

埃洛石纳米管负载芳樟醇及其防霉抗菌性能

张原菴 甘雯馨 曾钦志 赵伟刚 陈奶荣 饶久平

Antibacterial and antifungal properties of halloysite nanotubes by loaded linalool

ZHANG Yuansong, GAN Wenxin, ZENG Qinzhi, ZHAO Weigang, CHEN Nairong, RAO Jiuping

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240705.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

埃洛石纳米管/水性聚氨酯氟化复合膜的制备及性能

Preparation and properties of halloysite nanotubes/waterborne polyurethane fluorinated composite film

复合材料学报. 2020, 37(1): 50–56 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190425.001>

聚多巴胺-埃洛石纳米管改性不锈钢网及其油水分离性能

Polydopamine-halloysite nanotubes modified stainless steel mesh and its oil-water separation performance

复合材料学报. 2023, 40(9): 5124–5133 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221201.002>

二乙基次磷酸铝和埃洛石纳米管协效阻燃尼龙66的制备及性能

Preparation and properties of synergistic flame retardant nylon 66 with aluminium diethyl phosphate and halloysite nanotubes

复合材料学报. 2020, 37(10): 2386–2393 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190902.003>

埃洛石纳米管/聚间苯二胺复合材料去除Cr(VI)的性能

Adsorption properties of halloysite nanotubes/poly(*m*-phenylenediamine) composites for Cr(VI)

复合材料学报. 2020, 37(3): 493–503 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190911.003>

碳纳米管对丁腈橡胶O型密封圈力学及其热稳定性能的影响

Effect of carbon nanotubes on mechanical and thermal stability of nitrile rubber O-ring

复合材料学报. 2023, 40(9): 5181–5188 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230112.005>

多壁碳纳米管接枝聚己内酯对聚左旋乳酸结晶行为和热稳定性的影响

Effects of multi-walled carbon nanotubes grafted polycaprolactone on crystallization behavior and thermal stability of poly(L-lactic acid)

复合材料学报. 2020, 37(1): 74–81 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190412.004>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240705.003

埃洛石纳米管负载芳樟醇及其防霉抗菌性能



分享本文

张原松, 甘雯馨, 曾钦志, 赵伟刚, 陈奶荣, 饶久平*

(福建农林大学 材料工程学院, 植物纤维功能材料国家林业和草原局重点实验室, 福州 350108)

摘要: 芳樟醇具有良好的抗菌和抗氧化性, 但易挥发且热稳定性差。埃洛石纳米管 (HNTs) 存在特殊中空孔道结构并具有保护和释放活性物质的功能, 常作为纳米载体。因此, 开展 HNTs 负载芳樟醇 (LNL) 的研究并进行抗菌试验。采用真空负压法将 LNL 负载到 3 mol/L 盐酸酸化后的埃洛石纳米管 (AC-HNTs) 管腔内部, 制备出芳樟醇-酸化埃洛石纳米管 (L-AC-HNTs) 新型防霉抗菌剂。以竹制品中常见的大肠杆菌 (*Escherichia coli*)、金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*)、黑曲霉菌 (*Aspergillus niger*)、桔青霉菌 (*Penicillium oryzae*) 为目标菌种, 考察不同添加量 L-AC-HNTs 的抑菌效果, 测试其热稳定性和缓释性并进行表征分析。结果表明: 添加 1.5% 质量浓度的 L-AC-HNTs 对以上几种细菌和霉菌的抑菌效果最佳, 抑菌率均达到了 100%。L-AC-HNTs 的热分解速率峰值温度达到 279.9℃, 比纯 LNL 提高了 81.5℃, AC-HNTs 在 50℃ 下挥发 72 h 后对 LNL 的保留率仍为 94.6%, 仅损失了 3.4%, 而纯 LNL 保留率为 8%, 酸化刻蚀后 LNL 负载量从 5.0% 最高提升至 15.6%。L-AC-HNTs 具有广谱抑菌性和热稳定性, 为其在竹制品中的应用提供参考。

关键词: 埃洛石纳米管; 芳樟醇; 防霉抗菌; 负载; 热稳定性

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)05-2854-12

Antibacterial and antifungal properties of halloysite nanotubes by loaded linalool

ZHANG Yuansong, GAN Wenxin, ZENG Qinzhi, ZHAO Weigang, CHEN Nairong, RAO Jiuping*

(Key Laboratory of Plant Fiber Functional Materials of National Forestry and Grassland Administration, College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Linalool has good antibacterial and antifungal properties, but is volatile and thermally unstable. Halloysite nanotubes (HNTs) are often used as nanocarriers because of their special hollow pore structure and their ability to protect and release active substances. Therefore, the study of HNTs loaded with linalool (LNL) was carried out and antimicrobial tests were performed. Preparation of linalool acidified halloysite nanotubes (L-AC-HNTs) as a novel antibacterial and antifungal agent by loading LNL into the lumen of 3 mol/L hydrochloric acid acidified halloysite nanotubes (AC-HNTs) using a vacuum-negative pressure method. The inhibitory effects of different additive amounts of L-AC-HNTs were investigated on *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Aspergillus niger*, and *Penicillium oryzae*, which are commonly found in bamboo products. The thermal stability and slow-release properties of the additive were also tested and characterised. The results showed that 1.5% mass concentration of L-AC-HNTs had the best inhibitory effect on the above bacteria and fungi, and the inhibition rate reached 100%. The peak thermal decomposition rate of L-AC-HNTs reached 279.9℃, which was 81.5℃ higher than that of the pure LNL, and the retention rate of LNL after volatilisation of the AC-HNTs at 50℃ for 72 h was 94.6%, with only the loss of LNL 94.6%, with only 3.4% loss, while the retention rate of pure LNL was 8%, and the LNL loading increased from 5.0% to 15.6% at the highest after acid etching. The broad-spectrum bacteriostatic property and thermal stability of

收稿日期: 2024-05-20; 修回日期: 2024-06-24; 录用日期: 2024-06-28; 网络首发时间: 2024-07-08 12:07:07

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240705.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (32371795); 中央引导地方科技发展资金项目 (2023L3044); 福建农林大学科技创新专项基金项目 (KFB23138)

National Natural Science Foundation of China (32371795); Center Leading Local Science and Technology Development Special Project (2023L3044); Fujian Agriculture and Forestry University Science and Technology Innovation Special Fund Project (KFB23138)

通信作者: 饶久平, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为生物质复合材料 E-mail: rjustin@fafu.edu.cn

引用格式: 张原松, 甘雯馨, 曾钦志, 等. 埃洛石纳米管负载芳樟醇及其防霉抗菌性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(5): 2854-2865.

ZHANG Yuansong, GAN Wenxin, ZENG Qinzhi, et al. Antibacterial and antifungal properties of halloysite nanotubes by loaded linalool[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(5): 2854-2865(in Chinese).

L-AC-HNTs provide references to its application in bamboo products.

Keywords: halloysite; linalool; antibacterial and antifungal; load; thermal stability

细菌、霉菌感染在竹材领域一直是具有挑战性的问题，每年竹材因霉变所引起的损失约占全世界竹产量的10%^[1]，这造成了大量经济损失和竹材资源的浪费。竹材因其原料本身富含糖类、脂肪、蛋白质、纤维素等有机物质，容易感染细菌和霉菌，使竹制品产生霉变，导致使用寿命减少^[2]。而造成竹制品表面附着的细菌则会使人体产生呼吸道和肠胃方面等疾病^[3]。防霉抗菌剂能有效解决这些问题。目前竹材防霉抗菌剂大致可以分为传统防霉抗菌剂和新型防霉抗菌剂两类^[4]，传统的防霉抗菌剂已被广泛用于预防微生物感染，但存在污染环境、危害身体健康等缺陷，如溴甲烷虽然具有短时灭菌效果，但对人畜的身体都有害，属于三类致癌物。新型防霉抗菌剂具有安全高效的优点，同时应满足环境友好的要求^[5]。因此，进行新型防霉抗菌剂的研究对于竹产业的发展和竹制品的应用具有重要意义。

植物精油的有效成分可作为一种安全无毒的防霉抗菌剂^[6]。芳樟醇 (Linalool, LNL)，是芳樟精油的有效成分，其具有产量大、安全、对环境友好的特点，2019 年全球生产市场价值 99.8 亿美元，预计 2024 年将达到 123 亿美元^[7]。LNL 在药品、香水和清洁剂等产品应用广泛^[8]，Prakash 等^[9]将 LNL 通过吐温 80 和超声辅助乳化，制得两倍增强的抗鼠伤寒沙门氏菌的抗菌活性的芳樟醇纳米乳液。在制药工业中，它被用作合成维生素 E 的前体^[10]。然而，LNL 在实际应用中稳定性受温度影响较大，特别是在高温环境下容易挥发^[11]。

