

## [补充信息]

### 原位光催化聚合制备聚(N-乙烯基咔唑)/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料及其增强光催化性能

祝一锋, 黄小钢, 朱文仙, 张攀攀, 唐华东✉

浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014

#### [Supplementary Information]

### Preparation of Poly(N-vinyl carbazole)/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite by In-situ Photocatalytical Polymerization and its Enhanced Photocatalytic Performance

ZHU Yifeng, HUANG Xiaogang, ZHU Wenxian, ZHANG Panpan, TANG Huadong✉

College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

#### 实验试剂

N-乙烯基咔唑 (NVC, 98%)、纳米二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>, 99.8%, 10-20 nm): 上海麦克林生化科技有限公司; 甲苯 (99.5%, AR)、丙酮 (99.5%, AR): 杭州双林化工试剂有限公司; 无水甲醇 (99.5%, AR)、四氢呋喃 (THF, 99.0%, AR): 上海凌峰化学试剂有限公司; 聚(N-乙烯基咔唑) (PVK, M<sub>w</sub> ≈ 90000)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA, M<sub>w</sub> ≈ 170000): 上海阿拉丁试剂有限公司; 其它试剂若无特殊说明, 均为阿拉丁分析纯试剂。

#### 聚合物分子量测试

在聚合反应过程中取样, 所得样品中加入过量甲醇沉淀出聚合物, 聚合物经 50℃真空干燥后用日本岛津凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测量其数均分子量 (M<sub>n</sub>)、重均分子量 (M<sub>w</sub>) 和分子量分布系数 PDI (PDI = M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)。GPC 仪器装配有岛津 LC-15C 溶液传输单元, 岛津 RID-10A 折光指数检测器, 岛津 SPD-15C 紫外可见光检测器以及 Waters HR-5E 色谱柱 (4.6 × 300 mm)。测试条件: 温度, 35℃; 淋洗剂: THF; 流速: 0.3 mL/min。用一系列的聚苯乙烯标准聚合物产生 GPC 校准曲线。

#### 单体转化率测试

聚合反应的单体转化率采用重量法测定。在聚合反应的进行过程中定期取样, 所得样品中加入过量甲醇沉淀出聚合物, 聚合物经 50℃真空干燥后称量其重量, 计算转化率。计算公式为: Conv. (%) = (W<sub>1</sub>/W<sub>2</sub>) × 100%, W<sub>1</sub> 为干燥后聚合物重量, W<sub>2</sub> 为所取样品的反应产物湿重。

## 傅里叶变换衰减全反射红外光谱表征

聚合物样品的红外光谱在附有 Specac ATR 衰减全反射附件的岛津 IRAffinity-1S 红外光谱仪上进行测试。将干燥后的聚合物样品在研钵研磨成粉末，过 300 筛，所得聚合物粉末取约 1.0 mg 置于衰减全反射附件的 Zn-Se 晶体上。测试条件：光谱范围 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ，分辨率 2  $\text{cm}^{-1}$ ，扫描次数 16 次。

## 核磁共振氢谱表征

取干燥处理过后的聚合物样品约 3.0 mg 加入到核磁管中，加入约 0.6 mL 氘带氯仿，充分震荡使聚合物得到充分溶解，采用瑞士布鲁克公司 500 MHz Bruker Avance III 型核磁共振波谱仪对所得 PVK 样品进行  $^1\text{H}$  NMR 测试。

## 紫外可见光吸收光谱分析

样品的紫外可见光吸收光谱采用北京普析通用仪器有限责任公司 TU-1900 双光束紫外可见分光光度计(UV-Vis) 进行测定，聚合物浓度为  $10^{-5}$  g/L。

## 聚合物荧光光谱分析

采用日本株式会社日立高新技术科学那柯事业所 F-2700 型荧光分光光度计对样品进行荧光光谱分析，激发波长 340 nm，溶剂为 THF，样品浓度为  $10^{-5}$  g/L。

## 电化学测试

采用上海辰华 CHI660E 型电化学工作站对 PVK 及 PVK/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料进行循环伏安测试。电解池分别由工作电极（铂盘）、对电极（铂丝）以及参比电极（饱和甘汞电极）三电极组成。电解质溶液为四丁基六氟磷酸铵的二氯甲烷溶液，电解质浓度为 0.1 mol/L，分别将 PVK 和 PVK/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料以 1.0 g/L 的添加量加入到上述电解质溶液中，以 50 mV/S 的速度进行正向扫描。

## TEM 表征

使用透射电子显微镜 (TEM) 对 PVK/ TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料进行表征。取 1 mg 纳米复合材料粉末样品溶于 1 mL 甲苯后超声 5 min，用点样毛细管取 10  $\mu\text{L}$  并滴至电镜铜网上，待其自然干燥后进行测试。TEM 设备为荷兰 Philips-FEI 公司 Tecnai G2 F30 S-Twin 场发射透射电子显微镜进行，加速电压为 300 kV，仪器点分辨率为 0.20 nm，线分辨率为 0.10 nm。

