

引用本文: 肖六七, 张雷, 莫倩倩, 赵义平, 付维贵. 钙掺杂钛酸钡压电催化剂的制备及其四环素降解性能 [J]. 离子交换与吸附, 2026, 42(1): 9-18.

Citation: XIAO Liu-qi, ZHANG Lei, MO Qian-qian, ZHAO Yi-ping, FU Wei-gui. Preparation of Calcium-Doped Barium Titanate Piezoelectric Catalyst and Its Tetracycline Degradation Performance [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2026, 42(1): 9-18.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2026)01-0009-10

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2026010009

钙掺杂钛酸钡压电催化剂的制备及其四环素降解性能*

肖六七¹, 张雷^{1,2}, 莫倩倩^{1,2}, 赵义平^{1,2}, 付维贵^{1,2**}

(¹天津工业大学材料科学与工程学院, 先进分离膜材料国家重点实验室, 天津 300387 ²天津工业大学沧州研究所, 沧州 061000)

摘要: 本研究采用水热法制备钙掺杂钛酸钡 ($Ba_xCa_{1-x}TiO_3$) 压电光催化剂, 通过 X 射线衍射 (XRD) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征, 证实钙元素已成功掺入钛酸钡晶格。在超声协同磁力搅拌条件下, 研究了该催化剂对四环素 (TC) 的吸附性能及压电催化降解性能。结果表明, 相比商业钛酸钡 ($BaTiO_3$), 最优掺杂比例为 $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ 的样品对 TC 的吸附量提升 59.75%。在 10 mg/L 的 TC 溶液中加入 100 mg 催化剂, 经 120 min 超声压电催化反应后, TC 的降解率超过 90%。pH 效应研究表明, 中性条件下吸附效果最佳 (中性 > 碱性 > 酸性), 而碱性条件下催化降解效果最优 (碱性 > 中性 > 酸性)。Zeta 电位分析表明, 酸性和碱性环境中, 催化剂分别带正电和负电, 且两种情况下均与 TC 带同种电荷; 在暗吸附过程中, 因同种电荷相互排斥, 吸附效果较差。循环稳定性测试证实, 该催化剂具有良好的重复使用性能。自由基猝灭实验进一步明确, h^+ 、 $\cdot OH$ 和 O_2^- 是催化反应中的主要活性物种。结合表征结果分析, 钙掺杂改变了钛酸钡的表面结构和化学组成, 既增强了其对 TC 的吸附能力, 又促进了表面活性氧物种的生成, 从而显著提升了 TC 的降解效率。

关键词: 水热合成法, $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$, 压电催化, 四环素

中图分类号: TB321 **文献标志码:** A

1 前言

四环素 (TC) 作为典型的广谱抗生素, 凭借安全稳定的特性与突出疗效, 被广泛应用于医药和畜牧养殖领域^[1]。然而, 复杂化学结构赋予的高稳定性, 导致其在自然环境中难以降解, 长期残留于水体^[2]。这些残留抗生素可通过饮用水、畜禽产品等途径进入人体, 经持续累积引发耐药性问题, 严重威胁公共健康与生态安全。近年来, 我国城市废水中 TC 残留浓度高达 103.00 mg/L^[3], 远超欧美国家平均水平, 因此开发高效的 TC 去除技术已成为环境科学领域的研究热点^[4]。

钙钛矿材料 (ABX_3 晶体结构, 如 $BaTiO_3$ 、 $BiFeO_3$) 凭借独特的物理化学性质, 在光/压电催化领域展现出巨大潜力^[5]。以 $BaTiO_3$ 为代表的钙钛矿压电催化剂^[6], 其催化过程依赖非中心对称结构在机械应力 (如超声振动、水流冲击) 作用下产生的晶格畸变。这种畸变促使正负电荷中心分离, 形成内建压电场, 驱动电子-空穴对定向迁移^[7]。分离后的载流子分别参与氧化还原反应: 电子将水中溶解氧还原为超氧自由基 (O_2^-) 和过氧化氢 (H_2O_2), 空穴则氧化水或污染物分子产生羟基自由基 ($\cdot OH$) 等高活性物种, 实现污染物的高效降解^[8]。此外, 压电场可调控

* 收稿日期: 2025-06-23

基金项目: 天津工业大学沧州研究院项目 (项目号 TGCYY-F-0206)。

作者简介: 肖六七 (2003—), 学士。

**通信作者: 付维贵, E-mail: tjfwg@hotmail.com, tjfwg@tiangong.edu.cn。

反应物在催化剂表面的吸附与解吸行为, 显著提升传质效率, 实现机械能向化学能的直接转化, 从而弥补无光照条件或深色有机废水对光的吸收及催化降解效果的影响。

尽管钙钛矿材料展现出优异的压电催化性能, 但 BaTiO_3 仍存在载流子复合率高、压电响应强度有限等问题, 严重制约其实际应用^[9]。通过掺杂改性优化钙钛矿材料性能已成为研究趋势, 该策略可有效提升压电性能、增强结构稳定性并降低能量损耗^[10]。Jiang 等^[11]通过 Ag 纳米粒子沉积修饰 BaTiO_3 , 在超声和光照协同作用下, 显著促进电子-空穴对分离, 大幅提升活性自由基产率。然而, 现有研究多聚焦于贵金属负载或复合改性, 对阳离子掺杂调控晶体结构与催化性能的研究尚显不足。

本文以实验室自制的 TiO_2 纳米管 (TiNTs)^[12] 为钛源, 采用阳离子掺杂策略, 通过水热合成法^[13] 制备管状钙掺杂钛酸钡 ($\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$) 压电光催化剂, 并结合 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、Zeta 电位等技术系统分析其物化性质。然后在超声条件下研究该催化剂对 TC 的吸附协同压电催化降解性能, 并利用自由基猝灭实验^[14] 确定自由基在降解过程中的具体贡献, 探究压电降解的作用机理。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

