

高岭土的特性及其复合催化材料研究进展

朱睿,李春全,丁天乐,孙志明,郑水林

中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083

中图分类号:TD91;TD985 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2021)06-0057-09
DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.06.007

摘要 近年来,高岭土基复合催化材料因成本低廉、化学稳定性好以及具有高效催化性能等优点,而被广泛应用于光/电解水制氢、流化催化裂化、废水废气治理以及环境抗菌,其可再生循环特点及优异性能可有效助力绿水青山的建设以及双碳目标的达成。论文综述了高岭土基催化材料在不同催化领域及其合成应用方面的最新进展,主要介绍了高岭土基光催化材料、高岭土基催化裂化材料、高岭土基过硫酸盐活化材料、高岭土基 H_2O_2 活化材料以及电催化材料的应用研究进展,同时介绍了高岭土在各种催化材料中的作用机制及应用方式。最后针对高岭土基催化材料在环境净化、能源领域的发展趋势进行了总结和展望。

关键词 高岭土;光催化;催化裂化;过硫酸盐活化;废水处理

1 引言

我国是世界上高岭土资源最丰富的国家之一,截至2019年底,累计查明资源储量为34.96亿t,广泛分布于福建龙岩、江苏苏州、广东茂名、广西合浦等地,潜在资源量巨大^[1]。因其储量丰富、价格低廉、环境友好等优势目前被广泛应用于陶瓷、建材、造纸、橡胶、环保等行业。但传统的应用行业附加值低、能耗高、污染严重,且无法充分发挥高岭土的优良特性,因而将其制备成高附加值的环保材料和石油催化裂化材料,可大大增加其附加值,实现矿产资源的高效利用和减缓高岭土资源的快速枯竭。作为高岭土的主要组成矿物,高岭土可通过选矿提纯、超细粉碎等工艺加工得到,通过煅烧、改性可改变其比表面积、吸附性等应用性能,通过纳米技术手段可使其具备表面效应及小尺寸效应等纳米特性^[2],从而可作为新型功能材料应用于催化降解、转化和裂解领域,应用前景广阔。因此,本文首先对高岭土在不同催化体系中的优良特性进行了详细阐述,其次对高岭土基催化材料在不同催化领域及其合成应用方面的最新进展进行了综述,详细介绍了高岭土基光催化材料、高岭土基催化裂化材料、高岭土基过硫酸盐催化材料、高岭土基 H_2O_2 活化材料以及高岭土基电催化材料的应用研究进展。

2 高岭土特性

2.1 结构特性

高岭土化学式为 $[Si_2Al_2O_5(OH)_4]$,是一种天然的黏土矿物,化学成分为 Al_2O_3 (39.50%)、 SiO_2 (46.54%) 和 H_2O (13.96%),属于三斜晶系的层状硅酸盐矿物^[3],由以Si为中心的四面体($Si_2O_5^{2-}$)和以Al为中心的八面体($[Al_2(OH)_4]^{2+}$)按照1:1型的空间结构组合而成^[4],相邻的结构单元层被氢键束缚,且晶体通常为六边形,沿(001)方向易分裂成小薄片。高岭土除了含有吸附水、层间水和结晶水外,表面还存在许多活性基团,如Al-OH键、Si-O键等;此外,晶格边缘有许多破碎的化学键,使化学键不平衡,容易优先溶解、解离和吸附,导致部分负电荷附着在高岭土表面。因此,高岭土具有高黏附性、强耐酸碱性、良好的离子吸附性以及优异的电绝缘性^[5];并因其具有成本低廉、比表面积大、稳定性好及吸附能力强等优点,被广泛应用于环境治理和能源转化^[6-7]。

2.2 应用特性

传统的吸附、催化材料往往由化学药剂合成,成本高、环境污染严重、制备工艺复杂,应用过程因纳米团

收稿日期:2021-11-10

基金项目:北京市自然科学基金资助项目(2214076,2202044)

作者简介:朱睿(1998-),女,湖南常德人,硕士研究生。主要从事非金属矿物材料研究。E-mail:13121969011@163.com。

通信作者:李春全(1992-),男,山西运城人,讲师,博士。主要从事非金属矿物材料研究。E-mail:chunquanli@cumt.edu.cn。

聚效应以及小尺寸效应难以快速回收利用,同时比表面积小、吸附性能差,因而无法建立快速的吸附-降解协同体系或催化转化途径,应用性能往往欠佳。而引入高岭石作为吸附-催化基底材料,可通过静电作用力、分子作用力、离子交换效应在短时间内锁定潜在污染物,实现污染水体的净化,但吸附过程无法循环利用,因而仅适用于短时高浓度的水体污染^[8]。而对于催化体系来说,高岭石的层状结构和水化效应可促使目标污染物分子、水分子或石油分子以化学吸附的方式附着在矿物表面,有利于一系列催化反应的进行,其层间的活性羟基作为最活跃的基团可在催化体系中起到关键作用^[9];且大量活性羟基有助于表面改性,使高岭石成为锚定催化组分的优良基质^[10],并可有效活化过硫酸盐、引发类芬顿反应或实现催化裂化及转化反应^[11-12]。通过系列自由基与污染物分子、水分子或石油分子的直接接触反应,可促进污染物分子分解生成无毒无害产物,水分子化学转化成氢气以及石油分子裂化成低分子量的烷烯烃。其良好的可再生循环性能以及高效的反应催化性能^[13]可有效解决传统单一-纯催化剂催化反应速率较低、可再生性能较差等应用缺陷,从而真正意义上实现环境废水的清洁治理以及助力双碳目标的达成。

3 高岭石基复合催化材料

3.1 光催化材料

光催化技术具有无毒、稳定、清洁、可重复利用、综合利用太阳能等优点,是目前国内外广泛关注和研究的高效绿色技术,多相光催化体系中主要研究的光催化剂有 TiO_2 、 ZnO 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 CdS 、 BiOCl 等。近年来,高

