

分类号：O632.6

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2210630144

题 目： 功能化玻璃纤维及其对水污染物的
富集-降解

Tittle: Functionalized Fiberglass and its
Enrichment-Degradation for Water Pollutants

学生姓名： 邓光宇

校内导师： 张荣莉（教授）

校外导师： 许升

专业学位类别： 材料与化工

研究方向（领域）： 功能高分子材料合成与应用

论文答辩日期：2024 年 05 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：邓光宇

日期：2024年 06月 01日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名： 邓光宇

指导教师签名： 张荣莉

日期：2024 年 06 月 01 日

日期：2024 年 06 月 01 日

功能化玻璃纤维及其对水污染物的富集-降解

摘 要

随着人类活动的影响和工业生产的发展,水污染问题日益突出。水污染中有机污染物含量虽不高但难以生物降解,能够沿着食物链传播,在动物体内聚集,对人类和动物危害巨大。如何高效率、低能耗处理水中的有机污染物是当前全世界面临的一个共同难题。本文从聚合物结构设计出发,将大分子自组装体的可调控性、分子印迹聚合物的分子识别性以及二氧化钛(TiO_2)的光催化降解特性结合,构筑集特异性分子富集与高效光催化降解于一体的多功能玻璃纤维,用于降解目标水污染物。研究了功能化玻璃纤维的构建过程及其对水环境中有机污染物富集-降解的影响因素。具体研究内容分为以下两个部分:

(1) 基于光敏性双亲性无规聚合物的功能化玻璃纤维及其对水污染物的富集-降解

利用自由基聚合反应制备光敏性双亲性无规聚合物($\text{poly}(\text{AA}-r\text{-VMc}-r\text{-EHA})$, PAVE);通过亲疏水作用与静电作用,诱导聚合物 PAVE 与对硝基苯酚(PNP,模板分子)在水溶液中共组装形成对硝基苯酚@聚合物复合纳米粒子($\text{PNP}@PAVE$ NPs);以 $\text{PNP}@PAVE$ NPs 和 TiO_2 NPs 为组装单元,利用分步沉积法制备高选择性 TiO_2 功能化玻璃纤维布($\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$)用于光催化降解 PNP。结果表明: $\text{PNP}@PAVE_{28}$ NPs 为球形形貌,粒径约 60 nm;在最佳条件下制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 紫外辐射 4 h 对 PNP 的去除率最高达 98.7%,对 PNP 降解具有良好的选择性,在循环使用 6 次后对 PNP 的降解保持率为 92.67%。

(2) 基于粘附性光敏性双亲性无规聚合物的功能化玻璃纤维及

其对水污染物的富集-降解

利用自由基聚合反应制备粘附性光敏性双亲性无规聚合物 (poly(AA-*r*-VMc-*r*-DOMA), PAVD); 通过亲疏水作用与静电作用, 诱导聚合物 PAVD、PNP 以及 TiO_2 在水溶液中共组装形成对硝基苯酚@二氧化钛/聚合物复合纳米粒子 (PNP@ TiO_2 /PAVD NPs); 将其沉积到玻璃纤维布表面, 制备高选择性 TiO_2 功能化玻璃纤维布 (TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC), 用于光催化降解 PNP。结果表明: PNP@ TiO_2 /PAVD₄₃ NPs 为不规则球形形貌, 粒径约 50 nm; 最佳条件下制备的 TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC 紫外辐射 4 h 对 PNP 的去除率最高达 97.57%, 对 PNP 降解具有良好的选择性, 在循环使用 11 次的情况下降解 PNP 的保持率为 91.30%。

关键词: 分子印迹聚合物, TiO_2 , 自组装, 玻璃纤维, 富集-降解, 对硝基苯酚

FUNCTIONALIZED FIBERGLASS AND ITS ENRICHMENT-DEGRADATION FOR WATER POLLUTANTS

ABSTRACT

With the increasing impact of human activities and the development of industrial production, water pollution has become increasingly prominent. Although the concentration of organic pollutants in water pollution is not high, they are difficult to be biodegraded, which can propagate along the food chain, accumulate in animal bodies, and pose significant hazards to humans and animals. Therefore, the efficient and low-energy treatment of organic pollutants in water is a common challenge. In this paper, a multifunctional fiberglass is fabricated, through combining the controllability of macromolecular self-assembly, the molecular recognition of molecularly imprinted polymers, and the photocatalytic degradation characteristics of titanium dioxide (TiO_2) from the perspective of polymer structure design. The fabrication process of functionalized fiberglass and its influencing factors on the enrichment and degradation of organic pollutants in the water environment are investigated. The specific research content is divided into the following two parts:

(1) Functionalized fiberglass based on photosensitive amphiphilic random copolymers and their enrichment-degradation of water pollutants.

Photosensitive amphiphilic random copolymer (poly(AA-*r*-VMc-*r*-EHA), PAVE) was prepared via radical polymerization. Through hydrophilic-hydrophobic interactions and electrostatic interactions, PAVE copolymer and p-nitrophenol (PNP, template molecule) self-assembled

into p-nitrophenol@polymer composite nanoparticles (PNP@PAVE NPs) in aqueous solution. Subsequently, the PNP@PAVE NPs and TiO₂ NPs were used as assembly units for fabricating highly selective TiO₂-functionalized fiberglass cloth (TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC) via a stepwise deposition method. The results indicated that PNP@PAVE₂₈ NPs exhibit a spherical morphology with a diameter of approximately 60 nm. Under optimal conditions, the removal rate of TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC for PNP was 98.7%. In addition, TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC exhibited excellent selectivity for PNP degradation. After 6 cycles of reuse, the degradation retention rate for PNP remains at 92.67%.

(2) Functionalized glass fibers based on adhesive photosensitive amphiphilic random copolymers and their enrichment-degradation of water pollutants.

Adhesive, photosensitive and amphiphilic random copolymer (poly(AA-*r*-VMc-*r*-DOMA), PAVD) was prepared via radical polymerization. Through hydrophilic-hydrophobic interactions and electrostatic interactions, the PAVD copolymer, PNP, and TiO₂ self-assembled into p-nitrophenol@titanium dioxide/copolymer nanoparticles (PNP@TiO₂/PAVD NPs) in aqueous solution. Subsequently, the PNP@TiO₂/PAVD NPs were deposited onto the surface of fiberglass cloth to fabricate a highly selective TiO₂-functionalized fiberglass cloth (TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC). The results indicated that PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs exhibit an irregular spherical morphology with a particle size of approximately 50 nm. Under optimal conditions, the removal rate of TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC for PNP was 97.57%. In addition, TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC exhibited excellent selectivity for PNP degradation. After 11 cycles of reuse, the degradation retention rate for PNP remains at 91.30%.

Author: Guangyu Deng (Material and Chemical Engineering)

Supervised by: Rongli Zhang

KEY WORDS: molecularly imprinted polymers, TiO₂, self-assembly, fiberglass, enrichment-degradation, p-nitrophenol

目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言	1
1.2 有机污染物的处理方法	1
1.2.1 生物处理法	1
1.2.2 物理法	1
1.2.3 化学法	2
1.3 TiO_2 光催化降解有机污染物	3
1.3.1 TiO_2 光催化降解机理	3
1.3.2 TiO_2 选择性光催化降解研究进展	4
1.3.3 分子印迹技术	5
1.3.4 分子印迹 TiO_2 的研究进展	6
1.4 玻璃纤维布在 TiO_2 光催化降解有机污染物中的应用	12
1.5 立题依据及研究内容	14
1.5.1 立题依据	14
1.5.2 研究内容	14
1.6 创新点	15
第 2 章 基于 PAVE 的功能化玻璃纤维及其对水污染物的富集-降解	17
2.1 引言	17
2.2 实验部分	18
2.2.1 实验原料及试剂	18
2.2.2 实验仪器及设备	19
2.2.3 双亲性无规聚合物 PAVE 的合成及表征	19
2.2.4 PNP@PAVE NPs 的制备及表征	20
2.2.5 TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC 的制备及表征	21
2.2.6 基于 PAVE 制备的 TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC 性能表征	22
2.3 结果与讨论	23
2.3.1 双亲性无规聚合物 PAVE 的结构表征	23

2.3.2 PNP@PAVE NPs 的制备及表征	25
2.3.3 TiO ₂ /PNP-MIP NPs/FGC 的制备及表征	27
2.3.4 基于 PAVE 制备的 TiO ₂ /PNP-MIP NPs/FGC 性能表征	29
2.4 本章小结	39
第 3 章 基于 PAVD 的功能化玻璃纤维及其对水污染物的富集-降解	40
3.1 引言	40
3.2 实验部分	41
3.2.1 实验原料及试剂	41
3.2.2 实验仪器及设备	42
3.2.3 双亲性无规聚合物 PAVD 的合成及表征	42
3.2.4 PNP@TiO ₂ /PAVD NPs 的制备及表征	43
3.2.5 TiO ₂ /PNP-MIP NPs/FGC 的制备及表征	43
3.2.6 基于 PAVD 制备的 TiO ₂ /PNP-MIP NPs/FGC 性能表征	44
3.3 结果与讨论	45
3.3.1 双亲性无规聚合物 PAVD 的结构表征	45
3.3.2 PNP@TiO ₂ /PAVD NPs 的制备及表征	46
3.3.3 TiO ₂ /PNP-MIP NPs/FGC 的制备及表征	49
3.3.4 基于 PAVD 制备的 TiO ₂ /PNP-MIP NPs/FGC 性能表征	51
3.4 本章小结	60
第 4 章 结论与展望	61
4.1 主要结论	61
4.2 展望	61
参考文献	63
攻读学位期间发表的学术论文、专利及获奖	76
致 谢	77

第 1 章 绪论

1.1 引言

随着城市化和工业化的快速发展，水污染问题日益突出。大量工业废水未达到标准排放，生活废水未经处理直接排放，农村地区过度使用农用化学物质等，通过河流集聚这些污染物质并持续恶化了水环境质量，从而对生态平衡造成破坏，对生态系统产生深远影响。水污染中有机污染物含量虽然不高但难以生物降解，使水体质量恶化，直接危害水生生物生存，诱导生物基因组发生不可逆转的变化，并且能够沿食物链传递，最终对人类和动物的健康造成巨大危害。有机污染物会对人体的呼吸道、眼睛和皮肤造成刺激，严重时可引发人体心血管疾病、神经性疾病、生殖系统疾病，甚至具有致癌、致突变和致畸形风险^[1-3]。因此，如何有效处理水中的有机污染物是当前全世界面临的一个共同难题。

1.2 有机污染物的处理方法

水体中有机污染物主要来自于工业废物、石油化工、采矿、印染、医药、农药和化肥等^[4-6]。水体中有机污染物的处理方法主要有：生物处理法、物理法、化学法等^[7-9]。

1.2.1 生物处理法

生物处理法是通过微生物的代谢作用将有机污染物降解的过程，可分为好氧生物处理法和厌氧生物处理法^[10]。其中，好氧生物处理法对染料脱色具有一定的优势，但是产生的大量生物污泥对生态环境造成二次污染；而厌氧生物处理法处理废水是一个缓慢的过程，厌氧池占地面积大适用于处理高浓度的有机污染物^[7]。整体来说生物处理法脱色方便，可降低化学需氧量（COD），可生产沼气，可处理不溶于水的污染物且具有可持续性，但不足之处在于处理周期长，微生物生存需要稳定的条件，难以处理具有生物毒性的有机污染物，因此该方法的应用范围有限^[8-14]。

1.2.2 物理法

物理法是通过物理作用（例如重力、静电作用和范德华力）来去除污染物的

过程。一般来说,物理法不会导致目标物质化学结构的变化,主要包括絮凝沉淀、膜分离法、吸附法等^[15-16]。絮凝沉淀法是通过添加絮凝剂中和胶体悬浮液的电荷来破坏胶体悬浮液的稳定性,从而导致较小颗粒的聚集成更大的颗粒发生沉淀^[17-19]。絮凝沉淀法易于操作、成本低、能够有效去除高浓度的有机污染物,但需要调节 pH 克服胶体颗粒间的排斥力,产生的污泥无疑会增加经济成本^[20]。膜分离法是利用半透膜分离有机污染物,当有机污染物废水经过半透膜时,大于半透膜孔径的污染物无法穿过半透膜^[21-22]。膜分离法由于其操作简单,效率高,无有害副产物、可回收化学品并实现水的再利用受到广泛关注^[23-25]。但由于废水中存在的颗粒和胶体沉积容易引起膜的结垢和氧化,进而导致膜的选择性、渗透性和使用寿命下降且膜维护的成本较高^[26-29]。吸附法是通过分子间作用力(范德华力、氢键或亲疏水相互作用)将有机污染物粘附在吸附剂表面或吸附剂内部^[30],达到去除污染物的目的。吸附剂可循环使用,但再生过程复杂,再利用性能低^[31-35]。吸附法成本低,对环境无害,多用于给水处理中,可以有效去除有机污染物,但其选择性较差,有些无毒害物质也会同时被吸附,从而导致吸附效率降低^[20,36-38]。

1.2.3 化学法

化学法是一种通过添加化学物质或通过化学反应来实现污染物去除或转化的处理方法,可以迅速氧化并完全降解有机污染物^[39]。化学法可用于处理工业废水中微生物无法去除的具有生物毒性的污染物^[7]。化学法主要有电化学法、Fenton 氧化法、臭氧氧化法、光催化氧化法。

电化学法是在直流电场作用下,通过电极反应直接或间接氧化降解有机污染物^[40-42]。电化学法不产生二次污染,处理效率高、反应条件温和、可控性好,目前已经广泛应用在化工、有机农药和生物制药废水治理中^[43-44]。但其电流效率较低、能耗大,在提倡绿色环保的背景下,其发展严重受限^[45]。Fenton 氧化法是利用 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的链式反应形成的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 氧化多种有害和难处理的有机污染物^[46]。但传统 Fenton 氧化法对 Fe^{2+} 过于依赖,且 pH 范围较窄和产生大量铁污泥会造成二次污染等缺点,因此对非均相 Fenton 氧化法进行了广泛的研究^[47-48]。对非均相 Fenton 氧化法的研究大多停留在实验室规模,非均相 Fenton 催化剂合成条件相对苛刻、合成路线复杂、合成成本高等诸多缺点限制了非均相 Fenton 氧化法的产业化推广^[49-51]。臭氧氧化法是利用强氧化剂臭氧 (O_3) 形成的

•OH 氧化水体中的大部分有机和无机物质^[5,52]。臭氧因其氧化能力强在脱色、除臭、消毒、降低化学需氧量（COD）以及去除微污染物方面均有很好的效果^[53]。臭氧化法具有氧化速率快、条件温和、无二次污染等优点，但也存在着臭氧利用率低、运行成本高、选择性差等缺点限制了臭氧的广泛使用^[54-56]。

光催化氧化法是在紫外光照射下，光催化剂生成含氧自由基，含氧自由基与有机污染物反应可生成对环境无毒害的小分子。光催化氧化技术作为一种高效、低成本、全绿色的高级氧化技术，被认为是近年来处理含有机污染物废水最有效、最具发展前景的技术之一^[57-60]。到目前为止，许多半导体光催化剂，包括 TiO_2 、 WO_3 、 SnO_2 、 CdS 、 ZnO 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 等，已广泛应用于光降解过程中^[60]。与其他催化剂相比， TiO_2 因其优异的光催化活性、相对较低的毒性、热稳定性和化学稳定性、低成本和使用方便等特点而受到广泛关注^[61-62]。

1.3 TiO_2 光催化降解有机污染物

1.3.1 TiO_2 光催化降解机理

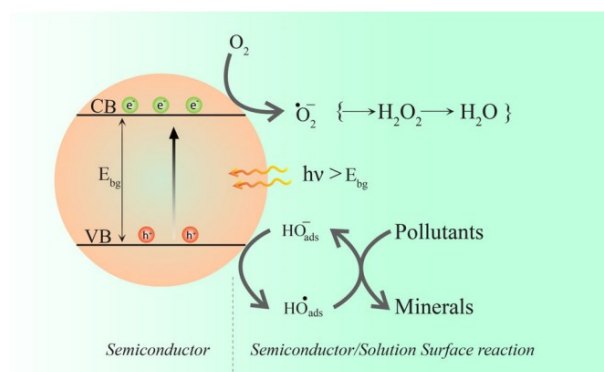


图 1-1 TiO_2 光催化降解反应的机理示意图^[63]。

Fig. 1-1 Schematic illustration of TiO_2 photocatalytic degradation reaction^[63].

TiO_2 光催化降解反应的机理如图 1-1 所示。 TiO_2 光催化是基于其对 UV/Vis 光的吸收，从而产生光生载体。当 TiO_2 吸收的 UV/Vis 辐射能量大于或等于其带隙宽度时，价带上的电子 (e^-) 吸收能量后被激发跃迁到导带上，价带上则生成等量的空穴 (h^+)，生成电子-空穴对 (e^-h^+) 这些 e^-h^+ 可以形成含氧自由基，如 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{HOO}^\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ ，含氧自由基可将大多数有机物转化为 CO_2 、 H_2O 和其他无机物^[64-68]。尽管光降解有机污染物中有许多优点，但 TiO_2 的一个严重缺点是由于其光降解原理导致的低选择性^[58,60,66,69]。然而，在实际的废水中，高毒性和不可生物降解的有机污染物与其他低毒的可生物降解有机污染物共存。通常，前者

以低浓度存在,而后者则以高浓度存在。 TiO_2 在处理该类废水时,首先去除高浓度低毒性的有机污染物,而低浓度高毒性的有机污染物往往得不到有效降解,导致废水处理难度大、成本高^[57,58,61,69]。因此,提高 TiO_2 的选择性,以获得对目标污染物的高效选择性降解具有重要意义。

1.3.2 TiO_2 选择性光催化降解研究进展

为了提高 TiO_2 光催化降解的选择性,研究人员通过控制 TiO_2 表面电荷、官能团修饰 TiO_2 表面以及改变 TiO_2 的结晶度等方式对 TiO_2 进行改性,用于降解目标污染物。

(1) 控制 TiO_2 表面电荷

通过改变 TiO_2 的表面电荷,控制 TiO_2 优先吸附具有相反电荷的目标污染物。Robert^[70]等人研究了 TiO_2 分散液的 pH 值和浓度对二元混合物(苯甲酰胺和对羟基苯甲酸)选择性降解的影响。结果表明,通过适当调节这两个参数,可以提高 TiO_2 的选择性光降解能力。在酸性条件下, TiO_2 表面带正电,有利于吸附带负电荷的对羟基苯甲酸;相反,在碱性条件下, TiO_2 表面带负电,有利于吸附带正电荷的苯甲酰胺。Miyayama^[71]等人通过将带正电荷的季铵盐基引入到二氧化硅包覆的 TiO_2 颗粒($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$)表面。结果表明,与未表面改性 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 相比, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 表面的季铵盐基官能团与甲苯磺酸之间发生的静电作用,导致表面改性的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 对甲苯磺酸降解效率更高。但通过此方法不能提高 TiO_2 对中性有机污染物的光催化降解选择性。

(2) 官能团修饰 TiO_2 表面

官能团修饰 TiO_2 表面是指通过将功能基团接枝到 TiO_2 表面,优先吸附与 TiO_2 表面有氢键或疏水作用的目标污染物。Inumaru^[72]等人将正辛基接枝到 TiO_2 表面(C8-TiO_2),研究了其在水中降解内分泌干扰物 4-壬基苯酚的光催化活性。结果表明,与未改性的 TiO_2 相比,在高浓度苯酚存在下, C8-TiO_2 对 4-壬基苯酚具有较高的催化选择性。 C8-TiO_2 的选择性归因于疏水分子 4-壬基苯酚被选择性吸附到 C8-TiO_2 的疏水空间中。但通过此方法制备的 TiO_2 稳定性差,寿命短。

(3) 调控表面缺陷

调控表面缺陷是通过调控 TiO_2 表面缺陷增加氧空位、增强分子氧吸附能力和载流子分离转移能力,提高 TiO_2 的选择性与氧化活性。Chen^[73]等人利用微波

辅助离子液体溶剂热法和真空活化工艺制备空心结构 Ti^{3+} 掺杂 TiO_2 。结果表明，与未掺杂 TiO_2 和其他纳米结构 TiO_2 相比，空心结构 Ti^{3+} 掺杂 TiO_2 由于其较强的可见光吸收能力、高效的分子氧吸附能力和较高的电荷分离效率，对苯甲醇选择性氧化的光催化活性提高了 4.6 倍。但是，通过调控表面缺陷制备的 TiO_2 对选择性的改善有限，且制备过程复杂。

以上几种方法可有效提高 TiO_2 的光降解选择性^[60,74]，但这些方法对 TiO_2 选择性的提高是非常有限的。分子印迹技术是可以产生具有目标分子形状、大小和结构的定制识别空腔，这为解决 TiO_2 光催化降解目标污染物的选择性问题的提供了机会^[74-75]。

1.3.3 分子印迹技术

分子印迹技术（MIT）是在模拟生物体中抗原与抗体相互作用的基础上发展起来的一种分子识别技术^[76]。由于所制备的分子印迹聚合物（MIPs）具有在形状、大小和官能团上与模板分子互补的定制结合位点，具有结构可预测性、识别特异性、实用通用性三大独特特征^[77-78]，因其物理稳定性高、制备简单、化学稳定性强、成本低等优点，在纯化分离、催化降解、化学传感、人工抗体、药物输送等领域受到广泛关注^[79-81]。

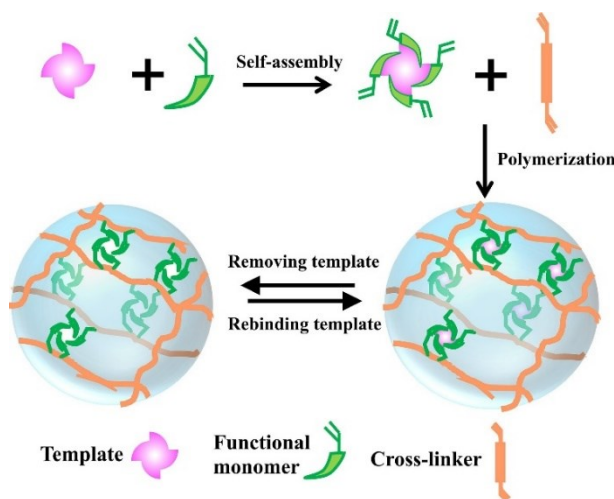


图 1-2 分子印迹聚合物的制备示意图^[80]。

Fig. 1-2 Schematic diagram of preparation of molecularly imprinted polymer^[80].

分子印迹聚合物的制备过程如图 1-2 所示：首先将模板分子与功能单体通过共价键或非共价键结合，然后在交联剂存在下聚合，最后将模板分子从聚合物中去除，形成与模板分子在大小、形状和结构上互补的特异性结合位点或空腔，从

而得到 MIPs 用于识别目标分子（模板分子）^[82-86]。

1.3.4 分子印迹 TiO_2 的研究进展

分子印迹 TiO_2 根据印迹聚合物不同可以分为无机分子印迹 TiO_2 和有机分子印迹 TiO_2 等^[87-88]。与光催化剂 TiO_2 相比，无机分子印迹 TiO_2 和有机分子印迹 TiO_2 均具有显著的选择性吸附-光催化降解协同作用，这得益于对分子印迹的特异性识别，以及光催化降解作用的增强^[89-92]。

(1) 无机分子印迹 TiO_2

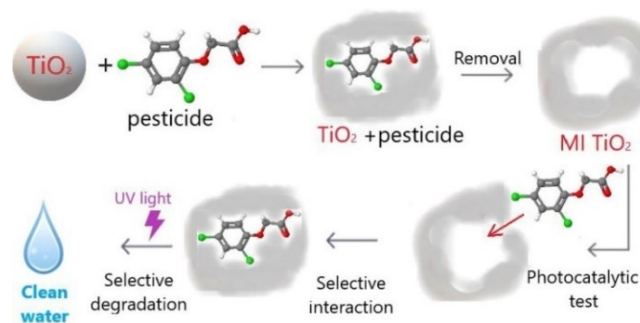


图 1-3 溶胶-凝胶法制备分子印迹 TiO_2 示意图^[57]。

Fig. 1-3 Schematic diagram of molecularly imprinted TiO_2 prepared by sol-gel method^[57].

无机分子印迹 TiO_2 以无机分子印迹聚合物为基质制备的分子印迹 TiO_2 。Fiorenza^[57]等人以钛酸四丁酯 ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) 为钛源，以两种农药 2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D) 和吡虫啉 (Imid) 为模板分子，在不添加任何基质的情况下，通过溶胶-凝胶法制备两种分子印迹型 TiO_2 (TiO_2 MI/2,4-D、 TiO_2 MI/Imid) 制备示意图，如图 1-3 所示。结果表明，与非分子印迹 TiO_2 相比， TiO_2 MI/2,4-D 可显著提高对 2,4-D 农药的降解率 (47%)； TiO_2 MI/2,4-D 在 2,4-D 与 Imid 混合农药中，对 2,4-D 农药的降解具有一定的选择性。

Wu^[74]等人以钛酸四丁酯 ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) 为前驱体，以 2-硝基苯酚 (ONP) 和 4-硝基苯酚 (PNP) 为模板分子（目标污染物），利用简单的乙醇-水溶剂热法制备了表面分子印迹 N-F 共掺杂 TiO_2 (MIP-NFTs)，如图 1-4 所示。与非印迹 N-F 共掺杂 TiO_2 的纳米复合材料 (NIP-NFTs) 相比，MIP-NFTs 对目标污染物具有较高的吸附性、良好的选择性和降解能力。ONP 和 PNP 对相应 MIP-NFT 的吸附量分别约为 NIP-NFTs 的 1.78 倍和 2.21 倍。它们对目标污染物表现出更高的吸附能力和选择性，这可能归因于更大的表面积和形成的表面印迹空腔。

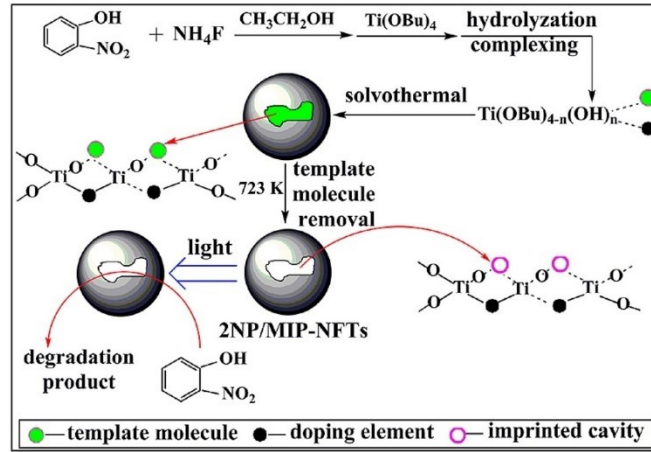


图 1-4 分子印迹 N-F 共掺杂 TiO_2 的制备示意图^[74]。

Fig. 1-4 Schematic diagram of preparation of molecularly imprinted N-F co-doped TiO_2 ^[74].

Qi^[75]等人以 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 Pr^{3+} 源, 钛酸四丁酯 ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) 为钛源, 2-叔丁基-4,6-二硝基苯酚 (DNBP) 为模板分子和微观结构导向剂, 采用简单的一锅溶剂热法制备了新型 Pr 掺杂分子印迹 TiO_2 介晶 (Pr-MIP-TMCs), 如图 1-5 所示。结果表明, 与原始 TMCs 相比, MIP-TMCs 和 Pr-MIP-TMCs 在含有结构类似物的混合溶液中表现出对 DNBP 的分子识别能力和较高的吸附能力。同时, Pr-MIP-TMCs 比 MIP-TMCs 表现出更高的光催化活性, 这是由于 DNBP 与印迹空腔之间具有良好的亲和力, 有更多的吸附位点, TiO_2 介晶的晶粒尺寸减小, 比表面积增加, 最佳 Pr 掺杂抑制了光生载体的重组。

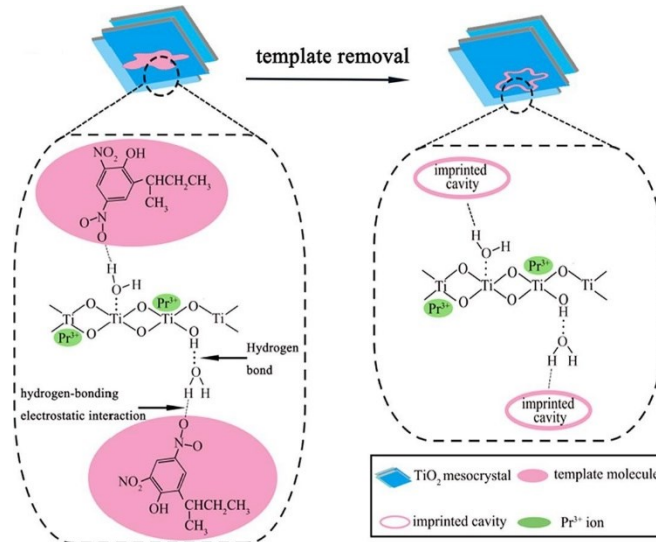


图 1-5 Pr 掺杂分子印迹 TiO_2 介晶的制备示意图^[75]。

Fig. 1-5 Schematic diagram of preparation of Pr-doped molecular imprinted TiO_2 mesocrystals^[75].

