

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.13.003

电气石协同TiO₂高效降解左氧氟沙星的机制与路径

代馨怡, 于添, 周巧玲, 杨荣康, 陈尧
(四川大学建筑与环境学院, 四川成都 610065)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了一种新型的电气石改性TiO₂复合光催化剂(TMA-Ti),通过光催化降解实验并结合多种表征手段,系统研究了该材料对水中盐酸左氧氟沙星(LVFX)的降解性能和协同作用机制。在LVFX初始浓度为20 mg/L、催化剂投加量为0.25 g/L、吸附光催化一体化反应1 h后,TMA-Ti对LVFX的去除率达62%,效率显著优于TiO₂和电气石。复合材料对LVFX的高效降解缘于电气石与TiO₂的协同效应,结合淬灭实验结果和中间产物分析,LVFX可能的降解途径包括脱羧、脱氟、C—N键裂解、脱甲基化等,最终被矿化为低分子质量产物、CO₂和H₂O。TMA-Ti经多次循环使用再生率仍保持在85%以上,证实了电气石改性TiO₂复合材料在深度处理难降解抗生素废水方面的应用潜力。

关键词: 盐酸左氧氟沙星; 光催化; 电气石; 二氧化钛; 反应机理

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)13-0018-08

Synergistic Mechanism and Degradation Pathways for Levofloxacin Degradation by Tourmaline-modified TiO₂

Dai Xinyi, Yu Tian, Zhou Qiaoling, Yang Rongkang, Chen Yao
(School of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: A novel tourmaline-modified TiO₂ composite (TMA-Ti) was synthesized via the sol-gel method. The performance of TMA-Ti and its synergistic mechanism on levofloxacin hydrochloride (LVFX) degradation in aqueous solution were systematically investigated by experiments and comprehensive characterizations. The results indicated that under the initial LVFX concentration of 20 mg/L, a catalyst dosage of 0.25 g/L, and 1 h integrated adsorption-photocatalysis reaction, a LVFX removal rate of 62% was achieved by the TMA-Ti composite, demonstrating superior performance over pure TiO₂ or tourmaline. The enhanced performance of the composite could be attributed to the synergistic effect between tourmaline and TiO₂. On the basis of scavenging experiments and intermediate analysis, it was proposed that LVFX degradation occurred through decarboxylation, defluorination, C—N bond cleavage, and demethylation. The process culminated in the mineralization of LVFX to CO₂, H₂O, and low molecular weight compounds. The TMA-Ti composite maintained a high regeneration rate (>85%) even after multiple reaction cycles, confirming its great potential in the advanced treatment of refractory antibiotic wastewater.

Keywords: levofloxacin hydrochloride; photocatalysis; tourmaline; titanium dioxide (TiO₂); reaction mechanism

通信作者: 陈尧 E-mail: chenyaoyao@scu.edu.cn

抗生素污染是当今全球面临的最严峻的环境挑战之一^[1]。在众多抗生素中,广泛使用的氟喹诺酮类药物因其持久性而备受关注。其中,盐酸左氧氟沙星(LVFX)作为第三代氟喹诺酮类抗生素的代表,在人体内的代谢率低,大量原始化合物通过排泄进入水体,在水环境中持续累积,从而干扰自然界动植物的活动,威胁水质安全和人类健康^[2]。

传统的水处理技术(物理方法和生物处理方法)对抗生素的去除存在较大的局限性。物理方法(如吸附、膜分离)主要对污染物实现了相转移而非降解,并且面临吸附剂耗竭与膜污染等问题;生物处理法则因抗生素对微生物的抑制而效率低下。这些方法均难以实现对污染物的有效去除,且可能造成二次污染的潜在风险^[3]。

光催化高级氧化技术是一种极具前景的解决方案,它以半导体为催化剂,以光为能量,将有机物降解为二氧化碳和水,从根本上避免二次污染。二氧化钛(TiO₂)是一种传统的光催化剂,因其良好的抗光腐蚀性和催化活性、价廉易得、无毒无害等优点而被广泛研究与应用。但单一的TiO₂光反应系统存在禁带宽度大、光生载流子复合速率快等问题,限制了其实际应用^[4]。近年来,利用天然矿物对TiO₂进行复合改性,在经济性和环保方面具有独特的潜力。电气石(TMA)作为一种天然的硅酸盐矿物,具有独特的自发极化效应、热电/压电特性、负离子释放能力及远红外辐射性能,在环境催化领域展现出独特优势^[5-6]。电气石晶体结构中的永久电极性可使其表面持续存在静电场,被引入光催化体系后,能有效驱动光生电子-空穴对的分离^[7]。

