

文章编号: 1008-9357(2025)03-0271-08

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20241226001

集成特异性富集与光催化降解功能的玻璃纤维制备与应用

朱刘燕, 邓光宇, 张睿媛, 聂翔宇, 张荣莉

(安徽工程大学化学与环境工程学院, 安徽 芜湖 241000)

摘要: 光催化作为新兴的水处理技术,符合绿色、循环、低碳的发展理念,但其对低浓度污染物的选择性较差,而且传统的TiO₂光催化剂回收相对困难。结合大分子自组装技术、光催化技术与分子印迹技术,在玻璃纤维表面修饰具有黏附性的光催化分子印迹复合纳米粒子,构筑了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,实现了对低浓度有机污染物对硝基苯酚(PNP)的高选择性催化降解。此外,复合纳米粒子的良好的黏附性也极大地提高了光催化剂的循环稳定性。制备的对硝基苯酚@二氧化钛/双亲性无规聚合物复合纳米粒子(PNP@TiO₂/PAVD NPs)为直径50 nm左右的不规则球状,将其修饰在玻璃纤维表面后对PNP的去除率高达97.57%,且对PNP的催化降解有良好的选择性。本研究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。

关键词: 光催化降解; 分子印迹; 功能化玻璃纤维; 大分子自组装; 特异性富集

中图分类号: O621.4

文献标志码: A

Preparation and Application of Glass Fibers with Specific Enrichment and Photocatalytic Degradation Functions

ZHU Liuyan, DENG Guangyu, ZHANG Ruiyuan, NIE Xiangyu, ZHANG Rongli

(School of Chemical and Environmental Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, Anhui, China)

Abstract: As an emerging water treatment technology, photocatalysis conforms to the development concepts of green, circular and low-carbon. However, it has poor selectivity for low-concentration pollutants, and the recovery of traditional TiO₂ photocatalysts is relatively difficult. By combining macromolecular self-assembly technology, photocatalysis and molecular imprinting technology, photocatalytic molecularly imprinted composite nanoparticles with adhesive properties were modified on the surface of glass fibers. These multifunctional glass fibers integrated specific molecular enrichment and efficient photocatalytic degradation, achieving highly selective catalytic degradation of low-concentration organic pollutant *p*-nitrophenol (PNP). Moreover, the good adhesion of the composite nanoparticles also greatly improved the cyclic stability of the photocatalyst. The prepared *p*-nitrophenol@titanium dioxide/polymer composite nanoparticles (PNP@TiO₂/PAVD NPs) had an irregular spherical shape with a diameter of approximately 50 nm, and the removal rate of PNP reached as high as

收稿日期: 2024-12-26

基金项目: 安徽省自然科学基金(2108085 ME154); 芜湖市科技项目(2023 jyjxggyjY159)

作者简介: 朱刘燕(2000—),女,安徽蚌埠人,硕士生,研究方向为功能高分子材料。E-mail: 2719744958@qq.com

通信联系人: 张荣莉, E-mail: zrl326@163.com

引用格式: 朱刘燕, 邓光宇, 张睿媛, 聂翔宇, 张荣莉. 集成特异性富集与光催化降解功能的玻璃纤维制备与应用 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(3): 271-278.

Citation: ZHU Liuyan, DENG Guangyu, ZHANG Ruiyuan, NIE Xiangyu, ZHANG Rongli. Preparation and Application of Glass Fibers with Specific Enrichment and Photocatalytic Degradation Functions [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(3): 271-278.

97.57%, indicating good selectivity for the catalytic degradation of PNP. Our research not only realized the efficient enrichment and degradation of target water pollutants, but also provided a convenient method for the separation and recovery of photocatalysts.

Key words: photocatalytic degradation; molecular imprinting; functionalized glass fiber; macromolecular self-assembly; specific enrichment

随着人类活动的影响和社会经济的不断发展,水体受到的污染日益严重。水中的有机污染物难以被生物降解,从而导致水体质量下降。同时,水中的有机污染物会随着食物链、食物网不断富集,对生态环境和人体健康造成危害^[1]。光催化作为新兴的水处理技术,由于其具有成本低、完全绿色和高效率等优势,被认为是处理污水中有机污染物最有前途和最有效的技术之一^[2]。TiO₂ 因其优异的光催化反应性、低成本、相对较低的毒性、使用方便,以及热稳定性和化学稳定性好等特点,近年来被广泛应用于有机污染物的光催化降解领域^[3],但是传统的 TiO₂ 颗粒催化剂存在催化选择性差和回收困难等缺点^[4]。