Zhang^[93]等人以氮化钛 (TiN) 为前驱体, 利用水热合成和煅烧构建分子印迹

高暴露 (111) TiO_2 表面 ((MI) TiO_2 , (111) NRs) 用于优先光催化氧化邻苯二甲酸二甲酯 (DMP), 如图 1-6 所示。结果表明 DMP 在 10 倍天然有机物质浓度共存体系中, 分子印迹(MI) TiO_2 , (111) NRs 对 DMP 的降解率为 81.4%; 而在相同体系中, 无分子印迹(NI) TiO_2 , (111) NRs 对 DMP 的降解率仅为 58.3%。实验结果表明分子印迹 (MI) TiO_2 , (111) NRs 能够特异性识别模板并加速其降解率, 同时抑制共存物质的氧化。原位 ATR-FTIR 吸附实验表明, MI 位点的构建显著提高了 MI TiO_2 , (111) NRs 对目标污染物的吸附能力和选择性及高效光电催化氧化性能。

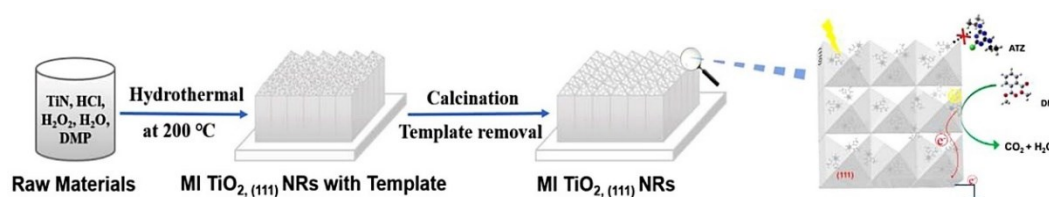


图 1-6 MI TiO_2 , (111) NRs 的制备示意图^[93]。

Fig. 1-6 Schematic diagram of the preparation of TiO_2 , (111) NRs^[93].

以上几位研究人员通过水热法或溶胶-凝胶法制备无机分子印迹 TiO_2 , 提高 TiO_2 的选择性降解能力。然而, 无机分子印迹 TiO_2 的印迹位点不仅少而且存在大量非特异性印迹位点, TiO_2 与目标分子之间的 Lewis 酸碱相互作用较弱, 降低了选择性和光降解效率^[64,93-94]。为了解决这一问题, 一些研究将重点放在了有机分子印迹 TiO_2 的开发上^[57,74,95]。

(2) 有机分子印迹 TiO_2

有机分子印迹 TiO_2 以有机分子印迹聚合物为基质制备的分子印迹 TiO_2 。Zheng^[58]等人以环丙沙星 (CIP) 为模板分子, 甲基丙烯酸 (MAA) 为功能单体, 三甲基丙烯酸三甲基丙醇酯 (TRIM) 为交联剂, 偶氮异丁腈 (AIBN) 为引发剂合成分子印迹聚合物 (MIPs), 并将负载 TiO_2 的碳纳米片 (CT) 包埋在 MIPs 中, 形成分子印迹 CT (CT-MI), 如图 1-7 所示。结果表明, 印迹层的特异性识别、强的碳吸附和导电性以及增强的光催化作用。与竞争污染物磺胺甲恶唑 (SMZ) 相比, CT-MI 对 CIP 的吸附选择性系数为 7.2, 光催化选择性系数为 3.2。CT-MI 对 CIP 的去除具有良好的选择性识别和强的吸附-光催化协同作用。证实了分子印迹、碳纳米片和分散良好的光催化剂 TiO_2 的结合在多种混合体系中对高毒性污染物的特异性识别和选择性降解方面具有广阔的应用前景^[96]。

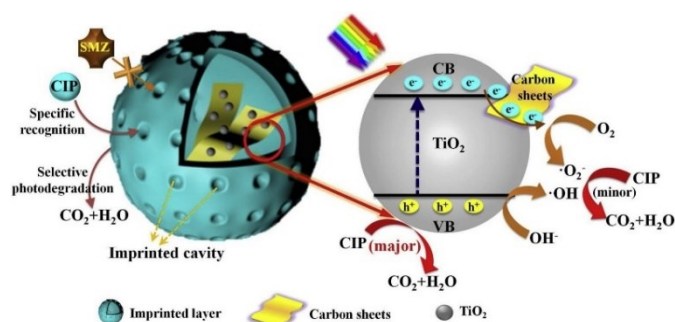


图 1-7 分子印迹 CT 的制备示意图^[58]。

Fig. 1-7 Schematic of the preparation of molecularly imprinted CT^[58].

Shahnazi^[97]等人以除草剂二甲戊乐灵 (PM) 为模板分子, 邻苯二胺 (OPDA) 为功能单体和碳纳米点的前驱体, 制备纳米复合材料-分子印迹聚合物层包覆在 TiO₂/碳纳米点上 (TiO₂/CNDs/MIP), 如图 1-8 所示。研究了 TiO₂/CNDs/MIP 和 (非分子印迹聚合物层包覆在 TiO₂/碳纳米点上)TiO₂/CNDs/NIP 的光催化活性、吸附能力和吸附选择性。结果表明, TiO₂/CNDs/MIP 纳米复合材料在 30 min 内具有 86.1 mg/g 的高吸附容量。并且由于 MIP 表面的印迹空腔和特异性识别位点, 与其他结构类似物相比, TiO₂/CNDs/MIP 纳米复合材料对 PM 具有优异的选择性。此外, 与 TiO₂、TiO₂/CNDs 和 TiO₂/CNDs/NIP 相比, TiO₂/CNDs/MIP 纳米复合材料对模板分子的吸附能力更强, 在可见光下的带隙能更窄, 因此 PM 的光降解效率更高 (约 95%)。

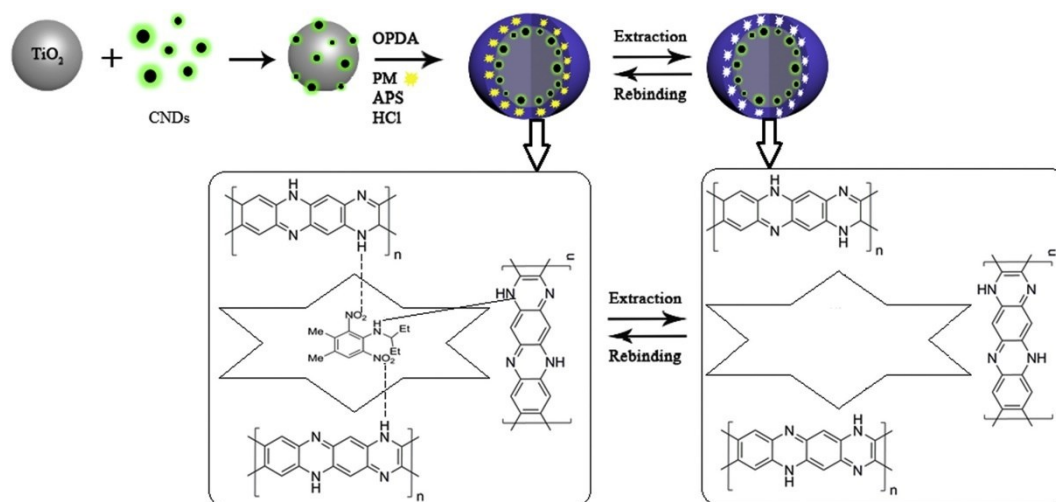


图 1-8 TiO₂/CNDs/MIP 纳米复合材料的制备示意图^[97]。

Fig. 1-8 Schematic diagram of the preparation of TiO₂/CNDs/MIP nanocomposites^[97].

Sun^[98]等人以木质素磺酸钠 (SL) 为功能单体, 成功制备了一种具有高吸附选择性亚甲基蓝 (MB) 的新型氨基功能化 TiO₂ 表面分子印迹聚合物 (ATMIP),

其制备示意图,如图 1-9 所示。研究了 ATMIP 和氨基功能化 TiO_2 表面非分子印迹聚合物 (ATNIP) 对废水中 MB 的吸附效率、吸附选择性和光降解能力。结果表明, ATMIP 在 2 h 内的光降解效率可达 93.9%, 循环 4 次后对 MB 的吸附效率和降解效率分别为 66.79% 和 77.98%。结果表明, ATMIP 可以实现 MB 在复杂染料废水中良好的吸附选择性和 MB 的快速吸附去除。同时, ATMIP 对 MB 的光降解效率优于 ATNIP, 这归因于 ATMIP 表面的印迹识别位点。

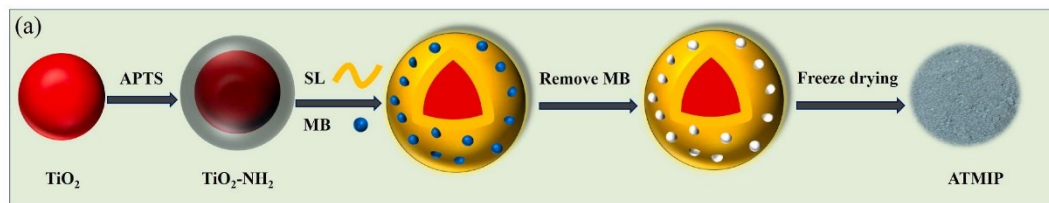


图 1-9 ATMIP 的制备示意图^[98]。

Fig. 1-9 Schematic of the preparation of ATMIP^[98].

Lai^[99]等人以双酚 A (BPA) 为模板分子 (目标污染物), 邻苯二胺 (OPDA) 为功能单体, 首先 BPA 与 OPDA 结合形成前驱体, 随后由紫外线辐射引发 OPDA 聚合, 制备 MIP- TiO_2/GR 的 MIP。采用表面分子印迹法制备了分子印迹 TiO_2 /石墨烯光催化剂 (MIP- TiO_2/GR), 如图 1-10 所示。结果表明, 由于 MIP- TiO_2/GR 表面存在大量印迹空腔, MIP- TiO_2/GR 对模板分子的吸附能力和选择性优于非分子印迹 TiO_2 /石墨烯光催化剂 (NIP- TiO_2/GR)。此外, MIP- TiO_2/GR 的光催化活性高于 NIP- TiO_2/GR 归因于较高的吸附能力以及对 BPA 的特异性识别能力和窄带隙能量。

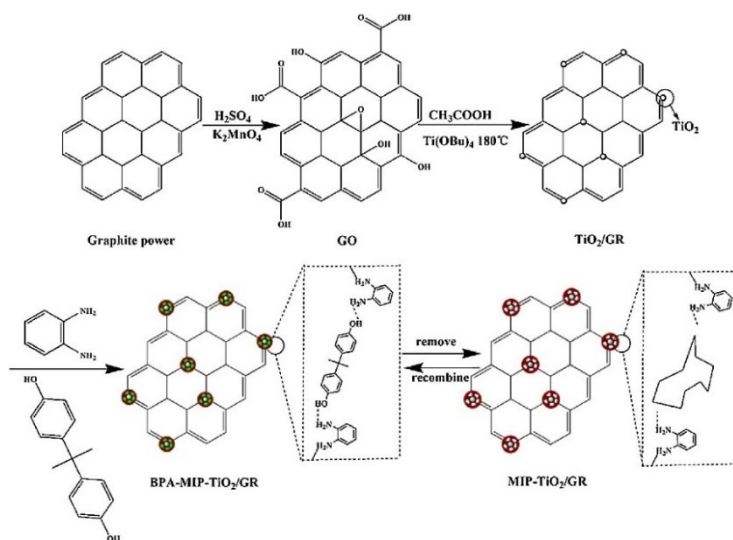


图 1-10 MIP- TiO_2/GR 的制备示意图^[99]。

Fig. 1-10 Schematic of the preparation of MIP- TiO_2/GR ^[99].

与无机分子印迹 TiO_2 相比, 有机分子印迹 TiO_2 拥有更多的分子印迹识别位点, 更好的实现分子印迹过程选择性吸附目标污染物, TiO_2 光催化过程降解目标污染物, MIP 和 TiO_2 光催化过程之间的协同作用增加, 降解效率提高。

除了选择性低外, TiO_2 光催化剂通常用于悬浮液中, 这导致 TiO_2 难以从悬浮液中分离出来, 不可避免地造成二次污染。从实际应用角度来看, 废水中处理有机化合物时, 需要克服的主要实际困难是如何高效安全地从处理后的水中回收纳米级 TiO_2 ^[1]。磁性分子印迹 TiO_2 已被用于此目的, 因为通过施加外部磁场, 它们为光催化剂分离和从处理后的水中回收提供了一种方便的方法^[59,69,100-102]。

(3) 磁性分子印迹 TiO_2

Anirudhan^[103]等人首先合成磁性二氧化钛 (mTiO_2), 再通过 3-噻吩乙酸 (3-TAA) 在 mTiO_2 表面的氧化聚合制备掺入导电分子印迹聚合物磁性 TiO_2 ($\text{mTiO}_2\text{-MIP}$) 用于可见光降解优先污染物敌草隆 (DU), 其制备过程如图 1-11 所示。结果表明, 与 mTiO_2 相比, $\text{mTiO}_2\text{-MIP}$ 对 DU 的光催化降解效果增强。导电 MIP 层不仅增强了催化剂的选择性, 而且起到了光敏剂的作用。催化剂再生后重复使用, 从第 1 次循环到第 5 次循环, 吸附效率从 98.7% 下降到 88.5%, 降解效率仅从 98.0% 下降到 83.8%。从磁性分析中可以看出, $\text{mTiO}_2\text{-MIP}$ 具有较高的磁化值, 表明其具有磁场辅助分离的特性, 易于回收。

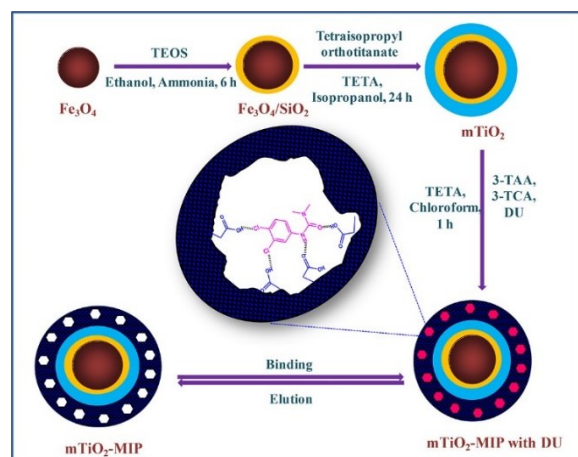


图 1-11 $\text{mTiO}_2\text{-MIP}$ 的制备示意图^[103]。

Fig. 1-11 Schematic of the preparation of $\text{mTiO}_2\text{-MIP}$ ^[103].

Mokhtari^[104]等人通过共沉淀法合成 Fe_3O_4 颗粒, 并在其表面包覆了 SiO_2 、乙烯基端基和分子印迹聚合物 (MIP), 最终制备了一种分子印迹磁化 TiO_2 (MMIP@TiO_2) 用于降解柳氮磺胺吡啶 (SSZ), 如图 1-12 所示。结果表明, 与

非分子印迹磁化 TiO_2 相比, MMIP@TiO_2 对目标分子的降解效率和选择性显著提高。此外, 外部磁场可迅速将 MMIP@TiO_2 从溶液中移除并再生。结果表明, 在每个再生周期后, MMIP@TiO_2 降解效率都有所下降。然而, 在四个再生周期后, MMIP@TiO_2 降解保持率为 63%。

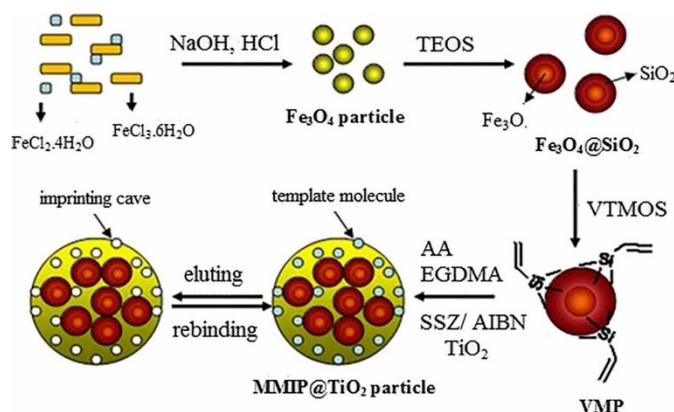


图 1-12 MMIP@TiO₂ 的制备示意图^[104]。

Fig. 1-12 Schematic of the preparation of MMIP@TiO₂^[104].

虽然磁性分子印迹 TiO_2 可以更好地实现 TiO_2 光催化剂的分离和从处理后的水中回收, 但磁性分子印迹 TiO_2 再生后重复使用其降解效率往往大打折扣, 因此这种技术距离商业化实际应用还有很长的路要走。从实用角度来看, 研究人员已经探索了许多固体基质来固定 TiO_2 , 如玻璃纤维布 (FGC)、玻璃微珠、珍珠岩颗粒、石墨烯、聚合物、沸石、活性炭、光纤、玻片、铝片、硅胶和石英砂^[62,106]。在以上载体材料中, 玻璃纤维布因其重量轻、比表面积大、成本低、相对化学惰性、易于获取、对自然光透明、特殊的 pH 值和热稳定性、有利于大规模推广等特点而越来越受欢迎^[107]。此外, 玻璃纤维布具有灵活性, 可以定制成不同的尺寸, 折叠成多种形状, 可以在实际应用中用于不同的光反应器配置易于分离纯化催化剂, 解决颗粒催化剂无法回收、重复利用的弊端^[59,62,64,105-110]。

1.4 玻璃纤维布在 TiO_2 光催化降解有机污染物中的应用

玻璃纤维是一种优良的无机非金属纤维状材料, 由硅酸盐类化合物组成, 包括 SiO_2 、 CaO_2 、 Al_2O_3 等碱金属氧化物。以玻璃为原料在高温熔融状态下, 通过拉伸、喷丝等工艺制备得到玻璃纤维单丝。玻璃纤维单丝直径仅有 2-50 μm , 数百根玻璃纤维单丝纺纱集束得到玻璃纤维束, 编织后得到玻璃纤维布^[111-112]。Altamirano^[64]等人在玻璃纤维衬底上固定化 TiO_2 对美罗培南 (MER) 的非均相光

催化降解。pH 值为 5.7 时，COD 和 TOC 去除率分别为 25.80%和 29.60%。固定化 TiO_2 的催化活性一直保持到重复使用循环第四次。

Sangkun^[105]等人以 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 W 源，四异丙醇钛（TTIP）为钛源，通过溶剂热法制备了 W 掺杂 TiO_2 修饰的玻璃纤维布用于气态苯系物（BTEX）的降解。结果表明，与商业 TiO_2 （P25）相比，W 掺杂 TiO_2 修饰的玻璃纤维布光催化降解气相 BTEX 效率显著高于 P25。此外，相对湿度控制在 30%时，BTEX 去除率最高。

Sun^[106]等人以硫酸氧钛（ TiOSO_4 ）为钛源，利用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 修饰的玻璃纤维布（ TiO_2 /玻璃纤维布，TGFC）用于结晶紫（CV）的光催化降解。结果表明，TGFC 在紫外-可见光下的光催化活性升高，循环 5 次仍能保持较高的光催化降解活性。表明 TGFC 适用于水中有机污染物的光催化分解，适合固定在污水处理池中并回收使用。Liu^[108]等人采用溶胶-凝胶法制备了 TiO_2 修饰的玻璃纤维布上的 TiO_2 薄膜，并利用 CdS 纳米粒子增敏 TiO_2 薄膜得到 TiO_2 固定在玻璃纤维布（ TiO_2 @FGC）用于光催化降解气态苯，如图 1-13 所示。结果表明， TiO_2 @FGC 的光催化性能最佳，其降解效率分别达到 92.8%。由于具有高比表面积玻璃纤维布的特定网络纹理不仅可以作为光分解过程中的良好基质，而且可以促进污染物和光催化产物的扩散速率；微异质结的形成也导致光催化活性的增强。

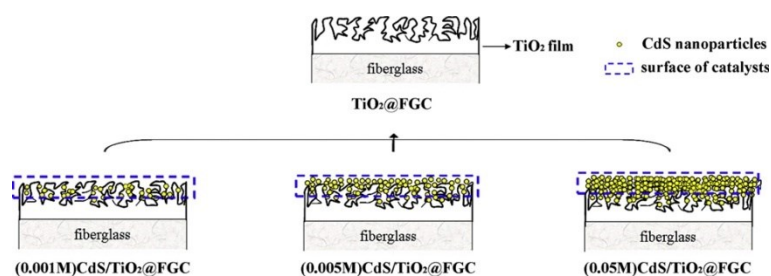


图 1-13 TiO_2 @FGC 的制备示意图^[108]。

Fig. 1-13 Schematic of the preparation of TiO_2 @FGC^[108].

Jafarikojour^[109]等人利用喷涂法将 P25- TiO_2 修饰在玻璃纤维布（ TiO_2 /玻璃纤维布，TFGC）表面，应用于光反应器中对对硝基苯酚（PNP）降解，如图 1-14 所示。在 PNP 初始浓度范围为 $20\text{-}100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，液体流速范围为 $300\text{-}800\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，随着 PNP 初始浓度的降低，观察到冲击流光反应器对 PNP 的降解效率增加。在 PNP 初始浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时冲击流光反应器对 PNP 的降解效率达 50.6%。表明

这种玻璃纤维布（FGC）固定式光催化剂将在各种光催化器件等领域具有潜在的应用前景。

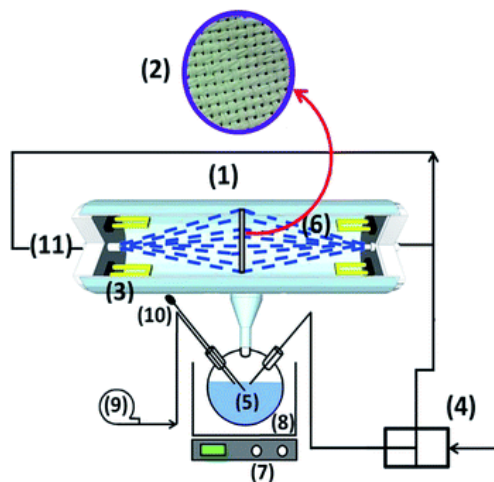


图 1-14 光反应器示意图^[109]。

Fig. 1-14 Schematic diagram of photoreactor^[109].

然而，在之前发表的文献中^[59,62,64, 105-110]，制备的 TiO_2 功能化 FGC 无选择性。因此，探索高选择性 TiO_2 功能化 FGC，在实际应用中具有重要意义。

1.5 立题依据及研究内容

1.5.1 立题依据

随着城市化和工业化的快速发展，水污染问题日益突出。水污染中有机污染物虽然含量不高但难以生物降解，直接危害水生生物生存，并且能够沿食物链传递，最终对人类和动物的健康造成巨大危害。光催化技术作为一种高效、低成本、全绿色的高级氧化技术，被认为是近年来处理含有机污染物废水最有效、最具发展前景的技术之一。 TiO_2 是一种性能优良的光催化剂，但其催化降解选择性差，且 TiO_2 粉末回收困难，限制了 TiO_2 在实际水环境中的应用。玻璃纤维布（FGC）比表面积大、透光性好、易于回收且可以定制不同尺寸，折叠多种形状，作为 TiO_2 载体应用于光反应器。然而，目前 TiO_2 功能化 FGC 选择性较差。因此，探索高选择性 TiO_2 功能化 FGC 在实际应用中具有重要意义。

1.5.2 研究内容

本课题从聚合物结构设计出发，将大分子自组装体的可调控性、分子印迹聚合物的分子识别性以及 TiO_2 的光催化降解特性结合，构筑集特异性分子富集与

高效光催化降解于一体的多功能玻璃纤维用于降解目标污染物。本文研究内容分为以下两个部分：

(1) 基于光敏性双亲性无规聚合物的功能化玻璃纤维及其对水污染物的富集-降解

合成光敏性双亲性无规聚合物 (poly(AA-*r*-VMc-*r*-EHA), PAVE), 通过亲疏水作用与静电作用, 诱导聚合物 PAVE 与对硝基苯酚 (PNP) 在水溶液中共组装形成对硝基苯酚@聚合物复合纳米粒子 (PNP@PAVE NPs); 以 PNP@PAVE NPs 和二氧化钛纳米粒子 (TiO₂ NPs) 为组装单元, 利用分步沉积法制备高选择性 TiO₂ 功能化玻璃纤维布 (TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC) 用于光催化降解 PNP。研究不同组装条件 (聚合物组成配比、聚合物浓度、pH) 对 PNP@PAVE NPs 结构的影响、研究 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的构建过程及其对 PNP 去除率的影响、研究 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的选择性以及循环稳定性。

(2) 基于粘附性光敏性双亲性无规聚合物的功能化玻璃纤维及其对水污染物的富集-降解

合成粘附性光敏性双亲性无规聚合物 (poly(AA-*r*-VMc-*r*-DOMA), PAVD), 通过亲疏水作用与静电作用, 诱导聚合物 PAVD、PNP 以及 TiO₂ 在水溶液中共组装形成对硝基苯酚@二氧化钛/聚合物复合纳米粒子 (PNP@TiO₂/PAVD NPs); 将其沉积到玻璃纤维布表面, 制备高选择性 TiO₂ 功能化玻璃纤维布 (TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC) 用于光催化降解 PNP。研究不同组装条件 (聚合物组成配比、聚合物浓度、TiO₂ 浓度、模板分子 PNP 浓度、pH) 对 PNP@TiO₂/PAVD NPs 结构的影响、研究 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的构建过程及其对 PNP 去除率的影响、研究 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的选择性以及循环稳定性。

1.6 创新点

本课题结合大分子自组装、分子印迹技术以及光催化技术, 构筑分子印迹光催化玻璃纤维用于降解目标污染物, 其创新之处在于:

(1) 将大分子自组装体的可调控性、分子印迹聚合物的选择识别性和 TiO₂ 的光催化降解性结合, 构筑集特异性分子富集与高效光催化降解于一体的多功能玻璃纤维用于目标污染物的降解, 为高效水污染处理材料的开发提供新思路。

(2) 玻璃纤维成本低、比表面积大，通过在表面修饰兼具选择性与光催化性能的功能粒子膜，提供具有识别功能的玻璃纤维制备方法，拓展玻璃纤维的应用领域与范围。

第2章 基于 PAVE 的功能化玻璃纤维及其对水污染物的富集-降解

2.1 引言

水污染中有机污染物含量虽不高但难以生物降解,能够沿着食物链传播,在动物体内聚集,对人类和动物危害巨大。如何处理水中的有机污染物是当前全世界面临的一个共同难题。光催化氧化被认为是近年来处理含有机污染物废水最有效、最具发展前景的技术之一^[57-60]。TiO₂是当今研究最多的光催化剂,因其具有成本低、光催化氧化能力强、毒性低、化学稳定性高和使用方便等特点^[61-62]。但 TiO₂ 存在着催化降解选择性差问题,而分子印迹技术类似于生物酶原理,可以特异性识别某一目标分子,这为解决 TiO₂ 光催化降解目标污染物的选择性问题的提供了机会^[74-75]。而废水处理过程中, TiO₂ 通常用于悬浮液中,这导致 TiO₂ 难以从悬浮液中分离出来,不可避免地造成二次污染。从实际应用角度来看,废水中处理有机化合物时,需要克服的主要实际困难是如何高效安全地从处理后的水中回收纳米级 TiO₂^[1]。磁性分子印迹 TiO₂ 已被用于此目的,因为通过施加外部磁场,它们为光催化剂分离和从处理后的水中回收提供了一种方便的方法^[59,69,100-102]。虽然具有磁芯和分子印迹聚合物(MIPs)修饰的 TiO₂ 外壳可以更好地实现 TiO₂ 光催化剂的分离,但这种技术距离商业化应用还有很长的路要走。而玻璃纤维布(FGC)比表面积大、透光性好且可以定制不同尺寸,折叠多种形状,作为 TiO₂ 载体应用于光反应器^[59,62,64,102-110]。然而,在之前发表的文献中^[59,62,64,102-110],通过溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 功能化 FGC,然后通过煅烧去除有机物,无选择性。因此,探索高选择性 TiO₂ 功能化 FGC 在实际应用中具有重要意义。

基于以上考虑,本章采用分步沉积法将分子印迹聚合物纳米粒子(MIP NPs)和 TiO₂ 纳米粒子(TiO₂ NPs)沉积在 FGC 表面用于选择性光催化降解对硝基苯酚(PNP),如图 2-1 所示。首先以丙烯酸(AA)、7-(4-乙基苄氧基)-4-甲基香豆素(VMc)以及丙烯酸异辛酯(EHA)为功能单体,通过自由基聚合制备了带负电荷、光敏性、双亲性无规聚合物(poly(AA-*r*-VMc-*r*-EHA), PAVE)。通过溶剂交换法将 PNP(模板分子,有机污染物模型)与 PAVE 共组装成对硝基苯酚@聚合物复合纳米粒子(PNP@PAVE NPs)。随后,以带负电荷的 PNP@PAVE NPs

和带正电荷的 TiO_2 NPs 为组装单元，依次沉积在 FGC 表面，然后通过紫外辐射去除 PNP，得到高选择性 TiO_2 功能化 FGC(TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC)。在光催化降解过程中，分子印迹聚合物 (MIPs) 将 PNP 富集到 FGC 表面，光催化剂 TiO_2 将 PNP 降解为对环境无害的小分子。由于 MIP NPs 和 TiO_2 NPs 的协同作用，该方法以易于回收的方式实现了 PNP 的高选择性富集和高效催化降解。

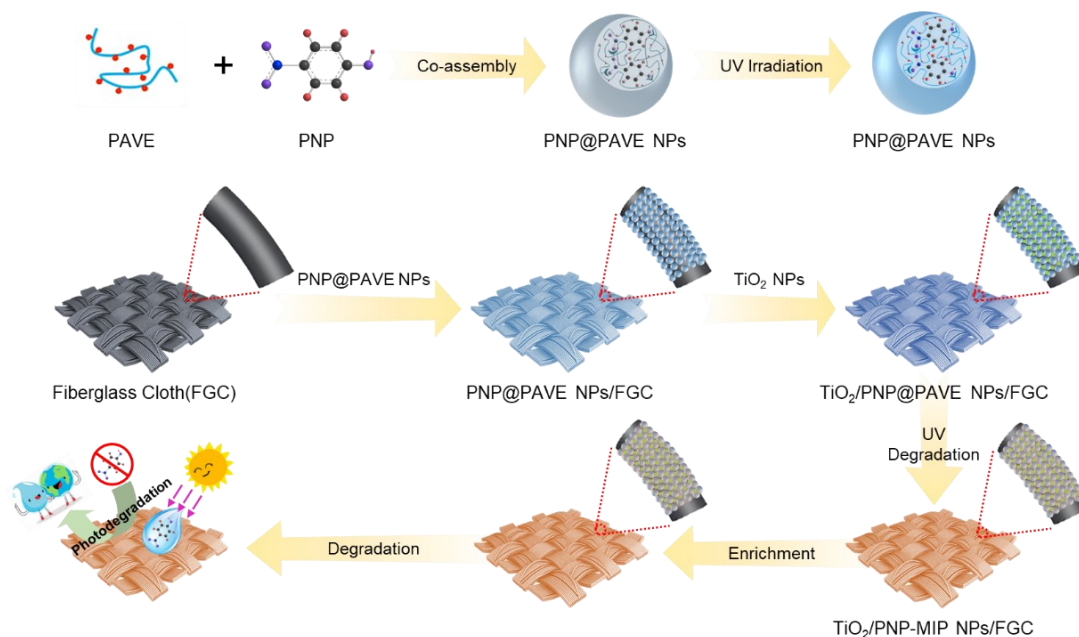


图 2-1 TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC 的制备及其对 PNP 的选择性光催化降解示意图。

Fig. 2-1 Schematic illustration of preparation of TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC and its selective photocatalysis for PNP.

