性能，该类黏土矿物可用作聚合物凝胶或固态电解质的无机填料[71,96–99]。Huang 等[98]采用非传统基膜材料细菌纤维素与埃洛石复合，所得隔膜抗拉强度优越，达 84.4 MP，孔隙率、吸液率分别达 83%和 369%，锂离子电导率达 5.13 mS/cm，高于未改性纤维素膜和商业聚丙烯–聚乙烯–聚丙烯膜在液态电解液中的离子电导率。Lin 等[71]将天然埃洛石纳米管与 PEO 和 LiTFSI 混合，通过溶液浇铸法制备复合固态电解质。Zhu 等[99]做了类似工作。此外，高岭石[100]和累托石[101–102]也具有类似的功能属性。

3) 纤维状黏土矿物

海泡石、凹凸棒石是非膨胀性纤维状硅酸盐黏土矿物(链/层状结构)，与聚合物复合可显著增强其机械强度及离子电导率[103–107]。Mejía 等[104]将天然海泡石经有机涂覆后用作填料与 PEO、乙烯纤维素(EC)复合，制成了一种理化性能优异的复合固态电解质。由于该膜机械强度大，可抑制锂枝晶生长，经过多次锂沉积后仍没有明显的锂枝晶生成，电化学稳定窗口达 4.5 V (70 ℃)。Song 等[107]将凹凸棒石作为无机填料与海藻酸钠混合，利用溶液浇铸法制

备出了一种热稳定性、循环稳定性和界面润湿性均优异的复合膜，吸液率可达 420%。由于凹凸棒石和海藻酸钠对土壤无毒害，且海藻酸钠可生物降解，避免了传统隔膜带来的“白色污染”问题。

3.3.2　隔膜涂层材料　　可将黏土矿物涂覆在传统隔膜表层，增强其耐热性、机械性能及电池的循环稳定性。Yang 等[108]将蒙脱石用十八烷基二甲基氯化铵改性后与 PVDF 混合，涂覆在聚丙烯(PP)膜两端，制成了具有多层网格结构的复合膜，其吸液率、离子电导、热稳定性和机械性能均提高。Ahn 等[109]以 PVDF–HFP 共聚物作为黏结剂与蒙脱石混合，并均匀涂布在商业隔膜两端，制成具有蒙脱石无机涂层的复合隔膜，将其用于锂硫电池。由于涂覆的蒙脱石可阻止多硫化物通过，从而抑制穿梭效应。此外，地开石[110]、凹凸棒石[111]也可经改性处理而用作复合隔膜涂层材料。

3.4　其他功能性填料

3.4.1　锂硫电池中硫电极载体　　锂硫电池发展前景广阔，但由于硫电极导电性差、充放电过程中体积变化大以及多硫化合物的穿梭效应等导致其倍率性能和循环性能差，限制了其实际应用。研究表明，使用蒙脱石[112]、埃洛石[113–114]、蛭石[115]、海泡石[116]、硅藻土[117]等矿物作为硫的载体，可吸附多硫化物，抑制电极膨胀，进而提升电极循环稳定性；如对矿物进一步进行碳包覆[118]，可提升导电性，从而改善硫电极的倍率性能。因此，矿物作为载体在锂硫电池中具有良好的发展前景。

3.4.2　电解液添加剂　　随着对二次电池高能量发展的要求，锂金属负极因具有高容量及低电压的优点，近年来重新成为锂电池研究的重点与热点，而如何抑制充放电中锂金属枝晶的形成与生长是实现锂金属负极实用化的最关键一步。Chen 等[119]研究表明，在醚类电解液中添加少量的蒙脱石，吸附到蒙脱石表面的锂离子可以起到调节锂负极表面锂离子浓度的作用，实现锂离子的均匀电沉积，从而有效抑制了锂枝晶的形成与生长。该研究为黏土矿物在高比能二次电池中的应用提供了新思路。

4　矿物在超级电容器中的应用

超级电容器是介于传统电容器与电池之间的一种新型储能器件，其电极材料主要分为 3 种：碳材料、金属氧化物、导电聚合物。矿物应用于超级电容器，大体分为 3 种情况：1) 作为活性材料用于电极；2) 作为模板制备电极材料，主要涉及到具有特殊结构的矿物；3) 作为载体材料用于复合电极，主要涉及到具有特殊结构的矿物。

4.1　电极活性材料

锂离子超级电容器是一种高比能量、高功率的新型电容器，其特点是正极(或负极)材料是有锂离子脱嵌功能的插层电极材料，而另一电极则是双电层储能材料。与锂离子电池类似，天然石墨可以用作锂离子超级电容器的负极材料。Lim 等[120]通过往天然石墨上负载聚丙烯腈后再热处理得到硬碳涂层，提升了锂离子超级电容器的功率密度和循环性能，在 10 000 次循环后容量保持率为 74.6%。此外，天然石墨也可用作锂离子超级电容器正极材料[121–122]。Wang 等[122]以天然石墨为正极，锂化石墨为负极，构造了一种新型的锂离子超级电容器。在功率密度为 0.22~21.00 kW/kg 下，能量密度为 167~233 Wh/kg，具有十分优异的电化学性能。

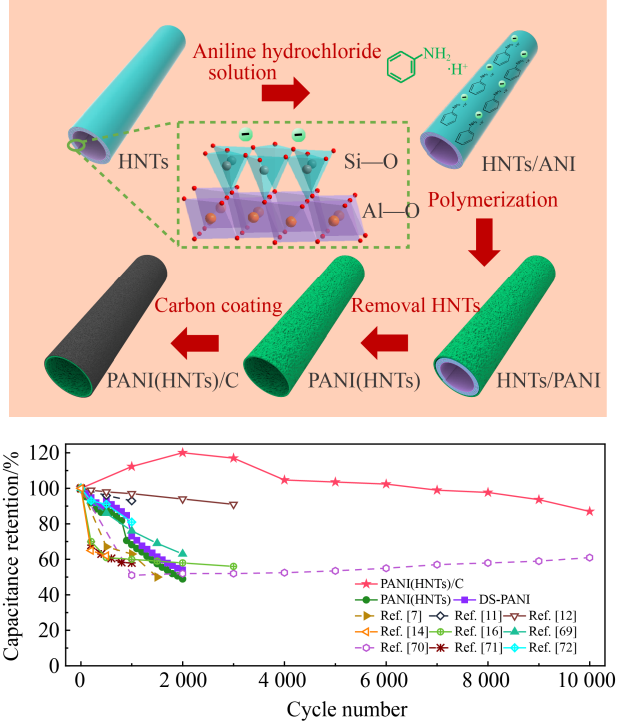
除天然石墨外，其他矿物也有少数用作超级电容器活性材料的报道。例如，铜蓝(CuS)和辉铜矿(Cu_2S)可作为超级电容器电极材料[123–124]。将钛铁矿与金红石球磨成纳米颗粒后，也可作为超级电容器电极材料[125]。对钛铁矿与金红石进行酸处理与热处理后，混合样品的电化学性能明显提升[126]。