试剂: 二氧化钛 (分析纯), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 氢氧化钠 (分析纯), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 氢氧化钙 (分析纯), 天津希恩思生化科技有限公司; 氢氧化钡 (分析纯), 天津希恩思生化科技有限公司; 硝酸 (分析纯), 天津市风船化学试剂科技有限公司; 钛酸钡 (优级纯), 阿达玛斯公司; TC (化学纯), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 碘化钾 (KI, 分析纯), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 异丙醇 (IPA, 分析纯), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 溴酸钾 (KBrO_3 , 分析纯), 上海麦克林生化科技有限公司; 对苯醌 (PBQ, 分析纯), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 去离子水, 实验室自制。

仪器: 电子天平 (ALC-2104), 德国 Sartorius 公司; 磁力搅拌器 (HJ-3), 金坛市友邦仪器研究所; 离心机 (TG16-WS), 湘仪离心机仪器有限

公司; 真空干燥箱 (DZF-6020), 上海申贤恒温设备厂; 超声波清洗机 (KQ3200E), 小美超声仪器 (昆山) 有限公司; 紫外-可见分光光度计 (UV2600), 日本岛津公司。

2.2 压电光催化剂钙掺杂钛酸钡的制备

采用水热法制备 TiNTs^[15], 具体步骤如下: 如图 1 所示, 将 1 g TiO_2 粉末超声分散于 150 mL 聚四氟乙烯内衬, 缓慢加入 50 mL 浓度为 10 mol/L 的 NaOH 溶液; 搅拌 30 min 后转移至反应器, 置于 150 °C 鼓风干燥箱中保温 12 h; 取出后用去离子水洗涤两次, 随后加入 3 mL 浓度为 0.1 mol/L 的硝酸, 磁力搅拌 12 h, 离心并洗涤至中性; 最后, 将所得固体置于 60 °C 真空干燥箱中烘干, 研磨后得到白色 TiNTs 粉末。

采用水热法制备钙掺杂钛酸钡压电光催化剂 ($\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$, $x=0.6\sim 0.9$), 具体步骤如下: 分别称取不同摩尔比的 Ba^{2+} 盐与 Ca^{2+} 盐, 与 100~400 mg 的 TiNTs 先后加入去离子水, 置于磁力搅拌器上搅拌; 以 Ba^{2+} 与 Ca^{2+} 摩尔比为 0.8 : 0.2 为例, 称取 908.54 mg 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 53.35 mg 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 放入反应釜, 加入 300 mg TiNTs、120 mL 去离子水和磁子后持续搅拌; 搅拌 1 h 后取出磁子, 组装反应釜并放入真空干燥箱, 设置温度为 200 °C, 反应 12 h; 反应结束后取出, 冷却至室温, 拆解反应釜并将溶液分装至离心管, 在离心机中离心后倒出废液; 向离心管中加入蒸馏水, 重复离心操作 3~4 次, 直到溶液 pH 呈中性; 倒出废液, 收集白色粉末, 用塑料膜密封后置于 60 °C 真空干燥箱烘干, 研磨后得到 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 。

为做对比研究, 制备 BaTiO_3 作为对照组: 不添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 仅称取 1135.68 mg 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 300 mg 的 TiNTs, 重复 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的制作步骤。

2.3 物化性能表征

采用 XRD (D8DISCOVER, 德国 Bruker 公司) 表征样品的晶体结构; 采用 XPS (NEXSA, 美国 Thermo Fisher 公司) 表征样品的元素组成及其化学状态; 采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Nicolet iS50, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司) 分析样品的化学组成; 采用全自动物理化学吸附仪 (Autosorb-iQ-C, 美国康塔公司) 测定样品的孔隙尺寸、孔隙分布和比表面积; 采用固体

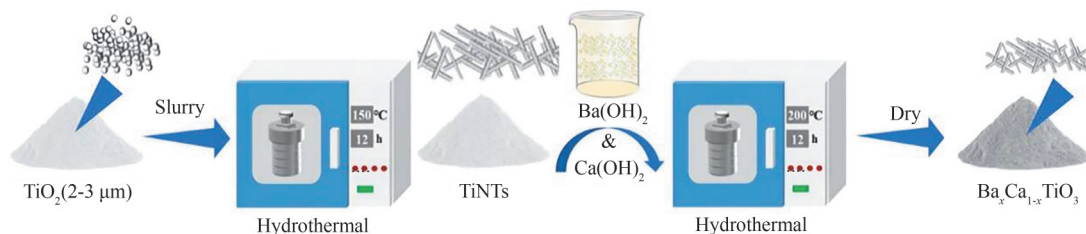


图1 $Ba_xCa_{1-x}TiO_3$ 压电光催化剂的制备流程示意图。

Figure 1 Schematic diagram of the preparation process of $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ piezoelectric photocatalyst.

表面 Zeta 电位仪 (SURPASS-3, 上海安东帕商贸有限公司) 测定样品表面的电荷特性。

2.4 吸附协同压电催化降解测试

利用紫外-可见分光光度计 (UH4150, 日本 Hitachi 公司), 在 TC 的最大吸光波长 ($\lambda=358\text{ nm}$) 处测定其吸光度。由于吸光度和浓度呈现良好的线性关系, 符合朗伯-比尔定律, 进一步通过最小二乘法对 TC 标准溶液的吸光度进行拟合, 以获取标准浓度曲线。

吸光度的表达式为:

$$A = Kbc \quad (1)$$

式中: A 为吸光度值; K 为摩尔吸收系数, $L/(\text{mol}\cdot\text{cm})$; b 为光程长度, cm ; c 为被测物质的浓度, mg/L 。

配制多份 50 mL 初始浓度为 10 mg/L 的 TC 水溶液, 均置于 100 mL 烧杯, 分别进行商业 $BaTiO_3$ 与制得催化剂的性能对比实验, 包括不同催化剂投入量降解对比、不同外作用力下的降解对比、不同 TiNTs 使用量的降解对比及酸碱条件下的降解对比。所有实验组均遵循以下操作流程: 先在暗环境下吸附 60 min, 再置于超声环境中模拟压电降解 (反应时间为 120 min), 每隔 20 min 取样一次; 经离心得到澄清溶液后, 在 $\lambda=358\text{ nm}$ 处测定吸光度。

