

罗丹明 B 表面分子印迹 N-TiO₂ 的制备及其在可见光下的选择性光催化研究

张 阳 安 娅 魏声培 田 娟 秦好丽*

(贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳 550001)

摘 要 以溶胶-凝胶法制备的氮掺杂二氧化钛(TiO₂)为基质,以罗丹明 B(RhB)为模板分子,以邻苯二胺为交联剂和功能单体,在紫外光下引发聚合,制备了 RhB 表面分子印迹 N-TiO₂-MIP。采用傅立叶红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)、紫外-可见光漫反射吸收光谱(UV-Vis)等对样品进行了表征。结果表明:样品为纳米级锐钛矿相;氮(N)掺杂因 N_{2p} 与 O_{2p} 混合引起禁带窄化,表面包覆及分子印迹均有效改善了 TiO₂ 孔型和孔隙结构,增大了比表面积,N-TiO₂-MIP 对目标污染物 RhB 的降解率高达 93.2%,并具有良好的选择性。

关键词 二氧化钛,氮掺杂,罗丹明 B,分子印迹,选择性,可见光活性

Preparation of rhodamine B surface molecular imprinted N-TiO₂ and its selective photocatalytic activity under visible-light

Zhang Yang An Ya Wei Shengpei Tian Juan Qin Haoli

(School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001)

Abstract Rhodamine B surface molecular imprinted N-TiO₂ was synthesized by surface molecular imprinting technique using nitrogen-doped TiO₂ as the substrate prepared by sol-gel technique, rhodamine B as the template molecule, *o*-phenylenediamine as cross linking agent and the functional monomer, polymerized under UV irradiation. The samples were characterized by FT-IR, XRD, UV-Vis diffuse reflectance spectrophotometer and N₂ adsorption-desorption. The results indicated that titania all were anatase with nanometer size. The red-shift of absorption edge was caused by both narrowed energy gap by mixed of N_{2p} and O_{2p} induced by nitrogen doped to TiO₂ and π - π^* transition from the domain of conjugate structure with poly (*o*-phenylenediamine). The pass and pore structure were improved effectively by nitrogen-doping, surface coating and molecular imprinting, the specific surface area was increased. Compared with four kinds of pollutant degradation, due to specific recognition sites caused by molecular imprinting, it showed that a good selectivity for the target pollutants rhodamine B under visible-light, the degradation was 93.2%.

Key words titanium dioxide, nitrogen-doping, rhodamine B, molecular imprinting, selectivity, visible-light activity

环境污染及治理越来越受到人们的关注。处理有机和无机难降解污染物的新型技术有 Fenton 氧化^[1]、声化学氧化、催化湿式氧化^[2]、光化学氧化^[3]、电化学氧化^[4]和臭氧氧化^[5]等。光化学氧化法由于反应条件温和、二次污染小、设备简单且易操作等优点,在环境治理等领域倍受瞩目。其中,二氧化钛(TiO₂)由于能彻底降解有机和无机污染物而不带来二次污染的独有特点,得到众多科研人员的广泛研究^[6-7]。针对禁带较宽($E_g = 3.2\text{eV}$)造成的太阳

光利用率较低,科研人员通过金属/非金属掺杂^[8-10]、半导体复合^[11]和光敏化^[12]等系列改性以改善 TiO₂ 的可见光活性。但其光催化反应过程中产生的羟基自由基对目标降解物没有选择性^[13],从而使其在低浓度高毒性物质有效降解的应用方面受到一定限制。分子印迹是通过特定分子结合位点转移到固定基质,解决选择性问题的有效技术^[14]。将分子印迹与光催化结合,以解决 TiO₂ 的选择性成为当前热点^[15]。Tang 等^[16]利用分子印迹技术将掺有

基金项目:国家自然科学基金(21506041);贵阳市科技局筑科合同(20141021)

