

埃洛石环境矿物材料的制备及应用研究进展

陈翔宇^{1,2}, 刘明贤^{1,2}

(1. 暨南大学化学与材料学院, 广州 511443; 2. 人工器官及材料教育部工程研究中心, 广州 511443)

摘 要:天然黏土矿物储量丰富、廉价易得, 独特的晶体结构和表面性质赋予其物理吸附和化学反应性能, 是环境友好材料研究的热点。埃洛石属于高岭土族黏土矿物, 具有中空管状结构、高比表面积、丰富孔结构、较高的机械性能、无毒害等特点, 在水处理、土壤污染治理和大气污染控制等领域展现出巨大的潜力。然而天然埃洛石杂质含量多、功能性有限, 经提纯加工、表面改性和功能化修饰后可提升其在环境处理方面的性能。本文介绍了埃洛石纳米管的基本物化性质以及有机改性、纳米改性、聚合物改性、复合改性等策略, 系统阐述了其作为环境矿物材料的应用进展。

关键词:环境保护; 埃洛石黏土; 表面改性; 废水处理

中图分类号: X505; P579 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3230-13

网络出版时间: 2024-08-13



埃洛石属于高岭土族黏土矿物, 广泛存在于自然界当中, 是铝硅酸矿物通过风化、热液蚀变形成的。埃洛石矿主要分布在中国、美国、巴西、新西兰和澳大利亚^[1]。埃洛石呈现中空管状形貌, 因此常被称为埃洛石纳米管(HNTs), 它的化学分子式为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 晶体结构类似高岭石的 TO 型, 与高岭石不同在于层间存在结晶水。HNTs 结构中硅氧四面体片与铝氧八面体片尺寸不协调, 为了消除这种作用, 其自动卷曲成为中空纳米管。HNTs 一般由 15~20 个片层卷曲而成, 具有高长径比, 管外径为 50~70 nm, 内径为 15~20 nm, 长度为 500~1 500 nm, 比表面积约为 $30\sim70\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。HNTs 在结晶水脱去之前层间距为 10 Å, 而在结晶水脱去以后层间距变为 7 Å^[2-4]。这种结构特性增加了其与介质的接触面积, 有利于吸附、交换和反应进行。HNTs 的外表面存在大量的硅—氧—硅键(Si—O—Si)和硅羟基(Si—OH), 而内表面富含铝羟基(Al—OH), 内外层在水中以相反的方式电离, 导致 HNTs 外表面带负电荷, 而管腔内带正电荷^[5], 在水中的 Zeta 电位约为 -15~-40 mV (pH=7.2)。因此, HNTs 可以选择性结合带有相反电荷的离子, 使其具有离子交换能力, 可以广泛用于环境修复,

HNTs 的外观和微观结构如图 1 所示。

HNTs 作为刚性棒状粒子, 具有高机械强度和模量, 可用于增强复合材料的力学性能和化学稳定性^[6]。此外, HNTs 还具有良好的生物相容性、高比表面积、丰富的孔道结构, 使其在吸附材料、陶瓷、药物缓释体系、模板材料、微反应器、催化剂载体等领域得到了广泛的应用^[7]。HNTs 由于成本低廉、吸附容量高、吸附速率快以及再生方法简便等优点, 在环保材料领域崭露头角, 逐渐成为极具潜力的环境矿物材料。

利用 HNTs 的晶体结构特点和吸附脱附特性处理环境污染物, 例如染料、重金属离子、有机污染物等, 可在较短时间内达到吸附平衡。然而使用未改性的 HNTs, 在功能上存在一定局限性, 导致其应用受到很大限制。为了满足实际需求, 需要进行材料表界面的功能设计, 通过合成、修饰改性以及纳米材料和聚合物的协同作用, 有效提升其性能, 以满足实际的处理需求。HNTs 表面富含羟基(如 Si—OH 和 Al—OH), 因此具有较强的反应活性, 可作为表面改性或功能化修饰的位点, 例如改变表面润湿性, 或引入基团、金属及氧化物等, 将其与纳米材料或聚合物复合, 形成功能性纳米复

收稿日期: 2024-03-05。 修订日期: 2024-05-08。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52073121)。

第一作者: 陈翔宇(1996—), 女, 博士研究生。

通信作者: 刘明贤(1982—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-03-05. Revised date: 2024-05-08.

First author: CHEN Xiangyu (1996—), female, Doctoral candidate.

E-mail: 1293208825@qq.com

Correspondent author: LIU Mingxian (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liumx@jnu.edu.cn

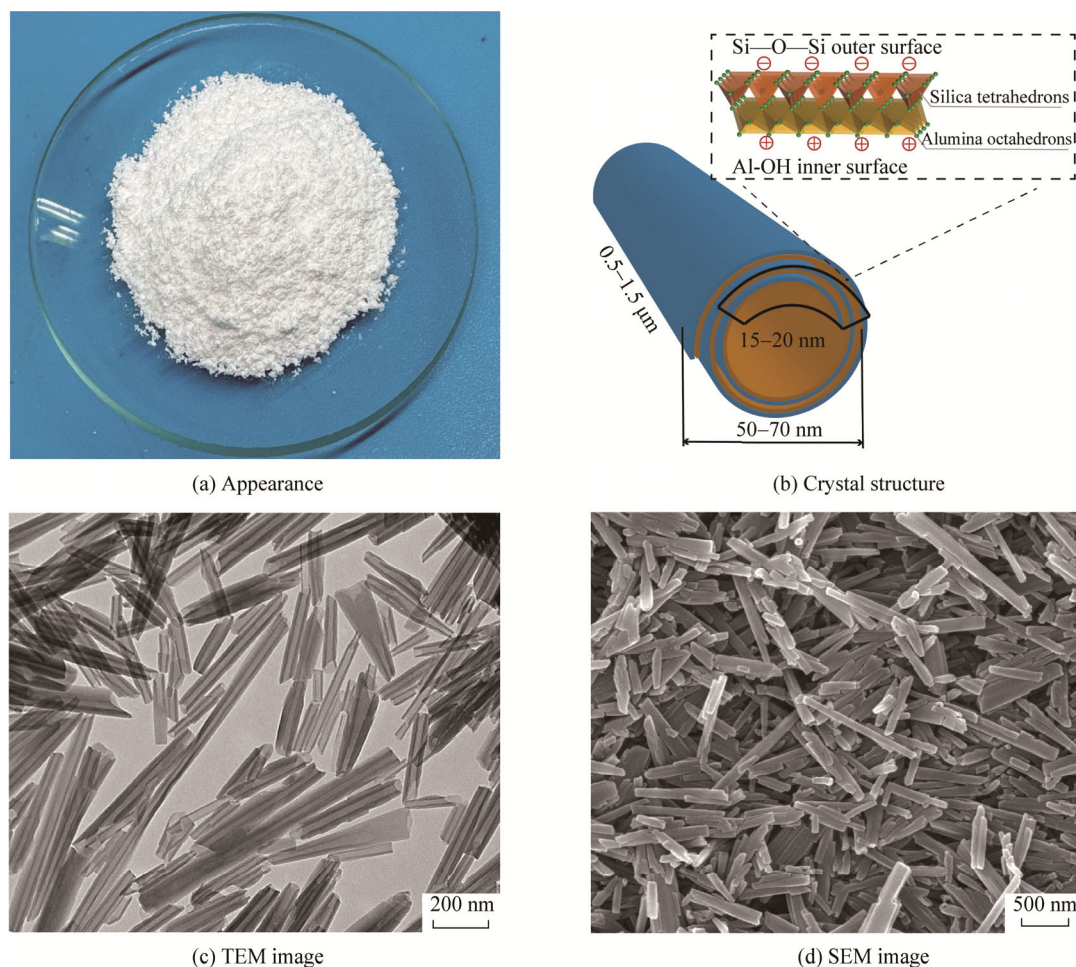


图 1 HNTs 的外观和结构

Fig. 1 Appearance and structure of halloysite (HNTs)

合材料,拓展了其在土壤修复、空气净化、改善废水质量等领域的应用。本工作从 HNTs 的基本结构和物化性质出发,针对作为环境矿物材料的应用,系统总结了 HNTs 表面改性策略(如热处理、化学改性、复合改性等)的最新进展,介绍了其在水、大气、土壤等环境治理方面的应用情况。最后,对 HNTs 未来的研究方向和发展进行了讨论和展望。

1 HNTs 的改性方法

环境污染处理的效率主要取决于所用材料的结构和性质。作为一种天然矿物材料, HNTs 的结构和化学特性可以通过表面改性进行调控和优化,从而提高其对污染物的吸附性能。近年来,科研人员对 HNTs 的内外表面进行了广泛的结构修饰和功能化研究,包括热处理、化学改性、复合改性等方法,以期开发出更高效的环境污染治理材料。

1.1 热处理与酸碱处理

吸附技术已被证明是从废水中分离和去除多种

污染物的最有效技术之一,表面积和孔结构是材料物理吸附作用的重要指标, HNTs 管壁有数十纳米厚,对污染物的吸附能力相对有限,通过减薄管壁或在实心壁内构建纳米孔来扩大纳米管的比表面积是提高其性能的主要措施之一^[8]。高温和酸碱处理是黏土矿物最常见的改性方法,通过选择性地蚀刻氧化铝或二氧化硅组分,破坏其晶体结构,使其变成无定形二氧化硅或氧化铝纳米管,对比表面积、孔隙率和吸附能力产生强烈的影响。