分子印迹技术是一种仿生分子识别技术,能够制备具有选择性的分子印迹聚合物(MIP)。MIP 具有成本低、物理化学稳定性好、耐恶劣环境和可重复使用等优点,广泛应用于有机污染物的选择性光催化降解领域。Zheng 等^[5]以环丙沙星为模板分子、甲基丙烯酸为功能单体、三甲基丙烯酸三甲基丙醇酯为交联剂、偶氮异丁腈为引发剂合成 MIP,并将负载 TiO₂ 的碳纳米片包埋在 MIP 中,形成具有光催化功能的 MIP^[6]。MIP 在模板分子周围具有高度交联的大分子结构,模板分子被洗脱后,印迹空腔在形状、大小和化学功能方面与模板分子互补,并且可以选择性地重新结合到模板上^[7],产生具有目标分子结构、形状和大小的定制识别腔,有效提高了 TiO₂ 的光催化选择性,然而,制备的具有识别功能的 TiO₂ 固体颗粒存在回收循环使用相对困难的问题。

为了提高催化剂的循环使用性能,研究人员将 TiO₂ 固定在载体材料上,如玻璃纤维(GFC)、玻璃珠、聚合物、珍珠岩颗粒、石墨烯、活性炭、沸石、光纤、载玻片、硅胶和石英砂等^[8,9]。GFC 具有透光性好、表面积高、质量轻、成本低、易于获取的特点,在较宽的 pH 范围内其热稳定性和相对化学惰性良好,有利于大规模推广,因而受到广泛关注,现在很多研究使用 GFC 作为 TiO₂ 的载体应用于光反应器^[10],提高 TiO₂ 光催化的循环利用问题。Jafarikojour 等^[11]利用喷涂法将 P25-TiO₂ 修饰在 GFC 表面(TiO₂/GFC, TGFC),并应用于光反应器中对硝基苯酚(PNP)的降解。Fiorenza 等^[12]以钛酸四丁酯(Ti(OBu)₄)为钛源,以 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)和吡虫啉两种农药为模板分子,使用溶胶-凝胶法制备两种分子印迹型 TiO₂,然后,直接将 TiO₂ 修饰在 GFC 表面或者通过溶胶凝胶法在 GFC 表面形成 TiO₂ 的催化层,其选择性较差。

本文结合大分子自组装技术、光催化技术与分子印迹技术,制备了兼具选择性富集与光催化降解功能的玻璃纤维,提高水溶液中低浓度有机污染物 PNP 光催化降解的选择性和催化剂的循环稳定性。首先,利用具有黏附性的双亲性无规聚合物(PAVD)与模板分子 PNP、光催化剂 TiO₂ 在共溶剂中通过弱相互作用力自组装为对硝基苯酚@二氧化钛/聚合物复合纳米粒子(PNP@TiO₂/PAVD NPs),并将其沉积在功能化 GFC 表面,光交联后洗脱除去模板分子,得到具有良好选择性和循环稳定性的功能化 GFC(TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC)。MIP 和 TiO₂ 的协同作用实现了 PNP 的高选择性富集和高效的催化降解。此外,黏附性基团的引入可以防止使用过程中玻璃纤维表面纳米粒子的脱落,有效提高 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 的循环稳定性。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

硼酸钠、碳酸氢钠、甲基丙烯酸酐、乙酸乙酯、正己烷、丙烯酸(AA)、甲醇、丙烯酸异辛酯(EHA):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;对苯二酚(HQ):国药集团化学试剂有限公司;盐酸多巴胺:上海阿拉丁生化科技股份有限公司;GFC 由中国巨石股份有限公司提供;二氧化钛(锐钛矿):宁波极微纳新材料科技有限公司;7-(4-乙烯基苄氧基)-4-甲基香豆素(VMc)根据文献^[10]自制;N-(3,4-二羟基苯乙基)甲基丙烯酸胺(DOMA)根据文献^[13]自制。

傅里叶变换红外光谱仪(岛津企业管理(中国)有限公司, IRAffinity-1S 型)、透射电子显微镜(TEM, 赛默飞世尔科技有限公司, Talos F200S G2 型)、粒径/Zeta 电位分析仪(英国马尔文仪器有限公司, Nano-ZS 90 型)、紫外固化箱(中山市古镇言西早照明电器厂, UVCURING8.0 型)、紫外-可见分光光度计(岛津仪器(苏州)有限公司, UV2700 型)、扫描电子显微镜(SEM, 日本日立株式会社, S-4800 型)、核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司, Bruker AV 500 型)。

