

改性不同形貌天然黏土负载纳米金 催化剂的制备及催化性能研究

谢艳玲, 祝琳华*, 司甜
(昆明理工大学化学工程学院, 云南昆明 650500)

摘要:以有机硅烷接枝改性埃洛石纳米管(HNTs)和层状高岭土(Kaolin)为纳米金的载体、氯金酸为前体,通过液相还原法制备得到负载型金催化剂。以环己烷液相选择性氧化为模型反应,考察了还原剂的种类和载体的形貌对金催化剂催化性能的影响。结果表明,当纳米金的理论负载质量分数为1.5%时,以管状埃洛石为载体、NaBH₄为还原剂制备得到的金催化剂样品1.5% Au/AE-HNTs上纳米金呈高度分散状态,平均粒径为2.6 nm;在模型反应中催化氧化性能较好,其中KA油的选择性达到83.06%,环己烷的转化率达到9.6%,且XPS表征结果显示Au⁰为主要催化活性价态。

关键词:负载型金催化剂;改性埃洛石;高岭土;环己烷;液相选择性氧化反应
中图分类号:TQ452 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-4320(2021)09-0107-05
DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.09.022

Preparation of modified natural clay supported gold nanoparticles catalyst and study on its catalytic properties

XIE Yan-ling, ZHU Lin-hua*, SI Tian

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: The supported nano-gold catalysts are obtained through liquid phase reduction method by using organosilane modified halloysite nanotubes (HNTs) and layered kaolin as carriers, and chloroauric acid as precursor. The liquid phase selective oxidation of cyclohexane is taken as a model reaction, the effects of the type of reducing agent and the morphology of carriers on the catalytic performance of the catalyst are investigated. It turns out that nano-gold disperses highly on the prepared 1.5% Au/AE-HNTs, with an average particle size of 2.6 nm only when the theoretical load of nano-gold is 1.5 wt%, tubular HNTs is used as the carrier, and NaBH₄ is used as reducing agent. The 1.5% Au/AE-HNTs catalyst exhibits better catalytic oxidation performance in the model reaction, over which, the selectivity of KA oil reaches 83.06%, and the conversion of cyclohexane reaches 9.6%. XPS characterization results show that Au⁰ is the main catalytic active valence state.

Key words: supported gold catalyst; modified halloysite; kaolin; cyclohexane; liquid phase selective oxidation reaction

金催化剂在选择性氧化和加氢等诸多反应中均表现出独特而显著的催化性能^[1]。其中,金催化剂催化环己烷液相选择性氧化生成环己酮和环己醇(KA油)是催化领域的研究课题之一^[2]。通常金的催化活性负载在载体上才得到改善^[3-6],载体的本质决定了负载型纳米金催化剂的催化性能^[7],促进了纳米金粒子的稳定性^[1,8]。

天然黏土独特的性质以及对生态系统的无毒作用^[9-10],可作为低成本的金催化剂载体。其中高岭土和埃洛石是主要天然黏土矿物之一,其主要分子式为Al₂Si₂O₅(OH)₄。高岭土的结构是由1:1的硅氧四面体和铝氧八面体组成^[11-12];而埃洛石纳米管是层状高岭土在良好的结晶和地质赋存条件下包裹形成的管状结构,其结构决定了层状高岭土的表面

和管状埃洛石的内腔带有化学反应活性较高的羟基以及优异的理化性质^[13-16]。有机硅化合物分子中包含2组化学性质不同的基团,可有效地选择性修饰带有羟基的天然黏土表面。在一定条件下,有机硅烷可与铝氧八面体片层上的羟基发生缩合反应形成共价键^[17-18],且有机硅烷上的官能团(如氨基、巯基等)与纳米金颗粒之间存在较强的作用力^[19-20],可以将纳米金颗粒固定在经有机硅改性的天然黏土表面。

笔者采用有机官能团为氨基类、巯基、氯基的有机硅烷对天然黏土接枝改性,以氯金酸为前体,考察不同还原剂及不同形貌的天然黏土对负载型纳米金催化剂在环己烷液相选择性氧化反应中催化氧化性能的影响。

收稿日期:2020-10-04;修回日期:2021-07-10

基金项目:国家自然科学基金(21166010)

作者简介:谢艳玲(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为化工催化材料,2637707872@qq.com;祝琳华(1967-),女,博士,教授,主要研究方向为新型催化材料的制备及其性能研究,通讯联系人,hualing67731@126.com。