作者简介:张阳(1991-),女,硕士,研究方向为光催化材料。

联系人:秦好丽。

铝离子(Al³⁺)的二氧化硅(SiO₂)包覆在TiO₂表面制备催化剂,选择性因子比没有改性的纳米TiO₂提高了8.7倍。Shiraishi等^[17]将分子印迹技术和表面光敏化技术相结合,合成一种新型TiO₂光催化材料,使其在可见光下可选择性降解氯酚目标分子。

罗丹明B(RhB)广泛应用于造纸工业、纺织印染业等,是典型的难以采用传统的物化或生化法处理的三苯甲烷类染料^[18]。本研究在课题组前期以尿素为氮源、溶胶-凝胶法制备氮(N)掺杂二氧化钛(N-TiO₂)的基础上^[19-20],结合表面分子印迹技术,以RhB为模板分子、邻苯二胺为交联剂和功能单体,在紫外光下引发合成RhB表面分子印迹N-TiO₂-MIP,并对材料的结构、光吸收特性及比表面积等进行了表征,通过RhB、罗丹明6G(Rh6G)、甲基紫(MV)、甲基绿(MG)等4种结构近似物质在可见光下的降解对比,考察N-TiO₂-MIP对目标污染物RhB的选择性降解行为。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇、钛酸丁酯、盐酸、尿素、邻苯二胺、RhB、TiO₂、碳酸钠(Na₂CO₃),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS5型),美国尼高力公司, KBr压片,扫描范围4000~500cm⁻¹;X射线衍射仪(XRD, D/max-2200型),日本Rigaku公司,铜靶(Cu Kα, λ=0.15406nm),40mA,40kV,2θ扫描范围20~90°;紫外-可见光谱仪(UV-Vis, UV-2450型)日本岛津公司,波长范围200~600nm;BET比表面积测试仪(NOVA 2200e型),北京精微高博科学技术有限公司;真空干燥箱(DZF-6210型),上海一恒科技有限公司;马弗炉(XL-100型),上海意丰电炉有限公司;超声震荡仪(SK2200HP型),上海科导超声仪器有限公司;光催化反应器(定制),北京泊菲莱科技有限公司。

1.2 RhB表面分子印迹N-TiO₂的制备

称取180mL无水乙醇加入锥形瓶中,在搅拌下加入12mL的钛酸丁酯,混合均匀后加入1mol/L的盐酸4.5mL及3mL蒸馏水,再加入1mol/L尿素溶液6mL,40℃下搅拌反应5h,将所得反应溶液用保鲜膜封口,采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)40℃保温48h形成溶胶,去掉保鲜膜后升温至60℃干燥凝胶,然后充分研磨放入马弗炉(XL-100型,上海意丰电炉有限公司)400℃高

温煅烧4h后放至室温,研磨并过150目分样筛,即制得N-TiO₂粉末。

制备工艺同上,不加尿素溶液,即制得纯TiO₂粉末。

称取0.7g邻苯二胺和0.3g RhB加入装有240mL蒸馏水的烧杯中,搅拌至完全溶解,用盐酸调节其pH=2,再加入1.2g N-TiO₂,将所得悬浮液采用超声震荡仪(SK2200HP型,上海科导超声仪器有限公司)超声20min后,在高压汞灯下光照30min以引发邻苯二胺聚合,静置24h进行自组装后过滤,用碳酸钠(Na₂CO₃)溶液冲洗所得固体,再用蒸馏水洗,将所得固体采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)50℃烘至恒重,即制得RhB表面分子印迹N-TiO₂(N-TiO₂-MIP)。

