

引用本文: 张新新, 王文爽, 李琦, 冯灵智, 赵孔银.  $\text{TiO}_2$ 载体甲基橙印迹聚硅氧烷-海藻酸钙膜及性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(3): 190-199.

Citation: ZHANG Xin-xin, WANG Wen-shuang, LI Qi, FENG Ling-zhi, ZHAO Kong-yin. Preparation and Properties of  $\text{TiO}_2$  Carrier Methyl Orange Imprinted Polysiloxane-calcium Alginate Membrane [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(3): 190-199.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2025)03-0190-10

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024010053

## $\text{TiO}_2$ 载体甲基橙印迹聚硅氧烷-海藻酸钙膜及性能研究\*

张新新<sup>1,2</sup>, 王文爽<sup>2</sup>, 李琦<sup>2</sup>, 冯灵智<sup>2</sup>, 赵孔银<sup>2\*\*</sup>

(<sup>1</sup>山东国瓷功能材料股份有限公司, 东营 257091; <sup>2</sup>天津工业大学分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387)

**摘要:** 为解决染料废水的污染问题, 文章以  $\text{TiO}_2$  为载体, 甲基橙 (MO) 为模板分子, 硅烷为功能单体, 制备了 MO 分子印迹聚硅氧烷 (MIP), 将其混合分散在海藻酸钠 (NaAlg) 水溶液中得到铸膜液, 经过钙离子交联, 得到 MO 分子印迹聚硅氧烷-海藻酸钙 (MIP-CaAlg) 复合水凝胶膜, 同时不加模板分子制备了非印迹聚硅氧烷-海藻酸钙 (NIP-CaAlg) 复合水凝胶膜, 采用透射电镜、扫描电镜、红外光谱和热重分析对其进行表征, 研究其对 MO 的吸附和光催化降解性能。结果表明, 与 NIP-CaAlg 膜相比, MIP-CaAlg 膜对 MO 的吸附和光催化降解性更强。当 MIP 的添加量为 NaAlg 质量的 30%, 反应 3 h 时 MIP-CaAlg 复合膜对 0.1 mmol/L MO 的光催化降解率为 91.7%, 反应速率常数为  $0.012 \text{ min}^{-1}$ 。该复合水凝胶膜制备工艺简单, 成本低, 绿色环保, 为印染废水的高效降解提供了新思路。

**关键词:** 二氧化钛, 海藻酸钙, 分子印迹聚硅氧烷, 光催化降解, 甲基橙

**中图分类号:** X703 **文献标志码:** A

## 1 前言

有机印染废水因其高酸碱度、高色度和成分复杂导致难以被自然降解, 大量未经处理的印染废水随意排放, 对人体健康和生态环境产生了极大的影响<sup>[1-3]</sup>。目前常用的印染废水处理技术包括电化学法<sup>[4]</sup>、Fenton 氧化法<sup>[5]</sup>、过硫酸盐氧化法<sup>[6-8]</sup>和光催化法<sup>[9]</sup>等。光催化法与传统的化学处理法相比, 具有绿色环保、低能耗和效率高的优点, 同时光催化法成本低廉, 无二次污染并且可以循环重复利用, 是一种绿色、经济、环保的水处理方法<sup>[10-13]</sup>, 尤其是以  $\text{TiO}_2$ <sup>[14]</sup>、 $\text{ZnO}$ <sup>[15]</sup>和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[16]</sup>等宽禁带的半导体氧化物作为非均相光催化技术的主体得到了广泛的应用。但传统的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子往往是粉末状, 容易发生团聚<sup>[17]</sup>, 并且悬浮  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的分离较为繁琐, 难以进行二次回收利用, 不仅会

造成资源的浪费, 还会抑制污染物的光催化降解性能。印染废水中往往存在多种污染物, 因此寻找一种高效、特异性强、可回收的光催化材料成为研究的重点。

海藻酸钠 (NaAlg) 作为一种从褐藻中提取的天然高分子, 经二价金属阳离子  $\text{Ca}^{2+}$  交联形成海藻酸钙 (CaAlg) 水凝胶<sup>[18]</sup>, CaAlg 水凝胶与  $\text{TiO}_2$  有着良好的相容性, 是  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的优良载体<sup>[19,20]</sup>, 王晓磊等<sup>[21]</sup>制备了羧化  $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$  水凝胶过滤膜, 羧化  $\text{TiO}_2$  中的  $-\text{COOH}$  与海藻酸钠中  $-\text{COOH}$  的协同交联作用, 提高了水凝胶膜的力学性能。

分子印迹技术使模板分子与合适的功能单体相互作用并产生复合物, 在交联剂的作用下, 形成模板印迹聚合物, 获得的分子印迹聚合物 (MIP) 的印迹结合位点对模板分子具有良好的亲和力和特异性<sup>[22,23]</sup>。Zhao 等<sup>[24]</sup>采用  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/$

\* 收稿日期: 2024-11-10

作者简介: 张新新 (1989—), 男, 硕士研究生, 研究方向为复合水凝胶膜, 氧化锆复合材料。

\*\*通信作者: 赵孔银, E-mail: tjzhaokongyin@163.com.

CaAlg 复合微球作为载体, 甲基橙 (MO) 为模板分子, KH-550/KH-570 作为功能单体, 成功制备了 MO 分子印迹聚硅氧烷复合微球, 该微球表现出对 MO 分子的特异性识别性能, 优先对其进行识别吸附。在课题组以往的研究中, 以 TiO<sub>2</sub> 为载体, 硅烷为功能单体合成了 MO 印迹聚硅氧烷颗粒 (MIP), 其对 MO 表现出更好的光催化降解性能, 还通过分子动力学模拟研究了硅烷和 MO 之间的相互作用<sup>[25]</sup>。

本文以 TiO<sub>2</sub> 为载体, MO 为模板分子, KH-550 和 KH-570 为功能单体, 制备能够特异性识别有机污染物的 TiO<sub>2</sub> 载体 MO 印迹聚合物, 并将该分子印迹聚合物负载到 CaAlg 膜上, 制备 MO 分子印迹聚硅氧烷-CaAlg (MIP-CaAlg) 光催化复合膜, 同时不加 MO 制备了非印迹聚硅氧烷-CaAlg (NIP-CaAlg) 复合水凝胶膜, 并通过透射电镜、扫描电镜、红外光谱和热重分析等对制备的复合膜进行表征分析, 研究各种复合膜对 MO 的吸附和光催化降解能力, 以及其吸附和催化选择性, 并通过动力学拟合计算光催化降解体系的反应速率常数, 旨在为染料的特异性降解提供新的思路。