近年来，纳米药物载体因其保护活性物质的功能逐渐受到研究者的关注，Dong 等^[12]将茶树精油 (TTO)、柠檬精油 (LEO) 混合物负载到碳纳米管上，利用碳纳米管独特的结构特点负载药物达到稳定的效果。将 LNL 封装在纳米载体中，可以起到保护活性功效成分的作用，从而扩展 LNL 在各领域的应用。埃洛石纳米管 (Halloysite nanotubes, HNTs) 化学组成为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，管长多为 500~1 500 nm，内外径分别在 12~15 nm 与 50~70 nm 之间，内层为 Al—OH 原子团，外层为 Si—OH 和 Si—O—Si 原子团^[13]，因其生物相容性、无毒性、生态友好性、价格实惠等优点^[14]和与碳纳米管类似的中空结构，能与多种材料结合，具

有广阔的应用前景。靳肖贝^[15]发现 HNTs 能提高碘丙炔正丁胺甲酸酯 (IPBC) 的稳定性，IPBC-HNTs 经过紫外照射处理后，依然具有较优秀的抗菌能力。Cui 等^[16]将肉桂醛负载在 HNTs 中，此包合物有良好的防霉抗菌能力，而且通过 HNTs 载体的作用，更好地保持了肉桂醛的活性，延长肉桂醛从控释体系释放的时间。吕佳男等^[17]将 HNTs 与 2-羧乙基苯基次磷酸复配并用于环氧树脂阻燃改性，降低其热分解速率。本文选择 LNL 作为防霉抗菌剂，用廉价、天然的 HNTs 作为载体，通过盐酸处理得到酸化刻蚀的埃洛石 (AC-HNTs)，采用一种便捷、高效的真空负压法^[18]，实现芳樟醇在酸化埃洛石纳米管中的负载，得到一种新型防霉抗菌剂芳樟醇-酸化埃洛石纳米管 (L-AC-HNTs)，研究 L-AC-HNTs 防霉抗菌剂对竹材制品中几种常见霉菌 (黑曲霉、桔青霉) 和细菌 (大肠杆菌、金黄色葡萄球菌) 的抗菌能力及 LNL 在高温下稳定性的提升及酸化刻蚀对埃洛石的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

埃洛石纳米管 (纯度 98%，远鑫纳米科技有限公司)；芳樟醇 (纯度 98%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)；无水乙醇 (分析纯，国药集团化学试剂有限公司)；磷酸盐缓冲液 (PBS，细胞培养级，天津市众联化学试剂有限公司)；大肠杆菌 (CMCC(B)44102 菌株，上海鲁微科技有限公司)；金黄色葡萄球菌 (CMCC(B)26003 菌株，上海鲁微科技有限公司)；黑曲霉 (CMCC(B)98003 菌株，上海鲁微科技有限公司)；桔青霉 (ATCC1109 菌株，上海鲁微科技有限公司)；营养肉汤培养基、马铃薯葡萄糖营养琼脂培养基 (青岛海博生物技术有限公司)。

1.2 L-AC-HNTs 的制备

将 1 g HNTs 与 10 mL (3 mol/L) 的盐酸溶液混合，在 60℃ 下磁力搅拌 12 h 并放置真空环境中 30 min。反应结束后将混合物以 6 000 r/min 离心作用 5 min，收集沉淀并用去离子水洗涤至中性，得到 AC-HNTs。采用真空负压法负载 LNL。将 AC-HNTs 与 LNL 以 0.1 g/mL (1 : 10) 的浓度混合后，使用细胞粉碎机 (宁波新芝) 冰浴超声处理 30 min，

处理后放入真空干燥箱(上海一恒)中,在 0.1 MPa 的真空条件下保压 30 min 使 LNL 充分进入埃洛石纳米管中,过程重复 3 次。将混合溶液离心,用

无水乙醇洗涤 AC-HNTs 表面的 LNL,收集沉淀,在 40℃ 下放置 12 h 后研磨,得到 L-AC-HNTs 防霉抗菌剂,其流程如图 1 所示。

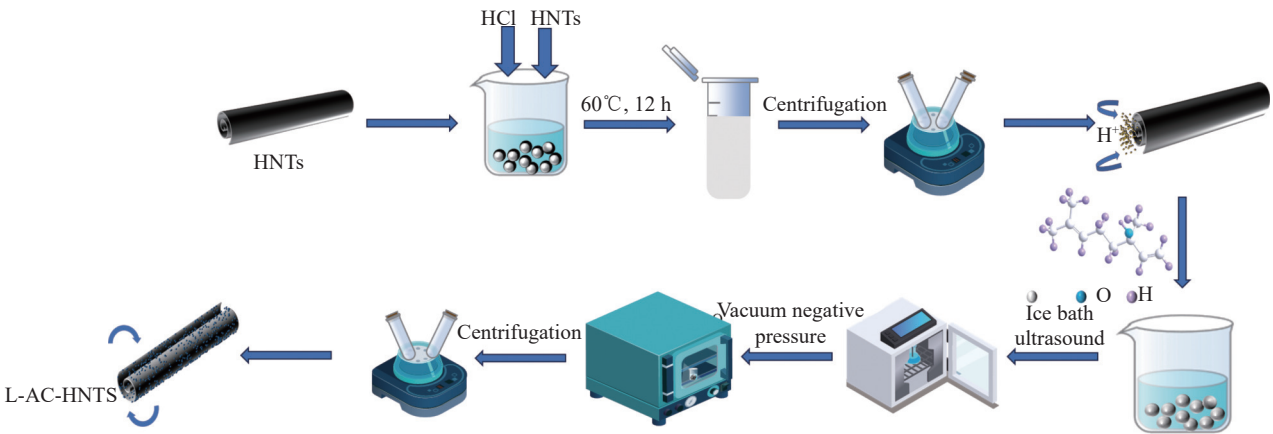


图1 芳樟醇-酸化埃洛石纳米管 (L-AC-HNTs) 防霉抗菌剂制备流程

Fig. 1 Preparation process of linalool acidified halloysite nanotubes (L-AC-HNTs) antibacterial and antifungal agent

1.3 实验方案

LNL 负载量实验: 采用 MAPADA 紫外分光光度计(上海美谱达)测量一定浓度梯度的 LNL 在 204 nm 处乙醇标准液的紫外光吸光度值,以纯 LNL-乙醇溶液的浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制 LNL 的浓度标准曲线。分别取不同比例的 LNL 负载于 AC-HNTs 中,将 0.1 g 样品加入 10 mL 无水乙醇中超声破碎 30 min, 6 000 r/min 下离心 10 min,取上清液并稀释至 25 mL,通过标准曲线方程计算酸化前后 HNTs 对 LNL 的负载量及相同质量下的 AC-HNTs 对不同体积 LNL 的负载量并进行对比,如图 2 所示。得到的标准曲线方程如下式:

$$y = 15.111x + 0.0064, (R^2 = 0.9983) \tag{1}$$

式中: y 为吸光度; x 为 LNL 的浓度(%)。

抑菌实验: 参考 GB/T 21510—2008^[19], 分别取出二代黑曲霉、桔青霉、大肠杆菌和金黄色葡萄球菌菌种,用 PBS 缓冲液将菌种洗下,并稀释至 $10^4 \sim 10^5$ CFU/mL, 分别将 0.05 g(质量浓度 0.5%)、0.1 g(质量浓度 1%)、0.15 g(质量浓度 1.5%)的 L-AC-HNTs 放入 10 mL 稀释完成的菌液中,将混合菌液使用涡旋振荡器(浙江 Lab Fish)振荡均匀,并设置未添加 L-AC-HNTs 的对照组,分别将制备好的霉菌菌液和细菌菌液置于 28℃ 和 37℃ 的生化培养箱(上海一恒)中,培养 24 h 后各取 0.1 mL 菌液均匀涂布于培养基,将平板倒置于培养箱中培养 7 d 后取出观察,根据标准计算抑菌率,以

此判断抑菌效果。

缓释性实验: 将 1 g 的纯 LNL 和 L-AC-HNTs 放入样品瓶中,置于 50℃ 的恒温环境,每 24 h 测试纯 LNL 的质量损失和 L-AC-HNTs 负载量的变化,以此计算 LNL 的保留率并进行对比。