岭石因具有丰富的吸附和反应活化中心、典型的层状结构、化学惰性硅氧烷表面、环保和低成本等特点,常被作为光催化剂载体。引入高岭石会在一定程度上提高材料的吸附性能,且能有效抑制光生载流子的复合,例如 Bulent Caglar 等^[14]将铁磁 BiFeO_3 纳米粒子装饰在高岭石表面提升了其光催化活性,增强了 BiFeO_3 的吸附能力,降低了纳米粒子聚集,抑制了空穴-电子的复合过程;李雪等人^[15]以乙酸铜和硫化钠作为 CdS 前驱体,与高岭石进行浸渍反应,制备出一种新型高岭石基光催化复合材料,可有效改善 CdS 光催化材料的光腐蚀问题,提高材料的光催化效率;孙志明等^[16]以双氰胺为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 前驱体,采用液相浸渍联合热聚合工艺制备得到高岭石基复合光催化材料,高岭石与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的紧密结合可有效抑制光生载流子的复合,改善纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料的吸附性能与光催化活性;Dong 等^[17]采用层层自组装法制备了一种新型的 $\text{BiOCl}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{高岭石}$ “三明治”结构复合材料,高岭石的引入显著提高了其对可见光的捕获能力,形成了紧密的界面接触,从而使电荷分离效率提高,吸附能力也明显增强;Li 等^[18]通过设计和 0D/2D 结构组装,制备了层状高岭石负载单分散 TiO_2 ,显著提高了环丙沙星的光催化性能,其性能提升机制归因于高岭石与 TiO_2 之间的协同作用,且高岭石表面丰富的负羟基可有效通过静电斥力促进光产生载流子的分离;另外通过碳调控高岭石负载单分散 TiO_2 ,因矿物与 TiO_2 之间的协同作用,可见光响应能力增强,光反应速率常数较纯 TiO_2 提升 24.88 倍^[19]。近年来,光催化领域不断发展创新,科研工作者逐渐将导电聚合物应用于矿物负载半导体光催化材料中,通过构建矿物基有机-无机杂化体系,可获得优异的可见光响应能力。Tan 等^[20]在 $\text{TiO}_2/\text{偏高岭}$

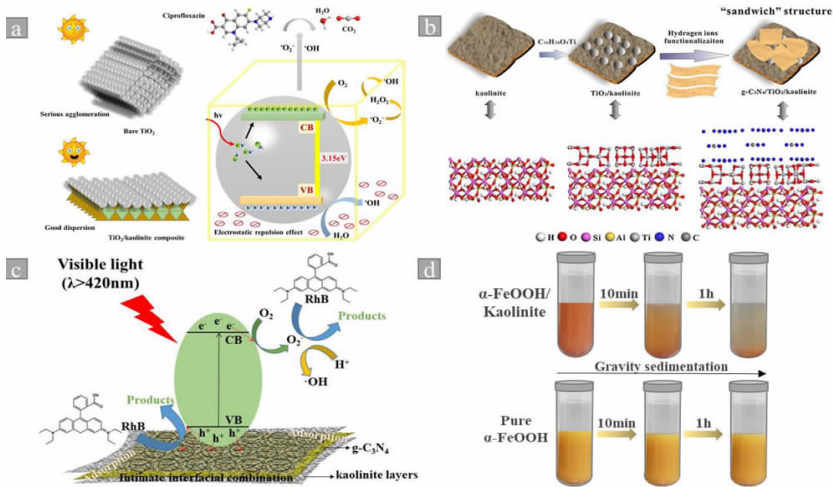


图1 (a)高岭石解决 TiO_2 团聚示意图^[21]; (b)高岭石构建多层结构及载流子传输通道策略示意图^[22]; (c)三聚氰胺改性 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{高岭石}$ 复合材料的界面吸附过程示意图^[23]; (d)纯 $\alpha\text{-FeOOH}$ 及 $\alpha\text{-FeOOH}/\text{高岭石}$ 复合材料重力沉降示意图

Fig. 1 (a) Schematic diagram of kaolinite solving TiO_2 agglomeration^[21]; (b) Schematic diagram of kaolinite multi-layer structure and carrier transport channel strategy^[22]; (c) Schematic diagram of interfacial adsorption process of melamine modified $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{kaolinite}$ composite^[23]; (d) Schematic diagram of gravity sedimentation of pure $\alpha\text{-FeOOH}$ and $\alpha\text{-FeOOH}/\text{kaolinite}$ composite

土的基础上,引入功能高分子苯胺,通过介导作用使得制备的复合材料具有更强的可见光吸收能力和更高的光生电子空穴对分离效率。

随着国民经济的快速发展,环境废水中难处理有机污染物如抗生素、染料废水、PPCPs 等问题日益突出,众多学者逐渐将高岭石引入水体治污领域,作为锚定半导体粒子(TiO_2 、 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 、Bi 系、 ZnO 、 CdS 等)的基质材料,从而制备绿色高效的光催化复合材料,相关研究结果如表 1 所示。可以看出,研究的目标污染物主要是抗生素及染料废水,催化材料多倾向于 TiO_2 、 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 与高岭石的复合,光照条件主要是 300 ~ 500 W 氙灯(采用 420 nm 的截止滤光片)的可见光光源,反应活性物质大多以 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 或光生空穴 h^+ 为主,且不同高岭石基光催化材料均具有优异的降解性能。

表 1 高岭石基光催化材料研究进展
Table 1 Research progress of kaolinite – based photocatalytic materials