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料

主要材料: 二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>)、甲基橙 (MO)、甲基红 (MR)、盐酸 (HCl)、氯化钠 (NaCl)、十二烷基硫酸钠 (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NaO<sub>4</sub>S)、无水氯化钙

(CaCl<sub>2</sub>)、无水乙醇 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基三甲基硅烷 (KH-570)、 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH-550)、海藻酸钠 (NaAlg) 均为分析纯, 购自上海阿拉丁生化科技有限公司; 去离子水, 实验室自制。

### 2.2 实验仪器

主要仪器: 透射电子显微镜 (TEM), F2100, 日本 JEOL 公司; 扫描电子显微镜 (SEM), S4800, 日本 Hitachi 公司; 全反射傅里叶红外光谱仪 (FT-IR), Nicolet iS50, 美国 Thermo Fisher 公司; 紫外可见分光光度计, UV-1100, 上海美谱达仪器有限公司; 单纤维强度测试机, YG-065, 莱州电子仪器有限公司; 综合热分析仪, STA 449F5, 德国 Netzsch 公司。

### 2.3 MIP 和 NIP 的制备

取 50 mg TiO<sub>2</sub> 粉末加入 5 mL 浓度为 0.1 mmol/L 的 MO 水溶液中, 水浴加热, 控制温度在 90 °C, 依次加入 25  $\mu$ L KH-550、25  $\mu$ L KH-570 硅烷偶联剂和 0.1 mL HCl 溶液 (1 mol/L), 振荡混合均匀。水浴加热反应 1.5 h 后, 静置得到沉淀物, 使用体积比为 1:1 的无水乙醇和 HCl (0.1 mol/L) 作为洗脱液, 将沉淀物反复清洗多次, 直到上层清液清澈, 将沉淀物烘干, 得到 TiO<sub>2</sub> 载体 MO 印迹聚硅氧烷 (MIP)。根据上述实验, 另将 5 mL 的 MO 水溶液换成 5 mL 水, 重复以上步骤, 所制得粉末为非印迹聚硅氧烷 (NIP)。

### 2.4 MIP-CaAlg 和 NIP-CaAlg 复合膜的制备

MIP-CaAlg 和 NIP-CaAlg 复合膜的制备如图 1

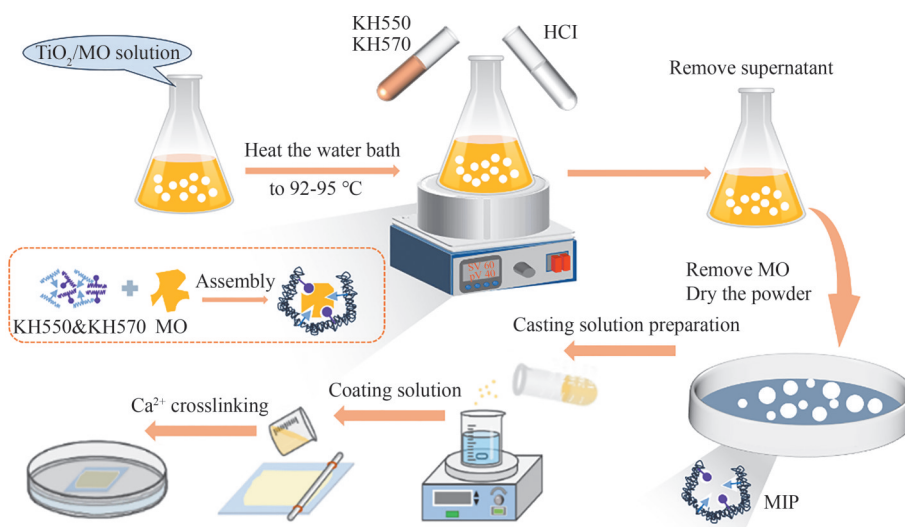


图 1 MIP-CaAlg 和 NIP-CaAlg 复合膜的制备。

Figure 1 Preparation of MIP-CaAlg and NIP-CaAlg composite membranes.

所示。分别取质量分数为10%、20%、30%的NaAlg和40%的MIP粉末至烧杯中，加水后超声处理2 h，再加入NaAlg粉末，机械搅拌得到混合均匀的铸膜液，铸膜液中NaAlg的质量分数为2.5%。将制得的铸膜液静置脱泡后缓慢均匀地倒在干燥洁净的玻璃板上，使用两端缠有0.5 mm铜丝的玻璃棒进行刮膜，使铸膜液均匀流延至整个玻璃板上。将玻璃板置于2.5%的CaCl<sub>2</sub>溶液中交联12 h，制备MO分子印迹聚硅氧烷-CaAlg (MIP-CaAlg) 复合膜。根据上述实验，将MIP粉末换成NIP粉末，重复以上步骤，制备非印迹聚硅氧烷-CaAlg (NIP-CaAlg) 复合膜。

### 3 表征和测试

#### 3.1 结构表征

使用透射电子显微镜在200 kV的加速电压下观察MIP和MIP-CaAlg复合膜的微观结构。使用扫描电子显微镜观察MIP-CaAlg和NIP-CaAlg复合膜的表面形貌。使用傅里叶变换红外光谱仪测试MIP-CaAlg和NIP-CaAlg复合膜的官能团结构。使用单纤维强度测试机测试复合膜的力学性能。使用综合热分析仪对复合膜进行热性能测试。

#### 3.2 吸附性测试

配制不同浓度的MO溶液，使用紫外可见分光光度计于463 nm处测量MO溶液的吸光度，根据吸光度和浓度绘制出标准曲线，测得吸光度与MO浓度的关系，通过测定吸光度，代入标准曲线公式计算其浓度。将MIP-CaAlg和NIP-CaAlg复合膜刻成直径为20 mm的圆片，置于盛有5 mL 0.1 mmol/L的MO溶液的小瓶中，每间隔一段时间使用紫外可见分光光度计测量小瓶内MO的吸光度，利用式(1)计算吸附量 $Q_e$ 。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中： $C_0$ 表示MO溶液的初始浓度； $C_e$ 表示平衡时MO溶液的浓度； $V$ 表示溶液体积，L； $m$ 表示吸附剂的质量，g。