本研究利用天然电气石掺杂改性二氧化钛,制备了一种新型高效的复合光催化材料并用于水中LVFX的降解去除,详细探究了不同反应条件(pH、时间、催化剂用量、初始污染物浓度)下抗生素的去除效能和催化材料的稳定性。通过多种表征及测试手段对催化材料进行了形貌结构和光电性能分析,结合淬灭实验和中间产物分析,讨论了其对污染物的协同作用机制和潜在的降解路径,为开发高效、稳定的抗生素污染控制技术提供了新思路。

1 材料与方法

1.1 实验试剂及仪器

盐酸左氧氟沙星(纯度为98%)、二氧化钛(纯

度为99%)、钛酸丁酯、乙醇、盐酸均购自成都市科隆化学品有限公司,电气石(纯度为99%)购自天津华梅尔生物科技有限公司,紫外分光光度计为UV-1800PC(上海美普达仪器有限公司),紫外灯为GBMHA 70L 300I TS/I(上海仪电科学仪器股份有限公司)。

1.2 材料制备

采用溶胶-凝胶法制备电气石改性TiO₂复合材料:将7.2 mL钛酸丁酯缓慢滴加至20 mL乙醇中,以450 r/min的转速搅拌0.5 h;滴加盐酸调节溶液pH,继续搅拌0.5 h;加入适量电气石粉末(TiO₂:TMA=7:1)后搅拌0.5 h;缓慢滴加去离子水与乙醇的混合液,持续搅拌至形成凝胶;将凝胶密封陈化24 h,于100 °C下烘干12 h,研磨成粉末;在通入氮气的管式反应炉中,以2 °C/min升温至450 °C将物料煅烧4 h,冷却后洗涤、干燥、研磨得到电气石改性TiO₂复合材料(TMA-Ti)。

1.3 材料表征

通过扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)、X射线衍射光谱仪(XRD)、比表面积(BET)分析仪、光致发光分析(PL)、紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS)、电化学阻抗谱(EIS)等技术对材料进行形貌构架、晶体结构和光电性能的表征分析。溶液中的总有机碳(TOC)通过岛津TOC-LCPH仪测定,反应过程中目标污染物的中间产物和降解产物通过Thermo Fisher的TSQ Quantum Ultra液相色谱-质谱联用仪(LC-MS)测定。

1.4 吸附-光催化实验

向200 mL的LVFX溶液(20 mg/L)中分别加入0.25 g/L的电气石、TiO₂或TMA-Ti复合材料,将上述混合溶液置于磁力搅拌器上(450 r/min),分别进行避光吸附反应(在避光条件下反应60 min,以达到吸附-脱附平衡)、吸附平衡后的光催化反应(吸附平衡后,开启紫外光源照射,140 W/m²、60 min)和吸附-光催化一体化的协同反应(140 W/m²紫外光源照射60 min)。实验中按设定时间取样,水样经0.22 μm的针筒式滤膜过滤后,取滤液采用紫外-可见分光光度计测定292 nm波长处的吸光度,根据浓度标准曲线计算得到溶液中残余的LVFX浓度,据此计算得到LVFX的去除率。LVFX的去除容量根据公式(1)计算:

$$Q=(C_0-C_e)V/m \quad (1)$$

式中:Q为LVFX的去除容量,mg/g;C₀和C_e分别

为LVFX的起始和平衡浓度,mg/L; V 为LVFX溶液体积,L; m 为材料的用量,g。

本研究系统探讨了反应时间(0~600 min)、催化剂投加量(0.05~0.5 g/L)、LVFX初始浓度(10~40 mg/L)及初始pH(3~11)等因素对TMA-Ti光催化降解LVFX性能的影响。所有实验均在200 mL反应体系、紫外光照下进行,反应后取水样过滤,通过紫外-可见分光光度法测定上清液中的LVFX浓度,以评估其去除效率。

将电子-空穴淬灭剂(一水合草酸铵)、羟基自由基淬灭剂(异丙醇)、超氧自由基淬灭剂(一水合草酸钾)加入LVFX溶液中,并每隔一定时间监测LVFX浓度,以探究光催化反应过程中超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和价带空穴(h^+)等对光催化降解污染物的影响。

为评估TMA-Ti的稳定性,进行了6次循环实验。每次实验结束后,滤出催化剂,用无水甲醇/无水丙酮以及去离子水洗涤,所得材料在105℃烘箱中干燥12 h,以备下次实验使用。循环实验在200 mL、20 mg/L的LVFX溶液中进行,TMA-Ti用量为0.25 g/L,在紫外光下照射60 min。TMA-Ti的再生率根据公式(2)计算:

$$R = R_i/R_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为多次循环使用后TMA-Ti的再生率,%; R_i 和 R_0 分别为循环实验中当前和第一次的LVFX去除率,%。

