

埃洛石纳米管功能材料的结构调控及应用

蒋潇宇, 张嘉方, 赵思凯, 沈岩柏

(东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110819)

摘 要: 在目前的国家发展形势下, 传统非金属矿物的高值化利用和高性能矿物功能材料的开发对于非金属矿产业的升级和转型尤为重要。埃洛石纳米管(HNT)是一种具有天然纳米管状结构的硅铝酸盐矿物, 主要用作生产陶瓷和耐火材料。本文首先介绍了 HNT 的基本性质、矿物学特征、产地等情况, 然后基于 HNT 本身的结构特征和表面性质, 阐述了常见的 HNT 结构调控和表面改性方法, 并阐述了其在医药、环境及食品包装等领域的应用及进展, 最后对 HNT 的结构调控和应用前景进行了展望。

关键词: 埃洛石; 纳米管; 功能材料; 结构调控

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3217-13

网络出版时间: 2024-09-02



《非金属矿行业“十四五”发展规划及 2035 年远景目标》中指出, 要重点提升新材料的供给水平, 开发面向各个领域的矿物功能材料。埃洛石纳米管(HNT)是一种 1:1 型二八面体的层状硅铝酸盐黏土矿物, 具有生物相容性好、吸附性强、内外表面电性相异、性质可控等特点, 被广泛用作药物载体、吸附剂、催化剂、防火耐热材料等, 在功能材料、生物产业、新能源、节能环保等战略性新兴产业和领域具有极大的市场应用潜力。特别是 HNT 独特的天然中空管状结构引起了研究者的广泛关注。较大的长径比使得 HNT 具有纤维特性, 这能够提高复合材料的力学性能。相比典型的纤维状矿物材料如硅灰石和纤维水镁石, HNT 具有独特的管内空间, 可装载多种功能性物质, 赋予复合材料不同的性能和功能。同时其内外表面的不同性质为后续应用中有针对性地改性提供了丰富的可能。更重要的是, HNT 具有高生物相容性和低细胞毒性, 保证了其在各个领域的安全使用^[1]。因此, HNT 在材料科学和纳米技术领域引起了越来越多的关注。图 1 统计了 Web of Science 数据库中收录的过去 20 年来与 HNT 相关研究论文数量。从逐年上升的趋势可以看出, 由于

HNT 的独特性质和广泛的应用前景, 未来几年的研究论文数量将会持续增加。

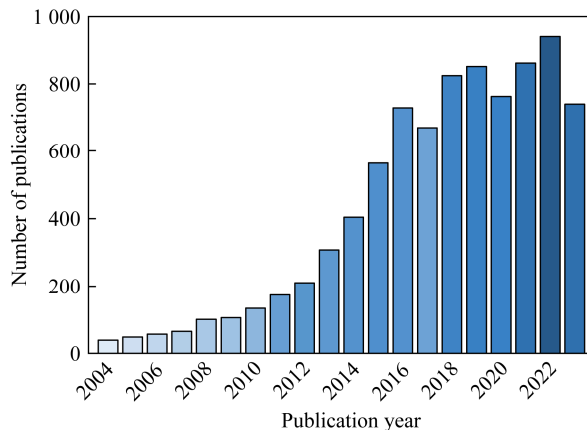


图 1 近 20 年间发表的关于 HNT 研究论文的数量
Fig. 1 Numbers of published papers on HNT in recent two decades

1 HNT 简介

1.1 基本性质

1826 年, Berthier 将 J.J. d'Omalus d'halloy 在比利时 Liège 收集到的一种蜡状物质命名为埃洛石

收稿日期: 2024-02-02。 修订日期: 2024-04-06。

基金项目: 国家自然科学基金(52274255); 中央高校基本科研业务费(N2301003, N2301025); 辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC2202028)。

第一作者: 蒋潇宇(1997—), 女, 博士研究生。

通信作者: 沈岩柏(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-02-02. Revised date: 2024-04-06.

First author: JIANG Xiaoyu (1997—), female, Doctoral candidate.

E-mail: jiangsdlr@163.com

Correspondent author: SHEN Yanbai (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: shenyanbai@mail.neu.edu.cn

(Halloysite)。从那时起直到 1934 年, 埃洛石一直被认为是没有特殊结构或形状的无定形物质^[2]。直至后来, 人们逐渐发现存在不同形式的埃洛石结构, 包括长管、短管、球形、深柱、板状等^[3]。其中, 纳米管形式的埃洛石(HNT), 是研究最为广泛的结构。

纯 HNT 是由 Al、O 和 Si 组成, 原子比例为 1.0:4.6:1.0^[4], 完全水化时化学式为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 也被称为水合埃洛石(Halloysite-10 Å)。此时, HNT 晶体结构的层间距(d_{001})为 10 Å, 其中, 在层间结晶的水分子占据了约 3 Å 的厚度。由于层间水分子的作用力较弱, 其易于脱去且不可逆。受热后, HNT 的层间距从 10.0 Å 坍塌到 7.2 Å 左右, 得到脱水形态的埃洛石

(Halloysite-7 Å)。

HNT 的化学成分与高岭石相似, 而且二者的结构单元层都是由 1 层硅氧四面体(T)和铝氧八面体(O)组成(图 2a~图 2c)。但与一维板状高岭石不同的是, 水分子的存在导致 HNT 上相邻的 1:1 (TO)单位层之间发生晶格不匹配。为了消除结构应力, 1:1 (TO)单位层发生卷曲, 形成二维纳米管状。HNT 的管长通常为 0.2~1.5 μm , 内径为 10~50 nm, 外径为 30~150 nm。成矿和地质条件的差异, 是造成 HNT 原矿产品形貌参数(管长、内/外径、壁厚和长径比)不均匀性的主要原因。由于 1:1 (TO)单位层的卷曲, HNT 表现出独特的内外双表面性能。铝氧八面体隐藏在管腔内, 形成由铝醇基团所组成的管内壁; 而硅氧四面体暴露在管的外部, 形成由硅氧烷基团所

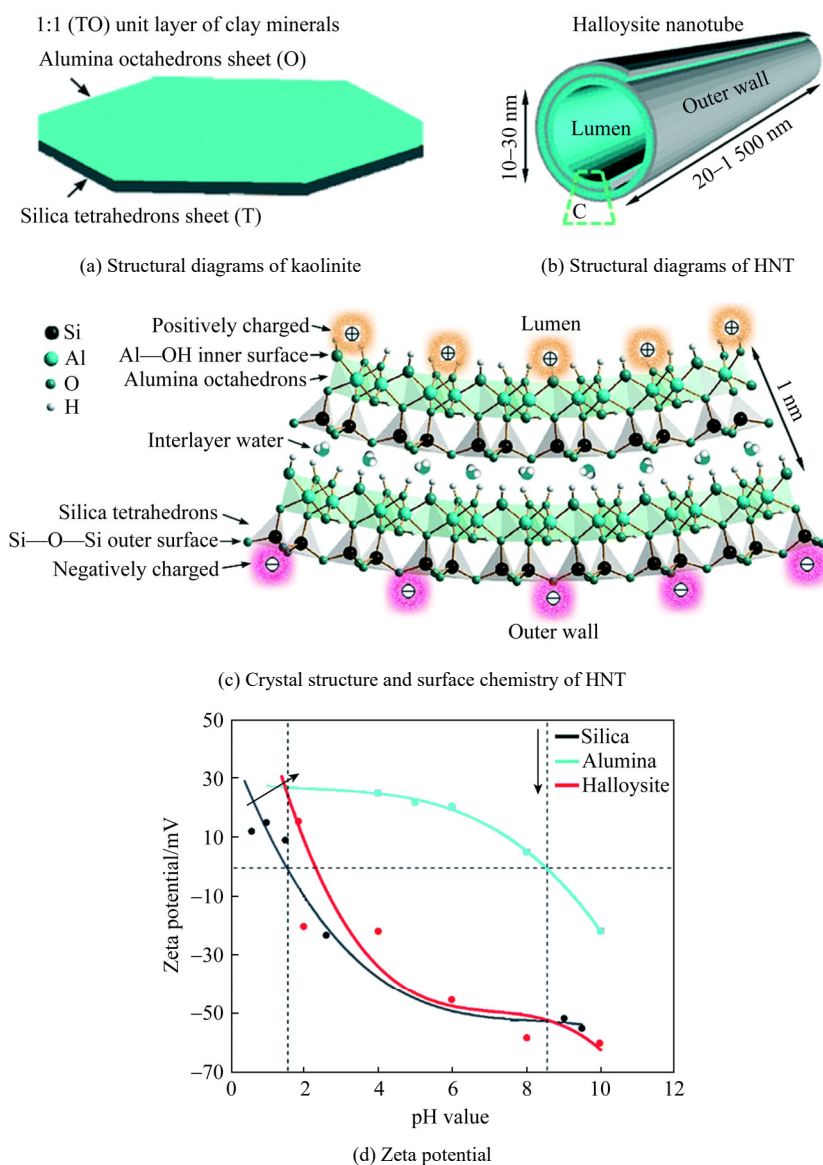


图 2 样品的结构示意图、晶体结构和 Zeta 电位图^[5]

Fig. 2 Structural diagrams, crystal structure and Zeta potential of samples^[5]

组成的外壁。在较宽的 pH 值范围内, HNT 的管内壁带正电, 而管外壁带负电(见图 2d), 这是由于氧化铝和二氧化硅在水介质中以相反的形式电离所导致的^[5]。因此, 带负电的物质可以进入 HNT 的内腔, 而带正电的物质被带负电的外表面吸引。内外表面带电性质的差异常常被用于 HNT 的表面选择性改性。

