

电气石/TiO₂ 复合光催化材料 对水中抗生素的去除研究

杨荣康, 于 添, 周巧玲, 陈 尧*

(四川大学建筑与环境学院, 四川 成都 610065)

摘要:采用原位溶胶-凝胶法制备了一种新型电气石/TiO₂ 复合光催化材料(TT_{8.5}),通过污染物去除实验并结合 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜-能谱分析(SEM-EDS)、比表面及孔径分析(BET)等表征手段,系统探究了该复合材料在不同水质条件下对四环素(TCH)的去除效果及作用机制。结果表明:在 TCH 浓度 20 mg/L、材料 TT_{8.5} 投加量 0.25 g/L、吸附-光催化一体化反应 1 h 的条件下,水中 TCH 的去除率为 52%(去除容量 42 mg/g);而同等实验条件下,TT_{8.5} 对河水中的抗生素去除率仍可保持 50%左右,效果显著高于 TiO₂ 和电气石。该合成材料的优异性能基于电气石与 TiO₂ 的“吸附-催化”协同作用,在实际水体中表现出良好的抗干扰能力,为低浓度抗生素污染水体的修复提供了新的思路。

关键词:电气石;TiO₂;四环素;实际水体;吸附-催化协同作用

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)05-0136-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.05.024

Removal of antibiotics from aqueous solutions by a tourmaline/TiO₂ photocatalytic composite

YANG Rong-kang, YU Tian, ZHOU Qiao-ling, CHEN Yao*

(College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract:In this study, a novel tourmaline/TiO₂ composite photocatalytic material (TT_{8.5}) was prepared by in-situ sol-gel method. Through pollutant removal experiments and combined with XRD, SEM-EDS, BET and other characterization analyses, the removal effect and mechanism of this composite for tetracycline (TCH) treatment under different water quality conditions were systematically investigated. The results showed that under the conditions of 20 mg/L TCH, 0.25 g/L TT_{8.5} dosage, and 1h adsorption-photocatalysis integrated reaction, The removal rate of TCH from water was up to 52% (removal capacity 42 mg/g). Under the same experimental conditions, TCH removal rate in river water could keep approximately 50%, which was significantly higher than that of TiO₂ and tourmaline. The excellent performance of this synthetic material was based on the “adsorption-catalysis” synergistic effect of tourmaline and TiO₂, showing good anti-interference ability in actual water bodies. This study provides a new approach for the remediation of water bodies contaminated with low concentrations of antibiotics.

Key words: tourmaline; TiO₂; tetracycline; actual water bodies; adsorption-catalysis synergy

随着抗生素在医药、畜牧养殖等领域的广泛应用,其在水环境中的残留已成为全球性的环境问题。四环素类抗生素(如四环素、金霉素等)化学稳定性高,生物去除性差,易在水体中累积,并通过食物链威胁生态安全与人类健康^[1]。据统计,我国地表水中四环素类抗生素的浓度已达 0.1~100 μg/L,部分水源甚至超过 1 000 μg/L^[2],远超安全阈值。

传统的水处理技术(如生物膜法、活性炭吸附法)对低浓度抗生素的去除效率低。生物处理法因 TCH 对微生物的抑制作用,去除率不足 50%^[3];吸附法能有效富集污染物,但存在吸附剂耗竭和二次污染的风险^[4]。

光催化技术因氧化能力强、反应条件温和、无二次污染等优势,成为水中有机污染物去除的热点技术^[5]。TiO₂ 作为典型的光催化材料,其禁带宽度为 3.2 eV,仅能响应紫外光(占太阳光能的 3%~5%),且其光生电子-空穴对复合率高(>90%),限制了实际应用^[6]。为改善这一不足,研究者们通过构建异质结、元素掺杂等多种手段优化 TiO₂ 的光催化性能^[7]。电气石是一种具有永久电极性的天然矿物,其表面存在微电场,可促进光生载流子分离;并具有自发极化的电场可促进水分子发生电解形成活性分子 H₃O⁺,通过极强的界面活性增强对有机物的吸附^[8]。已有研究表明,电气石与 TiO₂ 复合可

收稿日期:2025-08-01;修回日期:2026-03-09

基金项目:四川大学 2025 年大学生创新创业训练项目(电气石/TiO₂ 复合光催化材料对水中抗生素的降解研究)

作者简介:杨荣康(2004-),男,本科生,研究方向为光催化技术在污水处理领域的应用,kangkang886yk@163.com;陈尧(1977-),女,博士,副教授,研究方向为环境污染治理,通讯联系人,chenyao@scu.edu.cn。

形成“吸附-催化”的强化协同体系,但该体系在实际水体中的应用和研究相对较少,其作用机制仍不明确^[9]。

本研究针对水环境中四环素类抗生素残留这一环境问题,采用原位溶胶-凝胶法制备了一种新型的电气石/TiO₂复合光催化材料(TT_{8.5}),通过污染物的去除实验并结合X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜-能谱分析(SEM-EDS)、比表面及孔径分析(BET)等表征分析,系统探究了该复合材料在不同水质条件下对四环素(TCH)的去除效果及作用机制,评估其在实际水体中的应用潜力,为低浓度抗生素污染水体的修复提供了新的思路和方法。