1.2 PAVD 的合成

PAVD(poly(AA-*r*-VMc-*r*-DOMA))由 AA、VMc 以及 DOMA 这 3 种功能单体自由基聚合得到, 合成反应式如图 1 所示。其中 AA 为亲水性单体, 能与模板分子形成多重作用位点以及降低分子链的刚性; VMc 为疏水刚性单体和光敏性单体, 与模板分子之间有一定的相互作用, 光照可以引发自组装体的适度交联来固定分子印迹点; DOMA 为亲水性黏附单体, 含有邻苯二酚结构, 易自交联, 与无机材料有较强的相互作用力, 能够提高复合纳米粒子与玻璃纤维的黏附, 防止 PNP@TiO₂/PAVD NPs 从玻璃纤维上脱落。具体合成步骤如下: 将 AA、VMc 和 DOMA(物质的量之比为 1:1.5:1)溶于 1,4-二氧六环中, 其中 DOMA 的质量浓度为 0.125 mg/mL, 随后加入引发剂偶氮异丁腈(AIBN)(占单体总物质的量的 1%)继续搅拌, 在 N₂ 氛围下于 65 °C 反应 24 h。反应结束后, 反应液用石油醚进行沉淀, 将粗产品用四氢呋喃(THF)溶解后再次沉淀, 重复 3 次得到 PAVD。将纯化后得到的棕色 PAVD 粉末放于 40 °C 下真空干燥, 避光保存。

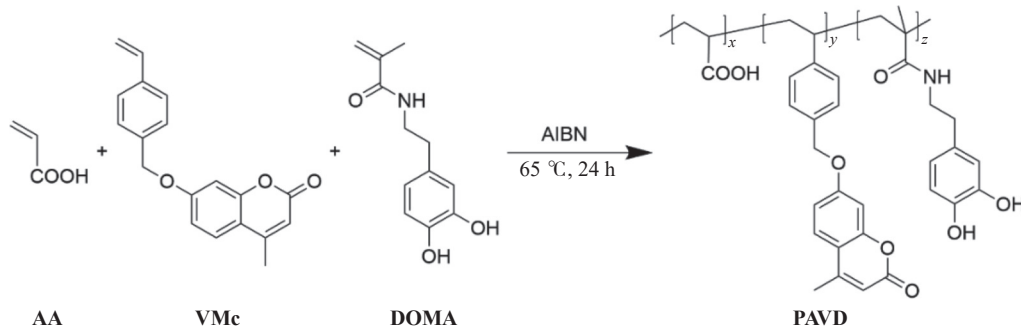


图 1 PAVD 的合成

Fig. 1 Synthesis of PAVD

1.3 PNP@TiO₂/PAVD NPs 的制备

取 4.0 mg PAVD 溶于 5.0 mL 二甲基甲酰胺(DMF)中, 待其完全溶解之后加入 0.05 mg 模板分子 PNP, 匀速搅拌 12 h 使其充分相互作用。再向溶液中加入 20.0 mL 的 5.0 mg/mL TiO₂ 溶液, 诱导共聚物 PAVD、模板分子 PNP 与光催化剂 TiO₂ 在共溶剂中进行自组装。调节溶液 pH 至 8.5 以上, 使 DOMA 中的多巴胺结构交联, 固定亲水微区的印迹位点, 得到 PNP@TiO₂/PAVD NPs 水溶液。

1.4 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 的制备

由于玻璃纤维的主要成分为 SiO₂, SiO₂ 以 Si—O—Si 键形式存在, 难以被水润湿。在使用之前, 对玻璃纤维进行预处理: 将 GFC 放入丙酮中超声 60 min, 去除表面法的有机杂质; 再置于 3.0 mol/L 盐酸中超声 70 min, 使 GFC 表面的 Si—O 键水解为 Si—OH(高活性的亲水基团)。用超纯水冲洗若干次后, 60 °C 下进行烘干, 得到羟基化 GFC(后续用到的 GFC 均为羟基化 GFC)。将 150.0 mg 的 GFC 浸于 15.0 mL PNP@TiO₂/PAVD NPs 溶液中 4 h, DOMA 中邻苯二酚结构的黏附性使 PNP@TiO₂/PAVD NPs 沉积在 GFC 表面, 得到 PNP@TiO₂/PAVD NPs/GFC。利用 365 nm 紫外光照辐射 3 h, 交联 PNP@TiO₂/PAVD NPs/GFC 中疏水微区的印迹位点。以甲醇为洗脱液除去模板分子, 得到 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC。作为对照, 采用相同的方法制备分子印迹聚合物纳米粒子/GFC(PNP-MIP NPs/GFC)和 TiO₂/GFC。

1.5 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 的性能

1.5.1 光催化降解性能 取 150.0 mg TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 加入到 6.0 mL PNP 溶液中, 将其置于紫外固化箱中, 在辐射强度 600 mW/cm² 和 365 nm 条件下进行光照。测定溶液在 200~550 nm 的紫外-可见光谱(UV-Vis), 利用 Lambert-Beer 关系式计算溶液中 PNP 的浓度。根据式(1)可以计算 PNP 的去除率(*R*, %):

$$R = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \quad (1)$$

式中: c_0 为 PNP 的初始浓度, c_t 为 PNP 在时刻 t 的浓度。

1.5.2 选择性 分别在 10.0 mL 的 PNP 和 HQ 的水溶液 (5.0 mg/L, pH=5.0) 中加入 250.0 mg 的 TiO_2 /PNP-MIP NPs/GFC, 在辐射强度 600 mW/cm^2 和 365 nm 条件下进行光催化降解, 研究 TiO_2 /PNP-MIP NPs/GFC 的选择性。