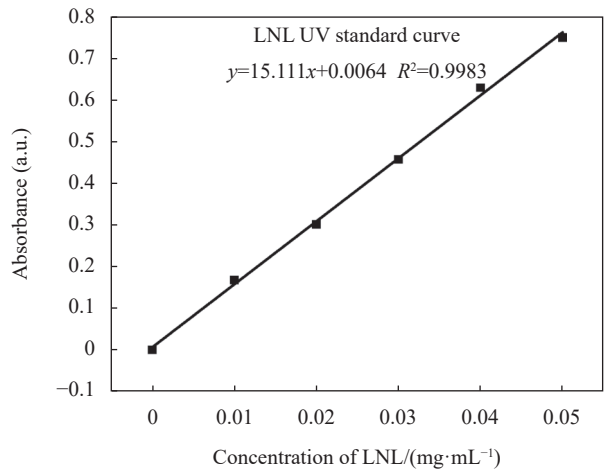


图2 HNTs 负载芳樟醇 (LNL) 的标准曲线

Fig. 2 Standard curve of HNTs loaded with linalool (LNL)

1.4 测试与表征

使用 VERTEX 70 傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克)测试防霉抗菌剂的特征峰; SU 8010 场发射扫描电镜(日本 JEOL 公司)和 Tecnai G220 场发射透射电镜(美国 FEI 公司)观察 HNTs、AC-HNTs、L-AC-HNTs 的微观形貌特征; STA449 F1 同步热分析仪(德国 Netzsch 公司)分析负载前后 LNL 的热

稳定性； ASAP2020 全自动气体吸附分析仪 (美国 Micromeritics) 检测酸化及负载前后材料的孔径分布和结构； ULtima IV X 射线衍射仪 (日本理学株式会社) 分析晶体结构特征； K-Alpha X 射线光电子能谱仪 (美国 Thermo Scientific) 分析元素含量。

2 结果与讨论

2.1 L-AC-HNTs 防霉抗菌剂的防霉抗菌性能

图 3(a)~3(d) 分别是 L-AC-HNTs 对竹制品中常见的两种霉菌 (黑曲霉、桔青霉) 和代表性的革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌 (大肠杆菌、金黄色葡萄球菌) 的抑菌效果图。如图所示, 取以上 4 种菌液各 10 mL, 培养 7 d 后, 未添加 L-AC-HNTs 的 4 组对照组的表面均布满菌落, 随着 L-AC-HNTs 添加量增加, 培养基表面菌落数量逐渐减少。图 3(a)、图 3(b) 中, 添加 1.5% 质量浓度 L-AC-HNTs 后, 根据标准中的抑菌率公式计算得到黑曲霉和桔青霉的抑菌率分别为 100% 和 98%, 而通过图 3(c)、图 3(d) 中的菌落数可以计算出 1.5% 质量浓度的 L-AC-HNTs 对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率均达 100%, 7 d 中观察菌落没有明显的增长, L-AC-HNTs 对细菌霉菌的抑菌率保持不变, 这表明 L-AC-HNTs 具有普适且长效的抑菌性。0.5% 质量浓度的 L-AC-HNTs 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率也达到 100%, 而对桔青霉的抑菌率为 79.2%, 说明少量的 L-AC-HNTs 对霉菌和细菌也具有较强的抑制效果。L-AC-HNTs 的抑菌机制是由于 LNL 从 AC-HNTs 的管腔中缓慢释放, 首先作用于细胞膜, 通过降低膜电位 (MP) 导致细胞膜被破坏, 影响腺嘌呤核苷三磷酸 (ATP) 生成, 导致细胞代谢异常, 引起大分子 (DNA、RNA 和蛋白质) 的细胞内泄漏, 从而对其功能造成损害^[20]。此外, LNL 导致细胞线粒体功能障碍和 DNA 损伤, 并诱导自噬^[21], 以此实现 L-AC-HNTs 的长效抗菌。

2.2 L-AC-HNTs 热稳定性与缓释性

图 4(a)、图 4(b) 为 HNTs、LNL 和 L-AC-HNTs 的热失重曲线图和微商热重曲线图。其中, L-AC-HNTs 具有 HNTs 的失重特征, 在 400~600℃ 之间发生明显的质量损失, 这是由于 HNTs 中羟基脱水导致的自身失重^[22], 其热分解速率在 493.1℃ 时达到峰值, 此时质量残余率为 68.8wt%。LNL 大量挥发主要发生在 44.55~162.42℃^[23], 其热分解速率在 189.4℃ 达到峰值, 此温度下质量残余率为 14.8wt%, 在 195.8℃ 下, 质量残余率仅为 1wt%,

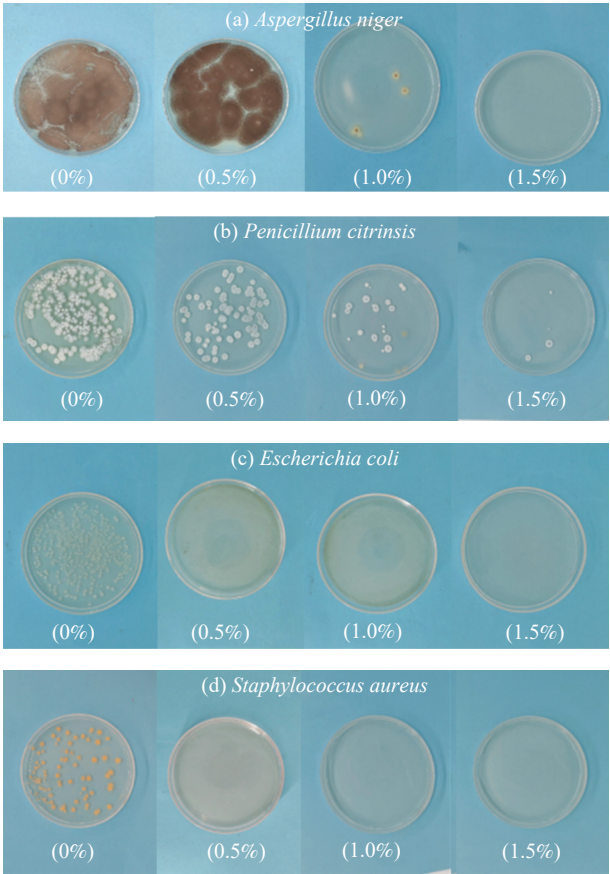


图 3 不同添加量 L-AC-HNTs 对 *Aspergillus niger* (a)、*Penicillium citrinis* (b)、*Escherichia coli* (c)、*Staphylococcus aureus* (d) 的防霉抗菌效果

Fig. 3 Antibacterial and antifungal effects of different levels of L-AC-HNTs on *Aspergillus niger* (a), *Penicillium citrinis* (b), *Escherichia coli* (c), *Staphylococcus aureus* (d)

LNL 几乎挥发殆尽。与 LNL 对比, L-AC-HNTs 的热分解速率峰值温度为 79.9℃, 初始热分解温度下降, 这是由于部分表面残余 LNL 的挥发及结合水的析出, 此温度下质量残余为 96.4wt%, L-AC-HNTs 在 279.9℃ 存在一个热分解速率峰, 残余质量为 85.3wt%, 对应的是 LNL 的热分解, 这部分 LNL 负载至 HNTs 的孔道中, 管壁对其有保护作用^[24], 这使 LNL 的分解速率峰值温度延后了 90.5℃。这是由于 L-AC-HNTs 有效地利用了 AC-HNTs 的管壁保护 LNL, 避免其挥发过快, 从而提高了 LNL 的热稳定性。

图 4(c) 为纯 LNL 和 L-AC-HNTs 在 50℃ 下的保留率, 在温度不变的条件下, 随着时间的增加, LNL 质量的损失速率加快, 在 72 h 后保留率仅为 8%, 这是由于高温下小分子布朗运动加剧^[25], 导致 LNL 挥发加速, 而 L-AC-HNTs 在 HNTs 管壁对 LNL 的保护下, 保留率在 72 h 后为 94.6%, 相比