降解率 η 的表达式为:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_0 为 TC 水溶液的初始反应浓度, mg/L ; C_t 为 t 时刻 TC 水溶液的反应浓度, mg/L 。

2.5 循环稳定性测试

为考察催化剂的稳定性, 实验设计如下: 取 100 mg 催化剂加入 50 mL 10 mg/L 的 TC 溶液, 避光搅拌 (500 r/min, 600 min) 至吸附平衡; 然后置于超声环境中模拟压电催化降解 (反应时间为 60 min), 每隔 20 min 取样一次; 离心后得到

澄清溶液, 在 $\lambda=358\text{ nm}$ 处测定吸光度; 反应结束后回收催化剂, 用去离子水洗涤 3~5 次, 干燥后研磨后备用; 将回收的催化剂重新加入新鲜的 TC 溶液, 重复上述步骤, 共循环 5 次。

2.6 自由基猝灭实验

为进一步探究 $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ 在 TC 降解过程中产生的活性自由基的种类, 在 TC 降解实验中引入过量的自由基捕获剂: 使用 IPA 捕获 $\cdot\text{OH}$ 、PBQ 捕获 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 KBrO_3 捕获光致电子 (e^-)、KI 捕获光致空穴 (h^+), 在相同条件下进行压电催化反应, 通过对比不同捕获剂作用下 TC 的降解率来分析自由基的存在性及作用程度。

实验方法: 配制 4 份 50 mL 初始浓度为 10 mg/L 的 TC 水溶液, 分别加入 0.1 mol/L 的 IPA 水溶液、0.1 mol/L 的 PBQ 水溶液、0.1 mol/L 的 KBrO_3 水溶液和 0.1 mol/L 的 KI 水溶液; 向每份溶液中加入相同质量的 $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ 催化剂, 投加量为 1.0 g/L, 溶液 pH 为 TC 原液 pH (约 7.0); 先在黑暗环境下缓慢搅动 30 min, 使催化剂在溶液中均匀分布并达到吸附-溶解平衡状态, 然后置于超声波清洗机中模拟压电降解 (反应时间为 120 min, 超声频率为 40 kHz), 每隔 20 min 取样 3 mL, 离心后得到澄清溶液, 在 $\lambda=358\text{ nm}$ 处测定吸光度。

3 结果与讨论

3.1 压电光催化剂的晶体结构和压电催化性能优化

图2(a)为不同比例钙掺杂钛酸钡 ($Ba_xCa_{1-x}TiO_3$, $x=0.6\sim 0.9$)、 $BaTiO_3$ 与 TiNTs 的 XRD 图谱。其中, 预烧结的 TiNTs 呈现无定形包峰; 而 $BaTiO_3$ 在 22.8° 、 31.9° 、 38.2° 、 45.6° 、 50.4° 、 56.3° 、 66.2° 、 70.4° 、 75.8° 、 79.1° 均出现衍射峰, 分别对应其 (001)、(110)、(111)、(002)、(102)、(211)、(202)、(212)、(301) 和 (311) 晶

面, 与立方钙钛矿结构的标准卡片 Barium titanate-PDF#89-2475 (Pm-3m) 相符^[16]。随着钙掺杂比例的增加, 衍射峰强度逐渐降低, 部分衍射峰消失并产生新的衍射峰; 其中, $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$ 和 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的晶体结构仍与

BaTiO_3 保持一致, 且衍射峰强度降幅较小。通过图 2(b) 中不同 Ca^{2+} 与 Ba^{2+} 比例催化剂对污染物的降解效果发现, $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的压电降解性能最优, 因此选其作为后续实验的研究对象。

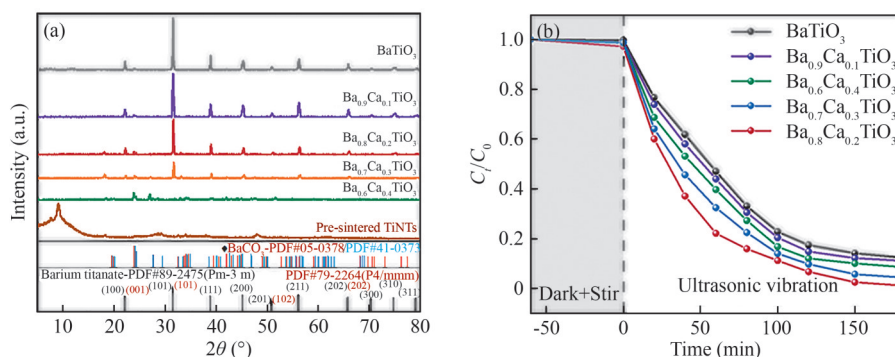


图 2 (a) $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ 、 BaTiO_3 和初始 TiNTs 的 XRD 图; (b) 不同比例的压电光催化剂 $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.6$) 对甲基橙 (MO) 的压电催化降解性能对比图。

Figure 2 (a) XRD patterns of $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$, BaTiO_3 and initial TiNTs; (b) Piezoelectric catalytic degradation performance of methyl orange (MO) by various piezoelectric photocatalyst $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.6$).

3.2 压电光催化剂的化学组成和晶体结构

如图 3(a) 所示, 与 BaTiO_3 相比, $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 除出现 Ba 3d、Ti 2p 及 O 1s 特征峰, 还引入了 Ca 2p 特征峰, 表明 Ca 元素已成功引入。 BaTiO_3 和 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的高分辨率 Ba 3d 谱如图 3(b) 所示, BaTiO_3 在 777.82 eV 和 793.11 eV 处出现两个特征峰, 对应 Ba—O 键, 表明 Ba 在以 +2 价形式存在并与 O 形成稳定的化学键^[17]; 在 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的 Ba 3d 特征峰位于 780.43 eV 和 795.69 eV 处, 同样对应 Ba—O 键, Ba 仍以 +2 价形式存在。图 3(c) 展示了 BaTiO_3 和 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的 Ca 2p 精细谱: BaTiO_3 几乎无明显特征峰, 表明其中不含 Ca 元素; $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 在 347.33 eV 和 350.93 eV 处出现两个特征峰, 对应 Ca—O 键, 表明 Ca 以 +2 价形式存在并与 O 形成稳定的化学键^[18], 进一步确认 Ca 已成功掺杂。图 3(d) 展示了催化剂的 Ti 2p 精细谱: BaTiO_3 出现 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 的特征峰, 分别位于 457.48 eV 和 463.22 eV 处, 对应 Ti—O 键, 并在 470.41 eV 处出现卫星峰; $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 中 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 峰分别位于 458.91 eV 和 464.62 eV 处, 同样对应 Ti—O 键^[19], 卫星峰移至 471.93 eV。这些变化表明 Ca 的引入可能改变了 Ti 的化学环境或电子结构, 导致结合能偏移、卫星峰位置变化。图 3(e) 展示了 BaTiO_3 和 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的 O 1s 精