4.2　模板材料

蒙脱石、埃洛石、硅藻土等矿物具有特定纳米形貌，常用作模板合成具有特定形貌的碳、导电聚合物等电极材料。目前，已有多种矿物被用作模板来合成多孔碳材料，具体包括：天然沸石[127–129]、凹凸棒石[130–132]、硅藻土[133–134]、纤蛇纹石[135]、埃洛石[136–138]、蒙脱石[139–141]、高岭石[142]及煅烧后的冰洲石[143]等矿物。模板法合成的多孔碳由于具有丰富的孔结构，而具有良好的电化学性能。例如，Zhang 等[142]以高岭石为硬模板，可控合成多孔纳米碳材料，比电容可达 286 F/g，且在 100 A/g 电流密度下，比电容为 85 F/g，有良好的倍率性能。Zhang 等[138]在埃洛石上负载树脂后高温碳化，去除模板后，合成了介孔管状碳材料。在 6 mol/L 的 KOH 电解液中，电流密度 1 A/g 下比电容达到 232 F/g；在电流密度 5 A/g 下循环 5 000 次，容量保留率为 95.3%。此外，对多孔碳进行掺杂等改性处理[129,141]，可进一步提升材料的电化学性能。

导电聚合物是一类常见的超级电容器电极材料，也可利用矿物模板法合成特定形貌的导电聚合物[144–146]。Fan 等[146]以埃洛石为模板合成了管状聚

苯胺(PANI)，经碳包覆后该电极在 1 A/g 的电流密度下具有 654 F/g 的高比电容，并且在 10 000 次循环后比电容仍保持在 87%，具有优异的循环性能(图 1)。



Ref. is reference.

图 1 以埃洛石为模板合成管状 PANI/C 复合电极的流程图与循环稳定性测试图

Fig. 1 Flow chart and cycle stability test diagram for synthesis of tubular PANI/C composite electrode using halloysite as template

金属氧化物也是重要的超级电容器电极材料。Li 等[147]使用硅藻土为模板，合成片状 MnO_2 电极，具有良好的电化学性能。

综上，矿物作为模板有含量丰富、价格低廉等优点，但在去模板的过程中经常需要用到大量酸(如氢氟酸)，是其一大缺点。

4.3 电极载体材料

将活性材料负载在蒙脱石、埃洛石等矿物表面，可以控制活性材料的特定形貌，并且由于矿物结构的稳定性，避免活性材料团聚，可提升材料的比电容及循环稳定性等性能。负载的活性材料主要有碳材料、导电聚合物、金属氧化物、金属硫化物等。例如，碳材料可与高岭土[148]、埃洛石[149–150]、蒙脱石[151]、凹凸棒石[152]等矿物复合后用于超级电容器电极。导电聚合物与蒙脱石[153]、海泡石[154]、埃洛石[155–158]、凹凸棒[159–161]、导电云母[162]等复合后可获得较高的电导率和比电容，性能得到了显著提升。例如，Wu 等[158]制备 PANI/埃洛石纳米复合材料与氧化石墨烯纳米片复合后形成复合薄膜，具有较好的柔性、较强的抗拉强度(351.9 MPa)与超高的导电率(397.0 S/cm)，组成的全固态柔性超级电容器，经过 5 000 次弯曲后容量无衰减。

金属氧化物(或硫化物)电极具有很高的理论比电容，但实际中的比电容远低于理论比电容，可通过与凹凸棒石[163]、埃洛石[164–166]、硅藻土[167–170]、蒙脱石[171]等矿物复合提升其电化学性能。此外，矿物可同时与碳材料、导电聚合物及金属氧化物(硫化物)等材料复合，形成多元复合材料[172–178]，往往具有更加优异的性能。

5 总结与展望

在电化学储能领域应用中，矿物可在多方面发挥独特的作用。该领域属于相对新兴的领域，上述研究进展主要集中在近 10 a 甚至近 5 a 内，并呈现出蓬勃发展之势，取得了一些重要认识及成果，推动了电化学储能领域的发展。同时，该领域还存在一些问题，相关研究有待加强。具体为：

1) 矿物属性的影响及调控研究需加强

矿物物理、化学特性与矿物结构、表/界面等特性息息相关。因此，矿物本身特性可对(复合)电极或电解质的电化学特性产生重要影响。除少数研究外[43–45]，现有研究大多是把矿物作为一种功能材料来应用，关注的主要是电极的电化学特性，对不同矿物的属性、影响及调控的研究关注较少。例如，层状黏土矿物应用于固态电解质的研究中，目前多集中于蒙脱石和蛭石。而蒙皂石族矿物存在丰富的类质同像替代，可产生一系列不同构型的矿物，层电荷密度、位置及八面体层内阳离子种类及空间占位等层骨架结构特征对黏土矿物固体电解质中 Li、Na 等金属阳离子输运特性的影响未见报道。另外，在锂离子电池或超级电容器的复合电极中，矿物载体除了具有支撑活性材料、阻止活性材料团聚的作用外，矿物自身表面/界面特性也可能对复合电极的物理、化学性能产生影响。比如，一般认为，在硫电极中添加黏土矿物可通过其表面与多硫化物的强相互作用，减弱锂硫电池的穿梭效应，提升循环性能[112,179]。但是，黏土矿物层电荷密度、结构以及不同矿物表面与多硫化物的作用强弱及其对锂硫电池电化学特性的影响还有待深入研究。而在复合超级电容器电极中，矿物自身表/界面性质对电极电化

学性能的可能影响并未见讨论。因此，对于基于矿物的电极或电解质，矿物本身属性的影响及调控研究需进一步加强。

2) 储能机制需进一步深入研究

目前，电极材料的电化学反应过程及储能机制研究大都以人工合成材料为对象，不考虑材料中可能含有的其他物质或元素的影响。相较于人工合成的材料，天然矿物成分、结构往往更加复杂，即使经过提纯后也往往含有少量伴生矿物或杂质元素。这些伴生矿物或杂质元素有些不具有电化学活性，如附着于活性材料表面，将会降低电极的比容量及倍率性能；而对于具有电化学活性或催化特性的元素，可能会改变或促进电极的电化学反应进程。因此，对基于矿物的电极材料的电化学反应过程及储能机理需要进行深入研究。另外，矿物表/界面特性可能对电极反应过程产生重要影响。例如，在液态电解液中添加蒙脱石，可以改变锂金属负极附近的锂离子浓度分布，从而影响锂金属沉积的过程[119]。而在电池或电容器复合电极中，添加黏土矿物载体也可改变活性材料附近的锂离子浓度分布，这对复合电极的电化学反应过程及机制将产生何种影响是未知的。因此，基于矿物的(复合)电极材料的储能机理仍需要进一步研究。

3) 应用范围需要进一步拓展

现有研究大都集中在锂离子电池及超级电容器的电极或固态电解质方面。近年来，除锂离子电池及超级电容器外，钠离子电池、镁离子电池、锌离子电池、铝离子电池、钾离子电池、钙离子电池等新型二次电池发展迅速，基于矿物的电极或固态电解质是否可应用于这些新型电池。早年的研究结果表明，蒙脱石、沸石基固态电解质有望用于锌、镁电池[180–182]，近期也有关于硫化物矿物(如辉锑矿)用作钠离子电池电极的报道[27]。因此，矿物在其他新型电池中的应用潜力值得研究和评估。此外，最新研究证实，在液态电解液中添加蒙脱石可显著影响锂金属沉积的过程[119]，这表明在不改变现有电池工艺的基础上，矿物可作为新型液体电解液添加剂提高电池的电化学性能，为矿物在电化学储能领域的应用提供了新的思路。因此，在当前研究的基础上，矿物在电化学储能领域应用可以进一步拓展，并具有广阔发展空间。

