

高岭石纳米矿物在光催化反应中的作用

蒋登辉¹, 李 成¹, 荆辉华², 宾 峰¹, 杨华明^{3,4}

(1. 长沙理工大学物理与电子科学学院, 柔性电子材料基因工程湖南省重点实验室, 长沙 410114; 2. 湖南省产商品质量监督检验院, 长沙 410116; 3. 中南大学资源加工与生物工程学院, 矿物材料及其应用湖南省重点实验室, 长沙 410083; 4. 中国地质大学(武汉)纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心, 武汉 430074)

摘 要: 高岭石广泛应用于光催化领域, 其在光催化反应中的作用机制错综复杂。本工作从高岭石作为传统载体、功能性载体和光催化剂 3 个方面, 综述了高岭石在光催化领域的研究进展, 并系统阐述了高岭石结构与光化学性能之间的关系, 对面临的问题和未来发展进行了总结和展望。

关键词: 高岭石; 光催化; 杂铝硅酸盐; 非对称层结构

中图分类号: TD985; O644 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)11-3061-10

网络出版时间: 2022-09-29



Role of Kaolinite Nano-Minerals in Photocatalytic Reactions

JIANG Denghui¹, LI Cheng¹, JING Huihua², BIN Feng¹, YANG Huaming^{3,4}

(1. Hunan Provincial Key Laboratory of Flexible Electronic Materials Genome Engineering, School of Physics and Electronic Sciences, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China; 2. Hunan Provincial Institute of Product and Goods Quality Inspection, Changsha 410116, China; 3. Hunan Key Laboratory of Mineral Materials and Application, School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China; 4. Engineering Research Center of Nano-Geomaterials of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Natural nano-clay with kaolinite is widely used in photocatalysis. This review represented research progress on the photocatalysis of nanoclay with kaolinite as traditional support, functional support and photocatalyst. A relationship between the structure and photochemical properties of kaolinite was analyzed. In addition, the challenges and future development were also prospected.

Keywords: kaolinite; photocatalysis; doped aluminosilicate; asymmetric layered structure

天然高岭石是地表环境中广泛存在的一类层状结构铝硅酸盐矿物。高岭石作为目前最重要的黏土矿物之一, 在传统陶瓷、耐火材料和橡胶塑料的填料及水泥、石油化工等领域被广泛应用^[1-3]。由于其具有环境友好, 成本低廉, 稳定性好, 比表面积高等优点, 高岭石经功能材料修饰后, 在光催化领域有着广泛地应用^[4-5]。

在目前的研究中, 高岭石主要作为光催化剂的

载体材料^[6-7]。通常来说, 半导体光催化包括 3 个过程^[8-9]: 1) 半导体被光照后, 光生电子-空穴对产生过程, 这主要与催化剂体系对光的吸收有关; 2) 分离的电子空穴移动到催化剂表面, 这过程主要取决于催化剂体系对电子/空穴对传输和分离效率; 3) 光生电子和空穴与表面的吸附物发生氧化还原反应。高岭石对半导体光催化过程中的每个步骤都可能产生影响, 而且是多个增强机制同时起作用, 其

收稿日期: 2022-05-10。 修订日期: 2022-06-10。

基金项目: 柔性电子材料基因工程湖南省重点实验室开放基金(202011);

湖南省教育厅资助科研项目(19C0079)。

第一作者: 蒋登辉(1981—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 杨华明(1968—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-05-10. Revised date: 2022-06-10.

First author: JIANG Denghui (1981—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: dhjiang@csust.edu.cn

Correspondent author: YANG Huaming (1968—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: dhjiang@csust.edu.cn; hmyang@csu.edu.cn

在光催化反应中的作用机制错综复杂。因此,系统地认识高岭石在光催化反应中的角色和作用,对高岭石在光催化领域的应用研究至关重要。

由于铁(钛)离子的掺杂,导致天然高岭石本身具有一定的光化学活性^[10–13]。因而,天然高岭石不仅可作为光催化剂^[14],还可作为具有光化学活性的功能载体^[15]。这些特性不仅强化了高岭石作为载体的增强作用,还可能出现新的结构效应,产生新的应用^[16]。由于天然高岭石成分多样性和结构的独特性,其在光催化反应中的作用机制变得丰富多样。因而,如何从高岭石的结构特点,认识高岭石在光化学反应中的独特的作用,对高岭石的功能化应用非常重要。

本工作从高岭石的结构特点出发,着重讨论高岭石在光催化反应中的作用,概述了其结构与性能之间关系,并对面临的问题和未来发展进行了总结和展望。

1 高岭石结构特点

1.1 层状铝硅酸盐结构

高岭石是 1:1 型层状结构黏土矿物,化学式为 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, 其单元层由 1 个带有羟基的铝氧八面体(Al—O)和 1 个硅氧四面体(Si—O)层组成^[17–18](图 1b 和图 1c),两层通过共用的活性氧原子相连接。单元层间通过铝氧八面体上羟基与硅氧四面体上氧原子之间形成氢键的方式相互连接。高岭石一般为假六方片状结构^[4](图 1a),这种片层状铝硅酸盐结构是高岭石主要的结构特征,它是作为光催化剂载体的主要原因。对于天然高岭石,铝硅酸盐晶体结构中通常会有类质同象、置换晶格取代行为的发生,使得高岭石 Al—O 和 Si—O 面

带负电^[19]。另外,高岭石 Al—O 面丰富的表面羟基使得高岭石易与反应物产生相互作用。这些结构特性使得高岭石表现出很强的吸附能力,有利于其在环境光催化中的应用^[20–24]。

1.2 自身光化学特性

天然黏土矿物本身具有一定光化学活性,其主要源于具有半导体特性的铁钛氧化物物种^[12, 25–26]。这些物种主要可分为:铁(钛)氧化物杂质矿物;黏土矿物表面的吸附的自由铁(钛)离子或氢氧化物;铝硅酸盐晶体结构中的结构铁(钛)离子。通常这些物种对天然黏土矿物的光化学活性都有贡献,但是由于天然矿物成分复杂性,不同物种相对含量和状态的差异,导致黏土的光化学活性千差万别。并且,不同活性物种对同一黏土矿物光化学活性贡献也相差甚远。然而,黏土矿物外的铁(钛)氧化物杂质矿物和自由铁(钛)离子通常能够通过酸洗、磁分离的方法除去,而结构铁(钛)离子相对稳定,很难除去^[27]。这些结构铁(钛)离子代表着黏土矿物本身的光化学活性,因此主要讨论的是结构铁(钛)离子引起的光化学活性。

由于长时间高温高压的地质作用,地壳中丰富的铁(钛)离子通过同晶替换,通常会取代黏土矿物晶体结构中少量的铝硅原子^[28],从而导致天然黏土矿物晶格中存在一定量的铁(钛)离子掺杂(图 1c)。这些晶格铁在铝硅酸盐结构内形成氧化铁(钛)局域结构,导致黏土矿物具有一定的半导体特性,因而具有明显的光化学活性^[29–31]。Jiang 等^[15, 32]发现天然高岭石纳米片具有明显的光化学活性。由于高岭石铝硅酸盐的主体成分对紫外光有强烈的吸收,钛离子引起的光化学活性往往被屏蔽,本工作主要讨论高岭石在铁掺杂下产生的光化学活性。