制备工艺同上,不加模板分子RhB,即制得非表面分子印迹N-TiO₂(N-TiO₂-NIP)。

1.3 光催化活性测试

1.3.1 光催化剂可见光活性测试

以RhB为降解污染物,考察样品的可见光活性。将400mL 10mg/L的RhB溶液加入反应器中,分别准确称取0.4g(纯N-TiO₂、N-TiO₂、N-TiO₂-NIP、N-TiO₂-MIP)采用光催化反应器(北京泊菲莱科技有限公司)暗处搅拌30min,打开长弧氙灯(PLS-LAX型,北京天脉恒辉光源有限公司)对溶液进行照射,定时取样离心,抽取上清液采用紫外-可见光谱仪(UV-Vis, UV-2450型,日本岛津公司)于559.2nm处测定吸光度。

1.3.2 光催化剂选择性降解能力测试

分别以结构近似的RhB、Rh6G、MV、MG为污染物,考察样品对目标污染物RhB的选择性降解能力。测试方法同1.3.1, Rh6G、MV、MG溶液分别于480.0nm、584.5nm和637.0nm波长处测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR分析

N-TiO₂-MIP的FT-IR谱图见图1。从图可以看出, RhB结构中特有的—COOH(在2500~3300cm⁻¹有宽的吸收峰)、—C—O—C—(在1000~1300cm⁻¹处由于伸缩振动存在而出现中等强度吸收峰)、—C=N—(在1550~1650cm⁻¹处出现吸收峰)和—CH₂—(在2920~2960cm⁻¹处的伸缩振动峰)的特征峰均未出现,说明N-TiO₂-MIP中模板分子RhB已被洗脱干净;而1590~1640cm⁻¹处苯环

骨架震动产生的吸收峰及 $3400 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 处 N—H 伸缩振动的吸收峰为邻苯二胺中基团所致,说明 N-TiO₂-MIP 表面已包覆有聚邻苯二胺。

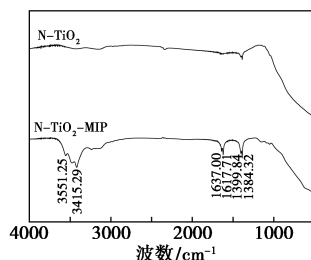


图 1 N-TiO₂-MIP 的 FT-IR 谱图

2.2 XRD 分析

在 400°C 、煅烧 4h 条件下, TiO₂、N-TiO₂、N-TiO₂-NIP 和 N-TiO₂-MIP 的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出, 4 种催化剂的谱线中均存在代表锐钛矿型 TiO₂ 特征的衍射峰, 说明 N 掺杂、表面包覆及分子印迹对锐钛矿型 TiO₂ 没有影响, 图中未出现 N—Ti、N—O 杂峰, 可能掺 N 量少或高度分散于 TiO₂ 晶格内部及表面以致无法检测到^[21]; 图中也未出现聚邻苯二胺衍射峰, 可能因其含量较低, $2\theta = 24.9^\circ$ 处最强衍射峰被 TiO₂ 的 $2\theta = 25.3^\circ$ 处的最强衍射峰掩盖所致^[22]。根据 Scherrer 公式, 计算 TiO₂、N-TiO₂、N-TiO₂-NIP 和 N-TiO₂-MIP 的平均粒径分别为 12.7nm、12.2nm、14.8nm 和 15.1nm, 说明 N 掺杂对 TiO₂ 的粒径影响不大, 因为表面包覆了一层聚邻苯二胺, 故 N-TiO₂-NIP 和 N-TiO₂-MIP 的粒径增大。

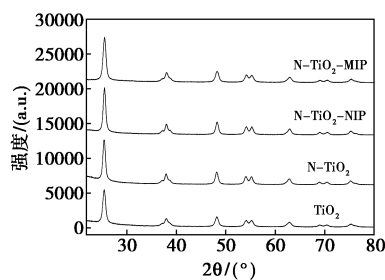


图 2 催化剂的 XRD 谱图

2.3 N 掺杂对催化剂的晶粒尺寸、比表面积和孔容体积的影响

催化剂的晶粒尺寸及 BET 数据见表 1。从表 1 可知, N 掺杂的 N-TiO₂、N-TiO₂-NIP 和 N-TiO₂-MIP 几乎没有改变粒径, 但比表面积和孔容体积均略高于纯 TiO₂; N-TiO₂-NIP 和 N-TiO₂-MIP 粒径增大, 其比表面积和孔容体积也明显增大, 其中, N-TiO₂、N-TiO₂-NIP 和 N-TiO₂-MIP 粒径分别是