1 实验

1.1 实验试剂和仪器

本实验所用的盐酸四环素(96%)购自成都市科隆化学品有限公司。分析过程中采用溶解氧仪(HQ30d-LDO101)、pH计(雷磁PHS-3E)、电导率仪(HQ14d-CDC401)、浊度仪(HACH-2100Q)等仪器测量常规水质参数,利用仪器(岛津SHIMADZU TOC-L CPH)测量水中总有机碳(TOC)含量。实验所用光源为300 W 氙灯光源,模拟自然条件下的光照。

1.2 复合材料的制备

实验中通过原位溶胶-凝胶法制备电气石/TiO₂复合材料:量取7.2 mL 钛酸丁酯滴入20 mL 乙醇中,充分搅拌;滴加稀盐酸调节溶液pH;加入一定量电气石粉再次搅拌均匀。另将去离子水与乙醇混匀后缓慢滴入,持续搅拌至成凝胶。密封遮光陈化后,置于烘箱100℃烘干12 h;充分研磨后于N₂下450℃煅烧12 h,反复水洗,干燥后得复合光催化剂。其中,TiO₂:TM=8.5:1(质量比)的复合材料命名为TT_{8.5},TiO₂:TM=7.0:1的复合材料命名为TT_{7.0}。

1.3 分析表征

通过扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)对原材料及复合光催化剂的表面形貌进行了研究(Quattro S,Thermo Fisher)。采用X射线衍射光谱仪(XRD,EMPYREAN,PANalytical B.V.)对原材料及复合光催化剂进行物相鉴定。通过Brunauer-Emmett-Teller(BET)法测定材料的比表面积和孔体积(麦克默瑞提克仪器公司的ASAP 2460 Version 2.01)。

1.4 实验方法

取200 mL浓度为20 mg/L的四环素溶液于烧杯中,加入0.25 g/L的各光催化材料,在避光条件

下磁力搅拌1 h,按一定时间间隔取样,经0.22 μm滤膜过滤后测定吸光度,计算去除率。

在吸附平衡后的体系中,开启氙灯光照进行催化反应,在设定的时间间隔取样分析。对照组包括TiO₂、电气石(TM)和空白水样(Blank),实验条件同上。

在吸附-光催化一体化实验中,取200 mL浓度为20 mg/L的四环素溶液于烧杯中,加入0.25 g/L各反应物,直接氙灯光照1 h,其余步骤同上。

去除率计算公式如式(1)所示:

$$\text{去除率}(\%) = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 为初始浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻浓度,mg/L。

去除容量计算公式如式(2)所示:

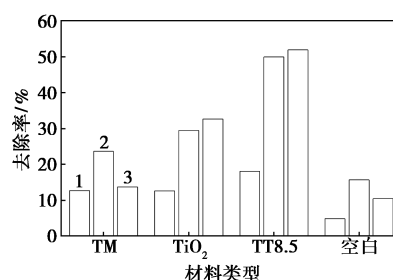
$$\text{去除容量}(\%)u = V[(C_0 - C_e)/m] \quad (2)$$

式中, V 为溶液体积,L; C_e 为平衡时浓度,mg/L; m 为材料投加量,g; u 为去除容量,mg/g。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的性能

为探究复合材料的性能,本实验选取3种不同的反应条件进行水中盐酸四环素(TCH)的去除研究。在200 mL TCH($C_0=20$ mg/L)溶液中各自加入0.05 g的TM、TiO₂及TT_{8.5},分别进行1 h 避光吸附反应、1 h 吸附后增加1 h 光催化反应和直接1 h 吸附-光催化一体化反应,在相同条件下设置空白水样为对照组。反应结束时,各组取上清液滤后进行残余TCH浓度的分析,所得实验结果如图1所示。



1—避光吸附(1 h);2—避光后光催(2 h);
3—吸附-光催一体(1 h)

图1 不同反应体系下的TCH的去除率
(0.25 g/L⁻¹反应物, $C_0=20$ mg/L)

避光吸附1 h后,空白样中TCH的去除率约5%,TM和TiO₂组约12%,而TT_{8.5}组近18%,可见3种材料均有一定的吸附效果,且TT_{8.5}吸附效果相对较好。吸附后继续光催化条件下,TM(23%)和TiO₂

(29%)组对 TCH 的去除率略高于空白样(16%),而 TT_{8.5}组的 TCH 去除率则可达 50%,这说明在光照条件下,各反应组都具备一定的光催化作用,其中 TT_{8.5}的光催化效能良好,与 TiO₂ 组相比,提升超过 20%。在吸附-光催化一体化的反应体系中,电气石组的 TCH 去除与空白水样近似,去除作用有限;TiO₂ 和 TT_{8.5} 均表现出明显的光催化作用,其中 TT_{8.5} 发挥了材料吸附与光催化的协同作用,TCH 的去除效果最佳,远优于 TiO₂(>20%)。

综上,在不同的反应体系下,电气石掺杂制备得到的 TiO₂ 复合材料(TT_{8.5})对盐酸四环素(TCH)表现出显著的去除能力,其去除率相较于 TiO₂ 和电气石单独作用时有明显提升。在吸附阶段,TT_{8.5} 对 TCH 的去除率近 20%,略高于 TiO₂(约 15%)和电气石(约 12%),这与材料的物理结构密切相关:后续 BET 分析显示 TT_{8.5} 的比表面积达 174.71 m²/g,远高于 TiO₂ 和电气石,而相对较高的材料比表面积为 TCH 提供了更多吸附位点。同时,电气石表面形成的自发极化电场能促进 TCH 分子吸附在材料表面,进一步增强处理能力。Xiong 等^[10] 在研究电气石/TiO₂ 复合材料对诺氟沙星的吸附时发现,电气石的结构与表面极性共同作用,可使复合材料的吸附容量较 TiO₂ 提升 40%以上,与本研究结果近似。