Shu 等^[9]先将 HNTs 在 750~1 150 °C 煅烧 4 h,再通过盐酸、氢氧化钠蚀刻改变纳米管的孔隙结构,将其比表面积增加到原来的 12.8 倍和 4.9 倍,提升了对甲基蓝的吸附效果。同样在油品污染的处理上,经过氨基改性和酸处理使纳米管比表面积和孔容大大增加,可提高吸附脱硫效果,最大脱硫率达到 72.8%^[10]。当使用不同酸浓度改性的 HNTs 衍生物用作水溶液中氯苯胺的吸附剂时,发现 50%硫酸处理的 HNTs 表现出最佳的吸附能力^[11]。

在高温环境下, HNTs 会经历脱水、脱氢等热反应, 同时, 当 HNTs 与酸碱溶液接触时, 也会引发化学反应并改变其表面性质, 最终导致其晶体结构发生变化。这些热处理和化学改性过程可以显著提高 HNTs 的热稳定性、力学强度等性能指标, 从而进一步增强其对污染物的吸附能力。

1.2 有机改性

HNTs 的表面反应基团种类单一, 能与其它分子直接作用的共价基团数量有限, 且在有机溶液中容易团聚。为了解决这些问题, 可以对 HNTs 的表面进行改性修饰, 利用范德华力、氢键、静电相互作用和共价键促进其与不同官能团的键合相互作用^[12]。通过这种改性修饰策略, 可以扩展 HNTs 与其他物质之间的相互作用范围, 提高其在环境治理和其他应用领域中的性能和适用性。

最常见的改性策略是对 HNTs 表面进行硅烷接枝改性, 这种方法可定向调控其表面亲疏水性和电荷特性, 之后利用静电相互作用和氢键吸附废水中金属阴离子和离子染料, 并螯合金属阳离子。例如, 通过将 *N*-β-氨基乙基-γ-氨基丙基三甲氧基(KH-792)接枝到 HNTs 表面, 制备了一种去除废水中 Cr(VI) 的新型吸附剂, 该吸附剂利用氨基在吸附剂表面交联时可质子化, 与带负电的 Cr(VI) 发生静电相互作用, 表现出良好的吸附能力^[13]。除了硅烷偶联剂改性外, 苯酚甲醛等有机化合物修饰 HNTs 也是一种广泛使用的策略, 可以增加活性吸附位点, 再利用 π - π 相互作用、氢键和疏水相互作用提高材料对污染物的吸附能力^[14–15]。通过客体置换法将离子液体(1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑鎓)接枝到 HNTs 上, Pd 纳米颗粒(NPs)前体通过阴离子交换机制选择性吸附在功能化管腔中, 然后进行原位还原, 对 4-硝基苯酚的还原表现出显著的催化活性^[16]。十六烷基三甲基硅烷改性的 HNTs 也可添加到不锈钢滤网中形成超疏水-超亲油滤网, 用于油水分离^[17]。

通过离子交换、表面修饰、共价键连接和插层改性将有机物引入 HNTs 的结构中, 使其获得更好的分散性、稳定性、吸附能力和化学活性, 可以实现对 HNTs 表面性质和活性的调控。

1.3 复合改性

1.3.1 金属纳米粒子负载 HNTs 作为载体, 原位生长沉积金属纳米粒子可以显著提高材料的物理、化学和机械性能, 如强度、硬度、导电性、光学特性和热稳定性等。催化技术在污染处理中扮演着重要的角色, 具有易于使用、节能、高效、反应

条件温和等优点^[18–20]。负载型金属纳米粒子因其易于回收和再利用在催化领域占有重要地位, 但其催化活性和失活问题仍然存在^[21]。为了克服这些问题, 金属纳米颗粒通常被锚定在固体支持物上, HNTs 由于其中空管状结构和较大的比表面积提供了理想的空间来容纳纳米颗粒、药物和自由基等客体物质, 经过修饰后的靶标可以与气体或液体发生反应, 用于药物输送、催化和污染控制^[22–23]。

在 HNTs 上直接合成金属纳米粒子存在一些缺点, 比如负载量低以及纳米颗粒与 HNTs 的相容性差, 需要对其进行处理使纳米粒子更均匀沉积。采用湿化学法制备的 Au NPs 修饰的 HNTs, 对染料的降解和四硼氢化钠介质中的 4-(4-硝基苯基)吗啉的还原表现出优异的催化活性和稳定性, 且不形成任何副产物^[24]。使用 3-氨丙基三甲氧基硅烷偶联剂改性 HNTs, 以促进锚定位点捕获 Au NPs 并防止其团聚。利用带正电的聚乙烯亚胺修饰的 Au NPs 和带负电的 HNTs 表面之间的静电相互作用同样是种将 Au NPs 选择性锚定在 HNTs 外表面的简单方法^[25]。HNTs 还可用于增强聚吡咯负载金属纳米颗粒的能力^[26]。除了 Au NPs, Ag NPs 和 Pd NPs 等也成功锚定在 HNTs 上用于降解水中的污染物^[27–28]。

1.3.2 磁性纳米粒子改性 磁分离被认为是一种通过外部磁场分离吸附剂的快速有效的技术, 结合 HNTs 和磁性颗粒的优点设计吸附剂, 为实现理想的吸附性和有效的磁分离性提供了可能性^[29]。在 HNTs 上合成氧化铁纳米颗粒, 制备磁性吸附剂 HNT-Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃, 可实现对有机染料、磷酸盐、非金属元素和重金属离子的吸附^[30–39]。常见形式的氧化铁(针铁矿、赤铁矿、磁铁矿和水铁矿)可以在 pH 值 3 至 7 时利用 H₂O₂ 进行化学氧化修复土壤^[40–42], 通过共沉淀法合成了 HNTs 负载的赤铁矿纳米颗粒, 模拟赤铁矿和黏土矿物之间的自然相互作用, HNTs 提高了赤铁矿活化 H₂O₂ 降解有机污染物(如亚甲基蓝、2,4-二氯苯酚、苯酚、磺胺嘧啶钠)的效果^[43]。

磁铁矿纳米粒子的聚集导致明显的磁化效应, 使得吸附剂在吸附污染物后能够轻松与水溶液分离并实现回收。由于氧化铁-HNTs 复合材料在不同条件下展现出优异的吸附能力、重现性和可分离性, 因此被视为处理废水中污染物的理想选择。HNTs 粉体回收困难, 且容易造成二次污染, 将 HNTs 与磁性材料结合则解决了其在使用后从基质中分离和收集的难题。

1.3.3 聚合物改性 天然聚合物(生物聚合物)因

其生物可降解性、丰富性和经济性成为复合材料开发的理想选择。在众多生物聚合物中, 海藻酸盐 (Alg) 分子结构含有丰富的羧酸官能团, 赋予其出色的金属离子吸附能力。此外, 许多天然高分子还具备凝胶化能力, 能够形成稳定的凝胶结构。为了充分利用天然聚合物的这些特性, 研究人员开发了一系列 HNTs 纳米复合材料。

HNTs 能够增强 Alg 球的稳定性和机械性能, 并且通过电力驱动的阳离子交换作用高效吸附重金属离子^[44]。壳聚糖(CS)用于酶固定化研究之前, 用 HNTs 提高其机械性能, 实现水环境中染料和杀虫剂

的降解^[45-46]。另外, 通过煅烧和硫酸溶解对 HNTs 进行孔结构的构建(HNTs-650-H), 为壳聚糖介孔膜的形成提供条件, 采用简单的水热法将 CS 负载到 HNTs 上, 制备了复合材料(HNTs-H-*n*CS), 该复合材料的形成为 Al(III)的吸附提供了丰富的位点, 主要吸附位为壳聚糖的—OH、—NH₂、—CONH₂ 和 HNTs-650-H 的氧中心, 从而实现了 HNTs-H-*n*CS 的显著选择性吸附, 在 pH=4.0 时, 对 Al(III)的最大吸附量为 106 mg·g⁻¹。图 2 为 HNTs-H-*n*CS 复合材料的合成和选择性吸附机理示意图, 该工作对离子吸附型稀土矿资源环保、高效的回收利用具有指导意义^[47]。

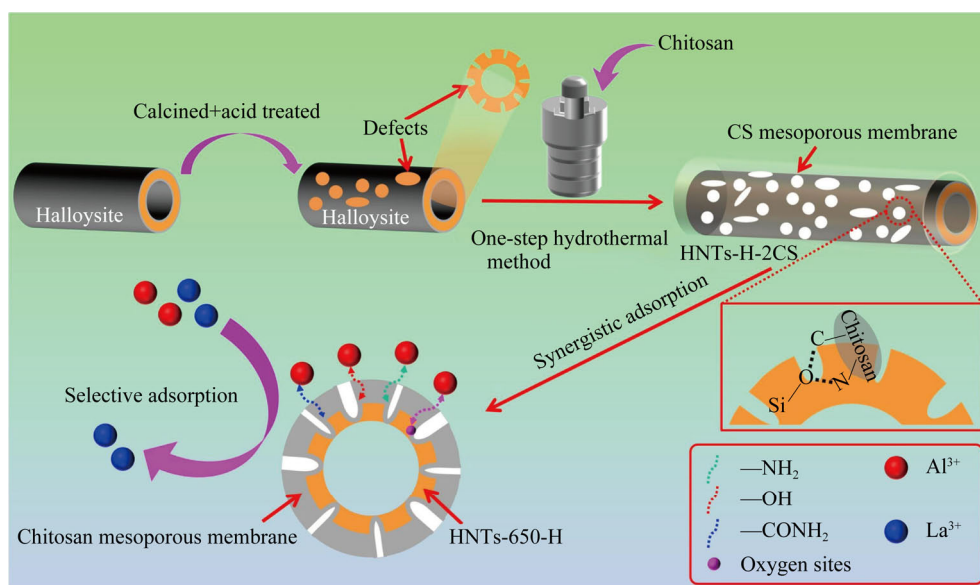


图 2 HNTs-H-*n*CS 复合材料合成和选择性吸附机理示意图^[47]