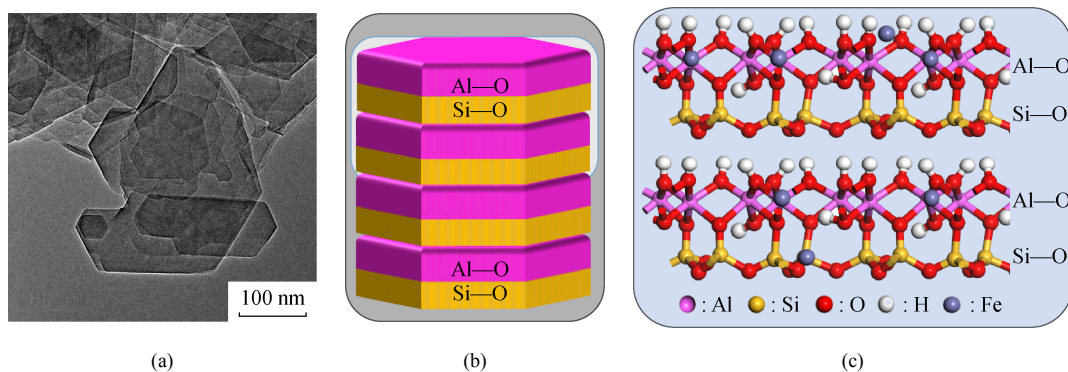


图 1 (a)高岭石片状形貌图, (b)层状结构示意图和(c) 2 个单元层晶体结构图^[14]

Fig. 1 (a) Nanosheet morphology of Kaol (Kln), (b) schematic picture of the layered structure of natural Kaol NSs, and (c) crystal structure of two lamellas of Kaol^[14]

1.3 非对称层结构

由于高岭石 Al—O 和 Si—O 层的结构和成分不相同, 高岭石纳米片上下 2 个表面的物化性质存在明显地差异, 称之为非对称层结构。例如: 在高岭石的硅氧四面体层边界为氧原子, 具有氧化硅类似的性质, 相对疏水。而铝氧八面体层的边界为羟基基团, 与水分子的相互作用非常强烈^[33], 因此, 高岭石纳米片的 Al—O 和 Si—O 层亲水性差异明显^[34]。利用这种非对称亲疏水结构, 通过有机分子对高岭石纳米片表面进行选择修饰, 增强其亲疏水两性特征, 高岭石可用作 Pickering 乳液的乳化剂^[35]。因此, 这种非对称结构是开发高岭石新的功能化应用的重要结构特性。

2 高岭石在光催化中的作用

2.1 传统载体

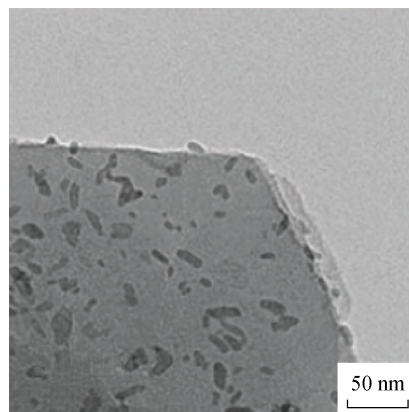
载体负载光催化剂是一种常见的提高体系光催化性能的方法。常见的光催化剂载体材料包括: 多孔二氧化硅, 氧化铝, 玻璃, 陶瓷, 高分子聚合物和碳基材料等^[36-38]。载体材料一般通过提高光催化剂的分散性、稳定性、吸附能力和可回收能力等, 来增强光催化剂的光催化性能和实用性^[36-37, 39]。

2.1.1 影响光催化剂的形成

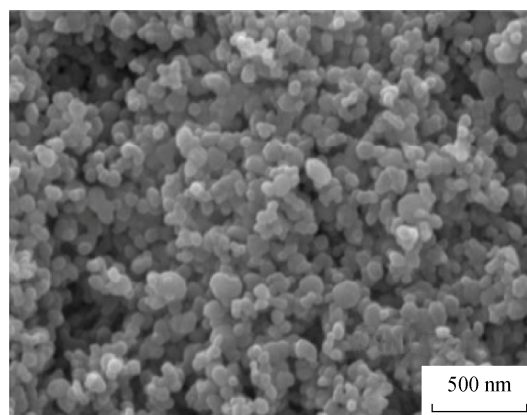
1) 降低光催化剂的尺寸, 提高分散性

大多数高岭石基复合光催化剂是在光催化材料合成过程中加入了高岭石, 然后光催化材料在高岭石表面负载而形成的^[40-44]。因此, 光催化材料的形成受高岭石表面羟基和负电性等性质的影响^[45], 光催化材料分散性较好, 尺寸较小^[46-48]。光催化剂尺寸减小不仅可提高光催化剂比表面积, 还是缩短光生载流子传输到催化剂表面的扩散路径, 可提高光生载流子分离效率^[49]。另外, 光催化剂与高岭石结合较紧密, 提高了光催化体系的稳定性^[50]。Li 等^[51-52]在通过溶胶凝胶法制备二氧化钛纳米颗粒的过程中, 将二氧化钛负载在高岭石纳米片上, 二氧化钛的晶粒尺寸被控制在 13~15 nm。与没加高岭石情况下相比, 二氧化钛的晶粒尺寸(30 nm)大大减小, 从而提高了二氧化钛的光催化降解环丙沙星(CIP)性能。Long 等^[53]通过高岭石纳米片负载在三氧化二铁颗粒上, 粒径为 20 nm 左右, 与纯三氧化二铁颗粒(100 nm 左右)相比, 粒径减小(图 3), 可提高复合材料的抗菌性能。Li 等通过微波水热合成将硫化镉纳米组装在棒状高岭石上^[54], 发现负载在高岭石上的硫化镉颗粒尺寸在 70 nm 左右, 而相同条

件下合成的纯硫化镉粒径为 115 nm 左右。



(a)



(b)

图 2 (a) Fe_2O_3 /高岭石复合材料透射电子显微镜照片和(b) 纯 Fe_2O_3 纳米颗粒扫描电镜照片^[53]

Fig. 2 (a) Transmission electron microscope picture of Fe_2O_3 -KlnKAc-3 and scanning electron microscope picture of (b) pure Fe_2O_3 nanoparticles^[53]

2) 调控催化剂的表面物化性质

高岭石丰富的表面羟基不仅能够固定催化剂, 还能够调控光催化剂的表面性质。Zhao 等^[55]发现, 在合成氮化碳过程中加入高岭石不仅能够使氮化碳生成氰基基团, 而且高岭石可能转移氮化碳上的光生载流子, 从而提高光催化性能。另外, 他们还发现^[56], 将 Co_3O_4 纳米颗粒负载在高岭石表面上, 通过高岭石的表面羟基能够降低 Co_3O_4 表面氧空位的形成能(图 3), 促进氧空位的形成, 从而有效地提高了 Co_3O_4 的催化性能。

2.1.2 影响局域催化环境

1) 提高表面反应物浓度

天然高岭石负电性的表面和高比表面积, 能有效地吸附反应物, 使高岭石表面形成高浓度反应物的微环境。这显著提高了光催化剂周围的反应物浓

度, 加快了光催化反应速率。由于同晶替换现象, 高岭石表面一般带永久的负电性, 其表面能够显著地吸附带正电性的阳离子染料, 如亚甲基蓝, 罗丹明 B(RhB), 孔雀石绿等^[57–58]。不仅如此, 高岭石表