将本研究所得的 TT_{8.5} 与其他的抗生素去除材料的性能相比(表 1),在近似的实验条件下,TT_{8.5} 对 TCH 的去除容量可达 42 mg/g,显著高于 Co₃O₄/g-C₃N₄^[11](25.2 mg/g)、BiOCl_{0.9}I_{0.1}^[12](27.4 mg/g)等材料。其良好的去除效果是由于高比表面积带来的强化吸附能力,也与复合材料中电气石和 TiO₂ 的协同作用密切相关。电气石成功负载于 TiO₂ 后,形成了独特的电子转移路径和反应活性位点,有利于光生载流子有效参与 TCH 的去除反应,并且电气石

表 1 不同光催化剂去除 TCH 的比较

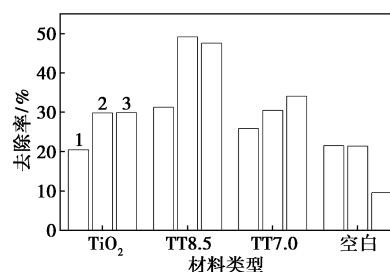
材料	初始浓度/(mg·L ⁻¹)	投加量/(g·L ⁻¹)	去除率/%	去除容量/(mg·g ⁻¹)	反应时间/min	参考文献
Co ₃ O ₄ /g-C ₃ N ₄ -3%	15	0.50	84.0	25.20	120	[11]
BiOCl _{0.9} I _{0.1}	20	0.40	54.8	27.40	120	[12]
ZnFe _{1.2} Co _{0.8} O ₄ /BiVO ₄	20	0.30	40.0	26.70	80	[14]
p-ZnFe ₂ O ₄	40	0.50	49.9	39.90	60	[15]
Bi ₅ O ₇ I/g-C ₃ N ₄ -8%	20	1.00	95.0	19.00	180	[16]
Chitosan/TiO ₂ (P25)	40	1.20	44.0	14.67	60	[17]
TT _{8.5}	20	0.25	52.0	41.90	60	本研究

中的 Fe 元素(EDS 分析显示 Fe 含量 4.17%)可形成电子陷阱,进一步抑制载流子复合^[13],从而在低投加量和短时间内实现污染物的高效去除,为实际水处理应用中降低材料使用成本和反应时间提供了潜在优势。

基于上述实验,将该复合材料用于天然水体的 TCH 去除实验。天然水体的浊度、有机物(NOM)、无机离子等水质参数是光催化材料实际应用的限制因素(表 2)。实验选取 3 种水样进行研究,分别为实验室用水-去离子水(DW)、河水(江安河水 RW)、湖泊水(明远湖水 LW)。以不同水样配制 TCH 溶液 C₀=20 mg/L,取 200 mL 分别加入 0.05 g TiO₂、TT_{7.0}、TT_{8.5}。每组材料在 1 h 吸附-光催化一体化反应后测得实验结果如图 2 所示。

表 2 各水样的水质参数

水样	pH	总有机碳 TOC/(mg·L ⁻¹)	溶解氧 DO/(mg·L ⁻¹)	浊度/NTU	电导率/(μs·cm ⁻¹)
去离子水(DW)	6.89	2.44	0.39	0.28	87.3
湖水(LW)	7.97	12.75	4.26	9.91	263.0
河水(RW)	7.48	11.39	5.52	32.20	264.0



1—LW; 2—RW; 3—DW

图 2 不同水质条件下不同材料对 TCH 的去除效果

[直接光催(1 h), C₀=20 mg/L, V=200 mL, n=0.25 g/L]

在去离子水(DW)中,对于 TCH 的去除,相较于空白水样, TiO₂ 发挥了明显的光催化作用;而两种复合材料的去除作用也较显著, TT_{8.5} 的去除率可达 52%, 优于 TT_{7.0} 和 TiO₂。在纯净的去离子水环境中,各材料去除 TCH 的效果受水质干扰小, TT_{8.5} 去除性能最优。在湖水(LW)水质条件下, TiO₂ 对 TCH 的去除效果与空白样湖水相近,而两种复合材料 TT_{8.5} 和 TT_{7.0} 仍然保持了较高的去除能力。TT_{8.5} 对目标物的去除效果最佳(30%), TiO₂ 未表现出明显优势,可能受限于湖水的复杂成分。对于河水

(RW), TiO₂ 组的 TCH 去除率略高于空白样河水, 而 TT_{8.5} 组的 TCH 去除率高达 50%, 远高于空白样河水与 TiO₂, 与 TT_{7.0} (30%) 相比, 也有极大的优势。这表明在河水环境中, 光催化材料都能助力目标物去除, 且 TT_{8.5} 效果显著优于 TT_{7.0} 与 TiO₂, 更加适配河水环境, 对其中目标物去除能力更强。