1.2 成矿及选矿加工

HNT 广泛存在于风化岩石和土壤中, 其成矿的地质环境过程涉及多种类型岩石的蚀变作用。如酸性侵入岩与大量碱性长石缓慢冷却后, 在风化作用或循环热液和大气流体的共同作用下转化为高岭石、HNT 以及其他黏土矿物。成矿模式一般分为埋藏溶蚀成矿作用、风化淋滤作用以及淋滤胶体溶液沉积-重结晶等。

以典型的 HNT 矿床为例, 中国贵州的 HNT 矿床是基于埋藏溶蚀成矿作用所形成的。该矿区的成矿母岩为富黄铁矿高岭石黏土岩, 黄铁矿在风化作用下转变为褐铁矿, 同时产生大量硫酸。酸性溶液向下层的黏土层渗透, 使有序高岭石发生水解, 生成溶胶态的无序埃洛石。酸性含矿液继续向下渗透, 石灰岩受到溶蚀, 使含矿液的 pH 值升高。因此, 埃洛石胶体发生解体, 从溶液中解析出来, 成为 HNT 矿体^[6]。美国犹他州的 HNT 矿床“龙矿”, 其西区的高纯 HNT 矿床位于铁矿床与白云石交界处, 穿过裂隙循环的酸性溶液中的铝和硅在铁蚀变带形成了纯度高达 100% 的 HNT。东区则是热液中的氧化铁在断层和裂缝中的析出所致, 其接触的二长岩被蚀变为高岭石和 HNT^[7]。

纯的 HNT 通常呈白色或淡蓝色。但由于含有不同含量的染色杂质, 其它颜色的 HNT 也很常见。如呈浅棕色、深棕色(针铁矿)和红色(赤铁矿)是因为晶格中的铝在某些情况下被铁部分取代所导致, 而黑色斑块则与颗粒状锰矿物有关^[7]。HNT 矿中常见的杂质有 Fe_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 SO_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 、 MnO 、 P_2O_5 等^[8-9]。目前, 世界上可供选择性开采的高纯 HNT 矿床较少, 大部分 HNT 矿床中存在多种矿石类型。白色的高纯 HNT 通常分布在矿体中部, 含量不高。矿体的顶部和底部则是杂色 HNT 和其他伴生矿物, 不同的矿层之间没有明显的分界线^[10]。HNT 的选矿和提纯工艺与高岭石相似。根据原矿的成矿特征和杂质类型, 一般联合手选和重选、磁选等工艺对 HNT 进行选别, 大致的选矿工艺流程为: 手选, 粉碎, 制浆, 除砂, 分级, 漂白, 干燥。手选主要用于 HNT 原矿的粗选, 以分选出高纯度的

HNT 或剥去矿石表面附着黑黄色杂质和腐殖质等。重选则用于除砂和粗粒杂质, 将原矿用雷蒙磨破碎成一定粒度后, 用水力旋流器和沉淀式离心分级机进行除砂和分级处理。根据杂质的成分和性质, 可以采用酸浸、碱浸、还原法和氧化法等化学方法对 HNT 进行增白和提纯。还原法是采用连二硫酸盐等还原剂在酸性条件下将 3 价铁氧化物还原为可溶性的 2 价铁离子。而氧化法则是利用过氧化氢等氧化剂去除不溶于酸的深色有机质或氧化硫化矿物中的铁。在杂质成分较为复杂的情况下, 还可以采用氧化-还原联合法对 HNT 进行提纯。此外, 磁选、絮凝和浮选也可以用于铁/钛杂质的去除^[11-12]。

1.3 产地

目前, 有大量高品位 HNT 矿床储备的国家主要有美国、土耳其和中国。其中, 美国犹他州的高纯 HNT 矿床“龙矿”, 可开采出纯度高达 100% 的 HNT。该矿区的 HNT 原矿中 Fe_2O_3 和 TiO_2 的含量极低。HNT 的比表面积为 $40\sim 76\text{ m}^2/\text{g}$, 主要形貌为圆管状, 部分呈多边形管状。在土耳其, 所有 HNT 矿床均与中新世 NW Anatolia 火山有密切关联, 通常在侏罗纪石灰岩与安山质火山岩的交界处形成。其中较大的高纯 HNT 矿床“塔班”以层状构造分布于石灰岩和火山岩之间。该矿区 HNT 原矿的管长和管径的尺寸分别在 $0.1\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.04\sim 0.05\text{ }\mu\text{m}$ 之间。在中国, 贵州、云南和湖南等地区有少量的高纯 HNT 矿床。这些 HNT 以圆管和柱状为主, 如贵州大方矿区的 HNT 呈圆柱状, 而云南宜良矿区的 HNT 为多边形棱柱状。贵州的大方矿区能开采出 100% 纯度的细粒 HNT, 其矿床通常形成于石灰岩附近的火山岩中, 呈坑状分布。该地区开采的高纯 HNT 产品中的 Fe_2O_3 和 TiO_2 的含量低, 比表面积约为 $60\text{ m}^2/\text{g}$, 但产量较低, 约每年 2 000 t。美国、中国 and 土耳其的高纯 HNT 矿床具有相似的地质条件, 这些矿床中通常都存在锰和铁矿物, 成矿母岩或围岩为石灰岩和白云岩, 其岩体一般都经历或大或小的断层, 富含铝硅的循环热液在白云石或石灰岩附近沉积, 从而形成 HNT。中国和土耳其的高纯 HNT 矿床的规模较小, 多呈块状或条带状构造分布。而美国“龙矿”的矿体规模较大, 这与其邻近大规模的铁矿矿床以及碳酸盐的交代作用有关^[7]。

此外, 新西兰、阿根廷、澳大利亚、巴西、墨西哥、波兰、韩国、泰国等国家也有较为丰富的 HNT 黏土矿混合矿床储备^[7]。在中国, 最早发现的 HNT 矿床位于贵州、云南、四川 3 省交界处^[8]。贵州及

川南地区是全球唯一的连片 HNT 产区, 目前有近 300 个产地, 其中探明的矿床有 46 处, 探明储量近 200 万 t。然而, 云南地区的 HNT 矿床规模较小, 且原矿中的高纯 HNT 可能只占 10%~15%。苏州高岭土矿是我国最大的高岭土生产基地, 年产量约为 10 万 t, 包括阳西、阳东和观山 3 大矿区。这些矿区的主要矿物为 HNT 和高岭石, 矿体的上部以 HNT 和高岭石为主, 而中下部则主要为 HNT^[13]。湖南省常宁、界牌和醴陵的高岭土矿区, 主要矿物组成是 HNT 和高岭石, 年产能约为 10 万 t。福建省龙岩东宫下矿区的主要矿物为高岭石和 HNT, 其总探明原矿储量近 5 000 万 t, 总年产能为 60 万 t^[14]。此外, 在中国沿海和内陆省份, 如湖南辰溪、福建明溪、江西萍乡、西藏等各种地质环境中都有发现 HNT 矿床^[15–18]。

2 HNT 的结构调控

天然 HNT 因具有独特的结构和性质而受到广泛关注。但 HNT 原矿也存在一些缺点, 例如比表面积小、尺寸不均匀以及容易形成表面氢键导致团聚等。因此, 为了拓宽 HNT 的应用范围, 提高其性能以适应不同领域的需求, 对 HNT 进行结构调控和表面修饰已成为一个重要的研究领域。

2.1 结构调控

对于 HNT 结构的调控方法, 目前有热处理、酸碱刻蚀以及超声波处理等几种主要方法。热处理可以改变 HNT 的表面性质和晶体结构; 酸/碱刻蚀是通过 HNT 管壁上的铝/硅进行蚀刻, 从而改变 HNT 的管径大小、表面形貌以及化学组成; 而超声波处理则是通过物理破碎的方式来调控 HNT 的长度。这些方法的应用能够对 HNT 的管腔结构实现精准的调控。

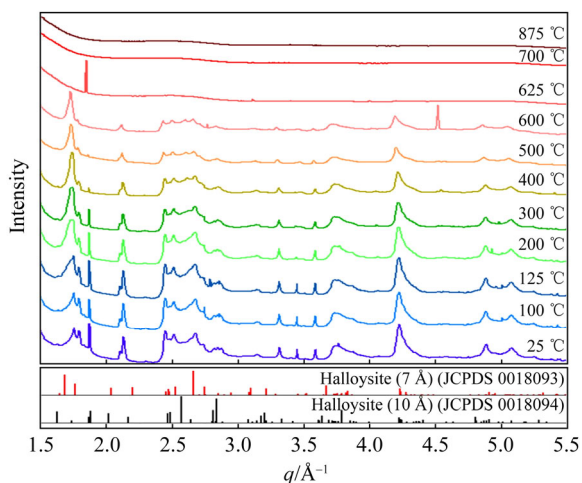
大量研究证明, HNT 在高温会发生晶相和结构的转变(见图 3a)^[19–21]。Yuan 等^[19]研究了 HNT 在不同焙烧温度下的结构和形貌变化。结果表明, 在焙烧温度低于 400 °C 时, HNT 上主要发生层间/吸附水的脱除, 其形貌并无明显改变。当焙烧温度超过 450 °C 时, HNT 发生脱羟基和相偏析, 形成无定形的 SiO₂ 和 Al₂O₃。透射电子显微镜(TEM)照片中观察到其表面出现麻点, 且随着温度的升高, 麻点变得愈加明显, 也说明结构变得更加紊乱, 但此时仍呈现管状结构。当焙烧温度超过 1 000 °C 时, HNT 的管状结构遭到破坏, TEM 照片中能观察到管端部的闭合和管结构的坍塌, 而 X 射线衍射分析(XRD)