TiO₂ 的 0.96、1.17 和 1.19 倍, 但比表面积和孔容体积分别为 1.18、1.69、2.23 倍和 1.21、1.69、1.83 倍。说明 N 掺杂和表面包覆均可有效改善催化剂的比表面积和孔容体积的发达程度^[23-25], 尤其分子印迹过程中因 RhB 的洗脱产生的空穴进一步改善了孔隙结构, 从而使 N-TiO₂-MIP 具有最大的比表面积和孔容体积。

表 1 催化剂的晶粒尺寸及 BET 数据

样品	晶粒尺寸/ nm	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
TiO ₂	12.7	46.7	0.108	7.8
N-TiO ₂	12.2	55.3	0.131	8.1
N-TiO ₂ -NIP	14.8	79.1	0.182	8.4
N-TiO ₂ -MIP	15.1	104.2	0.198	7.6

2.4 UV-Vis 分析

催化剂的 UV-Vis 谱图见图 3。从图可以看出, 4 种催化剂中 N-TiO₂、N-TiO₂-NIP 和 N-TiO₂-MIP 的吸收边带相对于纯 TiO₂ 均有明显的红移现象, N 掺杂引起 TiO₂ 的 N_{2p} 轨道与 O_{2p} 轨道电子态的混合窄化了 TiO₂ 的带隙, 引起光吸收带边产生红移现象^[26], 表面包覆的聚邻苯二胺具有离域共轭结构, 在可见光下可发生 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 将产生的光生电子传送到 TiO₂ 导带, 从而使 N-TiO₂-NIP 和 N-TiO₂-MIP 相对于 N-TiO₂ 有更明显的红移现象^[27]; 而 N-TiO₂-MIP 比 N-TiO₂-NIP 红移更强, 可能是由于模板分子洗脱后留下的空穴使催化剂表面裸露出基质 N-TiO₂^[28]。

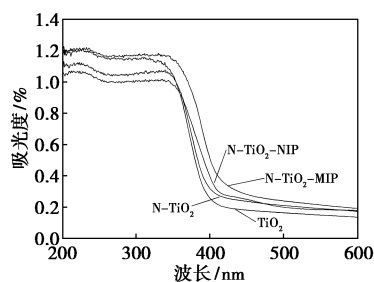


图 3 催化剂的 UV-Vis 谱图

2.5 光催化活性分析

2.5.1 可见光活性分析

可见光条件下, 催化剂对 RhB 的光催化降解曲线见图 4。从图可以看出, RhB 在无催化剂的条件下几乎不降解, 光照 300min, TiO₂ 对 RhB 的降解率仅为 18.3%, 而 N-TiO₂、N-TiO₂-NIP 和 N-TiO₂-MIP 对 RhB 的降解率明显增大, 分别为

58.2%、63.5%、93.2%。N的掺杂及聚邻苯二胺的表面包覆所引起催化剂的光吸收带边红移,均有效地改善了TiO₂的可见光活性。由于N-TiO₂-MIP分子印迹后的孔隙结构更为发达,致使N-TiO₂-MIP可吸附更多的RhB,从而使该催化剂具有最好的可见光活性。