催化剂种类	污染物	光照条件	反应物质	效果	参考文献
TiO_2 /高岭石	环丙沙星	400 W UV	$\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$	TiO_2 /高岭石复合材料反应常数速率可达 $0.045\ 49\ \text{min}^{-1}$,是纯 TiO_2 的 6.90 倍	Chunquan Li ^[18]
C – TiO_2 /高岭石	环丙沙星	500 W 氙灯($\lambda\geq 420\ \text{nm}$)	$\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$	C – TiO_2 /高岭石复合材料反应速率常数为 $0.005\ 97\ \text{min}^{-1}$,比纯 TiO_2 提高 24.88 倍	Chunquan Li ^[24]
$\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ /高岭石	环丙沙星	500 W 氙灯($\lambda\geq 420\ \text{nm}$)	$\cdot\text{O}_2^-$ (主)、 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+	$\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ /高岭土复合材料表观速率常数分别是纯 TiO_2 和 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的 5.35 倍、6.35 倍	Chunquan Li ^[22]
天然高岭石 – Na_2WO_4 – TiO_2 – 生物质	氨苄西林、磺胺甲恶唑	太阳光	$\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$	30 min 内去除率可达 90% 以上	Moses O. Alfred ^[25]
ZnO /高岭石纳米管	左氧氟沙星	金属卤化物灯($\lambda\geq 420\ \text{nm}$)	$\cdot\text{OH}$	降解率 100%,不含中间化合物	Mostafa R. Abukhadra ^[26]
聚苯胺/ TiO_2 /偏高岭石	丁基黄药	300 W 氙灯($\lambda\geq 420\ \text{nm}$)	h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$	禁带宽度从 3.10 eV 降低到 1.93 eV;4 h 内可去除 94.8% 的黄药	Ye Tan ^[20]
高岭石 – BiFeO_3	罗丹明 B	装有 UVA lamb ($\lambda = 350\ \text{nm}$) 的光反应器	h^+ (主) 和 $\cdot\text{O}_2^-$	光催化活性增强	Bulent Caglar ^[14]
$\text{BiOCl}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ /高岭石	罗丹明 B 和 气态甲醛	500 W 氙灯($\lambda\geq 420\ \text{nm}$)	h^+ (主)、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$	去除率达 95% 以上	Xiongbo Dong ^[17]
钛掺杂钴(II) – 金属酞菁/高岭石固体	丙甲氨苄、甲氧苄啶和咖啡因	150 W TQ150 – Z0 灯	h^+ 和 $\cdot\text{OH}$	降解率达 90%	Tiago H. da Silva ^[27]
$\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ /高岭石	罗丹明 B	500 W 氙灯($\lambda\geq 420\ \text{nm}$)	——	光催化速率是纯 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的 4.18 倍	孙志明 ^[16]
改性高岭石/ $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$	罗丹明 B	300 W 氙灯($\lambda\geq 420\ \text{nm}$)	——	PK/GCN – 3 降解表观反应速率常数是纯 GCN 的 5 倍	程宏飞 ^[28]
$\text{Ag}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ /高岭石	布洛芬	500 W 氙灯($\lambda\geq 400\ \text{nm}$)	h^+ (主)、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$	辐照 5 h 去除率达 99.9%	Zhiming Sun ^[29]
三聚氰胺改性 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ /高岭石	罗丹明 B	500 W 氙灯($\lambda\geq 420\ \text{nm}$)	h^+ (主)、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$	改性 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ /高岭石复合材料表观速率常数分别是 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ /高岭石和纯 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的 1.9 倍和 4.0 倍	Zhiming Sun ^[23]
$\text{Fe}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ /高岭石	盐酸四环素	500 W 氙灯($\lambda\geq 420\ \text{nm}$)	$\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ (主)	80 min 内降解率可达 89%	Zhou Cao ^[30]
Fe 掺杂 ZnO /高岭石	大肠杆菌	160 W, 220 V LED 光源	$\cdot\text{O}_2^-$	细菌细胞完全死亡	Ananyo Jyoti Misra ^[31]
掺杂 Zn 和 Cu/高岭石	大肠杆菌	荧光灯, $\lambda = 407\ \text{nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 370\ \text{nm}$)	$^1\text{O}_2$	细菌完全失活	Chidinma G. Ugwuja ^[32]
黑色 TiO_2 /高岭石	亚甲基蓝	300 W 氙灯	——	去除率达 89.7%	程港莉 ^[33]
CeO_2-CdS /巯基改性高岭石	结晶紫	350 W 氙灯	$\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ (主)	结晶紫的降解率可达 95.1%	徐杰 ^[34]
高岭石 – Cu_2O	对苯二酚	400 W 金卤灯	——	降解率可达 97%	牛凤兴 ^[35]
BiOCl /煤系高岭石	亚甲基蓝	300 W 氙灯	h^+	$\text{BiOCl}/\text{CK}-20\%$ 降解速率是 BiOCl 的 2.84 倍	杨权成 ^[36]
CdS /高岭石	罗丹明 B	30 mV/ cm^2 氙灯($\lambda\geq 420\ \text{nm}$)	——	改善 CdS 光催化材料的光腐蚀性能	李雪 ^[15]

通常,理想的半导体光催化剂需具备优异的光吸收能力(即窄带隙和高吸收系数)、光生电子 – 空穴对分离率以及稳定性和重复使用性。综合图 1 可见,引入高岭石可改善半导体的分散性,实现催化剂在载体上的均匀负载;增大比表面积、提高催化剂活性组分与目标污染物的接触碰撞概率,增强复合材料吸附性能;改善催化剂吸光性能,促进载流子的激发和迁移;利于电子 – 空穴对的分离并抑制其复合,增强光反应活性、提高可见光响应能力;使催化剂具有优异的可重复利用性,通过重力或离心即可与体系分离等。目前,高岭石基光催化材料的研究大多集中在矿物载体与传统半导体(如 TiO_2 、 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 、 ZnO 等)的联合应用,未来可拓展尝试高岭石与新型半导体的结合,重点开发不含贵金属的低成本光催化剂,在确保高效催化性能的同时实

现其工业化应用。

3.2 流化催化裂化材料

炼油工业中,催化裂化(FCC)是一种将重质原油转化为汽油、柴油、乙烯和丙烯等工业产品的主要工艺^[37],目前也涉及到芳烃转化及酯化反应。催化裂化工艺对有价值产品的选择性依赖于高沸石含量的催化剂,且 FCC 催化剂的活性和选择性分别由酸性中心和孔结构决定。近年来,不少研究者以高岭石为基质制备沸石分子筛作为 FCC 催化剂;Li 等^[38]采用碱溶液辅助活化高岭石微球,并在原位结晶合成沸石/高岭石复合材料,发现其具有高沸石含量和优异的耐磨性,以及较高的真空油转化效率和较高的选择性;王文凯等^[39]

采用水热法合成了一种高硅铝比小晶粒 NaY 分子筛/高岭石复合物,细化后的高岭石复合物的分子筛晶粒更小,催化剂酸中心数量、催化裂化性能显著提升;同样针对醇类化合物,Dolly Gandhi 等^[40]采用水热法合成 Y 型沸石,是一种以微孔为主、中孔残存的多孔材料,对乙醇催化丁二酸酯化合成丁二酸单乙酯和丁二酸二乙酯表现出良好的催化活性;另外,通过添加氧化物也可起到改善催化剂表面结构与酸度的作用,Abdoulaye 等^[41]将氧化镧与黏土共同应用于催化材料,选用高岭石作为基质,可有效提高氧化物的比表面积(456.14 m²/g)及酸度(50 meq/g),催化活性显著增强。

表 2 总结了近年来应用高岭石制备重油催化裂化材料的国内外最新进展,其中高岭石主要经过改性、负

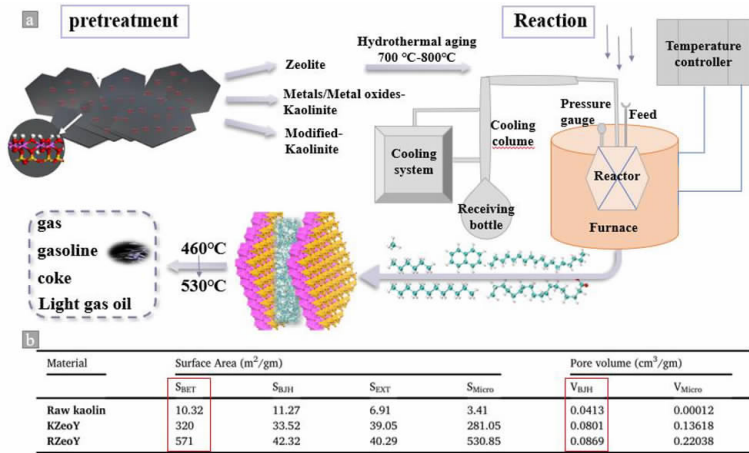


图 2 (a)高岭石基催化裂化材料催化流程;(b)天然高岭土和合成 Y 型沸石的质构特性^[40]
Fig. 2 (a) Catalytic process of kaolinite – based catalytic cracking material; (b) Texture characteristics of natural kaolin and synthetic Y – type zeolite^[40]