2.2 实验部分

2.2.1 实验原料及试剂

表 2-1 实验药品及试剂

Tab. 2-1 The chemical reagents for this experiment.

试剂名称	纯度	生产厂家
7-羟基 4-甲基香豆素	AR	上海麦克林生化科技有限公司
N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)	AR	上海麦克林生化科技有限公司
无水碳酸钾	AR	国药集团化学试剂有限公司
4-氯甲基苯乙烯	AR	上海麦克林生化科技有限公司
无水四氢呋喃 (THF)	AR	上海麦克林生化科技有限公司
乙醇	AR	国药集团化学试剂有限公司
丙烯酸 (AA)	AR	上海麦克林生化科技有限公司
丙烯酸异辛酯 (EHA)	AR	上海麦克林生化科技有限公司
偶氮二异丁腈 (AIBN)	AR	天津市光复精细化工研究所
1, 4-二氧六环	AR	上海麦克林生化科技有限公司

试剂名称	纯度	生产厂家
石油醚	AR	上海麦克林生化科技有限公司
盐酸	AR	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	AR	国药集团化学试剂有限公司
玻璃纤维布 (FGC)		中国巨石股份有限公司
对硝基苯酚 (PNP)	AR	上海麦克林生化科技有限公司
邻硝基苯酚 (ONP)	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
间硝基苯酚 (MNP)	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
对苯二酚 (HQ)	AR	国药集团化学试剂有限公司
二氧化钛 (锐钛矿)	AR	宁波极微纳新材料科技有限公司

2.2.2 实验仪器及设备

表 2-2 设备和仪器一览表

Tab. 2-2 List of equipment and instruments.

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	FA2204B	上海佑科仪器仪表有限公司
磁力搅拌器	84-1A	上海司乐仪器有限公司
恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	芜湖标科仪器有限公司
pH 计	PHSJ-3F	上海仪电科学仪器股份有限公司
台式恒温摇床	SPH-100B	上海世平实验设备有限公司
真空干燥箱	NHG-6020	上海精宏试验设备有限公司
鼓风干燥箱	DHG-9030A	上海一恒科学仪器有限公司
紫外固化箱	UVCURING8.0	中山市言西早照明电器厂
核磁共振波谱仪 ($^1\text{H-NMR}$)	Bruker AV 500	德国布鲁克公司
傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR)	IRAffinity-1S	岛津企业管理 (中国) 有限公司
紫外分光光度计 (UV-vis)	UV2700	岛津企业管理 (中国) 有限公司
粒径/Zeta 电位分析仪	Nano-ZS 90	英国马尔文公司
扫描电子显微镜 (SEM)	S-4800	日本日立株式会社

2.2.3 双亲性无规聚合物 PAVE 的合成及表征

(1) 双亲性无规聚合物 PAVE 的合成

PAVE 由 AA、VMc 以及 EHA 三种功能单体自由基聚合得到, 其中 AA 为亲水性单体, EHA 为疏水柔性单体, VMc 为光敏性单体与疏水刚性单体 (根据参考文献^[113]合成), PAVE 合成反应式如图 2-2 所示。PAVE 合成步骤如下^[114]: 将 AA、VMc 与 EHA 溶于 1,4-二氧六环中, 其中 EHA 的浓度 $0.125 \text{ mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$, 随后加入引发剂 AIBN (占单体总摩尔数的 1%) 继续搅拌, 在氮气的保护下于 65°C 反应 24 h。反应结束后, 将反应液在石油醚中沉淀, 然后用 THF 溶解后继续沉淀, 重复 3 次, 将所得白色 PAVE 粉末 40°C 真空干燥, 避光保存。通过改变功能单体投料的摩尔比合成不同单体含量的共聚物 PAVE。

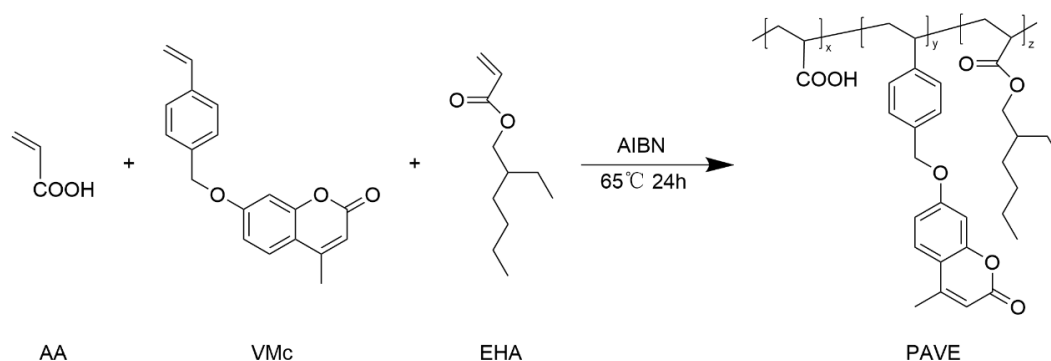


图 2-2 双亲性无规聚合物 PAVE 的合成示意图。

Fig. 2-2 Schematic illustration of the amphiphilic random copolymer PAVE.

(2) 双亲性无规聚合物 PAVE 表征

^1H NMR 表征：以氘代二甲亚砜 (DMSO-d_6) 为溶剂，配制 $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 PAVE 共聚物溶液，利用核磁共振谱仪测定 PAVE 的 ^1H NMR 进行结构表征。

FT-IR 表征：利用傅里叶变换红外光谱仪，扫描 PAVE 共聚物粉末（波数范围： $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ ），得到红外吸收光谱图。

2.2.4 PNP@PAVE NPs 的制备及表征

(1) PNP@PAVE NPs 的制备

将 PAVE 溶于 DMF 中，待其完全溶解后加入模板分子 PNP，匀速搅拌 12 h 使其充分相互作用。随后向溶液中加入 5 倍体积超纯水诱导共聚物 PAVE 与 PNP 进行共组装，待 PAVE 与 PNP 完全共组装后利用 365 nm 紫外光辐射交联用于固定印迹位点，将所得溶液在超纯水中透析 24 h 去除 DMF 以及多余的模板分子 PNP，定容后得到带负电荷 PNP@PAVE NPs 水溶液 ($V_{\text{溶液}}:V_{\text{DMF}}=10:1$)。研究不同组装条件（聚合物组成配比、聚合物浓度、pH）对 PNP@PAVE NPs 结构以及 TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC 对 PNP 去除率的影响。作为对照，采用相同的方法制备聚合物纳米粒子（PAVE NPs）。

(2) PNP@PAVE NPs 的表征

粒径及电位测试：利用粒径/Zeta 电位分析仪测定不同组装条件下 PNP@PAVE NPs 溶液的粒径及 Zeta 电位。

FT-IR 表征：将 $2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ PNP@PAVE NPs 溶液冷冻干燥后得到 PNP@PAVE NPs 粉末，利用傅里叶变换红外光谱仪，扫描 PNP@PAVE NPs 粉末（波数范围： $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ ），得到红外吸收光谱图。

SEM 表征：将 $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ PNP@PAVE NPs 溶液稀释后滴在硅片上，放入通风橱自然干燥。利用 SEM 观察 PNP@PAVE NPs 的表面形貌，加速电压为 5 kV。

PNP@PAVE NPs 光二聚度测定：利用 365 nm 的紫外光 ($600 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 照射密封于比色皿中的 PNP@PAVE NPs 水溶液 (PAVE 浓度 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} \times 3 \text{ mL}$)，诱导香豆素基团发生光二聚反应。利用紫外分光光度计测定 200-500 nm 范围内的紫外-可见光谱，通过比较香豆素基团的 320 nm 处的吸收峰值，利用公式^[116] (2-1) 计算出 PNP@PAVE NPs 在水溶液 ($0.02 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 中的光二聚度 (PD)：

$$\text{PD} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad \text{式 (2-1)}$$

式中： A_0 和 A_t 分别为交联前和交联后 320 nm 波长处的吸收峰值。

2.2.5 TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC 的制备及表征

(1) TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC 的制备

将 FGC 在丙酮中超声 60 min 去除表面有机杂质，然后用浓度 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸超声处理 70 min 将 FGC 中的 Si-O 键水解得到 Si-OH (高活性的亲水基团)，使 FGC 表面易负载粒子。经去离子水冲洗数次后，在 60°C 下烘干，得到羟基化 FGC (后续用到的 FGC 均为羟基化 FGC，简称 FGC)^[117]。

PNP@PAVE NPs 和 TiO_2 NPs 双层膜通过氢键和静电作用在 FGC 表面沉积。将 250 mg 羟基化 FGC 在 25 mL PNP@PAVE NPs 溶液 ($2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 中浸泡 4 h，得到 PNP@聚合物复合纳米粒子/FGC (PNP@PAVE NPs/FGC)。将 PNP@PAVE NPs/FGC 在 10 mL TiO_2 NPs 溶液 ($6 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 中浸泡 2 h，得到二氧化钛/PNP@聚合物复合纳米粒子/FGC (TiO_2 /PNP@PAVE NPs/FGC)。将其在 365 nm 紫外辐射去除模板分子 (PNP)，经水洗干燥后得到 TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC。作为对照，用相同的方法制备 PNP@PAVE NPs/FGC、二氧化钛/FGC (TiO_2 /FGC) 和二氧化钛/聚合物纳米粒子/FGC (TiO_2 /PAVE NPs/FGC)。

(2) TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC 的表征

SEM 表征：利用扫描电子显微镜 (SEM) 分别观察制备过程中的不同 FGC 的表面形貌，加速电压为 5 kV。

FT-IR 表征：将制备过程中的不同 FGC 研磨成粉末，利用傅里叶变换红外光谱仪，扫描 FGC 粉末 (波数范围： $4000-400 \text{ cm}^{-1}$)，得到红外吸收光谱图。

2.2.6 基于 PAVE 制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 性能表征

(1) 光催化降解性能表征

在含 10 mL PNP 水溶液 ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 5.0) 的螺口小瓶中加入 250 mg $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$, 将其置于 UVCURING8.0 紫外固化箱中, 在辐射强度 $600 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 365 nm 条件下进行光催化降解。利用紫外分光光度计测定溶液在 200-550 nm 范围内的紫外-可见光谱。利用 Lambert-Beer 关系式计算溶液中 PNP 的浓度, 溶液中 PNP 的去除率 (RR, %) 通过 317 nm 处的吸光度来计算, 如公式 (2-2) 所示:

$$\text{PD} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad \text{式 (2-2)}$$

式中: C_0 和 C_t 分别为 PNP 初始浓度和在任意时刻 t 的浓度。

(2) 选择性与抗干扰性表征

通过研究 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 对 PNP 以及化学结构与 PNP 相似的有机污染物 (邻硝基苯酚 (ONP)、间硝基苯酚 (MNP) 和对苯二酚 (HQ)) 的降解效果, 以验证其选择性, 类似物的结构见图 2-3。具体步骤如下: 在四个螺口小瓶中分别加入 10 mL PNP/ONP/MNP/HQ 水溶液 ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 5.0), 再分别加入 250 mg $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$, 将其进行光催化降解。利用紫外分光光度计测定溶液 200-550 nm 范围内的紫外-可见光谱, 溶液中类似物的浓度由最大吸收峰处的吸光度计算得到。

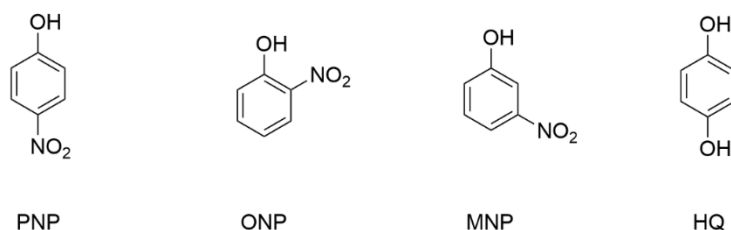


图 2-3 PNP、ONP、MNP 和 HQ 的结构式。

Fig. 2-3 Structural formulae for PNP, ONP, MNP and HQ.

通过研究 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 对低浓度 PNP 和高浓度刚果红 (CR) 的混合废水的降解效果, 以验证其抗干扰性。具体步骤如下: 在螺口小瓶中加入 5 mL PNP 水溶液和 5 mL CR 水溶液形成 10 mL 混合溶液 (PNP: $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PNP, CR: $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CR, pH 5.0), 再加入 250 mg $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$, 将其进行光催化降解。利用紫外分光光度计测定混合溶液 200-550 nm 范围内的紫外-可见

光谱，溶液中干扰物的浓度由最大吸收峰处的吸光度计算得到。

(3) 稳定性表征

将降解过 PNP 水溶液的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 取出干燥 12 h 后，放置于 10 mL PNP 水溶液中 ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 5.0)，将其进行光催化降解。利用紫外分光光度计测定溶液 200-550 nm 范围内的紫外-可见光谱，吸收峰出现在 317 nm 处。重复上述操作，直至 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 对 PNP 的去除率发生骤降。

2.3 结果与讨论

2.3.1 双亲性无规聚合物 PAVE 的结构表征

(1) 双亲性无规聚合物 PAVE 的表征

共聚物 PAVE 的 ^1H NMR 谱图如图 2-4 所示。可以看出，化学位移 6.3-7.8 ppm ($\text{H}_h, \text{H}_i, \text{H}_{k-m}$) 和 6.1 ppm (H_o) 之间的多峰对应香豆素基团上的芳香环质子；化学位移 0.5-1.3 ppm (H_{q-w}) 之间的质子峰对应于 EHA 链段上的甲基和亚甲基质子；化学位移 1.3-1.9 ppm ($\text{H}_a, \text{H}_c, \text{H}_e$) 之间的质子峰对应主链上不带侧基的碳上的氢质子；化学位移 2.1-2.3 ppm ($\text{H}_b, \text{H}_d, \text{H}_f, \text{H}_n$) 之间的质子峰对应主链上带侧基的碳上的氢质子以及香豆素基团上- CH_3 的质子；化学位移 3.8 ppm (H_p) 的信号与 EHA 中酯基旁边的亚甲基质子相对应；化学位移 4.8-5.2 ppm (H_j) 之间的质子峰对应 4-氯甲基苯乙烯上- CH_2 -的氢质子；化学位移 12.0 ppm (H_g) 处的峰来源于 AA 链段的羧基上的氢质子^[113-115]。 ^1H NMR 谱图结果表明，通过三种功能单体的自由基聚合成功合成四种不同配比的双亲性无规聚合物 PAVE。三种单体在聚合物中的物质的量之比可以通过 ^1H NMR 谱图 AA 的 H_a 、VMc 的 H_o 和 EHA 的 H_w 积分面积得到。通过改变单体投料比，得到四种聚合物 PAVE_{22} , PAVE_{28} , PAVE_{34} 和 PAVE_{44} ，下标 x 表示疏水光敏性基元 VMc 在聚合物中的实际摩尔百分含量，如表 2-3 所示。

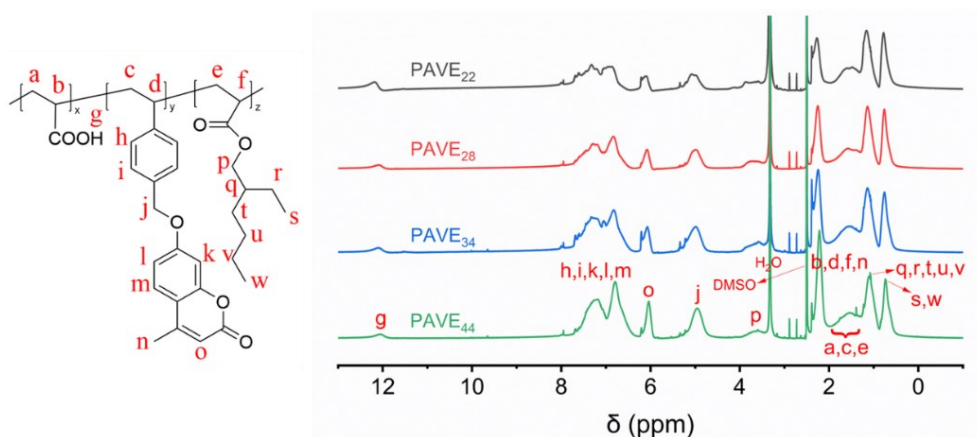


图 2-4 双亲性无规聚合物 PAVE 的 ^1H NMR 谱图。

Fig. 2-4 ^1H NMR spectra of biparental random copolymer PAVE.

表 2-3 单体不同投料比合成共聚物 PAVE 的实际配比

Tab. 2-3 Practical ratios of synthetic copolymers PAVE with different dosing ratios of monomers.

Sample	n(AA):n(VMc):n(EHA)	
	投料比	实际配比
PAVE ₂₂	2:1:1	2.09:0.87:1
PAVE ₂₈	1:1:1	1.17:0.86:1
PAVE ₃₄	1:1.5:1	1.23:1.16:1
PAVE ₄₄	1:2:1	1.12:1.67:1

共聚物 PAVE 的 FT-IR 光谱如图 2-5 所示。在 $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰为 $\nu_{\text{C-H}}$ 伸缩振动峰；在 1717 cm^{-1} 左右处出现 PAVE 的特征羧基 $\nu_{\text{C=O}}$ 伸缩振动峰， 1271 cm^{-1} 左右处出现 PAVE 的特征酯基 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 伸缩振动峰， 842 cm^{-1} 左右处出现 PAVE 的特征对二取代苯的弯曲振动峰以及在 $1650\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现归属于苯环的骨架振动峰，再次表明成功合成双亲性无规聚合物 PAVE。

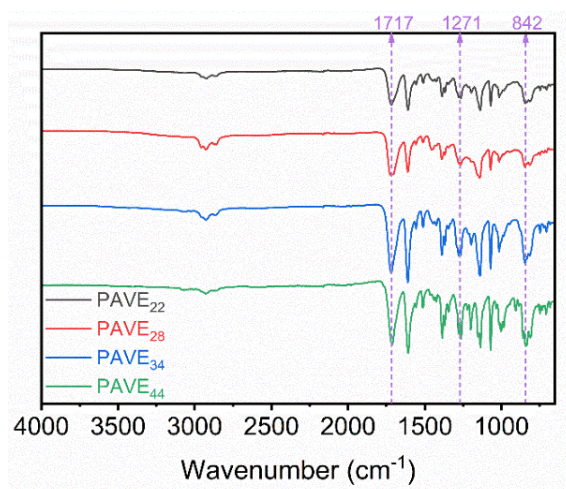


图 2-5 双亲性无规聚合物 PAVE 的 FT-IR 光谱。

Fig. 2-5 FT-IR spectra of biparental random copolymer PAVE.

2.3.2 PNP@PAVE NPs 的制备及表征

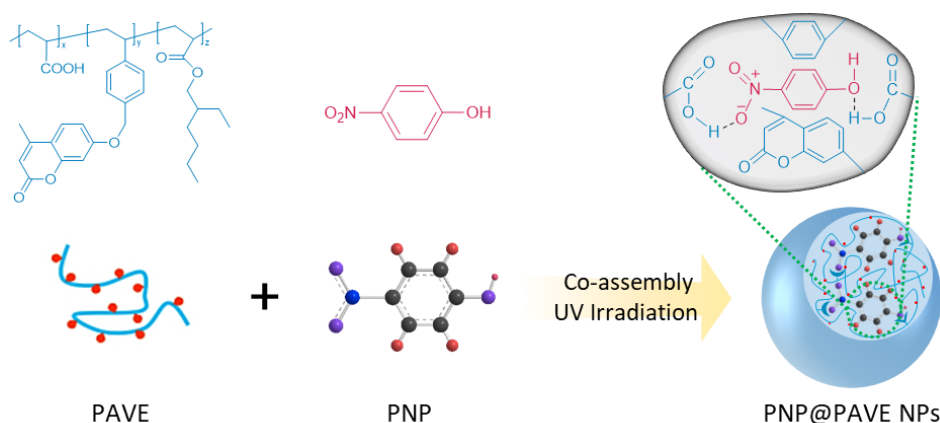


图 2-6 PNP@PAVE NPs 的制备示意图。

Fig. 2-6 Schematic illustration of preparation of PNP@PAVE NPs.

PNP@PAVE NPs 由 PNP 与共聚物 PAVE 在选择性溶剂中共组装，经紫外光辐射下交联后得到，具体如图 2-6 所示。不同共聚物 PAVE 制备的 PNP@PAVE NPs 溶液如图 2-7 (a) 所示。可以看出 PNP@PAVE NPs 水溶液呈乳白色，表明 PNP 与共聚物 PAVE 发生共自组装行为，证明 PNP@PAVE NPs 形成。图 2-7 (b) 为不同共聚物 PAVE 制备的 PNP@PAVE NPs 的粒径和 Zeta 电位。可以看出，随着 VMc 单体在共聚物 PAVE 中的摩尔分数从 22% 增加到 44%，PNP@PAVE NPs 的粒径从 77 nm 逐渐减小到 66 nm，而 Zeta 电位从 -24 mV 逐渐增大到 -18 mV。粒径的减小可归因于链段亲水比例的减少，从而导致溶胀程度的降低；另一方面链段疏水比例的增加，静电斥力减小，胶核疏水性增加，胶核收缩导致。Zeta 电位的增加可归因于荷电基团羧基的减少。由图 2-7 (c-d) 可以看出，与 PAVE NPs 相比，PNP@PAVE NPs 的粒径和 Zeta 电位均变大，表明 PNP 在组装的过程中负载在 PAVE NPs 中形成 PNP@PAVE NPs。

图 2-8 (a) 为 PNP、共聚物 PAVE₂₈ 和 PNP@PAVE₂₈ NPs 的 FT-IR 光谱。与共聚物 PAVE₂₈ 相比，PNP@PAVE₂₈ NPs 在约 3440 cm⁻¹ 处表现出明显的新峰，该峰与 PNP 的典型吸收峰（自由 O-H 键的拉伸振动）一致。FT-IR 结果进一步表明 PNP 分子成功负载到 PAVE₂₈ NPs 中。SEM 图（图 2-8 (b)）显示 PNP@PAVE₂₈ NPs 为球形形貌，粒径约 60 nm。

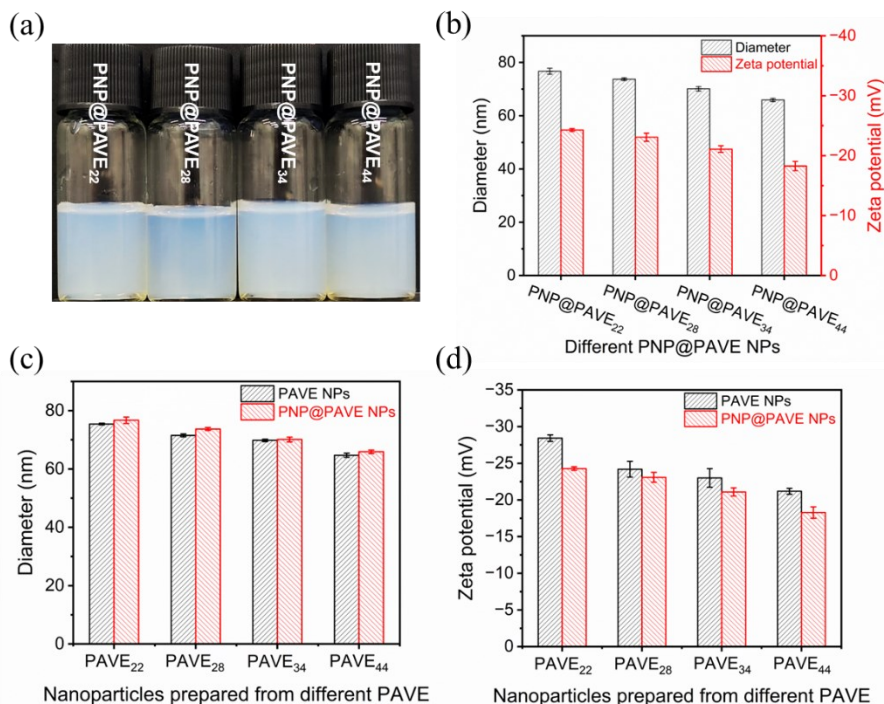


图 2-7 不同配比共聚物 PAVE 制备的 PNP@PAVE NPs 溶液照片(a)，粒径和 Zeta 电位(b)；不同配比共聚物 PAVE 制备的 PAVE NPs 和 PNP@PAVE NPs 的粒径(c)和 Zeta 电位(d)。

PAVE 初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，pH 值 5.0。

Fig. 2-7 Photograph (a), particle size and Zeta potential (b) of PNP@PAVE NPs solutions prepared with different ratios of copolymers PAVE; Diameters (c) and zeta potentials (d) of PAVE NPs and PNP@PAVE NPs prepared from different copolymers PAVE in aqueous solution. The initial concentration of PAVE was $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, pH 5.0.

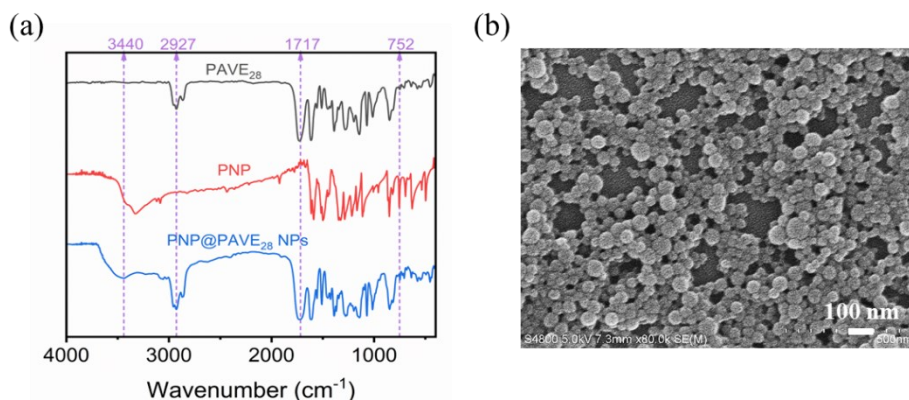


图 2-8 (a) PAVE₂₈、PNP 和 PNP@PAVE₂₈ NPs 的 FT-IR 光谱；(b) PNP@PAVE₂₈ NPs 的 SEM 图。

Fig. 2-8 (a) FT-IR spectra of PAVE₂₈, PNP and PNP@PAVE₂₈ NPs; (b) SEM images of PNP@PAVE₂₈ NPs.

为了固定模板分子的印迹位点，利用 365 nm 紫外光照射 PNP@PAVE₂₈ NPs

水溶液，诱导共聚物 PAVE 中的香豆素基团发生光二聚化反应。图 2-9 (a) 为共聚物 PAVE 中的香豆素基团光二聚反应机理。PNP@PAVE₂₈ NPs 光二聚动力学如图 2-9 (b) 所示。可以看出，在紫外光照射下光二聚反应导致香豆素基团的 320 nm 处的吸收峰逐渐降低。图 2-9 (c) 为紫外光辐射时间对 PNP@PAVE₂₈ NPs 光二聚化度 (PD) 的影响，根据 320 nm 处吸光度变化计算的 PD，可以看出 PD 随着光交联时间的增加而增加，3 h 增至最大值 55%，3 h 后基本不再增加。因此，紫外光交联 PNP@PAVE₂₈ NPs 水溶液的照射时间定为 3 h。

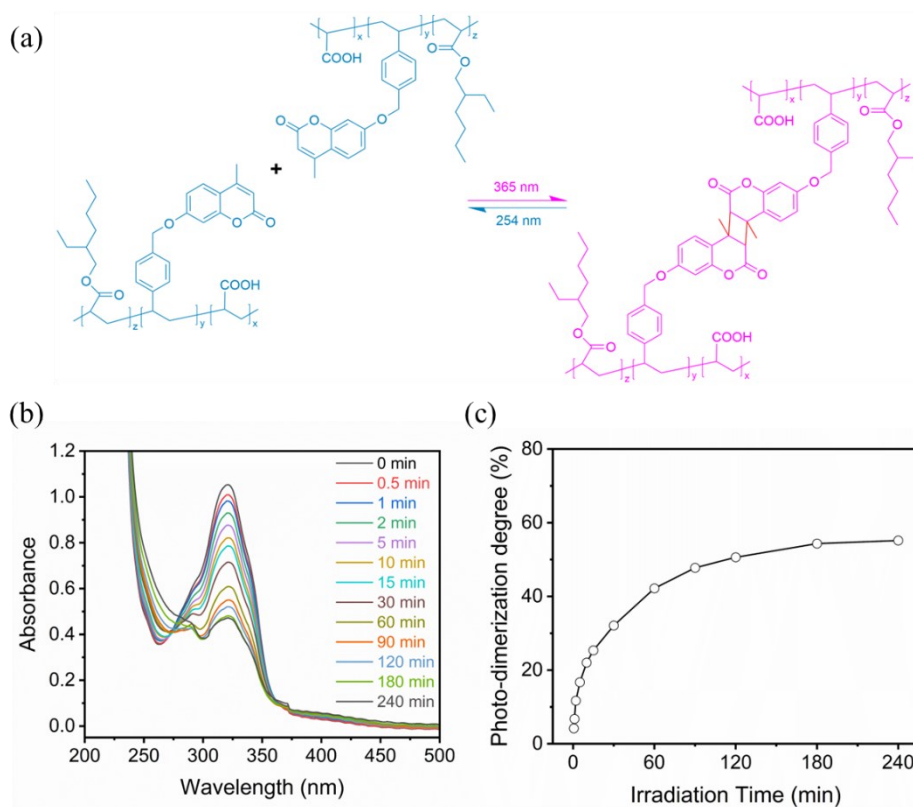


图 2-9 (a) PAVE 中的香豆素基团光二聚反应机理；(b) 紫外光辐射时间对 PNP@PAVE₂₈ NPs 光二聚化动力学的影响；(c) 紫外光辐射不同时间 PNP@PAVE₂₈ NPs 的 PD。

Fig. 2-9 (a) Mechanism of photodimerization of coumarin groups in copolymer PAVE. (b) Effect of UV radiation time on the photodimerization kinetics of PNP@PAVE₂₈ NPs. (c) PD of PNP@PAVE₂₈ NPs at different times of UV radiation.

