



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106914231 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(21)申请号 201710047109.4

(22)申请日 2017.01.22

(71)申请人 长安大学

地址 710064 陕西省西安市雁塔区二环南路中段126号

(72)发明人 杨莉 李旭 刘铭 许月明

黄富宁 杜毅帆 汪子孺 王浩

(74)专利代理机构 西安恒泰知识产权代理事务所 61216

代理人 李郑建 黄小梧

(51)Int.Cl.

B01J 21/18(2006.01)

C02F 1/30(2006.01)

C02F 101/38(2006.01)

C02F 101/34(2006.01)

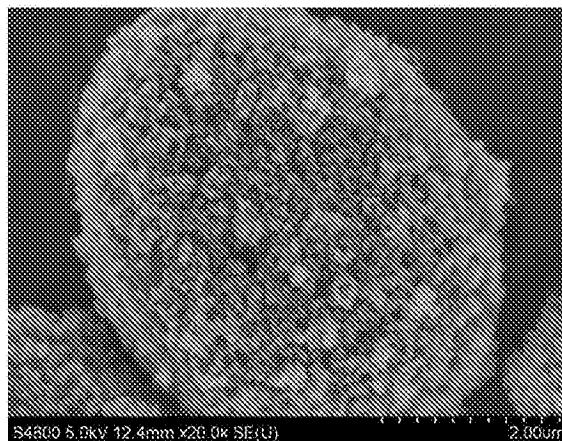
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装合成方法及其应用

(57)摘要

本发明提供了一种单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装合成方法,用活性Con A对纳米TiO₂粒子进行生物修饰,在适当的配比浓度和自组装环境条件下,通过纳米TiO₂表面的Con A与酵母细胞壁上甘露聚糖的特异性识别和结合,定向地将纳米TiO₂引导并锚定在细胞壁表面,实现酵母细胞壁上纳米TiO₂的单层自组装。将单层纳米TiO₂@酵母细胞的自组装产物在氮气保护下进行煅烧,内部的酵母细胞转化为碳球,从而得到单层纳米TiO₂@酵母碳球。本发明克服了功能性纳米粒子在生物载体表面自组装负载中可控性差的缺陷,通过简单步骤实现功能性纳米粒子在生物碳材料表面的单层致密排列和高效负载,所制得的单层纳米TiO₂@酵母碳球具有较强的光催化性,是一种优异的生物碳负载型光催化剂。



1. 单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:取10mg Con A加入到10mL的0.1mol/L PBS缓冲溶液中混合,搅拌活化,得到活化的Con A的PBS缓冲溶液;

步骤二:用含氨水、过氧化氢和蒸馏水的混合液对TiO₂纳米粒子进行清洗;将戊二醛溶液与清洗后的TiO₂纳米粒子搅拌混合,静置,得到改性的TiO₂纳米粒子;

步骤三:用PBS缓冲溶液、蒸馏水和乙醇先后对改性的TiO₂纳米粒子进行清洗,然后干燥;

步骤四:将步骤三所得的改性的纳米TiO₂粒子加入活化的Con A的PBS缓冲溶液中,混合,静置,使Con A与改性的纳米TiO₂粒子相结合,得到Con A修饰的TiO₂纳米粒子;

步骤五:取酵母粉加入磷酸盐缓冲溶液中,静置,作为活性酵母溶液待用;

步骤六:把经Con A修饰的TiO₂加入到步骤五所述的酵母溶液中,静置,离心,清洗,得到单层纳米TiO₂@酵母细胞的自组装产物;

步骤七:将单层纳米TiO₂@酵母细胞的自组装产物在氮气保护下进行煅烧,得到单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装产物。

2. 如权利要求1所述的单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装合成方法,其特征在于:所述步骤一中Con A的搅拌活化时间为6~12h,活化温度为37℃。

3. 如权利要求1所述的单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装合成方法,其特征在于:所述步骤二中TiO₂纳米粒子的投加量为1~3g。

4. 如权利要求1所述的单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装合成方法,其特征在于:所述步骤二中TiO₂纳米粒子清洗采用体积比为1:1:10的含质量分数为26%的氨水、质量分数为30%的过氧化氢和蒸馏水混合液进行超声清洗,离心并干燥后得到清洗干净的TiO₂纳米粒子。

5. 如权利要求1所述的单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装合成方法,其特征在于:所述步骤二中TiO₂纳米粒子的改性剂采用戊二醛的质量浓度为2.5%,静置时间为12~24h。

6. 如权利要求1所述的单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装合成方法,其特征在于:所述步骤四改性的纳米TiO₂粒子与活化的Con A的PBS缓冲液混合,静置时间为6~24h,操作温度为37℃。

7. 如权利要求1所述的单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装合成方法,其特征在于:所述步骤五中将1~3g酵母粉放入0.1mol/L磷酸盐缓冲溶液中的静置时间为1~3h,作为活性酵母溶液待用。

8. 如权利要求1所述的单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装合成方法,其特征在于:所述步骤六中把经Con A修饰的TiO₂加入到步骤五所述的酵母溶液中静置时间为2~3h,操作温度为37℃。