2 结果与讨论

2.1 不同条件下的去除效果

2.1.1 各反应体系对LVFX的去除效果

为评估TMA-Ti复合材料的性能,在催化剂用量为0.25 g/L、LVFX浓度为20 mg/L、紫外光照时长或暗反应时长为60 min条件下,对比分析了TiO₂、TMA及TMA-Ti对LVFX的去除效果。在吸附阶段,TiO₂与TMA对LVFX基本无吸附作用(<5%),而TMA-Ti对LVFX的去除率为8.7%,这得益于其粗糙多孔结构及较大的比表面积,可以为LVFX分子提供更多的吸附位点。而在吸附平衡后的光照反应下,TiO₂和TMA-Ti对LVFX的去除率都显著增加,分别可达到47.2%和57.4%,表明光催化反应能高效去除水中的抗生素,且TMA-Ti的效能更高。此时,TMA-Ti对LVFX的去除率提升至57.4%,远

超吸附作用。在吸附-光催化一体化条件下,反应1 h后,TMA-Ti对LVFX的去除率高达62.0%,显著优于TiO₂(39.0%)和电气石(11.0%),证明吸附与光催化的协同作用能快速、高效地降解LVFX,也明确了光催化反应是降解过程的主要驱动力。可见,引入电气石进行掺杂改性能有效提高TiO₂的光催化活性,在LVFX废水处理方面具有良好的应用潜力。Garg等人^[8]采用NiFe₂O₄光催化降解LVFX,在相似的条件下去除率仅为48.0%。与BiOOH^[9]、Bi₂MoO₆^[10]、Bi₂O₃/BiFeO₃^[11]、BiOI/BiVO₄/g-C₃N₄^[12]等光催化材料相比,TMA-Ti在投加量、去除率和反应时间等方面均有明显的优势。

2.1.2 不同反应条件下对LVFX的去除效果

LVFX在TMA-Ti体系中的降解呈现出明显的两阶段特征:暗反应吸附和光催化反应(见图1)。在初始的60 min暗反应吸附阶段,去除率缓慢上升至10%并达到平衡,为典型的物理吸附至饱和过程。开启紫外光照后,LVFX的去除率快速增加,表明光催化反应是其中的主导机制。光照反应2 h后,TMA-Ti对抗生素的去除率达62.5%,而TiO₂仅为37.9%,进一步证明了TMA-Ti对LVFX的高效去除能力。随着光照时间的增加,TMA-Ti保持了持续稳定的抗生素降解能力,光照反应2.5 h后LVFX去除率达80%左右,6 h后趋于稳定(约为90%)。

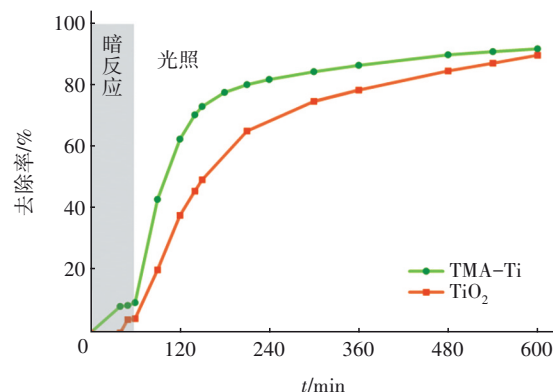


图1 反应时间对LVFX去除效果的影响

Fig.1 Effect of reaction time on LVFX removal efficiency

当催化剂用量为0.05、0.15、0.25、0.40、0.50 g/L时,对LVFX的去除率分别为22.4%、46.3%、61.9%、70.8%、74.7%,呈现先增后缓的趋势。当TMA-Ti投加量从0.05 g/L增至0.25 g/L时,LVFX去除率增幅较大,这归因于材料活性位点数量和总表面积的增加,从而生成了更多的活性自由基。然

而,当TMA-Ti的投加量进一步增加至0.50 g/L时, LVFX的去除增幅变缓。这是因为过高的催化剂浓度导致溶液浊度增加,将引发严重的光散射和遮蔽效应,降低了体系的光能利用效率^[13]。

当LVFX初始浓度为10、20、30、40 mg/L时,对LVFX的去除率分别为73.7%、61.9%、48.5%、32.0%,相应的去除容量为29.5、49.5、58.2、51.2 mg/g,表明抗生素去除率随初始浓度的升高而降低,当初始浓度为30 mg/L时体系的去除容量最大。