1 实验材料及方法

1.1 主要原料与试剂

埃洛石纳米管(HNTs),中国湖北丹江口市顺合陶瓷填料厂生产;高岭土(Kaolin)、*N*-(2-氨基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(AEAPTMS)、*N*-(2-氨基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷(AEAPTES)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)、*N*-(2-氨基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)、(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷(MPTMS)、(3-氯丙基)三甲氧基硅烷(CPTMS)、氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硼氢化钠(NaBH_4)、柠檬酸钠(Na_3Cit)、四羟甲基氯化磷(THPC),均为分析纯。

1.2 天然黏土的接枝改性

由于埃洛石原土中所含杂质较多,须纯化后使用。埃洛石按照文献[21]中报道的方法进行提纯除杂。高岭土不需提纯可直接使用。

取有机硅烷(AEAPTMS、AEAPTES、APTES、APTMS、MPTMS和CPTMS)溶于95%乙醇中,称取一定量天然黏土并加入到上述溶液中,80℃冷凝回流6h,用95%乙醇多次离心洗涤,最后在80℃真空干燥箱中干燥过夜,即可得到有机硅烷改性的天然黏土。作为后续负载纳米金的载体备用,分别记为AE-HNTs、AS-HNTs、AT-HNTs、AP-HNTs、MP-HNTs、CP-HNTs和AE-Kaolin。

1.3 金催化剂的制备

金的理论负载质量分数1.5%金催化剂的制备:称取改性天然黏土并超声分散于超纯水中,加入浓度为10 mmol/L的 AuHCl_4 溶液,搅拌均匀后,加入还原剂(NaBH_4 、THPC、 Na_3Cit)还原搅拌30 min,离心洗涤至无 Cl^- ;80℃真空干燥过夜,即得到天然黏土负载的纳米金催化剂样品,分别记为1.5% Au/AE-HNTs(还原剂为 NaBH_4)、1.5% Au/AE-HNTs- Na_3Cit 、1.5% Au/AE-HNTs-THPC、1.5% Au/AE-Kaolin(还原剂为 NaBH_4)。

1.4 金催化剂的物性表征

利用日本理学公司生产的D/max-3B型X射线衍射仪分析载体的物相;利用德国布鲁克(Bruker)生产的TENSPr27型傅里叶变换红外吸收光谱仪分析化学改性天然黏土的效果;利用日本电子株式会社生产的JEM-2100型透射电子显微镜观察纳米金在载体上的形貌及粒径分布;利用美国赛默飞世尔科技公司生产的K-Alpha⁺型X-射线光电子能谱仪分析催化剂样品表面金的价态;利用安捷

伦生产的电感耦合等离子发射光谱仪分析催化剂样品中纳米金的实际负载量。

1.5 金催化剂的活性评价

利用环己烷液相选择性氧化评价金催化剂的催化活性,反应在不锈钢微型高压反应釜中进行。按照文献[21]中所报道的反应条件:丙酮为溶剂、氧气为氧化剂、催化剂质量为0.15 g、反应压力为2 MPa、反应温度为170℃、反应时间为2 h、转速为500 r/min。反应产物用气相色谱进行定量分析,氢火焰离子化检测器进行检测。环己烷的转化率和目的产物(环己醇和环己酮)的选择性按照文献[22]报道的方法进行计算。