9. 如权利要求1所述的单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装合成方法,其特征在于:所述步骤七中单层纳米TiO₂@酵母的自组装产物在氮气保护下的煅烧温度为300~600℃,煅烧时间为2~4h。

10. 权利要求1所述的合成方法制得的单层纳米TiO₂@酵母碳球对盐酸四环素光催化降解的应用。

单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装合成方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于微/纳米材料自组装合成技术领域,具体涉及一种单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装合成方法及应用。

背景技术

[0002] TiO₂在碳材料上的负载是纳米光催化剂改性研究的重要方向,这一领域近年来迅速成为新的研究热点,同时也存在新的挑战。选择孔结构发达、比表面积较大及导电性能好的碳材料(包括活性炭、碳纳米管、石墨烯和生物碳等)作为TiO₂载体,可使负载产物在禁带宽度调节、电子-空穴对复合率减少、反应活性位点增加和吸附-光催化协同等方面不同程度地得到改善。但由于各种碳材料的性质和负载方法不同,对TiO₂的负载效果及光催化性能也差异很大,仍然存在一些缺陷,如:在活性炭上同步制备和负载TiO₂的过程中,比较苛刻的制备条件会造成载体有序孔结构的破坏,有些负载方法的可控性较差,则极易出现TiO₂聚集、比表面积变小及晶粒长大等现象,极大制约了整体光催化效果,以上这些问题大多与负载方法紧密相关。余蓉蓉对TiO₂碳纤维负载的三种负载手段进行比较,分析了产物的负载量和光催化性能的关系,发现由浸渍法得到的负载量最低(22.2%)的样品可达到最佳的光催化效果(90%左右),说明负载工艺对产物光催化活性具有很大影响,考察TiO₂负载过程及负载前后样品的催化活性变化十分必要。因此,为了达到碳载体上光催化活性组分可控和有效负载的目的,从寻找新的高效负载合成手段入手实现纳米TiO₂在碳载体表面的单层负载,是显著提高产物光催化性能的重要途径。

[0003] 从可再生资源利用的角度出发,在充分利用天然生物有机体开发新型生物碳材料的领域中,由酵母细胞制备生物碳球并应用于新型载体的研究逐渐活跃,在生物碳负载纳米材料的研究方向占有重要的地位。酵母细胞作为典型的单细胞真核微生物,种属资源丰富、结构稳定且廉价易得,具有环境友好和绿色制备等独特优势。国内外许多学者在酵母碳化及资源再利用方面做出了有益的探索研究:中国农业大学的杨森教授等人在深入研究水热法制备酵母碳球的方法和工艺条件基础上,进一步对酵母碳球的吸附性能和载酶性能开展了创新性的探索,拓展了将酵母转化为新型生物碳球的制备方法和应用空间;Pei Zheng等人通过静电自组装分别将TiO₂与酵母细胞和酵母碳球负载,研究证实了产物具有较好的光催化和原位再生性能。这方面研究存在的不足在于:目前在开发和利用酵母碳球的研究中,用化学合成手段获得的纳米材料酵母碳球负载物容易出现重演性不佳和稳定性有限等问题。

发明内容

[0004] 针对现有技术的缺陷,本发明提供一种单层纳米TiO₂负载酵母碳球(即TiO₂@酵母碳球)的自组装合成方法,通过简单的步骤高效地实现TiO₂纳米粒子在酵母细胞表面的单层自组装负载,继而通过氮气保护下的高温煅烧获得TiO₂纳米粒子在酵母碳球表面的单层负载结构。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装合成方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤一:取10mg Con A加入到10mL的0.1mol/L PBS缓冲溶液中混合,搅拌活化,得到活化的Con A的PBS缓冲溶液;

[0008] 步骤二:用含氨水、过氧化氢和蒸馏水的混合液对TiO₂纳米粒子进行清洗;将戊二醛溶液与清洗后的TiO₂纳米粒子搅拌混合,静置,得到改性的TiO₂纳米粒子;

[0009] 步骤三:用PBS缓冲溶液、蒸馏水和乙醇先后对改性的TiO₂纳米粒子进行清洗,然后干燥;

[0010] 步骤四:将步骤三所得的改性的纳米TiO₂粒子加入活化的Con A的PBS缓冲溶液中,混合,静置,使Con A与改性的纳米TiO₂粒子相结合,得到Con A修饰的TiO₂纳米粒子;

[0011] 步骤五:取酵母粉加入磷酸盐缓冲溶液中,静置,作为活性酵母溶液待用;

[0012] 步骤六:把经Con A修饰的TiO₂加入到步骤五所述的酵母溶液中,静置,离心,清洗,得到单层纳米TiO₂@酵母细胞的自组装产物;

[0013] 步骤七:将单层纳米TiO₂@酵母细胞的自组装产物在氮气保护下进行煅烧,得到单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装产物。

[0014] 可选的,所述步骤一中Con A搅拌活化时间为6~12h,活化温度为37℃。

[0015] 可选的,所述步骤二中TiO₂纳米粒子的投加量为1~3g。

[0016] 优选的,所述步骤二中TiO₂纳米粒子清洗采用体积比为1:1:10的含质量分数为26%的氨水、质量分数为30%的过氧化氢和蒸馏水混合液进行超声清洗,离心并干燥后得到清洗干净的TiO₂纳米粒子。