4) 建立矿物分级标准，评估矿物产品稳定性

电池等储能器件对产品的一致性有很高的要求，而矿物结构、成分往往较为复杂，不同产地，甚至同一产地的矿物在成分、纯度上存在巨大差别。即使经过提纯后，仍可能在杂质元素等方面存在差别，导致不同产地或不同提纯工艺的矿物电化学性能可能差异较大，降低电池产品的稳定性和一致性。因此，需要加强不同产区、不同加工工艺获得的矿物差异性及其对电池电化学性能影响的研究与评估。在此基础上，针对不同产区、不同加工工艺获得的矿物，建立分级和相应标准，提高最终产品的稳定性和一致性。这是实现矿物材料在电化学储能领域规模化、实用化应用的前提和基础。

总之，该领域当前已经具备了一定的基础和良好的发展潜力，接下来将朝着系统、深入、实用、拓展等方向发展。在未来发展中，需要更加重视矿物学的基础研究，并结合现代显微学、谱学等手段(特别是原位表征及测试手段)及理论模拟手段，系统研究矿物结构、成分等与储能器件的电化学性能的构效关系，进一步深化相关储能或离子传导机理研究。同时，亟需建立不同产地、不同工艺制备的矿物分级标准，评估其作为电化学储能器件的稳定性和一致性，从而推动该领域向实用化发展。

参考文献:

[1] 彭同江. 我国矿物材料的研究现状与发展趋势[J]. 中国矿业, 2005, 14(1): 17–20.
PENG Tongjiang. China Min Mag (in Chinese), 2005, 14(1): 17–20.

[2] 汪灵. 矿物材料学的内涵与特征[J]. 矿物岩石, 2008, 28(3): 1–8.
WANG Ling. Miner Petrol (in Chinese), 2008, 28(3): 1–8.

[3] 廖立兵. 矿物材料的定义与分类[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(5): 1067–1071.
LIAO Libing. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2010, 29(5): 1067–1071.

[4] 廖立兵. 我国矿物功能材料研究的新进展[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(9): 1523–1530.
LIAO Libing. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(9): 1523–1530.

[5] 马鸿文. 工业矿物与岩石[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 1–4.

[6] YOO H D, MARKEVICH E, SALITRA G, et al. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion[J]. Mater Today, 2014, 17(3): 110–121.

[7] LI M, LU J, CHEN Z, et al. 30 years of lithium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2018, 30(33): 1800561.

[8] WINTER M, BRODD R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?[J]. Chem Rev, 2004, 104(10): 4245–4270.

[9] CHOI J W, AURBACH D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities[J]. Nat Rev Mater, 2016, 1(4): 16013.

[10] 孙学亮, 秦秀娟, 卜立敏, 等. 锂离子电池碳负极材料研究进展[J]. 有色金属, 2011, 63(2): 147–151.
SUN Xueliang, QIN Xiujuan, BU Limin, et al. Nonferr Metal (in Chinese), 2011, 63(2):147–151.

[11] 宋文生, 胡成秋, 尚尔超, 等. 酚醛树脂包覆石墨作为锂离子二次

电池炭负极材料的研究[J]. 炭素技术, 2002, 3: 11–15.
SONG Wensheng, HU Chengqiu, SHANG Erchao, et al. Carbon Tech (in Chinese), 2002, 3: 11–15.

[12] 潘钦敏, 郭坤琨, 王玲治, 等. 离子聚合物包覆的锂离子电池炭负极材料[J]. 电池, 2002(S1): 38–40.
PAN Qinmin, GUO Kunkun, WANG Lingzhi, et al. Battery (in Chinese), 2002(S1): 38–40.

[13] 杨瑞枝, 张东煜, 张红波, 等. 树脂炭包覆石墨作为锂离子电池负电极的研究[J]. 无机材料学报, 2000, 4: 711–716.
YANG Ruizhi, ZHANG Dongyu, ZHANG Hongbo, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2000, 4: 711–716.

[14] 邓凌峰, 彭辉艳, 严忠, 等. 碳纳米管/天然石墨复合负极材料的制备与表征[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(4): 1041–1046.
DENG Linfeng, PENG Huiyan, YAN Zhong, et al. J Synth Crystals (in Chinese), 2016, 45(4): 1041–1046.

[15] 郭德超, 曾燮榕, 邓飞, 等. 碳纳米管/微膨石墨复合负极材料的制备及电化学性能研究[J]. 无机材料学报, 2012, 27(10): 1135–1141.
GUO Dechao, ZENG Xierong, DENG Fei, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2012, 27(10): 1135–1141.

[16] SANG-MIN J, JIN M, MASAHARU T, 等. 炭纳米纤维-天然石墨复合材料的制备及其作为锂离子电池阳极材料的电化学性能(英文)[J]. 新型炭材料, 2010, 25(2): 89–96.
SANG-MIN J, JIN M, MASAHARU T, et al. New Carbon Mater (in Chinese), 2010, 25(2): 89–96.

[17] KIM H, HONG J, PARK Y-U, et al. Sodium storage behavior in natural graphite using ether-based electrolyte systems[J]. Adv Funct Mater, 2015, 25(4): 534–541.

[18] 黄剑锋, 王彩薇, 李嘉胤, 等. 钠离子电池碳基负极材料的研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(21): 19–23.
HUANG Jianfeng, WANG Caiwei, LI Jiayin, et al. Mater Rep (in Chinese), 2017, 31(21): 19–23.

[19] 杨绍斌, 董伟, 沈丁, 等. 球磨时间对天然石墨微观结构和可逆储钠性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(4): 1080–1084.
YANG Shaobin, DONG Wei, SHEN Ding, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2016, 35(4): 1080–1084.

[20] 阎鑫, 闫从祥, 赵鹏, 等. 类石墨烯结构二硫化钼纳米片的研究进展[J]. 中国钼业, 2015, 39(5): 48–53.
YAN Xin, YAN Congxiang, ZHAO Peng, et al. China Molybdenum Ind (in Chinese), 2015, 39(5): 48–53.

[21] JIANG F, LI S, GE P, et al. Size-tunable natural mineral-molybdenite for lithium-ion batteries toward: Enhanced storage capacity and quicken ions transferring[J]. Front Chem, 2018, 6: 389.

[22] LI S, TANG H, GE P, et al. Electrochemical investigation of natural ore molybdenite (MoS_2) as a first-hand anode for lithium storages[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(7): 6378–6389.

[23] WANG S, HAI Y, ZHOU B, et al. Improving the electrochemical performance of a natural molybdenite/n-doped graphene composite anode for lithium-ion batteries via short-time microwave irradiation[J]. RSC Adv, 2020, 10(70): 43012–43020.

[24] 谭淼, 张丽娜, 陶虹秀, 等. Sb_2S_3 太阳能电池的研究进展[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(8): 2125–2129.
TAN Miao, ZHANG Lina, TAO Hongxiu, et al. J Synth Crystal (in Chinese), 2016, 45(8): 2125–2129.

[25] HWANG S M, KIM J, KIM Y, et al. Na-ion storage performance of amorphous Sb_2S_3 nanoparticles: Anode for Na-ion batteries and seawater flow batteries[J]. J Mater Chem, 2016, 4(46): 17946–17951.