1.5.3 稳定性 将催化降解后的 TiO_2 /PNP-MIP NPs/GFC 置于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 12 h, 然后放入 10.0 mL PNP (5.0 mg/L, pH=5.0) 水溶液中进行光催化降解。重复上述操作, 考察 TiO_2 /PNP-MIP NPs/GFC 的循环稳定性。

2 结果与讨论

2.1 PAVD 的表征

PAVD 的核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 如图 2(a) 所示。化学位移 7.4~7.8、7.0~7.1 和 6.2 处的特征峰为香豆素基团上的芳香环氢质子 ($\text{H}_f, \text{H}_g, \text{H}_j, \text{H}_i, \text{H}_l$); 化学位移 6.4~6.8 处的多峰对应于多巴胺基团上的苯环氢质子 (H_p, H_q); 化学位移 5.1~5.3 处的质子峰为 4-氯甲基苯乙烯上 $-\text{CH}_2-$ 的氢质子 (H_h); 化学位移 1.84 处的特征峰为 AA 基元上的亚甲基质子 (H_a)^[14-18]。以上结果表明, PAVD 制备成功。

PAVD 的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 如图 2(b) 所示。3500~3000 cm^{-1} 范围内的吸收峰是 O-H 与酰胺中的 N-H 的振动峰; 1717 cm^{-1} 左右为 PAVD 羧基中 C=O 的伸缩振动峰, 1655 cm^{-1} 左右为 PAVD 酰胺的 C=O 振动峰, 1650~1450 cm^{-1} 出现归属于苯环的骨架振动峰。该结果进一步表明 PAVD 的制备成功。

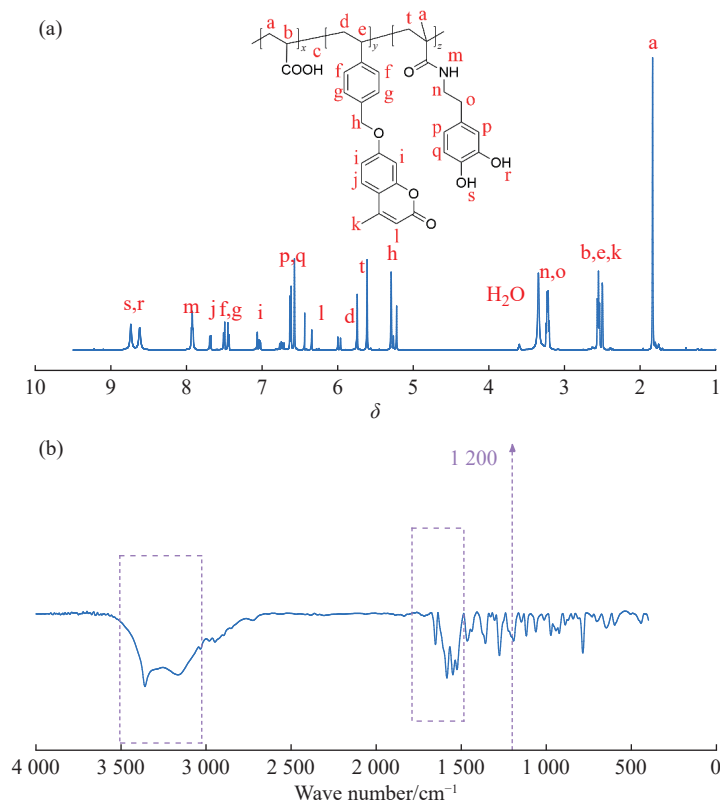


图 2 PAVD 的 (a) $^1\text{H-NMR}$ 谱图和 (b)FT-IR 谱图

Fig. 2 (a) $^1\text{H-NMR}$ spectrum and (b) FT-IR spectrum of PAVD

2.2 PNP@ TiO_2 /PAVD NPs 的表征

PAVD 纳米粒子 (NPs)、PNP@PAVD NPs 和 PNP@ TiO_2 /PAVD NPs 的粒径分布图如图 3(a) 所示, 3 种纳米粒子的粒径分布均相对较窄。这 3 种纳米粒子的平均粒径和电位如图 3(b) 所示, 随着 PNP 和 TiO_2 的依次加入, 纳米粒子在水溶液中的平均粒径逐渐降低 (由 583.4 nm 降至 58.7 nm), 而 Zeta 电位由 -36.9 mV 增至