综上可知, 空白水样中少量的 TCH 去除率, 主要归因于容器的微弱吸附和水体有限的光催化作用。TT_{8.5} 在湖水(LW)和河水(RW)中对 TCH 的去除率较去离子水(DW)有所降低, 主要是受天然水体中复杂成分的影响; 而 TiO₂ 在天然水体中的去除率远低于 TT_{8.5}, 显示出 TT_{8.5} 在实际水体中具有较好的抗干扰能力和良好的抗生素去除效果。

此外, 实验中制备了两种不同的电气石掺杂比的复合材料。实验结果表明, TT_{8.5} 在各水样中的去除效果均优于 TT_{7.0}。推测是由于 TM 的添加较多, 对材料中的 TiO₂ 有稀释和屏蔽作用, 不利于对 TCH 的光催化反应, 而适量的电气石掺杂则有助于提高复合材料的性能并促进 TCH 的降解去除。

由各水样的水质分析可知, 湖水中的 TOC 含量较高, 其含有的大量腐殖酸 NOM 会与 TCH 竞争催化剂表面的活性位点和·OH 等活性自由基^[18], 从而使 TT_{8.5} 在湖水中的去除率明显下降。此外, 河水的浊度相对较高, 较多的悬浮颗粒加强了入射光的散射, 减少了与 TiO₂ 的接触, 从而会降低光的利用率^[19]。但电气石的永久电极性可通过静电作用吸附部分悬浮颗粒, 减弱入射光的散射。王文波^[20] 研究证明, 电气石表面的微电场可使浊度为 50 NTU 的水体透光率提升 20% 以上, 因此水样的浊度对光催化无明显影响, 河水中的 TCH 去除率保持了较高的水平。

2.2 材料的表征分析

采用扫描电子显微镜(SEM)观察了 TT_{8.5} 的表面形态, 并利用能量色散光谱仪(EDS)分析了原材料以及复合光催化剂的元素组成, 结果如图 3 和表 3 所示。

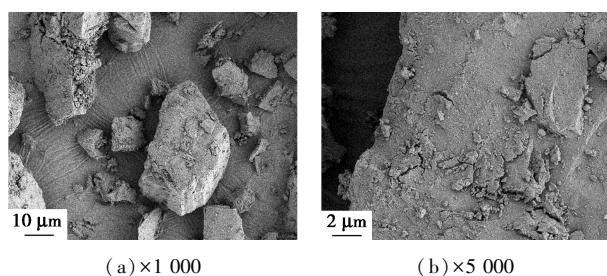


图 3 材料 TT_{8.5} 不同倍数的扫描电镜图像

表 3 电气石、二氧化钛和 TT_{8.5} 的 EDS 分析

元素	质量分数/%		
	电气石	TiO ₂	TT _{8.5}
C	—	3.08	—
O	20.17	37.43	46.58
Ti	0.41	59.49	39.11
Mg	7.39	—	0.86
B	33.25	—	—
Al	9.25	—	4.09
Si	18.03	—	4.88
Ca	0.65	—	0.32
Fe	10.25	—	4.17
Na	0.61	—	—

从低倍 SEM 图像[图 3(a)]可以看出, 该复合材料呈现较均匀的分散状态, 无大面积团聚现象, 这与溶胶-凝胶法中“匀速搅拌”, “分步滴加反应物”的工艺控制有关; 均匀的反应条件减少了 TiO₂ 颗粒的聚集, 确保了电气石与 TiO₂ 复合体系良好的分散性。这种分散性是“吸附-催化”协同作用的基础; 若材料团聚严重, 会导致表面活性位点被遮蔽, 降低吸附与催化效率^[21]。而 TT_{8.5} 的均匀分散性使其能充分暴露表面位点, 为后续吸附四环素(TCH)和光催化反应提供结构支撑。

结合高倍 SEM 图像[图 3(b)]和 BET 数据(TT_{8.5} 比表面积达 174.71 m²/g, 远高于 TiO₂ 的 8.53 m²/g), 可以看出, 复合材料中 TiO₂ 颗粒以纳米尺度均匀附着在电气石表面, 形成连续的涂层结构; 此外图中可见大量微米级/亚微米级孔隙, 这是电气石与 TiO₂ 相互作用的结果。该结构不仅增加了复合材料的比表面积, 还为 TCH 分子的扩散提供了通道, 使其更易接触表面活性位点(如 Ti⁴⁺ 等), 从而增强吸附性能^[9]。

如表 3 所示, 电气石中含有丰富的 B、O 和 Si 元素, 还可观察到一定量的 Mg、Al、Fe 及其他金属元素。本实验中利用溶胶-凝胶法制备得到的复合二氧化钛, 合成可操作性强, 所得成品的主要成分为 Ti 和 O, 由于实验室制备的原因, 有微量的 C 残余。除了主要元素 Ti、O 外, TT_{8.5} 还保留了电气石中的微量元素, 如 Fe、Al、Si 和 Ca, 这表明了电气石在材料中的有效掺杂, 同时也有利于材料的光催化性能^[22]。

