

电气石应用研究进展

柳坤鹏, 胡金能, 刘贺峻, 杨凯娜, 姜海波, 李春忠

(华东理工大学 材料科学与工程学院; 上海多级结构纳米材料工程技术研究中心, 上海 200237)

摘要: 综述电气石的释放负离子、自发极化、远红外辐射等特性, 总结在释放负离子、活化水、远红外辐射、催化、生态环境保护等领域的应用研究进展。提出制备高负离子释放量的应用产品主要是通过掺杂改性电气石和小粒径电气石的方式; 提升电气石远红外辐射率的主要方法为掺杂氧化铈复合; 电气石与催化材料复合可提升催化性能; 电气石及其复合功能材料具有天然的市场竞争优势和良好的开发前景; 电气石释放负离子的机理仍需要进一步研究, 并明确电气石结构与性能之间的关系; 在环保和催化领域需要进一步研究不同类型的电气石的性能。

关键词: 电气石; 自发极化; 负离子; 活化水; 远红外辐射; 催化; 生态环境

中图分类号: TQ170.1⁺5

文献标志码: A

Research progress on tourmaline application

LIU Kunpeng, HU Jinneng, LIU Hejun, YANG Kaina, JIANG Haibo, LI Chunzhong

(College of Materials Science and Engineering; Shanghai Engineering Research Center of Hierarchical Nanomaterials, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The characteristics of tourmaline such as releasing negative ions, spontaneous polarization and far-infrared radiation were reviewed. The application and research progress in the fields of negative ion release, activated water, far-infrared radiation, catalysis and ecological environment protection were summarized. The results show that the application products with high negative ion release are mainly doped with modified tourmaline and tourmaline with small particle size. The main way to improve the far infrared emissivity of tourmaline is doped with cerium oxide. The composite of tourmaline and catalytic materials can improve the catalytic performance. Tourmaline and its composite functional materials have natural market competitive advantages and good development prospects. The mechanism of tourmaline releasing negative ions still needs to be further studied to clarify the relationship between its structure and performance. The performance of different types of tourmaline needs to be further studied in the field of environmental protection and catalysis.

Keywords: tourmaline; spontaneous polarization; negative ion; activated water; far-infrared radiation; catalysis; ecological environment

电气石(又名托玛琳、碧玺)是一种常见的矿物质, 主要分布在巴西、俄罗斯和美国等国家, 我国的电气石主要分布在福建、广西、河南、湖南、四川、江苏、内蒙古、云南和新疆等省(自治区)^[1]。

电气石属于环状硅酸盐矿物, 常为三方晶系柱状晶体, 其化学结构式通常为 $X_3Y_3Z_6T_6O_{18}(BO_3)_3W_3V$, 其中 X 为 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 以及空位, Y 为 Li^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Cr^{3+} 、 V^{3+} , Z 为 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 V^{3+} 、 Cr^{3+} , T 为 Si^{4+} , V 为 OH^- 、 O^{2-} , W 为 OH^- 、 O^{2-} 、 $F^{-[2]}$ 。

收稿日期: 2022-06-23, 修回日期: 2022-10-17。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 21838003, 91834301; 上海市优秀学术带头人计划项目, 编号: 19XD1401400; 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目, 编号: 222201718002。

第一作者简介: 柳坤鹏(1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为电气石及其负离子释放性能。E-mail: 920315233@qq.com。

通信作者简介: 姜海波(1972—), 男, 副研究员, 博士, 硕士生导师, 研究方向为新型纳米材料合成、结构调控和过程放大等。E-mail: jianghaibo@ecust.edu.cn。

电气石因受其复杂的化学成分和晶体结构的影响而具有独特的物理化学性质,主要有自发极化、热释电、释放负离子、远红外辐射等特性^[3]。伴随着各项特性的发掘,电气石被广泛应用于各个领域,本文中详述电气石在释放负离子、活化水、远红外辐射、催化、生态环境保护等领域的应用研究进展,并对其未来的研发方向和应用前景进行了展望。

1 释放负离子领域

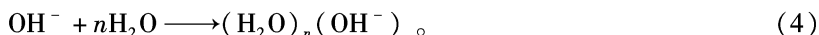
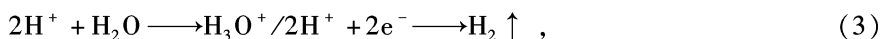
空气负离子是带负电荷的单个气体分子和氢离子团的总称。负离子具有改善呼吸和大脑皮层功能、增加食欲、缓解心绞痛、恢复正常血压等益处^[4-6],被称为“空气维生素”^[7]。空气中的负离子浓度被当作评价环境和空气质量的重要指标。负离子的产生主要有以下途径:水的冲击作用引起的勒纳德效应^[8],宇宙射线的辐射,空气与地面的摩擦作用^[9],雷电现象引起的空气电离,羊毛等织物产生的静电摩擦^[10],森林中树木枝叶尖端放电以及光合作用形成的光电效应^[11-12],电气石等材料的释放^[13],电晕放电以及紫外线负离子发生器^[14]等。