#### 3.3 光催化性能测试

将制备的MIP-CaAlg和NIP-CaAlg复合膜刻成直径为20 mm的圆片，置于盛有5 mL 0.1 mmol/L的MO溶液的小瓶中，待其吸附平衡后，记录样品的初始吸光度。将小瓶置于紫外灯下照射，每隔30 min使用紫外可见分光光度计在463 nm处测

量样品MO的吸光度，总时长为3 h。将MO与MR溶液混合，加入1 g/L的NaCl和0.2 g/L的十二烷基硫酸钠，形成较为复杂的废水体系，并对其进行光催化降解实验。利用式(2)计算复合膜对染料的降解率，用式(3)计算反应速率常数。

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

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kt \quad (3)$$

式中： $R$ 为复合膜对染料的降解率； $C_0$ 为污染物的初始浓度，mg/L； $C_t$ 为污染物某时刻的浓度，mg/L； $t$ 为反应时间，min； $k$ 为反应速率常数，min<sup>-1</sup>。

#### 3.4 重复使用性能测试

为评估MIP-CaAlg复合膜的重复使用性能，选用掺杂30% NaAlg的MIP复合膜进行测试。先将膜浸泡于0.1 mmol/L MO溶液中，待吸附平衡后记录MO浓度，并根据式(1)计算吸附量，随后进行光催化降解实验，持续光照3 h后测量溶液中残余MO的浓度，并使用式(2)计算光催化降解率。每次测试后使用纯水冲洗膜表面以去除复合膜上残留的MO，重复上述过程5次。

#### 3.5 MIP-CaAlg复合膜识别性能测试

为测试MIP-CaAlg复合膜的吸附选择性和催化选择性，选用MO和MR染料溶液分别作为目标溶液和对照溶液。将MIP-CaAlg复合膜刻成直径为20 mm的圆片，分别放入装有5 mL 0.1 mmol/L的MO和MR溶液的小瓶中，分别对两种染料溶液的吸附性能和催化性能进行测试。

## 4 结果与讨论

#### 4.1 透射电镜(TEM)分析

MIP纳米粒子及MIP-CaAlg复合膜的透射电镜图如图2所示。从图2(a)可见，MIP样品中的TiO<sub>2</sub>分布均匀，且TiO<sub>2</sub>颗粒边缘形成了聚硅氧烷颗粒，因此MIP纳米粒子的表面可观察到大量微球。图2(b)显示的MIP-CaAlg复合膜中，MIP纳米粒子分布均匀，未出现明显的团聚现象，表明MIP与CaAlg膜具有良好的相容性，有效抑制了纳米粒子团聚。MIP的均匀分散可显著提高MIP-CaAlg复合膜的光催化性能。

#### 4.2 扫描电镜(SEM)分析

MIP-CaAlg和NIP-CaAlg复合膜的SEM图如图3所示。从图3(a)中可见，在KH-550和

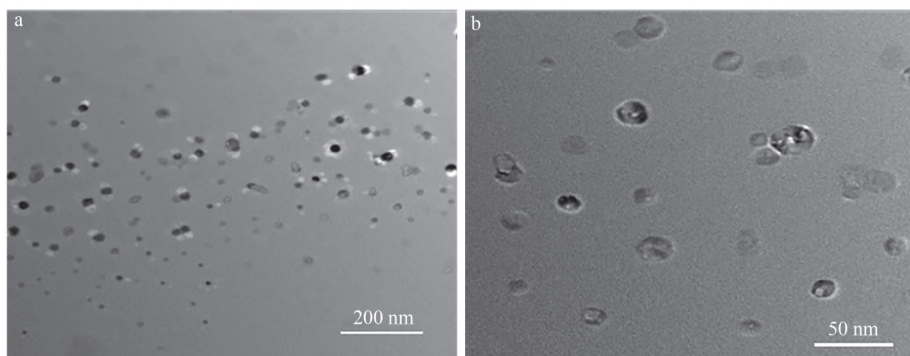


图2 MIP (a) 和 MIP-CaAlg 复合膜 (b) 的 TEM 图.

Figure 2 TEM images of MIP (a) and MIP-CaAlg (b) composite membrane.

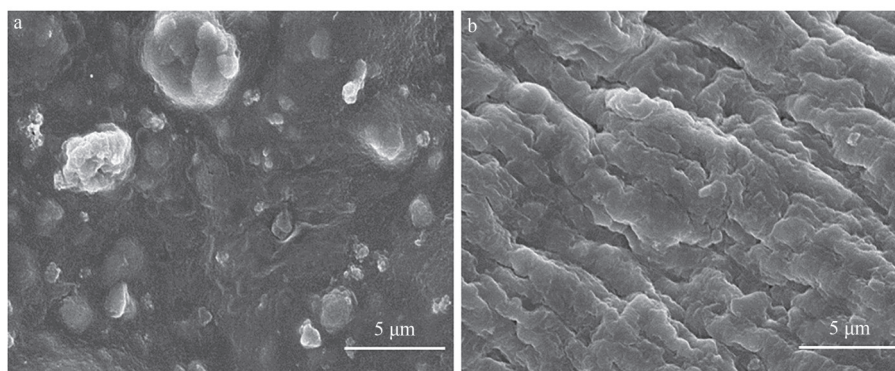


图3 MIP-CaAlg 膜 (a) 和 NIP-CaAlg 膜 (b) 的 SEM 图.

Figure 3 SEM images of MIP-CaAlg membrane (a) and NIP-CaAlg membrane (b).

KH-570 参与溶胶凝胶反应后, MIP-CaAlg 复合膜表面出现了分布良好的聚硅氧烷颗粒。相比之下, 图3(b)中 NIP-CaAlg 复合膜表面则表现出更结构化的形态。此外, 无论是 MIP 还是 NIP 都在 CaAlg 水凝胶膜中实现了均匀分布, 未出现大规模的团聚现象。

#### 4.3 红外光谱 (FT-IR) 分析

CaAlg 膜、MIP-CaAlg 和 NIP-CaAlg 复合膜的 FT-IR 图如图4所示。在 CaAlg 膜的 FT-IR 曲线中,

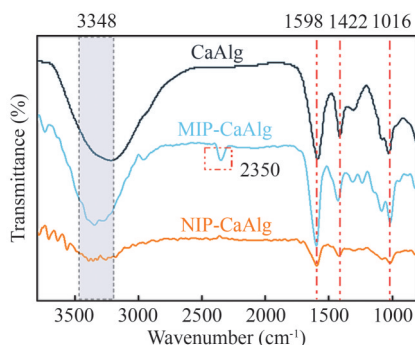


图4 CaAlg 膜、MIP-CaAlg 和 NIP-CaAlg 复合膜的 FT-IR 图.