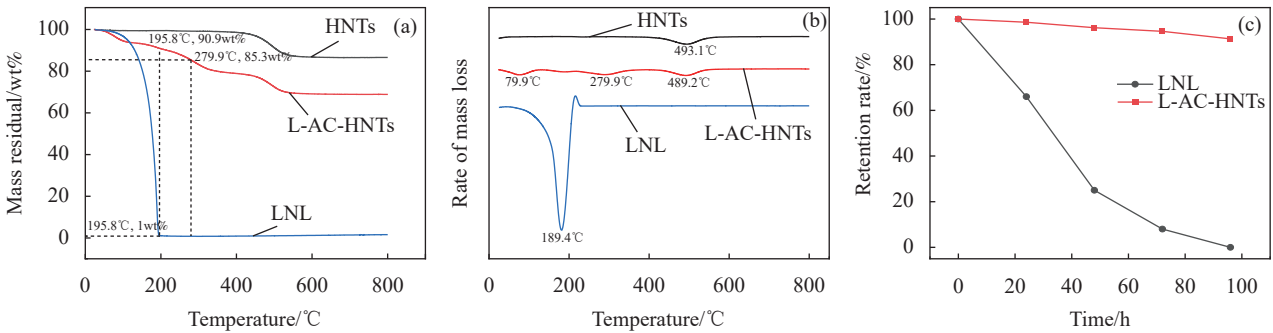


图 4 HNTs、L-AC-HNTs、LNL 的热重曲线 (a)、微商热重曲线图 (b); (c) LNL 负载前后保留率
Fig. 4 Thermogravimetric profiles (a) and microcommercial thermogravimetric profiles (b) of HNTs, L-AC-HNTs, LNL;
(c) Retention before and after LNL loading

于纯 LNL 的保留率, L-AC-HNTs 具有明显的缓释性能, 改善了 LNL 易挥发的缺陷。

2.3 HNTs、AC-HNTs 和 L-AC-HNTs 的结构形貌

为了判断 LNL 是否成功负载于 AC-HNTs 中, 对 LNL、HNTs 和 L-AC-HNTs 防霉剂进行 FTIR 分析, 其红外光谱图如图 5(a)、图 5(b) 所示。3 693 cm^{-1} 附近处的峰为 HNTs 管腔内表面 Al—OH 的伸缩振动, 3 627 cm^{-1} 附近为 HNTs 的 Si—OH 基团中羟基的伸缩振动^[26-27], 酸化后这两处吸收峰减弱, 内管壁 Al—OH 减少。1 650 cm^{-1} 处的吸收峰是 HNTs 表面吸附水的 —OH 基团的弯曲振动峰^[28]。在

1 110 cm^{-1} 处的吸收峰是 HNTs 上 Si—O—Si 键的伸缩振动^[29]。负载 LNL 后, 在 2 974 cm^{-1} 、2 921 cm^{-1} 处可以观察到两个新的特征峰, 分别代表 LNL 中 C—H 伸缩振动峰和 C—H 脂肪族伸缩振动峰, 新峰出现表明 LNL 成功负载至 HNTs 中。1 000 cm^{-1} 处的 C—O 特征峰也是 LNL 的一个主要特征峰, 该特征峰可作为判断 LNL 是否形成包合物的辅助参考^[30], LNL 负载至 HNTs 的管腔中, 致使其分子振动被 HNTs 屏蔽。红外无法判断 L-AC-HNTs 内外部的具体结构, 需要与其他表征结合说明 HNTs 酸化及负载 LNL 前后的情况。

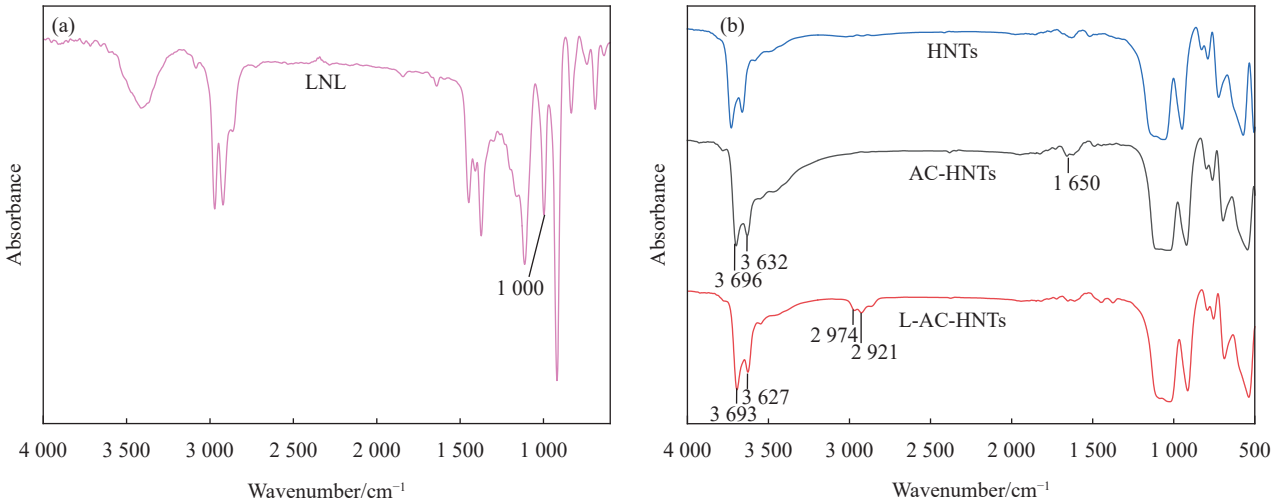


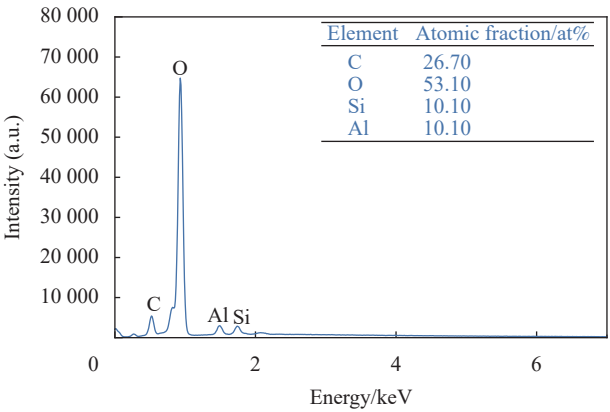
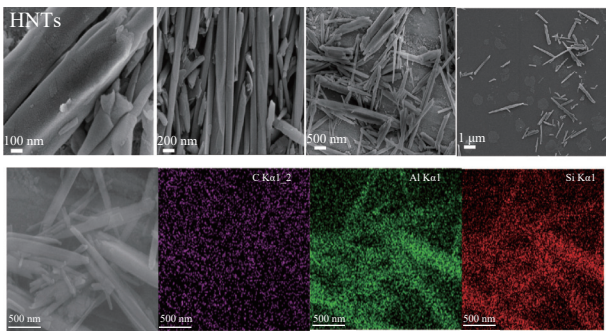
图 5 (a) LNL 红外光谱图; (b) HNTs、AC-HNTs、L-AC-HNTs 红外光谱图
Fig. 5 (a) Infrared spectrum of LNL; (b) Infrared spectra of HNTs, AC-HNTs, L-AC-HNTs

图 6 是 HNTs、AC-HNTs 和 L-AC-HNTs 的 SEM (EDX) 图像。从图 6(a) 可以看出, HNTs 呈现出典型的中空纳米管状结构, 表面平滑, 其结构与 HNTs 的相关文献基本一致^[31], 通过结合 EDX 分析可知 HNTs 主要由 Si、Al、C 和 O 元素组成, Si 元素与 Al 元素原子分数接近 1 : 1, 由图 6(b) 发

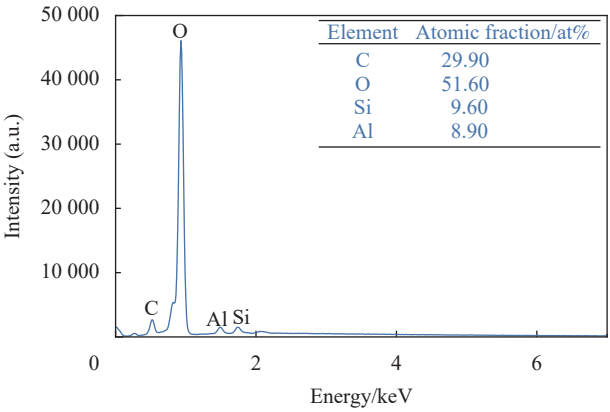
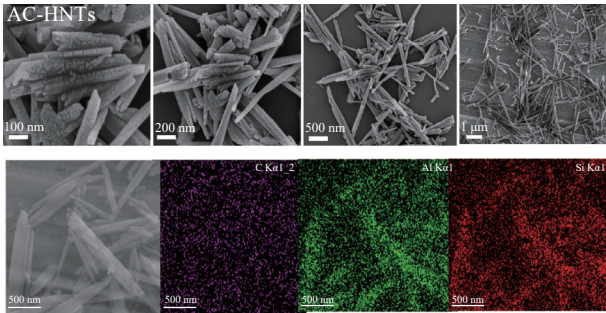
现 AC-HNTs 的端部有酸化处理后刻蚀的痕迹, HNTs 表面粗糙, 结构变得较蓬松, 但仍保持管状结构^[32], Al 元素的含量从 10.1at% 下降至 8.9at%。这是由于外层氧硅四面体具有较高的稳定性, AC-HNTs 保持了较完好的管状结构^[33], 而 HNTs 边缘位点和缺陷处的铝氧层和内层铝氧八面体是酸化