表 2 高岭石基催化裂化材料应用研究进展

Table 2 Research progress of kaolinite – based catalytic cracking materials

催化剂	硅铝比	反应物	剂油比	应用效果		参考文献
				汽油/芳烃收率	转化率	
Y 型沸石(高岭石)	3.09	丁二酸和乙醇(摩尔比为 1 : 3)	—	60%	72%	Dolly Gandhi ^[40]
H – ZSM5 沸石(高岭石)	41.6	甲醇	—	—	90%	Ahmad Asghari ^[42]
铈/沸石(高岭石)	11.1	催化裂化汽油	7	77.77%	—	Baojian Shen ^[43]
Fe(2.5)改性 H – 高岭石	4 ~ 4.5	PPP 真空柴油	—	12%	74.7%	O. K. Kim ^[44]
含沸石的 Fe(2.5)改性 H – 高岭石	—	PPP 真空柴油	—	22%	92.6%	O. K. Kim ^[44]
Y 型分子筛/高岭石	3.1	油酸	—	—	85%	Aidan M. Doyle ^[45]
氧化镧/高岭石	2.08	重质石油残渣(燃料)	4.5	—	74.13%	Abdoulay ^[41]
NaY 分子筛/高岭石	6.1	真空汽油	3	64.20%	85.40%	王文凯 ^[39]
Y 沸石/高岭石	10.6	新疆真空汽油	6.5	41.95%	77.19%	Li Ning ^[38]
原位结晶沸石/高岭石	—	废弃食用油	—	—	74.50%	Wang Hui ^[46]
USY/偏高岭石	15	真空汽油	1.5 ~ 3.5	↑	70%	Yorsra Ghrib ^[47]
NaY/高岭石	—	掺 30% 新疆减压渣油混合原料油	5	63.51%	86.37%	熊晓云 ^[48]
拟薄水铝石/高岭石	—	掺 30% 新疆减压渣油混合原料油	5	50.45%	80.98%	刘现玉 ^[49]
拟薄水铝石改性高岭石	0.7	大港轻柴油	5	64.44%	81.91%	李雪礼 ^[50]
湛江高岭石	1.19	大港轻柴油	8.04	64.83%	75.08%	李忠 ^[51]
晶化高岭石	—	重质石油	5	71.72%	79.56%	田爱珍 ^[52]

载金属和金属氧化物以及转换成沸石分子筛等手段制备成具有高效催化裂化性能的催化材料,且硅铝比无特定范围,国内研究剂油比(催化剂循环量与进料量之比)数值大多固定为 5,转化率均可达到 70% 以上;图 2a 为高岭石基催化裂化材料简易的催化流程,首先通过长时间高温水热老化,然后通入反应器进行分解转化,在特定温度下分解为天然汽、汽油等产物;因高岭石较大的比表面积和中孔体积有助于反应物及反应产物的进出,可提高重油转化能力及重油催化裂化性能,而将高岭石转化为沸石分子筛可进一步提升载体的比表面积及中孔体积(图 2b),因其多孔结构具有较大的孔隙空间和相互连通性,大分子易进入内部活性中心,从而提高反应速率和选择性。其催化活性依赖于大孔和中孔的强大网络,以便将质量从晶体表面传递到内部中孔,然后扩散到发生反应的微孔中,因此高岭石基催化材料在催化裂化领域具有良好的应用前景。

3.3 过硫酸盐活化材料

开发不含金属或可降低金属离子影响的新型催化剂是污染水体修复的“绿色”策略,基于硫酸根自由基的过硫酸盐氧化技术具有氧化还原电位高(2.5 ~ 3.1 V)、反应活性好、pH 响应范围宽等优点^[53],将天然层状矿物高岭石应用于过硫酸盐高级氧化领域,被证明是一条清洁、绿色、可持续发展的水体治污技术。

高岭石基过硫酸盐活化材料研究进展详见表 3。Li 等^[11]首次提出借助于高岭石丰富的表面键合羟基和结构羟基,可对过一硫酸盐(PMS)进行有效活化并成功降解含阿特拉津(三嗪类除草剂)的废水(图 3a)。

过往研究中,过渡金属及其氧化物作为非均相催化剂,因其不需要外部能量的输入,且活化效率较高,可作为活化 PMS 的主要途径,将过渡金属氧化物与高岭石相结合,同样被证明是一种高效的活化路径。Dong 等^[54]通过柠檬酸燃烧法制备了 CuFe₂O₄/高岭石催化剂,使得复合材料整体比表面积增大、羟基数量显著增加以及活性位点更易接近,从而催化活性显著提高,且可有效解决金属离子的浸出问题(图 3b)。同样,Li 等^[55]采用溶胶-凝胶法制备了 CuCO₃O₄@高岭石,作为多相催化剂活化 PMS 降解非那西丁,反应速率较纯 CuCO₃O₄ 提高了 1.81 倍。

另外,将 PMS 作为电子受体引入光催化体系,亦可实现 PMS 的高效活化,同时引入具有非自由基活化路径的掺 N-碳材料可进一步提高协同体系的催化效率,其中张祥伟等^[56]采用热还原法制备了具有 N 空位的 g-C₃N₄/高岭石复合材料,最优样品降解效率为纯 g-C₃N₄ 的 9.98 倍,引入高岭石增加了比表面积和孔体积,为吸附和降解污染物提供了更多的反应活性位点;另外,研究者将 γ-FeOOH 与含 N 空位的 g-C₃N₄/高岭石相结合(FNGK)^[57],合成了一种新型花状

表 3 高岭石基过硫酸盐活化材料研究进展
Table 3 Research progress of kaolinite-based persulfate activated materials