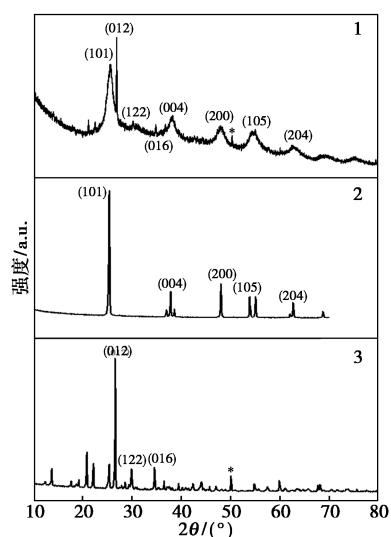
如表 4 所示, 从材料的 BET 数据可知, TT_{8.5} 具有较大的比表面积, 这主要归因于 TiO₂ 在电气石表面的均匀覆盖, 由此形成多孔结构; 同时复合光催化

剂在干燥和煅烧过程中发生收缩,导致表面裂缝和孔隙的出现。更大的比表面积意味着材料具有更多的表面活性位点和吸附位点,能够吸附更多的四环素分子,从而提高其吸附性能和光催化去除效率。同时,复合材料的总孔隙体积和中孔体积也较大,这表明材料内部存在丰富的中孔通道,有利于反应物分子的扩散和传输,能让四环素分子更深入材料内部,充分接触光催化剂,进而提高光催化反应的速率和效率。 $TT_{8.5}$ 的平均孔径约 37 Å,适宜的孔径有助于平衡吸附和传质过程,既可保证四环素分子的有效吸附和传输,又能避免孔道堵塞,从而为光催化反应提供良好的场所。与 TiO_2 相比,复合材料的比表面积和孔隙特性得到了显著改善,进一步证实了电气石的添加对于材料的吸附能力和光催化性能起到了积极的作用。

表 4 各材料的 BET 数据

样品	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	总孔隙 体积/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	微孔 体积/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	中孔 体积/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔 径/ Å
$TT_{8.5}$	174.71	0.1613	—	0.1613	36.82
TiO_2	8.53	0.0437	0.0035	0.0402	19.53

通过 X 射线衍射光谱分析(XRD)比较了电气石、锐钛矿型 TiO_2 和 $TT_{8.5}$ 的晶体结构,详见图 4。



1— $TT_{8.5}$; 2—锐钛矿型 TiO_2 ; 3—TM

图 4 $TT_{8.5}$ 、锐钛矿型 TiO_2 和 TM 的 XRD 图谱

如图 4 所示,制得的 $TT_{8.5}$ 在 $2\theta = 25.4、37.9、47.9、54.2^\circ$ 以及 62.9° 的位置上呈现出明显的特征峰。这些特征峰与典型的锐钛矿型 TiO_2 于 $2\theta = 25.3、37.8、48.0、53.9、62.7^\circ$ 时所呈现的特征峰相

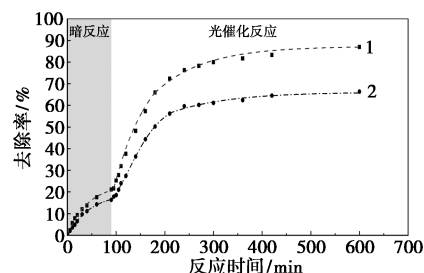
似,且依次对应图中的(101)、(004)、(200)、(105)以及(204)晶面^[23]。这表明 $TT_{8.5}$ 具有典型的锐钛矿型结构,从而确保了它优良的光催化能力。不仅如此, $TT_{8.5}$ 在 $2\theta = 26.6、30.0^\circ$ 和 34.6° 处也出现了明显的特征峰,也有明显的特征峰。这些峰与电气石在 $2\theta = 26.7、31.0^\circ$ 以及 34.7° 时的特征峰近似,分别归属于图中的(012)、(122)和(016)晶面^[24]。

对比 $TT_{8.5}$ 与锐钛矿型 TiO_2 的特征峰强度可知, $TT_{8.5}$ 中 25.4° [(101)晶面]的衍射峰强度较 TiO_2 略低,表明 TiO_2 的结晶度略有下降。这一现象归因于电气石的掺杂抑制了 TiO_2 晶粒的生长。在溶胶-凝胶法的煅烧过程中,电气石颗粒作为“晶核隔离剂”,可阻碍 TiO_2 前驱体的团聚与晶体生长,使晶粒尺寸减小^[6];同时,也暴露出更多表面活性位点(如 Ti^{4+}),有利于提升吸附与光催化性能。除此之外,电气石的特征峰的强度在 $TT_{8.5}$ 中无明显减弱,说明其结晶结构未因 TiO_2 涂层覆盖而被破坏。这种稳定的晶型结构可确保电气石的永久电极性不受影响。

通过 XRD 图谱能够清晰反映出,利用溶胶-凝胶法可以成功将电气石引入 TiO_2 中,而复合光催化剂 $TT_{8.5}$ 仍然保持着良好的光催化活性。

2.3 光催化去除实验

为探究光照对于 TCH 光催化降解的影响,在避光条件下(1.5 h)和长时间光照条件下(8.5 h)测试了河水水样中 TCH 的降解情况,结果如图 5 所示。将 50 mg 的 $TT_{8.5}$ 和 TiO_2 分别加入 200 mL TCH 溶液(20 mg/L),搅拌均匀。在避光条件下(1.5 h)达到吸附平衡后,打开氙灯进行 TCH 的光催化降解反应,在设定的时间点分别收集水样过滤,并测定上清液中 TCH 的浓度。