-28.7 mV。这是因为 PAVD 带负电荷, PNP 与 TiO₂ 带正电荷, 随着 PNP 和 TiO₂ 的依次加入, 静电相互作用力逐渐增强, 纳米粒子的疏水性增加, 导致其粒径逐渐减小, Zeta 电位逐渐增加。图 3(c, d) 分别为 PNP@TiO₂/PAVD NPs 的 SEM 图和 TEM 图, 可以看出, PNP@TiO₂/PAVD NPs 为非规则的聚集结构。

2.3 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 的性能表征

图 4(a, b) 分别为 GFC 和 PNP@TiO₂/PAVD NPs/GFC 的 SEM 图。当 PNP@TiO₂/PAVD NPs 沉积在 GFC 表面后, 可以观察到一层分布粗糙、粒径为 50 nm 左右的 PNP@TiO₂/PAVD NPs 膜, 这表明 PNP@TiO₂/PAVD NPs 被成功修饰在 GFC 表面。GFC、PNP-MIP NPs/GFC 和 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 对 PNP 的光降解动力学曲线如图 4(c) 所示。TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 光降解 PNP 的速率更快。在前 60 min, TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 对 PNP 的去除率快速增加, 随着时间的延长去除率逐渐变慢。约 240 min 后, 达到了光降解平衡, TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 对 PNP 的去除率达到最高, 为 97.57%。以上结果表明, TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 中具有丰富的

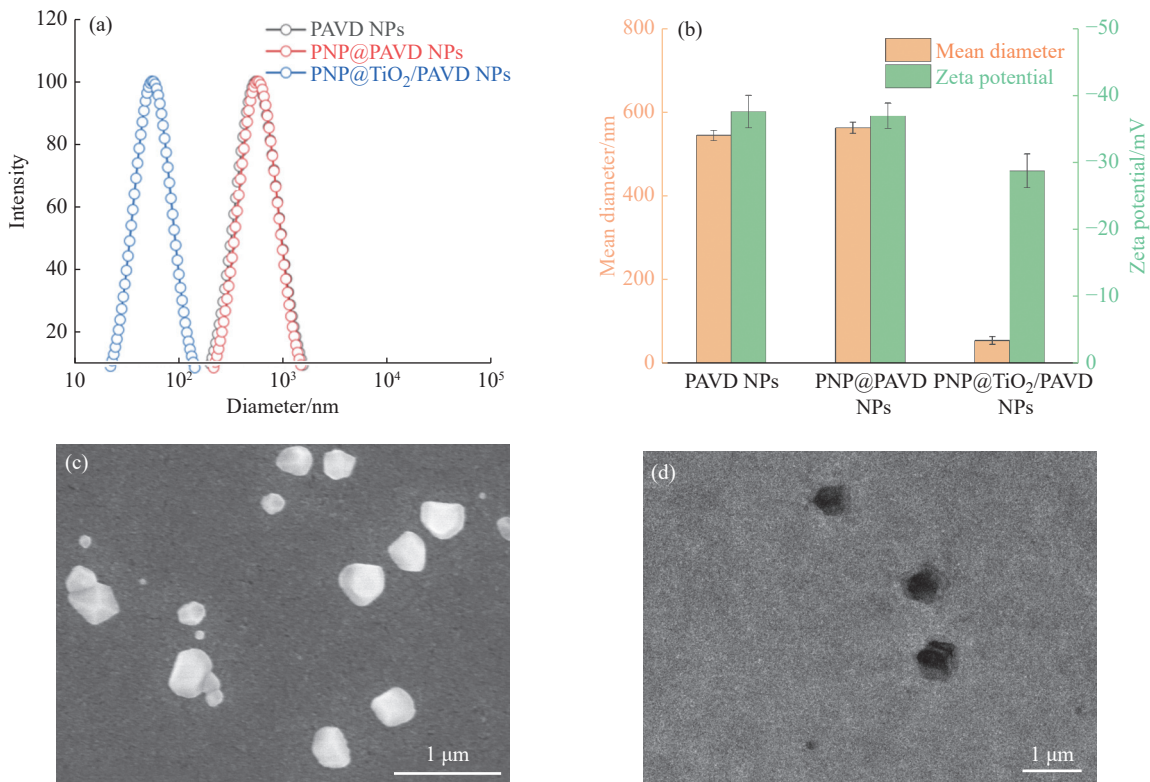


图 3 PAVD NPs、PNP@PAVD NPs、PNP@TiO₂/PAVD NPs 的(a)粒径分布和(b)平均粒径与电位; PNP@TiO₂/PAVD NPs 的(c)SEM 和(d)TEM 图

Fig. 3 (a) Size distribution and (b) mean diameter and zeta potential of PAVD NPs, PNP@PAVD NPs and PNP@TiO₂/PAVD NPs; (c) SEM and (d) TEM images of PNP@TiO₂/PAVD NPs