1.1 机理

汤云晖等^[15]研究了电气石在酸性、碱性和中性溶液中的电极反应,发现电气石表面易羟基化,可能是由于吸附空气中的氧分子而发生电极反应,产生的氢氧根离子再与水分子结合形成负离子,其化学反应方程式为



电气石的永久自发极化效应产生的电场能使周围空气中的水分子分解为氢氧根离子和氢离子,但这种电解作用是微弱的^[16-18]。盖兴慧等^[1]认为氢离子与水结合形成水合氢离子。Liu等^[19]认为氢离子得到电气石电极之间弱电流提供的电子形成氢气,氢氧根离子与水分子或其他大分子结合形成负离子团,逸散到空气中形成了空气负离子,其化学反应方程式为



1.2 在不同行业的应用

1.2.1 建筑和道路

Wang等^[20]以二氧化钛(TiO_2)为包衣剂,以硬脂酸为偶联剂,采用粉末包衣法制备高白度电气石复合粉体,结果表明:当电气石质量分数为11%时,涂层白度为87.1%,负离子释放增量超过 800 cm^{-3} ;当电气石与包衣剂的质量比为2:1时,制备的电气石复合粉体粒径均匀,复合粉体白度为74.5%,相比于直接机械混合的电气石粉体的白度高23.5%。

Wang等^[21]制备了6种电气石改性沥青混凝土,在自制的空气净化器室内,使用废气分析仪模拟电气石改性沥青板对汽车尾气的净化效果,研究发现:电气石改性沥青混凝土对氮氧化物(NO_x)具有良好的净化效果,对汽车尾气的最大净化率可达93.1%,电气石掺入量的增加可以提升沥青混凝土对尾气的净化效果,电气石添加剂能明显改善沥青混凝土的高温、低温和耐水性能。

1.2.2 纺织

Huang等^[22]以纳米电气石粉体为原料,以水为溶剂,以表面活性剂为分散剂,采用砂磨工艺制备纳米电气石表面处理剂,研究表明:纳米电气石粉体分散体的最小平均粒径为44 nm;当添加的分散剂质量分数为30%时,处理后壁布负离子释放量达到 6500 cm^{-3} 。

Safak等^[23]制备了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和PET聚合物切片(含质量分数为3%的电气石粉末),并以上述2种聚合物溶液为原料制备了静电纺丝纳米纤维毡。电气石的加入,使聚乙烯的电导率增加了约6倍,达 $50 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$;使聚乙烯的负离子释放量增加了约7倍,达 7000 cm^{-3} 。

Zhang等^[24]选用电气石粉作为负离子添加剂,采用二浸二轧工艺对棉针织产品进行负离子功能性整理。研究发现:当电气石的质量分数为4%时,织物的负离子释放量最大,达 3500 cm^{-3} ;当电气石的

质量分数超过4%后,负离子释放量呈下降趋势;当浸渍温度升高时,织物的负离子释放量呈线性增加后再减少,当温度为50℃时负离子释放量最高可达 $8\,000\text{ cm}^{-3}$ 。

1.2.3 塑料

Hu等^[25]为了提高电气石与聚合物树脂基体的相容性和分散稳定性,使用Span-60对电气石粉体的表面进行有机改性,并通过活化指数和接触角考察了影响改性效果的因素。结果表明:改性电气石在聚丙烯中的分散性明显优于未改性的电气石,未改性的电气石负离子释放量为 320 cm^{-3} ,改性后的电气石释放负离子量提升至 770 cm^{-3} 。

Hu等^[26]采用含双键的乙烯基三乙氧基硅烷对电气石进行改性,制备得到可聚合的有机乙烯基硅氧基电气石(VST),然后与甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA)共聚,得到含电气石的功能共聚物p(VST-MMA-BA)。研究表明:在VST负载水平仅为2.5%的情况下,产品负离子释放量达到了 500 cm^{-3} 。

1.2.4 小结

电气石释放负离子在纺织、塑料、建筑和道路等行业的应用如图1所示。图1(a)、(b)分别为纺织行业的PET纤维毡和PET-电气石纤维毡的SEM图像,图1(c)为塑料行业的p(VST-MMA-BA)的SEM图像,图1(d)为建筑和道路行业的废气净化测试装置。