细谱: 在 BaTiO_3 中, O 以两种不同的化学键形式存在, 对应不同的氧环境或化学键合状态; 而 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的 O 1s 特征峰出现结合能偏移, 并在 533.28 eV 处的新增一个归属于表面羟基 (—OH) 类吸附氧化物的肩峰, 表明 Ca 的引入可能改变了 O 的化学环境或电子结构。

图 3(f) 为商业 BaTiO_3 、合成 BaTiO_3 与 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的红外吸收谱图, 红外光谱中存在多个特征吸收峰, 3319 cm^{-1} 处为 O—H 伸缩振动峰, 2972 cm^{-1} 处为 C—H 伸缩振动峰, 1380 cm^{-1} 处为 C—O 键振动峰, 1458 cm^{-1} 处为 Ba—Ti—O 键振动峰, 1088 cm^{-1} 处为 BaCO_3 振动峰为 1045 cm^{-1} 处为 C—O—C 键振动峰, 879 cm^{-1} 和 493 cm^{-1} 处为 Ti—O 键振动峰。相比商业及合成 BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的 O—H 伸缩振动峰、C—O—C 键振动峰及 Ti—O 键振动峰明显增强, 这可能是因为 Ca^{2+} 的成功引入改变了材料的局部化学环境和晶体结构, 提升了材料表面的极性^[20]。

如表 1 所示, BaTiO_3 中 Ca^{2+} 的原子分数为 0, 而 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 中 Ba^{2+} 与 Ca^{2+} 的原子分数分别为 1.73% 和 1.38%, 计算得到二者摩尔比为 2.73 : 1, 接近 0.8 : 0.2, 证实所制备的催化剂为 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 。

3.3 压电光催化剂的孔结构

如图 4(a) 所示, BaTiO_3 的粒径为 488.7~

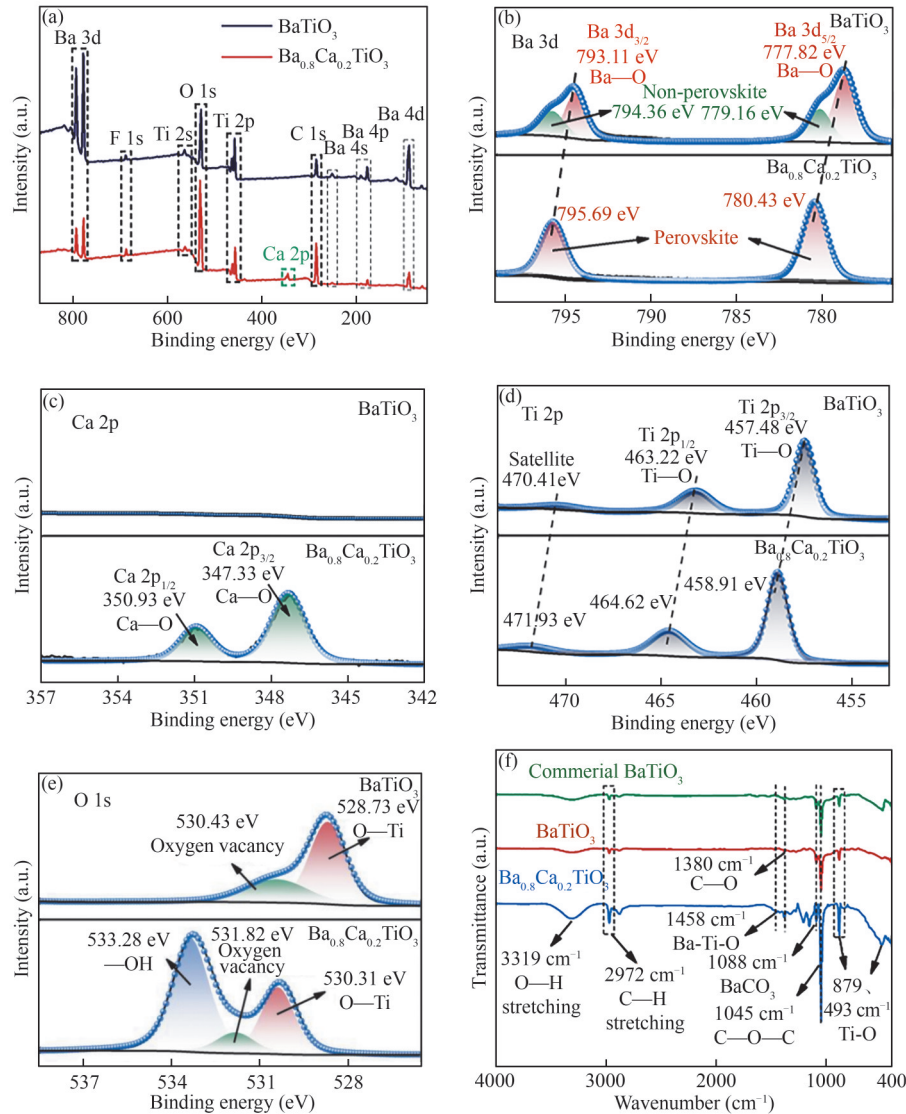


图3 (a)BaTiO₃与Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO₃的XPS全谱图;(b)Ba 3d精细谱;(c)Ca 2p精细谱;(d)Ti 2p精细谱;(e)O 1s精细谱;(f)商用BaTiO₃、制备的BaTiO₃及Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO₃的FTIR光谱。

Figure 3 (a) XPS full spectra of BaTiO₃ and Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO₃; (b) high-resolution Ba 3d spectra; (c) high-resolution Ca 2p spectra; (d) high-resolution Ti 2p spectra; (e) high-resolution O 1s spectra; and (f) FT-IR spectra of commercial BaTiO₃, and prepared BaTiO₃ with Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO₃.