2.3.3 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的制备及表征

TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的制备是利用 PNP@PAVE NPs 和 TiO₂ NPs 分步沉积到 FGC 表面，然后通过光降解去除模板分子 PNP 得到。TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的制备如图 2-10 (a) 所示。为了确认 PNP@PAVE₂₈ NPs 和 TiO₂ NPs 在 FGC 表面的修饰，进行了 FT-IR 表征。与羟基化 FGC 相比，PNP@PAVE₂₈ NPs/FGC 在 2927

和 1625 cm^{-1} 附近出现了明显的新峰 (图 2-10 (c)); 该峰对应于 PNP@PAVE₂₈ NPs 的吸收峰 (图 2-10 (b))。此外, 当 TiO₂ NPs 沉积在 PNP@PAVE₂₈ NPs/FGC 表面后, 在 1000 cm^{-1} 附近内出现了一个大而宽的峰, 该峰为 TiO₂ 的吸收峰。以上结果表明 PNP@PAVE₂₈ NPs 和 TiO₂ NPs 成功修饰在 FGC 表面。

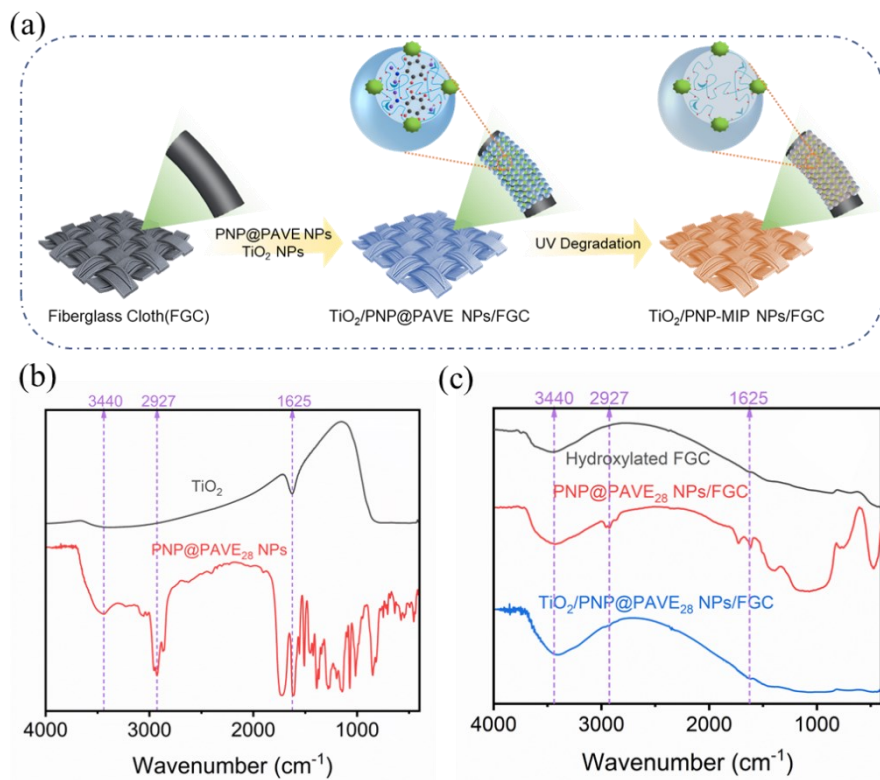


图 2-10 (a) TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的制备示意图; (b) PNP@PAVE₂₈ NPs 和 TiO₂ NPs 的 FT-IR 光谱。 (c) FGC、PNP@PAVE₂₈ NPs/FGC 和 TiO₂/PNP@PAVE₂₈ NPs/FGC 的 FT-IR 光谱。

Fig. 2-10 (a) Schematic illustration of preparation of TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC. (b) FT-IR spectra of PNP@PAVE₂₈ NPs and TiO₂ NPs. (c) FT-IR spectra of hydroxylated FGC, PNP@PAVE₂₈ NPs/FGC and TiO₂/PNP@PAVE₂₈ NPs/FGC.

不同修饰 FGC 的形貌如图 2-11 所示。由图 2-11 (a1)和(a2)可以看出, 羟基化 FGC 表面干净光滑。当 PNP@PAVE₂₈ NPs 沉积在羟基化 FGC 表面后, 在羟基化 FGC 表面可以观察到一层分布相对均匀、尺寸约为 60 nm 的 PNP@PAVE₂₈ NPs 膜 (图 2-11 (b1)和(b2))。相反, TiO₂/PNP@PAVE₂₈ NPs/FGC 表面变得粗糙 (图 2-11 (c1)和(c2)), 表明 TiO₂ NPs 已经成功地修饰到 PNP@PAVE₂₈ NPs/FGC 表面。将 PNP 从 TiO₂/PNP@PAVE₂₈ NPs/FGC 中去除后, TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的形貌 (图 2-11 (d1)和(d2)) 与 TiO₂/PNP@PAVE₂₈ NPs/FGC 相比无明显变化。

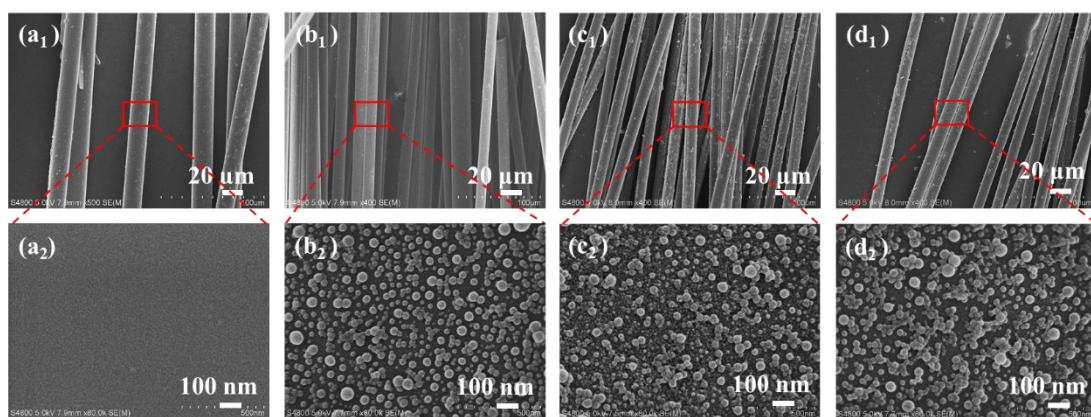


图 2-11 不同修饰 FGC 的 SEM 图: (a) 羟基化 FGC; (b) PNP@PAVE₂₈ NPs/FGC; (c) TiO₂/PNP@PAVE₂₈ NPs/FGC; (d) TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC。

Fig. 2-11 SEM images of different modified FGC: (a) FGC; (b) PNP@PAVE₂₈ NPs/FGC; (c) TiO₂/PNP@PAVE₂₈ NPs/FGC; (d) TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC.

2.3.4 基于 PAVE 制备的 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 性能表征

图 2-12 为 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 对 PNP 的富集和光降解机理示意图。当 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 浸入 PNP 溶液时,由于 PNP-MIP NPs 中印迹孔穴与 PNP 分子空间结构的互补性,PNP 分子被吸附在 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 表面。在紫外光照射下,PNP 分子在 TiO₂ NPs 存在下被光催化降解生成 CO₂、H₂O、H⁺和 NO₃⁻等^[118-119]。TiO₂ 光降解 PNP 可能的分解途径,如图 2-13 所示。

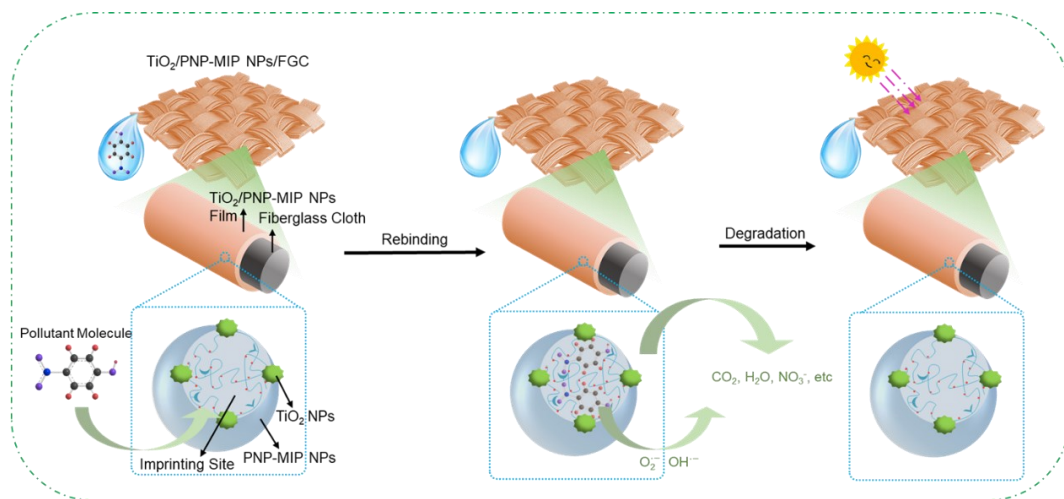
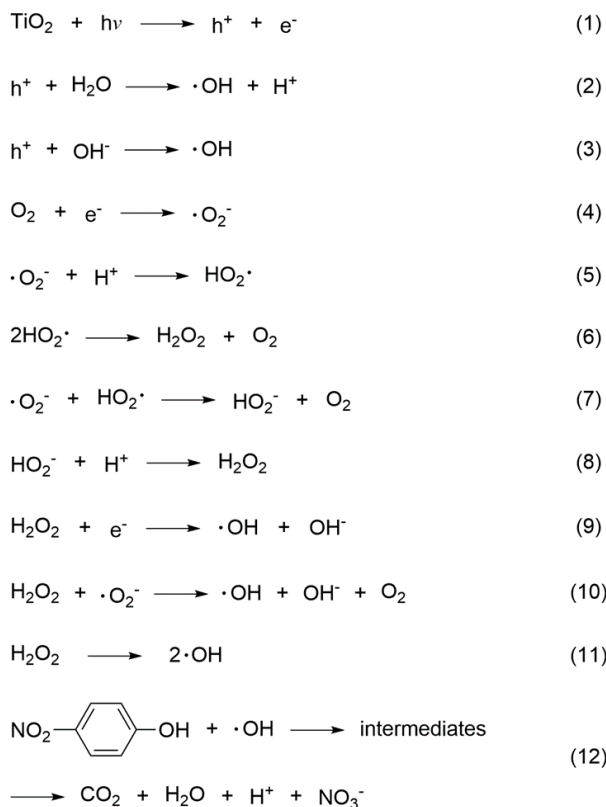


图 2-12 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 对 PNP 的富集和光降解机理示意图。

Fig. 2-12 Schematic illustration of the adsorption and photodegradation mechanism of TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC for PNP.

图 2-13 TiO₂ 光降解 PNP 可能的分解途径。Fig. 2-13 Possible decomposition pathway of PNP photodegraded by TiO₂.

(1) 光催化降解性能表征

羟基化 FGC、PNP@PAVE₂₈ NPs/FGC、TiO₂/PAVE₂₈ NPs/FGC、TiO₂/FGC 和 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 对 PNP 的光降解动力学曲线如图 2-14 (a) 所示。可以看出, TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 光降解 PNP 的速度比其他改性 FGC 更快。TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 对 PNP 的去除率在前 60 min 快速增加, 随后随着时间的延长, 去除率逐渐变慢。约 240 min 后, 达到光降解平衡, TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 对 PNP 的去除率最高, 达 98.7%。这是因为 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 中具有丰富的印迹位点, 印迹腔对 PNP 分子具有良好的亲和性, 目标 PNP 分子与印迹孔穴之间具有几何匹配。

共聚物 PAVE 的组成对 PNP@PAVE NPs 的结构和性能有重要影响, 进而影响 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的光催化性能。图 2-14 (b) 为不同共聚物 PAVE 制备的 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs 对 PNP 去除率的影响。将共聚物 PAVE₂₂、PAVE₂₈、PAVE₃₄ 和 PAVE₄₄ 制备的 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 分别表示为 FGC₂₂、FGC₂₈、FGC₃₄ 和 FGC₄₄。可以看出, PNP 的去除率在 FGC₂₈ 时达到了最大值 98.7%, 主要原因为: 1) 对于 FGC₂₂, 共聚物 PAVE 中 VMc 单体的含量较低, 导致交联程

度较低，印迹位点较少；2) 对于 FGC₃₄ 和 FGC₄₄，共聚物 PAVE 中 VMc 单体的含量过高，导致交联程度较高，高交联度使得 PNP 的难以去除，从而减少了印迹位点，导致 PNP 的去除率低。因此，在后续实验中，使用共聚物 PAVE₂₈ 来制备 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC。

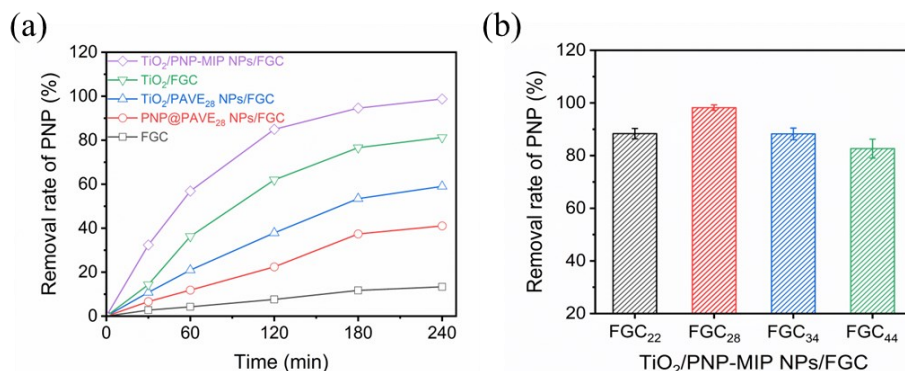


图 2-14 (a) 不同功能化 FGC 的光降解动力学曲线；(b) 不同共聚物 PAVE 制备的 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs 对 PNP 去除率的影响。

Fig. 2-14 (a) Photodegradation kinetics curves of different Functionalized FGC; (b) Removal rates of PNP by the as-prepared TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs from different PAVE copolymers.

共聚物 PAVE₂₈ 在 DMF 中的初始浓度对 PNP@PAVE₂₈ NPs 的结构和性能有重要影响，进而影响 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的光催化性能。不同初始浓度共聚物 PAVE₂₈ 制备的 PNP@PAVE₂₈ NPs 水溶液的照片、粒径和 Zeta 电位如图 2-15 (a-b) 所示。由图 2-15 (a) 可以看出，随着共聚物 PAVE₂₈ 在 DMF 中的初始浓度从 10 mg·mL⁻¹ 增加到 60 mg·mL⁻¹，水溶液逐渐由蓝乳白色变为乳白色，表明纳米粒子的形成，且 PNP@PAVE₂₈ NPs 的粒径逐渐增大。当初始浓度增加到 70 mg·mL⁻¹ 时，观察到溶液出现宏观沉淀。由图 2-15 (b) 可以看出，随着初始浓度从 10 mg·mL⁻¹ 增加到 60 mg·mL⁻¹，PNP@PAVE₂₈ NPs 的粒径从 69 nm 逐渐增加到 184 nm，而 Zeta 电位从 -19 mV 下降到 -31 mV，这是因为 PAVE₂₈ 初始浓度的增加，导致 PNP@PAVE₂₈ NPs 的分子链的数目增加，粒子聚集数增加，从而导致粒径增加；同时 PNP@PAVE₂₈ NPs 中羧基含量随浓度增加而增加，导致 Zeta 电位降低。

图 2-15 (c) 为不同初始浓度的共聚物 PAVE₂₈ 制备的 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs 对 PNP 去除率的影响。可以清楚地观察到，随着初始浓度的增加，PNP 的去除率先升高后降低，在浓度为 20 mg·mL⁻¹ 时达到最大值 98.7%。当浓度低于 20

$\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 分子链的数目较少, 印迹位点较少导致 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 对 PNP 的降解速度较慢。当浓度高于 $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, PNP@PAVE_{28} NPs 的尺寸逐渐增大, 导致传质速度降低, $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 对 PNP 的降解速度较慢。因此, 在后续实验中, 使用浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的共聚物 PAVE_{28} 来制备 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 。

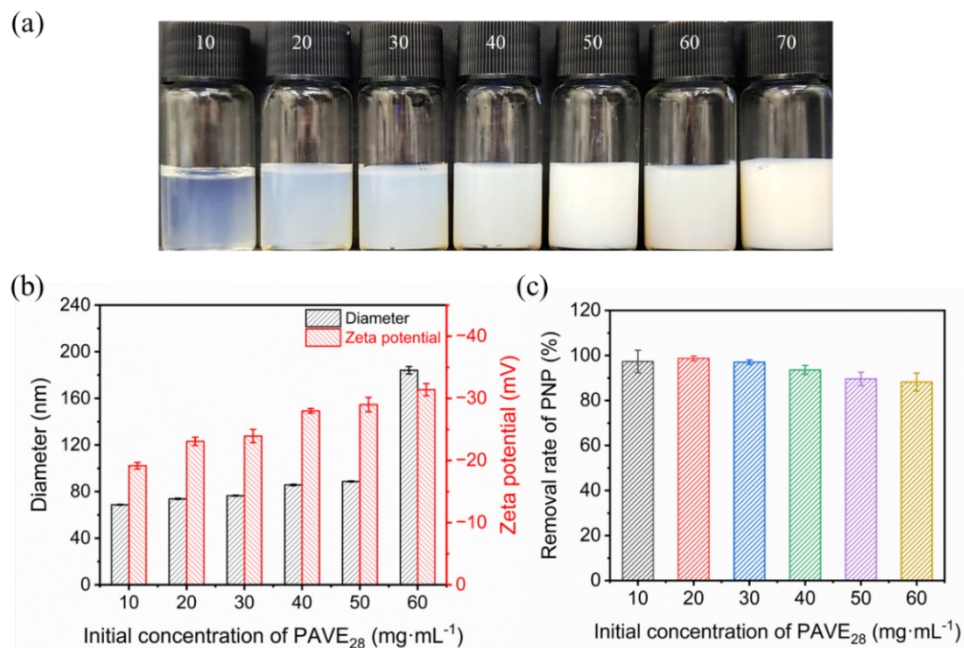


图 2-15 不同初始浓度的 PAVE_{28} 制备的 PNP@PAVE_{28} NPs 照片(a), 粒径和 Zeta 电位(b)。

(c) 不同初始浓度 PAVE_{28} 制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGCs}$ 对 PNP 去除率的影响。

Fig. 2-15 The photograph (a), Diameter and Zeta potential (b) of PNP@PAVE_{28} NPs prepared with different initial concentrations of PAVE_{28} . (c) Removal rates of PNP by the as-prepared $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGCs}$ from PAVE_{28} with different initial concentration.

PNP@PAVE_{28} NPs 水溶液的 pH 值会影响 PNP@PAVE_{28} NPs 的结构和性能, 进而影响 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 的选择性和光催化性能。因此, 研究了溶液 pH 值对 PNP@PAVE_{28} NPs 的粒径、Zeta 电位以及 PNP 去除率的影响。 PNP@PAVE_{28} NPs 在不同 pH 值水溶液中的照片、尺寸和 Zeta 电位如图 2-16 (a-b)所示。由图 2-16 (a) 可以看出, 随着 pH 值从 8 降低到 4, 水溶液逐渐由蓝乳白色变为乳白色, 表明 PNP@PAVE_{28} NPs 的粒径增大。当 pH 值进一步降低至 3 时, 观察到宏观沉淀。由图 2-16 (b) 可以看出, 随着 pH 从 8 降低到 4, PNP@PAVE_{28} NPs 的粒径从 64 nm 逐渐增加到 98 nm, 而 Zeta 电位从 -26 mV 增加到 -17 mV。可归因于 pH 的降低导致水溶液中的 H^+ 浓度增加, 从而抑制了羧酸的电离, 导致

PNP@PAVE₂₈ NPs 荷电基团-COOH⁻浓度降低, Zeta 电位增加; 由于羧酸的亲水性小于-COOH⁻, PNP@PAVE₂₈ NPs 亲水性降低易聚集, 从而导致粒径增加。

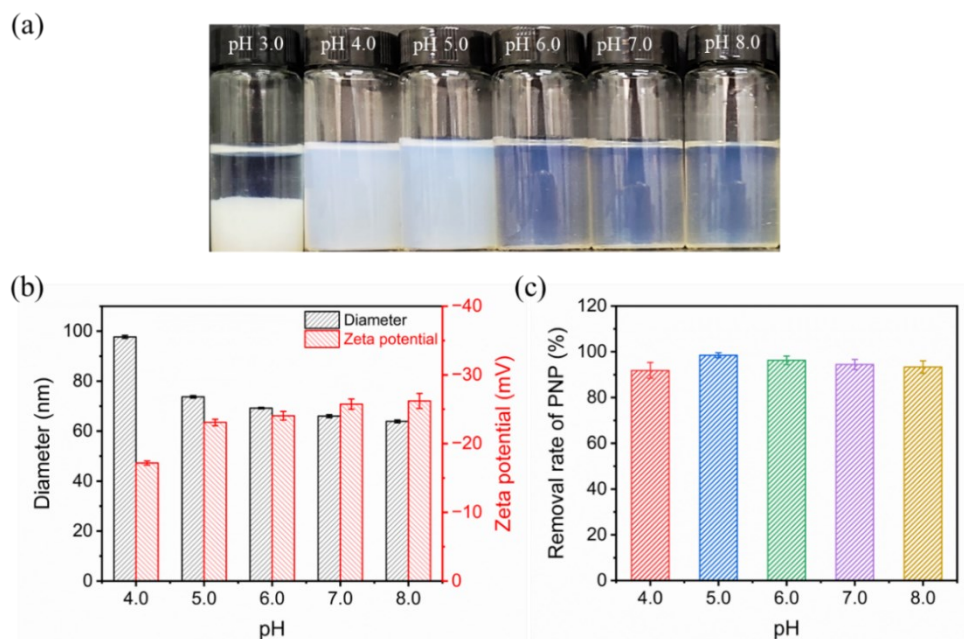


图 2-16 (a) 不同 pH 下 PNP@PAVE₂₈ NPs 照片; (b) 不同 pH 下 PNP@PAVE₂₈ NPs 的粒径和 Zeta 电位。(c) 不同 pH 下的 PNP@PAVE₂₈ NPs 制备的 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs 对 PNP 去除率的影响。

Fig. 2-16 (a) Photograph of PNP@PAVE₂₈ NPs at different pH values; (b) Diameter and Zeta potentials of PNP@PAVE₂₈ NPs at different pH values. (c) Removal rates of PNP by the as-prepared TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs from PNP@PAVE₂₈ NPs in different pH values.

如图 2-16 (c) 为不同 pH 下 PNP@PAVE₂₈ NPs 制备的 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs 对 PNP 去除率的影响。可以看出, 随着 pH 值从 4.0 增加到 5.0, PNP 的去除率从 91.9% 增加到 98.7%, 而随着 pH 值从 5.0 增加到 8.0, PNP 的去除率从 98.7% 逐渐下降到 93.3%。TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs 对 PNP 去除率随 pH 值变化主要是因为 PNP@PAVE₂₈ NPs 粒径的变化。当 pH 值低于 5.0 时, PNP@PAVE₂₈ NPs 的粒径增大, 导致传质速度降低, 从而导致 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 对 PNP 的去除率较低。当 pH 值从 5.0 增加到 8.0 时, 由于羧基的去质子化, 共聚物 PAVE₂₈ 分子链间的排斥力逐渐增大, 导致 PNP@PAVE₂₈ NPs 中共聚物 PAVE₂₈ 分子链数目减少, 从而印迹位点减少导致 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 对 PNP 的降解速度较慢。此外, 模板分子 PNP 通过氢键和静电相互作用负载在 PAVE₂₈ NPs 中。PNP 和共聚物 PAVE₂₈ 在不同 pH 下的质子化/去质子化平衡会导致它们相互作用强度的变化。在 PNP@PAVE₂₈ NPs 水溶液 pH 5.0 的条件下制备的 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC

对 PNP (pH 5.0) 的去除率最高, 达到 98.7%。可归因于 PNP 溶液的 pH 值与制备 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 的 pH 值相同, 导致在重新结合过程中, $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 与 PNP 分子的印迹位点和相互作用强度一致。因此, 在后续实验中, 使用 pH 5.0 的 PNP@PAVE_{28} NPs 来制备 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 。

模板分子 PNP 浓度对 PNP@PAVE_{28} NPs 的结构和性能有重要影响, 进而影响 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 的选择性和光催化性能。图 2-17 (a) 为不同 PNP 与共聚物 PAVE_{28} 浓度比下 PNP@PAVE_{28} NPs 制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGCs}$ 对 PNP 去除率的影响。可以看出, 随着浓度比从 1:80 增加到 1:20, PNP 的去除率从 90.2% 增加到 98.7%, 可以归因于印迹位点的增加。随着浓度比进一步增大至 1:10, PNP 的去除率下降至 89.9%, 归因于过量的 PNP 聚集在 PAVE_{28} NPs 中, 导致印迹位点减少。

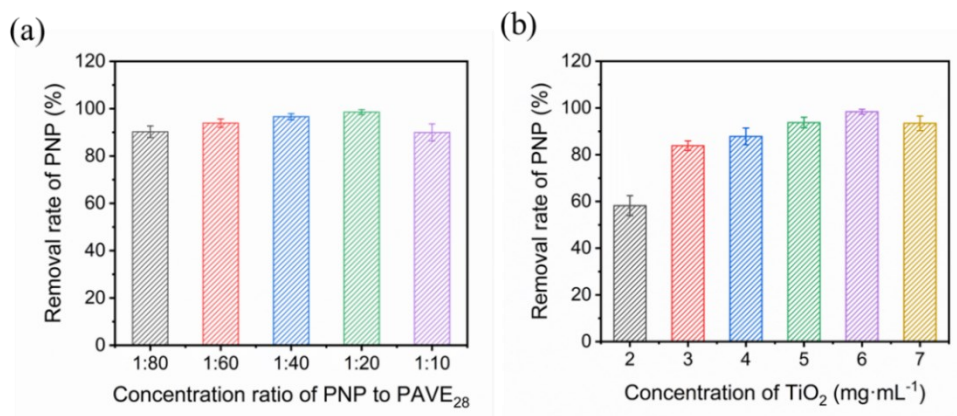


图 2-17 (a) 不同 PNP 与共聚物 PAVE_{28} 浓度比下制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGCs}$ 对 PNP 去除率的影响。(b) 不同浓度 TiO_2 NPs 制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGCs}$ 对 PNP 去除率的影响。

Fig. 2-17 (a) Removal rates of PNP by the as-prepared $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGCs}$ from different concentration ratios of PNP to PAVE_{28} copolymers. (b) Removal rates of PNP by the as-prepared $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGCs}$ from different concentration of TiO_2 NPs.

TiO_2 NPs 浓度直接影响 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 的光催化性能。图 2-17 (b) 为 TiO_2 NPs 浓度对制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 对 PNP 去除率的影响。可以看出, 随着 TiO_2 NPs 浓度从 $2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 增加到 $7 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, PNP 去除率先升高后降低。 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 在 TiO_2 NPs 浓度为 $6 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时性能最佳, 去除率可达 98.7%。原因是随着 TiO_2 NPs 浓度的增加, 光生成 $\text{e}^- \cdot \text{h}^+$ 数量增加, 从而提高了光催化降解速率; 当 TiO_2 NPs 浓度过高时, 虽然沉积在 PNP@PAVE

NP_s/FGC 上的 TiO₂ NP_s 数量增加, 但过量的 TiO₂ NP_s 会覆盖部分模板分子的印迹位点, 导致 TiO₂/PNP-MIP NP_s/FGC 的光催化降解速率相应降低。

(2) 选择性与抗干扰性表征

在实际应用中, TiO₂/PNP-MIP NP_s/FGC 的选择性直接影响目标污染物的去除效率。TiO₂/PNP-MIP NP_s/FGC 对 PNP 的识别机理如图 2-18 所示。选择性得益于 TiO₂/PNP-MIP NP_s/FGC 中定制的印迹空腔, 该空腔具有目标分子 PNP 的形状、大小和结构。由于与 PAVE NP_s 的内部相比, 其传质阻力较小, 因此大多数识别位点位于 PAVE NP_s 的表面。在重新结合过程中, 小尺寸的 PNP 分子很容易穿透 PAVE NP_s 表面的识别空腔。

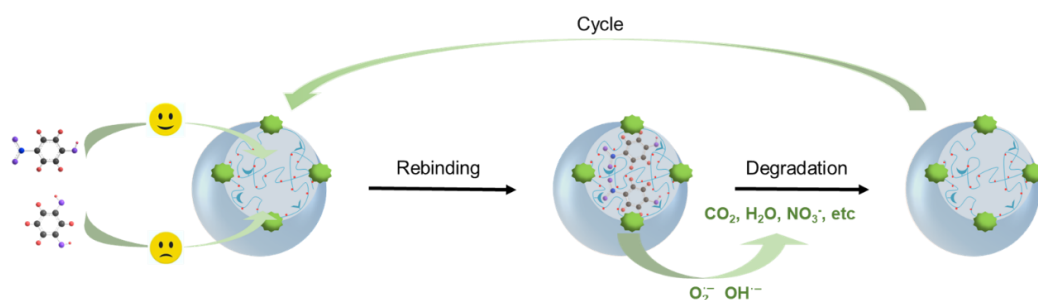


图 2-18 TiO₂/PNP-MIP NP_s/FGC 对 PNP 的识别机理示意图。

Fig. 2-18 (a) Schematic illustration of recognition mechanism of TiO₂/PNP-MIP NP_s/FGC for PNP.