此外, LVFX的去除率随pH变化明显:在强酸(pH=3)和强碱(pH=11)条件下,去除效果不明显,去除率分别为3.0%和3.4%;在弱酸性(pH=5)条件下去除效果有所提高,去除率为15.6%;而在中性或弱碱性pH下去除率显著提高, pH为7、7.2、9时去除率分别达到51.5%、58.2%、56.3%。在pH为6~8时, LVFX主要以电中性分子(LVFX⁰)的形式存在, LVFX⁰与带负电的催化剂表面之间无静电斥力,并有利于带正电荷的光生空穴(h⁺)迁移到TMA-Ti表面。同时,降解过程中产生了酸性副产物(含氟有机羧酸)^[14],在碱性环境中,可有效中和反应进程中持续生成的酸性副产物,起到缓冲作用,防止体系pH急剧下降而抑制反应动力学;并且在pH>5.8(经测定, TMA的pH_{ZPC}=5.8)时,催化剂表面带负电,静电作用有利于光生空穴(h⁺)向表面迁移,从而提高其氧化利用效率。相反,在强酸和强碱条件下, LVFX分别以阳离子(LVFX⁺)和阴离子(LVFX⁻)形态存在^[15]。这种形态改变不仅可能引发不利的静电作用,更关键的是,极端pH环境会改变LVFX本身的化学性质与反应活性,导致光催化反应路径发生改变,使得关键氧化基团的生成能力减弱、数量减少,从而严重抑制降解反应的进行^[16]。

2.1.3 复合材料的稳定性

在TMA-Ti投加量为0.25 g/L、LVFX初始浓度为20 mg/L、紫外光照时长为60 min条件下, TMA-Ti重复再生后对LVFX的去除效果保持稳定,在6次再生循环实验中去除率分别为59%、57%、56%、56%、54%、52%,仅下降了约7%。这是由于在LVFX的去除过程中,吸附作用占比很低, LVFX的降解主要依赖于TMA-Ti的光催化作用,该复合材料在多次循环使用后,其催化活性未见明显下降,表现出良好的稳定性。同时其再生率分别为97%、94%、95%、90%、88%,证明了该材料良好的再生性和稳定性。

2.2 材料表征

2.2.1 表面形貌

扫描电子显微镜观察发现,与TMA和TiO₂相比, TMA-Ti材料呈现出粗糙、多孔的微观形貌,表面存在裂缝与孔隙(见图2)。BET测试结果表明, TMA-Ti的比表面积高达162 m²/g,远优于两种前驱体材料(TiO₂比表面积为8.53 m²/g; TMA表面致密,未测出)。这种高比表面积与相对发达的孔隙结构有利于增加污染物的吸附位点并扩大感光面积,从而提升光催化效率^[17]。能谱仪(EDS)分析显示, TMA-Ti中除主要元素Ti和O外,还检测到B、Fe、Al、Si等元素,这些成分均源自电气石,表明电气石已成功掺杂到TiO₂基质中。

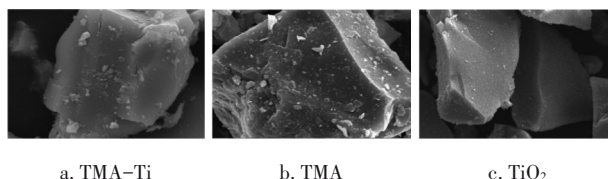


图2 TMA-Ti、TMA、TiO₂的SEM照片

Fig.2 SEM images of TMA-Ti, TMA, and TiO₂

2.2.2 晶体结构

三种材料的X射线衍射(XRD)图谱见图3。

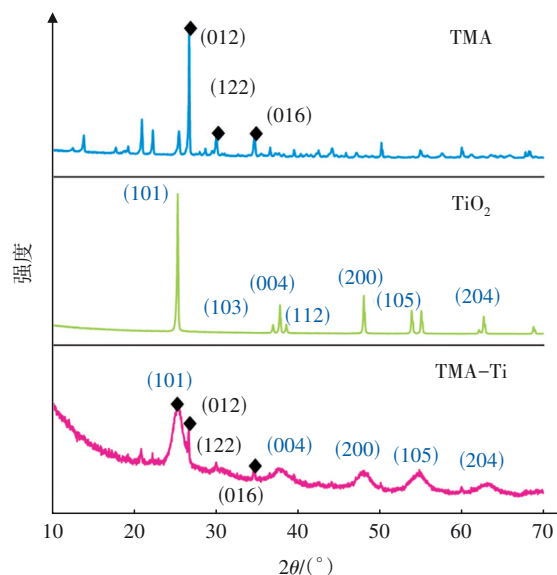


图3 TMA、锐钛矿型TiO₂和TMA-Ti的XRD图谱

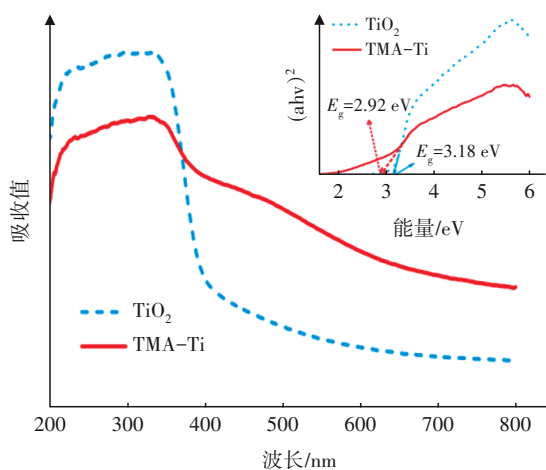
Fig.3 XRD spectrum of TMA, anatase-TiO₂, and TMA-Ti