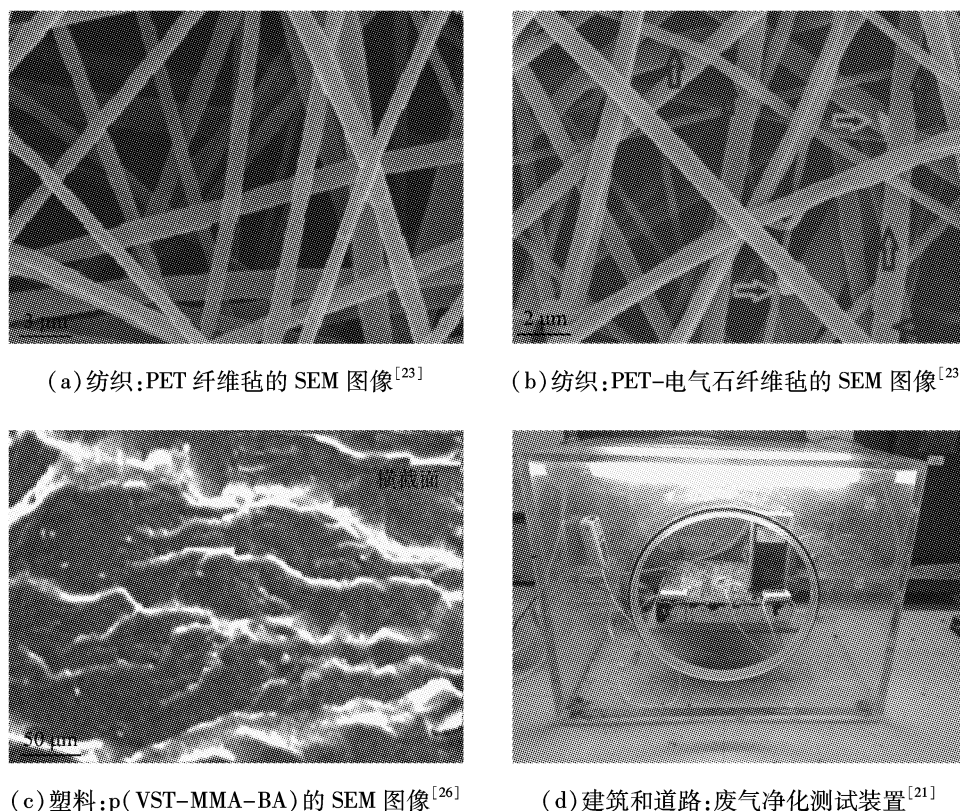


图1 电气石释放负离子在纺织、塑料、建筑和道路等行业的应用

Fig. 1 Tourmaline releases negative ions in textile, plastics, construction and road industries

有关电气石释放负离子的研究成果是相对较多的,研究重点主要集中于提升负离子释放量。在塑料行业,研究重点为对电气石的改性,改性电气石能更好地与聚合物相容并在聚合物中良好地分散。提升负离子释放量的途径主要有:减小电气石的粒径^[27-28],对电气石及其复合材料进行热处理^[29-30],复合二氧化铈等。一般通过采用球磨机、砂磨机^[31]等仪器研磨电气石以减小其粒径,但是需要考虑负离子释放量的提升所带来的收益是否大于减小粒径所带来的能量消耗,目前,相关研究还有待深入和扩展。

目前,不同的负离子检测仪测出的负离子释放量绝对值都有差异,而且学者们检测负离子释放量的

方式也不尽相同,有的是检测空间内材料的负离子量,有的是直接检测一定质量的粉体的负离子量,很难将不同的研究成果进行比较,因此将检测负离子的方法进行统一和标准化是当前面临的一个问题。

2 活化水领域

电气石具有自发极化和远红外辐射特性,自发极化使电气石表面产生的电场与远红外线协同作用使水中的氢键减弱甚至断裂,从而将水进行活化。

Liu 等^[19]通过分析水团簇的性能,探讨了电气石粉体活化水的机理。研究发现:电气石的极化电场可以提高水温,电气石的远红外辐射功能促进了水分子的共振,它们共同作用切断了氢键,提高了水的活性;在电气石粉的中位粒径 d_{50} 为 0.79 μm 、投加量为 20 g/L、处理时间为 10 min、处理温度为 17 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,活化水的表面张力为 72.19 mN/m,溶解氧为 9.57 mg/L,电导率为 0.53 $\mu\text{S}/\text{cm}$,水的核磁共振中 ^{17}O 的半峰宽从 1 485 Hz 减小到 533 Hz。

Yuan 等^[32]提出一种新型的高压脉冲放电 (HVPD) 预处理方法,提高了电气石活化水的性能。结果表明:HVPD 预处理后的电气石的远红外辐射和负离子释放性能明显增强;随着脉冲数的增加和粒径的减小,核磁共振线上 ^{17}O 半峰宽减小,表明水团簇尺寸减小,水的表面张力减小,电导率和溶解氧含量增加。