催化剂	污染物	活性物质	污染物浓度	催化剂浓度	PMS/PS 浓度	降解率	参考文献
天然高岭石	阿特拉津	SO ₄ ^{•-} 和 [•] OH	4.6 μmol	1.0 g/L	1.0 mmol	100%	Chunquan Li ^[11]
CuFe ₂ O ₄ /高岭石	双酚 A	SO ₄ ^{•-}	50 mg/L	0.5 g/L	0.5 mmol	100%	Xiongbo Dong ^[54]
CuCo ₂ O ₄ /高岭石	非那西丁	¹ O ₂ (主)、SO ₄ ^{•-} 和 [•] OH	10 mg/L	0.1 g/L	1 mmol	100%	Li Liu ^[55]
N 空位 g-C ₃ N ₄ /高岭石	双酚 A	¹ O ₂ (主)、SO ₄ ^{•-} 和 [•] OH	5 mg/L	1 g/L	1 mmol	98%	张祥伟 ^[56]
γ-FeOOH/含 N 空位 g-C ₃ N ₄ /高岭石	双酚 A	[•] O ₂ ⁻ 、 ¹ O ₂ 、SO ₄ ^{•-} 、 [•] OH、h ⁺ 和 e ⁻	10 mg/L	1.0 g/L	0.5 mmol	93%	Xiangwei Zhang ^[57]
Fe ₂ O ₃ /高岭石	罗丹明 B	SO ₄ ^{•-} 和 [•] OH	0.1 mmol	0.4 g/L	7 mmol	—	Yaowen Gao ^[58]
CoFe ₂ O ₄ /高岭石	亚甲基蓝	¹ O ₂ 和 h ⁺ (主)、 [•] O ₂ ⁻ 、SO ₄ ^{•-} 、 [•] OH、和 e ⁻	30 mg/L	0.5 g/L	0.1 g/L	92.40%	张宇 ^[59]

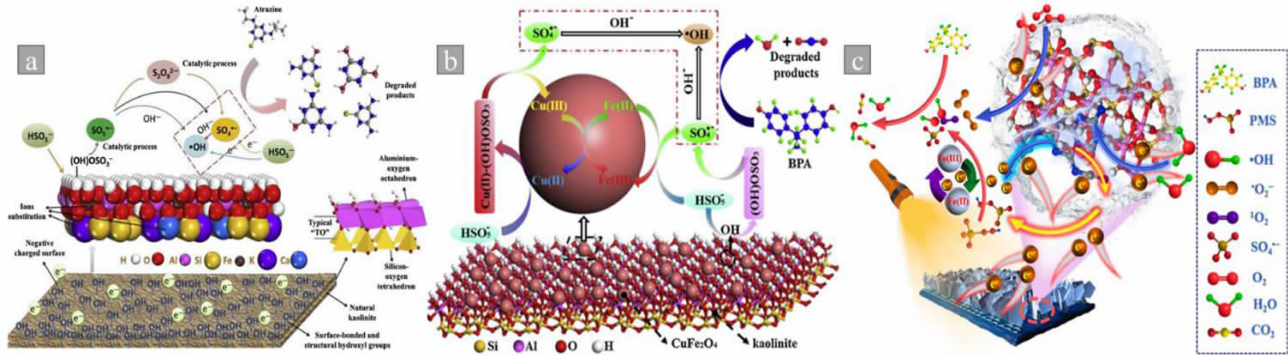


图 3 (a) 天然高岭石/PMS 作用机理图^[11]; (b) CuFe₂O₄/高岭石/PMS 作用机理图^[54]; (c) γ-FeOOH 与含 N 空位的 g-C₃N₄/高岭石/PMS/VIS 作用机理图^[57]
Fig. 3 (a) Mechanism diagram of natural kaolinite/PMS system^[11]; (b) Mechanism diagram of CuFe₂O₄/kaolinite/PMS system^[54]; (c) Mechanism diagram of γ-FeOOH/N vacancies-g-C₃N₄/kaolinite/PMS/VIS system^[57]

结构三元复合材料,高岭石的引入加速了 PMS 的消耗,协同体系的降解速率常数分别是 PMS 和 VIS 单一体系的 3.25 倍和 8.42 倍,为过硫酸盐活化-光催化联合技术在有机污染物高效耦合降解应用提供了一个新的视角(图 3c)。图 3 分别展示了高岭石及高岭石基复合催化材料在 PMS 体系、PMS/VIS 体系的可能作用机制及降解路径。

3.4 H₂O₂ 活化材料

原位生成高活性氧化物质以分解持久性污染物的高级氧化技术,已广泛应用于水处理领域,芬顿反应是其主要技术之一,其可通过产生大量具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),进而有效地非选择性地降解难处理污染物^[12]。然而,传统均相芬顿技术(H₂O₂ 催化)由于反应 pH 范围窄、可回收性差以及利用效率低等问题,致使实际应用受限^[60]。但是,目前诸多研究已致力于开发各类新型类芬顿催化剂,在解决应用问题的同时提高催化性能。据报道,高岭石特殊的层状结构可缓解催化剂团聚问题,表面羟基结构的存在可加速催化体系中氧化剂的分解消耗、提高利用效率^[61-62],因而引发催化领域的广泛关注,并致力于创建高效绿色的类芬顿催化体系。Wu 等^[63]利用高岭石负载的零价铁(ZVI-K)与 H₂O₂ 建立类芬顿体系,芬顿反应与 ZVI-K 还原存在协同作用,高岭石的存在降低了 ZVI 颗粒的团聚程度和粒径,有利于 H₂O₂ 的分解,并控制铁的浸出;Zhai 等^[64]采用水热法将 Fe-Mn 双金属氧化物纳米颗粒锚定在天然高岭石上制备了 IM@K 复合材料,与纯 MnFe₂O₄ 相比,IM@K 具有更多的羟基、更大的比表面积和孔容,因而具有更强的催化活性;另外,传统均相芬顿反应只能在酸性条件下进行,而可见光可大大提高铁掺杂半导体催化剂在芬顿体系中的活性和稳定性,Cao 等^[30]采用原位煅烧法制备了一种可工业应用的 Fe/石墨氮化碳(g-C₃N₄)/高岭石复合光催化剂,在光-芬顿体系中,因高岭石比表面积大,可对盐酸四环素进行有效吸附,从而提高复合材料的催化活性;Xiao 等^[65]报道了一种高岭石-FeOOH 催化剂在草酸辅助下光芬顿氧化罗丹明 B(RhB)的新策略,K-Fe/草酸/H₂O₂/可见光体系降解 RhB 的反应速率常数相较纯 FeOOH 提高了 27.7 倍,且在较宽的 pH 范围内(3.3~10.8)表现出显著的降解效率,优于传统的芬顿体系。

3.5 电催化材料

全球能源危机和环境问题促使人们对未来能源载体的研究日益关注^[66],氢气因其高能效和零排放等优势一直被认为是一种前景广阔的可再生能源^[67],其中水电解析氢被认为是可持续制氢最具应用前景的方法之一^[68]。目前,研究者一直致力于开发有效、廉价的