[0017] 可选的,所述步骤二中TiO₂纳米粒子的改性剂采用戊二醛的质量浓度为2.5%,静置时间为12~24h。

[0018] 可选的,所述步骤四改性后的纳米TiO₂粒子与活化的Con A的PBS缓冲液混合,静置时间为6~24h,操作温度为37℃。

[0019] 可选的,所述步骤五中将1~3g酵母粉放入0.1mol/L磷酸盐缓冲溶液中的静置时间为1~3h,作为活性酵母溶液待用。

[0020] 可选的,所述步骤六中把经Con A修饰的TiO₂加入到步骤五所述的酵母溶液中静置时间为2~3h,操作温度为37℃。

[0021] 可选的,所述步骤七中单层纳米TiO₂@酵母的自组装产物在氮气保护下的煅烧温度为300~600℃,煅烧时间为2~4h。

[0022] 以所述单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装合成方法制得的单层纳米TiO₂@酵母碳球对盐酸四环素光催化降解的应用。

[0023] 本发明的有益效果是:

[0024] (1) 本发明克服了功能性纳米粒子在生物载体表面自组装负载中可控性差的缺陷,通过简单步骤实现功能性纳米粒子在生物碳材料表面的单层致密排列和高效负载。

[0025] (2) 通过对盐酸四环素的光催化降解实验,证实本发明所制得的单层纳米TiO₂@酵母碳球具有较强的光催化性,是一种优异的生物碳负载型光催化剂。

附图说明

- [0026] 图1酵母细胞的扫描电镜照片；
[0027] 图2纳米TiO₂的扫描电镜照片；
[0028] 图3单层纳米TiO₂@酵母细胞的扫描电镜照片；
[0029] 图4单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装产物的扫描电镜照片。

具体实施方式

[0030] 本发明的原理为：用活性伴刀豆蛋白A(即Con A)对纳米TiO₂粒子进行生物修饰，在适当的配比浓度和自组装环境条件下，通过纳米TiO₂表面的Con A与酵母细胞壁上甘露聚糖的特异性识别和结合，定向地将纳米TiO₂引导并锚定在细胞壁表面。随着整个细胞壁上甘露聚糖与伴刀豆蛋白A的全面识别并结合，可在温和条件下有效地实现单层纳米TiO₂在酵母细胞活性表面的自组装合成。将单层纳米TiO₂@酵母细胞的自组装产物在氮气保护下进行煅烧，内部的酵母细胞转化为碳球，从而得到单层纳米TiO₂@酵母碳球。

[0031] 本发明通过简单步骤、高效地实现纳米TiO₂粒子在酵母碳球表面的单层自组装负载，该方法在充分利用酵母细胞生物体活性的同时，实现了自组装过程的精准定位、过程可控及高效制备，弥补了现有生物碳载体表面负载手段中负载对象有限、负载过程可控性差和负载量难于准确控制的缺陷。

[0032] 下面结合附图和具体实施方式对本发明进行详细说明，需要说明的是本发明并不局限于以下具体实施例，凡在本申请技术方案基础上做的等同变换均落入本发明的保护范围。

[0033] 实施例1

[0034] 配制含0.1mol/L的KCl, 0.1mmol/L的CaCl₂和0.1mmol/L的MnCl₂且pH7的0.1mol/L的磷酸盐缓冲溶液若干。将10mg Con A加入到10ml上述溶液中混合，在37℃搅拌活化12h，得到活化的Con A的PBS缓冲溶液。

[0035] 另将3g纳米TiO₂放入含质量分数为26%的氨水、质量分数为30%的过氧化氢和蒸馏水的混合液中进行超声清洗，离心、干燥后得到清洗干净的纳米TiO₂；将清洗干净的纳米TiO₂放入装有2.5%戊二醛的烧杯中搅拌，混合均匀，室温下静置24h，得到改性的TiO₂纳米粒子。

[0036] 然后用PBS、蒸馏水和乙醇依次对改性的TiO₂纳米粒子进行清洗，干燥，得到改性的纳米TiO₂。

[0037] 将3g改性的纳米TiO₂加入上述活化的Con A的PBS缓冲溶液中，混合，在37℃静置18h，使Con A与改性的纳米TiO₂相结合，形成Con A修饰的TiO₂。

[0038] 称取1g酵母粉放入0.1mol/L磷酸盐缓冲溶液中，静置2h，作为活性酵母溶液待用。

[0039] 把Con A修饰的TiO₂加入到上述酵母溶液中，在37℃静置2h，离心、清洗后即可获得单层纳米TiO₂@酵母细胞的自组装产物。

[0040] 将所制备的单层纳米TiO₂@酵母细胞在氮气保护下进行煅烧，煅烧条件为300℃保持4小时，得到单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装产物。

[0041] 对所制备的单层纳米TiO₂@酵母碳球样品进行光催化降解盐酸四环素实验。

[0042] 室温下，在100mL浓度为40mg/L的盐酸四环素溶液中加入15mg的TiO₂@酵母碳球光催化剂颗粒，放置于光化学反应仪上，暗室中搅拌吸附30min，然后开启紫外光源照射反应

