科学通报 2020 年 第 65 卷 第 14 期: 1368 ~ 1375
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

分子印迹型CNT/ZnO的制备及其光催化降解双酚A

苏立强*, 李国武, 兰志满, 于亭亭, 初红涛, 韩爽, 秦世丽

齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006

* 联系人, E-mail: slq202@163.com

2019-10-11 收稿, 2019-12-18 修回, 2020-01-20 接受, 2020-02-09 网络版发表

黑龙江省自然科学基金(QC2018073)、黑龙江省教育厅科研项目(135109201)和齐齐哈尔大学研究生创新项目(YJSCX2018-016X)资助

摘要 利用光催化技术解决水污染问题一直是环境领域的研究热点. 实际应用中, 高浓度低毒性的共存物对低浓度高毒性的目标物的降解产生很大的影响. 如何有效地避免此类物质的干扰, 达到对目标物的最大化降解效果是目前亟须解决的问题. 本研究通过利用分子印迹技术对CNT/ZnO进行改性, 得到分子印迹型光催化材料(MIP-CNT/ZnO), 研究了其在不同环境体系中对双酚A的降解能力. 结果表明, 印迹聚合物成功包覆在CNT/ZnO表面, MIP-CNT/ZnO仍保持和ZnO一样的纤锌矿结构, 对双酚A的吸附量能够达到7.23 mg/g, 是其结构类似物已烯雌酚和苯酚的1.69和1.65倍. 经紫外光照射210 min后, 对单一体系中双酚A的降解率为83.44%, 对混合体系中双酚A的降解率可达76.43%, 能够有效避免高浓度共存物质的干扰而选择性地降解双酚A, 为去除水中低浓度高毒性的有机污染物提供了一种可能的途径.

关键词 ZnO, 双酚A, 分子印迹, 光催化, 催化剂

双酚A(BPA)是一种重要的有机化工原料, 同时也是一种典型的内分泌干扰素, 随着塑料制品的大量使用, 每年有超过100 t的BPA转移至环境中, 已经被列为继臭氧空洞和温室效应之后迫切需要治理的“第三代环境污染物”. BPA经环境进入人体后会逐渐在体内蓄积, 干扰正常的激素分泌, 严重威胁着人体健康. 因此, 寻求一种能有效降低环境中BPA浓度的方法越来越重要. 目前, 处理BPA的主要方法有生物法、吸附法、电化学法、臭氧氧化法和光催化氧化技术等[1~8].

光催化氧化技术是一种环境友好型净化技术, 具有反应条件温和、操作简单且不产生二次污染等优点, 被认为是改善环境污染问题的有效方法之一. 然而, 该技术因缺乏选择性而使得降解效果不够理想[9,10], 在催化过程中, 催化材料会优先降解高浓度低毒性的物质, 低浓度高毒性的物质因得不到有效降解继续存在于环境中, 随着生物链最终转移至人体, 给人体健康带来危害, 因此亟须开发一种能够在复杂环境中选择性降解污染物的技术. 分子印迹技术最突出的特点就是特异识别性, 印迹聚合物因含有与模板分子相匹配的印迹孔穴, 能够选择性地在复杂基质中识别并富集目标分子. 将光催化氧化技术和分子印迹技术相结合, 可以弥补其缺乏选择性的不足.

2007年, Shen课题组[11,12]将分子印迹聚合物包覆在TiO_2表面, 提升其选择性, 该方法的研究引起人们的关注. Chai等人[13]利用低温液相沉积和原位聚合技术, 以双酚A为模板分子制备了分子印迹型纳米电极, 该电极经2 h反应后对BPA的降解率能够达到97%, 降解动力学常数可达1.76 h^{-1}, 并表现出优异的选择性. Feng等人[14]利用原子转移自由基聚合技术在ZnO表面接枝了一层温敏型的聚合物, 该材料能够通过控制温度来

引用格式: 苏立强, 李国武, 兰志满, 等. 分子印迹型CNT/ZnO的制备及其光催化降解双酚A. 科学通报, 2020, 65: 1368–1375
Su L Q, Li G W, Lan Z M, et al. Preparation of molecularly imprinted CNT/ZnO and photocatalytic degradation of bisphenol A (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 1368–1375, doi: 10.1360/TB-2019-0617

© 2020《中国科学》杂志社

实现可控的选择性光催化. Cantarella等人[15]将扑热息痛印迹在氧化锌纳米管表面, 得到分子印迹氧化锌纳米管光催化材料, 用于选择性催化降解扑热息痛. 该材料在紫外光照射3 h后对扑热息痛的去除率可达100%. Atarodi等人[16]以壳聚糖为原料, 环氧氯丙烷为交联剂, 阿特拉津为模板分子, 合成了一种分子印迹纳米光催化剂. 在紫外光照射10 h后, 对浓度为90 mg/L的阿特拉津的去除率为80.29%, 并表现出良好的选择性.