块状电气石活化水的效果一般,不适合在市场推广。采用电气石粉体活化后的水则难以维持活化状态,保存期短,同时,将活化水中的电气石粉体分离出来的技术尚不成熟,因此,目前市场上还未出现电气石活化水等相关产品。

3 远红外辐射领域

电气石特殊的晶体结构使其具有远红外辐射的能力。目前,提高电气石远红外辐射率的主要方法是复合金属化合物(主要是氧化铈)后再进行煅烧。

Zhu 等^[33]采用沉淀法在天然电气石粉体表面成功地生长出分散的纳米氧化铈 (CeO_2), CeO_2 (111) 纳米点比 CeO_2 纳米颗粒具有更多的化学吸附氧,有利于电气石因 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 而产生单位体积收缩,从而将电气石的远红外发射率从 86% 提高到 94%。

Guo 等^[34]以天然电气石、硝酸铈铵和五水合硝酸锆为原料,采用沉淀法制得 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ -电气石复合材料。当添加的 Ce 和 Zr 的质量分数分别为 7.14%、1.86%,在 800 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下煅烧 5 h,改性后的电气石复合材料的远红外发射率达到 98%。与 CeO_2 改性电气石相比,在 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ -电气石复合材料内部有更多的氧析出,导致晶胞体积进一步缩小,从而提高了远红外发射性能。

Gao 等^[35]提出一种根据尾矿化学成分确定陶瓷配方的分析方法,即将铁矿尾矿、碳酸钙、二氧化硅的质量比设为 6:1:1,在此基础上,添加质量分数分别为 3%、5%、7%、9%、11% 的铁电气石来提高铁尾矿陶瓷的远红外辐射性能。结果表明:当添加质量分数为 5% 的铁电气石时,铁尾矿陶瓷的远红外发射率达到最大值 92.5%。

Guo 等^[36]制备的沥青油烟降低率可达 83%;与电气石改性沥青相比,石墨烯-电气石复合改性沥青的温度敏感性、高温稳定性和抗老化性能分别提高了 87%、8%、58%;随着石墨烯含量的增加,石墨烯-电气石复合改性沥青的减排性能得到提高。

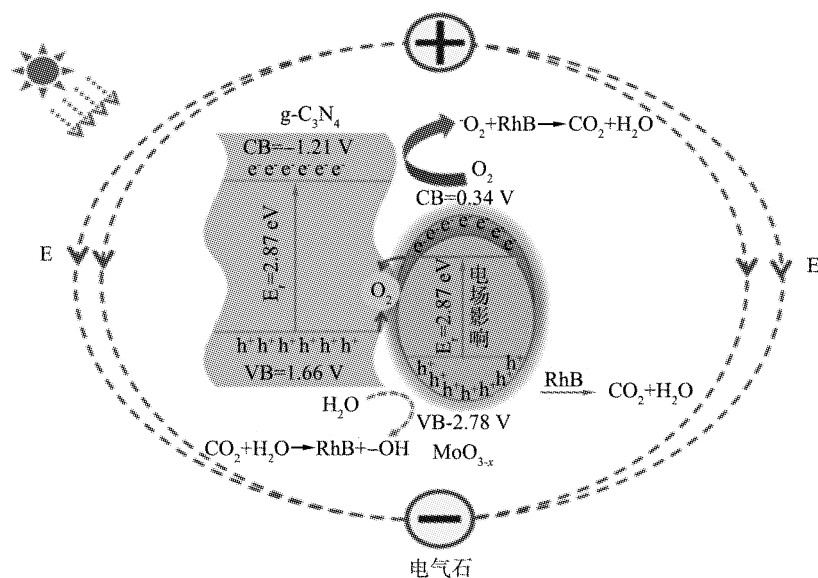
综上,提升电气石远红外辐射性能的关键在于与稀土元素尤其是 CeO_2 的复合,电气石复合氧化铈使得 Fe^{2+} 更多地被氧化成 Fe^{3+} ,导致晶胞体积收缩,从而提高了远红外发射率;而复合 CeO_2 和氧化锆可以进一步提升远红外发射率最高可达 98%。