电催化剂作为贵金属电催化剂的替代品。其中,Peng 等^[69]采用水热法组装制备了 MoS₂ 纳米片/高岭石复合材料,因高岭石与 MoS₂ 纳米片之间具有优异的形貌协同效应,致使 MoS₂/KNS 具有更高的 HER 电催化活性和更小的 Tafel 斜率(59 mV/dec);同样地,Gustave 等^[70]研究了 1:1 黏土矿物(高岭石和埃洛石)负载钼纳米粒子修饰的碳糊电极上的析氢反应,反应测得信号稳定,析氢效率相较于对硝基苯酚直接还原法高出 5 倍,另外,通过电催化与光催化协同析氢可进一步提高电子空穴转移速率;Bulent Caglar 等^[14]制备了 Au/BiFeO₃/高岭石改性碳糊电极光催化剂,与纯碳糊电极相比,电流增强 15 倍,阳极电位变化 100 mV,析氢活性得到大幅度增强。

高岭石基电催化材料不仅在绿色能源领域内备受关注,在环境治理领域也发挥着自身的优势,其中,Song 等^[71]以高岭石和钢渣为原料制备了颗粒电极,三维电氧化反应器中对亚甲基蓝(MB)降解的电催化活性明显提高,并展现出优异的循环性能;Ali Özcan 等^[72]研究了含铁催化剂 Fe₂O₃ 改性高岭石(Fe₂O₃-KLN)的制备和使用,以开发用于电化学氧化依诺沙星的非均相电芬顿工艺,其矿化效率得到明显提高,且五次循环后材料活性仅下降 0.5%,重复使用性能优异。

4 结论与展望

高岭石作为催化剂基底材料具有广泛的应用前景,因其良好的化学稳定性、高分散性、成本低廉以及绿色无污染等优点,目前已成为催化领域的研究热点。本文综述了高岭石在各催化领域的应用研究进展,并对高岭石作为载体材料的功能和催化机理进行了总结和讨论。总体而言,高岭石的引入提升了催化剂的可重复利用性,在大大降低应用成本的同时可显著提高工业应用性;高岭石在改善催化剂表面性质、增强吸附性能等方面展现了突出优势,可增加目标污染物与催化剂的碰撞接触几率、加快体系反应速率。另外,高岭石在能源领域析氢技术上也展现出载体优势,在降低催化剂应用成本的同时,可大幅度提升催化剂稳定性和再生性能,具备高效析氢活性。而高岭石及高岭石基沸石分子筛也因其突出的孔体积优势成为了石油裂化技术的重要载体材料。

值得注意的是,研究者在致力于开发更为高效绿色环境治理材料的同时,已经不局限于单一体系的研究,两种及多种复合催化体系协同研究已逐步成为热点,例如光催化-芬顿体系、光催化-电催化体系、光催化-过硫酸盐催化体系等,通过以高岭石为基底的材料顶层设计,以及多元体系的耦合构建,逐渐取得了更加突出的处理效果,但目前仍需全面深入地了解复合材料的催化机理及协同体系的活化机制。未来可

通过与密度泛函理论相结合,采用材料计算模拟软件了解复合材料的能带结构、明晰矿物载体与催化剂之间的协同效应,利用球差电镜、同步辐射、示踪分析等先进装置和手段,从原子尺度研究表界面催化过程及效应,从而指导合成更为优良的复合催化材料,进一步推动高岭石资源的高值利用以及复合催化材料产业的科技进步。同时,我国煤系高岭岩(煤矸石)资源丰富,但目前利用率较低,因而基于原位改性与综合利用的策略,对这类煤基固废的深度开发和高值高效利用也将是未来的研究热点和前沿。

参考文献:

- [1] 阴江宁,丁建华,陈炳翰,等. 中国高岭土矿成地质特征与资源潜力评价[J/OL]. 中国地质:1-20[2022-01-09]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.p.20210510.0910.002.html>.
- [2] 李国栋,殷尧禹,卢瑞,等. 高岭土提纯工艺及其应用研究进展[J]. 矿产保护与利用,2018,(4):142-150.
- [3] YADAV V B, GADI R, KALRA S. Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: a review[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 232: 803-817.
- [4] 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]. Catalysis Today, 2017, 287: 37-44.
- [5] REN B, MIN F, LIU L, et al. Adsorption of different PAM structural units on kaolinite (001) surface: Density functional theory study[J]. Applied Surface Science, 2020, 504: 144324.
- [6] 卢承龙,荀晓琴,韩海生,等. 天然铝硅酸盐矿物对氟离子的吸附性能研究[J]. 矿产保护与利用,2020,40(1):28-36.
- [7] 刘杰,曹亦俊,李晓恒,等. 溶液环境对高岭石分散行为的影响[J]. 矿产保护与利用,2017,(4):35-39.
- [8] 宁可心,张婷,王毅,等. 黏土类吸附剂去除水中污染物的研究进展[J]. 化工新型材料,2020,48(8):276-280.
- [9] CAO Z, WANG Q, CHENG H. Recent advances in kaolinite-based material for photocatalysts[J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32(9): 2617-2628.
- [10] ZHAO R, ZHANG X, SU Y, et al. Unprecedented catalytic activity of coal gangue toward environmental remediation: Key role of hydroxyl groups[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122432.
- [11] LI C, HUANG Y, DONG X, et al. Highly efficient activation of peroxymonosulfate by natural negatively-charged kaolinite with abundant hydroxyl groups for the degradation of atrazine[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 247: 10-23.
- [12] LYU L, HAN M, CAO W, et al. Efficient Fenton-like process for organic pollutant degradation on Cu-doped mesoporous polyimide nanocomposites[J]. Environmental Science: Nano, 2019, 6(3): 798-808.
- [13] LI C, ZHU N, YANG S, et al. A review of clay based photocatalysts: Role of phyllosilicate mineral in interfacial assembly, microstructure control and performance regulation[J]. Chemosphere, 2021, 273: 129723.
- [14] CAGLAR B, GUNER E K, OZDOKUR K V, et al. Application of BiFeO₃ and Au/BiFeO₃ decorated kaolinite nanocomposites as efficient photocatalyst for degradation of dye and electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2021, 418: 113400.
- [15] 李雪,孙志明,李春全,等. 化学浸渍法制备 CdS/高岭土复合材料及其光催化性能[J]. 矿业科学学报,2017,2(6):588-594.
- [16] 孙志明,李雪,马瑞欣,等. 浸渍-热聚合法制备 g-C₃N₄/高岭土复合材料及其性能[J]. 功能材料,2017,48(8):8018-8023.
- [17] DONG X, SUN Z, ZHANG X, et al. Construction of BiOCl/g-C₃N₄/kaolinite composite and its enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 84: 203-211.
- [18] LI C, SUN Z, SONG A, et al. Flowing nitrogen atmosphere induced rich oxygen vacancies overspread the surface of TiO₂/kaolinite composite for enhanced photocatalytic activity within broad radiation spectrum[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 236: 76-87.
- [19] LI C, DONG X, ZHU N, et al. Rational design of efficient visible-light driven photocatalyst through 0D/2D structural assembly: Natural kaolinite supported monodispersed TiO₂ with carbon regulation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 125311.
- [20] TAN Y, CHEN T, ZHENG S, et al. Adsorptive and photocatalytic behaviour of PANI/TiO₂/metakaolin composites for the removal of xanthate from aqueous solution[J]. Minerals Engineering, 2021, 171: 107129.
- [21] 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]. Advanced Powder Technology, 2020, 31(3): 1241-1252.
- [22] LI C, SUN Z, ZHANG W, et al. Highly efficient g-C₃N₄/TiO₂/kaolinite composite with novel three-dimensional structure and enhanced visible light responding ability towards ciprofloxacin and S. aureus[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 272-282.
- [23] SUN Z, YUAN F, LI X, et al. Fabrication of novel cyanuric acid modified g-C₃N₄/Kaolinite composite with enhanced visible light-driven photocatalytic activity[J]. Minerals, 2018, 8(10): 437.
- [24] 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]. Journal of Catalysis, 2018, 367: 126-138.
- [25] ALFRED M O, OMOROGIE M O, BODEDE O, et al. Solar-active clay-TiO₂ nanocomposites prepared via biomass assisted synthesis: Efficient removal of ampicillin, sulfamethoxazole and artemether from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125544.
- [26] ABUKHADRA M R, HELMY A, SHARAF M F, et al. Instantaneous oxidation of levofloxacin as toxic pharmaceutical residuals in water using clay nanotubes decorated by ZnO (ZnO/KNTs) as a novel photocatalyst under visible light source[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 271: 111019.
- [27] DA SILVA T H, RIBEIRO A O, NASSAR E J, et al. Kaolinite/TiO₂/cobalt(II) tetracarboxymetall-ophthalocyanine nanocomposites as heterogeneous photocatalysts for decomposition of organic pollutants trimethoprim, caffeine and prometryn[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2019, 30(12): 2610-2623.
- [28] 程宏飞,赵炳新,张蒙,等. 改性高岭石/g-C₃N₄ 复合材料光催化性能[J]. 硅酸盐学报,2021,49(7):1367-1376.
- [29] SUN Z, ZHANG X, DONG X, et al. Hierarchical assembly of highly efficient visible-light driven Ag/g-C₃N₄/kaolinite composite photocatalyst for the degradation of ibuprofen[J]. Journal of Materials, 2020, 6(3): 582-592.
- [30] CAO Z, JIA Y, WANG Q, et al. High-efficiency photo-Fenton Fe/g-C₃N₄/kaolinite catalyst for tetracycline hydrochloride degradation[J]. Applied Catalysis Science, 2021, 212: 106213.