Fig. 2 Schematic diagram of the synthesis and selective adsorption mechanism of HNTs-H-*n*CS composite materials^[47]

1.3.4 复合材料改性 废水处理的新方法有电化学净化、溶剂萃取和膜技术等^[48], 膜技术因其高效、高选择性和低能量需求而被公认为最有效的分离方法之一。有时, 为了增强膜在分离过程中的性能以及改善其机械、化学和热性能, 表面改性是必要的。目前, 人们进行了许多研究来提高膜材料的分离性能并降低运行过程中的污垢。交联、光接枝、聚合物共混和无机填料的加入已被引入来提高膜分离性能, 由于具备良好的热稳定性, 易于制造和可接受的机械强度备受关注。

通过受被囊类动物启发的没食子酸辅助精确沉积策略, Wu 等^[50]在商用聚偏二氟乙烯(PVDF)膜上创建了 TiO₂@HNTs-GA-聚醚酰亚胺涂层, 由于钛-羧基配位键合和精确沉积策略, 该涂层具有耐腐蚀性和多功能性。这一坚固的多功能表面还赋予商用 PVDF 膜原位吸附和分离复杂腐蚀性染色

乳液的能力, 吸附效率高达 99.9% (质量分数), 分离效率超过 99.6% (质量分数), 渗透能力强, 通量高达(156 980±2 110) L/(m²·h·MPa)。此外, 研究人员还开发了金属铜、聚吡咯、HNTs 和磁铁矿纳米粒子的纳米复合吸附剂, 用于提取和富集牛奶中的磺胺类药物^[51]。

1.3.5 其他改性 除了以上介绍的基于纳米粒子和聚合物对 HNTs 改性外, 矿物材料之间的协同作用也是提高材料对污染物处理效率的策略之一。有研究用 HNTs 和煅烧隐晶菱镁矿制备纳米复合吸附剂, 纳米复合材料含有 HNTs、石英、水镁石、方镁石和菱镁矿, 通过研磨降低粒径后有助于复合材料通过静电相互作用吸收 MB 染料^[52]。吸附、离子交换和沉淀是去除铬离子的主要机制, 科研人员利用振动球磨和煅烧可以轻松合成 HNTs-膨润土/菱镁矿纳米复合材料, 突出黏土(吸附)和菱镁

矿(沉淀)的特性,用于去除不同废水基质中的 Cr 离子^[53]。

通过纳米颗粒的沉积或包覆,可以显著提高 HNTs 的机械强度和热稳定性等特性。另外,通过精确调控纳米颗粒的尺寸、形状和分布,可以实现对 HNTs 性能的精准控制。聚合物的复合改性能充分发挥 HNTs 和聚合物的优势,实现性能的协同增强。更重要的是,纳米改性和聚合物的复合改性还赋予 HNTs 新的功能,如催化性能、光学性能和电学性能等,为 HNTs 在环境等领域的应用提供了更广泛的可能性。

2 埃洛石纳米管环境矿物材料的应用

2.1 水污染治理

2.1.1 去除水中染料 HNTs 是一种天然吸附剂,可以有效地去除水中的染料,一般来说, HNTs 的粒径越小、比表面积越大、孔隙度越大,其吸附效果越好,同时,染料浓度越高、pH 值越低,其吸附效果也越好。近年来,关于 HNTs 被用于去除水溶液中阴阳离子染料和碱性染料的研究越来越多^[54–59]。李艳等^[60]利用 3-氨丙基三甲氧基硅烷接枝改性 HNTs,氨丙基官能团通过共价键(Al—O—C)接枝在 HNTs 表面,在酸性环境中发生质子化,带正电荷[—(CH₂)₃—NH₃⁺],使 HNTs 表面电荷性发生转变,利用静电引力作用去除阴离子型染料,实验结果表明在 pH=2 的条件下,改性 HNTs 对酸性橙 II 染料的最大吸附量达到 80.23 mg·g⁻¹。受贻贝粘附蛋白的启发, Nie 等^[61]将接枝 γ -氨丙基三乙氧基硅烷的 HNTs 通过 Schiff 碱反应/Michael 加成引入到聚多巴胺包覆的

聚氨酯海绵上,制备得到的 HNTs@PUS 复合材料与聚氨酯海绵(PUS)相比,具有更高的力学稳定性和压缩性能,对刚果红、甲基橙子、罗丹明 6 G 和重金属离子 Cr(VI)的吸附能力分别是 PUS 的 7.7 倍、7.1 倍、1.7 倍和 8.5 倍。

2.1.2 吸附水中重金属离子 铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、铬(Cr)、铜(Cu)和锌(Zn)等重金属的排放和积累对环境和生物体造成严重的危害^[62]。研究人员发现 HNTs 去除 Ag 离子的最大吸附容量为 109.79 mg·g⁻¹,去除率 99.8% (质量分数),吸附量随着初始 Ag 离子浓度、初始 pH 值和温度的增加而增加^[63]。HNTs 从水溶液中去除 Zn(II)强烈依赖于 pH 值和离子强度,在低 pH 值下, Zn(II)的去除主要是通过外表面络合和/或与 HNTs 表面上的 Na⁺/H⁺进行阳离子交换,而在高 pH 值下,内表面络合是主要的去除机制^[64]。还可以用一些有机化合物如硅烷偶联剂对 HNTs/Fe₃O₄ 复合材料进行改性以增加表面正电荷和官能团,实现对模拟废水中金属离子及有机污染物的吸附降解^[65–66]。Hassan 等^[67]将 HNTs 和 β -环糊精引入 Alg 聚合物珠及其周围,以构建介孔结构并进行功能化,使重金属离子能够到达聚合物珠上,并与内部活性位点和介孔聚合物网络相互作用,实现铅、铜、镉和镍等重金属离子的分离。为了暴露 HNTs 内表面丰富的 Al—OH 基团,提升对重金属离子的吸附,将 HNTs 与偏硅酸钠在水热条件下发生聚合反应,合成过程如图 3 所示,反应过程中外源硅与 HNTs 内表面 Al—OH 反应,导致 HNTs 逐层展开,暴露了更多的铝羟基基团,这极大地增强了 HNTs 对 Pb²⁺、Cd²⁺和 Cr³⁺的去除能力^[68]。

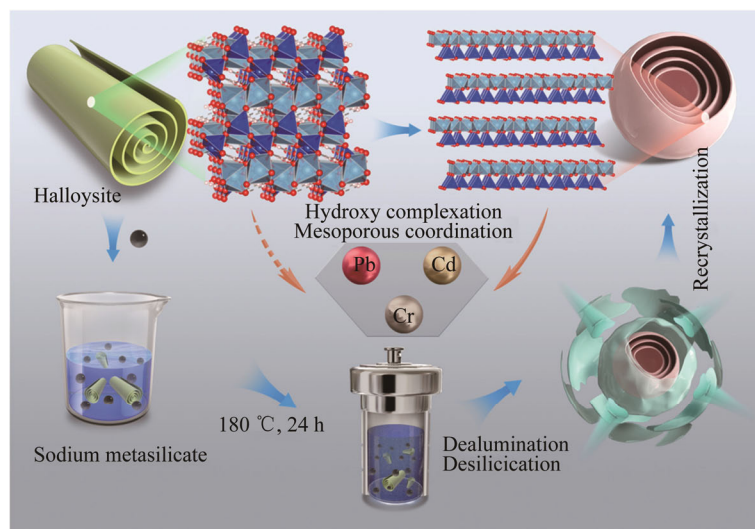


图 3 HNTs 形成地开石及其固定重金属过程示意图^[68]

Fig. 3 Schematic diagram of the process of HNTs forming dickite and fixing heavy metals^[68]

2.1.3 去除水中放射性元素 由于竞争性金属离子和海洋生物污垢等干扰因素的严重阻碍,从海水中提取铀一直是一个挑战,而采用吸附剂吸附铀是最有效的方法之一。研究显示,异硫脲改性的 HNTs 以及 β -环糊精改性的磁性 HNTs-氧化铁复合材料被用于从海水中吸附铀,这些开发的 HNTs 吸附剂表现出优秀的铀提取能力,但其性能仍低于目前可用的一些其他吸附剂^[69-70]。与其他用于修饰 HNTs 的官能团相比,偕胺肟基团表现出优异的铀吸附能力^[71]。使用乙烯基三甲氧基硅烷对 HNTs 进行改性,在 HNTs 表面引入丙烯腈,然后进一步将偕胺肟基团化学交联到 HNTs 的表面上,开发了一种高效吸附剂 AO-HNT^[72]。该吸附剂在 $32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 加铀模拟海水中的铀吸附容量达到 $456.24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,饱和时间为 13 h。在天然海水中,经过 5 d 和 30 d 的现场试验,该材料的提铀能力分别达到 $5.70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $9.01 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,表现出较高的铀吸附性能。