2 结果与讨论

2.1 改性天然黏土及负载型纳米金催化剂表征

2.1.1 改性天然黏土的表征

不同有机硅烷对埃洛石的改性效果如图1所示。

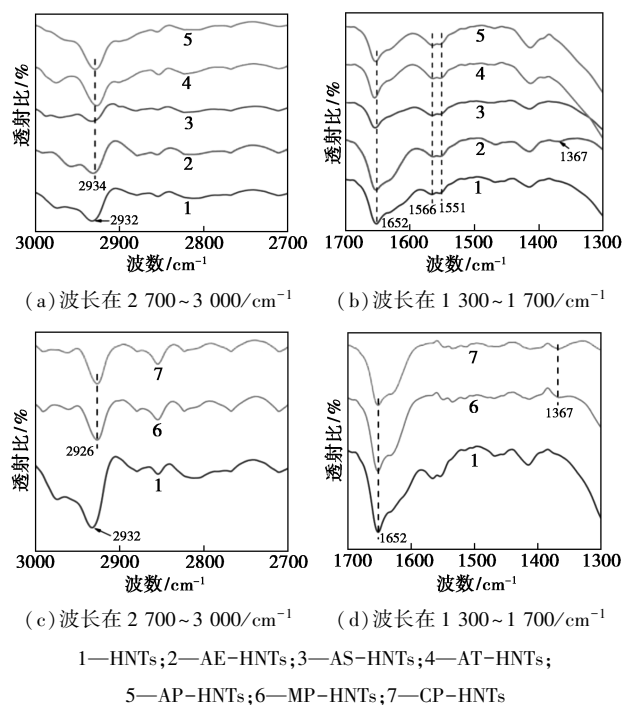
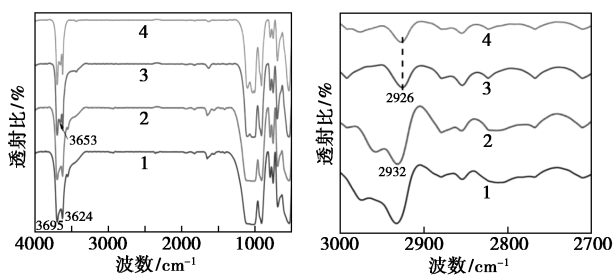


图1 不同有机硅烷改性前后HNTs样品的FT-IR图

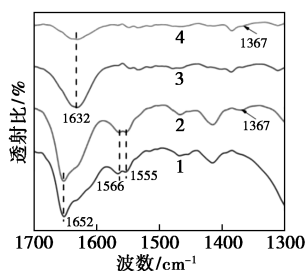
经过不同有机硅烷改性后的埃洛石出现了一些新的特殊峰。由图1可知,经过一系列有机硅烷改性后的管状埃洛石样品在2934 cm^{-1} 和2926 cm^{-1} 处出现硅烷上 CH_2 的振动吸收峰;在1652 cm^{-1} 处的吸收峰归属于OH伸缩振动,与未改性的HNTs相比略微减弱,说明羟基在改性过程中被消耗;由图1(b)中可以看出,在1566、1555 cm^{-1} 处的吸收

峰属于 HN_2 的变形振动;由图 1(b)和图 1(d)中可以看出,载体 AE-HNTs、MP-HNTs 和 CP-HNTs 中波数为 $1\ 367\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于 SiCH 的变形振动,表明其改性效果相对较好。以上分析结果表明,有机硅烷已成功接枝在 HNTs 上,且后续实验选择常用的硅烷偶联剂 AEAPTMS 改性天然黏土。

不同形貌的天然黏土经过 AEAPTMS 改性前后的 FT-IR 图如图 2 所示。



(a) 波长在 $500\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ (b) 波长在 $2\ 700\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$



(c) 波长在 $1\ 350\sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$

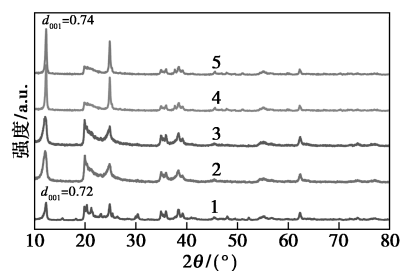
1—HNTs; 2—AE-HNTs; 3—Kaolin; 4—AE-Kaolin

图 2 不同形貌天然黏土改性前后样品的 FT-IR 图

从图 2(a)中可以看出,层状高岭土和管状埃洛石的化学结构相似,且经过改性后的天然黏土基本结构保持稳定。在 $3\ 691\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰分别属于 HNTs 管内表面和管层间表面羟基的伸缩振动峰^[16];也属于 Kaolin 八面体层间的外部八面体与四面体之间的内部羟基伸缩振动峰,中间出现波数为 $3\ 653\ \text{cm}^{-1}$ 微弱的吸收峰归属于 Kaolin 外部的羟基^[23-24]。从图 2(b)中可以看出,AEAPTMS 上 CH_2 的振动吸收峰在波数为 $2\ 926\ \text{cm}^{-1}$ 处。从图 2(c)中可以看出,载体 AE-Kaolin 在 $1\ 632\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于 OH 伸缩振动,与未改