目前用于改善光催化材料选择性的研究大都以TiO_2为基质, 而ZnO作为光催化材料的研究热点之一, 具有廉价易得、无毒等特点, 尚未见关于在碳纳米管(CNT)/ZnO基质上进行分子印迹改性的相关研究. 本研究以双酚A为模板分子, 以CNT/ZnO为基质制备分子印迹型光催化材料(MIP-CNT/ZnO), 考察其对双酚A的吸附能力、降解能力以及选择性. 结果表明, 该分子印迹型光催化材料不仅对双酚A有着良好的吸附能力和选择性, 而且能够在有高浓度物质共存的体系中选择性地降解双酚A, 降解效果令人满意, 为除去水中低浓度高毒性污染物提供了一种可能的途径.

1 实验

(ⅰ) 主要原料及试剂. 乙酸锌、十二烷基硫酸钠(SDS)、双酚A(BPA)、2-乙烯基吡啶(2-VP)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、偶氮二异丁腈(AIBN)和无水乙醇均为分析纯, 以上试剂均购于天津市科密欧化学试剂有限公司; 多壁碳纳米管购于北京百灵威科技有限公司.

(ⅱ) CNT/ZnO的制备. 参照文献[17], 取适量多壁碳纳米管(MWCNT)经马弗炉400°C纯化处理, 除去杂质和不定型碳. 然后, 取一定量纯化后的多壁碳纳米管于质量分数为2%的十二烷基硫酸钠(SDS)溶液中, 超声处理. 取0.5 g SDS处理过的MWCNT于50 mL水和乙醇的混合液中(体积比=1:1), 超声15 min. 将2.45 g二水乙酸锌溶于50 mL水和乙醇的混合液中(体积比=1:1), 在持续搅拌下将乙酸锌溶液滴入上述MWCNT悬浮液中. 将盛有混合液的烧杯置于加热板上加热以除去溶液中的乙醇和水, 最后将得到的粉末于马弗炉中300°C加热3 h, 随炉冷却得到CNT/ZnO粉体.

(ⅲ) MIP-CNT/ZnO的制备. 将0.283 g(1 mmol)模板分子BPA溶于无水乙醇中, 加入0.6308 g(6 mmol)功能单体2-乙烯基吡啶, 室温下预聚合4 h. 加入CNT/ZnO粉体并超声处理, 再加入3.9640 g(20 mmol)交联剂EGDMA和40 mg引发剂AIBN, 将混合液通N_2 20 min除氧密封, 于60°C下聚合反应24 h. 反应结束后用无水乙醇和去离子水冲洗数次, 再经甲醇/乙酸混合液索氏提取, 直至完全除去模板分子, 将得到的样品用去离子水洗至中性, 于真空干燥箱中60°C干燥6 h, 得到分子印迹型光催化材料(MIP-CNT/ZnO). 在不加模板分子的情况下制备非分子印迹型光催化材料(NIP-CNT/ZnO), 操作步骤同上.

(ⅳ) 催化剂的表征. 采用傅立叶变换红外光谱仪AS380(美国尼高力公司)对样品的官能团进行分析, 扫描波长范围为4000~400 cm^{-1}, 分辨率为±2 cm^{-1}; D/Max-ⅢC型X射线衍射仪(XRD, 日本理学公司)对样品的晶相结构进行分析, 扫描范围为5°~80°, 扫描速度10°/min; H-7650型透射电子显微镜(TEM, Hitachi公司)对样品的微观结构进行分析.

(ⅴ) 吸附性能的考察. 取10 mg/L的双酚A、己烯雌酚和苯酚溶液于吸附瓶中, 加入0.02 g 印迹材料, 使其充分摇匀, 于避光条件下静置24 h, 取上清液过0.45 μm滤膜后, 利用紫外分光光度法测量吸光度, 并按式(1)计算吸附量:

$$Q = (C_0 - C_e)V / m, \quad (1)$$

式中, C_0为目标物初始浓度, C_e为平衡浓度, V为溶液体积, m为材料质量.

(ⅵ) 光催化活性评价. 取100 mL浓度为10 mg/L的BPA溶液置于反应管中, 加入一定量的印迹光催化材料于自制光催化反应仪中. 开启磁力搅拌器使催化剂颗粒处于悬浮状态, 避光搅拌30 min至吸附平衡后(预备实验证明30 min基本处于吸附平衡), 用紫外灯(20 W, 365 nm)照射反应液进行降解反应, 每隔30 min取样, 离心分离后取上清液. 利用TU-1901型紫外/可见分光光度计检测其吸光度, 然后根据朗伯-比尔定律计算浓度, 并按式(2)计算降解率:

$$\eta = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\%, \quad (2)$$

式中, C_0和C_t分别为BPA初始浓度和降解t时间后的浓度.