为了研究制备的 TiO₂/PNP-MIP NP_s/FGC 对 PNP 的选择性, 选择了多种与 PNP 结构相似的有机污染物进行降解。图 2-19 (a) 可以看出, 紫外辐射 4 h 内 TiO₂/PNP-MIP NP_s/FGC 对 PNP 的去除率远高于其他有机污染物, 表明 TiO₂/PNP-MIP NP_s/FGC 具有良好的识别选择性。为了表明 TiO₂/PNP-MIP NP_s/FGC 制备策略的通用性, 以 ONP、MNP 和 HQ 为模板分子, 分别制备了 TiO₂/ONP-MIP NP_s/FGC、TiO₂/MNP-MIP NP_s/FGC 和 TiO₂/HQ-MIP NP_s/FGC。由图 2-19 (b)、图 2-19 (c) 和图 2-19 (d) 可以清楚地观察到制备的 TiO₂/MIP NP_s/FGC 对模板分子均表现出良好的选择性。

为了研究 TiO₂/PNP-MIP NP_s/FGC 在实际废水样品中的应用, 采用制备的 TiO₂/PNP-MIP NP_s/FGC 降解了 5 mg·L⁻¹ PNP 和 60 mg·L⁻¹ 刚果红 (CR) 的混合废水。图 2-20 为 TiO₂/PNP-MIP NP_s/FGCs 对混合废水中 PNP 和 CR 的去除率。可以看出, 从 0 到 4 h 随着降解时间的延长, 混合废水中 PNP 和 CR 的去除率分别逐渐提高到 78.4% 和 34.3%。此外, 随着降解时间的延长, PNP 去除率曲线斜

率逐渐减小。相比之下，CR 的去除率曲线斜率逐渐增大。这些结果表明，低浓度的 PNP 首先在混合物中被去除，进一步证实了制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 具有良好的选择性。

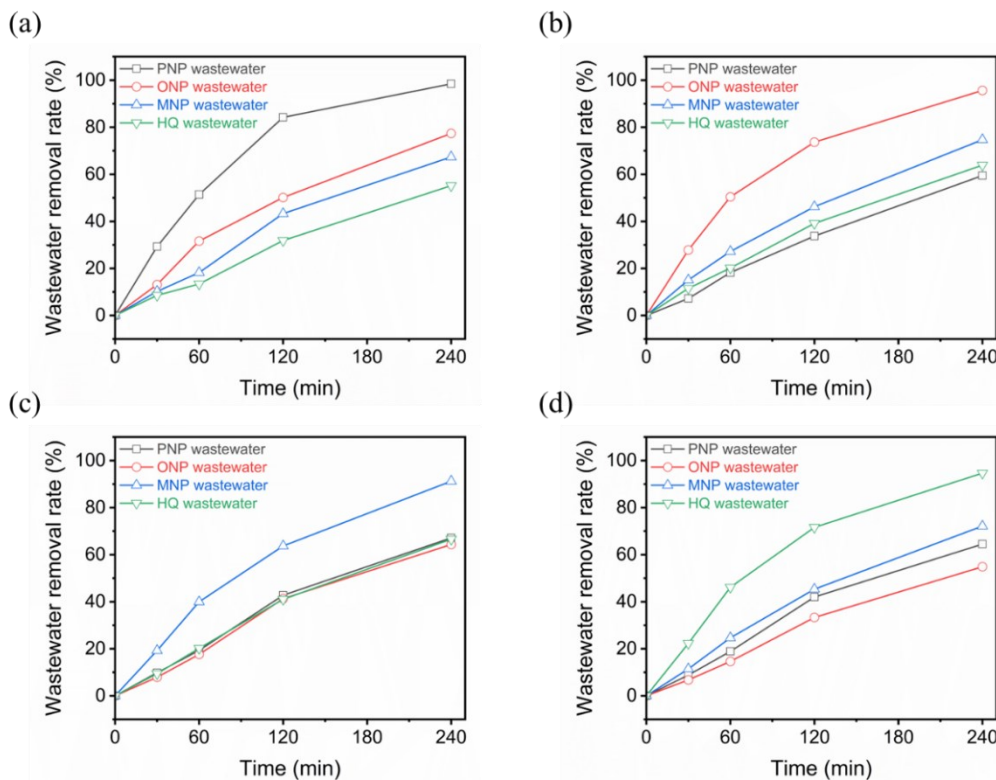


图 2-19 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ (a), $\text{TiO}_2/\text{ONP-MIP NPs/FGC}$ (b), $\text{TiO}_2/\text{MNP-MIP NPs/FGC}$ (c)和 $\text{TiO}_2/\text{HQ-MIP NPs/FGC}$ (d)的选择性。

Fig. 2-19 Selectivity of $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ (a), $\text{TiO}_2/\text{ONP-MIP NPs/FGC}$ (b), $\text{TiO}_2/\text{MNP-MIP NPs/FGC}$ (c), $\text{TiO}_2/\text{HQ-MIP NPs/FGC}$ (d).

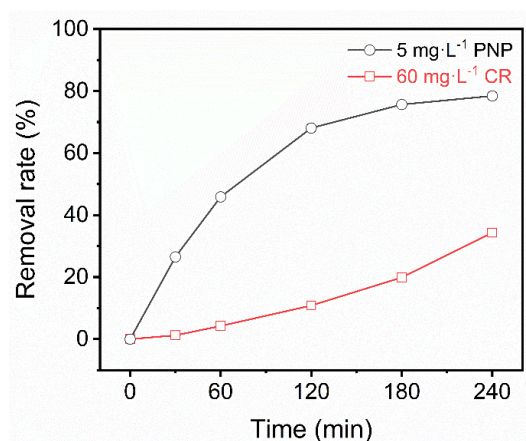


图 2-20 制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGCs}$ 降解 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PNP 和 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CR 的混合废水对 PNP 和 CR 的去除率的影响。

Fig. 2-20 Removal rates of PNP and CR by the as-prepared $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGCs}$ from a mixed wastewater with 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PNP and 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CR.

(3) 稳定性表征

在实际应用中, $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs}/\text{FGC}$ 的稳定性和可重复性非常重要。为了确定 TiO_2 NPs 和 PNP-MIP NPs 在 FGC 上的稳定性,测定了 TiO_2 NPs 水溶液、PNP-MIP NPs 水溶液、 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PNP 水溶液和 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs}/\text{FGC}$ 在 365 nm 波长下照射 4 h 降解后的 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PNP 水溶液的紫外可见吸收光谱,如图 2-21 (a) 所示。可以看出,降解后的 PNP 水溶液紫外-可见光谱中,没有观察到 TiO_2 NPs 和 PNP-MIP NPs 的吸收峰,表明 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs}/\text{FGC}$ 具有良好的稳定性, TiO_2 NPs 和 PNP-MIP NPs 没有从 FGC 中脱落。

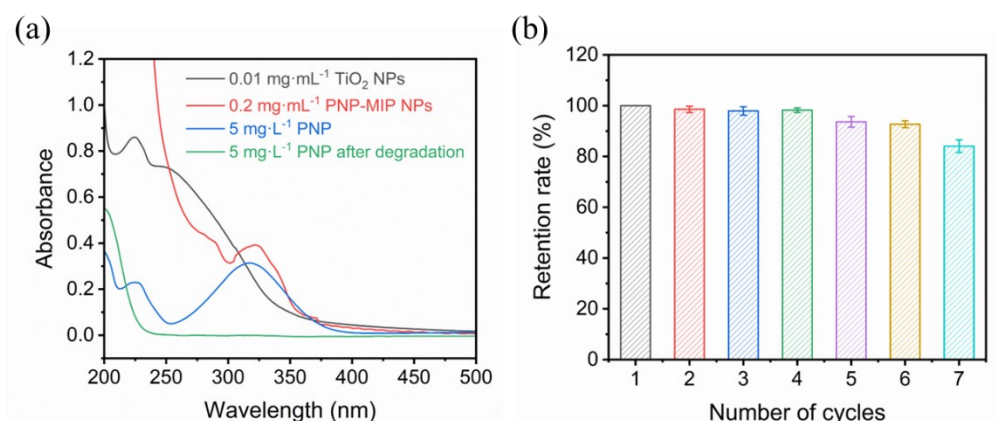


图 2-21 TiO_2 NPs 水溶液、PNP-MIP NPs 水溶液、 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PNP 水溶液和降解后的 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PNP 水溶液的紫外可见吸收光谱(a); $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs}/\text{FGC}$ 的循环稳定性(b)。

Fig. 2-21 (a) UV-vis absorbance spectra of TiO_2 NPs aqueous solution, PAVE₂₈ NPs aqueous solution, $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PNP aqueous solution and $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PNP aqueous solution after degraded. (b) Cycle stability of $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs}/\text{FGC}$.

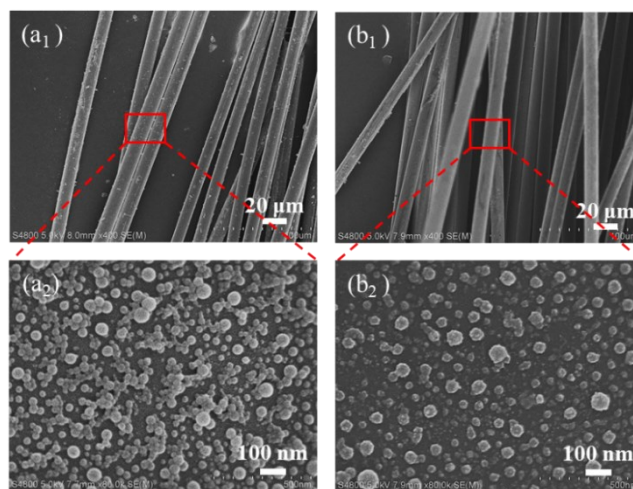


图 2-22 $\text{TiO}_2/\text{MIP NPs}/\text{FGC}$ 使用前(a)和循环使用 7 次后(b)的 SEM 图。

Fig. 2-22 SEM images of $\text{TiO}_2/\text{MIP NPs}/\text{FGC}$ before (a) and after 7 cycles of reuse (b).

图 2-21 (b)为 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 的循环稳定性表征结果。可以看出, 经过 6 次光降解循环后, PNP 去除率的保持率从 100%略微下降到 92.7%, 表明 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 具有良好的稳定性和可重复使用性。经过 7 次光降解循环后, PNP 去除率的保持率降至 84.1%, 这可归因于多次重复使用后 PNP-MIP NPs 和 TiO_2 NPs 从 FGC 上分离, 以及在循环使用过程中 TiO_2 NPs 对 PNP-MIP NPs 的光降解。 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 使用前和光催化降解循环 7 次后的 SEM 图, 如图 2-22 (a-b)所示。

PNP 的初始浓度是 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 光催化性能的关键指标。图 2-23 为 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 降解不同浓度 PNP 废水的去除率。可以看出, $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 特别适合在低浓度下光降解 PNP。当 PNP 初始浓度为 $1\text{--}10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 4 h 内对 PNP 的去除率为 93.2%–98.7%, 表明少量 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 可以实现对 PNP 的高效、快速光降解。与已发表的高选择性光催化剂相比, 制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 具有更高的光降解效率如表 2-4 所示。

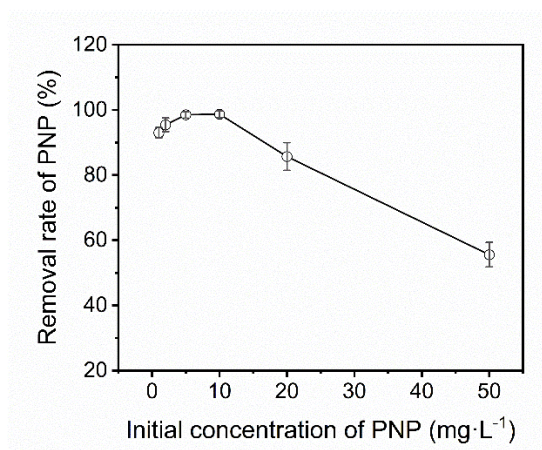


图 2-23 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 降解不同浓度 PNP 废水。

Fig 2-23 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ degradation of different concentrations of PNP wastewater.

表 2-4 各种催化剂的降解效率

Tab. 2-4 Degradation efficiency of various catalysts.

材料	初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率 (%)	循环 6 次的 保持率(%)	参考文献
ZnNiAl 层状双氢氧化物	$10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	93.0	81.2	[120]
等离子体/ Fe^{2+} /过硫酸盐	$5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	81.1	—	[121]
异质纳米结构 Se-ZnO/RGO 纳米片	$10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	86.6	<98.9	[122]
$\text{Fe(III)-ZnS/g-C}_3\text{N}_4$	$10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	91.6	—	[123]
$\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$	$5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	98.7	92.7	本工作
	$10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	98.4	—	

2.4 本章小结

本章利用光敏性双亲性无规共聚物 PAVE 与模板分子 PNP 作为组装基元, 通过分子间的弱相互作用力在水溶液中共组装形成 PNP@PAVE NPs; 以 PNP@PAVE NPs 和 TiO_2 NPs 为单元, 采用分步沉积法制备 TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC 用于光催化降解 PNP。研究了 PAVE 配比、PAVE 浓度、PNP@PAVE NPs 的 pH、光交联时间、PNP 与 PAVE 浓度比以及 TiO_2 浓度对 PNP 去除率的影响; 研究了 TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC 的选择性; TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC 的循环稳定性。结果表明:

(1) 在 PAVE 投料比 1:1:1 (PAVE_{28}), PAVE_{28} 初始浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, PNP 与 PAVE_{28} 的浓度比为 1:20, 光交联 3 h, pH 5.0 条件下制备的 PNP@ PAVE_{28} NPs 为球形形貌, 粒径约 60 nm。

(2) 在 PAVE 投料比 1:1:1 (PAVE_{28}), PAVE_{28} 初始浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, PNP 与 PAVE_{28} 的浓度比为 1:20, 光交联 3 h, PNP@ PAVE_{28} NPs 的 pH 5.0 以及 TiO_2 浓度为 $6 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的条件下制备的 TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC 紫外辐射 4 h 对初始浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PNP 的去除率最高达 98.7%。

(3) 最佳条件下制备的 TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC 紫外辐射 4 h 降解与 PNP 结构相似的有机污染物 (浓度均为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC 对 PNP 的去除率比对 HQ 的去除率高 43.54%; 最佳条件下制备的 TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC 紫外辐射 4 h 降解 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PNP 和 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CR 的混合废水时, TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC 对 PNP 的去除率比对 CR 的去除率高 44.11%。

(4) 最佳条件下制备的 TiO_2 /PNP-MIP NPs/FGC 在循环使用 6 次的情况下降解 PNP 的保持率为 92.67%。

第3章 基于PAVD的功能化玻璃纤维及其对水污染物的富集-降解

3.1 引言

水污染中有机污染物含量虽不高但难以生物降解,使水体质量恶化,直接危害水生生物生存,诱导生物基因组发生不可逆转的变化。如何处理水中的有机污染物是当前全世界面临的一个共同难题。 TiO_2 是一种性能优良的光催化剂,但其催化降解选择性差,分子印迹聚合物(MIPs)可以特异性识别某一目标分子,为解决 TiO_2 光催化降解选择性差问题提供了方法^[74-75]。从实际应用角度来看, TiO_2 处理废水中的有机化合物时,需要克服的主要实际困难是如何高效安全地从处理后的水中回收纳米级 TiO_2 避免二次污染^[1]。磁性分子印迹 TiO_2 已被用于此目的,虽然具有磁芯和分子印迹聚合物(MIPs)修饰的 TiO_2 外壳可以通过施加外部磁场的方式实现 TiO_2 光催化剂的分离,但这种技术距离商业化应用还有很长的路要走。而玻璃纤维布(FGC)比表面积大、透光性好且可以定制不同尺寸,折叠多种形状,作为 TiO_2 载体应用于光反应器^[59,62,64,102-110]。然而,目前 TiO_2 功能化FGC选择性较差^[59,62,64,102-110]。因此,探索高选择性 TiO_2 功能化FGC在实际应用中具有重要意义。

在上章中利用分子印迹聚合物纳米粒子(MIP NPs)和 TiO_2 纳米粒子(TiO_2 NPs)采用分步沉积法制备功能化FGC。由于MIP NPs与 TiO_2 通过氢键和静电相互作用修饰到FGC表面,作用力较弱;因此本章从聚合物结构设计出发,将功能单体EHA换成具有超强粘附性的N-(3,4-二羟基苯乙基)甲基丙烯酸胺(DOMA)从而提高MIP NPs、 TiO_2 以及FGC之间的作用力。另一方面上章中利用分步沉积法制备功能化FGC,步骤较为繁琐;因此本章利用一步沉积法制备功能化FGC。

基于以上考虑,本章利用二氧化钛/分子印迹聚合物复合纳米粒子(TiO_2 /MIP NPs)采用一步沉积法制备功能化FGC用于光催化降解对硝基苯酚(PNP)。如图3-1所示。首先以丙烯酸(AA)、7-(4-乙烯基苄氧基)-4-甲基香豆素(VMc)以及N-(3,4-二羟基苯乙基)甲基丙烯酸胺(DOMA)为功能单体通过自由基聚合制备了带光敏性、粘附性、双亲性无规聚合物($\text{poly}(\text{AA}-r\text{-VMc}-r\text{-DOMA})$),

PAVD)。将 PNP（模板分子，有机污染物模型）与 PAVD 以及 TiO_2 共组装成对硝基苯酚@二氧化钛/聚合物复合纳米粒子（ $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD NPs}$ ）。随后将 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD NPs}$ 沉积在 FGC 表面，通过洗脱去除 PNP，得到高选择性 TiO_2 功能化 FGC($\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$)。在光催化降解过程中，分子印迹聚合物（MIPs）将 PNP 富集到 FGC 表面，光催化剂 TiO_2 将 PNP 降解为对环境无害的小分子。由于 MIPs 和 TiO_2 的协同作用，不仅实现了 PNP 的高选择性富集和高效催化降解；引入的粘附性基团，还提高了其循环稳定性能，为在真实水环境中光催化剂的分离及回收提供了新的思路。

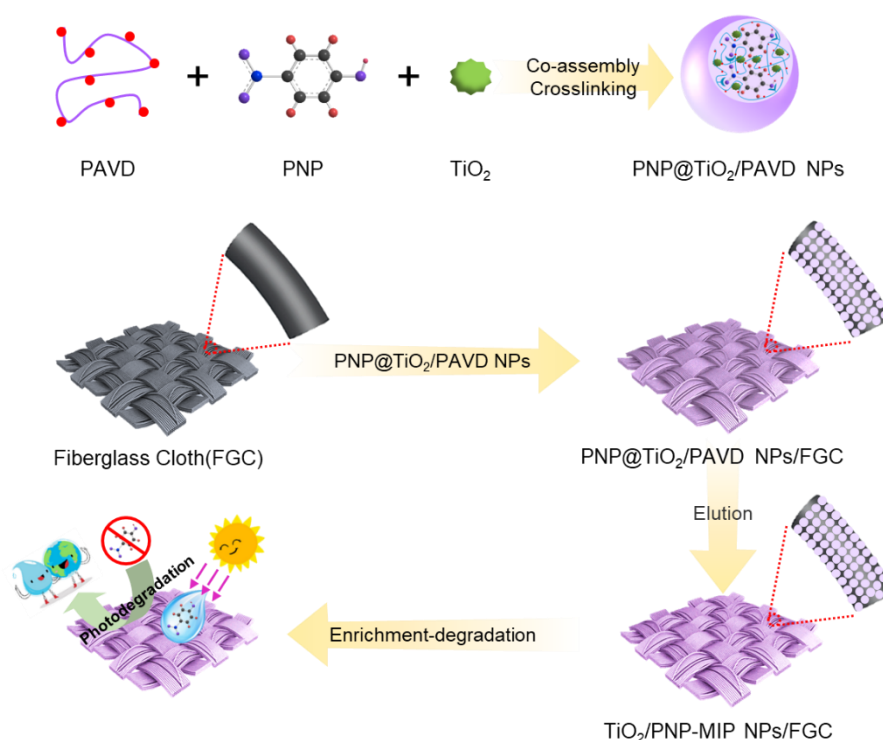


图 3-1 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 的制备及其对 PNP 的选择性光催化降解示意图。

Fig. 3-1 Schematic illustration of preparation of $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ and its selective photocatalysis for PNP.

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料及试剂

表 3-1 实验药品及试剂

Tab. 3-1 The chemical reagents for this experiment.

试剂名称	纯度	生产厂家
硼酸钠	AR	上海麦克林生化科技有限公司
碳酸氢钠	AR	上海麦克林生化科技有限公司
盐酸多巴胺	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

试剂名称	纯度	生产厂家
甲基丙烯酸酐	AR	上海麦克林生化科技有限公司
乙酸乙酯	AR	上海麦克林生化科技有限公司
硫酸钠	AR	上海麦克林生化科技有限公司
正己烷	AR	上海麦克林生化科技有限公司
VMc	AR	PAVE 体系自制
玻璃纤维布 (FGC)	AR	中国巨石股份有限公司

其他原料及试剂见 2.2.1。

3.2.2 实验仪器及设备

表 3-2 设备和仪器一览表

Tab. 3-2 List of equipment and instruments.

仪器名称	型号	生产厂家
紫外固化箱	UVCURING8.0	中山市言西早照明电器厂
透射电子显微镜 (TEM)	Talos F200S G2	赛默飞世尔科技公司

其他仪器及设备见 2.2.2。

3.2.3 双亲性无规聚合物 PAVD 的合成及表征

(1) 双亲性无规聚合物 PAVD 的合成

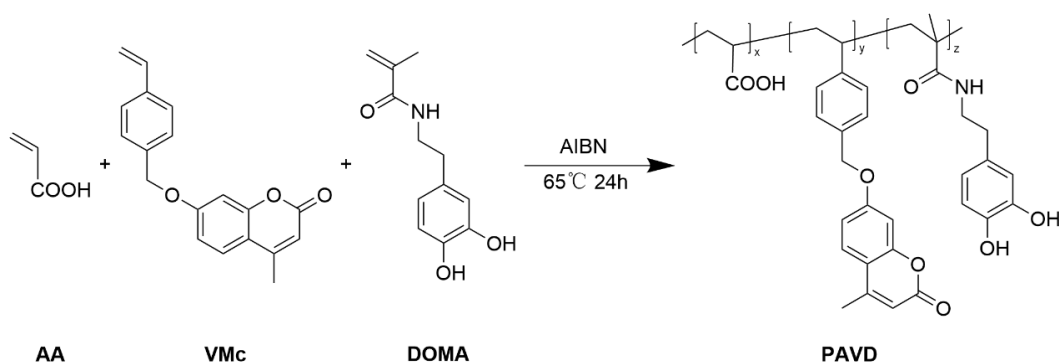


图 3-2 双亲性无规聚合物 PAVD 的合成示意图。

Fig. 3-2 Schematic illustration of the amphiphilic random copolymer PAVD.

PAVD 由 AA、VMc 以及 DOMA 三种功能单体自由基聚合得到, 其中 AA 为亲水性单体, VMc 为疏水刚性单体与光敏性单体, DOMA 为亲水单体与粘附性单体, 其中 DOMA 功能单体根据参考文献^[124]合成。PAVD 合成步骤如下: 将 AA、VMc 与 DOMA 溶于 1,4-二氧六环中, 其中 DOMA 的浓度 $0.125 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 随后加入引发剂 AIBN (占单体总摩尔数的 1%) 继续搅拌, 在氮气的保护下于 65°C 反应 24 h, 合成反应式如图 3-2 所示。反应结束后, 将反应液在石油醚中沉淀, 然后用 THF 溶解后继续沉淀, 重复 3 次, 将所得棕色 PAVD 粉末 40°C 真

空干燥，避光保存。通过改变功能单体投料的摩尔比合成不同单体含量的共聚物 PAVD。

(2) 双亲性无规聚合物 PAVD 表征

^1H NMR 表征：以氘代二甲亚砜 (DMSO-d_6) 为溶剂，配制 $20\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 PAVD 共聚物溶液，利用核磁共振谱仪测定 PAVD 的 ^1H NMR 进行结构表征。

FT-IR 表征：利用傅里叶变换红外光谱仪，扫描 PAVD 共聚物粉末（波数范围： $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ），得到红外吸收光谱图。

3.2.4 PNP@TiO₂/PAVD NPs 的制备及表征

(1) PNP@TiO₂/PAVD NPs 的制备

将 PAVD 溶于 DMF 中，待其完全溶解后加入模板分子 PNP，匀速搅拌 12 h 使其充分相互作用。随后向溶液中加入 2 倍体积超纯水，在加入 2 倍体积 TiO₂ 水溶液诱导共聚物 PAVD 与 PNP 以及 TiO₂ 进行共组装，待 PAVD、PNP 以及 TiO₂ 完全共组装后调节溶液 pH 于碱性使 DOMA 中的多巴胺结构交联，交联后得到 PNP@TiO₂/PAVD NPs 水溶液 ($V_{\text{溶液}}:V_{\text{DMF}}=5:1$)。研究不同组装条件（聚合物组成配比、聚合物浓度、TiO₂ 含量、模板分子含量、pH）对 PNP@TiO₂/PAVD NPs 结构的影响。作为对照，采用相同的方法制备聚合物纳米粒子（PAVD NPs）与对硝基苯酚@聚合物复合纳米粒子（PNP@PAVD NPs）。

(2) PNP@TiO₂/PAVD NPs 的表征

粒径及电位测试：利用粒径/Zeta 电位分析仪测定不同组装条件下 PNP@TiO₂/PAVD NPs 溶液的粒径及 Zeta 电位。

FT-IR 表征：将 PNP@TiO₂/PAVD NPs 溶液冷冻干燥后得到 PNP@TiO₂/PAVD NPs 粉末，利用傅里叶变换红外光谱仪，扫描 PNP@TiO₂/PAVD NPs 粉末（波数范围： $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ），得到红外吸收光谱图。

SEM 表征：将 PNP@TiO₂/PAVD NPs 溶液稀释后滴在硅片上，放入通风橱自然干燥。利用 SEM 观察 PNP@TiO₂/PAVD NPs 表面形貌，加速电压为 5 kV。

3.2.5 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的制备及表征

(1) TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的制备

羟基化 FGC 的制备参考第 2 章 2.2.5。PNP@TiO₂/PAVD NPs 通过 DOMA 中邻苯二酚结构的粘附性沉积在 FGC 表面，制备 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC。将 150

mg 羟基化 FGC 在 15 mL PNP@TiO₂/PAVD NPs 溶液中浸泡 4 h, 得到对硝基苯酚@二氧化钛/聚合物复合纳米粒子/FGC (PNP@TiO₂/PAVD NPs/FGC)。在 365 nm 紫外光照射下交联 3 h 用于固定 PNP@TiO₂/PAVD NPs/FGC 中模板分子的印迹位点, 使用 30 mL 甲醇作为洗脱剂洗涤 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs/FGC, 直至甲醇溶液中检测不出 PNP, 得到 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC。作为对照, 采用相同的方法制备分子印迹聚合物纳米粒子/FGC (PNP-MIP NPs/FGC)、二氧化钛/FGC (TiO₂/FGC) 和二氧化钛/聚合物纳米粒子/FGC (TiO₂/PAVD NPs/FGC)。

(2) TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的表征

SEM 表征: 利用扫描电子显微镜 (SEM) 分别观察改性前后 FGC 的表面形貌, 加速电压为 5 kV。

FT-IR 表征: 将改性前后 FGC 研磨成粉末, 利用傅里叶变换红外光谱仪, 扫描 FGC 粉末 (波数范围: 4000-400 cm⁻¹), 得到红外吸收光谱图。

3.2.6 基于 PAVD 制备的 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 性能表征

(1) 光催化降解性能表征

在含 6 mL PNP 水溶液 (5 mg·L⁻¹, pH 5.0) 的螺口小瓶中加入 150 mg TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC, 将其置于 UVCURING8.0 紫外固化箱中, 在辐射强度 600 mW·cm⁻² 和 365 nm 条件下进行光催化降解。利用紫外分光光度计测定溶液 200-550 nm 范围内的紫外-可见光谱。利用 Lambert-Beer 关系式计算溶液中 PNP 的浓度, 溶液中 PNP 的去除率 (RR, %) 通过 317 nm 处的吸光度来计算。

(2) 选择性表征

通过研究 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 对 PNP 以及化学结构与 PNP 相似的有机污染物 (ONP、MNP、HQ) 的降解效果, 以验证其选择性。具体步骤如下: 在四个螺口小瓶中分别加入 6 mL PNP/ONP/MNP/HQ 水溶液 (5 mg·L⁻¹, pH 5.0), 再分别加入 150 mg TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC, 将其进行光催化降解。利用紫外分光光度计测定溶液 200-550 nm 范围内的紫外-可见光谱, 溶液中类似物的浓度由最大吸收峰处的吸光度计算得到。

(3) 稳定性表征

将降解过 PNP 水溶液的 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 取出干燥 12 h 后, 放置于 6 mL PNP 水溶液中 (5 mg·L⁻¹, pH 5.0), 将其进行光催化降解。利用紫外分光光

度计测定混合溶液 200-550 nm 范围内的紫外-可见光谱, 吸收峰出现在 317 nm 处。重复上述操作, 直至 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs}/\text{FGC}$ 对 PNP 的去除率发生骤降。

3.3 结果与讨论

3.3.1 双亲性无规聚合物 PAVD 的结构表征

(1) 双亲性无规聚合物 PAVD 的表征

共聚物 PAVD 的 ^1H NMR 谱图如图 3-3 所示。可以看出, 化学位移 8.5-8.9 ppm (H_s, H_r) 和 7.9 ppm (H_m) 处的特征峰对应多巴胺基团上羟基和氨基; 化学位移 7.4-7.8 ppm ($\text{H}_f, \text{H}_g, \text{H}_j$)、7.0-7.1 ppm (H_i)、6.2 ppm (H_l) 处的特征峰对应于香豆素基团上的芳香环氢质子; 化学位移 6.4-6.8 ppm (H_p, H_q) 处的多峰峰对应于多巴胺基团上的苯环氢质子; 化学位移 5.8 ppm (H_d)、5.6 ppm (H_t)、1.8 ppm (H_a) 处的特征峰对应主链上不带侧基的碳上的氢质子; 化学位移 2.35-2.6 ppm ($\text{H}_b, \text{H}_e, \text{H}_k$) 之间的质子峰对应主链上带侧基的碳上的氢质子以及香豆素基团上 $-\text{CH}_3$ 的氢质子; 化学位移 5.1-5.3 ppm (H_h) 之间的质子峰对应 4-氯甲基苯乙烯上 $-\text{CH}_2-$ 的氢质子; 化学位移 3.15-3.3 ppm (H_n, H_o) 的特征峰对应多巴胺上的亚甲基质子; 化学位移 1.84 ppm (H_a) 的特征峰对应 AA 基元上的亚甲基质子 [113-115, 124-126]。以上结果表明, 双亲性无规聚合物 PAVD 的成功制备。通过改变功能单体投料的摩尔比合成不同单体含量的共聚物 PAVD_{25} , PAVD_{33} , PAVD_{43} 和 PAVD_{50} 。下标 x 表示疏水光敏性基元 VMc 在聚合物中的理论摩尔百分含量。

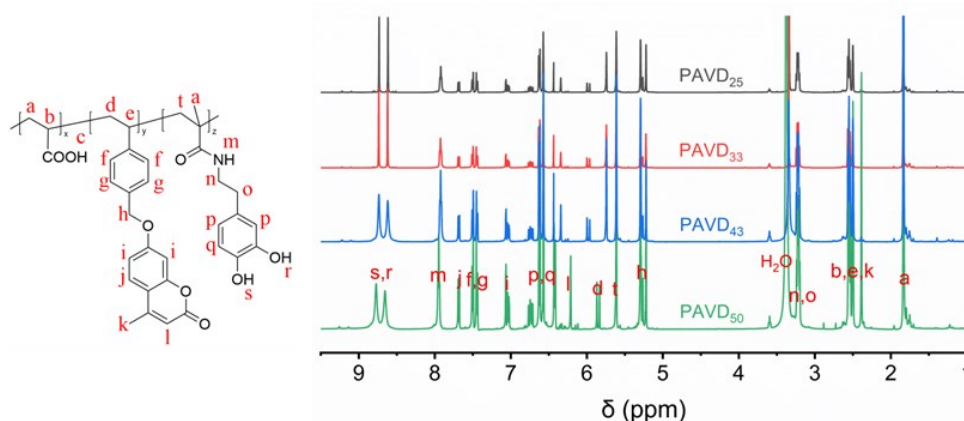


图 3-3 双亲性无规聚合物 PAVD 的 ^1H NMR 谱图。

Fig. 3-3 ^1H NMR spectra of biparental random copolymer PAVD.