[26] DENG M, LI S, HONG W, et al. Natural stibnite ore (Sb_2S_3) embedded in sulfur-doped carbon sheets: Enhanced electrochemical properties as anode for sodium ions storage[J]. RSC Adv, 2019, 9(27): 15210–15216.

[27] GE P, ZHANG L, ZHAO W, et al. Interfacial bonding of metal-sulfides with double carbon for improving reversibility of advanced alkali-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(16): 1910599.

[28] ZHAO W, ZHANG L, JIANG F, et al. Engineering metal sulfides with hierarchical interfaces for advanced sodium-ion storage systems[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(10): 5284–5297.

[29] WEN S, DENG J, XIAN Y, et al. Theory analysis and vestigial information of surface relaxation of natural chalcopyrite mineral crystal[J]. T Nonferr Metal Soc, 2013, 23(3): 796–803.

[30] ZHOU J, JIANG F, LI S, et al. $CuFeS_2$ as an anode material with an enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries fabricated from natural ore chalcopyrite[J]. J Solid State Electr, 2019, 23(7): 1991–2000.

[31] ZHANG Y, ZHAO G, LV X, et al. Exploration and size engineering from natural chalcopyrite to high-performance electrode materials for lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2019, 11(6): 6154–6165.

[32] HAI Y, WANG S, LIU H, et al. Nanosized zinc sulfide/reduced graphene oxide composite synthesized from natural bulk sphalerite as good performance anode for lithium-ion batteries[J]. JOM, 2020, 72: 4505–4513.

[33] 潘雨默, 牛峥, 陈祥祯, 等. 锂离子电池硅基负极材料的研究进展[J]. 电池工业, 2019, 23(2): 92–100.
PAN Yumo, NIU Zheng, CHEN Xiangzhen, et al. Chinese Battery Ind (in Chinese), 2019, 23(2): 92–100.

[34] 刘洁, 赵东风. 硅藻土的研究现状及进展[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(5): 104-106+161.
LIU Jie, ZHAO Dongfeng. Environ Sci Manag (in Chinese), 2009, 34(5): 104-106+161.

[35] WANG J, LIU D H, WANG Y Y, et al. Dual-carbon enhanced silicon-based composite as superior anode material for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2016, 307: 738–745.

[36] 林伟国, 孙伟航, 曲宗凯, 等. 锂离子电池负极材料纳米多孔硅/石墨/碳复合微球的制备与性能[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(6): 1216–1221.
LIN Weiguo, SUN Weihang, QU Zongkai, et al. Chem J Chinese U (in Chinese), 2019, 40(6): 1216–1221.

[37] ZHANG Y J, HUA C, ZHAO L W, et al. Si/graphene composite as high-performance anode materials for Li-ion batteries[J]. J Mater Sci-Mater El, 2017, 28(9): 6657–6663.

[38] DAVIS M E, LOBO R F. Zeolite and molecular sieve synthesis[J]. Chem Mater, 1992, 4(4): 756–768.

[39] LIN N, HAN Y, ZHOU J, et al. A low temperature molten salt process for aluminothermic reduction of silicon oxides to crystalline Si for Li-ion batteries[J]. Energy Nviron Sci, 2015, 8(11): 3187–3191.

[40] 严春杰, 刘意, 李珍, 等. 黏土硅酸盐矿物改性技术研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2018, 5:139–142.
YAN Chunjie, LIU Yi, LI Zhen, et al. Conserv Util Min Resour (in Chinese), 2018, 5: 139–142.

[41] RYU J, HONG D, CHOI S, et al. Synthesis of ultrathin Si nanosheets from natural clays for lithium-ion battery anodes[J]. ACS Nano, 2016, 10(2): 2843–2851.

[42] RYU J, HONG D, SHIN M, et al. Multiscale hyperporous silicon flake anodes for high initial coulombic efficiency and cycle stability[J]. ACS

Nano, 2016, 10(11): 10589–10597.

[43] CHEN Q, LIU S, ZHU R, et al. Clay minerals derived nanostructured silicon with various morphology: Controlled synthesis, structural evolution, and enhanced lithium storage properties[J]. J Power Sources, 2018, 405: 61–69.

[44] CHEN Q, ZHU R, LIU S, et al. Self-templating synthesis of silicon nanorods from natural sepiolite for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(15): 6356–6362.

[45] CHEN Q, ZHU R, HE Q, et al. *In-situ* synthesis of silicon flake/nitrogen-doped graphene-like carbon composite from organoclay for high-performance lithium-ion battery anode[J]. Chem Comm, 2019, 55(18): 2644–2647.

[46] HUANG X, CEN D, WEI R, et al. Synthesis of porous Si/C composite nanosheets from vermiculite with a hierarchical structure as a high-performance anode for lithium-ion battery[J]. ACS Appl Mater Inter, 2019, 11(30):26854–26862.

[47] LIU S, ZHANG Q, YANG H, et al. Fabrication of Si nanoparticles@carbon fibers composites from natural nanoclay as an advanced lithium-ion battery flexible anode[J]. Minerals, 2018, 8(5): 180.

[48] SUN L, SU T, XU L, et al. Preparation of uniform Ssi nanoparticles for high-performance Li-ion battery anodes[J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18(3): 1521–1525.

[49] LI C, WANG R, XU H, et al. Interstratification of graphene-like carbon layers within black talc from southeastern China: Implications to sedimentary talc formation[J]. Am Mineral, 2016, 101(7): 1668–1678.

[50] FAN P, LIU H, LIAO L, et al. Excellent electrochemical properties of graphene-like carbon obtained from acid-treating natural black talc as Li-ion battery anode[J]. Electrochim Acta, 2018, 289: 407–414.

[51] FONG R, DAHN J R. Electrochemistry of pyrite-based cathodes for ambient temperature lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1989, 136(11): 3206–3210.

[52] STRAUSS E, ARDEL G, LIVSHITS V. Lithium polymer electrolyte pyrite rechargeable battery: Comparative characterization of natural pyrite from different sources as cathode material[J]. J Power Sources, 2000, 88(2): 206–218.

[53] TOTIR d A, BAE I T, YINYING H, et al. In situ Fe k-edge x-ray absorption fine structure of a pyrite electrode in a Li/polyethylene oxide ($LiClO_4$)/FeS_2 battery environment[J]. J Phys Chem B, 1997, 101: 9751–9756.

[54] GOLODNITSKY D, PELED E. Pyrite as cathode insertion material in rechargeable lithium/composite polymer electrolyte batteries[J]. Electrochimica Acta, 1999, 45(1): 335–350.

[55] MONTORO L A, ROSOLEN J M. Gelatin/DMOS: A new approach to enhancing the performance of a pyrite electrode in a lithium battery[J]. Solid State Ionics, 2003, 159(3/4): 233–240.

[56] STRAUSS E, GOLODNITSKY D, FREEDMAN K, et al. To the electrochemistry of pyrite in Li/solid composite-polymer-electrolyte battery[J]. J Power Sources, 2003, 115(2): 323–331.

[57] ZHAO H, WANG S, FAN L, et al. The modification of natural pyrite and its electrochemical properties in Li/FeS_2 batteries[J]. Funct Mater Lett, 2014, 7(1): 1350069.