和选区电子衍射(SAED)谱的结果证实了 γ -Al₂O₃ 物相的形成。在焙烧温度 1 200 °C 时, HNT 转变为莫来石, 其原本的管状结构几乎完全被破坏, 形成类似实心棒状的结构, 其中可见少量条带状空隙, 这可能是由于管状结构的快速倒塌所造成的。

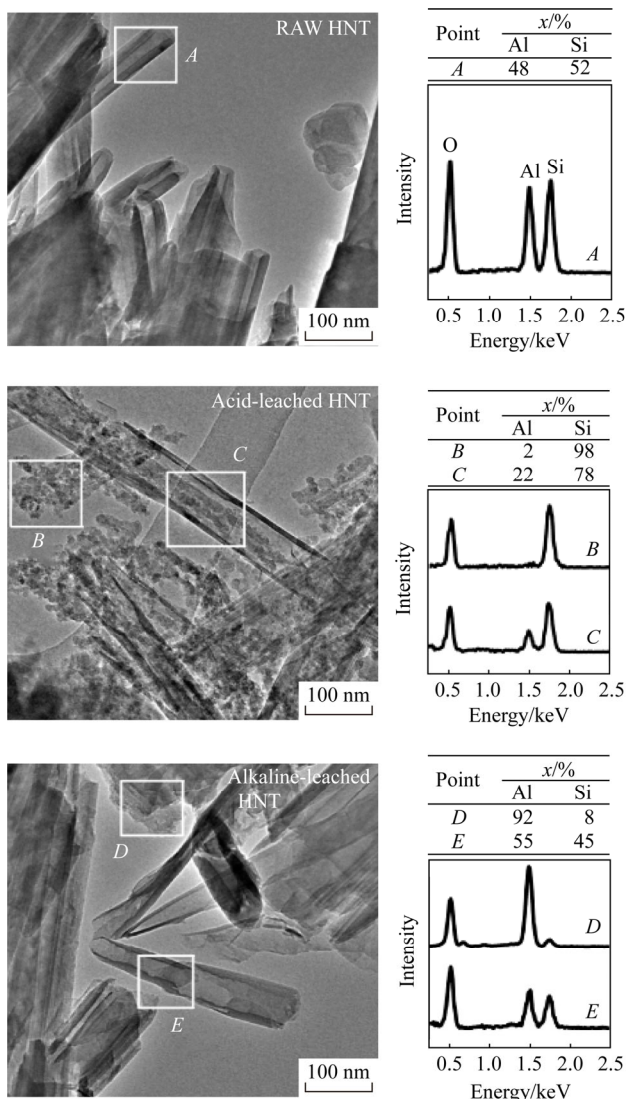
HNT 的管壁由铝氧八面体和硅氧四面体构成, 它们分别对酸和碱具有高反应活性。酸会优先攻击管内的铝氧八面体结构, 使铝离子溶出, 在原位形成无定形的球状二氧化硅。而碱则优先攻击硅氧四面体结构, 导致硅优先溶出, 形成氢氧化铝纳米片^[22]。在与酸或碱发生反应时, HNT 均优先从管内壁发生解离(见图 3b)。为了研究不同铝溶出量对 HNT 结构的影响, Abdullayev 等^[23]在不同的酸浸条件下对 HNT 结构进行了考察。当 HNT 上铝的浸出量为 20% 和 65% 时, 其管内径由初始的 10.0 nm 分别增大至 21.5 nm 和 36.3 nm, 而管外径维持不变。随着铝的溶出, HNT 管壁上出现大量细密的孔洞, HNT 的比表面积也因此增大。在铝浸出量为 80% 时, HNT 的比表面积达到最大值 250 m²/g。当铝被完全浸出时, HNT 的管腔消失, 形成类似纳米棒的结构。因此, 通过浸出 HNT 管壁的离子, 可以达到降低壁厚、增大管径和提升比表面积的目的, 但浸出程度过高则会导致 HNT 的管结构坍塌。

HNT 在高温焙烧时会发生相偏析, 生成 Al₂O₃ 和无定形 SiO₂。一些研究发现, 对相偏析状态的 HNT 进行浸出时, 可以更彻底地去除 HNT 结构中的铝或硅^[20, 24]。Deng 等^[25]将 HNT 在 800 °C 预先焙烧 3 h 后, 发现酸浸 2 h 几乎能去除 HNT 上全部的 Al。此时, 材料的比表面积可达到 472 m²/g, 且还能保留管状结构。在此基础上, Shu 等^[26]使用预先焙烧、碱刻蚀和酸刻蚀 3 步连续工艺处理 HNT, 成功制备出富羟基介孔二氧化硅纳米管。高温形成的无定形 Si—O—Al 网格在碱刻蚀后形成无定形富羟基硅酸铝钠相, 随后 Al—O 和 Na—O 被酸选择性浸出, 并在二氧化硅骨架内原位形成介孔, 优化后的纳米管比表面积可达 608 m²/g。在已报道的研究工作中, 采用预先焙烧和酸浸、碱浸结合的方式, 能在保留 HNT 的管状结构的同时最大限度地增大其比表面积, 这对某些依赖 HNT 的比表面积和管腔体积的应用非常有利。但在焙烧处理和酸碱浸出后, HNT 的表面性质也发生了较大变化, 这可能为内外表面的选择性改性带来干扰。

HNT 原矿的形貌参数通常是不均匀的, 其管长为 0.2~1.5 μ m, 管径为 30~150 nm^[15]。这种不均匀



(a) XRD patterns of HNT treated at different temperatures



x is mole fraction.

(b) HRTEM images and EDX spectra

图 3 不同处理条件下的 HNT 的 XRD 谱^[27]、HRTEM 照片和 EDX 谱^[22]Fig. 3 XRD patterns^[27], HRTEM images and EDX spectra^[22] of HNT treated at different conditions

性给数学模型和相关理论的建立带来了极大困难,而且不利于复合材料性能的稳定。为了得到大小均匀和长度可控的 HNT, Rong 等^[28]结合了超声粉碎和单一黏度离心工艺处理 HNT 原矿。采用超声波对 HNT 原矿进行分散和剪切,通过调节超声处理的时间或功率,可以将 HNT 的长度控制在 140~240 nm 范围内,再通过两步均匀黏度离心对 HNT 进行分级。这种方法能够分离出具有特定长度范围的 HNT,可用于生产尺寸分布窄和长度可控的 HNT。

2.2 表面改性

表面改性是指将官能团引入 HNT 的表面,一般通过物理改性(利用范德华力、氢键或静电吸引将改性剂包裹到 HNT 上)或化学改性(将改性剂共价连接到 HNT 上)来实现。HNT 有多个性质各异的表面可用于改性,包括内表面、层间表面和外表面。针对特定的表面改性可以调控 HNT 的物理性质(溶解性、分散性、亲疏水性等)和化学性质(反应性、生物毒性等),以改善 HNT 的性能,使其更适合特定的应用领域。

硅烷化是用于 HNT 内表面和外表面改性最广泛的方法,它通过硅烷偶联剂与 HNT 表面羟基的直接缩合来实现。常见的硅烷偶联剂如 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)^[29]、3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷(AEAPTMS)^[30]等。理论上, HNT 表面能够参与硅烷化的羟基有 5 种: 1) 内表面的 Al—OH 基团; 2) 管两端和边缘的 Al—OH/Si—OH 基团; 3) 外表面硅氧烷缺陷处的 Si—OH 基团; 4) 层间的 Al—OH 基团; 5) 硅氧四面体和铝氧八面体夹层内的 OH 基团。由于后 2 种羟基被限制在狭窄的层间,大分子硅烷无法进入,因此 HNT 的硅烷化主要通过前 3 种羟基来实现^[31]。接枝不同结构的硅烷偶联剂可以实现 HNT 表面上锚定特定的官能团^[32-33]。除此之外,硅烷化还能增加 HNT 的疏水性和相容性,但也容易导致 HNT 的团聚^[11]。

静电组装利用 HNT 的表面电性与带有相反电荷的物质之间的静电吸引力,实现对目标物质的负载,可用于在 HNT 表面引入各种官能团或物质。HNT 的内外表面在较宽的 pH 值范围内呈现相反的电性,针对这 2 个表面的性质差异可以进行选择性改性。例如,在 pH=2~8 时, HNT 的外表面荷负电,可以通过吸附特定的阳离子来改变外表面的性质,而带正电的内表面则能够吸附阴离子。但内表面的静电组装时常需要辅以真空灌注的手段,以促进溶质在 HNT 管内的扩散和阴离子的吸附^[34]。

HNT 的外表面主要由硅氧烷构成, 其化学活性较低, 通常不能直接与有机化合物接枝。相比之下, HNT 的内表面由铝醇构成, 具有较高的化学活性, 能够与许多有机化合物形成稳定的化学键。例如, 使用十八烷基磷酸可以在 HNT 内壁表面形成 Al—O—P 键, 形成管内疏水管外亲水的结构^[35]。离子液体 1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑可以通过铝醇和醇之间的缩合反应, 形成稳定的 Al—O—C 键, 使 HNT 内表面获得特定的功能基团^[36]。此外, 多巴胺衍生物也能与 HNT 内表面的氧化铝形成共价键, 从而选择性地接枝在 HNT 内表面^[37]。尽管在 HNT 内表面进行接枝可以提高其功能性, 但同时也会牺牲 HNT 的管容积和孔隙率。