面丰富的表面羟基和活性铝氧面, 能与有机污染物 [甲基橙, 橙黄 II (OII), CIP] 形成稳定的氢键相互作用^[59–61], 也能够对其进行有效地吸附, 从而提高了光催化剂的光催化反应速率。

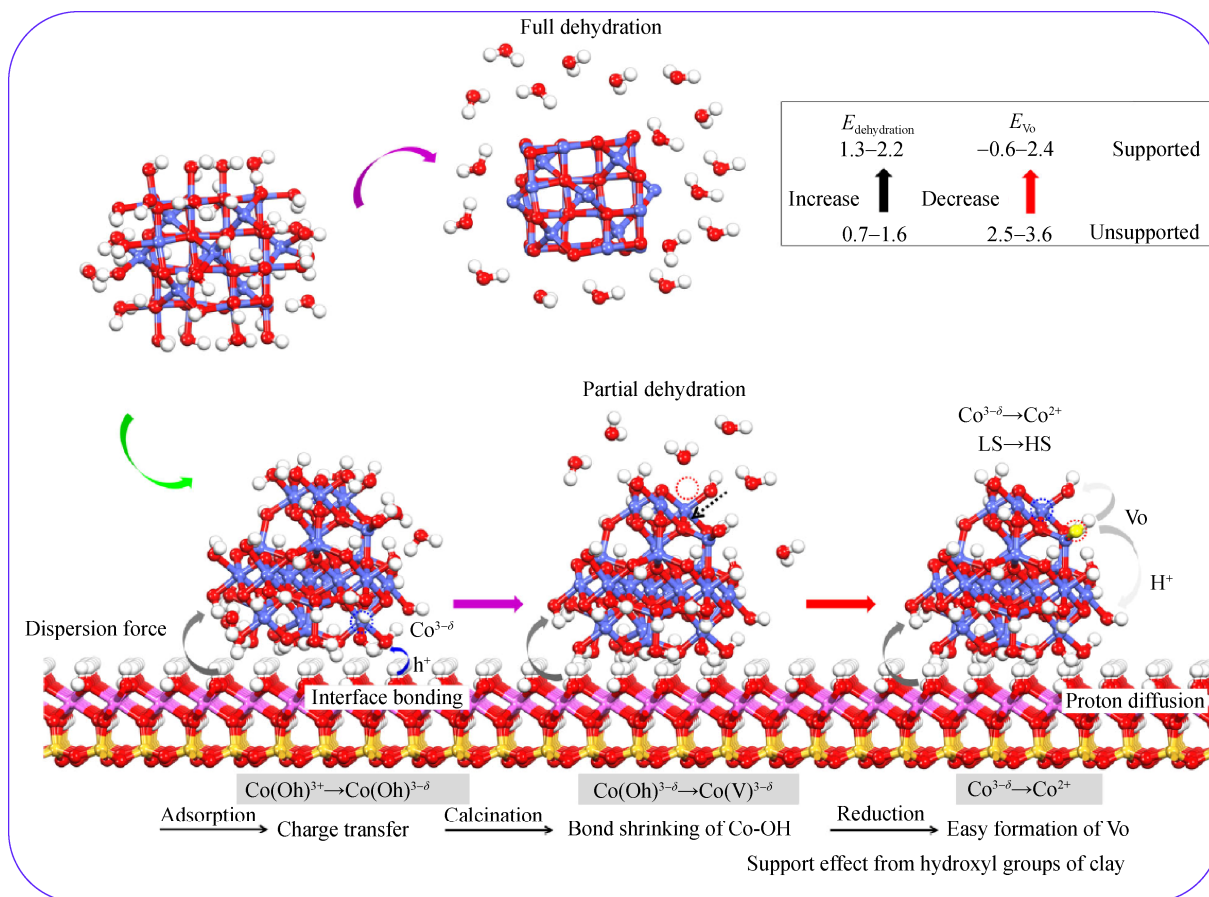


图3 Co_3O_4 /高岭石复合材料界面的原子结构演变及能量变化过程^[56]

Fig. 3 Atomic structure evolution and charge transfer of Co_3O_4 /kaolinite interface^[56]

2) 提高表面反应活性物种浓度

高岭石 Al—O 面表面羟基还能与活性氧化物发生相互作用, 间接提高了光催化剂的光催化活性^[15, 61]。Jiang 等^[15]以高岭石纳米片为基底构建了硫化镉/高岭石(CdS/Kaol)异质结构, 实验发现, 水热合成的 CdS/Kaol 比物理混合的 CdS/Kaol 降解甲基橙(MO)光催化活性有一定提高, 但是差别不明显(图 4a), 说明高岭石与 CdS 形成异质结提高 CdS 光催化活性, 不是唯一光催化增强机理。自由基捕获实验表明, 氧气在光催化增强中起到重要的作用(图 4c)。通过对比研究发现, 煅烧高岭石与 CdS 形成异质结, 其光催化性能明显变差(图 4d)。另外, 水热合成的 CdS/Kaol 随着高岭石含量增加, 光催化性能也提高。这一系列实验都说明, 高岭石表面吸附的氧气能够大大提高了 CdS 的光催化性能。氧气

程序升温脱附实验确认了氧气在高岭石表面的吸附, 煅烧过后的高岭石表面氧气大幅减少(图 4c)。这些结果都说明高岭石的表面羟基吸附的氧气, 在高岭石表面形成一个富氧的微环境, 从而极大地促进了硫化镉超氧自由基产生, 提高硫化镉的光催化性能(图 5a 中增强途径 II)。密度泛函理论(DFT)计算也证实了高岭石的表面羟基通过氢键对氧气的吸附, 而且表面吸附水能够促进对氧气的吸附(图 4e)。

2.2 功能性载体

对于半导体光催化剂, 提高光生载流子分离与传输效率是提高体系光催化性能最重要的途径。利用异质结构界面的内建电场是提高体系的光催化性能有效的手段^[62]。然而, 常见的大部分载体材料都是绝缘体, 很难像半导体材料一样与光催化剂形