Figure 4 FT-IR spectra of CaAlg membrane, MIP-CaAlg, and NIP-CaAlg composite membrane.

3348 cm<sup>-1</sup> 处的宽峰为—OH 的振动峰, 1598 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰为—COOH 的反对称峰, 1422 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰为—COO—的伸缩振动峰, 1016 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰为 C—OH 拉伸振动峰。与 CaAlg 膜相比, NIP-CaAlg 复合膜能明显观察到 NaAlg 的典型特征峰, 只是峰的强度不同<sup>[18]</sup>。对于 MIP-CaAlg 复合膜, 位于 3348 cm<sup>-1</sup> 处的一OH 振动峰发生了高峰带的偏移, 在 2350 cm<sup>-1</sup> 处出现了新的峰。

#### 4.4 热重 (TG) 分析

CaAlg 膜与 MIP-CaAlg 复合膜的热重 (TG) 分析曲线如图5所示。随着温度的升高, 两种膜材料均经历了3个主要的热分解阶段。50~209.5 °C 的失重归因于海藻酸盐凝胶失去结合水; 在 209.5~320.9 °C 时, 失重率急剧下降, 这是由于 CaAlg 膜中的相邻羟基和羧基脱水并生成 CO<sub>2</sub>, 导致裂解, 形成稳定的中间产物; 在 320.9~650 °C 的第三阶段, 这些中间产物进一步热聚合, 产生碳残渣, 导致失重率进一步下降。MIP-CaAlg 复合膜的整体失重率较 CaAlg 膜有所降低, 表明 MIP 的引入增强了该复合膜的热稳定性。

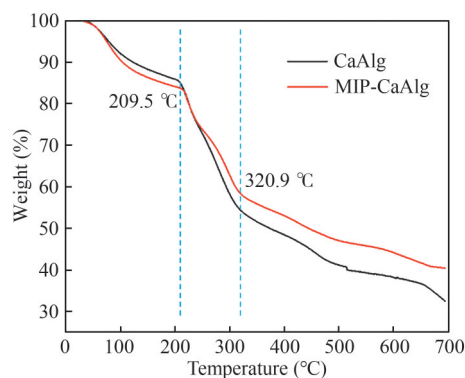


图5 CaAlg膜和MIP-CaAlg膜的TG图.

Figure 5 TG diagram of CaAlg membrane and MIP-CaAlg membrane.

#### 4.5 力学性能分析

不同MIP添加量对MIP-CaAlg复合膜力学性能的影响如图6所示。当MIP的添加量为0时，CaAlg膜的应力-应变、弹性模量、断裂伸长率以及断裂功均处于最低值，表明MIP的引入对复合膜的力学性能具有显著增强作用。MIP-CaAlg复合膜的弹性模量和断裂功在MIP添加量为30%时达到最大值，进一步提高MIP的添加量可能引起团聚，导致弹性模量和断裂功的降低。MIP-CaAlg复合膜的断裂伸长率也随MIP含量的增加而提高，且当MIP添加量为40%时断裂伸长率达到最大。

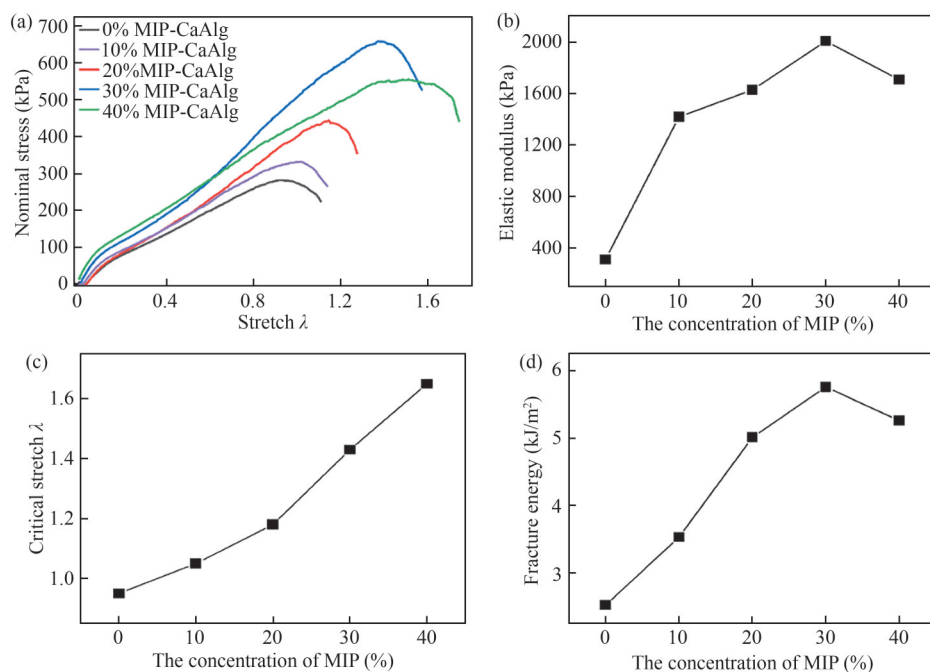


图6 MIP添加量对MIP-CaAlg膜力学性能的影响: (a) 应力-应变; (b) 弹性模量; (c) 断裂伸长率; (d) 断裂功.

Figure 6 The influence of MIP contents on the mechanical properties of the MIP-CaAlg membrane: (a) Stress-strain; (b) Elastic modulus; (c) Breaking elongation; (d) Fracture energy.