性的高岭土相比明显减弱且比改性前后的埃洛石要大,由此表明,层状的高岭土改性过程中消耗的羟基比管状的埃洛石多;在 AE-Kaolin 上 $1\ 367\ \text{cm}^{-1}$ 处也观察到微弱吸收峰,归属于 Si-CH 的变形振动。

不同种形貌的天然黏土经过 AEAPTMS 改性前后对应的 XRD 谱图如图 3 所示。



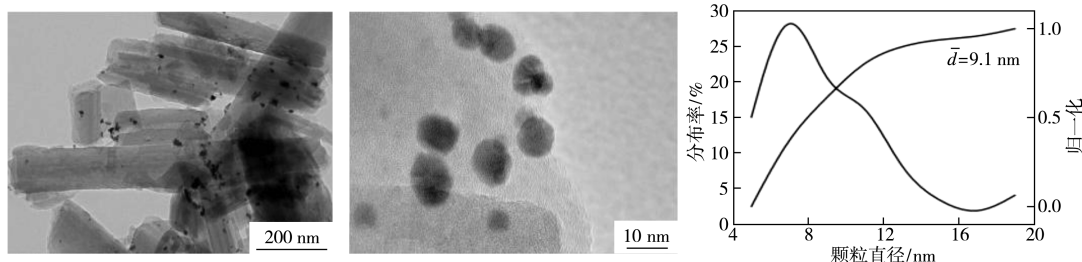
1—未提纯 HNTs; 2—HNTs; 3—AE-HNTs;
4—Kaolin; 5—AE-Kaolin

图 3 不同形貌天然黏土改性前后样品的 XRD 图

由图 3 可知,层状高岭土和管状埃洛石的结构及出峰位置相似,只是衍射峰的强度不一样,且结晶度良好。在 Kaolin 的 XRD 谱图中,衍射峰尖锐对称且杂质较少,故 Kaolin 不需提纯可直接使用,其相应晶面的衍射峰为 12.4° (001)、 20.3° (-110) 和 24.9° (002),在 $36\sim 40^\circ$ 处也明显出现 2 个典型的高岭石三指峰^[25]。观察 HNTs 提纯前后的 XRD 谱图可以看到,纯化后的埃 HNTs 仍然能保持完整的晶体结构,只是部分衍射峰强度有所变化,且提纯后的 HNTs 杂质明显减少。提纯前后的 HNTs 在 2θ 为 12.1° 、 20.1° 和 24.6° 均出现了相应的特征衍射峰,对应 HNTs 的 (001)、(100) 和 (002) 晶面^[26],其晶面间距分别为 0.73 、 $0.44\ \text{nm}$ 和 $0.36\ \text{nm}$ 。对比改性前后天然黏土的特征衍射峰均依然存在,改性前后 d_{001} 值依然是 $0.72\ \text{nm}$ 和 $0.74\ \text{nm}$,表明硅烷改性后的天然黏土仍能保持完整的晶体结构,同时也表明改性不是在层间而是通过其表面完成。