4 催化领域

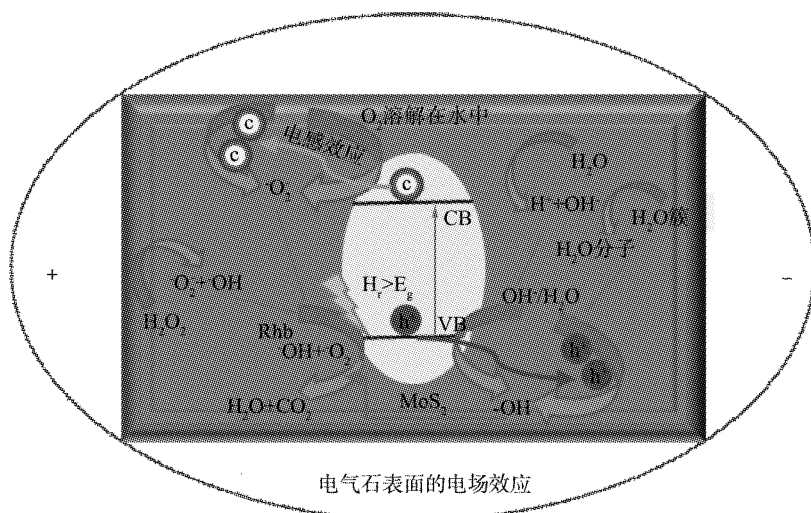
在电气石与催化剂复合时,电气石的自发极化特性产生的电场能够抑制电子和空穴的复合,从而提升了光催化作用^[37-39];同时,电气石与电催化剂复合后,微电场的作用也会提高电催化的效率。

4.1 光催化

电气石增强光催化作用原理图如图 2 所示。由图 2(a) 可见, Zheng 等^[40] 采用水热法合成一种新型的 $\text{MoO}_{3-x}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ -电气石三元光催化剂, 结果表明: $\text{MoO}_{3-x}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ -电气石对罗丹明 B (RhB) 的光降解速率显著提高; 在可见光照射 40 min 内, $\text{MoO}_{3-x}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ -电气石对罗丹明 B 的去除率接近 100%。由图 2(b) 可见, Hao 等^[41] 通过简单的微波水热法, 将具有 3~4 个原子层的二硫化钼 (MoS_2) 纳米片均匀地组装在电气石颗粒上, 制备得到 MoS_2 -电气石复合材料, 结果表明: 电气石的加入可显著增强光催化作用, 能够更好地降解罗丹明 B; 密度泛函理论计算结果说明 MoS_2 纳米片的厚度越薄, 禁带宽度越宽, d 能带中心的位移越大, 光催化活性越高。这项作为低成本、大批量生产出高质量、原子薄的由电气石支撑的二维材料提供了新的见解。



(a) $\text{MoO}_{3-x}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ -电气石三元光催化剂^[40]



(b) MoS_2 -电气石复合材料^[41]

图 2 电气石增强不同光催化材料原理图

Fig. 2 Schematic diagram of tourmaline enhanced different photocatalytic materials

Tzeng 等^[42] 研制合成了氮-黑电气石共修饰二氧化钛 (N-黑电气石- TiO_2) 光催化纳米复合材料。结果表明: 在可见光照射下, 复合材料能够高效地灭活致病性白色念珠菌; 黑电气石在 N- TiO_2 上产生的电场延长了光催化剂表面的电子-空穴对复合过程, 提高了 N-黑电气石- TiO_2 的光失活性能, 防止纳米

粒子聚集;在6 h内N-黑电气石-TiO₂能够获得丰富的羟基自由基和单线态氧,使得在第2个快速失活区域将白色念珠菌光催化失活。

4.2 电催化

Li等^[43]采用电沉积法在玻碳电极(GC)上制备铂(Pt)纳米颗粒与电气石偶联的复合电极。结果表明,尺寸为5 nm的Pt纳米颗粒沿电气石颗粒均匀组装,Pt-电气石催化剂比Pt修饰的GC电极具有更高的催化活性和催化稳定性;起始电位向负侧偏移0.15 V,电流密度显著提高。

Luo等^[44]采用核壳结构碳包覆电气石作为催化剂载体,有效利用电气石的自发极化诱导电场和远红外辐射进行甲酸电氧化(FAEO)反应,制得一种新型高效的FAEO催化剂即电气石修饰钯(Pd)复合催化剂。结果表明,当热处理温度为800℃、保温时间为2 h时,制备的复合催化剂具有最强的电场和远红外辐射,表现出最佳的FAEO活性,是无电气石催化剂的3.1倍,并且在FAEO反应中具有良好的二氧化碳耐受性。

4.3 小结

在催化领域,电气石主要是通过g-C₃N₄、MoS₂、TiO₂等光催化材料以及Pt-GC电极、Pd电极等电催化剂复合,利用电气石自发极化产生的电场作用使得光催化和电催化的效果得到提升,但是由于不同种类、不同粒径的电气石自发极化性能差别很大,产生的电场强度也相差甚远,因此与催化剂复合后的催化效果也很可能会随之改变,进一步研究不同的电气石对催化作用的影响很有必要。

5 生态环境领域

电气石对水中污泥活性具有促进作用,同时,电气石自发极化产生的电场对水中重金属离子和杂质具有吸附作用,二者的协同作用可用于污水处理和环境净化。电气石产生的负离子也可以用于减少沥青烟气排放、除尘和降尘,从而达到净化空气的目的。