由于 HNT 的层间距较小, 层间表面的 Al—OH 基团被相邻层的强氢键阻挡, 因此难以与大分子的硅烷直接反应。插层法可以在不破坏 HNT 层间结构的情况下将有机物或无机物嵌入其层间空间, 从而扩大 HNT 层间距或在层间表面负载功能物质。目前已有多种插层剂被报道用于 HNT 的插层, 如乙酸盐^[38]、二甲基亚砷(DMSO)^[39]、甲基酰胺^[40]、苯胺^[41]、联氨^[42]等。一般来说, 具有高偶极矩且易形成强氢键的极性有机分子更容易插入到 HNT 的层状结构中^[43]。以乙酸盐和 DMSO 为例, 乙酸盐分子大小为 2.5 Å (远小于 HNT 层间距 7.2 Å 或 10.0 Å), 且拥有很强的偶极性。在电场的存在下, 它很容易插入到 HNT 的层状结构中。乙酸钾、乙酸钠、乙酸铵和乙酸铅分别可将 HNT 的层间距增至 14.0、10.1、13.9 Å 和 13.1 Å^[38]。层间距的不同是由于乙酸离子的平行或垂直取向所导致的^[44]。DMSO 的分子大小为 3.9 Å, 偶极矩为 3.96 C·m, 它可以通过 S=O 基团与 HNT 内表面的羟基形成新的氢键, 插层后 HNT 的层间距可增加到 11.2 Å^[39]。此外, 对于某些不能直接插入 HNT 层间的分子, 可通过预先插入有机前驱体, 再进行取代反应来实现对 HNT 层间空间的修饰。例如, 丙烯酰胺和硬脂酸虽然不能直接插层到 HNT 中, 但在以乙酸钾和 DMSO 作为前驱体的情况下, 可以成功地嵌入到 HNT 的层间^[43, 45]。

3 HNT 及其复合材料的应用

HNT 作为一种新型非金属矿物材料, 具有多种优异性质, 如长径比大、吸附性好、生物兼容性好、廉价易得、来源广泛等。基于这些特性, HNT 及其复合材料被广泛用于药物载体、吸附催化、食品包装、隔热防火等领域。其独特的结构和表面性质为

HNT 提供了广阔的改性空间和功能化方向, 为其高值化利用奠定了应用基础。

3.1 药物载体

目前, 将 HNT 用于功能性纳米级容器的研究越来越多, 其在生物医学应用中的需求也在不断增长。HNT 具有完美的纳米管结构, 可以作为承载药物的天然容器。药物分子能被捕获和储存在其管内空间, 并在特定的环境下以设计的速度从端部释放出来。体外和体内的毒性评估结果表明, HNT 具有优异的生物相容性, 对多种细胞类型、模式生物和酵母细胞的细胞毒性极低甚至无毒^[46]。而且, HNT 的小尺寸使其能被巨噬细胞所捕获而排出体外^[47], 这为其作为药物载体的应用提供了研究基础。

研究表明, 将药物负载在 HNT 管内是控制药物缓释的有效手段^[48–50], 其药物释放时间比药物单独或在其他载体中可延长 30~100 倍^[51]。药物缓释是指通过控制药物在体内的释放速率和时间, 将血药浓度维持在一定范围内, 这有助于减少药物剂量和提高药物疗效^[52]。Price 等^[53]在 2001 年首次将 HNT 应用于纳米级药物的封装和缓释研究中, 发现盐酸土霉素、呋喃并色酮、烟酰胺腺嘌呤二核苷酸可以通过减压灌注法成功装载到 HNT 的内腔中, 并实现在溶液中的缓慢释放。HNT 的管内容积是影响化合物的装载量和缓释时间的主要因素。Yendluri 等^[49]将负载在 HNT 管内的硝苯地平 and 胶囊形式的硝苯地平进行了对比分析, 药物在模拟胃液和肠液中的释放动力学结果表明, 硝苯地平胶囊的释药时间短于 1 h, 而负载在 HNT 管内的形式可以将硝苯地平的释放时间延长至 20 h, 可以达到与市售缓释片相当的药物缓释效果。而且, 与市售缓释片相比, HNT 负载药物具有用量更少、不需要任何额外涂层等优势。而且, 通过在 HNT 表面添加聚合物层, 还可以进一步减缓药物的释放速率^[32]。

药物递送是指将药物运送或释放到目标部位以进行精准治疗, 一般通过对特定刺激信号的响应来实现^[50]。以常见的癌症治疗手段化疗为例, 这种非靶向治疗会造成严重的副作用, 频繁给药还会增加肿瘤细胞的耐药性。因此, 将刺激性药物或有毒药物封装在 HNT 管内, 在特定作用部位精准释放, 对于降低药物的副作用和提高治疗效果具有重要意义。根据目标部位的环境和刺激信号的特征, 可以分为 pH 值响应型、光响应型、热响应型等药物控释系统。例如, Hemmatpour 等^[54]在 HNT 表面接枝聚(N,N-甲基丙烯酸二甲氨基乙酯), 合成出一种 pH 值

响应型药物载体, 用于抗癌药物阿霉素的递送。载药与释放研究结果表明, 在 $\text{pH}=7.4$ 的条件下, 阿霉素的 24 h 释放量低于 10%; 而在 $\text{pH}=5.5$ 的条件下, 阿霉素的 30 min 和 24 h 释放量分别为 13% 和 48%, 说明该药物控释系统能够实现在特定 pH 值下的精准释放, 具有将高毒性药物分子递送到酸性靶点的应用潜力。叶静静^[55]将十二烷酸(LA)、十八烷酸(SA)、吡啶菁绿(ICG)和抗菌药物利福平封装在 HNT 管内, 制备出一种近红外光响应型药物控释系统。在近红外光的照射下, ICG 将光能转化为热能, HNT 的腔内 LA/SA/利福平混合物吸收热量后由固相转为液相, 利福平因此被释放出来, 实现对特定部位的靶向治疗。

3.2 吸附材料

吸附剂在环境污染修复和微量组分富集中发挥着重要作用。作为典型的黏土矿物, HNT 来源广泛, 成本低廉, 拥有高活性表面和较大比表面积, 这些特质使其被广泛用于环境治理。已有文献报道, HNT 可以用于各种物质的吸附, 如刚果红^[56]、亚甲基蓝^[57-58]、氨氮^[59]、 Th(IV) 、 U(VI) ^[60]等。为了研究不同产地 HNT 的吸附特性差异, 李艳等^[61]研究了产自山西临汾、四川广元和湖北丹江口的 HNT 对阳离子型染料亚甲基蓝(MB)和阴离子型染料酸性橙 II(AO II)的吸附特性, 发现不同产地的 HNT 在结构和表面特性上存在差异, 其吸附能力也略有不同。天然 HNT 对 MB 的最大吸附量约为 90 mg/g, 而对 AO II 的最大吸附量仅为 15 mg/g, 这可能是由于 HNT 在中性溶液中带负电荷, 故而对阳离子化合物表现出更高的吸附亲和力。Filice 等^[62]比较了 HNT 对 MB 和甲基橙(MO)的吸附特性, 也得出了类似的结论, 说明 HNT 的表面电性、比表面积和孔道结构是影响其吸附性能的关键因素。

此外, HNT 还具备纳米管吸附剂的优势^[5], 其管腔内的空间可作为纳米容器来容纳污染物。空间限域效应可能会导致铝醇表面的电荷密度增加以及纳米孔中水的介电常数降低, 从而增强对污染物分子的吸附亲和力。为了探究 HNT 的管状结构对吸附效果的影响, Yu 等^[63]比较了 IO_3^- 在 HNT 和高岭石上的吸附和解吸效果。尽管 HNT 与高岭石有类似的化学组成和晶体结构, 但在晶体生长过程中, 为了消除硅氧四面体和铝氧八面体之间的晶格不匹配, HNT 向内卷曲形成了纳米管状结构, 而高岭石则通过旋转和变形形成板状结构^[27]。该研究对比表面积进行了归一化处理, 并在不同的 pH 值条件下进行

了吸附试验研究, 以消除比表面积和表面电性差异带来的影响。结果表明, HNT 对 IO_3^- 的吸附能力比高岭石强数十倍, 且 IO_3^- 在高岭石和 HNT 上的解吸率分别为 90% 和 14%。研究还指出, HNT 对 IO_3^- 优异的吸附能力和强相互作用主要归因于其卷曲结构和纳米孔道。由于分子大小和结构的关系, IO_3^- 在高岭石上的吸附是依靠单个或 2 个氧原子与质子化的铝氧八面体表面的相互作用。而 HNT 结构层的卷曲缩短了八面体上氢原子的间距, 从而使 IO_3^- 上的氧原子能够更好地与铝氧八面体空位上的 OH 发生几何匹配, 并与 3 个氧原子形成强吸附。另外, 纳米孔中水的介电常数降低, 使 IO_3^- 更容易脱去水化层, 并在 HNT 的纳米孔道内形成更稳定的内层配合物。

为了获得更高的吸附容量, Deng 等^[25]对 HNT 进行了焙烧和酸浸处理, 发现经 800 °C 焙烧 2 h 后, HNT 对苯分子的吸附容量从 68.1 mg/g 增加到 103.6 mg/g。分析表明, HNT 在高温脱羟基, 降低了其亲水性, 故而提高了对疏水性苯分子的亲和力。进一步的酸浸处理使 HNT 的吸附容量增至 204.2 mg/g, 同时将比表面积由 58.4 m^2/g 增大至 472.3 m^2/g , 而未破坏其管状结构。分析发现, 在酸浸过程中, Al_2O_3 的溶解产生了大量微孔, 使 HNT 的比表面积增加, 同时为苯分子吸附提供了更多的活性位点。这些研究表明, 焙烧和酸浸联合处理是提高 HNT 比表面积和吸附能力的有效方法。此外, 适当条件下的碱浸^[64]和酸-碱联合工艺^[26]等结构调控方法也可以提高 HNT 对目标物的吸附性能。