2.1.4 水中抗生素及农药的治理 除了染料、重金属、放射性元素和营养物质外,来自于农业、畜禽养殖、医疗废水等渠道的抗生素及农药污染对生态系统和人类健康都构成潜在威胁。过一硫酸盐(PMS)高级氧化技术是去除水中难降解有机污染物的最有效手段之一,通过各种活性氧和介导的电子转移来降解有机污染物。因此,采用新颖的浸渍-化学还原-煅烧方法合成了具有高催化活性的 30% Co-CHNTs(质量分数)复合纳米催化剂,非晶态氧化钴装饰碳化后的纳米管提供了更多的二价钴,这有利于 PMS 的活化, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 用于磺胺类药物的高效降解,其中 $^1\text{O}_2$ 在降解过程中起主导作用^[73]。该研究改善了过渡金属离子浸出的风险,并为黏土材料作为高效的非均相催化剂处理有机污染物提供了参考。利用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷对磁性 HNTs 进行修饰,不仅为 HNTs 表面提供氨基,还抑制磁性 HNTs 的团聚,再与支链聚乙烯亚胺连接确保更多的氨基与氯过氧化物酶结合,用于废水中农药甲基磺草酮的降解^[74]。

2.1.5 油水分离以及水净化 此外,将 HNTs 制备成功能膜用于油水分离以及水净化,是目前一个值得关注的方向。将负载量为 0.75% (质量分数)的十二烷基硫酸钠改性 HNTs 和氧化石墨烯纳米片添加到空白膜中构建超滤聚碳酸酯混合基质膜,随后对合成膜在水溶液中截留橄榄油的性能进行评估,结果显示在较短时间内达到了 100% 的截留效率^[75]。将“MOF 封端纳米管”的 ZIF-8@HNTs 异质纳

米管引入到聚二甲基硅氧烷基质中,制备了混合基质膜,可用于分离水溶液中的正丁醇^[76]。疏水改性的甲壳素/HNTs 复合海绵用于高效油水分离时,添加 HNTs 显著提高了甲壳素海绵的抗压强度,同时不影响多孔结构^[77]。聚苯胺修饰或氧化铁功能化 HNTs 用作聚醚砜膜的纳米填料,增强了膜的表面性能、热稳定性、机械强度、亲水性和孔隙率,可以显著提高对纯水的渗透性和腐殖酸的过滤性能^[78-79]。将聚多巴胺-哌嗪-埃洛石(PDP-HNTs)纳米材料作为中间层设计制备具有褶皱结构分离层的滤膜(PDP-HNTs/PA),表现出优异的分层性能和良好的长期运行稳定性,其纯水渗透率为 $453 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$, Na_2SO_4 截留率为 97.1% (质量分数)。这主要归因于 PDP-HNTs/PA 膜具有疏松/褶皱结构的分离层,并且基膜和分离层之间存在许多空腔结构,这种设计会加速水分子透过膜,从而使膜具有更高的分离性能,可用于海水淡化和水处理^[80]。

2.1.6 水中其他污染物的治理 研究发现,工业废水的非法排放以及离子型稀土矿开采过程中,氨污染日益严重,而 HNTs 作为离子型稀土矿土壤中的主要黏土矿物之一,除了吸附重金属和染料外,在氨吸附中也发挥着重要作用^[81-82]。阳离子交换是 HNTs 吸附 NH_4^+ 的主要机理,HNTs 表面的负电荷和形貌也是对 NH_4^+ 具有高吸附容量的原因。

HNTs 还对难处理的混合污染物如矿区附近水中苯胺黑药(AAF)和 Cd^{2+} 的污染提供了解决策略,由于这二种污染物的去除在反应条件上存在巨大差异,且二者结合后形成的络合物更难去除,给矿场附近的水污染修复带来了巨大挑战。Liu 等^[83]构建了一种基于埃洛石矿的 HNT@ MoS_2 /针铁矿复合材料,该材料可在偏碱性水环境中快速降解苯胺黑药-镉络合物,随后将脱落的镉离子吸附至材料表面,实现 2 种污染物的去除,在 60 min 内,该材料去除了 94.2% (质量分数)的 AAF 和 94.1% (质量分数)的 Cd^{2+} ,对 Cd^{2+} 的吸附量达到 $68.14 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,HNTs 的空间限制、特殊的表面调节、颗粒尺寸、酸碱性质和 Zeta 电位有效地增强了光 Fenton 降解活性和对阳离子的吸附性能。

2.2 大气污染治理

HNTs 基复合材料增强的吸附性能以及附加的催化氧化性质,可应用于大气污染治理中。已知磁性纳米粒子对大气中的重金属污染物具有较好的捕集效果。然而, Fe_3O_4 纳米粒子由于粒径小,容易自聚集,并且在环境中容易被氧化,从而导致磁性能

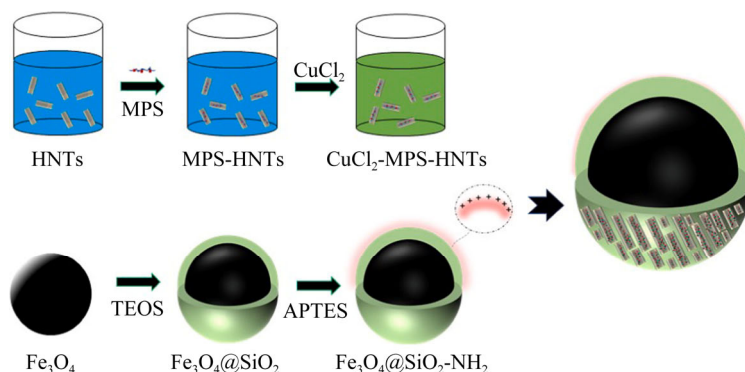
降低和运行成本增加。二氧化硅的外壳不仅可以保护内部磁铁矿核心免受氧化并减少磁性纳米颗粒的聚集,而且具有无毒性和化学稳定性^[84]。更重要的是,二氧化硅包覆磁铁矿提供了活性表面,有利于活性物质的键合^[85]。受此启发,Duan 等^[86]采用溶胶-凝胶法和水热法低成本成功制备一种新型多功能吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Cu-MHNTs}$, 基于 HNTs 的多功能核壳吸附剂首次应用于烟气中 Hg^0 的去除,制备过程如图 4 所示,显著提高了复合材料对汞的吸附能力,接近 99.8% (质量分数),即使在高浓度 SO_2 的情况下,也对复杂气体气氛表现出优异的耐受性,负载金属盐 CuCl_2 虽然降低了吸附剂的表面积和孔容,但显著增强了复合材料对 Hg^0 的吸附能力。

另一项研究通过超声辅助技术对 HNTs 进行 CuCl_2 改性,并应用于捕获模拟烟气中的 As_2O_3 , $\text{As}_2\text{O}_3(\text{III})$ 在 $\text{CuCl}_2\text{-HNTs}$ 上被氧化为 $\text{As}_2\text{O}_5(\text{V})$, $\text{As}(\text{V})$ 比 $\text{As}(\text{III})$ 更容易捕获且更稳定,对高浓度 NO_x 和 SO_x 表现出良好的耐受性。此外,捕获的砷可以在高温下稳定在吸附剂中,使得可以在选择性催化还原(SCR)系统之前使用吸附剂。密度泛函理论研究表明 HNTs(Al-O) 表面是潜在的活性位点,对 As-O 基团 O 端的吸附能最高(-2.986 eV),含砷基团与铝的结合稳定。这表明 $\text{CuCl}_2\text{-HNTs}$ 是一种很有前景的燃煤烟气中砷氧化和去除吸附剂^[87]。

光催化是解决大气污染的常见有效技术,HNTs 常被当作载体,用于解决纳米催化剂的团聚问题,

从而提高催化剂分解空气中各种有机、无机污染物的光催化活性。 TiO_2 与 HNTs 复合制备的光催化剂,在可见光和紫外光照射下分解氮氧化物(NO_x)和挥发性有机化合物(如甲苯、苯酚等)^[88-90]。HNTs 负载 FeNi 合金纳米颗粒,用于催化分解有毒磷化氢(PH_3) 气体生成黄磷和氢气^[91],所开发的 FeNi/HNTs 复合材料可用于空气污染控制和工业中危险 PH_3 气体回收。 Fe_2O_3 促进的 HNTs 负载 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 催化剂增加了 Ce^{3+} 的比例和表面氧空位数量,并增强了活性组分之间的相互作用。此外,在 SO_2 存在下, Fe_2O_3 促进的 HNTs 负载 $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ 催化剂可以有效阻止 SO_2 与活性组分的不可逆键合,使催化剂表现出良好的抗硫性能。这项工作为开发高性能选择性催化还原奠定了基础,可改善 SO_2 存在下的 NO_x 还原^[92]。

Chen 等^[93]设计开发了一种 CeO_2 修饰 HNTs 的高效脱硝催化剂,在较宽的温度范围内(275~400 $^{\circ}\text{C}$),以及高空速下($177\,000\text{ h}^{-1}$), CeO_2/HNT 催化剂表现出高的脱硝效率和氮气选择性,脱硝效率分别为 95% (质量分数)和 98% (质量分数)。这是因为富含缺陷的纳米 CeO_2 和富含 Al-OH 的 HNTs,赋予 CeO_2/HNT 更强的氧空位和布朗斯特酸性,通过占据/释放氧空位和羟基来抑制 NH_3 的过氧化。 CeO_2/HNT 催化剂经 $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 处理后,由于 CeO_2 硫化提高了催化剂的布朗斯特酸度,催化剂具有再生活性,因此该复合材料可被广泛用于氨选择性催化还原 NO_x 反应中。HNTs 还可以吸附苯,具有吸附挥发性有机化合物的潜力,值得未来进一步研究^[94]。



MPS is methacryloxy propyl trimethoxyl silane; TEOS is tetraethyl orthosilicate; APTES is 3-aminopropyltriethoxysilane.