共聚物 PAVD 的 FT-IR 光谱如图 3-4 所示。3500-3000 cm^{-1} 范围内的峰是 $\nu_{\text{O-H}}$ 以及酰胺中的 $\nu_{\text{N-H}}$ 合并振动峰谱带; 1717 cm^{-1} 左右处出现 PAVD 的特征羧基

$\nu_{\text{C=O}}$ 伸缩振动峰, 1655 cm^{-1} 左右处出现 PAVD 的特征酰胺 $\nu_{\text{C=O}}$ 振动峰, 1200 cm^{-1} 左右处出现 PAVD 的特征芳醚 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 振动峰以及 $1650\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现归属于苯环的骨架振动峰, 再次表明双亲性无规聚合物 PAVD 的成功制备, 与核磁结果一致。

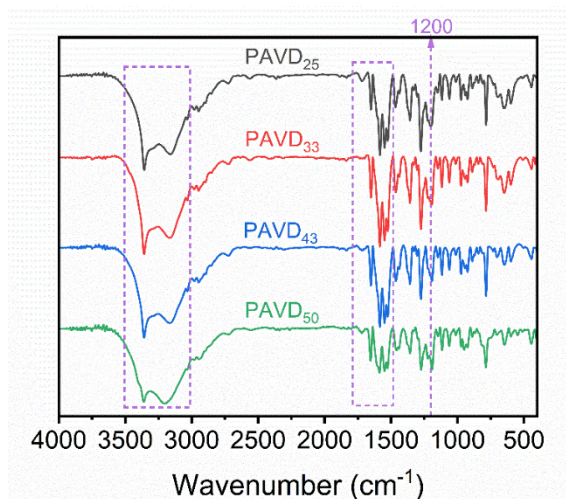


图 3-4 双亲性无规聚合物 PAVD 的 FT-IR 光谱。

Fig. 3-4 FT-IR spectra of biparental random copolymer PAVD.

3.3.2 PNP@TiO₂/PAVD NPs 的制备及表征

图 3-5 为 PNP@TiO₂/PAVD NPs 的制备示意图, 其由 PNP、共聚物 PAVD 以及 TiO₂ 进行共组装, 调节溶液 pH 于碱性条件下交联, 用于固定模板分子的印迹位点, 得到 PNP@TiO₂/PAVD NPs。

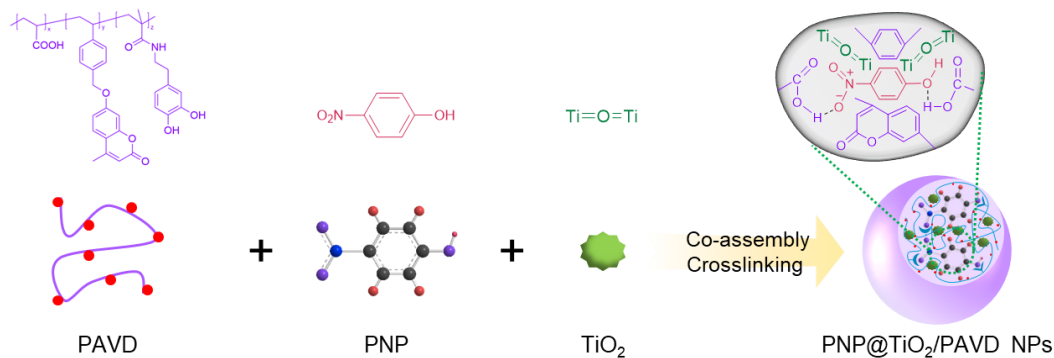


图 3-5 PNP@TiO₂/PAVD NPs 的制备示意图。

Fig. 3-5 Schematic illustration of preparation of PNP@TiO₂/PAVD NPs.

PAVD 共聚物中 DOMA 单体上的多巴胺 (DA) 基团, 在 $\text{pH} > 7.5$ 和氧气存在的条件下, 可以氧化为聚多巴胺 (PDA) [127-131]。研究人员发现无脊椎动物贻贝能够牢固附着于多种基材上, 甚至潮湿的表面上, 且具有很高的结合强度。而

PDA 与贻贝体内发挥附着作用的 3,4-二羟基苯丙氨酸 (DOPA) 结构相似, 因此, PDA 可以轻松附着在几乎所有类型的无机和有机基质上, 为底物修饰开辟了一条新的途径, 并引起广泛的关注^[129]。图 3-6 为共聚物 PAVD 中的多巴胺基团自聚合的可能机理, 多巴胺在碱性条件下容易被溶解氧氧化, 通过分子间环化、氧化和异构化生成 5,6-二羟基吲哚和 5,6-吲哚醌。经过多步反应后, 溶液中产生了大量类似黑色素的 PDA 粒子和聚集体, 多巴胺的交联是由多巴胺与多巴醌的反向失配反应引起的^[127,129,131-136]。之后, 多巴胺自聚合形成 PDA, 然后 PDA 强力附着在底物上。虽然多巴胺自聚合的机理尚未明确, 但已有研究人员证明羟基、胺基的存在, 致使其附着力足够强, 亲水性可以得到改善^[137-138]。

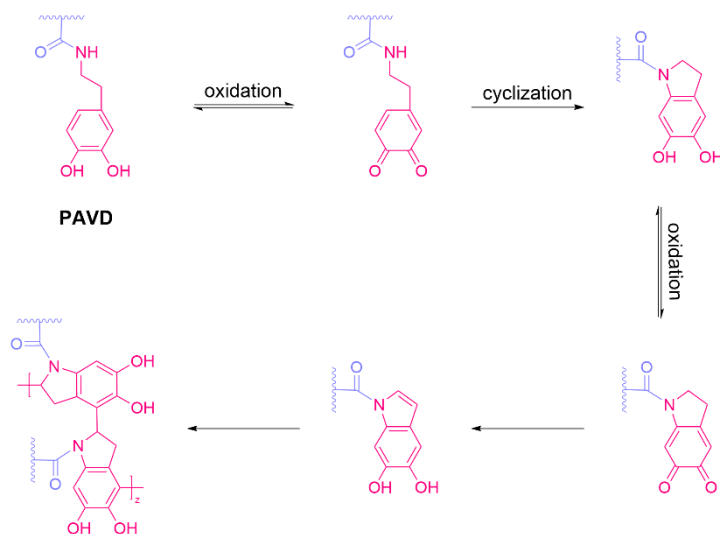


图 3-6 共聚物 PAVD 中的多巴胺基团自聚合的可能机理。

Fig.3-6 Possible mechanism of self-polymerization of dopamine groups in copolymer PAVD.

图 3-7 (a-c)为 PAVD₄₃ NPs、PNP@PAVD₄₃ NPs、PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 水溶液的粒径分布图 (插 Zeta 电位及照片)。可以看出 PAVD₄₃ NPs、PNP@PAVD₄₃ NPs、PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 水溶液均呈黄棕色, 与 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 相比, PAVD₄₃ NPs、PNP@PAVD₄₃ NPs 水溶液颜色更浅且更澄清。从粒径分布图及 Zeta 电位可以看出, 与 PAVD₄₃ NPs 相比, PNP@PAVD₄₃ NPs 水溶液的平均粒径由 544.35 nm 增至 583.42 nm, Zeta 电位由 -37.54 mV 增至 -36.91 mV, 表明 PNP 在组装的过程中负载在 PAVD₄₃ NPs 中形成 PNP@PAVD₄₃ NPs; 与 PNP@PAVD₄₃ NPs 相比, PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 水溶液的平均粒径由 583.42 nm 降至 58.71 nm, Zeta 电位由 -36.91 mV 增至 -28.72 mV, 表明 TiO₂ 在组装的过程中负载在 PNP@PAVD₄₃ NPs 中形成 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs。与 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 相

比, PAVD_{43} NPs、 PNP@PAVD_{43} NPs 粒径较大可归因于随着 TiO_2 的加入, 由于 TiO_2 NPs 带正电荷, 分子链间的静电斥力减小, 胶核疏水性增加导致 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs 粒径减小, 电位增加。图 3-7 (d-f) 为 PAVD_{43} NPs、 PNP@PAVD_{43} NPs、 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs 的 SEM 图。相较于 PAVD_{43} NPs、 PNP@PAVD_{43} NPs 溶液的粒径分布图 PAVD_{43} NPs、 PNP@PAVD_{43} NPs 的 SEM 尺寸显著降低可归因于 PAVD_{43} NPs、 PNP@PAVD_{43} NPs 由水和 DMF 混合溶液转化为干态溶胀程度降低塌陷收缩导致。 PAVD_{43} NPs、 PNP@PAVD_{43} NPs、 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs 的 TEM 图, 如图 3-7 (g-i) 所示。可以看出 PAVD_{43} NPs、 PNP@PAVD_{43} NPs、 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs 的 TEM 图粒径与 SEM 图粒径一致。 PAVD_{43} NPs、 PNP@PAVD_{43} NPs 的形貌为 80-150 nm 左右的规则球形; $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs 的形貌为 50 nm 左右的不规则球形。图 3-7 (i) 中的插图是 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs 的 TEM 局部放大图, 可以看出图中具有晶格间距为 0.24 nm 的晶格条纹, 可归因于锐钛矿 TiO_2 的 (001) 面^[139-140]。再次表明 TiO_2 在组装的过程中负载在 PNP@PAVD_{43} NPs 中形成 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs。

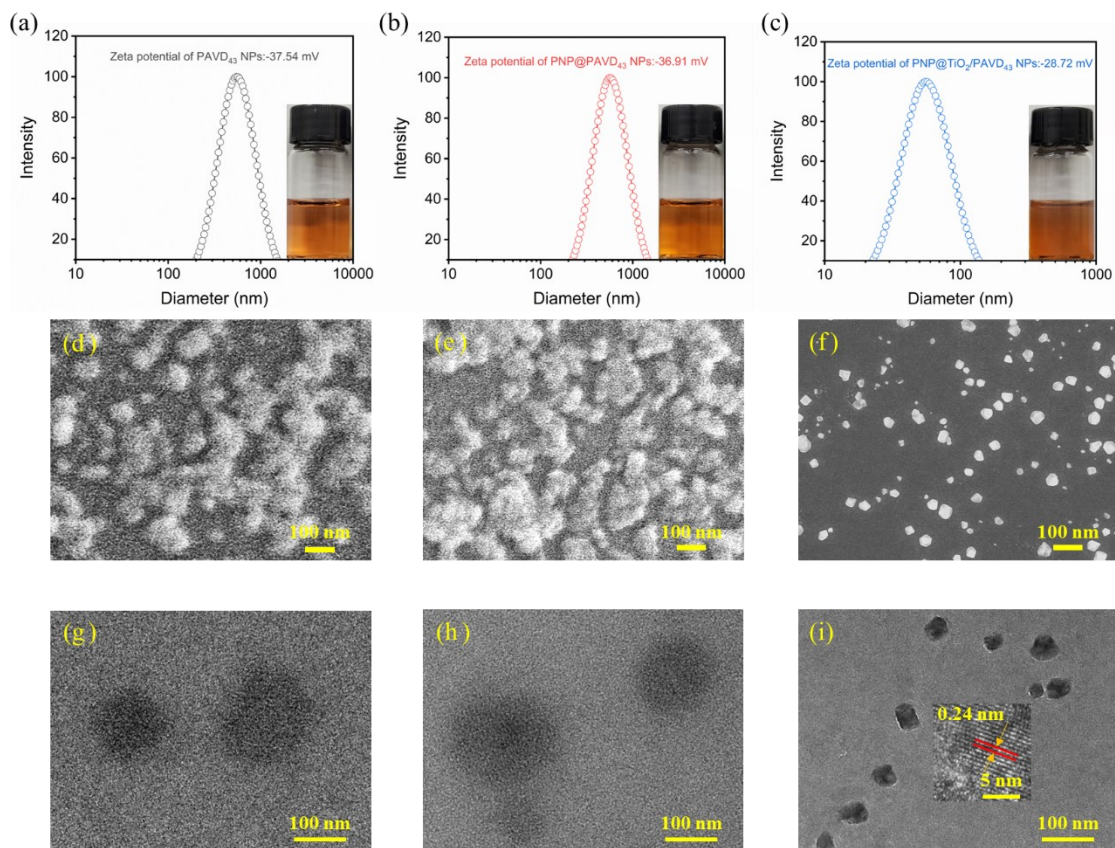


图 3-7 (a) PAVD_{43} NPs, (b) PNP@PAVD_{43} NPs, (c) $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs 的粒径分布图 (插 Zeta 电位及照片); (d) PAVD_{43} NPs, (e) PNP@PAVD_{43} NPs, (f) $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$

NPs 的 SEM 图; (g) PAVD₄₃ NPs, (h) PNP@PAVD₄₃ NPs, (i) PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 的 TEM 图。PAVD₄₃ 初始浓度为 0.8 mg·mL⁻¹, pH 值 10。

Fig. 3-7 Particle size distribution (insertion Zeta potential and photos) of PAVD₄₃ NPs (a), PNP@PAVD₄₃ NPs (b), PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs (c); SEM image of PAVD₄₃ NPs (d), PNP@PAVD₄₃ NPs (e), PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs (f); TEM image of PAVD₄₃ NPs (g), PNP@PAVD₄₃ NPs (h), PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs (i). PAVD₄₃ initial concentration was 0.8 mg·mL⁻¹ and pH 10.

图 3-8 为 TiO₂、PAVD₄₃、PNP 和 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 的 FT-IR 光谱。PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 在 3500-3000 cm⁻¹ 范围内出现是 ν_{O-H} 以及酰胺中的 ν_{N-H} 合并振动峰谱带; PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 在 2500-2200 cm⁻¹ 范围内出现 PNP 特有的振动峰; PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 在 1620 cm⁻¹ 处出现的特征峰归属于 TiO₂ 的 ν_{Ti-O} 振动峰。FT-IR 进一步表明模板分子 PNP 和 TiO₂ 成功负载到 PAVD₄₃ NPs 中。

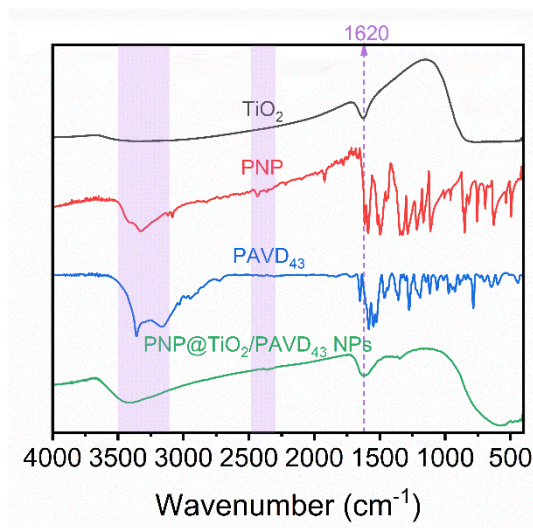


图 3-8 TiO₂, PNP, PAVD₄₃ 和 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 的 FT-IR 光谱。

Fig. 3-8 FT-IR spectra of TiO₂, PNP, PAVD₄₃ and PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs.

3.3.3 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的制备及表征

TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的制备是通过 PNP@TiO₂/PAVD NPs 一步沉积到 FGC 表面, 然后通过甲醇洗脱去除模板分子 PNP 得到。为了确认 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 在 FGC 表面的修饰情况, 进行了 ATR-FTIR 表征, 如图 3-9 (b)所示。与羟基化 FGC 相比, PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs/FGC 在 3360 cm⁻¹ 附近出现了明显的新峰, 该峰为 PAVD₄₃ 的吸收峰 (图 3-9 (a))。此外, PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs/FGC 在 1620 cm⁻¹ 处以及 1000 cm⁻¹ 附近出现峰, 该峰为 TiO₂ 的典型吸收峰。另外, 由于 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs/FGC 的红外表征使用的

是 ATR-FTIR 只能检测 FGC 表面的修饰情况, 因此其未出现与 FGC 相似的特征峰。这些结果表明 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 被成功修饰在 FGC 表面。

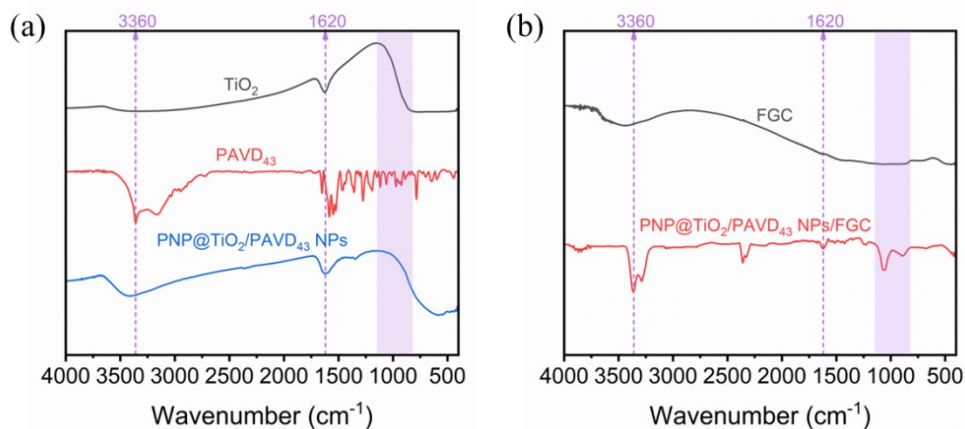


图 3-9 (a) TiO₂, PAVD₄₃ 和 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 的 FT-IR 光谱。(b) FGC 和 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs/FGC 的 ATR-FTIR 光谱。

Fig. 3-9 (a) FT-IR spectra of TiO₂, PAVD₄₃ and PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs. (b) ATR-FTIR spectra of hydroxylated FGC, PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs/FGC.

羟基化 FGC 与 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs/FGC 的形貌如图 3-10 所示。由图 3-10 (a₁)和 (a₂)可以看出, 羟基化 FGC 表面干净光滑。当 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 沉积在羟基化 FGC 表面后, 在羟基化 FGC 表面可以观察到一层分布粗糙、尺寸为 50 nm 左右的 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 膜 (如图 3-10 (b₁)和 (b₂)所示)。结果进一步表明 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 被成功修饰在 FGC 表面。

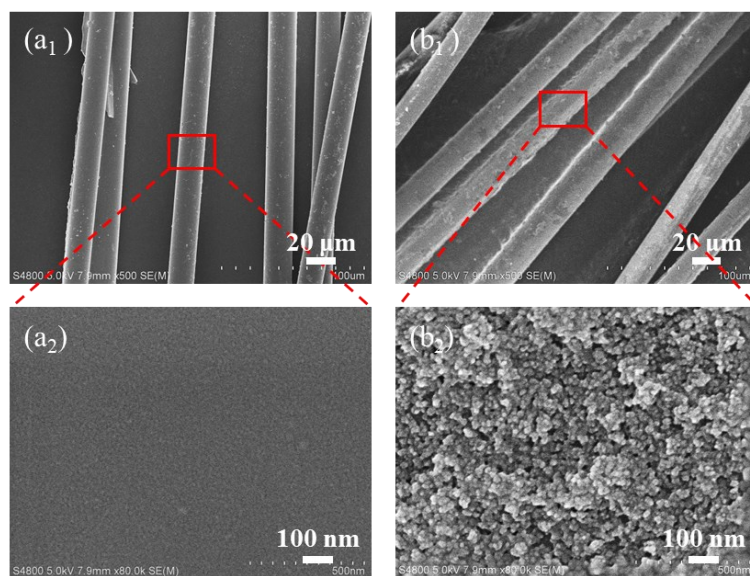


图 3-10 (a) 羟基化 FGC, (b) PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs/FGC 的 SEM 图。

Fig. 3-10 SEM images of Hydroxylated FGC(a), PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs/FGC(b).

在基于 MIPs 的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 制备过程中, 洗脱步骤在于最大化分析物与分子印迹识别位点之间的特异性相互作用和减少非特异性相互作用^[141]。甲醇是一种有机链较短的化合物, 作为洗脱剂可以影响聚合物与模板之间的亲水-疏水相互作用以及破坏氢键^[142]。为了去除 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs/FGC 中的模板分子 PNP 暴露出印迹孔穴, 使用甲醇作为洗脱剂洗涤 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs/FGC。图 3-11 为 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs/FGC 洗脱不同时间下甲醇溶液的紫外光谱。可以看出洗脱 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs/FGC 后的洗脱剂在 312 nm 以及 280 nm 附近均出现吸收峰。312 nm 的峰归因于 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs/FGC 中的 PNP 被洗脱剂洗脱下来; 280 nm 的峰归因于 FGC 表面结合不牢固的 PAVD_{43} 被洗脱剂洗脱下来。可以看出在洗脱 24 h 以后洗脱剂无紫外吸收峰, 表明模板分子 PNP 被洗脱剂彻底从 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs/FGC 中洗脱出来, 成功制备 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 。

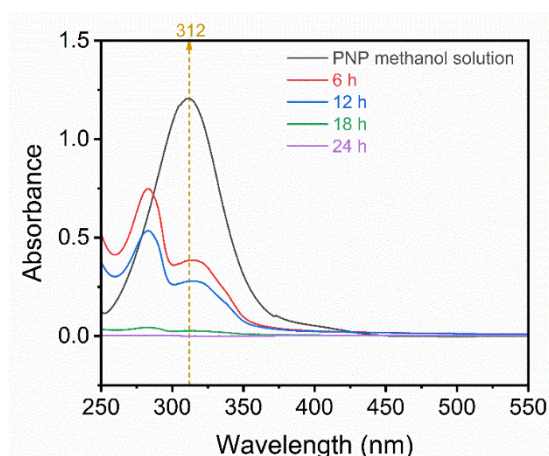


图 3-11 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs/FGC 洗脱不同时间下甲醇溶液的紫外光谱。

Fig. 3-11 UV spectra of methanol solutions of $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs/FGC eluted for different time.

3.3.4 基于 PAVD 制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 性能表征

(1) 光催化降解性能表征

图 3-12 为羟基化 FGC、 TiO_2/FGC 、 PNP-MIP NPs/FGC 、 $\text{TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs/FGC 和 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 对 PNP 的光降解动力学曲线。可以看出, $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 光降解 PNP 的速度比其他改性 FGC 更快。 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 对 PNP 的去除率在前 60 min 快速增加, 随后随着时间的延长, 去除率逐渐变慢。约 240 min 后, 达到光降解平衡, $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 对 PNP 的去除率最高,

达 97.57%。结果表明, $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 中具有丰富的印迹位点, 印迹腔对 PNP 分子具有良好的亲和性, 目标 PNP 分子与印迹孔穴之间具有几何匹配。

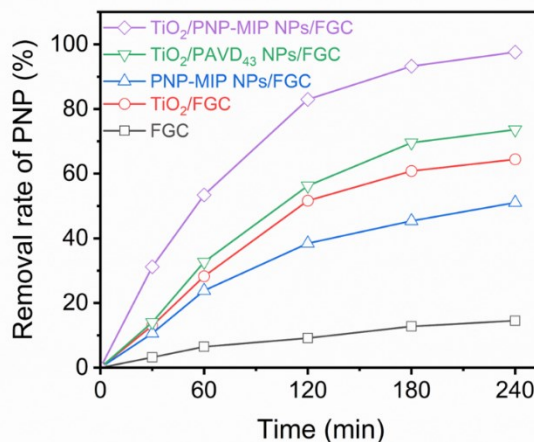


图 3-12 (a) 不同功能化 FGC 的光降解动力学曲线。

Fig. 3-12 (a) Photodegradation kinetics curves of different Functionalized FGC.

共聚物 PAVD 的组成对 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD NPs}$ 的结构和性能有重要影响, 进而影响 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 的光催化性能。不同共聚物 PAVD 制备的 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD NPs}$ 水溶液的照片、粒径和 Zeta 电位如图 3-13 (a-b)所示。由图 3-13 (b)可以看出, 随着 VMc 单体在共聚物 PAVD 中的摩尔分数从 25%增加到 50%, $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD NPs}$ 的粒径从 75 nm 逐渐减小到 51.91 nm, 而 Zeta 电位从 -36 mV 逐渐增大到 -25 mV。粒径的减小可归因于链段亲水比例的减少, 从而导致溶胀程度的降低, 另一方面链段疏水比例的增加, 静电斥力减小, 胶核疏水性增加, 胶核收缩导致; Zeta 电位的增加可归因于荷电基团羧基的减少。

图 3-13 (c)为不同共聚物 PAVD 制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGCs}$ 对 PNP 去除率的影响。将共聚物 PAVD_{25} 、 PAVD_{33} 、 PAVD_{43} 和 PAVD_{50} 制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 分别表示为 FGC_{25} 、 FGC_{33} 、 FGC_{43} 和 FGC_{50} 。可以看出, PNP 的去除率在 FGC_{43} 时达到了最大值 97.57%。可能的原因是: 对于 FGC_{25} 、 FGC_{33} , 共聚物 PAVD 中 VMc 单体的含量较低, 导致交联程度较低, 印迹位点较少; 而对于 FGC_{50} , 共聚物 PAVD 中 VMc 单体的含量过高, 导致交联程度较高。高交联度使得 PNP 的难以去除, 从而减少了印迹位点, 导致 PNP 的去除率低。因此, 在后续实验中, 使用共聚物 PAVD_{43} 来制备 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 。

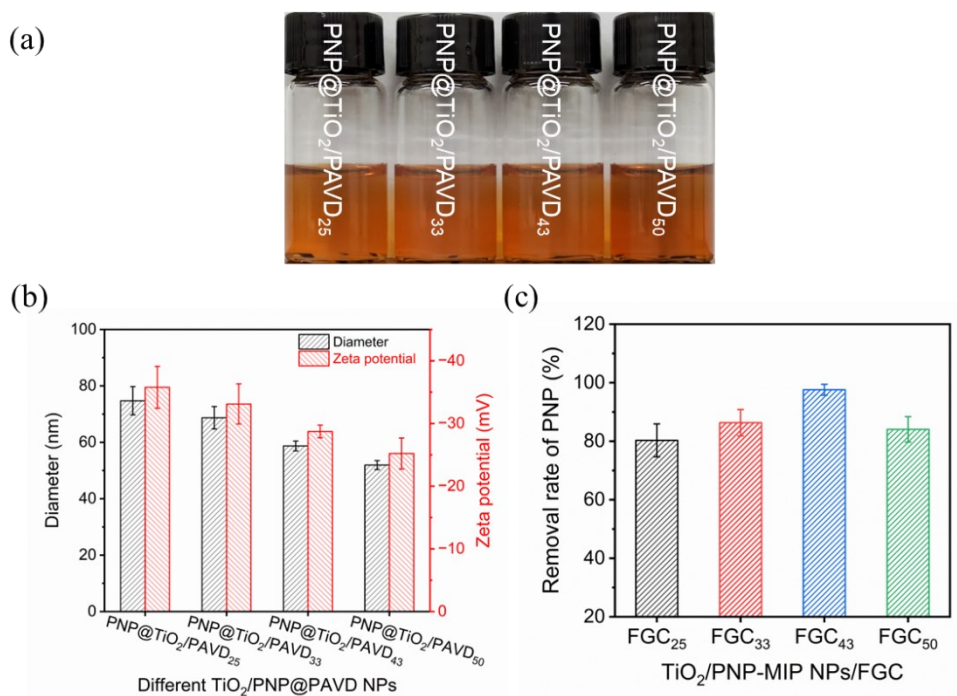


图 3-13 不同共聚物 PAVD 制备的 PNP@TiO₂/PAVD NPs 溶液照片(a)，粒径和 Zeta 电位 (b); (c) 不同共聚物 PAVD 制备的 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs 对 PNP 去除率的影响。

Fig. 3-13 Photograph (a) Diameter and Zeta potential (b) of PNP@TiO₂/PAVD NPs solutions prepared with different copolymers PAVD; (b) Removal rates of PNP by the as-prepared TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs from different PAVD copolymers.