表1 BaTiO₃和Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO₃的表面元素组成。

Table 1 Surface element composition of BaTiO₃ and Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO₃.

样品名称	原子分数 (%)				
	C 1s	Ba 3d	Ca 2p	Ti 2p	O 1s
BaTiO ₃	33.42	9.11	0	13.54	43.93
Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃	44.15	1.73	1.38	6.32	46.42

1209 nm, 主峰位于 661.1 nm, 表明其颗粒尺寸较大且分布较宽; 而图 4(b) 所示的 Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO₃ 的粒径缩小为 125.6~310.7 nm, 主峰集中于 156.3 nm, 平均粒径仅为纯相的 23.6%, 这种尺

寸的显著减小归因于 Ca²⁺ 掺杂引发的晶格畸变^[21]。如图 4(c) 所示, 两种材料均呈现 III 型等温线 (以多层吸附为主导), Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO₃ 伴有 H3 型滞后环, 而 BaTiO₃ 无明显滞后环; 对比可知, Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO₃ 的吸附量显著高于 BaTiO₃, 且在相对压力接近 1.0 时, 二者吸附量均急剧增加。如图 4(d) 所示, Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO₃ 的单位孔容随孔径变化, 在小孔径区间 (0~30 nm) 有明显的孔容分布, 峰值集中于 5~20 nm, 表明其含有一定量的介孔结构^[22]; 该尺寸范围有利于反应物扩散与吸附, 可提供高比表面积活性位点; 随着

孔径增大, dV/dD 快速下降, 30 nm 以上孔容贡献大幅降低, 说明大孔径孔道占比较少, 孔径

集中分布于 5~20 nm 的优化区间; 而 BaTiO_3 的介孔容整体极低, 孔结构数量极少。

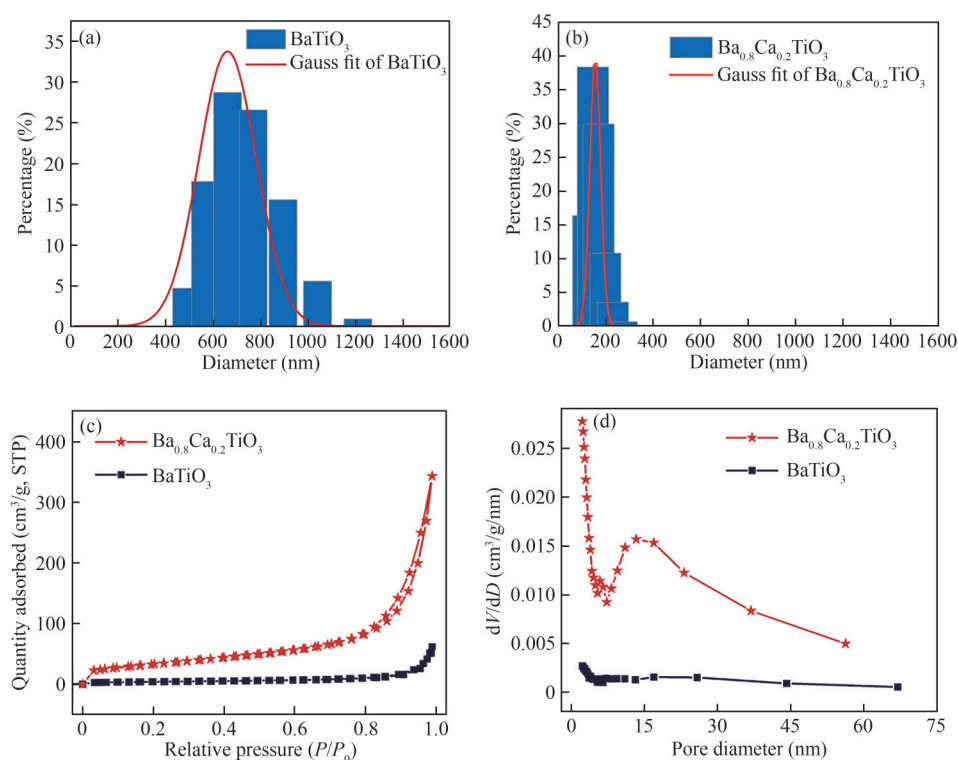


图4 (a) BaTiO_3 、(b) $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的粒径分布图;(c) N_2 吸附/脱附等温曲线;(d) $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 与 BaTiO_3 的孔径分布曲线。

Figure 4 (a) Particle size distribution of BaTiO_3 ; (b) Particle size distribution of $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$; (c) N_2 adsorption/desorption isotherm curves; (d) Variation of the unit pore volume versus pore size of $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ and BaTiO_3 .

如表2所示, BaTiO_3 的比表面为 $13.34 \text{ m}^2/\text{g}$, 而 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的比表面积显著提升至 $119.92 \text{ m}^2/\text{g}$, Ca^{2+} 掺杂引发的晶格畸变增加了表面缺陷密度, 同时细晶化使单位质量颗粒数量增多, 暴露更多活性位点; BaTiO_3 的主孔径为 7.21 nm , 而 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 主孔径增至 13.64 nm , 且孔容同步提升。

3.4 压电催化剂的Zeta电位

图5为不同pH条件下 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的Zeta电位。当pH=10时, $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的Zeta电位约为 -7 mV , 材料表面显负电; 当pH=7时, Zeta电位为 -2 mV , 接近等电点; 当pH=4时, Zeta

电位升至 14 mV , 转为正电。该现象可归因于材料表面电荷特性与溶液pH值的动态响应机制: 在酸性环境中, $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 表面羟基 ($-\text{OH}$) 基团发生质子化, 形成 $-\text{OH}_2^+$ 基团, 导致表面带正电, Zeta电位为正值; 在中性环境中, 表面 $-\text{OH}$ 基团部分质子化、部分去质子化, 导致表面电荷接近中性, Zeta电位接近 0 mV ; 在碱性环境中, 表面 $-\text{OH}$ 基团去质子化, 形成 $-\text{O}^-$ 基团, 导致表面带负电, Zeta电位为负值。需要注意, TC溶液在中性环境中带负电, 其等电点 (pI) 约为 $\text{pH}=5.4$; 当溶液 $\text{pH}<5.4$ 时, 表面带正电; 当 $\text{pH}>5.4$ 时, 表面带负电^[23]。

表2 BaTiO_3 和 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的比表面积、主孔径及孔容。

Table 2 Specific surface area, main pore size, and pore volume of BaTiO_3 and $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$.