图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Cu-MHNTs}$ 的制备示意图^[86]

Fig. 4 Schematic diagram of the preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Cu-MHNTs}$ ^[86]

2.3 土壤污染治理

人类工业活动导致土壤受到各种杂质的污染,其中重金属污染备受关注,将金属固定在土壤中或将其从土壤中移除是修复受重金属污染土壤的常用策略^[95]。HNTs 可用于重金属污染土壤的植物修复,

比如 HNTs 和生物炭作为土壤改良剂在不同温度条件下辅助金属污染土壤的植物稳定^[96]。有研究评价了 HNTs 为基础的改良剂在有毒元素污染的土壤中保护植物的效果,HNTs 能够大幅降低土壤中镍、铅、锌、铬的含量,显著增加了植物生物量,表明

这种矿物基改良剂有可能用于工业化地区重污染土壤的植物保护^[97]。Kurczewska 等^[98]利用有机硅烷对 HNTs 官能化, 与金属阴阳离子形成稳定的络合结构, 对土壤重金属铜、锌、铅、砷的吸附量提高 2 倍多, 减少了土壤生物可利用部分中的有害金属含量。Liu 等^[99]通过在 HNTs 表面包覆羧基用于河流沉积物中钴、镍、铜、锌的固定, 沉积物中钴、镍、铜和锌 4 种重金属的含量均有明显增加, 分别提高了 8.0 倍、1.4 倍、2.4 倍和 1.8 倍。此外, 通过将羧基改性 HNTs 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合, 进一步提高了重金属稳定性能, 重金属稳定机理包括吸附、络合、静电力和沉淀。以上结果展现了 HNTs 在土壤治理方面的潜力。

目前关于 HNTs 在环境污染物治理方面的研究主要集中在水污染、大气污染, 未来的工作应注重其作为土壤改良剂的应用, 以减少土壤环境中各种污染物的流动性。

2.4 环境载体材料

2.4.1 纳米催化剂载体 随着对 HNTs 研究的不断深入, 不少关于 HNTs 及其改性产物作为催化剂载体用于降解污染物的报道。暴露在 HNTs 表面的 $\text{Al}-\text{OH}$ 和 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团是氧化物、金属纳米粒子和活性相的潜在锚定位点, 复合物有利于非均相催化反应的进行, 可用于环境污染物的吸附和催化。纳米粒子的催化活性取决于尺寸和形状, 经改性的 HNTs 作为载体通过促进锚定位点或利用静电相互作用捕获纳米粒子, 使其在 HNTs 外表面高度分散并形成较小粒径, 进而提高催化剂的效率, 且可以通过配体、聚合物、表面活性剂或离子液体来实现纳米颗粒在合成过程中的稳定。

HNTs 可以改善 ZnFe_2O_4 和 Bi_2MoO_6 光生电子-空穴对的快速复合和严重的颗粒团聚现象, 显著提升了 ZnFe_2O_4 和 Bi_2MoO_6 的光催化降解效能^[100-101]。通过熔盐处理和浸渍法合成了一系列 Fe_2O_3 促进的 HNTs 负载 CeO_2-WO_3 催化剂, 并证明在 SO_2 存在下改善了 NO_x 还原^[92]。HNTs 上负载 ZnO , TiO_2 纳米粒子, 用于染料的降解^[102-103]。Zhang 等^[104]利用 Na_2CO_3 共沉淀法, 将钴锰双金属氧化物锚定在 HNTs 获得 MCO@HNTs 双金属复合催化材料, 可快速有效地降解奥硝唑等抗生素, 表现出较强的抗干扰性和稳定性, 是一种很有应用潜力的 PMS 激活剂。

2.4.2 酶固定化载体 HNTs 一直被认为是具有前途的酶固定化载体, 但由于缺乏官能团严重限制了

其应用。近年来, 一些功能性化合物分子修饰的 HNTs 被用作酶固定化的载体^[105-106]。例如, 多巴胺可以自聚合粘附在 HNTs 表面, 形成 1 层薄薄的活性涂层, 表现出 $168.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 高载酶量的负载能力, 远远超过天然 HNTs ($11.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 且能维持固定化漆酶的活性和可重复性^[107]。另一种方法是利用贻贝启发的单宁酸(TA), 通过自聚合沉积在 HNTs 表面形成活性薄膜, 模型酶漆酶通过醌基团之间的 Schiff 碱反应/Michael 加成直接缀合聚(单宁酸)层表面和漆酶表面上暴露的胺基。在最佳条件下, 这种载体保留了良好的酶负载和活性恢复特性, 每克载体蛋白质含量为 197.9 mg , 活性恢复率为 55.4%(质量分数)。此外, 这种固定化漆酶受 pH 值、温度和抑制剂变化的影响较小, 并且比游离漆酶表现出更高的储存稳定性^[108]。类似于 TA 介导的表面修饰是一种简单且环保的方法, 可将化学分子一步固定在 HNTs 上^[109]。这为进一步改善 HNTs 的酶固定化载体性能提供了可行性。

以上这些研究结果有助于扩展 HNTs 矿物的高附加值应用。然而, 需要注意的是, HNTs 处理污染物后的更换或再生仍是问题。此外, 面对复杂的污染环境, HNTs 的吸附效果可能会有所不同, 因此在具体应用中需要考虑污染物的种类和浓度等因素。

3 结论与展望

HNTs 作为一种宝贵而独特的矿物资源, 通过表面改性或纳米颗粒修饰, 可大幅提升在水处理、大气污染治理等环境污染治理领域的应用性能。为了充分发挥 HNTs 在环境治理领域的应用价值, 应该关注技术和应用中存在的关键问题。1) HNTs 治理环境污染多是在模拟条件中进行实验, 这与在实际复杂与多样化的自然环境中的处理效果会存在差异。2) 目前, HNTs 无法达到全面去除环境污染的效果, 例如油水分离效率不能达到 100%, 也难以长期重复使用, 这可能与 HNTs 达到了性能极限有关, 也与表面改性技术需要进一步提升有关。3) 虽然 HNTs 在许多环境应用中显示出良好的性能, 但其多以粉末形式应用, 这涉及到如何在使用后有效地处理和回收这些纳米材料, 以避免对环境造成潜在的负面影响。4) 尽管 HNTs 的环境处理效果较好, 但其大规模生产的经济成本仍然较高, 这可能会限制其广泛应用。然而, 尽管存在这些问题, HNTs 在环境处理中的应用前景仍然非常值得期待。