TMA-Ti复合材料同时呈现出锐钛矿型TiO₂的特征衍射峰(2θ 为25.5°、37.9°、48.0°)以及电气石的特征峰(2θ 为26.6°、30.0°、34.6°)^[18-19]。这表明本实验通过溶胶-凝胶法成功合成了TMA-Ti复合

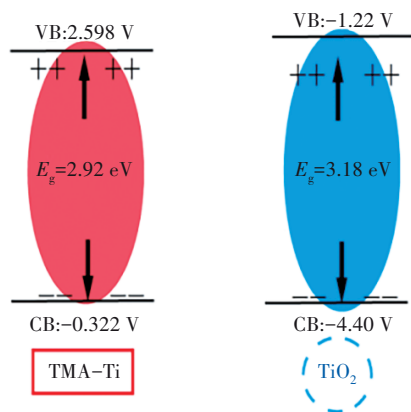
材料,且TiO₂的锐钛矿晶型得以完好保持,这是复合材料具备良好光催化活性的结构基础。

2.2.3 光化学和电化学性质

UV-vis DRS分析结果见图4(a)。与TiO₂相比,TMA-Ti具有更宽的光响应范围,同时,其在紫外区外(>400 nm)的吸收强度也显著增高,这预示着其具备更宽的光激发范围与更强的光捕获能力。结合紫外-可见漫反射光谱数据和特定公式(陶氏图)计算复合材料的带隙宽度,TMA-Ti的带隙为2.92 eV,相较于TiO₂(3.18 eV)收窄了0.26 eV。TMA-Ti带隙的收窄是杂质能级引入^[20]、异质结界面效应^[21]以及可能存在的晶格缺陷^[22]共同作用的结果。光催化材料带隙的减小有效促进了光生电子从价带激发至导带,增加本征载流子浓度,提升了TMA-Ti的光催化性能。结合莫特-肖特基和紫外-可见漫反射测试的结果,运用陶氏公式,得出了如图4(b)所示的TMA-Ti能带结构图。



a. UV-vis DRS

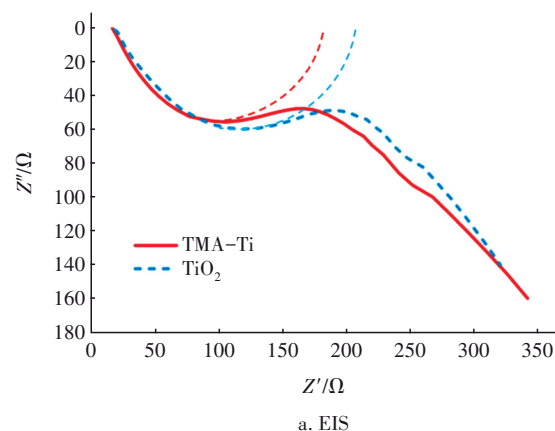


b. 能带结构

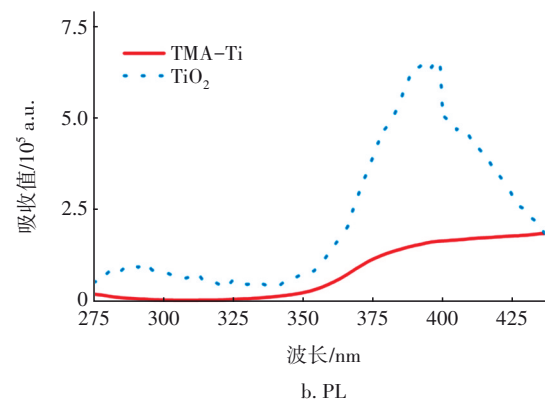
图4 TMA-Ti的光化学表征

Fig.4 Photochemical characterization of TMA-Ti

电化学阻抗谱(EIS)分析如图5(a)所示,TMA-Ti的奈奎斯特图圆弧半径小于TiO₂,说明其电荷转移电阻更小,界面电荷转移效率更高。TMA-Ti更小的圆弧半径证明其光生载流子(特别是电子)能更快速地分离并转移到表面,这减少了复合几率,提升了光生载流子浓度。光致发光光谱(PL)见图5(b),它进一步证实了电气石掺杂的积极作用。TMA-Ti的PL发射峰强度远低于TiO₂,表明其光生电子-空穴对的重组率显著降低。这主要归因于:低电子光激发可能导致TiO₂纳米粒子电荷重组率降低;形成的异质结结构促进了光生电子从TiO₂向电气石的转移;电气石自身具备的光致发光特性,产生了淬灭效应^[23]。



a. EIS



b. PL

图5 TMA-Ti的电化学表征

Fig.5 Electrochemical characterization of TMA-Ti

2.3 作用机制和降解途径

在自由基淬灭实验中,当未投加自由基捕获剂时,LVFX去除率为61.9%;当分别投加一水合草酸钾、一水合草酸铵、异丙醇时,LVFX去除率分别为16.6%、15.0%、56.0%。表明TMA-Ti光催化降解LVFX体系中的关键活性物种为超氧自由基和光生空穴。超氧自由基主要由导带电子(e⁻)还原吸附氧