#### 4.6 MIP-CaAlg和NIP-CaAlg复合膜对MO的吸附性能

不同MIP和NIP含量的MIP-CaAlg和NIP-CaAlg复合膜对MO ( $C_{MO}=0.1$  mmol/L) 吸附性能的影响如图7所示。当不添加MIP和NIP时，CaAlg对MO的吸附量仅为1.62 mg/g，随着MIP和NIP量的增加，复合膜对MO的吸附量越来越大，这是因为MIP和NIP的掺杂引入了可与MO产生氢键作用的氨基功能基团。在相同添加量的条件下，MIP-CaAlg复合膜对MO的吸附能力始终高于NIP-CaAlg复合膜，这是因为MIP能够

产生大量与MO互补的位点，使MIP-CaAlg复合膜对MO具有更高的亲和力和吸附性能<sup>[25]</sup>。相比MIP直接吸附MO，MIP-CaAlg膜对MO的吸附量虽然降低，但负载到CaAlg膜中的MIP更方便应用，尤其是有利于重复使用。

CaAlg膜、NIP-CaAlg与MIP-CaAlg复合膜(MIP与NIP含量为NaAlg的30%)对不同浓度的MO吸附性能的影响如图8所示。所有的膜对MO的吸附量均随MO浓度的增加而增大。与CaAlg膜相比，NIP-CaAlg与MIP-CaAlg复合膜对MO的吸附能力显著增强。当MO浓度 $<0.1$  mmol/L

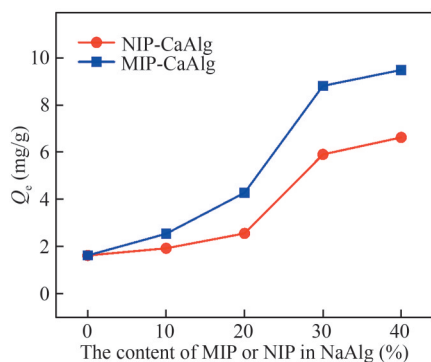


图7 不同MIP和NIP添加量制备的复合膜对MO的吸附量。

Figure 7 Adsorption capacity of MO on composite membranes prepared with different MIP and NIP contents.

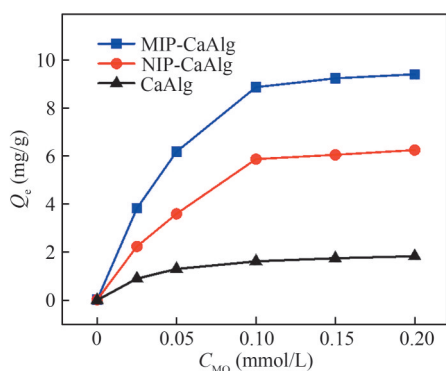


图8 CaAlg膜、MIP-CaAlg和NIP-CaAlg复合膜对不同浓度MO的吸附量。

Figure 8 Adsorption performances of CaAlg membrane, MIP-CaAlg and NIP-CaAlg membranes for different MO concentrations.

时,两种复合膜对MO的吸附量随浓度增加而显著增大。当MO浓度 $>0.1$  mmol/L时,MO的吸附量增加趋势逐渐变缓,这可能是因为复合膜对MO的吸附量有限,吸附饱和后复合膜难以继续吸附。

#### 4.7 MIP-CaAlg和NIP-CaAlg复合膜对MO的光催化降解性能

CaAlg与不同MIP和NIP含量的复合膜对浓度为 $0.1$  mmol/L的MO的光催化降解性能如图9所示。随着MIP和NIP添加量的增多,MIP-CaAlg和NIP-CaAlg复合膜对MO的降解率均逐渐升高,当MIP和NIP负载量均为30%时,反应3 h后两种复合膜对MO的降解率分别为91.7%和78.6%,反应速率常数分别为 $0.012$  min<sup>-1</sup>和 $0.0067$  min<sup>-1</sup>。当负载量为40%时,初始光催化降解率有所提高,但最后的催化性能与负载量为30%时的差别不大,且原料消耗较大。因此,

选择负载量为30%的复合膜进一步研究其光催化性能。在添加量相同的条件下,MIP-CaAlg复合膜始终表现出比NIP-CaAlg复合膜更强的MO光催化降解性能,这是因为MIP中的孔隙通过特殊的亲和力对MO进行识别吸附,这种识别针对具有三维孔道和功能基团的模板分子进行,使其能够与MO分子的空间结构完美匹配。因此,复合膜中的MIP优先选择吸附MO,然后进行光催化反应,较高效地降解MO。从图9(c)和图9(d)中可见,MIP-CaAlg和NIP-CaAlg复合膜对MO的光催化降解均符合伪一阶动力学模型,曲线的拟合度较好。

#### 4.8 MIP-CaAlg复合膜的重复使用性

连续5次循环研究MIP-CaAlg复合膜对 $0.1$  mmol/L的MO的吸附和光催化降解性能,结果如图10所示,5次循环后,MIP-CaAlg复合膜的吸附量保持相对稳定,为 $7.72$  mg/g,对MO的降解率为83.5%,降解率有所降低,但仍然保持较高水平。MIP-CaAlg复合膜具有良好的重复使用性,且相比MIP纳米粒子,使用更方便。

#### 4.9 MIP-CaAlg和NIP-CaAlg复合膜对MO的吸附选择性

MIP-CaAlg和NIP-CaAlg复合膜对MO和MR的吸附量如图11所示。MIP-CaAlg复合膜对两种染料的吸附量均高于NIP-CaAlg复合膜。由于MIP-CaAlg复合膜具有特定的印迹位点,与MO分子形成匹配的形状、尺寸及官能团相互作用,因此MIP-CaAlg复合膜对MO的吸附量更高。NIP-CaAlg复合膜因缺乏印迹位点,对MO和MR的吸附量均较低。MIP-CaAlg复合膜对MO的识别能力明显优于MR,具有选择识别性能。

#### 4.10 MIP-CaAlg复合膜的选择催化性

MIP-CaAlg复合膜对MO和MR的选择催化性能如图12所示。图12(a)显示,MIP-CaAlg复合膜对MO的降解性能显著优于MR。在反应3 h内,MIP-CaAlg复合膜对MR的降解率仅为70.4%,而对MO的降解率达到91.7%,其反应速率常数( $k_{MO}=0.012$  min<sup>-1</sup>)是MR( $k_{MR}=0.0067$  min<sup>-1</sup>)的1.8倍。这种效果归因于MIP-CaAlg复合膜中的MIP具有与MO分子高度匹配的孔道结构,使复合膜对MO具备特异的识别能力。因此,MIP-CaAlg优先选择吸附MO,并在光照和TiO<sub>2</sub>