成异质结, 有效地分离光生载流子。因此, 绝大部分的载体对光催化剂的载流子分离效应都比较微弱, 常常被忽略。而具有半导体特性或者本身是半

导体的载体材料, 例如铟锡氧化物导电玻璃^[63], 能够与负载的光催化剂形成异质结, 从而有效地提高体系的光生载流子分离与传输效率。

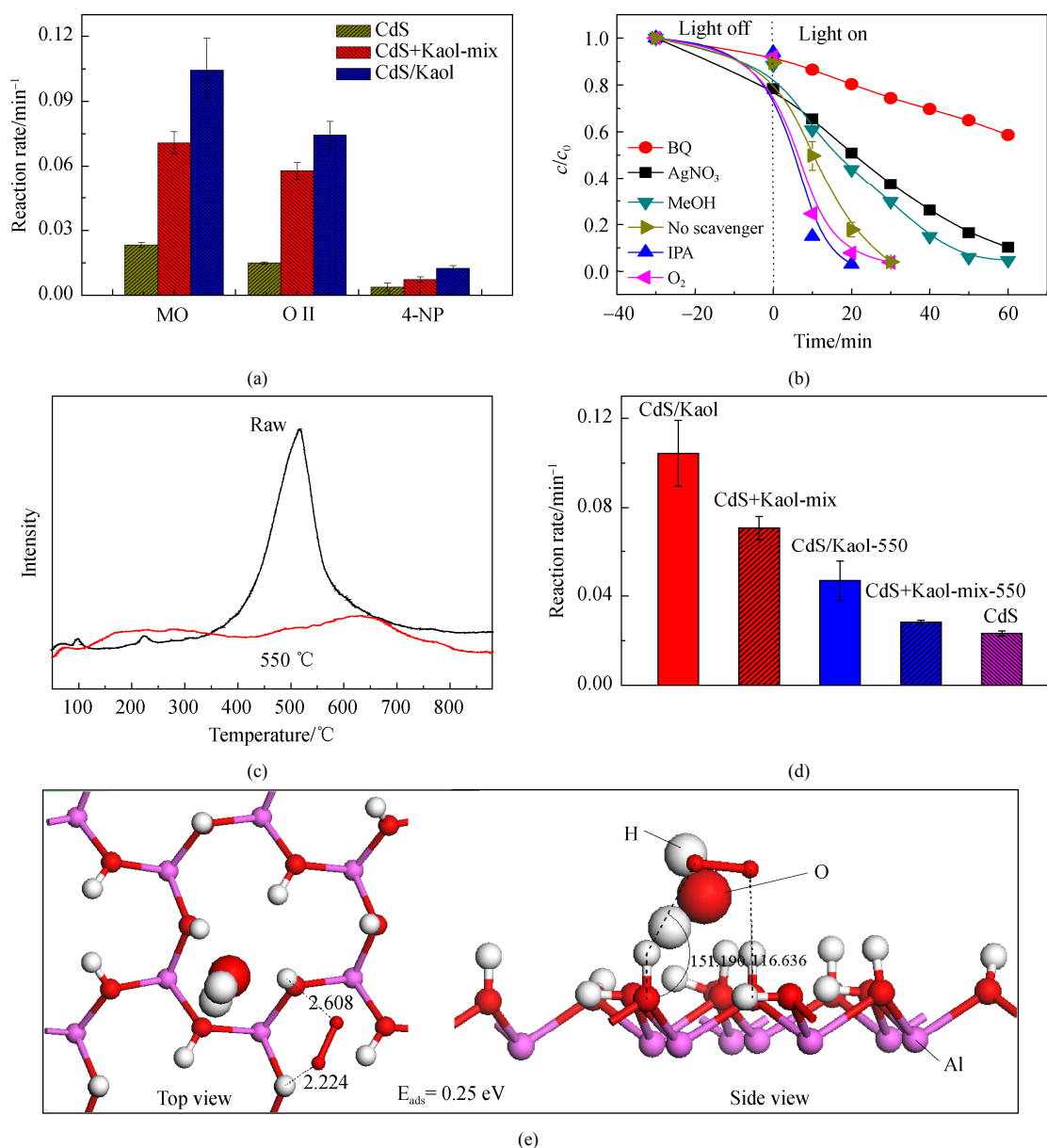


图 4 高岭石表面对氧气的吸附及其对光催化性能的影响^[15]

Fig. 4 Adsorption of oxygen on the Kaol surface and the influences of adsorbed O₂ on photocatalytic performance of CdS/Kaol^[15]

高岭石是一种具有光化学活性的载体, 能够与光催化剂形成异质结, 从而有效地提高体系的光催化活性^[15]。Jiang 等通过高岭石纳米片为基底, 成功的构建了 CdS/Kaol 异质结构^[15]。由于铁掺杂高岭石纳米片具有半导体特性, 高岭石与硫化镉之间能够形成 II 型异质结构(图 5a 中增强途径 I)。荧光发射谱和瞬态荧光谱表明, CdS/Kaol 异质结构明显地提高了 CdS 光生载流子分离效率。因此, 合成的 CdS/Kaol 异质结构的可见光光催化活性是纯 CdS 的

2.6 倍, 并且循环 2 次后还能维持原始活性的 80%, 与纯 CdS (1 次)相比稳定性有明显提高。高岭石不仅能与光催化剂形成异质结构, 丰富表面羟基还能与光催化剂形成化学键, 提高异质结的载流子传输效率。Jiang 等^[32]利用 P25-TiO₂为模型催化剂, 通过简单的研磨构建了具有化学键合的 Kaol/P25 异质结构(图 6a 和图 6b)。由于高岭石与 P25 之间形成 II 型能带结构的异质结, 荧光发射谱、光电流和 ESR 自由基捕获实验均表明, Kaol/P25 异质结构显著地提高

P25 光生载流子分离效率。另外, 实验结果和 DFT 计算都证实, 高岭石的 Al—O 面与锐钛矿相互作用形成稳定的 Ti—O—Al 键(图 6c), 而在 Si—O 则不会成键。在脱羟基温度(550 °C)附近, XPS 中 Ti 2p 峰位和光催化性能显著的变化(图 6d 和图 6e), 说明界面化学键控制着体系的光催化性能。由于高岭石表面大量具有给电子特性的羟基, 在与二氧化钛表面形成 Ti—O—Al 键时, 向二氧化钛表层注入电子, 增强化学键附近能带弯曲程度, 为界面载流子传输与分离提供了“快速通道”(图 5b)。高岭石与

P25 之间 II 型能带结构和 Al—O—Ti 键的“快速通道”作用, Kaol/P25 异质结构能够显著地增强光催化性能。

2.3 光催化剂

2.3.1 常规光催化剂 天然高岭石作为光催化剂主要应用于光催化氧化重金属离子和降解有机污染物等^[64–66]。早在 1984 年, Mikami 等^[67]就发现, 在自然光照下农药甲基立枯磷在淤泥表面分解速度显著地提高。20 世纪 90 年代, Katagi 等^[68]发现, 高岭石在光照下, 通过生成羟基自由基和超氧自由基

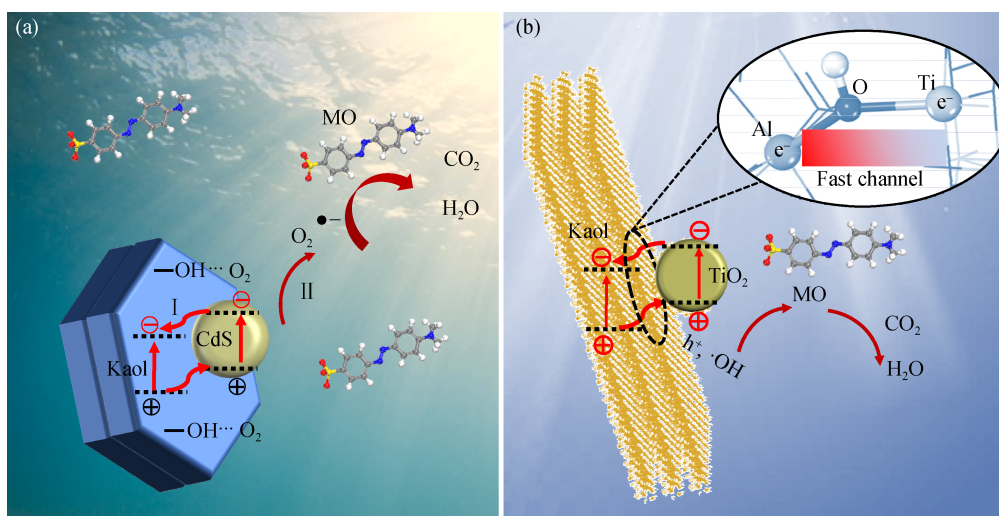


图 5 (a) CdS/高岭石和(b) P25/高岭石复合结构中高岭石纳米片光催化增强机制^[15, 32]