Han等^[45]探讨了电气石对污泥活性及生物养分去除性能的短期和长期影响,添加量为1 g/L超细电气石颗粒的NH₄⁺-N去除率和NO₃⁻-N生成率分别提高到13.8、6.8 mg/L,而且电气石的短期和长期效果差异不显著。Li等^[46]以MnO₂-电气石复合改性为阴极材料,开发了沉积物微生物燃料电池(SMFCs),可在产生电能的同时降解受污染的河流沉积物和水中的有机物,SMFCs的功率密度为368.99 mW/m³,总有机碳(TOC)去除率达到55.7%,NH₄⁺-N去除率达到93.7%。

Liu等^[47]研究了类芬顿电气石-过氧化氢(H₂O₂)体系与好氧活性污泥联合处理对苯二甲酸(TA)废水;当电气石与H₂O₂浓度比为17.8、pH为4.44、温度为58℃、时间为90 min时,催化剂的降解性能为94.8%;好氧活性污泥处理12 h后,有机污染物(COD)去除率达90%。Zhu等^[48]针对传统类芬顿体系中Fe³⁺还原效率低的问题,研制的四氧化三铁(Fe₃O₄)-电气石催化剂在60 min后能去除(96.66 ± 0.01)%的磺胺噻唑(STZ)。

Xue等^[49]通过水热法制得电气石-氧化石墨烯(GO)复合纳米材料。当电气石与GO的质量比例为1:1、热力学温度为308 K时,测试其对废水中亚甲基蓝(MB)和汞(Hg(II))的去除效果,平衡时对MB和Hg(II)的吸附容量分别为454、294 mg/g;同时,电气石-GO经过6次循环后对MB和Hg(II)的去除表现出良好的重复使用性。

Wang等^[50]采用球磨法制备GO-电气石复合材料。结果表明,当球磨速度为200 r/min、球磨时间为2 h、GO的质量为电气石质量的0.5%时,GO-电气石复合材料的负离子释放性能比电气石高11.9%以上;GO-电气石复合材料的红外发射率和负离子释放率与能带隙显著相关;GO能够增强电气石环境性能的主要原因是石墨烯与电气石复合后,电气石的带隙减小。之后,Wang等^[51]还制备了GO-电气石复合材料以缓解沥青烟气排放,改善了施工环境,并使用了表面改性剂对复合材料进行改性,结果表明:3-氨丙基三乙氧基硅烷对电气石的表面改性效果优于六烷基三甲基溴化铵;在复合过程中,表面改性剂和GO对电气石的结构没有显著影响;当GO的质量分数为1.5%时,对沥青烟气吸附性能的提高幅度最大,为17.42%,沥青烟减排率达到41.11%。

目前,电气石对生态环境影响的研究主要集中于对污泥活性的促进、对污水中重金属离子和杂质的吸附,以及对空气中灰尘、烟气等污染物的沉降等,这些都可以有效地改善生态环境。

6 总结与展望

电气石材料由于环保性能好、储量丰富以及其独特的自发极化、释放负离子、远红外辐射等性能,已经广泛应用于负离子、活化水、远红外辐射、催化和生态环境等领域。

1) 电气石因自发极化而释放负离子特性广泛应用在建筑和道路、纺织和塑料等领域,目前研究主要为通过掺杂改性电气石、小粒径电气石以获得高负离子释放量的应用产品。

2) 电气石因自发极化产生的电场和远红外线的共同作用而使水中的氢键减弱甚至断裂,从而应用于活化水领域;电气石在远红外辐射领域的研究主要围绕复合氧化铈导致晶胞收缩,从而提升远红外发射率。

3) 电气石在催化领域的研究主要围绕电气石与 $g-C_3N_4$ 、 MoS_2 、 TiO_2 等光催化材料以及 Pt-GC 电极、Pd 电极等电催化剂复合,电气石产生的电场能够提升催化效果。

4) 电气石对污泥活性的促进、对污水中重金属离子和杂质的吸附,以及对空气中灰尘、烟气等污染物的沉降等作用,使生态环境得到有效地改善。

总之,电气石及其复合材料仍有巨大的开发空间,广泛的工业化生产和应用仍需要一定的时间进行大力推动;电气石释放负离子的机理仍需要进一步研究,通过明确其结构与性能之间的关系,能够更好地对电气石复合功能材料进行深入研究;将负离子性能的提升与工业化生产的经济效益相联系,同时,将负离子检测方法进行标准化,会进一步促进电气石生产的工业化。

参考文献(References):