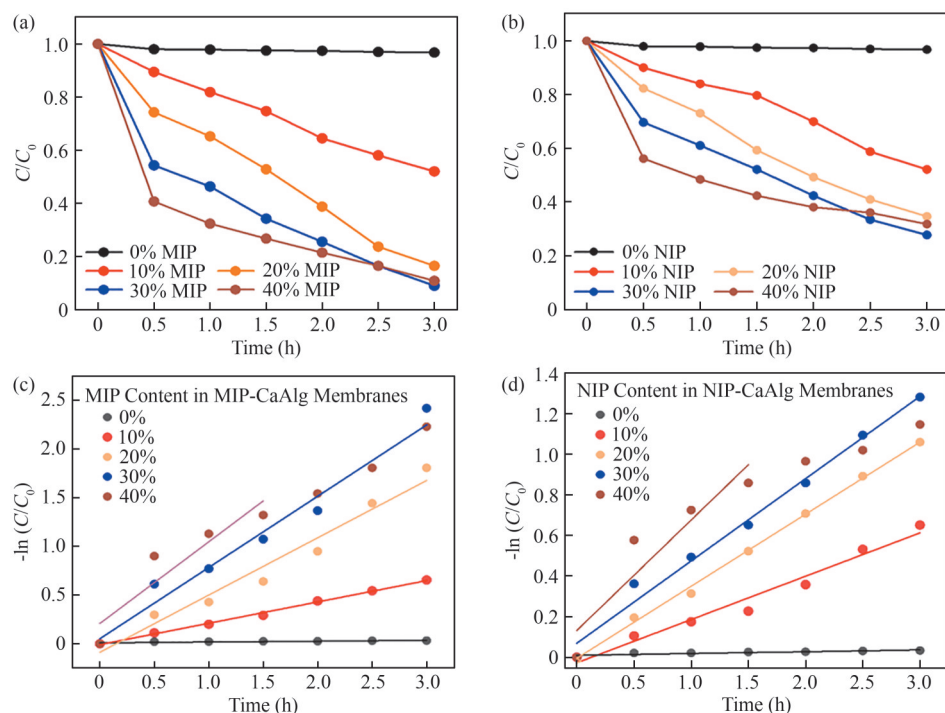


图9 MIP-CaAlg复合膜对MO的光催化降解性能(a)和伪一阶动力学曲线(c); NIP-CaAlg复合膜对MO的光催化降解性能(b)和伪一阶动力学曲线(d).

Figure 9 MO photocatalytic degradation performances of MIP-CaAlg composite membranes (a) and the pseudo-first-order kinetic curves (c); MO photocatalytic degradation performance of NIP-CaAlg composite membranes (b) and the pseudo-first-order kinetic curves (d).

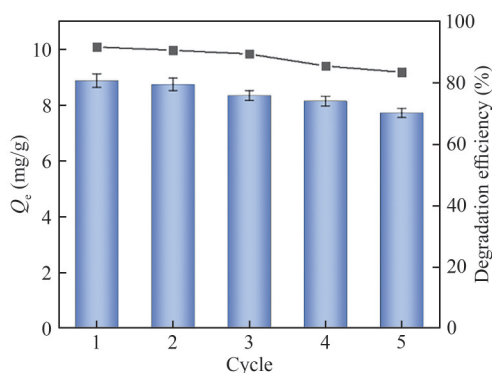


图10 MIP-CaAlg复合膜对MO的吸附和催化重复使用性.

Figure 10 Adsorption and catalytic reusability of MIP-CaAlg composite membrane for MO.

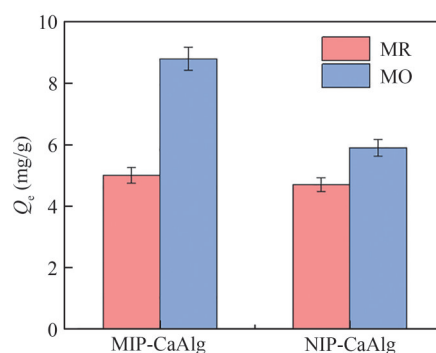


图11 MIP-CaAlg和NIP-CaAlg复合膜的吸附选择性.

Figure 11 Adsorption selectivity of MIP-CaAlg and NIP-CaAlg composite membranes.

的催化作用下对其优先进行选择性光催化降解。MR分子的结构与MO不同，MIP对MR的吸附性能和催化性能显著降低。该MIP-CaAlg复合水凝胶膜制备工艺简单，成本低，绿色环保，具有一定的吸附和光催化选择性，为解决印染废水的专一性降解问题提供了新的思路。

#### 4.11 MIP-CaAlg复合膜的光催化性能

为研究MIP-CaAlg复合膜在更复杂废水体系中的光催化性能，将MO、MR、NaCl和十二

烷基硫酸钠混合，在吸附饱和后对MO和MR进行光催化降解实验，结果如图13(a)所示。在复杂体系中，MIP-CaAlg复合膜对MO和MR仍然表现出良好的降解效果。相比于单一染料溶液，催化效果略有下降，这可能是由于混合体系中其他组分对催化过程产生了干扰。此外，MO和MR的降解率存在显著差异，这主要归因于MIP-CaAlg复合膜含有MIP，对MO表现出更高的吸附选择性。上述实验结果表明，MIP-CaAlg

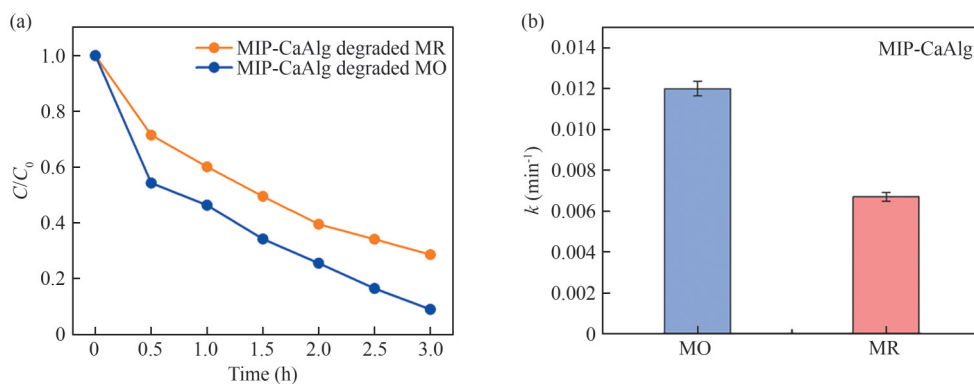


图 12 MIP-CaAlg 复合膜对 MO 和 MR 的催化降解性能 (a) 和反应速率常数 (b).

Figure 12 Photocatalytic degradation performance (a) and reaction rate constant (b) of MIP-CaAlg composite membrane for MO and MR.