## XRD 表征

取 200 - 300 mg PVK/ TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料粉末置于凹玻片上，堆成一层约  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  的复合材料薄层进行 XRD 测试。XRD 测试采用荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO MRD X 射线衍射系统，测量操作条件：

Cu 靶  $K\alpha$  射线,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ 。

### 纳米 $\text{TiO}_2$ 预处理

取 50 mg 纳米  $\text{TiO}_2$  加入 5 mL 离心管中, 100 °C 下真空干燥 6 h, 干燥后的  $\text{TiO}_2$  用 5 mL 无水甲醇分散, 超声振荡 5 min, 然后 15000 rpm 离心 10 min 得到白色沉淀。此过程重复三次后得到表面预处理的纳米  $\text{TiO}_2$ , 真空干燥备用。

### PVK- $\text{TiO}_2$ 混合材料的制备

将 1.0 g PVK 和一定量经过预处理并干燥过的纳米  $\text{TiO}_2$  加入到 50 mL 离心管中, 同时在离心管中加入 20.0 mL THF, 超声处理 10 min, 使 PVK 溶液和纳米  $\text{TiO}_2$  充分混合, 此混合液经真空干燥后得到 PVK- $\text{TiO}_2$  共混材料。取此混合液用点样毛细管取 10  $\mu\text{L}$  并滴至电镜铜网上, 待其自然干燥后进行 TEM 测试。

### PVK、PMMA 光催化降解甲基橙实验

PVK、PMMA 在紫外光照以及黑暗无光条件下的光催化性能测试在实验室暗箱中进行。将购买的 PVK 及 PMMA 分别磨粉过筛, 取 300-800 目颗粒进行光催化降解实验。将 4 支 50 mL 石英试管分别编号为 a、b、c 和 d, 在各试管中加入规格相同的磁力搅拌子, 准确称取 166.7 mg PVK、166.7 mg PVK、166.7 mg PMMA、166.7 mg PMMA 过筛粉末分别加入到 a、b、c、d 试管中, a、c 试管用黑纸及铝箔严密包裹避光, 随后在各试管中均加入 20.0 mL 的 20.0 mg/L 的甲基橙溶液, 在室温避光条件下, 搅拌 30 min, 使甲基橙与各样品之间进行吸附-脱附平衡, 然后置于 365 nm 紫外灯 (紫外光源: RUISIRON UVA-365 nm, 220 V, 15 W, 石英管处紫外光强度用紫外光照度计测得为 130  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) 条件下进行紫外光催化降解实验, 每隔一定时间间隔后取样, 进行甲基橙吸光度测定。

### PVK/ $\text{TiO}_2$ 、PVK 以及 $\text{TiO}_2$ 光催化降解甲基橙实验

PVK/ $\text{TiO}_2$ 、PVK 以及  $\text{TiO}_2$  的光催化性能测试在实验室暗箱中进行。将 PVK/ $\text{TiO}_2$  纳米复合材料、购买的 PVK 以及 PMMA 分别磨粉过筛, 取 300-800 目颗粒进行光催化降解实验。将 4 支 50 mL 石英试管分别编号为 a、b、c 和 d, 在各试管中加入规格相同的磁力搅拌子。准确称取 20.0 mg 纳米  $\text{TiO}_2$  粉末、186.7 mg PVK/ $\text{TiO}_2$  纳米复合材料 (其中含纳米  $\text{TiO}_2$  粉末 20.0 mg, PVK 载体 166.7 mg) 过筛粉末、166.7 mg PVK 过筛粉末分别加入到 a、b、c 试管中, d 管中不添加任何催化剂作为空白参比。随后在各试管中均加入 20.0 mL 的 20.0 mg/L 的甲基橙溶液, 在室温避光条件下, 搅拌 30 min, 使甲基橙与各样品之间进行吸附-脱附平衡, 然后将 4 只试管置于 365 nm 紫外灯下 (石英管处紫外光强度 130  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) 条件下进行紫外光催化降解实验, 每隔一定时间间隔后取样进行甲基橙吸光度测定。

### PVK 及 PVK/ $\text{TiO}_2$ 纳米复合材料重复使用降解甲基橙实验

为了测试 PVK 以及 PVK/ $\text{TiO}_2$  纳米复合材料的可重复使用性, 分别将经过光催化降解实验后的浊液进行过滤, 将过滤后的 PVK 和 PVK/ $\text{TiO}_2$  纳米复合材料用过量的去离子水进行多次洗涤, 50 °C 真

空干燥箱中干燥 5 h，将干燥后的 PVK 和 PVK/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料进行下一次光催化降解甲基橙实验，总计循环实验 6 次。

### 甲基橙溶液吸光度测定

在紫外光催化甲基橙光降解过程中，每隔一段时间用移液器移取 2.0 mL 甲基橙溶液至 4 mL 离心管中，15000 rpm 离心 15 min，分离上层清液至另一干净离心管，继续 15000 rpm 离心 15 min。随后上清液用紫外可见分光光度计在 464 nm 处测量的吸光度，利用公式  $D=[A_0-A_t]/A_0$ （其中  $A_0$  为初始吸光度， $A_t$  为光催化降解  $t$  小时后的吸光度）来测定甲基橙催化降解率。