Fig. 5 Proposed mechanism for the enhanced photocatalytic activity of kaolinite NSs for (a) CdS/Kaol and (b) Kaol/P25 HCs^[15, 32]

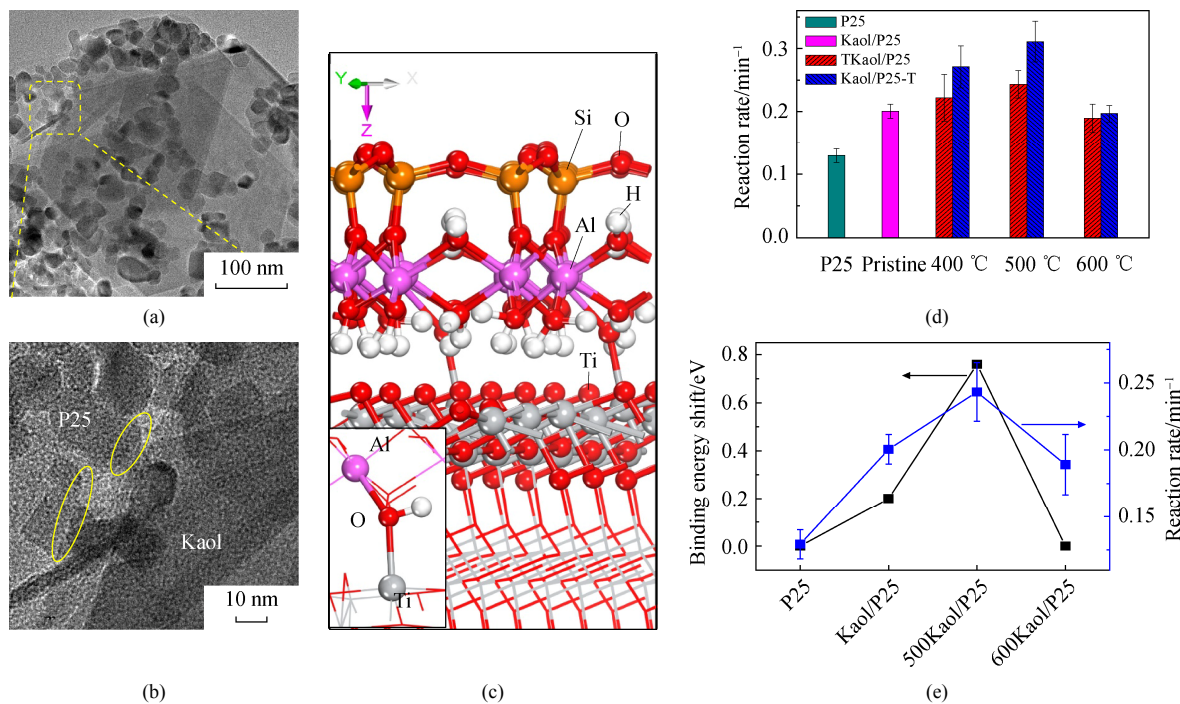


图 6 Kaol/P25 复合结构界面 Al—O—Ti 化学键及其对光催化性能的影响^[32]

Fig. 6 Interfacial Al—O—Ti bonds and their effect on photocatalytic performance of Kaol/P25 heterostructures^[32]

能够降解有机磷杀菌剂。Ding 等^[30]通过研究 3 价砷在高岭石表面的光氧化现象发现, 高岭石中 2 价和 3 价铁离子主要通过产生羟基自由基氧化 3 价砷。而且, 在实际的淤泥体系中, 光照明显提高光氧化能力。Sen 等^[69]发现高岭石对腐殖酸具有光氧化效果。Kibanova 等^[65]发现高岭石能够光催化降解染料 MB 和气相苯。Szabó 等^[70]通过对苯磺酸钠的光降解实验, 发现通过拨片处理的高岭石具有明显的光化学活性。Györfi 等^[71]报道了一种具有高含量铁氧化物的高岭石, 经过酸处理后, 可作为廉价环境友好的光催化剂。Ahmed 等^[72]报道了通过醋酸钾插层拨片的高岭石纳米片 10 min 几乎完全降解 RhB, 相

比原矿光催化性能大幅提高, 并认为拨片后高岭石暴露了二氧化钛和氧化铁等光化学活性的杂质氧化物。Jiang 等^[14]研究了高纯度的天然层状高岭石纳米片(苏州), 通过光电流和自由基捕获实验发现, 高岭石纳米片表现出明显的可见光光化学活性。并且, 高岭石在可见光下能够有效地降解 RhB、OII 和 CIP 等有机物污染物(图 7a), 具有良好的光催化性能。他们通过计算发现, 铁离子在铝硅酸盐晶体结构中的同晶替换, 在能带中引入杂质能级, 并且增加了局域电子密度, 导致其光化学活性^[14]。这种光催化活性在不同的黏土矿物(蒙脱石、埃洛石和海泡石等)中普遍存在^[16]。

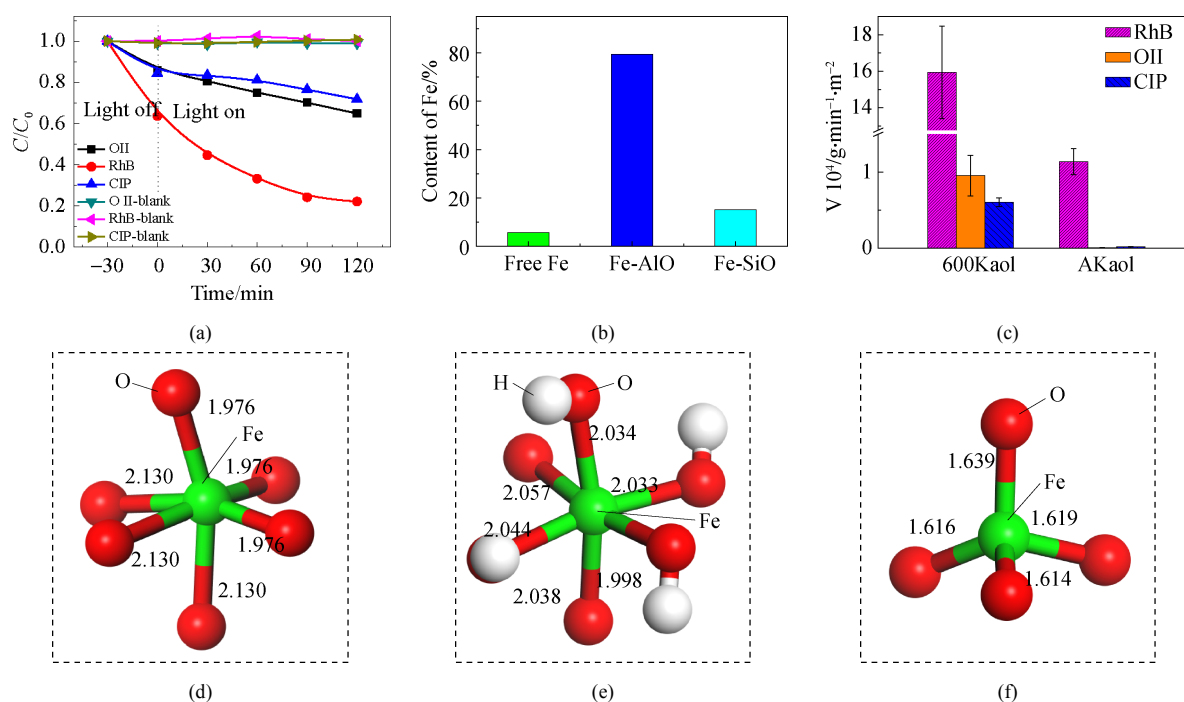


图 7 Kaol 纳米片 Al—O 和 Si—O 层光催化性能和铁掺杂结构对比^[14]