液,间隔定时用移液管各取样5mL,将样品在5000r/min下离心3分钟,取上清液在357nm下测定吸光值并计算盐酸四环素的瞬时浓度。按式(1.1)计算盐酸四环素的降解率。

$$[0043] \quad \text{降解率}\% = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \quad (1.1)$$

[0044] 其中 C_0 和 C_t 分别为盐酸四环素的初始质量浓度和瞬时质量浓度。由于盐酸四环素的浓度在低浓度范围内与吸光度值成线性关系,故盐酸四环素的光催化降解率可用式(1.2)计算

$$[0045] \quad \text{降解率}\% = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100\% \quad (1.2)$$

[0046] 其中 A_0 和 A_t 分别为盐酸四环素的初始吸光度和瞬时吸光度值。

[0047] 计算得到单层纳米 TiO_2 @酵母碳球样品光催化降解盐酸四环素的降解率达到83.1%。

[0048] 实施例2

[0049] 配制含0.1mol/L的KCl,0.1mmol/L的 CaCl_2 和0.1mmol/L的 MnCl_2 ,且pH7的0.1mol/L的磷酸盐缓冲溶液若干。将10mg Con A加入到10ml上述溶液中混合,在37℃搅拌活化9h,得到活化的Con A的PBS缓冲溶液。

[0050] 另将2g纳米 TiO_2 放入含质量分数为26%的氨水、质量分数为30%的过氧化氢和蒸馏水的混合液中进行超声清洗,离心、干燥后得到清洗干净的纳米 TiO_2 。

[0051] 将清洗干净的纳米 TiO_2 放入装有2.5%戊二醛的烧杯中搅拌,混合均匀,室温下静置18h,得到改性的 TiO_2 纳米粒子。

[0052] 然后用PBS、蒸馏水和乙醇依次对改性的 TiO_2 纳米粒子进行清洗,干燥,得到改性的纳米 TiO_2 。

[0053] 将2g改性的纳米 TiO_2 、加入上述含活化的Con A的PBS缓冲溶液中,混合,在37℃静置24h,使ConA与改性的纳米 TiO_2 相结合,形成Con A修饰的 TiO_2 。

[0054] 称取1g酵母粉放入0.1mol/L磷酸盐缓冲溶液中,静置1h,作为酵母溶液待用。

[0055] 把ConA修饰的 TiO_2 加入到上述酵母溶液中,在37℃静置2h,离心、清洗后即可获得单层纳米 TiO_2 @酵母细胞的自组装产物。

[0056] 将所制备的单层纳米 TiO_2 @酵母细胞在氮气保护下进行煅烧,煅烧条件为400℃保持3小时,得到单层纳米 TiO_2 @酵母碳球的自组装产物。

[0057] 所制备的单层纳米 TiO_2 @酵母碳球样品光催化降解盐酸四环素的降解率达到78.9%。计算方法与实施例1相同。

[0058] 实施例3

[0059] 配制含0.1mol/L的KCl,0.1mmol/L的 CaCl_2 ,0.1mmol/L的 MnCl_2 ,且pH7的0.1mol/L的磷酸盐缓冲溶液(PBS)若干。将10mg Con A加入到10ml上述溶液中混合,在37℃搅拌活化6h,得到活化的Con A的PBS缓冲溶液。

[0060] 另将1g纳米 TiO_2 放入含质量分数为26%的氨水、质量分数为30%的过氧化氢和蒸馏水的混合液中进行超声清洗,离心、干燥后得到清洗干净的纳米 TiO_2 ;将清洗干净的纳米 TiO_2 放入装有2.5%戊二醛的烧杯中搅拌,混合均匀,室温下静置12h,得到改性的 TiO_2 纳米

粒子。

[0061] 然后用PBS、蒸馏水和乙醇依次对改性的TiO₂纳米粒子进行清洗,干燥,得到改性的纳米TiO₂。

[0062] 将1g改性的纳米TiO₂、加入上述含活化的Con A的PBS缓冲溶液中,混合,在37℃静置12h,使Con A与改性后的纳米TiO₂相结合,形成Con A修饰的TiO₂。

[0063] 称取1g酵母粉放入0.1mol/L磷酸盐缓冲溶液中,静置2h,作为酵母溶液待用。

[0064] 把Con A修饰的TiO₂加入到上述酵母溶液中,在37℃静置2h,离心、清洗后即可获得单层纳米TiO₂@酵母细胞的自组装产物。

[0065] 将所制备的单层纳米TiO₂@酵母细胞在氮气保护下进行煅烧,煅烧条件为500℃保持2小时,得到单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装产物。

[0066] 所制备的单层纳米TiO₂@酵母碳球样品光催化降解盐酸四环素的降解率为97.6%。计算方法与实施例1相同。

[0067] 实施例4

[0068] 配制含0.1mol/L的KCl,0.1mmol/L的CaCl₂和0.1mmol/L的MnCl₂且pH7的0.1mol/L的磷酸盐缓冲溶液(PBS)若干。将10mg Con A加入到10ml上述溶液中混合,在37℃搅拌活化6h,得到活化的Con A的PBS缓冲溶液。