1— $TT_{8.5}$; 2— TiO_2

图 5 不同反应时间下 TCH 去除效果
(0.25 g/L, $C_0 = 20$ mg/L)

如图 5 所示,在吸附 1.5 h 后两组材料均达到了吸附平衡, $TT_{8.5}$ 对 TCH 的去除率约 20%,相较

TiO₂(约 15%),其吸附能力更强。经光照激发后,复合材料的催化特性显著体现。光催化反应中,TCH 的去除率提升迅速,光照 30 min 后,TCH 的去除率达到 40%左右;持续照射 60 min 后其去除率提升至 60%。而在光照 2 h 左右可达 80%左右;反应后期,TCH 的去除率平缓增长,光照 5 h 后,去除率约 90%,高出 TiO₂ 30%左右。该结果表明,复合材料对 TCH 有良好的光催化降解作用,且效果优于 TiO₂。长时间的反应后出现降解速率的平台效应,主要受两个限制因素影响:体系内污染物浓度的持续降低以及 TT_{8.5} 催化剂表面光催化活性位点的饱和。

为进一步研究 TT_{8.5} 吸附和光催化的动力学特征,利用吸附的伪一阶动力学模型(PFO,式(3))、伪二阶动力学模型[PSO,公式(4)],光催化反应的 Langmuir Hinshelwood (L-H,公式(5))公式对实验数据进行了分析。其中,TCH 的吸附过程(0~90 min)中收集的实验数据用采用公式(3)、(4)进

行拟合,光催化结果用公式(5)拟合。

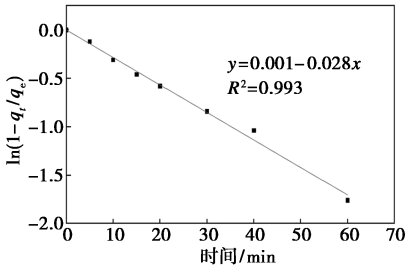
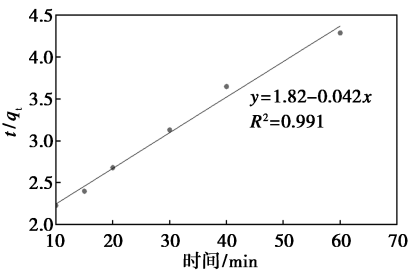
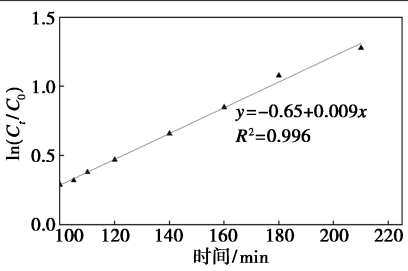
$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = (q_e^2 k_2 t) / (1 + q_e k_2 t) \quad (4)$$

$$\ln C_t / C_0 = k_3 t \quad (5)$$

表 5 列出了 3 种模型的拟合结果。对于 TT_{8.5} 而言,伪一阶动力学模型和伪二阶动力学模型的相关性都较高($R^2 > 0.99$),这表明物理和化学吸附在整个吸附过程中均起着重要作用。吸附前期,TCH 浓度快速下降,PFO 模型拟合良好,表明初期吸附主要是表面活性位点的快速占据。随着反应的进行,吸附速率逐渐减缓,因为表面位点逐渐饱和,吸附驱动力减弱。PSO 模型在后期拟合较好,表明此阶段的吸附涉及 TCH 分子与材料表面的化学吸附或离子交换过程,且速率受活性位点的数量及反应物浓度的共同影响。而 L-H 方程的 R^2 高达 0.996,证明光照的实验数据与模型高度重合,表明该光催化反应满足一阶反应,这也与其他 TCH 吸附和光催化降解的研究结果一致^[16,25]。

表 5 TCH 吸附和光催化的动力学拟合

参数			拟合曲线
伪一级动力学(PFO)	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	16.91	 <p>(a)</p>
	K_1 / min^{-1}	0.028	
	R^2	0.993	
伪二级动力学(PSO)	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	16.91	 <p>(b)</p>
	$K_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0.002	
	R^2	0.991	
L-H 光催化降解	K_3 / min^{-1}	0.009	 <p>(c)</p>
	R^2	0.996	

溶液的 pH 对 TCH 的去除也有着重要的影响。为探究体系中不同初始溶液 pH 条件下 $TT_{8.5}$ 对 TCH 的去除,向河水水样中加入 1 mol/L HCl 或 NaOH,调节 TCH 溶液的初始 pH 在 5.0~9.0 之间,同时测定 $TT_{8.5}$ 的等电点 ($pH_{ZPC}=4.96$),结果如图 6 所示。

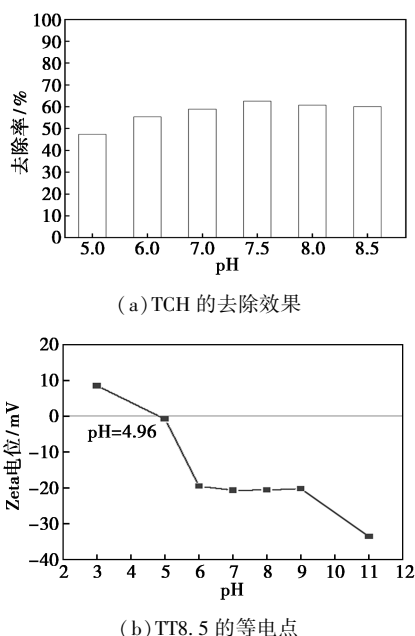


图 6 在不同初始 pH 下的去除率
(0.25 g/L, $C_0=20$ mg/L, 光照时长=60 min)