Fig. 7 Comparison of photodegradation ability of Al—O and Si—O layers, and Fe doped in octahedron and in tetrahedron of Kaol^[14]

2.3.2 非对称特性的光化学反应系统 由于高岭石的非对称层结构, 铁离子在 Al—O 和 Si—O 2 层中的掺杂存在明显的不同, 从而导致两个层具有明显不同的光化学活性(非对称光化学活性)。Jiang 等^[14]通过实验和理论计算发现: 铁在 Al—O 和 Si—O 2 层中掺杂含量存在显著差异。由于 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 之间等价的离子结构^[73], 与 Si—O 层相比, 铁离子理论上更容易在 Al—O 层中掺杂^[74]。图 7d、图 7e 和图 7f 分别是 Fe_2O_3 中 $[\text{FeO}_6]$ 八面体结构, Fe 替换高岭石 Al—O 层中的 Al 形成的八面体结构, 和 Fe 替换高岭石 Si—O 层中的 Si 后形成的四面体结构。可以看出, Fe 替换 Al—O 层中的 Al 形成的八面体结

构和 Fe_2O_3 中的 $[\text{FeO}_6]$ 八面体结构非常相似(图 7d 和图 7e)。理论计算也证实, Fe 在 Al—O 层中掺杂的形成能比在 Si—O 层中掺杂明显更小^[14]。这些结果都归因于 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 之间等价的离子结构。实验也表明, 天然高岭石纳米片的 Al—O 层中铁离子掺杂含量是 Si—O 亚层中的 5 倍以上(图 7b)。通过酸浸 600 °C 煅烧的高岭石(AKaol), 可以完全去除 Al—O 层, 而 Si—O 层不受影响。那么, 600 °C 煅烧高岭石(600Kaol)发生光催化反应时是 Al—O 层与 Si—O 层同时起作用, 而 AKaol 只有 Si—O 层起作用。因此, 通过对比研究了 600Kaol 和 AKaol 的光化学性能(图 7c), 可以研究高岭石纳米片两个表面(即

Al—O 和 Si—O 层)光化学特性的差异。光催化实验表明: 600Kaol 对 RhB、OII 和 CIP 比表面积归一化的降解速率, 分别是 AKaol 的 14、33 倍和 157 倍, 而相对的表现量子效率分别是 AKaol 的 3.4、10 和 54 倍。这些都说明高岭石的 Al—O 层比 Si—O 层具有明显更高的光催化活性。

其次, 铁在 2 层中的掺杂结构存在明显的不同, 导致这 2 种氧化铁局域结构本征光化学活性具有明显差异。理论计算发现^[14]: Fe 在 Al—O 层掺杂引入的杂质能级是浅层能级, 而在 Si—O 中掺杂是深层能级。因而, Fe 掺杂的 Al—O 层更加有利于光生载流子传输和分离。另外, 与 Si—O 键相比, Al—O 键的更低的布居值, 说明 Al—O 键离子性更强, Al—O 层具有相对更高的导电性, 从而有利于载流子的分离。总之, 2 层掺杂能级和导电性差异导致了它们本征光化学活性的差别。基于高岭石纳米片表面非对称光催化增强效应, 高岭石纳米片负载的光催化剂后, 2 表面上的光催化剂的光催化性能应该存在差异, 这种具有非对称光化学性能的系统有望应用于光化学驱动的微型马达。对铝硅酸盐非对称光化学活性的认识, 也可以推广到其他铝硅酸盐黏土(如埃洛石), 这将有助于对铝硅酸盐黏土矿物的开发利用。

3 总结与展望

天然高岭石具有廉价易得, 比表面积大, 稳定性好等优势, 是理想的光催化载体材料。高岭石表面及表面羟基不仅能够固定光催化剂, 吸附反应物和活性氧物种, 调控光催化剂的表面性质, 还能够与光催化剂形成界面化学键, 构成紧密的异质结构, 从而增强复合体系的光化学活性。目前研究体系中, 高岭石通常与常见的光催化剂(如 TiO_2 , ZnO , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Fe_2O_3 , CdS 等)形成复合材料。如果利用高岭石表面羟基和片状结构, 与本身带有羟基双羟基金属氧化物和过渡金属碳化物形成异质结构, 这样不仅能形成大接触面积的二维界面, 界面处还可能形成化学键。这种高岭石复合体系是值得研究的二维光催化体系。

高岭石作为光催化剂的载体, 通常多种载体增强效应同时存在, 导致其光催化增强机制错综复杂。因此, 在研究高岭石光催化增强机制中, 从高岭石的结构特点出发, 阐明高岭石光催化增强机制, 是急需加强的研究重点。例如, 研究高岭石表面羟基、非对称结构和自身光化学活性等对体系光化学性能

的影响。这不仅能够让我们理清高岭石作为传统光催化载体的优势, 还能更深入地理解高岭石的结构特性, 为其在光催化领域的应用研究提供理论基础。

作为光催化剂载体, 高岭石在光催化体系中始终处于“配角”地位。由于高岭石光化学活性主要源于晶格中的铁钛离子掺杂, 因此, 目前高岭石的光催化应用主要集中在环境光催化领域(如降解有机污染物和光氧化重金属离子)。如何利用天然高岭石光化学活性的特点, 开发新的应用, 是实现其高值化应用的关键。其中, 高岭石非对称光化学特性是值得重点关注的。基于这种非对称光化学活性效应, 高岭石纳米片可能在乳液界面催化, 界面活化和光化学驱动的微型马达等方面进行应用, 这些将是非常值得期待的研究方向。

参考文献:

- [1] 孟宇航, 尚玺, 张乾, 等. 高岭土的功能化改性及其战略性应用[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(6): 69–76.
MENG Yuhang, SHANG Xi, ZHANG Qian, et al. Conserv Util Mineral Resource (in Chinese), 2019, 39(6): 69–76.
- [2] 汪先三. 我国高岭土开发利用现状及应用前景[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2016(2): 8–9+19.
WANG Xiansan. China Non-Metal Minerals Ind (in Chinese), 2016(2): 8–9+19.
- [3] 解维阔, 梁晓正, 赵晓光, 等. 黏土矿物基纳米复合阻燃材料的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(23): 23192–23204.
XIE Weimin, LIANG Xiaozheng, ZHAO Xiaoguang, et al. Mater Rep (in Chinese), 2021, 35(23): 23192–23204.
- [4] ZHAO B, LIU L, CHENG H. Rational design of kaolinite-based photocatalytic materials for environment decontamination[J]. Appl Clay Sci, 2021, 208: 106098.
- [5] LIU J, ZHANG G. Recent advances in synthesis and applications of clay-based photocatalysts: A review[J]. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16(18): 8178–8192.
- [6] 赵蕴璞, 程宏飞, 曹洲, 等. 高岭石基复合材料在光催化领域应用的研究进展[J]. 人工晶体学报, 2022, 51(1): 170–184.
ZHAO Yunpu, CHENG Hongfei, CAO Zhou, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2022, 51(1): 170–184.
- [7] CAO Z, WANG Q, CHENG H. Recent advances in kaolinite-based material for photocatalysts[J]. Chin Chem Lett, 2021, 3(9): 2617–2628.
- [8] LOW J, YU J, JARONIEC M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. Adv Mater, 2017, 29(20): 1601694.
- [9] JIANG D, LI X. Advanced photocatalysts with nanoheterostructures[J]. Mater Focus, 2015, 4(1): 14–19.
- [10] LU A, LI Y, DING H, et al. Photoelectric conversion on Earth's surface via widespread Fe- and Mn-mineral coatings[J]. PNAS, 2019, 116(20): 9741–9746.
- [11] GOURNIS D, KARAKASSIDES M A, PETRIDIS D. Formation of hydroxyl radicals catalyzed by clay surfaces[J]. Phys Chem Miner, 2002, 29(2): 155–158.
- [12] WU F, LI J, PENG Z E, et al. Photochemical formation of hydroxyl

- radicals catalyzed by montmorillonite[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(3): 407–413.
- [13] GRANADOS-OLIVEROS G, GOMEZ-VIDALES V, NIETO-CAMACHO A, et al. Photoproduction of H_2O_2 and hydroxyl radicals catalysed by natural and super acid-modified montmorillonite and its oxidative role in the peroxidation of lipids[J]. *RSC Adv*, 2013, 3(3): 937–944.
- [14] JIANG D, WANG J, GAO R, et al. Contrasting photochemical activity of two sub-layers for natural 2D nanoclay with an asymmetric layer structure[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(49): 59431–59439.
- [15] JIANG D, LIU Z, FU L, et al. Efficient nanoclay-based composite photocatalyst: The role of nanoclay in photogenerated charge separation[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(45): 25900–25908.
- [16] JIANG D, JING H, LIU Z, et al. Natural halloysite nanotube as a spatially confined nanoreactor for improving photocatalytic performance[J]. *J Phys Chem C*, 2021, 125(28): 15316–15323.
- [17] YUAN P, TAN D, ANNABI-BERGAYA F. Properties and applications of halloysite nanotubes: Recent research advances and future prospects[J]. *Appl Clay Sci*, 2015, 112–113: 75–93.
- [18] 高翔. 黏土矿物学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017: 1–3.
- [19] ZHANG Q, YAN Z, OUYANG J, et al. Chemically modified kaolinite nanolayers for the removal of organic pollutants[J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 157: 283–290.
- [20] ZHAO J, HE M-C. Theoretical study of heavy metal Cd, Cu, Hg, and Ni(II) adsorption on the kaolinite(01) surface[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 317: 718–723.
- [21] LIU Y-L, WALKER H W, LENHART J J. Adsorption of microcystin-LR onto kaolinite, illite and montmorillonite[J]. *Chemosphere*, 2019, 220: 696–705.
- [22] BHATTACHARYYA K G, GUPTA S S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2008, 140(2): 114–131.
- [23] GHOSH D, BHATTACHARYYA K G. Adsorption of methylene blue on kaolinite[J]. *Appl Clay Sci*, 2002, 20(6): 295–300.
- [24] HOUNFODJI J W, KANHOUNNON W G, KPOTIN G, et al. Molecular insights on the adsorption of some pharmaceutical residues from wastewater on kaolinite surfaces[J]. *Chem Eng J*, 2021, 407: 127176.
- [25] SONG W, CHENG M, MA J, et al. Decomposition of hydrogen peroxide driven by photochemical cycling of iron species in clay[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(15): 4782–4787.
- [26] CHENG M, SONG W, MA W, et al. Catalytic activity of iron species in layered clays for photodegradation of organic dyes under visible irradiation[J]. *Appl Catal B*, 2008, 77(3): 355–363.
- [27] YAN Z, FU L, ZUO X, et al. Green assembly of stable and uniform silver nanoparticles on 2D silica nanosheets for catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. *Appl Catal B*, 2018, 226: 23–30.
- [28] CHEN G, LI X, ZHAO H, et al. Revealing the mechanisms of mercury adsorption on metal-doped kaolinite(01) surfaces by first principles[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 431: 128586.
- [29] ZHANG J, CHEN A, WANG L, et al. Striving toward visible light photocatalytic water splitting based on natural silicate clay mineral: The interface modification of attapulgite at the atomic-molecular level[J]. *ACS Sust Chem*, 2016, 4(9): 4601–4607.
- [30] DING W, WANG Y, YU Y, et al. Photooxidation of arsenic(III) to arsenic(V) on the surface of kaolinite clay[J]. *J Environ Sci*, 2015, 36: 29–37.
- [31] TIAN H, GUO Y, PAN B, et al. Enhanced photoreduction of nitro-aromatic compounds by hydrated electrons derived from indole on natural montmorillonite[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(13): 7784–7792.
- [32] JIANG D, LIU Z, FU L, et al. Interfacial chemical-bond-modulated charge transfer of heterostructures for improving photocatalytic performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(8): 9872–9880.
- [33] WANG G, LAI Y, PENG C. Adsorption of rare earth yttrium and ammonium ions on kaolinite surfaces: a DFT study[J]. *Theor Chem Acc*, 2018, 137(4): 53.
- [34] WEI P, LUO Q, EDGEHOUSE K J, et al. 2D particles at fluid–fluid interfaces: assembly and templating of hybrid structures for advanced applications[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(26): 21765–21781.
- [35] HIRSEMANN D, SHYLESH S, DE SOUZA R A, et al. Large-scale, low-cost fabrication of janus-type emulsifiers by selective decoration of natural kaolinite platelets[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51(6): 1348–1352.
- [36] SHAN A Y, GHAZI T I M, RASHID S A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review[J]. *Appl Catal A*, 2010, 389(1): 1–8.
- [37] SRIKANTH B, GOUTHAM R, BADRI NARAYAN R, et al. Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment[J]. *J Environ Manag*, 2017, 200: 60–78.
- [38] RANA A, SUDHAIK A, RAIZADA P, et al. An overview on cellulose-supported semiconductor photocatalysts for water purification[J]. *Nanotechnol Environ Eng*, 2021, 6(2): 40.
- [39] MISRA A J, DAS S, HABEEB RAHMAN A P, et al. Doped ZnO nanoparticles impregnated on kaolinite (clay): A reusable nanocomposite for photocatalytic disinfection of multidrug resistant enterobacter sp. under visible light[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 530: 610–623.
- [40] ZOU Y, HU Y, SHEN Z, et al. Application of aluminosilicate clay mineral-based composites in photocatalysis[J]. *J Environ Sci*, 2022, 115: 190–214.
- [41] KIBANOVA D, CERVINI-SILVA J, DESTAILLATS H. Efficiency of clay– TiO_2 nanocomposites on the photocatalytic elimination of a model hydrophobic air pollutant[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(5): 1500–1506.
- [42] MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ K, TOKARSKÝ J, PEIKERTOVÁ P. Functional and eco-friendly nanocomposite kaolinite/ZnO with high photocatalytic activity[J]. *Appl Catal B*, 2015, 162: 392–400.
- [43] LI C, SUN Z, SONG A, et al. Flowing nitrogen atmosphere induced rich oxygen vacancies overspread the surface of TiO_2 /kaolinite composite for enhanced photocatalytic activity within broad radiation spectrum[J]. *Appl Catal B*, 2018, 236: 76–87.
- [44] TUN P, WANG K, NAING H, et al. Facile preparation of visible-light-responsive kaolin-supported $\text{Ag}@\text{AgBr}$ composites and their enhanced photocatalytic properties[J]. *Appl Clay Sci*, 2019, 175: 76–85.
- [45] WANG C, SHI H, ZHANG P, et al. Synthesis and characterization of kaolinite/ TiO_2 nano-photocatalysts[J]. *Appl Clay Sci*, 2011, 53(4): 646–649.
- [46] LI C, SUN Z, ZHANG W, et al. Highly efficient $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ /kaolinite composite with novel three-dimensional structure and enhanced visible light responding ability towards ciprofloxacin and *S. aureus*[J]. *Appl Catal B*, 2018, 220: 272–282.