复合膜在复杂废水体系中仍具有良好的适用性。

另外, MIP-CaAlg 复合膜与其他高效光催化

材料的性能对比数据<sup>[26-32]</sup>如图 13(b) 所示, 与其他类型的光催化材料相比, MIP-CaAlg 复合膜展示出较好的降解效果。

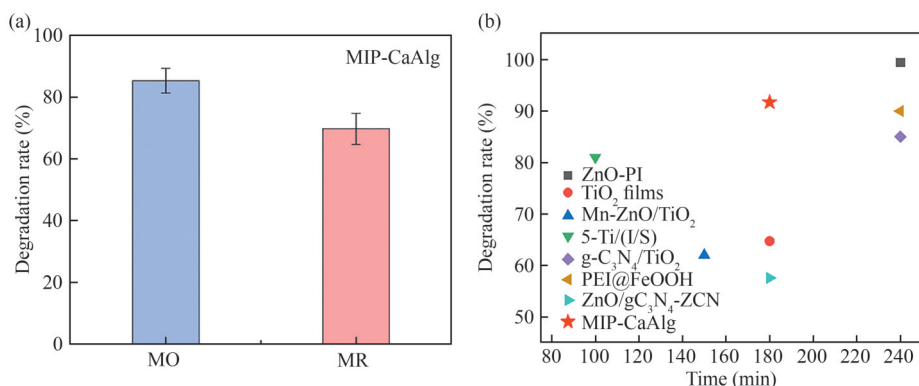


图 13 (a) MIP-CaAlg 复合膜在复杂系统中反应 3 h 内对 MO 和 MR 的降解性能; (b) MIP-CaAlg 复合膜和其他高效光催化材料的性能比较数据。

Figure 13 (a) Degradation performance of the MIP-CaAlg composite membrane for MO and MR in a complex system within 3 h of reaction; (b) Comparative performance data of the MIP-CaAlg composite membrane and other efficient photocatalytic materials.

## 5 结 论

(1) 以 TiO<sub>2</sub> 为载体、MO 为模板分子, KH-550 和 KH-570 为功能单体, 制备了 TiO<sub>2</sub> 载体 MO 印迹聚合物 (MIP), 并将其掺入 CaAlg 膜中, 制备了 MIP-CaAlg 光催化复合膜。(2) 与非印迹的 NIP-CaAlg 复合膜相比, MIP-CaAlg 复合膜对 MO 表现出更强的吸附和光催化降解能力。当 MIP 的添加量为 NaAlg 质量的 30% 时, 反应 3 h 内 MIP-CaAlg 复合膜对 0.1 mmol/L MO 的降解率达到 91.7%, 反应速率常数为 0.012 min<sup>-1</sup>。(3)

MIP-CaAlg 复合膜具有出色的催化选择性, 能够优先识别并高效降解 MO 分子。此外, 经过 5 次吸附和光催化降解循环实验后, MIP-CaAlg 复合膜对 MO 依然保持 7.72 mg/g 的吸附量, 并在反应 3 h 内实现了 83.5% 的 MO 降解率, 表现出良好的重复使用性。同时, 在面对复杂体系时, MIP-CaAlg 复合膜仍展现出较好的光催化降解效果。(4) 该复合水凝胶膜制备工艺简单, 成本低, 绿色环保, 具有一定的吸附和光催化选择性, 为解决印染废水的专一性降解问题提供了新的思路。

## 参考文献

- 1 裴宇翔, 张阳, 张淦泉, 等. 纤维素氨基甲酸酯/MoS<sub>2</sub>分离膜的制备及光催化还原Cr(VI)研究[J]. 离子交换与吸附, **2021**, 37(3): 207-219.
- 2 Tu Y M, Shao G Y, Zhang W J, et al. The degradation of printing and dyeing wastewater by manganese-based catalysts [J]. *Science of The Total Environment*, **2022**, 828: 154390.
- 3 Ewuzie U, Saliu O D, Dulta K, et al. A review on treatment technologies for printing and dyeing wastewater (PDW) [J]. *Journal of Water Process Engineering*, **2022**, 50: 103273.
- 4 Zhao C, Yang X, Zhao B, et al. Copper porphyrin MOF/graphene oxide composite membrane with high efficiency electrocatalysis and structural stability for wastewater treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, **2024**, 695: 122499.
- 5 Li B R, Wang H J, Lan Y Y, et al. A controllable floating PDA-PVDF bead for enhanced decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and degradation of dyes [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 385: 123907.
- 6 Zhang Y N, Zhang H, Yao J L, et al. Coordination tuning of Fe<sup>2+</sup> ions concentration in Fe-doped black phosphorus-carbonized cotton fiber (Fe-BP-CCF) composites to regulate photocatalysis and peroxymonosulfate (PMS) activation towards highly efficient degradation of organic pollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2024**, 483: 149326.
- 7 Liu Z B, Ren X, Duan X Y, et al. Remediation of environmentally persistent organic pollutants (POPs) by persulfates oxidation system (PS): A review [J]. *Science of The Total Environment*, **2023**, 863: 160818.
- 8 Wang L Y, Luo D, Yang J P, et al. Metal-organic frameworks-derived catalysts for contaminant degradation in persulfate-based advanced oxidation processes [J]. *Journal of Cleaner Production*, **2022**, 375: 134118.
- 9 Zhang H, Luo W M, Du Y P, et al. The g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> decorated carbon aerogel with integrated solar steam generation and photocatalysis for effective desalination and water purification [J]. *Desalination*, **2023**, 564: 116821.
- 10 Hong Y, Islam S R, Liang G J, et al. A novel structure of cellulose-TiO<sub>2</sub> nanocomposite for ultra-fast and recyclable organic dyes degradation in wastewater [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2023**, 11(6): 111236.
- 11 Luo F, Li M, Liang X H, et al. Self-assembled TiO<sub>2</sub>/MOF on corrugated paper as a recyclable and efficient composite for dual-channel dye removal [J]. *Journal of Cleaner Production*, **2023**, 422: 138679.
- 12 Wang L, Yu Y P, Hu H C, et al. Quaternized hollow TiO<sub>2</sub>-enhanced the dye adsorption capacity and photogenerated carrier separation for efficient reactive dye removal [J]. *Applied Surface Science*, **2024**, 644: 158764.
- 13 Yang Y W, Liu K, Sun F F, et al. Enhanced performance of photocatalytic treatment of Congo red wastewater by CNTs-Ag-modified TiO<sub>2</sub> under visible light [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, **2022**, 29(11): 15516-15525.
- 14 Kanakaraju D, Chandrasekaran A. Recent advances in TiO<sub>2</sub>/ZnS-based binary and ternary photocatalysts for the degradation of organic pollutants [J]. *Science of the Total Environment*, **2023**, 868: 161525.
- 15 Dlugosz O, Staron A, Brzoza P, et al. Synergistic effect of sorption and photocatalysis on the degree of dye removal in single and multicomponent systems on ZnO-SnO<sub>2</sub> [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, **2022**, 29(18): 27042-27050.
- 16 Periyasamy M, Sain S, Ghosh E, et al. Visible light photocatalysts from low-grade iron ore: The environmentally benign production of magnetite/carbon (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C) nanocomposites [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, **2022**, 29(5): 6698-6709.
- 17 Wang Y H, Sun Y, Liu S P, et al. Preparation of sonoactivated TiO<sub>2</sub>-DVDMS nanocomposite for enhanced antibacterial activity [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2020**, 63: 104968.
- 18 Zhao K Y, Chen M, Zhang Y, et al. Anti-fouling and anti-bacterial graphene oxide/calcium alginate hybrid hydrogel membrane for efficient dye/salt separation [J]. *Desalination*, **2022**, 538: 115908.
- 19 Wang X L, Qin W, Wang L X, et al. Desalination of dye utilizing carboxylated TiO<sub>2</sub>/calcium alginate hydrogel nanofiltration membrane with high salt permeation [J]. *Separation and Purification Technology*, **2020**, 253: 117475.
- 20 Zhao K, Zhang X, Wei J, et al. Calcium alginate hydrogel filtration membrane with excellent anti-fouling property and controlled separation performance [J]. *Journal of Membrane Science*, **2015**, 492: 536-546.
- 21 王晓磊, 王力鑫, 赵孔银, 等. 抗污染羧化二氧化钛/海藻酸钙水凝胶过滤膜的制备及染料截留性能 [J]. 高分子材料科学与工程, **2020**, 36(12): 103-108.
- 22 王亚斐, 赵琢, 邹磊, 等. 蛋白分子印迹聚合物研究新进展 [J]. 离子交换与吸附, **2023**, 39(4): 305-319.
- 23 池立欣, Clarisse N D, 孙中华, 等. 氨基酸类衍生物MOFs的制备及吸附降解有机染料研究 [J]. 离子交换与吸附, **2023**, 39(6): 489-500.