2.1.2 负载型纳米金催化剂的表征

负载型纳米金催化剂样品上纳米金颗粒的形貌及粒径分布如图 4 所示。



(a) 1.5% Au/AE-HNTs-THPC

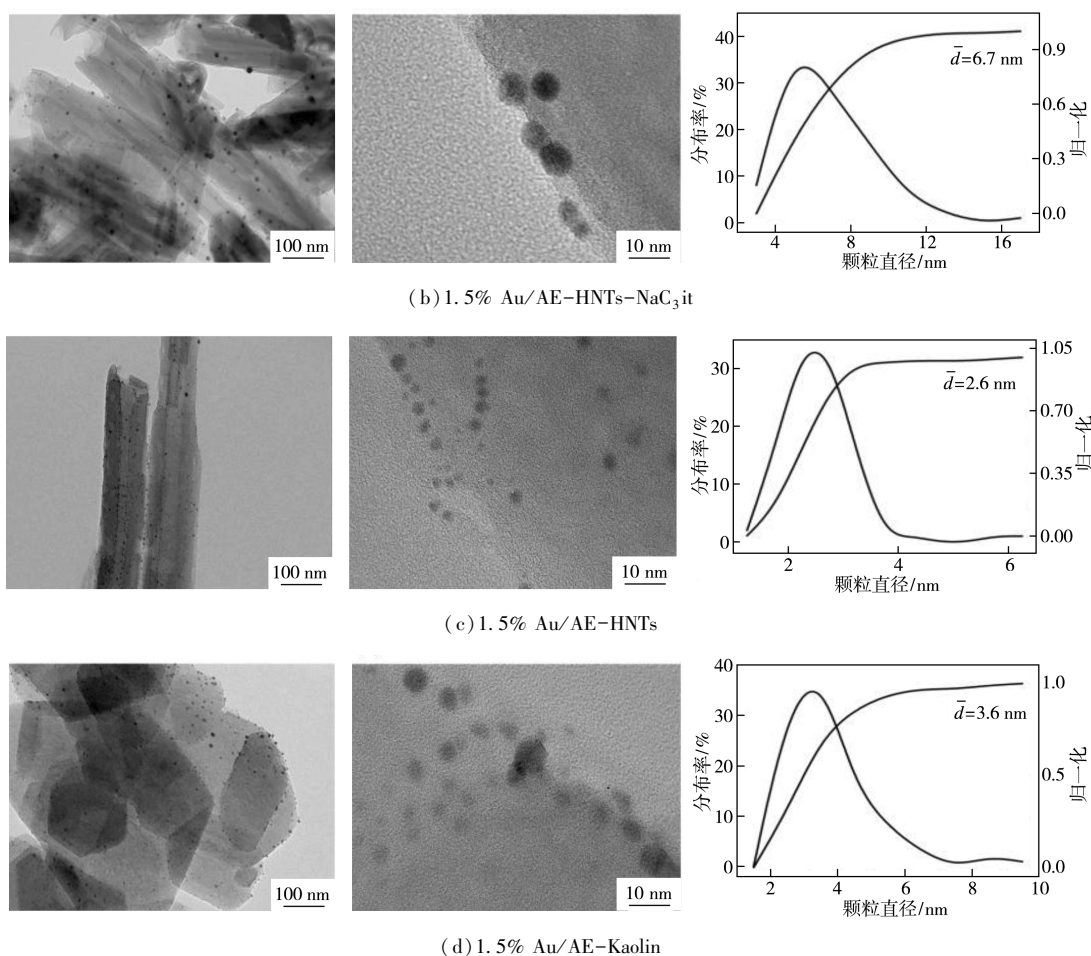


图 4 负载型纳米金催化剂的 TEM 图

由图 4(a) ~ 图 4(c) 可知,还原剂类型对纳米金颗粒在 HNTs 上的分布有一定影响,HNTs 为载体、THPC 和 Na_3Cit 为还原剂制备的金催化剂上纳米金颗粒相对较大。由图 4(a) 中还可以看出,部分纳米金发生团聚现象,而以 NaBH_4 为还原剂制备的金催化剂样品 1.5% Au/AE-HNTs 上可以观察到纳米金颗粒的平均粒径为 2.6 nm。从图 4(d) 中可以看出,样品 1.5% Au/AE-Kaolin 催化剂上的纳米金颗粒为 3.6 nm,在 Kaolin 上呈高度分散状态。

利用 XPS 分析金催化剂样品表面金元素的价态,结果如图 5 所示。

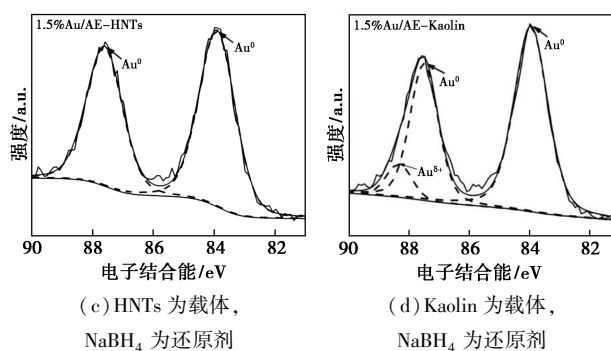
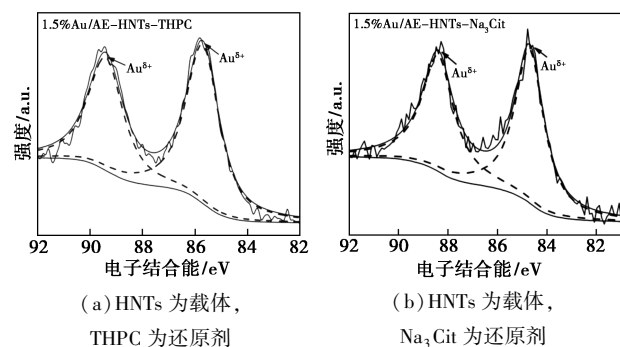