的主要目标位置，盐酸与 HNTs 中的铝酸盐发生反应，产生 Al^{3+} 和无定型 SiO_2 [34]。图 6(c) 显示 L-AC-HNTs 管孔存在阴影，且依然保持着 AC-HNTs 的粗糙结构，同时 C 元素含量由 29.9at% 增加到了 36.1at%，这是由于 LNL 在 AC-HNTs 表面也有少部分残留，这些增加的 C 元素属于 LNL [35]，由于 SEM 测试无法检测其管腔内部情况，选

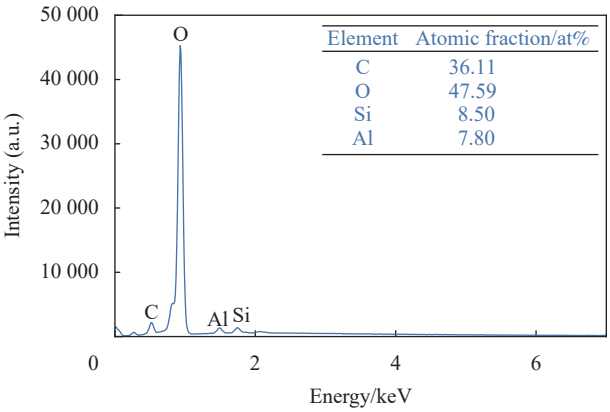
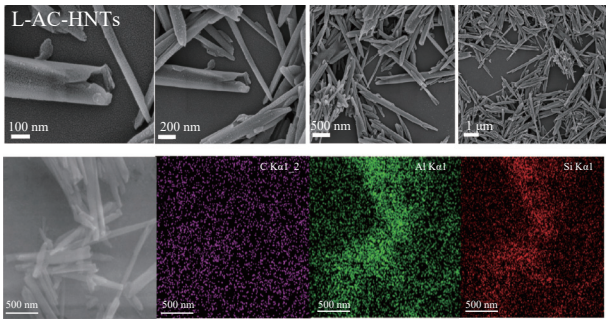
择 HRTEM(EDX) 进一步观察。图 7(b) 为 AC-HNTs 的 HRTEM 和 EDX 图，与图 7(a) 相比，Al 元素含量减少，而负载 LNL 后，由图 7(c) 可知 C 元素含量增加，这与其 SEM 的 EDX 结果一致，说明 LNL 成功进入到 AC-HNTs 内部。对 TEM 的多晶衍射环进行计算，发现 HNTs 经过酸化和负载后，晶面层间距均为 0.44 nm，对应 (100) 晶面，层间



(a) HNTs



(b) AC-HNTs



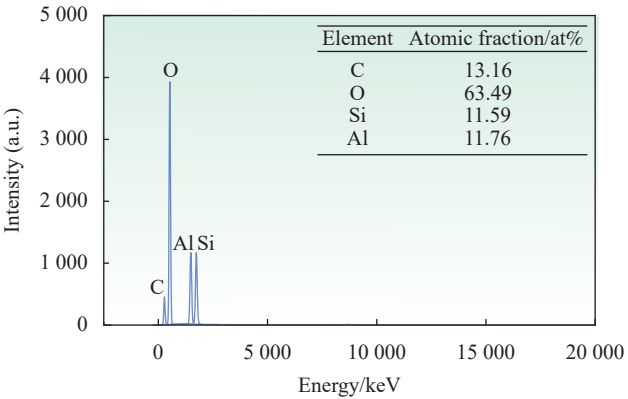
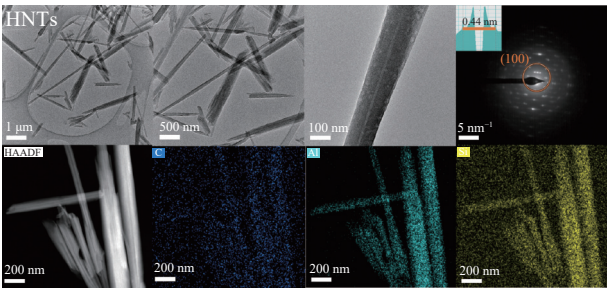
(c) L-AC-HNTs

图6 HNTs (a)、AC-HNTs (b)、L-AC-HNTs (c) 的扫描电镜 (EDX 光谱)
Fig. 6 SEM (EDX) images of HNTs (a), AC-HNTs (b), L-AC-HNTs (c)

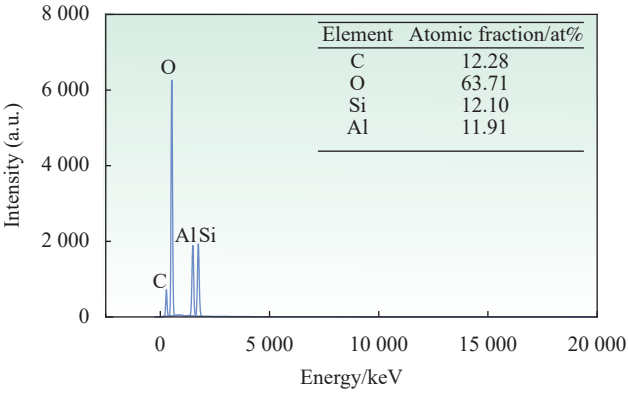
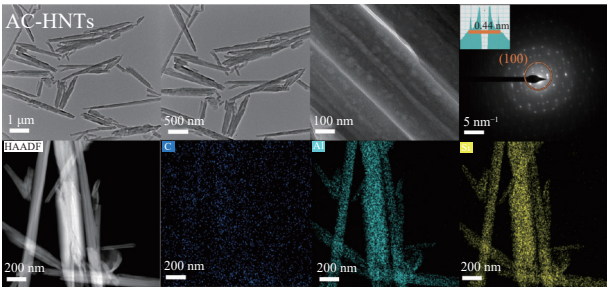
距未发生改变,说明酸化和负载并未破坏其晶体结构,AC-HNTs 和 L-AC-HNTs 仍然具有良好的结晶性^[36]。

采用 X 射线衍射观察 HNTs、AC-HNTs 和 L-AC-HNTs 的晶体结构特征,进而分析酸化改性后 HNTs 的变化。图 8 为 HNTs、AC-HNTs 和 L-AC-HNTs 的 XRD 衍射图,从图中判断,HNTs 在

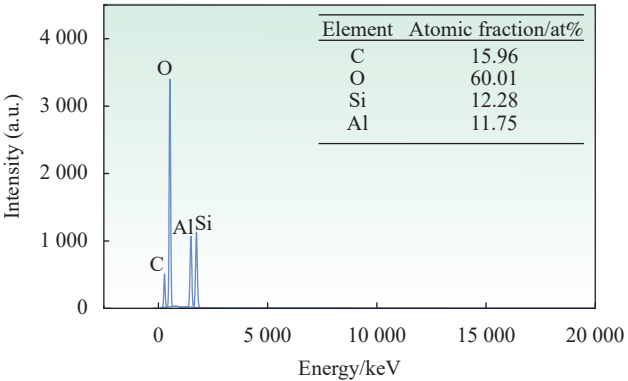
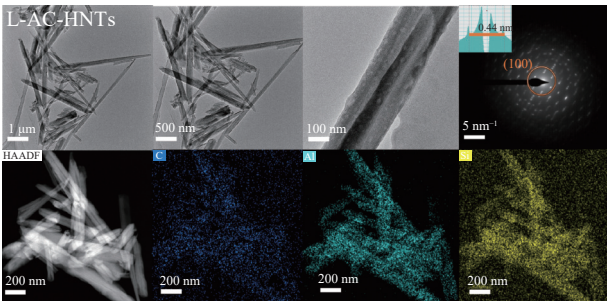
$2\theta=12.11^\circ$ 和 $2\theta=20.07^\circ$ 附近存在高强度的衍射峰,HNTs 在 $2\theta=12.14^\circ$ 的晶面层间距 d 为 0.73 nm,对应 (001) 晶面, $2\theta=20.28^\circ$ 的晶面层间距为 0.44 nm,这与通过 TEM 多晶衍射环计算的结果一致,对应的是 (100) 晶面。经过 3 mol/L 盐酸酸化处理后的 HNTs 衍射峰的强度降低,在 $2\theta=12.14^\circ$ 的结晶度从 93.85%下降至 93.51%,在 $2\theta=20.07^\circ$ 的结晶度从