- 24 Zhao K, Gao N, Liu C, et al. Molecularly-imprinted calcium phosphate/calcium alginate composite microspheres by surface imprinting via silane crosslinking [J]. *Adsorption Science & Technology*, **2008**, 26(8): 631-641.
- 25 Wang W, Pan X, Zhang X, et al. Adsorption and photocatalytic degradation performances of methyl orange-imprinted polysiloxane particles using TiO<sub>2</sub> as matrix [J]. *Frontiers of Materials Science*, **2024**, 18, 240693.
- 26 Wang X, Lei Y, Huo J, et al. Preparation with ion exchange process and photocatalysis of zinc oxide/polyimide composite films [J]. *Technology of Water Treatment*, **2016**, 42(8): 57-60.
- 27 Pinton J H B, Oliveira F, Huanca D R, et al. Development of an automated and cost-effective apparatus for sol-gel solution deposition using spray coating technique and its application for TiO<sub>2</sub>-based photocatalytic films [J]. *Mater Chem Phys*, **2024**, 318: 9.
- 28 Khaki M R D, Shafeeyan M S. Sol-gel synthesized ZnO/Mn-TiO<sub>2</sub> core-shell nanocomposite and its elevated activity for methyl orange degradation [J]. *J Nanophotonics*, **2020**, 14(3): 036015.
- 29 Yang J, Long J Q, Xie C F, et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B by TiO<sub>2</sub> pillared illite/smectite (Ti/(I/S)) under visible-light irradiation [J]. *Cryst Res Technol*, **2021**, 56(10): 7.
- 30 Matias M L, Reis-Machado A S, Rodrigues J, et al. Microwave synthesis of visible-light-activated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts [J]. *Nanomaterials*, **2023**, 13(6): 26.
- 31 Han J, Huang L L, Wu J Y, et al. Robust preparation of catalytic PEI@FeOOH fiber membrane for efficient dye degradation [J]. *J Water Process Eng*, **2024**, 57: 13.
- 32 An H, Huong L M, Dat N M, et al. Photocatalytic degradation of organic dyes using zinc oxide-decorated graphitic carbon nitride composite under visible light [J]. *Diam Relat Mat*, **2023**, 131: 14.

#### Research paper

## Preparation and Properties of TiO<sub>2</sub> Carrier Methyl Orange Imprinted Polysiloxane-calcium Alginate Membrane

ZHANG Xin-xin<sup>1,2</sup>, WANG Wen-shuang<sup>2</sup>, LI Qi<sup>2</sup>, FENG Ling-zhi<sup>2</sup>, ZHAO Kong-yin<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup>Shandong Sinocera Functional Materials Co., Ltd., Dongying 257091, China; <sup>2</sup>State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract** In order to solve the problem of water pollution caused by dye, in this paper, TiO<sub>2</sub> supported MO molecularly imprinted polysiloxane (MIP) was prepared using TiO<sub>2</sub> as carrier, methyl orange (MO) as template molecule and silane as functional monomer. The MIP was mixed and dispersed in sodium alginate (NaAlg) aqueous solution to obtain the casting solution. The solution was cross-linked by calcium ion to MO molecularly imprinted polysiloxane-calcium alginate (MIP-CaAlg) composite hydrogel membrane. At the same time, non-imprinted polysiloxane-calcium alginate (NIP-CaAlg) composite hydrogel membrane was prepared without template. The composite hydrogel membranes were characterized by transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, and thermogravimetric analysis, MO adsorption and photocatalytic degradation of the composite hydrogel membranes were studied. The results showed that compared with NIP-CaAlg composite membrane, MIP-CaAlg membrane had stronger adsorption performance and photocatalytic degradation of MO. When the addition of MIP was 30% of NaAlg, the photocatalytic degradation rate of 0.1 mmol/L MO by MIP-CaAlg composite membrane was 91.7% and the reaction rate constant was 0.012 min<sup>-1</sup> at 3 h of reaction. The preparation process of the composite hydrogel membrane was simple, low cost, green and environmental protection, which provided a new idea for solving efficient degradation of dying wastewater.

**Keywords** Titanium dioxide, Calcium alginate, Molecularly imprinted polysiloxane, Photocatalytic degradation, Methyl orange

\* Corresponding author: ZHAO Kong-yin., E-mail: tjzhaokongyin@163.com.