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

对CNT, CNT/ZnO, MIP-CNT/ZnO(含模板)和MIP-CNT/ZnO进行了红外分析(图1). 由图1可知, 3421 cm^{-1}

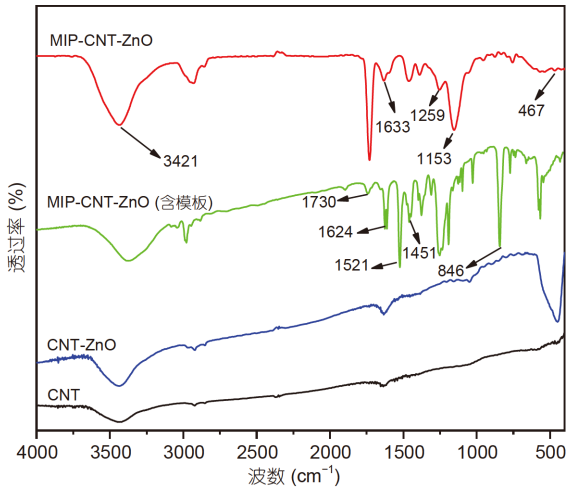


图 1 (网络版彩色)MIP-CNT/ZnO, MIP-CNT/ZnO(含模板), CNT/ZnO和CNT的红外光谱

Figure 1 (Color online) FTIR spectra of MIP-CNT/ZnO, MIP-CNT/ZnO (with template), CNT/ZnO and CNT

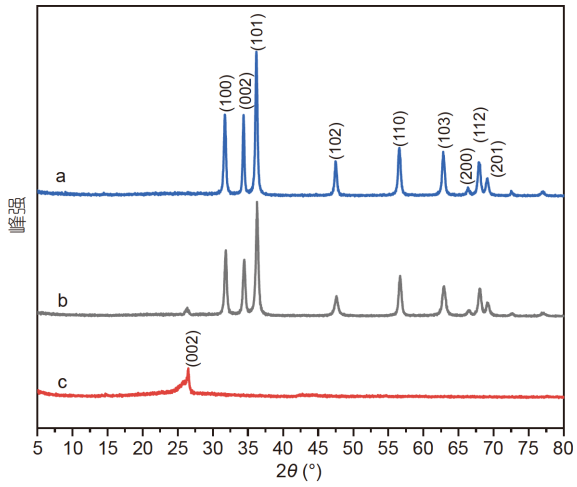


图 2 (网络版彩色)MIP-CNT/ZnO(a)、CNT/ZnO(b)和CNT(c)的XRD谱

Figure 2 (Color online) XRD spectra of MIP-CNT/ZnO (a), CNT/ZnO (b) and CNT(c)

处为–OH的伸缩振动吸收峰, 与CNT相比, CNT/ZnO的红外光谱中新增了467 cm^{-1}左右的吸收峰, 此吸收峰为Zn–O的特征伸缩振动峰, 说明CNT/ZnO合成成功. 相比于CNT/ZnO的红外光谱, MIP-CNT/ZnO(含模板)的红外光谱中, 新增的吸收峰分别为1730 cm^{-1}处C=O的伸缩振动吸收峰和1624, 1521, 1451和846 cm^{-1}处苯环结构的特征吸收峰. 其中, C=O是来源于EDGMA和2-VP的聚合物, 苯环结构的吸收峰来源于模板分子BPA, 这些特征峰的出现说明在CNT/ZnO表面包覆了含模板双酚A的聚合物. 和MIP-CNT/ZnO(含模板)相比, MIP-CNT/ZnO的红外光谱中苯环结构的特征峰消失, 说明模板分子双酚A已洗脱, 印迹聚合物制备成功.

2.2 XRD分析

对MIP-CNT/ZnO, CNT/ZnO和CNT进行了XRD分析, 结果如图2所示. CNT图(图2(c))中26.54°为碳纳米管的衍射峰, 对应JCPDS卡片库碳纳米管(41-1487)的(002)晶面. CNT/ZnO图(图2(b))中31.94°, 34.48°, 36.3°, 47.58°, 56.7°, 62.94°, 66.48°, 68.12°, 69.2°处的衍射峰与六方晶系纤锌矿ZnO(JCPDS No. 36-1451)一致, 对应晶面为(100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201)面, 说明所制备的CNT/ZnO为六方晶系纤锌矿结构. MIP-CNT/ZnO图(图2(a))的衍射峰峰型尖锐, 半峰宽较窄, 说明结晶度较好, 且未出现其他杂峰, 说明制得的样品纯度较高. 根据Scherrer公式, 通过(101)晶面对应的半高宽计算得样品中ZnO的平均粒径为80 nm.