(a) HNTs



(b) AC-HNTs



(c) L-AC-HNTs

HAADF—High angle angular dark field-scanning transmission electron microscopy

图 7 HNTs (a)、AC-HNTs (b)、L-AC-HNTs (c) 的高倍率透射电镜 (EDX 光谱)

Fig. 7 HRTEM (EDX) images of HNTs (a), AC-HNTs (b) and L-AC-HNTs (c)

95.01% 下降至 94.16%， d 值未出现变化，表明 AC-HNTs 晶体结构是无序的^[37]，酸溶液与 HNTs 管腔内表面的 Al—OH 基团反应，造成 HNTs 管壁的结晶度的部分损失^[38]，在酸化刻蚀的过程中，HNTs 管腔内表面的 Al—OH 基团与酸溶液的反应活性强于外表面的 Si—O—Si 基团，导致 HNTs 内部铝羟基含量减少，生成的 Al^{3+} 扩散至腔体外，引起 HNTs 的晶体结构发生了破坏^[39]。L-AC-HNTs 在 $2\theta=12.14^\circ$ 和 $2\theta=20.07^\circ$ 附近的结晶度和 d 值相对于 AC-HNTs 均未发现明显变化，无新的衍射峰出现及峰偏移和峰强的减弱，这可以通过 LNL 的 XRD 图证明，纯 LNL 在 20° 左右有一个无定型宽峰，这种现象证明 LNL 是非晶体结构，意味着 AC-HNTs 的晶体结构负载 LNL 后仍保持完整，说明 LNL 的负载对晶体结构没有影响^[40]。

根据图 9(a) 并结合表 1 的结果分析 HNTs 具有 Si、Al、O 及部分外来 C 元素^[41]，经过酸化处理后 HNTs 的 Al 含量下降，而 Si 含量几乎保持不变，这可以进一步证明盐酸先与 HNTs 内表面 Al—OH 反应，而对外层 Si—OH 没有影响，这与上文 EDX 分析结果一致。图 9(b) 中 HNTs 的 $\text{Al}2p$ 高分辨率光谱存在 2 个峰，位于 74.25 eV 的 $\text{Al}2p_{3/2}$ 峰和位于 74.55 eV 处 $\text{Al}2p_{1/2}$ 峰，这表明 HNTs 中 Al—O 键的存在，图 9(c) 中显示 HNTs 的 $\text{Si}2p_{3/2}$ 峰位于 102.47 eV 处， $\text{Si}2p_{1/2}$ 峰位于 103.02 eV 处，证明 HNTs 存在 Si—O 键^[42]。对 HNTs 进行盐酸酸化后，AC-HNTs 中 $\text{Al}2p_{3/2}$ 峰位于 74.15 eV， $\text{Al}2p_{1/2}$ 峰位于 74.54 eV 处， $\text{Si}2p_{3/2}$ 峰位于 102.45 eV， $\text{Si}2p_{1/2}$ 峰位于 103.18 eV 处，由于刻蚀作用的影响，内部 Al—OH 被反应，造成了 Al 元素损失，导致 $\text{Al}2p$ 峰强下降，这与表中 Al 元素量降低的结果一致。负载 LNL 后，L-

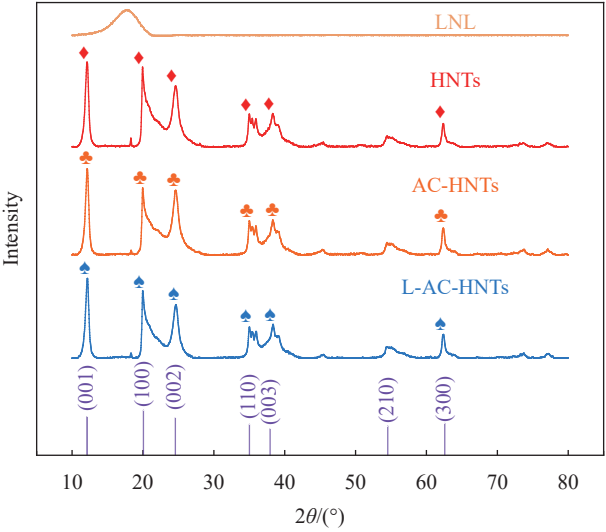


图 8 LNL、HNTs、AC-HNTs、L-AC-HNTs 的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of LNL, HNTs, AC-HNTs and L-AC-HNTs

AC-HNTs 中 $\text{Al}2p_{3/2}$ 峰位于 74 eV， $\text{Al}2p_{1/2}$ 峰位于 74.34 eV 处， $\text{Si}2p_{3/2}$ 峰位于 102.28 eV， $\text{Si}2p_{1/2}$ 峰位于 102.98 eV 处，L-AC-HNTs 结合能峰的位置相比于 AC-HNTs 变化很小，通过负载前后结合能峰的位置判断 L-AC-HNTs 未形成新的化学键，LNL 进入 AC-HNTs 管腔内部的负载方式属于物理负载。

2.4 HNTs 酸化前后的孔隙变化与负载量

研究了 HNTs 酸化和负载后孔隙率的变化及酸化和 LNL 的添加量对 HNTs 负载量的影响，图 10 为 HNTs、AC-HNTs 和 L-AC-HNTs 样品的氮气等温吸附-脱附曲线，其等温线的形状够用来表征孔的结构特征，HNTs 等样品的氮气等温吸附-脱附曲线属于第 IV 型。在相对压力较大时，样品的吸附量明显上升，斜率变大，具有平行板孔 (H3 型) 回滞环特征^[43]。滞回环的产生，说明 HNTs、AC-HNTs 和 L-AC-HNTs 样品为介孔结构，

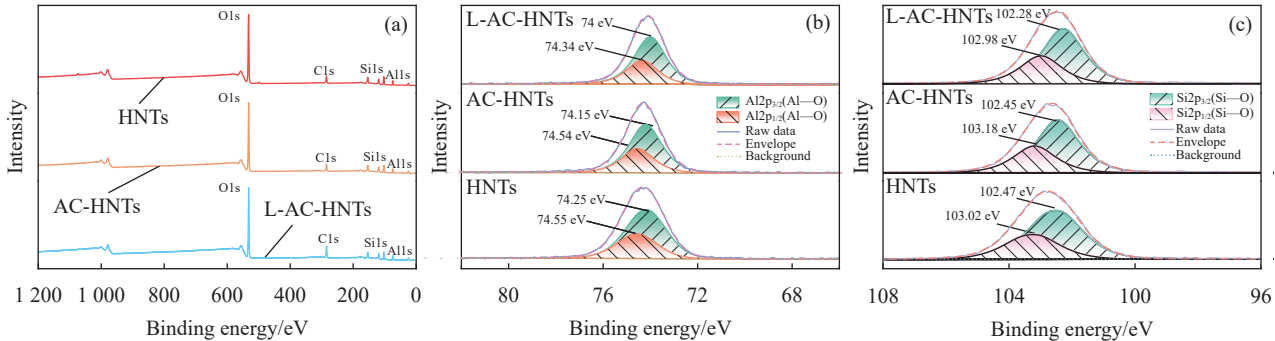


图 9 (a) HNTs、AC-HNTs、L-AC-HNTs 的 XPS 全谱; (b) $\text{Al}2p$ 的 XPS 光谱; (c) $\text{Si}2p$ 的 XPS 光谱

Fig. 9 (a) XPS full spectra of HNTs, AC-HNTs, L-AC-HNTs; (b) XPS spectra of $\text{Al}2p$; (c) XPS spectra of $\text{Si}2p$

表1 HNTs、AC-HNTs 和 L-AC-HNTs 中 Si、Al 和 C 元素含量
Table 1 Content of Si, Al and C elements in HNTs, AC-HNTs and L-AC-HNTs

Sample	Si atomic/at%	Al atomic/at%	C atomic/at%
HNTs	14.20	12.39	14.83
AC-HNTs	14.18	12.26	13.19
L-AC-HNTs	12.84	11.20	24.59

在 N₂ 吸附-脱附过程中发生了毛细冷凝现象^[44], 相比于 AC-HNT, L-AC-HNTs 和 HNTs 的氮气等温吸附-脱附曲线中的回滞环更小, 氮气的最大吸附量降低, AC-HNTs 上的孔隙结构变大, LNL 负载于 HNTs 的部分孔隙, 从而减少了吸附量。通过图 10(b) 看出与 HNTs 对比, 在 LNL 添加量相同的情况下, AC-HNTs 对 LNL 的负载量提升了 10.6%, 结合 AC-HNTs 氮气吸脱附曲线的变化, 表明酸化