(O₂)产生。能带结构分析显示TMA-Ti的导带电位(-0.322 eV)满足O₂/·O₂⁻电对(-0.33 eV)还原反应的热力学要求,且自由基淬灭实验证实其为关键活性物种。羟基自由基可由h⁺直接氧化H₂O/OH⁻生

成,其热力学可行性由更高的价带电位(+2.598 eV > +1.99 eV)所保证,但淬灭实验表明其在本体系中的实际贡献相对次要。

TMA-Ti去除LVFX的潜在途径如图6所示。

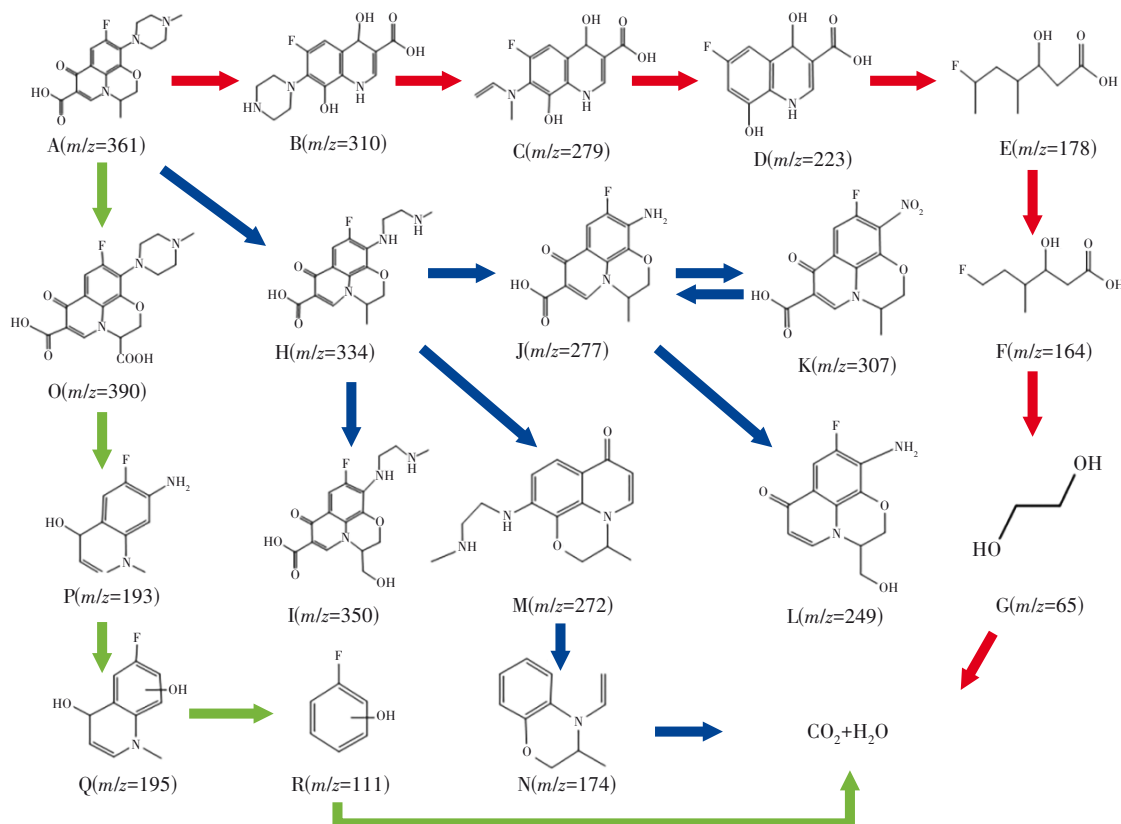


图6 TMA-Ti光催化技术降解LVFX的可能途径

Fig.6 Possible degradation pathways of LVFX by TMA-Ti photocatalysis

在路径 I (红色)中,甲基促进亲电物种攻击 LVFX,生成中间产物 B;B 结构中的 C—N 键发生断裂,得到化合物 C;C 中结合氮被剥离而形成 D;强氧化基团断开中间结构的环并继续裂解官能团,形成化合物 E 和 G;最后,上述中间产物被矿化成 H₂O、CO₂等^[14, 24]。在路径 II (蓝色)中,TMA-Ti 析出产生的强氧化性物质可能会攻击 A 中哌嗪基的氮原子,发生去甲基化反应,生成中间体 H;H 在活性自由基的作用下发生脱羧脱氟反应而转化为 M;随后 C—N 键断裂,形成了产物 N,最后继续经过一系列反应矿化成 CO₂和 H₂O^[25]。在路径 III (绿色)中,LVFX 羧化形成 O,O 中氮原子连续攻击苯形成 P;P 可能会被 TMA-Ti 的强氧化基团氧化,变成 Q 和 R;中间产物进一步矿化成 CO₂和 H₂O 以及其他小分子有机产物。综合分析表明,路径 II (蓝色)是该体系的优势降解途径^[25]。路径 II 的化学反应类型与本体系的