[58] 王大刚, 范力仁, 王圣平, 等. 黄铁矿作为锂电池正极材料的电化学性能[J]. 材料导报, 2012, 26(18): 93–96.
WANG Dagang, FAN Liren, WANG Shengping, et al. Mater Rev (in Chinese), 2012, 26(18): 93–96.

[59] KITAJOU A, YAMAGUCHI J, HARA S, et al. Discharge/charge reaction mechanism of a pyrite-type FeS_2 cathode for sodium secondary batteries[J]. J Power Sources, 2014, 247: 391–395.

[60] ZHOU J, LI S, SUN W, et al. Natural chalcopyrite as a sulfur source and its electrochemical performance for lithium–sulfur batteries[J]. Inorg Chem Front, 2019, 6(5): 1217–1227.

[61] GAO X, JIANG F, YANG Y, et al. Chalcopyrite-derived Na_xMO_2 (M=Cu, Fe, Mn) cathode: Tuning impurities for self-doping[J]. Appl Mater Inter, 2020, 12(2): 2432–2444.

[62] DONG J, HE H, HE Q, et al. Cost effective and eco-friendly synthesis of $LiFePO_4$/C cathode material from a natural mineral magnetie[J]. J Mater Sci, 2019, 30: 17128–17136.

[63] XU J H, TURNEY D E, JADHAV A L, et al. Effects of graphite structure and ion transport on the electrochemical properties of rechargeable aluminum–graphite batteries[J]. ACS Appl Energy Mater, 2019, 2(11): 7799–7810.

[64] KRAVCHYK K V, WANG S, PIVETEAU L, et al. Efficient aluminum chloride-natural graphite battery[J]. Chem Mater, 2017, 29(10): 4484–4492.

[65] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. Chem Mater, 2010, 22(3): 587–603.

[66] GUO Y, LI H, ZHAI T. Reviving lithium-metal anodes for next-generation high-energy batteries[J]. Adv Mater, 2017, 29(29): 1700007.

[67] YAO P, YU H, DING Z, et al. Review on polymer-based composite electrolytes for lithium batteries[J]. Front Chem, 2019, 7: 522.

[68] DAS P, MALHO J M, RAHIMI K, et al. Nacre-mimetics with synthetic nanoclays up to ultrahigh aspect ratios[J]. Nat Commun, 2015, 6:5967.

[69] THACKERAY M M, WOLVERTON C, ISAACS E D. Electrical energy storage for transportation-approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2012, 5(7): 7854–7863.

[70] SHUKLA N, THAKUR A K. Ion transport model in exfoliated and intercalated polymer-clay nanocomposites[J]. Solid State Ionics, 2010, 181(19/20): 921–932.

[71] LIN Y, WANG X, LIU J, et al. Natural halloysite nano-clay electrolyte for advanced all-solid-state lithium-sulfur batteries[J]. Nano Energy, 2017, 31: 478–485.

[72] GREATHOUSE J A, CYGAN R T, FREDRICH J T, et al. Molecular dynamics simulation of diffusion and electrical conductivity in montmorillonite interlayers[J]. J Phys Chem C, 2016, 120(3): 1640–1649.

[73] CHURAKOV S V. Mobility of Na and Cs on montmorillonite surface under partially saturated conditions[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(17): 9816–9823.

[74] GLAUS M A, BAEYENS B, BRADBURY M H, et al. Diffusion of 22Na and 85Sr in montmorillonite: Evidence of interlayer diffusion being the dominant pathway at high compaction[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(2): 478–485.

[75] BOURG I C, SPOSITO G, BOURG A C M. Modeling the diffusion of Na^+ in compacted water-saturated Na-bentonite as a function of pore water ionic strength[J]. Appl Geochem, 2008, 23(12): 3635–3641.

[76] SALLES F, BILDSTEIN O, DOUILLARD J M, et al. On the cation dependence of interlamellar and interparticular water and swelling in smectite clays[J]. Langmuir, 2010, 26(7): 5028–5037.

[77] KASAR S, KUMAR S, BAJPAI R K, et al. Diffusion of Na(I), Cs(I), Sr(II) and Eu(III) in smectite rich natural clay[J]. J Environ Radioact,

2016, 151: 218–223.

[78] FAN Y, WU H. A new family of fast ion conductor-montmorillonites[J]. Solid State Ionics, 1997, 93(3): 347–354.

[79] MARAQAH H, LI J, WHITTINGHAM M S. Ion transport in single crystals of the clay-like aluminosilicate, vermiculite[J]. MRS Proceedings, 1990, 210: 351–357.

[80] 朱斌, 王大志, 俞文海. 蒙脱石固体电解质的高价离子导电性[J]. 物理学报, 1988, 8: 1307–1314.
ZHU Bin, WANG Dazhi, YU Wenhai. Acta Phys Sin-Ch Ed (in Chinese), 1988, 8: 1307–1314.

[81] 黄振辉, 苏明迪, 陈立泉, 等. 锂型蒙脱石的离子导电性[J]. 地质科学, 1992(1): 71–77.
HUANG Zhenhui, SU Mingdi, CHEN Liquan, et al. Chinese J Geol (in Chinese), 1992(1): 71–77.

[82] 林枫凉. M 型固体电解质电池(上)[J]. 电池, 1990, 6: 26–29.
LIN Fengliang. Battery (in Chinese), 1990, 6: 26–29.

[83] 林枫凉. M 型固体电解质电池(下)[J]. 电池, 1991, 1: 22–24.
LIN Fengliang. Battery (in Chinese), 1991, 1: 22–24.

[84] 范玉琴, 王守三, 吴浩青. 一种新型快离子导体—锂、钠蒙脱石[J]. 应用化学, 1988, 6: 72–74.
FAN Yuqin, WANG Shousan, WU Haoqing. Chinese J Appl Chem (in Chinese), 1988, 6: 72–74.

[85] GONZáLEZ-ROMáN D, RUIZ-CRUZ M D, POZAS-TORMO R, et al. Ionic conduction in sepiolite[J]. Solid State Ionics, 1993, 61(1): 163–172.

[86] LIN Z X, TIAN S-B, YU H-J, et al. A mineral ionic conductor-saponite[J]. Solid State Ionics, 1991, 47(3): 223–25.

[87] LEE S, HWANG H S, CHO W, et al. Eco-degradable and flexible solid-state ionic conductors by clay-nanoconfined dmso composites[J]. Adv Sustain Syst, 2020, 4(5): 1900134.

[88] NUNES-PEREIRA J, LOPES A C, COSTA C M, et al. Porous membranes of montmorillonite/poly(vinylidene fluoride-trifluorethylene) for Li-ion battery separators[J]. Electroanal, 2012, 24(11): 2147–2156.

[89] FANG C, YANG S, ZHAO X, et al. Electrospun montmorillonite modified poly(vinylidene fluoride) nanocomposite separators for lithium-ion batteries[J]. Mater Res Bull, 2016, 79: 1–7.

[90] DYARTANTI E R, PURWANTO A, WIDIASA I N, et al. Ionic conductivity and cycling stability improvement of PVDF/nano-clay using PVP as polymer electrolyte membranes for $LiFePO_4$ batteries[J]. Membranes, 2018, 8(3): 36.