2.3 TEM分析

从图3(a)可以看出, CNT为管状结构, 表面较为光滑, 呈卷曲状态. ZnO成功附着在CNT上, 但是出现部分团聚现象图3(b), 这可能是因为纳米氧化锌本身具有的较高的比表面能所致. 从图3(c)可看出聚合物包覆在CNT/ZnO表面, 同时在MIP-CNT/ZnO的HRTEM图(图3(d))中可以清晰地看到ZnO的晶格条纹, 其晶面间距约为0.25 nm, 对应(002)面间距; 并可以看到CNT的晶格

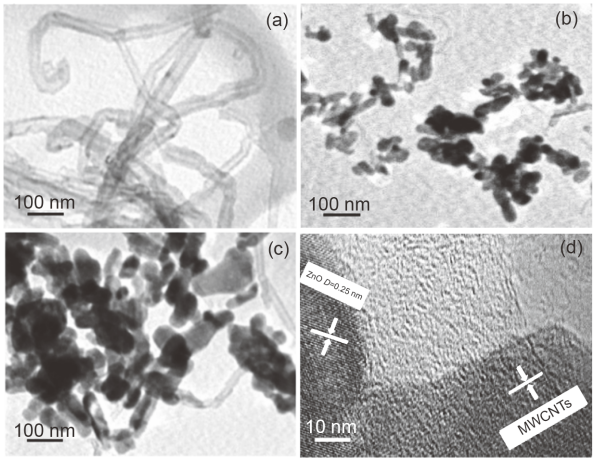


图 3 CNT(a), CNT/ZnO(b)和MIP-CNT/ZnO(c)的TEM图以及MIP-CNT/ZnO(d)的HRTEM图

Figure 3 TEM images of CNT (a), CNT/ZnO (b), MIP-CNT/ZnO (c) and HRTEM images of MIP-CNT/ZnO (d)

条纹, 其相邻壁的点阵间距约为0.34 nm, 符合石墨的层间距. 包覆在表面的印迹层为非晶结构, 因此没有晶格条纹.

2.4 TG分析

对MIP-CNT/ZnO进行热重分析, 结果如图4所示. 随着温度的升高, MIP-CNT/ZnO出现两处失重过程, 其中100~200°C的失重是因为材料表面溶剂和水的挥发, 失重率为1.54%; 250~550°C的失重是因为印迹层的逐步分解, 总失重率为17.71%, 由此可知CNT/ZnO表面印迹层的包覆量约为223.36 mg/g.

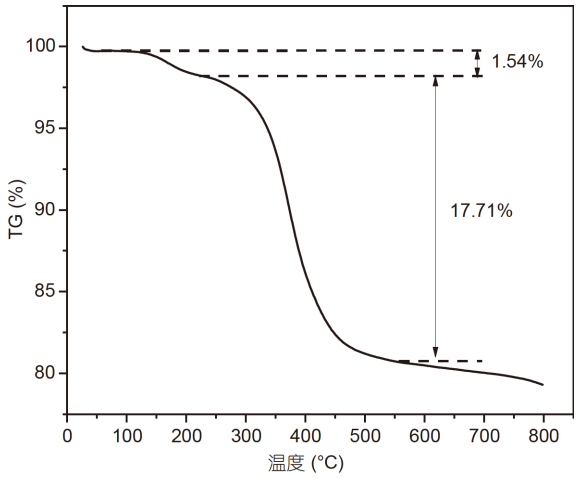


图 4 MIP-CNT/ZnO的热重分析曲线
Figure 4 TGA curve of MIP-CNT/ZnO

2.5 光催化效率的考察

采用4种材料ZnO, CNT/ZnO, MIP-CNT/ZnO和NIP-CNT/ZnO降解BPA, 考察降解时间对降解率的影响, 并通过准一级动力学方程拟合研究降解过程动力学, 结果见图5. 由图5(a)可知, 4种材料均具有一定的降解作用, 降解率随时间而增加, 反应速率呈先增大后变缓的趋势. 在210 min时对BPA的降解率分别为47.34%, 59.31%, 83.44%和36.57%. 对降解过程进行准一级动力学拟合(图5(b)), 其中MIP-CNT/ZnO的降解速率常数为0.00824 min^{-1}, 明显高于CNT/ZnO(0.00415 min^{-1}), ZnO (0.00302 min^{-1})和NIP-CNT/ZnO(0.00212 min^{-1}), 分别是其1.98, 2.72和3.88倍, 说明MIP-CNT/ZnO对BPA的光催化降解活性最好. ZnO作为一种常用的光催化材料, 具有能带宽、成本低等优点[18], 在本研究中对BPA表现出良好的催化降解效果, 降解率达47.34%. CNT/ZnO的降解率较ZnO有所提高, 达到59.31%, 这是因为CNT作为光生电子受体, 能够快速转移电子, 降低光生电子-空穴对的复合, 提高了催化活性, 所以其降解率有所提高. 相比于CNT/ZnO, MIP-CNT/ZnO的降解率又有所提高, 达到83.44%, 这是由于表面包覆的印迹聚合物含有与BPA相匹配的"记忆孔穴", 能够特异性地识别并吸附该分子, 对BPA起到富集的作用, 因此降解得更加完全. 而NIP-CNT/ZnO的降解率最低(仅有36.57%), 这是因为非印迹聚合物的包覆阻碍了BPA分子与催化材料的接触, 所以其降解率低于ZnO和CNT/ZnO.