样品名称	比表面积 (m^2/g)	主孔径 (nm)	孔容 (cm^3/g)
BaTiO_3	13.34	7.21	0.0954 ($P/P_0=0.9888$)
$\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$	119.92	13.64	0.5308 ($P/P_0=0.98870$)

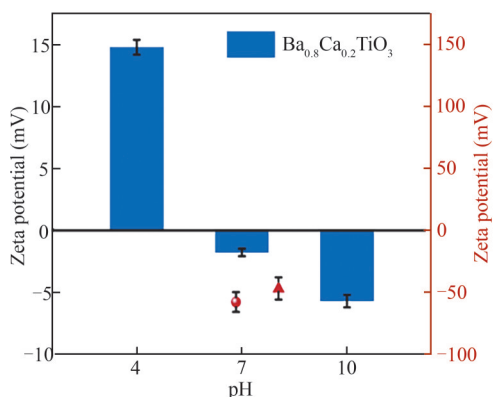


图5 压电催化剂的Zeta电位。

Figure 5 Zeta potential of piezoelectric catalysts.

3.5 催化剂吸附-压电催化降解TC的活性分析

如图6(a)所示, 3种钛酸钡材料对TC的吸附性能存在显著差异。 $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ 的吸附率高达84.3%, 且吸附速率快, 1 h后趋于稳定; 实验室制备 $BaTiO_3$ 的吸附率为30.1%, 吸附速率与饱和吸附量均低于 $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$; 商业

$BaTiO_3$ 吸附率最低, 仅为16.7%。经计算, $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ 对TC的吸附效果约为商业 $BaTiO_3$ 的5倍。如图6(b)所示, 随着 $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ 投加量的增加, TC吸附-降解效果逐步提升; 在相同投加量下, 搅拌+超声的降解效果优于仅超声, 推断搅拌有利于增加催化剂与污染物的接触面积, 从而提升吸附-降解效果; 当 $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ 投加量为100 mg时, 超声+搅拌条件下的吸附-降解率最高, 达到90.4%。如图6(c)所示, 随着TiNTs投入量的增加, 压电光催化剂 $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ 对TC的吸附-降解效果不断提升; 当TiNTs投入量为400 mg时, 制备的 $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ 吸附-降解率达94.7%, 这是由于管状TiNTs作为晶种, 用量增加可显著提升催化剂的比表面积增加, 进而增强吸附能力; 对比可知, 投入400与300 mg TiNTs制备的 $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ 降解效果差异较小, 因此300 mg TiNTs为最优用量。如图6(d)所示, 在碱性条件下, 催化剂的吸附效果弱于中性,

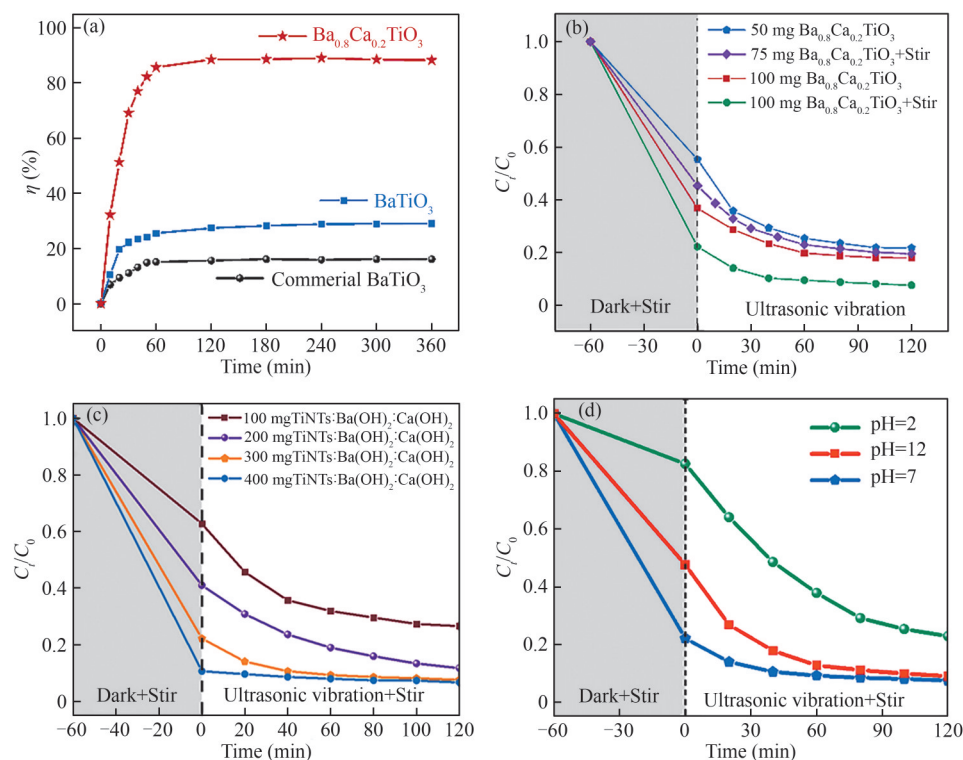


图6 (a)压电催化剂($Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 和商用 $BaTiO_3$)对四环素(TC, 10 mg/L)的吸附性能;在不同条件下对TC的吸附-降解性能;(b)不同质量的 $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ 在超声或超声+搅拌下;(c)由不同质量的TiNTs制备的 $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$; (d)pH的影响。

Figure 6 (a) Adsorption properties of piezoelectric catalysts ($Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$, $BaTiO_3$, commercial $BaTiO_3$) on tetracycline (TC, 10 mg/L); Adsorption-degradation performance for TC under different conditions: (b) with various masses of $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ under ultrasonic or ultrasonic + stirring; (c) various $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ prepared from different TiNTs; and (d) effect of pH.