[0069] 另将1g纳米TiO₂放入含质量分数为26%的氨水、质量分数为30%的过氧化氢和蒸馏水的混合液中进行超声清洗,离心、干燥后得到清洗干净的纳米TiO₂。将清洗干净的纳米TiO₂放入装有2.5%戊二醛的烧杯中搅拌,混合均匀,室温下静置12h,得到改性的TiO₂纳米粒子。

[0070] 然后用PBS、蒸馏水和乙醇依次对改性的TiO₂纳米粒子进行清洗,干燥,得到改性的纳米TiO₂。

[0071] 将1g改性的纳米TiO₂、加入上述含活化的Con A的PBS缓冲溶液中,混合,在37℃静置12h,使Con A与改性的纳米TiO₂相结合,形成Con A修饰的TiO₂。

[0072] 称取1g酵母放入0.1mol/L磷酸盐缓冲溶液中,静置2h,作为酵母溶液待用。

[0073] 把Con A修饰的TiO₂加入到上述酵母溶液中,在37℃静置3h,离心、清洗后即可获得单层纳米TiO₂@酵母细胞的自组装产物。

[0074] 将所制备的单层纳米TiO₂@酵母细胞在氮气保护下进行煅烧,煅烧条件为600℃保持1小时,得到单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装产物。

[0075] 对所制备的单层纳米TiO₂@酵母碳球样品光催化降解盐酸四环素的降解率达到88.3%。计算方法与实施例1相同。

[0076] 实施例5

[0077] 配制含0.1mol/L的KCl,0.1mmol/L的CaCl₂和0.1mmol/L的MnCl₂且pH7的0.1mol/L的磷酸盐缓冲溶液(PBS)若干。将10mg Con A加入到10ml上述溶液中混合,在37℃搅拌活化9h,得到活化的Con A的PBS缓冲溶液。

[0078] 另将2g纳米TiO₂放入含质量分数为26%的氨水、质量分数为30%的过氧化氢和蒸馏水的混合液中进行超声清洗,离心、干燥后得到清洗干净的纳米TiO₂。将清洗干净的纳米TiO₂放入装有2.5%戊二醛的烧杯中搅拌,混合均匀,室温下静置18h,得到改性的TiO₂纳米粒子。

[0079] 然后用PBS、蒸馏水和乙醇依次对改性的TiO₂纳米粒子进行清洗,干燥,得到改性的纳米TiO₂。

[0080] 将2g改性的纳米TiO₂、加入上述含活化的Con A的PBS缓冲溶液中,混合,在37℃静置18h,使Con A与改性后的纳米TiO₂相结合,形成Con A修饰的TiO₂。

[0081] 称取1g酵母放入0.1mol/L磷酸盐缓冲溶液中,静置3h,作为酵母溶液待用。

[0082] 把Con A修饰的TiO₂加入到上述酵母溶液中,在37℃静置3h,离心、清洗后即可获得单层纳米TiO₂@酵母细胞的自组装产物。

[0083] 将所制备的单层纳米TiO₂@酵母细胞在氮气保护下进行煅烧,煅烧条件为600℃保持1小时,得到单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装产物。

[0084] 所制备的单层纳米TiO₂@酵母碳球样品光催化降解盐酸四环素的降解率达到77.2%。计算方法与实施例1相同。

[0085] 实施例6

[0086] 配制含0.1mol/L的KCl,0.1mmol/L的CaCl₂和0.1mmol/L的MnCl₂,且pH7的0.1mol/L的磷酸盐缓冲溶液(PBS)若干。将10mg Con A加入到10ml上述溶液中混合,在37℃搅拌活化12h,得到活化的Con A的PBS缓冲溶液。

[0087] 另将3g纳米TiO₂放入含质量分数为26%的氨水、质量分数为30%的过氧化氢和蒸馏水的混合液中进行超声清洗,离心、干燥后得到清洗干净的纳米TiO₂。将清洗干净的纳米TiO₂放入装有2.5%戊二醛的烧杯中搅拌,混合均匀,室温下静置24h,得到改性的TiO₂纳米粒子。

[0088] 然后用PBS、蒸馏水和乙醇依次对改性的TiO₂纳米粒子进行清洗,干燥,得到改性的纳米TiO₂。

[0089] 将3g改性的纳米TiO₂、加入上述含活化的Con A的PBS缓冲溶液中,混合,在37℃静置18h,使Con A与改性的纳米TiO₂相结合,形成Con A修饰的TiO₂。

[0090] 称取1g酵母放入0.1mol/L磷酸盐缓冲溶液中,静置3h,作为酵母溶液待用。

[0091] 把Con A修饰的TiO₂加入到上述酵母溶液中,在37℃静置3h,离心、清洗后即可获得单层纳米TiO₂@酵母细胞的自组装产物。

[0092] 将所制备的单层纳米TiO₂@酵母细胞在氮气保护下进行煅烧,煅烧条件为500℃保持2小时,得到单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装产物。

[0093] 对所制备的单层纳米TiO₂@酵母碳球样品光催化降解盐酸四环素的降解率达到85.6%。计算方法与实施例1相同。

[0094] 实施例7

[0095] 配制含0.1mol/L的KCl,0.1mmol/L的CaCl₂和0.1mmol/L的MnCl₂且pH7的0.1mol/L的磷酸盐缓冲溶液(PBS)若干。将10mg Con A加入到10ml上述溶液中混合,在37℃搅拌活化9h,得到活化的Con A的PBS缓冲溶液。