如图 6(a) 所示,在一定范围内,TCH 的去除率随着 pH 的升高而略有增加,在 $pH=7.5$ 时可达 62%。在不同的 pH 下,TCH 具有不同的离子形态^[26]。TCH 的电离常数为 3.3、7.7 和 9.7,TCH 在 $pH<3.3$ 时主要以质子化形式存在,药物分子中的碱性基团结合氢离子,整体带正电荷 ($-NH_3^+$);在 $pH=3.3\sim 7.7$ 时,随 pH 升高,酸性较强的基团开始解离,释放氢离子,表现为 TC^0 ;在 $pH>7.7$ 时则为 TC^- ; $pH\geq 10$ 时,TCH 分子中的酸性基团基本完全解离,以 TC^{2-} 的形式存在。在中性或偏碱性条件下,该复合材料表面负电性增加,TCH 接近两性离子向阴离子的转变点,此时体系中的静电引力(负电材料与 TCH 的部分正电基团)和氢键作用最强,同时光催化产生的 $\cdot OH$ 等活性物种稳定性较高,共同推动去除率达到峰值,Ikhlef-Taguelmimt 等^[17] 研究表明,壳聚糖/ TiO_2 复合材料降解 TCH 时,中性至弱碱性条件 ($pH=7\sim 8$) 下的去除率显著高于酸性条件,原因是碱性环境可抑制 $\cdot OH$ 的自猝灭,延长其寿命以更高效攻击 TCH 分子,这也与本实验的结果一致。结合表 2,该 pH 范围接近天然水体的 pH,有利于该复合材料的实际使用,而无需刻意调

节水体 pH 即可达到较高的去除水平,降低材料使用成本。

3 结论与展望

本研究针对水环境中四环素 (TCH) 残留污染问题,采用原位溶胶-凝胶法制备了电气石掺杂量为 10.5% 的 TiO_2 复合材料 ($TT_{8.5}$),系统研究了其在天然水体中对 TCH 的去除性能及应用潜力,总结如下。

(1) 复合材料的优势显著,在各种水体的不同实验体系中, $TT_{8.5}$ 对 TCH 的去除率显著优于 TiO_2 和电气石,其去除容量约 42 mg/g,远超其他的功能处理材料,且在实际水体中表现出良好的抗干扰能力,与实验室模拟配水相比,效果接近 (<2.75%)。

(2) $TT_{8.5}$ 的高比表面积 (174.71 m^2/g) 源于电气石与 TiO_2 纳米涂层的共同作用,并为 TCH 提供了丰富的吸附位点;XRD 证实其保留了典型的锐钛矿型 TiO_2 和电气石的特征峰,具有良好的光催化活性和电气石的永久电极性,可有效促进光生电子-空穴对分离;EDS 的结果证实了复合材料中电气石的有效引入,Fe、Al 等元素的有效负载进一步抑制了载流子复合。

(3) $TT_{8.5}$ 通过“吸附-催化”的协同作用实现 TCH 的高效去除。动力学分析结果表明,此吸附过程涉及物理与化学吸附,而光催化反应符合一级动力学特征,且在 $pH=7.5$ 时去除效果最佳。

电气石/ TiO_2 复合材料在水体抗生素污染治理中具有广阔前景,未来可拓展其对污染物的适用范围、提升材料的稳定性与回收率,进一步探究污染物的降解路径,评估生态风险,深化在实际水体中的应用。

参考文献

- [1] Jia L Y, Yang L S, Zhang L, et al. Antibiotics in soil and water in China-A systematic review and source analysis[J]. Environmental Pollution, 2020, 266 (Pt 1): 115147.
- [2] 纵亚男, 邵美玲, 梁梦琦, 等. 长三角某城镇典型小流域水体抗生素的污染分布特征[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(5): 965-973.
- [3] Nasrollahi N, Vatanpour V, Khataee A. Removal of antibiotics from wastewaters by membrane technology: Limitations, successes, and future improvements[J]. Science of the Total Environment, 2022, 838 (Pt 1): 156010.
- [4] Shejale K P, Yadav D, Patil H, et al. Evaluation of techniques for the remediation of antibiotic-contaminated water using activated carbon[J]. Molecular Systems Design & Engineering, 2020, 5(4): 743-756.