但TC的降解速率在前60 min内比中性稍高,随着降解时间延长至120 min,两种条件下的降解性能趋于一致^[24];在酸性条件下,催化剂对TC的降解性能和吸附效果始终不及中性条件,这是由于酸性环境会显著抑制催化剂的催化活性,且TC与催化剂均带正电,两者间存在电斥力,减少了有效接触的机会;在中性条件下,因催化剂表面的静电吸引作用,离子态的TC分子更易与催化剂有效接触,从而展现出更高的催化性能。

3.6 压电催化剂的稳定性

催化剂 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的稳定性测试结果如图7所示,随着循环次数增加,吸附率和降解率均有所下降,循环1~5的最终降解率分别为99.15%、95.68%、91.32%、86.58%和79.59%。降解率下降的原因可能是污染物沉积堵塞了催化剂的孔隙,催化剂吸附能力减弱,进而影响降解效果。但整体而言,经过多次重复降解,催化剂仍表现出较高的降解率,表明其具有优异的稳定性。

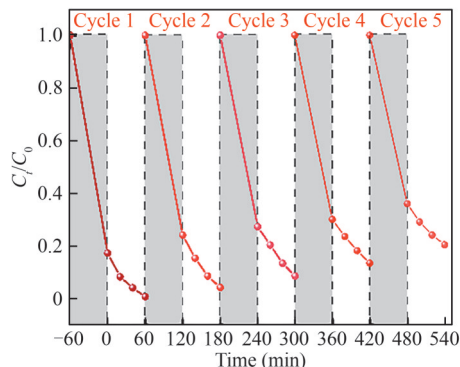


图7 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 的稳定性测试结果。

Figure 7 Stability test results of $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$.

3.7 自由基淬灭对压电催化降解性能的影响

由图8可知,对照组(无捕获剂)120 min内TC降解率为91.15%;加入IPA ($\cdot\text{OH}$)、KI (h^+ 捕获剂)、PBQ ($\cdot\text{O}_2^-$ 捕获剂)后,120 min内的TC浓度分别下降26.63%、26.35%、4.54%;加入 KBrO_3 (e^- 捕获剂)后,TC浓度下降量仅略低于对照组,且120 min后浓度不再衰减。相比对照组,添加基捕获剂的体系催化活性均受不同程度抑制,抑制效果排序为:IPA>KI>PBQ> KBrO_3 ,证实 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 为催化反应

的主要活性物种,而 e^- 在催化反应中的作用较弱。

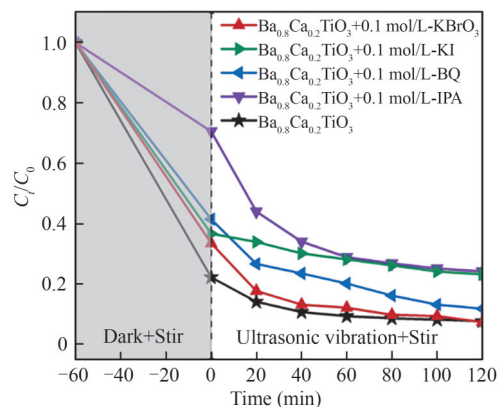


图8 不同自由基捕获剂对 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 降解TC的影响。

Figure 8 Effect of different radical trapping agents on the degradation of TC by $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$.

4 结 论

(1) 采用水热法制备的 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 为立方相晶体结构,相比 BaTiO_3 ,其平均粒径由661.1 nm降至156.3 nm,比表面积由13.34 m^2/g 升至119.92 m^2/g ,平均孔径由7.21 nm升至13.64 nm,孔容由0.0954 cm^3/g 升至0.5308 cm^3/g 。

(2) $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ 在碱性条件下带负电,中性条件下接近等电点,酸性条件下带正电。TC作为两性化合物,在酸碱环境中与催化剂带同种电荷,在中性条件下接近等电点。吸附-压电催化降解实验表明,环境pH值对吸附量的影响表现为中性最优、碱性次之、酸性最差,这与Zeta电位测试所得结果吻合:酸碱环境中同种电荷相斥,催化剂与TC的实际接触减少。此外,催化剂投加量、外施机械能、TiNTs添加量均与接触面积呈正相关,其中外施机械能是提升催化剂压电效应的关键因素,可显著提高压电催化活性。通过循环稳定性测试,证实催化剂具有良好的重复使用性。

(3) 自由基淬灭实验结果显示, h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 O_2^- 是催化反应中的主要活性物种,而 e^- 在降解过程中贡献相对较低。碱性环境下,溶液中的大量 OH^- 可与活性物种反应生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 等具有强氧化性的自由基,有效提高催化剂的降解效果。