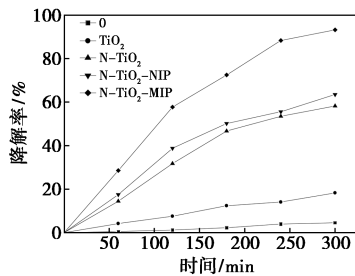


图4 可见光条件下催化剂对RhB的光催化降解曲线图

2.5.2 选择性

选取与RhB结构相似的3种物质Rh6G、MV、MG为对比污染物,考察N-TiO₂、N-TiO₂-NIP和N-TiO₂-MIP 3种催化剂在可见光条件下对目标污染物RhB的选择性降解行为进行计算。3种催化剂对4种污染物的降解均符合一级动力学方程式,见式(1)。

$$\ln(c/c_0) = kt \quad (1)$$

式中, c_0 为污染物初始浓度,mg/L; c 为定时取样时的污染物浓度,mg/L; k 为反应速率常数, min^{-1} ,其值的大小可以直接反映降解速率; t 为降解时间,min。

催化剂对RhB、Rh6G、MV、MG的降解数据见表2。从表2可知,对3种非目标污染物Rh6G、MV、MG而言, k 值虽差异较大,但不同催化剂对它们的降解效果却基本相当,其中Rh6G的 k 值在2.0左右,MV的 k 值在3.8左右,MG的 k 值在

表2 催化剂对RhB、Rh6G、MV、MG的降解数据^①

污染物	$k(\text{N-TiO}_2)/$ ($10^{-3} \cdot$ min^{-1})	$k(\text{N-TiO}_2\text{-NIP})/$ ($10^{-3} \cdot$ min^{-1})	$k(\text{N-TiO}_2\text{-MIP})/$ ($10^{-3} \cdot$ min^{-1})	R_1	R_2
RhB	2.0	2.4	6.0	3.0	2.5
Rh6G	1.8	2.0	2.2	1.2	1.1
MG	4.1	4.2	4.3	1.0	1.0
MV	3.6	3.8	4.0	1.1	1.1
$\alpha(R_{\text{RhB}}/R_{\text{Rh6G}})$	—	—	—	2.5	2.3
$\alpha(R_{\text{RhB}}/R_{\text{MV}})$	—	—	—	3.0	2.5
$\alpha(R_{\text{RhB}}/R_{\text{MG}})$	—	—	—	2.7	2.3

注:① k 为降解速率常数, R 为降解速率常数之比, $R_1 = k(\text{N-TiO}_2\text{-MIP})/k(\text{N-TiO}_2)$, $R_2 = k(\text{N-TiO}_2\text{-MIP})/k(\text{N-TiO}_2\text{-NIP})$, $\alpha^{[28]}$ 为选择系数, $\alpha = R_{\text{target}}/R_{\text{non-target}}$ 。

4.2左右,所以它们各自的降解速率常数之比 R 值均基本为1;对目标污染物RhB来说,N-TiO₂-MIP的降解效果明显高于N-TiO₂、N-TiO₂-NIP,降解速率常数之比 R_1 、 R_2 值分别为3.0、2.5。由目标污染物与3种非目标污染物 R 值对比计算获得的选择系数 α 在2.3~3.0之间,说明N-TiO₂-MIP对目标污染物RhB具有良好的选择性。