2.6 吸附实验

为了考察聚合物的吸附能力, 选用与双酚A结构相近的己烯雌酚和苯酚作为竞争底物, 进行吸附实验, 通

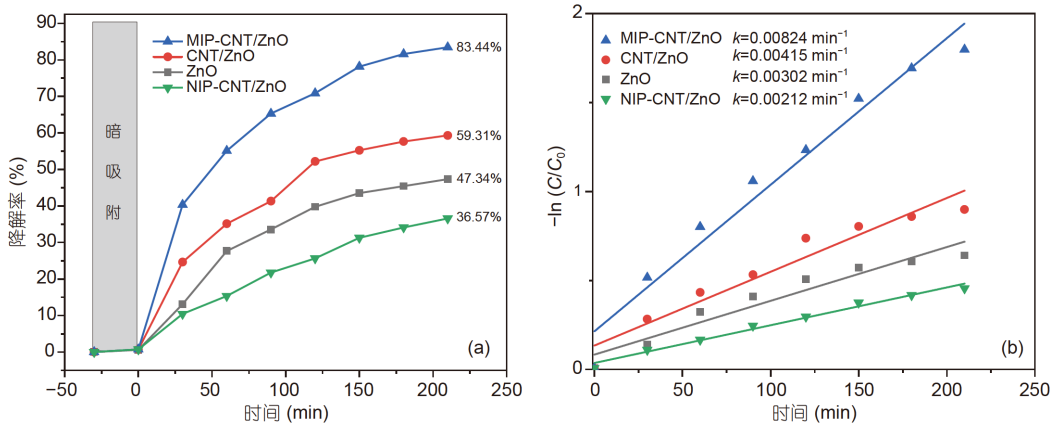


图 5 (网络版彩色)MIP-CNT/ZnO, CNT/ZnO和ZnO的光催化降解曲线(a)和降解过程准一级动力学拟合曲线(b)
Figure 5 (网络版彩色) Photocatalytic degradation curves (a) and pseudo-first-order reaction kinetics of BPA over MIP-CNT/ZnO, CNT/ZnO, ZnO and NIP-CNT/ZnO (b)

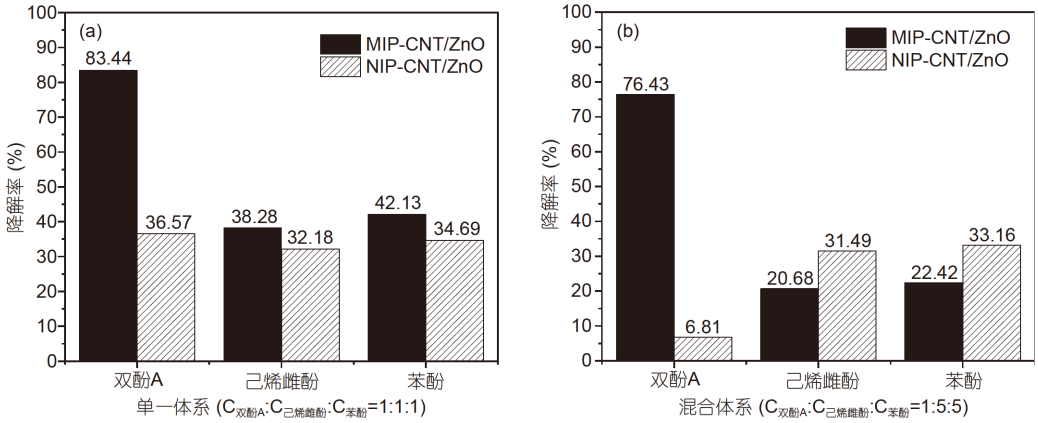


图 6 MIP-CNT/ZnO和NIP-CNT/ZnO对不同底物的催化降解图. (a) 单一体系; (b) 混合体系
Figure 6 Catalytic degradation of MIP-CNT/ZnO and NIP-CNT/ZnO for different targets. (a) Single component; (b) mixed components

过吸附量Q来表征MIP和NIP吸附能力. MIP对双酚A的吸附量为7.23 mg/g, 明显大于己烯雌酚(4.28 mg/g)和苯酚(4.36 mg/g), 吸附量分别是后两者的1.69和1.65倍, 差别明显. 这是因为MIP表面具有和双酚A相匹配的印迹孔穴, 因此对双酚A的吸附效果好, 吸附量最大; 对于己烯雌酚和苯酚, 由于印迹孔穴和二者匹配程度低, 所以吸附效果差, 吸附量低. NIP因为没有印迹孔穴, 对3种底物的吸附量均较小且无明显差别(双酚A(4.54 mg/g)、己烯雌酚(3.93 mg/g)和苯酚(4.21 mg/g)).