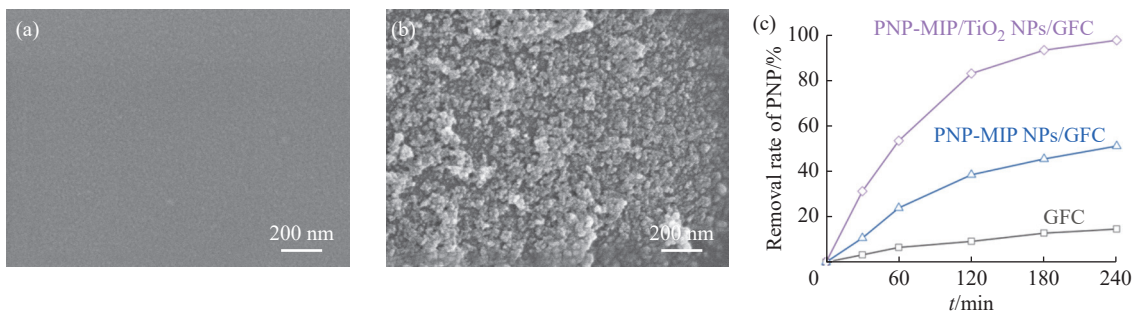


图 4 (a)GFC 和(b)PNP@TiO₂/PAVD NPs/GFC 的 SEM 图; (c)GFC、PNP-MIP NPs/GFC 和 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 对 PNP 的光降解动力学曲线

Fig. 4 SEM images of (a) GFC and (b) PNP@TiO₂/PAVD NPs/GFC; (c) Photodegradation kinetics curves of hydroxylated GFC, PNP-MIP NPs/GFC, TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC on PNP

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^[19]。

溶液的 pH 影响 PNP@TiO₂/PAVD NPs 的结构与性能, 进而影响 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 的光催化性能。图 5 (a) 为 PNP@TiO₂/PAVD NPs 在不同 pH 的溶液中粒径和 Zeta 电位图。由图 5 (a) 可以看出, 随着 pH 从 11 降低到 7, PNP@TiO₂/PAVD NPs 的粒径从 56.5 nm 逐渐增加到 164.3 nm, 而 Zeta 电位从 -29.2 mV 增加到 -17.1 mV。由于 PNP@TiO₂/PAVD NPs 在水溶液带负电荷, 随着 pH 的降低, PNP@TiO₂/PAVD NPs 逐渐质子化, Zeta 电位增加。此外, 由于 PNP@TiO₂/PAVD NPs 荷电量增加, 聚合物分子链之间的排斥力下降, 粒子之间发生部分聚并导致粒径增加。当 pH 进一步降低至 6 时, PNP@TiO₂/PAVD NPs 溶液中可以观察到宏观沉淀。

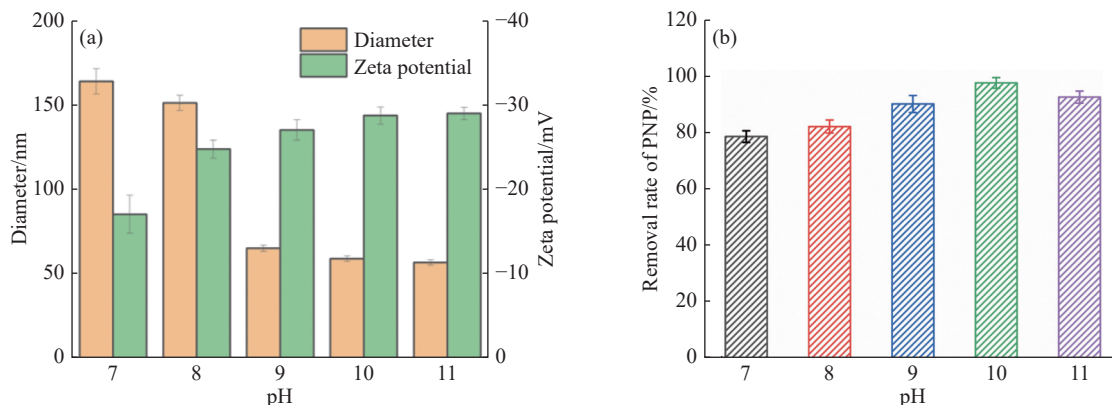


图 5 (a) 不同 pH 水溶液中, PNP@TiO₂/PAVD NPs 的粒径和 Zeta 电位; (b) 不同 pH 下 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFCs 对 PNP 的去除率

Fig. 5 (a) Mean diameter and Zeta potential of PNP@TiO₂/PAVD NPs in aqueous solution with different pH values; (b) Removal rate of PNP by TiO₂/PNP-MIP NPs/GFCs at different pH values