共聚物 PAVD₄₃ 在 DMF 中的初始浓度对 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 的结构和性能有重要影响，进而影响 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的光催化性能。不同初始浓度共聚物 PAVD₄₃ 制备的 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 水溶液的照片、粒径和 Zeta 电位如图 3-14(a-b) 所示。由图 3-14(a) 可以看出，随着共聚物 PAVD₄₃ 在 DMF 中的初始浓度从 2.0 mg·mL⁻¹ 减小到 0.2 mg·mL⁻¹，PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 水溶液由棕色变为黄棕色进而变为浅黄色，而共聚物 PAVD₄₃ 在 DMF 中的初始浓度为 0.1 mg·mL⁻¹ 时发生沉淀，归因于 PNP@PAVD NPs 带负电荷，而 TiO₂ NPs 带正电荷，达到电荷平衡导致。由图 3-14(b) 可以看出，随着初始浓度从 2.0 mg·mL⁻¹ 减小到 0.2 mg·mL⁻¹，PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 的粒径从 52 nm 逐渐增大到 319 nm，而 Zeta 电位从 -35 mV 上升到 -15 mV。粒径的增加可归因于 PAVD₄₃ 初始浓度降低共聚物 PAVD₄₃ 的分子链数目减少，静电斥力增加，导致粒径增加；Zeta 电位增加可归因于 PAVD₄₃ 初始浓度降低共聚物 PAVD₄₃ 的分子链数目减少，荷电量减少，电位增加。当 PAVD₄₃ 初始浓度为 0.2 mg·mL⁻¹ 时 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 溶液正负电荷接近平衡导致粒子聚集。

图 3-14 (c)为不同初始浓度的共聚物 PAVD₄₃ 制备的 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs 对 PNP 去除率的影响。可以清楚地观察到, PNP 的去除率先升高后降低, 在浓度为 0.8 mg·mL⁻¹ 时达到最大值 97.57%。当浓度低于 0.8 mg·mL⁻¹ 时, 可归因于分子链的数目较少, 印迹位点较少, 导致 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 对 PNP 的降解速度较慢。当浓度高于 0.8 mg·mL⁻¹ 时, 可归因于分子链数目过多遮蔽 TiO₂ 的光吸收导致 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 对 PNP 的降解速度较慢。因此, 在后续实验中, 使用浓度为 0.8 mg·mL⁻¹ 的共聚物 PAVD₄₃ 来制备 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC。

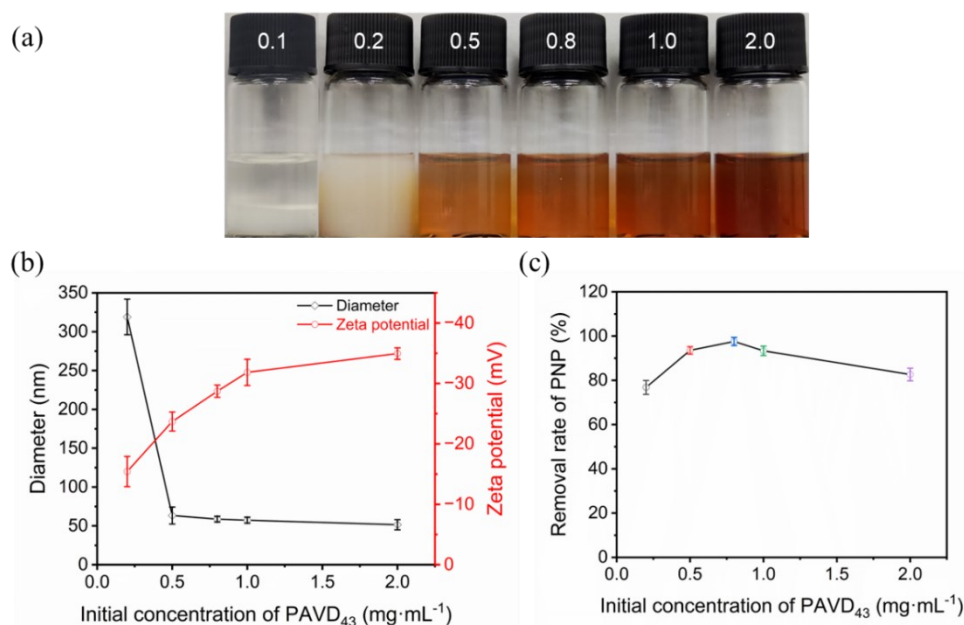


图 3-14 不同初始浓度的 PAVD₄₃ 制备的 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 照片(a), 粒径和 Zeta 电位 (b)。(c) 不同初始浓度 PAVD₄₃ 制备的 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs 对 PNP 去除率的影响。

Fig. 3-14 The photograph (a), Diameter and Zeta potential (b) of PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs prepared with different initial concentrations of PAVD₄₃. (c) Removal rates of PNP by the as-prepared TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs from PAVD₄₃ with different initial concentration.

TiO₂ 浓度对 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 的结构和性能有重要影响, 进而影响 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的光催化性能。不同共聚物 PAVD₄₃ 与 TiO₂ 浓度比制备的 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 照片、粒径和 Zeta 电位如图 3-15 (a-b) 所示。由图 3-15 (a) 可以看出, 随着浓度比从 3:1 增加到 1:40, PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 水溶液逐渐由黄棕色变为棕色进而发生沉降。由图 3-15 (b) 可以看出, 随着浓度比从 3:1 增加到 1:30, PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 的粒径从 600 nm 逐渐减小到 54 nm, 而 Zeta 电位从 -33 mV 增加到 -26 mV。粒径的减小可归因于 TiO₂ 浓度的增加, 导致 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 的聚合物分子链与 TiO₂ 的作用力增强导致平均粒径减小;

Zeta 电位的增加可归因于 TiO_2 的加入使 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs 的荷电量减小, 电位增加。

图 3-15 (c)为不同共聚物 PAVD_{43} 与 TiO_2 浓度比制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP}$ NPs/FGCs 对 PNP 去除率的影响。可以清楚地观察到, PNP 的去除率先升高后降低, 在浓度 1:20 时达到最大值 97.57%。主要原因是随着 TiO_2 浓度的增加, 光生成 $\text{e}^- \cdot \text{h}^+$ 数量增加, 从而提高了光催化降解速率; 当 TiO_2 浓度过高时, 虽然沉积在 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP}$ NPs/FGC 上的 TiO_2 数量增加, 但过量的 TiO_2 会覆盖部分模板分子的印迹位点, 导致 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP}$ NPs/FGC 的光催化降解速率相应降低。因此, 在后续实验中, 使用共聚物 PAVD_{43} 与 TiO_2 浓度比 1:20 的条件下制备 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP}$ NPs/FGC。

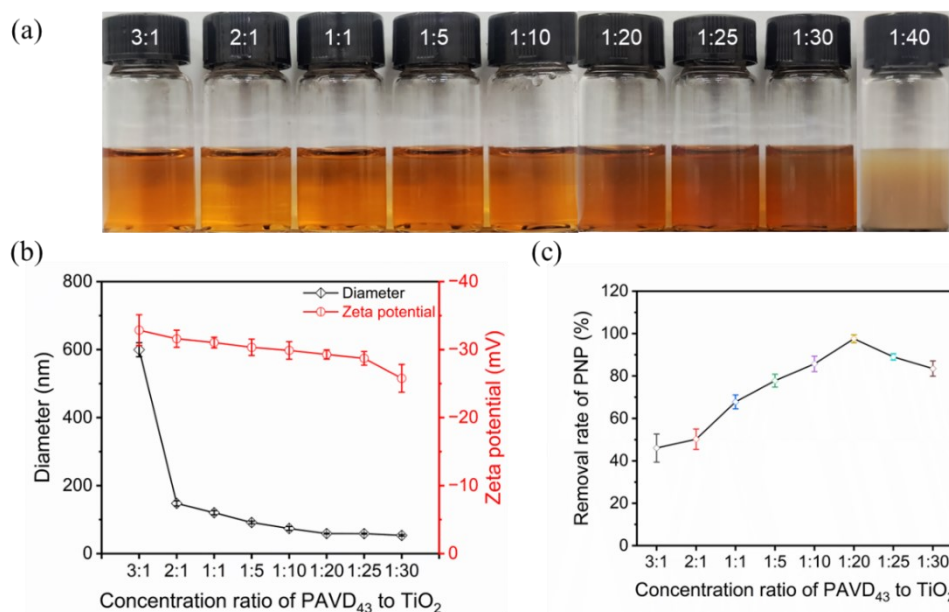


图 3-15 不同共聚物 PAVD_{43} 与 TiO_2 浓度比制备的 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs 照片(a), 粒径和 Zeta 电位(b)。 (c) 不同共聚物 PAVD_{43} 与 TiO_2 浓度比制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP}$ NPs/FGCs 对 PNP 去除率的影响。

Fig. 3-15 The photograph (a), Diameter and Zeta potential (b) of $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs prepared by the concentration ratio of different copolymer PAVD_{43} and TiO_2 . (c) Removal rate of PNP by the as-prepared $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP}$ NPs/FGCs prepared by different copolymer PAVD_{43} and TiO_2 concentration ratio.

模板分子 PNP 的浓度对 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs 的结构和性能有重要影响, 进而影响 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP}$ NPs/FGC 的选择性和光催化性能。不同 PNP 与共聚物 PAVD_{43} 浓度比制备的 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs 照片、粒径和 Zeta 电位如图 3-16 (a-b) 所示。由图 3-16 (a) 可以看出, 随着浓度比的变化, $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs

水溶液几乎没有变化。由图 3-16 (b) 可以看出,随着浓度比从 1:150 增加到 1:20, PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 的粒径从 54 nm 逐渐增加到 64 nm, 而 Zeta 电位基本保持在 -27~-30 mV 之间, 变化较小。粒径的增加是因为随着 PNP 浓度的增加, PNP 负载在 PAVD₄₃ NPs 中的数量增加, 导致 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 粒径增加。

图 3-16 (c) 为不同 PNP 与共聚物 PAVD₄₃ 浓度比制备的 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs 对 PNP 去除率的影响。可以看出, 随着浓度比从 1:150 增加到 1:80, PNP 的去除率从 84.2% 增加到 97.57%, 主要是因为印迹位点的增加。随着浓度比进一步增大至 1:20, PNP 的去除率下降至 84.8%, 归因于过量的 PNP 聚集在 PAVD₄₃ NPs 中, 导致印迹位点减少。因此, 在后续实验中, 使用 PNP 与共聚物 PAVD₄₃ 浓度比 1:80 的条件下制备 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC。

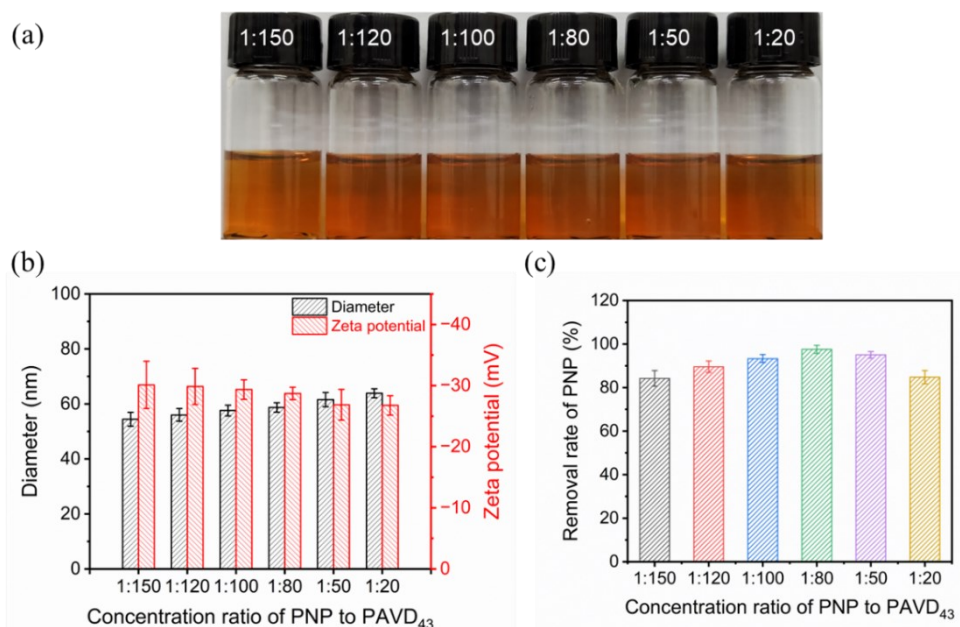


图 3-16 不同 PNP 与共聚物 PAVD₄₃ 浓度比制备的 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 照片(a), 粒径和 Zeta 电位(b)。 (c) 不同 PNP 与共聚物 PAVD₄₃ 浓度比制备的 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs 对 PNP 去除率的影响。

Fig. 3-16 The photograph (a), Diameter and Zeta potential (b) of PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs prepared by the concentration ratio of different copolymer PAVD₄₃ and PNP. (c) Removal rate of PNP by the as-prepared TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs prepared by different copolymer PAVD₄₃ and PNP concentration ratio.

PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 水溶液的 pH 值会影响 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 的结构和性能, 进而影响 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGC 的选择性和光催化性能。因此, 研究了溶液 pH 值对 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 的粒径、Zeta 电位以及 TiO₂/PNP-MIP

PNPs/FGC 对 PNP 去除率的影响。PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 在不同 pH 值水溶液中的照片、尺寸和 Zeta 电位如图 3-17 (a-b)所示。由图 3-17 (a)可以看出,随着 pH 值从 11 降低到 7, PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 水溶液逐渐变浑浊,表明 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 的粒径增大。当 pH 值进一步降低至 6 时,观察到宏观沉淀。由图 3-17 (b) 可以看出,随着 pH 从 11 降低到 7, PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 的粒径从 56 nm 逐渐增加到 164 nm,而 Zeta 电位从-29 mV 增加到-17 mV。粒径和 Zeta 电位变化是因为 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 中 PAVD₄₃ NPs 带负电荷, TiO₂ NPs 带正电荷,静电相互作用后 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 水溶液带负电荷,随着 pH 的减小,水溶液中 H⁺含量增加, PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 易聚集,导致粒径增加,电位增加。

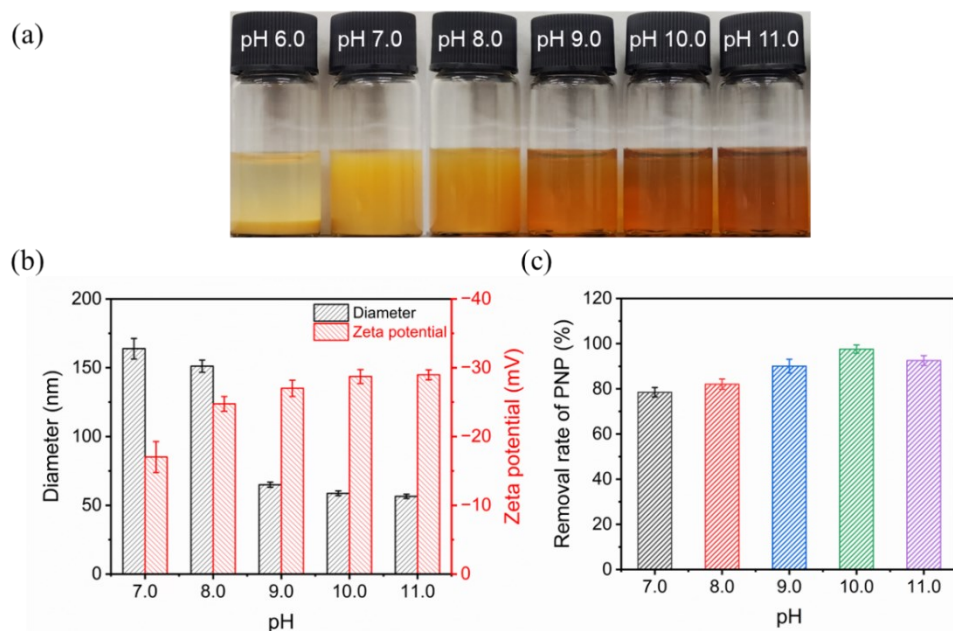


图 3-17 (a) 不同 pH 下 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 照片; (b) 不同 pH 下 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 的粒径和 Zeta 电位。共聚物 PAVD₄₃ 的初始浓度为 20 mg·mL⁻¹, 共聚物 PAVD₄₃ 与 PNP 的质量比为 20:1。 (c) 不同 pH 下的 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 制备的 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs 对 PNP 去除率的影响。

Fig. 3-17 (a) Photograph of PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs at different pH values; (b) Diameter and Zeta potentials of PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs at different pH values; The initial concentration of copolymer PAVD₄₃ is 20 mg·mL⁻¹, The mass ratio of PAVD₄₃ copolymer to PNP was 20:1. (b) Removal rates of PNP by the as-prepared TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs from PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs in different pH values.

图 3-17 (c)为不同 pH 下 PNP@TiO₂/PAVD₄₃ NPs 制备的 TiO₂/PNP-MIP NPs/FGCs 对 PNP 去除率的影响。可以看出,随着 pH 值从 7 增加到 10, PNP 的

去除率从 78.5% 逐渐增加到 97.57%，而随着 pH 值从 10 增加到 11，PNP 的去除率从 97.57% 下降到 92.52%。当 pH 小于 10 时 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGCs}$ 对 PNP 去除率的变化是因为 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs 粒径增大，导致传质速度降低以及多巴胺基团交联程度低导致 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGCs}$ 对 PNP 去除率降低。当 pH 值大于 10 时，由于羧基的去质子化程度高，共聚物 PAVD_{43} 分子链间的排斥力增大，导致 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs 中共聚物 PAVD_{43} 分子链数目减少，从而印迹位点减少，以及交联处的氢键和静电相互作用被强碱破坏导致 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGCs}$ 对 PNP 去除率降低。因此，在后续实验中，使用 pH 10.0 的 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43}$ NPs 来制备 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 。

PNP 的初始浓度是 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 光催化性能的关键指标。图 3-18 为 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 对不同初始浓度 PNP 去除率的影响。可以看出，当 PNP 初始浓度为 $1\text{--}10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，4 h 内对 PNP 的去除率为 93.6%–97.57%，表明 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 适合在低浓度下光降解 PNP；少量 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 可以实现对 PNP 的高效、快速光降解。

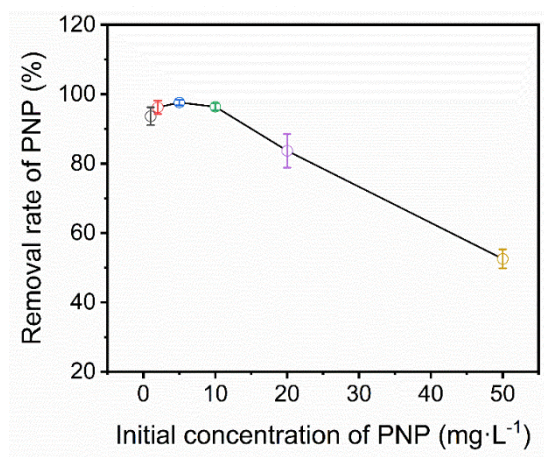


图 3-18 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 对不同初始浓度 PNP 去除率的影响。

Fig 3-18 (g) Removal rates of PNP by the as-prepared $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ for different initial concentration of PNP.

(2) 选择性表征

在实际应用中， $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 的选择性直接影响目标污染物的去除效率。选择性得益于 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 中定制的印迹空腔，该空腔具有目标分子 PNP 的形状、大小和结构。由于与 PAVD NPs 的内部相比，其传质阻力较小，因此大多数识别位点位于 PAVD NPs 的表面。在重新结合过程中，小尺

寸的 PNP 分子很容易穿透 PAVD NPs 表面的识别空腔。为了研究制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 对 PNP 的选择性, 选择了多种与 PNP 结构相似的有机污染物 (ONP、MNP 和 HQ) 进行光降解, 有机污染物浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。图 3-19 可以看出, 紫外辐射 4 h 内 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 对 PNP 的去除率远高于其他有机污染物, 表明制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 具有良好识别选择性。

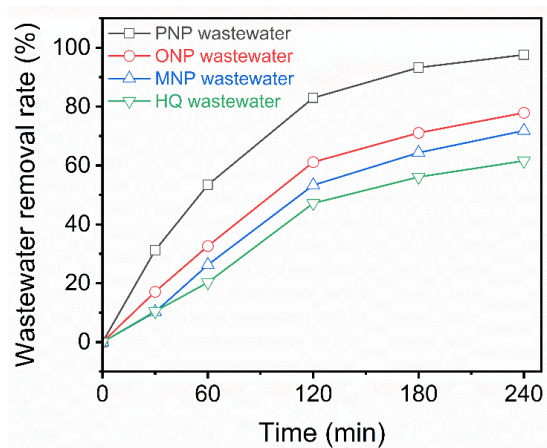


图 3-19 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 的选择性。

Fig. 3-19 Selectivity of $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$.

(3) 稳定性表征

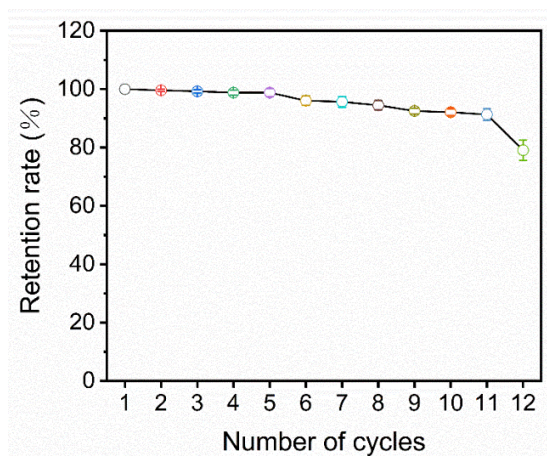


图 3-20 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 的循环稳定性。

Fig. 3-20 Cycle stability of $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$.

在实际应用中, $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 的稳定性和可重复性非常重要。图 3-20 为 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 的循环稳定性表征结果。可以看出, 经过 11 次光降解循环后, PNP 去除率的保持率从 100% 略微下降到 91.30%, 表明 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 具有良好的稳定性和可重复使用性。经过 12 次光降解循环后, PNP 去除率的保持率降至 79.0%。这归因于分子结构设计层面, 引入多巴胺基团, 多

巴胺基团的邻苯二酚结构通过自聚合后具有超强的粘附性,使 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs}$ 可以很好的粘附在 FGC 上,且不易脱落。这为光催化剂的实际应用回收等方面提供了新的思路。

3.4 本章小结

本章利用粘附性光敏性双亲性无规共聚物 PAVD 与模板分子 PNP 以及光催化剂 TiO_2 作为组装基元,通过分子间的弱相互作用力在水溶液中共组装形成 $\text{PNP}@\text{TiO}_2/\text{PAVD NPs}$; 将 $\text{PNP}@\text{TiO}_2/\text{PAVD NPs}$ 通过一步沉积法修饰到 FGC 上制备 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 用于光催化降解 PNP。研究了 PAVD 配比、PAVD 浓度、PAVD 与 TiO_2 的浓度比、PNP 与 PAVD 浓度比以及 $\text{PNP}@\text{TiO}_2/\text{PAVD NPs}$ 的 pH 对 PNP 去除率的影响;研究了 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 的选择性; $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 的循环稳定性。结果表明:

(1) 在 PAVD 投料比 1:1.5:1 (PAVD_{43}), PAVD_{43} 初始浓度为 $0.8 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, PNP 与 PAVD_{43} 浓度比为 1:80, PAVD_{43} 与 TiO_2 的浓度比为 1:20, pH 10 条件下制备的 $\text{PNP}@\text{TiO}_2/\text{PAVD}_{43} \text{ NPs}$ 为不规则球形形貌,粒径约 50 nm。

(2) 在 PAVD 投料比 1:1.5:1 (PAVD_{43}), PAVD_{43} 初始浓度为 $0.8 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, PNP 与 PAVD_{43} 浓度比为 1:80, PAVD_{43} 与 TiO_2 的浓度比为 1:20 以及 $\text{PNP}@\text{TiO}_2/\text{PAVD}_{43} \text{ NPs}$ 的 pH 10 的条件下制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 紫外辐射 4 h 对初始浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PNP 的去除率最高达 97.57%。

(3) 最佳条件下制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 紫外辐射 4 h 降解与 PNP 结构相似的有机污染物(浓度均为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)时, $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 对 PNP 的去除率比对 HQ 的去除率高 36.08%;

(4) 最佳条件下制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 在循环使用 11 次的情况下降解 PNP 的保持率为 91.30%,相较于第 2 章 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 的循环使用性能显著提高。

第4章 结论与展望

4.1 主要结论

本文从聚合物结构设计出发,将大分子自组装体的可调控性、分子印迹聚合物的分子识别性以及 TiO_2 的光催化降解特性结合,构筑集特异性分子富集与高效光催化降解于一体的多功能玻璃纤维用于降解目标水污染物。研究了功能化玻璃纤维的构建过程及其对水环境中有机污染物富集-降解的影响因素。主要结论如下:

(1) 基于 PAVE 的功能化玻璃纤维及其对水污染物的富集-降解

通过亲疏水作用与静电作用,诱导光敏性双亲性无规聚合物 PAVE 与 PNP 在水溶液中共组装形成 PNP@PAVE NPs ; 以 PNP@PAVE NPs 和 $\text{TiO}_2 \text{ NPs}$ 为基元,利用分步沉积法制备 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 用于光催化降解 PNP。结果表明: $\text{PNP@PAVE}_{28} \text{ NPs}$ 的形貌为 60 nm 左右的规则球形;在最佳条件下制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 紫外辐射 4 h 对 PNP 的去除率最高达 98.70%,对 PNP 具有良好的选择性,在循环使用 6 次的情况下降解 PNP 的保持率为 92.67%。

(2) 基于 PAVD 的功能化玻璃纤维及其对水污染物的富集-降解

通过亲疏水作用与静电作用,诱导粘附性光敏性双亲性无规聚合物 PAVD、PNP 以及 TiO_2 在水溶液中共组装形成 $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD NPs}$; 将其沉积在玻璃纤维布表面制备 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 用于光催化降解 PNP。结果表明: $\text{PNP@TiO}_2/\text{PAVD}_{43} \text{ NPs}$ 的形貌为 50 nm 左右的不规则球形;在最佳条件下制备的 $\text{TiO}_2/\text{PNP-MIP NPs/FGC}$ 紫外辐射 4 h 对 PNP 的去除率最高达 97.57%,对 PNP 催化降解具有良好的选择性,在循环使用 11 次的情况下降解 PNP 的保持率为 91.30%。

4.2 展望

(1) 本文结合大分子自组装技术、分子印迹技术以及光催化降解技术,构筑集特异性分子富集与高效光催化降解于一体的多功能玻璃纤维。不仅实现了对目标水污染物的高效富集与降解,还为光催化剂的分离及回收提供了一种简便的方法。

(2) 尽管所构筑的功能化玻璃纤维用于降解对硝基苯酚取得良好的成绩,但由于研究周期有限,对于分子印迹识别-富集以及催化协同作用机理方面未做深入研究,而这部分仍可以进一步探索以便对集特异性分子富集与高效光催化降解于一体的多功能玻璃纤维降解目标污染物提供理论指导。

(3) 集特异性分子富集与高效光催化降解于一体的多功能玻璃纤维在紫外辐射条件下其表面修饰的 TiO_2 可以降解水中的小分子有机污染物,当水中的小分子有机污染物浓度特低的情况下 TiO_2 是否会降解分子印迹聚合物是个值得深入研究的问题。

参考文献

- [1] Chen D, Cheng Y, Zhou N, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 268: 121725.
- [2] Lu F, Astruc D. Nano catalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2020, 408: 213180.
- [3] Heck K N, Garcia-Segura S, Westerhoff P, et al. Catalytic converters for water treatment [J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52(4): 906-915.
- [4] Saravanan A, Kumar P S, Jeevanantham S, et al. Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development [J]. Chemosphere, 2021, 280: 130595.
- [5] Ma D, Yi H, Lai C, et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment [J]. Chemosphere, 2021, 275: 130104.
- [6] Crini G, Lichtfouse E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment [J]. Environmental Chemistry Letters, 2019, 17: 145-155.
- [7] Hanafi M F, Sapawe N. A review on the current techniques and technologies of organic pollutants removal from water/wastewater [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 31: A158-A165.
- [8] Bui X T, Chiemchaisri C, Fujioka T, et al. Introduction to recent advances in water and wastewater treatment technologies [J]. Water and Wastewater Treatment Technologies, 2019: 3-12.
- [9] Hernandez-Ramirez O, Holmes S M. Novel and modified materials for wastewater treatment applications [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(24): 2751-2761.
- [10] Kumwimba M N, Meng F. Roles of ammonia-oxidizing bacteria in improving metabolism and cometabolism of trace organic chemicals in biological wastewater treatment processes: a review [J]. Science of the Total Environment, 2019, 659: 419-441.
- [11] Varjani S J, Chaithanya Sudha M. Treatment technologies for emerging organic contaminants removal from wastewater [J]. Water Remediation, 2018: 91-115.
- [12] Ghunmi L A, Zeeman G, Fayyad M, et al. Grey water treatment systems: A review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2011, 41(7): 657-

698.