图 5 负载型纳米金催化剂的 XPS 图

由图 5 可知,以管状埃洛石为载体、THPC 和 Na_3Cit 为还原剂制备的金催化剂样品上金主要以 $\text{Au}^{\delta+}$ 存在。以管状埃洛石为载体、 NaBH_4 为还原剂制备的金催化剂样品 1.5% Au/AE-HNTs 上金主要以 Au^0 存在。而以层状高岭土为载体、 NaBH_4 为还原剂制备的金催化剂样品 1.5% Au/AE-Kaolin 上金同时以 Au^0 和 $\text{Au}^{\delta+}$ 2 种形式存在。说明还原剂的类型和天然黏土的形貌对金的价态有一定影响。

2.2 负载型纳米金催化剂性能评价

2.2.1 还原剂种类对催化剂催化性能的影响

以 AEAPTMS 改性后的 HNTs 为载体、氯金酸为前体及 NaBH_4 、THPC 和 Na_3Cit 为还原剂制备负载型纳米金催化剂的催化性能如表 1 所示。

表 1 环己烷液相选择性氧化反应的催化活性和选择性

样品	KA 油的选择性/%	环己烷的转化率/%
1.5% Au/AE-HNTs- NaBH_4	83.06	9.60
1.5% Au/AE-HNTs- Na_3Cit	77.20	8.71
1.5% Au/AE-HNTs-THPC	76.00	7.67

反应条件:压力为 2 MPa,温度为 170℃,时间为 2 h,催化剂质量为 0.15 g,转速为 500 r/min。

从表 1 中可知, NaBH_4 为还原剂制备的金催化剂样品 1.5% Au/AE-HNTs- NaBH_4 上,KA 油的选择性达 83.06%,环己烷的转化率达 9.6%,已达到工业用催化剂的指标要求(KA 油的选择性为 80%,环己烷的转化率为 4%);与之相比,以 Na_3Cit 和 THPC 为还原剂制备的金催化剂样品 1.5% Au/AE-HNTs-THPC 和 1.5% Au/AE-HNTs- NaBH_4 ,KA 油的选择性均小于 80%,均达不到工业用催化剂的指标要求。结合表征结果可知,以 NaBH_4 为还原剂制备的金催化剂样品上金颗粒高度分散,平均粒径为 2.6 nm,且以 Au^0 形式存在,可以提高金催化剂在环己烷液相选择性氧化反应中的催化氧化性能。

2.2.2 不同形貌的天然黏土对催化剂催化性能的影响

形貌不同的 2 种天然黏土改性后负载纳米金制备的金催化剂,在环己烷液相选择性氧化反应中的催化性能如表 2 所示。

表 2 Au 催化剂在环己烷液相选择性氧化反应中催化性能评价

样品	Au 的理论负载量/%	Au 的实际负载量/%	Au 的负载率/%	KA 油的选择性/%	环己烷的转化率/%
1.5% Au/AE-HNTs	1.5	1.40	93	83.06	9.60
1.5% Au/AE-Kaolin	1.5	1.47	98	77.42	7.49

反应条件:压力为 2 MPa,温度为 170℃,时间为 2 h,催化剂质量为 0.15 g,转速为 500 r/min。

从表 2 可以看出,当金的理论负载量均为 1.5% 时,样品 1.5% Au/AE-HNTs 和 1.5% Au/AE-Kaolin 上纳米金的负载率仅有略微差别,负载率均很高,分别为 93% 和 97%。但这 2 种催化剂样品的

催化性能差异较大,其中改性管状埃洛石负载的金催化剂样品 1.5% Au/AE-HNTs 对环己烷液相选择性氧化反应的催化性能较优越,催化活性和选择性已达到工业用催化剂的指标要求;而改性层状高岭土负载的金催化剂样品 1.5% Au/AE-Kaolin 并未达到工业用催化剂的指标要求,KA 油的选择性仅为 77.42%,环己烷转化率为 7.49%。结合以上表征分析结果可知,在环己烷液相选择性氧化反应中, Au^0 为主要催化活性价态。