HNT 原矿或经过结构调控后的 HNT 对目标物的吸附大多属于物理吸附, 一般不具有选择性。为了提高 HNT 对特定目标物的吸附选择性和容量, 常用的改性方法包括在 HNT 表面接枝基团或负载活性物质。例如, 负载 Ag_2O 在 HNT 管内可以显著提高其对 I^- 的吸附容量, 从 0.28 mg/g 增加至 39.99 mg/g, 且不受溶液中 SO_4^{2-} 、 Br^- 和 Cl^- 的干扰^[65]。另外, 在 HNT 表面接枝氨基可用于吸附放射性 UO_2^{2+} , 其以配位络合的方式吸附在 HNT 的内外表面上, 最大吸附容量可以达到 157 mg/g^[66]。

3.3 催化材料

纯 HNT 本身并不具备明显的催化活性, 其通常作为载体材料与具有特定催化活性的纳米颗粒进行复合, 通过结构或性质上的协同作用以实现更优异的催化性能。根据纳米颗粒在 HNT 上的负载部位, 可分为管内负载和管外负载。从制备工艺上来说,

后者较为简单且容易实现,如共沉淀法^[67–68]、水热法^[69]等较为成熟的纳米材料合成方法均可用于在 HNT 外表面负载纳米颗粒。Zhang 等^[67]以 FeCl_3 为前驱体,聚多巴胺为金属配体,肼作还原剂,通过还原共沉淀法在 HNT 管外负载 Fe_3O_4 , 所获复合材料能实现对多种有机污染物的高效降解。Zhang 等^[69]以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为前驱液,氨水为沉淀剂,以水热法合成出 CuO/HNT 复合材料,并与物理混合的 $\text{CuO}-\text{HNT}$ 进行对比研究,结果显示前者对双酚 A 的去除效果远高于后者。 CuO 通过在 HNT 上的分散和负载发挥了更强的催化作用,这充分体现了 HNT 作为载体材料的重要性和优势。Xia 等^[70]研究了 $\text{HNT}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 在污染物降解过程中各组分间的协同作用,发现 $\text{HNT}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料对 MB 的去除效果显著优于单独使用的 HNT 和 Fe_2O_3 , 这可能与 HNT 对 Fe_2O_3 纳米颗粒的分散作用和对 MB 的吸附作用有关。当纳米材料负载在 HNT 表面时, HNT 对催化过程的贡献与其本身对污染物的吸附作用、纳米颗粒分散性的改善,以及组分之间的协同作用息息相关。然而,管外负载方式仍存在一些缺陷^[5],比如,使用过程中的机械磨损容易造成金属纳米颗粒的脱落,从而影响催化剂的稳定性和使用寿命;此外,小粒径金属纳米颗粒在高温下容易结块或团聚,降低了催化剂的活性。

一些研究发现,将纳米颗粒负载在 HNT 管内,可以明显改善上述问题。HNT 管外壁的硅氧四面体具有一定的强度和反应惰性,能减少管内的活性纳米颗粒在极端条件下的脱落和团聚。同时,小粒径的纳米颗粒并不会完全堵塞 HNT 管腔,保证了反应物在管腔中的自由进出,实现高效催化。例如,将 Pd 纳米颗粒(NPs) (3~6 nm)、Ag NPs (2~3 nm)和 Pt_xCu_y NPs (2~3 nm)分别封装在 HNT 管腔中,所制备的 $\text{Pd}@\text{HNT}$ ^[71]、 $\text{Ag}@\text{HNT}$ ^[72]和 $\text{Pt}_x\text{Cu}_y@\text{HNT}$ ^[73]对 4-硝基苯酚的催化性能均较好,多次循环使用后并没有显著降低其催化活性。Zheng 等^[74]通过热处理和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)改性可使 HNT 外表面疏水,实现 Pd 在 HNT 内表面的选择性负载。通过 Pd 在 HNT 管内负载物($\text{Pd}/\text{HNTs}-600\text{-CTAB}$)和在管内外均负载物(Pd/HNTs)对 CH_4 的催化对比发现,二者的 T_{99} (99% CH_4 转化时的温度)分别为 425 °C 和 620 °C,且前者的催化活性显著高于后者。经 50 h 的稳定性试验后, $\text{Pd}/\text{HNTs}-600\text{-CTAB}$ 的 CH_4 转化率仅下降 13%,而 Pd/HNTs 则从 80%降至 22%。可以看出, $\text{Pd}/\text{HNTs}-600\text{-CTAB}$ 在 CH_4 转化反应中

表现出更为优越的催化活性和耐久性。因此,将纳米颗粒复合在 HNT 管内,在一定程度上可以提高催化剂的活性和延长使用寿命。

HNT 管腔内的狭小空间和密集的高活性位点还可能带来纳米空间限域效应,进一步提升催化效果。Sanchez-Ballester 等^[75]用原位液相还原法制备了纳米限域催化剂 $\text{Cu-Ni}@\text{HNTs}$,与负载在 HNT 管外壁的非限域催化剂 $\text{Cu-Ni}/\text{HNTs}$ 相比, $\text{Cu-Ni}@\text{HNTs}$ 在汽车尾气净化中显示出更高的 NO 转化率。这归因于纳米空间限域效应带来的优越催化性能和更长的使用寿命。因此,将纳米颗粒负载在 HNT 的管内壁不仅可以弥补管外壁负载的缺陷,还能利用限域效应获得额外的催化效果。然而, HNT 管内负载通常基于其内外表面性质的差异以及与前驱液的不同反应亲和性来实现,因此其制备工艺通常较管外负载更为复杂。

3.4 食品包装填料

HNT 具有优异的机械、热学和化学性能,可以用于改善包装材料的性能。更为重要的是, HNT 无毒且生物相容性高。因此, HNT 可被用作增强聚合物基体的纳米填料,以提高食品包装材料的机械性能和热稳定性^[76]。在机械性能方面, HNT 的管状结构能够加大对基质-填料界面的果胶聚合物链运动的限制,增加包装材料的强度和耐久性^[77]。在热稳定性方面, HNT 则通过降低传热传质效率来提高包装材料的耐高温性能^[78]。Gorrasi 等^[79]用聚对苯二甲酸乙二醇酯和 HNT 合成出复合薄膜并测试了其物理特性,发现 HNT 的添加能够提高复合薄膜的机械性能、热稳定性和降解特性。此外, HNT 管内的空腔还可以填充抗菌剂^[77, 80]和抗氧化剂^[81–82]等物质,有助于防止食品变质和延长保质期。

HNT 在气体阻隔和吸附方面也具有显著的优势。空气中的氧气和二氧化碳等气体会影响食品的质量和保质期,而 HNT 的加入可以对这些气体起到屏障作用。HNT 的管状结构使它们能够形成一个紧凑的网络,防止气体分子通过包装材料^[83],这有助于保持食品的新鲜度,延长其保质期。除了需要阻隔外界空气以外,新鲜蔬果自身也会不断产生加速食物成熟和腐败的乙烯。Gaikwad 等^[84]用碱浸扩孔的 HNT 作为食品包装中的天然乙烯清除剂来吸附食物自然产生的乙烯气体,发现碱浸 HNT 能够实现在不同湿度下快速吸附并去除乙烯气体。Tas 等^[85]制备出埃洛石/聚乙烯(HNT/PE)纳米复合膜,发现其比纯 PE 膜具有更强的乙烯清除能力、更低的氧气和

水蒸气透过率。此外,对几种常见食物的试验结果证明,HNT/PE 有助于香蕉、西红柿和草莓的保鲜,以及抑制鸡肉表面有氧细菌的生长等。总之,HNT 作为功能性添加剂可以提高新鲜食品的质量和保质期,促进食品安全。因此,HNT 在食品包装中的应用具有极高的潜力。

3.5 耐热防火材料

HNT 的高机械强度和高热稳定性等优异性质,使其在陶瓷和耐火领域也被广泛研究和应用。陶瓷由瓷土经过成型、干燥和高温烧结而成,通常由非金属矿物质构成。黏土矿物是制作陶瓷的常见原材料,其中 HNT 因其高可塑性、高白度和天然无毒性,已被全球陶瓷行业广泛用于生产传统陶瓷和高级陶瓷^[86]。HNT 在 1300℃ 煅烧后转变为莫来石,其具有高抗蠕变性能、低热膨胀系数、热稳定性性能好等优点^[87]。Harrati 等^[88]利用 HNT 和橄榄岩为原料,以质量比为 19:6 进行混合后在 1350℃ 焙烧以制备堇青石基陶瓷,并进行了孔隙率、堆积密度、收缩率、间接拉伸强度和线性热膨胀试验等工艺测试。结果表明,所制备陶瓷具有良好的机械性能、耐化学性和耐热性,具有用作低成本耐火砖的应用潜力。而且,掺 HNT 的墙砖比常规的墙体厚度更薄,强度更高^[89]。另外,在制备过程中适量添加其他组分还可以提升 HNT 陶瓷的性能,以适应不同的应用需求。例如,在 HNT 陶瓷中加入碳源,可以提升材料的断裂韧性和电热性能,拓宽其应用领域^[90]。在 HNT 中添加石英砂,还可以降低材料塑性,避免烧制过程中由于干燥收缩所导致的裂纹^[91]。