- [47] MAMULOVA KUTLÁKOVÁ K, TOKARSKÝ J, KOVÁŘ P, et al. Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/TiO₂[J]. J Hazard Mater, 2011, 188(1): 212–220.
- [48] NIU J, WU A, WANG D, et al. Coloaded of TiO₂ and C₃N₄ on kaolinite nanotubes for obviously improved photocatalytic performance in degradation of methylene blue dye[J]. Mater Lett, 2018, 230: 32–35.
- [49] ZHANG Z, YATES J T. Band bending in semiconductors: chemical and physical consequences at surfaces and interfaces[J]. Chem Rev, 2012, 112(10): 5520–5551.
- [50] ZHANG Y, GAN H, ZHANG G. A novel mixed-phase TiO₂/kaolinite composites and their photocatalytic activity for degradation of organic contaminants[J]. Chem Eng J, 2011, 172(2): 936–943.
- [51] LI C, ZHU N, DONG X, et al. Tuning and controlling photocatalytic performance of TiO₂/kaolinite composite towards ciprofloxacin: Role of 0D/2D structural assembly[J]. Adv Powder Technol, 2020, 31(3): 1241–1252.
- [52] LI C, SUN Z, DONG X, et al. Acetic acid functionalized TiO₂/kaolinite composite photocatalysts with enhanced photocatalytic performance through regulating interfacial charge transfer[J]. J Catal, 2018, 367: 126–138.
- [53] LONG M, ZHANG Y, SHU Z, et al. Fe₂O₃ nanoparticles anchored on 2D kaolinite with enhanced antibacterial activity[J]. Chem Commun, 2017, 53(46): 6255–6258.
- [54] LI X, FU L, OUYANG J, et al. Microwave-assisted synthesis and interfacial features of CdS/kaolinite nanocomposite[J]. Colloids Surf A, 2014, 443(20): 72–79.
- [55] ZHAO Q, FU L, JIANG D, et al. A nanoclay-induced defective g-C₃N₄ photocatalyst for highly efficient catalytic reactions[J]. Chem Commun, 2018, 54: 8249–8252.
- [56] ZHAO Q, FU L, JIANG D, et al. Nanoclay-modulated oxygen vacancies of metal oxide[J]. Commun Chem, 2019, 2(1): 11.
- [57] ABD EL-LATIF M, EL-KADY M, IBRAHIM A M, et al. Alginate/polyvinyl alcohol-kaolin composite for removal of methylene blue from aqueous solution in a batch stirred tank reactor[J]. J Am Sci, 2010, 6(5): 280–292.
- [58] ADEYEMO A A, ADEOYE I O, BELLO O S. Adsorption of dyes using different types of clay: a review[J]. Appl Water Sci, 2017, 7(2): 543–568.
- [59] CHEN H, ZHONG A, WU J, et al. Adsorption behaviors and mechanisms of methyl orange on heat-treated palygorskite clays[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(43): 14026–14036.
- [60] ÖZDEMİR O, ÇINAR M, SABAH E, et al. Adsorption of anionic surfactants onto sepiolite[J]. J Hazard Mater, 2007, 147(1): 625–632.
- [61] CHEN R, LAI D, WANG D, et al. Enhanced photocatalytic activity of kaolinite-TiO₂-graphene oxide composite with a porous stacking structure[J]. J Alloys Compd, 2021, 889: 161682.
- [62] XIAOHAN AN, YING WANG, JINJIN LIN, et al. Heterojunction: important strategy for constructing composite photocatalysts[J]. Sci Bull, 2017, 62(9): 599–601.
- [63] DUNLOP P S M, MCMURRAY T A, HAMILTON J W J, et al. Photocatalytic inactivation of Clostridium perfringens spores on TiO₂ electrodes[J]. J Photochem Photobiol A Chem, 2008, 196(1): 113–119.
- [64] LIU Z, WANG A, ZHANG Q, et al. Visible-light-driven photocatalytic activity of kaolinite: Sensitized by *in situ* growth of Cu-TiO₂[J]. Environ Prog Sustain, 2021, 40(1): e13479.
- [65] KIBANOVA D, TREJO M, DESTAILLATS H, et al. Photocatalytic activity of kaolinite[J]. Catal Commun, 2011, 12(8): 698–702.
- [66] EL-SHEIKH S M, SHAWKY A, ABDO S M, et al. In a novel nanokaolinite photocatalyst for degradation of P-nitrophenol[C]//2017 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO), 2017, 8(7–11): 367–370.
- [67] MIKAMI N, IMANISHI K, YAMADA H, et al. Photodegradation of the fungicide tolclofos-methyl in water and on soil surfaces[J]. J Pestic Sci, 1984(9): 215–222.
- [68] KATAGI T. Photoinduced oxidation of the organophosphorus fungicide tolclofos-methyl on clay minerals[J]. J Agric Food Chem, 1990, 38(7): 1595–1600.
- [69] SEN KAVURMACI S, BEKBOLET M. Specific UV–vis absorbance changes of humic acid in the presence of clay particles during photocatalytic oxidation[J]. Desalin Water Treat, 2014, 52(10–12): 1903–1910.
- [70] SZABÓ P, ZSIRKA B, FERTIG D, et al. Delaminated kaolinites as potential photocatalysts: Tracking degradation of Na-benzenesulfonate test compound adsorbed on the dry surface of kaolinite nanostructures[J]. Catal Today, 2017, 287: 37–44.
- [71] GYÖRFI K, VÁGVÖLGYI V, ZSIRKA B, et al. Kaolins of high iron-content as photocatalysts: Challenges of acidic surface modifications and mechanistic insights[J]. Appl Clay Sci, 2020, 195: 105722.
- [72] SHAWKY A, EL-SHEIKH S M, RASHED M N, et al. Exfoliated kaolinite nanolayers as an alternative photocatalyst with superb activity[J]. J Environ Chem Eng, 2019, 7(3): 103174.
- [73] BALTRUSAITIS J, HATCH C, ORLANDO R. Electronic properties and reactivity of simulated Fe³⁺ and Cr³⁺ substituted α -Al₂O₃ (001) surface[J]. J Phys Chem C, 2012, 116(35): 18847–18856.
- [74] FU L, YANG H. Structure and electronic properties of transition metal doped kaolinite nanoclay[J]. Nanoscale Res Lett, 2017, 12(1): 411.