[91] WANG Y P, GAO X-H, LI H K, et al. Effect of active filler addition on the ionic conductivity of PVDF-PEG polymer electrolyte[J]. J Macromol Sci A, 2009, 46(4): 461–467.

[92] TANG W, TANG S, ZHANG C, et al. Simultaneously enhancing the thermal stability, mechanical modulus, and electrochemical performance of solid polymer electrolytes by incorporating 2D sheets[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(24): 1800866.

[93] CHEN L, LI W, FAN L Z, et al. Intercalated electrolyte with high transference number for dendrite-free solid-state lithium batteries[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(28): 1901047.

[94] HUTCHISON J C, BISSESSUR R, SHRIVER D F. Conductivity anisotropy of polyphosphazene-montmorillonite composite electrolytes[J]. Chem Mater, 1996, 8(8): 1597–1599.

[95] TANG W, TANG S, GUAN X, et al. High-performance solid polymer electrolytes filled with vertically aligned 2D materials[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(16): 1900648.

[96] XU H, LI D N, LIU Y, et al. Preparation of halloysite/polyvinylidene fluoride composite membrane by phase inversion method for lithium ion battery[J]. J Alloys Compd, 2019, 790: 305–315.

[97] WANG H, ZHANG S, ZHU M, et al. Remarkable heat-resistant halloysite nanotube/polyetherimide composite nanofiber membranes for high performance gel polymer electrolyte in lithium ion batteries[J]. J Electroanal Chem, 2018, 808: 303–310.

[98] HUANG C, JI H, GUO B, et al. Composite nanofiber membranes of bacterial cellulose/halloysite nanotubes as lithium ion battery separators[J]. Cellulose, 2019, 26(11): 6669–6681.

[99] ZHU Q, WANG X, MILLER J D. Advanced nanoclay-based nanocomposite solid polymer electrolyte for lithium iron phosphate batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2019, 11(9): 8954–8960.

[100] CHI Q, ZHEN R, WANG X, et al. The role of exfoliated kaolinite on crystallinity, ion conductivity, thermal and mechanical properties of poly(ethylene oxide)/kaolinite composites[J]. Polym Bull, 2017, 74(8): 3089–3108.

[101] CHEN F, MA X, QU X, et al. Structure and properties of an organic rectorite/poly(methyl methacrylate) nanocomposite gel polymer electrolyte by in situ synthesis[J]. J Appl Polym Sci, 2009, 114(5): 2632–2638.

[102] HUANG Y, WANG X, HE X, et al. Gel polymer electrolyte based on poly(methyl methacrylate-maleic anhydride)-poly(ethylene glycol) monomethyl ether and organophilic rectorite clay[J]. Clay Miner, 2010, 45(4): 431–440.

[103] RUIZ-HITZKY E, DARDER M, ALCâNTARA A C S, et al, Recent advances on fibrous clay-based nanocomposites[C]//KALIA S ed. Organic-inorganic hybrid nanomaterials, Switzerland: Springer International Publishing, 2015: 39–86.

[104] MEJIA A, DEVARAJ S, GUZMAN J, et al. Scalable plasticized polymer electrolytes reinforced with surface-modified sepiolite fillers-a feasibility study in lithium metal polymer batteries[J]. J Power Sources, 2016, 306: 772–778.

[105] GONZALEZ F, TIEMBLO P, GARCIA N, et al. High performance polymer/ionic liquid thermoplastic solid electrolyte prepared by solvent free processing for solid state lithium metal batteries[J]. Membranes, 2018, 8(3): 55.

[106] TIAN L, XIONG L, CHEN X, et al. Enhanced electrochemical properties of gel polymer electrolyte with hybrid copolymer of organic palygorskite and methyl methacrylate[J]. Mater, 2018, 11(10): 1814.

[107] SONG Q, LI A, SHI L, et al. Thermally stable, nano-porous and eco-friendly sodium alginate/attapulgite separator for lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Mater, 2019, 22: 48–56.

[108] YANG S, QIN H, LI X, et al. Enhancement of thermal stability and cycling performance of lithium-ion battery at high temperature by nano-ppy/ommt-coated separator[J]. J Nanomater, 2017, 2017: 6948183.

[109] AHN W, LIM S N, LEE D U, et al. Interaction mechanism between a functionalized protective layer and dissolved polysulfide for extended cycle life of lithium sulfur batteries[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(18): 9461–9467.

[110] LIU Y, LI D, XU H, et al. An expanded clay-coated separator with unique microporous structure for enhancing electrochemical performance of rechargeable hybrid aqueous batteries[J]. J Solid State Electr, 2019, 23(1): 215–226.

[111] TIAN L, XIONG L, HUANG C, et al. Gel hybrid copolymer of organic palygorskite and methyl methacrylate electrolyte coated onto

celgard 2325 applied in lithium ion batteries[J]. J Appl Polym Sci, 2019, 136(38): 47970.

[112] CHEN W, LEI T, LV W, et al. Atomic interlamellar ion path in high sulfur content lithium-montmorillonite host enables high-rate and stable lithium-sulfur battery[J]. Adv Mater, 2018, 30: 1804084.

[113] 张勇. 埃洛石改性锂硫电池正极材料的研究[D], 北京：北京化工大学, 2017.
ZHANG Yong. Study on halloysite nanotubes-modified cathode materials for liuthium sulfur batteries (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijig University of Chemical Technology, 2017.

[114] WANG Y, WANG X, YE H, et al. Carbon coated halloysite nanotubes as efficient sulfur host materials for lithium sulfur batteries[J]. Appl Clay Sci, 2019, 179: 105172.

[115] WU F, LV H, CHEN S, et al. Natural vermiculite enables high-performance in lithium-sulfur batteries via electrical double layer effects[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29: 1902820.

[116] PAN J, WU C, CHENG J, et al. Sepiolite-sulfur as a high-capacity, high-rate performance, and low-cost cathode material for lithium-sulfur batteries[J]. J Power Sources, 2015, 293: 527–532.

[117] PARK J W, YOON E, KANG J H, et al. Facile and low-cost fabrication of cathode protection thin layer for durable Li-S batteries[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2019, 19(8): 4643–4646.

[118] XIE Q, ZHENG A, XIE C, et al. Graphene functionalized attapulgite/sulfur composite as cathode of lithium-sulfur batteries for energy storage[J]. Micr Mesopor Mat, 2016, 224: 239–244.

[119] CHEN W, HU Y, LV W, et al. Lithiophilic montmorillonite serves as lithium ion reservoir to facilitate uniform lithium deposition[J]. Nat Commum, 2019, 10(1): 4973.

[120] LIM Y G, PARK J W, PARK M-S, et al. Hard carbon-coated natural graphite electrodes for high-energy and power lithium-ion capacitors[J]. Bull Korean Chem Soc, 2015, 36(1): 150–155.

[121] GAO X, ZHAN C, YU X, et al. A high performance lithium-ion capacitor with both electrodes prepared from sri lanka graphite ore[J]. Materials, 2017, 10(4): 414.

[122] WANG G, OSWALD S, LöFFLER M, et al. Beyond activated carbon: Graphite-cathode-derived Li-ion pseudocapacitors with high energy and high power densities[J]. Adv Mater, 2019, 31(14): 1807712.

[123] STEVIĆ Z, RAJČIĆ-VUJASINOVIĆ M. Chalcocite as a potential material for supercapacitors[J]. J Power Sources, 2006, 160(2): 1511–1517.