[0096] 另将1g纳米TiO₂放入含质量分数为26%的氨水、质量分数为30%的过氧化氢和蒸馏水的混合液中进行超声清洗,离心、干燥后得到清洗干净的纳米TiO₂。将清洗干净的纳米TiO₂放入装有2.5%戊二醛的烧杯中搅拌,混合均匀,室温下静置18h,得到改性的TiO₂纳米粒子。

[0097] 然后用PBS、蒸馏水和乙醇依次对改性的TiO₂纳米粒子进行清洗,干燥,得到改性

的纳米TiO₂。

[0098] 将1g改性后的纳米TiO₂、加入上述含活化的Con A的PBS缓冲溶液中,混合,在37℃静置24h,使Con A与改性的纳米TiO₂相结合,形成Con A修饰的TiO₂。

[0099] 称取2g酵母放入0.1mol/L磷酸盐缓冲溶液中,静置2h,作为酵母溶液待用。

[0100] 把Con A修饰的TiO₂加入到上述酵母溶液中,在37℃静置2h,离心、清洗后即可获得单层纳米TiO₂@酵母细胞的自组装产物。

[0101] 将所制备的单层纳米TiO₂@酵母细胞在氮气保护下进行煅烧,煅烧条件为500℃保持2小时,得到单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装产物。

[0102] 对所制备的单层纳米TiO₂@酵母碳球样品光催化降解盐酸四环素的降解率达到72.4%。计算方法与实施例1相同。

[0103] 实施例8

[0104] 配制含0.1mol/L的KCl,0.1mmol/L的CaCl₂和0.1mmol/L的MnCl₂且pH7的0.1mol/L的磷酸盐缓冲溶液(PBS)若干。将10mg Con A加入到10ml上述溶液中混合,在37℃搅拌活化6h,得到活化的Con A的PBS缓冲溶液。

[0105] 另将2g纳米TiO₂放入含质量分数为26%的氨水、质量分数为30%的过氧化氢和蒸馏水的混合液中进行超声清洗,离心、干燥后得到清洗干净的纳米TiO₂。将清洗干净的纳米TiO₂放入装有2.5%戊二醛的烧杯中搅拌,混合均匀,室温下静置12h,得到改性的TiO₂纳米粒子。

[0106] 然后用PBS、蒸馏水和乙醇依次对改性的TiO₂纳米粒子进行清洗,干燥,得到改性的纳米TiO₂。

[0107] 将2g改性的纳米TiO₂、加入上述含活化的Con A的PBS缓冲溶液中,混合,在37℃静置24h,使Con A与改性的纳米TiO₂相结合,形成Con A修饰的TiO₂。

[0108] 称取2g酵母放入0.1mol/L磷酸盐缓冲溶液中,静置2h,作为酵母溶液待用。

[0109] 把Con A修饰的TiO₂加入到上述酵母溶液中,在37℃静置2h,离心、清洗后即可获得单层纳米TiO₂@酵母细胞的自组装产物。

[0110] 将所制备的单层纳米TiO₂@酵母细胞在氮气保护下进行煅烧,煅烧条件为400℃保持3小时,得到单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装产物。

[0111] 对所制备的单层纳米TiO₂@酵母碳球样品光催化降解盐酸四环素的降解率达到85.2%。计算方法与实施例1相同。

[0112] 实施例9

[0113] 配制含0.1mol/L的KCl,0.1mmol/L的CaCl₂和0.1mmol/L的MnCl₂且pH7的0.1mol/L的磷酸盐缓冲溶液(PBS)若干。将10mg Con A加入到10ml上述溶液中混合,在37℃搅拌活化12h,得到活化的Con A的PBS缓冲溶液。

[0114] 另将3g纳米TiO₂放入含质量分数为26%的氨水、质量分数为30%的过氧化氢和蒸馏水的混合液中进行超声清洗,离心、干燥后得到清洗干净的纳米TiO₂。将清洗干净的纳米TiO₂放入装有2.5%戊二醛的烧杯中搅拌,混合均匀,室温下静置18h,得到改性的TiO₂纳米粒子。

[0115] 然后用PBS、蒸馏水和乙醇依次对改性的TiO₂纳米粒子进行清洗,干燥,得到改性的纳米TiO₂。

[0116] 将3g改性的纳米TiO₂、加入上述含活化的Con A的PBS缓冲溶液中,混合,在37℃静置12h,使Con A与改性的纳米TiO₂相结合,形成Con A修饰的TiO₂。

[0117] 称取2g酵母放入0.1mol/L磷酸盐缓冲溶液中,静置1h,作为酵母溶液待用。

[0118] 把Con A修饰的TiO₂加入到上述酵母溶液中,在37℃静置3h,离心、清洗后即可获得单层纳米TiO₂@酵母细胞的自组装产物。

[0119] 将所制备的单层纳米TiO₂@酵母细胞在氮气保护下进行煅烧,煅烧条件为300℃保持4小时,得到单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装产物。