HNT 通过形成类似陶瓷结构的屏障可以阻挡热量和质量传递,以达到阻燃的目的,因此 HNT 也常作为环保型阻燃剂。将 HNT 加入到聚合物纳米复合材料中,可以明显改善其机械强度和阻燃抑烟性能。例如,Hasan 等^[92]制备了不同 HNT 含量的黄麻纤维/聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)复合材料,发现 HNT 的加入可以显著提高该复合材料的热稳定性、机械性能、耐久性和阻燃性能,这可能是由于 HNT 有较大的比表面积,在纤维和基体之间形成了界面键合作用。结果显示,HNT 添加量为 5% (质量分数,下同)时所获复合材料的力学性能最好,而添加量为 15% 时的阻燃性最佳。一般来说,根据聚合物的性质,在基体中掺入 3%~20% 的 HNT,可以获得良好的阻燃性能^[93]。此外,在基体表面进行 HNT 涂层,可以起到物理隔离的作用,不仅能够增强基体的热稳定性和燃烧性能,而且能够减缓可燃

性气体和烟颗粒的释放^[94]。Du 等^[95]提出,HNT 对复合材料的热稳定性和阻燃作用的提高,主要与 HNT 的中空管状结构、对热和质量传递的阻碍以及 HNT 结构中铁的存在有关。

4 结论与展望

HNT 具有特殊的结构和性质,可以根据不同的应用需求对其进行结构设计和功能化调控。焙烧、酸碱浸出、超声等方法可以调控 HNT 的管状结构,而通过 HNT 的内表面、外表面及层间表面选择性改性可以实现对 HNT 表面的功能设计。基于 HNT 的功能材料已被开发和应用用于医药、吸附催化、耐热防火、食品包装等各个领域。

目前,HNT 的应用正处于快速发展的阶段,未来的研究可围绕以下方面展开:1) HNT 的纯度决定着它的应用价值。高纯度的 HNT 可用于电子元件、生物材料和其他新兴功能材料,而纯度较低的 HNT 通常只能用作普通陶瓷材料。目前国内的高纯度 HNT 矿床相对较少,大部分 HNT 矿床中通常存在大量其他高岭石族矿物。因此,亟需开发高效的 HNT 选矿或提纯方法,以将 HNT 与其他高岭石族矿物分离,从而提高 HNT 的纯度,这是实现其高值化应用的关键。2) 拓展 HNT 对不同功能特性的纳米颗粒的组装研究,并探究 HNT 的表面、形貌和结构特性对复合材料性能的影响。3) 围绕国家重大战略需求,紧跟国家非金属矿的发展战略,加强 HNT 复合功能材料在信息技术、生物产业、新能源等领域的应用开发。

参考文献:

- [1] MASSARO M, NOTO R, RIELA S. Past, present and future perspectives on halloysite clay minerals[J]. *Molecules*, 2020, 25(20): 4863.
- [2] CRAVERO F, JOCK CHURCHMAN G. The origin of spheroidal halloysites: A review of the literature[J]. *Clay Miner*, 2016, 51(3): 417-427.
- [3] JOUSSEIN E, PETIT S, CHURCHMAN J, et al. Halloysite clay minerals—A review[J]. *Clay Miner*, 2005, 40(4): 383-426.
- [4] YANG Y T, CHEN Y, LENG F, et al. Recent advances on surface modification of halloysite nanotubes for multifunctional applications[J]. *Appl Sci*, 2017, 7: 1215.
- [5] LI Y, YUAN X Z, JIANG L B, et al. Manipulation of the halloysite clay nanotube lumen for environmental remediation: A review[J]. *Environ Sci: Nano*, 2022, 9(3): 841-866.
- [6] 曾明果,付育勇,杨大雄. 贵州埃洛石的成矿模式及炼油催化特性研究[J]. *贵州地质*, 1996, 13(3): 255-264.
ZENG Mingguo, FU Yuyong, YANG Daxiong. Guizhou Geol, 1996, 13(3): 255-264.

- [7] WILSON I, KEELING J. Global occurrence, geology and characteristics of tubular halloysite deposits[J]. *Clay Miner*, 2016, 51(3): 309–324.
- [8] 王祖福, 刘兆莹, 龚夏生. 四川北川老林包的埃洛石[J]. *成都地质学院学报*, 1987, 14(1): 21–30.
WANG Zufu, LIU Zhaoying, GONG Xiasheng. *J Chengdu Univ Technol Sci Technol Ed*, 1987, 14(1): 21–30.
- [9] 张术根, 刘小胡, 丁俊. 湖南辰溪仙人湾埃洛石型高岭土的矿物学特征与成因简析[J]. *岩石矿物学杂志*, 2006, 25(5): 433–439.
ZHANG Shugen, LIU Xiaohu, DING Jun. *Acta Petrol Mineral*, 2006, 25(5): 433–439.
- [10] 周开灿, 罗方源, 冯启明, 等. “叙永式”高岭土的开发利用[J]. *矿产综合利用*, 2000(1): 37–41.
ZHOU Kaican, LUO Fangyuan, FENG Qiming, et al. *Multipurp Util Miner Resour*, 2000(1): 37–41.
- [11] 刘明贤. 纳米矿物埃洛石的结构调控和新材料应用[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(4): 11–21.
LIU Mingxian. *Conserv Util Miner Resour*, 2022, 42(4): 11–21.
- [12] 李小帆. 云南西双版纳埃洛石特征及分散絮凝研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
LI Xiaofan. *Research on halloysite characteristics and scattered flocculation behavior*[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2016.
- [13] 周国平. 苏州高岭土矿成矿期后的矿物演化及其与矿体改造的关系[J]. *岩石矿物学杂志*, 1988, 7(2): 158–166.
ZHOU Guoping. *Acta Petrol Mineral*, 1988, 7(2): 158–166.
- [14] WILSON I R. Kaolin and halloysite deposits of China[J]. *Clay Miner*, 2004, 39(1): 1–15.
- [15] 张术根, 丁俊, 刘小胡. 辰溪仙人湾埃洛石的晶体结构、形貌及应用[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2006, 37(5): 896–902.
ZHANG Shugen, DING Jun, LIU Xiaohu. *J Cent South Univ Sci Technol*, 2006, 37(5): 896–902.
- [16] 王果, 周性敦. 福建明溪橄榄玄武岩土壤中的球状埃洛石[J]. *福建农学院学报*, 1991, 20(3): 315–320.
WANG Guo, ZHOU Xingdun. *J Fujian Agric For Univ Nat Sci Ed*, 1991, 20(3): 315–320.
- [17] 胡为正, 何淑芳, 黄孝文, 等. 江西萍乡北冲高岭土矿床中的埃洛石研究[J]. *东华理工学院学报*, 2006, 29(2): 140–145.
HU Weizheng, HE Shufang, HUANG Xiaowen, et al. *J East China Inst Technol*, 2006, 29(2): 140–145.
- [18] 顾新运, 李淑秋. 西藏土壤中的埃洛石[J]. *电子显微学报*, 1986, 5(3): 227.
GU Xinyun, LI Shuqiu. *J Chin Electron Microsc Soc*, 1986, 5(3): 227.
- [19] YUAN P, TAN D Y, ANNABI-BERGAYA F, et al. Changes in structure, morphology, porosity, and surface activity of mesoporous halloysite nanotubes under heating[J]. *Clays Clay Miner*, 2012, 60(6): 561–573.
- [20] SHU Z, CHEN Y, ZHOU J, et al. Nanoporous-walled silica and alumina nanotubes derived from halloysite: Controllable preparation and their dye adsorption applications[J]. *Appl Clay Sci*, 2015, 112–113: 17–24.
- [21] ZSIRKA B, VÁGVÖLGYI V, GYÖRFI K, et al. Compositional, structural, and surface characterization of heat-treated halloysite samples: Influence of surface treatment on photochemical activity[J]. *Appl Clay Sci*, 2021, 212: 106222.
- [22] WHITE R D, BAVYKIN D V, WALSH F C. The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(6): 065705.
- [23] ABDULLAYEV E, JOSHI A, WEI W B, et al. Enlargement of halloysite clay nanotube lumen by selective etching of aluminum oxide[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 7216–7226.
- [24] BELKASSA K, BESSAHA F, MAROUF-KHELIFA K, et al. Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2013, 421: 26–33.
- [25] DENG L L, YUAN P, LIU D, et al. Effects of calcination and acid treatment on improving benzene adsorption performance of halloysite[J]. *Appl Clay Sci*, 2019, 181: 105240.
- [26] SHU Z, CHEN Y, ZHOU J, et al. Preparation of halloysite-derived mesoporous silica nanotube with enlarged specific surface area for enhanced dye adsorption[J]. *Appl Clay Sci*, 2016, 132–133: 114–121.
- [27] ASGAR H, JIN J Q, MILLER J, et al. Contrasting thermally-induced structural and microstructural evolution of aluminosilicates with tubular and planar arrangements: Case study of halloysite and kaolinite[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2021, 613: 126106.
- [28] RONG R, XU X L, ZHU S S, et al. Facile preparation of homogeneous and length controllable halloysite nanotubes by ultrasonic scission and uniform viscosity centrifugation[J]. *Chem Eng J*, 2016, 291: 20–29.
- [29] OSIPOVA V A, PESTOV A V, MEKHAEV A V, et al. Functionalization of halloysite by 3-aminopropyltriethoxysilane in various solvents[J]. *Petrol Chem*, 2020, 60(5): 597–600.
- [30] ZOU M L, DU M L, ZHANG M, et al. Synthesis and deposition of ultrafine noble metallic nanoparticles on amino-functionalized halloysite nanotubes and their catalytic application[J]. *Mater Res Bull*, 2015, 61: 375–382.
- [31] JIA S Y, FAN M D. Silanization of heat-treated halloysite nanotubes using γ -aminopropyltriethoxysilane[J]. *Appl Clay Sci*, 2019, 180: 105204.
- [32] SIVA GANGI REDDY N, MADHUSUDANA RAO K, PARK S Y, et al. Fabrication of aminosilanized halloysite based floating biopolymer composites for sustained gastro retentive release of curcumin[J]. *Macromol Res*, 2019, 27(5): 490–496.
- [33] LIU S T, CHEN X G, ZHANG S L, et al. Preparation and characterization of halloysite-based carriers for quercetin loading and release[J]. *Clays Clay Miner*, 2021, 69(1): 94–104.
- [34] LISUZZO L, CAVALLARO G, PASBAKHSH P, et al. Why does vacuum drive to the loading of halloysite nanotubes? The key role of water confinement[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 547: 361–369.
- [35] YAH W O, TAKAHARA A, LVOV Y M. Selective modification of halloysite lumen with octadecylphosphonic acid: New inorganic tubular micelle[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(3): 1853–1859.
- [36] TONLE I K, LETAIEF S, NGAMENI E, et al. Nanohybrid materials from the grafting of imidazolium cations on the interlayer surfaces of kaolinite. Application as electrode modifier[J]. *J Mater Chem*, 2009, 19(33): 5996–6003.
- [37] YAH W O, XU H, SOEJIMA H, et al. Biomimetic dopamine derivative for selective polymer modification of halloysite nanotube lumen[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(29): 12134–12137.
- [38] FROST R L, KRISTOF J, HORVATH E, et al. Rehydration and phase changes of potassium acetate-intercalated halloysite at 298 K[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 226(2): 318–327.
- [39] MAHREZ N, BENDENIA S, MAROUF-KHELIFA K, et al. Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes

- intercalated with dimethyl sulfoxide[J]. *Compos Interfaces*, 2015, 22(6): 403–417.
- [40] JOUSSEIN E, PETIT S, DELVAUX B. Behavior of halloysite clay under formamide treatment[J]. *Appl Clay Sci*, 2007, 35(1/2): 17–24.
- [41] LUCA V, THOMSON S. Intercalation and polymerisation of aniline within a tubular aluminosilicate[J]. *J Mater Chem*, 2000, 10(9): 2121–2126.
- [42] HORVÁTH E, KRISTÓF J, FROST R L, et al. Hydrazine-hydrate intercalated halloysite under controlled-rate thermal analysis conditions[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2003, 71(3): 707–714.
- [43] CHENG Z L, CAO B C, LIU Z. Study on intercalation in layered structure of halloysite nanotubes (HNTs)[J]. *Micro Nano Lett*, 2019, 14(5): 585–589.
- [44] MELLOUK S, CHERIFI S, SASSI M, et al. Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions[J]. *Appl Clay Sci*, 2009, 44(3/4): 230–236.
- [45] ZHANG Y M, LI Y Q, ZHANG Y F. Preparation and intercalation structure model of halloysite-stearic acid intercalation compound[J]. *Appl Clay Sci*, 2020, 187: 105451.
- [46] VERGARO V, ABDULLAYEV E, LVOV Y M, et al. Cytocompatibility and uptake of halloysite clay nanotubes[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(3): 820–826.
- [47] 孙志雅, 孟宇航, 杨华明. 黏土矿物基载药体系的研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(2): 56–65.
- SUN Zhiya, MENG Yuhang, YANG Huaming. *Mater Rep*, 2022, 36(2): 56–65.
- [48] STODOLAK-ZYCH E, RAPACZ-KMITA A, GAJEK M, et al. Functionalized halloysite nanotubes as potential drug carriers[J]. *J Funct Biomater*, 2023, 14(3): 167.
- [49] YENDLURI R, OTTO D P, DE VILLIERS M M, et al. Application of halloysite clay nanotubes as a pharmaceutical excipient[J]. *Int J Pharm*, 2017, 521(1/2): 267–273.
- [50] HASANI M, ABDOUSS M, SHOJAEI S. Nanocontainers for drug delivery systems: A review of Halloysite nanotubes and their properties[J]. *Int J Artif Organs*, 2021, 44(6): 426–433.
- [51] LIU M X, FAKHRULLIN R, NOVIKOV A, et al. Tubule nanoclay-organic heterostructures for biomedical applications[J]. *Macromol Biosci*, 2018, 19(4): e1800419.
- [52] 桑亚男, 高洁, 苗彭湃, 等. 药物缓释材料的研究进展[J]. *精细与专用化学品*, 2022, 30(11): 4–13.
- SANG Yanan, GAO Jie, MIAO Pengpai, et al. *Fine Specialty Chem*, 2022, 30(11): 4–13.
- [53] PRICE R R, GABER B P, LVOV Y. *In-vitro* release characteristics of tetracycline HCl, khellin and nicotinamide adenine dinucleotide from halloysite; a cylindrical mineral[J]. *J Microencapsul*, 2001, 18(6): 713–722.
- [54] HEMMATPOUR H, HADDADI-ASL V, KHANIPOUR F, et al. Mussel-inspired grafting pH-responsive brushes onto halloysite nanotubes for controlled release of doxorubicin[J]. *Eur Polym J*, 2022, 180: 111583.
- [55] 叶静静. 环境响应型可控递送材料的制备及其用于伤口愈合的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- YE Jingjing. *Environmentally responsive drug delivery materials for wound healing*[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [56] BESSAHA F, MAHREZ N, MAROUF-KHELIFA K, et al. Removal of Congo red by thermally and chemically modified halloysite: Equilibrium, FTIR spectroscopy, and mechanism studies[J]. *Int J Environ Sci Technol*, 2019, 16(8): 4253–4260.
- [57] ZHAO M F, LIU P. Adsorption behavior of methylene blue on halloysite nanotubes[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, 112(1/3): 419–424.
- [58] NGULUBE T, GUMBO J R, MASINDI V, et al. Evaluation of the efficacy of halloysite nanotubes in the removal of acidic and basic dyes from aqueous solution[J]. *Clay Miner*, 2019, 54(2): 197–207.
- [59] JING QINGXIU, CHAI LIYUAN, HUANG XIAODONG, et al. Behavior of ammonium adsorption by clay mineral halloysite[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2017, 27(7): 1627–1635.
- [60] WANG X L, GUO H X, WANG F, et al. Halloysite nanotubes: An eco-friendly adsorbent for the adsorption of Th(IV)/U(VI) ions from aqueous solution[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2020, 324(3): 1151–1165.
- [61] 李艳, 张证, 孙瑜, 等. 埃洛石对阳离子型和阴离子型染料的吸附研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2020, 39(2): 187–192, 169.
- LI Yan, ZHANG Zheng, SUN Yu, et al. *Bull Mineral, Petrol Geochem*, 2020, 39(2): 187–192, 169.
- [62] FILICE S, BONGIORNO C, LIBERTINO S, et al. Structural characterization and adsorption properties of dunino raw halloysite mineral for dye removal from water[J]. *Materials*, 2021, 14(13): 3676.
- [63] YU W B, XU H F, TAN D Y, et al. Adsorption of iodate on nanosized tubular halloysite[J]. *Appl Clay Sci*, 2020, 184: 105407.
- [64] WANG Q, ZHANG J P, WANG A Q. Alkali activation of halloysite for adsorption and release of ofloxacin[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, 287: 54–61.
- [65] YU W B, WAN Q, TAN D Y, et al. Removal of iodide from water using halloysite/Ag₂O composites as efficient adsorbent[J]. *Appl Clay Sci*, 2021, 213: 106241.
- [66] GLADYSZ-PLASKA A, MAJDAN M, TARASIUK B, et al. The use of halloysite functionalized with isothiuronium salts as an organic/inorganic hybrid adsorbent for uranium(VI) ions removal[J]. *J Hazard Mater*, 2018, 354: 133–144.
- [67] ZHANG D A, CUI Y, YANG G, et al. Mussel-inspired fabrication of halloysite nanotube-based magnetic composites as catalysts for highly efficient degradation of organic dyes[J]. *Appl Clay Sci*, 2020, 198: 105835.
- [68] MALEKI A, HAJIZADEH Z, FIROUZI-HAJI R. Eco-friendly functionalization of magnetic halloysite nanotube with SO₃H for synthesis of dihydropyrimidinones[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 259: 46–53.
- [69] ZHANG W Y, YAN X, ZHILIANGLIU, et al. Halloysite nanotubes supported copper oxide composites used as efficient catalysts for bisphenol A removal[J]. *Appl Clay Sci*, 2022, 224: 106509.
- [70] XIA M, LIU H B, WANG H L, et al. Impact of the interaction between hematite and halloysite on environmental fate of organic pollutants[J]. *Appl Clay Sci*, 2021, 209: 106123.
- [71] DEDZO G K, NGNIE G, DETELLIER C. PdNP decoration of halloysite lumen via selective grafting of ionic liquid onto the aluminol surfaces and catalytic application[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(7): 4862–4869.
- [72] GOSWAMI N, BISWAS B, NAIDU R, et al. Spatially localized synthesis of metal nanoclusters on clay nanotubes and their catalytic performance[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7(22): 18350–18358.
- [73] GAO X B, TANG F, JIN Z X. Pt-Cu bimetallic nanoparticles loaded in the lumen of halloysite nanotubes[J]. *Langmuir*, 2019, 35(45): 15350–15358.