- [31] MISRA A J, DAS S, HABEED 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.
- [32] UGWUJA C G, ADELOWO O O, OGUNLAJA A, et al. Visible – light – mediated photodynamic water disinfection @ bimetallic – doped hybrid clay nanocomposites[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 (28): 25483–25494.
- [33] 程港莉, 胡佩伟, 张炎, 等. 黑色 TiO_2 /高岭石光催化剂的制备及其降解动力学研究[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(3): 166–172.
- [34] 徐杰, 郑建东, 张丽惠, 等. 巯基改性高岭土负载 CeO_2 – CdS 光催化降解结晶紫[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(6): 1144–1151.
- [35] 牛凤兴, 陈钰, 张雪梅. 高岭土 – Cu_2O 光催化降解对苯二酚的研究[J]. *当代化工*, 2019, 48(11): 2502–2504 + 2508.
- [36] 杨权成, 张开永, 唐海香, 等. BiOCl /煤系高岭土复合材料制备及光催化性能研究[J]. *非金属矿*, 2021, 44(3): 64–67.
- [37] KOHANTORABI M, HOSSEINIFARD M, KAZEMZADEH A. Catalytic activity of a magnetic Fe_2O_3 @ CoFe_2O_4 nanocomposite in peroxymonosulfate activation for norfloxacin removal[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(10): 4185–4198.
- [38] LI N, LI T, LIU H, et al. A novel approach to synthesize in – situ crystallized zeolite/kaolin composites with high zeolite content[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 144: 150–156.
- [39] 王文凯, 谭涓, 王诗涵, 等. 高硅铝比小晶粒 NaY 分子筛/高岭土复合物的合成及其催化裂化性能[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(10): 3479–3489.
- [40] GANDHI D, BANDYOPADHYAY R, SONI B. Zeolite Y from kaolin clay of Kachchh, India: Synthesis, characterization and catalytic application[J]. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2021, 98(12): 100246.
- [41] ABDOULAYE DAN MAKAOU O, GUEU S, GOUROUZA M, et al. Development of semi – synthetic catalyst based on clay and their use in catalytic cracking of petroleum residue[J]. *Applied Petrochemical Research*, 2021, 11(2): 147–154.
- [42] ASGHARI A, KHORRAMI M K, KAZEMI S H. Hierarchical H – ZSM5 zeolites based on natural kaolinite as a high – performance catalyst for methanol to aromatic hydrocarbons conversion[J]. *Sci Rep*, 2019, 9(1): 17526.
- [43] SHEN B, WANG P, YI Z, et al. Synthesis of zeolite beta from Kaolin and its catalytic performance for FCC naphtha aromatization[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(1/2): 60–64.
- [44] KIM O K, VOLKOVA L D, ZAKARINA N A, et al. Vacuum gas – oil cracking catalysts based on Fe – modified kaolinites with and without zeolites[J]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2019, 55(4): 378–388.
- [45] DOYLE A M, ALBAYATI T M, ABBAS A S, et al. Biodiesel production by esterification of oleic acid over zeolite Y prepared from kaolin[J]. *Renewable Energy*, 2016, 97: 19–23.
- [46] WANG H, LIN H, ZHENG Y, et al. Kaolin – based catalyst as a triglyceride FCC upgrading catalyst with high deoxygenation, mild cracking, and low dehydrogenation performances[J]. *Catalysis Today*, 2019, 319: 164–171.
- [47] GHRIB Y, FRINI – SRASRA N, SRASRA E, et al. Synthesis of co-crystallized USY/ZSM – 5 zeolites from kaolin and its use as fluid catalytic cracking catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(3): 716–725.
- [48] 熊晓云, 朱夔, 高雄厚, 等. 预处理法制备原位晶化高结晶度 NaY /高岭土复合微球[J]. *石油化工*, 2021, 50(6): 511–516.
- [49] 刘现玉, 袁程远, 高雄厚, 等. 拟薄水铝石@高岭土复合材料的合成及其在 FCC 催化剂中的应用[J]. *石油化工*, 2020, 49(3): 219–223.
- [50] 李雪礼, 袁程远, 王启飞, 等. 抗铁污染催化裂化催化剂的制备及性能评价[J]. *石油炼制与化工*, 2020, 51(6): 42–46.
- [51] 李忠, 刘勇文. 高岭土对流化催化裂化 (FCC) 催化剂性能的影响[J]. *无机盐工业*, 2017, 49(8): 81–84.
- [52] 田爱珍, 宗鹏, 孟凡芳, 等. 低成本原位晶化型催化裂化催化剂的制备及性能研究[J]. *炼油技术与工程*, 2019, 49(12): 49–53.
- [53] WANG J, WANG S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502–1517.
- [54] DONG X, REN B, SUN Z, et al. Monodispersed CuFe_2O_4 nanoparticles anchored on natural kaolinite as highly efficient peroxymonosulfate catalyst for bisphenol A degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 253: 206–217.
- [55] LIU L, LI Y, PANG Y, et al. Activation of peroxymonosulfate with CuCO_2O_4 @kaolin for the efficient degradation of phenacetin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126014.
- [56] 张祥伟, 李春全, 郑水林, 等. 热还原法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /高岭石复合材料及其光/过硫酸盐协同催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1337–1346.
- [57] ZHANG X, LIU Y, LI C, et al. Fast and lasting electron transfer between $\gamma\text{-FeOOH}$ and $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /kaolinite containing N vacancies for enhanced visible – light – assisted peroxymonosulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132374.
- [58] GAO Y, ZHANG Z, LI S, et al. Insights into the mechanism of heterogeneous activation of persulfate with a clay/iron – based catalyst under visible LED light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 185: 22–30.
- [59] 张宇. CF/K – PMS 双效催化体系耦合膜工艺处理含盐有机废水的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2021.
- [60] KULAKSIZ E, KAYAN B, GOZMEN B, et al. Comparative degradation of 5 – fluorouracil in aqueous solution by using H_2O_2 – modified subcritical water, photocatalytic oxidation and electro – Fenton processes[J]. *Environmental Research*, 2022, 204: 111898.
- [61] GUO S, ZHANG G, WANG J. Photo – Fenton degradation of rhodamine B using Fe_2O_3 – Kaolin as heterogeneous catalyst: characterization, process optimization and mechanism[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 433: 1–8.
- [62] ZHAO Q, LIU X, SUN M, et al. Natural kaolin derived stable SBA – 15 as a support for Fe/BiOCl : a novel and efficient Fenton – like catalyst for the degradation of 2 – nitrophenol[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(46): 36948–36956.
- [63] WU Y, YAO H, KHAN S, et al. Characteristics and Mechanisms of Kaolinite – Supported Zero – Valent Iron/ H_2O_2 System for Nitrobenzene Degradation[J]. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 2017, 45(3): 1600826.
- [64] ZHAI S, ZHENG Q, GE M Q. Nanosized mesoporous iron manganese bimetal oxides anchored on natural kaolinite as highly efficient hydrogen peroxide catalyst for polyvinyl alcohol degradation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 337: 116611.
- [65] XIAO C, LI S, YI F, et al. Enhancement of photo – Fenton catalytic activity with the assistance of oxalic acid on the kaolin – FeOOH system for the degradation of organic dyes[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(32): 18704–18714.
- [66] KOSCO J, BIDWELL M, CHA H, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution from organic semiconductor heterojunction nanoparti-