关键活性物种的化学性质(h⁺的亲电氧化性)具有最高的匹配度,从反应动力学上看,它自然成为最可能发生的主要路径。

为评估 LVFX 的分解矿化程度,考察了总有机碳(TOC)含量随反应时间的变化。当反应时间为 20、40、60、120 min 时,TOC 含量分别降至 88%、60%、55%、54%,即反应 2 h 后 LVFX 的矿化率达到 46%,表明 LVFX 分子被有效矿化,其残留有机物主要由中间产物和副产物构成。研究表明这些副产物的毒性显著低于 LVFX^[26]。这是因为对 LVFX 的去除主要依赖于光催化降解而非吸附,这使得其分子结构被活性自由基分解破坏,且 LVFX 的分子结构相对简单,降解过程中产生的中间产物能够被超氧自由基和空穴等关键活性物质进一步快速攻击,最终完成深度矿化。TMA-Ti 光催化技术不仅能有效降解 LVFX,还可通过深度矿化作用显著降低其

对水环境的潜在风险。

3 结论

① 成功制备了一种由天然矿物电气石改性的TiO₂复合光催化剂(TMA-Ti),其对LVFX表现出优异的光催化降解性能,在催化剂投量为0.25 g/L、LVFX初始浓度为20 mg/L、光照反应1 h的优化条件下去除率达62%,显著高于单一组分,表明吸附-光催化的协同作用是实现LVFX高效去除的主导机制。溶液pH对LVFX降解效率有显著影响,且在中性条件下反应活性最高。TMA-Ti展现出良好的稳定性与重复使用性,经历多次循环使用后其再生率仍保持在85%以上,表明该材料在实际废水处理中具有潜在的应用价值。

② 采用溶胶-凝胶法制备TMA-Ti复合材料,电气石被成功引入TiO₂基质中,且其锐钛矿晶型得以完好保持。该复合材料具有发达的孔隙结构和高比表面积(162 m²/g)。相较于纯TiO₂,TMA-Ti的带隙窄化至2.92 eV,光响应范围拓宽,且光生载流子浓度提升,电荷转移阻力降低,光生电子-空穴对的重组率显著降低。

③ 超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和电子空穴(h^+)是降解过程中的关键活性物种。LVFX的降解主要通过脱羧、脱氟、C—N键裂解及脱甲基化等多条路径完成,最终被矿化为小分子产物、CO₂和H₂O,显著降低了对水环境的潜在风险。

参考文献:

- [1] Ansari A T A, Mukherji S, Mukherji S. Enhanced visible-light photocatalysis of a senary mixture of antibiotics using a low-dose of TiO₂-ZnO nanocomposite [J]. Environmental Research, 2025, 282: 122083.
- [2] Liu Z, Cao T, Xu J, et al. Co₃O₄/KTaO₃ p-n heterojunction photocatalyst and peroxymonosulfate activation synergistically degrade levofloxacin under visible light [J]. Surfaces and Interfaces, 2025, 72: 107295.
- [3] 张婷婷, 未碧贵, 赵福正, 等. 碳材料活化过硫酸盐高级氧化技术降解抗生素的研究进展 [J]. 山东化工, 2023, 52(23): 113-119.
Zhang Tingting, Wei Bigui, Zhao Fuzheng, et al. Research progress on the degradation of antibiotics by carbon material-activated persulfate advanced oxidation processes [J]. Shandong Chemical Industry, 2023, 52(23): 113-119 (in Chinese).
- [4] Mohadesi M, Fard M S, Shokri A. The application of modified nano-TiO₂ photocatalyst for wastewater treatment: a review [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2024, 104(11): 2571-2592.
- [5] Zhang H, Zhao T Y, Xu Y N, et al. Enhancement of biocompatibility and patency for small-diameter vascular graft derived from polyurethane composite fibers with added tourmaline nanoparticles by electrospinning technology [J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(44): 20702-20715.
- [6] Zhou G, Liu H, Chen K, et al. The origin of pyroelectricity in tourmaline at varying temperature [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 744: 328-336.
- [7] Yu T, Wang J W, Ding N J, et al. Tourmaline for heavy metals removal in wastewater treatment: a review [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 131: 44-53.
- [8] Garg T, Renu, Kaur J, et al. An innovative Z-scheme g-CN/ZnO/NiFe₂O₄ heterostructure for the concomitant photocatalytic removal and real-time monitoring of noxious fluoroquinolones [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 443: 133933.
- [9] 王悦翔. 铋基半导体复合材料制备及对盐酸左氧氟沙星的光催化降解研究[D]. 扬州:扬州大学, 2023.
Wang Yuexiang. Preparation of Bismuth-based Semiconductor Composite Materials and Study on Their Photocatalytic Degradation of Levofloxacin Hydrochloride [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2023 (in Chinese).
- [10] Li S J, Wang C C, Cai M J, et al. Facile fabrication of TaON/Bi₂MoO₆ core-shell S-scheme heterojunction nanofibers for boosting visible-light catalytic levofloxacin degradation and Cr(VI) reduction [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 13158.
- [11] He Y X, Qian J, Wang P F, et al. Acceleration of levofloxacin degradation by combination of multiple free radicals via MoS anchored in manganese ferrite doped perovskite activated PMS under visible light [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 133933.
- [12] Zhu P F, Luo D, Liu M, et al. Flower-globular BiOI/BiVO₄/g-CN with a dual Z-scheme heterojunction for highly efficient degradation of antibiotics under visible light [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 297: 138086.
- [13] 王晨, 白浩良, 康雪. 大功率UV-LED散热与纳米