2.7 选择性实验

为考察印迹光催化材料的选择性, 分别选择己烯雌酚和苯酚作为模板双酚A的竞争底物, 进行单一体系和混合体系的光催化实验. 在单一体系中, 双酚A:己烯雌酚:苯酚的浓度比为1:1:1, 由图6(a)可知, MIP-CNT/ZnO对双酚A的降解率分别是己烯雌酚和苯酚的2.18和1.98倍, 这是由于MIP-CNT/ZnO 表面具有和BPA分子相匹配的印迹孔穴和识别位点, 能够专一性地吸附BPA, 对BPA起到富集作用, 所以对其有高的降解率. 己烯雌酚和苯酚的结构与MIP-CNT/ZnO表面的印迹孔穴不匹配, 只能通过简单的物理吸附作用存在于MIP-CNT/ZnO表面, 降解率远不如双酚A. 而NIP-CNT/ZnO对双酚A的降解率仅是后两者的1.13和1.05倍, 三者的降解率相差不大, 是因为NIP-CNT/ZnO没有印迹孔穴和结合位点, 对3种底物的吸附均为物理吸附及非特异性催化降解, 因此降解率均不高且无明显差异. 在混合体系中, 双酚A:己烯雌酚:苯酚的浓度比为1:5:5, 由图6(b)可知, MIP-CNT/ZnO对双酚A的降解率能够达到后两者的3.82和3.52倍, 说明在混合体系中, MIP-CNT/ZnO能够有效避免高浓度共存物质的干扰而选择性地降解双酚A. NIP-CNT/ZnO对双酚A的降解率远不如后两者, 这是因为NIP-CNT/ZnO的非特异性吸附降解行为会优先降解浓度高的己烯雌酚和苯酚, 使得浓度低的双酚A得不到有效降解.

2.8 重复性实验

为考察MIP-CNT/ZnO的稳定性, 降解实验后对MIP-CNT/ZnO回收、洗脱、干燥, 进行了5次重复性实验, 结果见图7. 由图7可知, 随着实验次数的增加, 降解率和吸附量均有所降低, 但降低幅度不大, 经5次实验后, 降解率仍在75%以上, 吸附量为6.55 mg/g, 说明制备的印迹光催化材料有着良好的稳定性. 同时, MIP-

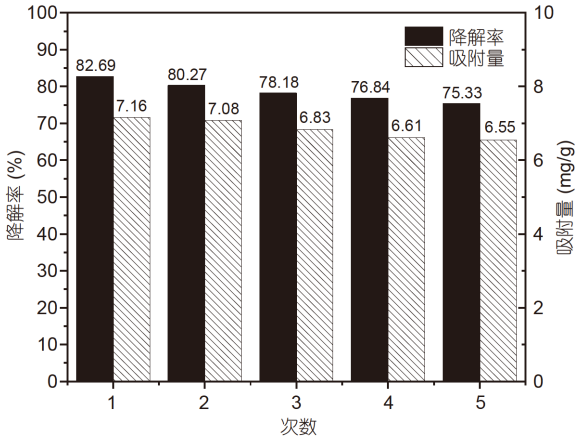


图 7 MIP-CNT/ZnO对双酚A的重复性实验
Figure 7 Cycling experiments for the photocatalytic degradation of BPA by MIP-CNT/ZnO

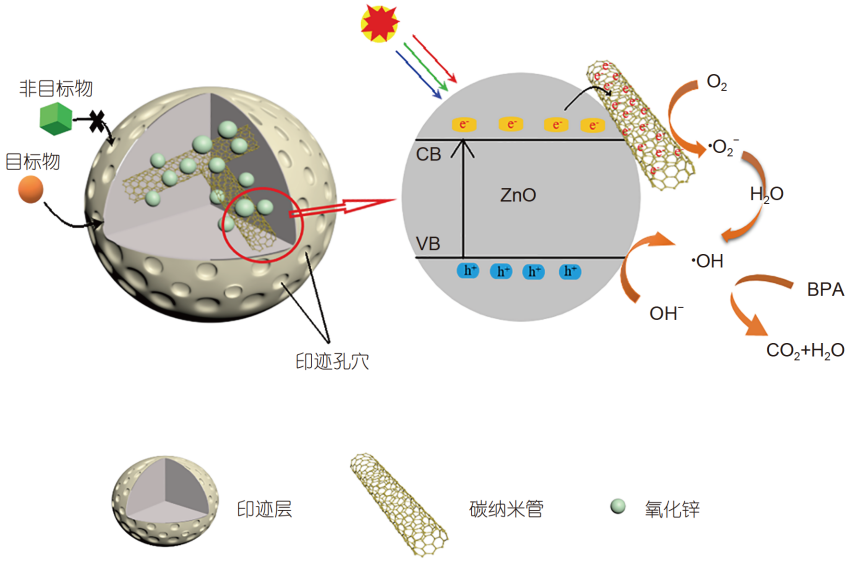


图 8 (网络版彩色)MIP-CNT/ZnO的光催化降解机理图
Figure 8 (Color online) Illustration of photo-degradation mechanism of MIP-CNT/ZnO

CNT/ZnO作为有机-无机复合材料，当其重复使用一定次数后降解效果不能令人满意时，可将其回收高温灼烧处理, 产物为ZnO、水和CO_2, 不会对环境造成污染.