cles[J]. Nature Materials, 2020, 19(5): 559–565.

[67] ZHAO G, RUI K, DOU S X, et al. Heterostructures for electrochemical hydrogen evolution reaction: a review[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(43): 1803291.

[68] LIN S, XU H, WANG Y, et al. Directly predicting limiting potentials from easily obtainable physical properties of graphene – supported single – atom electrocatalysts by machine learning[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(11): 5663–5670.

[69] PENG K, WAN P, WANG H, et al. Unraveling the morphology effect of kandite supporting MoS₂ nanosheets for enhancing electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Clay Science, 2021, 212: 106211.

[70] DEDZO G K, YAMBOU E P, SAHEU M R T, et al. Hydrogen evolution reaction at PdNPs decorated 1 : 1 clay minerals and application to the electrocatalytic determination of p – nitrophenol[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 801: 49–56.

[71] SONG B, WANG Z Y, LI J F, et al. Preparation and electrocatalytic properties of kaolin/steel slag particle electrodes[J]. Catalysis Communications, 2021, 148: 106177.

[72] ÖZCAN A, ATILIR ÖZCAN A, DEMIRCI Y, et al. Preparation of Fe₂O₃ modified kaolin and application in heterogeneous electro – catalytic oxidation of enoxacin[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 200: 361–371.

Characteristics of Kaolinite and Research Progress of its Composite Catalytic Materials

ZHU Rui, LI Chunquan*, DING Tianle, SUN Zhiming, ZHENG Shuilin

School of Chemistry and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China

Abstract: In recent years, kaolinite – based composite catalytic materials have been widely used in light/electrolytic water hydrogen production, fluidized catalytic cracking, wastewater and waste gas treatment and environmental antibacterial due to their low cost, excellent chemical stability, and high – efficiency catalytic performance. Its renewable cycle characteristics and excellent performance can contribute to the construction of clear waters and green mountains as well as help to achieve the carbon peaking and carbon neutrality goals. In this paper, the latest progress of kaolinite – based catalytic materials in different catalytic fields and their synthesis and application are reviewed. The application of kaolinite – based photocatalytic materials, kaolinite for catalytic cracking, kaolinite – based persulfate active materials, kaolinite – based H₂O₂ active materials and electrocatalytic materials are mainly introduced. Meanwhile, the action mechanism and application form of kaolinite in various catalytic materials are also introduced. Finally, the development of kaolinite – based catalytic materials in the field of environmental purification and energy was summarized and prospected.

Key words: kaolinite; photocatalysis; catalytic cracking; persulfate activation; wastewater treatment

引用格式:朱睿,李春全,丁天乐,孙志明,郑水林. 高岭石的特性及其复合催化材料研究进展[J]. 矿产保护与利用,2021,41(6):57–65.
ZHU Rui, LI Chunquan, DING Tianle, SUN Zhiming, ZHENG Shuilin. Characteristics of Kaolinite and research progress of its composite catalytic materials[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(6): 57–65.