光催化降解效果与污染物本身及光催化材料均有一定的关系。从4种污染物的结构式来看,有两个位置存在差异:首先,RhB及Rh6G在亚胺正离子的 γ 位连接了1个氧原子形成并环结构,氧原子的孤对电子通过 $p-\pi$ 共轭起到稳定共轭结构的作用;其次,RhB及Rh6G的羧基在共轭结构中起吸电子作用,其降低了共轭结构中发色基团的电子云密度,起到稳定共轭结构的作用,而MV、MG的N,N-二甲基氨基则为给电子共轭。总之,因RhB及Rh6G更稳定的结构不易被降解,导致它们的 k 值均小于MV和MG。而从4种污染物分子的空间结构来看,MV和MG空间结构相当但均小于RhB,其中MG略小于MV;而Rh6G与RhB接近,但其支链较多,空间位阻较大。综上所述,整体呈现 $k_{\text{MG}} > k_{\text{MV}} > k_{\text{RhB}} > k_{\text{Rh6G}}$ 的趋势。另外,N-TiO₂、N-TiO₂-NIP和N-TiO₂-MIP的比表面积依次增大,红移依次增强,故催化活性整体呈现出 $k(\text{N-TiO}_2\text{-MIP}) > k(\text{N-TiO}_2\text{-NIP}) > k(\text{N-TiO}_2)$ 趋势。由于分子印迹不仅产生更发达的孔隙结构和更大的比表面积,更重要是产生了与模板分子相匹配的三维空穴^[29],这些空穴只能对目标分子的选择性吸附源于特异识别性位点的结合而不是物理吸附^[30-31],从而使N-TiO₂-MIP对目标污染物RhB表现出良好的选择性降解效果, k 值高达 $6.0 \times 10^{-3}/\text{min}$ 。

2.5.3 稳定性分析

为了考察N-TiO₂-MIP的降解稳定性,将使用后的催化剂收集、蒸馏水洗涤、烘箱干燥,进行重复利用率研究。研究结果可知,N-TiO₂-MIP连续使用5次后的降解率由93.2%降到78.6%,总降解变化率小于15%,说明催化剂具有一定的稳定性。

3 结论

采用表面分子印迹技术,以溶胶-凝胶法所制备N-TiO₂为基质、RhB为模板分子、邻苯二胺为交联剂及功能单体,在紫外光照射下引发聚合反应,制备出了稳定性较好的纳米级锐钛矿相RhB表面分子印迹N-TiO₂-MIP。N的掺杂及聚邻苯二胺的表面

包覆均有效改善了 N-TiO₂-MIP 的孔隙结构和比表面积;同时更大的比表面积以及目标污染物的特异识别位点的结合,使 N-TiO₂-MIP 对目标污染物 RhB 表现出很好的选择性,光催化率达到 93.2%。