导致内表面刻蚀出孔洞, 扩大了 HNTs 内的管腔^[45], 有效提升了 HNTs 对 LNL 的负载量。在此基础上研究不同添加量的 LNL 对于 AC-HNTs 负载量的影响, 可以发现在 AC-HNTs 和 LNL 添加比例为 1 : 5 的情况下 AC-HNTs 对 LNL 的负载量为 11.8%, 而在 1 : 10 的最佳比例下负载量提升至 15.6%, 但是随着比例继续增加到 1 : 20, AC-HNTs 对 LNL 的负载量并未得到提升, 而是保持在 15% 左右, 这是由于在固定浓度下的盐酸酸化刻蚀的作用是有限的, LNL 无法持续填充, 但如果为了增强酸化刻蚀效果而继续提升盐酸浓度则会导致 HNTs 的晶体结构被破坏, 导致负载到 AC-HNTs 孔道内的 LNL 会在洗涤的过程中被洗出^[15], 因此, 选用 3 mol/L 的盐酸对 HNTs 进行刻蚀及 1 : 10 的 LNL 对 AC-HNTs 进行负载为最佳比例。

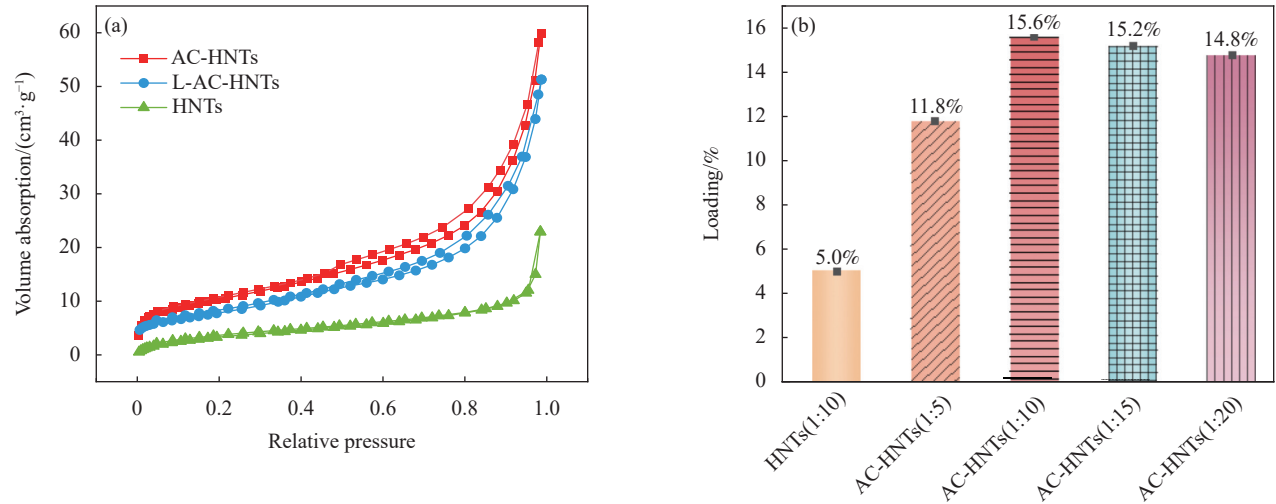


图 10 (a) HNTs、AC-HNTs、L-AC-HNTs 的氮气等温吸附-脱附曲线; (b) 酸化前后 HNTs 对不同添加量 LNL 的负载量
Fig. 10 (a) Nitrogen isothermal adsorption-desorption curves of HNTs, AC-HNTs and L-AC-HNTs;
(b) Loadings of HNTs to different additions of LNL before and after acidification

HNTs、AC-HNTs 和 L-AC-HNTs 的比表面积及孔径结构数据如表 2 所示, HNTs 的比表面积和总孔体积分别为 13.5389 m²/g 和 0.04 cm³/g, 酸

表2 HNTs、AC-HNTs 和 L-AC-HNTs 的比表面积 (S_{BET}) 和孔径结构数据
Table 2 Specific surface area (S_{BET}) and porosity data of HNTs, AC-HNTs and L-AC-HNTs

Sample	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	V _{pore} /(cm ³ ·g ⁻¹)
HNTs	13.5389	0.04
AC-HNTs	37.2893	0.09
L-AC-HNTs	28.8100	0.08

Note: V_{pore}—Total pore volume.

化后的 HNTs 的比表面积和总孔体积增大为 37.2893 m²/g、0.09 cm³/g, 与氮气吸脱附曲线的结果相吻合, 进一步说明盐酸扩大了 HNTs 的管腔内径和孔体积。而 L-AC-HNTs 的比表面积和总孔体积相较于 AC-HNTs 分别降低至 28.8100 m²/g 和 0.08 cm³/g, 这是由于 HNTs 管腔是 LNL 的主要负载位置, 大部分 LNL 吸附于 HNTs 的管腔孔隙中。

3 结论

采用真空负压法成功将芳樟醇 (LNL) 负载于酸化埃洛石纳米管 (AC-HNTs) 中, 制备出新型有机-无机复合型防霉抗菌剂 (L-AC-HNTs), 并探究

LNL 的最佳添加量, 得到以下结论:

(1) 芳樟醇-埃洛石纳米管 (L-AC-HNTs) 防霉抗菌剂对竹材常见霉菌 (桔青霉、黑曲霉) 和细菌 (大肠杆菌、金黄色葡萄球菌) 具有良好的抑制作用, 且随着防霉抗菌剂添加量从 0.5% 的质量浓度逐步增加至 1.5%, 抗菌效果也逐渐增强, 对几种霉菌和细菌的抑菌率最高均达到 100%;

(2) 埃洛石纳米管 (HNTs) 酸化后, 氮气最大吸附量升高, 总孔体积和比表面积增大。酸化刻蚀 HNTs 为负载 LNL 创造了有利条件。负载后 LNL 吸附在孔隙上, 使总孔体积和比表面积减小, 观察微观结构发现其表面变得粗糙, LNL 成功负载于 AC-HNTs 中。添加与 AC-HNTs 比例为 1 : 10 的 LNL, AC-HNTs 对 LNL 的负载量最高, 达到 15.6%, 与未酸化的 HNTs 相比提升了 10.6%, 选用 1 : 10 比例的 LNL 对 AC-HNTs 进行负载是最经济有效的;

(3) 引入 AC-HNTs 后, 与纯 LNL 的热分解速率峰值温度 189.4℃ 相比, L-AC-HNTs 的热分解速率峰值温度提升 47.7%, 50℃ 下 72 h 后 L-AC-HNTs 的保留率为 94.6%, 相比于纯 LNL 提升了 86.4%, 表明 AC-HNTs 对 LNL 有保护作用, 赋予了 LNL 缓释功能, 并且大幅提升了 LNL 的热稳定性。

参考文献:

[1] ZHANG J J, HUANG Q L, DU C G, et al. Preparation and anti-mold properties of nano-ZnO/poly(N-isopropylacrylamide) composite hydrogels[J]. *Molecules*, 2020, 25(18): 4135.

[2] 李能, 陈玉和, 包永洁, 等. 国内外竹材防腐的研究进展 [J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(6): 172-176.

LI Neng, CHEN Yuhe, BAO Yongjie, et al. Research progress of bamboo preservation at home and abroad[J]. *Journal of Central South University of Forestry and Technology*, 2012, 32(6): 172-176(in Chinese).

[3] ZHANG J Y, ZHANG B, CHEN X F, et al. Antimicrobial bamboo materials functionalized with ZnO and graphene oxide nanocomposites[J]. *Materials*, 2017, 10(3): 239.

[4] 李宇. 防霉型超薄竹刨花板的制备与性能研究 [D]. 福州: 福建农林大学, 2023.

LI Yu. Research on the preparation and performance of mould-proof ultra-thin bamboo particleboard[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2023(in Chinese).

[5] 余辉龙, 杜春贵, 刘宏治, 等. 竹材防霉研究进展与发展前景 [J]. *竹子学报*, 2016, 35(2): 46-51.

YU Huilong, DU Chungui, LIU Hongzhi, et al. Advance in anti-mildew research of bamboo[J]. *Journal of Bamboo Research*, 2016, 35(2): 46-51(in Chinese).

[6] CAO C, XIE P, ZHOU Y B, et al. Characterization, thermal stability and antimicrobial evaluation of the inclusion complex of *Litsea cubeba* essential oil in large-ring cyclo-dextrins (CD9-CD22)[J]. *Foods*, 2023, 12(10): 2035.