[0120] 对所制备的单层纳米TiO₂@酵母碳球样品光催化降解盐酸四环素的降解率达到80.2%。计算方法与实施例1相同。

[0121] 实施例10

[0122] 配制含0.1mol/L的KCl,0.1mmol/L的CaCl₂和0.1mmol/L的MnCl₂且pH7的0.1mol/L的磷酸盐缓冲溶液(PBS)若干。将10mg Con A加入到10ml上述溶液中混合,在37℃搅拌活化9h,得到活化的Con A的PBS缓冲溶液。

[0123] 另将1g纳米TiO₂放入含质量分数为26%的氨水、质量分数为30%的过氧化氢和蒸馏水的混合液中进行超声清洗,离心、干燥后得到清洗干净的纳米TiO₂。将清洗干净的纳米TiO₂放入装有2.5%戊二醛的烧杯中搅拌,混合均匀,室温下静置24h,得到改性的TiO₂纳米粒子。

[0124] 然后用PBS、蒸馏水和乙醇依次对改性的TiO₂纳米粒子进行清洗,干燥,得到改性的纳米TiO₂。

[0125] 将1g改性的纳米TiO₂、加入上述含活化的Con A的PBS缓冲溶液中,混合,在37℃静置12h,使Con A与改性的纳米TiO₂相结合,形成Con A修饰的TiO₂。