3 结论

不同形貌的天然黏土通过有机硅烷 AEAPTMS 接枝改性,在其表面实现了氨基化修饰,以化学键的形式将纳米金定向固定在载体表面。在环己烷液相选择性反应中,硼氢化钠为还原剂制备的金催化剂催化活性较好,且当纳米金负载在接枝改性的管状埃洛石上的样品 1.5% Au/AE-HNTs 催化活性最高,纳米金颗粒以较小的粒径 2.6 nm 高度分散在载体 AE-HNTs 上,结果表明,在反应温度为 170℃、压力为 2 MPa、反应时间为 2 h 时,KA 油的选择性为 83.06%,环己烷的转化率为 9.6%,已达到工业用催化剂的指标要求,而纳米金负载在层状高岭土上制备的金催化剂催化性能未达到工业指标要求。

参考文献

- [1] 王东辉,程代云,赫郑平.纳米金催化剂及其应用[M].北京:国防工业出版社,2006:1-20.
- [2] Liu L C, Arenal R, Meira D M, et al. Generation of gold nanoclusters encapsulated in an MCM-22 zeolite for the aerobic oxidation of cyclohexane[J]. Chemical Communications, 2019, 55(11): 1607-1610.
- [3] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, et al. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide[J]. Journal of Catalysis, 1989, 115(2): 301-309.
- [4] 张杨子.LDHs 负载的金催化剂的催化性能研究[D].昆明:昆明理工大学,2015.
- [5] Haruta M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold[J]. Catalysis Today, 1997, 36(1): 153-166.
- [6] Bamwenda G R, Tsubota S, Nakamura T, et al. The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO_2 for CO oxidation[J]. Catalysis Letters, 1997, 44(1): 83-87.
- [7] Arrii S, Morfin F, Renouprez A J, et al. Oxidation of CO on gold supported catalysts prepared by laser vaporization: direct evidence of support contribution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(4): 1199-1205.
- [8] Corma A, Garcia H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(9): 2096-2126.

(下转第 117 页)

- [3] 袁方.不同 pH 值下重金属的形态及 MEUF 法对其去除机理的研究[D].长沙:湖南大学,2016.
- [4] 华玉妹,陈英旭,张少辉.污泥生物沥滤中硫细菌变化和胞外多聚物作用的研究[J].中国环境科学,2011,31(5):795-802.
- [5] 武宇辉,杨悦锁,赵传起,等.水环境中微生物胞外聚合物对污染物迁移和归宿影响的研究进展[J].化工学报,2018,69(8):3303-3317.
- [6] 杜伟,孙宝胜,吕英.胞外聚合物对 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Ni^{2+} 的吸附性能研究[J].中国给水排水,2007,23(13):98-101.
- [7] 刘子森,肖恩荣,张丽萍,等.EPS 及其测定方法分析[J].膜科学与技术,2015,(4):103-109.
- [8] Yu G H, He P J, Shao L M, *et al.* Extracellular proteins, polysaccharides and enzymes impact on sludge aerobic digestion after ultrasonic pretreatment[J]. Water Research, 2008, 42(8-9): 1925-1934.
- [9] 张江水,刘文,孙卫玲,等.胞外聚合物对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附行为研究[J].北京大学学报(自然科学版),2013,(3):169-177.
- [10] Wei L, Li Y, Noguera D R, *et al.* Adsorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} by extracellular polymeric substances (EPS) in different sludges: Effect of EPS fractional polarity on binding mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321:473.
- [11] 康得军,谢丹瑜,匡帅等.活性污泥胞外聚合物对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附机理[J].中国给水排水,2016,(21):28-33.
- [12] Guibaud G, Tixier N, Bouju A, *et al.* Relation between extracellular polymers composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb[J]. Chemosphere, 2003, 52(10): 1701-1710.
- [13] Wei L, Wang K, Kong X, *et al.* Application of ultrasonication, acid precipitation and membrane filtration for co-recovery of protein and humic acid from sewage sludge[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2016, 10(2): 327.
- [14] Liu H, Fang H H P. Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges[J]. Journal of Biotechnology, 2002, 95(3): 249-256.
- [15] 马楠.活性污泥胞外聚合物对土壤中重金属的吸附效能及机制[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007.
- [16] Neyens E, Baeyens J, Dewil R, *et al.* Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 106(2-3): 83-92.
- [17] Zhou J, Zheng G, Zhang X, *et al.* Influences of extracellular polymeric substances on the dewaterability of sewage sludge during bioleaching[J]. Plos One, 2014, 9(7): e102688.
- [18] Yang J, Wei W, Pi S, *et al.* Competitive adsorption of heavy metals by extracellular polymeric substances extracted from *Klebsiella*[J]. Bioresource Technology, 2015, 196:533-539.
- [19] 苏春彦,康春莉,董德明.天然水生物膜胞外多糖和胞外蛋白吸附镉的特性[J].长春工程学院学报(自然科学版),2005,6(4):67-69.
- [20] 吕英,张铨,孙宝胜.胞外聚合物对水中 Cu^{2+} 的吸附研究[J].工业用水与废水,2005,36(5):36-38.
- [21] 王胜.典型重金属在市政污泥 EPS 上的吸附及对污泥厌氧消化影响机制的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.
- [22] Wei L, Li J, Xue M, *et al.* Adsorption behaviors of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} onto proteins, humic acid, and polysaccharides extracted from sludge EPS: Sorption properties and mechanisms [J]. Bioresource Technology, 2019, 291: 121868. ■