[7] FERRAZ C A, LEFERINK N G H, KOSOV I, et al. Isopen-tenol utilization pathway for the production of linalool in *Escherichia coli* using an improved bacterial linalool/nerolidol synthase[J]. *ChemBioChem*, 2021, 22(13): 2325-2334.

[8] MAĆZKA W, DUDA-MADEJ A, GRABARCZYK M, et al. Natural compounds in the battle against microorganisms-linalool[J]. *Molecules*, 2022, 27(20): 6928.

[9] PRAKASH A, VADIVEL V, RU BINI D, et al. Antibacterial and antibiofilm activities of linalool nanoemulsions against *Salmonella typhimurium*[J]. *Food Bioscience*, 2019, 28: 57-65.

[10] RINALDI M A, TAIT S, TOOGOOD H S, et al. Bioproduction of linalool from paper mill waste[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2022, 10: 892896.

[11] ZHOU C, ZHANG S Q, LI Y M, et al. Preparation, characterization and properties of linalool and acyclic cucurbiturils inclusion complexes[J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2024, 39(1): 23-32.

[12] DONG X L, BOND A E, YANG L J. Essential oil-incorporated carbon nanotubes filters for bacterial removal and inactivation[J]. *PLoS One*, 2019, 14(12): e0227220.

[13] SAADAT S, PANDEY G, THARMAVARAM M, et al. Nano-interfacial decoration of halloysite nanotubes for the development of antimicrobial nanocomposites[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 275: 102063.

[14] LIU M X, JIA Z X, JIA D M, et al. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(8): 1498-1525.

[15] 靳肖贝. 纳米埃洛石负载 IPBC 竹材防霉剂的制备与性能研究 [D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2018.

JIN Xiaobei. Preparation and performance of IPBC bamboo preservatives supported on nano-sized halloysite [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2018 (in Chinese).

[16] CUI R, ZHU B F, YAN J T, et al. Development of a sodium alginate-based active package with controlled release of cinnamaldehyde loaded on halloysite nanotubes[J]. *Foods*, 2021, 10(6): 1150.

[17] 吕佳帅男, 狄凯莹, 蔡鹏麟, 等. 埃洛石复配 2-羧乙基苯基次磷酸对环氧树脂阻燃及力学性能的影响 [J]. *复合材料学报*, 2021, 38(1): 120-128.

LYU Jiashuainan, GENG Kaiying, CAI Penglin, et al. Effects

- of halloysite nanotubes and 2-carboxyethyl phenylphosphonic acid on flame retardant and mechanical properties of epoxy resin[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(1): 120-128(in Chinese).
- [18] ZHENG H M, MEI J, LIU F J, et al. Preparation and characterization of carvacrol essential oil-loaded halloysite nanotubes and their application in antibacterial packaging[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, 34: 100972.
- [19] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会. 纳米无机材料抗菌性能检测方法: GB/T 21510—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for antibacterial properties of nanometer inorganic materials: GB/T 21510—2008 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).
- [20] 郭伟钰, 陈文学, 陈海明, 等. 芳樟醇对大肠杆菌的抑菌作用机制 [J]. 现代食品科技, 2020, 36(4): 113-118.
- GUO Fengyu, CHEN Wenxue, CHEN Haiming, et al. Antibacterial mechanism of linalool against *Escherichia coli*[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2020, 36(4): 113-118(in Chinese).
- [21] LI Y N, ZHANG S B, LYU Y Y, et al. Mechanisms underlying the inhibitory effects of linalool on *Aspergillus flavus* spore germination[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2022, 106(19): 6625-6640.
- [22] 刘明贤. 具有新型界面结构的聚合物—埃洛石纳米复合材料 [D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- LIU Mingxian. Polymer-halloysite nanocomposites with novel interface structure[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010 (in Chinese).
- [23] DE MESQUITA TELES R, MOUCHREK FILHO V E. Thermal analysis of the essential oil of *Aniba rosaedora* ducke by TGA and DSC[J]. *Research, Society and Development*, 2022, 11(3): e3411326085.
- [24] KREPKER M, SHEMESHER R, DANIN POLEG Y, et al. Active food packaging films with synergistic antimicrobial activity[J]. *Food Control*, 2017, 76: 117-126.
- [25] REINECCIUS T A, REINECCIUS G A, PEPPARD T L. Encapsulation of flavors using cyclodextrins: Comparison of flavor retention in alpha, beta, and gamma types[J]. *Journal of Food Science*, 2002, 67(9): 3271-3279.
- [26] WANG Q, ZHANG J P, ZHENG Y, et al. Adsorption and release of ofloxacin from acid- and heat-treated halloysite[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2014, 113: 51-58.
- [27] ASEMPOUR F, AKBARI S, BAI D, et al. Improvement of stability and performance of functionalized halloysite nano tubes-based thin film nanocomposite membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 563: 470-480.
- [28] 邢维奇. 埃洛石纳米管/有机硅复合材料的制备与性能 [D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- XING Weiqi. Preparation and properties of halloysite nanotubes/organo silicon composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016 (in Chinese).
- [29] ZHU J Y, GUO N N, ZHANG Y T, et al. Preparation and characterization of negatively charged PES nanofiltration membrane by blending with halloysite nanotubes grafted with poly (sodium 4-styrenesulfonate) via surface-initiated ATRP[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 465: 91-99.
- [30] MENEZES P P, SERAFINI M R, QUINTANS-JÚNIOR L J, et al. Inclusion complex of (–)-linalool and β -cyclodextrin[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 115(3): 2429-2437.
- [31] JOUSSEIN E, PETIT S, CHURCHMAN J, et al. Halloysite clay minerals: A review[J]. *Clay Minerals*, 2005, 40(4): 383-426.
- [32] ZHANG Y, FU L J, YANG H M. Insights into the physicochemical aspects from natural halloysite to silica nanotubes[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 414: 115-119.
- [33] 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 and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 396: 182-188.
- [34] WHITE R D, BAVYKIN D V, WALSH F C. The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(6): 065705.
- [35] VEISI H, DADRES N, MOHAMMADI P, et al. Green synthesis of silver nanoparticles based on oil-water interface method with essential oil of orange peel and its application as nanocatalyst for A3 coupling[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, 105: 110031.
- [36] MUTHU R N, RAJASHABALA S, KANNAN R. Synthesis, characterization of hexagonal boron nitride nanoparticles decorated halloysite nanoclay composite and its application as hydrogen storage medium[J]. *Renewable Energy*, 2016, 90: 554-564.
- [37] JIN J, ZHANG Y, OUYANG J, et al. Halloysite nanotubes as hydrogen storage materials[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2014, 41(5): 323-331.
- [38] ABDULLAYEV E, JOSHI A, WEI W B, et al. Enlargement of halloysite clay nanotube lumen by selective etching of aluminum oxide[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 7216-7226.

[39] SONG S K, ZHAO T T, QIU F, et al. Retracted: Silver nanoparticle decorated halloysite nanotube for efficient antibacterial application[J]. [Chemical Physics](#), 2019, 521: 51-54.

[40] SPIRESCU V A, SUHAN R, NICULESCU A G, et al. Biofilm-resistant nanocoatings based on ZnO nanoparticles and linalool[J]. [Nanomaterials](#), 2021, 11(10): 2564.

[41] AL-GAASHANI R, ZAKARIA Y, GLADICH I, et al. XPS, structural and antimicrobial studies of novel functionalized halloysite nanotubes[J]. [Scientific Reports](#), 2022, 12(1): 21633.

[42] ZHANG Y, FU L J, SHU Z, et al. Substitutional doping for aluminosilicate mineral and superior water splitting performance[J]. [Nanoscale Research Letters](#), 2017, 12(1): 456.

[43] PAPOULIS D, KOMARNENI S, PANAGIOTARAS D, et al. Palygorskite-TiO₂ nanocomposites: Part 2. Photocatalytic activities in decomposing air and organic pollutants[J]. [Applied Clay Science](#), 2013, 83-84: 198-202.

[44] 谭道永, 曲天晨, 董发勤, 等. 管状埃洛石的微结构对其负载活性的制约 [J]. [矿物学报](#), 2018, 38(4): 437-442.
TAN Daoyong, QU Tianchen, DONG Faqin, et al. Constraint of the microstructure of tubular halloysite to its carrier performance[J]. [Acta Mineralogica Sinica](#), 2018, 38(4): 437-442(in Chinese).

[45] PANDA A K, MISHRA B G, MISHRA D K, et al. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay[J]. [Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects](#), 2010, 363(1): 98-104.