[0126] 称取3g酵母放入0.1mol/L磷酸盐缓冲溶液中,静置1h,作为酵母溶液待用。

[0127] 把Con A修饰的TiO₂加入到上述酵母溶液中,在37℃静置3h,离心、清洗后即可获得单层纳米TiO₂@酵母细胞的自组装产物。

[0128] 将所制备的单层纳米TiO₂@酵母细胞在氮气保护下进行煅烧,煅烧条件为300℃保持4小时,得到单层纳米TiO₂@酵母碳球的自组装产物。

[0129] 对所制备的单层纳米TiO₂@酵母碳球样品光催化降解盐酸四环素的降解率达到71.9%。计算方法与实施例1相同。

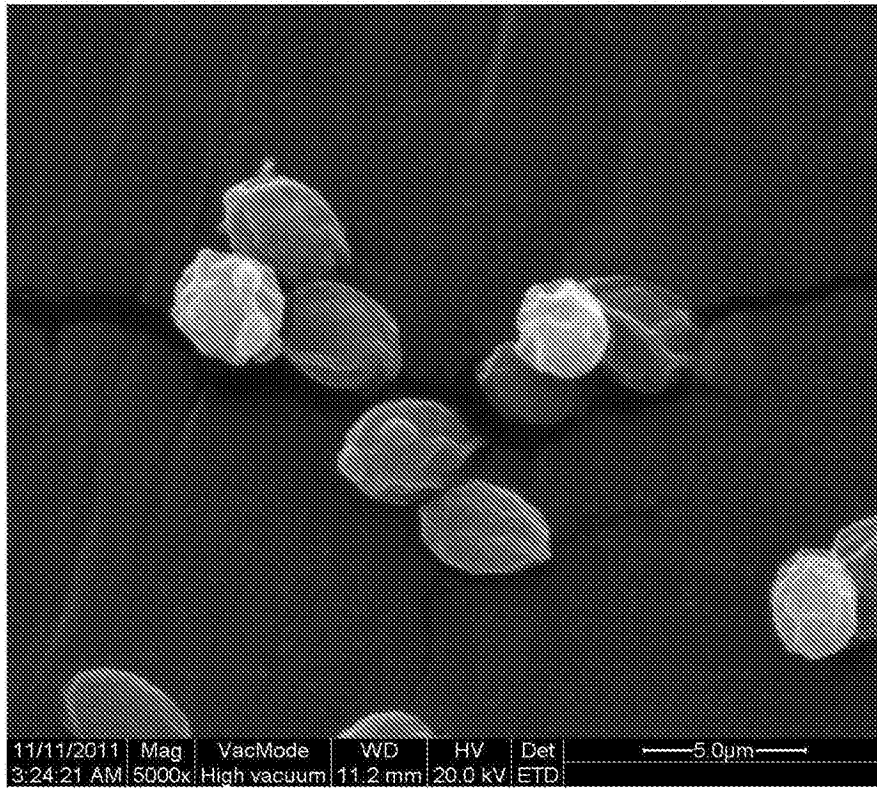


图1

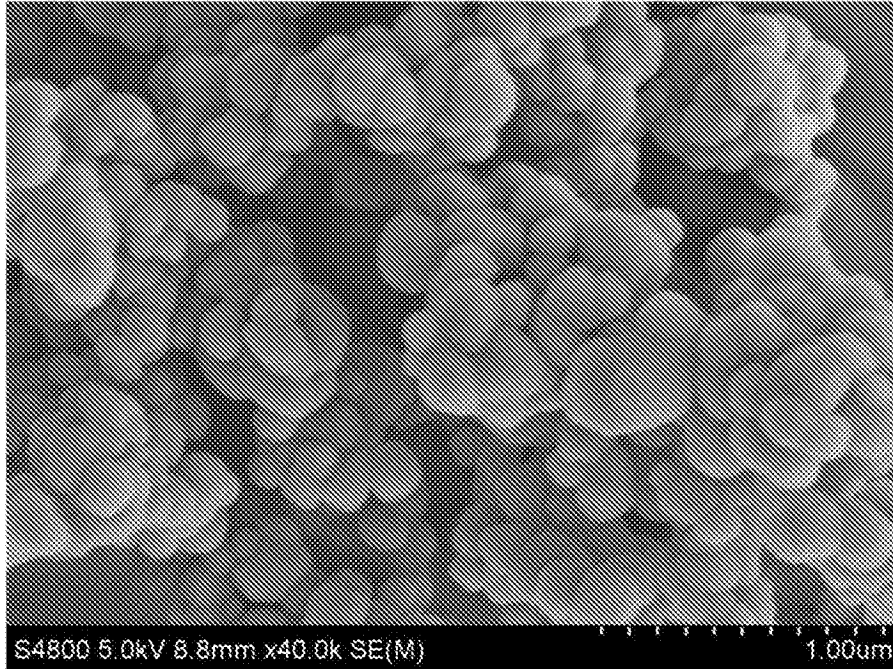


图2

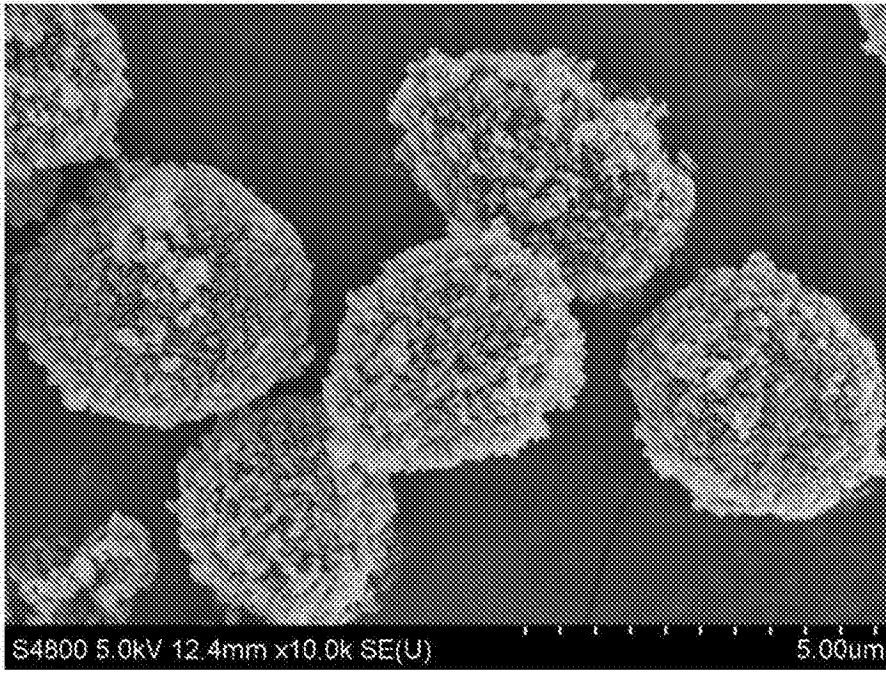


图3

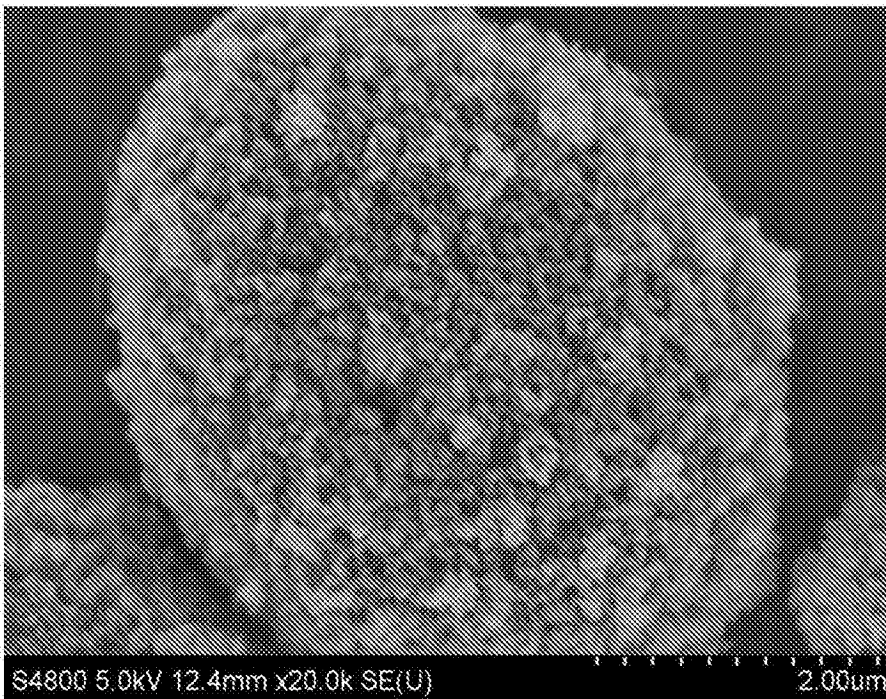


图4