- [1] 盖兴慧. 稀土复合对电气石释放负离子及红外辐射性能的影响研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.
- [2] HENRY D J, NOVAK M, HAWTHORNE F C, et al. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals[J]. *American Mineralogist*, 2015, 96(5/6): 895–913.
- [3] 刘权, 胡应模, 侯春燕, 等. 电气石类负离子释放材料的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(4): 9–11, 15.
- [4] ZHAO J J, ZHANG L, XU A G, et al. Curative effect of low load aerobic exercise in combination with inhalation of air negative oxygen ion on occupational patient with cotton pneumoconiosis[J]. *International Journal of Clinical and Experimental Medicine*, 2016, 9(10): 20085–20089.
- [5] MA M, SONG Q H, XU R M, et al. Treatment effect of the method of Tai Chi exercise in combination with inhalation of air negative oxygen ions on hyperlipidemia[J]. *International Journal of Clinical and Experimental Medicine*, 2014, 7(8): 2309–2313.
- [6] FLETCHER L A, GAUNT L F, BEGGS C B, et al. Bactericidal action of positive and negative ions in air[J]. *BMC Microbiology*, 2007, 7(1): 1–9.
- [7] CHEN C Y, YAO Y, YONG-WEI W U, et al. Preparation and antibacterial properties of negative ion coatings[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2007, 4(6): 171–172.
- [8] SHAVLOV A V, DZHUMANDZHI V A, YAKOVENKO A A. Charge of water droplets during evaporation and condensation[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2018, 123: 17–26.
- [9] 王薇. 空气负离子浓度分布特征及其与环境因子的关系[J]. *生态环境学报*, 2014, 23(6): 979–984.
- [10] HUANG X, WANG Y J, DI Y H. Experimental study of wool fiber on purification of indoor air[J]. *Textile Research Journal*, 2007, 77(12): 946–950.
- [11] 王淑娟, 王芳, 郭俊刚, 等. 森林空气负离子及其主要影响因子的研究进展[J]. *内蒙古农业大学学报(自然科学版)*, 2008, 29(1): 243–247.
- [12] 蒙晋佳, 张燕. 地面上的空气负离子主要来源于植物的尖端放电[J]. *环境科学与技术*, 2005, 28(1): 112–113, 120.
- [13] 展杰, 郝霄鹏, 刘宏, 等. 天然矿物功能晶体材料电气石的研究进展[J]. *功能材料*, 2006(4): 524–527.
- [14] 邵长春. 负氧离子发生器[J]. *生物医学工程学杂志*, 1984, 1(2): 46–48, 30.
- [15] 汤云晖. 电气石的表面吸附与电极反应研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2003.

- [16] LAMEIRAS F S, NUNES E H M, LEAL M J. Backgrounds for the industrial use of black tourmaline based on its crystal structure characteristics[J]. *Ferroelectrics*, 2008, 377(1): 107–119.
- [17] NAKAMURA T, KUBO T. Tourmaline group crystals reaction with water[J]. *Ferroelectrics*, 1992, 137(1): 13–31.
- [18] WANG X, HONG S, LIAN H, et al. Photocatalytic degradation of surface-coated tourmaline-titanium dioxide for self-cleaning of formaldehyde emitted from furniture[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126565.
- [19] LIU J, QIN Y H, YUAN S, et al. Investigation on the mechanism of water activated via tourmaline powder[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 332: 115854.
- [20] WANG P, XU W Q, WANG T L, et al. New technology of preparation of TiO_2 /tourmaline by dry coated method and its application in coating[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 1916(557/558/559): 1727–1737.
- [21] WANG C H, LI Y W, SUN X L, et al. Automobile exhaust-purifying performance of tourmaline-modified asphalt concrete[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2017, 29(6): 04017004.
- [22] HUANG G, CUI Z, ZHU P, et al. Modification of nano tourmaline surface treatment agent and its performance on negative ion release[J]. *Computers, Materials and Continua*, 2018, 57(1): 145–150.
- [23] SAFAK S, KARACA E. Production and characterization of poly (ethylene terephthalate) nanofibrous mat including tourmaline additive[J]. *Textile Research Journal*, 2016, 86(15): 1651–1658.
- [24] ZHANG J, DING H. Preparation and properties of negative ion functional cotton knitted fabric[J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2021, 16: 30–33.
- [25] HU Y, YANG X. The surface organic modification of tourmaline powder by Span-60 and its composite[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(19): 7540–7545.
- [26] HU Y, LI Y, LI M, et al. The preparation and characterization of tourmaline-containing functional copolymer p(VST/MMA/BA)[J]. *Journal of Spectroscopy*, 2018, 2018: 1–7.
- [27] HU Z, SUN C. An study on preparation and utilization of tourmaline from tailings of an iron-ore processing plant[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2016, 31: 153–161.
- [28] MIRA C, DIAZ-GARCIA P, MONTAVA-SEGÚ I, et al. Influence of the size of tourmaline particles applied on polyester fabric on the release of negative ions[J]. *Annals of the University of Oradea: Fascicle of Textiles, Leatherwork*, 2020, 21(2): 53–56.
- [29] MENG J, GUO T, SRINIVASAKANNAN C, et al. High temperature phase transition behavior of schorl particles modified with rare earth[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(7): 8910–8917.
- [30] WANG F, ZHANG X, LIANG J, et al. Phase transformation and microstructural evolution of black tourmaline mineral powders during heating and cooling processes[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(11): 13253–13258.
- [31] LUO Y, CHEN Q, WANG C, et al. Preparation and improved negative ion release of graphene/tourmaline composite[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(5): 055507.
- [32] YUAN S, QIN Y, LIU J, et al. Enhancement and mechanism of tourmaline on activating water by high-voltage pulsed discharge pre-treatment[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2021, 210: 201–209.
- [33] ZHU D, XU A, LIANG J. Effect of morphology of dispersed nano- CeO_2 on far infrared emission property of natural tourmaline[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, 11(11): 9594–9599.
- [34] GUO B, YANG L, LI W, et al. Preparation method of $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ /tourmaline nanocomposite with high far-infrared emissivity and its mechanism[J]. *Applied Physics A*, 2016, 122(2): 1–7.
- [35] GAO Z, LIANG J, ZHANG H, et al. Strengthening mechanism of far-infrared radiation of tourmaline in iron-tailing ceramics[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(18): 25214–25220.
- [36] GUO T, FU H, WANG C, et al. Road performance and emission reduction effect of graphene/tourmaline-composite-modified asphalt[J]. *Sustainability*, 2021, 13(16): 8932.
- [37] YANG X, YANG X, PENG Y, et al. Regulating the built-in electric field of BiOBr by a piezoelectric mineral tourmaline and the enhanced photocatalytic property[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(4): 1704–1714.
- [38] TZENG J H, WENG C H, YEN L T, et al. Inactivation of pathogens by visible light photocatalysis with nitrogen-doped TiO_2 and tourmaline-nitrogen co-doped TiO_2 [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 118979.
- [39] CHEN X F, JIAO C J. A photocatalytic mortar prepared by tourmaline and TiO_2 treated recycled aggregates and its air-purifying performance[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2022, 16: e01073.