- [13] Parvulescu V I, Epron F, Garcia H, et al. Recent progress and prospects in catalytic water treatment [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 122(3): 2981-3121.
- [14] Villegas L G C, Mashhadi N, Chen M, et al. A short review of techniques for phenol removal from wastewater [J]. *Current Pollution Reports*, 2016, 2: 157-167.
- [15] Abdel-Karim A, El-Naggar M E, Radwan E K, et al. High-performance mixed-matrix membranes enabled by organically/inorganic modified montmorillonite for the treatment of hazardous textile wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126964.
- [16] Keskin B, Ersahin M E, Ozgun H, et al. Pilot and full-scale applications of membrane processes for textile wastewater treatment: A critical review [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 42: 102172.
- [17] Nyström F, Nordqvist K, Herrmann I, et al. Removal of metals and hydrocarbons from stormwater using coagulation and flocculation [J]. *Water Research*, 2020, 182:115919.
- [18] Sun Y, Zhou S, Pan S Y, et al. Performance evaluation and optimization of flocculation process for removing heavy metal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123911.
- [19] 李金彦. 生物质基功能材料的吸附性能及应用研究 [D]. 电子科技大学, 2023.
- [20] Chan S S, Khoo K S, Chew K W, et al. Recent advances biodegradation and biosorption of organic compounds from wastewater: Microalgae-bacteria consortium-A review [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 344: 126159.
- [21] Lin A, Liu P, Gang L, et al. Progress of membrane separation technique in oil-bearing water treatment in oil fields [J]. *Industrial Water Treatment*, 2006, 26(1): 5-8.
- [22] Lafi R, Gzara L, Lajimi R H, et al. Treatment of textile wastewater by a hybrid ultrafiltration/electrodialysis process [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2018, 132: 105-113.
- [23] Zhu Z, Wang W, Qi D, et al. Calcinable polymer membrane with revivability for efficient oily-water remediation [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(30): 1801870.
- [24] Qi L, Gong Y, Fang M, et al. Surface-active ionic-liquid-encapsulated polyoxometalate nanospheres: construction, self-assembly, adsorption behavior,

- p>and application for dye removal [J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 3(1): 375-383.
- [25] Zhao R, Tian Y, Li S, et al. An electrospun fiber based metal–organic framework composite membrane for fast, continuous, and simultaneous removal of insoluble and soluble contaminants from water [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(39): 22559-22570.
- [26] Ding A, Ren Z, Zhang Y, et al. Evaluations of holey graphene oxide modified ultrafiltration membrane and the performance for water purification [J]. Chemosphere, 2021, 285: 131459.
- [27] Han J L, Zhang D, Jiang W, et al. Tuning the functional groups of a graphene oxide membrane by $\cdot\text{OH}$ contributes to the nearly complete prevention of membrane fouling [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 576: 190-197.
- [28] Feng X, Peng D, Zhu J, et al. Recent advances of loose nanofiltration membranes for dye/salt separation [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 285: 120228.
- [29] Rashid R, Shafiq I, Akhter P, et al. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28: 9050-9066.
- [30] Bleaching and purifying fats and oils: theory and practice [M]. Elsevier, 2009.
- [31] Imran A, Asif A Q, Zeid A A, et al. Dye wastewater treatment by adsorption [M]. American: American Cancer Society, 2017.
- [32] Umpierrez C S, Thue P S, Lima E C, et al. Microwave-activated carbons from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions [J]. Environmental Technology, 2018, 39(9): 1173-1187.
- [33] Saucier C, Karthickeyan P, Ranjithkumar V, et al. Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24: 5918-5932.
- [34] Cheng N, Wang B, Wu P, et al. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review [J]. Environmental Pollution, 2021, 273: 116448.
- [35] Zubair M, Ihsanullah I, Aziz H A, et al. Sustainable wastewater treatment by biochar/layered double hydroxide composites: Progress, challenges, and outlook [J]. Bioresource Technology, 2021, 319: 124128.
- [36] Lima E C. Removal of emerging contaminants from the environment by

- adsorption [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 150: 1-17.
- [37] Qiu B, Shao Q, Shi J, et al. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 300: 121925.
- [38] Manchisi J, Matinde E, Rowson N A, et al. Ironmaking and steelmaking slags as sustainable adsorbents for industrial effluents and wastewater treatment: a critical review of properties, performance, challenges and opportunities [J]. *Sustainability*, 2020, 12(5): 2118.
- [39] George J S, Ramos A, Shipley H J. Tanning facility wastewater treatment: Analysis of physical–chemical and reverse osmosis methods [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(2): 969-976.
- [40] Deng Y, Chen N, Feng C, et al. Research on complexation ability, aromaticity, mobility and cytotoxicity of humic-like substances during degradation process by electrochemical oxidation [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 251: 811-820.
- [41] Nidheesh P V, Divyapriya G, Oturan N, et al. Environmental applications of boron-doped diamond electrodes: 1. Applications in water and wastewater treatment [J]. *Chem Electro Chem*, 2019, 6(8): 2124-2142.
- [42] Qiao J, xiong Y. Electrochemical oxidation technology: A review of its application in high-efficiency treatment of wastewater containing persistent organic pollutants [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 44: 102308.
- [43] Li D, Guo X, Song H, et al. Preparation of RuO₂-TiO₂/Nano-graphite composite anode for electrochemical degradation of ceftriaxone sodium [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 351: 250-259.
- [44] Nidheesh P V, Kumar A, Babu D S, et al. Treatment of mixed industrial wastewater by electrocoagulation and indirect electrochemical oxidation [J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126437.
- [45] Radjenovic J, Sedlak D L. Challenges and opportunities for electrochemical processes as next-generation technologies for the treatment of contaminated water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(19): 11292-11302.
- [46] Saleh I A, Zouari N, Al-Ghouti M A. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 19: 101026.
- [47] Zhu Y, Zhu R, Xi Y, et al. Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: A review [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 2019, 255:

117739.

- [48]Liu Y, Jin W, Zhao Y, et al. Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α -Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 642-652.
- [49]Liu Z, Zhang L, Dong F, et al. Preparation of ultrasmall goethite nanorods and their application as heterogeneous Fenton reaction catalysts in the degradation of azo dyes [J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(8): 4170-4178.
- [50]Ganiyu S O, Zhou M, Martínez-Huitle C A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectron-Fenton processes: a critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 235: 103-129.
- [51]Zhang M, Dong H, Zhao L, et al. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective [J]. Science of the Total Environment, 2019, 670: 110-121.
- [52]Pavithra K G, Jaikumar V. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 75: 1-19.
- [53]Tehrani-Bagha A R, Mahmoodi N M, Menger F M. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation [J]. Desalination, 2010, 260(1-3): 34-38.
- [54]Joseph C G, Farm Y Y, Taufiq-Yap Y H, et al. Ozonation treatment processes for the remediation of detergent wastewater: A comprehensive review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 106099.
- [55]Sun X, Jin L, Zhou F, et al. Patent analysis of chemical treatment technology for wastewater: Status and future trends [J]. Chemosphere, 2022, 307: 135802.
- [56]Lina M. Cobalt oxide (Co₃O₄) as an active and selective catalyst for catalytic ozonation of ammonia nitrogen in water [D]. Hokkaido University, 2016.
- [57] Fiorenza R, Mauro A D, Cantarella M, et al. Preferential removal of pesticides from water by molecular imprinting on TiO₂ photocatalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122309.
- [58] Zheng X, Li L, Chi Y, et al. Molecularly imprinted carbon nanosheets supported TiO₂: Strong selectivity and synergic adsorption-photocatalysis for antibiotics removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 383: 121211.
- [59] Shamsutdinova A N, Brichkov A S, Paukshtis E A, et al. Composite TiO₂/fiberglass

- catalyst: synthesis and characterization [J]. *Catalysis Communications*, 2017, 89: 64-68.
- [60] Bi L, Chen Z, Li L, et al. Selective adsorption and enhanced photodegradation of diclofenac in water by molecularly imprinted TiO_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124759.
- [61] Li D, Yuan R, Zhou B, et al. Selective photocatalytic removal of sulfonamide antibiotics: the performance differences in molecularly imprinted TiO_2 synthesized using four template molecules [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 383: 135470.
- [62] Tasbihi M, Călin I, Šuligoj A, et al. Photocatalytic degradation of gaseous toluene by using TiO_2 nanoparticles immobilized on fiberglass cloth [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 336: 89-97.
- [63] Peiris S, Silva H B, Ranasinghe K N, et al. Recent development and future prospects of TiO_2 photocatalysis [J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2021, 68(5): 738-769.
- [64] Briones A A, Guevara C I, Mena D, et al. Degradation of meropenem by heterogeneous photocatalysis using TiO_2 /fiberglass substrates [J]. *Catalysts*, 2020, 10(3): 344.
- [65] Wei T, Niu B, Zhao G. Highly characteristic adsorption based on single crystal {001}- TiO_2 surface molecular recognition promotes enhanced oxidation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(35): 39273-39281.
- [66] Sun Y, Bai L, Han C, et al. Hybrid amino-functionalized TiO_2 /sodium lignosulfonate surface molecularly imprinted polymer for effective scavenging of methylene blue from wastewater [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 337: 130457.
- [67] Lu Z, Chen F, He M, et al. Microwave synthesis of a novel magnetic imprinted TiO_2 photocatalyst with excellent transparency for selective photodegradation of enrofloxacin hydrochloride residues solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 249: 15-26.
- [68] 王阳. 一维铋系纳米复合材料的构筑及其光催化性质研究 [D]. 哈尔滨师范大学, 2021.
- [69] Escobar C.C, Ruiz Y P M, Santos J H Z, et al. Molecularly imprinted TiO_2 photocatalysts for degradation of diclofenac in water [J]. *Colloids and Surfaces A:*

- Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 538: 729-738.
- [70] Robert D, Piscopo A, Weber J V. First approach of the selective treatment of water by heterogeneous photocatalysis [J]. Environmental Chemistry Letters, 2004, 2(1): 5-8.
- [71] Miyayama S, Nishijima K, Kamai T, et al. Photocatalytic selective oxidation of anionic compounds on TiO₂ photocatalysts modified with quaternary ammonium base groups [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 58(1): 206-210.
- [72] Inumaru K, Murashima M, Kasahara T, et al. Enhanced photocatalytic decomposition of 4-nonylphenol by surface-organografted TiO₂: a combination of molecular selective adsorption and photocatalysis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 52(4): 275-280.
- [73] Chen Y, Li W, Wang J, et al. Microwave-assisted ionic liquid synthesis of Ti³⁺ self-doped TiO₂ hollow nanocrystals with enhanced visible-light photoactivity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 191: 94-105.
- [74] Wu Y, Dong Y, Xia X, et al. Facile synthesis of N-F codoped and molecularly imprinted TiO₂ for enhancing photocatalytic degradation of target contaminants [J]. Applied Surface Science, 2016, 364: 829-836.
- [75] Qi H P, Wang H L. Facile synthesis of Pr-doped molecularly imprinted TiO₂ mesocrystals with high preferential photocatalytic degradation performance [J]. Applied Surface Science, 2020, 511: 145607.
- [76] Chen R N, Kang S H, Li J, et al. Comparison and recent progress of molecular imprinting technology and dummy template molecular imprinting technology [J]. Analytical Methods, 2021, 13(39): 4538-4556.
- [77] Arabi M, Ostovan A, Li J, et al. Molecular imprinting: green perspectives and strategies [J]. Advanced Materials, 2021, 33(30): 2100543.
- [78] 徐朝建. 五氯硝基苯分子印迹仿生受体及荧光传感器的制备与性能研究 [D]. 吉林大学, 2020.
- [79] Chen L, Wang X, Lu W, et al. Molecular imprinting: perspectives and applications [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(8): 2137-2211.
- [80] He S, Zhang L, Bai S, et al. Advances of molecularly imprinted polymers (MIP) and the application in drug delivery [J]. European Polymer Journal, 2021, 143: 110179.
- [81] Tse Sum Bui B, Mier A, Haupt K. Molecularly imprinted polymers as synthetic

- antibodies for protein recognition: The next generation [J]. *Small*, 2023, 19(13): 2206453.
- [82] Rahman S, Bozal-Palabiyik B, Unal D N, et al. Molecularly imprinted polymers (MIPs) combined with nanomaterials as electrochemical sensing applications for environmental pollutants [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2022, 36: e00176.
- [83] Villa C C, Sánchez L T, Valencia G A, et al. Molecularly imprinted polymers for food applications: A review [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 111: 642-669.
- [84] Chen L, Xu S, Li J. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2922-2942.
- [85] Kaya S I, Cetinkaya A, Ozkan S A. Molecularly imprinted polymers as highly selective sorbents in sample preparation techniques and their applications in environmental water analysis [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2023, 37: e00193.
- [86] 许汝力. 分子印迹电化学传感器用于有机污染物的测定 [D]. 苏州科技大学, 2023.
- [87] Bagheri A R, Aramesh N, Khan A A, et al. Molecularly imprinted polymers-based adsorption and photocatalytic approaches for mitigation of environmentally-hazardous pollutants-A review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104879.
- [88] Sajini T, Gigimol M G, Mathew B. A brief overview of molecularly imprinted polymers supported on titanium dioxide matrices [J]. *Materials Today Chemistry*, 2019, 11: 283-295.
- [89] Arabi M, Ostovan A, Bagheri A R, et al. Strategies of molecular imprinting-based solid-phase extraction prior to chromatographic analysis [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 128: 115923.
- [90] Beluomini M A, da Silva J L, de Sá A C, et al. Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymer on nanostructured carbon materials: A review [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 840: 343-366.
- [91] Ahmad O S, Bedwell T S, Esen C, et al. Molecularly imprinted polymers in electrochemical and optical sensors [J]. *Trends in Biotechnology*, 2019, 37(3): 294-

309.

- [92] Liu Y, Liu Y, Liu Z, et al. Chiral molecularly imprinted polymeric stir bar sorptive extraction for naproxen enantiomer detection in PPCPs [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122251.
- [93] Zhang J, Tang B, Zhao G. Selective photoelectrocatalytic removal of dimethyl phthalate on high-quality expressed molecular imprints decorated specific facet of single crystalline TiO₂ photoanode [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 279: 119364.
- [94] Zhang Y N, Dai W, Wen Y, et al. Efficient enantioselective degradation of the inactive (S)-herbicide dichlorprop on chiral molecular-imprinted TiO₂ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 212: 185-192.
- [95] Lu N, Cai J, Niu B, et al. Preferential removal of phthalic esters by photocatalysis on selective TiO₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141735.
- [96] 尚维. 活性污泥生物移除环丙沙星和诺氟沙星研究 [D]. 天津大学, 2021.
- [97] Shahnazi A, Nabid M R, Sedghi R. Synthesis of surface molecularly imprinted poly-o-phenylenediamine/TiO₂/carbon nanodots with a highly enhanced selective photocatalytic degradation of pendimethalin herbicide under visible light [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 151: 104580.
- [98] Sun Y, Bai L, Han C, et al. Hybrid amino-functionalized TiO₂/sodium lignosulfonate surface molecularly imprinted polymer for effective scavenging of methylene blue from wastewater [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 337: 130457.
- [99] Lai C, Wang M M, Zeng G M, et al. Synthesis of surface molecular imprinted TiO₂/graphene photocatalyst and its highly efficient photocatalytic degradation of target pollutant under visible light irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 390: 368-376.
- [100] Wei S T, Hu X, Liu H, et al. Rapid degradation of Congo red by molecularly imprinted polypyrrole-coated magnetic TiO₂ nanoparticles in dark at ambient conditions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 294: 168-176.
- [101] Zhang C J, Chen H, Ma M, et al. Facile synthesis of magnetically recoverable Fe₃O₄/Al₂O₃/molecularly imprinted TiO₂ nanocomposites and its molecular recognitive photocatalytic degradation of target contaminant [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 402: 10-16.

- [102] Yu J H, Li Y F. Glass fiber load optimization of the preparation and characterization of TiO_2 photocatalytic materials [C]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2018, 189(3): 032008.
- [103] Anirudhan T S, Christa J, Shainy F. Magnetic titanium dioxide embedded molecularly imprinted polymer nanocomposite for the degradation of diuron under visible light [J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 152: 104597.
- [104] Mokhtari S, Faghihian H, Mirmohammadi M. A core/shell TiO_2 magnetized molecularly imprinted photocatalyst (MMIP@ TiO_2): synthesis and its photodegradation activity towards sulfasalazine [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(5): 13624-13638.
- [105] Sangkhun W, Laokiat L, Tanboonchuy V, et al. Photocatalytic degradation of BTEX using W-doped TiO_2 immobilized on fiberglass cloth under visible light [J]. Superlattices and Microstructures, 2012, 52(4): 632-642.
- [106] Sun P, Xue R, Zhang W, et al. Photocatalyst of organic pollutants decomposition: TiO_2 /glass fiber cloth composites [J]. Catalysis Today, 2016, 274: 2-7.
- [107] 龚旭阳. 增强卤氧化铈光催化去除氮氧化物性能的研究[D]. 华中师范大学, 2018.
- [108] Liu Z, Fang P, Wang S, et al. Photocatalytic degradation of gaseous benzene with CdS-sensitized TiO_2 film coated on fiberglass cloth [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2012, 363: 159-165.
- [109] Jafarikojoor M, Mohammadi M M, Sohrabi M, et al. Evaluation and modeling of a newly designed impinging stream photoreactor equipped with a TiO_2 coated fiberglass cloth [J]. RSC Advances, 2015, 5(12): 9019-9027.
- [110] Liu Y J, Yuan X, Wang Y. Crystallization of Nano- TiO_2 Films based on Glass Fiber Fabric Substrate and Its Impact on Catalytic Performance [J]. Open Physics, 2019, 17(1): 345-351.
- [111] 刘国强. 导电玻璃纤维的制备与性能研究 [D]. 东华大学, 2015.
- [112] 陆豪. 石墨烯包覆玻璃纤维复合材料的制备 [D]. 济南大学, 2017.
- [113] Liu X Y, Yi C, Zhu Y, et al. Pickering emulsions stabilized by self-assembled colloidal particles of copolymers of P(St-alt-MAn)-co-P(VM-alt-MAn) [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 351(2): 315-322.
- [114] Xu S, Lin G, Zhao W, et al. Necklace-like molecularly imprinted nanohybrids

- p>based on polymeric nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes for highly sensitive and selective melamine detection [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(29): 24850-24859.
- [115] Park S, Palai A K, Park J, et al. Synthesis and characterization of photo-crosslinkable coumarin-containing polymer dielectric for organic transistors[J]. Organic Electronics, 2019, 66: 169-174.
- [116] Chang H, Shi M, Sun Y, et al. Photo-dimerization characteristics of coumarin pendants within amphiphilic random copolymer micelles [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2015, 33(8): 1086-1095.
- [117] Li Z F, Ruckenstein E. Strong adhesion and smooth conductive surface via graft polymerization of aniline on a modified glass fiber surface [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 251(2): 343-349.
- [118] Fatima R, Afridi M N, Kumar V, et al. Photocatalytic degradation performance of various types of modified TiO₂ against nitrophenols in aqueous systems [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 231: 899-912.
- [119] Yu S Q, Hu J, Wang J L. Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO₂ nanoparticles [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, 79(10): 1039-1046.
- [120] Zhang G, Hu L, Zhao R, et al. Microwave-assisted synthesis of ZnNiAl-layered double hydroxides with calcination treatment for enhanced PNP photo-degradation under visible-light irradiation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018, 356: 633-641.
- [121] Shang K, Li W, Wang X, et al. Degradation of p-nitrophenol by DBD plasma/Fe²⁺/persulfate oxidation process [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 218: 106-112.
- [122] Kumar S, Kaushik R D, Purohit L P. Hetro-nanostructured Se-ZnO sustained with RGO nanosheets for enhanced photocatalytic degradation of p-Chlorophenol, p-Nitrophenol and Methylene blue [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 275: 119219.
- [123] Wang Q, Wang P, Xu P, et al. Submerged membrane photocatalytic reactor for advanced treatment of p-nitrophenol wastewater through visible-light-driven photo-Fenton reactions [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 256: 117783.
- [124] Glass P, Chung H, Washburn N R, et al. Enhanced reversible adhesion of

- p dopamine meth acrylamide-coated elastomer microfibrillar structures under wet conditions [J].
- Langmuir*
- , 2009, 25(12): 6607-6612.
- [125] Lee H, Lee B P, Messersmith P B. A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos[J]. *Nature*, 2007, 448(7151): 338-341.
- [126] Xiong X, Qu S X, Liu Y M. Synthesis and characterization of Dopamine graft compound N-methacryloyl 3, 4-dihydroxyl-phenylamine[C]. *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2013, 419(1): 012047.
- [127] Chen T P, Liu T, Su T L, et al. Self-polymerization of dopamine in acidic environments without oxygen [J]. *Langmuir*, 2017, 33(23): 5863-5871.
- [128] Du X, Li L, Li J, et al. UV-triggered dopamine polymerization: control of polymerization, surface coating, and photopatterning [J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2014, 26(47): 8029-8033.
- [129] Liu Y, Ai K, Lu L. Polydopamine and its derivative materials: synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(9): 5057-5115.
- [130] Zheng W, Fan H, Wang L, et al. Oxidative self-polymerization of dopamine in an acidic environment [J]. *Langmuir*, 2015, 31(42): 11671-11677.
- [131] Gong X, Wang T, Zhang Z, et al. A novel and non-toxic dopamine detection method based on self-polymerisation of dopamine [J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2020, 15(1): 233-241.
- [132] Hu X, Ke Y, Zhang M, et al. Understanding the self-polymerization mechanism of dopamine by molecular simulation and applying dopamine surface modification to improve the interfacial adhesion of polyimide fibers with epoxy resin matrix [J]. *High Performance Polymers*, 2021, 33(6): 601-614.
- [133] Chan W. Investigation of the chemical structure and formation mechanism of polydopamine from self-assembly of dopamine by liquid chromatography/mass spectrometry coupled with isotope-labelling techniques [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2019, 33(5): 429-436.
- [134] Xu H, Chen L, Xu Z, et al. Structure and properties of flexible starch-based double network composite films induced by dopamine self-polymerization [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 299: 120106.
- [135] Wu Y N, Zhu L L, Zhao Y, et al. Mussel-inspired two-dimensional halide perovskite facilitated dopamine polymerization and self-adhesive photoelectric coating [J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(2): 1062-1068.

- [136] He Y, Fan Z, Sun P, et al. Mechanism of self-Oxidative copolymerization and its application with polydopamine-pyrrole nano-copolymers [J]. *Small Methods*, 2024: 2301405.
- [137] Li B, Liu W, Jiang Z, et al. Ultrathin and stable active layer of dense composite membrane enabled by poly (dopamine) [J]. *Langmuir*, 2009, 25(13): 7368-7374.
- [138] Sui Y, Gao X, Wang Z, et al. Antifouling and antibacterial improvement of surface-functionalized poly (vinylidene fluoride) membrane prepared via dihydroxyphenylalanine-initiated atom transfer radical graft polymerizations [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 394: 107-119.
- [139] Huang Y, Tian M, Jiang Z, et al. Inserting Cr_2O_3 dramatically promotes $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ catalyst for low-temperature 1, 2-dichloroethane deep destruction: Catalytic performance and synergy mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 304: 121002.
- [140] Wang P, Song T, Gao G, et al. SnO_2 clusters embedded in TiO_2 nanosheets: Heterostructures and gas sensing performance [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 357: 131433.
- [141] Li X, Cao X, Zhang Z, et al. Synthesis of molecularly imprinted polymer adsorbents for solid-phase extraction of strobilurin fungicides from agricultural products [J]. *Journal of Separation Science*, 2020, 43(11): 2133-2141.
- [142] Goudarzi F, Hejazi P. Effect of biomolecule chemical structure on the synthesis of surface magnetic molecularly imprinted polymer in aqueous solution using various monomers for high-capacity selective recognition of human insulin [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 143: 104322.

攻读学位期间发表的学术论文、专利及获奖

学术论文:

1. 邓光宇, 许升, 朱刘燕, 张荣莉. 分子印迹聚合物纳米粒子与 TiO_2 纳米粒子协同降解对硝基苯酚. 第十四届全国高聚物分子与结构表征学术研讨会, 合肥. (口头报告+墙报)
2. Jingru Sun, Yang Sun, **Guangyu Deng**, Chunmiao Xia, Huan Liu, Siying Cheng, Zongcheng Miao, Cuige Zhang, Rongli Zhang. Hollow carbon spheres derived from self-assembled chitosan/poly (γ -glutamic acid) nanoparticles for oil-in-water emulsion separation. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 254: 128076.
3. **Guangyu Deng**, Chunmiao Xia, Hao Sun, Chen Zhu, Yang Sun, Zongcheng Miao, Zihan Li, Xiangyu Nie, Qi Cheng, Sheng Xu, Cuige Zhang, Yinsheng Fang, Rongli Zhang. Highly selective photocatalytic degradation of p-nitrophenol facilitated by photo-sensitive molecularly imprinted polymer nanoparticles and TiO_2 nanoparticles. (Under review)
4. **Guangyu Deng**, Chunmiao Xia, Cuige Zhang, Maodong Xu, Yun Hu, Sheng Xu, Yinsheng Fang, Rongli Zhang. Preferential degradation of p-nitrophenol from water using self-assembled molecularly imprinted polymer/ TiO_2 nanocomposites immobilized on fiberglass cloth. (Submitted)

专利:

1. 张荣莉, 邓光宇, 孙浩, 许升, 朱晨, 高松, 李子涵, 程书恺, 程琪, 聂翔宇, 杨晓良, 张翠歌, 夏春苗, 胡云, 方寅生, 一种分子印迹光催化复合玻璃纤维及其制备方法和应用 (实审), 申请号: 202311327397.0
2. 杨晓良, 张荣莉, 程思莹, 邓光宇, 张翠歌, 夏春苗, 胡云, 孙菲, 孙杨, 方寅生, 程书恺, 程秀才, 一种壳聚糖-蛋白质共轭物胶体及其制备方法和作为泡沫稳定剂的应用 (实审), 申请号: 202311238422.8

致 谢

时光荏苒，转瞬即逝。行文至此，二十余载求学之路即将画上圆满的句号。回首三年的研究生生涯，有过焦虑，有过迷茫，但更多的是成长路上遇到的各种坎坷与磨难都让我不断成长。在此，对所有陪伴和帮助过的人致以最诚挚的祝福和感谢。

饮水思源，念吾师恩。首先感谢我的导师张荣莉教授，您是我求学生涯中最重要的指引者，您的悉心指导和严谨治学的态度为我树立了学术榜样。您以身作则，严于律己的工作态度，让我发自内心的敬佩。您的言传身教将成为我人生道路上的永恒指引。记得刚开展课题初期做有机合成一直失败，是您每天从早晨到深夜带领我分析失败的原因；记得 2022 年端午节当天您选择放弃陪伴家人，带领我从早晨到深夜探索实验；记得每一次组会汇报，您都给予我最细心的指导和最宝贵的意见；记得向您请教的每一个问题，您都会不厌其烦地为我答疑解惑。记得为了顺利完成这段毕业论文，是您深夜加班为我逐字逐句反复修改。绵绵师恩，永志不忘；得幸相识，不枉此生！惟愿吾师身体健康，顺遂无忧。

学贵得师，亦贵得友。感谢大分子自组装课题组的张翠歌老师、夏春苗老师以及指导过我的所有老师们。他们在组会汇报和学术研究和科研实践中给予我莫大的帮助和支持，感谢他们在学业上和生活上对我的关心和帮助。衷心祝愿各位老师身体健康，工作顺利。

春晖寸草，山高海深。感谢父母给予我无私的爱和无条件的支持；感谢父母一直以来默默支持鼓励我；感谢父母把最好的都给了我；感谢父母为我遮风挡雨，帮我排忧解难，给我勇往直前的力量，让我后顾之忧，我才得以顺利毕业。无以为报，唯有万般努力才能成为你们的骄傲。愿父母身体健康，平安遂愿。

山水一程，三生有幸。感谢课题组的翁闽闽师兄、崔婉颖师姐、徐波师姐、孙静茹师姐、闫昕、朱刘燕、冯颖、项琳琳、黄飞宏与你们的交流和互助是我研究生生活中最宝贵的回忆之一。感谢我的室友花志雄、汪顺生、沈业鑫，我们共同进步、共同成长，相互鼓励，共同度过了无数个日夜。感谢课题组的孙浩、朱晨、程书恺、程思莹、聂翔宇、高松、程秀才、程琪、秦奥洋、李子涵等本科生，感谢他们花费宝贵的时间为我的研究工作所做出的贡献和努力。愿此去前程似锦，

再相逢依旧如故。

感谢各位论文评审与答辩老师对我论文的悉心指导与宝贵建议，您的专业评审使我的论文更加完善。

最后，感谢安徽工程大学提供的良好学习环境和丰富的学术资源，感谢学校为我的成长和发展所做出的无私奉献，愿学校蒸蒸日上，更加辉煌！

邓光宇

2024 年 06 月 01 日