参考文献

- [1] Pignatello J J. Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide[J]. Environmental Science and Technology, 1992, 26(5): 944-951.
- [2] Joglekar H S, Samant S D, Joshi J B, et al. Kinetics of wet air oxidation of phenol and substitute phenols [J]. Water Research, 1991, 25(2): 135-145.
- [3] Erdemoglu S, Aksu S K, Sayilkan F, et al. Photocatalytic degradation of congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC-MS[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 155(3): 469-476.
- [4] 冯玉杰. 电化学技术在环境工程中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 26-98.
- [5] Rauf M A, Meetani M A, Khaleel A, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue using a mixed catalyst and product analysis by LC-MS[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 157(2/3): 373-378.
- [6] 雷乐成, 汪大群. 水处理高级氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001, 33-68.
- [7] Tomkiewicz M. Scaling properties in photocatalysis[J]. Catalysis Today, 2000, 58(2/3): 115-123.
- [8] Li X Z, Li F B, Yang C L, et al. Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A (Chemistry), 2001, 141: 209-217.
- [9] 康巧梅, 洪臣熙. La₂O₃-TiO₂ 的制备及其光催化性能[J]. 化工环保, 2015, 35(4): 432-437.
- [10] Tian Fei, Wu Zhansheng, Yan Yujun, et al. Synthesis of visible-light-responsive Cu and N-codoped AC/TiO₂ photocatalyst through microwave irradiation[J]. Nanoscale Research Letters, 2016, 10(11): 292-296.
- [11] 艾翠玲, 郭锐敏, 邵享文. CdS-TiO₂ 复合光催化剂可见光下降解黄连素[J]. 环境化学, 2013, 32(3): 366-373.
- [12] Pan Lun, Zou Jijun, Liu Xinyu, et al. Visible-light-induced photodegradation of Rhodamine B over hierarchical TiO₂: effects of storage period and water-mediated adsorption switch[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, 51(39): 12782-12786.
- [13] Yaron P. Preferential photodegradation-why and how? [J]. Comptes Rendus Chimie, 2006, 9(5/6): 774-787.
- [14] Chen Lingxin, Xu Shoufang, Li Jinhua, et al. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(5): 2922-2942.
- [15] 罗利军, 王娟, 潘学军, 等. 二氧化钛选择性光催化降解有机污染物研究进展[J]. 化学通报, 2013, 76(4): 332-337.
- [16] Tang Heqing, Zhu Lihua, Yu Chen, et al. Selective photocatalysis mediated by magnetic molecularly imprinted polymers [J]. Separation and Purification Technology, 2012, 95: 165-171.
- [17] Shiraishi Y, Suzuki T, Hirai T, et al. Selective photooxidation of chlorophenols with molecularly imprinted polymers containing a photosensitizer[J]. New Journal of Chemistry, 2010, 34(4): 714-717.
- [18] Mishra K P, Gogate P R, et al. Intensification of degradation of aqueous solutions of Rhodamine B using sonochemical reactors at operating capacity of 7L[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(8): 1972-1977.
- [19] Qin H L, Gu G B, Liu S, et al. Preparation of nitrogen-doped titania with visible-light activity and its application [J]. Comptes Rendus Chimie, 2008, 11(1/2): 95-100.
- [20] Qin H L, Gu G B, Liu S, et al. Preparation of nitrogen-doped titania using sol-gel technique and its photocatalytic activity [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 112(2): 346-352.
- [21] 索丹霞, 刘桂超, 彭婷婷, 等. N 掺杂锐钛矿结构 TiO₂ 光催化性能研究[J]. 上海工程技术大学学报, 2015, 29(1): 27-31.
- [22] 阿孜古丽·木尔赛力木, 茹仙古丽·加马力, 吐尔逊·阿不都热依木, 等. 界面聚合法合成聚邻苯二胺及其表征[J]. 化学研究与应用, 2007, 19(4): 409-412.
- [23] 辛勤, 罗孟飞. 现代催化研究方向[M]. 北京: 科学出版社, 2009, 15-22.
- [24] 景文珩, 王伟岗, 邢卫红. 大孔-介孔氮掺杂二氧化钛的制备及其光催化性能测试[J]. 催化学报, 2009, 30(5): 426-432.
- [25] Xu P P, Xu W Z, Zhang X J, et al. Molecularly-imprinted material for dibenzothiophene recognition prepared by surface imprinting methods[J]. Adsorption Science and Technology, 2009, 27(10): 975-987.
- [26] Asahi R, Morikawa T, Irie H, et al. Nitrogen-doped titanium as visible-light-sensitive photocatalyst: designs, developments, and prospects[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19): 9824-9852.
- [27] Yu G, Gao J, Hummelen J C, et al. Polymer photovoltaic cell: enhanced efficiencies via a network of internal donor acceptor heterojunctions[J]. Science, 1995, 270(5243): 1789-1791.
- [28] 张华. 表面改性、分子印迹型 TiO₂ 的制备及其性能[D]. 太原: 中北大学, 2014.
- [29] Deng F, Li Y X, Luo X B, et al. Preparation of conductive polypyrrole/TiO₂ nanocomposite via surface molecular imprinting technique and its photocatalytic activity under simulated solar light irradiation[J]. Colloids and Surfaces A, 2012(395): 183-189.
- [30] 魏声培, 安娅, 秦好丽. 水杨酸分子印迹掺杂 TiO₂ 粉末的制备及其在可见光下的选择性光催化研究[J]. 华南农业大学学报, 2016, 37(4): 134-140.
- [31] 苗智颖. 溶胶-凝胶分子印迹聚合物和金属纳米材料的制备及其在传感器的应用研究[D]. 天津: 南开大学, 2014.

收稿日期: 2017-02-14

修稿日期: 2018-04-07