- [40] ZHENG F, DONG F Q, LV Z Z, et al. A novel g-C₃N₄/tourmaline composites equipped with plasmonic MoO_{3-x} to boost photocatalytic activity[J]. Colloid and Interface Science Communications, 2021, 43: 100434.
- [41] HAO M, LI H, CUI L, et al. Higher photocatalytic removal of organic pollutants using pangolin-like composites made of 3–4 atomic layers of MoS₂ nanosheets deposited on tourmaline[J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 19(5): 3573–3582.
- [42] TZENG J H, WENG C H, CHANG C J, et al. N-Schörl TiO₂ nanocomposite for visible-light photocatalysis deactivation yeast exemplified by candida albicans[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435: 134294.
- [43] LI J H, FAN L Z, LIAO L B. Electrodeposition of platinum on tourmaline and application as an electrocatalyst for oxidation of methanol[J]. Ionics (Kiel), 2010, 16(1): 33–38.
- [44] LUO G, CHEN A, ZHU M, et al. Improving the electrocatalytic performance of Pd for formic acid electrooxidation by introducing tourmaline[J]. Electrochimica Acta, 2020, 360: 137023.
- [45] HAN Y H, QIU S, MA F, et al. Short-term and long-term effects of tourmaline on activated sludge viability and performance[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2017, 228(10): 1–9.
- [46] LI W, ZHU J, LOU Y, et al. MnO₂/tourmaline composites as efficient cathodic catalysts enhance bioelectroremediation of contaminated river sediment and shape biofilm microbiomes in sediment microbial fuel cells[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 278: 119331.
- [47] LIU W X, ZHANG L, YANG Q L, et al. Highly efficient treatment of terephthalic acid wastewater by fenton-like combined biodegradation[J]. Desalination and Water Treatment, 2020, 182: 243–252.
- [48] ZHU Y, QIU S, TANG W, et al. Sustainable Fe³⁺ reduction by Fe₃O₄@tourmaline in fenton-like system[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 437: 135480.
- [49] XUE G, LUO X, SRINIVASAKANNAN C, et al. Effective removal of organic dye and heavy metal from wastewater by tourmaline/graphene oxide composite nano material[J]. Materials Research Express, 2019, 6(11): 115618.
- [50] WANG C, CHEN Q, GUO T, et al. Environmental effects and enhancement mechanism of graphene/tourmaline composites[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 262: 121313.
- [51] WANG C, CHEN Q, GUO T, et al. Preparation and adsorption properties of nano-graphene oxide/tourmaline composites[J]. Nanotechnology Reviews, 2021, 10(1): 1812–1826.

(责任编辑:刘鲁宁)