[124] RAJČIĆ-VUJASINOVIĆ M, STEVIĆ Z, BUGARINOVIĆ S. Electrochemical characteristics of natural mineral covellite[J]. O J Metal, 2012, 2(3): 60–67.

[125] PHOOHINKONG W, PAVASUPREE S, WANNAGON A, et al. Electrochemical properties of nanopowders derived from ilmenite and leucoxene natural minerals[J]. Ceram Int, 2017, 43: S717–S722.

[126] PHOOHINKONG W, PAVASUPREE S, MEKPRASART W, et al. Synthesis of low-cost titanium dioxide-based heterojunction nanocomposite from natural ilmenite and leucoxene for electrochemical energy storage application[J]. Curr Appl Phys, 2018, 18: S44–S54.

[127] LUO H, ZHANG F, ZHAO X, et al. Preparation of mesoporous carbon materials used in electrochemical capacitor electrode by using natural zeolite template/maltose system[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2014, 25(1): 538–545.

[128] 刘贵阳, 郭俊明, 王宝森. 沸石矿模板制备多孔炭及其电性能研究[J]. 功能材料, 2010, 41(12): 2134–2136.
LIU Guiyang, GUO Junming, WANG Baosen. J Funct Mater (in Chinese), 2010, 41(12): 2134–2136.

[129] ANIA C O, KHOMENKO V, RAYMUNDO-PIñERO E, et al. The large electrochemical capacitance of microporous doped carbon obtained by using a zeolite template[J]. Adv Funct Mater, 2007, 17(11): 1828–1836.

[130] ZHAO X, LUO H, DU K, et al. Application of attapulgite/maltose system on mesoporous carbon material preparation for electrochemical capacitors[J]. J Appl Electrochem, 2014, 44(6): 719–725.

[131] LUO H, CHEN Y, MU B, et al. Preparation and electrochemical performance of attapulgite/citric acid template carbon electrode materials[J]. J Appl Electrochem, 2016, 46(3): 299–307.

[132] LUO H M, YANG Y F, SUN Y X, et al. Preparation of fructose-based attapulgite template carbon materials and their electrochemical performance as supercapacitor electrodes[J]. J Solid State Electrochem, 2015, 19(5): 1491–1500.

[133] 李爱军, 传秀云, 黄杜斌, 等. KOH 活化硅藻土模板炭及其电化学性能研究[J]. 材料研究学报, 2017, 31(5): 321–328.
LI Aijun, CHUAN Xiuyun, HUANG Dubin, et al. Chinese J Mater Res (in Chinese), 2017, 31(5): 321–328.

[134] LE Q J, HUANG M, WANG T, et al. Biotemplate derived three dimensional nitrogen doped graphene@MnO_2 as bifunctional material for supercapacitor and oxygen reduction reaction catalyst[J]. J Colloid Interface Sci, 2019, 544: 155–163.

[135] CAO XI C X Y, LI A J, HUANG D B. Preparation of porous carbons using a chrysotile template and their electrochemical performance as supercapacitor electrodes[J]. New Carbon Mater, 2018, 33(3): 229–236.

[136] LIU G, KANG F, LI B, et al. Characterization of the porous carbon prepared by using halloysite as template and its application to EDLC[J]. J Phys Chem Solids, 2006, 67(5/6): 1186–1189.

[137] ZHANG W, MU B, WANG A. Halloysite nanotubes template-induced fabrication of carbon/manganese dioxide hybrid nanotubes for supercapacitors[J]. Ionics, 2015, 21(8): 2329–2336.

[138] ZHANG L, YU Y, LIU B, et al. Synthesis of mesoporous tubular carbon using natural tubular halloysite as template for supercapacitor[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2018, 29(14): 12187–12194.

[139] FAN X, YU C, YANG J, et al. A layered-nanospace-confinement strategy for the synthesis of two-dimensional porous carbon nanosheets for high-rate performance supercapacitors[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(7): 1401761.

[140] YANG Y, LI A, CAO X, et al. Use of a diatomite template to prepare a MoS_2/amorphous carbon composite and exploration of its electrochemical properties as a supercapacitor[J]. RSC Adv, 2018, 8(62): 35672–35680.

[141] JAVED M S, AHMAD SHAH S S, NAJAM T, et al. Synthesis of mesoporous defective graphene-nanosheets in a space-confined self-assembled nanoreactor: Highly efficient capacitive energy storage[J]. Electrochim Acta, 2019, 305: 517–527.

[142] ZHANG Y, LU L, ZHANG Z, et al. Natural nanomaterial as hard template for scalable synthesizing holey carbon naonsheet/nanotube with in-plane and out-of-plane pores for electrochemical energy storage[J]. Chin Chem Lett, 2018, 29(4): 641–644.

[143] ZHANG M, CHEN K, WANG C, et al. Mineral-templated 3D graphene architectures for energy-efficient electrodes[J]. Small, 2018, 14(22): e1801009.

[144] ZUO S, LIU W, YAO C, et al. Preparation of polyaniline-polypyrrole binary composite nanotube using halloysite as hard-template and its characterization[J]. Chem Eng J, 2013, 228: 1092–1097.

[145] XIE A, TAO F, SUN W, et al. Design and synthesis of graphene/porous polyaniline nanocomposite using attapulgite as template for high-performance supercapacitors[J]. J Electrochem Soc, 2016, 164(2): H70–H77.

[146] FAN P, WANG S, LIU H, et al. Polyaniline nanotube synthesized from natural tubular halloysite template as high performance pseudocapacitive electrode[J]. Electrochim Acta, 2020, 331:135259.

[147] LI K, LIU X, ZHENG T, et al. Tuning MnO_2 to FeOOH replicas with bio-template 3D morphology as electrodes for high performance asymmetric supercapacitors[J]. Chem Eng J, 2019, 370: 136–147.

[148] KANBARA T, YAMAMOTO T, TOKUDA K, et al. Porous and electrically conducting clay-carbon composite as electrode of electric double-layer capacitor[J]. Chem Lett, 1987, 16(11): 2173–2176.

[149] LIU Y, JIANG X, LI B, et al. Halloysite nanotubes@reduced graphene oxide composite for removal of dyes from water and as supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(12): 4264–4269.

[150] GANGANBOINA A B, DUTTA CHOWDHURY A, DOONG R-A. New avenue for appendage of graphene quantum dots on halloysite nanotubes as anode materials for high performance supercapacitors[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(6): 4930–4940.

[151] ZHANG W, REN Z, YING Z, et al. Activated nitrogen-doped porous carbon ensemble on montmorillonite for high-performance supercapacitors[J]. J Alloys Compd, 2018, 743: 44–51.

[152] 刘信东, 应宗荣, 卢建建, 等. 氮掺杂碳包覆凹凸棒石的制备及其电化学性能研究[J]. 电子元件与材料, 2016, 35(1): 68–72.
LIU Xindong, YING Zongrong, LU Jianjian, et al. Electron Compo Mater (in Chinese), 2016, 35(1): 68–72.

[153] 任振波, 应宗荣, 刘信东, 等. 蒙脱土基氮掺杂多孔碳@MnO_2@PANI 三元复合材料的合成及其电化学电容性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(3): 49-51+57.
RENG Zhenbo, YING Zongrong, LIU Xindong, et al. New Chem Mater (in Chinese), 2017, 45(3): 49–51+57.