- 14651–14658.
- [74] ZHENG Y, WANG L F, ZHONG F L, et al. Site-oriented design of high-performance halloysite-supported palladium catalysts for methane combustion[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(13): 5636–5647.
- [75] SANCHEZ-BALLESTER N M, RAMESH G V, TANABE T, et al. Activated interiors of clay nanotubes for agglomeration-tolerant automotive exhaust remediation[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(12): 6614–6619.
- [76] RISON N P, OTHMAN S H, BASHA R K, et al. Characterization of polylactic acid/halloysite nanotubes bionanocomposite films for food packaging[J]. *Food Packag Shelf Life*, 2020, 23: 100450.
- [77] MAKAREMI M, PASBAKHSH P, CAVALLARO G, et al. Effect of morphology and size of halloysite nanotubes on functional pectin bionanocomposites for food packaging applications[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(20): 17476–17488.
- [78] KUMAR L, DESHMUKH R K, HAKIM L, et al. Halloysite nanotube as a functional material for active food packaging application: A review[J]. *Food Bioprocess Technol*, 2024, 17(1): 33–46.
- [79] GORRASI G, SENATORE V, VIGLIOTTA G, et al. PET–halloysite nanotubes composites for packaging application: Preparation, characterization and analysis of physical properties[J]. *Eur Polym J*, 2014, 61: 145–156.
- [80] MEIRA S M M, ZEHETMEYER G, WERNER J O, et al. A novel active packaging material based on starch-halloysite nanocomposites incorporating antimicrobial peptides[J]. *Food Hydrocoll*, 2017, 63: 561–570.
- [81] ANUSHIKHA, DESHMUKH R K, KUNAM P K, et al. Guar gum based flexible packaging material with an active surface reinforced by litchi shell derived micro fibrillated cellulose and halloysite nanotubes[J]. *Sustain Chem Pharm*, 2023, 36: 101302.
- [82] SALMAS C E, GIANNAKAS A E, MOSCHOVAS D, et al. Kiwi fruits preservation using novel edible active coatings based on rich thymol halloysite nanostructures and chitosan/polyvinyl alcohol gels[J]. *Gels*, 2022, 8(12): 823.
- [83] ABDULLAH Z W, DONG Y, HAN N, et al. Water and gas barrier properties of polyvinyl alcohol (PVA)/starch (ST)/glycerol (GL)/halloysite nanotube (HNT) bionanocomposite films: Experimental characterisation and modelling approach[J]. *Compos Part B Eng*, 2019, 174: 107033.
- [84] GAIKWAD K K, SINGH S, LEE Y S. High adsorption of ethylene by alkali-treated halloysite nanotubes for food-packaging applications[J]. *Environ Chem Lett*, 2018, 16(3): 1055–1062.
- [85] TAS C E, HENDESSI S, BAYSAL M, et al. Halloysite nanotubes/polyethylene nanocomposites for active food packaging materials with ethylene scavenging and gas barrier properties[J]. *Food Bioprocess Technol*, 2017, 10(4): 789–798.
- [86] LAMPROPOULOU P, PAPOULIS D. Halloysite in different ceramic products: A review[J]. *Materials*, 2021, 14(19): 5501.
- [87] 张巍. 烧结法合成莫来石研究进展[J]. *化工矿物与加工*, 2024, 53(5): 52–69.
- ZHANG Wei. *Indust Minerals Processing*, 2024, 53(5): 52–69.
- [88] HARRATI A, ARKAME Y, MANNI A, et al. Cordierite-based refractory ceramics from natural halloysite and peridotite: Insights on technological properties[J]. *J Indian Chem Soc*, 2022, 99(6): 100496.
- [89] TAMSU SELLI N, AKER I M, BASARAN N, et al. Influence of calcined halloysite on technological & mechanical properties of wall tile body[J]. *J Asian Ceram Soc*, 2021, 9(3): 1331–1344.
- [90] 徐元强, 何青, 李超, 等. 水热–热压耦合法制备陶瓷/碳复合材料及其性能研究[J]. *现代化工*, 2022, 42(4): 134–139.
- XU Yuanqiang, HE Qing, LI Chao, et al. *Mod Chem Ind*, 2022, 42(4): 134–139.
- [91] EL HADDAR A, GHARIBI E, AZDIMOUS A, et al. Characterization of halloysite (North East Rif, Morocco): Evaluation of its suitability for the ceramics industry[J]. *Clay Miner*, 2018, 53(1): 65–78.
- [92] HASAN K S, ZAINUDDIN S, TURNER A J, et al. Halloysite infused jute fiber/poly (3-hydroxy-butyrate-co-3-valerate) bionanocomposites: Thermal, mechanical and fire retardant properties[J]. *J Compos Mater*, 2022, 56(27): 4069–4079.
- [93] JASINSKI E, BOUNOR-LEGARÉ V, TAGUET A, et al. Influence of halloysite nanotubes onto the fire properties of polymer based composites: A review[J]. *Polym Degrad Stab*, 2021, 183: 109407.
- [94] 潘颖, 赵红挺. 埃洛石自组装涂层在软质聚氨酯泡沫上的制备及其阻燃抑烟性能[J]. *材料研究学报*, 2021, 35(6): 449–457.
- PAN Ying, ZHAO Hongting. *Chin J Mater Res*, 2021, 35(6): 449–457.
- [95] DU M L, GUO B C, JIA D M. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: A review[J]. *Polym Int*, 2010, 59(5): 574–582.

Structural Regulation and Application of Halloysite Nanotubes Functional Materials

JIANG Xiaoyu, ZHANG Jiafang, ZHAO Sikai, SHEN Yanbai

(College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Extended Abstract

The effective utilization of conventional non-metallic minerals and the advancement of high-performance functional mineral materials are pivotal for the transformation and upgrading of non-metallic mineral industry. Halloysite nanotubes (HNT) as natural silico-aluminate minerals with a unique tubular structure have exceptional biocompatibility, robust adsorption capabilities, and distinct surface properties. These features make them ideal for a wide range of applications, including drug delivery, adsorption, catalysis and fire resistance. The hollow tubular structure of HNT has attracted interests, as its lumen of HNT can encapsulate a variety of functional substances, imparting diverse properties and functionalities to composite materials. Moreover, the differential properties between their inner and outer surfaces have ample opportunities for targeted modifications in subsequent applications. However, raw HNT suffers from several drawbacks, such as small specific surface area, uneven size distribution, and susceptibility to surface hydrogen bonding leading to aggregation. To expand their application scope and enhance performance across diverse fields,

the structural and surface modifications of HNT are emerged as critical research areas.

Some methods such as calcination, acid/alkaline etching, and ultrasound are reported to modulate the tubular structure of HNT. HNT undergoes the phase and crystal structural transformations during calcination. The dehydroxylation and phase segregation of HNT occur at $>450\text{ }^{\circ}\text{C}$, leading to the formation of amorphous SiO_2 and Al_2O_3 . The temperature of $>1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ causes the disruption of tubular structure, while HNT undergoes a transformation into mullite at $1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Acid/alkaline etching modifies the tubular diameter, surface morphology, and chemical composition of HNT *via* etching aluminum/silicon on the tube walls. Acids preferentially attack the aluminum octahedral structures within HNT, causing aluminum ions to leach out and form amorphous silica spheres *in-situ*. Conversely, alkaline preferentially attacks the silicon tetrahedral structures, leading to preferential leaching of silicon and formation of aluminum hydroxide nanosheets. Some previous studies indicated that leaching HNT in phase-segregated state could allow for more thorough removal of aluminum or silicon from the HNT structure. Moreover, HNT with specific length ranges can be obtained *via* combining ultrasound fragmentation with single viscosity centrifugation processes.

Selective surface modifications on the inner, outer, and interlayer surfaces of HNT facilitate the design of functional surfaces. Silanization as a common method for modifying both the inner and outer surfaces of HNT involves the condensation of silane coupling agents with the hydroxyl groups on the HNT surface. Grafting silane coupling agents with different structures enables the specific anchoring of functional groups on the HNT surface. Electrostatic assembly utilizes the surface charge of HNT and the electrostatic attraction between materials carrying opposite charges to load desired substances onto HNT surfaces, thereby enabling the introduction of various functional substances. Intercalation methods allow for the incorporation of organic or inorganic compounds into the interlayer spaces of HNTs without disrupting their interlayer structure, thus expanding interlayer spacing or loading functional substances onto interlayer surfaces.

HNT exhibits a significant potential across various domains due to its unique structure and diverse chemical properties. The lumen and excellent biocompatibility make it an effective carrier for drugs and controlled release systems, improving drug stability and availability in biomedical applications. The high specific surface area and dual-surface nature of HNT contribute to exceptional adsorption properties, making it suitable for environmental applications such as water treatment, wastewater management, and heavy metal removal. Surface modifications or doping with transition metals enable HNT to act as catalysts, enhancing chemical reactions and controlling selectivity. With remarkable mechanical, thermal, and chemical characteristics, coupled with non-toxicity and high biocompatibility, HNT serves as nanofillers in food packaging to bolster mechanical strength, thermal stability, and extends the shelf life of perishable goods. Moreover, the heat resistance and flame-retardant properties also render it valuable in the development of high-performance fireproof coatings and composite materials. HNT has a promising potential for applications in emerging materials, energy, environmental protection, pharmaceuticals, and beyond.

Summary and prospects The utilization of HNT is undergoing a rapid expansion with forthcoming research prospects. In China, high-purity HNT deposits are notably scarce, with most deposits primarily consisting of mixed halloysite-kaolinite deposits. Consequently, there exists a pressing necessity for the advancement of efficient HNT beneficiation or purification methodologies to segregate HNT from kaolinite. Also, there is a growing emphasis on exploring the assembly of HNT into nanomaterials with diverse functional properties, alongside a concerted effort to unravel the influence of HNT surface characteristics, morphology, and structural attributes on the performance of composite materials. Furthermore, it is imperative to align research endeavors with national strategic imperatives, bolstering the development of HNT-based composite functional materials in harmony with the national non-metallic mineral development strategy, particularly within sectors such as information technology, biotechnology, and new energy applications.

Keywords halloysite; nanotubes; functional materials; structural regulation