不同 pH 下, TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 对 PNP 去除率的影响如图 5(b) 所示。随着 pH 从 7 增加到 10, PNP 的去除率从 78.50% 逐渐增加到 97.57%; 而随着 pH 从 10 增加到 11, PNP 的去除率从 97.57% 又下降到 92.52%。当 pH < 10.0 时, 由于 PNP@TiO₂/PAVD NPs 粒径增大, 传质速率降低, 从而导致 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 对 PNP 的去除率降低。当 pH > 10 时, 羧基的去质子化程度较高, 共聚物 PAVD 分子链之间排斥力增大, PNP@TiO₂/PAVD NPs 中共聚物 PAVD 分子链数目减少, 从而印迹位点减少, 导致 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 对 PNP 去除率降低。因此, 在后续实验中, 使用 pH 为 10 的 PNP@TiO₂/PAVD NPs 来制备 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC。

TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 的选择性会直接影响到目标污染物的去除效率。TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 印迹空腔具有目标分子 PNP 的形状、大小和结构^[20]。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 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 对 PNP 的选择性, 选择了与 PNP 结构相似的有机污染物 HQ 进行光降解。TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 对 PNP 和 HQ 不同光降解时间的去除率如图 6(a) 所示。

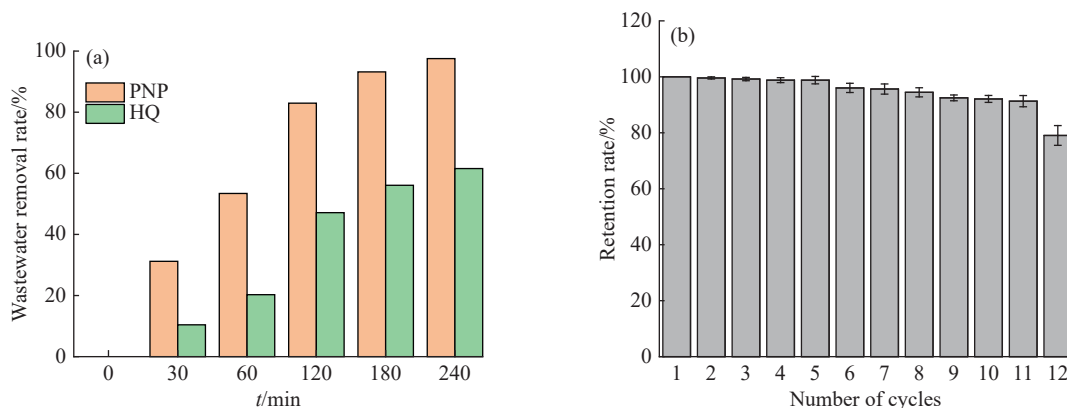


图 6 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 的 (a) 选择性和 (b) 循环稳定性

Fig. 6 (a) Selectivity and (b) cyclic stability of TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC

紫外辐射 4 h 内 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 对 PNP 的去除率远高于对 HQ 的去除率,这表明制备的 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 具有良好的识别选择性。

TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 的循环稳定性。如图 6(b)所示。经过 11 次光降解循环,PNP 保持率从 100% 略微下降到 91.30%,表明 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 具有良好的稳定性和重复使用性。经过第 12 次光降解循环后,保持率降至 79.0%。从分子结构设计层面来看,这是由于引入了多巴胺基团,多巴胺基团的邻苯二酚结构通过自聚合后具有超强的黏附性^[21],TiO₂/PNP-MIP NPs 可以很好地黏附在 GFC 上并且不易脱落。

3 结 论

(1) 以 PAVD、模板分子 PNP 与光催化剂 TiO₂ 作为组装基元,在水溶液中共组装形成 PNP@TiO₂/PAVD NPs;将 PNP@TiO₂/PAVD NPs 通过沉积法修饰到 GFC 上,制备 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC,用于光催化降解 PNP。

(2) PNP@TiO₂/PAVD NPs 为直径约 50 nm 的不规则球状,所制备的 TiO₂/PNP-MIP NPs/GFC 对 PNP 的去除率高达 97.57%,且在优先去除低浓度 PNP 分子方面表现出优异的稳定性和重复利用性,可以在真实环境中选择性地去除废水中的有害污染物。

(3) 本文所构筑的功能化玻璃纤维虽然在 PNP 的降解中取得了优异的成绩,但在分子印迹识别-富集以及催化协同作用机理方面尚需进一步探索。

参考文献:

- [1] LU F, ASTRUC D. Nano catalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 408: 213180.
- [2] 杨杰,陈香,刘昌昊,李朝升,卞振锋,陈春诚. 光催化技术在能源环境中的发展与应用 [J]. *太阳能*, 2024(7): 50-61.
YANG J, CHEN X, LIU C H, LI C S, BIAN Z F, CHEN C C. Development and application of photocatalytic technology in energy environment [J]. *Solar Energy*, 2024(7): 50-61.
- [3] 王嘉曼,熊靖,师金鸽,韦岳长,霍开玲. TiO₂ 催化剂催化 CO₂ 还原的研究进展 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2024, 37(4): 1-11.
WANG J M, XIONG J, SHI J G, WEI Y C, HUO K L. Research progress on CO₂ reduction catalyzed by TiO₂ catalysts [J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2024, 37(4): 1-11.
- [4] SUN P, XUE R Y, ZHANG W, ZADA I, LIU Q L, GU J J, SU H L, ZHANG Z J, ZHANG D. Photocatalyst of organic pollutants decomposition: TiO₂/glass fiber cloth composites [J]. *Catal Today*, 2016, 274: 2-7.
- [5] ZHENG X, LI L L, CHI Y H, WANG Y, SUN X, YUE Q Y, GAO B Y, XU S P. Molecularly imprinted carbon nanosheets supported TiO₂: Strong selectivity and synergic adsorption-photocatalysis for antibiotics removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121211.
- [6] 谢宝轩,吕洋,刘震. 用于复杂生物样品体系分离与识别的分子印迹技术最新进展 [J]. *色谱*, 2024, 42(6): 508-523.
XIE B X, LYU Y, LIU Z. Recent advances in molecular imprinting technology for the separation and identification of complex biological sample systems [J]. *Chromatography*, 2024, 42(6): 508-523.
- [7] 尚维. 活性污泥生物移除环丙沙星和诺氟沙星研究 [D]. 天津: 天津大学, 2021.
SHANG W. Study on biological removal of ciprofloxacin and norfloxacin from activated sludge [D]. Tianjin: Tianjin University, 2021.
- [8] MINOO T, IOANA C, ANDRAZ S, MATTI F, URSKA L Š. Photocatalytic degradation of gaseous toluene by using TiO₂ nanoparticles immobilized on fiberglass cloth [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 336: 89-97.
- [9] DONG C, YAO J, SHI J, HAN L, QIN H W, ZHANG Z H, ZHANG Q H, WANG J C. Resource utilization strategy based on the deactivation mechanism of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst [J]. *Fuel*, 2024, 381: 133311.
- [10] ZHOU Q, XU Z, LIU Z. Molecularly imprinting-aptamer techniques and their applications in molecular recognition [J]. *Biosensors*, 2022, 12: 576.
- [11] JAFARIKOJOUR M, MOHAMMADI M M, SOHRABI M, SAYED J R. Evaluation and modeling of a newly designed impinging

- stream photoreactor equipped with a TiO₂ coated fiberglass cloth [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(12): 9019-9027.
- [12] FIORENZA R, MAURO A D, CANTARELL M, CARMELO T, ELENA M S, MARIA V B, ANTONINO G, LUCA S, GIUSEPPE N, SANDRO D, SABRINA C C, VITTORIO P, GIULIANA I. Preferential removal of pesticides from water by molecular imprinting on TiO₂ photocatalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122309.
- [13] GLASS P, CHUNG H, WASHBURN N R, METIN S. Enhanced reversible adhesion of dopamine meth acrylamide-coated elastomer microfibrillar structures under wet conditions [J]. *Langmuir*, 2009, 25(12): 6607-6612.
- [14] CHEN R N, KANG S H, LI J, LU L N, LUO X P, WU L. Comparison and recent progress of molecular imprinting technology and dummy template molecular imprinting technology [J]. *Analytical Methods*, 2021, 13(39): 4538-4556.
- [15] XU S, LIN G, ZHAO W, WU Q, LUO J, WEI W, LIU X Y, ZHU Y. Necklace-like molecularly imprinted nanohybrids 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.
- [16] LIU X Y, YI C, ZHU Y. 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.
- [17] PARK S, PALAV A K, PARK J, JUN J H, PYO S. Synthesis and characterization of photo-crosslinkable coumarin-containing polymer dielectric for organic transistors [J]. *Organic Electronics*, 2019, 66: 169-174.
- [18] 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.
- [19] WANG M Q, ZHOU J J, ZHANG G X, FA S X, ZHANG Q Y. Functional thiolactone assisted imprinting cavities with abundant amines for strong binding of protein imprinted nanospheres [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2023, 11: 1773-1781.
- [20] 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.
- [21] 林晓丽, 陆梦琳, 唐忍, 农杰垚, 何春玲, 许建本. 分子印迹聚合物的研究进展 [J]. *广州化工*, 2024, 52(20): 1-4, 39.
- LIN X L, LU M L, TANG R, NONG J Y, HE C L, XU J B. Research progress on molecularly imprinted polymers [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2024, 52(20): 1-4, 39.

(责任编辑: 刘亚萍)