(上接第 111 页)

- [9] Mirmohamadsadeghi S, Kaghazchi T, Soleimani M, *et al.* An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater[J]. Applied Clay Science, 2012, 59-60: 8-12.
- [10] Alshameri A, He H, Zhu J, *et al.* Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms[J]. Applied Clay Science, 2018, 159: 83-93.
- [11] Rutkai G, Makó E, Kristóf T. Simulation and experimental study of intercalation of urea in kaolinite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 334(1): 65-69.
- [12] 曹青,李洪贺.三种有机插层剂对高岭土的改性研究[J].世界科技研究与发展,2014,36(6):647-651.
- [13] Bediako E G, Nyankson E, Dodoorhin D, *et al.* Modified halloysite nanoclay as a vehicle for sustained drug delivery [J]. Heliyon, 2018, 4(7): 1-21.
- [14] Massaro M, Cavallaro G, Colletti C G, *et al.* Chemical modification of halloysite nanotubes for controlled loading and release [J]. Journal of Materials Chemistry. B, 2018, 6(21): 1-20.
- [15] Yuan P, Tan D, Annabibergaya F, *et al.* Properties and applications of halloysite nanotubes; recent research advances and future prospects[J]. Applied Clay Science, 2015, 112-113: 75-93.
- [16] Zhang Y, Bai L, Cheng C, *et al.* A novel surface modification method upon halloysite nanotubes: A desirable cross-linking agent to construct hydrogels[J]. Applied Clay Science, 2019, 182: 105259.
- [17] 纪阳,刘钦甫,张浩,等. $N-(\beta\text{-氨基乙基})-\gamma\text{-氨基丙基三甲氧基硅烷}$ 接高岭石[J].硅酸盐学报,2015,43(8):1150-1155.
- [18] Peixoto A F, Fernandes A C, Pereira C, *et al.* Physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay nanotubes[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 219: 145-154.
- [19] 谢娟,冯如斌,赵蔚,等.负载型纳米金催化剂的合成、表征及性能研究[J].黄金,2010,31(8):4-7.
- [20] Zhu K, Hu J, Richards R M, *et al.* Aerobic oxidation of cyclohexane by gold nanoparticles immobilized upon mesoporous silica[J]. Catalysis Letters, 2005, 100(3): 195-199.
- [21] 张学云,祝琳华,司甜.埃洛石负载的纳米金可控制备及对环己烷选择性氧化的催化性能[J].化工进展,2020,39(5):1756-1764.
- [22] 王翠花.新型纳米金催化剂的合成及其催化环己烷氧化性能研究[D].上海:华东理工大学,2013.
- [23] Mouni L, Belkhir L, Bollinger J, *et al.* Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies[J]. Applied Clay Science, 2018, 153: 38-45.
- [24] 樊聪慧,黄亚继,等.改性高岭土捕集 CdCl_2 、 PbCl_2 蒸气[J].化工进展,2020,39(4):1558-1566.
- [25] 格格日乐,照日格图,阿古拉.xCeO₂/高岭土催化剂上丙烷氧化脱氢制丙烯[J].工业催化,2017,25(12):38-43.
- [26] Chen X J, Hu D C, Zhang Z L, *et al.* In situ assembly of halloysite nanotubes@ cerium oxide nanohybrid for highly UV-shielding and superhydrophobic coating [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 811: 151986. ■