2.9 降解机理分析

图8为MIP-CNT/ZnO降解过程的示意图. ZnO受到等于或大于禁带能的辐射光照射时，位于价带上的电子被激发跃迁至导带，从而在ZnO粒子表面形成电子-空穴对(式(3)). 电子经CNT转移后与空穴分离，被环境中的氧气捕获生成超氧自由基(式(4)), 超氧自由基和水反应生成氢氧根离子和羟基自由基(式(5)), 同时空穴和氢氧根离子反应生成羟基自由基(式(6)). 目标物因结构和印迹孔穴相匹配所以能够通过印迹层进入内部，进而被具有强氧化性的羟基自由基降解为水和CO_2(式(7)).

$$ZnO + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \quad (3)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^- \quad (4)$$

$$\cdot O_2^- + H_2O \rightarrow OH^- + \cdot OH \quad (5)$$

$$OH^- + h^+ \rightarrow \cdot OH \quad (6)$$

$$BPA + \cdot OH \rightarrow H_2O + CO_2 \quad (7)$$

3 结论

本研究通过分子印迹技术对CNT/ZnO进行改性, 制备以BPA为模板的分子印迹型光催化材料(MIP-CNT/ZnO). 该材料表面存在与模板分子相匹配的印迹孔穴, 模板分子被选择性地吸附和富集进而被降解. 其对模板分子双酚A的最大吸附量为7.23 mg/g, 降解率为83.44%, 在单一体系和混合体系中, 从而实验均表现出良好的选择性和降解能力. 该材料能够有效避免共存物质的干扰达到选择性降解目标物的目的，同时保持着良好的稳定性，经5次重复实验后，对目标物的降解效果仍保持在75%以上. 这为处理环境中低浓度高毒性的有机污染物提供了一种可能的途径.

参考文献

1 Wang J Y, Guo Q Y, Liang J. Detection status and development trend of bisphenol A (in Chinese). Packag Eng, 2019, 40: 64–70 [王静怡, 郭启悦, 梁俊. 双酚A的检测现状及其发展趋势. 包装工程, 2019, 40: 64–70]
2 Wang S T, Cao X, Zhu H H, et al. Research progress on toxicity and detection of bisphenol A in plastic packaging materials (in Chinese). Packag Food Mach, 2019, 37: 69–72 [汪仕韬, 曹霞, 朱昊浩, 等. 塑料包装材料中双酚A毒性及检测研究进展. 包装与食品机械, 2019, 37: 69–72]
3 Zou R J, Deng X X, Wang B, et al. Effect of water and sediment adjustment of the Yellow River on bisphenol A in the Yellow River estuary (in Chinese). Acta Ecolog Sin, 2015, 35: 263–269 [邹荣婕, 邓旭修, 王斌, 等. 黄河调水调沙对黄河口海域双酚A的影响. 生态学报, 2015, 35: 263–

269]
4 Fu M, Xing J, Ge Z. Preparation of laccase-loaded magnetic nanoflowers and their recycling for efficient degradation of bisphenol A. Sci Total Environ, 2019, 651: 2857–2865
5 Sílvia R, Cordas C M, Viveiros R, et al. Development of a ferrocenyl-based MIP in supercritical carbon dioxide: Towards an electrochemical sensor for bisphenol A. J Supercrit Fluid, 2018, 135: 98–104
6 Gao Y J. Research progress on adsorption and removal methods of BPA in water (in Chinese). Modern Chem Ind, 2019, 39: 71–75 [高艳娇. 水中BPA的吸附去除方法研究进展. 现代化工, 2019, 39: 71–75]
7 Yan K, Yang Y H, Zhang J D. A self-powered sensor based on molecularly imprinted polymer-coupled graphitic carbon nitride photoanode for selective detection of bisphenol A. Sens Actuat B-Chem, 2018, 259: 394–401
8 Li S N, Fu D, Li F X, et al. Advanced oxidative degradation of environmental endocrine disruptors bisphenol A research progress (in Chinese). Water Treat Technol, 2018, 44: 1–6 [李胜男, 伏迪, 李凤祥, 等. 高级氧化降解环境内分泌干扰物双酚A研究进展. 水处理技术, 2018, 44: 1–6]
9 Zhou X, Lai C, Huang D, et al. Preparation of water-compatible molecularly imprinted thiol-functionalized activated titanium dioxide: Selective adsorption and efficient photodegradation of 2,4-dinitrophenol in aqueous solution. J Hazard Mater, 2018, 346: 113–123
10 Wu Y, Dong Y, Xia X, et al. Facile synthesis of N-F codoped and molecularly imprinted TiO_2 for enhancing photocatalytic degradation of target contaminants. Appl Surf Sci, 2015, 364: 829–836
11 Shen X, Zhu L, Li J, et al. Synthesis of molecular imprinted polymer coated photocatalysts with high selectivity. Chem Commun, 2007, 11: 1163–1165
12 Shen X, Zhu L, Liu G, et al. Enhanced photocatalytic degradation and selective removal of nitrophenols by using surface molecular imprinted titania. Environ Sci Technol, 2008, 42: 1687–1692
13 Chai S, Zhao G, Zhang Y, et al. Selective photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant contaminant driven by an n-P heterojunction nanoelectrode with molecular recognition ability. Environ Sci Technol, 2012, 46: 10182–10190
14 Feng Q, Tang D, Lü H, et al. Surface-initiated ATRP to modify ZnO nanoparticles with poly(*N*-isopropylacrylamide): Temperature-controlled switching of photocatalysis. J Alloys Compd, 2017, 691: 185–194
15 Cantarella M, Di Mauro A, Gulino A, et al. Selective photodegradation of paracetamol by molecularly imprinted ZnO nanonuts. Appl Catal B-Environ, 2018, 238: 509–517
16 Atarodi H, Faghihian H. Selective photodegradation of atrazine by a novel molecularly imprinted nanophotocatalyst prepared on the basis of chitosan. J Photochem Photobiol A Chem, 2019, 382: 111892
17 Bartfai E, Nemeth K, Mrabate B E, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic efficiency of ZnO/MWCNT nanocomposites prepared under different solvent conditions. J Nanosci Nanotechnol, 2019, 19: 422–428
18 Pan H, Hu Y, Wu X W, et al. Preparation, characterization and photocatalytic performance of ZnO/CNTs composites (in Chinese). Mater Rev, 2018, 32: 4224–4229 [潘会, 胡轶, 兀晓文, 等. ZnO/CNTs复合材料的制备、表征及光催化性能. 材料导报, 2018, 32: 4224–4229]