- [5] Ali S, Khan M A, Alsahli A, *et al.* Application of visible light active photocatalysis for water contaminants: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 335: 117254.
- [6] Liang X, Yu S, Meng B, *et al.* Advanced TiO₂-based photoelectrocatalysis: Material modifications, charge dynamics, and environmental-energy applications [J]. *Catalysts*, 2025, 15(6): 542.
- [7] Zhang Y, Li J, Wang H, *et al.* Heterojunction photocatalysts for environmental remediation: Recent advances in charge dynamics and interface engineering [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 496: 135822.
- [8] 牛政, 张伟. 电气石的自发极化效应在环境水处理中的研究进展 [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2014, (1): 7-9, 40.
- [9] Li Y, Wang C, Chen F, *et al.* Investigating the synergistic effects in tourmaline/TiO₂-based heterogeneous photocatalysis: Underlying mechanism insights [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109876.
- [10] Xiong J J, Li K X, Huang L M, *et al.* Preparation of mesoporous tourmaline/TiO₂ composites and their simulated sunlight photocatalytic activity [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(6): 1481-1489.
- [11] 李渡阳, 徐泽忠, 周远行, 等. Co₃O₄/g-C₃N₄ 复合光催化剂去除四环素性能研究 [J]. *哈尔滨商业大学学报(自然科学版)*, 2025, 41(3): 362-368.
- [12] Ma X, Chen K, Niu B, *et al.* Preparation of BiOCl_{0.9}I_{0.1}/β-Bi₂O₃ composite for degradation of tetracycline hydrochloride under simulated sunlight [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(10): 1535-1543.
- [13] Bian X S, Chen J Q, Ji R. Degradation of methyl blue using Fe-tourmaline as a novel photocatalyst [J]. *Molecules*, 2013, 18(2): 1457-1463.
- [14] 吴金往, 谢琦靖, 张成亮, 等. 自旋极化增强 ZnFe_{1.2}Co_{0.8}O₄/BiVO₄ S 型异质结光催化性能去除四环素 [J]. *物理化学学报*, 2025, 41(5): 120-129.
- [15] Cao Y, Lei X, Chen Q, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by novel porous hollow cube ZnFe₂O₄ [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2018, 364: 794-800.
- [16] Li D, Lu W, Liang Y, *et al.* Bi₅O₇I/g-C₃N₄ heterostructures with enhanced visible-light photocatalytic performance for degradation of tetracycline hydrochloride [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, 9: 781991.
- [17] Ikhlef-Taguelmimt T, Hamiche A, Yahiaoui I, *et al.* Tetracycline hydrochloride degradation by heterogeneous photocatalysis using TiO₂(P25) immobilized in biopolymer (chitosan) under UV irradiation [J]. *Water Science and Technology*, 2020, 82(8): 1570-1578.
- [18] Bai X, Chen W, Wang B, *et al.* Photocatalytic degradation of some typical antibiotics: Recent advances and future outlooks [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(15): 8130.
- [19] Dionysiou D D, Puma G L, O'Shea K, *et al.* Deactivation and regeneration of photocatalysts: A review [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2018, 124: 160-178.
- [20] 王文波. 天然电气石基复合催化剂的制备及其催化降解有机污染物性能研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2023.
- [21] 谢桂香, 林霞晖, 张著森. BiOBr/TiO₂ 复合光催化材料的制备及其光催化性能的研究 [J]. *井冈山大学学报(自然科学版)*, 2018, 39(4): 28-33.
- [22] Fang M, Tan X L, Liu Z X, *et al.* Recent progress on metal-enhanced photocatalysis: A review on the mechanism [J]. *Research*, 2021, 2021: 17.
- [23] Liu Y, Xia P, Li L, *et al.* In-situ route for the graphitized carbon/TiO₂ composite photocatalysts with enhanced removal efficiency to emerging phenolic pollutants [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(9): 1378-1392.
- [24] Chen Y, Wang S, Li Y, *et al.* Adsorption of Pb(II) by tourmaline-montmorillonite composite in aqueous phase [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 575: 367-376.
- [25] Liu L, Zhang T, Yu X, *et al.* Removal of Fe²⁺ and Mn²⁺ from polluted groundwater by insoluble humic acid/tourmaline composite particles [J]. *Materials*, 2022, 15(9): 3130.
- [26] Nie Y, Zhao C, Zhou Z, *et al.* Hydrochloric acid-modified fungi-microalgae biochar for adsorption of tetracycline hydrochloride: Performance and mechanism [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 383: 129224. ■

(上接第 135 页)

- [15] Hu X, Liu M, Huang Y, *et al.* Sulfonate-functionalized polybenzimidazole as ion-solvating membrane toward high-performance alkaline water electrolysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 663: 121005.
- [16] Yang Q, Cai Y, Zhu Z, *et al.* Multiple enhancement effects of crown ether in Tröger's base polymers on the performance of anion exchange membranes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 24806-24816.
- [17] Zelovich T, Vogt-Maranto L, Simari C, *et al.* Non-monotonic temperature dependence of hydroxide ion diffusion in anion exchange membranes [J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34: 2133-2145.
- [18] Pan J, Zhu H, Cao H, *et al.* Flexible cationic side chains for enhancing the hydroxide ion conductivity of olefinic-type copolymer-based anion exchange membranes: An experimental and theoretical study [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 620: 118794.
- [19] Liu L, Bai L, Liu Z, *et al.* Side-chain structural engineering on poly(terphenyl piperidinium) anion exchange membrane for water electrolyzers [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 665: 121135.
- [20] Yuan W, Zeng L, Jiang S, *et al.* High performance poly(carbazolyl aryl piperidinium) anion exchange membranes for alkaline fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 657: 120676.
- [21] Yang Q, Li L, Gao X, *et al.* Crown ether bridged anion exchange membranes with robust alkaline durability [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 578: 230-238.
- [22] Gou W, Gao W, Gao X, *et al.* Highly conductive fluorinated poly(biphenyl piperidinium) anion exchange membranes with robust durability [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 645: 120200. ■