- TiO₂光催化酸性红26耦合系统性能[J]. 化工进展, 2023, 42(9): 4905–4916.
- Wang Chen, Bai Haoliang, Kang Xue. Performance of a coupled system integrating high-power UV-LED heat dissipation and nano-TiO₂ photocatalysis for acid red 26 [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(9): 4905–4916(in Chinese).
- [14] Long M Y, Li D, Li H M, et al. Synergetic effect of photocatalysis and peroxymonosulfate activated by MFe₂O₄ (M = Co, Mn, or Zn) for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. RSC Advances, 2022, 12(32): 20946–20955.
- [15] 魏通宇. 柳絮基生物炭的制备及其对水中抗生素的吸附研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2023.
- Wei Tongyu. Preparation of Catkin-derived Biochar and Its Adsorption of Antibiotics in Aqueous Solution [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2023 (in Chinese).
- [16] 高会芹. 钴复合纳米材料的制备及其催化Oxone降解盐酸左氧氟沙星的性能研究[D]. 新乡:河南师范大学, 2019.
- Gao Huiqin. Preparation of Cobalt Composite Anomaterials and Their Performance in Catalyzing Oxone for Degradation of Levofloxacin Hydrochloride [D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2019 (in Chinese).
- [17] Zhang Y P, Xu J X, Zhou J, et al. Metal-organic framework-derived multifunctional photocatalysts [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(4): 971–1000.
- [18] Liu Y Q, Xia P Y, Li L Y, 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.
- [19] Chen Y N, Wang S, Li Y P, et al. Adsorption of Pb(II) by tourmaline-montmorillonite composite in aqueous phase [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 575: 367–376.
- [20] Li H, Wang Z Y, Zheng S Z, et al. Surface defects manipulation of TiO₂ ETL for CsPbBr₃ perovskite solar cells via introducing TMAH molecular layer [J]. Surfaces and Interfaces, 2025, 62:106255.
- [21] Liu Q R, Zhao M Z, Xu Y. Study on the interface electronic structure, strain modulation and transport properties of composite heterojunction of 2D semimetal TiS₂ and MX₂ (M=Mo, W, Cr, Zr, Hf; X=S, Se, Te) semiconductor [J]. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2025, 165: 116092.
- [22] Karimzadeh S, Asl S K, Abbasnejad M, et al. Defect and strain engineering in reduced TiO₂ nanotube arrays for enhanced optoelectronic properties: a combined DFT and experimental study [J]. Surfaces and Interfaces, 2025, 72:107400.
- [23] Molaei M J. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) synthesis and heterostructures, principles, mechanisms, and recent advances: a critical review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(84): 32708–32728.
- [24] Liu L, Li Y H, Zhu C Q, et al. Degradation of levofloxacin hydrochloride by BiO/BiFeO activated peroxymonosulfate driven by visible light [J]. Optical Materials, 2023, 143:114200.
- [25] Ma Q L, Zhang H X, Zhang X Y, et al. Synthesis of magnetic CuO/MnFeO nanocomposite and its high activity for degradation of levofloxacin by activation of persulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 848–860.
- [26] Lu J C, Bai X L, Zhao Q Y, et al. Construction of AgI/PCN-224 Z-scheme heterojunction for efficient photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride: pathways, mechanism and theoretical calculations [J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 456:142364.

作者简介:代馨怡(2003—),女,四川自贡人,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制。

E-mail:18280714742@163.com

收稿日期:2025-11-04

修回日期:2025-12-04

(编辑:李德强)