该领域未来的发展方向包括：1) 优化生产过程：为了降低生产成本，可以优化 HNTs 的提纯工艺和选矿过程。2) 拓展应用领域：HNTs 具有良好的吸附性能和特殊晶体结构，需强化其在其他领域的应用，使 HNTs 发挥更大的价值。例如，HNTs 具有乳化和能力，可以扩展其在油污处理方面的应用，吸附和分解水中的油污，帮助应对油污污染事件；HNTs 也可以用作环境监测材料的吸附剂或载体，辅助监测和分析环境中的污染物质；目前 HNTs 在核废料处理中的研究还较少，可将其用于吸附和稳定放射性核素，减少核废料对环境和人类健康的风险；加强 HNTs 作为土壤改良剂方面的研究，助力土壤重金属污染问题的解决。3) 强化与其他技术或材料的结合：HNTs 可以与其他技术或材料结合使用，以提高其处理效果和实用性。例如，与电催化材料、微生物技术等结合，可以创造更高效的环境处理方法。总之，尽管 HNTs 在环境处理中无法做到尽善尽美，但其独特的结构性能和潜在的应用前景值得进一步研究和探索。随着科学技术的不断进步和研究的深入，相信这些问题也将逐步得到解决，并推动 HNTs 在环境处理领域发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] KEELING J L, PASBAKSH P, CHURCHMAN G. The mineralogy, geology and occurrences of halloysite[M]. Apple Academic Press, Oakville, Canada, 2015.
- [2] CHURCHMAN G J. Dehydration of the washed potassium acetate complex of halloysite[J]. *Clays Clay Miner*, 1973, 21(5): 423–424.
- [3] JOO Y, SIM J H, JEON Y, et al. Opening and blocking the inner-pores of halloysite[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(40): 4519–4521.
- [4] HILLIER S, RYAN P C. Identification of halloysite (7 Å) by ethylene glycol solvation: The ‘MacEwan effect’[J]. *Clay Miner*, 2002, 37(3): 487–496.
- [5] ZHAO Y F, ABDULLAYEV E, VASILIEV A, et al. Halloysite nanotubule clay for efficient water purification[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 406: 121–129.
- [6] YUAN P, TAN D Y, ANNABI-BERGAYA F. Properties and applications of halloysite nanotubes: Recent research advances and future prospects[J]. *Appl Clay Sci*, 2015, 112–113: 75–93.
- [7] JOUSSEIN E, PETIT S, CHURCHMAN J, et al. Halloysite clay minerals—A review[J]. *Clay Miner*, 2005, 40(4): 383–426.
- [8] ZHANG A B, PAN L, ZHANG H Y, et al. Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2012, 396: 182–188.
- [9] 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.
- [10] 祁晓烨, 马智, 张园园, 等. 埃洛石纳米管表面结构对其吸附脱硫性能的影响[J]. *化学工业与工程*, 2016, 33(5): 21–25. QI Xiaoye, MA Zhi, ZHANG Yuanyuan, et al. *Chem Ind Eng*, 2016, 33(5): 21–25.
- [11] SZCZEPANIK B, SŁOMKIEWICZ P, GARNUSZEK M, et al. Adsorption of chloroanilines from aqueous solutions on the modified halloysite[J]. *Appl Clay Sci*, 2014, 101: 260–264.
- [12] THARMAVARAM M, PANDEY G, RAWTANI D. Surface modified halloysite nanotubes: A flexible interface for biological, environmental and catalytic applications[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2018, 261: 82–101.
- [13] LUO P, ZHANG J S, ZHANG B, et al. Preparation and characterization of silane coupling agent modified halloysite for Cr(VI) removal[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50(17): 10246–10252.
- [14] WANG Q H, HUANG M H, ZHU Y, et al. Polyaniline-modified halloysite nanotubes as high-efficiency adsorbents for removing of naproxen in the presence of different heavy metals[J]. *RSC Adv*, 2023, 13(34): 23505–23513.
- [15] HATAMI M, PANAHI M Y, MAHMOUDIAN M. Facile production of HNTs/PDA/PF nanocomposites by unique and environment-friendly method for the removal of phenolic pollutants in water as an environmental adsorbent[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2020, 108: 1–15.
- [16] 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.
- [17] GUO D Y, CHEN J H, HOU K, et al. A facile preparation of superhydrophobic halloysite-based meshes for efficient oil–water separation[J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 156: 195–201.
- [18] AKSHHAYYA C, OKLA M K, AL-QAHTANI W H, et al. Novel ZnFe₂O₄ decorated on ZnO nanorod: Synergistic photocatalytic degradation of tetracycline, kinetics, degradation pathway and antifungal activity[J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10(3): 107673.
- [19] BORADE R M, SOMVANSHI S B, KALE S B, et al. Spinel zinc ferrite nanoparticles: An active nanocatalyst for microwave irradiated solvent free synthesis of chalcones[J]. *Mater Res Express*, 2020, 7(1): 016116.
- [20] ISARI A A, MEHREGAN M, MEHREGAN S, et al. Sono-photocatalytic degradation of tetracycline and pharmaceutical wastewater using WO₃/CNT heterojunction nanocomposite under US and visible light irradiations: A novel hybrid system[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 390: 122050.
- [21] NDOLOMINGO M J, BINGWA N, MEIJBOOM R. Review of supported metal nanoparticles: Synthesis methodologies, advantages and application as catalysts[J]. *J Mater Sci*, 2020, 55(15): 6195–6241.
- [22] WANG P L, TANG Y Y, LIU Y S, et al. Halloysite nanotube@carbon with rich carboxyl groups as a multifunctional adsorbent for the efficient removal of cationic Pb(II), anionic Cr(VI) and methylene blue (MB)[J]. *Environ Sci: Nano*, 2018, 5(10): 2257–2268.
- [23] ZHANG Y, TANG A D, YANG H M, et al. Applications and interfaces of halloysite nanocomposites[J]. *Appl Clay Sci*, 2016,

- 119: 8–17.
- [24] SHANMUGARAJ K, CAMPOS C H, MANGALARAJA R V, et al. Gold nanoparticle-decorated earth-abundant clay nanotubes as catalyst for the degradation of phenothiazine dyes and reduction of 4-(4-nitrophenyl)morpholine[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2023, 30(60): 124447–124458.
- [25] PHILIP A, LIHAVAINEN J, KEINÄNEN M, et al. Gold nanoparticle-decorated halloysite nanotubes–Selective catalysts for benzyl alcohol oxidation[J]. *Appl Clay Sci*, 2017, 143: 80–88.
- [26] ROUHI M, BABAMORADI M, HAJIZADEH Z, et al. Design and performance of polypyrrole/halloysite nanotubes/Fe₃O₄/Ag/Co nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation[J]. *Optik*, 2020, 212: 164721.
- [27] KADIR H A, ABU BAKAR N H H, SABRI N A, et al. Silver nanoparticles incorporated in dicarboxylic/TEPA modified halloysite nanotubes for the degradation of organic contaminants[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 531: 147417.
- [28] SADJADI S, MOHAMMADI P, HERAVI M. Bio-assisted synthesized Pd nanoparticles supported on ionic liquid decorated magnetic halloysite: An efficient catalyst for degradation of dyes[J]. *Sci Rep*, 2020, 10(1): 6535.
- [29] AI L H, HUANG H Y, CHEN Z L, et al. Activated carbon/CoFe₂O₄ composites: Facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water[J]. *Chem Eng J*, 2010, 156(2): 243–249.
- [30] TIAN X K, WANG W W, TIAN N, et al. Cr(VI) reduction and immobilization by novel carbonaceous modified magnetic Fe₃O₄/halloysite nanohybrid[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 309: 151–156.
- [31] XIE Y F, QIAN D Y, WU D L, et al. Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes[J]. *Chem Eng J*, 2011, 168(2): 959–963.
- [32] DUAN J M, LIU R C, CHEN T, et al. Halloysite nanotube-Fe₃O₄ composite for removal of methyl violet from aqueous solutions[J]. *Desalination*, 2012, 293: 46–52.
- [33] AMJADI M, SAMADI A, MANZOORI J L. A composite prepared from halloysite nanotubes and magnetite (Fe₃O₄) as a new magnetic sorbent for the preconcentration of cadmium(II) prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Microchim Acta*, 2015, 182(9): 1627–1633.
- [34] MAZIARZ P, MATUSIK J, LEIVISKÄ T, et al. Toward highly effective and easily separable halloysite-containing adsorbents: The effect of iron oxide particles impregnation and new insight into As(V) removal mechanisms[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 210: 390–401.
- [35] HASHEMIAN S, SAFFARI H, RAGABION S. Adsorption of cobalt(II) from aqueous solutions by Fe₃O₄/bentonite nanocomposite[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2014, 226(1): 2212.
- [36] RAJPUT S, SINGH L P, PITTMAN C U Jr, et al. Lead (Pb²⁺) and copper (Cu²⁺) remediation from water using superparamagnetic maghemite (γ-Fe₂O₃) nanoparticles synthesized by Flame Spray Pyrolysis (FSP)[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 492: 176–190.
- [37] ALMASRI D A, SALEH N B, ATIEH M A, et al. Adsorption of phosphate on iron oxide doped halloysite nanotubes[J]. *Sci Rep*, 2019, 9(1): 3232.
- [38] YUAN P, FAN M D, YANG D, et al. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium[Cr(VI)] from aqueous solutions[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 166(2–3): 821–829.
- [39] JANACEK D, KVITEK L, KARLIKOVÁ M, et al. Removal of silver nanoparticles with native and magnetically modified halloysite[J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 162: 10–14.
- [40] ZHOU T, WU X H, ZHANG Y R, et al. Synergistic catalytic degradation of antibiotic sulfamethazine in a heterogeneous sonophotolytic goethite/oxalate Fenton-like system[J]. *Appl Catal B Environ*, 2013, 136–137: 294–301.
- [41] GARRIDO-RAMÍREZ E G, THENG B K G, MORA M L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions—a review[J]. *Appl Clay Sci*, 2010, 47(3–4): 182–192.
- [42] FLOTROU V, DELTEIL C, PADELLEC Y, et al. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(10): 1427–1437.
- [43] 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.
- [44] ÁLVAREZ-ÁLVAREZ J A, AGUILAR-AGUILAR A, ROBLEDO-CABRERA A, et al. Contribution of halloysite as nanotubular clay mineral on mechanism and adsorption rate of Cd(II) onto nanocomposites alginate-halloysite[J]. *Environ Res*, 2023, 216(Pt 4): 114772.
- [45] HÜRMÜZLÜ R, OKUR M, SARAÇOĞLU N. Immobilization of *Trametes versicolor* laccase on chitosan/halloysite as a biocatalyst in the Remazol Red RR dye[J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 192: 331–341.
- [46] THARMAVARAM M, PANDEY G, BHATT P, et al. Chitosan functionalized Halloysite Nanotubes as a receptive surface for laccase and copper to perform degradation of chlorpyrifos in aqueous environment[J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 191: 1046–1055.
- [47] YUAN W Q, KUANG J Z, HU H X, et al. Preparation of chitosan mesoporous membrane/halloysite composite for efficiently selective adsorption of Al(III) from rare earth ions solution through constructing pore structure on substrate[J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 256(Pt 1): 128351.
- [48] JAMALY S, GIWA A, HASAN S W. Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities[J]. *J Environ Sci (China)*, 2015, 37: 15–30.
- [49] KUSWORO T D, QUDRATUN, UTOMO D P. Performance evaluation of double stage process using nano hybrid PES/SiO₂-PES membrane and PES/ZnO-PES membranes for oily waste water treatment to clean water[J]. *J Environ Chem Eng*, 2017, 5(6): 6077–6086.
- [50] WU J C, HE Y, ZHOU L, et al. TiO₂@HNTs robustly decorated PVDF membrane prepared by a bioinspired accurate-deposition strategy for complex corrosive wastewater treatment[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(9): 11320–11331.
- [51] JULLAKAN S, BUNKOED O. A nanocomposite adsorbent of metallic copper, polypyrrole, halloysite nanotubes and magnetite nanoparticles for the extraction and enrichment of sulfonamides in milk[J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2021,