[154] CHANG Y, LIU Z, FU Z, et al. Preparation and characterization of one-dimensional core–shell sepiolite/polypyrrole nanocomposites and effect of organic modification on the electrochemical properties[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 53(1): 38–47.

[155] WANG F, ZHANG X, MA Y, et al. Synthesis of hnts@pedot composites via in situ chemical oxidative polymerization and their application in electrode materials[J]. Appl Surf Sci, 2018, 427: 1038–1045.

[156] YANG C, LIU P, ZHAO Y. Preparation and characterization of coaxial halloysite/polypyrrole tubular nanocomposites for electrochemical energy storage[J]. Electrochim Acta, 2010, 55(22): 6857–6864.

[157] HUANG H, YAO J, CHEN H, et al. Facile preparation of halloysite/polyaniline nanocomposites via in situ polymerization and layer-by-layer assembly with good supercapacitor performance[J]. J Mater Sci, 2016, 51(8): 4047–4054.

[158] WU C, ZHOU T, DU Y, et al. Strong bioinspired HPA-RGO nanocomposite films via interfacial interactions for flexible supercapacitors[J]. Nano Energy, 2019, 58: 517–527.

[159] 索陇宁, 尚秀丽, 吴海霞, 等. 聚苯胺/凹凸棒石/聚砜复合膜电极的制备及其电化学性能研究[J]. 非金属矿, 2013, 36(4): 43–45.
SUO Longning, SHANG Xiuli, WU Haixia, et al. Non-Metallic Mines (in Chinese), 2013, 36(4): 43–45.

[160] SHAO L, QIU J, LEI L, et al. Properties and structural investigation of one-dimensional SAM-ATP/PANI nanofibers and nanotubes[J]. Synth Met, 2012, 162(24): 2322–2328.

[161] WANG Y, LIU P, YANG C, et al. Improving capacitance performance of attapulgite/polypyrrole composites by introducing rhodamine B[J]. Electrochim Acta, 2013, 89: 422–428.

[162] YANG C, LIU P. Polypyrrole/conductive mica composites: Preparation, characterization, and application in supercapacitor[J]. Synth Met, 2010, 160(7/8): 768–773.

[163] 单玉玉, 翟晨晨, 马臻, 等. 水热法制备凹凸棒黏土-Mn_3O_4 及其电化学性能研究[J]. 淮阴师范学院学报(自然科学版), 2017, 16(2): 142–146.
SHAN Yuyu, ZHAI Chenchen, MA Zhen, et al. J Huaiyin Teach Coll (Nat Sci Ed) (in Chinese), 2017, 16(2): 142–146.

[164] CHAI H, DONG H, WANG Y, et al. Porous $NiCo_2S_4$-halloysite hybrid self-assembled from nanosheets for high-performance asymmetric supercapacitor applications[J]. Appl Surf Sci, 2017, 401: 399–407.

[165] 董红. 钴基硫化物电极材料的制备及其电化学性能研究[D], 乌鲁木齐: 新疆大学, 2017.
DONG Hong. Preparation and electrochemical performance of cobalt-based sulfides as electrode material (in Chinese, dissertation). Wulumuqi: Xinjiang University, 2017.

[166] LIANG J, TAN H, XIAO C, et al. Hydroxyl-riched halloysite clay nanotubes serving as substrate of nio nanosheets for high-performance supercapacitor[J]. J Power Sources, 2015, 285: 210–216.

[167] ZHANG Y X, HUANG M, LI F, et al. One-pot synthesis of hierarchical MnO_2-modified diatomites for electrochemical capacitor electrodes[J]. J Power Sources, 2014, 246: 449–456.

[168] ZHANG Y X, LI F, HUANG M, et al. Hierarchical NiO moss decorated diatomites via facile and templated method for high performance supercapacitors[J]. Mater Lett, 2014, 120: 263–266.

[169] GUO X L, KUANG M, LI F, et al. Engineering of three dimensional (3D) diatom@TiO_2@MnO_2 composites with enhanced supercapacitor performance[J]. Electrochim Acta, 2016, 190: 159–167.

[170] LE Q J, WANG T, TRAN D N H, et al. Morphology-controlled MnO_2 modified silicon diatoms for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(22): 10856–10865.

[171] BADATHALA V, PONNIAH J. MnO_2/Mont K10 composite for high electrochemical capacitive energy storage[J]. Int J Hydrogen Energy, 2016, 41(28): 12183–12193.

[172] ZHANG W, MU B, WANG A. Halloysite nanotubes induced synthesis of carbon/manganese dioxide coaxial tubular nanocomposites as electrode materials for supercapacitors[J]. J Solid State Electrochem, 2015, 19(5): 1257–1263.

[173] MAITI S, PRAMANIK A, CHATTOPADHYAY S, et al. Electrochemical energy storage in montmorillonite k10 clay based composite as supercapacitor using ionic liquid electrolyte[J]. J Colloid Interface Sci, 2016, 464: 73–82.

[174] GANGANBOINA A B, CHOWDHURY A D, DOONG R-a. Nano assembly of N-doped graphene quantum dots anchored Fe_3O_4/halloysite nanotubes for high performance supercapacitor[J]. Electrochim Acta, 2017, 245: 912–923.

[175] WANG Q, LIU X, JU T, et al. Preparation and electrochemical properties of $NiCo_2O_4$ nanorods grown on nickel foam filled by carbon-coated attapulgite for supercapacitors[J]. Mater Res Express, 2019, 6(12): 125524.

[176] 李亚男. 埃洛石纳米管复合材料的制备及其储能性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
LI Yanan. Preparation and supercapacitance characterization of halloysite nanotube composites (in Chinese, dissertation). Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2016.

[177] LI Y, ZHOU J, LIU Y, et al. Hierarchical nickel sulfide coated halloysite nanotubes for efficient energy storage[J]. Electrochim Acta, 2017, 245: 51–58.

[178] ZHOU J, DAI S, LI Y, et al. Earth-abundant nanotubes with layered assembly for battery-type supercapacitors[J]. Chem Eng J, 2018, 350: 835–843.

[179] WU F, LV H, CHEN S, et al. Natural vermiculite enables high-performance in lithium–sulfur battries via electrical double layer effects[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(27): 1902820.

[180] 朱斌, 王文楼, 陈茂春, 等. 蒙脱石和有机物复合固体电解质[J]. 无机材料学报, 1991, 2: 213–218.
ZHU Bin, WANG Wenlou, CHEN Maochun, et al. J Inorgan Mater (in Chinese), 1991, 2: 213–218.

[181] 杨文昭, 马穗升, 麦弓. 锌蒙脱石快离子导体及其固态电池[J]. 广州师院学报(自然科学版), 1995, 2: 69–76.
YANG Wenzhao, MA Suisheng, MAI Gong. J Guangzhou Norm U (Nat Sci Ed) (in Chinese), 1995, 2: 69–76.

[182] 袁望治, 王大志, 朱斌, 等. 镁/沸石/氯化亚铜全固态电池[J]. 无机材料学报, 1987, 1: 82–87.
YUAN Wangzhi, WANG Dazhi, ZHU Bin, et al. J Inorgan Mater (in Chinese), 1987, 1: 82–87.