参考文献

- 1 潘鹤鸣, 张天祥, 顾琦. 新型 MOF 材料的制备表征及对水体中四环素吸附性能研究[J]. 广州化工, **2021**, 49(16): 69-73.
- 2 Huang F Y, Aa Z Y, Moran M J, et al. Recognition of typical antibiotic residues in environmental media related to groundwater in China (2009–2019) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2020**, 399: 122813.
- 3 刘妍. ZnO 修饰多相结棒状 BiVO₄ 光电催化降解四环素性能的研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, **2024**.
- 4 王晓波, 刘凤玲, 黄金菁, 等. 四环素在锰改性生物炭上的吸附研究[J]. 离子交换与吸附, **2023**, 39(5): 440-450.
- 5 张华. 钙钛矿类分子材料的构筑及介电/铁电相变性质研究[D]. 南昌: 南昌大学, **2023**.
- 6 胡志文. 钙钛矿型 BaTiO₃ 基异质结催化剂的微纳结构设计、机制及膜应用[D]. 景德镇: 景德镇陶瓷大学, **2024**.
- 7 秦皓. 改进型 1-3 压电复合材料的制备与性能研究[D]. 太原: 中北大学, **2024**.
- 8 谢卓炯. 钛酸钡及其复合材料的制备以及热释电催化性能的研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, **2024**.
- 9 Wu J, Qin N, Bao D H. Effective enhancement of piezocatalytic activity of BaTiO₃ nanowires under ultrasonic vibration[J]. *Nano Energy*, **2018**, 45: 44-51.
- 10 韦星明, 王荣芳, 韦庆敏, 等. Sb³⁺ 掺杂全无机 Cs₂InCl₅·H₂O 钙钛矿的制备及白光 LED 应用[J]. 化工新型材料, **2025**, 53(3): 235-239.
- 11 Jiang X Y, Wang H R, Wang X, et al. Synergetic effect of piezoelectricity and Ag deposition on photocatalytic performance of barium titanate perovskite[J]. *Solar Energy*, **2021**, 224: 455-461.
- 12 Fu W G, Zhang L, Wu W L, et al. S-doped TiO₂ nanotubes decorated whisker mullite-based hollow fiber membrane with anti-fouling and photocatalytic self-cleaning properties for high-efficient separation of emulsified oily wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, **2025**, 373: 133615.
- 13 葛庆, 张军, 廖俊, 等. 二维钴配位聚合物的构筑及对水中抗生素的吸附研究[J]. 离子交换与吸附, **2023**, 39(1): 26-35.
- 14 张佳怡. 光催化-压电耦合 ZnFe₂O₄-TiO₂/BaTiO₃ 磁性颗粒制备及对四环素的降解研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, **2023**.
- 15 An H Q, Zhu B L, Li J X, et al. Synthesis and characterization of thermally stable nanotubular TiO₂ and its photocatalytic activity[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112(48): 18772-18775.
- 16 Zhang A Y, Zhang C, Tian B J, et al. Morphology-dependent piezoelectric decontamination of organoarsenicals on BaTiO₃: The governing roles of TiO₂ precursor and reaction mechanism tailored by surface chemistry[J]. *Separation and Purification Technology*, **2024**, 334: 126268.
- 17 Zhao S, Shen S S, Han L, et al. Ferroelectric perovskite PbTiO₃ for advanced photocatalysis[J]. *Rare Metals*, **2024**, 43(9): 4038-4055.
- 18 Xu K, Zhu G S, Xu H R, et al. The colossal permittivity effect on BaTiO₃ induced by different sinter atmosphere[J]. *Applied Physics A*, **2022**, 128(12): 1044.
- 19 Abdel-Khalek E K, Mohamed E A, Ismail Y A M. Double hysteresis (P-E) loops in the transparent composite containing BaTiO₃ at room temperature[J]. *Applied Physics A*, **2024**, 130(6): 387.
- 20 Mewada D. Barium titanate (BaTiO₃): A study of structural, optical and dielectric properties[J]. *Materials Today: Proceedings*, **2022**, 54: 923-926.
- 21 王雪婷, 付钰豪, 那广仁, 等. 钡作为掺杂元素调控铅基钙钛矿材料的毒性和光电特性[J]. 物理学报, **2019**, 68(15): 27-35.
- 22 Valente J S, Tzompantzi F, Prince J, et al. Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2, 4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg-Zn-Al layered double hydroxides[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2009**, 90(3/4): 330-338.
- 23 Tang J Y, Ma Y F, Deng Z K, et al. One-pot preparation of layered double oxides-engineered biochar for the sustained removal of tetracycline in water[J]. *Bioresource Technology*, **2023**, 381: 129119.
- 24 Wang R X, Zhu P F, Liu M, et al. Synthesis and characterization of magnetic ZnFe₂O₄/BiO-Bi₂MoO₆ with Z-scheme heterojunction for antibiotics degradation under visible light[J]. *Separation and Purification Technology*, **2021**, 277: 119339.

Preparation of Calcium-Doped Barium Titanate Piezoelectric Catalyst and Its Tetracycline Degradation Performance

XIAO Liu-qi¹, ZHANG Lei^{1,2}, MO Qian-qian^{1,2}, ZHAO Yi-ping^{1,2}, FU Wei-gui^{1,2*}

(¹State Key Laboratory of Advanced Separation Membrane Materials, School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; ²Cangzhou Research Institute of Tianjin Polytechnic University, Cangzhou 061000, China)

Abstract Calcium-doped barium titanate ($\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$) piezoelectric photocatalysts were prepared by the hydrothermal method. X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) characterizations confirmed that the Ca element had been successfully incorporated into the barium titanate lattice. Under the condition of ultrasonic-assisted magnetic stirring, the adsorption performance and piezoelectric catalytic degradation performance of the catalyst for tetracycline (TC) were investigated. The results showed that compared with commercial barium titanate (BaTiO_3), the sample with the optimal doping ratio of $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ increased the adsorption capacity of TC by 59.75%. When 100 mg of the catalyst was added to a 10 mg/L TC solution and subjected to 120 min of ultrasonic piezoelectric catalytic reaction, the degradation rate of TC exceeded 90%. The pH effect study indicated that the adsorption effect was best under neutral conditions (neutral > alkaline > acidic), while the catalytic degradation effect was optimal under alkaline conditions (alkaline > neutral > acidic). Zeta potential analysis showed that the catalyst carried positive and negative charges in acidic and alkaline environments, respectively, and both cases carried the same charge as TC. In the dark adsorption process, due to the mutual repulsion of the same charges, the adsorption effect was poor. The cyclic stability test confirmed that the catalyst had good reusability. The radical scavenging experiment further confirmed that h^+ , $\cdot\text{OH}$ and O_2^- were the main active species in the catalytic reaction. Combined with the characterization results, it was analyzed that the Ca doping changed the surface structure and chemical composition of barium titanate, which not only enhanced its adsorption capacity for TC but also promoted the generation of surface active oxygen species, thereby significantly improving the degradation efficiency of TC.

Keywords Hydrothermal synthesis, $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$, Adsorption-piezocatalysis, Tetracycline

* Corresponding author: FU Wei-gui, E-mail: tjfwg@hotmail.com, tjfwg@tiangong.edu.cn.