- 1180: 122900.
- [52] NGULUBE T, GUMBO J, MASINDI V, et al. Preparation and characterisation of high performing magnesite-halloysite nanocomposite and its application in the removal of methylene blue dye[J]. *J Mol Struct*, 2019, 1184: 389–399.
- [53] MASINDI V, FOTEINIS S, TEKERE M, et al. Facile synthesis of halloysite-bentonite clay/magnesite nanocomposite and its application for the removal of chromium ions: Adsorption and precipitation process[J]. *Mater Today Proc*, 2021, 38: 1088–1101.
- [54] KHATRI N, TYAGI S, RAWTANI D. Removal of basic dyes auramine yellow and auramine O by halloysite nanotubes[J]. *Int J Environ Waste Manag*, 2016, 17(1): 44.
- [55] DESAI S, PANDEY A, DAHIYA M S. Application of hallosysite nanotubes in removal of auramine Y and auramine O dyes[J]. *Int J Pharm Tech Res*, 2017, 10: 62–76.
- [56] LUO P, ZHAO Y F, ZHANG B, et al. Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes[J]. *Water Res*, 2010, 44(5): 1489–1497.
- [57] 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.
- [58] KIANI G, DOSTALI M, ROSTAMI A, et al. Adsorption studies on the removal of Malachite Green from aqueous solutions onto halloysite nanotubes[J]. *Appl Clay Sci*, 2011: 54(1): 34–39.
- [59] LIU R C, ZHANG B, MEI D D, et al. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes[J]. *Desalination*, 2011, 268(1–3): 111–116.
- [60] 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.
LI Yan, ZHANG Zheng, SUN Yu, et al. *Bull Mineral Petrol Geochem*, 2020, 39(2): 187–192.
- [61] NIE K, JI N N, XU J H, et al. Fast and efficient removal of dyes and Cr(VI) ion from wastewater using halloysite nanotubes-covalently coated polyurethane sponges[J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10(5): 108308.
- [62] SINGH R, GAUTAM N, MISHRA A, et al. Heavy metals and living systems: An overview[J]. *Indian J Pharmacol*, 2011, 43(3): 246–253.
- [63] KIANI G. High removal capacity of silver ions from aqueous solution onto halloysite nanotubes[J]. *Appl Clay Sci*, 2014, 90: 159–164.
- [64] DONG Y H, LIU Z J, CHEN L. Removal of Zn(II) from aqueous solution by natural halloysite nanotubes[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2012, 292(1): 435–443.
- [65] ZHU K C, DUAN Y Y, WANG F, et al. Silane-modified halloysite/Fe₃O₄ nanocomposites: Simultaneous removal of Cr(VI) and Sb(V) and positive effects of Cr(VI) on Sb(V) adsorption[J]. *Chem Eng J*, 2017, 311: 236–246.
- [66] KADAM A A, JANG J, LEE D S. Supermagnetically tuned halloysite nanotubes functionalized with aminosilane for covalent laccase immobilization[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(18): 15492–15501.
- [67] HASSAN M, NAIDU R, DU J H, et al. Magnetic responsive mesoporous alginate/β-cyclodextrin polymer beads enhance selectivity and adsorption of heavy metal ions[J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 207: 826–840.
- [68] NIU W C, QIU X S, WU P X, et al. Unrolling the tubes of halloysite to form dickite and its application in heavy metal ions removal[J]. *Appl Clay Sci*, 2023, 231: 106748.
- [69] 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.
- [70] YANG S T, ZONG P F, HU J, et al. Fabrication of β-cyclodextrin conjugated magnetic HNT/iron oxide composite for high-efficient decontamination of U(VI)[J]. *Chem Eng J*, 2013, 214: 376–385.
- [71] ABNEY C W, MAYES R T, SAITO T, et al. Materials for the recovery of uranium from seawater[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(23): 13935–14013.
- [72] ZHAO S L, YUAN Y H, YU Q H, et al. A dual-surface amidoximated halloysite nanotube for high-efficiency economical uranium extraction from seawater[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2019, 58(42): 14979–14985.
- [73] HE Z, WANG H S, LI M, et al. Amorphous cobalt oxide decorated halloysite nanotubes for efficient sulfamethoxazole degradation activated by peroxymonosulfate[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 607(Pt 1): 857–868.
- [74] ZHU X F, FAN X T, WANG Y T, et al. Amino modified magnetic halloysite nanotube supporting chloroperoxidase immobilization: Enhanced stability, reusability, and efficient degradation of pesticide residue in wastewater[J]. *Bioprocess Biosyst Eng*, 2021, 44(3): 483–493.
- [75] AMID M, NABIAN N M, DELAVAR M. Fabrication of polycarbonate ultrafiltration mixed matrix membranes including modified halloysite nanotubes and graphene oxide nanosheets for olive oil/water emulsion separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 251: 117332.
- [76] MAO H, LI S H, ZHANG A S, et al. Novel MOF-capped halloysite nanotubes/PDMS mixed matrix membranes for enhanced n-butanol permselective pervaporation[J]. *J Membr Sci*, 2020, 595: 117543.
- [77] ZHAO X J, LUO Y Y, TAN P X, et al. Hydrophobically modified chitin/halloysite nanotubes composite sponges for high efficiency oil-water separation[J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 132: 406–415.
- [78] OUDA M, HAI A, KRISHNAMOORTHY R, et al. Surface tuned polyethersulfone membrane using an iron oxide functionalized halloysite nanocomposite for enhanced humic acid removal[J]. *Environ Res*, 2022, 204(Pt B): 112113.
- [79] ELAKKIYA S, ARTHANAREESWARAN G. Evaluation of membrane tailored with biocompatible halloysite–polyaniline nanomaterial for efficient removal of carcinogenic disinfection by-products precursor from water[J]. *Environ Res*, 2022, 204: 112408.
- [80] HU M Y, LI X H, TAO R, et al. Highly permeable polyamide nanofiltration membranes with crumpled structures regulated by polydopamine-piperazine-halloysite interlayer[J]. *Desalination*, 2023, 565: 116862.
- [81] ALSHAMERI A, HE H P, ZHU J X, et al. Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms[J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 159:

- 83–93.
- [82] JING Q X, CHAI L Y, HUANG X D, et al. Behavior of ammonium adsorption by clay mineral halloysite[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2017, 27(7): 1627–1635.
- [83] LIU W, DONG Y B, LIU J F, et al. Mechanism of aniline aerofloat and Cd^{2+} elimination from mining wastewater by customized S-scheme Halloysite@ MoS_2 /goethite nanotube: Synergy of photo-Fenton de complexation and adsorption[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, 626: 157307.
- [84] CANO I, MARTIN C, FERNANDES J A, et al. Paramagnetic ionic liquid-coated $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles—The next generation of magnetically recoverable nanocatalysts applied in the glycolysis of PET[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 260: 118110.
- [85] MA Y P, MU B L, ZHANG X J, et al. Hierarchical Ag- $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetic composites for elemental mercury removal from non-ferrous metal smelting flue gas[J]. *J Environ Sci (China)*, 2019, 79: 111–120.
- [86] DUAN X L, YUAN C G, GUO Q, et al. Preparation of halloysite nanotubes-encapsulated magnetic microspheres for elemental mercury removal from coal-fired flue gas[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 406: 124683.
- [87] DUAN X L, YUAN C G, HE K Q, et al. Gaseous arsenic capture in flue gas by CuCl_2 -modified halloysite nanotube composites with high-temperature NO_x and SO_x resistance[J]. *Environ Sci Technol*, 2022, 56(7): 4507–4517.
- [88] PAPOULIS D, KOMARNENI S, NIKOLOPOULOU A, et al. Palygorskite- and halloysite- TiO_2 nanocomposites: Synthesis and photocatalytic activity[J]. *Appl Clay Sci*, 2010, 50(1): 118–124.
- [89] PAPOULIS D, KOMARNENI S, PANAGIOTARAS D, et al. Three-phase nanocomposites of two nanoclays and TiO_2 : Synthesis, characterization and photocatalytic activities[J]. *Appl Catal B Environ*, 2014, 147: 526–533.
- [90] PAPOULIS D, KOMARNENI S, PANAGIOTARAS D, et al. Halloysite- TiO_2 nanocomposites: Synthesis, characterization and photocatalytic activity[J]. *Appl Catal B Environ*, 2013, 132–133: 416–422.
- [91] TANG X J, LI L L, SHEN B X, et al. Halloysite-nanotubes supported FeNi alloy nanoparticles for catalytic decomposition of toxic phosphine gas into yellow phosphorus and hydrogen[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(9): 1368–1373.
- [92] KANG L, HAN L P, HE J B, et al. Improved NO_x reduction in the presence of SO_2 by using Fe_2O_3 -promoted halloysite-supported $\text{CeO}_2\text{--WO}_3$ catalysts[J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(2): 938–945.
- [93] CHEN L, WANG Q L, WANG X X, et al. High-performance CeO_2 /halloysite hierarchical catalysts with promotional redox property and acidity for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Chem Eng J*, 2020, 390: 124251.
- [94] DENG L L, YUAN P, LIU D, et al. Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors[J]. *Appl Clay Sci*, 2017, 143: 184–191.
- [95] ZHANG R H, LI Z G, LIU X D, et al. Immobilization and bioavailability of heavy metals in greenhouse soils amended with rice straw-derived biochar[J]. *Ecol Eng*, 2017, 98: 183–188.
- [96] RADZIEMSKA M, GUSIATIN Z M, KUMAR V, et al. Co-application of nanosized halloysite and biochar as soil amendments in aided phytostabilization of metal (-oid)s-contaminated soil under different temperature conditions[J]. *Chemosphere*, 2022, 288(Pt 1): 132452.
- [97] RADZIEMSKA M, BEŚ A, GUSIATIN Z M, et al. Immobilization of potentially toxic elements (PTE) by mineral-based amendments: Remediation of contaminated soils in post-industrial sites[J]. *Minerals*, 2020, 10(2): 87.
- [98] KURCZEWSKA J, GRZESIAK P, ŁUKASZYK J, et al. High decrease in soil metal bioavailability by metal immobilization with halloysite clay[J]. *Environ Chem Lett*, 2015, 13(3): 319–325.
- [99] LIU Y S, TANG Y Y, WANG P L, et al. Carbonaceous halloysite nanotubes for the stabilization of Co, Ni, Cu and Zn in river sediments[J]. *Environ Sci: Nano*, 2019, 6(8): 2420–2428.
- [100] 孙青, 柯美林, 撒玉彪, 等. 水热法制备 Bi_2MoO_6 /埃洛石复合光催化剂及其性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(5): 1677–1680.
- SUN Qing, KE Meilin, SA Yubiao, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2020, 39(5): 1677–1680.
- [101] AL-ABIDY M, AL-NAYILI A. Enhancement of photocatalytic activities of ZnFe_2O_4 composite by incorporating halloysite nanotubes for effective elimination of aqueous organic pollutants[J]. *Environ Monit Assess*, 2022, 195(1): 190.
- [102] MASSARO M, CASIELLO M, D'ACCOLTI L, et al. One-pot synthesis of ZnO nanoparticles supported on halloysite nanotubes for catalytic applications[J]. *Appl Clay Sci*, 2020, 189: 105527.
- [103] LEE J, SEONG S, JIN S, et al. Synergetic photocatalytic-activity enhancement of lanthanum doped TiO_2 on halloysite nanocomposites for degradation of organic dye[J]. *J Ind Eng Chem*, 2021, 100: 126–133.
- [104] ZHANG Y Q, LI Y X, BI H L, et al. Nanomanganese cobaltate-decorated halloysite nanotubes for the complete degradation of ornidazole via peroxymonosulfate activation[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 630(Pt A): 855–866.
- [105] ROUSTER P, DONDELINGER M, GALLEN M, et al. Layer-by-layer assembly of enzyme-loaded halloysite nanotubes for the fabrication of highly active coatings[J]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2019, 178: 508–514.
- [106] LVOV Y, WANG W C, ZHANG L Q, et al. Halloysite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(6): 1227–1250.
- [107] CHAO C, LIU J D, WANG J T, et al. Surface modification of halloysite nanotubes with dopamine for enzyme immobilization[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(21): 10559–10564.
- [108] ZHANG L T, TANG W, MA T H, et al. Laccase-immobilized tannic acid-mediated surface modification of halloysite nanotubes for efficient bisphenol-A degradation[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(67): 38935–38942.
- [109] SYED IBRAHIM G P, ISLOOR A M, MOSLEHYANI A, et al. Bio-inspired, fouling resistant, tannic acid functionalized halloysite nanotube reinforced polysulfone loose nanofiltration hollow fiber membranes for efficient dye and salt separation[J]. *J Water Process Eng*, 2017, 20: 138–148.

Research Progress on Preparation and Application of Halloysite Clay as Environmental Mineral Materials

CHEN Xiangyu^{1,2}, LIU Mingxian^{1,2}

(1. Department of Materials Science and Engineering, College of Chemistry and Materials Science, Jinan University, Guangzhou 511443, China; 2. Artificial Organs and Materials Engineering Research Center, Ministry of Education, Guangzhou 511443, China)

Extended Abstract

Clay minerals as environmentally friendly materials are abundant, cheap, and easy to obtain. Their unique crystal structure and surface properties endow them superior physical adsorption and chemical reaction properties. The environmental pollution treatment mainly depends on the structure and properties of the used materials. Halloysite belongs to one of Kaolin clay minerals. It has some characteristics of a hollow tubular structure, high specific surface area, rich pore structure, high mechanical properties, and non-toxicity. The crystal structure and adsorption characteristics of halloysite are used to treat environmental pollutants, such as dyes, heavy metal ions, organic pollutants, etc..

However, natural halloysite contains a lot of impurities and shows limited functionality. The performance of HNTs in environmental application can be improved after purification, surface modification, and functionalization. In recent years, researchers conducted some related research on structural modification and functionalization of halloysite, including heat treatment, chemical modification, and composite modification. High-temperature and acid-base treatments affect the specific surface area, porosity, and adsorption capacity of halloysite, enhancing the adsorption capacity for pollutants.

The surface of halloysite is rich in hydroxyl groups (*i.e.*, Si–OH and Al–OH), which can be used as sites for surface modification or functionalization, such as changing the surface wettability or introducing functional groups, metals nanoparticles, and metal oxides, etc.. Compounding halloysite with nanomaterials or polymers can form functional nanocomposites, which expands their applications in soil remediation, air purification, and improvement of wastewater quality. Organic substances can be introduced into the structure of halloysite through various methods such as ion exchange, surface modification, covalent bonding, and intercalation modification, thereby giving them enhanced dispersibility, stability, adsorption capacity, and chemical activity. The application of these modification methods can effectively tailor the surface properties and activities of halloysite. Grafting of silane on halloysite surfaces can directly regulate its surface hydrophilicity and charge characteristics. Electrostatic interactions and hydrogen bonds interactions occur between halloysite and metal anions and organic dyes, which can be used for treatment of wastewater.

Halloysite and modified halloysite can be used as catalyst carriers and enzyme-immobilized carriers for the degradation of pollutants. The mechanical strength and thermal stability of halloysite can be significantly improved through the deposition or coating of nanoparticles on halloysite. Since ultrafine halloysite powder is difficult to recycle and easily cause secondary pollution, the functionalization of halloysite with magnetic materials can solve the problem of separating and collecting them from the matrix after use. In addition, the performance of halloysite can be precisely controlled *via* changing of the size, shape, and distribution of anchored nanoparticles. The stability of the loaded nanoparticles can be improved through ligands, polymers, surfactants, or ionic liquids during the synthesis process. Halloysite can be mixed with polymer to prepare a composite for synergistic enhancement of the materials performance. In addition, the modification also gives halloysite some functions like magnetic, optical and electrical properties, providing broader possibilities for the application of halloysite in environmental fields.

These application researches of halloysite in environmental area increase the economic value of halloysite minerals. However, the regeneration of halloysite after treating pollutants is still a challenge. In addition, the adsorption effect of halloysite could change in complicated polluted environments, and the type and concentration of pollutants need to be considered in specific applications. The existing research on halloysite in environmental pollutant control mainly focuses on water pollution and air pollution. Future work should focus on its application as a soil conditioner to reduce the mobility of various pollutants in the soil environment.

Summary and prospects The great interest in application of halloysite as an environmental mineral material is due to its unique physicochemical properties such as tubular structure, hydrophilicity, high specific surface area, high stability, ion exchange capacity and negatively charged external surface. The application performance of halloysite in environmental pollution control fields such as water treatment and air pollution control can be greatly improved through surface modification or nanoparticle loading. However, it is necessary to address the corresponding science and technique problems. For instance, it is difficult to achieve 100% pollutant removal efficacy by halloysite in actual complex and diverse natural environments. The recovery and regeneration of halloysite powder after use should be also considered. The large-scale purification technology and surface modification technology of halloysite need to be further optimized. The future development direction in this area includes understanding the interfacial interaction mechanism, optimizing the production process, expanding the application field, and strengthening the combination with other technologies to improve the treatment efficacy. Halloysite is a promising and cost-effective material in pollutant treatment, and future studies should pay more attentions to the improvement of operability, regeneration and processing capacity in practical applications.

Keywords environmental protection; halloysite clay; surface modification; wastewater treatment