Summary for “分子印迹型CNT/ZnO的制备及其光催化降解双酚A”

Preparation of molecularly imprinted CNT/ZnO and photocatalytic degradation of bisphenol A

Liqiang Su*, Guowu Li, Zhiman Lan, Tingting Yu, Hongtao Chu, Shuang Han & Shili Qin

School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China
* Corresponding author, E-mail: slq202@163.com

With the rapid development of industry, environmental pollution has become a focused issue in worldwide. As one of the major environment pollutants, more than 100 tons of bisphenol A (BPA) are transferred to the environment every year with the extensive use of plastic products. When BPA is ingested through the food chain, it will gradually accumulate in the body, interfere with normal hormone secretion, and pose a serious effect on human health. Therefore, it is much important to effectively eliminate the BPA in the environment. Now, the methods for treating BPA are variable. The main methods have included biological method, adsorption method, electrochemical method, ozone oxidation method and photocatalytic oxidation technology. Among them, photocatalysis has been considered as one of the effective and promising technology for the elimination of contaminants from water, owing to the advantages of high efficiency, photochemical stability and cost-efficiency. However, the main active species during photocatalysis, such as hydroxyl radicals and superoxide radicals etc., do not target at any specific compound. Thus, to the best of our knowledge, photocatalysis shows no obvious selectivity in treatment of mixed pollutants system. However, for actual wastewaters, diverse components usually coexist together, where endocrine disruptors are usually present along with other non- or low-toxic organic substances with high concentrations, such as phenolic compound. Therefore, the pollutants with high concentration would occupy the major active sites, and be degraded antecedently, which increase the difficulty and cost of wastewater treatment. The emergence of molecular imprinting technology had provided an opportunity to solve the problem of the photocatalytic activity and selectivity of photocatalyst for degradation of target contaminants, because of specific affinity and size matching between target contaminants and imprinted cavities. The combination of photocatalytic oxidation technology and molecular imprinting technology can effectively improve the selectivity of the target during photocatalysis. In order to achieve the purpose of selective degradation of BPA, a molecularly imprinted photocatalytic material (MIP-CNT/ZnO) was prepared by surface imprinting, using BPA as template molecule, 2-vinyl pyridine (2-vp) as functional monomer, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as crosslinking agent, CNT/ZnO as supporter, respectively. The structure of MIP-CNT/ZnO was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that the imprinted polymer was successfully coated on the surface of CNT/ZnO and MIP-CNT/ZnO remained a wurtzite structure, which was the same to ZnO. Due to the recognition site on the surface of MIP-CNT/ZnO, the degradation rate of BPA by MIP-CNT/ZnO was significantly higher than diethylstilbestrol and phenol, and the degradation rates were 2.18 and 1.98 times of the latter two, respectively. The degradation rate of BPA with initial concentration of 10 mg/L could reach 83.44% after being irradiated by ultraviolet light for 210 min. The results demonstrated that molecularly imprinted photocatalyst exhibited excellent selectivity and catalytic ability. The present work could provide new perspectives for selective photocatalytic degradation, offer a new insight for the photocatalytic oxidation process and provide a possible way to remove low concentration and high toxicity organic pollutants in the water.

ZnO, bisphenol A, molecular imprinting, photocatalysis, catalyst

doi: 10.1360/TB-2019-0617